

УДК 622.276

М.М. Мухин, м.н.с., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, e-mail: mmm.himeko@gmail.com;

Л.А. Магадова, д.т.н., профессор РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, e-mail: magadova0108@himeko.ru;

М.Д. Пахомов, с.н.с., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, e-mail: pa1328omov@himeko.ru

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КИСЛОТОГЕНЕРИРУЮЩИХ СОСТАВАХ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ЭФИРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ СМЕСЬ ПАВ

Эффективность кислотной обработки низкопроницаемого коллектора в значительной степени зависит от межфазного натяжения интенсифицирующего состава на границе с углеводородной фазой. Межфазное натяжение кислотогенерирующих составов на основе эфиров уксусной кислоты может быть значительно снижено за счет синергетического эффекта, возникающего при совместном использовании алкилбензолсульфокислоты с различными поверхностно-активными веществами на базе четвертичных аммонийных соединений.

Ключевые слова: кислотная обработка, кислотогенерирующие составы, метилацетат, алкилбензолсульфокислота, бетаины, поверхностно-активные вещества.

Совершенствование технологии интенсификации работы добывающих и нагнетательных скважин методом кислотной обработки в случае высокотемпературных карбонатных коллекторов возможно за счет применения кислотогенерирующих составов на основе эфиров уксусной кислоты. Сами по себе продукты реакции этерификации не обладают реакционной активностью по отношению к минералам пласта, но в то же время в ходе обработки они выделяют уксусную кислоту в результате протекания реакции гидролиза, что обуславливает благоприятную динамику растворения породы коллектора во времени [1].

Высокие значения межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой обуславливают низкую проникающую способность интенсифицирующего состава и недостаточную эффективность процесса по причине нейтрализации кислоты преимущественно в высокопроницаемых и обводненных участках, в результате чего проницаемость породы в нефтенасыщенных и низкопроницаемых пропластках не увеличивается.

В мировой практике при проведении интенсифицирующих процессов широко применяются поверхностно-активные вещества, которые снижают межфазное натяжение на границе рабочего раствора и углеводородной фазы, что облегчает движение интенсифицирующих растворов по поровому пространству нефтенасыщенного коллектора. Кроме того, ПАВ могут адсорбироваться на поверхности породы и тем самым снижать скорость гетерогенной реакции взаимодействия кислоты и минерала за счет уменьшения эффективной площади поверхности породы и лимитирования стадии диффузии молекул кислоты непосредственно к поверхности породы. Тенденции в применении ПАВ для всех видов воздействия на ПЗП с целью улучшения экономических показателей процесса сводятся к минимизации их расхода с достижением низких значений межфазного натяжения, предотвращением адсорбции в пластовых условиях, ингибиторного и деэмульгирующего эффектов, а также способности предотвращения вторичного осадкообразования. Как правило, применяются комплексные концентрированные добавки с расходом в составе кислотных

растворов до 1%. Таким образом, применение ПАВ в интенсифицирующих составах является актуальной темой для исследования [2].

Реакция этерификации карбоновых кислот и обратная ей реакция гидролиза эфиров протекает очень медленно, поэтому требует присутствия катализатора – кислоты Брэнстеда. Среди возможных катализаторов реакции этерификации интерес с точки зрения разработки КГС вызывает алкилбензолсульфокислота (АБСК). Как и соответствующие кальциевые соли, она обладает поверхностно-активными свойствами. Кроме того, в отличие от минеральных кислот, АБСК не способствует, а наоборот – препятствует образованию осадков и эмульсий при контакте кислотного состава с пластовыми флюидами за счет сродства к компонентам нефти.

Межфазное натяжение растворов КГС на границе с углеводородной фазой было определено методом вращающейся капли при помощи тензиометра DataPhysics SVT-20N. В качестве базового раствора КГС была выбрана смесь метилацетата (2,62 моль/л), уксусной

Таблица 1. Межфазное натяжение и скорость коррозии кислотных растворов

№	Состав*	Межфазное натяжение на границе с керосином, мН/м	Скорость коррозии стали при температуре 90 °С, г/м ² ·ч
0	Базовый раствор	7,04	Не определялась
1	Базовый раствор + 0,12% масс. (3,68·10 ⁻³ моль/л) АБСК	3,47	13,50
2	Базовый раствор + 1,2% масс. (3,68·10 ⁻² моль/л) АБСК	2,23	24,58
3	Базовый раствор + 12,0% масс. (3,68·10 ⁻¹ моль/л) АБСК	1,51	55,92
4	Базовый раствор + 1,2% масс. (3,68·10 ⁻² моль/л) АБСК; После взаимодействия с карбонатной породой (120 °С, 4 часа)	0,30	Не определялась

* Базовый раствор – смесь метилацетата (2,62 моль/л), уксусной кислоты (1,06 моль/л), метанола (1,06 моль/л) и воды (остальное).

Таблица 2. Совместимость рабочих растворов КГС на основе метилацетата с различными ПАВ при их концентрации 0,5% масс.

№	ПАВ	Тип*	σ, мН/м
–	Без добавления второго ПАВ (базовый раствор с добавлением 1,2% масс. АБСК)	–	2,23
1	Оксиэтилированный нонилфенол	Н	1,99
2	Оксиэтиленгликолевые эфиры высших жирных спиртов	Н	2,18
3	Карбоксиметилированный оксиэтилированный алкилфенол, Na-форма	А	1,98
4	Сульфированный оксиэтилированный алкилфенол	А	2,15
5	N,N-бис((2-(4-нонилфеноксиполиэтокси)метил)этанамин	К	2,03
6	Смесь алкилбетаинов и алкенбетаинов	Амф.	0,13
7	Кокаמידопропилбетаин	Амф.	0,18
8	Оксид 3-додеканамидо-N,N-диметилпропан-1-амина	Амф.	0,10
9	N-бензил-3-додеканамидо-N,N-диметилпропан-1-амин	К	0,27
10	N-(3-додеканамидопропил)-O-этил-N,N-диметилгидроксиламмоний	К	0,21

* Н – неионогенный, А – анионоактивный, К – катионоактивный, Амф. – амфолитный.

кислоты (1,06 моль/л), метанола (1,06 моль/л) и воды (остальное).

Были получены значения межфазного натяжения на границе с осветительным керосином для базового раствора, а также для рабочих растворов КГС, которые отличались от базового раствора содержанием в них АБСК в различном количестве. Дополнительно гравитометрическим способом была определена скорость коррозии стали марки Ст-3 при выдержке в среде исследуемых растворов в течение 1 часа при температуре испытания 90 °С. Результаты представлены в таблице 1.

Было установлено, что увеличение концентрации АБСК в рабочем растворе КГС негативно отражается на скорости коррозии стали. Несмотря на меньшее в сравнении с уксусной кислотой количество в рабочем растворе, АБСК вносит больший вклад в процесс коррозии стали, что может быть связано с ее значительно более высокой константой диссо-

циации в сравнении с уксусной кислотой (7,62·10⁻² и 1,75·10⁻⁵ соответственно).

При добавлении в рабочий раствор КГС, содержащий 1,2% масс. АБСК, ингибитора коррозии «Инвол» в количестве 1,0% масс. скорость коррозии стали при 90 °С снижается с 24,58 до 10,25 г/м²·ч, что является достаточно низким значением. Одновременно с этим повышение содержания АБСК в рабочем растворе КГС с 1,2 до 12,0% масс. не приводит к значительному снижению межфазного натяжения, что говорит о неэффективности повышения концентрации АБСК в целях снижения межфазного натяжения на границе кислотного состава с углеводородной фазой.

Даже при высокой концентрации АБСК в растворах КГС их межфазное натяжение на границе с углеводородной фазой составляет порядка 1,5–2,0 мН/м, и для обработки низкопроницаемых коллекторов данные составы не могут быть рекомендованы. По данной причине рассматриваемые растворы КГС требуют

добавления ПАВ, способных снизить межфазное натяжение до уровня нескольких десятых мН/м.

В целях достижения низких значений межфазного натяжения на границе с углеводородной фазой рабочие растворы КГС были испытаны на предмет совместимости с некоторыми промышленными ПАВ различного типа.

Поставленной цели снижения межфазного натяжения рабочего раствора КГС отвечают образцы ПАВ № 6–10 (табл. 2). Для изучения их поверхностно-активных свойств в среде рабочего раствора КГС и определения диапазона стабильных концентраций данные ПАВ были исследованы как отдельно, так и в смеси с АБСК в диапазоне концентраций от 0,003% до 1,0% масс. в расчете на активную основу.

Известно, что при смешении двух ПАВ могут возникать синергетические или антагонистические эффекты, которые заключаются в качественном изменении характеристик смеси двух ПАВ в срав-

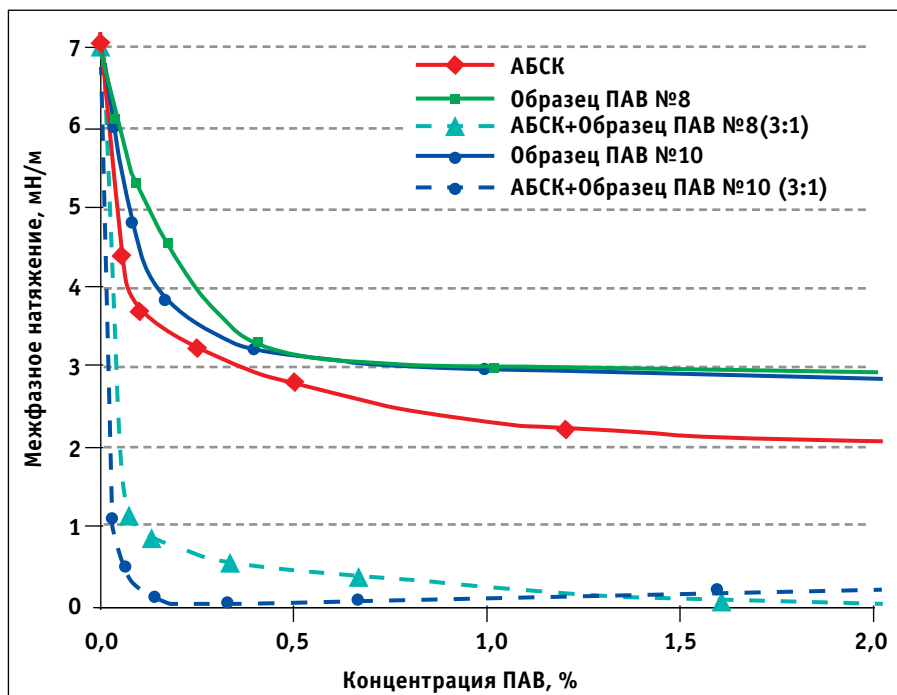


Рис. 1. Межфазное натяжение растворов на основе метилацетата в присутствии АБСК, образца ПАВ (№ 8 и 10), а также их смеси

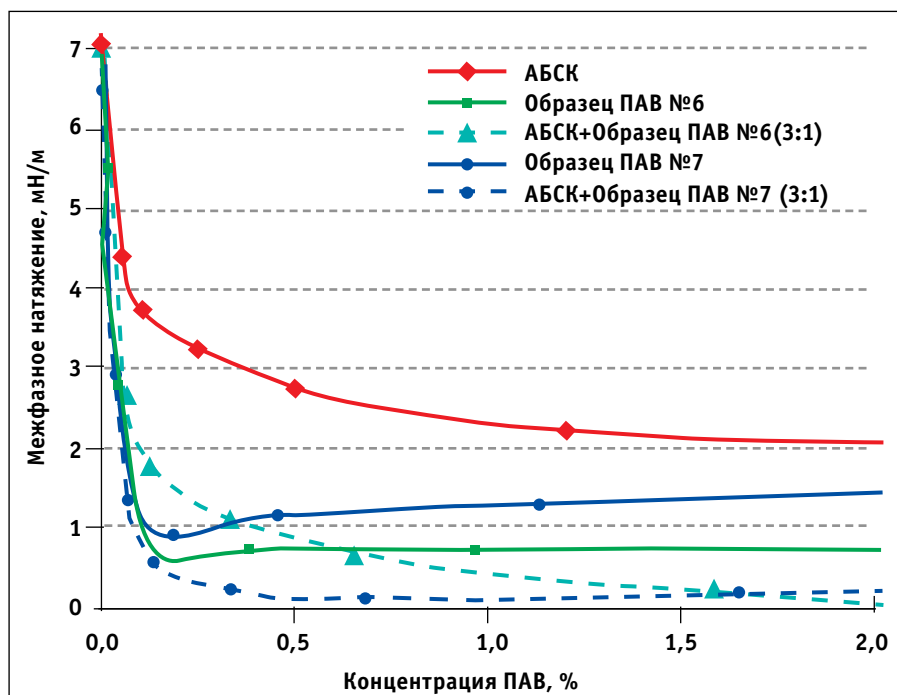


Рис. 2. Межфазное натяжение растворов на основе метилацетата в присутствии АБСК, образца ПАВ (№ 6 и 7), а также их смеси

нении с индивидуальными растворами ПАВ при той же концентрации. Так, было установлено наличие синергетического эффекта смесей, содержащих АБСК в смеси с образцами амфолитных ПАВ № 6–8, а также катионоактивных ПАВ № 9–10, который заключался в значительно более низком значении межфазного натяжения растворов, содержащих смесь двух ПАВ (АБСК и

образцов ПАВ № 6–10) в сравнении с растворами индивидуальных ПАВ. Синергетический эффект наиболее сильно проявляется для растворов, содержащих АБСК совместно с образцами ПАВ № 8 и 10 (рис. 1). Межфазное натяжение индивидуальных растворов ПАВ № 8 и 10 является максимальным среди рассмотренных составов

и при концентрации активной основы 1% составляет порядка 3,0 мН/м (для образца ПАВ № 9 – 2,3 мН/м). Однако в смеси с АБСК межфазное натяжение на границе с керосином значительно снижается, достигая значений порядка 0,1 мН/м.

Образцы ПАВ № 6 и 7 характеризуются более высокой поверхностной активностью в сравнении с АБСК и, как следствие, меньшими значениями межфазного натяжения индивидуальных растворов ПАВ на границе с керосином. Величина относительного снижения межфазного натяжения по данной причине ниже, чем в случае с образцами № 8–10, но абсолютные значения также достигают уровня 0,1 мН/м (рис. 2). Наибольший интерес при разработке КГС представляет концентрация АБСК 1,2% масс., соответствующая исходному молярному соотношению метанола, уксусной кислоты и АБСК в реакционной смеси равному 1:1:0,01 [1].

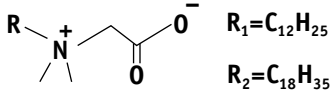

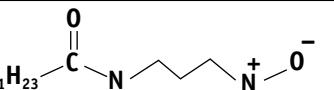


Для данной концентрации АБСК была изучена зависимость межфазного натяжения рабочих растворов КГС от содержания в них образцов ПАВ № 6–10 (рис. 3).

Согласно полученным данным, межфазное натяжение рабочих растворов КГС, содержащих 1,2% масс. АБСК, можно снизить до уровня 0,1–0,2 мН/м, однако при этом следует учитывать, что составы должны сохранять стабильность в течение времени и при повышении температуры.

Определение термической стабильности рабочих растворов КГС, содержащих 1,2% масс. АБСК и различное количество образцов ПАВ № 6–10, проводилось при температуре 90 °С, продолжительность испытания составляла 60 минут. Было установлено, что наиболее широким диапазоном стабильных концентраций характеризуются рабочие растворы, содержащие образец ПАВ № 10. В присутствии данного ПАВ растворы не мутнеют при температуре 90 °С и не разделяются на фазы даже при концентрации образца ПАВ 1,0% (исследования при более высоком содержании образцов ПАВ не проводились).

В среде базового раствора, не содержащего АБСК, наименьшими значениями межфазного натяжения характеризуются образцы ПАВ № 6 и 7, в структуре молекул которых присутствуют карбоксильные группы (табл. 3). Однако в рабочем растворе, со-

Таблица 3. Структура молекул ПАВ и характеристики растворов КГС

№ ПАВ	Строение	Межфазное натяжение базового раствора* с добавкой 1% ПАВ, мН/м	Минимальное межфазное натяжение рабочего раствора КГС** и максимальная стабильная концентрация ПАВ (% масс.)
6	 R ₁ =C ₁₂ H ₂₅ R ₂ =C ₁₈ H ₃₅	0,72	0,20 мН/м (0,4%)
7		1,30	0,15 мН/м (0,6%)
8		2,96	0,11 мН/м (0,4%)
9		2,34	0,20 мН/м (0,5%)
10		2,98	0,075 мН/м (1,0%***)

* Базовый раствор – смесь метилацетата (2,62 моль/л), уксусной кислоты (1,06 моль/л), метанола (1,06 моль/л) и воды (остальное).

** Рабочий раствор КГС – базовый раствор с добавкой 1,2% масс. (3,68·10⁻² моль/л) АБСК и образцов ПАВ № 6–10 в различном количестве.

*** Растворы с более высоким содержанием ПАВ не исследовались.

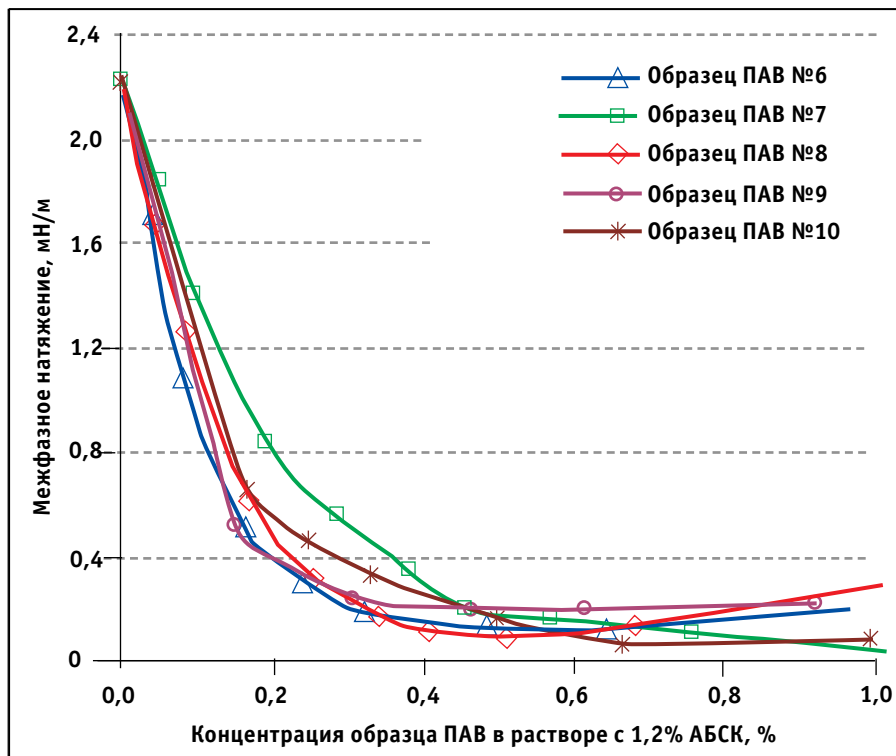


Рис. 3. Межфазное натяжение растворов на основе метилацетата в присутствии 1,2% масс. АБСК и образцов ПАВ № 6–10

держащем 1,2% масс. АБСК, наиболее эффективен образец ПАВ № 10 – за счет большего диапазона стабильных концентраций данного ПАВ при высоком содержании АБСК.

Проведенные исследования свидетельствуют об эффективности применения АБСК совместно с амфолитными и катионактивными ПАВ на базе четвертичных аммонийных соединений различного строения с целью достижения низких значений межфазного натяжения на границе рабочего раствора кислотогенерирующего состава с углеводородной фазой.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Эфир уксусной кислоты в качестве основы интенсифицирующих составов для обработки низкопроницаемых карбонатных коллекторов с высокими пластвыми температурами / М.М. Мухин, Л.А. Магадова, М.Д. Пахомов, В.А. Цыганков // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – № 12.
2. Глущенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: В 5 томах. – Т. 4: Кислотная обработка скважин / Под ред. проф. И.Т. Мищенко. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 703 с.

Well Operation

Synergistic effect in the acid generating systems, based on the acetic acid esters solutions with a surfactants mixture

M.M. Mukhin, j.s.r., Gubkin Russian State University of Oil and Gas, e-mail: mmm.himeko@gmail.com; L.A. Magadova, Doctor of Sc., Full Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, e-mail: magadova0108@himeko.ru; M.D. Pahomov, s.s.r., Gubkin Russian State University of Oil and Gas, e-mail: pa1328omov@himeko.ru

Efficiency of the acid treatment in the case of low permeability significantly depends on the interfacial tension between the acid composition and the hydrocarbon phase. Interfacial tension of the acid generating systems, based on the acetic acid esters, can be significantly decreased due to the synergistic effect caused by the co-action of the alkylbenzenesulfonic acid and quaternary ammonium surfactants.

Keywords: acid treatment, acid generating systems, methyl acetate, alkylbenzenesulfonic acid, betaines, surfactants.

References:

1. Efiry uksusnoy kisloty v kchestve osnovy intensifitsyruyutshikh sostavov dlya obrabotki nizkopronitsaemykh karbonatnykh kollektorov s vysokimi plastovymi temperaturami (Acetic acid esters as the basis for stimulating compositions for treatment of low permeability carbonate reservoirs with high formation temperatures) / M.M. Mukhin, L.A. Magadova, M.D. Pakhomov, V.A. Tsyganov // Territoria NEFTEGAS. – 2012. – № 12.
2. Glutshenko V.N., Silin M.A. Neftpromyslovaya khimiya (Oilfield chemistry): In 5 volumes. – V. 4: Wells acidizing / Edited by Professor I.T. Mishchenko. – Moscow: Intercontact Nauka, 2010. – 703 p.