ANAS Transactions Earth Sciences 1 / 2022

http://www.journalesgia.com

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Велиев Э.Ф., Алиев А.А.
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR,
AZ1122, Азербайджан, Баку, ул.Г.Зардаби, 88А: elchinf.veliyev@socar.az

THE APPLICATION OF NANOPARTICLES TO STABILISE COLLOIDAL DISPERSE SYSTEMS

Veliyev E.F., Aliyev A.A.
OilGasScientificResearchProject Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
88A, G. Zardabi str., Azerbaijan. Baku, AZ1122: elchinf.veliyev@socar.az

Keywords: *zeta potential, colloidal dispersed gels, surface tension, residual resistance factor, mature oilfields*

Summary. Today, due to the increase in the number of mature oil fields methods of in-situ fluid diversion acquire special relevance. The presence of highly permeable zones or channels in the reservoir, inevitably appearing during long-term reservoir development, in its turn reduces the waterflood efficiency and creates areas that are practically unaffected by it. To solve this situation, one has to decrease the permeability of high-permeability zones and redistribute filtration flows into zones not affected by waterflooding. The most widespread working agents used for this purpose are various gel compositions. In the presented work a colloidal-dispersed gel composition with the addition of TiO_2 nanoparticles was formulated. The rheological studies of the obtained compositions were carried out, the thermal stability and zeta potential were studied. The obtained results were confirmed by sandpack experiments. The addition of nanoparticles decreased the interfacial tension and increased the rheological stability, zeta potential and RF/RRF values of colloidal dispersion gels. The critical concentration of nanoparticles in CDG was defined as 1000 ppm. Pseudoplastic behavior of the system, low thermochemical degradation and 47% decrease in surface tension at the liquid/air interface were observed. The decrease in average particle size did not exceed 10%. The presence of nanoparticles increased the zeta potential of the colloidal system by 43% and its thermal stability. The RF/RRF values were 173% and 59% higher compared to the reference composition. A kinetic gelation mechanism of colloidal dispersed gels in the presence of TiO_2 nanoparticles was proposed.

© 2022 Earth Science Division, Azerbaijan National Academy of Sciences. All rights reserved.

Введение

Применение полимерных растворов при эксплуатации нефтегазовых месторождений является широко распространённой мировой практикой (Fielding et al., 1994; Smith, 1995; Suleimanov et al., 2020; Veliyev, 2021; Велиев, 2021а; Кадыров и др., 2022; Suleimanov et al., 2021). Согласно механизму воздействия можно выделить два основных направления их использования:

- увеличение коэффициента охвата пласта при заводнении,
- изменение фильтрационных потоков в пласте (Spildo et al., 2009; Исмаилов и Велиев, 2021; Suleimanov et al., 2017; Wang et al., 2008; Coste et al., 2000).

На сегодняшний день в связи с увеличением фонда скважин, находящихся на поздней стадии разработки, особую актуальность приобретают методы отклонения фильтрационных потоков в пласте. Наличие высокопроницаемых участков или каналов в пласте, неизбежно возникающих при длительной эксплуатации пласта, в свою очередь снижает эффективность заводнения и создает участки пласта, практически не затронутые им (Skauge et al., 2010; Pu et al., 2018; Zhao et al., 2019; Сулейманов, 1997; Suleimanov et al., 2019; Suleimanov et al., 2017a; Велиев, 2021б). Решением в сложившейся ситуации является снижение проницаемости высокопроницаемых зон и перераспределение фильтрационных потоков в зоны, не затронутые заводнением. Наиболее распространёнными рабочими агентами, применяемыми с этой целью, являются различные гелевые составы, так как до завершения реакции сшивания они, по сути своей, представляют собой полимерные растворы и обладают хорошими фильтрационными характеристиками. Прокачивать образовавшуюся гелевую систему в глубинные зоны пласта практически невозможная задача, требующая колоссального увеличе-

ния давления закачки. Таким образом, реакция сшивания для таких систем непременно должна протекать в пласте, а время гелеобразования позволять размещение полимерного раствора в целевой зоне до образования геля. Однако на практике достаточно сложно регулировать время гелеобразования в силу ряда причин, основными из которых являются: неполное смешивание сшивателя и полимерного раствора в условиях пористой среды и существенное снижение эффективности гелеобразования с увеличением минерализации пластовых вод (Bjorsvik et al., 2007; Al-Assi et al., 2009; Yadav and Mahto, 2013; Aalaie and Rahmatpour, 2008).

Целью представленного исследования было создание гелевой системы, лишенной вышеописанных недостатков. Наиболее перспективными рабочими агентами, позволяющими решить поставленную задачу, являются коллоидно-дисперсные гели (КДГ). По сравнению с традиционно применяемыми гелевыми системами в КДГ отсутствует непрерывная межмолекулярная полимерная сеть из-за низкой концентрации полимера в ее составе (Veliyev and Aliyev, 2021; Ranganathan et al., 1998; Spildo et al., 2010). В результате образуется не объемная гелевая структура, а небольшие гелевые кластеры, не связанные между собой. Практически на аналогичном подходе основан метод увеличения нефтеотдачи пласта путем закачки полимерных микросфер. Отсутствие непрерывной связывающей цепи создает возможность для упругой деформации гелевых частиц и их дальнейшей фильтрации вглубь пласта.

Несмотря на то, что на сегодняшний день применяемые в потокоотклоняющих технологиях коллоидно-дисперсные гели существенно отличаются друг от друга химическим составом и большинство подобных систем достаточно эффективно в широком диапазоне пластовых условий – данная технология все же не лишена недостатков. К примеру, такие параметры, как глубина проникновения и прочность образовавшегося гелевого барьера до сих пор остаются весьма спорными и болезненными вопросами при внедрении данной технологии. Основной причиной является отсутствие стандартизированных методов изучения и исследования КДГ, что затрудняет сравнение различных результатов и выводов (Natarajan et al., 1999; Wang et al., 2008; Vishnyakov et al., 2019).

Экспериментальная часть

Приготовление коллоидно-дисперсного геля (КДГ). Коллоидно-дисперсная гелевая система была приготовлена нижеописанным способом. Первоначально наночастицы диоксида титана (TiO_2) диспергировали в 0.05% водном растворе анионно поверхностно-активного вещества в ультразвуковой ванне (Табл. 1). Отдельно приготавливался раствор мономера, состоящий из гидрофильного акрилового мономера сульфоновой кислоты (AMPS) и акриловой кислоты (AAc), так, чтобы общая концентрация мономера в растворе составляла 0.01M. Значения pH полученного раствора доводили приблизительно до 7 (±0.5) путем добавления гидроксида натрия. Далее для инициации реакции полимеризации добавляли 0.005 M инициатора (абозис) и хлорид натрия для обеспечения постоянной ионной силы в ходе экспериментов, также производилась продувка азотом в течение 2 ч. Через 24 часа для остановки реакции полимеризации добавляли примерно 1 мл 0.2 M раствора гидрохинона. На следующем этапе полученный раствор смешивали с 0.014 M раствором гидролизованного полиакриламида и добавляли к нему суспензию наночастиц TiO_2. В конечный раствор добавили водный раствор триацетата хрома в качестве сшивателя и перемешивали при температуре гелеобразования с помощью магнитной мешалки в течение 24 часов для обеспечения сшивания раствора.

Реологические измерения. После получения исследуемых образцов раствора проводились реологические измерения на реометре Physica MCR 501 (Anton Paar, Австрия) с геометрией концентрического цилиндра. Для анализа полученных результатов использовалось программное обеспечение RheoCompass. Измерения проводились при комнатной температуре при значениях скорости сдвига 0-100 c^{-1}. Каждое измерение повторялось не менее трех раз с целью изучить стабильность полученных результатов.

Таблица 1

Свойства наночастиц TiO_2

Чистота	Размер частиц (D50)	Удельная площадь поверхности	Насыпная плотность	pH	Потеря веса при сушке	Потеря веса при горении
99+ %	20 нм	10-45 м/г^2	0.46 г/мл	5.5-6.0	0.48%	0.99%

Измерения поверхностного натяжения. Исследования данного параметра были проведены методом висячей капли на тензиометре DSA30 фирмы Kruss. Стеклянная посуда и части прибора, контактирующие с образцами, были очищены в соответствии со стандартными процедурами, чтобы избежать любого загрязнения. Перед каждым измерением отсутствие загрязнений проверялось путем динамических измерений межфазного натяжения на границах вода/нефть или вода/воздух. Все эксперименты проводились при температуре 25^0C.

Исследование старения КДГ в пластовых условиях. Данная серия экспериментов была проведена путем старения образцов КДГ при 90^0C в течение 30 дней в герметичном контейнере.

Распределение частиц по размерам. Данная серия экспериментов была проведена методом динамического светорассеяния с помощью прибора Malvern NANOZS Zetasizer (Malvern Instruments, Англия), который позволяет измерять размеры от 0.3 нм (диаметр) до 10 мкм с использованием запатентованной технологии NIBS (Non-Invasive Back Scatter).

Все измерения проводились при температуре 25^0C, длине волны λ 532 нм и угле интенсивности рассеяния 173^0.

Дзета-потенциал. Потенциал ζ коллоидных дисперсных гелей определяли с помощью прибора Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments Ltd.). Прибор ZSP определяет дзета-потенциал методом электрофоретического рассеяния света. Все измерения проводились при температуре в 25^0C.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Термостабильные свойства образцов CDG были изучены с помощью аппарата DSC 25 (TA Instruments). После гелеобразования при 60^0C 10 мг образца геля помещали в герметичный контейнер, продуваемый азотом (50 $см^3$/мин). Пустой герметичный контейнер использовался в качестве контрольного образца. Все образцы были уравновешены при 25^0C в течение 5 мин. для удаления прежней термической истории. Скорость нагрева составляла 3^0C/мин. для всех измерений.

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ). Термогравиметрический анализ высушенных образцов КДГ был проведен с помощью прибора NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Диапазон нагрева был установлен от 25 до 800^0C, скорость нагрева составляла 10^0C/мин. Все анализы проводились в атмосфере азота.

Синтетическая морская вода. Состав синтетической морской воды, использованной в экспериментах, приведен в таблице 2. Концентрации катионов и анионов были определены методами ICP-MS и ультрафиолетовой спектрофотомерии (UV-Vis) соответственно.

Фактор сопротивления/фактор остаточного сопротивления. Все эксперименты были проведены на 10-метровых насыпных моделях пласта, состоящих из 6 секций (каждая 152.4 см) (рис. 1). Манометры абсолютного давления были размещены на стыке между соединениями каждой секции, а также на входе и выходе модели. Пористость модели определялась весовым методом на основе разницы между массами сухих и насыщенных дистиллированной водой секций модели. Подробная методика проведения экспериментов описана в работах (Veliyev and Aliyev, 2021).

Таблица 2

Состав синтетической воды Каспийского моря

Состав воды	**Единица**	**Синтетическая каспийская морская вода**	**Ссылка**
pH		8.03	
CO_3^{2-}	млн$^{-1}$	10.8	ASTM D 3875
HCO_3^-	млн$^{-1}$	212.3	ASTM D 3875
OH^-	млн$^{-1}$	0	ASTM D 3875
Cl^-	млн$^{-1}$	5642	ISO 9297
Ca^{2+}	млн$^{-1}$	335.8	ISO 6058
Mg^{2+}	млн$^{-1}$	743.4	ISO 6059
SO_4^{2-}	млн$^{-1}$	3494.2	ISO 9280
K^++Na^+	млн$^{-1}$	3624.8	Рассчитано
TDS	млн$^{-1}$	14063.3	

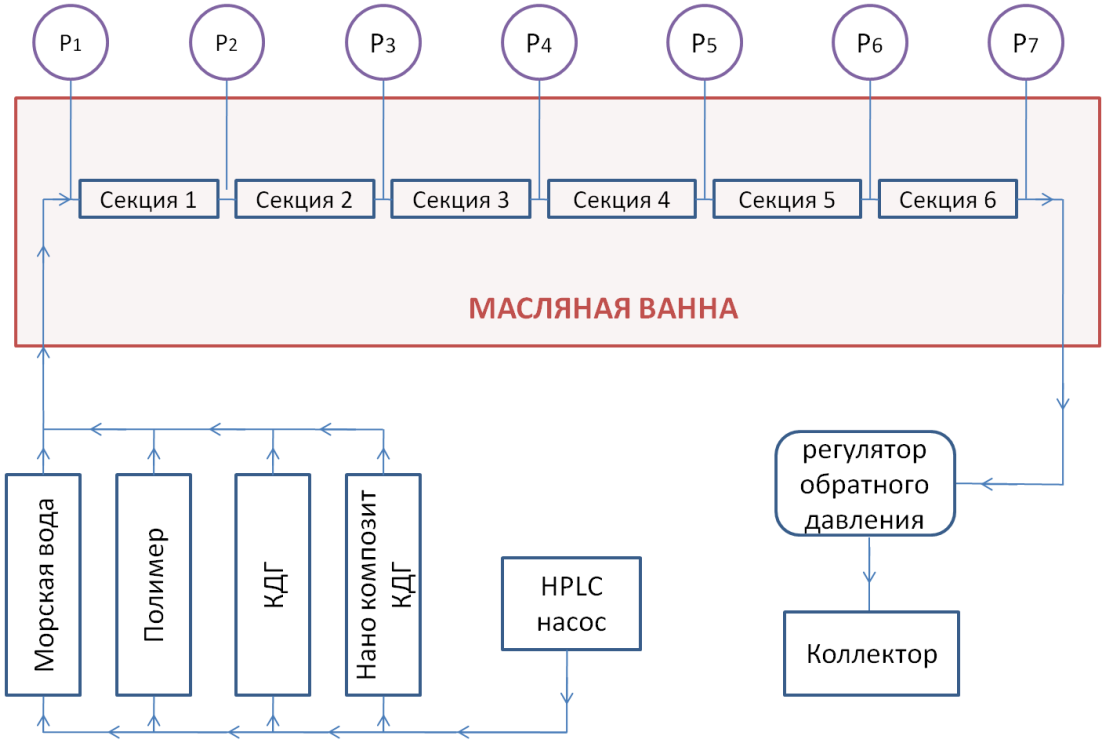


Рис. 1. Схема аппарата для затопления песчаной подушки

Результаты и обсуждение

Реологические измерения. В течение 7 дней наблюдалось незначительное снижение вязкости испытуемых образцов, а по истечении этого периода значения вязкости стабилизировались и оставались постоянными. По всей видимости, наблюдаемый феномен связан с внутримолекулярной сшивкой полимерных цепей, происходящей при низких концентрациях полимера, так как малое количество полимера в композиции КДГ недостаточно для образования трехмерной сети с межмолекулярными сшивающими связями. По прошествии 7 дней завершалось образование полимерной спирали, что соответственно приводило к стабилизации реологических показателей. Стоит отметить, что данная закономерность наблюдалась для всех исследуемых растворов вне зависимости от концентрации наночастиц. (Natarajan et al., 1999; Bjorsvik et al., 2007) (Рис.2).

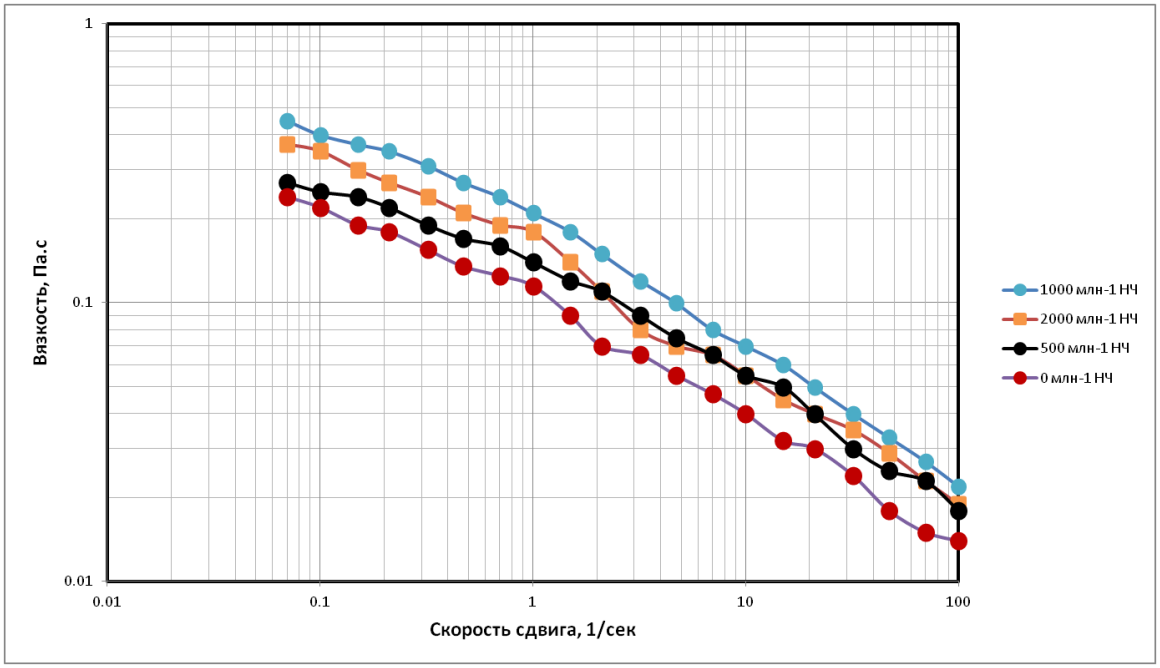


Рис. 2. Кривые зависимости вязкости от скорости сдвига при 62°C для различных концентраций добавок наночастиц

Реологические измерения. Далее была проведена серия экспериментов для изучения влияния концентрации сшивающего агента на реологические свойства исследуемых образцов. Как показали полученные данные, увеличение концентрации сшивателя приводит к уменьшению вязкости, что предположительно обусловлено уменьшением размеров дисперсной фазы (рис. 3). Присутствие наночастиц в составе КДГ приводит к меньшему снижению вязкости, что, по-видимому, обусловлено тем, что наночастицы диоксида титана действуют как неорганический инициатор и сшиватель.

Существенной проблемой применения полимеров в МУН является негативное влияние минерализации пластовой воды, приводящее к выпадению нерастворимых осадков и резкому снижению проницаемости. С целью изучения этого феномена была проведена серия экспериментов, направленная на рассмотрение изменения реологического поведения раствора КДГ с добавкой наночастиц 1000 млн$^{-1}$ при различной минерализации окружающей среды (табл. 3). С увеличением минерализации наблюдалось снижение вязкости всех исследуемых образцов. Однако для раствора КДГ, содержащего наночастицы, уменьшение вязкости было существенно ниже по сравнению с образцами без наночастиц вне зависимости от концентрации сшивателя. Выбор концентрации наночастиц был обусловлен тем, что при дальнейшем увеличении их концентрации наблюдалось формирование гелевой системы, что, скорее всего, связано с возможностью наночастиц выступать в качестве сшивающего агента. Однако изучение данного явления не входило в задачи проводимого исследования.

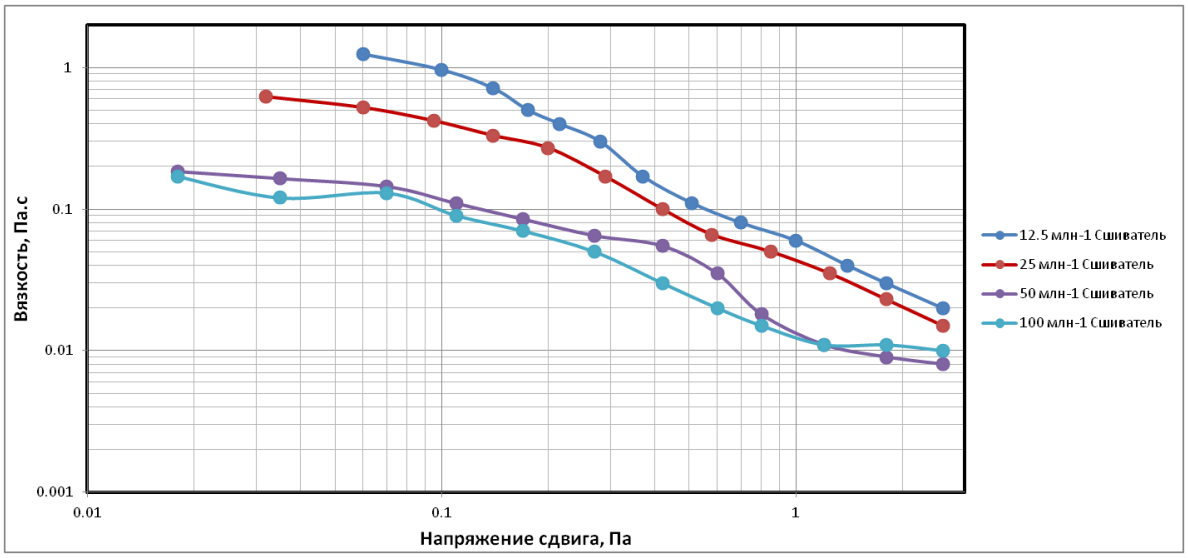


Рис. 3. Кривые зависимости вязкости от скорости сдвига при различных концентрациях сшивающего агента для раствора КДГ с наночастицами 1000 млн$^{-1}$

Таблица 3

Влияние минерализации пластовой воды на вязкость КДГ с содержанием наночастиц 1000 млн $^{-1}$ при различных концентрациях сшивателя (скорость сдвига: 1 с$^{-1}$, индукционный период составил 7 дней при 25°C)

Соленость воды (млн$^{-1}$)	Концентрация сшивающего агента (млн$^{-1}$)	Вязкость (Па.с)
0	0	0.251
0	25 млн$^{-1}$	0.123
0	50 млн$^{-1}$	0.0341
2000	0	0.203
2000	25 млн$^{-1}$	0.0172
2000	50 млн$^{-1}$	0.0054
4000	0	0.0113
4000	25 млн$^{-1}$	0.0067
4000	50 млн$^{-1}$	0.0038
8000	0	0.0022
8000	25 млн$^{-1}$	0.0024
8000	50 млн$^{-1}$	0.0017

Исследование старения КДГ в пластовых условиях. Вторым негативным фактором, влияющим на стабильность полимерных составов и их свойства в пластовых условиях, является высокая температура окружающей среды. Для изучения влияния пластовых условий на реологическое поведение исследуемых образцов была проведена последующая серия экспериментов. Было приготовлено 2 группы образцов раствора КДГ, причем для приготовления одной группы использовалась дистиллированная вода, а для второй – морская вода с минерализацией 20000 млн$^{-1}$. Далее образцы помещались в герметичный контейнер и выдерживались при температуре 90^{o}C в течение 30 дней.

Результаты экспериментов показали, что вне зависимости от минерализации воды присутствие в составе КДГ наночастиц уменьшает деградацию КДГ. Добавление наночастиц, вероятно, повышает стабильность полученного геля за счет образования ядра внутри полимерных спиралей. Между тем, в случае их отсутствия логичным выглядело бы и предположение об уменьшении полимерных спиралей. С этой точки зрения, наночастицы играют роль своего рода "замедлителя" в реакции сшивания и ограничивают дальнейшее уменьшение размера полимерных спиралей.

Объединение отрицательных зарядов вдоль полимерной цепи с положительными зарядами из окружающей среды часто приводит к выпадению осадков. Во всех проведенных экспериментах данного явления не наблюдалось (Рис. 4 и 5) (Mack and Smith, 1994; Spildo et al., 2009).

Поверхностное натяжение. Основываясь на предыдущих проведенных исследованиях, когда добавление наночастиц уменьшало когезионную энергию на границе раздела жидкость-воздух и соответственно вызывало снижение значений поверхностного натяжения, были проведены исследования данного параметра методом висячей капли. Было обнаружено, что добавка наночастиц снижает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-воздух, благодаря более низкому уровню общей свободной энергии на границе раздела (Suleimanov et al., 2017b). При низких концентрациях полимеры также демонстрируют поведение поверхностно-активного вещества, объясняемое тем же эффектом (т.е. уменьшением межфазной энергии). Вероятно, наблюдаемое снижение поверхностного натяжения вызвано синергическим эффектом двух вышеописанных факторов (таблица 4). Однако следует отметить, что превышение некой критической концентрации наночастиц (1000ppm) производит противоположный эффект, связанный с возникновением молекулярных сил Ваальса-Лондона и электростатических сил отталкивания. Перефразируя предыдущее утверждение, можно предположить, что межмолекулярные силы притяжения наночастиц преобладают над силами отталкивания, что приводит к их агломерации и, как следствие, неравномерному распределению на поверхности.

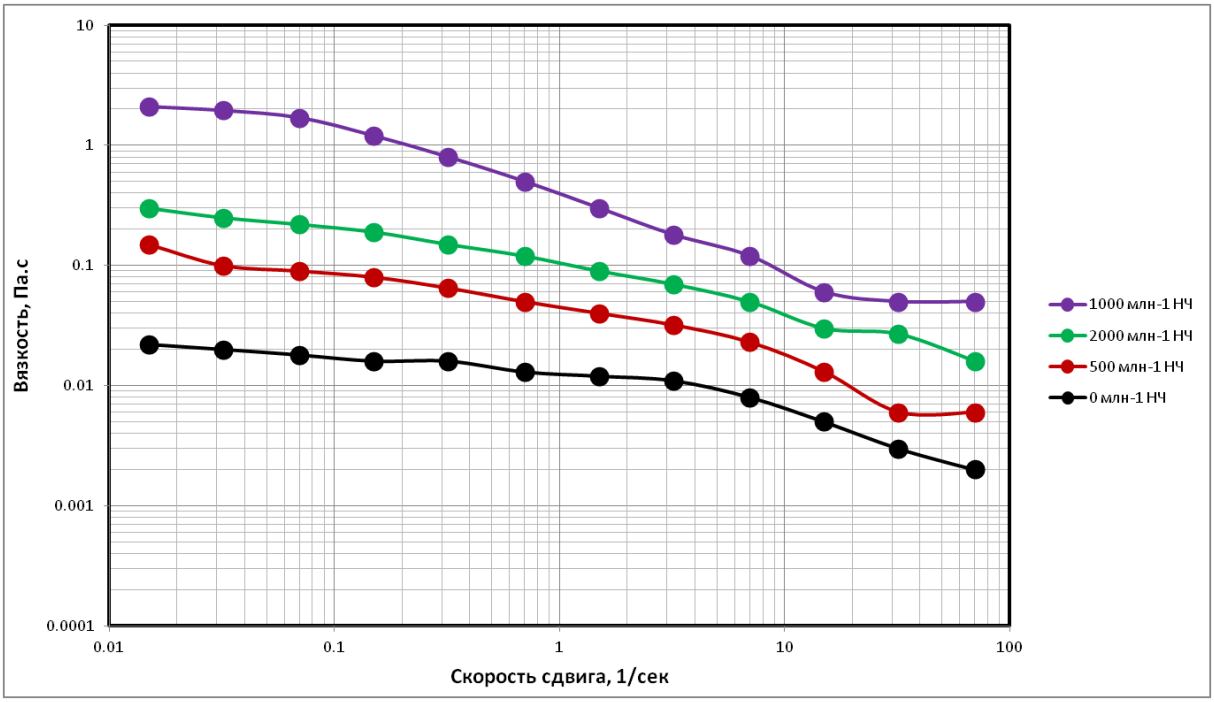


Рис. 4. Влияние термического старения на вязкость образцов КДГ, приготовленных с применением дистиллированной воды

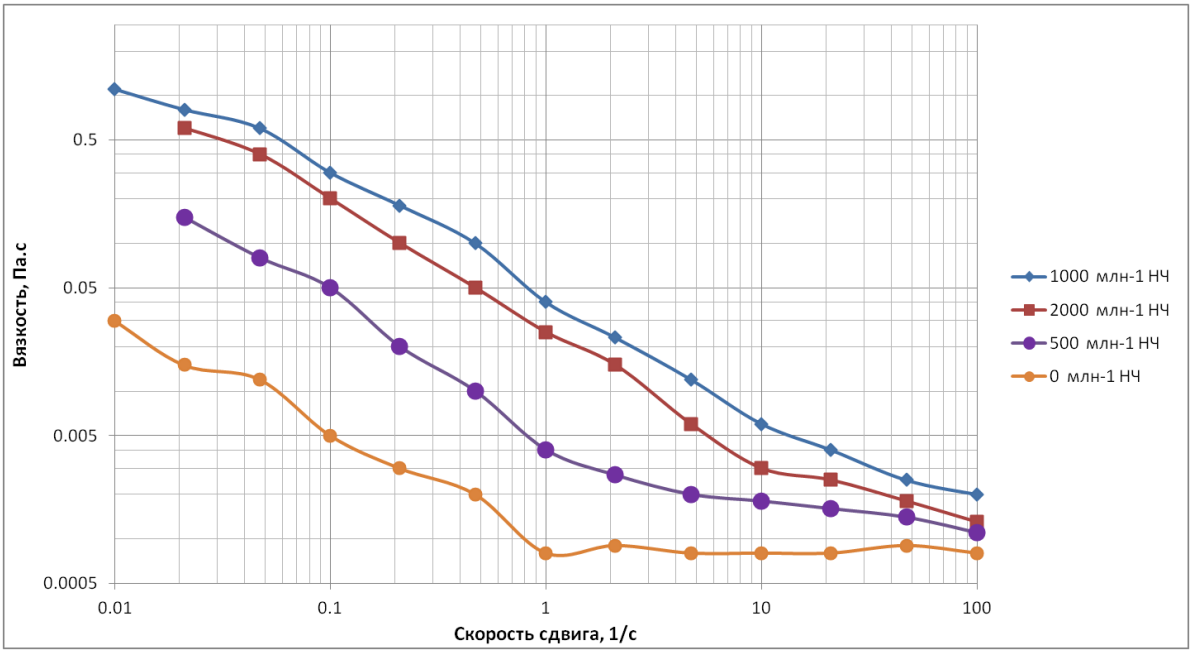


Рис. 5. Влияние термического старения на вязкость образцов КДГ, приготовленных с применением морской воды

Таблица 4

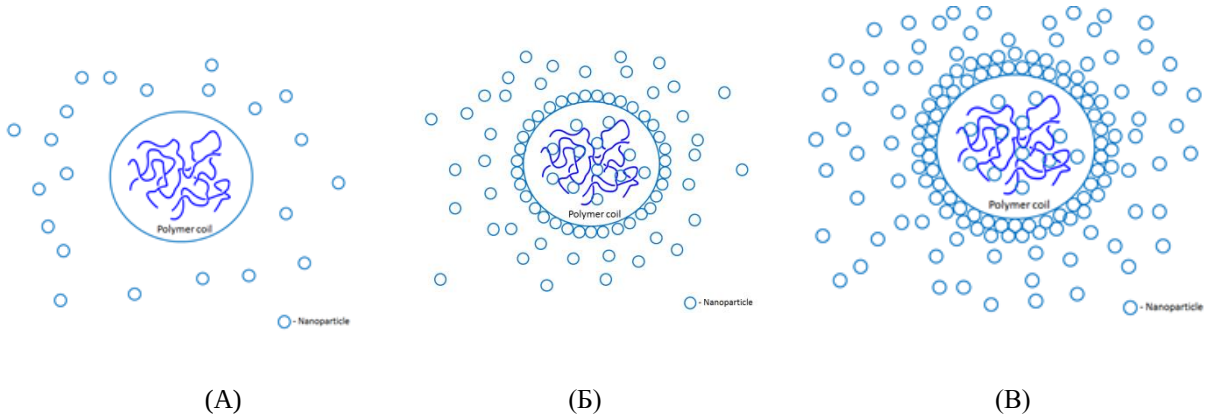
Значения поверхностного натяжения раствора КДГ в зависимости от концентрации наночастиц

Концентрация наночастиц, млн$^{-1}$	Поверхностное натяжение, мН/м
0	40.74
500	29.67
1000	19.34
2000	26.12

Дзета-потенциал. Для определения стабильности полученных коллоидных систем были проведены измерения значений дзета-потенциала. Значения дзета-потенциала выше ±30 мВ являются хорошими показателями стабильности коллоида. Из двух функциональных групп молекул гидролизованного полиакриламида (т.е. амидной и карбоксильной) процентное содержание карбоксильных (-COO-) групп является основным фактором, влияющим на анионность, то есть увеличение количества карбоксильных групп в структуре полимера приводит к увеличению анионности. Как видно из таблицы 5, все композиции КДГ демонстрируют хорошую стабильность. Добавление наночастиц увеличивает анионность коллоида за счет отрицательного заряда наночастиц TiO_2. Наночастицы, вероятно, агрегируют на границе раздела полимерная спираль/дисперсионная среда, а при превышении их концентрации выше 1000 млн$^{-1}$ они не имеют контакта с полимерной спиралью и агрегируют на поверхности предыдущего слоя наночастиц. Анионность снижается в результате диффузионной усадки слоя и низкого электрического потенциала полимерных спиралей. Скорее всего, наночастицы сшиваются в структуре полимерной спирали, что должно привести и к увеличению размеров дисперсной фазы. Таким образом, оптимальная концентрация наночастиц является наиболее важным фактором при выборе состава нано-КДГ (Рис. 6).

Распределение частиц по размерам. Для проверки вышеизложенного утверждения были проведены измерения распределения частиц по размерам полученных коллоидных систем. Результаты проведенных тестов показали, что в отсутствие наночастиц в составе КДГ наблюдалось уменьшение размеров частиц КДГ до 25% с течением времени, что возможно связано с непрерывным внутримолекулярным сшиванием, приводящем к уменьшению размеров полимерной спирали из-за увеличения количества точек сшивания (Табл. 6). Подобная закономерность наблюдалась и при концентрации наночастиц в 1000 млн$^{-1}$, но уменьшение размеров частиц КДГ при этом составляло менее 10%. Напротив, дальнейшее увеличение концентрации наночастиц до 2000 млн$^{-1}$ приводило к увеличению среднего размера частиц КДГ и меньшей усадке размеров частиц со временем. Вероятно, межфазное оса-

ждение наночастиц ограничивает усадку полимерной спирали. Кроме того, возможное образование гидролизуемых ковалентных сшивок между наночастицами TiO_2 и гидролизованного полиакриламида усиливало связь между полимерными спиралями и приводило к увеличению их размеров. Предположительно, при концентрации ниже критической наночастицы адсорбируются на гидрофобной цепи полимера из-за образования водородных связей между карбонильными группами гидролизованного полиакриламида и наночастицами TiO_2. Таким образом, свободные (не связанные с полимерной спиралью) наночастицы TiO_2, по всей видимости, не присутствуют в растворе при концентрации ниже 1000 млн$^{-1}$. Однако при концентрации наночастиц выше данного значения, свободные наночастицы TiO_2 могут выполнять функцию своего рода «моста» (перемычки) между различными полимерными спиралями, как показано на рисунке 7. В дополнении к вышеизложенной информации можно предположить, что свободные наночастицы могут агломерироваться и соединяться друг с другом посредством связей Ti-O-Ti. В целом, полученные результаты в данной серии экспериментов подтверждают оба вышеупомянутых утверждения.



(А) (Б) (В)

Рис. 6. Схематическое изображение агрегации наночастиц на полимерных спиралях. (А) – добавление наночастиц, (Б) – агрегация наночастиц на полимерной спирали, (В) – агрегация наночастиц на полимерной спирали при превышении критической концентрации

Таблица 5

Значения дзета-потенциала растворов КДГ при добавке наночастиц и без них

Описание	**Дзета-потенциал, мВ**				**Стандартное отклонение**
	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	Среднее значение	
CDG без НЧ	-31.6	-32.4	-34.1	-32.7	1.276
CDG с 1000 млн$^{-1}$ НЧ	-48.7	-46.4	-46.1	-47.06	1.422
CDG с 2000 млн$^{-1}$ НЧ	-27.1	-24.8	-23.5	-25.13	1.823

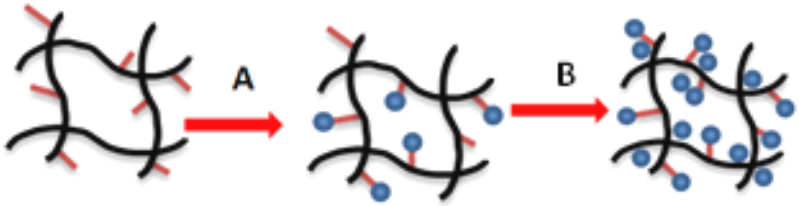


Рис. 7. Схематическое изображение адсорбции наночастиц TiO_2 на полимерных спиралях: (А) наночастицы адсорбируются на полимерных спиралях; (В) насыщение достигнуто, частицы агломирируются и соединяются в сеть.

Таблица 6

Средние значения размера частиц для составов КДГ

№	Концентрация наночастиц (млн$^{-1}$)	Средний размер частиц, нм			
		1 день	3 дня	7 дней	10 дней
1	-	1258	1130	946	940
2	1000	1452	1320	1310	1308
3	2000	1846	1782	1645	1633

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ). Далее было изучено влияние наночастиц на термические свойства полученных образцов. Первоначально была проведена серия экспериментов с применением метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью аппарата DSC 25 (TA Instruments). Во время каждого измерения около 10 мг образца геля помещали в герметичную камеру со скоростью продувки азотом 50 см^3/мин. Пустая герметичная камера использовалась в качестве контрольного образца. Все образцы были первоначально нагреты до 25^{0}C, данная температура удерживалась в течение 5 минут. Скорость нагрева составляла 3^{0}C /мин для всех измерений.

Оба исследованных образца показали схожие результаты с одним пиком при измерении ДСК. Тепловой поток увеличивался до точки перегиба (рис. 8). После этого на калориметрической кривой наблюдалось резкое снижение в результате потери воды и последующего разрушения образцов. Однако образец КДГ с наночастицами показал на 19% более высокую термостойкость, что косвенно свидетельствует о различной структуре исследуемых образцов. В противном случае наблюдаемые результаты должны были бы быть идентичными. По-видимому, наличие наночастиц в составе КДГ формирует полимерную структуру с более высокими термостабильными свойствами.

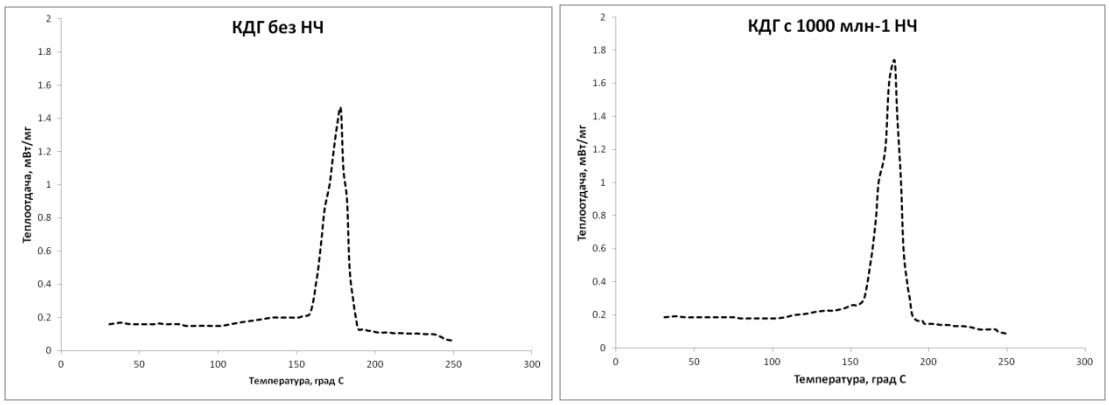
Далее проводились термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) исследуемых образцов.

Полученные кривые ТГА и ДТГ условно можно разделить на три участка, представляющие потерю веса исследуемых образцов в зависимости от температуры (рис. 9). Форма кривых оставалась схожей для обоих исследуемых образцов.

Первый участок можно выделить при температуре нагрева до 180°C, что, вероятно, связано с испарением воды. Потеря веса в этой области составила 6 % для КДГ без добавок наночастиц и 4 % для КДГ с добавкой наночастиц.

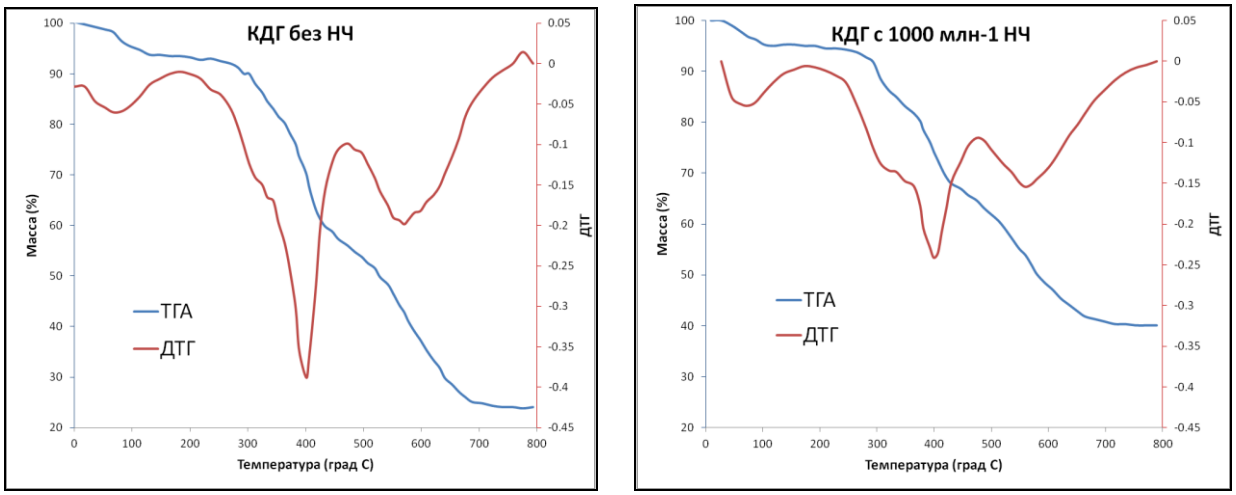
Второй участок охватывал температурный диапазон от 230 до 410°C и был связан с термическим разложением амидных групп гидролизованного полиакриламида. Потеря веса на этом этапе составила 37% для КДГ без добавок наночастиц и 30% для КДГ с добавкой наночастиц.

Третий участок охватывал температурный диапазон от 410 до 700°C. Потеря веса образцов на этом этапе была связана со сгоранием разложившегося продукта.



(А) (Б)

Рис. 8. Кривые ДСК для образцов КДГ: (А) без добавок наночастиц, (Б) с КДГ с добавкой наночастиц при концентрации1000 млн $^{-1}$



(А) (Б)

Рис. 9. Кривые ТГА и ДТГ для образцов КДГ: (А) без добавок наночастиц, (Б) с КДГ с добавкой наночастиц при концентрации1000 млн $^{-1}$

Фактор сопротивления/фактор остаточного сопротивления (RF)/RRF). Для изучения возможности применения полученного образца КДГ с добавкой наночастиц были проведены эксперименты по определению коэффициента сопротивления и коэффициента остаточного сопротивления (рис. 10). Основной целью закачки КДГ является создание непроницаемого или мало проницаемого барьера в высокопроницаемых участках или каналах пласта с целью перераспределения фильтрационных потоков в пласте. В этой связи важным фактором является способность рабочего агента к проникновению в глубинные зоны пласта, поскольку гелевый экран, размещенный в призабойной зоне скважины, практически не эффективен для данной задачи. Эксперименты по определению проникающей способности разработанных составов, как упоминалось ранее, проводились на 10-метровой насыпной модели пласта с проницаемостью в 1000 мД, состоящей из 6 секций. КДГ закачивался в виде оторочки объемом, равным объему одной секции модели или $\frac{1}{6}$ от порового объема всей модели. По истечении индукционного периода в 48 часов закачивалась морская вода в объеме, также равным объему одной секции, для регистрации дифференциального давления, необходимого, чтобы протолкнуть оторочку в последующую секцию. Период закачки морской воды коррелировал с изменением вязкости закачиваемых жидкостей. Для соблюдения данного условия образцы каждого из двух исследуемых составов хранились в термостатической водяной бане и значения вязкости определялись каждые 24 часа. Каждое увеличение вязкости на 50% принималось за начало нового этапа закачки оторочки морской воды. Результаты испытаний показали увеличение дифференциального давления на 410% при концентрации наночастиц в 1000 млн$^{-1}$, несмотря на больший размер частиц КДГ при концентрации наночастиц в 2000 млн$^{-1}$ наблюдаемые значения дифференциального давления были ниже, чем ожидалось. Предположительно превышение критической концентрации наночастиц приводит к образованию слабого полимерного барьера в пористой среде, причина подобного явления может заключаться в том, что коллоиды с низким значением дзета-потенциала теряют свою стабильность и разрушаются под давлением.

Значения факторов остаточного сопротивления были измерены после вытеснения исследуемых образцов из модели. Полученные результаты испытаний согласуются с предыдущими экспериментами и представлены в Таблице 7.

ВЫВОДЫ

- Добавление наночастиц TiO_2 привело к повышению реологической стабильности, снижению межфазного натяжения, увеличению дзета-потенциала и увеличению значений RF/RRF коллоидно-дисперсионных гелей.
- Критическая концентрация наночастиц в КДГ была определена как 1000 млн$^{-1}$. При этом наблюдалось псевдопластичное поведение системы, низкая термохимическая деструкция и 47% снижение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/воздух, а уменьшение среднего размера частиц не превышало 10%. Присутствие наночастиц увеличивает дзета-потенциал коллоида на 43% и его термостабильность. Значения RF/RRF были на 173% и 59% больше, по сравнению с эталонным составом.

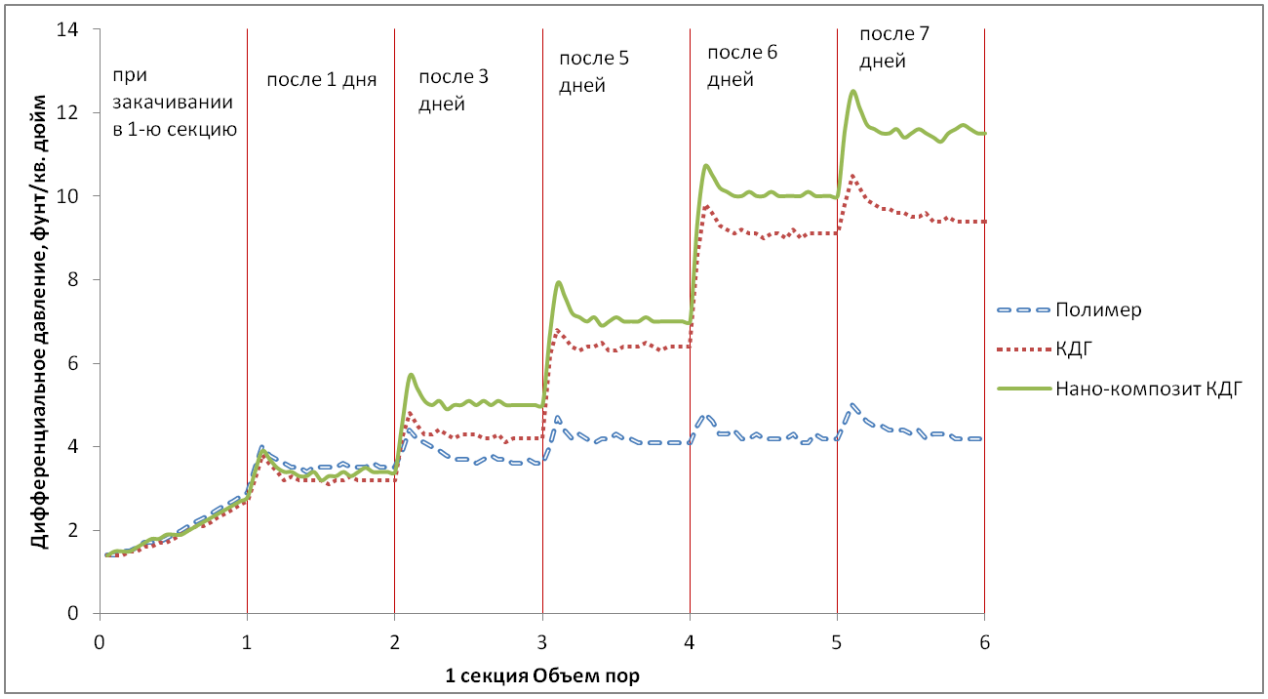


Рис. 10. Изменения дифференциального давления в зависимости от концентрации наночастиц

Таблица 7

Динамика изменения коэффициента остаточного сопротивления при закачке КДГ в зависимости от концентрации наночастиц

Концентрация наночастиц, (млн$^{-1}$)	Фактор остаточного сопротивления
0	524
1000	835
2000	629

- Предложен кинетический механизм гелеобразования коллоидных дисперсных гелей в присутствии наночастиц TiO_2. Межфазное осаждение наночастиц уменьшает когезионную энергию на границе раздела жидкость-воздух, что приводит к снижению поверхностного натяжения. Между тем межвитковое осаждение наночастиц ограничивает усадку полимерной спирали, что наблюдалось при измерении размера частиц в течение времени. Выше критической концентрации наночастиц анионность коллоида уменьшалась в результате усадки диффузионного слоя и низкого электрического потенциала полимерных катушек.

Благодарность. Авторы выражают благодарность и глубокую признательность д.т.н., профессору, члену-корреспонденту НАНА Сулейманову Б.А. за советы и ценные замечания при работе над данной статьей.

ЛИТЕРАТУРА

Aalaie J., Rahmatpour A. Preparation and swelling behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. J.of Macromol. Sci., Part B, Vol. 47, No. 1, 2008, pp. 98108, DOI: 10.1080/00222340701746085.

Al-Assi A.A., Willhite G.P., Green D.W., McCool C.S. Formation and propagation of gel aggregates using partially hydrolyzed polyacrylamide and aluminum citrate. SPE J., Vol. 14, No. 3, 2009, pp. 450-461.

Bjorsvik M., Hoiland H., Skauge A. Formation of colloidal dispersion gels from aqueous polyacrylamide solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, Vol. 317, No. 1-3, 2007, pp. 504-511.

REFERENCES

Aalaie J., Rahmatpour A. Preparation and swelling behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide nanocomposite hydrogels in electrolyte solutions. J.of Macromol. Sci., Part B, Vol. 47, No. 1, 2008, pp.98108, DOI: 10.1080/00222340701746085.

Al-Assi A.A., Willhite G.P., Green D.W., McCool C.S. Formation and propagation of gel aggregates using partially hydrolyzed polyacrylamide and aluminum citrate. SPE J., Vol. 14, No. 3, 2009, pp. 450-461.

Bjorsvik M., Hoiland H., Skauge A. Formation of colloidal dispersion gels from aqueous polyacrylamide solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, Vol. 317, No. 1-3, 2007, pp. 504-511.

Coste J.P., Liu Y., Bai B., Li Y., Shen P., Wang Z., Zhu G. In-depth fluid diversion by pre-gelled particles. Laboratory study and pilot testing. In: SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, April 2000, Paper Number: SPE-59362-MS.

Fielding R.C., Jr., Gibbons D.H., Legrand F.P. In-depth drive fluid diversion using an evolution of colloidal dispersion gels and new bulk gels: an operational case history of North Rainbow Ranch unit. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 1994, Paper Number: SPE-27773-MS.

Mack J.C. and Smith J.E. In-depth colloidal dispersion gels improve oil recovery efficiency. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma, April 1994, Paper Number: SPE 27780-MS.

Natarajan D, McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P. Control of In-Situ Gelation Time for HPPAM-Chromium Acetate Systems. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, (19-22 April 1998), Paper SPE 39696-MS.

Pu W., Zhao S., Wang S., Wei B., Yuan C., Li Y. Investigation into the migration of polymer microspheres (PMs) in porous media: Implications for profile control and oil displacement. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 540, 2018, pp. 265-275.

Ranganathan R., Lewis R., McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P. Experimental study of the gelation behavior of a polyacrylamide/aluminum citrate colloidal-dispersion gel system. SPE Journal, Vol. 3, No. 4, 1998, pp. 337-343, Paper Number: SPE-52503-PA.

Skauge T., Spildo K., Skauge A. Nano-sized particles for EOR. 2010, Paper Number: SPE-129933-MS.

Smith J.E. Performance of 18 polymers in aluminum citrate colloidal dispersion gels. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, February 1995. Paper Number: SPE-28989-MS.

Spildo K., Skauge A., Aarra M.G., Tweheyo M.T. A new polymer application for North Sea reservoirs. SPE Res. Eval. And Eng., Vol. 12, No. 3, 2009, pp. 427-432, Paper Number: SPE-113460-PA.

Spildo K., Skauge A., Skauge T. Propagation of colloidal dispersion gels (CDG) in laboratory corefloods. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2010, Paper Number: SPE-129927-MS

Suleimanov B.A., Guseynova N.I., Veliyev E.F. Control of displacement front uniformity by fractal dimensions. SPE Russian Petroleum Technology Conference, Moscow, Russia, October 2017a, Paper Number: SPE-187784-MS.

Suleimanov B.A., Ismayilov R.H., Abbasov H.F., Wang W.Z., Peng S.M. Thermophysical properties of nano- and microfluids with [Ni5 (μ5-pppmda)4Cl2] metal string complex particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 513, 2017b, pp. 41-50.

Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F. Softened water application for enhanced oil recovery. SOCAR Proceedings, No. 1, 2019, pp. 19-29.

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. 2017, November, Baku, Azerbaijan, Paper Number: SPE-188998-MS.

Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Aliyev A.A. Impact of nanoparticle structure on the effectiveness of pickering emulsions for EOR applications. ANAS Transactions, Earth Sciences, Vol. 1, 2021, pp. 82-92.

Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Naghiyeva N.V. Preformed particle gels for enhanced oil recovery. International Journal of Modern Physics B, Vol. 34, No. 28, 2020, 2050260.

Coste J.P., Liu Y., Bai B., Li Y., Shen P., Wang Z., Zhu G. In-depth fluid diversion by pre-gelled particles. Laboratory study and pilot testing. In: SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, April 2000, Paper Number: SPE-59362-MS.

Fielding R.C., Jr., Gibbons D.H., Legrand F.P. In-depth drive fluid diversion using an evolution of colloidal dispersion gels and new bulk gels: an operational case history of North Rainbow Ranch unit. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 1994, Paper Number: SPE-27773-MS.

Ismayilov R.G.,Veliyev E.F. Emulsifying composition for increase of oil recovery efficiency of viscous oils. Azerbaijan Oil Industry, No. 5, 2021, pp. 22-28 (in Russian).

Kadyrov R.R., Veliyev E.F., Safiulina A.R. Improvement of well repair and insulation technologies Publishing House UGNTU (Ufa State Petroleum Technical University), Ufa, 2022 (in Russian).

Mack J.C. and Smith J.E. In-depth colloidal dispersion gels improve oil recovery efficiency. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Oklahoma, April 1994, Paper Number: SPE 27780-MS.

Natarajan D, McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P. Control of In-Situ Gelation Time for HPPAM-Chromium Acetate Systems. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, OK, (19-22 April 1998), Paper SPE 39696-MS.

Pu W., Zhao S., Wang S., Wei B., Yuan C., Li Y. Investigation into the migration of polymer microspheres (PMs) in porous media: Implications for profile control and oil displacement. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 540, 2018, pp. 265-275.

Ranganathan R., Lewis R., McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P. Experimental study of the gelation behavior of a polyacrylamide/aluminum citrate colloidal-dispersion gel system. SPE Journal, Vol. 3, No. 4, 1998, pp. 337-343, Paper Number: SPE-52503-PA.

Skauge T., Spildo K., Skauge A. Nano-sized particles for EOR. 2010, Paper Number: SPE-129933-MS.

Smith J.E. Performance of 18 polymers in aluminum citrate colloidal dispersion gels. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, February 1995, Paper Number: SPE-28989-MS.

Spildo K., Skauge A., Aarra M.G., Tweheyo M.T. A new polymer application for North Sea reservoirs. SPE Res. Eval. And Eng., Vol. 12, No. 3, 2009, pp. 427-432, Paper Number: SPE-113460-PA.

Spildo K., Skauge A., Skauge T. Propagation of colloidal dispersion gels (CDG) in laboratory corefloods. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2010, Paper Number: SPE-129927-MS.

Suleimanov B.A. Slip effect during filtration of gassed liquid. Colloid journal, 59 (6), 1997, pp. 807-812 (in Russian).

Suleimanov B.A., Guseynova N.I., Veliyev E.F. Control of displacement front uniformity by fractal dimensions. SPE Russian Petroleum Technology Conference, Moscow, Russia, October 2017a, Paper Number: SPE-187784-MS.

Suleimanov B.A., Ismayilov R.H., Abbasov H.F., Wang W.Z., Peng S.M. Thermophysical properties of nano- and microfluids with [Ni5 (μ5-pppmda)4Cl2] metal string complex particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 513, 2017b, pp. 41-50.

Suleimanov B.A., Latifov Y.A., Veliyev E.F. Softened water application for enhanced oil recovery. SOCAR Proceedings, No. 1, 2019, pp. 19-29.

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. SPE Annual Caspian Technical Conference and Exhibition.

Veliyev E.F. Application of amphiphilic block-polymer system for emulsion flooding. SOCAR Proceedings, No. 3, 2021, pp. 78-86.
Veliyev E.F., Aliyev A.A. Propagation of nano sized CDG deep into porous media. In SPE Annual Caspian Technical Conference. 2021, October, Paper Number: ***SPE***-207024-MS.
Vishnyakov V., Suleimanov B., Salmanov A., Zeynalov E. Primer on Enhanced Oil Recovery. Gulf Professional Publishing. 2019, 222 p.
Wang D., Han P., Shao Z., Hou W., Seright R.S. Sweep improvement options for the Daqing oil field. SPE Reservoir Eval. Eng., Vol. 11, No. 1, 2008, pp. 18-26.
Yadav U.S. and Mahto, V. Investigating the effect of several parameters on the gelation behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide–hexamine–hydroquinone gels. Industr. Eng. Chem. Research., Vol. 52, No. 28, 2013, pp. 9532-9537. DOI: 10.1021/ie 400488a.
Zhao S., Pu W., Wei B., Xu X. A comprehensive investigation of polymer microspheres (PMs) migration in porous media: EOR implication. Fuel, Vol. 235, 2019, pp. 249-258.
Велиев Э.Ф. Комбинированный метод увеличения нефтедобычи на основе технологии АСП. Prospecting and Development of Oil and Gas Fields, Vol. 4, No. 81, 2021a, pp. 41-48.
Велиев Э.Ф. Методы прогнозирования процесса конусообразования. Азербайджанское нефтяное хозяйство, No. 3, 2021б, с. 18-25.
Исмаилов Р.Г., Велиев Э.Ф. Эмульсирующий состав для повышения коэффициента нефтеизвлечения вязких нефтей. Азербайджанское нефтяное хозяйство, No. 5, 2021, с. 22-28.
Кадыров Р.Р., Велиев Э.Ф., Сафиуллина А.Р. Совершенствование технологий проведения ремонтно-изоляционных работ на скважинах. Издательство УГНТУ. Уфа, 2022.
Сулейманов Б.А. Об эффекте проскальзывания при фильтрации газированной жидкости. Коллоидный журнал, Т. 59, No. 6, 1997, с. 807-812.
2017, November, Baku, Azerbaijan, Paper Number: SPE-188998-MS.
Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Aliyev A.A. Impact of nanoparticle structure on the effectiveness of pickering emulsions for EOR applications. ANAS Transactions, Earth Sciences, Vol. 1, 2021, pp. 82-92.
Suleimanov B.A., Veliyev E.F., Naghiyeva N.V. Preformed particle gels for enhanced oil recovery. International Journal of Modern Physics B, Vol. 34, No. 28, 2020, 2050260.
Veliyev E.F. Application of amphiphilic block-polymer system for emulsion flooding. SOCAR Proceedings, No. 3, 2021, pp. 78-86.
Veliyev E.F. Enhanced oil recovery combined technique on the base of APRS. Prospecting and Development of Oil and Gas Fields, Vol. 4, No. 81, 2021a, pp. 41-48 (in Russian).
Veliyev E.F. Prediction method for coning process. Azerbaijan Oil Industry, No. 3, 2021б, pp.18-25. (in Russian).
Veliyev E.F., Aliyev A.A. Propagation of nano sized CDG deep into porous media. In SPE Annual Caspian Technical Conference. 2021, October, Paper Number: ***SPE***-207024-MS.
Vishnyakov V., Suleimanov B., Salmanov A., Zeynalov E. Primer on Enhanced Oil Recovery. Gulf Professional Publishing. 2019, 222 p.
Wang D., Han P., Shao Z., Hou W., Seright R.S. Sweep improvement options for the Daqing oil field. SPE Reservoir Eval. Eng., Vol. 11, No. 1, 2008, pp. 18-26.
Yadav U.S. and Mahto, V. Investigating the effect of several parameters on the gelation behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide–hexamine–hydroquinone gels. Industr. Eng. Chem. Research., Vol. 52, No. 28, 2013, pp. 9532-9537, DOI: 10.1021/ie400488a.
Zhao S., Pu W., Wei B., Xu X. A comprehensive investigation of polymer microspheres (PMs) migration in porous media: EOR implication. Fuel, Vol. 235, 2019, pp. 249-258.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Велиев Э.Ф, Алиев А.А.
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR,
AZ1122, Азербайджан, Баку, ул.Г.Зардаби, 88А: elchinf.veliyev@socar.az

Резюме. На сегодняшний день в связи с увеличением фонда скважин, находящихся на поздней стадии разработки, особую актуальность приобретают методы отклонения фильтрационных потоков в пласте. Наличие высокопроницаемых участков или каналов в пласте, неизбежно возникающих при длительной эксплуатации пласта, в свою очередь снижает эффективность заводнения и создает участки пласта, практически не затронутые им. Решением в сложившейся ситуации является снижение проницаемости высокопроницаемых зон и перераспределение фильтрационных потоков в зоны, не затронутые заводнением. Наиболее распространёнными рабочими агентами, применяемыми с этой целью, являются различные гелевые составы. В представленной работе разработан коллоидно-дисперсный гелевый состав с добавлением наночастиц TiO_2. Проведены реологические исследования полученных составов, изучены их термическая стабильность и дзета-потенциал. Полученные результаты были подтверждены исследованиями на насыпных моделях пласта. Добавка наночастиц привела к повышению реологической стабильности, снижению межфазного натяжения, увеличению дзета-потенциала, а также увеличению значений RF/RRF коллоидно-дисперсионных гелей. Была определена критическая концентрация наночастиц в коллоидно-десперных гелях, составившая 1000 млн$^{-1}$. При этом наблюдалось псевдопластичное поведение системы, низкая термохимическая деструкция и 47% снижение поверхностного натяжения на границе раздела жидкость/воздух, а уменьшение среднего размера частиц не превышало 10%. Присутствие наночастиц увеличило дзета-потенциал коллоидной системы на 43% и его термостабильность. Значения RF/RRF были на 173% и 59% больше по сравнению с эталонным составом. Предложен кинетический механизм гелеобразования коллоидных дисперсных гелей в присутствии наночастиц TiO_2.

Ключевые слова: *дзета потенциал, коллоидно-дисперсные гели, поверхностное натяжение, фактор остаточного сопротивления, месторождения, находящиеся на поздней стадии разработки*

KOLLOİD DİSPERS SİSTEMLƏRİN STABİLLƏŞDİRİLMƏSİ ÜÇÜN NANOHİSSƏCİKLƏRİN TƏTBİQİ

Vəliyev E.F., Əliyev Ə.A.
Neftqazelmitədqiqatlayihə İnstitutu, SOCAR, Bakı Azərbaycan
AZ1122, Azərbaycan, Bakı, H.Zardabi küç., 88A: elchinf.veliyev@socar.az

Xülasə. Bu gün işlənmənin son mərhələsində olan neft yataqlarının sayının artması ilə əlaqədar layda maye axınlarının istiqamətinin dəyişdirilməsi üsulları xüsusi aktuallıq kəsb edir. Kollektorda yüksək keçiricilikli zonaların mövcud olması su ilə sıxışdırılmanın səmərəliliyini azaldır və praktiki olaraq sıxışdırılmamış neftli zona yaradır. Bunun qarşısını almaq üçün yüksək keçiricilik zonalarının keçiriciliyini azaltmaq və filtrasiya axınlarını sıxışdırılmadan təsirlənməyən zonalara yönləndirmək lazımdır. Bu məqsədlə istifadə edilən ən geniş yayılmış işçi agentlər müxtəlif gel kompozisiyalarıdır. Təqdim olunan işdə TiO_2 nanohissəciklərinin əlavə edilməsi ilə kolloid-dispers gel (KDG) tərkibi işlənilmişdir. Alınmış kompozisiyaların reoloji tədqiqatları aparılmış, termiki stabilliyi və zeta potensialı öyrənilmişdir. Alınan nəticələr lay modeli təcrübələri ilə təsdiq edilmişdir. Nanohissəciklərin əlavə edilməsi fazalararası səthi gərginliyi azaldıb və kolloid dispersiya gellərinin reoloji sabitliyini, zeta potensialını və RF/RRF qiymətlərini artırmışdır. KDG-də nanohissəciklərin kritik konsentrasiyası 1000 mln^{-1} olaraq təyin edilmişdir. Sistemin psevdoplastik davranışı, aşağı termokimyəvi deqradasiya və maye/hava sərhədində səthi gərilmənin 47% azalması müşahidə edilmişdir. Hissəciklərin orta ölçüsünün azalması 10%-dən çox olmamışdır. Nanohissəciklərin olması kolloid sistemin zeta potensialını və onun termiki stabilliyini 43% artırıb. RF/RRF dəyərləri baza tərkib ilə müqayisədə 173% və 59% yüksək olmuşdur. TiO_2 nanohissəciklərinin iştirakı ilə kolloid dispers gellərin kinetik gel əmələ gəlmə mexanizmi təklif edilmişdir.

Açar sözlər: *zeta potensialı, kolloid dispers gellər, səthi gərginlik, qalıq müqavimət əmsalı, İşlənmənin son mərhələsində olan yataqlar*