

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Сулейманов Б.А., Велиев Э.Ф., Алиев А.А.

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR

AZ1122, Азербайджан, Баку, ул. Г.Зардаби, 88А: Baghir.Suleymanov@socar.az

IMPACT OF NANOPARTICLE STRUCTURE ON THE EFFECTIVENESS OF PICKERING EMULSIONS FOR EOR APPLICATIONS

Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Aliyev A.A.

Oil gas scientific research project Institute, SOCAR

H.Zardabi str. 88A, Baku, Azerbaijan, AZ 1122: Baghir.Suleymanov@socar.az

Keywords: Pickering emulsion, mesoporous nanoparticles, enhanced oil recovery, mature oilfields

Summary. Today, the amount of residual oil in the world averages more than 70% of the original geological reserves. With increasing number of mature oil fields, exploitation of these reserves becomes an important task. In this context, Enhanced oil recovery (EOR) techniques, represented by a wide range of modern technologies, are becoming more and more important year by year. The majority of implementations are occupied by physical and chemical EOR methods based on the injection of chemical compounds into formations. One of the most promising and effective technologies of mentioned methods is "oil-in-water" inverse emulsions. However, this technology has serious limitations for implementation in high temperature reservoirs. This issue requires development of new emulsion types which overcome these drawbacks. One of the promising technologies in this regard is so-called Pickering emulsions application. In this research Pickering emulsions composition stabilized by SiO₂ nanoparticles had been obtained. The impact of nanoparticles structure was evaluated within the frame of emulsion stabilization. To this end, experiments were performed to determine the zeta potential, particle size distribution of the dispersed phase, rheological properties at different temperature conditions. Sand pack displacement experiments showed a high potential of oil recovery increase while practical implementation of the proposed compositions.

© 2021 Earth Science Division, Azerbaijan National Academy of Sciences. All rights reserved.

Введение

На сегодняшний день количество остаточной нефти в мире по разным подсчетам составляет в среднем более 70% от первоначальных геологических запасов (Green and Willhite, 1998; Mansour et al., 2017; Muggeridge et al., 2006). На фоне увеличивающегося фонда месторождений, находящихся на поздней стадии разработки введение в эксплуатацию данных запасов является достаточно актуальной задачей (Sheng, 2017; Xu et al., 2020; Shafiai, Gohari, 2020). В этой связи методы увеличения нефтеотдачи (МУН), представленные достаточно широким спектром современных технологий, из года в год приобретают все большее значение (Suleimanov et al., 2017; Сулейманов и др., 2019b; Сулейманов и др., 2014; Велиев, 2020; Suleimanov et al., 2019a). Доминирующее большинство по количеству внедрений

занимают физико-химические МУН, основанные на закачке в пласт различных химических соединений. Одной из наиболее перспективных и эффективных технологий данной группы является применение обратных эмульсий типа "масло в воде". Однако, несмотря на ее эффективность, она имеет серьезные ограничения по внедрению в условиях высоких пластовых температур. Причиной является то, что с увеличением температуры растёт коалесценция дисперсной фазы, что в свою очередь приводит к ухудшению фильтрационных характеристик, вязкоупругих свойств на границе раздела фаз и падению значений коэффициента извлечения нефти (КИН) (Fortuny et al., 2007).

Вышеописанная проблематика требует разработки новых типов эмульсионных систем, лишенных изложенных недостатков. Перспек-

тивным в этом отношении является применение с этой целью так называемых эмульсий Пикеринга, то есть эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, которые, адсорбируясь на границе раздела фаз, предотвращают коалесценцию дисперсной фазы, играя роль электростатического или стерического барьера (Duffus et al., 2016). Применение в качестве твердых частиц наноразмерных соединений, обладающих частичной смачиваемостью в каждой из фаз (т.е. нефти и воде), существенно изменяет течение ряда поверхностных явлений (Pickering, 1907; Binks, 2002).

Несмотря на хорошую изученность эмульсий Пикеринга, применение их для повышения нефтеотдачи пластов практически не рассматривалось. Физико-химические свойства, в значительной степени влияющие на эффективность применения эмульсий в МУН, такие как процесс эмульгирования, подбор концентрации твердых частиц, распределение размеров частиц дисперсной фазы, термическая стабильность, реологические показатели, в пластовых условиях не были достаточно детально изучены.

В рамках представленного исследования были получены эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами SiO₂, и рассмотрено влияние структуры используемых наночастиц на стабильность полученных эмульсий. С этой целью были проведены эксперименты по определению дзета потенциала, распределению размеров частиц дисперсной фазы, изучены реологические свойства при различных температурных условиях. Эксперименты по вытеснению нефти, проведенные на насыпных моделях пласта, показали высокий потенциал увеличения коэффициента

извлечения нефти (КИН) при практическом внедрении предложенных составов.

Экспериментальная часть

Поверхностно активное вещество (ПАВ). В качестве поверхностно-активного вещества был использован анионоактивный ПАВ додецилбензолсульфонат натрия со значением гидрофильно-липофильного баланса (HLB), равным 9.5.

Полимер. В качестве полимера был использован частично гидролизированный полиакриламид со степенью гидролиза в 15%. Выбор степени гидролиза был обусловлен тем фактом, что с увеличением степени гидролиза полиакриламида происходит падение вязкости водного раствора в присутствии двухвалентных ионов. Данный эффект трудно контролируется в условиях высокой минерализации пластовых вод и негативно сказывается на процессе вытеснения нефти. Применение водорастворимого полимера дополнительно увеличило стабильность эмульсий в силу формирования устойчивой трехмерной полимерной структуры путем необратимого связывания полимерных цепей с наночастицами.

Нефть. Для экспериментов по вытеснению нефти была использована нефть с месторождения Азери-Чираг-Гюнешли, основные свойства которой приведены в табл. 1, 2.

Деионизированная вода. Для приготовления всех водных растворов использовалась деионизированная вода.

Наночастицы SiO₂ с мезопористой структурой. Средний размер частиц – 100 нм, площадь удельной поверхности – 742 м²/г, коэффициент вариации – 14.6 %. Данный продукт был приобретен у компании NanoComposix, США.

Таблица 1

Основные месторождения Азери-Чираг-Гюнешли

Вязкость API	Вязкость нефти в пластовых условиях, (сП)	Вязкость нефти при температуре 20 ⁰ С, (сП)	Тип коллектора	Давление насыщения, (МПа)
32	0.96	4	песчаник	23.3
Мощность пласта, (м)	Средняя проницаемость, (мД)	Средняя пористость	Температура, ⁰ С	Текущее давление пласта, (МПа)
66.5	195	27%	62	16

Таблица 2

Свойства нефти и пластовой воды

Наименование	Нефть	Пластовая вода
Вязкость в скважинных условиях (сП)	0.96	0.48
Вязкость при 20 ⁰ С, (сП)	4	1.001
Плотность, (кг/м ³)	705	1075

Наночастицы SiO₂ с цельной структурой. Средний размер частиц – 100 нм, площадь удельной поверхности – 25-35 м²/г, коэффициент вариации – 16.2 %. Данный продукт был приобретен у компании Nano Composix, США.

Синтез эмульсий Пикеринга. Процесс приготовления эмульсии Пикеринга состоял из трех этапов:

- **1 Этап.** Водный раствор полимера смешивали с ПАВ в течение 30 мин при температуре в 25⁰С. Концентрация ПАВ выбиралась согласно значению критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Применяемые в исследовании концентрации ПАВ превышали ККМ на 15% с целью нивелировать потери ПАВ при адсорбции.
- **2 Этап.** Полученный на первом этапе раствор смешивался с 15 мл синтетического минерального масла (плотность 0.75 г/мл) для получения 100 мл эмульсии.
- **3 Этап.** На данном этапе добавляли наночастицы SiO₂ при постоянном перемешивании в течение 30 мин и температуре 25⁰С.

Измерение поверхностного натяжения и критической концентрации мицеллообразования. Значения поверхностного натяжения и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) определялись на тензиометре компании Kruss модель DSA30 методом висячей капли. ККМ определяли как минимальное значение концентрации ПАВ, превышение которой не приводит к изменениям значения поверхностного натяжения.

Определение размера капель дисперсной фазы в эмульсиях и измерение дзета-потенциала. Размер капель синтезированной эмульсии Пикеринга и дзета потенциал определяли методом динамического рассеяния света (DLS) с использованием прибора Zetasizer (Nano-S90, Nanoseries Malvern Panalytical). Длина волны лазера и угол рассеяния составляли 235 нм и 90⁰ соответственно.

Реологические измерения. Вязкость и вязкоупругие свойства эмульсий измеряли с помо-

щью реометра Physica MCR 301 компании Anton Paar GmbH, Австрия. Определение реологических показателей проводилось при скоростях сдвига от 1 до 1000 с⁻¹.

Вытеснение нефти на насыпных моделях пласта. Данная серия экспериментов проводилась согласно методике, описанной в работе (Suleimanov et al., 2020). Схематическое изображение насыпной модели показано на рис. 1. Пористость насыпной модели составила 24.3%, а абсолютная проницаемость – 950 мД. Эмульсия закачивалась оторочкой в 0.5 поровых объемов.

Результаты и обсуждение

Измерения поверхностного натяжения и определение критической концентрации мицеллообразования. Критическая концентрация мицеллообразования была отмечена при 0.035 масс.% содержании ПАВ в растворе (рис. 2). С увеличением температуры проведения измерений наблюдалось падение значений поверхностного натяжения исследуемых образцов в силу уменьшения когезионных сил с ростом тепловой активности.

Добавка наночастиц также привела к снижению значений поверхностного натяжения полученных эмульсий на 15-35% в зависимости от их структуры (табл.3). Частицы с мезопористой структурой в сравнении с цельной имеют большую площадь удельной поверхности и меньшую плотность, что, по всей видимости, и приводит к их повышенной концентрации на границе раздела фаз. В свою очередь это создает более ярко выраженный «эффект кувшинки», описанный в работе (Suleimanov et al., 2011). Адсорбированные на границе раздела флюид-воздух наночастицы снижают поверхностную энергию эмульсии Пикеринга, уменьшая тем самым межфазную область. Безусловно, полученные результаты имеют синергический характер в силу наличия ПАВ в эмульсионной системе.

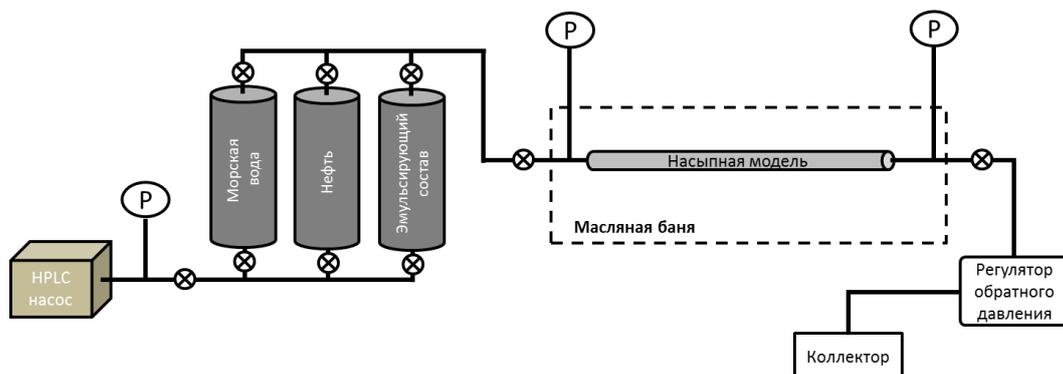


Рис. 1. Схематическое изображение насыпной модели

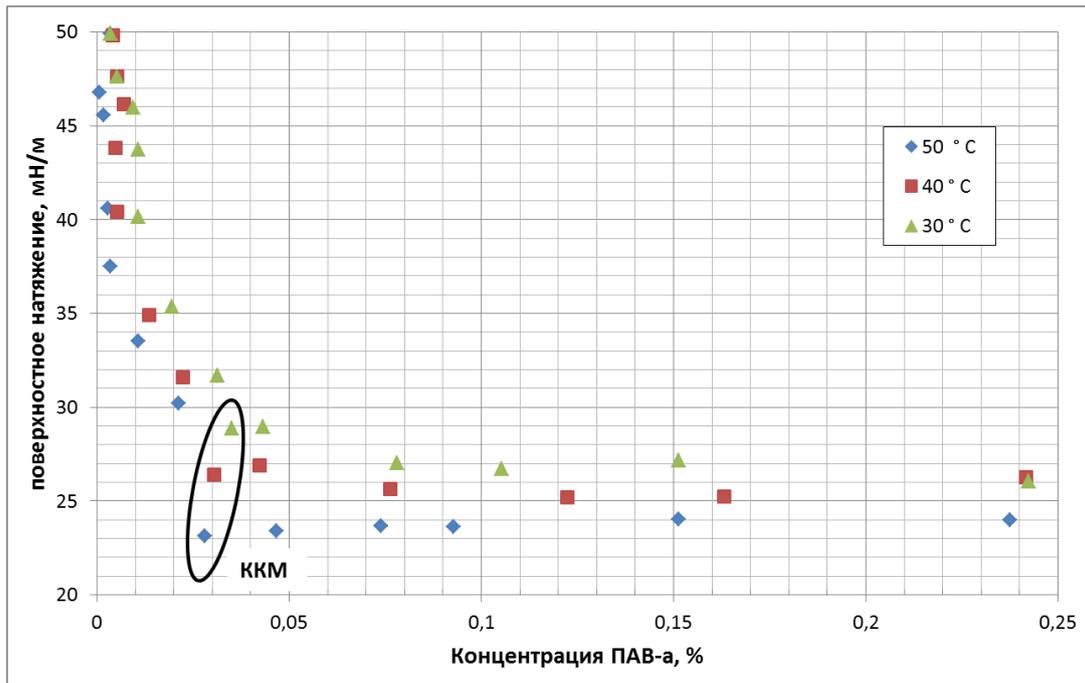


Рис. 2. Зависимость значений поверхностного натяжения от концентрации ПАВ

Таблица 3

Динамика изменения поверхностного натяжения эмульсий в зависимости от структуры стабилизирующих наночастиц

Название	Полимер, млн ⁻¹	ПАВ, млн ⁻¹	Наночастицы, млн ⁻¹	Поверхностное натяжение
ЦН	1500	400	0	35.06+0,31
ЦН-1	1500	400	1000	34.00+0,26
ЦН-2	1500	400	1500	29.71+0,22
ЦН-3	1500	400	2000	29.64+0,28
МН-1	1500	400	1000	25.8+0,56
МН-2	1500	400	1500	22.79+0,18
МН-3	1500	400	2000	22.7+0,42

*ЦН – эмульсии, стабилизированные наночастицами с цельной структурой, МН – эмульсии, стабилизированные наночастицами с мезопористой структурой

При этом в ходе экспериментов была установлена и критическая концентрация наночастиц, превышение которой к уменьшению поверхностного натяжения не приводило.

Определение размера капель дисперсионной фазы в эмульсиях. Стабильность эмульсии обратно пропорциональна размеру капель дисперсионной фазы, то есть с уменьшением данного показателя увеличивается стабильность эмульсии. Средний размер капель дисперсионной фазы определялся методом динамического рассеивания света. Результаты измерений представлены на рис. 3. Образец ЦН, не содержащий добавок наночастиц, показал наибольший средний

диаметр капель (4.4 мкм). Наименьшим размером дисперсионной фазы обладал образец, содержащий наночастицы с мезопористой структурой 2.3 мкм, что объясняется снижением когезионной силы между каплями эмульсии из-за накопления наночастиц на поверхности капель. Механический барьер, образованный частицами, предотвращает коагуляцию капель и повышает стабильность эмульсии. Результаты данной серии экспериментов хорошо согласуются с полученными ранее данными. Так, средний размер капель дисперсионной фазы остается практически неизменным при превышении критической концентрации содержания наночастиц.

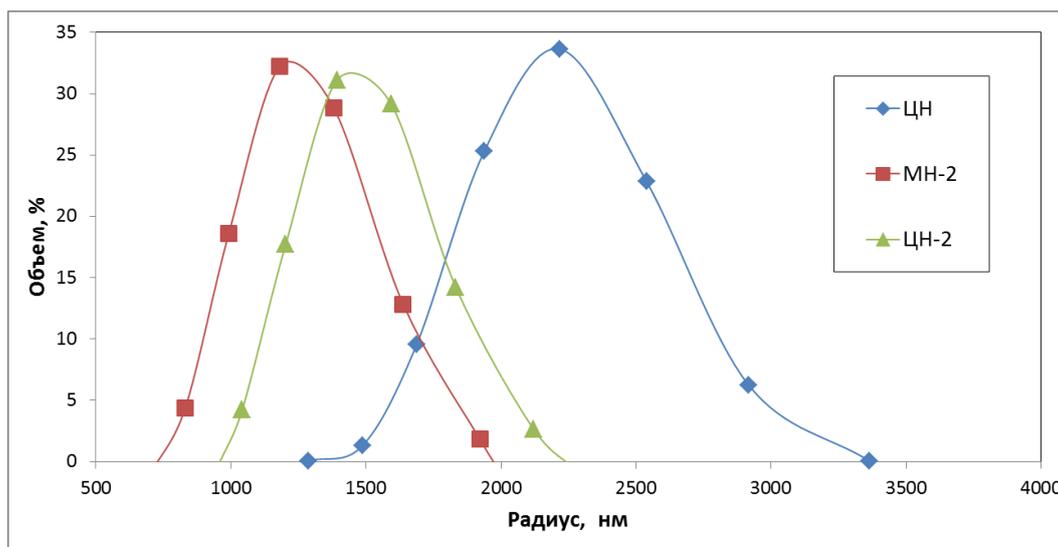


Рис. 3. Распределение размера капель дисперсионной фазы

Дзета-потенциал. Дзета-потенциал является наиболее часто применяемым параметром для описания стабильности коллоидных растворов в силу простоты и доступности измерений. Принимая значения как с положительным, так и отрицательным знаком, дзета-потенциал выше 30 мВ вне зависимости от знака характеризует эмульсию как достаточно стабильную (Greenwood and Kendall, 1999). Эмульсии с величиной потенциала ниже 30 мВ в конечном итоге агрегируют из-за межчастичного взаимодействия Ван-Дер-Ваальса. Наибольшие значения дзета-потенциала в 43.25 мВ были получены для эмульсии, содержащей наночастицы с мезопористой структурой. Однако следует отметить, что эмульсия, содержащая наночастицы с цельной структурой, показала практически идентичные значения дзета-потенциала 41.58. С увеличением концентрации наночастиц значения дзета-потенциала несколько уменьшались, но оставались выше 30 мВ. По всей видимости, механизм наблюдаемого явления вполне согласуется с механизмом, описанным Юном. Юн предположил, что полимер покрывает наночастицы за счет Ван-дер-Ваальсова притяжения, а ПАВ образует слой вокруг полимерного покрытия, превращая его в прочный, стабильный интерфейс и изменяя смачиваемость, что и способствует адсорбции наночастиц на границе раздела фаз (Yoon et al., 2016). Таким образом, положение частиц на межфазной плоскости определяется их смачиваемостью (Aveyard et al., 2003). Минимизация межфазной энергии (поверхностной энергии) поверхностно-активным веществом удерживает наночастицы на границе раздела фаз в эмульсии Пикеринга (Dudchenko et al., 2015). Межфазная энергия определяет пери-

од пребывания наночастиц на границе раздела фаз.

Измерение реологических показателей.

Изначально высокая вязкость эмульсий Пикеринга позволяет рассматривать их как потенциально эффективные агенты для выравнивания профиля приемистости скважин или фронта вытеснения. Концентрация наночастиц существенного влияния на данный параметр не оказала, и наблюдаемые колебания в полученных данных находились в пределах возможной погрешности проводимых измерений. В связи с этим изучалось лишь изменение реологических показателей в зависимости от концентрации полимера. Реологические измерения показали псевдопластичность полученных эмульсий и вполне предсказуемое увеличение вязкости эмульсий с увеличением концентрации полимера и ее уменьшение с ростом температуры (рис. 4 и 5).

Механизм снижения вязкости при увеличении скорости сдвига связан с выравниванием макромолекул вдоль линии потока и распутыванием макромолекул при увеличении силы сдвига (Samanta et al., 2010). В силу псевдопластичности полученных эмульсий высокая скорость потока в призабойной зоне приведет к снижению вязкости эмульсий и увеличению приемистости скважины. В глубоких зонах пласта, напротив, снижение скорости фильтрации вызовет увеличение вязкости и, как следствие, приведет как к выравниванию фронта вытеснения, так и изменению направления фильтрационных потоков (Lee, 2011). Оба выше описанных явления положительно скажутся на увеличении нефтедобычи.

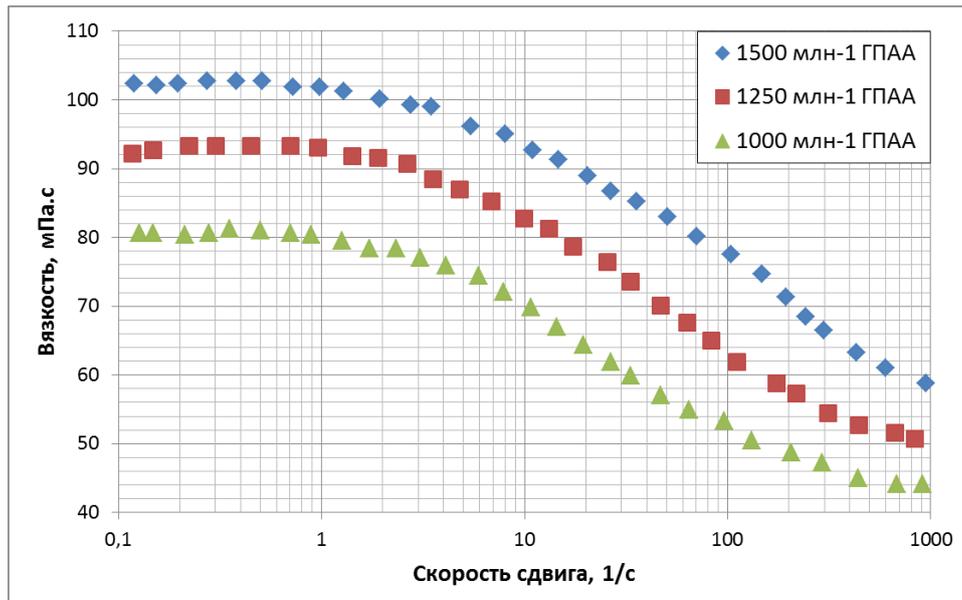


Рис. 4. Динамика изменения вязкости эмульсии при 25⁰ С и 1 атм

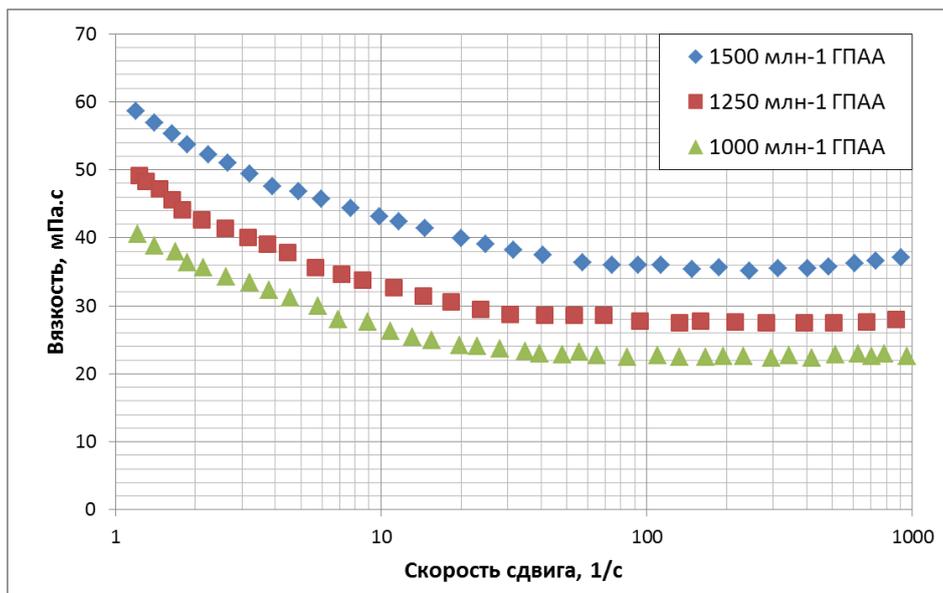


Рис. 5. Динамика изменения вязкости эмульсии при 95⁰ С и 45 атм

Результаты осцилляционного режима измерения показали вязкоупругое поведение эмульсий при концентрации полимера более 1000 млн⁻¹. По всей видимости, при более низких концентрациях полимера не наблюдается формирования вязкоупругой системы. Несмотря на то, что длина диапазона линейной вязкоупругости остается практически идентичной у образцов с концентрацией как 1500, так и 1000 млн⁻¹ при комнатной температуре, с увеличением температуры и давления данная картина меняется (рис.6,7). Как видно из рис.7, наблюдается прямая зависимость между величиной предела текучести с увеличением концентрации полимера, что в принципе объяс-

няется ростом значений модуля накоплений. Предел текучести также увеличивается при применении наночастиц с мезопористой структурой, что объясняется высокой площадью удельной поверхности.

Вытеснение нефти на насыпных моделях пласта

Для данного эксперимента был отобран образцы ЦН-2 и МН-2 из-за наиболее перспективных показателей с точки зрения МУН. Первичное вытеснение проводилось синтетической морской водой до 95% обводненности фильтра, а коэффициент извлечения нефти при этом был практически идентичен для обеих моделей,

составив около 45%. Дальнейшая закачка образцов ЦН-2 и МН-2 привела к увеличению нефтедобычи на 23% и 31.5% соответственно (рис. 8 и 9). Оба образца закачивались в количестве 0.5 поровых объемов. Большие значения КИН при закачке образца МН-2 объясняются увеличением предела текучести эмульсии при добавлении наночастиц с мезопористой структурой. Данное утверждение подтверждает тот факт, что, несмотря на наблюдаемый кратко-

временный скачок дифференциального давления при закачке обоих образцов, для образца МН-2 эти значения были выше на 15%. В дальнейшем в силу псевдопластичности обоих вытесняющих агентов наблюдалось снижение дифференциального давления. Таким образом, закачка эмульсионной системы, несмотря на вязкоупругое поведение, не вызывает долгосрочного повышения дифференциального давления в призабойной зоне.

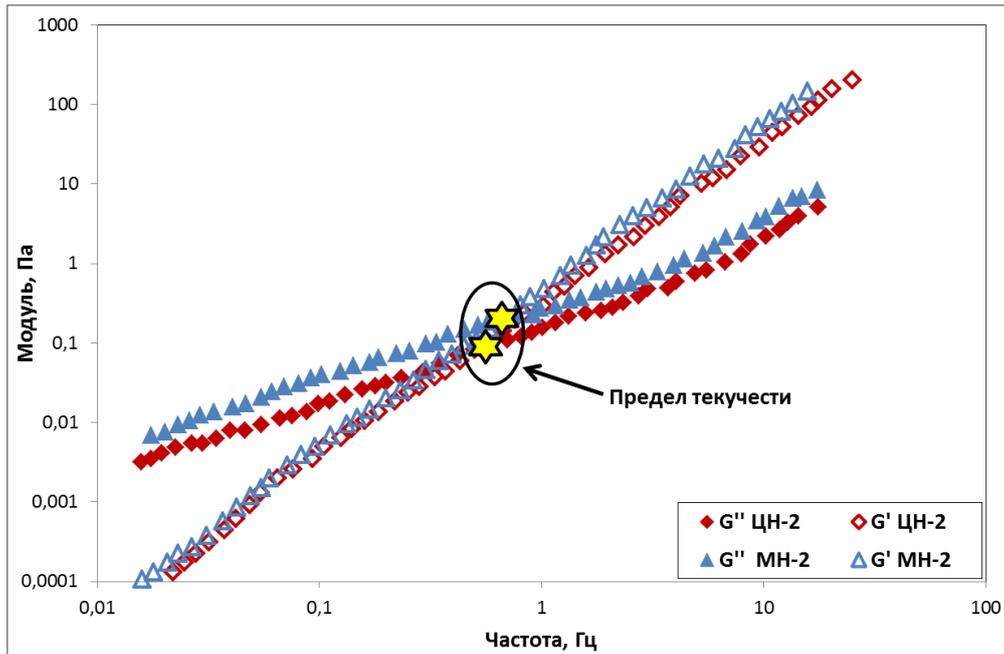


Рис. 6. Динамика изменения вязкоупругих свойств при 25⁰ С и 1 атм

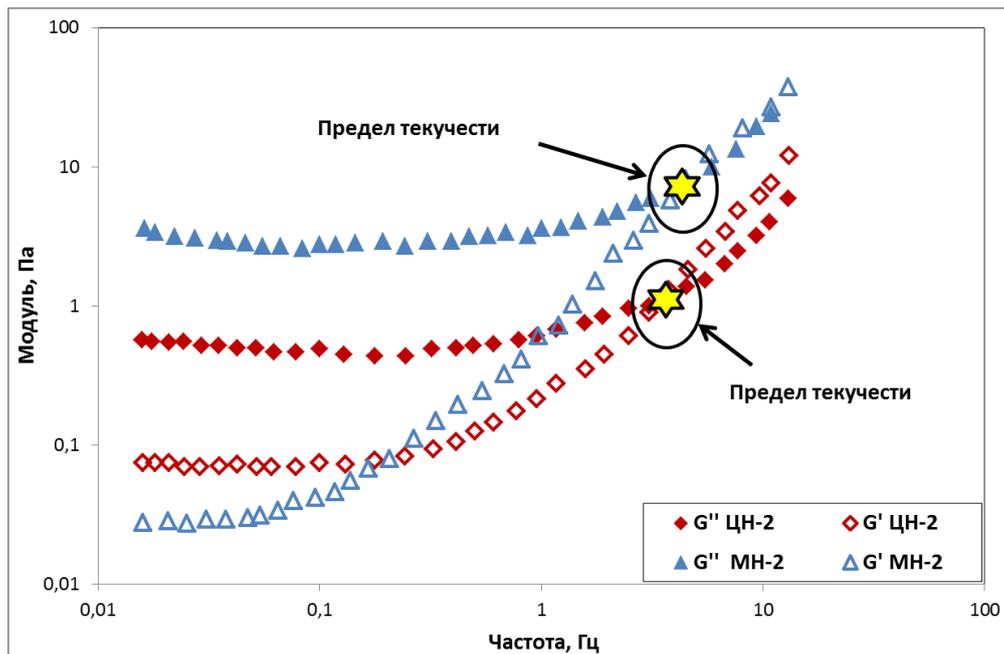


Рис. 7. Динамика изменения вязкоупругих свойств при 95⁰ С и 45 атм

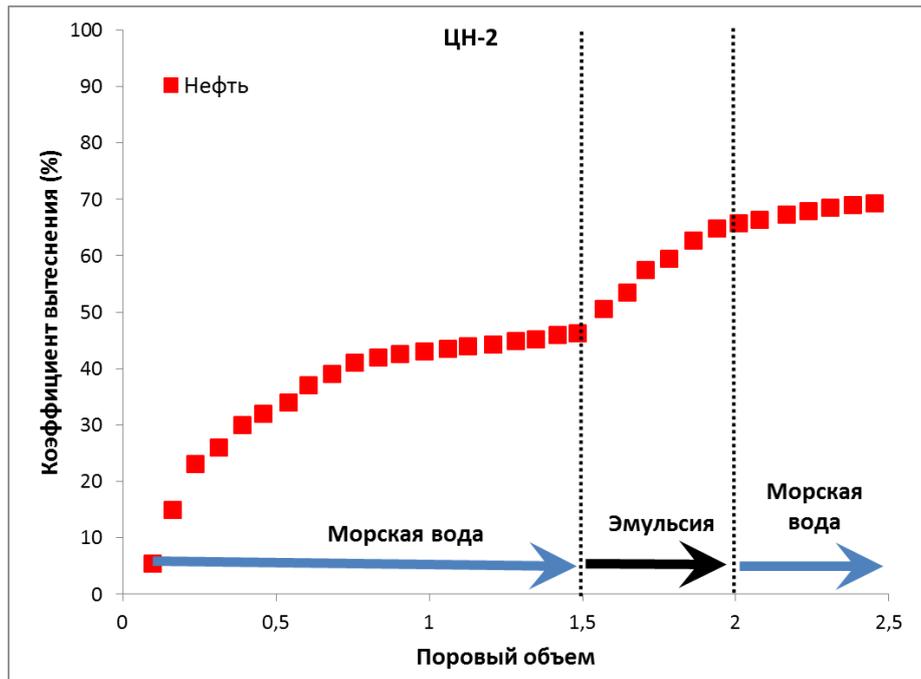


Рис. 8. Динамика изменения КИН

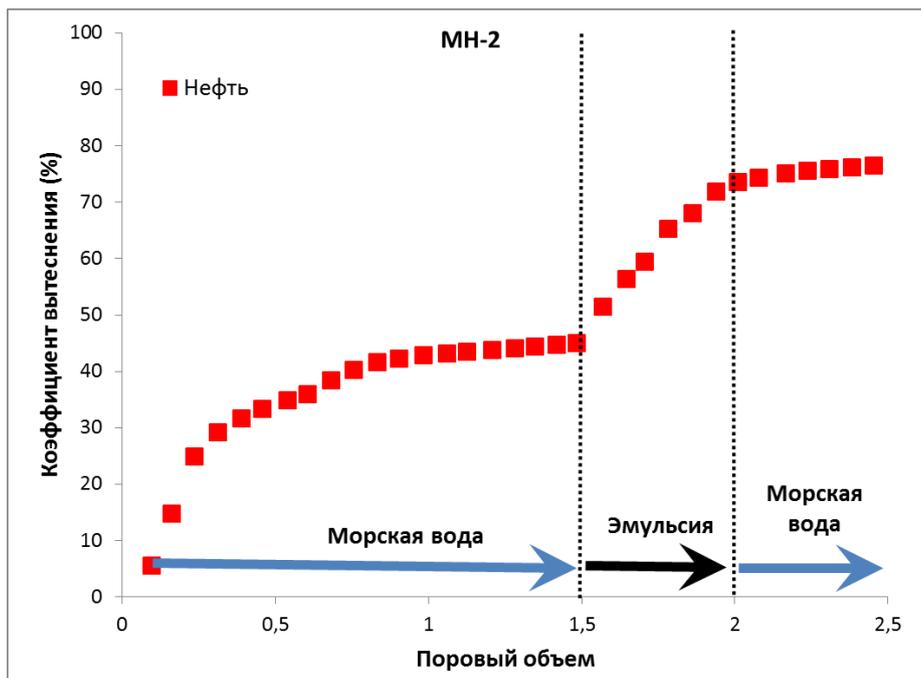


Рис. 9. Динамика изменения КИН

Тем не менее в глубинных зонах пласта в силу уменьшения дифференциального давления и псевдопластичности разработанных эмульсий их полное вытеснение из пласта займет достаточно долгий промежуток времени, что положительно скажется как на дебите нефти, так и ее обводненности. Полученные результаты согласуются с данными предыдущих экспериментов, показывая большой потенциал применения эмульсий Пикеринга для увеличения нефтедобычи.

Выводы

- Добавка наночастиц SiO_2 привела к уменьшению значений поверхностного натяжения полученных эмульсий на 15-35% в зависимости от их структуры. Наночастицы с мезопористой структурой частиц более эффективно снижают поверхностное натяжение. В ходе экспериментов была выявлена критическая концентрация наночастиц, превышение которой к уменьшению поверхностного натяжения не приводило.

- Наименьшим размером дисперсной фазы (2.3 мкм) обладала эмульсия, содержащая наночастицы с мезопористой структурой, что объясняется снижением когезионной силы между каплями эмульсии из-за адсорбции наночастиц на поверхности капель дисперсной фазы.
- Несмотря на высокую стабильность полученных эмульсий Пикеринга, значения дзета потенциалов исследуемых образцов вне зависимости от структуры используемых наночастиц значительно не отличались. Данный эффект объясняется наличием полимера в эмульсии. Полимер покрывает наночастицы за счет Ван-дер-Ваальсова притяжения, а ПАВ образует

слой вокруг полимерного покрытия, превращая его в прочный, стабильный интерфейс и изменяя смачиваемость, что и способствует адсорбции наночастиц на границе раздела фаз.

- Эксперименты, по вытеснению нефти, проведённые на насыпных моделях, показали, что закачка образцов ЦН-2 и МН-2 привела к увеличению нефтедобычи на 23% и 31.5% соответственно. Полученные результаты согласуются с данными предыдущих экспериментов, показывая большой потенциал применения эмульсий Пикеринга для увеличения нефтедобычи.

ЛИТЕРАТУРА

- Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 100-102, 2003, pp. 503-546.
- Binks B.P. Particles as surfactants-similarities and differences. *Current opinion in colloid and interface science*, Vol. 7, No.1-2, 2002, pp. 21-41.
- Dudchenko A.V., Rolf J., Shi L., Olivas L., Duan W., Jassby D. Coupling underwater superoleophobic membranes with magnetic pickering emulsions for fouling-free separation of crude oil/water mixtures: an experimental and theoretical study. *ACS nano*, Vol. 9, No.10, 2015, pp. 9930-9941.
- Duffus L.J., Norton J.E., Smith P., Norton I.T., Spyropoulos F. A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions. *Journal of colloid and interface science*, Vol. 473, 2016, pp. 9-21.
- Fortuny M., Oliveira C.B., Melo R. L., Nele M., Coutinho R.C., Santos A.F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy and Fuels*, Vol. 21, No. 3, 2007, pp. 1358-1364.
- Green D.W., Willhite G.P. Enhanced oil recovery. Vol. 6. Richardson, TX: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers. 1998, pp. 143-154.
- Greenwood R., Kendall K. Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, No.4, 1999, pp. 479-488.
- Xu Z.X., Li S.Y., Li B.F., Chen D.Q., Liu Z.Y., Li Z.M. A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs. *Petroleum Science*, Vol. 17, No. 4, 2020, pp. 990-1013.
- Lee K.S. Performance of a polymer flood with shear-thinning fluid in heterogeneous layered systems with crossflow. *Energies*, Vol. 4, No. 8, 2011, pp. 1112-1128, doi:10.3390/en408111
- Mansour A., Gamadi T., Emadibaladehi H., Watson M. Limitation of EOR applications in tight oil formation. In *SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference*. Society of Petroleum Engineers, 2017, October.
- Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins I., Moulds T., Salino P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 372, No. 2006, 2014.
- Pickering S.U. CXCVI.- emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Vol. 91, 1907, pp. 2001-2021.

REFERENCES

- Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 100-102, 2003, pp. 503-546.
- Binks B.P. Particles as surfactants-similarities and differences. *Current opinion in colloid and interface science*, Vol. 7, No. 1-2, 2002, pp. 21-41.
- Dudchenko A.V., Rolf J., Shi L., Olivas L., Duan W., Jassby D. Coupling underwater superoleophobic membranes with magnetic pickering emulsions for fouling-free separation of crude oil/water mixtures: an experimental and theoretical study. *ACS nano*, Vol. 9, No.10, 2015, pp. 9930-9941.
- Duffus L.J., Norton J.E., Smith P., Norton I.T., Spyropoulos F. A comparative study on the capacity of a range of food-grade particles to form stable O/W and W/O Pickering emulsions. *Journal of colloid and interface science*, Vol. 473, 2016, pp. 9-21.
- Fortuny M., Oliveira C.B., Melo R.L., Nele M., Coutinho R.C., Santos A.F. Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions. *Energy and Fuels*, Vol. 21, No. 3, 2007, pp. 1358-1364.
- Green D.W., Willhite G.P. Enhanced oil recovery. Vol. 6. Richardson, TX: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers. 1998, pp. 143-154.
- Greenwood R., Kendall K. (). Selection of suitable dispersants for aqueous suspensions of zirconia and titania powders using acoustophoresis. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, No. 4, 1999, pp. 479-488.
- Xu Z.X., Li S.Y., Li B.F., Chen D.Q., Liu Z.Y., Li Z.M. A review of development methods and EOR technologies for carbonate reservoirs. *Petroleum Science*, Vol. 17, No. 4, 2020, pp. 990-1013.
- Lee K.S. Performance of a polymer flood with shear-thinning fluid in heterogeneous layered systems with crossflow. *Energies*, Vol. 4, No. 8, 2011, pp. 1112-1128, doi:10.3390/en408111
- Mansour A., Gamadi T., Emadibaladehi H., Watson M. Limitation of EOR applications in tight oil formation. In *SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference*. Society of Petroleum Engineers. 2017, October.
- Muggeridge A., Cockin A., Webb K., Frampton H., Collins I., Moulds T., Salino P. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 372, No. 2006, 2014.
- Pickering S.U. CXCVI.- emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Vol. 91, 1907, pp. 2001-2021.

- Samanta A., Bera A., Ojha K., Mandal A. Effects of alkali, salts, and surfactant on rheological behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 55, No.10, 2010, pp. 4315-4322.
- Shafiai S.H., Gohari A. Conventional and electrical EOR review: the development trend of ultrasonic application in EOR. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, pp. 1-23, DOI:10.1007/s13202-020-00929-x
- Sheng J.J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 159, No. 11, 2017, pp. 654-665.
- Suleimanov B.A., Feyzullayev K.A., Abbasov E.M. Numerical simulation of water shut-off performance for heterogeneous composite oil reservoirs. *Applied and Computational Mathematics*, Vol. 18, No. 3, 2019a, pp. 261-271.
- Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 78, No. 2, 2011, pp. 431-437.
- Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F., Frampton H. Low salinity and low hardness alkali water as displacement agent for secondary and tertiary flooding in sandstones. In SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers. Baku, 2017, November.
- Suleimanov B. A., Veliyev E. F., Azizagha A.A. Colloidal dispersion nanogels for in-situ fluid diversion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 193, 2020, 107411.
- Yoon K.Y., Son H.A., Choi S.K., Kim J.W., Sung W.M., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions. *Energy & Fuels*, Vol. 30, No. 4, 2016, pp. 2628-2635.
- Велиев Э.Ф. Обзор современных методов увеличения нефтеотдачи пласта с применением потокоотклоняющих технологий. *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*, No. 2, 2020, с. 50-66.
- Сулейманов Б.А., Исмаилов Ф.С., Велиев Э.Ф. О влиянии наночастиц металла на прочность полимерных гелей на основе КМЦ, применяемых при добыче нефти. *Нефтяное хозяйство*, No.1, 2014, с. 86-88.
- Сулейманов Б.А., Лятифов Я.А., Велиев Э.Ф. Применение умягченной воды для повышения нефтеотдачи пласта. *Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР*, No.1, 2019б, с.19-28.
- Samanta A., Bera A., Ojha K., Mandal A. (). Effects of alkali, salts, and surfactant on rheological behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 55, No.10, 2010, pp. 4315-4322.
- Shafiai S.H., Gohari A. Conventional and electrical EOR review: the development trend of ultrasonic application in EOR. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, pp. 1-23, DOI:10.1007/s13202-020-00929-x
- Sheng J.J. Critical review of field EOR projects in shale and tight reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 159, No. 11, 2017, pp. 654-665.
- Suleimanov B.A., Feyzullayev K.A., Abbasov E.M. Numerical simulation of water shut-off performance for heterogeneous composite oil reservoirs. *Applied and Computational Mathematics*, Vol. 18, No. 3, 2019a, pp. 261-271.
- Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 78, No. 2, 2011, pp. 431-437.
- Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. On the metal nanoparticles effect on the strength of polymer gels based on carboxymethyl cellulose applying at oil recovery. *Oil Industry*, No. 1, 2014, pp. 86-88 (in Russian).
- Suleimanov B. A., Latifov Y.A., Veliyev E.F. Softened water application for enhanced oil recovery. *SOCAR Proceedings*, No.1, 2019b, pp. 19-28 (in Russian).
- Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F., Frampton H. Low salinity and low hardness alkali water as displacement agent for secondary and tertiary flooding in sandstones. In SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Baku, 2017, November.
- Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Azizagha A.A. Colloidal dispersion nanogels for in-situ fluid diversion. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 193, 2020, 107411.
- Veliyev E.F. Review of modern in-situ fluid diversion technologies. *SOCAR Proceedings*, No. 2, 2020, pp. 50-66 (in Russian).
- Yoon K.Y., Son H.A., Choi S.K., Kim J. W., Sung W.M., Kim H.T. Core flooding of complex nanoscale colloidal dispersions for enhanced oil recovery by in situ formation of stable oil-in-water pickering emulsions. *Energy & Fuels*, Vol. 30, No. 4, 2016, pp. 2628-2635.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Сулейманов Б.А., Велиев Э.Ф., Алиев А.А.

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR

AZ1122, Азербайджан, Баку, ул. Г.Зардаби, 88А: Baghir.Suleymanov@socar.az

Резюме. На сегодняшний день количество остаточной нефти в мире составляет в среднем более 70% от первоначальных геологических запасов. На фоне увеличивающегося фонда месторождений, находящихся на поздней стадии разработки введение в эксплуатацию данных запасов является достаточно актуальной задачей. В этой связи методы увеличения нефтеотдачи (МУН), представленные достаточно широким спектром современных технологий из года в год приобретают все большее значение. Доминирующее большинство по количеству внедрений занимают физико-химические МУН, основанные на закачке в пласт различных химических соединений. Одной из наиболее перспективных и эффективных технологий данной группы является применение обратных эмульсий типа "масло в воде". Однако, несмотря на ее эффективность, она имеет серьезные ограничения по внедрению в условиях высоких пластовых температур. Вышеописанная проблематика требует разработки новых типов эмульсионных систем, лишенных изложенных недостатков. Перспективным в этом отношении является применение с этой целью так называемых эмульсий Пикеринга. В рамках представленного исследования были получены эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами SiO₂, и рассмотрено влияние структуры используемых наночастиц на стабильность полученных эмульсий. С этой целью были проведены эксперименты по определению дзета потенциала, распределению размеров частиц дисперсной фазы, изучены реологические свойства при различных температурных условиях. Эксперименты по вытеснению нефти, проведенные на насыпных моделях пласта, показали высокий потенциал увеличения коэффициента извлечения нефти при практическом внедрении предложенных составов.

Ключевые слова: эмульсия Пикеринга, мезопористые наночастицы, увеличение нефтеотдачи, месторождения на поздней стадии разработки

**NANOHISSƏCİKLƏRİN STRUKTURUNUN NEFTVERİMİNİN ARTIRILMASINDA
TƏTBİQ OLUNAN PİKƏRİNQ EMULSİYASININ EFFEKTİVLİYİNƏ TƏSİRİ**

Süleymanov B.A., Vəliyev E.F., Əliyev Ə.A.

Neftqaz elmi tədqiqat layihə İnstitutu, SOCAR

H.Zərdabi 88A, Bakı, Azərbaycan, AZ1122: Baghir.Suleymanov@socar.az

Xülasə. Bu gün dünyada qalıq neftin miqdarı ilkin geoloji ehtiyatların 70% -dən çoxunu təşkil edir. İşlənilmənin son mərhələsində olan neft yataqlarının sayının artması ilə qalıq ehtiyatlarının çıxarılması daha da aktual məsələyə çevrilmişdir. Beləliklə, bir çox müasir texnologiyaları özündə birləşdirən neftverimin artırılması üsullarının əhəmiyyəti ildən-ilə artır. Neftverimin artırılması üsulları arasında müxtəlif reagentlərin laya vurulmasına əsaslanan fiziki və kimyəvi üsullar üstünlük təşkil edir. Sözügedən üsullar arasında ən perspektivli və effektiv texnologiyalardan biri tərs emulsiyalardır (neftin suda emulsiyası). Lakin bu texnologiyanın yüksək temperaturlu laylarda tətbiqi özünü kifayət qədər doğrultmamışdır. Beləliklə, çatışmazlıqları aradan qaldırmaq üçün yeni emulsiya növlərinin tətbiqi tələb olunur. Pikerinq emulsiyası bu cəhətdən xüsusi diqqətə layiqdir. Hazırkı tədqiqatda SiO₂ nanohissəcikləri ilə stabiləşdirilmiş Pikerinq emulsiyası tərkibləri təqdim olunmuşdur. Həmçinin, nanohissəciklərin struktur quruluşunun emulsiyanın stabiləşməsinə təsiri ətraflı araşdırılmışdır. Bu məqsədlə zeta potensial, dispers fazanın hissəciklərinin ölçü paylanması, reologiya kimi parametrlər müxtəlif temperatur və təzyiqlərdə laboratoriyada tədqiq olunmuşdur. Qum ilə doldurulmuş lay modelində aparılan sınaqlar da həmçinin, təklif olunan kompozisiyaların yüksək neftverimin artırılması potensialını göstərmişdir.

Açar sözlər: *Pikerinq emulsiyası, mezməsaməli nanohissəciklər, neftverimin artırılması, işlənilmənin son mərhələsində olan yataqlar*