

Klaudia Wilk, Piotr Kasza, Marek Czupski

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Zastosowanie nanocieczy jako dodatków wspomagających proces wypierania ropy naftowej

Coraz większe zapotrzebowanie na ropę naftową oraz jej wysoka cena rynkowa powodują zainteresowanie zagadnieniami jak najlepszego wykorzystania jej zasobów, także tych niedających się wyeksploatować tradycyjnymi metodami. W związku z tym doskonalenie ulepszonych metod eksploatacji EOR jest dziś jednym z najważniejszych zadań w zakresie kopalnictwa naftowego. Dlatego w niniejszym artykule zaprezentowano badania, które miały na celu sprawdzenie potencjalnych możliwości działania dostępnych na rynku nowych środków do nawadniania na bazie nanocząsteczek. Wstępne analizy wykazały, że dla cieczy z dodatkiem każdego z badanych środków nastąpiło zwiększenie odzysku ropy w porównaniu z nawadnianiem przy użyciu solanki.

Słowa kluczowe: nanociecze, procesy wspomaganie wydobywania, nawadnianie złóż.

### The use of nanofluids as additives to aid the process of oil recovery

The increase in worldwide energy demand and price causes increasing interest in making the best use of oil resources, including those which could not be exploited by traditional methods. Consequently, the improvement of the EOR processes is today one of the most important tasks in the field of oil production. That's why, this article presents a laboratory study that illustrates the potential usage of nanoproducts or Enhanced Oil Recovery available on the market. Preliminary studies showed that for liquids with the addition of the nanofluids there was an increase in oil recovery compared to the application of brine flooding.

Key words: nanofluids, enhanced oil recovery, waterflooding.

### Wstęp

Jednym z problemów, w obliczu którego staje przemysł naftowy, jest odzysk jak największych ilości ropy naftowej pozostającej w złożu po wyczerpaniu się naturalnych warunków energetycznych. W wielu eksploatowanych złożach węglowodorów, zarówno na świecie, jak i w Polsce, wydobywanie zbliża się do fazy końcowej. Podstawowymi metodami eksploatacji z wykorzystaniem energii złożowej udaje się wydobyć zaledwie ok. 5÷20% zasobów [7], a pozostała część pozostaje w złożu. Dlatego ciągle prowadzone są badania nad opóźnieniem zakończenia ekonomicznie opłacalnej eksploatacji węglowodorów. W związku z tym doskonalenie tzw. wtórnych i trzecich (EOR) metod eksploatacji jest dziś jednym z ważniejszych zadań w zakresie kopalnictwa naftowego, również w warunkach krajowych. Najpopularniej-

szą wtórną metodą eksploatacji jest nawadnianie złóż ropy naftowej. W nawadnianiu do odwiertu zatłaczana jest woda w celu podtrzymania ciśnienia złożowego oraz wyparcia pozostałej w złożu ropy naftowej do odwiertów produkcyjnych. Ropa przesuwa się przez mikroskopijną (1÷100 μm) porowatą przestrzeń i kanały. Z powodu słabej wydajności wypierania wiele obszarów w skali makroskopowej (1÷10 m) jest pominiętych i znaczna część ropy pozostaje w złożu. Jak wykazuje praktyka przemysłowa, zastosowanie konwencjonalnych środków powierzchniowo czynnych nie przynosi zadowalających efektów [9, 10], dlatego od kilku lat jako dodatki do płynów zabiegowych z powodzeniem stosowane są np. tzw. mikroemulsje [2], które stanowią mieszaninę wody, rozpuszczalnika, współrozpuszczalnika (dodatkowe-

go rozpuszczalnika) i środków powierzchniowo czynnych. Szukając nowych metod wydobywania ropy naftowej, zwrócono także uwagę na wykorzystanie nanocieczy jako obiecującej metody zwiększenia wydajności wydobywania oraz przyspie-

szczenia odzyskiwania węglowodorów z formacji złożowych. Stąd też w niniejszym artykule przedstawiono badania, które miały na celu sprawdzenie przydatności dostępnych na rynku roztworów nanocieczy w procesach nawadniania złóż.

### Analiza możliwości zastosowania nanocieczy w procesach nawadniania

Tradycyjne metody EOR stosowane w przemyśle naftowym dzielą się na trzy główne kategorie:

- 1) termiczne metody zwiększenia wydobywania, polegające na wprowadzaniu ciepła, np. przez zatłoczenie pary, w celu zmniejszenia lepkości ciężkich frakcji ropy i poprawienia jej mobilności;
- 2) zatłaczanie gazu – w technice tej do złoża zostaje wprowadzony np. gaz ziemny, azot czy dwutlenek węgla, który rozpręża się, wypierając pozostałą ropę w kierunku produktywniej części złoża, lub gaz, który rozpuszcza się w ropie, zmniejszając jej gęstość, lepkość i poprawiając zdolność przepływu;
- 3) zatłaczanie związków chemicznych, takich jak polimery, środki powierzchniowo czynne, alkalia.

Wykorzystanie chemicznych procesów EOR, takich jak nawadnianie z użyciem polimerów, zasad lub środków powierzchniowo czynnych, wiąże się z wysokimi kosztami zatłaczanych składników oraz filtracją płynów podczas przemieszczania się przez złoża. Jeśli wprowadzone z wodą składniki zostaną zatrzymane i zablokowane w porach złoża, zostaje zredukowana przepuszczalność i tym samym zmniejsza się efektywne odzyskiwanie ropy.

W zagranicznej literaturze [1, 4, 6, 11] można coraz częściej znaleźć informacje o badaniach nad możliwością zastosowania nanocieczy w zabiegach intensyfikacyjnych. Podkreśla się fakt, że nanocząsteczki mogą zwiększyć wydobywanie ropy przez poprawę właściwości skał złożowych, modyfikację zwilżalności czy też zmianę napięcia powierzchniowego na granicy faz. Prezentowane badania nad zmianą zwilżalności skał złożowych [3, 8] pokazują, jak ogromne możliwości sterowania zwilżalnością daje zawiesina nanocząsteczek. Zwilżalność jest ważnym czynnikiem wpływającym na ostateczny odzysk ropy. Ze skał wodozwilżalnych łatwiej odzyskać ropę w procesie nawadniania.

Nanostruktury są wysoce funkcjonalnymi materiałami o wyjątkowych właściwościach. Grupa nanostruktur wykazuje zmodyfikowane i ulepszone właściwości w porównaniu z właściwościami tworzących je elementów lub jednoskładnikowych nanocząsteczek o tym samym wymiarze. Właściwości materiałów typu rdzeń–warstwa mogą być zmieniane poprzez odpowiedni dobór komponentów lub przez zmianę stosunku wielkości średnicy rdzenia do grubości nanowarstwy. Częstki te znajdują wiele rozmaitych

zastosowań, m.in. do zwiększania chemicznej stabilności koloidów [5].

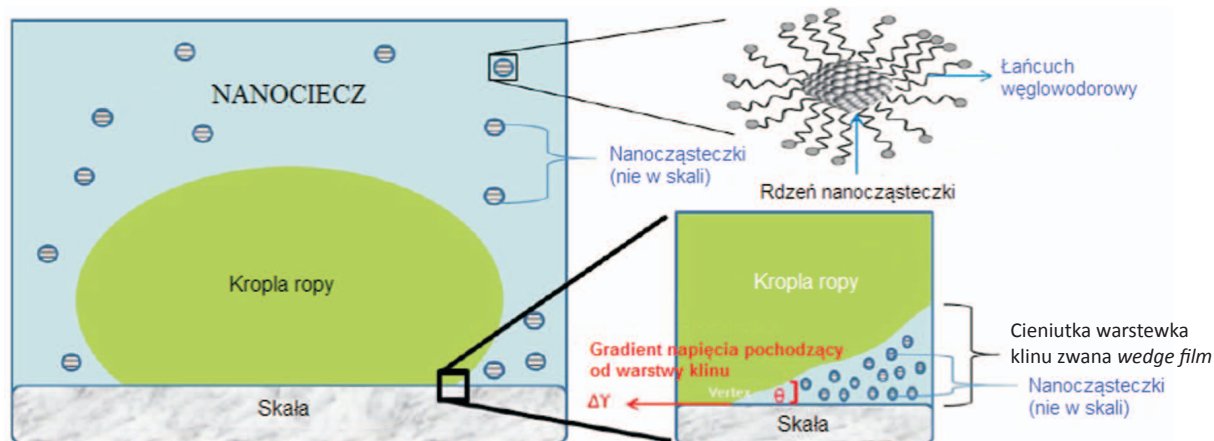
Nanotechnologie mogą potencjalnie wprowadzić rewolucyjne zmiany w wielu dziedzinach związanych z przemysłem naftowym: w eksploatacji, w wiertnictwie, w intensyfikacji wydobywania, rafinacji i dystrybucji [1]. Nowymi zastosowaniami technik nano w przemyśle wydobywczym są innowacyjne ciecze, tzw. *smart fluids*, do zwiększenia wydobywania węglowodorów metodami EOR.

Według literatury [6] nanociecze mogą przyczynić się do rozwiązywania wielu problemów związanych z przemysłem wydobywczym ropy i gazu. Wśród tej problematyki wymieniane są zastosowania nanocieczy, takie jak:

- intensyfikacja wydobywania ropy naftowej poprzez zwiększenie lepkości płynu i zmiany na poziomie molekularnym;
- możliwość manipulowania właściwościami na granicy faz skała-ciecz;
- ciecze przyjazne dla środowiska;
- polepszenie wskaźników produkcyjnych i lepsze zarządzanie wodą;
- lepsze zapobieganie zanieczyszczeniom i korozji.

Nanociecze składają się z płynnej bazy z domieszką stałą w postaci nanocząstek, czyli takich, których wielkość jest mniejsza niż 100 nm (0,0001 mm). Nanostruktura składa się zwykle z rdzenia i nanowarstwy (nanopowłoki). Rdzeń i powłoka mogą zawierać podstruktury i składać się z więcej niż jednej jednostki. Powłoka nanostruktury posiada trzy oddzielne obszary: grupa „ogon” (*tail group*), łańcuch węglowodorowy i aktywna grupa głowy (*active head group*). Zdarza się jednak, że jeden lub więcej elementów może być nieobecnych w danym typie nanostruktury. Łańcuch węglowodorowy może być długi, tak jak w cząsteczce polimeru, lub może go w ogóle nie być.

Zastosowanie nanocząsteczek może zwiększyć także takie parametry jak: gęstość, lepkość, przewodnictwo cieplne i pojemność cieplną. Lepkość wprowadzanych do złoża w celu wymycia ropy płynów, takich jak woda, CO<sub>2</sub> czy roztwory środków powierzchniowo czynnych, jest często niższa niż lepkość ropy. W takim przypadku dodanie nanocząsteczek może podnieść lepkość płynu do optymalnego poziomu, zapewniając większą kontrolę przepływu i w efekcie zwiększając efektywność wydobywania. Testy laboratoryjne [11]



Rys. 1. Schemat nanocieczki wraz z mechanizmem powstawania gradientu ciśnienia rozklinowującego pomiędzy warstwami skały, ropy i nanocieczki dzięki obecności nanocząsteczek w klinie, tzw. *wedge film* [4]

potwierdzają, że np. lepkość  $\text{CO}_2$  po dodaniu 1% nanocząsteczek CuO oraz małej ilości środka dyspergującego jest 140 razy większa niż lepkość konwencjonalnego  $\text{CO}_2$ . Co więcej, poprzez rozproszenie cząsteczek w przemieszczającym się  $\text{CO}_2$  uzyskuje się korzystny współczynnik mobilności oraz wysoki stopień szcerpania. Podobne, bardzo korzystne działania nanocząsteczek opisywane są w przypadku stosowania ich w nawadnianiu polimerowym. Dzięki ultramałym rozmiarom i wysokiemu stosunkowi powierzchnia/objętość nanopolimery mogą penetrować nawet małe przestrzenie bez ryzyka zatrzymania w najmniejszych szczelinach, dzięki czemu ilość zatłaczanych, często drogich substancji może być znacznie ograniczona [11].

Innym sposobem zwiększenia lepkości jest tworzenie emulsji. Wiele dotychczasowych metod stabilizacji emulsji okazało się zbyt kosztownych i nieoptymalnych do zastosowania na szeroką skalę. Problem ten może rozwiązać stabilizacja z wykorzystaniem modyfikowanych powierzchniowo nanocząsteczek. Emulsje stabilizowane w ten sposób mają zdolność zachowania swoich właściwości przez dłuższy czas nawet w wysokich temperaturach. Emulsje, takie jak woda w ropie (W/O) i ropa w wodzie (O/W), również stają się coraz bardziej popularne. Nanoemulsje o wielkości 1÷200 nm zapewniają penetrację, nie powodując filtracji. Co więcej, takie cząsteczki są bardzo stabilne, odporne na koagulację i mogą tworzyć zwartą warstwę nanocząsteczek na powierzchni kropli ropy.

### Badania efektywności działania nanocieczki na podstawie testów typu *core flow*

Do badań nad zastosowaniem nanoproductów pozyskano 3 środki komercyjnej firmy: N1, N2 i N3. Pierwszy z nich to termodynamicznie stały kompleks nanocząsteczek zaprojektowany jako dodatek do płynów stymulacyjnych. Działa jako reduktor napięcia powierzchniowego, co powoduje zmniejszenie adsorpcji surfaktantów na skałę węglanową, łupkową i kwarcową. Jako środek nieemulgujący, zmniejsza powstawanie emulsji wodno-ropnej i umożliwia powstanie „przerwy” na granicy ropy i wody. Został opracowany z zastosowaniem przyjaznych dla środowiska środków powierzchniowo czynnych.

Drugi środek jest kompleksem nanocząsteczek, mieszaniną środków powierzchniowo czynnych zaprojektowaną w celu

zwiększenia wydobycia ropy naftowej. Dzięki odpowiednio dobranym środkom powierzchniowo czynnym powstaje aktywna piana, co ułatwia redukcję ciśnienia kapilarnego i powoduje obniżenie ciśnienia niezbędnego do przepływu płynu przez kapilary. Jest to ciekły środek o charakterze anionowym o złotej barwie.

Trzeci preparat to według rekomendacji firmy biodegradowalna i nietoksyczna mieszanina rozpuszczalników oraz środków powierzchniowo czynnych o wysokiej temperaturze zapłonu ( $52^\circ\text{C}$ ). Związki powierzchniowe zawarte w mieszaninie posiadają silne właściwości zwilżalne, co ułatwia produkcję węglowodorów z formacji skalnej.

### Stanowisko badawcze

Do badań procesu wypierania ropy naftowej roztworami nanocieczki wykorzystano urządzenie do analiz przepływowych na rdzeniach wiertniczych AFS Core Flood System (rysunek 2).

Aparatura pozwala na prowadzenie eksperymentów wypierania ropy naftowej z naturalnych rdzeni wiertniczych przy użyciu wody, gazu i środków chemicznych, z zachowaniem złożowych warunków procesu wypierania. Na urządzeniu



Rys. 2. Stanowisko do badań przepływowych AFS Core Flood System oraz uchwyt na rdzenie

można badać zarówno ciecze laboratoryjne, jak i rzeczywiste media złożowe.

Głównym elementem stanowiska pomiarowego jest uchwyt na rdzenie pozwalający na stosowanie do badań rdzeni zarówno o średnicy 1", jak i 1,5", o maksymalnej długości 132 mm. Gumowy rękaw znajdujący się wewnątrz uchwytu na rdzenie uszczelniany jest za pomocą pompy wodnej poprzez oddzielny układ ciśnieniowy. Takie rozwiązanie pozwala w łatwy sposób korygować wielkość ciśnienia uszczelniającego, zmieniającego się podczas ogrzewania modelu. W łaźni termostatycznej oprócz uchwytu na rdzenie znajdują się 4 wysokociśnieniowe zbiorniki na ciecze zabiegowe o pojemności 1000 ml ze stali nierdzewnej Hastelloy oraz tytanu. Stal Hastelloy pozwala na stosowanie do badań cieczy agresywnych, takich jak mieszaniny kwasowe. Wydatek, z jakim zatłaczano do rdzeni media, a także temperatura badań i ciśnienie, w jakich przebiega pomiar, sterowane są programem komputerowym, który stanowi element wyposażenia aparatury AFS Core Flood System.

### Przygotowanie rdzeni do badań

Badania przepływowe zaplanowano na rdzeniach o średnicy 1,5" otrzymanych ze skał piaskowcowych pochodzą-

cych z kamieniołomu w Chęcinach. Z bloków skalnych początkowo wycięto znaczną liczbę rdzeni, jednak do badań wyselekcjonowano kilkanaście z nich o podobnym współczynniku przepuszczalności. Taki materiał skalny wybrano również ze względu na jego dostępność i stosunkowo niską cenę. Długość wycinanych rdzeni ograniczona jest długością naczynia do pomiaru porowatości w aparacie HGP 100 oraz długością uchwytu rdzeniowego w przepuszczalnościomierzu DGP 100 i w aparacie AFS Core Flood System. Zmierzone długość i średnicę rdzeni. Czoła rdzeni wyrównano tak, aby z powierzchnią boczną tworzyły kąt prosty. Jest to czynność konieczna do zachowania dobrego kontaktu pomiędzy poszczególnymi segmentami zestawu.

Następnie wykonano badania współczynnika przepuszczalności rdzeni azotem, badania współczynnika porowatości efektywnej oraz wyznaczono objętość rdzeni, ważąc je na wadze ręciennej (znając gęstość ręci w temperaturze pomiaru) (tablica 1). Niepewność wyników laboratoryjnych dla współczynnika porowatości oszacowano na podstawie klasy dokładności aparatury pomiarowej, która wynosiła 0,2%. Niepewność związana z wyznaczeniem wartości współczynnika przepuszczalności została oszacowana na

Tablica 1. Zestawienie właściwości petrofizycznych dla siedmiu modeli złożowych

Nr rdzenia	Długość rdzenia [cm]	Średnica rdzenia [cm]	Współczynnik przepuszczalności [mD]	Współczynnik porowatości [%]	Objętość rdzenia $V_b$ [cm <sup>3</sup> ]	Objętość przestrzeni porowej [cm <sup>3</sup> ]	Objętość przestrzeni porowej modelu [cm <sup>3</sup> ]	
R1	1	6,618	3,842	365,9 (±0,9)	22,86	75,775	17,321	35,092
	1'	6,600	3,847	346,2 (±0,8)	23,38	76,022	17,771	
R2	2	6,602	3,821	384,5 (±1,1)	23,44	75,411	17,677	35,103
	2'	6,621	3,826	352,2 (±0,9)	23,13	75,341	17,426	
R3	3	6,618	3,813	397,4 (±0,8)	23,40	75,590	17,688	35,099
	3'	6,609	3,826	388,6 (±1,4)	23,02	75,618	17,411	
R4	4	6,611	3,824	384,3 (±0,5)	23,09	75,779	17,519	35,006
	4'	6,627	3,821	352,4 (±0,8)	23,18	75,447	17,487	

podstawie odchylenia standardowego dla obliczonych średnich z serii pomiarów.

Z przygotowanych rdzeni zestawiono siedem baterii mających zbliżone współczynniki porowatości i przepuszczalności. Dla każdego zestawu (od R1 do R4) składającego się z dwóch rdzeni określono całkowitą długość modelu, objętości porów, średni współczynnik przepuszczalności oraz średni współczynnik porowatości.

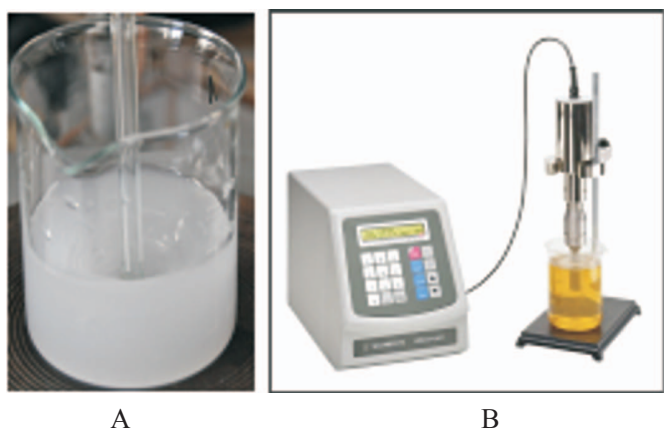
### **Przygotowanie płynów użytych do nasycania i wypierania ropy z modelu złoża**

Do badań została wykorzystana ropa naftowa bezparafinowa, martwa, pochodząca ze złoża Węglówka, blok W 276, o gęstości w granicach  $0,783 \div 0,890 \text{ g/cm}^3$ .

Badanie wypierania odbyło się przy użyciu następujących mediów:

- 1) 2-proc. NaCl;
- 2) 0,5-proc. (obj.) środka N1;
- 3) 0,5-proc. (obj.) środka N2;
- 4) 10-proc. (obj.) środka N3.

Nanociecze przygotowywane były na bazie 2-proc. NaCl z dodatkami powyższych środków (od 2 do 4). Ze względu na specyfikę nanocząsteczek, a przede wszystkim na możliwość aglomeracji ich cząsteczek, po wstępnym mieszaniu mieszałem mechanicznym (4÷5 min) próbkę poddawano działaniu fal ultradźwiękowych przy użyciu homogenizatora (od 1÷5 min, przy amplitudzie  $40 \div 70\%$ , w zależności od stężenia i objętości roztworu).



Rys. 3. A – nanociecz podczas mieszania mieszadłem mechanicznym; B – generator ultradźwiękowy

Zadaniem generatora drgań wysokiej częstotliwości (rysunek 3B) jest zamiana drgań elektrycznych sieci zasilającej (50 Hz) na drgania wysokiej częstotliwości (ok. 20 kHz). W tej postaci energia elektryczna jest przekazywana do przetwornika piezoelektrycznego znajdującego się w konwerterze. Tutaj następuje zamiana energii elektrycznej na

mechaniczną w postaci fal mechanicznych. Fale te kierowane są do końcówki, intensyfikowane i przekazywane do roztworu, w którym generują „fale ciśnienia”. Towarzyszy temu powstawanie milionów mikroskopijnych „baniek próżni”, które są wyrzucane w głąb cieczy, a następnie gwałtownie implodują. Zjawisko to, nazywane kawitacją, wytwarza miliony fal uderzeniowych wewnątrz cieczy oraz powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia i temperatury w punktach implozji. Pomimo że implozje kawitacyjne trwają tylko mikrosekundy, a uwolniona w pojedynczej implozji energia jest minimalna, to ich skumulowane oddziaływanie uwalnia do cieczy niezwykle wysoką energię.

### **Testy wypierania**

Testy wypierania przeprowadzono w następujących warunkach:

- wartość ciśnienia uszczelnienia modelu złoża: 120 bar;
- wartość temperatury badania:  $60^\circ\text{C}$ ;
- założona wartość ciśnienia złożowego: 50 bar;
- wartość wydajności tłoczenia solanki oraz ropy naftowej do modelu złoża podczas nasycania modelu solanką i ropą złożową: 0,5 ml/min;
- wartość wydajności tłoczenia solanki/nanocieczy podczas wypierania ropy z modelu złoża: 0,1 ml/min.

Pierwszy test wykonano na zestawie R1, w skład którego weszły dwa rdzenie o numerach 1 i 1', ułożone w kolejności od większej przepuszczalności w kierunku przepływu. Parametry rdzeni zestawiono w tabelicy 1. Ciśnienie uszczelniające wynosiło 120 bar. Przygotowanie do testu rozpoczęto od napełnienia zbiorników solanką oraz ropą naftową. Następnie założono rdzenie do rękawa uszczelniającego (rdzenie przełożone zostały bibułą filtracyjną dla lepszego kontaktu) i uszczelniono układ. Ciśnienie nasycenia rdzeni solanką wynosiło 50 bar, wydatek przepływu solanki wynosił 0,5 ml/min. Przetłoczono 3 PV solanki, tj.  $105,23 \text{ cm}^3$ . Z odczytu na komputerze objętości zatłoczonej solanki oraz po uwzględnieniu przestrzeni martwych na wejściu i wyjściu z rdzeni widać, że objętość porów wypełnionych solanką jest równa w przybliżeniu objętości porowej zestawu rdzeni użytego do badań, tj.  $35,092 \text{ cm}^3$ . Kolejnym krokiem było nasycenie zestawu rdzeni ropą naftową z wydatkiem 0,5 ml/min oraz wyznaczenie resztkowego nasycenia solanką.

Nasycanie odbywało się w następujących warunkach: temperatura  $60^\circ\text{C}$ , ciśnienie 50 bar. Rejestrowano objętość odebranej solanki za modelem złożowym. Po ukazaniu się ropy naftowej kontynuowano zatłaczanie ropy do momentu przetłoczenia objętości równej 1 objętości porowej PV. Model złoża w warunkach badania pozostawiono przez okres 16 godzin.

Resztkowe nasycenie solanką w tych badaniach wyniosło:

$$S_s = \frac{\text{obj. porów wypełniona solanką} - \text{obj. wypartej solanki}}{\text{obj. porów}} \cdot 100\% = 35,22\%$$

Kolejnym etapem było wypieranie ropy naftowej z zestawu rdzeni za pomocą solanki w obecności resztkowego nasycenia solanką. Założono, że wypieranie będzie się odbywać z wydatkiem 0,1 ml/min. W czasie eksperymentu zatłaczano 3 objętości porowe modelu złoża. Odzysk ropy naftowej w tym badaniu wyniósł 50%. Odzysk ropy z rdzeni wiertniczych określono na podstawie wielkości współczynnika  $\beta$  (współczynnika odropienia), którą obliczono ze wzoru:

$$\beta = \frac{V_r}{V_{ro}} \quad (1)$$

gdzie:

$\beta$  – współczynnik odropienia,

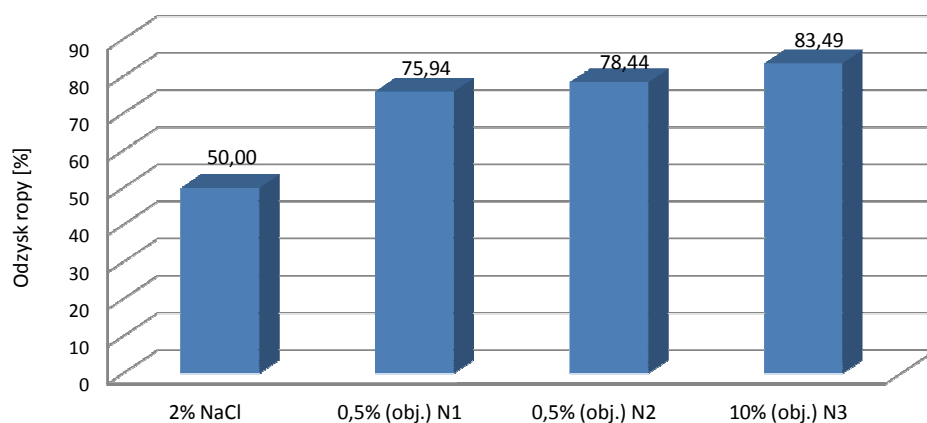
$V_r$  – objętość wypartej z modelu ropy naftowej [cm<sup>3</sup>],

$V_{ro}$  – objętość ropy naftowej początkowo zawartej w rdzeniu, określonej z różnicy objętości porowej i resztkowego nasycenia wodą [cm<sup>3</sup>].

Do kolejnych testów użyto zestawów rdzeni od R2 do R4, wykonując wszystkie czynności poprzedzające badanie, jak czyniono w poprzednim teście. Jedyną różnicą było wypieranie ropy naftowej roztworami nanocieczy zamiast solanką. Nie zmieniła się wartość ciśnienia złożowego ani prędkości nasycania rdzenia. Wyniki laboratoryjnego procesu symulacji nawadniania za pomocą roztworów nanocieczy przedstawiono w tabelicy 2 oraz na rysunku 4. Na rysunku 5 pokazano wygląd rdzeni po nawadnianiu 2-proc. NaCl i 0,5-proc. (obj.) N1 oraz 0,5-proc. (obj.) N2. Niepewność wyników laboratoryjnych dla nasycania modelu złoża oszacowano na podstawie klasy dokładności aparatury pomiarowej, która wynosiła 1%.

Tabela 2. Wyniki laboratoryjnego procesu zatłaczania roztworów solanki i nanocieczy

Model rdzeni	Medium	Resztkowa solanka [%]	Solanka w przestrzeni porowej [cm <sup>3</sup> ]	Objętość porowa dostępna dla ropy [cm <sup>3</sup> ]	Współczynnik odropienia
R1	2% NaCl	35,22	13,092	22,00	0,50
R2	0,5% (obj.) N1	32,48	11,400	23,70	0,76
R3	0,5% (obj.) N2	49,15	17,250	17,85	0,78
R4	10% (obj.) N3	48,68	17,040	17,97	0,83



Rys. 4. Zależność ilości odzyskanej ropy w procesie zatłaczania od rodzaju roztworu nanocieczy



Rys. 5. Wygląd rdzeni po wypieraniu – A) 0,5-proc. (obj.) N1, B) 2-proc. NaCl, C) 0,5-proc. (obj.) N2

Podsumowanie i wnioski

1. Badania laboratoryjne przeprowadzone w ramach niniejszej pracy potwierdziły, że ciecz zabiegowa zawierająca w swoim składzie cząsteczki nanocieczy posiada większą sprawność, co związane jest z obniżeniem ciśnienia kapilarnego i lepszymi właściwościami zwilżania.
2. W przypadku nanomateriałów znaczny wpływ na ich właściwości ma ich powierzchnia. Zarówno stosunek powierzchni nanocząstki do jej objętości, jak i powierzchnia właściwa ( $m^2/g$ ) nanocząstki są odwrotnie proporcjonalne do wielkości nanocząstek. Obie te wielkości zwiększają się znacznie dla cząstek o średnicy mniejszej niż 100 nm. Dla nanocząstek stosowanych w badaniach powierzchnia właściwa dochodziła do  $300 m^2/g$ . W związku z tak dużą powierzchnią jej wkład (wkład energii powierzchniowej) jest ważnym czynnikiem przy obliczaniu energii całkowitej układu. Atomy znajdujące się na powierzchni materiału mają inną liczbę najbliższych sąsiadów niż atomy z głębi materiału. Prowadzi to do zmian w wiązaniach chemicznych, których wynikiem jest, między innymi, obniżenie napięcia powierzchniowego.
3. Ze względu na możliwość zablokowania sieci porów w modelu złoża i uszkodzenia przepuszczalności konieczne jest zwrócenie szczególnej uwagi na dobór stężeń stosowanych nanocieczy. Należałoby poszerzyć wykonanie testów, stosując niższe stężenia dodatków, w celu znalezienia optymalnego stężenia.
4. Najbardziej skutecznym produktem okazał się środek N3. Jednak ze względu na to, że producent rekomenduje stosowanie tego dodatku w ilości aż 10% obj., należałoby rozważyć opłacalność jego używania. Lepszym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie środków N1 i N2 w ilości  $0,2 \div 0,5\%$  obj. Dla tych środków uzyskano równie wysoki współczynnik odropienia, tj. w granicach  $0,76 \div 0,78$ .

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 14–20

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania nad zastosowaniem nanocieczy do procesów nawadniania złóż ropy naftowej* – nr zlec. DK-4100-81/13, nr zlec. 0081/KS/13, zrealizowano na zlecenie MNiSW.

Literatura

- [1] Amanullah Md., Al-Tahini A. M.: *Nano-Technology – Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application*. SPE 126102-MS, 2009.
- [2] Czupski M.: *Zastosowanie mikroemulsji jako składnika poprawiającego sprawność płynów szczelinujących i odbior cieczechy po wykonanym zabiegu*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 171–179.
- [3] Fletcher A. J. P., Davis J. P.: *How EOR Can be Transformed by Nanotechnology*. SPE 129531-MS, 2010.
- [4] Hendraningrat L., Li S., Torsaete O.: *A Coreflood Investigation of Nanofluid Enhanced Oil Recovery in Low-Medium Permeability Berea Sandstone*. SPE-164106, 2013.
- [5] Jankiewicz B. J., Choma J., Jamiola D., Jaronieca M.: *Nanostruktury krzemionkowo-metaliczne. Otrzymywanie i modyfikacja nanocząstek krzemionkowych*. Wiadomości Chemiczne 2010, z. 64, s. 11–12.
- [6] Kong X.: *Applications of Micro and Nano Technologies in the Oil and Gas Industry – An Overview of the Recent Progress*. SPE 138241-MS, 2010.
- [7] Lubas J., Szott W., Dziadkiewicz M.: *Analiza możliwości zwiększenia stopnia szczypania zasobów złóż ropy naftowej w Polsce*. Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 481–489.
- [8] Onyekonwu M. O., Ogo N. A.: *Investigation the Use of nanoparticles in Enhancing Oil Recovery*. SPE 140744-MS, 2010.
- [9] Paktinat J., Pinkhouse J. A., Williams C.: *Field case studies: Damage Preventions Through Leakoff Control of Fracturing Fluids in Marginal/Low-pressure Gas Reservoir*. SPE 100417, 2006.
- [10] *Recommended practices for standard procedures for evaluation of hydraulic fracturing fluids*. American Petroleum Institute, API RP 39, 1983.
- [11] Shah R. D.: *Application of Nanoparticle Saturated Injectant Gases for EOR of Heavy Oils*. SPE-129539, 2009.



Mgr inż. Klaudia WILK  
Asystentka w Zakładzie Stymulacji Wydobywania Węglowodorów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [klaudia.wilk@inig.pl](mailto:klaudia.wilk@inig.pl)



Dr inż. Piotr KASZA  
Adiunkt; kierownik Zakładu Stymulacji Wydobywania Węglowodorów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [piotr.kasza@inig.pl](mailto:piotr.kasza@inig.pl)



Dr inż. Marek CZUPSKI  
Adiunkt w Zakładzie Stymulacji Wydobywania Węglowodorów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marek.czupski@inig.pl](mailto:marek.czupski@inig.pl)