

УДК 532.546.2

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫТЕСНЕНИЯ МАСЛА МИЦЕЛЛЯРНЫМ РАСТВОРОМ С ДОБАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ИЗ НАСЫПНОЙ МОДЕЛИ ПОРИСТОЙ СРЕДЫ

© 2023 г. А. И. Муллаянов<sup>a,b,\*</sup>, Ю. А. Питюк<sup>a,b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

<sup>b</sup>ООО РН-БашНИПИнефть, Уфа, Россия

\*E-mail: mullayanovalmir@mail.ru

\*\*E-mail: pityukyulia@gmail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 16.12.2022 г.

Представлены результаты лабораторных исследований особенностей фильтрационных процессов в физической модели пористой среды, полученной спеканием стеклянных шариков. Описана программа изготовления физических моделей, представлены результаты эффективности вытеснения вазелинового масла различными составами. В качестве агентов вытеснения рассматривались вода, минерализованная вода, мицеллярные растворы, наножидкости и мицеллярные растворы с добавлением наночастиц. На основе анализа изображений получены кривые изменения насыщенности модельной пористой среды вазелиновым маслом при вытеснении различными составами. Показано, что мицеллярные растворы с добавлением наночастиц являются наиболее эффективными агентами вытеснения масла по сравнению с другими представленными составами.

*Ключевые слова:* пористая среда, вытеснение, поверхностно-активные вещества, мицеллярный раствор, микроэмульсия, наночастицы, лабораторное исследование

DOI: 10.31857/S1024708422600956, EDN: ТМУНУЕ

С ростом спроса на энергоресурсы перед нефтяной отраслью стоят неотложные задачи по увеличению производительности скважин. Рост трудноизвлекаемых запасов ведет к ориентированию внимания к новым методам увеличения нефтеотдачи. Одним из широко используемых методов увеличения нефтеотдачи является использование различных химических реагентов, которые могут уменьшить негативное влияние капиллярных сил и изменить направление фильтрационных потоков пластовых флюидов, что в свою очередь может привести к интенсификации притока нефти и росту коэффициента извлечения нефти.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) совместно с водой впервые были использованы для повышения нефтеотдачи еще в 1927 г. При достаточных концентрациях молекулы ПАВ в воде ориентируются в виде агрегатов, называемых мицеллами [1]. Начиная с 1968 г., последовало множество исследований с использованием мицеллярных растворов воды, углеводородов и ПАВ [2]. Мицеллярные агрегаты могут захватывать жидкости в своих центрах, вследствие чего они набухают. Эти набухшие мицеллы также называют микроэмульсиями. Есть три типа микроэмульсий [3]: прямая, обратная и с непрерывной структурой. Использование микроэмульсии для повышения нефтеотдачи представляет значительный интерес [4]. Микроэмульсии, как метод увеличения нефтеотдачи, считается важным предметом недавних исследований [5]. Оценка применимости микроэмульсий для повышения нефтеотдачи проводится с помощью исследований фазового поведения (пробирочный тест) [6]. Наиболее важными факторами, влияющими на фазовое поведение микроэмульсии, являются свойства поверхностно-активных веществ [7], сорбитора [8], нефти [9], солёность [10], соотношения воды к нефти [11], водородный показатель pH [12]. ПАВ разделяются на четыре группы: анионные (отрицательный заряд молекул), катионные (положительный заряд молекул), неионогенные (незаряженные молекулы) и амфотерные (как положительно, так и отрицательно заряженные молекулы) [13]. В коллекторах из песчаника применяются анионные ПАВ за счет низкой адсорбции [14]. Катионные ПАВ адсор-

бируются в обломочных коллекторах, и поэтому их более выгодно использовать в карбонатных породах [15]. Содержание соли влияет на средний гидродинамический диаметр капель микроэмульсии и их дисперсию, увеличение концентрации соли приводит к увеличению диаметра капель [16]. Кроме того, содержание соли влияет на коэффициент поверхностного натяжения между несмешивающимися фазами, который является важным показателем для повышения нефтеотдачи [17]. Поверхностное натяжение микроэмульсий значительно ниже по сравнению с системами, в которых присутствует только ПАВ [16]. Размеры частиц в микроэмульсиях меньше 100 нм, что обеспечивает высокую гравитационную стабильность [18], прозрачность [19] и подвижность в пористой среде [20]. На стабильность и оптические свойства может повлиять уменьшение диаметра дисперсной фазы, но ее термодинамические и физико-химические свойства могут не измениться [21]. Более того, микроэмульсия является неньютоновской жидкостью. Увеличение скорости сдвига приводит к снижению ее эффективной вязкости. Низкая эффективная вязкость и высокая скорость сдвига облегчают закачку в пласт. Увеличение отношения соразтворителя к ПАВ снижает вязкость в два раза. Обычно соразтворителем или дополнительным ПАВ для приготовления мицеллярных растворов с целью снижения вязкости является спирт [22].

Микроэмульсии, стабилизированные ПАВ с наночастицами, часто используются в нефтедобыче для уменьшения капиллярных сил [23]. Кроме того, увеличивается устойчивость к седиментации в растворах за счет наличия наночастиц, которые могут уравнивать поверхностные силы и силу тяжести [24]. Также в работах сообщается об увеличении стабильности микроэмульсий в условиях высокой температуры пласта при добавлении наночастиц [25]. Наночастицы обладают способностью изменять смачиваемость твердых поверхностей за счет их самоструктурирования [26], что способствует движению границы раздела флюидов и отделению нефти от поверхности [27]. Одним из примеров наночастиц является диоксид кремния. Его легко производить, обладает хорошо известными физико-химическими свойствами и может быть изготовлен с различными характеристиками, такими как гидрофобность или гидрофильность. Он является одним из самых распространенных нетоксичных неорганических материалов и имеет более низкую стоимость производства, чем другие наночастицы. Современные исследования показали, что присутствие наночастиц в микроэмульсиях может увеличить нефтеотдачу, однако особенности межфазных взаимодействий и влияние характеристик породы все еще недостаточно изучены [28].

Анализ текущего состояния исследований подтверждает эффективность использования мицеллярных растворов для мобилизации остаточной нефти в пористой среде. В рамках данной работы предлагается исследовать влияние включения наночастиц в состав микроэмульсии на эффективность вытеснения остаточной нефти в насыпной пористой среде с фиксируемой геометрией. Новизной работы являются как методика создания насыпной модели с постоянной геометрией порового пространства, так и результаты лабораторных исследований по вытеснению масла различными составами в модельной пористой среде.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТ

### 1.1. Материалы

Для создания пористой среды использовались цельные стеклянные шарики (Weissker) размером 106–600 мкм. В работе использовались наночастицы оксида кремния площадью поверхности 200 м<sup>2</sup>/г Aerosil R200 (Evonik Industries AG). Для водных растворов применялась очищенная системой Milli-Q (Millipore) деионизированная вода с динамической вязкостью 1 мПа·с и плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup>. Гидрофильные наночастицы оксида кремния весовой концентрации 0.5% были диспергированы в воде с помощью ультразвукового диспергатора. Свойства наночастиц приведены в табл. 1.

Мицеллярные растворы изготавливались добавлением в воду хлорида натрия и ПАВ додецилсульфат натрия (СДС) совместно с бутанолом в соотношении 90: 5: 5 соответственно. Соотношение СДС и бутанола варьировалось в разных пропорциях. Мицеллярные растворы с наночастицами были изготовлены аналогично, только вместо воды использовалась наножидкость. В качестве аналога нефти использовалось вазелиновое масло с динамической вязкостью 60 мПа·с и плотностью 800 кг/м<sup>3</sup> при температуре 25°C. Для контрастирования изображений масло подкрашено жирорастворимым красителем (Судан). Физико-химические свойства масла не изменялись в процессе проведения исследования. Все составы, используемые в лабораторных исследованиях, представлены в табл. 2. Коэффициент поверхностного натяжения на границе с

**Таблица 1.** Физико-химические свойства Aerosil R200

Свойства	Единица измерения	Значение
Удельная площадь поверхности	м <sup>2</sup> /г	200 ± 25
Средний размер первичных частиц	нм	12
Насыпная плотность	г/л	50
pH	—	3.7–4.7
Содержание SiO <sub>2</sub>	%	99.8

**Таблица 2.** Составы для лабораторных исследований

№ состава	Наименование	Коэффициент поверхностного натяжения, мН/м	
1	Вода	72.5	
2	Вода+NaCl в соотношении 95: 5	71.6	
3	Вода+ 0.5% Aerosil R200	58.5	
4	Вода+СДС в соотношении 90: 10	35.0	
5	Мицеллярный раствор	Вода+NaCl+СДС+Бутанол в соотношении (90: 5: 2.5: 2.5)	27.2
6		Вода+NaCl+СДС+Бутанол в соотношении (90: 5: 1.66: 3.33)	26.8
7		Вода+NaCl+СДС+Бутанол в соотношении (90: 5: 1.25: 3.75)	26.3
8	Мицеллярный раствор + + наночастицы	Состав 5+0.5% Aerosil R200	26.2
9		Состав 6+0.5% Aerosil R200	26.3
10		Состав 7+0.5% Aerosil R200	25.3

воздухом определен методом пластины Вильгельми [29]. Из табл. 2 видно, что состав 10 имеет наименьший коэффициент поверхностного натяжения.

### 1.2. Физическая модель пористой среды

Модель пористой среды изготовлена путем спекания стеклянных шариков. Из минерального стекла была собрана ячейка с размерами внутренней полости 162 мм × 25 мм × 1 мм. Алмазной коронкой в ячейке были просверлены отверстия диаметром 5 мм для входа и выхода жидкости. Внутренняя полость ячейки была заполнена шариками, после чего ячейка помещалась в печь. На основе серии экспериментов была разработана программа спекания, которая представлена в табл. 3. Спекание шариков позволило создать неизменяемую структуру пустотного пространства, которая использовалась для проведения фильтрационных исследований. Фотография модели пористой среды представлена на рис. 1. Оценка пористости проведена весовым методом с учетом паразитных полостей, которая составила 25%, поровый объем составил 1 см<sup>3</sup>, проницаемость по воде составила 62 мкм<sup>2</sup>.

### 1.3. Лабораторная установка

Исследования вытеснения вязкой жидкости из пористой среды проводились на лабораторной установке, представленной на рис. 2, которая состояла из насоса объемного расхода, датчиков давления, фотоаппарата, системы освещения. Модель пористой среды насыщалась маслом под действием вакуумной инфузии, что обеспечивало 100% заполнение.

Закачка вытесняющих агентов производилась при постоянном расходе 0.2 мл/мин с помощью шприцевого насоса Cole Parmer 78-0358. Перепад давления в модели фиксировался датчиками давления MPX5700 (Motorola). Процесс вытеснения снимался на фотокамеру с частотой

**Таблица 3.** Программа спекания

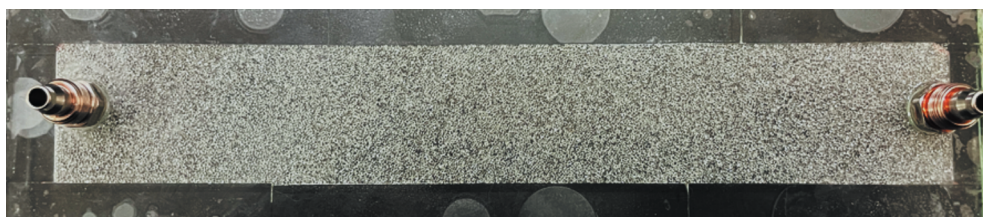
Шаг программы	Тип	Температура, °С	Длительность, ч
1	нагрев	150	1
2		300	1
3		450	1
4		550	1
5		600	1
6		680	1
7	остывание	понижение температуры до 20	12
8	выдержка		20

1 кадр в 10 с и разрешением 12 Мп. Насыщенность фаз определялась по результатам цифровой обработки изображений с помощью программы с открытым исходным кодом ImageJ по представленной методике [30].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 3 представлены картины вытеснения вазелинового масла различными составами, представленными в табл. 2. Левая колонка соответствует началу процесса вытеснения после одной минуты закачки 0.2 мл вытесняющего агента, правая колонка соответствует картинам вытеснения после 50 минут закачки, что соответствует прокачке 10 поровых объемов. На изображениях вытеснение происходит справа – налево. Оранжевые участки на изображениях соответствуют областям пористой среды, которые заполнены маслом, светлые участки – областям, заполненным вытесняющим агентом.

Для всех составов обнаружено образование вязких пальцев, поскольку отношение вязкости вытесняемой жидкости к вытесняющей равно 60. При вытеснении водой фильтрация происходит преимущественно по крупным порам с небольшим охватом пористой среды вытесняющим агентом (составом № 1). При добавлении соли в воду (состав № 2) характер вытеснения не изменяется, но доля пористой среды, занятая вытесняющим агентом, увеличивается. При вытеснении наножидкостью (состав № 3) картины вытеснения похожи на предыдущие эксперименты. Характер вытеснения существенно изменяется при добавлении в воду ПАВ (состав № 4). В данном случае вытесняющая жидкость преимущественно движется по мелким порам, тем самым охватывая большую площадь пористой среды. Добавление в воду с ПАВ соли и спирта приводит к формированию мицеллярного раствора [3], что увеличивает долю вытесненного масла по сравнению с раствором воды с ПАВ. На рис. 3 представлены картины вытеснения составами № 5, 6 и 7, которые соответствуют различным соотношениям СДС к бутанолу (1: 1, 1: 2, 1: 3). Доля вытесненного масла увеличивается за счет формирования микроэмульсии на межфазной поверхности, что приводит к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения и существенно изменяет характер вытеснения. Добавление наночастиц в составы № 5, 6 и 7 с разным соотношением СДС к бутанолу, что соответствует составам № 8, 9 и 10, дополнительно увеличивает охват пористой среды. Данный факт объясняется влиянием наночастиц на изменение смачиваемости поверхности и требует более детального исследования на микроуровне, которое выполняется в рамках других работ.

**Рис. 1.** Модель пористой среды.

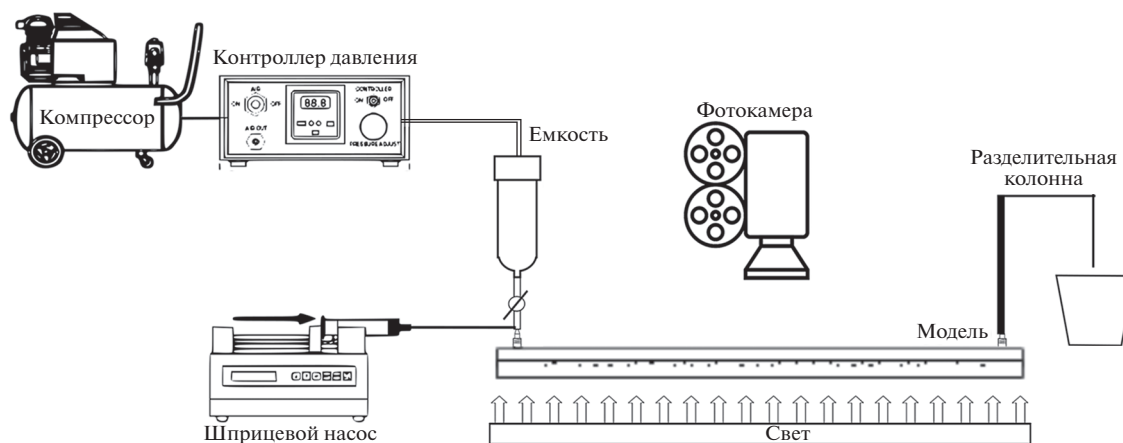


Рис. 2. Схема лабораторной установки.

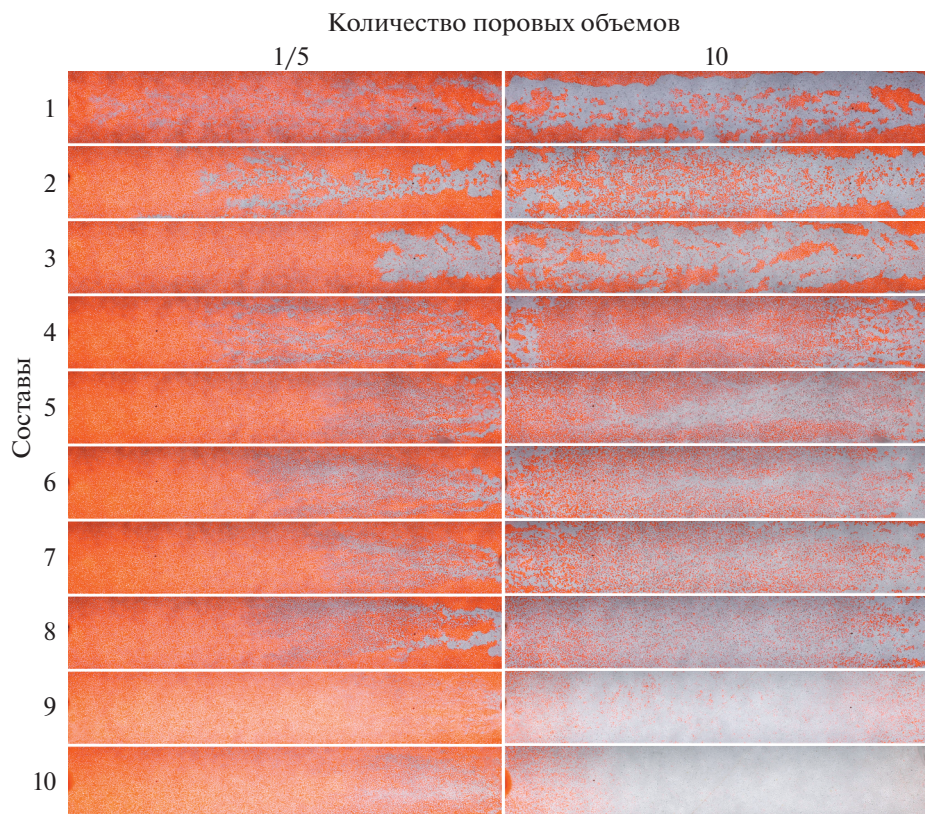
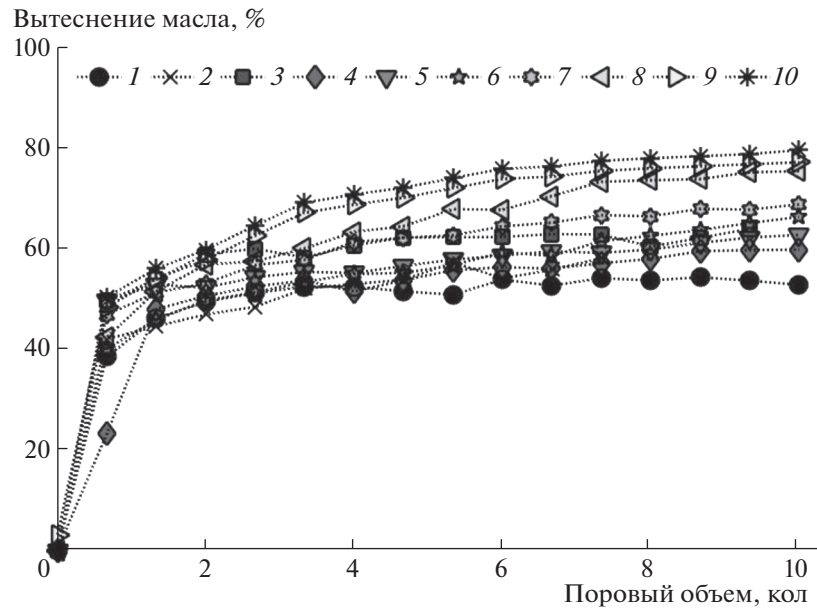


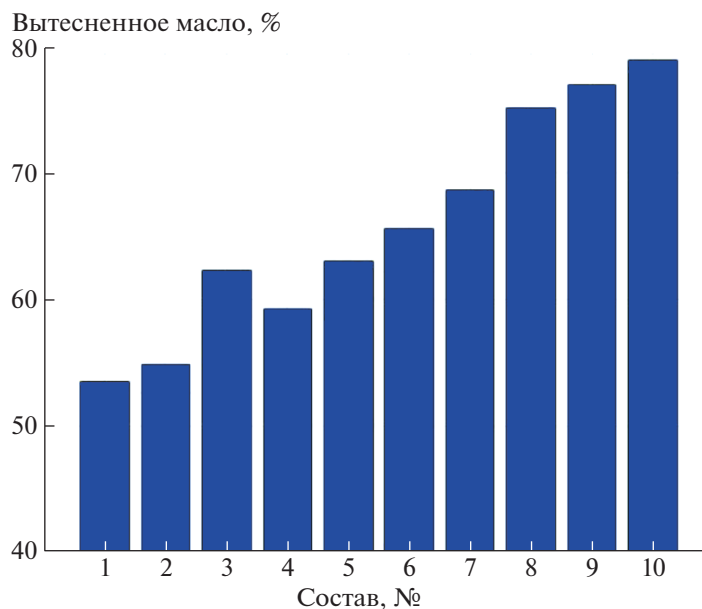
Рис. 3. Динамика вытеснения масла различными составами.

Количественный анализ доли вытесненного масла из насыпной модели для различных составов, представленных в табл. 2, в зависимости от прокачанных поровых объемов представлен на рис. 4. Из рисунка видно, что после прокачки 5 поровых объемов основной объем вытесненного масла из модели для воды не изменяется, однако для других агентов постепенно уменьшается. На рис. 5 представлена доля остаточного масла после прокачки 10 поровых объемов различных составов. Из рис. 5 следует, что при вытеснении водой (состав № 1) из модели вытесняется 53% масла, в случае 5% соленого водного раствора (состав № 2) – 55%, наножидкости (состав № 3) – 63%, воды с ПАВ (состав № 4) – 59%. При вытеснении мицеллярным раствором для состава № 5 остаточная насыщенность масла составляет 64%, для состава № 6 – 66%, для состава № 7 – 68%,





**Рис. 4.** Изменение насыщенности модельной пористой среды вазелиновым маслом при вытеснении различными составами.



**Рис. 5.** Эффективность вытеснения масла различными составами.

для состава № 8 – 75%, для состава № 9 – 77%, для состава № 10 – 79%. Отметим, что при прокачке больших объемов растворов микроэмульсии с наночастицами выход масляной фазы из модели увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования освоена методика изготовления насыпной модели с постоянной геометрией порового пространства, проведены исследования вытесняющей способности различных составов, в том числе растворов для микроэмульсий и микроэмульсий с наночастицами.

На основе анализа лабораторных данных получена зависимость остаточной насыщенности масла от различных агентов вытеснения. Показано, что применение мицеллярного раствора может сократить долю остаточной нефти на 15% по сравнению с водой, а мицеллярного раствора с наночастицами – на 26%. Таким образом, раствор для микроэмульсий с наночастицами диоксида кремния является наиболее эффективным агентом вытеснения масла для представленного образца насыпной модели пористой среды. Далее планируется создание модели с фиксированной геометрией из кернавого материала с различными физико-химическими свойствами, а также проведение лабораторных исследований для анализа эффективности вытеснения нефти различными агентами на созданных моделях пористой среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-79-10212.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Honig J.M. Van.* Nostrand chemist's dictionary, 1953.
2. *Ma K.* Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials // *J. Coll. Int. Sci.* 2013. V. 408. P. 164–172.
3. *Winsor P.A.* Solvent properties of amphiphilic compounds. Butterworths Sci. Pub. 1954.
4. *Bera A., Mandal A.* Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review // *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* 2015. V. 5. № 3. P. 255–268.
5. *Southwick J.G.* Effect of live crude on alkaline/surfactant polymer formulations: implications for final formulation design // *SPE Journal.* 2012. V. 17. № 02. P. 352–361.
6. *Veiskarami S., Jafari A., Soleymanzadeh A.* Phase behavior, wettability alteration, and oil recovery of low-salinity surfactant solutions in carbonate reservoirs // *SPE J.* 2020. V. 25. № 04. P. 1784–1802.
7. *Kahlweit M., Lessner E., Strey R.* Influence of the properties of the oil and the surfactant on the phase behavior of systems of the type water–oil–nonionic surfactant // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 24. P. 5032–5040.
8. *Kahlweit M., Strey R., Busse G.* Effect of alcohols on the phase behavior of microemulsions // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 13. P. 5344–5352.
9. *Kumar P., Mittal K.L. (ed.).* Handbook of microemulsion science and technology. New York: Marcel Dekker, 1999. С. 1–846.
10. *Thalberg K., Lindman B., Karlstroem G.* Phase behavior of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: the effect of salt // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 15. P. 6004–6011.
11. *Pizzino A.* Relationship between phase behavior and emulsion inversion for a well-defined surfactant (C10E4)/n-octane/water ternary system at different temperatures and water/oil ratios // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. № 12. P. 4527–4538.
12. *Kahlweit M., Busse G., Faulhaber B.* On the Effect of Acids and Bases on Water – Amphiphile Interactions // *Langmuir.* 2000. V. 16. № 3. P. 1020–1024.
13. *Ottewill R.H., Tadros T.F.* Introduction to surfactants // *Surfactants.* 1984. P. 1–18.
14. *Muherei M.A., Junin R., Merdhah A.B.B.* Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: a comparative study // *J. Pet. Sci. Eng.* 2009. V. 67. № 3–4. P. 149–154.
15. *Samanta A.* Surfactant and surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery // *Adv. Pet. Exp. Dev.* 2011. V. 2. № 1. P. 13–18.
16. *Bera A.* Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery // *Fuel.* 2014. V. 121. P. 198–207.
17. *Yekeen N.* Foaming properties, wettability alteration and interfacial tension reduction by saponin extracted from soapnut (*Sapindus Mukorossi*) at room and reservoir conditions // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 195. P. 107591.
18. *Park S., Lee E.S., Sulaiman W.R.W.* Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 21. P. 1239–1245.
19. *Izquierdo P.* Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir.* 2002. V. 18. № 1. P. 26–30.
20. *Destefanis M.F., Savioli G.B.* Influence of relative permeabilities on chemical enhanced oil recovery // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 296. № 1. P. 012014.
21. *Mason T.G.* Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties // *J. Phys. Condens. Matter.* 2006. V. 18. № 41. P. R635.
22. *Karambeigi M.S.* Emulsion flooding for enhanced oil recovery: interactive optimization of phase behavior, microvisual and core-flood experiments // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. V. 29. P. 382–391.

23. *Qin T.* Nanoparticle-stabilized microemulsions for enhanced oil recovery from heterogeneous rocks // *Fuel*. 2020. V. 274. P. 117830.
24. *Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F.* Nanofluid for enhanced oil recovery // *J. Pet. Sci. Eng.* 2011. V. 78. № 2. P. 431–437.
25. *Karimi A.* Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications // *E. & F.* 2012. V. 26. № 2. P. 1028–1036.
26. *Zargartalebi M., Kharrat R., Barati N.* Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles // *Fuel*. 2015. V. 143. P. 21–27.
27. *Hendraningrat L., Zhang J.* Polymeric nanospheres as a displacement fluid in enhanced oil recovery // *Appl. Nanosci.* 2015. V. 5. № 8. P. 1009–1016.
28. *Pei H.H.* Investigation of nanoparticle and surfactant stabilized emulsion to enhance oil recovery in waterflooded heavy oil reservoirs // *OnePetro*. 2015.
29. *Комаров Б.Н.* О методах измерения поверхностного натяжения жидкостей // *Труды Ин-та механики Уфимского научного центра РАН*. 2007. Т. 5. С. 227–234.
30. *Fan Y., Gao K., Chen J., Li W., Zhang Y.* Low-cost PMMA-based microfluidics for the visualization of enhanced oil recovery // *Oil & Gas Sci. and Tech.* 2018. V. 73. P. 26.