



UDC 622.276.64

Author: SERGEEV Vitaly Vyacheslavovich, Ph.D. in Petroleum Engineering, Head for Innovations, VI-ENERGY LLC, Skolkovo Foundation; Nobel st., 7, POB 119, Skolkovo Innovation Center, Moscow, Russia, 121205, sergeev@vi-energy.ru;

Author: ZAINULLIN Ildus Ildarovich, Chief Specialist, Laboratory of the Core Flooding, Department of the Core and Reservoir Fluid Studies, BashNIPIneft LLC; Lenin st., 86/1, Ufa, Resp. Bashkortostan, Russia, 450006, zaynillinii@bashneft.ru;

Author: ZEIGMAN Yury Veniaminovich, Doctor of Engineering, Professor, Head of Oil-gas Fields Development Department, Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov st., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, jvzeigman@gmail.com;

Author: YAKUBOV Ravil Nailevich, Ph.D. in Petroleum Engineering, Associate Professor, Oil-gas Fields Development Department, Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov st., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450062, rnyakubov@gmail.com

RESEARCH FOR THE SELECTIVENESS OF EMULSION SYSTEMS WITH SiO_2 NANOPARTICLES

EXTENDED ABSTRACT:

Over the past five years, due to the macroeconomic situation, there have been significant changes in the different industries [1–2]. The main changes concern the optimization of production and the need to increase the efficiency of technological processes [2]. As for Russia, the changes caused significant impact on the oil and gas industry as a whole and led to reduced share of foreign technologies in oil companies' portfolios. That mainly led to increased demand for domestic technologies and, as a result, to significant increase in the number of research and development (R&D) projects aimed at creating innovative developments and improving existing technologies [3]. But any R&D process in heavy and production industries takes some time: on the average it takes 3–5 years to conduct laboratory, bench and pilot tests for a potential industrial launch after the results have been monitored.



At present, the developments of domestic R&D projects launched in 2014–2015 are entering the field trial stage or industrial implementation in Russia with the potential international commercialization [3].

One of such project was launched in 2015 by the authors who were a part of a group of scientists and engineers in the field of colloidal chemistry and the development of oil and gas fields. The goal of the project is to increase the efficiency of physicochemical methods to impact on the oil and gas reservoir, and the main task is to develop innovative and environmental water-blocking agents based on the use of silicon dioxide nanoparticles (SiO_2) [4–8].

The article presents the results of the experimental research that studied the selectiveness of emulsion systems modified with SiO_2 nanoparticles. The method to perform filtration experiments on cores of rocks with different saturation of a porous medium, as well as the method to prepare samples of cores, fluids and process fluids for conducting filtration experiments have been described. The basic filtration-capacitive parameters of the studied objects were determined, the effect of various emulsion systems modified with SiO_2 nanoparticles on the permeability of rock cores was revealed. According to the research results it was found that the saturation of rocks is the most important factor for the water-blocking properties of the new emulsion systems modified with SiO_2 nanoparticles.

Key words: nanoparticles, silicon dioxide, emulsion system, reservoir stimulation, oil production, selective treatment.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Research for the selectiveness of emulsion systems with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Sergeev@vi-energy.ru" rel="cc:morePermissions">Sergeev@vi-energy.ru</a>.
```



Today in the world one of the main R&D trends in the development of oil and gas fields is the application sphere of nanoscale particles of various minerals. That improves the efficiency of technologies for enhanced oil recovery, intensification of oil production, well killing operation and well construction processes [9–21].

In order to study the impact selectivity of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles (ESN) on the rocks of oil and gas reservoirs, filtration experiments were carried out on cores with different saturations. In the laboratory the first set of cores was artificially saturated with a model of reservoir water which residual oil saturation which was at least 20%, and the second set of cores was saturated with predominantly reservoir oil which residual water saturation was at least 20%. All experiments were carried out at reservoir thermobaric conditions of the Tournaisian stage of the Abdylovskoe oil and gas field.

Preparation of core material, formation fluids and emulsion systems with nanoparticles

The experiments simulated the initial reservoir conditions that are typical for the studied object. Samples of core material collected from the studied interval of the Abdylovskoe oil and gas field were used as objects of impact.

Surface oil samples taken from the well of the Abdylovskoe oil and gas field were used as formation fluids (Table 1).

Table 1

The main physical parameters of surface samples of oil from the Abdylovskoe oil and gas field

Name of the field	Temperature, °C	Viscosity, mPa·s	Specific Gravity, g/cm ³
Abdylovskoe	27	10,3	865

Oil samples were placed in a metal container made of stainless steel and heated to a temperature that was 20% higher than the reservoir temperature. At this temperature the oil was kept for 3 hours with occasional



stirring. Then it was cooled to reservoir temperature and filtered through a porous medium. Oil was considered to be suitable for testing if filtration did not fade when passing through a cylindrical core sample. Next, the density and viscosity of the obtained sample of oil were determined at reservoir temperature.

For studies performed on water-saturated samples and for residual water saturation modeling aqueous solution of CaCl_2 was used as oilfield water model (Table 2).

The main physical parameters of well-killing fluid of the Abdylovskoe oil and gas field

Name of the field	Viscosity, mPa·s	Specific Gravity, g/cm ³
Abdylovskoe	1,4	1,125

Preparation of core material for filtration studies was carried out according to OST 39-195-86 «Oil. Method for determining the coefficient of oil displacement by water in the laboratory».

Two samples of ESN-1 and ESN-2 with a volume water content of 81.5 and 71% respectively were selected as the objects of research (Table 3).

Table 3
Short characteristics of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles

Name of ESN	Colloidal SiO_2 nanoparticles, vol. %	Model of the well killing fluid, vol. %
ESN-1	0,5	81,5
ESN-2	1,0	71

Read more about the physical properties of the ESN [8].

Methods of filtration experiments to study the selectiveness of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles

Filtration experiments were performed on core samples with different saturation of a porous medium: for ESN-1 on oil-saturated sample, for ESN-2 on water-saturated sample.



The studies were conducted under reservoir thermobaric conditions of the studied object. The rate of liquids was selected as much as possible taking into account the technical capabilities of the equipment and measuring instruments.

At the first stage, the well-killing fluid was filtered in the forward direction of at least 3 pore volumes until the pressure gradient was stabilized, and the phase permeability was determined. At the next stage pumping of the ESN was performed in the opposite direction, and then was 4 hours exposure.

At the next stage well-killing fluid was pumped in the forward direction, at least 3 pore volumes, until the pressure gradient was stabilized and the phase permeability was determined.

As a result of the experiments, the following parameters were determined:

- 1) Phase permeability before and after filtration of ESN;
- 2) Dynamics in pressure gradient;
- 3) Residual resistance factor.

The phase permeability was calculated by the following formulas:

$$K_{hi} = (Q_{hi} * \mu_h * l) / (\Delta P_i * F), \quad (1)$$

$$K_{bi} = (Q_{bi} * \mu_b * l) / (\Delta P_i * F), \quad (2)$$

Where K_{hi} , K_{bi} – phase permeability for kerosene and water, mkm^2 ;

Q_{hi} , Q_{bi} – rate of kerosene and water, cm^3/s ;

μ_{ki} , μ_{bi} – viscosity of kerosene and water, mPa*s ;

ΔP_i – pressure gradient, 10^5 Pa ;

F – sample cross-sectional area, cm^2 ;

l – sample length, cm.

The dynamics in the pressure gradient is the dependence of the pressure gradient on the volume of the injected fluid (vol. porous).

The residual resistance factor is a parameter characterizing the multiplicity of changes in the permeability of the core sample after filtration in comparison with the initial one.



The residual resistance factor (R_{ost} – dimensionless quantity) is calculated by the following formula:

$$R_{ost} = K_{np_1} / K_{np_2}, \quad (3)$$

where K_{np_1} – permeability before ESN injection, mD;
 K_{np_2} – permeability after ESN injection, mD.

Results of filtration experiments that studied the selectiveness of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles

In the first experiment an emulsion system ESN-1 was pumped into a water-saturated sample of core from the Tournaisian stage of the Abdylovskoe oil and gas field. The main characteristics of the core are presented in table 4.

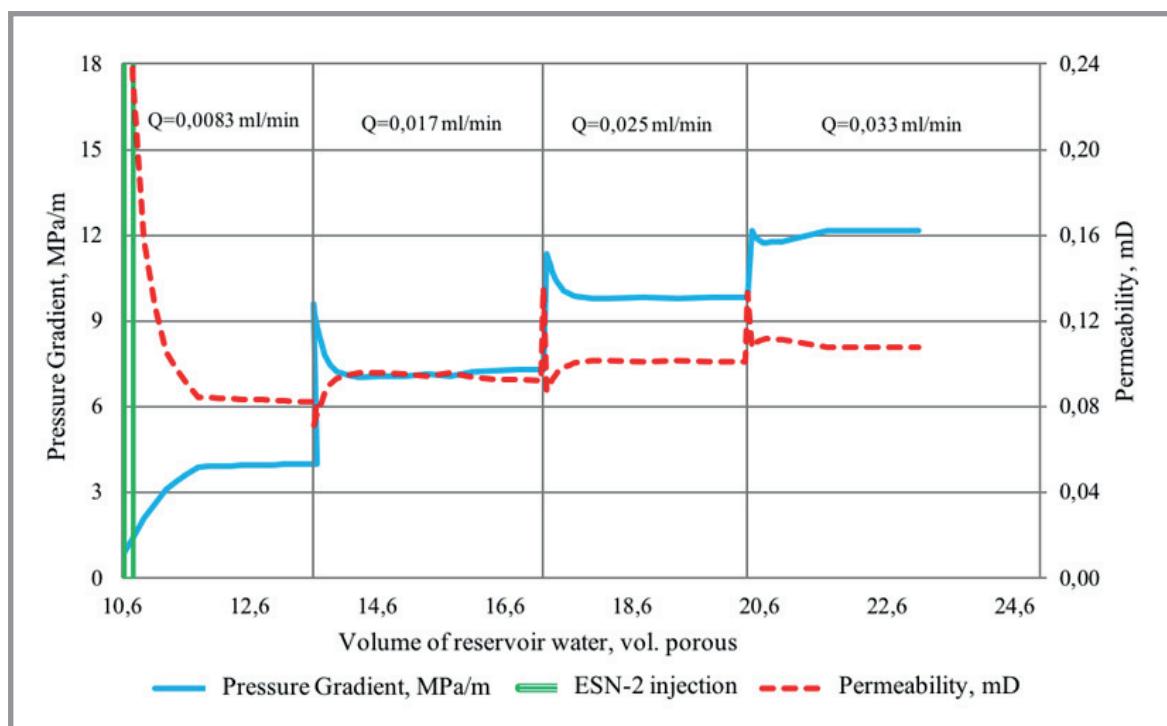
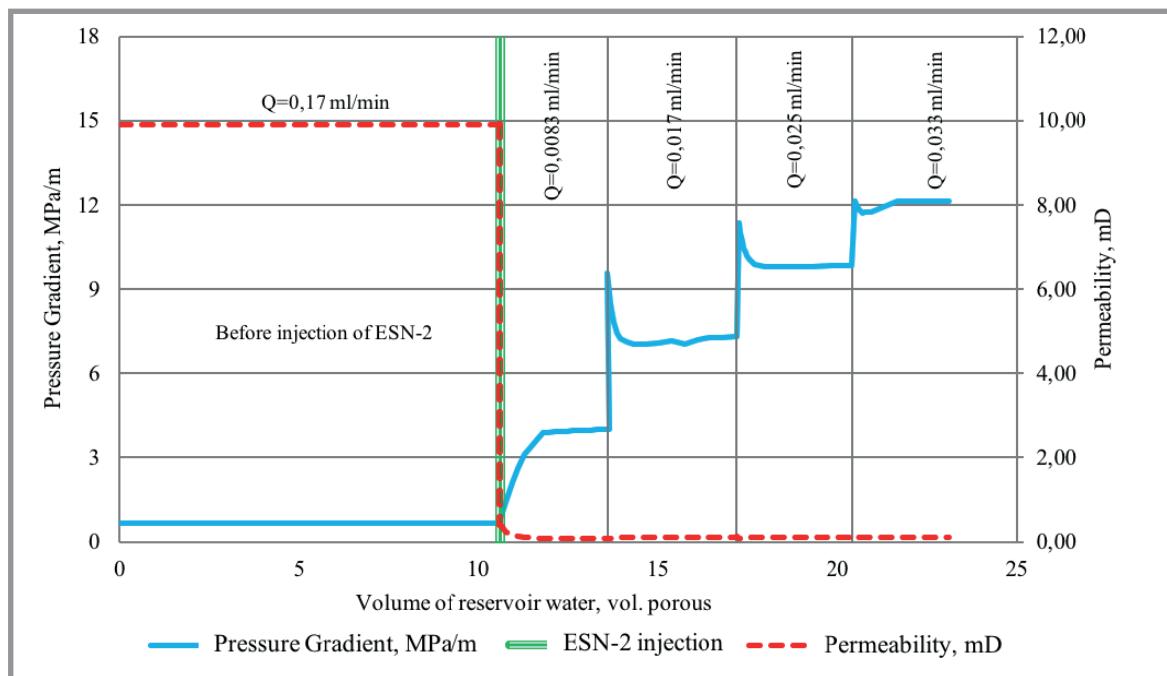
Table 4
Main characteristics of the core (Abdylovskoe oil and gas field)

Name of the field	Porosity by air, %	Permeability by air, mD	Length, cm	Diameter, cm
Abdylovskoe	12,2	12,0	4	2,7

The experiment was carried out at 27°C. Reservoir pressure was 13,8 MPa. The viscosity and density of formation water were 1,38 mPa·s and 1,125 g/cm³ respectively.

The results of measurements of the filtration parameters of the core sample after injection of the ESN-2 emulsion system are presented in Table 5. The dynamics in pressure gradient and permeability during injection of formation water before and after pumping of the emulsion system ESN-2 is shown in Fig. 1 and 2. The dependence of the residual resistance factor on the pressure gradient is shown in Fig. 3.





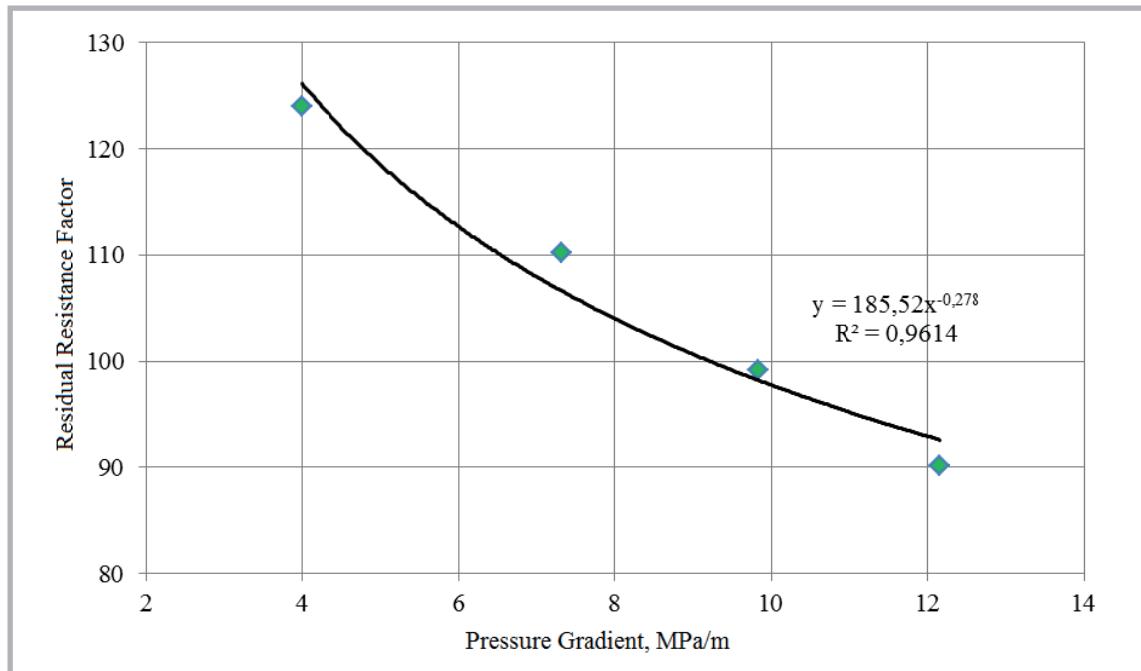


Fig. 3. Dependence of the residual resistance factor of the emulsion system ESN-2 on the pressure gradient

Table 5
The results of measurements of filtration parameters after injection of the emulsion system ESN-2

Number of measurement	Injection rate, ml/min	Pressure gradient, MPa/m	Permeability, mD	Residual resistance factor
1	0,008	4,00	0,08	124,0
2	0,017	7,31	0,09	110,2
3	0,025	7,84	0,10	99,2
4	0,033	12,15	0,11	90,2

From the analysis of the results of the experiment, it follows that the studied type of the emulsion system ESN-2 has a significant impact on the filtration characteristics of the rock core. The decrease in water permeability of the core after the injection of the ESN-2 emulsion system reaches 124 times. With a further threefold increase in the pressure gradient, no significant increase in permeability was observed.



In the second experiment, an emulsion system ESN-1 was pumped into the oil-saturated sample of core from the Tournaisian stage of the Abdylovskoe oil and gas field. The dependence of the residual resistance factor on the pressure gradient is shown in Fig. 6.

Table 6

**The results of measurements of filtration parameters
after the injection of the emulsion system ESN-1**

Name of the field	Porosity by air, %	Permeability by air, mD	Length, cm	Diameter, cm
Abdylovskoe	10,9	8,0	3	2,7

The experiment was carried out at 27°C. Reservoir pressure was 8 MPa. The oil viscosity was 10,36 mPa·s.

The results of measurements of the filtration parameters of the core sample after injection of the ESN-1 emulsion system are presented in Table 7. The dynamics in pressure gradient and permeability during injection of formation water before and after pumping of the emulsion system ESN-2 is shown in Fig. 4 and 5. The dependence of the residual resistance factor on the pressure gradient is shown in Fig. 6.

Table 7

**The results of measurements of filtration parameters
after the injection of the emulsion system ESN-1**

Number of measurement	Injection rate, ml/min	Pressure gradient, MPa/m	Permeability, mD	Residual resistance factor
1	0,004	10,03	0,12	9,8
2	0,008	13,20	0,18	6,6
3	0,017	16,90	0,29	4,1

From the analysis of the results it follows that the saturation of the porous medium is crucial for the rheology of ESN and has a significant impact on the ability of emulsion systems with nanoparticles such as ESN to



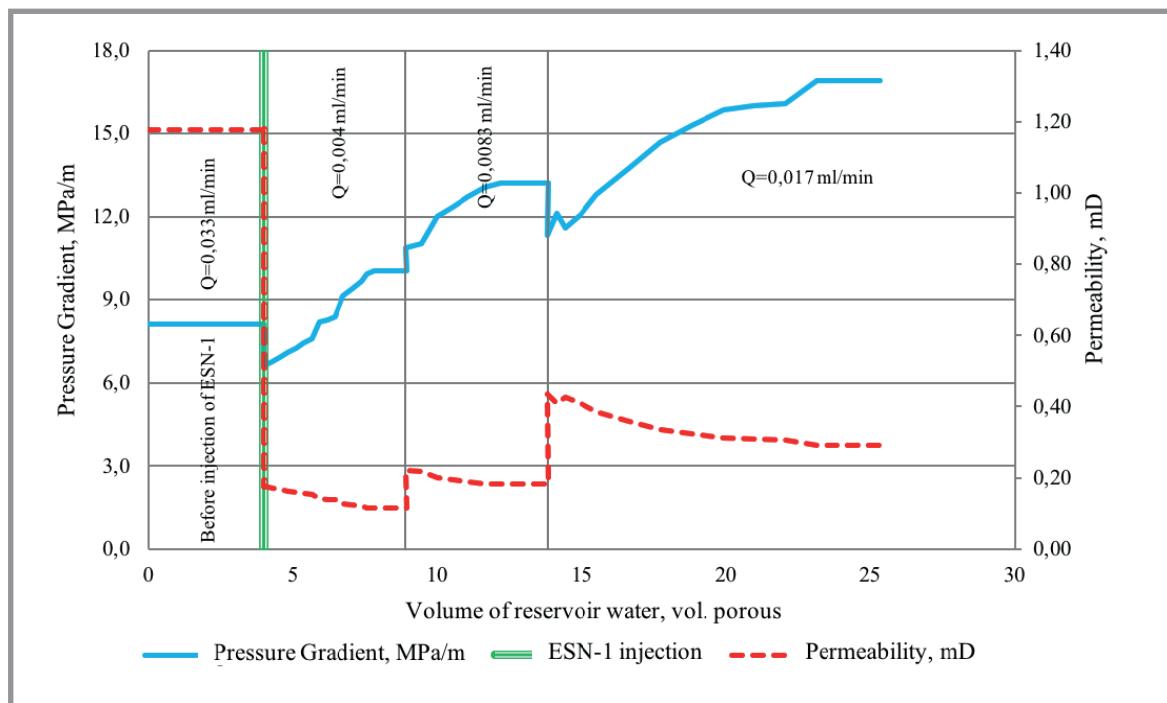


Fig. 4. Dynamics in pressure gradient and permeability of the core before and after injection of the emulsion system ESN-1

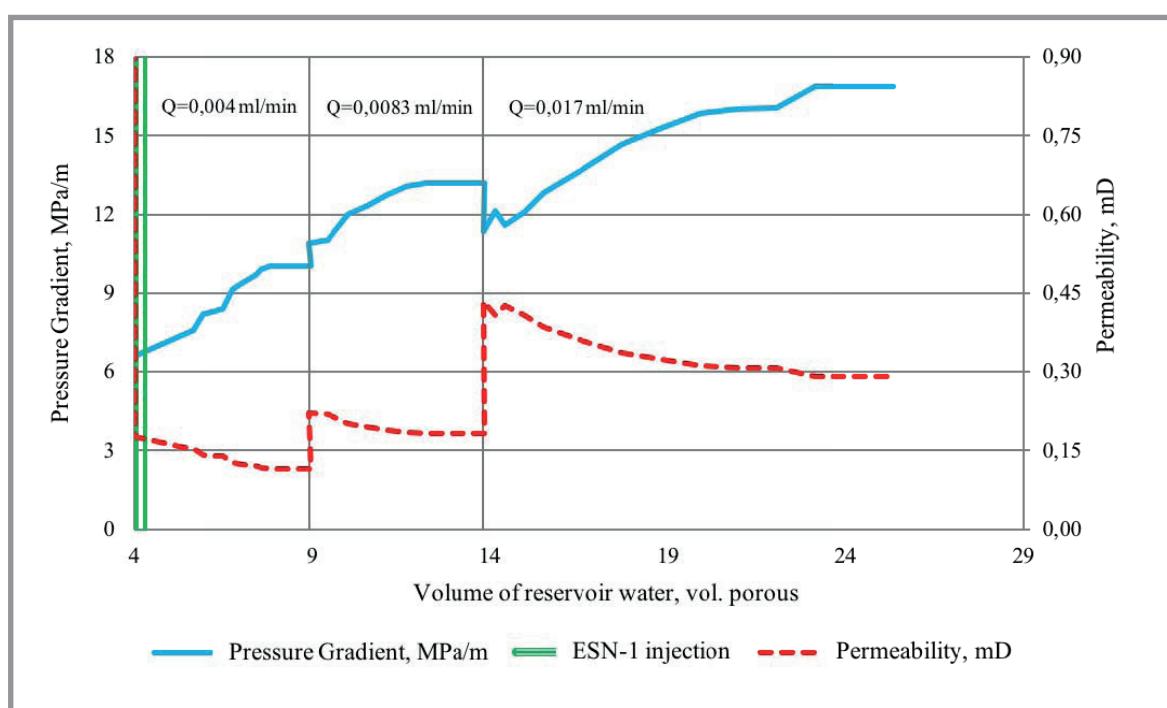


Fig. 5. Dynamics in pressure gradient and permeability of the core after injection of the emulsion system ESN-1



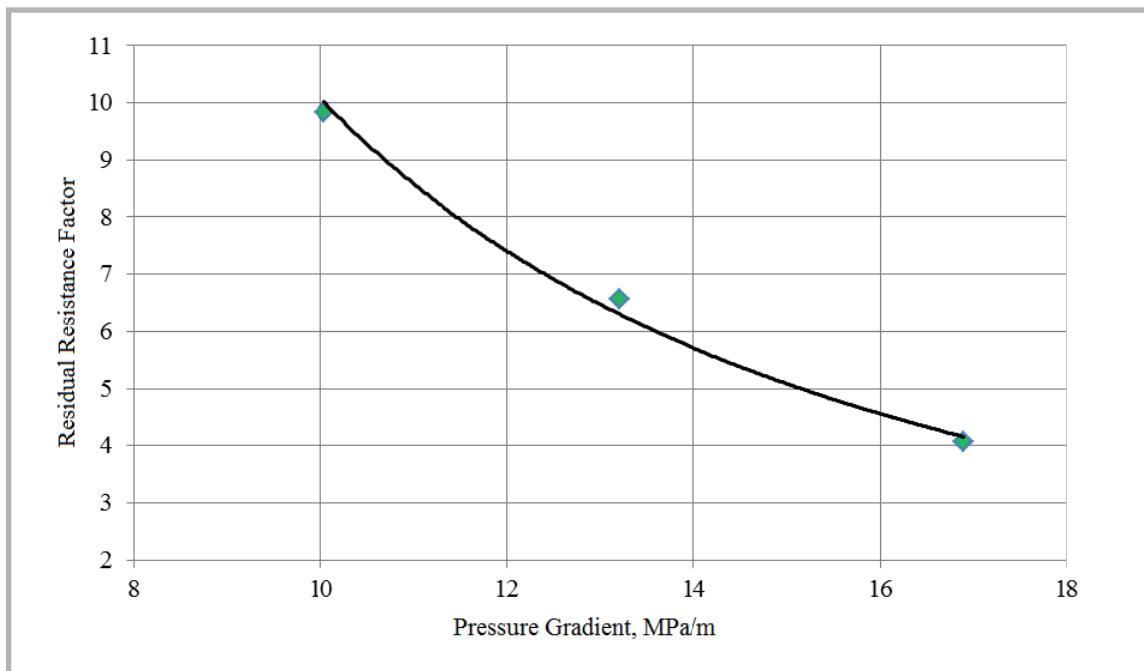


Fig. 6. Dependence of the residual resistance factor of the emulsion system ESN-1 on the pressure gradient

limit the filtration of fluids in rocks. The decrease in the core permeability of oil after the injection of the ESN emulsion system at the peak reaches only 9 times, and a further increase in the pressure gradient from 10 to 16 MPa/m leads to a significant increase in permeability from 0,1 to 0,3 mD.

Conclusion

The results of experimental studies have shown that emulsion systems modified with colloidal silicon dioxide nanoparticles have a high ability to limit the filtration of water in fractured porous media. At the same time, injection of emulsion systems into cores of rocks with predominant oil saturation does not lead to a significant decrease in permeability and with an increase in pressure drop in the system leads to the restoration of permeability to oil.

The high water-limiting ability of new emulsion systems with nanoparticles reduces the permeability of predominantly water-saturated rocks by 124 times and leads to the attenuation of the process of filtering water in fractured-porous media.



The absence of a relatively high blocking effect when emulsion systems with nanoparticles are pumped into oil-saturated rock cores and restoring the permeability of rocks to oil with increasing pressure gradient indicates the selectivity of the new emulsion systems.

The research results confirm the high potential use of the new emulsion systems modified with colloidal silicon dioxide nanoparticles as selective water-blocking agent to increase the efficiency of oil and gas field development processes.

References:

1. Medium-Term Oil Market Report 2015. International Energy Agency (IEA).
2. Oil Market Report 2017. International Energy Agency (IEA).
3. Oilfield Services Market Conditions and Trends 2016. Deloitte, April 2017.
4. *Zeigman Y.V., Mukhametshin V.Sh., Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S.* Experimental study of viscosity properties of emulsion system with SiO₂ nanoparticles. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 16–38. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.
5. *Zeigman Yu.V., Belenkova N.G., Sergeev V.V.* Experimental research of stability of emulsion systems with SiO₂ nanoparticles. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 36–52. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52. (In Russian).
6. *Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S.* (2016, November 12). Improved Oil Recovery Technology Based on Emulsion with SiO₂ Nanoparticles and Gelled Acid. International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/IPTC-18947-MS.
7. *Sergeev V., Imangaliyev B., Ayupov R.* Intensification of Oil Production Based on Invert-Emulsion with SiO₂ Nanoparticles and Gelled Acid. Society of Petroleum Engineers, October 2016. doi:10.2118/182039-MS.
8. *Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh.* Physical properties of emulsion systems with SiO₂ nanoparticles. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2017, Vol. 9, No 6. pp. 37–64. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.
9. *Jacobs, T.* Industry and Academia Continue Working on Big Ideas for Nanotechnology. Society of Petroleum Engineers, January 2017. doi:10.2118/0117-0034-JPT.
10. *Braccalenti E., Del Gaudio L., Belloni A., Albonico P., Radaelli E., Bartosek M.* May 2017. Enhancing Oil Recovery With Nanoemulsion Flooding. Offshore Mediterranean Conference.
11. *Luo D., Wang F., Zhu J., Cao F., Liu Y., Li X., et al.* Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: high performance at low concentration. *Proceedings of the National Academy of Sciences,* 2016, 201608135.
12. *San J., Wang S., Yu, J., Li N., Lee R.* Nanoparticle-Stabilized Carbon Dioxide Foam Used In Enhanced Oil Recovery: Effect of Different Ions and Temperatures. Society of Petroleum Engineers, February 2017. doi:10.2118/179628-PA.



13. *Zeigman Y.V., Sergeev V.V., Ayupov R.R.* Classification of physicochemical methods for reservoir stimulation by a mechanism of impact on formation system. Geology, geophysics and development of oil and gas fields. 2017 № 1. p. 50–53.
14. *Sergeev V.V., Zeigman Yu.V., Kinzyabaev F.S.* Water-blocking Solution Based on Emulsion with SiO₂ Nanoparticles Content for Reservoir Stimulation Technologies. EAGE, IOR 2017 – 19th European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700291.
15. *Kim I., Worthen A.J., Lotfollahi M., Johnston K.P., DiCarlo D. A., Huh C.* Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Improved Mobility Control for Adverse-mobility Waterflooding. Society of Petroleum Engineers, April 2016. doi:10.2118/179644-MS.
16. *Sivira D.J., Kim H., James L.A., Johansen T.E., Zhang Y.* The Effectiveness of Silicon Dioxide SiO₂ Nanoparticle as an Enhanced Oil Recovery Agent in Ben Nevis Formation, Hebron Field, Offshore Eastern Canada. Presented at Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2016. SPE-183546-MS.
17. *Hurnaus T., Plank J.* Crosslinking of guar and HPG based fracturing fluids using ZrO₂ nanoparticles, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2015.
18. *Patel A., Nihalani D., Mankad D., Patel D. et. al.* Evaluating Feasibility of Hydrophilic Silica Nanoparticles for In-Situ Emulsion Formation in Presence of Co-Surfactant: An Experimental Study. Society of Petroleum Engineers, June 2017. doi:10.2118/188141-MS.
19. *Ponmani S., Nagarajan R., Sangwai J.S.* Effect of Nanofluids of CuO and ZnO in Polyethylene Glycol and Polyvinylpyrrolidone on the Thermal, Electrical, and Filtration-Loss Properties of Water-Based Drilling Fluids. Society of Petroleum Engineers, April 2016. doi:10.2118/178919-PA.
20. *Carpenter C.* Optimal Nanosilica Concentration in Synthetic-Based Mud for HP/HT Wells. Society of Petroleum Engineers, November 2016. doi:10.2118/1116-0052-JPT.
21. *Boul P.J., Reddy B.R., Hillfiger M., O'Connell T.P., Thaemlitz C.* Functionalized Nanosilicas as Shale Inhibitors in Water-Based Drilling Fluids. Offshore Technology Conference, May 2016. doi:10.4043/26902-MS.

DEAR COLLEAGUES!**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Research for the selectiveness of emulsion systems with SiO₂ nanoparticles. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44.

Contact information
Ph.D. Vitaly Sergeev
E-mail: Sergeev@vi-energy.ru




УДК 622.276.64

Автор: СЕРГЕЕВ Виталий Вячеславович, канд. техн. наук, директор по инновациям ООО «ВИ-ЭНЕРДЖИ», Фонд «Сколково»; ул. Нобеля, д. 7, а/я 119, территория ИЦ «Сколково», г. Москва, Россия, 121205, sergeev@vi-energy.ru;

Автор: ЗАЙНУЛЛИН Ильдус Ильдарович, главный специалист, лаборатория фильтрационных исследований, Управление исследований керна и пластовых флюидов ООО «БашНИПИнефть»; ул. Ленина, 86/1, Уфа, Респ. Башкортостан, Россия, 450006, zaynullinii@bashneft.ru;

Автор: ЗЕЙГМАН Юрий Вениаминович, д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Разработка и эксплуатация нефтяных и газонефтяных месторождений» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, jvzeigman@gmail.com;

Автор: ЯКУБОВ Равиль Наилевич, канд. техн. наук, доцент, каф. «Разработка и эксплуатация нефтяных и газонефтяных месторождений» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450062, rnyakubov@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ С НАНОЧАСТИЦАМИ SiO_2

Аннотация к статье (авторское резюме, реферат):

На протяжении последних пяти лет в связи с макроэкономической ситуацией произошли значительные перемены в промышленности различных отраслей [1, 2]. Основные перемены связаны с оптимизацией производства и необходимостью увеличения эффективности технологических процессов [2]. Применительно к России перемены оказали значительное влияние на нефтегазовую отрасль в целом и привели к снижению доли зарубежных технологий в портфелях нефтяных компаний, что привело к увеличению спроса на отечественные технологии и связанному с этим резкому росту количества научноисследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР), направленных



на создание инновационных разработок и совершенствование существующих технологий [3]. Но любой процесс НИОКР в тяжелых и добывающих отраслях промышленности требует времени – в среднем 3–5 лет на проведение лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний (ОПИ) разработок для их возможного промышленного запуска после мониторинга результатов ОПИ.

В настоящее время разработки отечественных проектов НИОКР, запущенных в 2014–2015 годах, выходят на стадию ОПИ или промышленного внедрения в России с потенциалом к международной коммерциализации [3].

Один из таких проектов был запущен в 2015 году авторами данной статьи в составе команды ученых и инженеров в области колloidной химии и разработки нефтегазовых месторождений. Целью проекта является повышение эффективности технологий физико-химического воздействия на нефтегазоносный пласт, а основной задачей – подбор инновационных и экологичных водоограничивающих агентов на основе применения наночастиц двуокиси кремния (SiO_2) [4–8].

В статье представлены результаты экспериментального исследования селективности действия эмульсионных систем, модифицированных наночастицами SiO_2 . Раскрыта методика проведения фильтрационных экспериментов на естественных кернах горных пород с различной насыщенностью пористой среды, а также методика подготовки образцов кернов, флюидов и технологических жидкостей к проведению фильтрационных экспериментов. Определены базовые фильтрационно-емкостные параметры изучаемых объектов, выявлено влияние различных эмульсионных систем, модифицированных наночастицами SiO_2 , на проницаемость кернов горных пород. По результатам исследований установлено, что водонасыщенность горных пород является определяющим фактором для выбора новых эмульсионных систем, модифицированных наночастицами SiO_2 .

Ключевые слова: наночастицы, коллоидная двуокись кремния, эмульсионная система, интенсификация добычи нефти, селективная обработка.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44

Машиночитаемая информация о СС-лицензии в метаданных статьи (HTML-код):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Research for the selectiveness of emulsion systems with SiO2 nanoparticles</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Sergeev@vi-energy.ru" rel="cc:morePermissions">Sergeev@vi-energy.ru</a>.
```



На сегодняшний день в мире одним из основных трендов НИОКР в сфере разработки нефтяных и газовых месторождений является область применения наноразмерных частиц различных минералов для повышения эффективности технологий интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов, а также процессов строительства и глушения скважин [9–21].

С целью оценки селективности воздействия эмульсионных систем с наночастицами SiO_2 (ЭСН) на горные породы нефтегазоносных пластов были проведены фильтрационные эксперименты на кернах с различной водонасыщенностью. Первый комплект кернов в лабораторных условиях искусственно насыщался моделью пластовой воды с остаточной нефтенасыщенностью не менее 20%, а второй комплект кернов насыщался преимущественно пластовой нефтью с остаточной водонасыщенностью не менее 20%. Все эксперименты проводились при термобарических условиях пластов турнейского яруса Абдуловского нефтегазового месторождения.

Подготовка кернового материала, пластовых флюидов и эмульсионных систем с наночастицами

При проведении экспериментов моделировались начальные пластовые условия, характерные для изучаемого объекта. В качестве объектов воздействия использовались образцы кернового материала, отобранные из исследуемого интервала Абдуловского нефтегазового месторождения.

В качестве пластовых флюидов использовались поверхностные пробы нефти, отобранные из скважин Абдуловского месторождения (табл. 1).

Пробы нефти помещали в металлический контейнер из нержавеющей стали и нагревали до температуры, превышающей на 20°C пластовую. При этой температуре нефть выдерживали в течение 3 часов при периодическом перемешивании. Далее ее охлаждали до пластовой температуры и фильтровали через пористую среду. Нефть считалась пригодной для испытаний, если при прохождении через цилиндрический образец керна фильтрация не затухала. Далее определяли плотность и вязкость полученной пробы нефти при пластовой температуре.



Таблица 1

**Основные физические параметры поверхностных проб нефти
Абдуловского месторождения**

Месторождение	Температура, °C	Вязкость, мПа·с	Плотность, кг/м ³
Абдуловское	27	10,3	865

Для исследований на водонасыщенных образцах и моделирования остаточной водонасыщенности в качестве модели пластовой воды применяли водный раствор хлорида кальция CaCl_2 (табл. 2).

Таблица 2

**Основные физические параметры пластовых вод
Абдуловского месторождения**

Месторождение	Вязкость, мПа·с	Плотность, кг/м ³
Абдуловское	1,4	1125

Подготовку кернового материала к фильтрационным исследованиям проводили согласно ОСТ 39-195-86 «Нефть. Метод определения коэффициента вытеснения нефти водой в лабораторных условиях».

В качестве объектов исследований были выбраны два образца эмульсионных систем ЭСН-1 и ЭСН-2 с объемным водосодержанием 81,5 и 71% соответственно (табл. 3).

Таблица 3

**Краткая характеристика эмульсионных систем
с наночастицами коллоидной двуокиси кремния**

Тип ЭСН	Содержание коллоидных наночастиц двуокиси кремния, % об.	Содержание модели пластовой воды, % об.
ЭСН-1	0,5	81,5
ЭСН-2	1,0	71



Подробная информация о физических свойствах исследованных ЭСН представлена в работе [8].

Методика проведения фильтрационных экспериментов по изучению селективности действия эмульсионных систем с наночастицами

Фильтрационные эксперименты проводились на образцах кернов с различной насыщенностью и проницаемостью пористой среды: для ЭСН-1 на нефтенасыщенном образце, а для ЭСН-2 на водонасыщенном.

Исследования проводились при пластовых термобарических условиях изучаемого объекта. Объемные расходы жидкостей выбирались максимально возможными с учетом механических свойств кернов, технических возможностей оборудования и средств измерений.

На первом этапе осуществлялась фильтрация флюида, преимущественно насыщающего керн, в прямом направлении не менее 3 поровых объемов до стабилизации градиента давления. Для условий установившейся фильтрации определялась фазовая проницаемость. Далее осуществлялась закачка ЭСН в обратном направлении и выдержка керна в течение 4 ч.

На следующем этапе через керн прокачивался флюид, преимущественно насыщающий керн, в прямом направлении, не менее 3 поровых объемов, до стабилизации градиента давления и рассчитывалась фазовая проницаемость образца породы по соответствующему флюиду.

В результате экспериментов были определены следующие параметры:

- 1) фазовая проницаемость до и после фильтрации ЭСН;
- 2) динамика изменения градиента давления;
- 3) фактор остаточного сопротивления.

Фазовые проницаемости рассчитывались по формулам:

$$K_{hi} = (Q_{hi} * \mu_h * l) / (\Delta P_i * F), \quad (1)$$

$$K_{bi} = (Q_{bi} * \mu_b * l) / (\Delta P_i * F), \quad (2)$$

где K_{hi} , K_{bi} – фазовые проницаемости для нефти и воды, мкм^2 ;
 Q_{hi} , Q_{bi} – расходы нефти и воды в условиях эксперимента, $\text{см}^3/\text{с}$;
 μ_{hi} , μ_{bi} – вязкость нефти и воды в условиях эксперимента, $\text{мПа} \cdot \text{с}$;



ΔP_i – перепад давления, 105 Па;
 F – площадь поперечного сечения образца, см²;
 l – длина образца, см.

Динамика градиента давления представляет собой зависимость градиента давления от объема закаченной жидкости. Фактор остаточного сопротивления – параметр, характеризующий кратность изменения проницаемости образца керна после обработки в сравнении с первоначальной.

Фактор остаточного сопротивления ($R_{ост}$ – безразмерная величина) рассчитывается по формуле:

$$R_{ост} = K_{пр_1} / K_{пр_2}, \quad (3)$$

где $K_{пр_1}$ – проницаемость керна до закачки реагента, мкм²;
 $K_{пр_2}$ – проницаемость керна после закачки реагента, мкм².

Результаты фильтрационных экспериментов по исследованию селективности действия эмульсионных систем с наночастицами

В первом эксперименте в водонасыщенный образец кернового материала турнейского яруса Абдуловского месторождения производилась закачка эмульсионной системы ЭСН-2. Основные характеристики керна представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Основные характеристики образца керна
Абдуловского месторождения**

Месторождение	Открытая пористость, %	Проницаемость по воздуху, 10^{-3} мкм ²	Длина, см	Диаметр, см
Абдуловское	12,2	12,0	4	2,7



Эксперимент проводился при температуре 27°C. Пластовое давление 13,8 МПа. Вязкость и плотность пластовой воды составляли соответственно 1,38 мПа·с и 1125 кг/м³.

Результаты определения фильтрационных параметров образца керна после закачки эмульсионной системы ЭСН-2 представлены в табл. 5. Динамика градиента давления и проницаемости при закачке пластовой воды до и после воздействия эмульсионной системой ЭСН-2 приведена на рис. 1 и 2. Зависимость фактора остаточного сопротивления от градиента давления показана на рис. 3.

Таблица 5

**Результаты измерений фильтрационных параметров
после закачки эмульсионной системы ЭСН-2**

Номер	Скорость закачки, мл/мин	Градиент давления, МПа/м	Фазовая проницаемость по воде, 10 ⁻³ мкм ²	Фактор остаточного сопротивления
1	0,008	4,00	0,08	124,0
2	0,017	7,31	0,09	110,2
3	0,025	7,84	0,10	99,2
4	0,033	12,15	0,11	90,2

Из анализа результатов эксперимента следует, что исследуемый тип эмульсионной системы ЭСН-2 оказывает значительное влияние на фильтрационные параметры керна горных пород. Снижение проницаемости водонасыщенного керна по воде после закачки эмульсионной системы ЭСН-2 достигало 124 раз. При дальнейшем трехкратном увеличении градиента давления значительного увеличения проницаемости зафиксировано не было.

Во втором эксперименте в нефтенасыщенный образец керна Абдуловского месторождения производилась закачка эмульсионной системы ЭСН-1. Основные характеристики керна представлены в табл. 6.



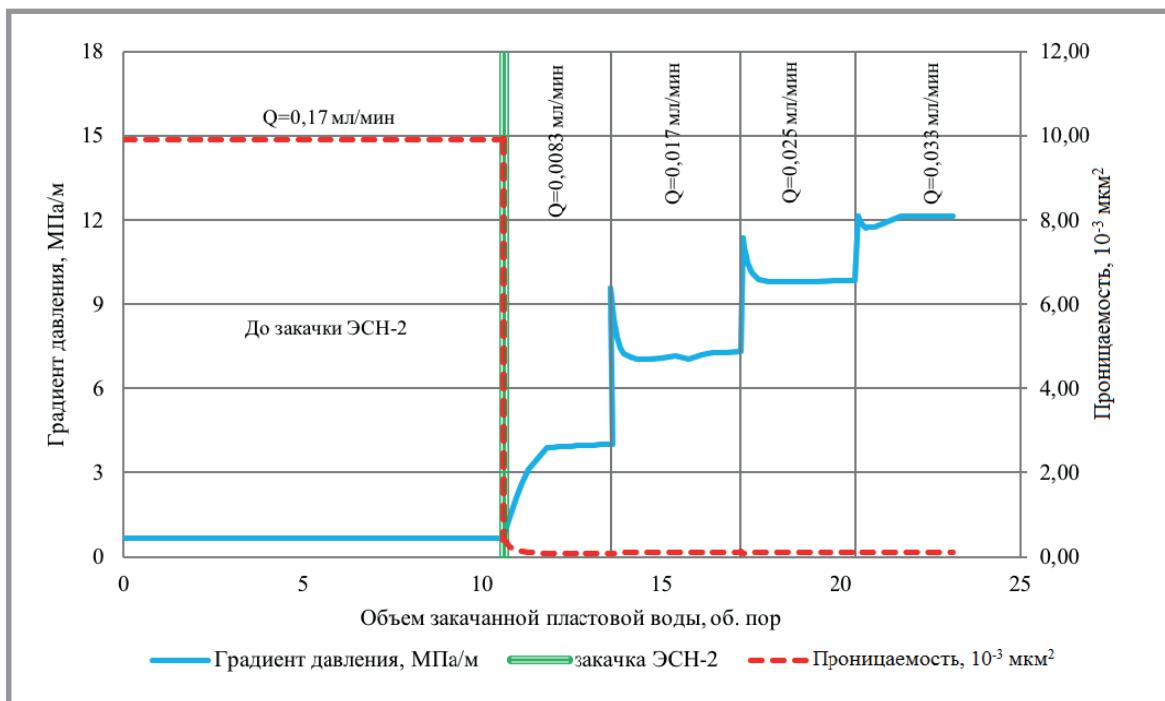


Рис. 1. Динамика градиента давления и проницаемости керна до и после воздействия эмульсионной системы ЭСН-2

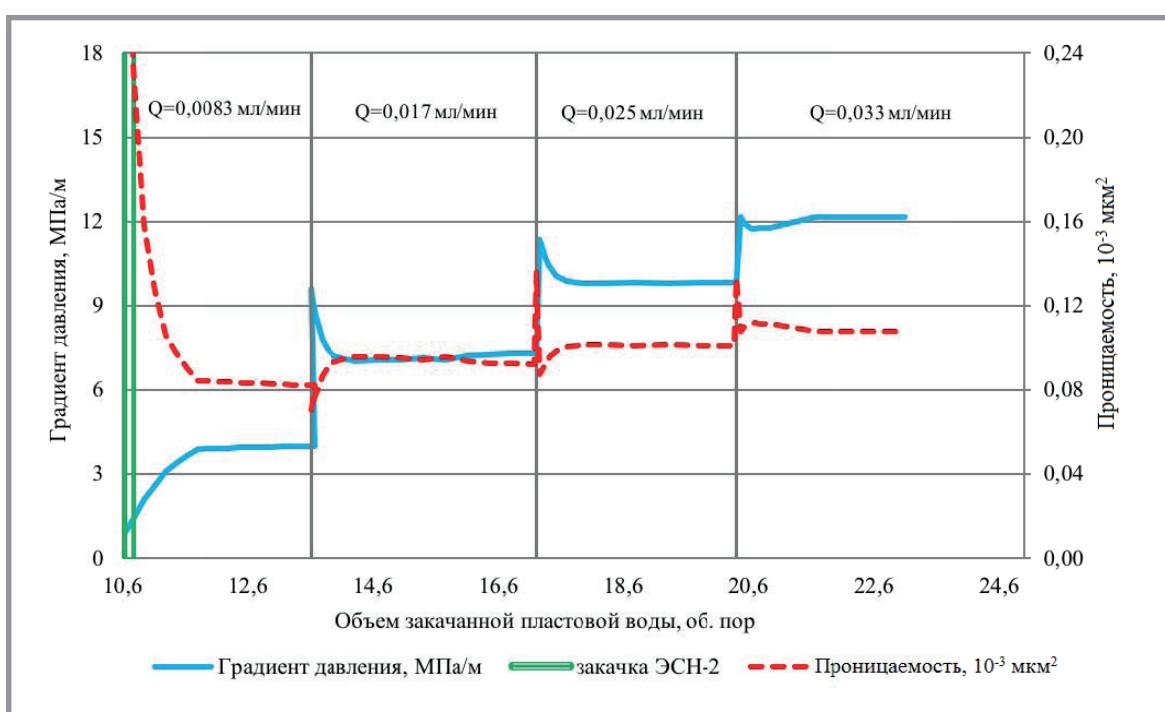


Рис. 2. Динамика градиента давления и проницаемости керна после воздействия эмульсионной системы ЭСН-2



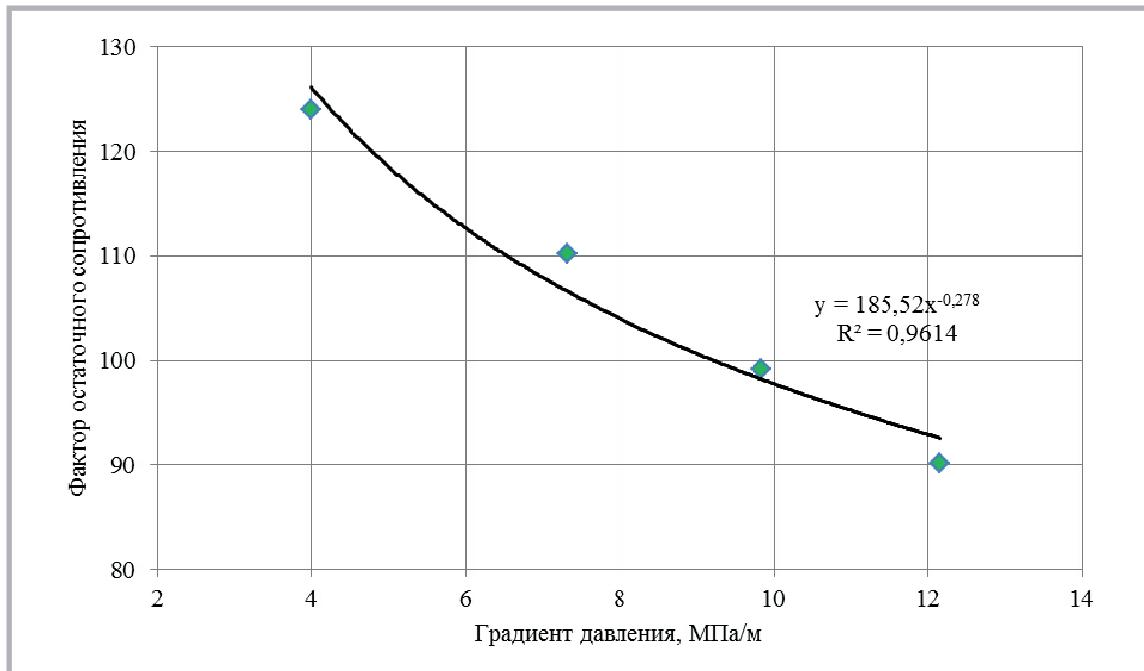


Рис. 3. Зависимость фактора остаточного сопротивления эмульсионной системы ЭСН-2 от градиента давления

Таблица 6
Основные характеристики образца керна
Абдуловского месторождения

Месторождение	Открытая пористость, %	Проницаемость по воздуху, 10^{-3} мкм ²	Длина, см	Диаметр, см
Абдуловское	10,1	8,0	3	2,7

Эксперимент проводился при температуре 27°C. Пластовое давление 8 МПа. Вязкость нефти 10,36 мПа·с.

Результаты измерений фильтрационных параметров образца керна после закачки эмульсионной системы ЭСН-1 представлены в табл. 7. Динамика градиента давления и проницаемости при закачке пластовой воды до и после воздействия эмульсионной системой ЭСН-1 приведена на рис. 4 и 5. Зависимость фактора остаточного сопротивления от градиента давления показана на рис. 6.



Таблица 7

**Результаты измерений фильтрационных параметров
после закачки эмульсионной системы ЭСН-2**

Номер	Скорость закачки, мл/мин	Градиент давления, МПа/м	Фазовая проницаемость по нефти, 10^{-3} мкм ²	Фактор остаточного сопротивления
1	0,004	10,03	0,12	9,8
2	0,008	13,20	0,18	6,6
3	0,017	16,90	0,29	4,1

Из анализа результатов эксперимента следует, что насыщенность пористой среды имеет определяющее значение для эффективности проявления изолирующих свойств ЭСН, то есть оказывает существенное воздействие на способность эмульсионных систем с наночастицами ограничивать фильтрацию воды в горных породах. Снижение проница-

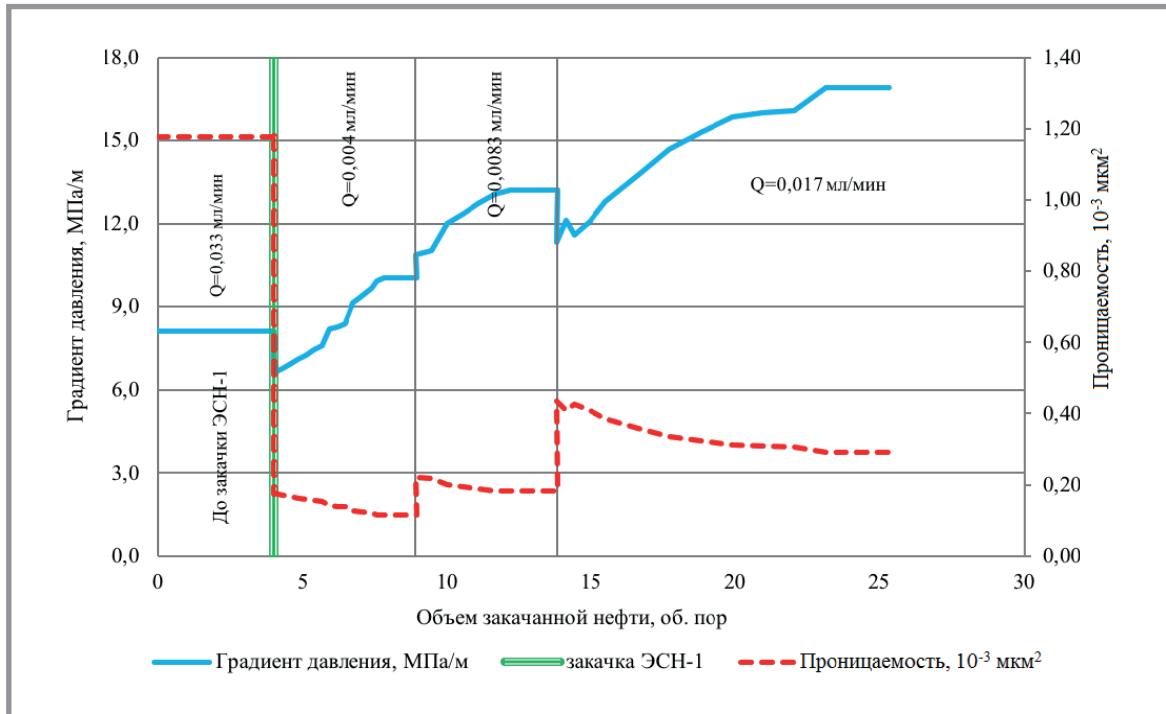


Рис. 4. Динамика градиента давления и проницаемости керна до и после воздействия эмульсионной системы ЭСН-1



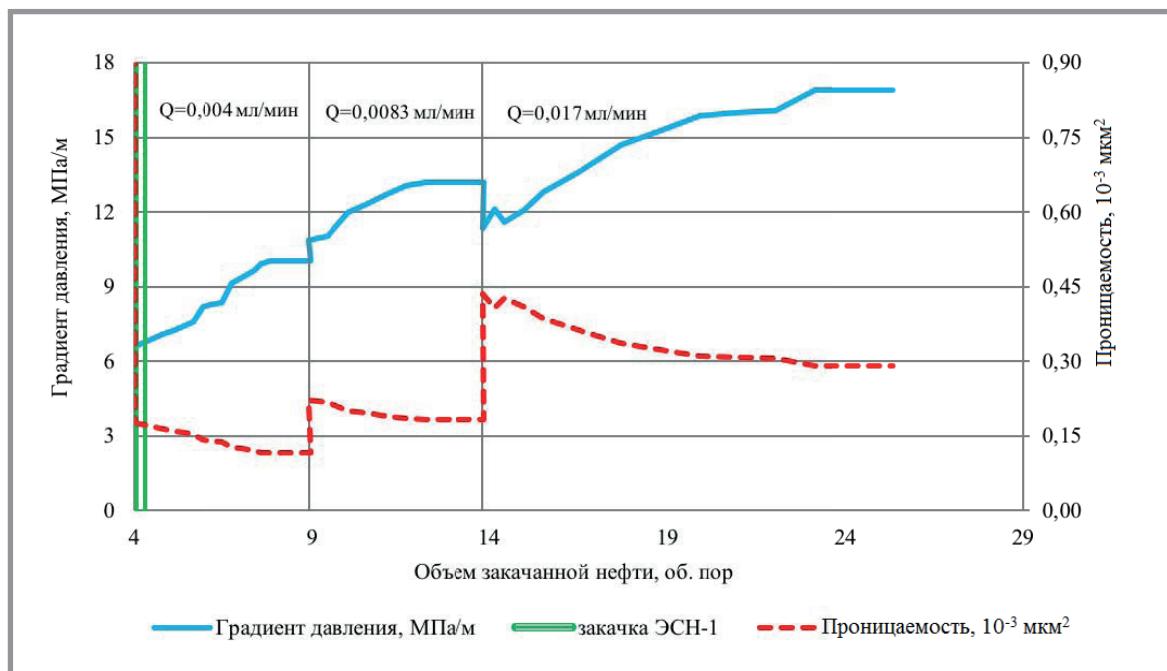


Рис. 5. Динамика градиента давления и проницаемости керна после воздействия эмульсионной системы ЭСН-1

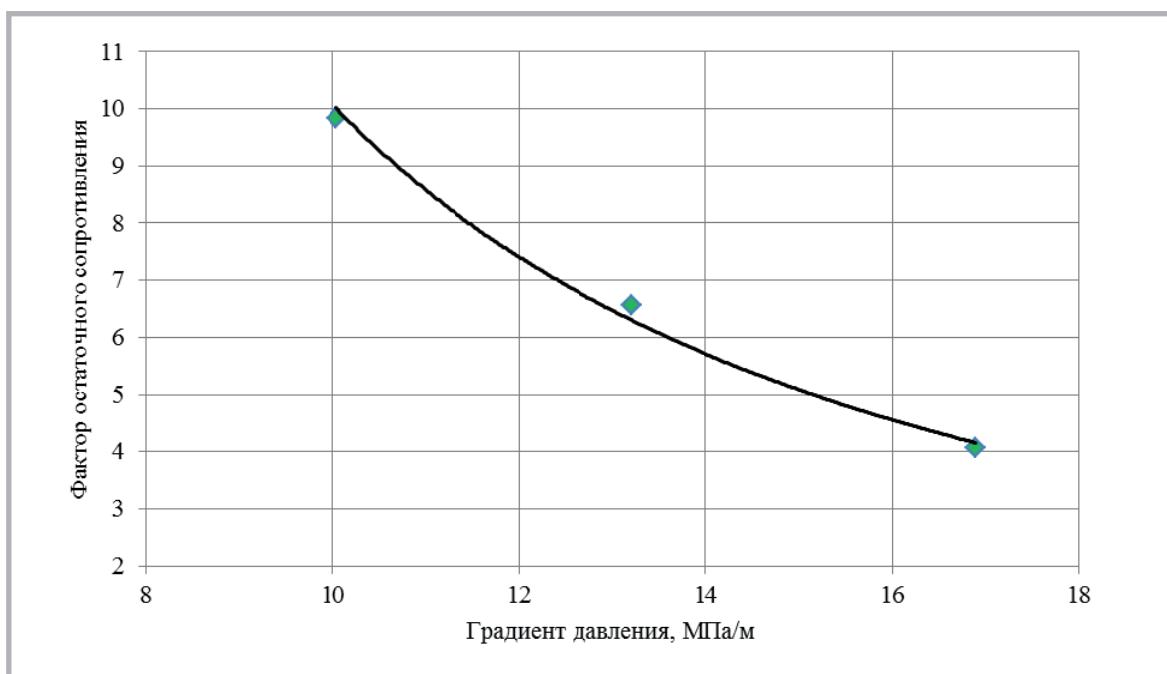


Рис. 6. Зависимость фактора остаточного сопротивления эмульсионной системы ЭСН-1 от градиента давления



емости керна по нефти после закачки эмульсионной системы ЭСН при градиенте давления 10 МПа/м не превышает 9,8 раз. Дальнейшее увеличение градиента давления до 16 МПа/м привело к увеличению проницаемости с $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $0,3 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Выходы

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали, что эмульсионные системы, модифицированные наночастицами коллоидной двуокиси кремния, обладают высокой способностью к ограничению фильтрации воды в пористых средах. При этом закачка эмульсионных систем в образцы горных пород с преимущественной нефтенасыщенностью не приводит к снижению проницаемости, а с ростом перепада давления в системе способствует восстановлению начальной проницаемости образца по нефти.

Высокая водоограничивающая способность новых эмульсионных систем с наночастицами обеспечивает снижение проницаемости преимущественно водонасыщенных горных пород на 2 порядка и более и приводит к затуханию процесса фильтрации воды в трещиноватых пористых средах.

Отсутствие сравнительно высокого блокирующего эффекта при закачке эмульсионных систем с наночастицами в нефтенасыщенные керны горных пород и восстановление проницаемости по нефти при увеличении градиента давления свидетельствует о селективности проявления блокирующих свойств исследованных эмульсионных систем.

Результаты исследований подтверждают высокий потенциал к применению новых эмульсионных систем, модифицированных наночастицами коллоидной двуокиси кремния, в качестве селективного водоограничивающего агента для повышения эффективности регулирования процессов эксплуатации скважин и разработки нефтегазовых месторождений.



Библиографический список:

1. Medium-Term Oil Market Report 2015. International Energy Agency (IEA).
2. Oil Market Report 2017. International Energy Agency (IEA).
3. Oilfield Services Market Conditions and Trends 2016. Deloitte, April 2017.
4. Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш., Сергеев В.В., Кинзыбаев Ф.С. Экспериментальное исследование вязкостных свойств эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO₂ // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 2. – С. 16–38. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.
5. Зейгман Ю.В., Беленкова Н.Г., Сергеев В.В. Экспериментальное исследование стабильности эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO₂ // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 5. – С. 36–52. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52.
6. Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S. (2016, November 12). Improved Oil Recovery Technology Based on Emulsion with SiO₂ Nanoparticles and Gelled Acid. International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/IPTC-18947-MS.
7. Sergeev V., Imangaliyev B., Ayupov R. Intensification of Oil Production Based on Invert-Emulsion with SiO₂ Nanoparticles and Gelled Acid. Society of Petroleum Engineers, October 2016. doi:10.2118/182039-MS.
8. Сергеев В.В., Беленкова Н.Г., Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш. Физические свойства эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO₂ // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 6. – С. 37–64. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.
9. Jacobs, T. Industry and Academia Continue Working on Big Ideas for Nanotechnology. Society of Petroleum Engineers, January 2017. doi:10.2118/0117-0034-JPT.
10. Braccalenti E., Del Gaudio L., Belloni A., Albonico P., Radaelli E., Bartosek M. May 2017. Enhancing Oil Recovery With Nanoemulsion Flooding. Offshore Mediterranean Conference.
11. Luo D., Wang F., Zhu J., Cao F., Liu Y., Li X., et al. Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: high performance at low concentration. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 201608135.
12. San J., Wang S., Yu, J., Li N., Lee R. Nanoparticle-Stabilized Carbon Dioxide Foam Used In Enhanced Oil Recovery: Effect of Different Ions and Temperatures. Society of Petroleum Engineers, February 2017. doi:10.2118/179628-PA.
13. Зейгман Ю.В., Сергеев В.В., Аюпов Р.Р. Классификация физико-химических методов интенсификации добычи нефти по механизму воздействия на пластовую систему // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2017. – № 1. – С. 50–53.
14. Sergeev V.V., Zeigman Yu.V., Kinzyabaev F.S. Water-blocking Solution Based on Emulsion with SiO₂ Nanoparticles Content for Reservoir Stimulation Technologies. EAGE, IOR 2017 – 19th European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700291.
15. Kim I., Worthen A.J., Lotfollahi M., Johnston K.P., DiCarlo D. A., Huh C. Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Improved Mobility Control for Adverse-mobility Waterflooding. Society of Petroleum Engineers, April 2016. doi:10.2118/179644-MS.



16. *Sivira D.J., Kim H., James L.A., Johansen T.E., Zhang Y.* The Effectiveness of Silicon Dioxide SiO₂ Nanoparticle as an Enhanced Oil Recovery Agent in Ben Nevis Formation, Hebron Field, Offshore Eastern Canada. Presented at Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2016. SPE-183546-MS.
17. *Hurnaus T., Plank J.* Crosslinking of guar and HPG based fracturing fluids using ZrO₂ nanoparticles, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2015.
18. *Patel A., Nihalani D., Mankad D., Patel D. et. al.* Evaluating Feasibility of Hydrophilic Silica Nanoparticles for In-Situ Emulsion Formation in Presence of Co-Surfactant: An Experimental Study. Society of Petroleum Engineers, June 2017. doi:10.2118/188141-MS.
19. *Ponmani S., Nagarajan R., Sangwai J.S.* Effect of Nanofluids of CuO and ZnO in Polyethylene Glycol and Polyvinylpyrrolidone on the Thermal, Electrical, and Filtration-Loss Properties of Water-Based Drilling Fluids. Society of Petroleum Engineers, April 2016. doi:10.2118/178919-PA.
20. *Carpenter C.* Optimal Nanosilica Concentration in Synthetic-Based Mud for HP/HT Wells. Society of Petroleum Engineers, November 2016. doi:10.2118/1116-0052-JPT.
21. *Boul P.J., Reddy B.R., Hillfiger M., O'Connell T.P., Thaemlitz C.* Functionalized Nanosilicas as Shale Inhibitors in Water-Based Drilling Fluids. Offshore Technology Conference, May 2016. doi:10.4043/26902-MS.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ****ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Сергеев В.В., Зайнуллин И.И., Зейгман Ю.В., Якубов Р.Н. Исследование селективности действия эмульсионных систем с наночастицами SiO₂ // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 6. – С. 18–44. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44.

DEAR COLLEAGUES!**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Research for the selectiveness of emulsion systems with SiO₂ nanoparticles. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44.

Контактная информация:	к.т.н. Виталий Вячеславович Сергеев E-mail: Sergeev@vi-energy.ru
-----------------------------------	--

