

文章编号:1000-4092(2019)02-280-06

油酸改性纳米 TiO₂ 的制备及其驱油性能评价*

冯晓羽^{1,2,3}, 侯吉瑞^{1,2,3}, 程婷婷^{1,2,3}, 翟浩雅^{1,2,3}

(1. 中国石油大学(北京)提高采收率研究院, 北京 102249; 2. 中国石油三次采油重点实验室低渗油田提高采收率应用基础理论研究室, 北京 102249; 3. 教育部油田开发重点实验室, 北京 102249)

摘要: 纳米颗粒驱油技术在低渗油藏有较好的驱油效果, 但纳米颗粒作为驱油剂在水溶液中的团聚并堵塞地层小孔隙的问题, 一直未得到很好的解决。本文使用低成本的油酸对纳米 TiO₂ 进行表面改性, 采用红外光谱分析仪、扫描电镜和 Zeta 电位分析仪分析了改性纳米 TiO₂ 的结构和形貌。并通过低渗透岩心模拟驱油实验优选合理的驱油体系。研究表明, 使用油酸对纳米 TiO₂ 表面进行改性, 当反应物摩尔比为 1:1, 在 60℃ 条件下反应 4 h 时, 改性得到的纳米 TiO₂ 在水溶液中稳定性最好。红外光谱测定证明了油酸基团成功接枝到纳米 TiO₂ 表面。改性后的纳米 TiO₂ 颗粒分散稳定性得到大幅提升, 粒径的测试结果显示纳米 TiO₂ 在水溶液中的平均粒径为 246.7 nm。质量分数为 0.05% 的改性前后的纳米 TiO₂ 体系在亲水载玻片表面的接触角分别 29.95°、81.44°, 油水界面张力值分别为 0.475 和 0.74 mN/m, 说明改性 TiO₂ 颗粒提高采收率的机理依然是主要依靠改变岩石润湿性和降低油水界面张力两方面。对于渗透率范围在 $9 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的低渗油藏, 合理注入体系为 0.1% 改性纳米 TiO₂ + 0.05% OP-10, 注入体积为 0.3 PV, 提高采收率达到 15%。纳米 TiO₂ 溶液不仅能降低注入水的压力, 而且能提高低渗透油藏的采收率。图 7 表 1 参 18

关键词: 低渗透; 纳米 TiO₂; 油酸改性; 分散性; 稳定性; 提高采收率

中图分类号: TE39 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.018

0 前言

近年来, 国内外对纳米颗粒在低渗透油藏的应用进行了大量的研究, 研究表明, 纳米颗粒具有纳米级的粒径尺寸, 这使其能进入纳米级别的孔隙中, 在低渗地层的孔道中流通, 纳米颗粒将这些小孔隙中的剩余油剥落下来, 小油滴再汇聚形成油带, 从而起到提高采收率的作用。但是由于纳米颗粒的表面具有极大的表面自由能和大量羟基, 纳米颗粒之间存在范德华力和化学键力等作用力, 使得纳米颗粒在溶液中相互吸引, 极易发生团聚和沉降, 粒子团聚形成粒径更大的粒子团, 堵塞地层孔

隙, 不利于纳米颗粒在油藏中的运移。对纳米颗粒表面进行改性处理, 可以延缓粒子之间的团聚, 增加其在水溶液中的稳定性, 并且使纳米颗粒能在表面改性后具有改变润湿性、降低界面张力、提高洗油能力的特性^[1-8]。

目前, 对于纳米 SiO₂ 颗粒驱油技术已经有了比较成熟的研究^[9], 与纳米 SiO₂ 颗粒相比, 纳米 TiO₂ 颗粒除了在粒径形态、比表面能、耐温耐压性等方面具有相似的特点, 还具有较强的表面活性, 更易对其进行表面改性处理, 更强的吸附性和光催化降解油污等特点^[10-11], 因此亟需开展和完善纳米 TiO₂ 颗粒的驱油技术研究。常规的纳米 TiO₂ 颗粒改性的

* 收稿日期: 2018-10-14; 修回日期: 2019-02-17。

基金项目: 十三五国家重大专项课题“低渗-致密油藏高效提高采收率技术”(项目编号 2017zx05009-004)。

作者简介: 冯晓羽(1994-), 男, 中国石油大学(北京)油气田开发工程在读硕士研究生(2016-), 研究方向为提高采收率及采油化学, 通讯地址: 102249 北京市昌平区府学路 18 号中国石油大学(北京)提高采收率研究院, 电话: 010-89733439, E-mail: 83923989@qq.com。

方法有很多,使用油酸这一种价格低廉、来源广泛的改性剂也是一种常见的对纳米TiO₂颗粒改性的方法,但油酸改性后的纳米TiO₂颗粒驱油技术在提高采收率方面的研究较少。油酸的主链上含有羧基和饱和双键,其中羧基可与纳米TiO₂表面的自由羟基发生反应,使油酸以化学键合的方式结合在纳米TiO₂的表面,使其表面因为接枝了油酸基团而相互排斥,延缓纳米TiO₂粒子之间的团聚;而不饱和双键具有亲油性,能在一定程度上改变纳米TiO₂的润湿性,使得油酸改性后的纳米TiO₂表面既存在亲水基团,又存在亲油基团^[12-13]。使用疏水基改性剂改性纳米SiO₂颗粒,可以改善纳米SiO₂颗粒在油藏孔隙中运移的问题和洗油的能力,有效降低油田开采成本^[14],这为油酸改性纳米TiO₂颗粒驱油技术的研究提供了理论基础。本文首先采用油酸对纳米TiO₂进行表面改性,在测定改性纳米TiO₂的稳定性、粒径、Zeta电位、接触角和界面张力等理化性能的基础上,通过岩心一维驱油实验评价该改性纳米TiO₂驱油剂的驱油效果,分析了其提高采收率机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

锐钛型纳米TiO₂,粒径10~25 nm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;油酸,有效含量85%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;环己烷,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;乳化剂OP-10,有效含量99%,上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,分析纯,现代东方(北京)科技发展有限公司。实验用水为模拟地层水,矿化度8000 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L):Ca²⁺ 76.91、Mg²⁺ 49.66、Na⁺ 1675.42、K⁺ 1288.12、HCO₃⁻ 2133.74、Cl⁻ 1602.27、SO₄²⁻ 173.11、CO₃²⁻ 899.83;实验用模拟油,由延长油田脱气脱水原油与航空煤油按1:1比例配制而成,黏度(60℃)3.4 mPa·s;实验用岩心为人造圆柱状均质岩心,φ2.51 cm×30 cm,水测渗透率13.85×10⁻³ μm²。

KQ2200E型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司);H1650型台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);FD-1A-50型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);Zetasizer Nano ZS型纳米粒度及ZETA电位测定仪(英国马尔文仪

器有限公司);Quanta 200F型场发射扫描电子显微镜,(荷兰Philips-FEI公司);MAGNA-IR 560 E.S.P型傅立叶变换红外光谱仪(美国Thorlabs公司);E5637-C高温高压界面张力及接触角测定仪(法国Sanchez Technologies公司);SVT20N视频旋转滴界面张力仪(德国Dataphysics公司)。岩心驱替设备包括30 cm的一维岩心夹持器、中间容器、压力传感器、压力采集系统、真空泵、手摇泵、恒温箱等装置。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米TiO₂颗粒的改性

将一定量的纳米TiO₂粉末置于真空干燥箱内在100℃干燥24 h,取出后加入装有一定量环己烷的干燥圆底烧瓶中,搅拌30 min形成悬浮液;加入适量油酸水溶液,用超声波清洗器超声分散30 min(分散功率1600 W,工作上限温度28℃)。将分散好的溶液置于磁力搅拌器上,在转速500 r/min和一定的反应温度下冷凝回流,恒速搅拌反应一定时间。将反应完后的溶液取出放入离心机中以10000 r/min的转速离心20 min,再用无水乙醇重复多次洗涤去除多余的油酸等杂质,最后将离心得到的沉淀放入冷冻干燥机中干燥24 h,研磨得到经油酸改性后的纳米TiO₂颗粒。

1.2.2 性能测试与表征

分散稳定性测定:将0.04 g的纳米TiO₂颗粒置于50毫升的具塞量筒中,再加入40 mL的去离子水,超声分散30 min后形成悬浮液,在静置过程中记录悬浮液中颗粒的悬浮时间,以颗粒完全沉降的时间来评价纳米TiO₂的分散稳定性^[12]。

Zeta电位测定:参考GB/T 32668—2016《胶体颗粒zeta电位分析电泳法通则》,采用Zetasizer Nano ZS纳米粒度及ZETA电位测定仪测定该悬浮液的Zeta电位,溶液pH值为6。

粒径及形貌:采用Zetasizer Nano ZS纳米粒度及ZETA电位测定仪测定该悬浮液中纳米TiO₂颗粒的粒径及分布。将少量纳米TiO₂置于10 mL的无水乙醇中,超声分散30 min,自然干燥后将其表面喷金,采用Quanta 200F型场发射扫描电子显微镜观察改性前后纳米TiO₂的粒径及形貌。

红外光谱表征:将少量干燥后的纳米TiO₂与KBr压制成片,在MAGNA-IR560 E.S.P型傅立叶变换红外光谱仪上进行红外光谱分析,分辨率为0.9

cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

接触角测定:采用E5637-C高温高压界面张力及接触角测定仪分别测量 $5\ \mu\text{L}$ 的不同液滴在亲水载玻片表面的接触角。

界面张力测定:采用SVT20N视频旋转滴界面张力仪,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定改性前后的纳米 TiO_2 分散体系与模拟油间的界面张力,取稳定界面张力值。

1.2.3 岩心驱油实验

将岩心物理模型抽真空,饱和模拟地层水,测定孔隙体积,水测渗透率;以 $0.1\ \text{mL}/\text{min}$ 的速率饱和模拟油;在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温老化 $24\ \text{h}$;然后以 $0.1\ \text{mL}/\text{min}$ 的速率注入模拟地层水进行一次水驱,直至采出液的含水率到达 98% ;以 $0.1\ \text{mL}/\text{min}$ 的速率注入 $0.5\ \text{PV}$ 的改性纳米 TiO_2 溶液,再以 $0.1\ \text{mL}/\text{min}$ 的速率注入地层水进行二次水驱直至含水率达到 98% 以上;实时记录注入压力、产油量和产水量,计算采收率和含水率等指标。

2 结果与讨论

选定对改性实验具有显著影响的因素,油酸与 TiO_2 的摩尔比、反应时间和反应温度作为3个变量进行实验,将纳米 TiO_2 在水中的稳定性作为评价指标,优选出最佳反应条件。当油酸与 TiO_2 的摩尔比 $1:1$,反应时间 $4\ \text{h}$,温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,改性纳米 TiO_2 颗粒在水溶液中的稳定分散时间最长,达到 $7\ \text{d}$ 以上。以下讨论的改性后纳米 TiO_2 颗粒均是在该反应条件下得到的。

2.1 纳米 TiO_2 颗粒的红外光谱分析

改性前后纳米 TiO_2 颗粒的红外光谱图见图1。由图1可知, $3393\ \text{cm}^{-1}$ 处为纳米 TiO_2 表面大量羟基的吸收峰, $452\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的吸收峰。用

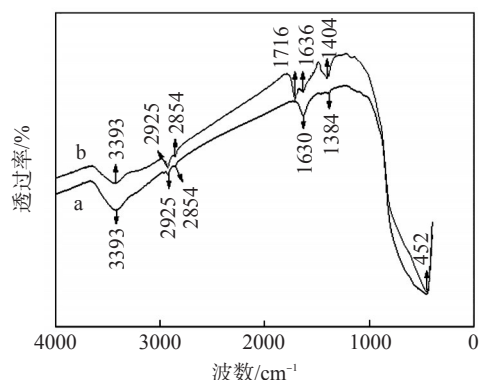
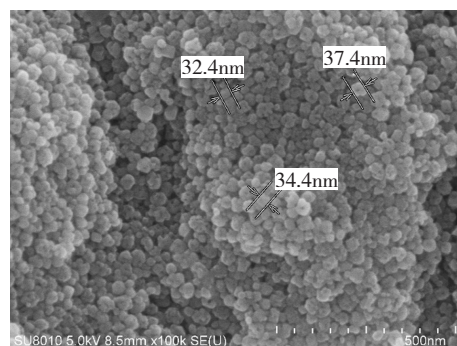


图1 改性前(a)、后(b)纳米 TiO_2 的红外光谱图

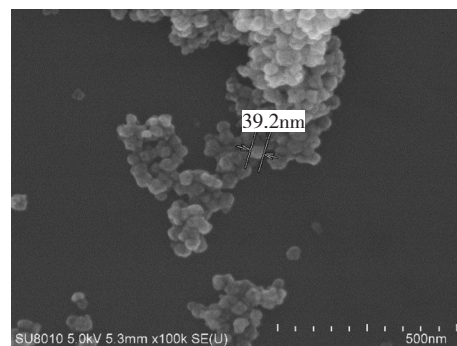
油酸改性后的纳米 TiO_2 在 $3393\ \text{cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰明显减弱,说明 TiO_2 表面的羟基大部分被有机基团取代,而在 $1716\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1636\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,在 $1630\ \text{cm}^{-1}$ 出现的吸收峰可能是原样品有杂质导致。红外光谱分析结果表明,油酸已成功键合到纳米 TiO_2 的表面。

2.2 纳米 TiO_2 颗粒的粒径及分散稳定性

改性前后纳米 TiO_2 颗粒的扫描电镜图片见图2。由图2可知,改性纳米 TiO_2 颗粒与改性前的纳米 TiO_2 颗粒相比,粒径未发生明显增大,均在 $30\sim 40\ \text{nm}$ 之间,且颗粒形状也未发生改变,但团聚程度明显减弱,因而改性后的纳米 TiO_2 颗粒的分散性得到了明显改善。



(a)改性前 TiO_2



(b)改性后 TiO_2

图2 改性前后纳米 TiO_2 的扫描电镜照片

图3为改性前后纳米 TiO_2 在水中的粒径和Zeta电位。由图3可知,改性前的纳米 TiO_2 颗粒在水中的平均粒径为 $1639\ \text{nm}$,粒度分布峰值为 $1484\ \text{nm}$,而改性后的纳米 TiO_2 颗粒平均粒径为 $246.7\ \text{nm}$,粒度分布峰值为 $141.8\ \text{nm}$ 和 $531.2\ \text{nm}$,这也说明改性后的纳米 TiO_2 颗粒的团聚程度明显减弱,纳米 TiO_2 颗粒的分散性得到了增强。

通常用Zeta电位值衡量溶液稳定性,其绝对值

越大,溶液越稳定。改性前的纳米TiO₂悬浮液的Zeta电位值为-0.0283 mV,而改性后的纳米TiO₂溶液的Zeta电位值为-39.72 mV,改性后纳米TiO₂悬浮液的Zeta电位绝对值大幅度地增加,悬浮液的稳定性明显增强。

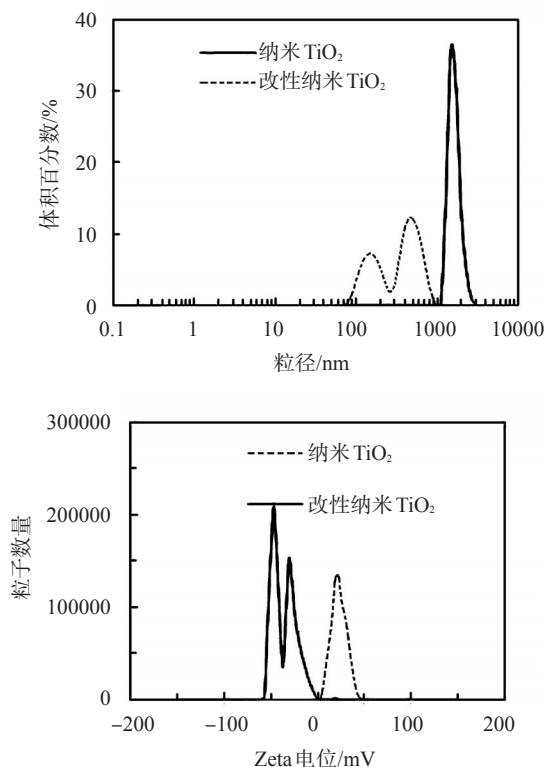


图3 改性前后纳米TiO₂在水中的粒径和Zeta电位

2.3 纳米TiO₂颗粒的润湿性和界面活性

去离子水、质量分数为0.05%的改性前后的纳米TiO₂体系在亲水载玻片表面的接触角分别为15.59°、29.95°和81.44°。与改性前的纳米TiO₂体系相比,油酸改性后的纳米TiO₂体系在亲水载玻片表面的接触角变大,经过油酸改性后,纳米TiO₂表面由强亲水性转变为中性润湿,这是由于纳米TiO₂表面的部分羟基被油酸疏水链取代,颗粒表面的亲水基团减少而疏水基团增多,因而纳米TiO₂颗粒的润湿性发生了改变。

0.05%的改性前纳米二氧化钛体系、0.05%改性纳米二氧化钛体系、0.05%未改性纳米二氧化钛+0.05% OP-10复配体系和0.05%改性纳米二氧化钛+0.05% OP-10复配体系分别与模拟油间的界面张力随测试时间变化见图4。由图4可知,4种体系均能明显降低油水界面张力,改性前后的纳米二氧化

钛体系与模拟油间的平衡界面张力值分别为0.475 mN/m和0.74 mN/m,由此可知,油酸改性不会影响纳米颗粒本身具有的降低油水界面张力的能力,改性后的纳米二氧化钛体系依然能降低油水界面张力。纳米二氧化钛颗粒具有较强的吸附性,能吸附在油水界面上,从而降低油水界面张力。分别在质量分数0.05%的改性前后的纳米二氧化钛体系中加入0.05%的OP-10的复配体系与模拟油间的平衡界面张力值分别为0.25 mN/m和0.4 mN/m,说明加入OP-10能降低界面张力值,与纳米二氧化钛颗粒起协同作用降低界面张力。

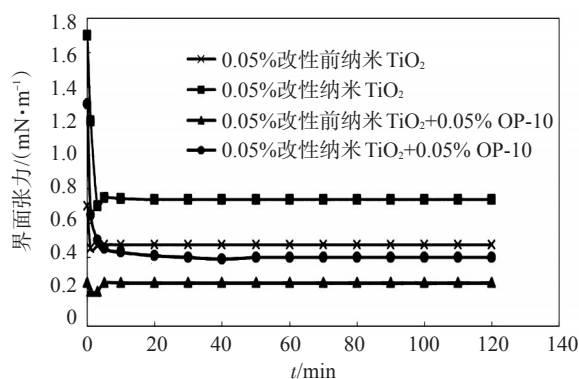


图4 不同纳米TiO₂体系的油水界面张力随时间变化关系

2.4 驱油体系的确定

表1为不同驱油体系对渗透率范围在 $9 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的低渗透岩心的采收率。由表1可知,一次水驱阶段,10组实验的采收率在39.50%~45.84%,在一次水驱采收率大致接近的情况下,0.10%改性纳米TiO₂+0.05% OP-10的驱油体系的注入量分别为0.3、0.4和0.5 PV时,3组实验的最终采收率分别为59.17%、57.15%、58.0%,提高采收率分别为15%、15.33%、15.83%,这说明增大注入量对提高二次水驱采收率的影响不大,0.3 PV的注入量已经能够使0.10%改性纳米TiO₂+0.05% OP-10的驱油体系将与其匹配的小孔隙中的大部分剩余油剥离下来,再增加注入量也无法驱替更小的孔隙中的剩余油,反而易造成孔隙堵塞。

固定注入量为0.3 PV、驱油体系中OP-10用量为0.05%,改变改性纳米TiO₂颗粒用量分别为0.01%、0.05%、0.10%、0.20%、0.30%,5组实验的提高采收率分别为8.33%、9.23%、15%、15.83%、17.5%。在注入量一定的情况下,随着改性纳米

表1 不同注入体系的驱油效果

驱油体系		注入量/ PV	水驱采收 率/%	提高采收 率/%	最终采收 率/%
改性纳米 TiO ₂ /%	OP-10/%				
0.10	0.05	0.3	44.17	15.00	59.17
0.10	0.05	0.4	41.82	15.33	57.15
0.10	0.05	0.5	42.17	15.83	58.00
0.01	0.05	0.3	45.84	8.33	54.17
0.05	0.05	0.3	45.44	9.23	54.67
0.10	0.05	0.3	44.17	15.00	59.17
0.20	0.05	0.3	40.84	15.83	56.67
0.30	0.05	0.3	39.50	17.50	57.00
0.10	0.10	0.3	41.67	15.83	57.50
0.10	0.20	0.3	42.16	16.67	58.83

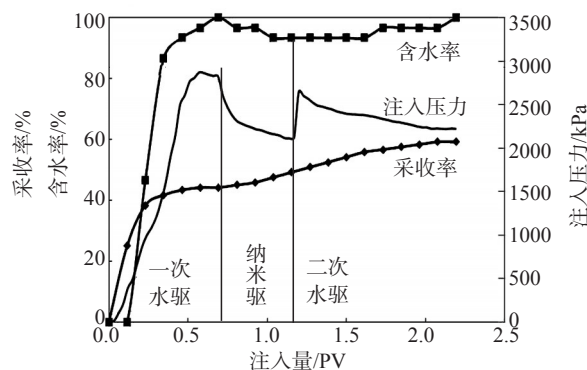
TiO₂用量的增大,提高采收率幅度也随之增加,在改性纳米 TiO₂为0.10%时,提高采收率为15%,再继续增大用量时,提高采收率增加幅度不明显,优选出合理的改性纳米 TiO₂用量为0.10%。

固定注入量为0.3 PV、驱油体系中改性纳米 TiO₂用量为0.10%,改变OP-10用量分别为0.05%、0.10%、0.20%,3组实验的提高采收率分别为15%、15.83%、16.67%,增加OP-10的浓度对提高采收率的影响不大,这说明OP-10对提高采收率影响不大,体系中加入适量的OP-10主要起增加改性纳米 TiO₂颗粒分散稳定性的作用。

2.5 纳米 TiO₂驱油实验效果

0.10%改性纳米 TiO₂+0.05% OP-10驱油体系的采收率、含水和注入压力随注入体积变化见图5。从图5可看出,岩心一次水驱采收率达到42.17%,注水开采至0.7 PV时转注0.5 PV的0.10%改性纳米 TiO₂+0.05% OP-10驱油体系。随着驱油体系的注入,一方面纳米颗粒吸附于岩石表面中,打破了油膜与岩石表面的吸附平衡,从而将岩石表面的油膜剥离^[15-16],另一方面纳米溶液具有低界面张力,其吸附在油水界面上将油滴包裹,能大幅度地降低油水界面张力,使油滴能被剥落下来,并在注入压差的驱动下汇聚成油带,随着注入水的移动至生产井而被采出,从而起到提高原油采收率的作用^[16]。当注入0.5 PV驱油体系及二次水驱后,采出程度上升至

58%,总采收率提高了15.83%。由此可见,该纳米驱油体系可有效提高低渗透油藏的采收率。

图5 纳米TiO₂溶液驱油的动态曲线

低渗透岩心一次水驱很快形成水流通道,含水率也很快升至98%以上,此时水驱的注入压力稳定在2823 KPa左右;而转注0.1%改性纳米 TiO₂+0.10% OP-10驱油体系后注入压力逐渐降低到2120 KPa,含水率也有所降低,表明该体系有良好的注入性。二次水驱时注入压力为2221 kPa,相较于一次水驱压力有所降低,这是因为注入中性润湿的改性纳米 TiO₂溶液后,纳米颗粒吸附于岩石表面,使岩石表面形成一层疏水薄膜,改变岩石润湿性为疏水性,此时注入水通过岩心孔道时的流动阻力降低,注入压力减小^[17-18]。由上述可知,0.1%改性纳米 TiO₂+0.1% OP-10体系的注入性好,且可以有效降低注入水压力。

3 结论

油酸、纳米 TiO₂摩尔比为1:1,反应时间为4 h,反应温度为60℃时,得到的改性纳米 TiO₂颗粒在水中的稳定性最好,油酸被成功接枝到了纳米 TiO₂表面。油酸改性的纳米 TiO₂颗粒在水溶液中的粒子团聚程度减弱,具有更好的分散性和稳定性。

改性纳米 TiO₂驱油剂的提高采收率机理主要在于改变岩石润湿性和降低油水界面张力两方面,该驱油剂具有良好的注入性和提高采收率的作用。对于渗透率范围在 $9 \times 10^{-3} \sim 12 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的低渗透油藏,0.1%改性纳米 TiO₂+0.05% OP-10驱油体系在注入体积为0.3 PV时,提高采收率达到15%。

参考文献:

- [1] 詹迎青,万昕艺,王雅洁,等.纳米粒子在油田驱油中的研究进展[J].现代化工,2016,36(8):37-40.

- [2] 吕玉珍,张胜男,杜岳凡,等.油酸修饰对纳米二氧化钛在变压机油中分散性的影响[J].无机材料学报,2013,28(6):594-598.
- [3] 陈志海.特低渗油藏储层微观孔喉分布特征与可动油评价:以十屋油田营城组油藏为例[J].石油实验地质,2011,33(6):657-661.
- [4] 贺丽鹏,罗健辉,丁彬,等.特低/超低渗油藏纳米驱油剂的制备与性能[J].油田化学,2018,35(1):81-84.
- [5] 王瑶.纳米流体在储层岩芯表面的铺展及其驱油机理研究[D].西安:西安石油大学,2015.
- [6] 张忠林,王成俊.延长油田特低渗油藏新型驱油剂研究进展[J].应用化工,2018,47(6):1246-1249.
- [7] 姚超,高国生,林西平,等.硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究[J].无机材料学报,2006(2):315-321.
- [8] 吴恒安.纳米流体提高驱油效率的微力学机理研究[C].//中国力学大会——2013论文摘要集.西安:2013:1.
- [9] 王维.驱油用纳米二氧化硅的制备及改性研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [10] 郭璐瑶.纳米二氧化钛分散及其表面改性研究[D].上海:东华大学,2015.
- [11] YU H, KOTSMAR C, YOON K Y, et al. Transport and retention of aqueous dispersions of paramagnetic nanoparticles in reservoir rocks [C].// Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, April 24-28, 2010.
- [12] 李小培,艾照全,肖宇,等.油酸改性纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合乳液的制备及表征[J].粘接,2015,36(4):50-53.
- [13] 沈钟,王国庭.胶体与表面化学[M].北京:化学出版社,1992.
- [14] 王晓龙.KH-792改性纳米二氧化硅在三次采油中动态界面张力的研究[D].北京交通大学,2010.
- [15] EHTESABI H, AHADIAN M M, TAGHIKHANI V. Enhanced heavy oil recovery using TiO₂ nanoparticles: investigation of deposition during transport in core plug [J]. Energy Fuel, 2015, 29(1):1-8.
- [16] 宫军,徐文波,陶洪辉.纳米液驱油技术研究现状[J].天然气工业,2006(5):105-107.
- [17] 王世禄.纳米二氧化硅的改性及其降粘增注性能评价[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- [18] 张继超,曹绪龙,汤战宏,等.聚硅材料改善低渗透油藏注水效果实验[J].油气地质与采收率,2003(4):59-60.

Preparation and Oil Displacement Properties of Oleic Acid-modified Nano-TiO₂

FENG Xiaoyu^{1,2,3}, HOU Jirui^{1,2,3}, CHENG Tingting^{1,2,3}, ZHAI Haoya^{1,2,3}

(1. Enhanced Oil Recovery Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. Basic Theory Laboratory of Improve Oil Recovery in Low Permeability Oil Field, Tertiary Oil Recovery Key Laboratory, PetroChina, Beijing 102249, P R of China; 3. Oilfield Development Key Laboratory of MOE, Beijing 102249, P R of China)

Abstract: Nanoparticle flooding technology has a good oil displacement effect in low permeability reservoirs, but the problem of nanoparticles agglomeration in aqueous solution and blocking small pores in the formation has not been well solved. Low-cost oleic acid is used herein to surface modification of nano-TiO₂ for reducing the agglomeration of nanoparticles, and the oil displacement system was optimized through low-permeability core simulation flooding experiment. The results showed that when the molar ratio of oleic acid to nano-TiO₂ was 1:1 and reacted at 60°C for 4 h, the obtained modified nano-TiO₂ had the longest stabilized dispersion time in aqueous solution. Infrared spectroscopy confirmed that the oleic acid group was successfully grafted onto the surface of nano-TiO₂. SEM and Zeta potential indicated that the dispersibility and stability of the modified nano-TiO₂ particles was greatly improved. The particle size test results showed that the average particle size of nano-TiO₂ in aqueous solution was 246.7 nm. the contact angle of unmodified nano-TiO₂ and modified nano-TiO₂ system with mass fraction of 0.05% on the surface of hydrophilic slide was 29.95° and 81.44°, respectively, and the interfacial tension value was 0.475 and 0.74 mN/m, respectively, which explained the mechanism of enhancing oil recovery of the modified nano-TiO₂ was still mainly relying on changing rock wettability and reducing oil-water interfacial tension. As for the low permeability reservoir with permeability of 9×10^{-3} — 12×10^{-3} μm², the reasonable injection parameters of the displacement system was 0.1% modified nano-TiO₂ + 0.05% OP-10, and the reasonable injection volume was 0.3 PV, at this time, the enhanced oil recovery reached up to 15%. The nano-TiO₂ solution could not only reduce the pressure of the injected water, but also improve the recovery rate of low-permeability core.

Keywords: low permeability; nano-TiO₂; oleic acid modification; dispersity; stability; EOR