РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСИ КОКАМИДОПРОПИЛБЕТАИНА И СУЛЬФОСУКЦИНАТОВ ЭТОКСИЛИРОВАННЫХ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MICELLAR SOLUTIONS OF A MIXTURE OF COCAMIDOPROPYLBETAINE AND SULFOSUCCINATES OF ETOXYLATED FATTY ALCOHOLS

Мохсен

Али Мохаммед Абдула

Mohsen

Ali Mohammed Abdullah

Самарский государственный
технический университет,
г. Самара, Российская Федерация

Samara State Technical University,
Samara, Russian Federation

В. В. Коновалов

Viktor V. Konovalov

Самарский государственный
технический университет,
г. Самара, Российская Федерация

Samara State Technical University,
Samara, Russian Federation

Хуссейн

Мохаммед Али Мотана

Hussein

Mohammed Ali Mothanna

Самарский государственный
технический университет,
г. Самара, Российская Федерация

Samara State Technical University,
Samara, Russian Federation

П. В. Склюев

Prokofiy V. Sklyuev

Самарский государственный
технический университет,
г. Самара, Российская Федерация

Samara State Technical University,
Samara, Russian Federation

Восстановление и улучшение фильтрационных характеристик призабойной зоны карбонатных пластов с использованием кислотных составов является наиболее часто применяемым геолого-техническим мероприятием. Одним из основных направлений повышения эффективности действия кислотных композиций является модификация их составов, которая связана с добавлением различных органических и неорганических компонентов с целью придания реагенту необходимых технологических свойств. Примером модифицирования кислотных композиций является использование вязкоупругих вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые придают кислотным реагентам «самоотклоняющиеся» свойства. При взаимодействии соляной кислоты с карбонатной породой происходит изменение pH среды и повышение концентрации ионов двухвалентных металлов, что приводит к загущению системы и отклонению свежей порции кислотного реагента, причем в присутствии углеводов вязкоупругие свойства не проявляются. Таким образом, осуществляется непрерывный процесс отклонения кислотной композиции в пласте. Изменение реологических свойств состава объясняется агрегацией ПАВ с образованием трехмерной мицеллярной структуры с вязкоупругими характеристиками.

В настоящей работе представлены результаты исследования реологических свойств водных и соляно-кислотных растворов смеси кокаמידопропилбетаина и сульфосукцинатов этоксилированных жирных спиртов. Результаты исследования реологических свойств смешанных мицеллярных водных и соляно-кислотных растворов, основанные на установлении оптимального соотношения ПАВ,

Ключевые слова

кислотная обработка,
вязкоупругие составы,
поверхностно-активное вещества,
цвиттерийонное ПАВ,
анионное ПАВ, водные растворы,
соляно-кислотные растворы,
реологические свойства,
«самоотклоняющийся»
кислотный состав

зависимостей изменения реологических свойств растворов от общей концентрации ПАВ, моделировании процесса истощения кислоты по мере реакции раствора с моделью карбонатной породой, а также исследовании влияния температуры и углеводородов на изменение вязкости вязкоупругого состава, могут быть основой для разработки кислотных композиций, обладающих эффектом «самоотклонения».

Restoring and improving the filtration characteristics of the bottomhole zone of carbonate reservoirs using acidic compositions is the most commonly used geological and technical measure. One of the main recent trends to increase the effectiveness of acidic compositions is the modification of their compositions, which is associated with the addition of various organic and inorganic components in order to give the reagent the required technological properties. An example of the acidic compositions modification is the use of viscoelastic viscoelastic surfactants, which give acidic reagents «self-diverting» properties. When hydrochloric acid interacts with carbonate rock, a change in the pH of the medium changes and divalent metal cations concentration increase, which leads to a thickening of the system and the deviation of a fresh acid portion, moreover viscoelastic properties are not manifested in the presence of hydrocarbons. Thus, it is a continuous diverting process during the acid composition injection. The change in the rheological properties of the composition is explained by the aggregation of surfactants with the formation of a three-dimensional micellar structure with viscoelastic characteristics.

This paper presents the results of laboratory experiments of the rheological properties of aqueous and hydrochloric acid solutions of the mixture of cocamidopropylbetaine and sulfosuccinates etoxylated fatty alcohol sulfosuccinates. The rheological properties study results of mixed micellar aqueous and hydrochloric acid solutions based on the optimal ratio of surfactant, the dependence of the viscosity of mixed zwitterionic-anionic surfactant solutions on the total concentration and the viscosity dependence of the composition on reactions with carbonate rock, also the temperature and hydrocarbons effect on the rheological properties of a viscoelastic surfactant system indicate that the proposed surfactants combination enables to develop acid composition which has viscoelastic gel properties.

Введение

Кислотная обработка (КО) призабойной зоны продуктивных пластов является наиболее часто применяемым геолого-техническим мероприятием для интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов. Опыт применения КО показывает, что их эффективность зависит от выбора состава кислотной композиции и дизайна кислотного воздействия с учетом геолого-физических и техногенных параметров продуктивного пласта [1]. Среди возможных причин низкой эффективности КО карбонатных коллекторов выделяют преимущественное поступление кислоты в высокопроницаемые пропластки с высокой водонасыщенностью, что приводит к преждевременному росту обводненности скважинной продукции [2]. Для повышения эффективности воздействия на пласт с использованием КО предложены различные

модифицированные кислотные композиции, обладающие возможностью перераспределения поступающей кислоты в низкопроницаемые нефтенасыщенные интервалы [2, 3], среди которых можно выделить применение растворов вязкоупругих поверхностно-активных веществ (ПАВ). К настоящему времени предложено множество композиций ПАВ, проявляющих вязкоупругие свойства [4], но продолжают экспериментальные исследования в области поиска новых сочетаний ПАВ с целью повышения технологической эффективности применяемых кислотных композиций.

В настоящей работе представлены результаты исследования реологических свойств смешанных мицеллярных водных и соляно-кислотных растворов цвиттерионного и анионного ПАВ.

Key words

acid treatment, viscoelastic compositions, surfactant, zwitterionic surfactant, anionic surfactant, hydrochloric acid solutions, rheological properties, self-diverting acidic composition

Объекты и методы исследования

Для приготовления растворов использованы: цвиттерионный ПАВ — амидобетаин (обозначен АБ); анионные ПАВ (обозначен АПАВ) — сульфосукцинаты этоксилированных (3, 5 и 7 молей ОЭ) жирных спиртов (обозначены СО-3, СО-5 и СО-7). Концентрация АБ в товарной форме составляла 37 % масс., АПАВ 30 % масс. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, концентрация соляной кислоты в соляно-кислотных растворах составляла 18 % масс.

Реологические свойства растворов определяли с использованием реометра MCR 52 Anton Paar с использованием измерительной системы «плита — плита» PP50 в диапазоне скоростей сдвига от 1 до 100 с^{-1} при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментальных исследований

На первом этапе работы определено изменение динамической вязкости водных растворов ПАВ при различном соотношении анионного и цвиттерионного ПАВ при их общем содержании 6,03 % масс. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

Как следует из представленных данных, наблюдается снижение вязкости водных растворов ПАВ при повышении степени оксиэтилирования сульфосукцинатов (СО-3, СО-5 и СО-7). Максимальная вязкость наблюдается для сульфосукцината со степенью оксиэтилирования 3 (СО-3) при соотношении АПАВ/ΣПАВ равном 0,29 [5].

На рисунке 2 представлено изменение вязкости состава от общей концентрации ПАВ при выбранном оптимальном соотношении.

Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости водных растворов ПАВ от соотношения АПАВ/ΣПАВ при скорости сдвига 100 с^{-1} и температуре 20°C

Рисунок 2. Зависимость динамической вязкости водного раствора от общей концентрации ПАВ при соотношении АПАВ/ΣПАВ 0,29 при температуре 20°C

На кривой изменения вязкости регистрируются два участка (рисунок 2): для первого, при общей концентрации ПАВ менее 11 % масс., характерен плавный набор вязкости, данная область соответствует разбавленному режиму, где мицеллы ПАВ практически не перекрываются друг с другом, дальнейшее повышение концентрации приводит к более резкому увеличению вязкости водного раствора ПАВ и переходу раствора в полуразбавленный режим, в котором мицеллы начинают перекрываться друг другом, образуя трёхмерную пространственную сетку [6]. В области полуразбавленного раствора наблюдается участок, со степенной зависимостью вязкости от общей концентрации ПАВ равной 3,7, что согласуется с ранее полученными результатами для растворов вязкоупругих ПАВ в присутствии электролитов [7]. При оптимальном соотношении АПАВ и АВ наблюдается и из-

менение характера режима течения (рисунок 3) по сравнению с реологическим поведением водных растворов индивидуальных ПАВ.

На следующем этапе работы выполнены исследования по оценке изменения реологических свойств соляно-кислотных композиций при реакции с карбонатной породой: в приготовленный раствор добавляли измельченный карбонат кальция (модель карбонатной породы) до остаточного содержания кислоты от 0 (полная нейтрализация) до 8 % масс. Концентрация соляной кислоты в исходном растворе составляла 18 % масс., общая концентрация ПАВ 8 % масс., 14 % масс. и 18 % масс. при соотношении АПАВ/ΣПАВ 0,29. Результаты исследования представлены на рисунке 4.

Результаты эксперимента показали, что исходный кислотный состав обладает низкой вязкостью от 4,5 до 8 мПа·с и практически не

Рисунок 3. Кривые течения водных растворов АВ и АПАВ, а также их смеси при соотношении АПАВ/ΣПАВ 0,29 при температуре 20 °С

Рисунок 4. Зависимость динамической вязкости растворов ПАВ от остаточной концентрации HCl при скорости сдвига 10 с⁻¹ и температуре 20 °С

зависит от общей концентрации ПАВ, а при снижении содержания соляной кислоты и появлении в растворе продуктов реакции (CaCl_2) происходит резкое увеличение вязкости системы. Причем вязкость частично нейтрализованного кислотного раствора существенно выше, чем вязкость водных растворов при одинаковом соотношении и общей концентрации ПАВ [5, 8]. Необходимо отметить, что повышение общей концентрации ПАВ приводит к следующим эффектам:

- резкому увеличению максимальной вязкости раствора в зависимости от общей концентрации ПАВ частично нейтрализованных растворов (см. рисунок 5);

- смещению пика вязкости: максимальная вязкость при общей концентрации ПАВ 8 % масс. наблюдается при остаточном содержании HCl 1 % масс., при 14 % масс. составляет 2 % масс., при содержании ПАВ 18 %

масс. при остаточном содержании кислоты около 3 % масс. (см. рисунок 6), а также расширению границ существования вязкоупругого раствора (см. рисунок 4);

- изменение общей концентрации ПАВ оказывает влияние на вязкость состава после его полной нейтрализации: вязкость нейтрализованного состава при общем содержании ПАВ 8 % составляет 22 мПа·с, при 14 % 60 мПа·с, а при 18 % — 197 мПа·с. Зависимость изменения вязкости нейтрализованного состава при изменении общей концентрации ПАВ представлена на рисунке 7. На рисунке 8 представлено отношение максимальной вязкости состава к вязкости полностью нейтрализованной композиции ($k = \mu_{\text{макс}}/\mu_{\text{нейтр}}$) от общей концентрации ПАВ, из которого следует, что кратность изменения вязкости состава снижается по мере увеличения общего содержания ПАВ.

Рисунок 5. Зависимость максимальной динамической вязкости частично нейтрализованных составов от общей концентрации HCl при скорости сдвига 100 с^{-1} и температуре 20°C

Рисунок 6. Зависимость общей концентрации ПАВ от остаточной концентрации кислоты, при которой наблюдается максимальная вязкость частично нейтрализованного раствора

Рисунок 7. Зависимость изменения вязкости нейтрализованного состава при изменении общей концентрации ПАВ при скорости сдвига 100 с^{-1} и температуре 20°C

Рисунок 8. Изменение $k = \mu_{\text{макс}}/\mu_{\text{нейтр}}$ (значения динамической вязкости при 100 с^{-1}) от общей концентрации ПАВ

Изменение динамической вязкости состава при общей концентрации ПАВ 14 % масс. от температуры при различных скоростях сдвига представлено на рисунке 9. В диапазоне температур $35\text{--}40^\circ \text{C}$ регистрируется максимальная вязкость раствора, дальнейшее увеличение температуры снижает вязкость системы. Соответственно, оптимальной пластовой температурой применения разработанной композиции являются температуры $30\text{--}50^\circ \text{C}$ [8].

На следующем этапе работы выполнена оценка изменения реологических свойств состава при взаимодействии с углеводородами

по следующей методике: в приготовленный кислотный раствор с общим содержанием ПАВ 14 % масс. вводили керосин (10 % по объему), далее добавляли измельченный карбонат кальция до остаточного содержания кислоты от 0 (полная нейтрализация) до 5 %. Динамическая вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1} частично нейтрализованных составов в присутствии углеводородов составила от 5,5 до 13,8 мПа·с. Минимальная вязкость наблюдалась при остаточной концентрации соляной кислоты 2,5 % масс., а максимальная при 4 % масс.

Рисунок 9. Зависимость динамической вязкости растворов ПАВ (10 и 50 л/с) от температуры

Выводы

Результаты исследования реологических свойств смешанных мицеллярных водных и соляно-кислотных растворов АБ и АПАВ, основанные на установлении оптимального соотношения ПАВ, зависимостей изменения реологических свойств водных и соляно-кислотных растворов от общей концентрации

ПАВ, моделировании процесса истощения кислоты по мере реакции с моделью карбонатной породой, а также исследованию влияния температуры и углеводородов на изменение вязкости вязкоупругого состава, могут быть основой для разработки кислотных композиций, обладающих эффектом «самоотклонения».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко В.Н., Пташко О.А., Харисов Р.Я., Денисова А.В. Кислотные обработки: составы, механизмы реакции, дизайн. Уфа: Гилем, 2010. 392 с.
2. Chang Frank F., Xiangdong Qiu, Hisham A. Nasr-El-Din Chemical Diversion Techniques Used for Carbonate Matrix Acidizing: An Overview and Case Histories // SPE Library paper number 106444. 2007. March.
3. Ming Liu, Shicheng Zhang, Jianye Mou, Fujian Zhou, Yang Shi. Diverting Mechanism of Viscoelastic Surfactant-Based Self-Diverting Acid and Its Simulation // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.001>.
4. Келланд М.А. Промысловая химия в нефтегазовой отрасли: Пер. с англ. / Под ред. Л.А. Магадовой. 2-е изд. СПб., 2015. 606 с.
5. Мохсен А.М., Коновалов В.В., Склюев П.В. Разработка вязкоупругого кислотного состава для интенсификации добычи нефти // Практические аспекты нефтепромысловой химии: сб. тез. докл. VIII Междунар. науч.-практ. конф. Уфа: БашНИПИнефть, 2018. С. 98–101.
6. Курышов Д.А., Башкирцева Д.Ф., Дияров И.Н. Структурные и вязкоупругие свойства смешанных мицеллярных растворов олеиламидопропилбетаина и анионного ПАВ // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 6. С. 385–390.
7. Kern F., Lemarchal P., Candau S. J., Cates M.E. Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide // Langmuir. 1992. No. 8 (2). P. 437–440. DOI: 10.1021/la00038a020.
8. Мохсен А.М., Хуссейн М.А., Коновалов В.В., Склюев П.В. Исследование реологических свойств во-

дных и соляно-кислотных растворов смеси цвитерионного и анионного ПАВ // Сб. тез. VIII науч.-практ. конф., посвященной 25-летию Института нефти и газа им. М.С. Гучериева. Ижевск, 2018. С. 208–212.

REFERENCES

1. Glushchenko V.N., Ptashko O.A., Kharisov R.Ya., Denisova A.V. *Kislotnye obrabotki: sostavy, mekhanizmy reaktsii, dizain* [Acidizing: Compositions, Reaction Mechanisms, Design]. Ufa, Gilem Publ., 2010. 392 p. [in Russian].
2. Chang Frank F., Xiangdong Qiu, Hisham A. Nasr-El-Din Chemical Diversion Techniques Used for Carbonate Matrix Acidizing: An Overview and Case Histories. *SPE Library Paper Number 106444*, 2007, March.
3. Ming Liu, Shicheng Zhang, Jianye Mou, Fujian Zhou, Yang Shi. Diverting Mechanism of Viscoelastic Surfactant-Based Self-Diverting Acid and Its Simulation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.001>.
4. Kelland M.A. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry: Transl. from Engl.* Ed. by L.A. Magadova. Saint-Petersburg, 2015. 606 p. [in Russian].
5. Mohsen A.M., Kononov V.V. *Razrabotka vyazkouprugogo kislotnogo sostava dlya intensivatsii dobychi nefti* [Development of Self-Deflecting Acidic Composition Based on Viscoelastic Surfactants to Enhance Oil Recovery]. *Sbornik tezisov dokladov VIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoy konferentsii «Prakticheskiye aspekty neftepromyslovoy khimii»*. May 24–25, 2018 [Collection of Reports of VIII International Scientific and Practical Conference «Practical Aspects of Oilfield Chemistry». May 24–25, 2018]. Ufa. [in Russian].

6. Kuryashov D.A., Bashkirtceva D.F., Diyarov I.N. Reologicheskie svoystva smeshannyh mitcelyarnykh rastvorov tsvitterionnogo i anionnogo PAV [Structural and Viscoelastic Properties of Mixed Micellar Solutions of Oleylamidopropyl Betaine and Anionic Surfactants]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta — Bulletin of Kazan Technological University*, 2009, No. 4, pp. 260–267. [in Russian].

7. Kern F., Lemarechal P., Candau S.J., Cates M.E. Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Aqueous Solutions of Cetyltrimethylammonium Bromide in the Presence of Potassium Bromide. *Langmuir*, 1992, No. 8 (2), pp 437–440. DOI: 10.1021/la00038a020.

8. Mohsen A.M., Konovalov V.V. Issledovaniye reologicheskikh svoystv vodnykh i solyano-kislotnykh rastvorov smesi tsvitterionnogo i anionnogo PAV [Study of Rheological Properties of Aqueous and Acidic Mixture Solution Zwitterionic and Anionic Surfactants]. *Sbornik tezisov VIII Nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 25-letiyu Instituta nefti i gaza im. M.S. Gutseriyeva*. [Collection of Reports of VIII Scientific and Practical Conference Dedicated to the 25th Anniversary of the Institute of Oil and Gas. M. S. Gutseriyeva. Izhevsk, 2018, pp. 208–212. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ABOUT THE AUTHORS

Мохсен Али Мохаммед Абдула, магистрант кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация

Mohsen Ali Mohammed Abdullah, Undergraduate Student of Oil and Gas Fields Development and Operation Department, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

e-mail: alhalmyali@mail.ru

Хуссейн Мохаммед Али Мотана, магистрант кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация

Hussein Mohammed Ali Mothanna, Undergraduate Student of Oil and Gas Fields Development and Operation Department, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

e-mail: alhalmyali@mail.ru

Коновалов Виктор Викторович, канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация

Viktor V. Konovalov, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Assistant Professor of Oil and Gas Fields Development and Operation Department, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

e-mail: konovalov-samgtu@ya.ru

Склюев Прокофий Витальевич, канд. хим. наук, научный сотрудник кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений», Самарский государственный технический университет, г. Самара, Российская Федерация

Prokofiy V. Sklyuev, Candidate of Chemical Sciences, Researcher of Oil and Gas Fields Development and Operation Department, Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

e-mail: p.v.sklyuev@gmail.com