

文章编号:1000-4092(2022)02-338-05

致密油藏纳米微乳液性能评价与驱油机理分析*

赵雅洁,侯吉瑞,屈鸣,肖立晓,刘彦伯

(中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室,北京 102249)

摘要:自发渗吸为致密油藏提高采收率的主要方式,但常规驱油所用的表面活性剂易被岩石吸附,吸附损失较大,在苛刻油藏中不能满足强化采油的使用要求,提高自发渗吸采收率效果不明显。以环辛烷、脂肪醇聚氧乙烯醚类乳化剂、乙二醇、三乙醇胺为原料,制得有有机相为内相、表面活性剂为壳膜的纳米微乳液。通过界面张力及润湿反转实验揭示了其驱油机理,通过自发渗吸实验验证了提高采收率效果。结果表明,0.3%的纳米微乳液体系粒径尺寸约为10 nm,油水界面张力为3.56 mN/m,可将油湿石英片表面的润湿性(130.6°)反转为水湿表面(11.7°),具有良好的润湿反转能力。岩心在该乳液中的最终自发渗吸采收率为43.2%,约为水的2.4倍,自发渗吸提高采收率效果显著。

关键词:纳米微乳液;润湿反转;界面张力;自发渗吸;致密油藏

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.025

中图分类号:TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



致密油藏的渗透率小于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,孔隙度低于10%,主要分布在我国华东地区、华北地区、中原地区以及东北地区,资源非常丰富,勘探开发前景良好^[1-2]。与常规油藏相比,致密油藏具有油藏岩性过密、孔隙度和渗透率极低、结构复杂等特点,使其在开采过程中存在很大的困难^[3]。我国致密油藏的开发相对于其他国家发展较晚,且由于我国致密油以陆相沉积环境为主,与其他国家的致密油藏环境特点相差较大,因此其他国家开采技术的可借鉴性十分有限,导致我国致密油藏开发面临更大的挑战^[4-6]。自发渗吸作为致密油藏中一种重要的开发机理,对致密油藏提高采收率具有重大意义,因此提高自发渗吸采收率可以显著提高致密油藏的采收率^[7-9]。表面活性剂作为提高采收率的常用化学药剂,通过降低油水界面张力、改变岩石表面润湿性、乳化分

散油滴等作用提高致密油藏的渗吸采收率^[10]。但是,表面活性剂容易吸附于岩石表面,大粒径尺寸的表面活性剂分子无法进入致密油藏孔喉,表面活性剂耐温抗盐性能不足,稳定性较差,导致其在高温高盐、致密等苛刻油藏条件下无法满足强化采油的使用要求。因此,研究用于提高致密油藏自发渗吸采收率的新型驱替剂成为石油领域的热点。

随着纳米技术的不断发展,纳米材料提高致密油藏采收率的研究日益深入。近年来,纳米微乳液由于纳米尺寸粒径、大比表面积和高表面活性等优良性能,广泛用于提高致密油藏采收率。纳米微乳液简称“微乳液”或是“纳米乳液”,是由油相、水相、表面活性剂和助表面活性剂组成的具有自发乳化性能、各向同性、透明或半透明,热力学稳定的多组分分散体系^[11-12]。目前,纳米乳液的制备方法主要

* 收稿日期:2021-05-20;修回日期:2021-07-19。

基金项目:“十三五”国家科技重大专项课题“低渗-致密油藏高效提高采收率新技术”(项目编号2017ZX05009-004),中国石油大学(北京)科学基金项目“2D纳米片高效开发低渗油藏新方法及相关理论研究”(项目编号2462020XKBH013)。

作者简介:赵雅洁(1997—),女,中国石油大学(北京)油气田开发专业在读硕士研究生(2019—),研究方向为提高采收率,E-mail:1142389202@qq.com。侯吉瑞(1965—),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,研究方向为提高采收率与采油化学,通讯地址:102249北京市昌平区中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,E-mail:houlirui@126.com。

分为高能乳化法和低能乳化法。低能乳化法分为相转变组分法(PIC)、相转变温度法(PIT)和微乳液稀释法^[13]。本文通过微乳液稀释法制得新型纳米微乳液驱油剂,通过静态自发渗吸实验评价纳米微乳液自发渗吸提高采收率效果,并结合纳米微乳液的静态性能评价实验进一步探究纳米微乳液的驱油机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

环辛烷、乙二醇、三乙醇胺、二甲基硅油,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚类乳化剂,济南润昌化工有限公司;去离子水;大庆油田现场地层原油,含 62.41%饱和分、15.45%芳香分、11.09%胶质、0.64%沥青质;大庆油田天然露头岩心,含 29%石英砂、29%钾长石、10%斜长石、2.4%高岭土、0.99%伊利石、0.06%蒙脱石、1.55%绿泥石、2%碳酸盐,岩心参数如表 1 所示。

纳米激光粒度和 Zata 电位分析仪,马尔文帕纳科公司;SVT-20 界面张力仪,北京奥德利诺仪器有限公司;YIKE-360A 接触角测定仪,承德易科实验仪器厂;Amott 渗吸瓶,成都禹道商贸有限公司。

表 1 岩心参数

渗吸液	岩心长度/ cm	岩心直径/ cm	气测渗透率/ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)	孔隙度/%
水	5.018	2.525	9.7713	7.502
	4.988	2.515	8.4882	7.400
	4.994	2.515	8.5869	7.239
0.05%纳米 乳液	4.977	2.515	9.0804	9.207
	5.064	2.515	9.4752	8.856
	4.992	2.515	8.3895	8.991
0.1%纳米 乳液	5.010	2.525	10.0674	7.402
	5.063	2.515	8.7843	7.327
	4.995	2.515	9.0804	8.875
0.3%纳米 乳液	5.052	2.515	8.1921	9.036
	5.048	2.515	9.5739	8.814
	4.977	2.515	8.9817	8.900
	4.995	2.515	8.7843	8.775
	5.034	2.515	9.3765	8.300
	5.007	2.525	10.1661	8.599

1.2 实验方法

(1) 纳米微乳液的制备

将环辛烷、乳化剂、乙二醇、三乙醇胺及去离子水以一定的比例加入烧杯中,用玻璃棒搅拌使其混合均匀,制得以有机相为内相、表面活性剂为壳膜的纳米微乳液浓缩液。分别取 0.05、0.1、0.3、0.5 mL 的微乳液用去离子水稀释为 100 mL 的溶液,得到体积分数分别为 0.05%、0.1%、0.3%和 0.5%的纳米微乳液,对纳米微乳液进行性能评价实验和自发渗吸驱油实验。

(2) 纳米微乳液的性能评价

利用纳米激光粒度和 Zata 电位分析仪测定不同浓度纳米微乳液的粒径分布,分析纳米微乳液的粒径分布情况。利用界面张力仪测定不同浓度纳米微乳液与原油之间的界面张力。将玻璃毛细管用蒸馏水润洗 2~3 次,然后用纳米乳液润洗,将纳米微乳液加入玻璃毛细管中,用微量注射器注入 2 μL 油样,不要产生气泡,保持转速 6000 r/min,测量纳米微乳液与原油之间的界面张力随时间的变化。

(3) 润湿角的测定

通过测定去离子水与不同状态下石英片之间的接触角来判定不同浓度下纳米乳液的润湿反转能力。将石英片用 1% HCl 浸泡 4 h,洗去石英片表面的杂质,再将石英片用蒸馏水清洗至中性放入 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干。将烘干后的石英片浸泡于二甲基硅中,并在 65 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内老化 3 d。将老化后的石英片用煤油洗净烘干,在 65 $^{\circ}\text{C}$ 的纳米微乳液中浸泡 2 d。测定改性前后石英片-水-空气之间的三相接触角(多次测量求平均值)。

(4) 纳米微乳液自发渗吸驱油实验

采用体积法测定纳米微乳液的自发渗吸采收率^[14]。测量岩心的干重、直径和长度,将测试的岩心抽真空,在 30 MPa 压力下加压饱和原油,然后置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内老化 7 d。取出老化岩心,将岩心表面擦拭干净后称重,放入烘箱中烘干再次称量岩心质量。两者相差不大的岩心可以用作自发渗吸驱油实验。将岩心放入装有不同浓度纳米微乳液的渗吸瓶中,再放入烘箱内,纳米微乳液自发渗吸到岩石的孔隙中置换出原油,通过渗吸瓶刻度读出渗吸置换的原油体积,记录采出油体积随时间的变化。按式(1)计算自发渗吸采收率 E (多次实验求平

均值)。

$$E = \frac{V}{(m_1 - m_2)/\rho} \times 100\% \quad (1)$$

其中, V —自发渗吸采出油体积, mL; ρ —原油的密度, g/cm^3 ; m_1 —饱和原油后岩心的质量, g; m_2 —岩心干重, g。

2 结果与讨论

2.1 纳米微乳液的形态

随着纳米微乳液浓度的增加, 澄清度降低。0.5%的纳米微乳液出现浑浊, 高温稳定性较差。将0.05%、0.1%、0.3%的纳米微乳液置于90℃烘箱内3 d, 溶液一直保持澄清透明的状态, 说明此浓度下的纳米微乳液有较好的高温稳定性。

2.2 纳米微乳液的性能评价

2.2.1 粒径

不同浓度纳米微乳液的粒径分布如图1所示。纳米微乳液的粒径主要分布在10 nm左右, 随着浓度的增加粒径稍有增加。这是由于液滴一直在做布朗运动, 随着浓度的增加纳米粒子数量随之增加, 纳米粒子更容易发生碰撞使小液滴之间发生聚结导致粒径增大。纳米微乳液的粒径达到极小纳米级别, 能顺利进入致密油藏中的微小孔隙, 扩大波及体积, 进一步提高采收率。

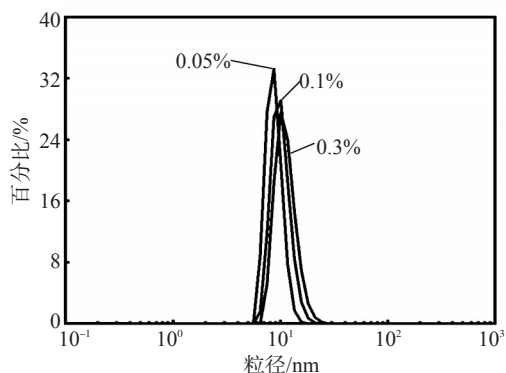


图1 不同浓度纳米微乳液的粒径分布图

2.2.2 界面张力

不同浓度纳米微乳液与原油间的界面张力随时间的变化如图2所示。当纳米微乳液的浓度恒定时, 随着时间的增加, 界面张力迅速降低并逐渐稳定, 达到界面张力平衡值的时间随纳米微乳液的浓度增加而减小。不同浓度纳米微乳液与原油之间

的界面张力相差较小, 0.05%、0.1%、0.3%纳米微乳液与原油之间的界面张力最终稳定在4.02、3.65、3.56 mN/m 。纳米微乳液中存在大量的以表面活性剂和助表面活性剂作为外壳、油相作为内核的胶束, 能降低油水之间的界面能, 从而降低界面张力。油水界面张力的降低意味着纳米微乳液能克服原油间的内聚力, 将大油滴乳化分散成小油滴, 降低贾敏效应, 从而提高原油流经孔喉的通过率。

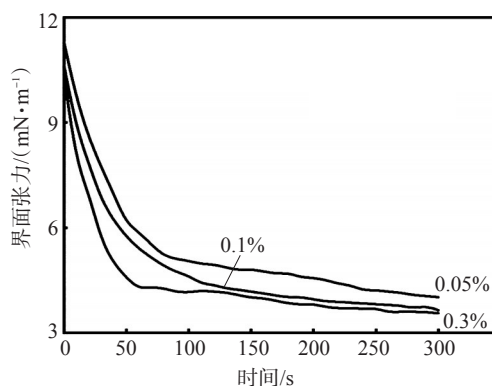


图2 不同浓度纳米微乳液与原油间的界面张力随时间的变化

2.2.3 润湿性

用硅油改性后的石英片与去离子水之间的接触角约为135°。用不同浓度的纳米微乳液浸泡后, 石英片的润湿性发生改变。由表2可见, 水浸泡后的石英片为中性润湿, 而经纳米微乳液浸泡后的石英片呈现亲水性。其中, 0.3%纳米微乳液的润湿反转效果最好。实验表明, 纳米微乳液的润湿反转作用明显, 可将油湿表面转变为强水湿表面; 纳米微乳液的浓度越高, 润湿反转能力越强。润湿性的改变降低了原油在油藏中的黏附功, 使原油更易从地层表面洗脱。

表2 不同实验条件下石英片与水之间的接触角

纳米微乳液 质量分数/%	改性前 润湿角/°	改性后 润湿角/°	浸泡后 润湿角/°
0	35.3	136.4	92.3
0.05	36.4	131.0	40.4
0.10	33.4	133.9	21.2
0.30	32.7	130.6	11.7

2.3 纳米微乳液的自发渗吸驱油效果

将饱和原油的岩心放入0.3%纳米微乳液中浸泡, 在渗吸过程中油滴从岩心的顶端和侧面析出,

析出的小油滴颗粒较小且分布集中。小油滴逐渐汇聚成大油滴, 由于油水密度和重力差异离开岩心表面。

在 65 °C 下, 岩心在不同浓度纳米微乳液与配液用水中的自发渗吸采收率如表 3 所示。由表可见, 自发渗吸采收率随微乳液浓度的增加逐渐增大。岩心在 0.3% 纳米微乳液的渗吸采收率可达 43.2%, 约为水的 2.4 倍。岩心在不同浓度纳米微乳液与配液用水的自发渗吸采收率随时间的变化如图 3 所示。由图 3 可见, 纳米微乳液缩短了达到自发渗吸平衡所需要的时间。在配液用水中达到平衡的时间约为 60 h, 而在纳米微乳液中达到平衡的时间约为 40 h。

表 3 岩心在不同渗吸液中的渗吸效果

渗吸液	渗吸采收率/%	平均值	渗吸液	渗吸采收率/%	平均值
水	18.8	18.37	0.1% 纳米微乳液	33.9	34.67
	19.1			34.9	
	17.2			35.2	
0.05% 纳米微乳液	26.4	25.90	0.3% 纳米微乳液	43.2	43.20
	25.8			42.1	
	25.5			44.3	

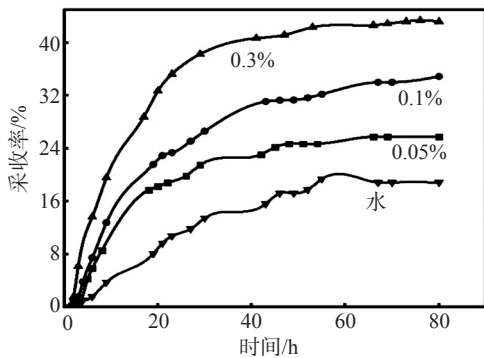


图 3 岩心在不同浓度渗吸液中的渗吸采收率随时间的变化

不同温度下, 岩心在 0.3% 纳米微乳液中的渗吸采收率随时间的变化如图 4 所示。30、45、65 °C 下纳米微乳液的渗吸采收率分别为 40.18%、41.58%、43.40%。随着温度的升高, 岩心在纳米微乳液中的渗吸采收率增加, 但增幅较小。温度的升高缩短了纳米微乳液达到渗吸平衡所需要的时间。这是由于随着温度的升高, 原油黏度降低, 同时岩石本身的性质受到影响。一方面温度升高岩心的润湿系

数增大, 亲水性增强, 有利于渗吸的进行; 另一方面, 温度的升高使岩心孔喉表面的液膜厚度减小, 孔喉有效半径增大, 降低了渗吸前期纳米微乳液的渗吸阻力, 减少了渗吸平衡所需要的时间。

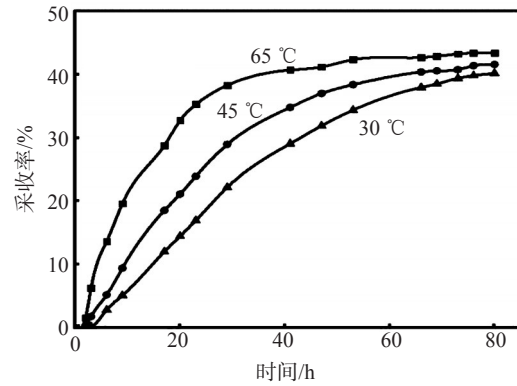


图 4 不同温度下岩心在纳米微乳液中的渗吸采收率随时间的变化

2.4 纳米微乳液提高自发渗吸采收率机理

在致密油藏自发渗吸过程中, 主要作用力为毛细管力和重力。姚同玉等^[15]发现重力和毛细管力虽然是渗吸驱油的必要条件, 但并不能决定渗吸作用是否发生。除考虑重力和毛细管力, 还应考虑润湿性的影响, 因此对渗吸判别方程进行了修正, 见式(2)。

$$N_B^{-1} = C \frac{2\sigma \cos\theta \sqrt{\phi/K}}{\Delta\rho g H} \times 100\% \quad (2)$$

其中, N_B^{-1} —渗吸机理判别参数; θ —润湿角, °; σ —油水界面张力, mN/m; ϕ —多孔介质的孔隙度, %; K —多孔介质的渗透率, μm^2 ; $\Delta\rho$ —油水密度差, g/cm^3 ; g —重力加速度, m/s^2 ; H —多孔介质的高度, cm; C —与多孔介质几何尺寸有关的常数, 圆形毛管的 C 为 0.4。

如果在自发渗吸过程中只受毛细管力控制, 则发生的是逆向渗吸; 如果渗吸过程只受重力控制, 则发生的是顺向渗吸^[16]。当 $N_B^{-1} > 5$ 时, 岩心的自发渗吸主要由毛细管力控制; $N_B^{-1} < 1$ 时, 岩心的自发渗吸主要由重力控制; 当 $1 \leq N_B^{-1} \leq 5$ 时, 岩心的渗吸既受毛细管力控制也受重力的控制^[17]。仅依靠某一作用力发挥作用无法大幅度提高采收率, 只有毛细管力与重力协同作用才能最大程度提高采收率^[18]。0.05%、0.1%、0.3% 纳米微乳液的 N_B^{-1} 分别为 2.91、2.72 和 3.38。渗吸过程由毛细管力和重力共同发挥

作用,逆向渗吸和顺向渗吸同时进行,这与自发渗吸过程中油滴从岩心顶部和岩心侧部析出相符。

在进行自发渗吸采油时,岩石亲水性越强,水湿指数越高,毛细管力驱动效果越强,水驱替出的油就越多,渗吸采收率越高^[19]。因此,自发渗吸驱油调整岩石的润湿性尤为重要。界面张力的减小对自发渗吸具有双重作用。一方面,界面张力的降低可使黏附功减小,提高洗油效率;另一方面,过低的界面张力会导致低毛细管力,自发渗吸过程中无法提供足够的驱动力,不利于液体在致密油藏中的自发渗吸。因此,在选择提高自发渗吸效果的驱油剂体系时,在满足低界面张力的前提下,应同时关注驱油剂对岩石表面润湿性的改善能力。纳米微乳液具有良好的润湿反转能力,能将油湿表面转变为强水湿表面,可以将原本的毛管阻力转换为驱油动力。岩石润湿性的改变可以阻止已经从壁面上剥离的油再一次黏附在岩石表面,大大提高自发渗吸采收率。除此之外,纳米微乳液能适当降低油水界面张力,提供自发渗吸的动力,在一定程度上改善原油流动能力,使原油更易变形,减少贾敏效应,提高自发渗吸采收率。

3 结论

纳米微乳液粒径尺寸小,具有良好的稳定性、润湿反转能力及适度低的界面张力。良好的稳定性可以保证纳米微乳液在条件苛刻的致密油藏中稳定存在进而发挥作用;极小的粒径尺寸可以使纳米微乳液顺利进入致密油藏的细小孔喉,扩大波及体积;良好的润湿反转能力可以将油藏中的油湿表面反转为强水湿表面,使毛细管力由驱油阻力转换为自发渗吸动力;适度低的界面张力,一方面为自发渗吸提供了驱动力,另一方面改变了原油的流动能力,可以驱动更多残余油,进一步提高自发渗吸采收率。在纳米微乳液提高致密油藏自发渗吸采收率的过程中,润湿性的改变比低界面张力具有更重要的作用。致密油藏自发渗吸提高采收率应同时重点关注润湿反转能力,而不应单单追求

超低界面张力。

参考文献:

- [1] 李博文,张锁锁.致密油藏开发技术研究进展[J].云南化工,2018,45(11):54-55.
- [2] 周楚艺.致密砂岩油藏水平井可采储量估算方法[J].大庆石油地质与开发,2018,37(4):161-165.
- [3] 高敏,廉培庆,李金龙,等.致密油藏渗流机理及开发方式研究进展[J].科学技术与工程,2014,14(17):134-142.
- [4] 魏兵,刘江,张翔,等.致密油藏提高采收率方法与理论研究进展[J].西南石油大学学报,2021,43(1):91-102.
- [5] 杜金虎,何海清,杨涛,等.中国致密油勘探进展及面临的挑战[J].中国石油勘探,2014,19(1):1-9.
- [6] 张君峰,毕海滨,许浩,等.国外致密油勘探开发新进展及借鉴意义[J].石油学报,2015,36(2):127-137.
- [7] 王付勇,杨坤.致密油藏孔喉分布特征对渗吸驱油规律的影响[J].岩性油气藏,2021,33(2):155-162.
- [8] 王秀宇,巨明霜,杨文胜,等.致密油藏动态渗吸驱油规律与机理[J].油气地质与采收率,2019,26(3):92-98.
- [9] 吴润桐,杨胜来,谢建勇,等.致密油气储层基质岩心静态渗吸实验及机理[J].油气地质与采收率,2017,24(3):98-104.
- [10] 苏煜彬,林冠宇,韩悦.表面活性剂对致密砂岩储层自发渗吸驱油的影响[J].断块油气田,2017,24(5):691-694.
- [11] 王芳辉,朱红,邹静.纳米材料在石油行业中的应用[J].西安石油大学学报(自然科学版),2006,21(6):87-91.
- [12] TEREZA N C, TAMYRIS T C, AFONSO A D, et al. Experimental study of nanofluids applied in EOR processes [J]. J Surfact Deterg, 2017, 20(5): 78-89.
- [13] 童坤.微乳液、纳米乳液的制备及应用性能研究[D].济南:山东大学,2016:12-25.
- [14] 曾德尚,陈新阳,裴向阳,等.致密砂岩裂缝油藏渗吸机理及规律研究进展[J].辽宁化工,2020,49(11):1433-1437.
- [15] 姚同玉,李继山,王建,等.裂缝性低渗透油藏的渗吸机理及有利条件[J].吉林大学学报(工学版),2009,39(4):937-940.
- [16] 姚同玉.油层润湿性反转及其对渗流过程的影响[D].北京:中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所),2005:33-42.
- [17] SCHECHTER D S, ZHOU D, ORR F M. Low IFT drainage and imbibition [J]. J Pet Sci Eng, 1994, 11(4): 283-300.
- [18] XU D R, BAI B J, WU H R, et al. Mechanisms of imbibition enhanced oil recovery in low permeability reservoirs: Effect of IFT reduction and wettability alteration [J]. Fuel, 2019, 244(5): 110-119.
- [19] 杨婧.多孔介质渗吸机理及其影响因素的分析[J].云南化工,2020,47(11):138-140.

(下转第354页。to be continued on p.354)

the origin of blockage. The average structure of asphaltenes derived from crude oil, wellhead blockage and wellbore blockage were all measured, and the evolution of wax deposits for X-5 crude oil was further analyzed. It was shown that the stability of X-5 crude oil was poor and the asphaltene was easy to get aggregated and deposited. The aromatic carbon ratio (f_A) of the asphaltenes derived from crude oil, wellhead blockage or wellbore blockage increased successively, which was 0.46, 0.52 and 0.65, respectively. It was supposed that the asphaltenes with higher f_A in crude oil were easier to aggregate and deposit. Consequently, the wellbore blockages mainly consisted of asphaltenes with higher f_A . The asphaltene with lower f_A was hard to form precipitates, however, it could form blockages with the participation of sand. The sand and the deposited asphaltene in oil wells were the key factors leading to blockage in the wellhead and wellbore. In addition, the wax deposits also led to the blockage of oil well.

Keywords: *blockage in oil well; asphaltene; molecular structure; origin of deposition*

(上接第 342 页。continued from p.342)

Performance Evaluation and Oil Displacement Mechanism Analysis of Nano-microemulsion Using in Tight Oil Reservoir

ZHAO Yajie, HOU Jirui, QU Ming, XIAO Lixiao, LIU Yanbo

(Research Institute of Unconventional Petroleum Science and Technology, Key Laboratory of Petroleum Engineering (Ministry of Education), China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China)

Abstract: Spontaneous imbibition is the main way to improve oil recovery in tight reservoir. But the surfactant used in conventional oil flooding is easy to be adsorbed by rock and the adsorption loss is large. It cannot meet the requirement of enhanced oil recovery in harsh reservoir, and the effect of improving spontaneous imbibition recovery is not obvious. Using cyclooctane, fatty alcohol polyoxyethylene ether emulsifier, ethylene glycol and triethanolamine as raw materials, the nano-microemulsion with organic phase as inner phase and surfactant as shell film was prepared. The oil displacement mechanism was revealed by interfacial tension and wettability inversion experiments, and the effect of enhanced oil recovery was verified by spontaneous imbibition experiment. The results showed that the particle size of 0.3% nano-microemulsion system was about 10 nm, and the oil-water interfacial tension was 3.56 mN/m. The nano-microemulsion could reverse the wettability of quartz surface from oil-wet (130.6°) to water-wet (11.7°), showing good wettability reversal. The ultimate spontaneous imbibition recovery of core in the emulsion was 43.2%, that was about 2.4 times bigger than that of water. The spontaneous imbibition improved the recovery significantly.

Keywords: *nano-microemulsion; wetting inversion; interfacial tension; spontaneous imbibition; tight reservoir*