

## KİMYA

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА  
И АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕСС ПОВЫШЕНИЯ  
ИНТЕНСИВНОСТИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ  
С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕДОБЫЧЕ****А.Х.МИРЗАДЖАНЗАДЕ, А.М.МАГЕРРАМОВ,  
Х.Б.ЮСИФЗАДЕ, А.Л.ШАБАНОВ, Ф.Б.НАГИЕВ,  
Р.Б.МАМЕДЗАДЕ, М.А.РАМАЗАНОВ**

*В данной работе изложены результаты исследования влияния наночастицы железа и алюминия на процесс повышения интенсивности газовой выделенности и давления с целью применения в нефтедобыче.*

*Показано, что наночастицы железа и алюминия в бентонитовом нанокompозите, приводит к значительному повышению интенсивности газовой выделенности и давления в пористой среде.*

Одним из важных задач в нефтяной промышленности является разработка новых технологических методов для повышения эффективности нефтедобычи. Использование наноматериалов может быть одним из эффективных методов для решения этих задач [1].

Разработка и улучшение способов изготовления, и исследование наноструктурных материалов в последние двадцать лет вызвали стремительное развитие нанонауки и нанотехнологии. Достижение в области синтеза сделали такие материалы не только более доступными для исследования и описания, но и привели, в некоторых случаях, к широкомасштабным промышленным испытаниям и применениям [2, 3]. Нанотехнология уже привела ко многим полезным изменениям в химической промышленности, особенно в процессах катализа, где достигнуты большие успехи в разработке высокоэффективных катализаторов с наноразмерными активными центрами, так и в использовании нанокристаллических сред в качестве катализаторов с высокой избирательностью. Следует ожидать, что наноматериалы найдут свои применения в процессах адсорбции и разделении веществ (в особенности, газообразных), а также в новых каталитических системах, основанных на использовании наночастиц [4, 5].

В достаточно большом числе существующих на практике нефтяных и газовых месторождений, процессы деформации твердой фазы (пористого скелета), сжимаемости и изменения температур жидкостей являются очень малыми. Основными эффектами, определяющими движение систе-

мы, являются неравновесные совместные движения нескольких фаз, молекулярная и конвективная диффузия растворенных в фазах компонентов, поглощение твердой фазой или сорбция компонентов, масса обмен между фазами и т.д.

При этом существенное влияние на происходящие процессы, в частности, вокруг призабойной зоны скважин оказывают микророзродыши газа, в связи с чем представляется перспективным выполнение научных разработок в области нанотехнологии.

Известно, что при обработке пластовых вод глинами наблюдается выделение  $\text{CO}_2$ , приводящего к повышению давления в системе и кислотности среды. Причины подобного автопротолиза среды, несомненно, связаны с образованием наночастиц при ионном распаде ассоциатов воды при обработке ее глинами.

Авторами работы [1] показано, что глина стимулирует автопротолиз воды, что в свою очередь приводит к повышению кислотности.

Также в работе [6] экспериментально установлено, что глины катализируют протолиз процесс, приводящий к повышению кислотности.

Далее было показано, что при взаимодействии водорастворимых полимеров, насыщенных водой, с глинами также наблюдается газовыделение, повышающее давление системы. В частности, этот эффект имеет место при взаимодействии полиакриламида с поверхностью насыщенной водой бентонитовой глины при температуре 333-363 К.

С целью стимулирования вышеописанного процесса были изготовлены наночастицы железа. Получение наночастицы железа осуществлено на восстановлении ацетилацетоната железа (II) комплексом 15-краун-5 с боргидридом натрия в растворе диэтиламина. По окончании восстановления растворитель (диэтиламин) удаляется в вакууме с помощью водоструйного насоса, остаток обрабатывается водой. При этом нейтральные наночастицы железа серебристо-серого цвета отделяются, промываются дистиллированной водой и хранятся в атмосфере азота.

Согласно литературным данным [7], полученные наночастицы железа соответствуют нейтральному железу  $\text{Fe}_{10}$  и в бентонитовой глине сохраняют ее активность более часа.

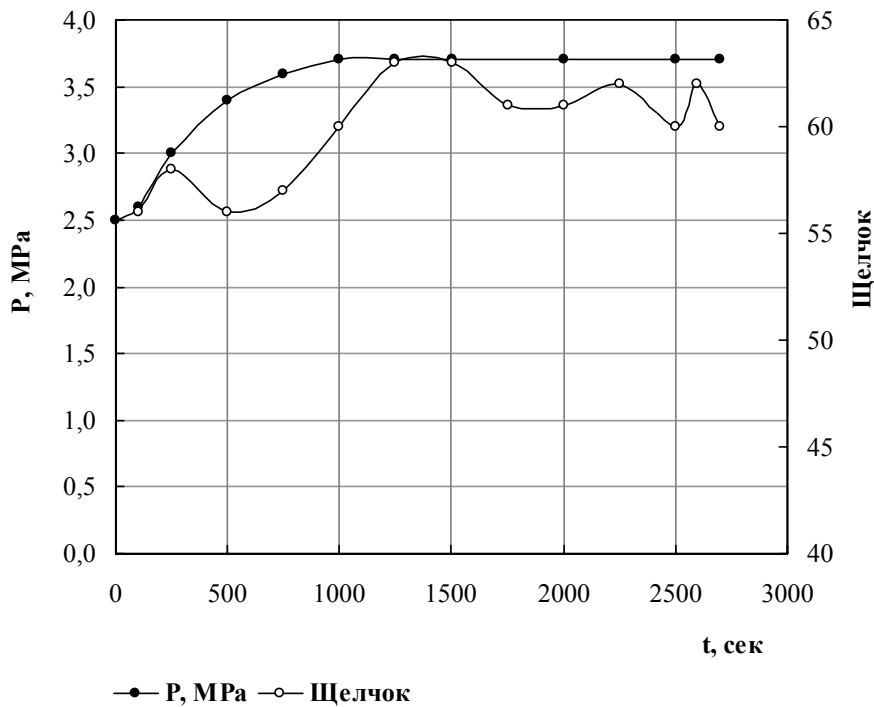
Показано, что бентонитовая глина, содержащая привитую наночастицу железа  $\text{Fe}_{10}$  (<0,005%), стимулирует протолиз воды, т.е. кислотность пластовой воды увеличивается. Благодаря этому, из карбонатов, содержащихся в воде, образуется  $\text{CO}_2$ , который повышает давление системы.

Установлено, что наночастицы железа  $\text{Fe}_{10}$  оказывают сильное каталитическое влияние на разложение полиакриламида в присутствии и отсутствии воды при температуре 333-363 К. Так при нагревании смеси, состоящей из бентонитовой глины, полиакриламида и каталитического количества наночастицы  $\text{Fe}_{10}$  акриламида, разлагаясь, дает смесь газов: оксид углерода, ацетилен и некоторое количество аммиака. При проведении этого процесса в присутствии воды наблюдалось выделение оксида угле-

рода.

Наночастица, нанесенная на бентонитовую глину, в процессе работы теряет свою активность, поэтому активность нанокомпозита восстанавливается боргидридом натрия. Для этой цели наносистема высушивается в вакууме при температуре 308-313 К и к нему добавляется растворитель – диэтиламин. К полученной суспензии в течение перемешивания добавляется боргидрид натрия. Затем диэтиламин удаляется в вакууме с помощью водоструйного насоса. К остатку осторожно добавляется дистиллированная вода, нанофаза отделяется фильтрованием. После высушивания она может быть вновь использована в процессе.

На рис. 1 приведена зависимость давления воды в бомбе PVT от времени при повышении температуры от комнатной до 298 К и последующего термостатирования. При повышении температуры на 5 К давление воды в течение 30-ти минут возрастает от начального значения 2,5 МПа до 3,75 МПа, и далее поддерживается на этом уровне благодаря термостатированию.



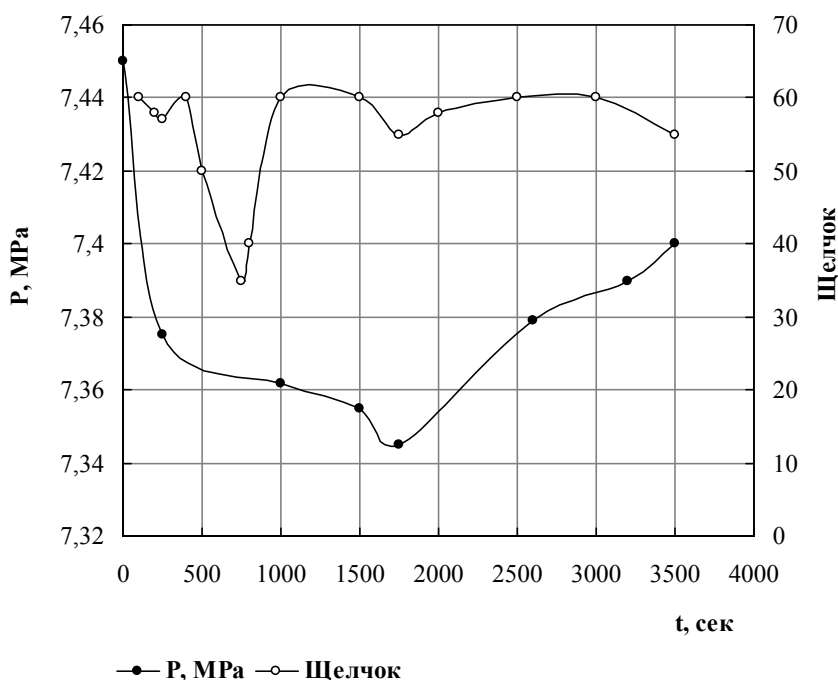
**Рис. 1.** Зависимость давления воды (—●—) и числа щелчков термостата (—○—) в бомбе PVT от времени при повышении температуры от комнатной до 298 К и последующего термостатирования.

Из рисунка видно, что неравновесный процесс повышения давления сопровождается высокоамплитудными колебаниями числа щелчков термостата. При этом интервал, характеризуемый неравновесными процессами

ми, состоит из двух временных промежутков. На первом промежутке (~15 минут) происходят высокоамплитудные колебания числа щелчков термостата. Количество щелчков колеблется от 55 до 61. На втором промежутке (~15 минут) колебания менее интенсивны, амплитуды колебаний уменьшаются в два раза и происходят - 61 щелчка. Этот промежуток времени можно считать переходным от неравновесного к равновесному процессу.

После установления равновесного давления 3,75 МПа характер колебаний щелчков принимает упорядоченный характер около меньшего значения числа щелчков – 60. При этом амплитуда колебаний уменьшается в семь раз.

На рис. 2 приведены аналогичные экспериментальные данные, когда в воду добавлялось 0,5% полиакриламида (ПАА). Начальное давление равнялось 7,45 МПа. Падение давления на 0,1 МПа в течение первых 30-ти минут связано, на наш взгляд, структурными изменениями в системе за счет наличия ПАА [8]. И в данном эксперименте наблюдается корреляция между амплитудой колебаний числа щелчков и процессом выравнивания давления. Необходимо отметить, что зависимость роста давления во времени носит монотонный характер.



**Рис. 2.** Зависимость давления воды (—●—) и числа щелчков термостата (—○—) добавленного 0,5% полиакриламида (ПАА) в бомбе РVT от времени.

Совершенно иная картина наблюдается на рис. 3 для системы песок –

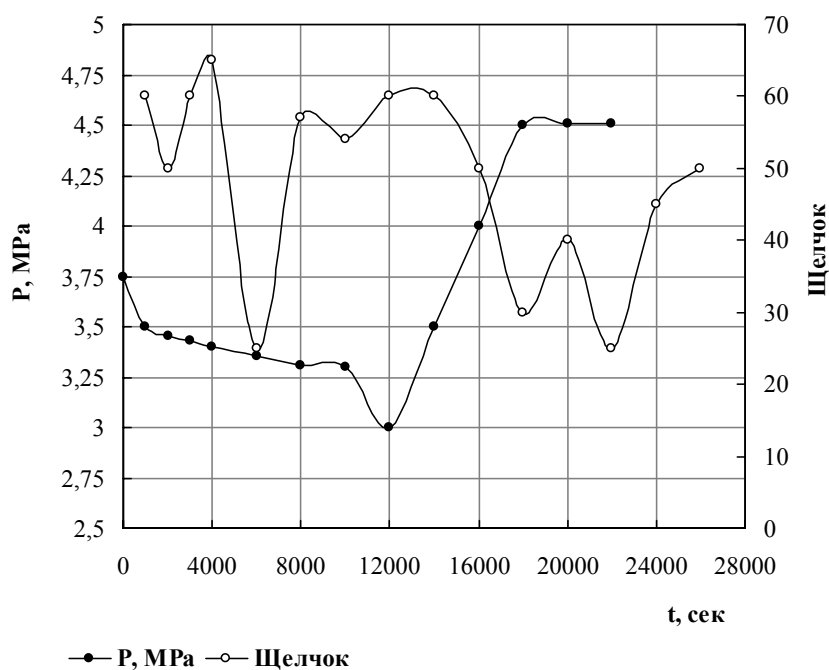
70%, глина 29,5% и ПАА ~0,5%. За счет структурных изменений, происходящих в глине и ПАА, давление в системе падает с 3,75 МПа до 3,3 МПа. Неравновесные процессы сопровождаются интенсивными колебаниями числа щелчков от 21 до 63. Далее эксперимент прерывался. Эксперимент продолжался на следующий день. При этом давление вышло на асимптотическое значение 4,5 МПа, превышающее начальное значение на 0,75 МПа. Повышение давления в системе, по-видимому, связано с выделением газа.

На рис. 4 приведены результаты экспериментов для системы, состоящей из песка ~70%, глины ~29%, наночастицы железа ~0,5% и ПАА ~0,5%. И в этом случае в начале происходит падение давления, затем давление возрастает до значения, почти вдвое превышающего начальное. По сравнению с глиной выделение газа происходит более интенсивно, что связано с влиянием наночастиц железа.

В работе [9] разработан способ получения водорода путем взаимодействия водных растворов азотсодержащих полимеров, например, полиакриламида с гетерогенным контактом, состоящим из окислов металлов переменной валентности и двуокиси кремния. Это позволило получить водородсодержащий газ с концентрацией водорода 91-95%.

В таблице 1 и 2 соответственно показаны результаты хроматографического анализа состава газа в зависимости от состава смеси.

Анализ выходящего газа в целом ряде опытов был произведен на хроматографах типа "Перкин-Элмер-451" и "ХЛ-2М".



**Рис. 3.** Зависимость давления (—●—) и числа щелчков термостата (—○—) для систем песок, глина и

ПАА в бомбе PVT от времени.

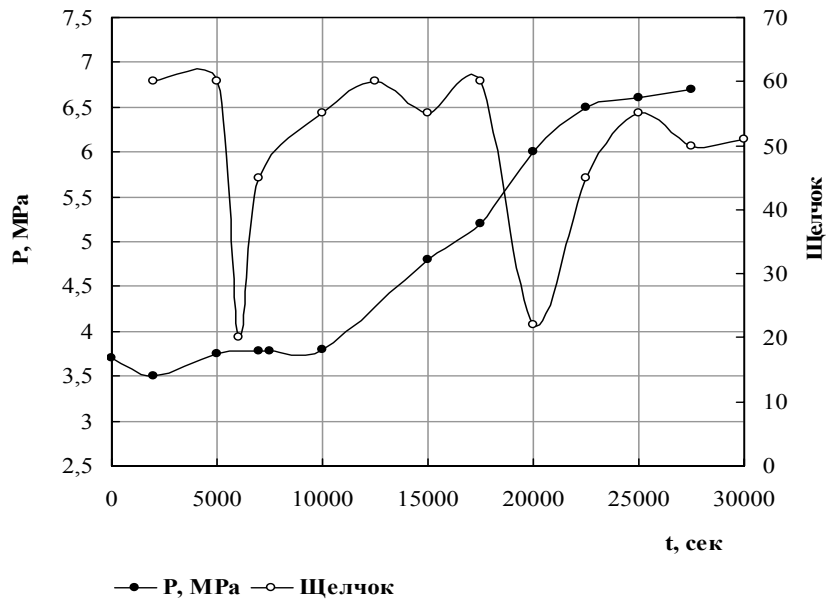


Рис. 4. Зависимость давления (—●—) и числа щелчков термостата (—○—) для системы песок, глина и наночастица железа.

Таблица 1

Состав смеси: кварцевая пыль (Балаханы) 70%, глина (бентонит 29,8 %), железо 0,2%, ПАА(кристаллический)

Концентрация ПАА, %	Хроматограф	Состав газа, %			
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ацетилен
0,05	Перкин-Элмер	52,6	13,7	12,1	21,6
0,5		56,8	9,6	14,3	19,3
0,05	ХЛ-2М	54,5	11,4	15,6	18,5
0,5		57,2	8,4	17,8	16,6

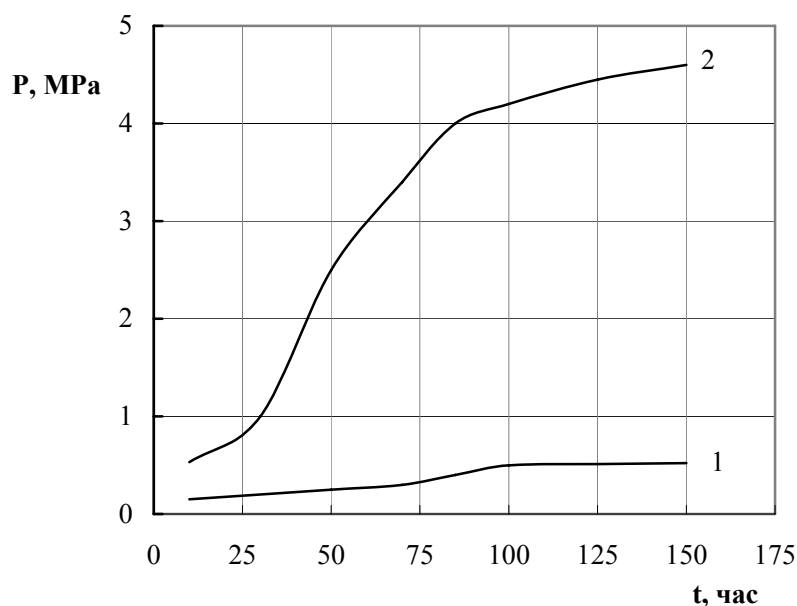
Таблица 2

Состав смеси: кварцевая пыль (Балаханы) 70%, глина (бентонит 29,8 %), алюминий 0,2%, ПАА (кристаллический)

Концентрация ПАА, %	Хроматограф	Состав газа, %			
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ацетилен
0,05	Перкин-Элмер	78,2	5,3	8,5	8
0,5		82,4	3,2	11,2	3,2
0,05	ХЛ-2М	83,1	1,5	9,8	5,6

0,5		81,2	2,7	12,3	3,7
-----	--	------	-----	------	-----

Видно, что при наличии наночастиц алюминиевого выделяется в 1,5 раза больше водорода, чем в случае добавки наночастиц железа.



**Рис. 5.** Зависимость давления воды в необработанной пористой среде (1) и в обработанной 14%  $\text{HNO}_3$  (2).

Процесс увеличения давления рассматривается также в колонке с "чистой" пористой средой. Для этой цели кварцевый песок промывался 14% раствором азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , а затем дистиллированной водой. Таким образом, пористая среда очищалась от содержащихся в ней органических и металлических соединений. "Чистота" пористой среды контролировалась величиной pH. При достижении pH=7 промывка пористой среды водой прекращалась.

На рис.5 приведены результаты процесса увеличения давления в колонках с "чистой" и обычной (не промытой) пористой средой. В обоих случаях проницаемость составила  $K=10$  мд, концентрация ПАА  $C=0,05\%$ ,  $T=353\text{K}$ .

Для кривой 1 давление возросло незначительно и стабилизировалось спустя 120 часов, достигнув  $P=0,53$  МПа, в то же время для кривой давление достигает значения  $P=4,6$  МПа и продолжает увеличиваться.

Качественный химический анализ непромытого кварцевого песка показал, что ему присуще содержание окислов металлов переменной валентности (Fe, Al, Mg, Mn, Pb и др.), т.е. при взаимодействии водного раствора полиакриламида (азотосодержащего полимера) с гетерогенными контактами образуется водосодержащий газ, что и может явиться причи-

ной увеличения давления в системе.

Таким образом, установлено, что наночастицы железа и алюминия в бентонитовом нанокompозите приводит к более значительному повышению интенсивности газовой выделения и давления в пористой среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мирзаджанзаде А.Х., Кузнецов О.Л., Басниев К.С., Алиев З.С. Основы технологии добычи газа. Москва, Недра, 2003, с. 793-795.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Под редакцией М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Москва, Мир, 2002, 287с.
3. Пул Ч., Оуенс Ф. Нанотехнологии. Москва, Техносфера, 2004, 327с.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва, "Химия" 2000 " г.671с
5. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. Москва, БИНОМ Лаборатория знаний, 2005, 134с.
6. Шабанов А.Л., Рамазанова Э.Э. Новые процессы в борьбе с гидратообразованием углеводородных газов. Азербайджанское Нефтяное хозяйство, №6, 2002.
7. Zakin M.R., Brickman R.O., Cox D.M., Kaldor A. J. Chem. Phys. 1988, V.88, p.6605-6610.
8. Мирзаджанзаде А.Х., Швецов И.А. и др. Исследование кинетических эффектов вязкоупругих систем. Баку, Нефть и газ, 1976, №2.
9. Мирзаджанзаде А.Х. и др. Авторское свидетельство N352528, Способ получения водорода, 1972.

#### ALÜMINIUM VƏ DƏMİR NANOHISSƏCİKLƏRİNİN NEFTÇIXARMADA TƏTBİQİNDƏ QAZAYRILMASININ VƏ TƏZYİQİN İNTENSİVLİYİNİN ARTMASI PROSESİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

A.X.MİRZƏCANZADƏ, A.M.MƏHƏRRƏMOV, X.B.YUSİFZADƏ,  
Ə.L.ŞABANOV, F.B.NAĞIYEV,  
R.B.MƏMMƏDZADƏ, M.Ə.RAMAZANOV

#### ANNOTASIYA

Bu məqalədə alüminium və dəmir nanohissəciklərinin neftçixarmada tətbiqi üçün qazayrılmasının və təzyiqin intensivliyinin artmasına təsiri öyrənilmişdir.

Göstərilmişdir ki, alüminium və dəmir nanohissəcikləri bentonit nanokompozitlərində məsaməli mühitdə qazayrılmasının və təzyiqin intensivliyinin kəskin artmasına səbəb olur.

**STUDYING OF INFLUENCE NANOSPECIES OF IRON AND ALUMINIUM ON  
PROCESS OF INCREASE OF INTENSITY OF GAS EVOLUTION AND  
PRESSURE WITH THE PURPOSE APPLICATION IN OIL EXTRACTING**

**A.H.MIRZADZHANZADEH, A.M.MAGERRAMOV, H.B.YUSIFZADE,  
A.L.SHABANOV, F.B.NAGHYIEV, R.B.MAMEDZADE, M.A.RAMAZANOV**

**ABSTRACT**

In the given work results of research of influence nanospecies iron and aluminum on process of increase of intensity of gas evolution and pressure are stated with the purpose of application in oil extracting.

It is shown that nanospecies iron and aluminum in betonite nanocomposite results to substantial increase of intensity of gas evolution and increase of pressure in the porous environment.

---