

文章编号:1009-9603(2022)02-0077-08

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2022.02.009

低渗透油藏CO₂驱封窜用CO₂/N₂响应性纳米分散体系的研制

赖南君^{1,2}, 郝丹¹, 朱元强¹, 石伟¹, 唐雷¹

(1.西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500;

2.油气田应用化学四川省重点实验室 西南石油大学, 四川 成都 610500)

摘要:针对低渗透油藏CO₂驱波及效率低和气窜的问题,合成一种CO₂/N₂响应性纳米SiO₂来控制气窜指进,增加CO₂驱的波及范围;利用红外光谱、热重分析等方法对合成的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂进行表征研究,在分散条件下对其进行粒径分析、响应性、吸附量、分散稳定性等系统研究,并采用岩心流动装置对CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系进行驱油模拟实验,结果表明,CO₂/N₂响应性纳米SiO₂符合预期设计。分散条件下,响应性纳米SiO₂平均粒径为58.8 nm,具有CO₂/N₂响应性,CO₂吸附量可达196.8 mmol/g,有一定的分散稳定性。3 PV的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系在渗透率为5.8 mD的岩心中,封堵率为89.38%,提高采收率为15.15%,最终采收率为53.44%;CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系通过去质子化状态下颗粒团聚,封堵地层中的气窜通道,增加低渗流通道的驱油效果。CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系不仅可以有效地封堵地层中的气窜通道,而且能提高CO₂驱油的波及效率。

关键词:气窜;提高采收率;封堵;CO₂/N₂响应性;纳米SiO₂;低渗透油藏

中图分类号:TE357.45

文献标识码:A

Development of CO₂/N₂ responsive nano-dispersion system for channeling blocking during CO₂ flooding in low-permeability reservoirs

LAI Nanjun^{1,2}, HAO Dan¹, ZHU Yuanqiang¹, SHI Wei¹, TANG Lei¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu City, Sichuan Province, 610500, China; 2.Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, Southwest Petroleum University, Chengdu City, Sichuan Province, 610500, China)

Abstract: To address the low CO₂ sweep efficiency and gas channeling in low-permeability reservoirs, this paper synthesized the CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ to control gas channeling and fingering and increase the swept range of CO₂ flooding. The synthesized responsive nano-SiO₂ was characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and other methods. Systematic research was conducted on its particle size, responsiveness, adsorption capacity, and dispersion stability under dispersion conditions. Moreover, a core flow device was employed for the simulation experiment of oil displacement in the presence of the CO₂/N₂ responsive nano-dispersion system. The results show that the CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ meets the expected design. Under the dispersion conditions, the average particle size of the responsive nano-SiO₂ is 58.8 nm, which is responsive to CO₂/N₂. The CO₂ adsorption capacity reaches 196.8 mmol/g, which indicates dispersion stability. The 3 PV nano-dispersion system has a blocking rate of 89.38% in a core with permeability of 5.8 mD and realizes

收稿日期:2021-08-17。

作者简介:赖南君(1979—),男,四川仁寿人,教授,博士,从事化学驱提高采收率及驱替液化学方向的研究工作。E-mail:lainanjun@126.com。

基金项目:中国石油科技创新基金项目“驱油用CO₂/N₂智能响应性纳米体系的研制与提高采收率机理研究”(2018D-5007-0207),油气田应用化学四川省重点实验室开放基金“适用于致密油储层纳米压驱体系的构筑及排驱机制研究”(YQKF202010)。

enhanced oil recovery (EOR) of 15.15% and ultimate recovery of 53.44%. In the simulated core experiment, the gas channeling channel in the formation is blocked owing to particle agglomeration of the responsive nano-SiO₂ dispersion system at the deprotonation state, and thereby the oil displacement effect of the low-permeability channel is increased. In short, the developed CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ dispersion system is capable of both effectively blocking gas channeling channels in formations and enhancing the sweep efficiency of CO₂ flooding.

Key words: gas channeling; EOR; blocking; CO₂/N₂ response; nano-SiO₂; low-permeability reservoir

针对低渗透油气藏,注气开发相对于常规的注水开发技术,具有及时补充地层能量、污染小、适用于水敏油藏的优点^[1]。CO₂在原油中溶解良好,使油相的物理和化学性质发生一系列有利于原油开采的变化^[2-3]。但是,地层裂缝的存在和驱替相与被驱替相不合理的流度比可能会导致驱替过程中CO₂发生气窜,严重影响CO₂的驱油效率。用于减轻CO₂气窜的常规方法对气窜防治有一定的积极作用,但也存在一定的局限性^[4-6]。如凝胶和聚合物注入性差,无法对油藏深部进行有效封堵;CO₂泡沫强度低,在复杂地层环境中较难控制起泡^[7]。因此,迫切需求一种新型材料,能够实现在低渗透油气藏中满足注入要求并有效抑制气窜现象。

以纳米颗粒为载体,在纳米颗粒表面实现多功能集成的技术在油气田增产和提高采收率等领域日益受到关注^[8-10]。其中,CO₂/N₂敏感性纳米材料可在CO₂条件下质子化,从而达到维持分散状态的效果;在N₂条件下质子化,使自身形成线状微团或巨型微团^[11-15]。2017年,LI等通过甲基丙烯酸的Michael加成反应与叔胺合成CO₂响应性的SiO₂纳米杂化物,在响应条件下可产生大量泡沫以阻止气窜现象,增强CO₂的驱油能力^[16]。2019年,张俊等合成CO₂响应性黏弹性稠化剂,在分别注入CO₂和N₂时,可使聚合物快速成胶和破胶,表现出良好的CO₂/N₂响应性^[17]。2021年,杨丽萍等提出了一种纳米颗粒活性油堵水剂,该堵水剂通过剪切力形成乳状液,利用贾敏效应选择性控水^[18]。以上所有研究均是将纳米材料应用于凝胶或者泡沫中,利用CO₂/N₂响应性的独特性开发防止气窜的封堵材料。针对非凝胶、非泡沫的封窜用CO₂/N₂响应性纳米材料从未进行过研究。为此,笔者在已有研究的基础上^[14,19],合成颗粒表面带有叔胺基的纳米材料(叔胺基具有良好的CO₂/N₂响应性^[20])——CO₂/N₂响应性纳米SiO₂,测定其基础理化性能及其在分散剂水溶液中的分散性、响应性、CO₂吸附性、稳定性等性能,通过岩心驱替实验评价CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的驱油效果,以期在低渗透油气藏CO₂驱替期间减缓气窜现象提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验器材

实验材料 实验材料主要包括:甲苯(C₇H₈)、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(KH-540)、乙醇(C₂H₅OH)、甲酸(HCOOH)、甲醛(HCHO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氢氧化钠(NaOH)、聚乙二醇-400(PEG-400)、曲拉通X-100(TX-100)、十二烷基磺酸钠(SDS)、盐酸(HCl)、氯化钡(BaCl₂) (以上均来自成都科龙化学试剂厂),纳米SiO₂(粒径为10~20 nm)(阿拉丁化学有限公司),CO₂(气)和N₂(气)(成都精利燃气公司)。所有化学试剂均为AR级。

实验仪器 实验仪器主要包括:WQF520型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司),DF-101S型激光散射系统(美国布鲁克海文仪器),Var10EL-III型元素分析仪(德国元素分析仪),KRUSS DSA30S型界面参数一体测量系统(德国KRUSS公司),PS-10型超声波清洗机(上海科导超声仪器公司),UV-1800型紫外可见分光光度计(上海佑科仪器仪表公司),PHS-25型数显pH计(上海仪电科学仪器股份公司),Zeta PALS190 Plus型Zeta电位及粒度分析仪(美国Brookhaven),岩心驱替装置(江苏海安县石油科研仪器公司)。

1.2 实验方法

CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的合成 取5 g纳米SiO₂放在100℃的烘箱中活化24 h后放于250 mL的单口圆底烧瓶中,随后将其置于80℃、缓慢转速条件下的磁力搅拌水浴锅中,依次加入100 mL除水后的C₇H₈,2 500 μL的改性剂KH-540,搅拌回流反应12 h,提纯得到KH-540改性纳米SiO₂,产率为70.4%。取1 g KH-540改性纳米SiO₂于150 mL单口圆底烧瓶中,随后将其置于88℃、缓慢转速条件下的磁力搅拌水浴锅中,依次加入70 mL的DMF,405 μL的HCHO,685 μL的HCOOH,搅拌回流反应12 h,提纯得到CO₂/N₂响应性纳米SiO₂(图1),产率为75.89%。2次产物均用乙醇反复洗涤3次(即提纯),置于80℃烘箱干燥。

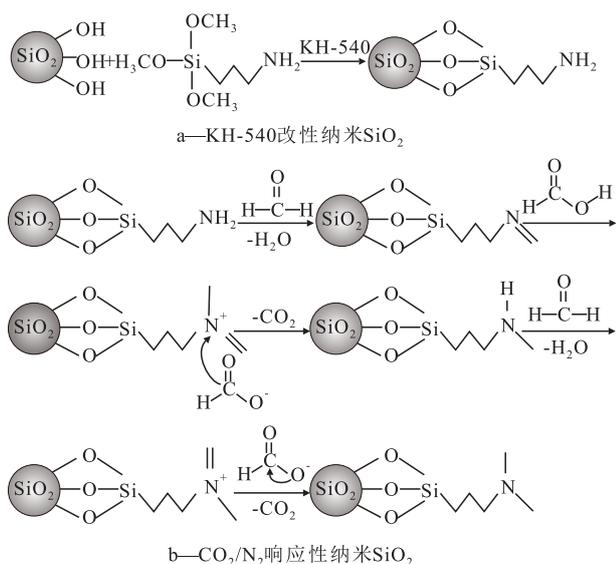


图1 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂合成路线

Fig.1 Synthetic route of CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂

CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂的表征 表征方法主要包括:①FTIR。采用溴化钾压片法分别对纳米 SiO₂、KH540 改性纳米 SiO₂、CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂等进行 FTIR 测试,波数为 400~4 500 cm⁻¹。②TGA。采用同步综合热分析仪,在空气条件下,以 10 °C/min 速率从常温升至 1 200 °C,测定干燥 3 种 SiO₂质量变化。③元素分析测试。采用 Var10EL-Ⅲ 元素分析仪,利用高温燃烧法测定原理,分析 3 种 SiO₂的 C 和 N 元素含量。

CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系的性能研究 ①分散性测定。一个是分散剂优选:取 0.1 g 的 SDS/TX-100/PEG-400,0.1 g 的碱片,0.1 g CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂放于 100 mL 纯水中,经超声分散 5 min 后,置于 50 °C/80 °C 磁力搅拌水浴锅中搅拌加热 0.5 h,记录其溶液状态随时间的变化,以溶液变澄清的时间来评价分散剂的优劣。另一个是分散剂加量优选:选取不同量的 PEG-400,0.1 g 碱片,0.1 g CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂放于 100 mL 纯水中,经 5 min 超声分散后,置于 80 °C 磁力搅拌水浴锅中搅拌加热 0.5 h,利用双束光紫外可见分光光度计测定不同加量 PEG-400 溶液的透光度,以其作为溶液分散效果优劣的评价指标^[21-22]。②粒径分析。采用激光散射仪器对 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系进行粒径分析,分别用分散剂和纯水进行分散。③响应性测定。配制纯水、分散剂分散的 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系,利用 pH 计测定分散体系依次注入 CO₂和 N₂前、后(重复 3 次)的 pH 值变化^[23]。④CO₂吸附量测定。配制最优加量分散剂的 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系,常压下向分散体系注入 15 min

的 CO₂,再将吸收了 CO₂的分散体系常压下注入 15 min 的 N₂,将注入 N₂后解析出的 CO₂用 NaOH 吸收液吸收,用 BaCl₂滴定,采用抽滤泵抽滤,在通过烘箱 80 °C 干燥后,称出 BaCO₃质量,再按 1:1 换算成 CO₂吸附量。⑤分散稳定性测定。采用 Zeta 电位及粒度分析仪分别测定纯水分散、分散剂分散以及其注入 CO₂和 N₂后的 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系的 Zeta 电位^[24]。

CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系的岩心驱替实验 注入性实验步骤包括:①利用手动泵给 1#岩心(直径为 3 cm,长度为 5 cm,渗透率为 0.63 mD,孔隙度为 11.4%)加 10 MPa 的围压,并将其放到已设置好的 45 °C 恒温烘箱中。②以 0.05 mL/min 的流速向岩心夹持器中注入 5 000 mg/L 的模拟盐水,测量岩心的实时注入压力,待注入压力趋于平稳后,记录注入压力平稳时的数据。③以 0.05 mL/min 的流速向岩心夹持器中注入质量浓度为 1 000 mg/L 的 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系(饱和吸收 CO₂),直至注入压力趋于稳定。④以注入量为横坐标,注入压力为纵坐标,绘制岩心的压力曲线变化图。

在烘箱温度为 45 °C 时,对 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系进行封堵性实验,并进行气驱,全程记录压力和出油量,实验步骤主要包括:①利用手动泵给 2#岩心(直径为 3 cm,长度为 5 cm,渗透率为 5.8 mD,孔隙度为 13.2%)加 10 MPa 的围压,准备好 5 000 mg/L 的氯化钠盐水置于中间容器,按照驱替实验流程连接实验装置(图 2),然后水测渗透率。②将岩心干燥后,加压饱和油。以 2 mL/min 的气体速度对加压饱和油后的岩心进行 CO₂气驱,直至出口端发现 CO₂窜出。③以 2 mL/min 的气体速度向岩心注入 N₂,待岩心夹持器出口有气体产出(出口用 NaOH 溶液吸收,再用 BaCl₂滴定,若无沉淀产生,证明 N₂充满气窜通道),随后注入 1 PV 的 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系(常压下饱和吸收 CO₂),循环往复 3 次(为了确保 N₂与 CO₂/N₂响应性纳米 SiO₂分散体系充分作用),密封岩心夹持器,待分散体系与 N₂老化 12 h。④待老化结束后,再次进行 CO₂

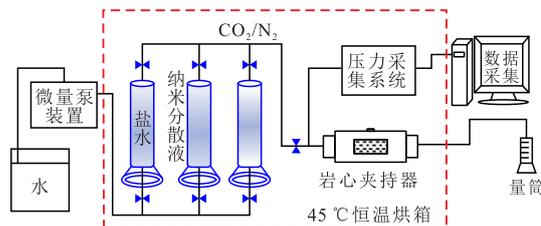


图2 驱替实验流程

Fig.2 Flow chart of oil displacement experiment

驱^[25-26]。⑤根据压力的变化,以注入量为横坐标,以注入压力为纵坐标,绘制压力曲线变化图。⑥封堵率计算公式为:

$$\omega = \frac{K_1 - K_2}{K_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} \quad (1)$$

2 实验结果

2.1 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的红外光谱分析

由3种SiO₂的红外光谱(图3)可以看出,纯纳米SiO₂的红外光谱中波数为3 455.4和1 624 cm⁻¹的振动吸收峰,分别为—OH基团和纳米SiO₂表面吸附水的—OH基团,代表SiO₂表面含有—OH。波数为1 106.1, 812.1, 466.4 cm⁻¹附近的峰分别为Si—O—Si基团的非对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰、弯曲振动吸收峰,为SiO₂特征峰。

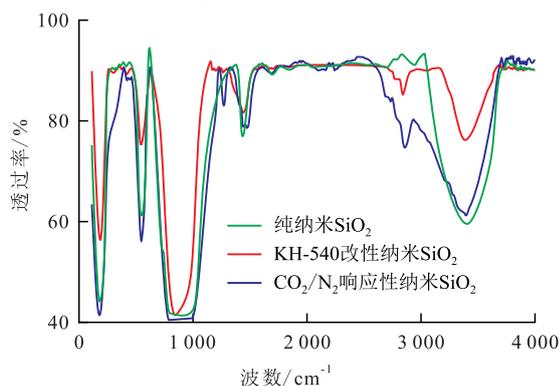


图3 3种SiO₂的红外光谱

Fig.3 Infrared spectra of three kinds of SiO₂

KH-540改性纳米SiO₂的红外光谱中波数分别为3 424.4, 2 934.1, 1 459.3和1 624.6 cm⁻¹的振动吸收峰分别为—NH, —CH₂, —CN, 吸附水的—OH, 代表体系中还有未与硅烷偶联剂反应的羟基存在, 此时依然存在纳米SiO₂的特征峰。研究表明, 纳米SiO₂与硅烷偶联剂KH-540发生了反应, 在纳米SiO₂表面接枝了伯胺基。

CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的红外光谱中波数为3 423.4与2 935.2 cm⁻¹的2个单峰, 是由KH-540改性纳米SiO₂光谱图中对应的单峰分离而来, 且3 423.4 cm⁻¹处的峰强度变弱较为明显, 可能是由于大部分伯胺转化为叔胺, 少部分转化为仲胺, 叔胺无峰, 以此造成了峰的分离及变弱。

2.2 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的热重分析

根据纯纳米SiO₂, KH-540改性纳米SiO₂, CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的TGA曲线(图4)可以发现, 3种SiO₂在同步热分析仪的温度为900℃时的质量保留率分别为97.18%, 89.58%, 87.45%。对于纯纳米

SiO₂, 质量的损失是由于表面的羟基; 对于KH-540改性纳米SiO₂和CO₂/N₂响应性纳米SiO₂, 质量的损失分别是由于表面的伯胺链和叔胺链。100℃附近的质量损失是纯纳米SiO₂吸附水脱附。同时, CO₂/N₂响应性纳米SiO₂质量损失大于KH-540改性纳米SiO₂的结果也证明叔胺基团的成功合成。

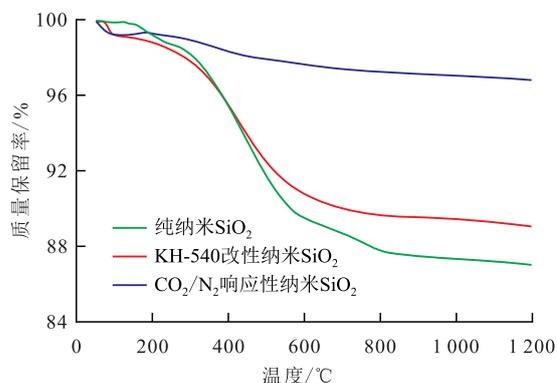


图4 3种SiO₂热重分析

Fig.4 Thermogravimetric analysis of three kinds of SiO₂

2.3 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的元素分析

已知CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的合成是首先利用KH-540在纳米SiO₂表面接枝伯胺基团, 再利用改性剂将伯胺基团改造成叔胺基团。根据SiO₂和KH-540的结构, 可知KH-540改性SiO₂和CO₂/N₂响应性纳米SiO₂理论产物结构, 前者C/N为3:1, 后者C/N为5:1。根据元素分析(表1)和C/N计算, KH-540改性SiO₂和CO₂/N₂响应性纳米SiO₂均符合理论值, 说明伯胺基成功改性为叔胺基。

表1 3种SiO₂元素分析结果

Table1 Elemental analysis results of three kinds of SiO₂

样品	C/%	N/%	C/(mmol·g ⁻¹)	N/(mmol·g ⁻¹)	C/N
纯纳米SiO ₂	0.20	0.24	16.40	17.49	0.94
KH-540改性SiO ₂	6.32	2.31	526.70	164.99	3.19
CO ₂ /N ₂ 响应性纳米SiO ₂	9.08	1.95	755.91	139.15	5.43

2.4 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的分散性

3种分散剂在助分散剂碱片的帮助下均能较好地分散CO₂/N₂响应性纳米SiO₂(表2), 而且分散后的溶液在HCl, NH₄Cl和离心操作等情况下依然保持良好的澄清状态, 说明其分散稳定性较强。

但SDS在室温下放置1h后, 恢复浑浊状态, 说明SDS的温度稳定性较差。同时发现, SDS和TX-100在后续注入CO₂时起泡较严重, 故最终选择PEG-400为分散剂。

在选择好最优分散剂后, 要对分散剂加量进行优化, 利用溶液的透光率可以评判分散效果的优劣。根据不同波长下的透光率变化结果(图5),

表2 3种分散剂分散CO₂/N₂响应性纳米SiO₂情况
Table2 Dispersion of CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ by three dispersants

分散剂	温度/℃	加量/(g·L ⁻¹)	实验结果
SDS	50	0.06	乳白浑浊
	80	0.02	澄清透明
	80	0.04	澄清透明
	80	0.06	澄清透明
TX-100	50	0.06	乳白浑浊
	80	0.02	澄清透明
	80	0.04	澄清透明
	80	0.06	澄清透明
PEG-400	50	0.06	乳白浑浊
	80	0.02	澄清透明
	80	0.04	澄清透明
	80	0.06	澄清透明

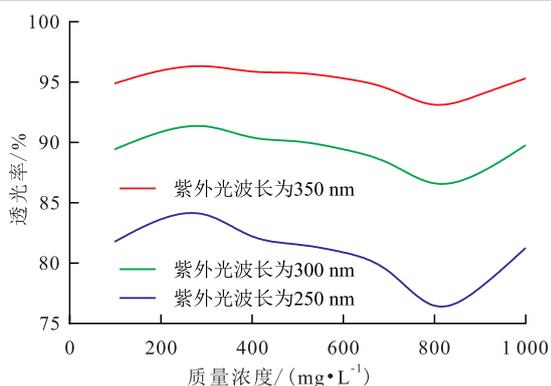


图5 不同波长下的透光率变化

Fig.5 Transmittance at different wavelengths

300 mg/L的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的透光率在不同的紫外光波长下始终是最高的,因此选择300 mg/L为分散剂的最优加量。

2.5 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的粒径

由1000 mg/L的纯水、分散剂分散CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的颗粒粒径(分别为126.8和58.8 nm)分析(图6)可知,相比纯水分散的分散体系,加入聚乙二醇分散后的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的粒径大大降低,虽然纯水分散后的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂粒径相比于孔喉直径较小,但其较不稳定,易团聚,注入性差。而加入分散剂后其粒径减小至58.8 nm,在后续实验中其分散体系较稳定,在HCl, NH₄Cl和离心操作等情况下均未发生沉降现象,证明分散性良好。

2.6 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的响应性

从分散体系依次注入CO₂和N₂前、后的pH值变化(图7)可知,对于纯水分散的CO₂/N₂响应性纳米

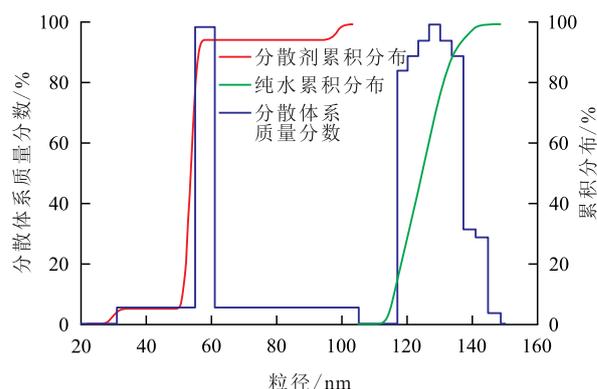


图6 2种分散情况下CO₂/N₂响应性纳米SiO₂的粒径分析

Fig.6 Particle size analysis of CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ under two kinds of dispersion conditions

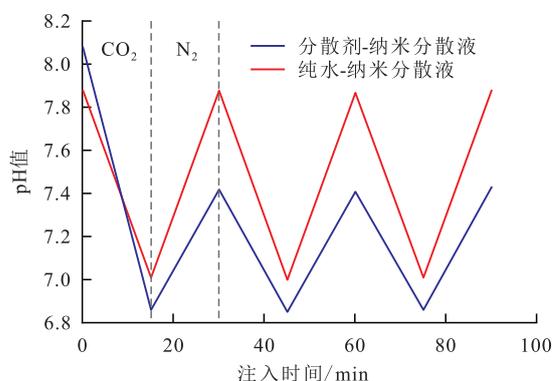


图7 分散体系依次注入CO₂和N₂时pH值随时间的变化

Fig.7 pH changes with time when CO₂ and N₂ are injected into dispersion system sequentially

SiO₂分散体系,当注入CO₂时,pH值降低至约为7;当注入N₂时,pH值回升至约为7.9。通过3次的循环注入CO₂和N₂,发现纯水分散的CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的pH值经历了降低、升高、再降低、再升高的周期性变化(周期性变化指在2个点反复来回变化),这是CO₂/N₂响应性纳米SiO₂表面叔胺基的质子化和去质子化造成的。同理,分散剂分散的CO₂/N₂响应性SiO₂纳米分散体系的pH值在第1次注入CO₂和N₂后也经历了降低后升高的变化。而造成分散剂分散的CO₂/N₂响应性纳米CO₂/N₂分散体系第1次注入CO₂和N₂无周期性表现的原因是第1次注入的CO₂消耗掉了分散体系中的碱片,故pH值在注入N₂时无法回升至8.08。

2.7 CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的CO₂吸附性

实验结果表明,纯水CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系、分散剂纳米SiO₂分散体系、分散剂CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的CO₂吸附量分别为25.0, 90.3和196.8 mmol/g,分散剂可大大提高CO₂/N₂响应性纳米SiO₂分散体系的CO₂吸附量,其原因是分散剂分散易团聚颗粒,增大CO₂接触面积;发现CO₂/N₂

响应性纳米 SiO₂ 分散体系的 CO₂ 吸附量明显比纳米 SiO₂ 分散体系的高, 说明 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 表面的叔胺基团可有效吸附 CO₂。

2.8 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系的分散稳定性

根据 Zeta 电位值的绝对值衡量溶液稳定性实验结果表明, 分散剂 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系、纯水 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系、通 CO₂ 后的 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系、通 N₂ 后的 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系的 Zeta 电位分别为 -34.55, 6.2, 22.45 和 -18.47 mV。纯水 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系较不稳定, 极易发生团聚; 而加入分散剂后的 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系最为稳定, 溶液也是澄清透明状, 说明聚乙二醇成功分散 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂; 通入 CO₂ 后的分散体系稳定性有所下降, 但仍有一定的稳定性, 且溶液仍呈澄清透明。待再向该分散体系通入 N₂ 后, 溶液却在几分钟内变浑浊乳白。

为了探究分散体系通 N₂ 后变浑浊的原因, 向浑浊乳白的溶液中通入 CO₂ 或加热, 无明显变化产生。但是, 向浑浊乳白的溶液中加入碱片后加热, 分散体系澄清透明。实验证明, 第 1 次注入 CO₂ 时, 碱片 (助分散剂) 被 CO₂ 反应消耗掉了。但质子化时的 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 间拥有一定的分子作用力, 故此时稳定性有所下降, 但仍澄清透明。注入 N₂ 后, 分散体系中的 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 去质子化, 颗粒间失去作用力, 遂团聚。这种质子化状态下澄清透明, 去质子化状态下浑浊乳白的特点符合堵剂注入性和封堵性的要求。

2.9 注入性

在向 1# 岩心注入模拟盐水时的平衡压力约为 4 MPa, 注入 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系时的平衡压力约为 6.4 MPa (图 8)。在 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系注入的初始阶段, 注入压力迅速升高。当注入量达到 2.5 PV 时, 压力曲线开始趋于平稳, 随着注入量的不断增加, 压力曲线一直保持平稳状态, 此时注入压力为 6.4 MPa, 说明 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系在渗透率为 0.7 mD 的储层具有相对较好的注入性。

根据文献调研发现, 纳米颗粒在多孔介质中的注入性主要与多孔介质的孔喉尺寸有关, 在纳米颗粒的流体力学尺寸一定时, 多孔介质孔喉半径越大越有利于纳米颗粒的注入^[27-28]。采用油藏工程中常用的孔隙半径计算方法^[29], 得出孔隙半径为 0.210 3 μm, 其远大于纳米分散体系流体力学半径 (0.059

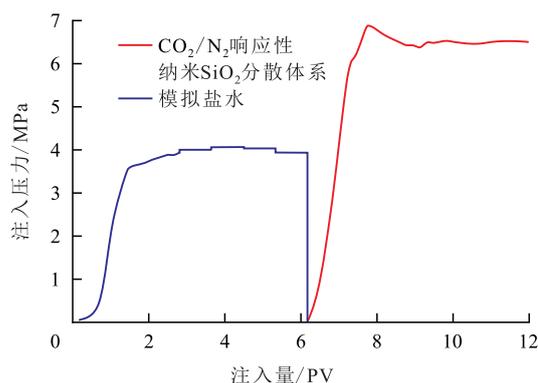


图 8 模拟盐水和 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系的注入压力

Fig.8 Injection pressure curves of simulated salt water and CO₂/N₂ responsive nano-SiO₂ dispersion system

μm)。说明 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 的流体力学半径可以适应储层孔隙半径。

2.10 岩心驱替实验

岩心驱替实验结果 (图 9) 表明, 第 1 次注入 CO₂ 时, 注入压力不断上升, 在出口产生气体后, 压力下降, 说明存在气窜, 此时的压力约为 0.114 MPa, 初始气驱采收率为 38.29%。依次向岩心注入 N₂ 和 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系, 老化后, 纳米分散体系和 N₂ 发生去质子化反应, 纳米颗粒表面电荷减弱, 纳米颗粒之间静电斥力减弱, 纳米颗粒发生团聚, 封堵气窜通道。因此, 第 2 次注入 CO₂ 时的驱替压力比初始 CO₂ 驱时高, 且此时压力约为 1.073 MPa, 采收率为 53.44%。根据 (1) 式可得, 纳米分散体系的封堵效率约为 89.38%。与纳米颗粒活性堵剂^[18] (封堵率为 66.92%) 相比, 封堵效果良好。

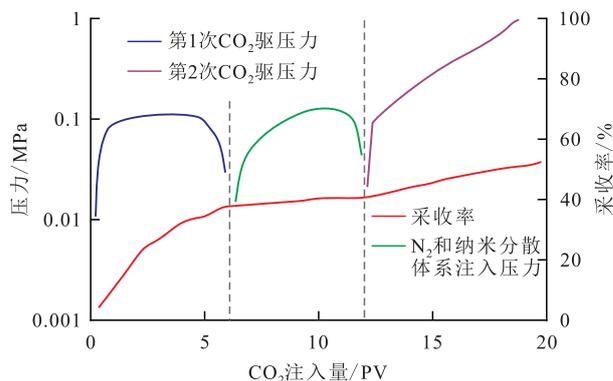


图 9 CO₂ 岩心驱替动态曲线

Fig.9 Dynamic curve of CO₂ flooding in core

纳米分散体系封堵作用的关键点在于 N₂ 将气窜通道进行了标记, 纳米分散体系可以准确地气窜通道与 N₂ 发生去质子化作用导致纳米颗粒聚集从而阻断通道。同时, 被 N₂ 释放出来的 CO₂ 也可能会进入低渗透储层中, 与原油接触, 使原油更加容易流动。

3 结论

通过改性,叔胺基被成功接枝到纳米颗粒表面形成 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 颗粒,在分散体系中其粒径为 58.8 nm;在 300 mg/L 聚乙二醇-400 和 100 mg/L 碱片下良好分散,且分散体系有明显的 CO₂/N₂ 响应性、足够的 CO₂ 吸附量和良好的稳定性。

CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系在去质子化状态下颗粒团聚的情况下,可有效地封堵地层,封堵率为 89.38%。且该纳米 SiO₂ 分散体系在注入量为 3 PV 条件下的提高采收率为 15.15%,最终采收率可达到 53.44%。具有响应性的纳米分散体系是一种环境友好型的新体系,为封堵 CO₂ 驱气窜通道提供了新方法。建议后续可通过分子动力学、热力学研究,探讨 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系的驱油机理。

符号解释

K_1, K_2 ——注入 CO₂/N₂ 响应性纳米 SiO₂ 分散体系前、后的岩心渗透率, mD;

p_1, p_2 ——注入 CO₂ 过程中稳定压力, MPa;

ω ——封堵率, %。

参考文献

- [1] 郝明强,刘先贵,胡永乐,等.微裂缝性特低渗透油藏储层特征研究[J].石油学报,2007,28(5):93-98.
HAO Mingqiang, LIU Xiangui, HU Yongle, et al. Reservoir characteristics of micro-fractured ultra-low permeability reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(5): 93-98.
- [2] YOU Q, WANG H, ZHANG Y, et al. Experimental study on spontaneous imbibition of recycled fracturing flow-back fluid to enhance oil recovery in low permeability sandstone reservoirs [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2018, 166: 375-380.
- [3] YUAN B, SU Y L, MOGHANLOO R G, et al. A new analytical multi-linear solution for gas flow toward fractured horizontal wells with different fracture intensity [J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2015, 23: 227-238.
- [4] WANG Dongqi, YIN Daiyin, ZHOU Yazhou. Fine classification of ultra-low permeability reservoirs around the Placanticline of Daqing oilfield (PR of China) [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2019, 174: 1 042-1 052.
- [5] ALBERT B, TORLEIF H, ERIK L. An evaluation of graphene oxides as possible foam stabilizing agents for CO₂ based enhanced oil recovery [J]. Nanomaterials, 2018, 8(8): 603.
- [6] LU Y, MENG Z, GAO K, et al. Interaction of amphiphilic polymers with medium-chain fatty alcohols to enhance rheological performance and mobility control ability [J]. Energy & Fuels, 2019, 33(7): 6 273-6 282.
- [7] 戴明利,魏发林,卢拥军,等.一种新型的 CO₂ 响应性凝胶封窜体系 [J]. 石油钻采工艺, 2020, 42(6): 772-778.
DAI Mingli, WEI Falin, LU Yongjun, et al. A new type of CO₂ responsive gel based channeling blocking system [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2020, 42(6): 772-778.
- [8] 罗健辉,杨海恩,肖沛文,等.纳米驱油技术理论与实践 [J]. 油田化学, 2020, 37(4): 669-674.
LUO Jianhui, YANG Haien, XIAO Peiwen, et al. Nanofluid flooding technology: Theory and practice [J]. Oilfield Chemistry, 2020, 37(4): 669-674.
- [9] PANCHAL H, PATEL H, PATEL J, et al. A systematic review on nanotechnology in enhanced oil recovery [J]. Petroleum Research, <http://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.03.003>.
- [10] FOROOZESH J, KUMAR S. Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery [J]. Journal of Molecular Liquids, <http://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113876>.
- [11] EL HAMED F, DAVE N, LIU J. Stimuli-responsive releasing of gold nanoparticles and liposomes from aptamer-functionalized hydrogels [J]. Nanotechnology, 2011, 22(49): 494011.
- [12] MANO J F. Stimuli-responsive polymeric systems for biomedical applications [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 515-527.
- [13] HIRST A, ESCUDER B, MIRAVET J, et al. High-Tech applications of self-assembling supramolecular nanostructured gel-phase materials: from regenerative medicine to electronic devices [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 47(42): 8 002-8 018.
- [14] LAI N J, ZHU Q R, QIAO D Y, et al. CO₂/N₂-responsive nanoparticles for enhanced oil recovery during CO₂ flooding [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 1-9.
- [15] SHEN H, YANG Z, LI X, et al. CO₂-responsive agent for restraining gas channeling during CO₂ flooding in low permeability reservoirs [J]. Fuel, 2021, 292(1): 120306.
- [16] LI D, REN S, ZHANG P, et al. CO₂-sensitive and self-enhanced foams for mobility control during CO₂ injection for improved oil recovery and geo-storage [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 120: 113-120.
- [17] 张俊,鲁大丽,杨雪.CO₂ 响应性清洁压裂液的研究与评价 [J]. 石油化工, 2019, 48(9): 957-962.
ZHANG Jun, LU Dali, YANG Xue. Study and evaluation of CO₂ responsive clean fracturing fluid [J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(9): 957-962.
- [18] 杨利萍,葛际江,孙翔宇.塔河气田纳米颗粒活性油堵水剂实验 [J]. 新疆石油地质, 2021, 42(2): 218-223.
YANG Liping, GE Jijiang, SUN Xiangyu. Experiment of nanoparticle active oil water plugging agent in Tahe gas field [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2021, 42(2): 218-223.
- [19] LAI N J, TANG L, JIA N, et al. Feasibility study of applying modified nano-SiO₂ hyperbranched copolymers for enhanced oil recovery in low-mid permeability reservoirs [J]. Polymers, 2019, 11(9): 1 483.
- [20] 董红彪.CO₂/N₂ 刺激响应性海藻酸盐表面活性剂的研究 [D].

- 扬州:扬州大学,2017.
- DONG Hongbiao.Study on CO₂/N₂ stimulus-responsive alginate surfactant[D].Yangzhou:Yangzhou University,2017.
- [21] LIU P S, NIU L Y, LI X H, et al.Environmental response nanosilica for reducing the pressure of water injection in ultra-low permeability reservoirs [J].Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19 (12):390-400.
- [22] 尹秀玲.用分光光度计测定 MMA/BA 乳液粒径[J].炼油与化工,2005,16(1):42-43,47.
- YIN Xiuling.Measuring the MMA/BA emulsion particle diameter with spectrophotometer [J].Refining and Chemicals, 2005, 16 (1):42-43,47.
- [23] 张韵慧,肖莉,尹淑梅,等.W/O 微乳液法制备纳米铝钎剂[J].纳米技术与精密工程,2004,2(2):85-88.
- ZHANG Yunhui, XIAO Li, YIN Shumei, et al.Study on the preparation of nano-aluminum flux material in microemulsion[J].Nanotechnology and Precision Engineering, 2004, 2(2):85-88.
- [24] 田彤,李景辉,王耀.新型 CO₂ 智能响应材料的研究进展[J].高等学校化学学报,2015,36(3):399-410.
- TIAN Tong, LI Jinghui, WANG Yao.Research progress of intelligent CO₂-responsive materials [J].Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(3):399-410.
- [25] 张宗勋.纳米颗粒驱油实验技术研究[D].北京:中国石油大学(北京),2016.
- ZHANG Zongxun.Experiment research of oil flooding by nanoparticles[D].Beijing:China University of Petroleum(Beijing),2016.
- [26] 覃孝平.改性纳米 SiO₂/AA/AM 共聚物提高波及效率的可行性研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- QIN Xiaoping.The feasible research of improving sweep efficiency using the modified nano-SiO₂/AA/AM copolymer[D].Chengdu:Southwest Petroleum University,2014.
- [27] 陈泽华.弹性颗粒粒径与渗透率的匹配关系研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- CHEN Zehua.Research on the matching relation between the diameter of elastical particle and permeability of the formation[D].Qingdao:China University of Petroleum(East China),2016.
- [28] 李国新.聚合物分子量与储层孔喉半径适应性实验研究[J].中国石油和化工,2016,(S1):160.
- LI Guoxin.Experimental study on the adaptability of polymer molecular weight and reservoir pore throat radius [J].China Petroleum and Chemical Industry, 2016, (S1):160.
- [29] 杨正明.低渗透油藏渗流机理及其应用[D].廊坊:中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所),2005.
- YANG Zhengming.Porous flow mechanics for low permeability reservoirs and its application [D].Langfang: Institute of Porous Flow and Fluid Mechanics, Chinese Academy of Science, 2005.

编辑 王星