

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РЕАГЕНТА ДЛЯ ASP-ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ ПО РАЗМЕРАМ ЕГО АССОЦИАТОВ В РАСТВОРЕ**

OPTIMIZATION OF THE REAGENT COMPOSITION FOR ASP-TECHNOLOGY  
OF OIL RECOVERY ENHANCEMENT BASED ON ANALYZING THE SIZES  
OF ITS ASSOCIATES IN SOLUTION

**Л. П. Семихина, О. В. Андреев, С. В. Штыков, Е. А. Карелин**

L. P. Semikhina, O. V. Andreev, S. V. Shtykov, E. A. Karelin

*Тюменский государственный университет, г. Тюмень*

**Ключевые слова:** *технология увеличения нефтеотдачи; микроэмульсии; фазовые состояния системы нефть — вода; поверхностно-активное вещество; везикулы*

**Key words:** *EOR method; microemulsions; phase states of the system oil — water; surfactant; vesicles*

Основная доля мировой добычи нефти в настоящее время приходится на месторождения, пик добычи на которых уже пройден. Для удовлетворения спроса на энергоносители огромное значение приобретает разработка методов увеличения нефтеотдачи (МУН), поскольку коэффициент нефтеотдачи (КИН) во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительным и составляет 25–40 % [1]. В последние годы все большее внимание уделяется химическим методам (EOR) и, в частности, ASP-технологии [2–9]. Специфической особенностью данной технологии заводнения пластов является использование такой смеси ПАВ и полимера на минерализованной воде, которые способны образовывать на границе с нефтью особое микроэмульсионное состояние Винзор III с чрезвычайно низким межфазным натяжением, что способствует вытеснению нефти даже из мелких пор [9]. В настоящее время имеются разработки таких составов на основе импортных ПАВ, в частности на основе двух внутренних олефинсульфонатов с разной длиной углеводородной цепочки IOS15-18 и IOS24-28 [1–5].

С целью снижения стоимости использования ASP-технологии в России необходима разработка аналогов данного состава реагентов на основе ПАВ Российского производства. В большинстве работ составы композиций ПАВ разрабатываются лишь по эффекту их влияния на тот технологический процесс, в котором их планируется использовать. В случае ASP-технологии отбор реагентов и оптимизация их смесей ведется, как правило, по объему возникшей на границе нефть — вода микроэмульсионной фазы и другими связанными с этим фактором параметрами путем эмпирического перебора возможных вариантов смесей. Такой поиск оптимальных составов реагентов трудоемок, длителен и не выявляет причины возникающих фазовых состояний с различными ПАВ. Нами для этой цели предлагается методика, основанная на измерении размеров ассоциатов ПАВ в водных растворах с помощью лазерного анализатора (Zetatrac). Выбор методики основывается на том, что при нали-

ции в растворе очень крупных частиц из молекул ПАВ и растворителя с размерами более 1 000 нм они со временем выделяются из раствора в виде второй фазы — растворы оказываются нетермостабильными. Наличие данного эффекта в пласте недопустимо, поскольку может привести к снижению его проницаемости.

Объектом исследования являлись водные 0,5–0,7%-ные растворы смесей внутренних олефинсульфонатов (IOS) с разной длиной углеводородной цепочки с числом атомов углерода 24–28 и 15–18 (IOS24-28 и IOS15-18), а также смеси IOS24-28 с неионогенным ПАВ Российского производства. Размеры частиц ПАВ в водных растворах оценивались с помощью лазерного анализатора Zetatracs (США), который с помощью специального программного обеспечения позволяет определять распределение этих частиц по размерам. Корректность определения размеров частиц обеспечивается периодической поверкой прибора по суспензии частиц латекса со строго определенными размерами  $100 \pm 1$  нм. Пригодность водных растворов смесей ПАВ для ASP-технологии оценивалась по их способности образовывать микроэмульсионную фазу на границе с нефтью при соотношении объемов нефть/вода, равном 1 (WOR=1), при содержании в воде, помимо ПАВ, 1–4 % соли NaCl, 1 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1–2 % изобутанола в качестве со-ПАВ.

Пригодность предложенной методики для оптимизации составов смесей ПАВ для ASP-технологии по определению размеров ассоциатов их молекул в водных растворах сначала опробована на примере смесей из IOS24-28 и IOS15-18. Особенностью IOS24-28 является его ограниченная растворимость в воде, поэтому в его 0,7%-ных растворах при температуре  $25^\circ\text{C}$  преобладают достаточно крупные ассоциаты с размерами более 1 000 нм. Доля частиц с  $d < 1\,000$  нм менее 40 % (рис. 1(1)). В аналогичных растворах IOS15-18 преобладают ассоциаты с гораздо меньшими размерами, порядка 1 нм, что соответствует размерам сферических мицелл (см. рис. 1 (6)).

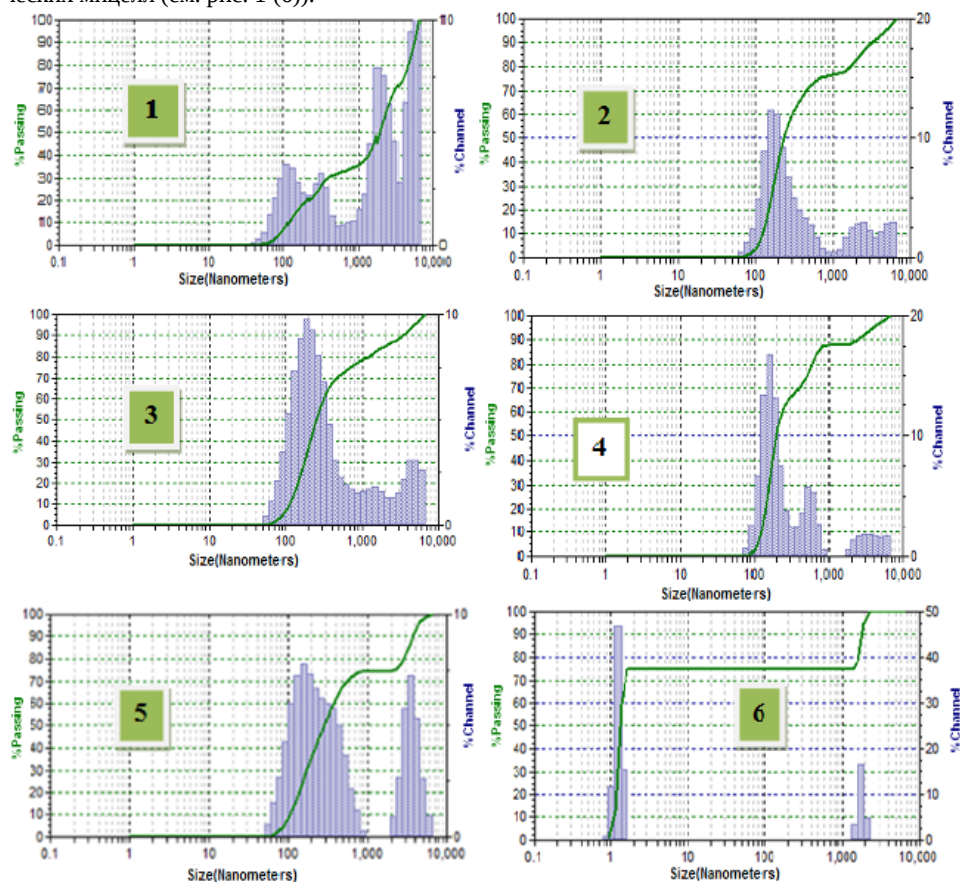


Рис. 1. Распределения по размерам частиц в водных 0,7%-ных растворах IOS24-28(1) и IOS15-18(6), а также их смесях (2–5) при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Линия — доля частиц (% слева) с тем или иным размером

По мере повышения концентрации IOS15-18 в водных растворах IOS24-28 преобладающий размер ассоциатов должен постепенно снижаться от 1 000 нм до 1 нм. Однако проведенное исследование водных растворов смесей IOS24-28 с IOS15-18 показало, что в водных растворах смесей IOS15-18 и IOS24-28 в очень широком диапазоне концентраций IOS15-18 в этой смеси (до 60 %) преобладающий размер ассоциатов из молекул ПАВ почти не меняется, составляя 140–160 нм (см. рис. 1). Согласно литературным данным, именно такой характерный размер имеют везикулы — двухслойные мицеллы, которые способны образовывать двухвостые молекулы, каковыми и являются внутренние олефинсульфонаты [10].

Проведенное исследование фазовых состояний водных растворов смесей IOS15-18 и IOS24-28 на границе с нефтью при 83 °С позволило выявить, что максимальный выход микроэмульсионной фазы Винзор III в данной системе наблюдается при определенном, наиболее оптимальном составе этой смеси. Причем оказалось, что оптимальным составом двух IOS является такой, в водных растворах которого наблюдается максимум содержания везикул по отношению к полному числу всех ассоциатов (состав № 4, см. рис. 1). Видно наличие микроэмульсионной фазы с оптимумом при 3%-ной концентрации NaCl. Данному условию соответствует наличие максимального синергетического эффекта в смесях данных ПАВ.

Возможность оптимизации смесей ПАВ для ASP-технологии по исследованию размеров их ассоциатов в водных растворах была проверена на примере смесей ПАВ, в которых IOS15-18 был заменен на неионогенный ПАВ Российского производства (НПАВ).

Как видно на рис. 2, ассоциаты в водных растворах смесей IOS24-28 с исследованным отечественным НПАВ, подобно смесям с IOS15-18, в достаточно широком диапазоне концентраций НПАВ в смеси имеют преимущественно размеры везикул (~140–160 нм). Причем при 33%-ном содержании НПАВ в смеси с IOS24-28 доля везикул в водных растворах достигает почти 100 % (в смесях с IOS15-18 их максимальная доля составляет лишь 85 %).

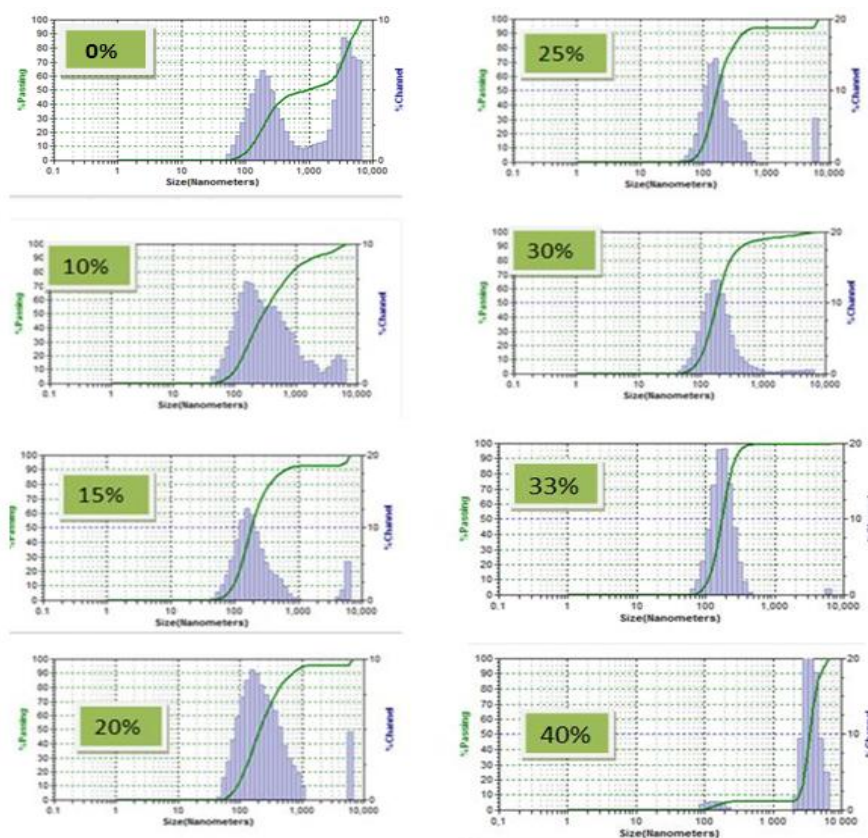


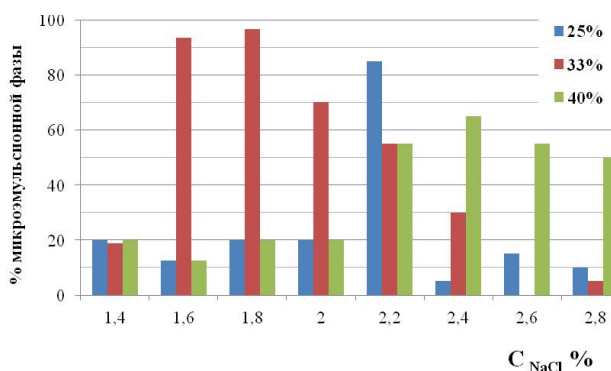
Рис. 2. Распределение частиц по размерам в 0,5%-ных водных растворах смесей IOS24-28 с различным содержанием в ней НПАВ Российского производства

Согласно рис. 3, состав смеси IOS24-28 с 33% -ным содержанием НПАВ является наиболее оптимальным, поскольку в этом случае на границе их водных растворов с нефтью наблюдается:

- максимум объема микроэмульсионной фазы Винзор III;
- максимум диапазона солёности воды, в котором данная фаза возникает;
- минимум отклонения этого диапазона от минерализации пластовых вод нефтяных месторождений (1–2 % для Уральского региона).

Таким образом, проведенное исследование на примере двух смесей ПАВ выявило, что оптимальному составу этих смесей, при котором резко повышается их способность образовывать микроэмульсионное состояние на границе с нефтью, соответствует наличие в их водных растворах максимального содержания ассоциатов вполне определенного размера, равного размерам везикул (~150 нм). Выявленный эффект объясняется тем, что при меньших размерах ассоциатов ПАВ в воде уменьшается солубилизирующая способность ПАВ, а при больших — резко повышается возможность выделения ПАВ в виде второй фазы. В обоих случаях микроэмульсионная фаза не образуется.

*Рис. 3. Доли микроэмульсионной фазы в системе нефть — водные растворы смеси IOS24-28 и НПАВ при различном содержании в них НПАВ (25, 33, 40 %) и NaCl, а также при наличии в воде 1 % Na2CO3, 1 % изобутанола в качестве со-ПАВ*



Пример внешнего вида микроэмульсионной фазы, образованной водными растворами смеси IOS24-28 с НПАВ оптимального состава. При оптимальной минерализации воды, соответствующей в данном случае содержанию соли NaCl в воде 1,6 и 1,8 %, в микроэмульсионном состоянии оказывается почти весь объем водной и нефтяной фазы (примерно 90 %). Видно наличие микроэмульсионной фазы при содержании соли NaCl 1,6 и 1,8 %.

По фазовому состоянию системы нефть — вода можно оценить значения солубилизационных параметров нефти ( $S_{oil}$ ) и воды ( $S_{water}$ ) в их межфазном слое на границе с микроэмульсией по соотношениям

$$S_{oil} = V^*_{oil}/V^*_{ПАВ}; S_{water} = V^*_{water}/V^*_{ПАВ}, \quad (1)$$

где  $V^*_{oil}$ ;  $V^*_{water}$ ;  $V^*_{ПАВ}$  — объем нефти, воды и ПАВ в микроэмульсионном слое [8]. При данных расчетах полагается, что все ПАВ находится внутри микроэмульсионного слоя.

При оптимальной минерализации воды солубилизационные параметры  $S_{oil} = S_{water} = S^*$  взаимосвязаны с величиной межфазного натяжения нефть — вода в микроэмульсионной фазе Винзор III —  $\sigma^*$ . Теоретическое уравнение этой взаимосвязи было получено в работе [9]

$$\sigma^* (\text{мН/м}) = 0,3 / (S^*)^2. \quad (2)$$

Для представленных на рис. 5 микроэмульсионных фаз

$V^*_{oil} = V^*_{water} \approx 7$  мл;  $V^*_{ПАВ} = 0,04$  мл (0,5 % от 8 мл — объема водного раствора).

В таком случае по соотношениям (1–2) находим, что

$$S_{oil} = S_{water} = S^* = 175, \sigma^* \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ мН/м}.$$

Согласно проведенным в [8] оценкам, для обеспечения при химическом методе заводнения практически нулевого количества остаточной нефти необходимо снижение  $\sigma^*$  до значения  $\sim 10^{-3}$  мН/м. Как видим, с разработанным нами составом ПАВ значение  $\sigma^*$  ниже данного критерия. Такое сверхнизкое значение межфазного натяжения между используе-

мым для заводнения водным раствором и нефтью достигается лишь при возникновении на их границе микроэмульсионной фазы Винзор III — главного критерия успешности ASP-технологии заводнения, выявленного в рамках именно этой технологии. При других химических методах заводнения данное условие не обеспечивается, поэтому и достигаемое при их использовании повышение коэффициента нефтедобычи намного меньше.

#### Выводы

- Выявлена возможность оптимизации составов композиций ПАВ для ASP-технологии по измерению размеров ассоциатов, в виде которых молекулы данной композиции находятся в водных растворах.
- На примере двух смесей ПАВ (IOS24-28 с IOS15-18 и IOS24-28 с НПАВ) установлено, что оптимальным составом композиций ПАВ для ASP-технологии, при котором обеспечивается максимальный объем микроэмульсионной фазы на границе раздела их водных растворов с нефтью, является такой, в водных растворах которого молекулы ПАВ находятся преимущественно в виде везикул с размерами 140–160 нм, так как частицы с меньшим размером не образуют микроэмульсионную фазу, а с большим размером — нетермостабильны.
- Показаны технологические достоинства полученного по предложенной методике композиционного реагента на основе IOS24-28 и НПАВ российского производства.

#### Список литературы

1. Методы увеличения нефтеотдачи (МУН). SPE 115386.
2. Проект компании «Салым» SPE 136328.
3. Мицеллярно-полимерное заводнение. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.oil-info.ru/lit/Lake2/g19.pdf>
4. Buijse M. A., Prelicz R. M., Barnes J. R. and Cosmo C. Application of Internal Olefin Sulfonates and Other Surfactants to EOR. Part 2: The Design and Execution of an ASP Field Test. SPE 129769, 2010.
5. Gao S. and Gao Q. Recent Progress and Evaluation of ASP Flooding for EOR in Daqing Oil Field, SPE 127714, 2010.
6. Salager J. L., Bourrel M., Schechter R. S. and Wade W. H. Mixing Rules for Optimum Phase-Behavior Formulations of Surfactant/Oil/Water Systems, SPEJ, Oct., 271-278. 1979.
7. Recent Advances in Surfactant EOR George J. Hirasaki, SPE, Clarence A. Miller, SPE (115386), and Maura Puerto, Rice University, 2011.
8. Flaaten B. S., Nguyen Q. P., Pope G. A. Experimental Study of Microemulsion Characterization and Optimization in Enhanced Oil Recovery: A Design Approach for Reservoirs with High Salinity and Hardness, 2007, 284 p.
9. Huh C. Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Microemulsion Phase the Coexists with Oil and Brine, JCIS, Vol. 71, No. 2, 408-426. 1979.
10. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ и применение / Перевод с английского под ред. Л. П. Зайченко. — С-Пб.: Профессия, 2005. — 240 с.

#### Сведения об авторах

**Семихина Людмила Петровна**, д. ф.-м. н., профессор, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. +79324830255, e-mail: [semihina@mail.ru](mailto:semihina@mail.ru)

**Андреев Олег Валерьевич**, д. х. н., профессор, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. +79048880417, e-mail: [andreev@utmn.ru](mailto:andreev@utmn.ru)

**Штыков Сергей Владимирович**, аспирант, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. +79224788110, e-mail: [green.teeth@ramler.ru](mailto:green.teeth@ramler.ru)

**Карелин Евгений Александрович**, аспирант физико-технического института, Тюменский государственный университет, г. Тюмень, тел. +79323225214, e-mail: [karelin1991@bk.ru](mailto:karelin1991@bk.ru)

#### Information about the authors

**Semikhina L. P.**, Doctor of Physics and Mathematics, professor, Tyumen State University, phone: +79324830255, e-mail: [semihina@mail.ru](mailto:semihina@mail.ru)

**Andreev O. V.**, Doctor of Chemistry, professor, Tyumen State University, phone: +79048880417, e-mail: [andreev@utmn.ru](mailto:andreev@utmn.ru)

**Shtykov S. V.**, postgraduate, Tyumen State University, phone: +79224788110, e-mail: [green.teeth@ramler.ru](mailto:green.teeth@ramler.ru)

**Karelin E. A.**, postgraduate of the Physical Engineering Institute, Tyumen State University, phone: +79323225214, e-mail: [karelin1991@bk.ru](mailto:karelin1991@bk.ru)