

UDC 622.276.64

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

**Author: BELENKOVA Natalia Gennadievna**, Ph.D. in Chemistry, Senior Specialist, Department of Wells Technologies Development, BashNIPIneft LLC, Lenin st., 86/1, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450006, belenkovang@bashneft.ru;

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

**Author: MUKHAMETSHIN Vyacheslav Sharifulloevich**, Doctor of Engineering, Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Devonskaya St., 54A, Oktyabrsky, Bashkortostan Republic, Russia, 452600, vsh@of.ugntu.ru

---

## PHYSICAL PROPERTIES OF EMULSION SYSTEMS WITH SiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES

---

### EXTENDED ABSTRACT:

One of the most relevant directions for research and development (R&D) in the area of oil and gas fields development is to study physicochemical impact onto petroleum reservoir to enhance development rate and increase oil recovery factor.

Wide range of fields where nanoscale particles can be applied within this direction shifted the level of physicochemical processes studies from microscale to nanoscale, that caused significant advancement of the oil and gas industry as a whole.

As for physicochemical methods for petroleum reservoir stimulation, the rapid development of nanotechnologies considerably improves understanding of the processes that run at the boundaries of phases liquid-liquid, liquid-gas, liquid-rock phases, etc. The most studied processes are the processes of influence of nanoscale particles on the interface between liquid-gas and liquid-liquid phases [1–18].

At the moment it is known that nanoparticles of various minerals and metals can increase lifetime of gas bubbles in hydrocarbon media and the stability of globules in hydrocarbon or aqueous phase in various types of emulsions [1–7,



12]. But in the industry there is no single understanding and explanation of physicochemical processes occurring at the boundaries of phases in the presence of nanoparticles under reservoir conditions or even in bench tests on rock cores.

In this connection, the direction of nanoscale particles application in the oil and gas fields development is promising for carrying out complex R&D in order to reveal new scientific information and introduce high-performance inventions into the industry.

The article presents the results of the next stage in complex research of silicon dioxide nanoparticles ( $\text{SiO}_2$ ) impact onto rheological and stability properties of emulsion systems. The complex research is performed within the framework of international project «Development and implementation of water-blocking agents based on application of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles». The results of comparative research of new emulsion systems showed the dependences between shear stress and shear rate gradient (flow curve), dynamic viscosity and the shear rate (viscosity curve), and dynamic viscosity and volume of aqueous calcium chloride addition.

**Key words:** nanoparticles; silicon dioxide; emulsion system; viscosity; thermal stability; reservoir stimulation; oil production, selective treatment.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64)

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

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Physical properties of emulsion systems with sio2 nanoparticles. </span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh.</a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2017/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:sergeev@vi-energy.ru" rel="cc:morePermissions">sergeev@vi-energy.ru</a>.
```



**A**n outpace water cutting of petroleum reservoirs is one of the most widespread problem that reduces efficiency of oil and gas fields development. The causes of the outpace water cutting may be several factors, including geological micro- and macroinhomogeneities of reservoirs, natural fracturing of reservoirs in combination with intensive systems of field development, high level of wells interference, wide application of hydraulic fracturing, etc.

The main difficulty in solving the problem with outpace water cutting is that all of the above listed factors can be combined within a single reservoir, object of development and whole field [19–21]. In these circumstances, an integrated approach to solve the problem is needed. For example, the approach can combine methods of limiting the movement of reservoir and injected water along the most permeable intervals of the reservoirs [19–20], and changing the technological modes of wells operation [21].

The results of research presented in this article confirm the high technological efficiency of a new type of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles (ESN). Three the most important characteristics of water-blocking agents are combined in developed emulsion systems: technological efficiency, selectivity of impact and high thermal stability.

The revealed physical properties of ESN show high potential for their effective application in technologies for reservoir stimulation, enhanced oil recovery, well killing in abnormal conditions and well drilling processes.

### **Comparative research for stability of classical emulsions and emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles**

The results of laboratory experiments aimed at studying SiO<sub>2</sub> nanoparticles influence onto stability of classical emulsions shown that the presence of nanoparticles in quantity of 0.5–1.0% vol. makes it possible to enhance thermal stability for more than 100% [2]. Figures 1–4 show the results of measurement the stability of samples by two different methods: direct

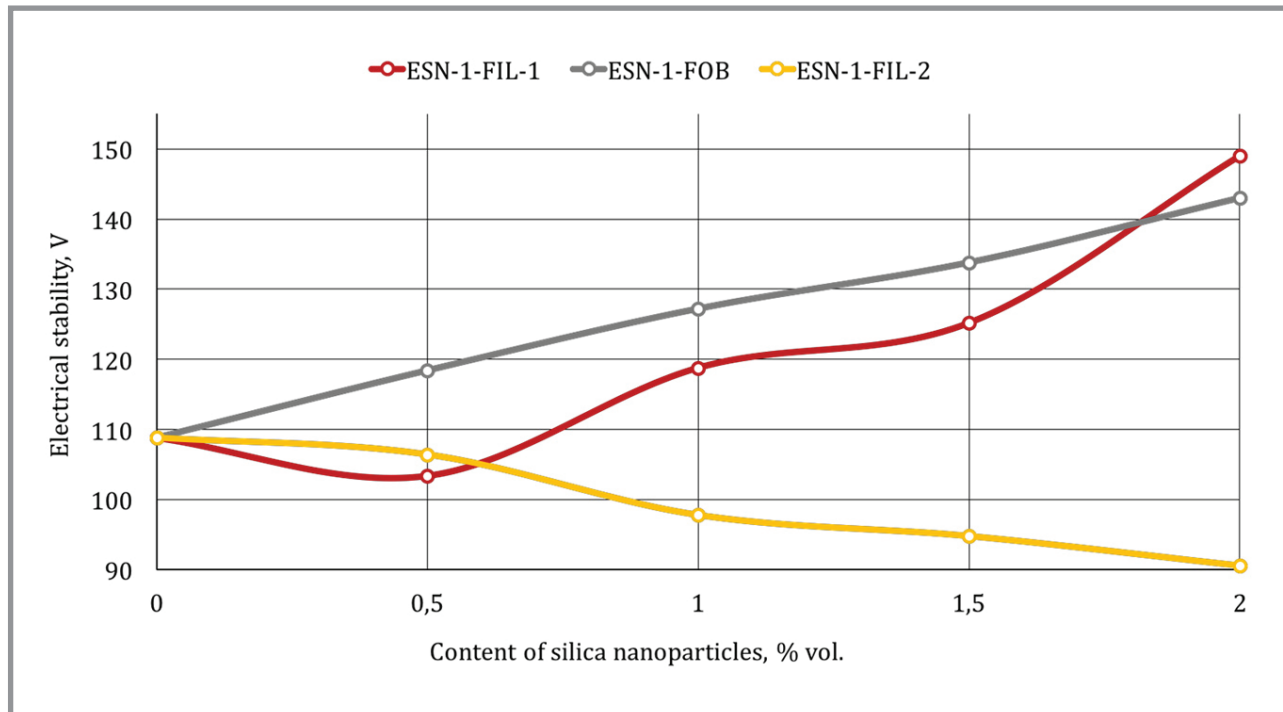


method (assessment of thermal stability at the Huber thermostat of MPC-118C brand) and indirect method (determination of aggregative stability on the OFITesting device). Figures 2 and 4 show the results of evaluation of thermal stability of the samples for 48 hours at temperature of 90°C.

In the experiments samples of classical emulsions and emulsion systems modified by SiO<sub>2</sub> nanoparticles with different wettability characteristics (hydrophilic, hydrophobic) have been studied. Information about the phase ratio in the samples is presented in [2].

The electrical stability of classic sample E-1 was 108.8 V. The addition of both hydrophilic or hydrophobic nanoparticles in volume of 2% allowed an increase electrical stability by 37% (ESN-1-FIL-1) and 31% (ESN-1-FOB), respectively.

It is interesting that the addition of 2% vol. of nanoparticles in the sample ESN-1-FIL-2 resulted in 17% decrease in the electrical stability index (Fig. 1), which does not correlate with the results of the thermal stability evaluation (Fig. 2).



*Fig. 1. Dependence of the electrical stability of samples E-1 and ESN-1 from SiO<sub>2</sub> nanoparticles content*



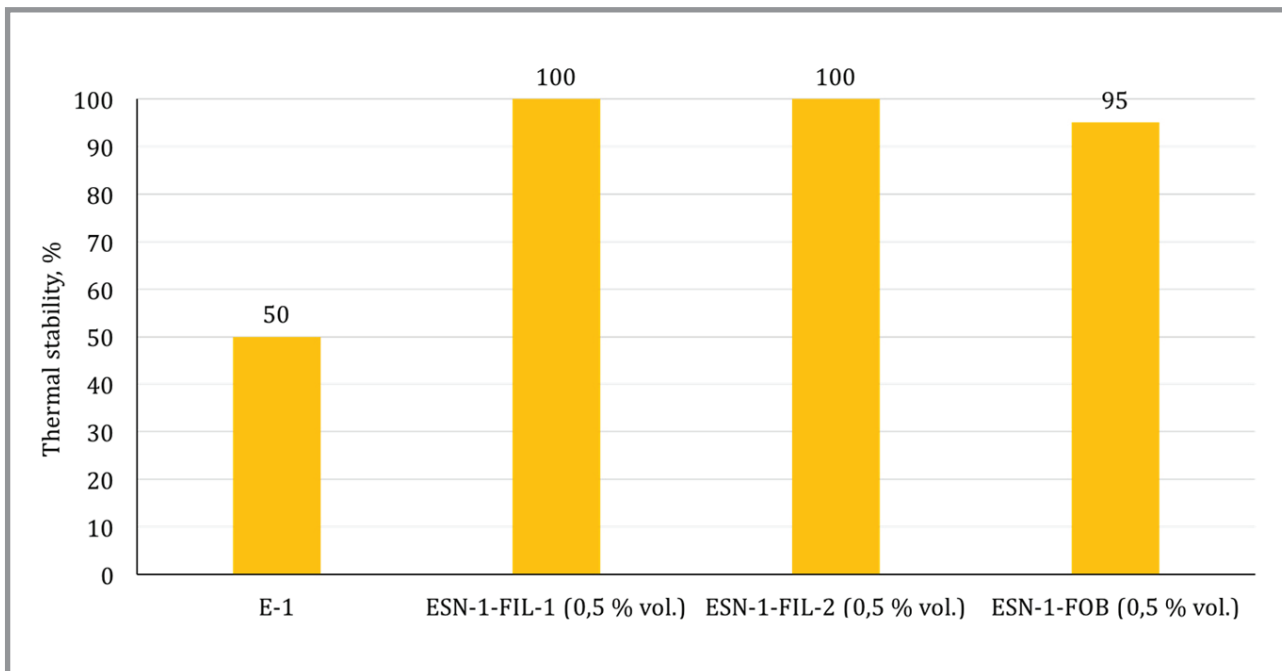


Fig. 2. Thermal stability of samples E-1 and ESN-1

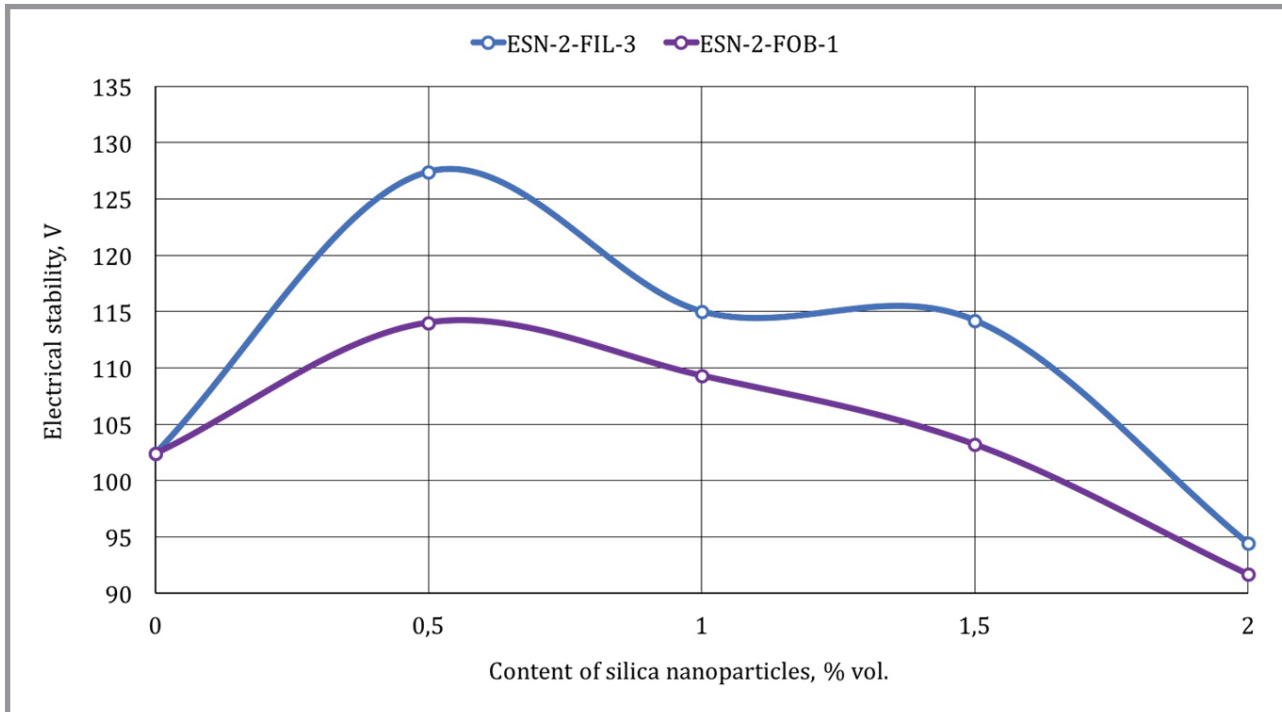
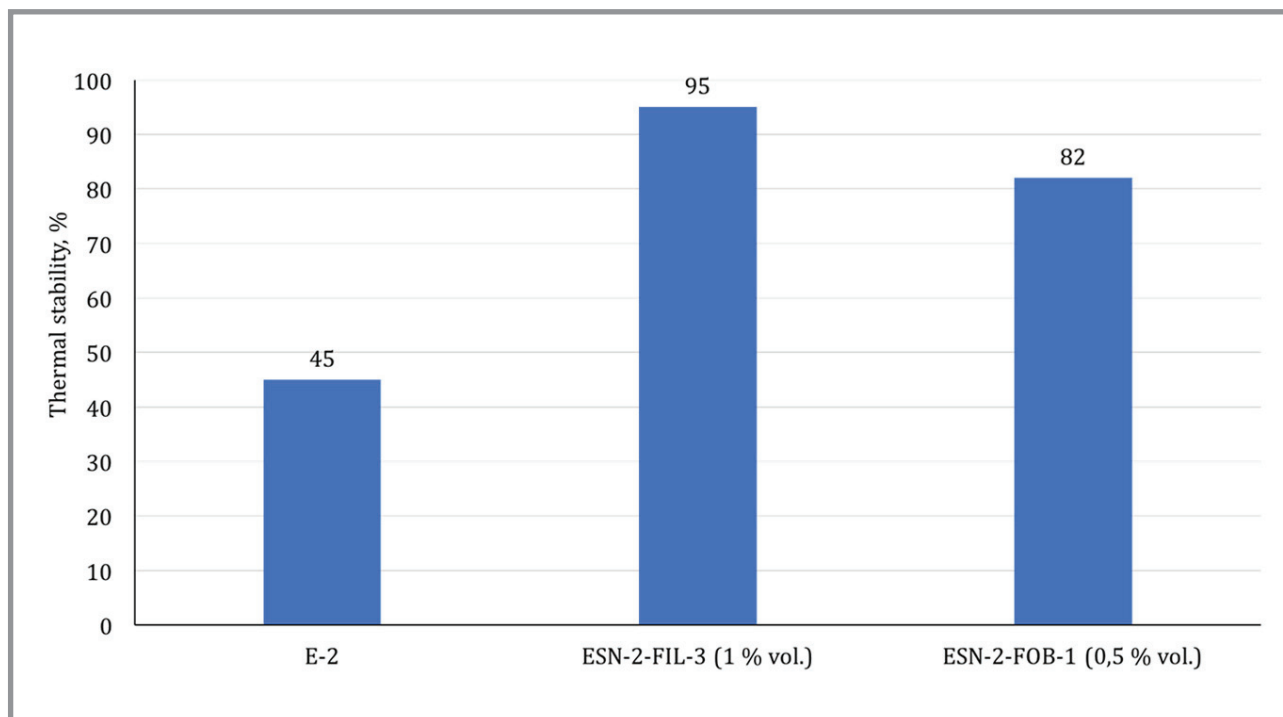


Fig. 3. Dependence of the electrical stability of samples E-2 and ESN-2 from SiO<sub>2</sub> nanoparticles content





*Fig. 4. Thermal stability of samples E-2 and ESN-2*

The sample of ESN-1-FOB showed higher electrical stability than the sample ESN-1-FIL-2, but according to the results of the thermal stability assessment of the ESN-1-FIL-2 the latter is more stable. This fact allows us to conclude that indirect method (electrical stability evaluation) for assessment of stability of classical emulsions can't be applied to new type of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

The electrical stability of the sample E-2 was 102.4 V. Additions of both hydrophilic or hydrophobic nanoparticles in range of 1.0 and 0.5% vol. allowed to increase the electrical stability by 24% (ESN-2-FIL-3) and 11% (ESN-2-FOB-1), respectively.

The results of measuring of the electrical stability of samples E-2 and ESN-2-FIL-3 do not correlate with results of the thermal stability evaluation. The highest thermal stability was achieved by the sample ESN-2-FIL-3 at a nanoparticle concentration of 1.0% by volume. The electrical stability of the sample at a concentration of 0.5% vol. higher than at a concentration of 1.0% vol., that again confirms an inapplicability of the indirect method of stability evaluation in terms of the index of electrical stability to emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles.



## Research for rheology of classical emulsions and emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles

Measurement of rheological parameters of classical emulsions and ESN was performed on rotational viscosimeter Rheotest RN 4.1 (Medingen GmbH, Germany) with the use of cylindrical measuring system («cylinder-cylinder») in the shear rate range from 0.1 to 300 s<sup>-1</sup> at temperatures of 20 and 90°C. The measurement error is ± 3%.

Measurement of rheology properties showed the functional dependence between shear stress and shear rate gradient (flow curve), dynamic viscosity and shear rate (viscosity curve), dynamic viscosity and volume of aqueous calcium chloride addition.

To conduct comparative research, the samples E-1, E-2 were selected for rheological tests and then the following ESN samples were selected by the results of aggregative stability test and thermal stability test:

- ESN-1-FIL-1 (0.5% vol. nanoparticles);
- ESN-1-FOB (0.5% vol. nanoparticles);
- ESN-2-FIL-3 (1% vol. nanoparticles);
- ESN-2-FOB-1 (1% vol. nanoparticles).

The determination of rheological models was carried out by mathematical processing of the obtained flow curves (dependencies of the shear stress on the shear rate) with the use of the rheometer software. During the calculations, for each emulsion system the most appropriate model was chosen from the following three known ones:

- Ostwald model (plastic fluid):  $\tau = K\dot{\gamma}^n$ , (1)
- Bingham model (pseudoplastic fluid):  $\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$ , (2)
- Herschel-Bulckley model (viscoplastic fluid):  $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ , (3)

where:

$K$  – consistency (Pa·s), a measure of the consistency of a liquid (the higher the viscosity, the greater the value of this parameter);

$\eta$  – structural viscosity (Pa·s);

$n$  – non-Newtonian – characterizes the degree of non-Newtonian behavior of the solution (the greater  $n$  differs from 1, the higher the manifestation of non-Newtonian properties);

$\tau_0$  – the limiting shear stress (Pa) – characterizes the value of the external energy necessary for the beginning of the flow of the liquid.



The results of measurements of rheological parameters of classical emulsions E-1 and E-2, as well as emulsion systems with nanoparticles are shown in Fig. 5–11.

From the analysis of the rheological parameters measurement it follows that the classical emulsions E-1, E-2 and ESN are described in framework of the Herschel-Bulkley model (Equation 3), i.e. they are «viscoplastic» liquids having yield strength.

For the systems under study the shear-reducing effect of viscosity is reversible and, consequently, the initial high viscosity is restored when the shear rate decreases, i.e. deformed drops again take a spherical shape (viscoplastic properties), the molecules return to their initial non-oriented state, the aggregates are restored due to Brownian motion.

The high stability of the new emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles will allow increase of the period of positive effect from reservoir stimulation technologies by more than 100%, and the surface activity of the

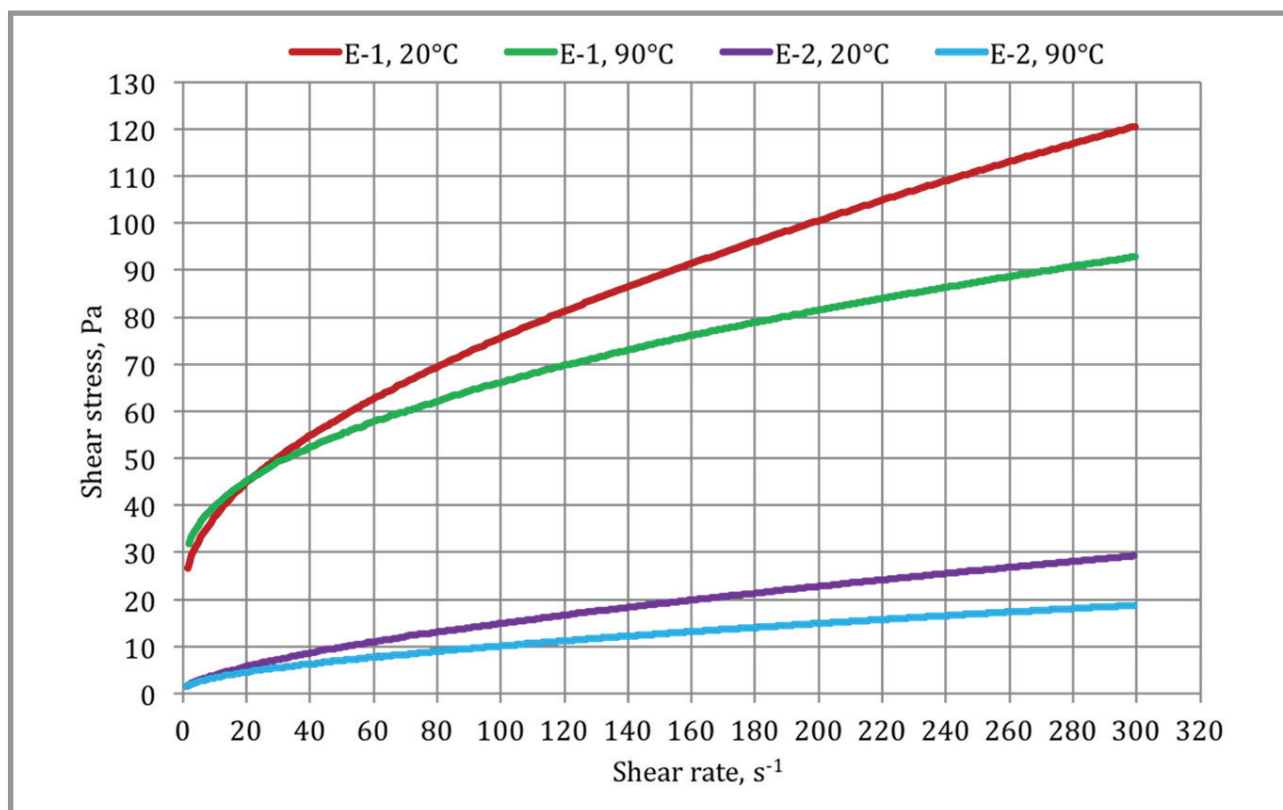


Fig. 5. Flow curves of the samples E-1 and E-2 at temperature 20°C and 90°C



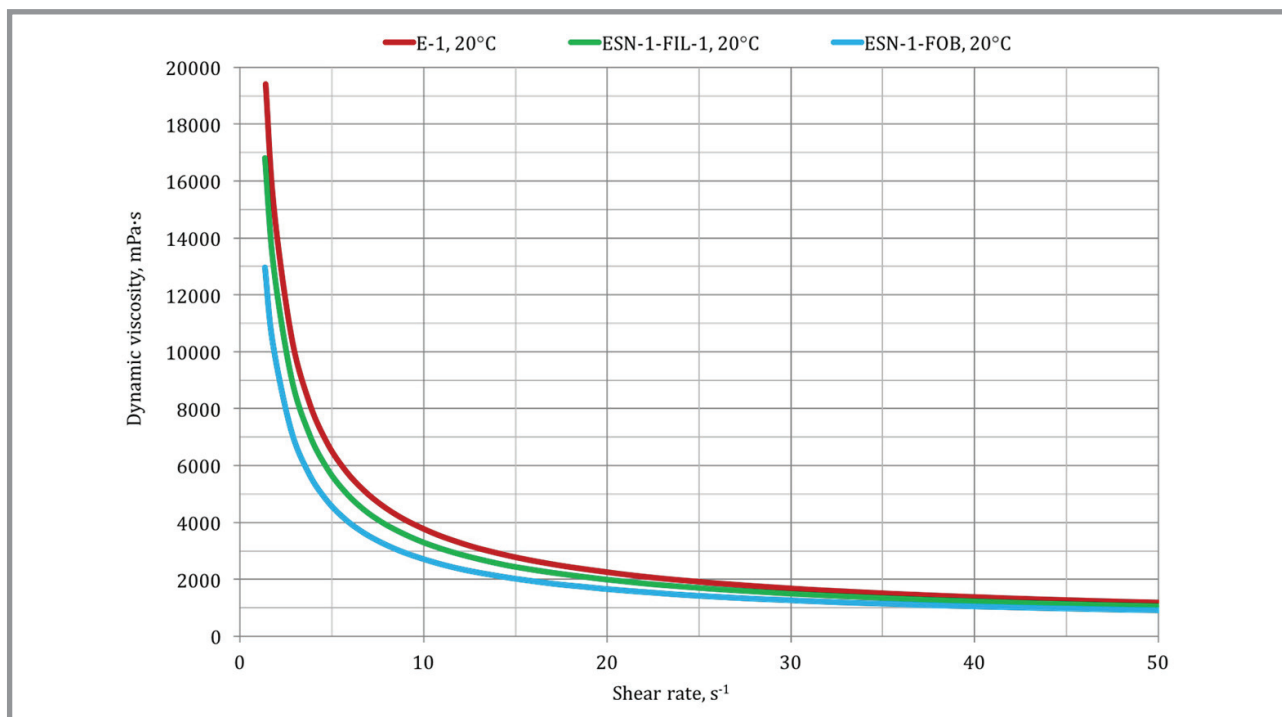


Fig. 6. Viscosity curves of the samples E-1 and E-2 at temperature 20°C

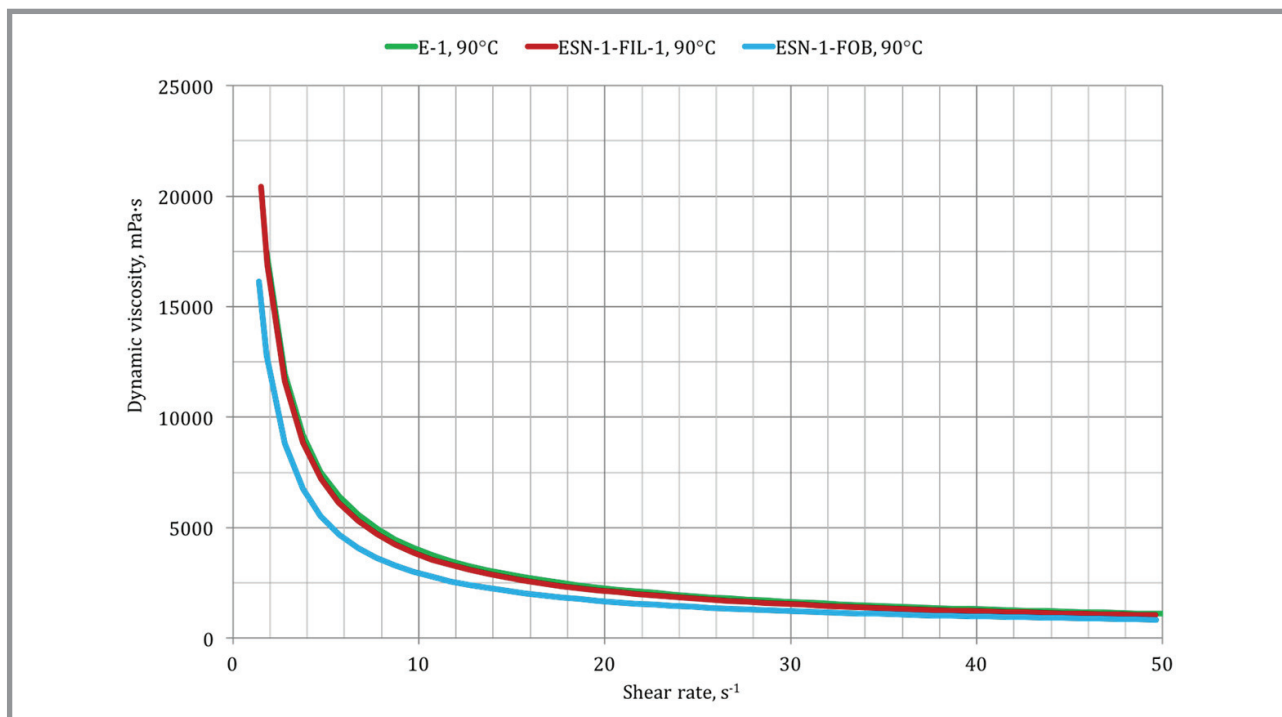


Fig. 7. Viscosity curves of the samples E-1 and ESN-1 at temperature 90°C



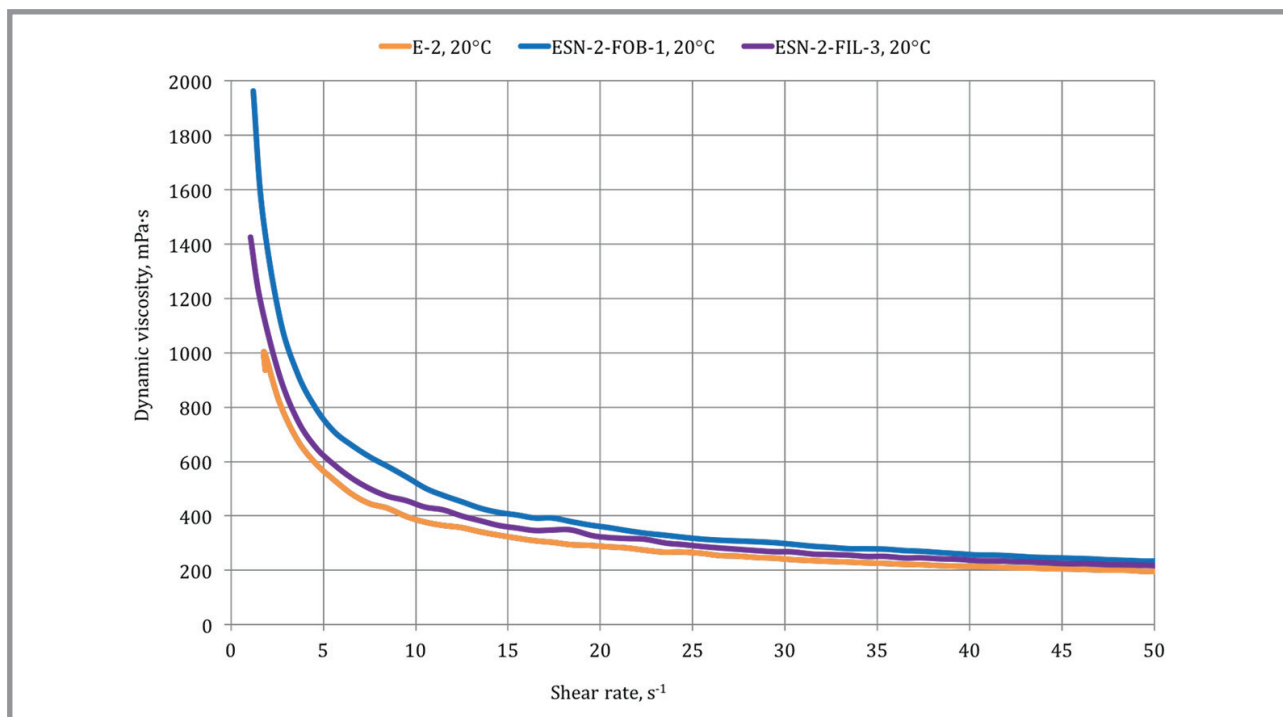


Fig. 8. Viscosity curves of the samples E-2 and ESN-2 at temperature 20°C

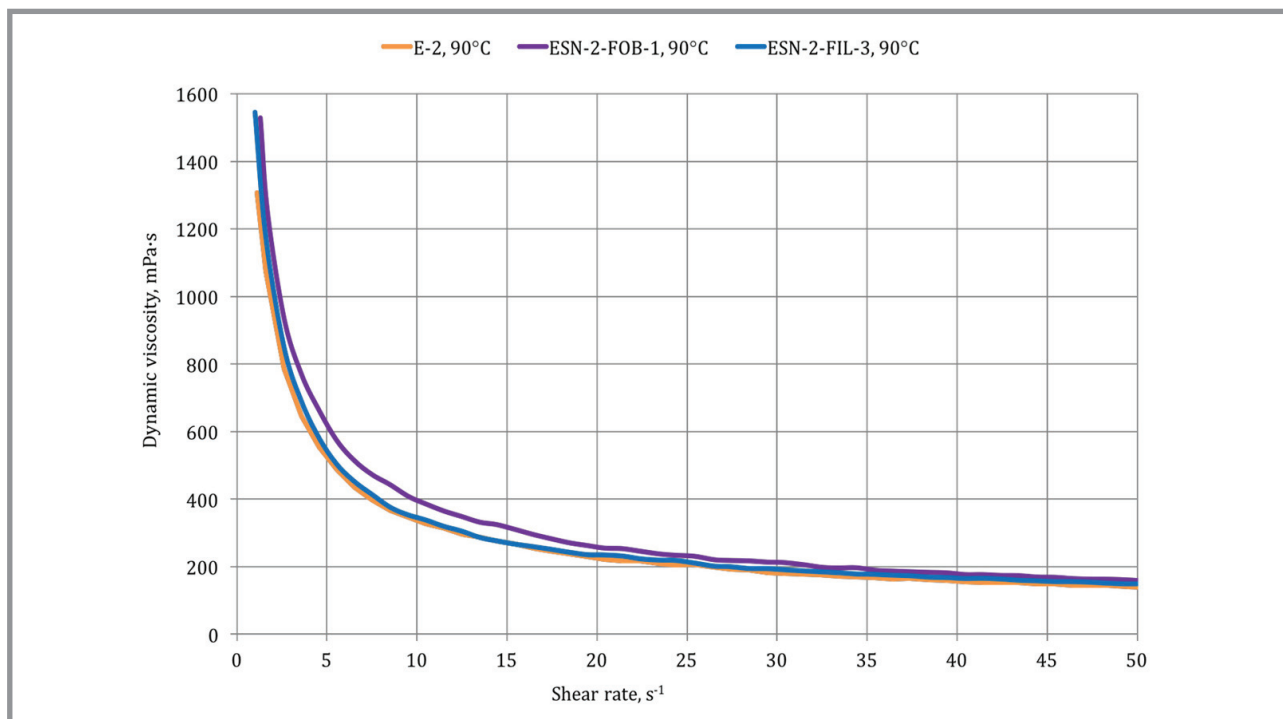


Fig. 9. Viscosity curves of the samples E-2 and ESN-2 at temperature 90°C



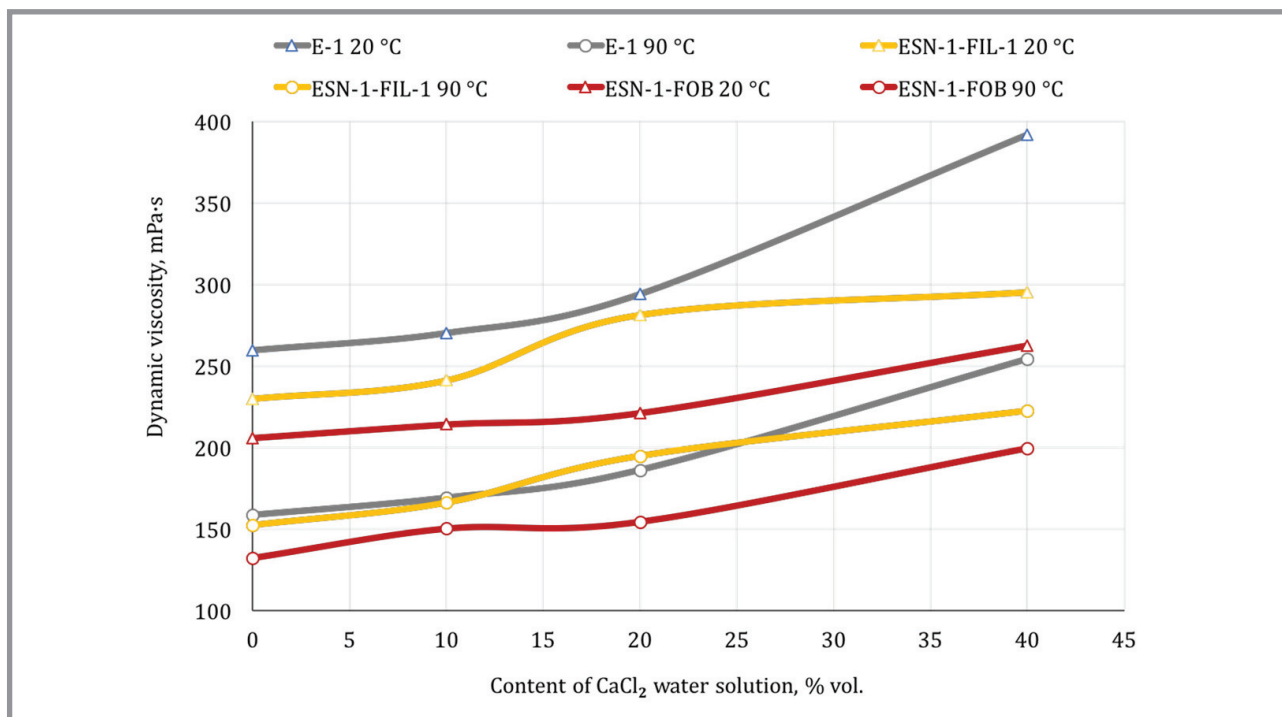


Fig. 10. Dynamic viscosity of ES-1 and ESN-1 under 20°C and 90°C in dependence of CaCl<sub>2</sub> content for samples with extremely destroyed structure

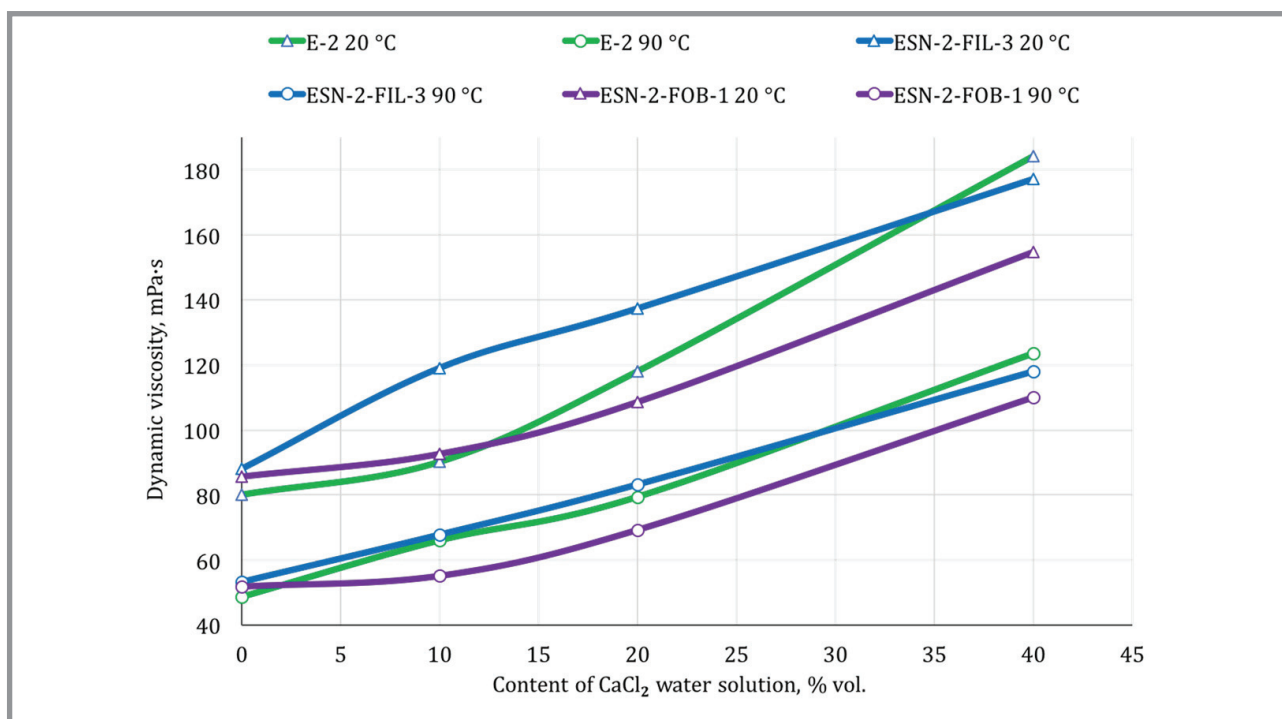


Fig. 11. Dynamic viscosity of ES-2 and ESN-2 under 20°C and 90°C in dependence of CaCl<sub>2</sub> content for samples with extremely destroyed structure

nanoparticles will allow regulating the selective wettability angle of the rock surface according to the specified task in hydrophilic or hydrophobic direction.

The rheological properties of emulsion systems make it possible to regulate the shear stress and dynamic viscosity by changing the volume of water phase in the system. The emulsion systems are characterized by self-control of the rheology properties during filtration in-situ. The ability to regulate these parameters is an important technological feature that must be taken into account in conjunction with the geological and physical characteristics of petroleum reservoir when designing impacts by the methods of intensification oil production or enhanced oil recovery.

### **References:**

1. *San J., Wang S., Yu J., Liu N., & Lee R.* Nanoparticle-Stabilized Carbon Dioxide Foam Used In Enhanced Oil Recovery: Effect of Different Ions and Temperatures. Society of Petroleum Engineers. 2017, February 1. doi:10.2118/179628-PA.
2. *Zeigman Yu.V., Belenkova N.G., Sergeev V.V.* Experimental research of stability of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 36–52. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52. (In Russian).
3. *Sivira D.J., Kim H., James L.A., Johansen T.E, and Zhang Y.* The Effectiveness of Silicon Dioxide SiO<sub>2</sub> Nanoparticle as an Enhanced Oil Recovery Agent in Ben Nevis Formation, Hebron Field, Offshore Eastern Canada. Presented at Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 7–10 November 2016. SPE-183546-MS.
4. *Sergeev V.V., Zeigman Yu.V. & Kinzybaev F.S.* Water-blocking Solution Based on Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Content for Reservoir Stimulation Technologies. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700291
5. *Sivira D.O., Kim H. & James L.* Wettability Alteration and Interactions between Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>) Nanoparticles and Reservoir Minerals in Standard Cores Mimicking Hebron Field Conditions for Enhanced Oil Recovery. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700262.



6. *Kim I., Worthen A.J., Lotfollahi M., Johnston K.P., DiCarlo D.A., & Huh C.* Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Improved Mobility Control for Adverse-mobility Waterflooding. Society of Petroleum Engineers. 2016, April 11. doi:10.2118/179644-MS.
7. *Zeigman Y.V., Mukhametshin V.Sh., Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S.* Experimental study of viscosity properties of emulsion system with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 16–38. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.
8. *Patel A., Nihalani D., Mankad D., Patel D. et. al.* Evaluating Feasibility of Hydrophilic Silica Nanoparticles for In-Situ Emulsion Formation in Presence of Co-Surfactant: An Experimental Study. Society of Petroleum Engineers. 2017, June 1. doi:10.2118/188141-MS.
9. *Uchenna O., Amendola A., Maddinelli G., Braccalenti E. et. al.* Nanoemulsion Enhanced Oil Recovery – From Theoretical Aspects to Coreflooding Simulation. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700236.
10. *Braccalenti E., Del Gaudio L., Albonico P., Belloni A. et. al.* Nanoemulsion Flooding – The Journey to Field Begins. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700249.
11. *Yoon K.Y., Kotsmar C., Ingram D.R. et al.* 2011. Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters in Concentrated Brine With Cross-Linked Polymer Shells. Langmuir 27 (17): 10962–10969. <http://dx.doi.org/10.1021/la2006327>.
12. *Braccalenti E., Del Gaudio L., Belloni A., Albonico P., Radaelli E., & Bartosek M.* 2017, May 10. Enhancing Oil Recovery With Nanoemulsion Flooding. Offshore Mediterranean Conference.
13. *Sergeev V.V., & Kinzyabaev F.S.* (2016, November 12). Improved Oil Recovery Technology Based on Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Gelled Acid. International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/IPTC-18947-MS.
14. *Xu K., Zhu P., Colon T., Huh C., & Balhoff M.* A Microfluidic Investigation of the Synergistic Effect of Nanoparticles and Surfactants in Macro-Emulsion-Based Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. 2017, April 1. doi:10.2118/179691-PA.
15. *Sergeev V., Imangaliyev B., & Ayupov R.* (2016, October 24). Intensification of Oil Production Based on Invert-Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Gelled Acid. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/182039-MS.
16. *T. Hurnaus, J. Plank.* Crosslinking of guar and HPG based fracturing fluids using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2015.



17. *D. Luo, F. Wang, J. Zhu, F. Cao, Y. Liu, X. Li et al.* Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: high performance at low concentration, in: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 201608135.
18. *Abdelfatah E.R., Kang K., Pournik M., Shiau D. & Harwell J.* Study of Nanoparticle Retention in Porous Media – A Perfect Sink Model. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700233.
19. *Gazizov A.Sh.* Increase of efficiency of oil deposits development on the basis of restriction of water movement in the layers / Gazizov A.Sh., Gazizov A.A. Moscow, Nedra, 1999. 285 p. (In Russian).
20. *Zeigman Y.V., Sergeev V.V., Ayupov R. R.* Klassifikacija fiziko-himicheskikh metodov intensivizatsii dobychi nefti po mehanizmu vozdeistviya na plastovuju sistemu [Classification of physicochemical methods for reservoir stimulation by a mechanism of impact on formation system]. Geologija, geofizika i razrabotka neftjanyh i gazovyh mestorozhdeniy [Geology, geophysics and development of oil and gas fields]. 2017 №1. p. 50–53. (In Russian).
21. *Diachyk I.A., Zeigman Y.V.* Razrabotka zavodnennyh neftjanyh plastov na zavershajushhh stadijah [Development of the late stage water-flooded petroleum reservoirs]. Kazan. 2015. 274 p. (In Russian).

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh.* Physical properties of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 37–64. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.

**Contact information**

**Ph.D. Vitaly Sergeev,  
E-mail: Sergeev@vi-energy.ru**



УДК 622.276.64

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

Автор: БЕЛЕНКОВА Наталья Геннадьевна, канд. хим. наук, гл. специалист отдела развития скважинных технологий ООО «БашНИПИнефть»; ул. Ленина, 86/1, Уфа, Респ. Башкортостан, Россия, 450006, belenkovang@bashneft.ru;

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

Автор: МУХАМЕТШИН Вячеслав Шарифуллович, д-р техн. наук, проф., директор филиала ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Октябрьский; ул. Девонская, 54 А, г. Октябрьский, Республика Башкортостан, Россия, 452600, vsh@of.ugntu.ru

---

## ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ SiO<sub>2</sub>

---

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Одним из наиболее актуальных направлений научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) в области разработки нефтегазовых месторождений является физико-химическое воздействие на пласт с целью повышения темпа разработки и увеличения коэффициента извлечения нефти.

Широкая область практической применимости наноразмерных частиц в рамках данного направления способствовала переходу уровня исследований физико-химических процессов от масштаба микро к нано, что оказало значительное влияние на развитие отрасли в целом.

Применительно к технологиям физико-химического воздействия на нефтегазоносные пласты стремительное развитие нанотехнологий оказывает значительное влияние на понимание процессов, происходящих на границах разделов фаз жидкость-жидкость, жидкость-газ, жидкость-порода и т.д. Относительно изученными являются процессы влияния наноразмерных частиц на границы раздела фаз жидкость-газ и жидкость-жидкость [1–18].



На сегодняшний день известно, что наночастицы различных минералов и металлов способны увеличивать срок жизни пузырьков газа в углеводородной среде и стабильность глобул углеводородной или водной фаз в эмульсиях различного типа [1–7, 12]. Но в отрасли нет однозначного понимания и обоснования физико-химических процессов, происходящих на границах разделов фаз в присутствии наночастиц в пластовых условиях или даже в условиях стендовых испытаний на кернях горных пород.

В связи с этим, данное направление в отрасли разработки нефтегазовых месторождений обладает значительным потенциалом для проведения комплексных НИОКР с целью выявления новой научной информации и внедрения в отрасль высокоэффективных технических решений.

В статье представлены результаты очередного этапа комплексных научно-исследовательских работ (НИР) по исследованию влияния наночастиц двуокиси кремния ( $\text{SiO}_2$ ) на стабильность и реологические свойства эмульсий на углеводородной основе. Комплексный НИР проводится в рамках международного проекта «Разработка и внедрение водоограничивающих составов на основе применения наночастиц двуокиси кремния». По результатам сравнительных исследований новых эмульсионных систем получены зависимости напряжения сдвига от градиента скорости сдвига (кривая течения), динамической вязкости от скорости сдвига (кривая вязкости) и динамической вязкости от объема добавок водного раствора хлористого кальция.

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

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64)

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

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br />Произведение «<span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Физические свойства эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO2 </span>» созданное автором по имени <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная</a>.<br />Основано на произведении с <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-6-2017/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/ru_RU/nanobuild-6-2017/</a>.<br />Разрешения, выходящие за рамки данной лицензии, могут быть доступны на странице <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:sergeev@vi-energy.ru" rel="cc:morePermissions">sergeev@vi-energy.ru</a>.
```





Опережающее обводнение нефтегазоносных объектов является одной из наиболее широко распространенных проблем, снижающих эффективность разработки нефтегазовых месторождений. Причинами опережающего обводнения могут быть несколько факторов, в том числе геологическая микро- и макронеоднородности пластов, естественная трещиноватость пластов в сочетании с интенсивными системами разработки объектов, высокий уровень интерференции скважин, широкое внедрение гидравлического разрыва пласта и т.д.

Основной сложностью в борьбе с опережающим обводнением является то, что все вышеуказанные факторы могут сочетаться в рамках одного объекта разработки и месторождения [19–21]. В этих условиях необходим комплексный подход к решению проблемы, который, к примеру, будет сочетать в себе способы ограничения движения пластовых и закачиваемых вод по наиболее проницаемым интервалам пластов [19–20] и изменение технологических режимов работы скважин [21].

Результаты НИР, представленные в данной статье, подтверждают высокую технологическую эффективность нового вида эмульсионных систем с содержанием наночастиц (ЭСН). В разработанных ЭСН совмещена высокая технологичность и селективность действия классических эмульсий с высокой термостабильностью более жестких составов (стекло натриевое жидкое или полимерные составы).

Выявленные физические свойства ЭСН показывают значительный потенциал для их эффективного применения в технологиях интенсификации добычи нефти, увеличения нефтеотдачи пластов, глушения скважин в осложненных условиях и процессах строительства скважин.

### **Стабильность классических эмульсий и эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub>**

Результаты лабораторных экспериментов по исследованию влияния наночастиц SiO<sub>2</sub> на стабильность классических эмульсий пока-



зали, что добавка наночастиц в объеме 0,5–1,0% об. позволяет увеличить термостабильность классических эмульсий более чем на 100% [2]. На рис. 1–4 представлены результаты исследования стабильности образцов прямым (оценка термостабильности на термостате Huber марки MPC-118C) и косвенным (определение агрегативной устойчивости на аппарате OFITesting) методами. На рис. 2 и 4 представлены результаты оценки термостабильности образцов в течение 48 часов при температурном режиме 90°C.

В экспериментах исследовались образцы классических эмульсий и эмульсионных систем, модифицированных наночастицами  $\text{SiO}_2$  с различным характером смачиваемости (гидрофильные, гидрофобные). Информация по соотношению фаз эмульсий представлена в работе [2].

Электростабильность образца Э-1 составила 108.8 В. Добавки как гидрофильных, так и гидрофобных наночастиц в объеме 2% позволили увеличить электростабильность на 37% (ЭСН-1-ФИЛ-1) и 31% (ЭСН-1-ФОБ) соответственно.

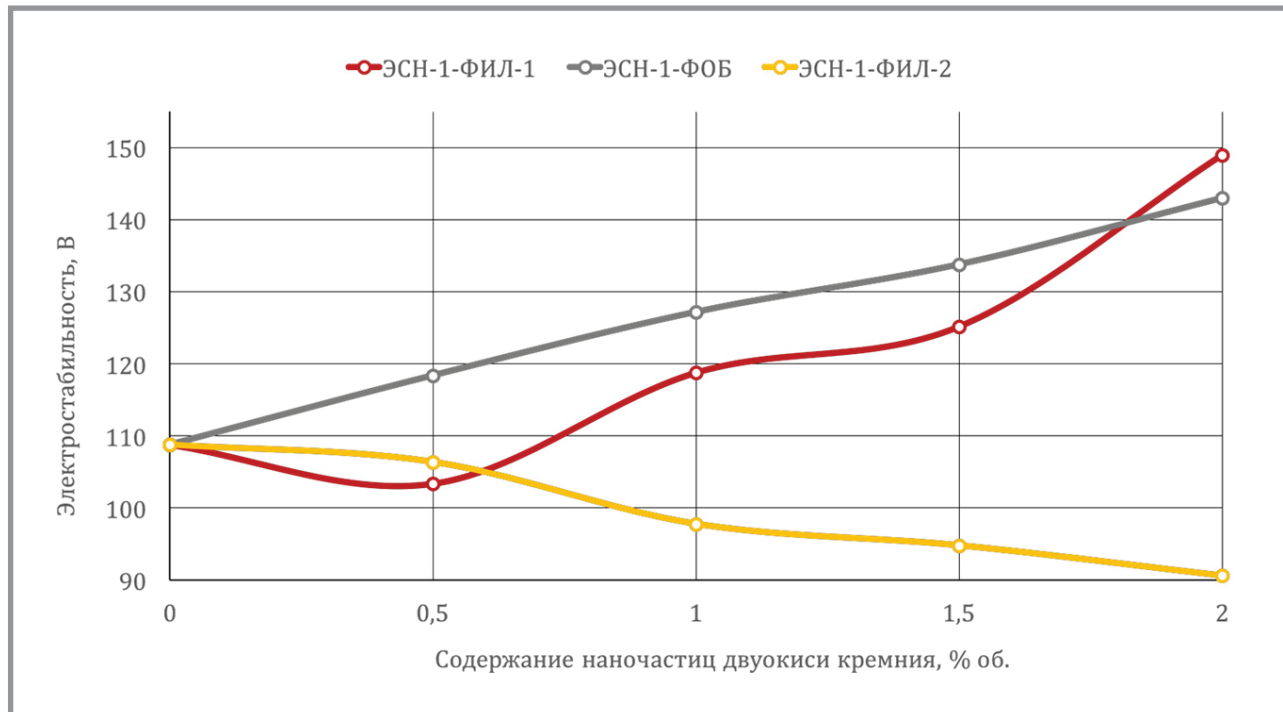


Рис. 1. Зависимость электростабильности образцов Э-1 и ЭСН-1 от содержания наночастиц  $\text{SiO}_2$



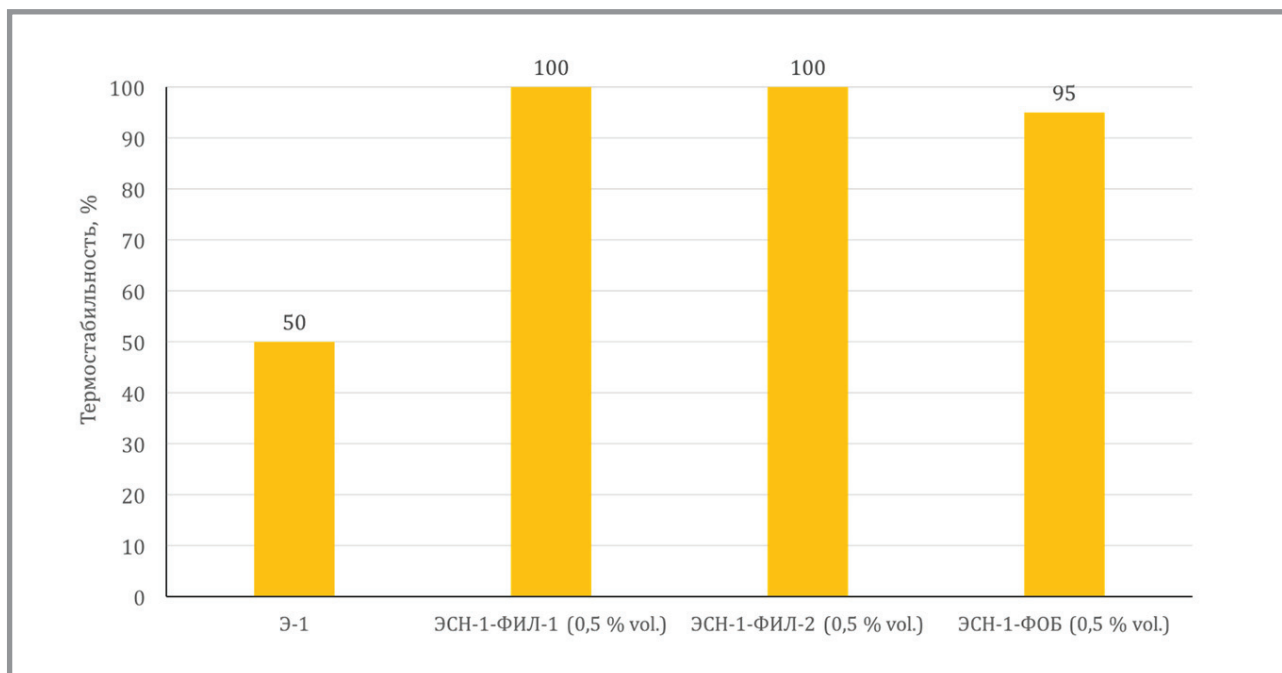


Рис. 2. Термостабильность образцов Э-1 и ЭСН-1

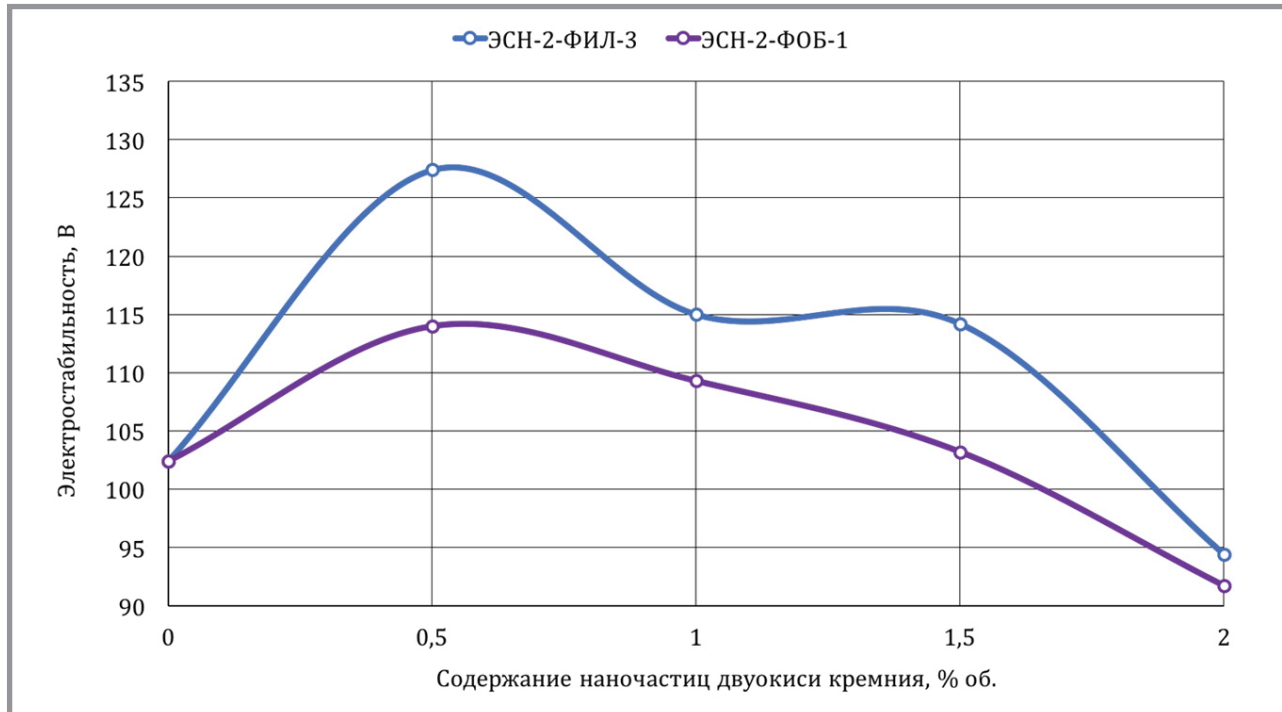


Рис. 3. Зависимость электростабильности образцов Э-2 и ЭСН-2 от содержания наночастиц SiO<sub>2</sub>



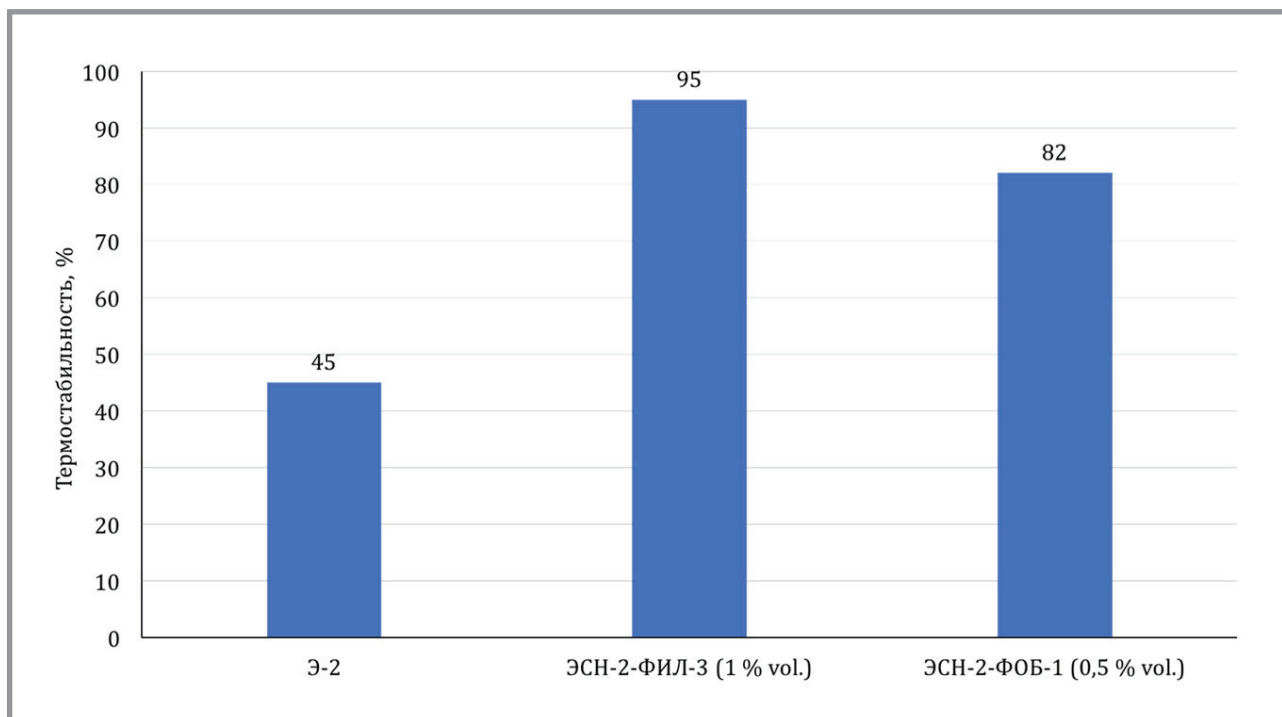


Рис. 4. Термостабильность образцов Э-2 и ЭСН-2

Интересным является то, что добавка 2% об. наночастиц в образец ЭСН-1-ФИЛ-2 привела к снижению показателя электростабильности на 17% (рис. 1), что не коррелируется с результатами оценки термостабильности (рис. 2).

Образец ЭСН-1-ФОБ показал более высокую электростабильность, чем образец ЭСН-1-ФИЛ-2, но по результатам оценки термостабильности ЭСН-1-ФИЛ-2 является более стабильным. Данный факт позволяет сделать вывод о неприменимости данного косвенного метода оценки стабильности классических эмульсий к эмульсионным системам с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$ .

Электростабильность образца Э-2 составила 102,4 В. Добавки как гидрофильных, так и гидрофобных наночастиц в объеме 1,0 и 0,5% об. позволили увеличить электростабильность на 24% (ЭСН-2-ФИЛ-3) и 11% (ЭСН-2-ФОБ-1) соответственно.

Результаты измерения электростабильности образцов Э-2 и ЭСН-2-ФИЛ-3 не коррелируются с результатами оценки термостабильности. Наивысшая термостабильность достигнута образцом ЭСН-2-ФИЛ-3 при концентрации наночастиц 1,0% об. При этом электростабильность об-



разца при концентрации 0,5% об. выше, чем при концентрации 1,0% об., что в очередной раз подтверждает неприменимость косвенного метода определения устойчивости по показателю электростабильности к эмульсионным системам с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub>.

### Реология классических эмульсий и эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub>

Измерение реологических параметров классических эмульсий и ЭСН проводили на ротационном вискозиметре Rheotest RN 4.1 (Medingen GmbH, Германия) с применением цилиндрической измерительной системы («цилиндр – цилиндр») в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 300 с<sup>-1</sup> при температурах 20°C и 90°C. Погрешность измерения составляет ±3%.

В результате измерений были получены зависимости напряжения сдвига от градиента скорости сдвига (кривая течения), динамической вязкости от скорости сдвига (кривая вязкости) и динамической вязкости от объема добавок водного раствора хлористого кальция (рис. 5–11).

С целью проведения сравнительных исследований для реологических тестов были выбраны образцы Э-1, Э-2 и отобранные по результатам испытаний на агрегативную устойчивость и термостабильность следующие образцы ЭСН:

- ЭСН-1-ФИЛ-1 (0,5% об. наночастиц);
- ЭСН-1-ФОВ (0,5% об. наночастиц);
- ЭСН-2-ФИЛ-3 (1% об. наночастиц);
- ЭСН-2-ФОВ-1 (1% об. наночастиц).

Определение реологических моделей проводилось математической обработкой полученных кривых течения (зависимостей напряжения сдвига от скорости сдвига) при помощи программного обеспечения реометра. В ходе вычислений для каждой эмульсионной системы подбиралась наиболее соответствующая модель из следующих трех известных:

- модель Оствальда (пластическая жидкость):  $\tau = K\dot{\gamma}^n$ , (1)
- модель Бингама (псевдопластичная жидкость):  $\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$ , (2)
- модель Гершеля-Балкли (вязкопластичная жидкость):  $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ , (3)



где:

$K$  – консистентность (Па·с), мера консистенции жидкости (чем выше вязкость, тем больше значение данного параметра);

$\eta$  – структурная вязкость (Па·с);

$n$  – показатель неньютоновости – характеризует степень неньютоновского поведения раствора (чем больше  $n$  отличается от 1, тем выше проявление неньютоновских свойств);

$\tau_0$  – предельное напряжение сдвига (Па) – характеризует величину внешней энергии, необходимой для начала течения жидкости.

Результаты измерений реологических параметров классических эмульсий Э-1 и Э-2, а также эмульсионных систем с содержанием наночастиц представлены на рис. 5–11.

Из анализа результатов исследований реологических параметров следует, что исследуемые классические эмульсии Э-1, Э-2 и ЭСН описываются в рамках модели Гершеля-Балкли (уравнение 3), т.е. являются «вязкопластичными» жидкостями, обладающими пределом текучести.

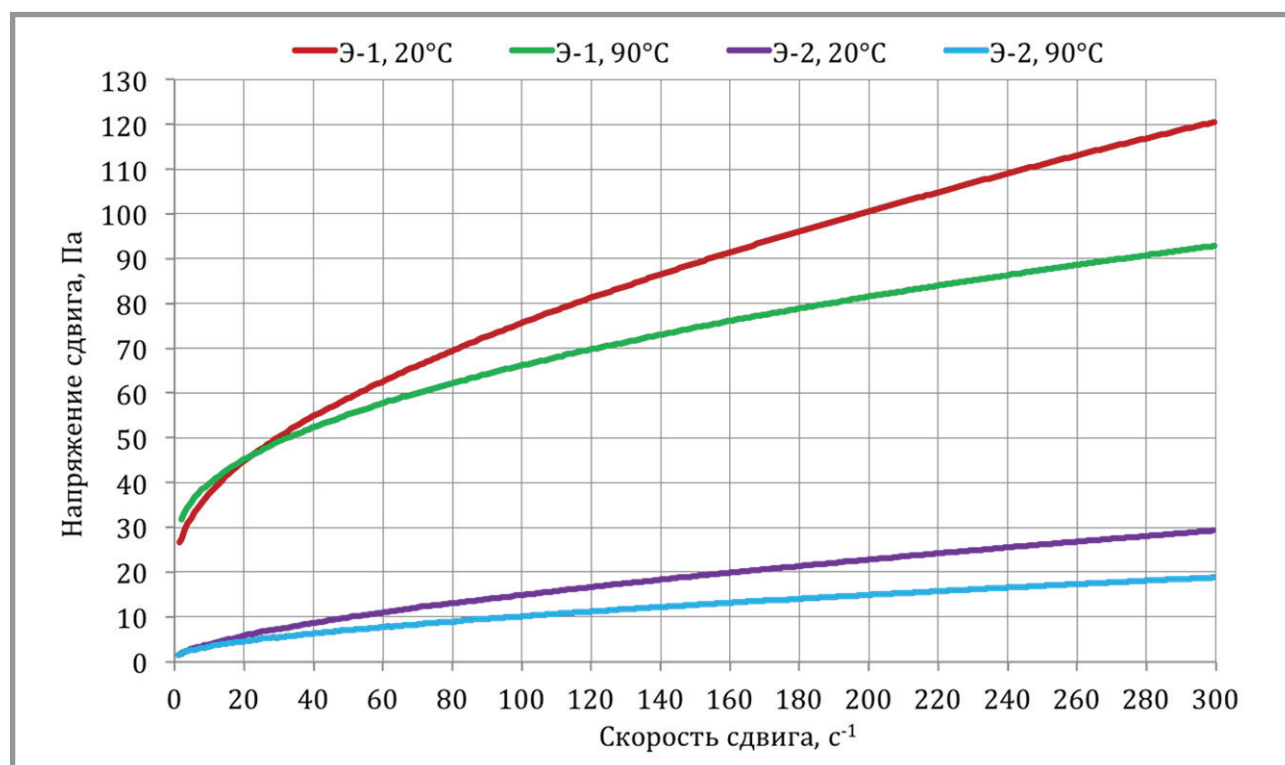


Рис. 5. Кривые течения образцов Э-1 и Э-2 при температурах 20°C и 90°C



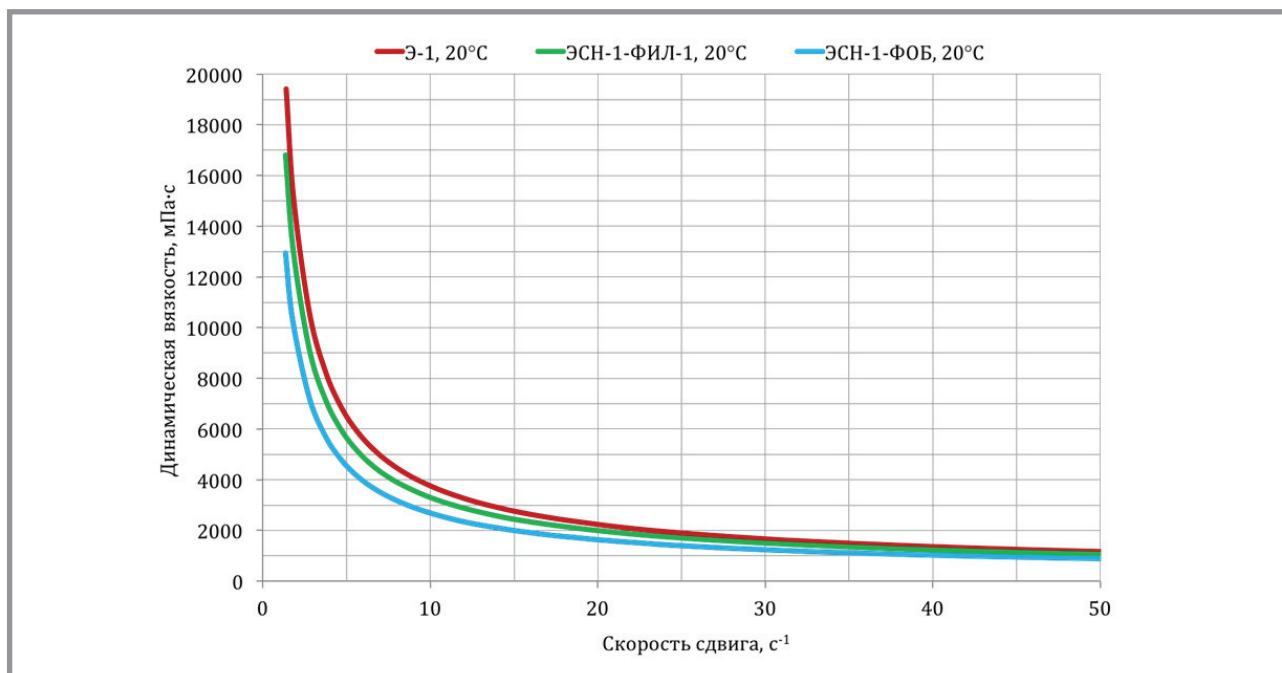


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига образцов Э-1 и ЭСН-1 при температурах 20°C

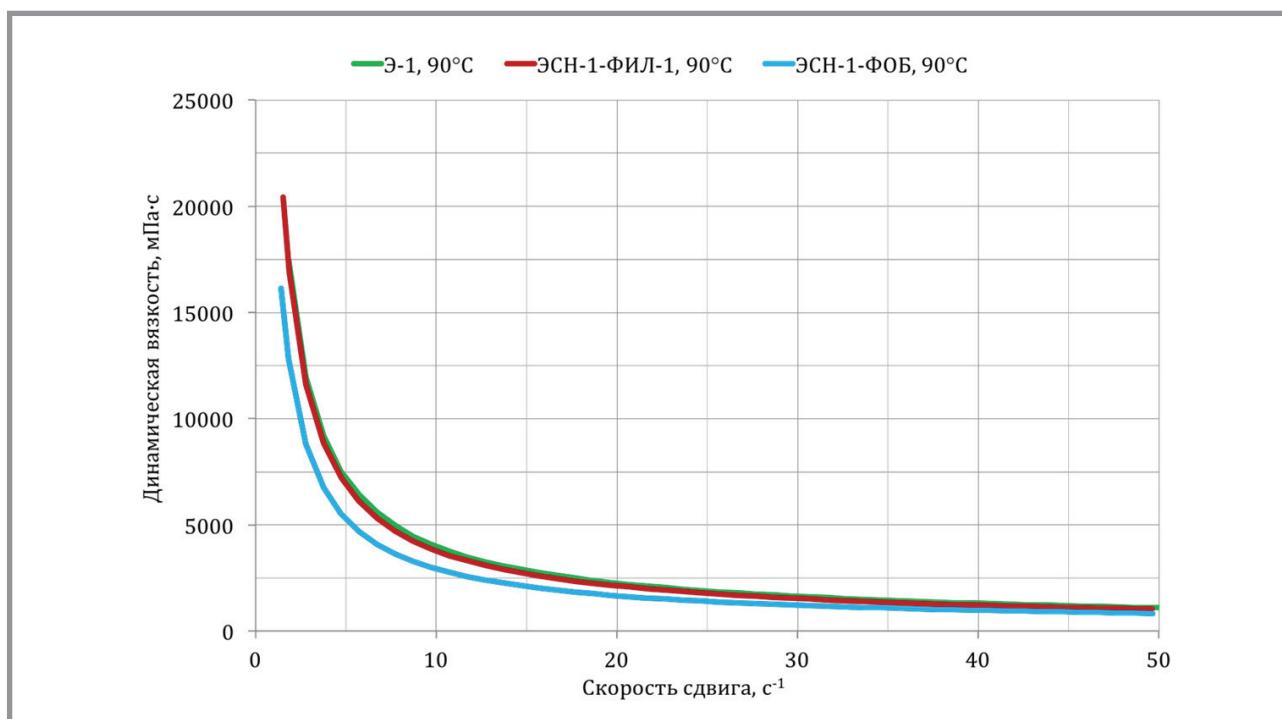


Рис. 7. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига образцов Э-1 и ЭСН-1 при температуре 90°C



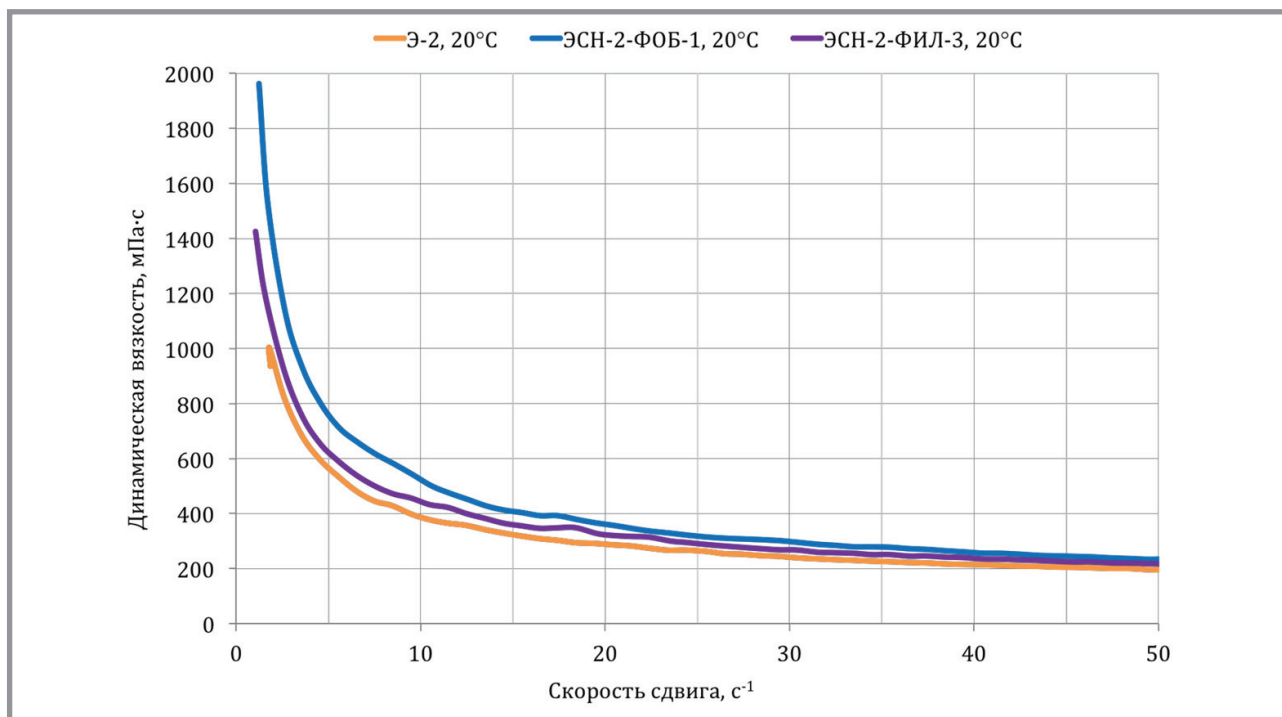


Рис. 8. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига образцов Э-2 и ЭСН-2 при температуре 20°C

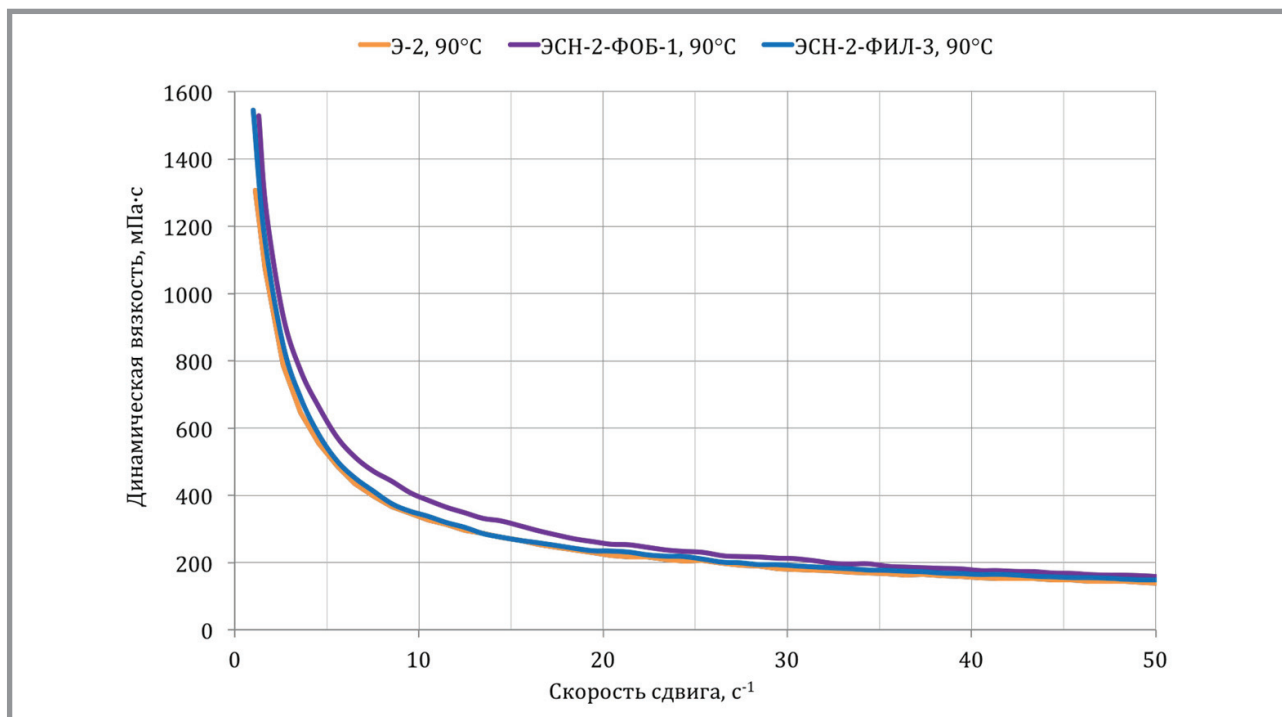


Рис. 9. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига образцов Э-2 и ЭСН-2 при температуре 90°C





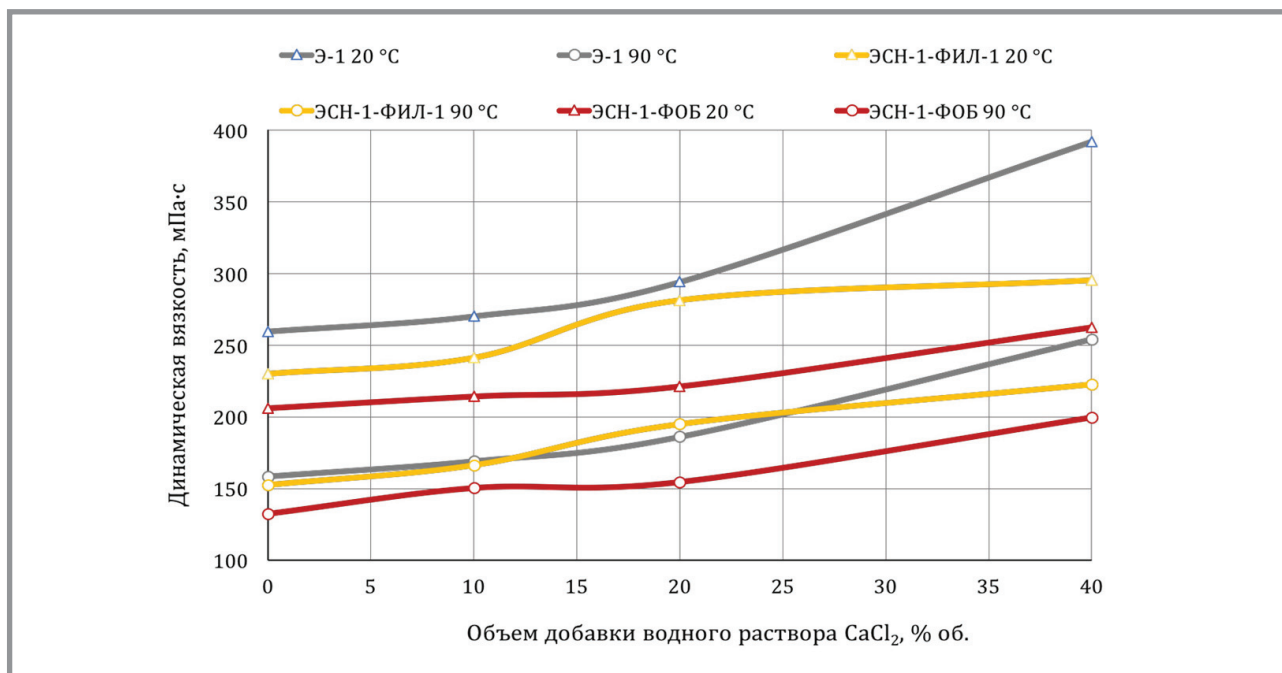


Рис. 10. Зависимость динамической вязкости образцов Э-1 и ЭСН-1 с предельно разрушенной структурой при температурах 20°C и 90°C в зависимости от объема добавки раствора хлористого кальция

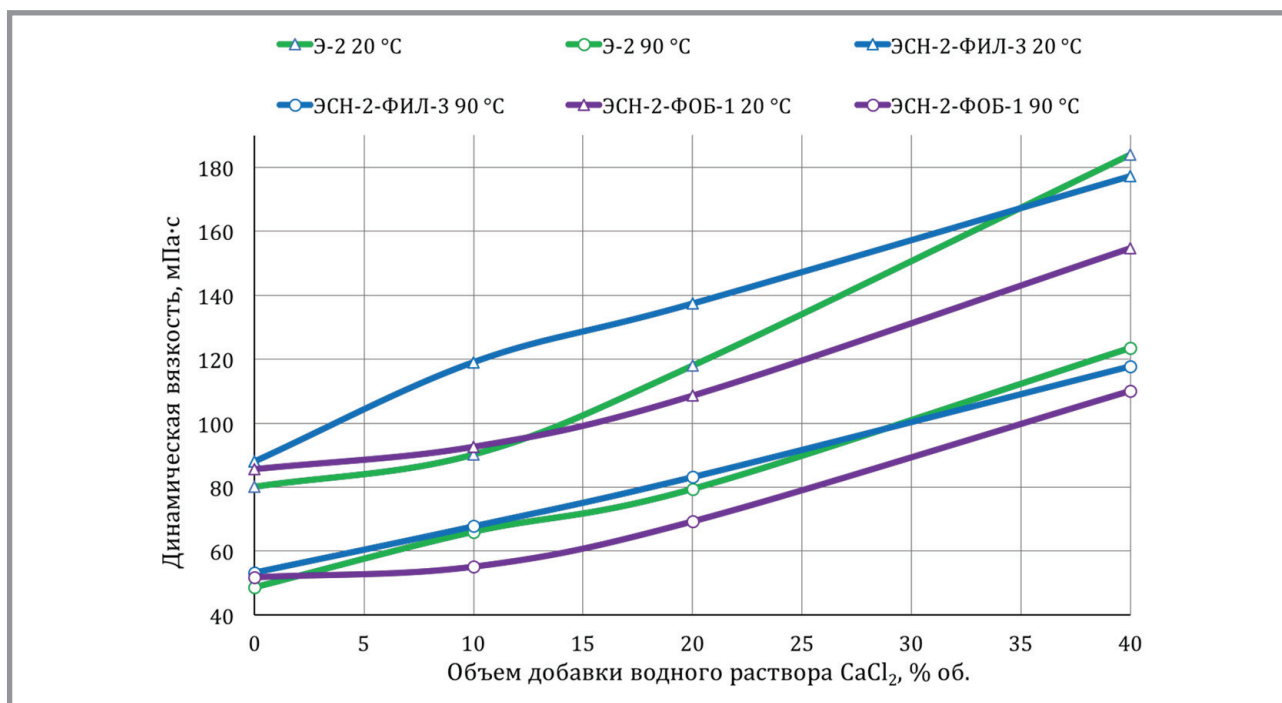


Рис. 11. Зависимость динамической вязкости образцов Э-2 и ЭСН-2 с предельно разрушенной структурой при температурах 20°C и 90°C в зависимости от объема добавки раствора хлористого кальция



Для исследуемых систем эффект снижения вязкости под влиянием сдвига является обратимым, и, следовательно, начальная высокая вязкость восстанавливается при снижении скорости сдвига, т.е. деформированные капли вновь принимают шарообразную форму, молекулы возвращаются к своему начальному неориентированному состоянию, агрегаты восстанавливаются ввиду броуновского движения.

Высокая стабильность новых эмульсионных систем с содержанием наночастиц позволит увеличить период положительного эффекта от технологий воздействия на нефтегазоносный пласт более чем на 100%, а поверхностная активность наночастиц позволит регулировать угол избирательной смачиваемости поверхности горных пород в зависимости от поставленной задачи в сторону флюидности или фобности.

Реологические свойства эмульсионных систем позволяют регулировать напряжения сдвига и динамическую вязкость изменением объема водной составляющей системы. Возможность регулирования данных параметров, является важным технологическим свойством, которое необходимо учитывать во взаимосвязи с геолого-физическими характеристиками пласта при проектировании воздействия по технологиям интенсификации добычи нефти или увеличения нефтеотдачи пластов.

### *Библиографический список:*

1. *San J., Wang S., Yu J., Liu N., & Lee R.* Nanoparticle-Stabilized Carbon Dioxide Foam Used In Enhanced Oil Recovery: Effect of Different Ions and Temperatures. Society of Petroleum Engineers. 2017, February 1. doi:10.2118/179628-PA.
2. *Зейгман Ю.В., Беленкова Н.Г., Сергеев В.В.* Экспериментальное исследование стабильности эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub> // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, No 5. – С. 36–52. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52.
3. *Sivira D.J., Kim H., James L.A., Johansen T.E, and Zhang Y.* The Effectiveness of Silicon Dioxide SiO<sub>2</sub> Nanoparticle as an Enhanced Oil Recovery Agent in Ben Nevis Formation, Hebron Field, Offshore Eastern Canada. Presented at Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 7–10 November 2016. SPE-183546-MS.
4. *Sergeev V.V., Zeigman Yu.V. & Kinzybaev F.S.* Water-blocking Solution Based on Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Content for Reservoir Stimulation Technologies. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700291



5. *Sivira D.O, Kim H. & James L.* Wettability Alteration and Interactions between Silicon Dioxide (SiO<sub>2</sub>) Nanoparticles and Reservoir Minerals in Standard Cores Mimicking Hebron Field Conditions for Enhanced Oil Recovery. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700262.
6. *Kim I., Worthen A.J., Lotfollahi M., Johnston K.P., DiCarlo D.A., & Huh C.* Nanoparticle-Stabilized Emulsions for Improved Mobility Control for Adverse-mobility Waterflooding. Society of Petroleum Engineers. 2016, April 11. doi:10.2118/179644-MS.
7. *Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш., Сергеев В.В., Кинзябаев Ф.С.* Экспериментальное исследование вязкостных свойств эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub> // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 2. – С. 16–38. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.
8. *Patel A., Nihalani D., Mankad D., Patel D. et al.* Evaluating Feasibility of Hydrophilic Silica Nanoparticles for In-Situ Emulsion Formation in Presence of Co-Surfactant: An Experimental Study. Society of Petroleum Engineers. 2017, June 1. doi:10.2118/188141-MS.
9. *Uchenna O., Amendola A., Maddinelli G., Braccalenti E. et al.* Nanoemulsion Enhanced Oil Recovery – From Theoretical Aspects to Coreflooding Simulation. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700236.
10. *Braccalenti E., Del Gaudio L., Albonico P., Belloni A., et al.* Nanoemulsion Flooding – The Journey to Field Begins. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700249.
11. *Yoon K. Y., Kotsmar C., Ingram D.R. et al.* 2011. Stabilization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters in Concentrated Brine With Cross-Linked Polymer Shells. Langmuir 27 (17): 10962–10969. http://dx.doi.org/10.1021/la2006327.
12. *Braccalenti E., Del Gaudio L., Belloni A., Albonico P., Radaelli E., & Bartosek M.* 2017, May 10. Enhancing Oil Recovery With Nanoemulsion Flooding. Offshore Mediterranean Conference.
13. *Sergeev V.V., & Kinzyabaev F.S.* (2016, November 12). Improved Oil Recovery Technology Based on Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Gelled Acid. International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/IPTC-18947-MS.
14. *Xu K., Zhu P., Colon T., Huh C., & Balhoff M.* A Microfluidic Investigation of the Synergistic Effect of Nanoparticles and Surfactants in Macro-Emulsion-Based Enhanced Oil Recovery. Society of Petroleum Engineers. 2017, April 1. doi:10.2118/179691-PA.
15. *Sergeev V., Imangaliyev B., & Ayupov R.* (2016, October 24). Intensification of Oil Production Based on Invert-Emulsion with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Gelled Acid. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/182039-MS.
16. *T. Hurnaus, J. Plank.* Crosslinking of guar and HPG based fracturing fluids using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2015.



17. *D. Luo, F. Wang, J. Zhu, F. Cao, Y. Liu, X. Li, et al.* Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: high performance at low concentration, in: Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 201608135.
18. *Abdelfatah E.R., Kang K., Pournik M., Shiau D. & Harwell J.* Study of Nanoparticle Retention in Porous Media - A Perfect Sink Model. EAGE, IOR 2017 – 19<sup>th</sup> European Symposium on Improved Oil Recovery, April 2017. doi: 10.3997/2214-4609.201700233.
19. *Газизов А.Ш., Газизов А.А.* Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах. – М.: Недра, 1999. – 285 с.
20. Классификация физико-химических методов интенсификации добычи нефти по механизму воздействия на пластовую систему / Ю.В. Зейгман, В.В. Сергеев, Р.Р. Аюпов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2017. – № 1. – С. 50–53.
21. *Дьячук И.А.* Разработка заводненных нефтяных пластов на завершающих стадиях: монография / И.А. Дьячук, Ю.В. Зейгман. – Казань: Издательство Плу-тон, 2015. – 274 с.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!**

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

*Сергеев В.В., Беленкова Н.Г., Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш.* Физические свойства эмульсионных систем с содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub> // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 6. – С. 37–64. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.

**DEAR COLLEAGUES!**

**THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh.* Physical properties of emulsion systems with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 37–64. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.

**Контактная  
информация:**

**Сергеев Виталий Вячеславович,  
E-mail: [Sergeev@vi-energy.ru](mailto:Sergeev@vi-energy.ru)**

