

Вплив водневого показника на сорбційні характеристики органічних індикаторів нафтою у трасерних дослідженнях

О.А. Коновал¹, В.О. Нікітін², А.Ю. Верба³

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Україна, 03142, Київ, бул. Академіка Вернадського, 42, тел. 044 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;

²Інститут гідромеханіки НАН України,

Україна, 03680 Київ, вул. Желябова, 8/4, тел. 456-43-13;

³Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс +38(044) 292-01-39

У ході розробки нафтового родовища нафтовидобувні свердловини втрачають тиск. Щоб дебет видобутку нафти хоча б не знижувався, деякі видобувні свердловини переводять у нагнітальний режим. Для цього використовують технічну, морську або стічну воду. Заводнення свердловин є великою проблемою. Щоб не качати воду по колу, одним із методів визначення впливу водонагнітальної свердловини на видобувні є трасерні дослідження. Найчастіше використовують як трасери флуоресцентні барвники, а також органічні сполуки. У цій статті розглянуто вплив рН середовища на сорбційні характеристики флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родаміну С, родаміну Ж і роданіду натрію. Встановлені залежності абсорбції й десорбції маркерів у нафті при зміні водневого показника пластових вод. Особливу увагу приділено ураніну та його десорбції за наявності азотовмісних сполук.

Ключові слова: трасерні дослідження, абсорбція, десорбція, уранін, катіонні флуоресцентні барвники, роданід натрію

Вступ

Із розвитком технологій дедалі доступнішими для проведення трасерних досліджень стають хроматографічні методи визначення речовин і методи капілярного електрофорезу. Водночас у зв'язку з простотою вимірювань застосовують колориметричні та люмінесцентні методи для визначення недорогих речовин або речовин за їх дуже низьких концентрацій (флуоресцентних барвників). Серед них солі нітратної, тіоціанової, фосфатної кислот, сечовина, тіосечовина, флуоресцеїн динатрію, еозин, родамін С, родамін Ж.

Основні вимоги, що пред'являються до маркерних речовин. Хімічні сполуки мають:

- добре розчинятися у досліджуваній рідині й не розчинятися в інших флюїдах, що насичують пласт;
- зберігати свої фізико-хімічні властивості в пластових умовах;
- не входити до складу пластових рідин;
- не порушувати своєю наявністю природного потоку;
- строго переміщуватись разом із гідродинамічним носієм;
- з високими точністю і швидкістю фіксуватися в широкому діапазоні зміни концентрації, починаючи з незначної;
- бути безпечними для персоналу, що проводить дослідження;
- не забруднювати територію і водойми, в які скидають промислові стічні води;

– за ціною забезпечувати економічну ефективність індикаторних досліджень.

Ці вимоги, на жаль, задовольняють не всі зазначені вище маркери. Так, тринатрій- і динатрійфосфат із пластовими водами, що містять солі кальцію, утворюють нерозчинні фосфати. З барвниками у разі сильно мінералізованої пластової води ситуація не ліпша – рН таких вод становить 6,0–7,5. Динатрієві солі флуоресцеїну та еозину втрачають катіони, унаслідок чого на 2–3 порядки знижується не лише їх розчинність у воді, а й зростає абсорбція нафтою. Такий самий результат дають і родаміни, з тією лише відмінністю, що вони втрачають не катіони, а аніони.

У праці [1] описано сорбцію роданідів парафіністою нафтою. Ми дослідили абсорбцію й десорбцію нафтою роданіду натрію, флуоресцеїну, родамінів С і Ж та катіонного (за властивостями аналогічного родаміну) барвника – етакридину лактату.

Мета роботи

Визначити доцільність використання аніоно- й катіоноактивних флуоресцентних барвників, роданіду натрію у трасерних дослідженнях за різних рН та високої мінералізації води абсорбцією і десорбцією за наявності нафти, а також визначення умов, за яких ефективність цих маркерів підвищується.

Матеріали і методи досліджень

На підготовленій пластовій воді (мінералізація 38 г/дм³) рН 6,7; 7,0; 7,3, готували розчини флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родамінів С і Ж з

концентрацією 1 мг/дм³. Розчин роданіду натрію концентрацією 1 мг/дм³ готували на підготовленій пластовій воді з рН 7,0.

Розчини індикаторів перемішували магнітною мішалкою за наявності нафти родовища Північні Бузачі. Для дослідження поведінки розчину роданіду натрію використовували також нафту родовища Узень. Співвідношення вода : нафта становило 10 : 3. Склад нафт обох родовищ, які знаходяться в західній частині Республіки Казахстан (РК), наведено нижче.

Склад нафти родовища Північні Бузачі:

Параметр	Значення
Температура рідини під час заміру, °С	25,9
Густина рідини за температури заміру 20 °С, г/см ³	0,9385
Вміст води в органічній речовині за Діном – Старком, %	28,2
Справжній вміст води, %	1,52
Вміст вільної води, %	–
Вміст солей у рідині (за NaCl), мг/кг	19485,117
Густина солей у рідині нафти, г/см ³	1,0963
Сумарний вміст смол, %	26,9
Вміст нафтових смол, %	8,35
Вміст органічних сполук заліза, %	4,1
Вміст асфальтенів, %	0,15
Вміст церезину і парафінів, %	4,4
Вміст фенолоформальдегідних сполук, %	9,2
Вміст бітумів, %	0,7
Сумарний вміст сірки, %	3,5
Вміст сполук сірководню (за S ²⁻), %	<3,36·10 ⁻⁴
Вміст сполук меркаптанів (за S ²⁻), %	<2,0·10 ⁻⁴
Кінематична в'язкість (рідина) за 20,8 °С, мм ² /сек	108,688
Динамічна в'язкість (рідина) за 20, 8 °С, мПа·сек	106,351
Втрата рухливості за температури, °С	<9,0
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	2,064
Механічні домішки, %	0,07
Фракційний склад органічної рідини (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
Втрати за кімнатною температури (27,7 °С), %	
До 40	0,16
40–60	5,19
60–90	7,813
90–120	11,47
120–200	19,725
200–350	23,108
350–400	13,232
400–450	9,459
450–500	4,142
Залишок після прожарювання (500 °С), %	3,147

Густина органічної рідини за 20,0 °С, г/см ³	0,9380
Густина нафти, г/см ³	0,8758
Густина води, г/см ³	1,0525

Склад нафти родовища Узень:

Параметр	Значення
Вміст нафти, %	95,0
Вміст вільної води, %	5,0
Вміст води в органічній речовині за Діном – Старком, %	37,4
Сумарний вміст смол, %	15,664
Вміст лінійних смол, %	3,195
Вміст фенолоформальдегідних смол, %	12,12
Вміст нафтових смол, %	1,20
Вміст асфальтенів, %	0,91
Вміст парафінів, %	0,33
Сумарний вміст сполук сірки, %	1,68
Вміст сполук сірководню (за S ²⁻), %	3,21·10 ⁻⁴
Вміст сполук меркаптанів (за S ²⁻), %	~1,48·10 ⁻⁴
Втрата рухливості за температури, °С	32,6
Сумарний вміст механічних домішок (розчинник – бензин), %	2,49
Механічні домішки, %	0,16
Фракційний склад органічної рідини (мас. частка, %) за різних температур	
Температура, °С	Значення, %
До 40	2,563
40–60	14,419
60–90	5,738
90–120	14,112
120–180	12,210
180–230	12,634
230–305	10,652
305–400	14,703
400–450	9,610
450–500	0,832
Залишок після прожарювання (500 °С)	2,527
Густина органічної рідини за 20,0 °С, г /см ³	0,9600
Густина нафти, г/см ³	0,8862
Густина води, г/см ³	1,0253

Флуоресцеїн десорбували за наявності гідроксиду натрію за рН 10, піридину, водних розчинів аміаку і хлороформу; етакридину лактату, родамінів С і Ж – за наявності хлоридної й ацетатної кислот за рН 4, роданіду натрію – з додаванням гідроксиду натрію за рН 8.

Концентрацію роданіду натрію визначали за допомогою колориметра КФК-3, флуоресцеїну динатрію, етакридину лактату, родамінів С і Ж – за допомогою Флуората 02-5М.

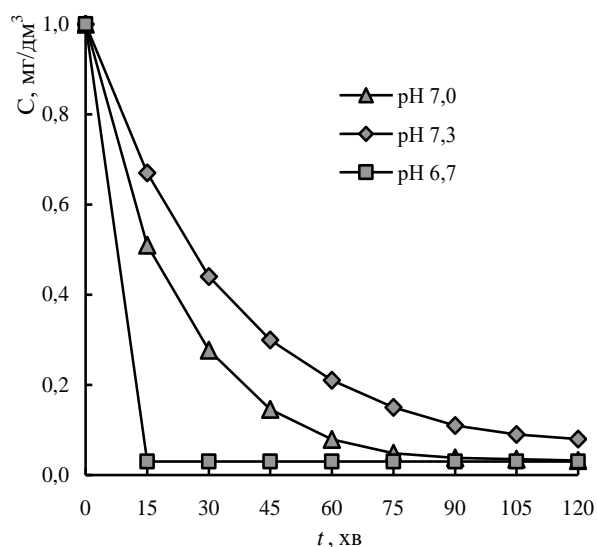


Рис. 1. Залежність абсорбції флуоресцеїну нафтою від рН середовища

Результати дослідження та їх обговорення

Флуоресцеїн є флуоресцентним барвником, який використовують частіше за інші. Вперше він був синтезований Адольфом Байєром (Adolf von Baeyer) у 1871 р. [2], перші згадки про його використання як маркера датуються початком ХХ ст. [3].

За результатами аналізу великого обсягу проведених робіт на родовищах Узень і Каражанбас РК ми встановили, що пластові води нафтових родовищ мають рН 5,5–7,0. Згідно з дослідженнями [4], перехід флуоресцеїну в біаніонну форму відбувається за рН 6,31–6,80. У цьому ж інтервалі рН квантовий вихід флуоресцеїну максимально зростає під впливом на нього світла. Втім три константи дисоціації флуоресцеїну $pK_1 = 1,95$, $pK_2 = 5,05$ і $pK_3 = 7,00$ в $1,10^{-3}$ -мольном розчині [5], дещо відрізняються від наведеного у попередньому джерелі. Нейтральна форма знаходиться в межах pK_1 і pK_2 , у сильнокислому середовищі ($pH < 2$) флуоресцеїн поводить ся, як катіон.

Згідно з іншими дослідженнями [6] зміни $lg Kow$ залежно від рН для флуоресцеїну, рівноважне співвідношення розчинності октанол : вода знаходиться в діапазоні рН 7,0–7,5. Ми встановили (рис. 1), що флуоресцеїн динатрію активно абсорбується нафтою навіть за рН 7,3, не останню роль відіграє сильна мінералізація пластової води. Кінцева концентрація після сорбції впродовж 2 год знижується у 30 разів.

Варто зауважити, що пластові води родовищ Узень і Каражанбас не лише насичені гідрокарбонатами, а й містять також розчинений вуглекислий газ. Згідно з літературними даними, реальна константа дисоціації для карбонатної кислоти становить 3,88 [7], що значно нижче за pK_3 і pK_2 флуоресцеїну й, очевидно, з цієї причини флуоресцеїн не лише дуже погано розчиняється у гідрокарбонатній пластовій воді, а й дуже активно мігрує в нафту. Це цілком логічно з огляду на довідкові дані $lg Kow = 3,35$ [8].

Таблиця 1. Абсорбція маркерів за різних умов (тривалість перемішування 120 хв)

Найменування маркера	Умови і початкова концентрація до абсорбції, мг/дм³	Концентрація після абсорбції, мг/дм³
Флуоресцеїн динатрію	рН 6,7; 1,0	0,016
	рН 7,0; 1,0	0,03
	рН 7,3; 1,0	0,085
Етакридину лактат	рН 6,7; 1,0	0,002
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,001
Родамін С	рН 6,7; 1,0	0,002
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,001
Родамін Ж	рН 6,7; 1,0	0,001
	рН 7,0; 1,0	0,001
	рН 7,3; 1,0	0,000
Роданід натрію	рН 7,0 (Узень); 1,0	0,747
	рН 7,0 (Бузачі); 1,0	0,894

У випадку з етакридину лактатом, родамінами С і Ж за тих самих умов, що й флуоресцеїном, їх концентрація в пластовій воді вже через 15 хв перемішування зменшується більш як у 100 разів незалежно від рН середовища, а в ході подальшого перемішування особливо не змінюється.

Аналогічні експерименти з роданідом натрію показали, що за використання нафти з родовища Узень після 15 хв перемішування його концентрація знизилася на 25 %, а нафти з родовища Каражанбас – на 10 %, подальше перемішування на концентрацію роданіду натрію особливо не впливало (табл. 1).

Оскільки трасерні дослідження проводять вивченням руху потоків не лише води, а й нафти (нафторозчинні трасери) [9], було вивчено можливість десорбції перелічених речовин із нафти для їх фотометричного визначення (табл. 2).

Таблиця 2. Десорбція маркерів за різних умов (тривалість перемішування 120 хв)

Найменування маркера	Концентрація після абсорбції, мг/дм³	Умови і концентрація після десорбції, мг/дм³
Флуоресцеїн динатрію	0,085	рН 10,0, NaOH; 0,512
		рН 10,0, C ₅ H ₅ N; 0,616
		рН 10,0, NH ₄ OH; 0,687
Етакридину лактат	0,002	рН 4,0, CH ₃ COOH; 0,002
		рН 4,0, HCl; 0,002
Родамін С	0,002	рН 4,0, CH ₃ COOH; 0,003
		рН 4,0, HCl; 0,004
Родамін Ж	0,001	рН 4,0, CH ₃ COOH; 0,001
		рН 4,0, HCl; 0,001
Роданід натрію	0,747 (Узень)	рН 8,0; 0,76
	0,894 (Бузачі)	рН 8,0; 0,902

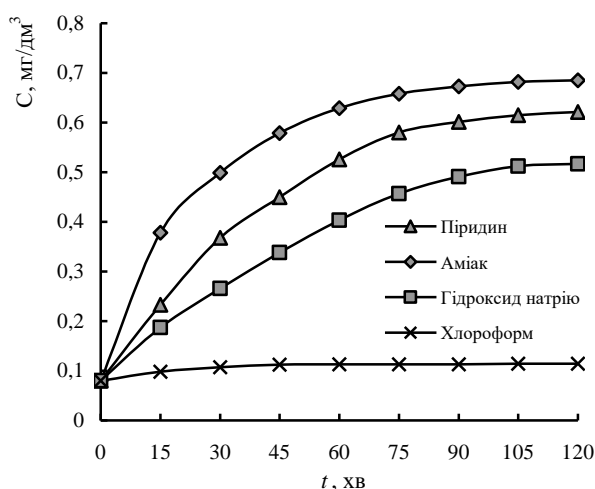


Рис. 2. Залежність десорбції флуоресцеїну з нафти за наявності домішок

У випадку з роданідом натрію експерименти не дали скільки-небудь позитивних результатів, що, ймовірно, пов'язано не з абсорбцією як такою, а з хемосорбцією, тобто із взаємодією ненасичених органічних сполук нафти з роданідом за місцем подвійних зв'язків із наступним розчиненням у нафті.

Катіонні барвники також дали погані результати – десорбція в пластовій воді, як для промислових досліджень, практично неможлива і не дає вагомих позитивних результатів (отримано дані в межах похибки методики). У випадку з роданідом С у разі використання дистильованої води з додаванням оцтової або соляної кислоти були отримані результати з великим розкидом даних за дуже незначного виходу катіонного барвника.

Добрі результати отримано в дослідженнях із застосуванням флуоресцеїну (рис. 2). Найліпші – за добавлення розчину аміаку. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що аміак здатний розчинятися у нафті, зв'язуватися з флуоресцеїном і надалі підвищувати його міграцію у воду.

Деяко гірші результати отримано за використання піридину. Водночас встановлено, що його можна застосовувати для дослідження проб зі свердловин, в яких візуально вода практично відсутня. За добавлення 5–10 % (за об'ємом) він сприяє розділенню емульсії вода в нафті упродовж 2–3 діб, а також значно (на ~ 62 %) підвищує десорбцію флуоресцеїну з нафти.

Для деемульгування також можна використовувати хлороформ (~ 5–10 % за об'ємом), оскільки він знижує як в'язкість нафти, так і сприяє “виштовхуванню” полярних речовин із нафти.

Висновки

1. Використання таких катіонних флуоресцентних барвників, як етакридину лактат, роданінів С і Ж для проведення трасерних досліджень недоцільне через дуже значну міграцію останніх у нафту.

2. За використання солей тіоціанової кислоти як трасера слід враховувати, що 10–20 % солі, що прохо-

дить крізь пласт, може “потрапити” у нафту.

3. За використання флуоресцеїну динамію необхідно, щоб трасувальна рідина була лужною. Флуоресцеїн також можна застосовувати для визначення руху нафти від водонагнітальної свердловини.

Література

1. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И., Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов, Москва, Недра, 1986.
2. Baeyer A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, (4), 555–558.
3. Dole, R.B., Use of Fluorescein in the Study of Underground Waters, *USGS Water Supply Paper*, 1906, (160), 73–85.
4. Lavis L.D., Rutkovski T.J., Raines R.T., Tuning the pKa of fluorescein to optimize binding assays, *Anal. Chem.*, 2007, **79** (17), 6775–6782.
5. Zanker V., Peter W., Die prototropen Formen des Fluoresceins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1958, (91), 572–580.
6. <https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/4606/46060517.pdf> *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 517 to 520, 2012, Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (fluorescein, eosin Y), and implications for hydrologic tracer tests Y. Oba and S. R. Poulson.
7. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов, СПб., АНО НПО “Профессионал”, 2004.
8. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15968.html>.
9. Utilizing Oil Soluble Tracers to Understand Stimulation Efficiency Along the Lateral Raven A. Goswick, Apache Corp. and Jon L. LaRue, Ph.D.; Spectrum Tracer Services, llc; SPE 170929.

References

1. Sokolovskiy E.V., Solov'yov H.B., Trenchikov Y.I., Indikatornye metody izucheniya neftegasonosnyh plastov., Moskva, Nedra, 1986. (In Russian).
2. Baeyer A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1871, (4), 555–558.
3. Dole, R.B., Use of Fluorescein in the Study of Underground Waters, *USGS Water Supply Paper*, 1906, 160, 73–85.
4. Lavis L.D., Rutkovski T.J., Raines R.T. Tuning the pKa of fluorescein to optimize binding assays, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, (17), 6775–6782.
5. Zanker V., Peter W., Die prototropen Formen des Fluoresceins, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1958, 91, 572–580.
6. <https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/4606/46060517.pdf> *Geochemical Journal*, Vol. 46, pp. 517 to 520, 2012 Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (fluorescein, eosin Y), and implica-

tions for hydrologic tracer tests Y. Oba and S. R. Poulson.

7. Noviy spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svoystva rastvorov, SPb, ANO NPO "Professional", 2004. (In Russian).

8. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.15968.html>.

9. Utilizing Oil Soluble Tracers to Understand Stimula-

tion Efficiency Along the Lateral Raven A. Goswick, Apache Corp. and Jon L. LaRue, Ph.D.; Spectrum Tracer Services, llc; SPE 170929.

Надійшла до редакції 04.07.2019 р.

Влияние водородного показателя на сорбционные характеристики органических индикаторов нефтью в трассерных исследованиях

А.А. Коновал¹, В.А. Никитин², А.Ю. Верба³

¹Институт коллоидной химии и химии воды им А.В. Думанского НАН Украины,
Украина, 03142 Киев, бул. Академика Вернадского, 42, тел. 044 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;

²Институт гидромеханики НАН Украины,
Украина, 03680 Киев, ул. Желябова, 8/4, тел. 456-43-13;

³Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс +38(044) 292-01-39

В ходе разработки нефтяного месторождения нефтедобывающие скважины теряют давление. Чтобы дебет добычи нефти хотя бы не снижался, некоторые добывающие скважины переводят в нагнетательный режим. Для этого используют техническую, морскую или сточную воду. Заводнение скважин является большой проблемой. Чтобы не качать воду по кругу, одним из методов определения влияния водонагнетательной скважины на добывающие являются трассерные исследования. Чаще всего в качестве трассеров используют флуоресцентные красители, а также органические соединения. В статье рассмотрено влияние рН среды на сорбционные свойства флуоресцеина натрия, этакридина лактата, родамина С, родамина Ж и роданида натрия. Установлены зависимости абсорбции и десорбции маркеров в нефти при изменении водородного показателя пластовых вод. Особое внимание уделено уранину и его десорбции при наличии азотсодержащих соединений.

Ключевые слова: трассерные исследования, абсорбция, десорбция, уранин, катионные флуоресцентные красители, роданид натрия

The influence of pH on sorption characteristics of organic indicators in tracer analysis

O.A. Konoval¹, V.O. Nikitin², A.Yu. Verba³

¹*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of NAS of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Boul., 03142 Kyiv, Ukraine, Phone: +38 (044) 424-01-96, e-mail: himikjus@ukr.net;*

²*Institute of Hydromechanics of NAS of Ukraine,*

8/4, Zhelyabova Str., 03680 Kiev, Ukraine, Phone: +38 (044) 446-43-13;

³*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., 02094 Kyiv, Ukraine, Phone: +38 (044) 558-53-88*

In the process of oil field development, oil wells are losing pressure. In order to maintain the existing oil yield, some extraction wells are transferred to the injection mode. For this purpose technical water, seawater or sewage water is used. Well water flooding is posing a serious challenge. In order to minimize water recirculation, tracer analyses are employed to determine impact of a water-injection well on extraction wells. Fluorescent dyes and organic compounds are commonly used as the tracers. The article deals with influence of pH on sorption characteristics of fluorescein disodium, ethacridine lactate, rhodamine B, rhodamine 6G and sodium rhodanate. The dependences of absorption and desorption of markers in oil upon change of hydrogen index of formation water have been demonstrated. Emphasis is made on uranine, its absorption and desorption in the presence of nitrogen-containing compounds. Thus, the analyses have revealed that fluorescein disodium is actively absorbed by oil even at pH = 7.3, the concentration of which in the formation water has decreased 30-fold. Uranine absorption is due in no small part to high mineralization of formation water. During desorption, the best results have been obtained in the presence of ammonia. Thus, to obtain good results in tracer analyses when using fluorescein disodium, the tracer fluid must be transferred to the alkaline region. Fluorescein can also be used to determine oil movement from a water-injection well. The use of such cationic fluorescent dyes as ethacridine lactate, rhodamine B, and rhodamine 6G for carrying out tracer analyses is not advisable due to significant migration of the latter into oil. If salts of thiofulminic acid are used as tracers, it should be considered that 10–20 % of the salt can “escape” into oil when passing through the formation.

Key words: tracers research, absorption, desorption, uranine, cationic fluorescent dyes, sodium rhodanide