

文章编号:1000-4092(2022)02-318-06

纳米沸石咪唑酯骨架颗粒性能评价与驱油效果*

何旋,刘月田,柴汝宽

(中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室,北京 102249)

摘要:为分析纳米沸石咪唑酯骨架(ZIF)颗粒作为纳米驱油剂对提高原油采收率的作用,以六水合硝酸锌、2-甲基咪唑为原料,在室温与水相条件下制备了纳米ZIF-8颗粒。对其微观结构进行了表征;将纳米ZIF-8颗粒分散在水中得到纳米流体,研究了该流体的稳定性,通过测定油水界面张力和接触角分析其提高采收率机理;最后通过岩心驱替实验评价了纳米ZIF-8驱油体系的驱油效率。结果表明,纳米ZIF-8颗粒的平均直径为65.8 nm,相态单一无杂质;当加量不高于0.03%时,纳米ZIF-8颗粒在水中的分散性良好,Zeta电位绝对值约30 mV,具有较高的稳定性。在模拟地层水和低矿化度水中添加0.03%的纳米ZIF-8颗粒,油水界面张力值分别降至4.66、3.97 mN/m,比未添加时降低了75.77%、73.25%;纳米流体在岩心切片表面的接触角分别由114°、109°降至78°、73°,岩石表面润湿性转为水湿,更有利于油膜的剥离。岩心驱替实验中,用地层水驱替至无油产出后转注0.03%的纳米ZIF-8流体,在地层水和低矿化度水中的采收率分别提高8.25百分点、10.7百分点,提高采收率效果较好。

关键词:纳米沸石咪唑酯骨架;稳定性;界面张力;润湿性;提高采收率

文献标识码:A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.022

中图分类号:TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



纳米材料具有尺寸小、比表面积大、表面活性强等优点^[1],在提高油气采收率领域受到了广泛的关注。纳米颗粒分散形成的流体通过改善油水流速^[2]、降低界面张力、改变润湿性^[3]以及产生楔形分离压^[4]等作用机理,可以有效提高驱油效率。冯晓羽等^[5]将改性纳米TiO₂应用于驱油过程,发现TiO₂润湿性发生改变并吸附在油水界面降低界面张力;Ebrahim等^[6]通过添加SiO₂纳米粒子到低矿化度水中进一步提高了采收率;Ahmed等^[7]则利用表面活性剂对纳米颗粒进行改性,实现了两者的协同作用,岩石表面朝水相润湿转变,油水间界面张力降

低了64.9%,提高了驱替效果。目前应用于驱油过程的纳米颗粒主要包括金属氧化物(TiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃),有机颗粒(碳纳米管),无机粒子(SiO₂)等^[8],均在一定程度上存在分散性差、驱油效果不稳定、回收率低等问题^[9]。

纳米金属-有机框架材料(Metal-Organic Framework, MOF)是由金属中心与有机配体通过共价键或离子-共价键连接构筑的具有规则孔道结构的有机-无机杂化纳米多孔材料^[10]。作为近些年的热门研究材料,MOF在药物传送^[11]、气液吸附^[12]、高效催化^[13]等多个领域展现出极大的潜力。纳米沸石咪

* 收稿日期:2021-06-28;修回日期:2021-09-22。

作者简介:何旋(1996—),男,中国石油大学(北京)油气田开发工程专业在读硕士研究生(2019—),研究方向为提高采收率与采油化学,E-mail:hexuan0590@163.com。刘月田(1965—),男,教授,本文通讯联系人,中国石油大学(北京)油气田开发工程专业博士(1999),从事油藏渗流力学、油气田开发及油藏管理研究,通讯地址:102249北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)石油工程学院,E-mail:lyt51@163.com。

咪唑酯骨架材料(Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF)作为MOF中的一类,具备优异的化学与热力学稳定性^[14]、出色的选择吸附性^[15]和丰富的表面改性能力^[16]。常见的ZIF合成方式需要以三乙胺等有机物作为中间溶剂并于高温条件下进行^[17],残余有机物可能对储层环境造成损害且存在废液处理问题。为解决上述问题并提高纳米ZIF颗粒与储层的适配能力,需要设计更加温和环保的合成途径对ZIF颗粒的尺寸与形貌进行调控^[18],使其在储层条件下保持稳定的同时具备驱油能力。利用ZIF作为多孔材料独特的选择吸附能力和强烈的表面吸附能,使得油滴吸附在其表面;通过ZIF颗粒与岩石表面进行“争夺吸附”促进原油在储层表面的解离。庄庆佐等^[19]将ZIF-8与氮丙啶进行加聚反应制得纳米级封堵-抑制剂,在油田钻井液体系应用中表现出良好的配伍性,并实现了封堵与抑制性能一体化。目前,尚无将纳米ZIF用于提高采收率方面的研究。

本文采用水相合成方法在室温下制备纳米ZIF-8颗粒,使用X射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电镜(FESEM)对其微观结构进行表征;然后配制纳米ZIF-8流体,通过沉降实验和Zeta电位测试研究了该流体的稳定性,测定了纳米ZIF-8流体的油水界面张力和接触角,分析了提高采收率作用机理;最后通过岩心驱替实验评价了纳米ZIF-8流体的驱油效果,为纳米ZIF-8在驱油领域的进一步应用打下基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

六水合硝酸锌、2-甲基咪唑,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;渤海油田模拟地层水,矿化度7739 mg/L,离子组成(单位mg/L):Na⁺+K⁺ 2119.1、Ca²⁺ 119.9、Mg²⁺ 16.1、Cl⁻ 797.6、HCO₃⁻ 4599.2、SO₄²⁻ 87.2;模拟油,自制,渤海油田脱气原油与煤油按体积比1:2配制,室温下的黏度为70.3 mPa·s,密度0.906 g/cm³;露头砂岩岩心,气测渗透率为50×10⁻³ μm²,尺寸φ2.5 cm×30 cm。

SH-3型磁力搅拌器,广东佛衡仪器有限公司;PS-20超声波分散仪,东莞洁康超声波设备有限公司;TG16-WS型离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;XRD-6100型X射线衍射仪(XRD),岛津

实验器材有限公司;SU8010高分辨率场发射扫描电镜(FESEM),日立仪器有限公司;Zetasizer Nano ZS ZEN3600型Zeta电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;SDC-200型接触角测量仪,东莞市晟鼎精密仪器有限公司;岩心驱替设备,包括岩心夹持器、真空泵、手摇泵、中间容器、压力表等。

1.2 实验方法

(1) 纳米ZIF-8颗粒的合成与表征

室温下分别将2.37 g六水合硝酸锌溶于20 mL去离子水中,18.96 g 2-甲基咪唑溶于90 mL去离子水中,将两者混合搅拌30 min,然后将混合物在10 000 r/min下离心15 min,将产物用去离子水冲洗3次,放入烘箱中烘干备用。使用XRD分析样品的结构,用FESEM观察纳米ZIF-8的形貌。

(2) 纳米ZIF-8流体的制备与稳定性测试

在去离子水(DW)、模拟地层水(FW)、低矿化度水(LW,将FW稀释1倍)中分别加入0.01%~0.05%的纳米ZIF-8,用磁力搅拌器搅拌3 h后移入样品瓶中,然后使用超声波分散30 min获得稳定分散的纳米流体。将放有纳米流体的样品瓶静置15 d,观察流体的聚沉情况。用Zeta电位分析仪测定不同浓度纳米流体的Zeta电位,重复测定3次取平均值。

(3) 油水界面张力的测定

通过悬滴法测定油水间的界面张力。通过相机得到原油悬浮液滴在流体中的图像和体积,由式(1)计算油水界面张力值。测定在不同矿化度(DW、FW、LW)的水中添加0~0.05%纳米ZIF-8颗粒后的油水界面张力值。

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot D}{H} \quad (1)$$

其中, γ —界面张力,mN/m; $\Delta\rho$ —两相密度差,g/cm³; g —重力加速度,980 cm/s²; D —悬滴最大直径,cm; H —悬滴形态系数。

(4) 接触角的测定

室温下用接触角测量仪测定油滴与不同质量分数纳米流体在岩心切片表面三相接触角的变化。考虑到岩心切片的配伍性,只在模拟地层水、低矿化度水中进行实验。静置48 h后,记录接触角的数值变化。

(5) 岩心驱替实验

将岩心饱和模拟地层水,测定孔隙体积,然后

以 0.15 mL/min 的速度饱和模拟油, 65 °C 下老化 15 d。室温下分别用模拟地层水、低矿化度水以 0.15 mL/min 的速度进行驱替, 采出液含水率达 98% 后, 转用含不同质量分数 ZIF-8 的纳米流体进行驱替, 直至含水量达到 98%, 记录产油、产水量以及压力变化情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子结构表征

纳米 ZIF-8 颗粒的 XRD 谱图如图 1 所示。合成的样品谱图分布与标准谱图匹配, 且所获得的衍射峰与文献吻合^[20], 未出现杂峰, 表明制备的样品具有单一相且结晶度良好。由谢乐公式^[18]计算得到晶粒尺寸约为 70 nm。由纳米 ZIF-8 颗粒的扫描电镜照片(图 2)可见, ZIF-8 颗粒形貌为六边形, 平均尺寸为 65.8 nm, 与 XRD 计算结果一致。

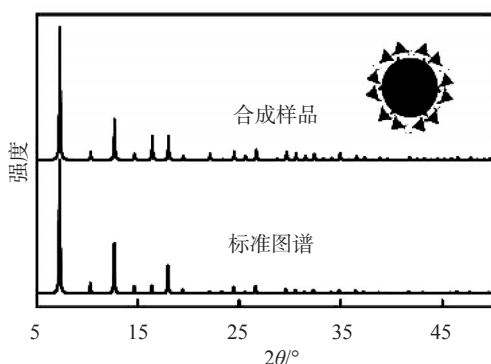


图 1 纳米 ZIF-8 颗粒的 XRD 图

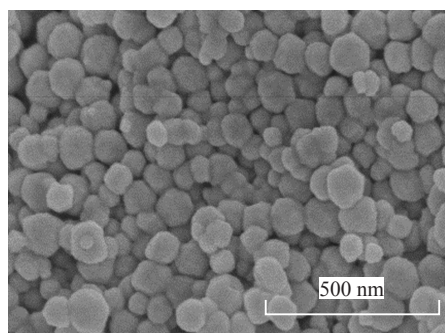


图 2 纳米 ZIF-8 扫描电镜图

2.2 纳米流体的稳定性

纳米 ZIF-8 流体的稳定性是评价其能否作为驱油剂的重要性质之一。将装有不同浓度纳米流体的样品瓶静置 15 d 后, 当 ZIF-8 的质量分数为 0.01%、0.03% 时, 纳米颗粒在不同矿化度的流体中

均保持稳定状态, 无沉淀生成, 说明适当浓度的纳米 ZIF-8 颗粒在水中有良好的稳定性。当 ZIF-8 的质量分数为 0.05% 时, 静置后的纳米流体产生了少量沉淀, 表明过高浓度的 ZIF-8 会互相聚结, 导致颗粒变大, 进而发生聚沉。

根据 DLVO 理论, 分散胶体的稳定性取决于颗粒间的范德华吸引力与静电排斥力的相对大小^[21]。Zeta 电位(ζ)为颗粒间相互作用的度量, ζ 的绝对值越大, 分散胶体越稳定。不同含量纳米 ZIF-8 流体 Zeta 电位的变化如图 3 所示。纳米颗粒含量相同时, 模拟地层水、低矿化度水的 Zeta 电位绝对值明显低于去离子水。在纳米粒子质量分数为 0.03% 时, 模拟地层水的 Zeta 电位为 -26.3 mV, 比去离子水降低了 38.3%。这是由于电解质的存在, 尤其是高价反离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在, 降低了 ZIF-8 粒子间的静电排斥力, 压缩了扩散层使其变薄, 从而导致稳定性变差。同一矿化度下, 增加纳米 ZIF-8 的含量会使粒子间因布朗运动相互碰撞聚沉的概率增大, 更易生成沉淀。其中, 模拟地层水的 $|\zeta|$ 最小值低至 17.9 mV, 这也是质量分数为 0.05% 时纳米流体更易产生沉淀的原因。

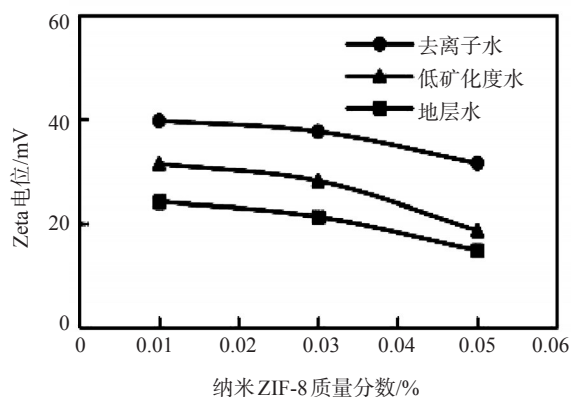


图 3 Zeta 电位随纳米 ZIF-8 质量分数的变化

2.3 纳米 ZIF-8 对油水界面张力的影响

用不同矿化度水制备的纳米 ZIF-8 流体与模拟油间的界面张力随 ZIF-8 加量的变化如图 4 所示。未加入纳米粒子时, 3 种矿化度水与原油间的界面张力分别为 25.41、19.23 和 14.84 mN/m。适当稀释地层水的矿化度可以降低油水间界面张力, 这与文献报道的结果一致^[22]。添加 0.01%~0.05% 纳米 ZIF-8 后, 纳米流体与原油间的界面张力均明显降

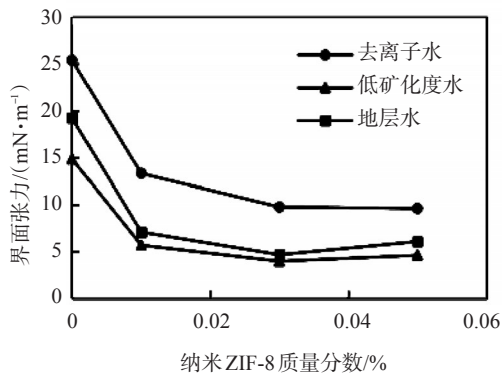


图 4 油水界面张力随纳米 ZIF-8 质量分数的变化

低。其中,纳米 ZIF-8 加量为 0.03% 的低矿化度水的油水界面张力值为 3.97 mN/m,比未添加 ZIF-8 时降低了 73.25%。这是由于纳米颗粒在油水间产生了层状结构^[23],使其在界面上排列更紧密,从而降低了油水界面张力。在模拟地层水中,油水界面张力随纳米 ZIF-8 加量的增加呈现先降低后增大的趋势,在加量为 0.03% 时达到最低。当 ZIF-8 加量为 0.05% 时,流体的稳定性变差,部分纳米颗粒可能发生聚沉现象,导致降低油水界面张力能力减弱。

2.4 纳米 ZIF-8 对润湿性的影响

当纳米 ZIF-8 质量分数为 0、0.01%、0.03%、0.05% 时,用模拟地层水配制的纳米流体与岩心切片表面的接触角为 114°、95°、78°、74°,用低矿化度水配制的纳米流体与岩心切片表面的接触角为 109°、91°、73°、68°。未添加纳米颗粒时,在 2 种水中的接触角均大于 105°,岩心切片表面更加亲油。随着纳米颗粒加量的增大,接触角逐渐减小;当加量为 0.03% 时,模拟地层水和低矿化度水与岩心切片的接触角分别降低了 31.6% 和 33.0%,且岩石表面转为水湿,更有利于油滴由岩心切片表面剥落。这主要是由于纳米颗粒能吸附于岩石表面使其润湿性发生改变;另外,颗粒能在三相界面处产生楔形分离压,导致三相间力的平衡被打破,从而引起润湿性的变化,最终达到提高驱油效率的目的。纳米 ZIF-8 加量提高至 0.05% 后,接触角变化幅度较小。这是由于岩石表面吸附达到一定量后,吸附能力减弱,剩余纳米颗粒主要分散在流体中及油水界面间,对改变润湿性的作用减小。此外纳米颗粒在低矿化度水中的效果优于在模拟地层水中,这与 Sharma 等^[24]的研究结果一致。

2.5 岩心驱替实验

在驱油机理实验探究的基础上,优选纳米 ZIF-8 颗粒质量分数为 0.03% 的纳米流体进行岩心驱替实验。采收率及驱替压力随注入体积的变化如图 5 所示。使用模拟地层水、低矿化度水首次驱替至无油产出时的采收率分别为 40.24%、43.06%。转注含纳米 ZIF-8 颗粒的流体后,受益于岩石表面润湿性向着更加水湿转变以及油水间界面张力的降低,油滴更易被剥落,且在流动过程中更易被注入液包裹形成乳状液,增强了微观驱替效率,从而使得最终采收率分别提高了 8.25 个百分点和 10.71 个百分点。注入纳米流体后,驱替压力得到了一定的提升。这可能是由于纳米颗粒堵住了部分高渗通道,流体向孔渗条件较差的小孔隙流动,从而提高了波及效率,在一定程度上也有助于采收率的提高。

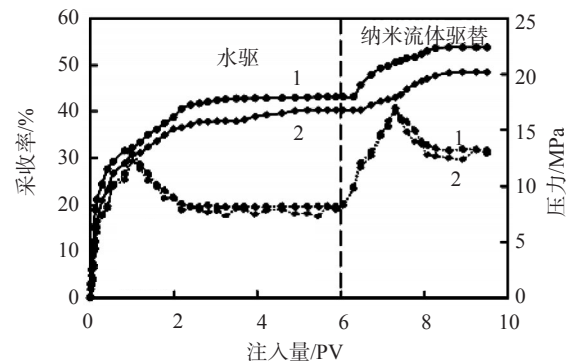


图 5 采收率和驱替压力随注入量的变化

3 结论

制备的纳米 ZIF-8 颗粒平均直径 65.8 nm,相态单一无杂质。当纳米 ZIF-8 颗粒的质量分数 $\leq 0.03\%$ 时,水分散体系静置后无明显沉淀产生,Zeta 电位绝对值约为 30 mV,表现出较好的分散性和稳定性。纳米 ZIF-8 颗粒能在油水界面间形成紧密的界面膜,有效降低油水界面张力。由于纳米 ZIF-8 颗粒的吸附,岩石表面的润湿性由油湿转为水湿,有利于油膜的剥离。在降低界面张力和改变润湿性两方面的作用下,转注纳米流体后的驱替效率得以增加。

参考文献:

- [1] ALMAHFOOD M, BAI B. The synergistic effects of nanoparticle-surfactant nanofluids in EOR applications [J]. J Pet Sci Eng, 2018, 171: 196-210.

- [2] GIRALDO L J, GIRALDO M A, LLANOS S, et al. The effects of SiO₂ nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions [J]. *J Pet Sci Eng*, 2017, 159: 841–852.
- [3] GIRALDO J, BENJUMEA P, LOPERA S, et al. Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(7): 3659–3665.
- [4] ZHANG H, NIKOLOV A, WASAN D. Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: Underlying mechanism and imbibition experiments [J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(5): 3002–3009.
- [5] 冯晓羽, 侯吉瑞, 程婷婷, 等. 油酸改性纳米TiO₂的制备及其驱油性能评价[J]. *油田化学*, 2019, 36(2): 280–285.
- [6] EBRAHIM T, MOHSEN V S, MAHDI S M, et al. Performance of low-salinity water flooding for enhanced oil recovery improved by SiO₂ nanoparticles [J]. *Pet Sci*, 2019, 16(2): 357–365.
- [7] AHMED A, SAAID I M, AHMED A A, et al. Evaluating the potential of surface-modified silica nanoparticles using internal olefin sulfonate for enhanced oil recovery [J]. *Pet Sci*, 2019, 17(3): 722–733.
- [8] KHALIL M, JAN B M, TONG C W, et al. Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges [J]. *Appl Energy*, 2017, 191: 287–310.
- [9] 邹才能, 朱如凯, 吴松涛, 等. 常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望: 以中国致密油和致密气为例[J]. *石油学报*, 2012, 33(2): 173–187.
- [10] CARNE A, CARBONELL C, IMAZ I, et al. Nanoscale metal-organic materials [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(1): 291–305.
- [11] LU K D, AUNG T, GUO N N, et al. Nanoscale metal-organic frameworks for therapeutic, imaging, and sensing applications [J]. *Adv Mater*, 2018, 30(37): 1707634.
- [12] GEE J A, CHUNG J, NAIR S, et al. Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90 [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(6): 3169–3176.
- [13] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [14] PAN Y C, LIU Y Y, ZENG G F, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(7): 2071–2073.
- [15] 刘克峰, 任丹妮, 孙辉, 等. ZIF-8的合成、表征及正己烷吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1856–1862.
- [16] JIAN M P, LIU B, ZHANG G S, et al. Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2015, 465: 67–76.
- [17] LIN K-Y A, YANG H T, PETTIT C, et al. Removing oil droplets from water using a copper-based metal organic frameworks [J]. *Chem Eng J*, 2014, 249: 293–301.
- [18] KHAN I U, OTHMAN M H D, JILANI A, et al. Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption [J]. *Arabian J Chem*, 2018, 11(7): 1072–83.
- [19] 庄庆佐, 田玉芹, 罗跃, 等. 钻井液用MOF衍生物封堵-抑制剂的制备与性能[J]. *油田化学*, 2020, 37(4): 575–580.
- [20] HUXFORD R C, DEKRAFFT K E, BOYLE W S, et al. Lipid-coated nanoscale coordination polymers for targeted delivery of antifolates to cancer cells [J]. *Chem Sci*, 2012, 3(1): 198–204.
- [21] 陈五花, 王业飞, 何臻培, 等. 纳米SiO₂/HPAM/SDS分散体系稳定性的改进及其对驱油性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(9): 1087–1096.
- [22] NOWROUZI I, MANSHAD A K, MOHAMMADI A H. Effects of dissolved carbon dioxide and ions in water on the dynamic interfacial tension of water and oil in the process of carbonated smart water injection into oil reservoirs [J]. *Fuel*, 2019, 243: 569–578.
- [23] CHOI S K, SON H A, KIM H T, et al. Nanofluid enhanced oil recovery using hydrophobically associative zwitterionic polymer-coated silica nanoparticles [J]. *Energy Fuels*, 2017, 31(8): 7777–7782.
- [24] SHARMA T, IGLAUER S, SANGWAI J S. Silica nanofluids in an oilfield polymer polyacrylamide: Interfacial properties, wettability alteration, and applications for chemical enhanced oil recovery [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(48): 12387–12397.

Performance Evaluation and Oil Displacement Efficiency of Zeolitic Imidazolate Framework Nanoparticle

HE Xuan, LIU Yuetian, CHAI Rukuan

(State key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China)

Abstract: In order to analyze the effect of zeolitic imidazolate framework (ZIF) nanoparticles as nano-oil flooding agent on enhanced oil recovery, ZIF-8 nanoparticles were prepared at ambient temperature and aqueous phase using zinc nitrate hexahydrate and 2-methylimidazole as original materials. The microstructure of ZIF-8 nanoparticles was characterized. ZIF-8 nanoparticles were

dispersed in water to obtain nanofluid. The stability of the nanofluid was studied, and the mechanism of enhanced oil recovery was analyzed by measuring oil-water interfacial tension and contact angle. Finally, the oil displacement efficiency of ZIF-8 oil displacement system was evaluated through core displacement experiment. The results showed that the average diameter of ZIF-8 nanoparticle was 65.8 nm, and the phase state was single without impurity. When the mass fraction was not higher than 0.03%, the dispersion of ZIF-8 nanoparticle in water was excellent, and the absolute value of Zeta potential was about 30 mV, indicating a high stability. After adding 0.03% ZIF-8 nanoparticle to simulated formation water and low salinity water, the oil-water interfacial tension decreased to 4.66 and 3.97 mN/m, respectively, which decreased by 75.77% and 73.25% compared with that without adding. The contact angle between nanofluid and core slice decreased from 114° and 109° to 78° and 73°, respectively, and the rock surface turned to water-wet, which was more conducive to the peeling of oil film. In the core displacement experiment, after flooding with formation water until oil-free production, 0.03% ZIF-8 nanofluid was injected. The recovery factor in formation water and low salinity water was increased by 8.25 percentage points and 10.7 percentage points, respectively, which showed a good effect of enhanced oil recovery.

Keywords: zeolitic imidazolate framework nanoparticle; stability; interfacial tension; wettability; enhanced oil recovery

(上接第 310 页。continued from p.310)

- [10] 郑存川,唐晓东,黄元东,等. CO₂在油田开发中的应用[J]. 油田化学, 2011, 28(3):349-354.
- [11] 冯璇. 致密油藏二氧化碳干法压裂技术研究[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2017.
- [12] 施雷庭,户海胜,张玉龙,等. 致密砂砾岩矿物与超临界 CO₂和地层水相互作用[J]. 油田化学, 2019, 36(4):640-645.
- [13] 蔡冬梅. 致密砂砾岩油藏注 CO₂与水/岩心矿物相互作用研究[D]. 成都:西南石油大学, 2018.
- [14] 肖娜,李实,林梅钦. CO₂-水-岩心相互作用对岩心孔渗参数及孔隙结构的影响——以延长油田 35-3 井储层为例[J]. 油田化学, 2018, 35(1):85-90.
- [15] 王广华,赵静,张凤君,等. 砂岩储层中 CO₂-地层水-岩心的相互作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3):1167-1173.
- [16] 朱子涵,李明远,林梅钦,等. 储层中 CO₂-水-岩心相互作用研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1):104-112.
- [17] 文田. 长城钻探二氧化碳混相压裂技术助力冀东油田老井焕发活力[J]. 石油钻采工艺, 2019, 41(2):235.

Microscopic Mechanism of CO₂ Miscible Fracturing Fluid on Low Permeability Reservoir Rocks

LI Yinghui¹, WANG Changquan², WANG Qixia²

(1. Jidong Oilfield Branch Company, PetroChina, Tangshan, Hebei 063200, P R of China; 2. Hubei Key Laboratory of Drilling and Production Engineering for Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China)

Abstract: The interaction mechanism between CO₂ miscible fracturing fluid and reservoir core was clarified through the experiment of the change law of core pore structure, core mineral composition and permeability before and after the interaction of non flowback acid, CO₂ + solubilizer (or swelling agent or viscosity reducer) in CO₂ miscible fracturing fluid system with the core of Liuzan fault block under formation pressure and formation temperature by using the experimental methods such as core displacement, SEM, XRD and CT. The results showed that non flowback acid and the carbonic acid solution formed by the mixing of CO₂ and different water-soluble additives could dissolve feldspar and clay minerals and preferentially dissolve feldspar to produce minerals such as kaolinite and quartz. The dissolution effect of non flowback acid was the strongest, followed by the mixture of CO₂ and solubilizer and the mixture of CO₂ and viscosity reducer. The liquid permeability and gas permeability showed the same increasing trend, and the increasing range of liquid permeability showed a strong power relationship with the change of gas permeability before and after CO₂ miscible fracturing fluid injection. The research results provided some technical support for CO₂ miscible fracturing EOR technology.

Keywords: miscible fracturing; low permeability; interaction; pore structure; rock composition