



УДК 622.692.4

## ПРИМЕНЕНИЕ СМЯГЧЕННОЙ ВОДЫ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ МИЦЕЛЛЯРНОГО ЗАВОДНЕНИЯ

### SOFTENED WATER APPLICATION TO IMPROVE MICELLAR FLOODING PERFORMANCE

#### Велиев Эльчин Фикрет оглы

кандидат технических наук,  
заместитель руководителя лаборатории  
«Аналитических Исследований»,  
НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Азербайджан  
elchinf.veliyev@socar.az

#### Veliyev Elchin Fikret

Ph. D., Deputy Manager,  
«Analytical Research» Laboratory,  
NIPI «Neftegaz» SOCAR, Azerbaijan  
elchinf.veliyev@socar.az

**Аннотация.** В данной работе представлены исследования по улучшению эффективности мицеллярного заводнения в условиях высокой минерализации пластовых вод. Проведены исследования по изучению таких параметров как: критическая концентрация мицеллообразования, стабильность эмульсии, вязкость и коэффициент извлечения нефти. Результаты лабораторных экспериментов по вытеснению нефти, проводимых на насыпных моделях пласта показали увеличение значения КИН мицеллярного заводнения на 11,8 % при закачке оторочки смягченной воды.

**Annotation.** This paper presents an investigation of softened water application to improve micellar flooding performance in high salinity conditions. The following parameters have been studied: critical micelle concentration, emulsion stability, viscosity and oil recovery factor. It was obtained 11,8 % oil recovery increase in micellar flooding while injection of softened water slug.

**Ключевые слова:** критическая концентрация мицеллообразования, мицеллярное заводнение, методы увеличения нефтеотдачи.

**Keywords:** critical micelle concentration, micellar flooding, enhanced oil recovery method.

#### Введение

В связи с неизбежным ростом количества месторождений находящихся на поздней стадии разработки неуклонно возрастает значение методов увеличения нефтеотдачи (МУН). На заводнение пластов традиционно приходится большая часть дополнительной добычи нефти от применения МУН, что, конечно же, связано с экономической и технологической доступностью данной технологии. В связи с этим широкое распространение получили технологии по модификации свойств закачиваемой воды, путем создания водных растворов различных химических соединений, среди которых следует выделить две большие группы: полимеры и поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1–3]. В представленном исследовании рассматривается технология мицеллярного заводнения пласта по сути, являющаяся разновидностью ПАВ заводнения. При мицеллярном заводнении пласта подбирается концентрация ПАВ необходимая для достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), то есть минимальной концентрации ПАВ необходимой для образования устойчивых мицелл [4–6]. Образовавшиеся мицеллы, адсорбируясь на границе раздела нефть-вода, уменьшают поверхностное натяжение, приводя к образованию эмульсии нефти в воде. Образование эмульсии, увеличивает коэффициент подвижности нефти, так как задействует дополнительные объемы остаточной нефти в пласте и соответственно увеличивает коэффициент нефтеотдачи. Стабильность образовавшейся эмульсии, как и создание условий ее образования, являются крайне важными факторами эффективности мицеллярного заводнения.

Тем не менее, применение технологии мицеллярного заводнения сопряжено с рядом трудностей. В первую очередь следует отметить не стабильность получаемых эмульсий в условиях высокой минерализации пластовых вод, образование осадков при контакте мицеллярного раствора с катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и как следствие снижения проницаемости [7, 8]. Превышение определенной пороговой величины минерализации и вовсе приводит к агломерации мицелл в силу ослабления сил электростатического отталкивания [9]. Высокая минерализация пластовых вод увеличивает и величину адсорбции ПАВ, то есть возрастает необходимостью увеличения концентрации ПАВ для достижения ККМ, как следствие существенно повышается расход реагентов. В данной работе представлены исследования по улучшению эффективности мицеллярного заводнения в условиях высокой минерализации пластовых вод, основанные на изучении таких параметров как: критическая концентрация мицеллообразования, стабильность эмульсии, вязкость и коэффициент извлечения нефти.



## Экспериментальная часть

В исследованиях были применены следующие химические реагенты произведённые компанией Sigma Aldrich: NaCl (чистота 99,5 %) и CaCl<sub>2</sub> (чистота 99,5 %). В качестве ПАВ применялась натриевая соль лаурилсерной кислоты – лаурилсульфат натрия (ЛСН). Деионизированная вода, использовалась для приготовления всех водных растворов в представленном исследовании. При приготовлении эмульсий и в экспериментах по вытеснению использовалась нефть с месторождения Азери-Чираг-Гюнешли.

Для приготовления эмульсии нефть / вода, сырую нефть с объемной долей 0,25 добавляли в мицеллярный раствор ПАВ при перемешивании на скорости мешалки в 9000 об / мин, в течение 30 мин при температуре в 40 °С. Стабильность эмульсии в условиях минерализации пластовых вод изучалась путем добавления в приготовленные образцы эмульсии NaCl и CaCl<sub>2</sub> при различных концентрациях.

Поверхностное натяжение измерялось методом висючей капли на тензимотере DSA100 компании Kruss. Реологические свойства исследуемых образцов определялись на реометре компании Brookfield.

$\zeta$  – потенциал полученных эмульсионных систем определялся на Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd.). Все лабораторные измерения проводились при температуре в 25 °С.

Эксперименты по вытеснению проводились на насыпной модели пласта проницаемостью 600 мД и согласно процедуре, описанной в работе [10]. Все эксперименты данной серии проводились при температуре в 62 °С, то есть средней пластовой температуре месторождения Азери – Чираг – Гюнешли (АЧГ). В качестве смягчённой воды использовался состав, описанный в работе [11].

## Результаты и обсуждение

### Критическая концентрация мицеллообразования

При концентрации ПАВ в 1,5 % наблюдалось наименьшее значение поверхностного натяжения в 17,5 мН / м. Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ на значения поверхностного натяжения существенного влияния не оказало. Таким образом, концентрация ПАВ в 1.5 % была принята как ККМ.

### Стабильность эмульсии

Стабильность эмульсии определялась измерением значений дзета потенциала (табл. 1). Как видно из полученных результатов увеличение содержания NaCl до 1 % увеличивает стабильность полученной эмульсии.

Таблица 1 – Дзета потенциал

	Концентрация, (%)	1-ое измерение	2-ое измерение	3-е измерение
NaCl	0	35,1	36,2	35,6
	0,5	38,3	38,9	37,5
	1,0	48,9	47,3	44,5
	3,0	31,2	30,3	32,1
	5,0	26,7	24,9	26,2
CaCl <sub>2</sub>	0,5	28,3	27,8	27,4
	1	24,5	26,1	25,4
	2	24,4	24,7	23,8
	3	23,8	22,4	21,9

### Реологические свойства

Вязкость эмульсии с мицеллярным раствором в качестве дисперсионной среды составила 5 мПа·с при напряжении сдвига в 26,5 с<sup>-1</sup>.

Добавлении к полученной эмульсии соли одновалентного металла (т.е. NaCl) увеличило вязкость коллоидной системы до 10 мПа·с при 1 % масс. содержании NaCl. Однако дальнейшее увеличение содержания NaCl напротив привело к снижению вязкости. Первоначальный рост значений реологических показателей, объясняется уменьшением отталкивающих сил в растворе с увеличением минерализации, что в свою очередь приводит к вовлечению большего количества нефти в процесс эмульгирования, тем самым увеличивая вязкость. Однако данный эффект наблюдается в ограниченном диапазоне минерализации и избыточное содержание соли приводит к агломерации мицелл, снижая объем задействованной в процессе образования эмульсии нефти (табл. 2). Данное предположе-



ние подтверждается рядом исследований, указывающим на уменьшение размеров дисперсионной фазы в эмульсиях типа нефть-вода при увеличении минерализации среды [6]. Интересным является тот факт, что увеличение концентрации ПАВ позволило нивелировать негативный эффект избыточной минерализации среды, так при концентрации ПАВ в 3 % вязкость эмульсии составляла 5,4 мПа·с. Следует отметить, что данный эффект наблюдался лишь в случае, когда минерализация среды была создана одновалентной солью (т.е. NaCl). Результаты серии экспериментов проведенных с применением двухвалентных солей (т.е. CaCl<sub>2</sub>) показали резкое падение реологических показаний вследствие разрушения эмульсии вне зависимости от концентрации ПАВ, что по всей видимости связано с уменьшением стабильности эмульсии в силу увеличения сил притяжения между частицами дисперсной фазы и их агломерацией. Здесь следует прояснить, что речь идет об агломерации капель нефти в эмульсии, в отличие от экспериментов, проведенных с солями одновалентных металлов, где речь шла об агломерации мицелл. Следует также отметить, что приведенные выше данные относятся к экспериментам, проведенным при температуре в 250 °С. Увеличение температуры до 620 °С хоть и наблюдаемых закономерностей не изменило, но к падению зарегистрированных значений вязкости все же привело, вне зависимости от валентности соли используемой для моделирования условий минерализации пластовых вод, что свидетельствует о снижении эффективности мицеллярного заводнения с увеличением пластовой температуры.

**Таблица 2** – Динамика изменения реологических показателей в зависимости от степени минерализации среды

	Концентрация (%)	Вязкость (мПа·с)					
		ККМ (1,5 % ПАВ)		2 % ПАВ		3 % ПАВ	
		25 °С	62 °С	25 °С	62 °С	25 °С	62 °С
NaCl	0	5	3,4	5,3	3,1	6,4	4,1
	0,5	7,2	4,3	7,8	5,1	8,1	5,3
	1,0	10,1	7,3	11,3	7,7	12,6	8,2
	3,0	4,2	3,1	4,9	3,8	5,9	3,4
	5,0	2,4	1,9	3,8	2,7	5,4	3,5
CaCl <sub>2</sub>	0,5	4,2	2,1	5,1	3,6	6,1	3,2
	1	3,1	1,7	3,5	2,2	3,8	2,1
	2	1,6	1,1	2,1	1,3	2,3	1,4
	3	1,02	~1	1,5	~1	1,7	~1

### Эксперименты по вытеснению нефти

Данная серия экспериментов была проведена в 3 этапа:

1 этап – в экспериментах в качестве модели пластовой и морской воды применялся исключительно водный раствор NaCl при различных концентрациях.

2 этап – в экспериментах в качестве модели пластовой и морской воды применялся исключительно водный раствор CaCl<sub>2</sub> при различных концентрациях.

3 этап – в экспериментах в качестве модели пластовой и морской воды применялась синтетическая морская вода, а до закачки мицеллярного раствора закачивалась оторочка смягченной воды в количестве 0,25 поровых объемов.

Результаты экспериментов проводимых на первом этапе исследований показали увеличение КИН на 16 % при концентрации NaCl в 1 %, что подтверждает выдвинутое ранее предположение об увеличении объема эмульгирующейся нефти при данной минерализации пластовой воды (табл. 3). Результаты экспериментов проводимых на втором этапе исследований показали наибольшее значения увеличения КИН на 3 % при минерализации пластовой воды в 0,5 %, дальнейшее увеличение минерализации привело к падению значений КИН (табл. 3). Таким образом, эксперименты по вытеснению подтвердили выдвинутую ранее гипотезу о негативном влиянии двухвалентных солей на эффективность мицеллярного заводнения.

Применение однокомпонентных по составу солей с целью моделирования минерализации пластовых вод проводилось для сравнительного анализа влияния одновалентных и двухвалентных солей на эффективность мицеллярного заводнения. В условиях реального пласта, безусловно, подобной гомогенности как в составе, так и концентрации пластовых вод, конечно же, нет. С целью экстраполяции полученных результатов на реальные пластовые условия был проведен 3 этап исследований с моделированием условий месторождения АЧГ. На этом этапе было проведено два эксперимента по вытеснению нефти как с оторочкой смягченной воды так и без нее (табл. 4). Следует заметить, что используемая в данном исследовании технология изготовления смягченной воды вполне может быть заменена существующими аналогами. При закачке оторочки смягченной воды значения КИН



увеличились практически до 19 %, при этом наблюдался рост дифференциального давления, свидетельствующий об увеличении вязкости образовавшейся эмульсии вследствие возрастания количества эмульсированной нефти, в силу значительного уменьшения минерализации пластовых вод.

**Таблица 3** – Динамика изменения КИН при мицеллярном заводнении в зависимости от минерализации среды

	Концентрация (%)	Вязкость (мПа · с)		
		$S_{ост}$ После первичного вытеснения	$S_{ост}$ После вторичного вытеснения мицеллярным раствором	КИН
NaCl	0	47,02	60,1	13,1
	0,5	48,3	63,4	15,1
	1,0	48,6	64,3	15,7
	3,0	46,8	57,5	10,7
	5,0	47,8	54,9	7,1
CaCl <sub>2</sub>	0,5	48,3	54,6	6,3
	1	43,1	51,2	8,1
	2	41,5	46,2	4,7
	3	39,2	43,9	4,7

**Таблица 4** – Динамика изменения КИН

Смягченная вода (поровый объем)	Вязкость (мПа·с)		
	$S_{ост}$ После первичного вытеснения	$S_{ост}$ После вторичного вытеснения мицеллярным раствором	Коэффициент извлечения нефти (КИН)
0	44,2	51,3	7.1
0,25	45,3	64.2	18.9

### Выводы

- Увеличение содержания NaCl до 1 % увеличивает стабильность полученной эмульсии, но двухвалентные соли оказывают негативный эффект на стабильность эмульсии
- Увеличение минерализации пластовых вод негативно сказывается на эффективности мицеллярного заводнения. Увеличение концентрации ПАВ позволяет нивелировать негативное влияние лишь одновалентных солей.
- При закачке оторочки смягченной воды значения КИН увеличились до 19 %.

### Литература:

1. Suleimanov B.A., Veliyev E.F. Novel polymeric nanogel as diversion agent for enhanced oil recovery // *Petroleum Science and Technology*. – 2017. – Vol. 35. – №. 4. – P. 319–326.
2. Comparative analysis of the EOR mechanisms by using low salinity and low hardness alkaline water / B.A. Suleimanov [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 162. – P. 35–43.
3. Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Dyshin O.A. Effect of nanoparticles on the compressive strength of polymer gels used for enhanced oil recovery (EOR) // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – Vol. 33. – №. 10. – P. 1133–1140.
4. Hirasaki G.J., Miller C.A., Puerto M. Recent advances in surfactant EOR // *SPE journal*. – 2011. – Vol. 16. – №. 4. – P. 889–907.
5. EOR potential of mixed alkylbenzenesulfonate surfactant at low salinity and the effect of calcium on «optimal ionic strength» / T. Tichelkamp [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – №. 4. – P. 2919–2924.
6. Experimental study on ethanolamine/surfactant flooding for enhanced oil recovery / Y. Bai [et al.] // *Energy & fuels*. – 2014. – Vol. 28. – №. 3. – P. 1829–1837.
6. Enhanced oil recovery by nonionic surfactants considering micellization, surface, and foaming properties / A. Bera [et al.] // *Petroleum Science*. – 2017. – Vol. 14. – №. 2. – P. 362–371.
7. Negin C., Ali S., Xie Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery // *Petroleum*. – 2017. – Vol. 3. – №. 2. – P. 197–211.
8. Iyota H., Krastev R. Miscibility of sodium chloride and sodium dodecyl sulfate in the adsorbed film and aggregate // *Colloid and polymer science*. – 2009. – Vol. 287. – №. 4. – P. 425–433.
9. Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Azizagha A.A. Colloidal dispersion nanogels for in-situ fluid diversion // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 193. – P. 107–411.
10. Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F. Softened water application for enhanced oil recovery // *SOCAR Proceedings*. – 2019. – Vol. 1. – P. 19–28.

**References:**

1. Suleimanov B.A., Veliyev E.F. Novel polymeric nanogel as diversion agent for enhanced oil recovery // *Petroleum Science and Technology*. – 2017. – Vol. 35. – №. 4. – P. 319–326.
2. Comparative analysis of the EOR mechanisms by using low salinity and low hardness alkaline water / B.A. Suleimanov [et al.] // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 162. – P. 35–43.
3. Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Dyshin O.A. Effect of nanoparticles on the compressive strength of polymer gels used for enhanced oil recovery (EOR) // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – Vol. 33. – №. 10. – P. 1133–1140.
4. Hirasaki G.J., Miller C.A., Puerto M. Recent advances in surfactant EOR // *SPE journal*. – 2011. – Vol. 16. – №. 4. – P. 889–907.
5. EOR potential of mixed alkylbenzenesulfonate surfactant at low salinity and the effect of calcium on «optimal ionic strength» / T. Tichelkamp [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – №. 4. – P. 2919–2924.
6. Experimental study on ethanolamine/surfactant flooding for enhanced oil recovery / Y. Bai [et al.] // *Energy & fuels*. – 2014. – Vol. 28. – №. 3. – P. 1829–1837.
6. Enhanced oil recovery by nonionic surfactants considering micellization, surface, and foaming properties / A. Bera [et al.] // *Petroleum Science*. – 2017. – Vol. 14. – №. 2. – P. 362–371.
7. Negin C., Ali S., Xie Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery // *Petroleum*. – 2017. – Vol. 3. – №. 2. – P. 197–211.
8. Iyota H., Krastev R. Miscibility of sodium chloride and sodium dodecyl sulfate in the adsorbed film and aggregate // *Colloid and polymer science*. – 2009. – Vol. 287. – №. 4. – P. 425–433.
9. Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Azizagha A.A. Colloidal dispersion nanogels for in-situ fluid diversion // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 193. – P. 107–411.
10. Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F. Softened water application for enhanced oil recovery // *SOCAR Proceedings*. – 2019. – Vol. 1. – P. 19–28.