

引用格式:袁帅,周福建,李源,等.致密砂岩油藏纳米乳液渗吸增产作用机理[J].油气地质与采收率,2024,31(1):126-136.
YUAN Shuai, ZHOU Fujian, LI Yuan, et al. Mechanism of imbibition and production enhancement of nanoemulsion in tight sandstone oil reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2024, 31(1): 126-136.

致密砂岩油藏纳米乳液渗吸增产作用机理

袁帅^{1,2},周福建^{1,2},李源³,梁星原^{1,2},梁天博^{1,2},姚二冬^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室,北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室,北京 102249; 3. 中国石油勘探开发技术研究院,北京 100083)

摘要: 纳米乳液作为一种纳米级胶体分散体系,因其优异的界面性能以及提高采收率效果被广泛应用于非常规油藏开发。基于低能乳化法制备了水包油型纳米乳液体系,通过室内实验明确纳米乳液静态吸附性能、润湿反转性能以及自发渗吸的内在联系,并分析纳米乳液在致密砂岩油藏中的渗吸增产作用机理。实验结果表明:纳米乳液的平均粒径小于10 nm,满足进入致密砂岩绝大部分孔隙的粒径要求,在致密孔隙内能充分扩散运移,从而扩大渗吸作用范围。纳米乳液的临界胶束质量分数为0.015%,能够有效降低油水界面张力至2 mN/m左右。纳米乳液的吸附等温线符合Langmuir吸附模型,其润湿反转机理以吸附机理为主。纳米乳液能够增溶原油,并通过乳化作用进一步分散原油,减小乳状液中油滴尺寸,减弱油滴通过孔隙时的贾敏效应,降低渗流阻力。岩心润湿性会影响渗吸采收率,随着岩心亲水性增强而增加,不同润湿性岩心自发渗吸时孔隙动用程度存在差异,加入纳米乳液能显著提高油湿岩心内小孔隙渗吸采收率。同时,增加纳米乳液浓度与边界开放程度可以提高渗吸采收率,这主要是由于致密砂岩自发渗吸受毛细管力主导,边界开放程度增加能够扩大纳米乳液接触面积,纳米乳液浓度增加能够增强润湿反转作用与乳化作用,从而增强自发渗吸效果。

关键词: 致密砂岩; 纳米乳液; 润湿反转; 静态吸附; 自发渗吸

文章编号: 1009-9603(2024)01-0126-11

DOI: 10.13673/j.pgre.202308003

中图分类号: TE258

文献标识码: A

Mechanism of imbibition and production enhancement of nanoemulsion in tight sandstone oil reservoirs

YUAN Shuai^{1,2}, ZHOU Fujian^{1,2}, LI Yuan³, LIANG Xingyuan^{1,2}, LIANG Tianbo^{1,2}, YAO Erdong^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing City, 102249, China; 2. Key Laboratory of Petroleum Engineering Education Ministry, China University of Petroleum (Beijing), Beijing City, 102249, China; 3. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing City, 100083, China)

Abstract: Nanoemulsion, as a kind of nanoscale colloidal dispersion system, has been widely applied in unconventional oil reservoir development due to its outstanding interfacial properties and enhanced oil recovery effects. Water-in-oil type nanoemulsion systems are prepared based on the low-energy emulsification method. The intrinsic relationships among the static adsorption, wettability alteration, and spontaneous imbibition of nanoemulsion are determined by laboratory experiments, elucidating the mechanism of imbibition and production enhancement of nanoemulsion in tight sandstone oil reservoirs. The laboratory results show that the average droplet size of nanoemulsion is less than 10 nm, which can meet the droplet size requirement of entering most of the pore

收稿日期: 2023-08-03。

作者简介: 袁帅(1997—),男,河南商丘人,在读博士研究生,从事非常规油气藏纳米流体提高采收率工作。E-mail: yuanshuai_2015@163.com。

通信作者: 周福建(1966—),男,江苏沭阳人,教授,博士。E-mail: zhoufj@cup.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“分离压微尺度效应作用下的压裂液渗吸提高采收率机理”(52274051),国家自然科学基金青年基金项目“致密油储层压裂后渗吸动用程度微观控制机理研究”(52204059)。

throat of tight sandstone and can fully diffuse and migrate in the tight pore throat, thus expanding the imbibition range. The critical micelle mass fraction of the nanoemulsion is 0.015%, which can effectively reduce the oil-water interfacial tension to about 2 mN/m. The adsorption isotherm of the nanoemulsion conforms to the Langmuir adsorption model, and the wettability alteration mechanism is mainly adsorption. The nanoemulsion can dissolve the crude oil, further disperse the crude oil through emulsification, reduce the size of oil droplets in the emulsion, and weaken the Jamin effect when oil droplets pass through the pore throat, reducing seepage resistance. Core wettability will affect the spontaneous imbibition recovery, and the imbibition recovery will increase with the increase in core hydrophilicity. There are differences in the oil recovery at the pore scale in different wettability core spontaneous imbibition, and the addition of nanoemulsion can significantly improve the recovery of small pores in the oil-wet core. Meanwhile, increasing nanoemulsion concentration and boundary openness can improve the spontaneous imbibition recovery efficiency. This is mainly because tight sandstone imbibition is dominated by capillary force, increasing boundary openness can expand the contact area of nanoemulsion, and increasing nanoemulsion concentration can improve the wettability alteration and emulsification, thus improving the effect of spontaneous imbibition.

Key words: tight sandstone; nanoemulsion; wettability alteration; static adsorption; spontaneous imbibition

纳米乳液是一种粒径为5~500 nm的胶体分散体系,通常包含油相、水相以及乳化剂相,其中乳化剂相包括表面活性剂和助表面活性剂,主要起降低油水界面张力,促进形成纳米级液滴并使其保持稳定的作用^[1-3]。纳米乳液作为动力学稳定体系,相较于微乳液体系动力学稳定性较高,环境适应性较强,当物理化学环境发生变化时仍能维持自身结构^[4-5]。因其具有优异的界面性能以及不同环境下的高稳定性,在石油^[6-10]、食品^[11]、医药行业^[12]得到广泛应用。丁彬等将二苯醚类表面活性剂、直链烷烃化合物与水制备了一种纳米乳液体系,其较高的界面活性可以提高原油在微纳米孔隙内的渗流能力,从而显著提升致密油藏的开发效果^[13]。肖立晓等通过自发乳化法制备了耐高温纳米乳液体系,基于岩心实验证实了纳米乳液能够通过乳化增溶作用以及超低油水界面张力提高致密砂岩的自发渗吸与动态渗吸吞吐过程中的渗吸采收率,同时在胜利油田现场试验也取得了较好的增产效果^[14]。ZHAO等针对纳米乳液体系在碳酸盐岩储层中的动态吸附特性进行了研究,明确了不同润湿性、渗透率下纳米乳液动态吸附量以及粒径的变化规律^[15]。周勤针对红河油田制备了一种平均粒径为20 nm左右的纳米乳液体系,岩心驱替实验表明其具有良好的降压增注效果以及提高采收率性能^[7]。然而,目前研究仅着重于纳米乳液整体性能表征与渗吸效果评价,并未进一步明确纳米乳液吸附性能、润湿反转性能以及提高采收率性能之间的内在联系与作用机制^[16-19]。为此,基于自发乳化法构建了一种适用于致密砂岩储层的纳米乳液体系并对其界面性能、吸附性能、润湿反转性能和乳化分散能力等进行了综合表征,明确了纳米乳液润湿反转性能、吸附性能与自发渗吸的关系。通过岩心实验探

究了纳米乳液体系渗吸效率的影响因素,并利用核磁共振技术明确了其在岩心孔隙内的渗吸动用规律,阐明了纳米乳液在致密砂岩储层中的渗吸增产作用机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验岩心 实验用岩心取自鄂尔多斯盆地延长组长7段露头,气测渗透率为0.59~0.69 mD,孔隙度为9.6%~11.5%,X射线衍射测试结果表明岩心矿物组分主要为石英和斜长石,其次为黏土矿物。实验岩心基本物性参数及实验方案如表1所示。

实验流体 实验用原油为长庆原油与煤油按质量比为1:1混合的模拟油,常温下黏度为2.21 mPa·s,密度为0.813 g/cm³。原油四组分分析可知,长庆原油的饱和分、芳香分、胶质与沥青质的质量分数分别为70.46%,12.16%,7.41%和0.5%。由于岩心的黏土矿物含量较高,选用含有质量分数为2%氯化钾的模拟盐水作为实验用水。纳米乳液的母液主要成分由非离子聚氧乙烯醇醚表面活性剂(15%~20%)、低碳链醇类助表面活性剂(15%~30%)及萘类油核(5%~10%)组成,剩余部分为去离子水。纳米乳液母液为通过自发乳化法制得的Winsor IV型双连续型微乳液,与模拟地层水进行任意比例的稀释后即可得到澄清透明的水包油型纳米乳液体系^[20]。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米乳液粒径分布测试

配制质量分数分别为0.01%,0.1%和1%的纳米乳液,将制备好的纳米乳液用孔径为45 μm的无机过滤器进行过滤。使用纳米粒度仪(Malvern

表1 实验岩心基本物性参数及实验方案
Table 1 Basic parameters of experimental cores and experimental schemes

岩心编号	直径/cm	长度/cm	气测渗透率/mD	孔隙度/%	流体种类	边界条件	润湿性	研究因素
1#	2.54	5.03	0.68	9.6	盐水	全开放	油湿	润湿性
2#	2.53	5.04	0.69	10.4	盐水	全开放	水湿	
3#	2.54	5.06	0.63	10.1	0.01%纳米乳液	全开放	油湿	纳米乳液浓度
4#	2.51	5.01	0.59	10	0.05%纳米乳液	全开放	油湿	
5#	2.51	5.03	0.65	10.2	0.1%纳米乳液	全开放	油湿	
6#	2.53	5.03	0.65	11.5	1%纳米乳液	全开放	油湿	
7#	2.53	5.04	0.64	10.1	0.1%纳米乳液	两端封闭	油湿	边界条件
8#	2.52	5.03	0.63	9.6	0.1%纳米乳液	两端开放	油湿	

Zetasizer Nano ZS, 激光波长为 633 nm, 散射角度为 175°) 基于动态光散射法(DLS)得到不同浓度纳米乳液的粒径组成及分布。

1.2.2 油水界面张力测试

配制质量分数分别为 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5% 和 1% 的纳米乳液, 测试前将测量皿用蒸馏水润洗 2~3 次, 然后使用待测液体润洗, 测试用铂金环也按照相同流程进行润洗。使用 BZY-2 全自动表界面张力仪通过吊环法测量不同浓度纳米乳液的油水界面张力, 每组测试重复 3 次取平均值。

1.2.3 增溶与分散原油实验

对与模拟油混合后的纳米乳液粒径进行测试, 具体实验步骤如下: ①配制质量分数为 0.1% 的纳米乳液, 按照体积比为 1:1 加入等量的模拟油, 通过机械搅拌的方式将模拟油与纳米乳液充分混合, 搅拌速率为 100 r/min。②用滴管取一定量的油水混合液置于光学显微镜下观察乳状液中油滴的粒径大小。③将上述油水混合液静置 12 h, 待油水分离后, 使用离心机以 4 000 r/min 的转速离心 20 min, 用滴管取下层澄清溶液进行粒径测量。

1.2.4 静态吸附实验

主要步骤如下: ①配制质量分数分别为 0.001%, 0.005%, 0.01%, 0.025%, 0.05%, 0.075% 和 0.1% 的标准溶液, 在最佳波长下对不同浓度的标准溶液进行吸光度测试, 绘制吸光度-浓度的标准曲线。②将质量分数分别为 0.01%, 0.025%, 0.05%, 0.075%, 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75% 和 1% 的纳米乳液与岩石粉末按质量比 30:1 装入离心管中, 放入 25 °C 恒温烘箱内, 并按一定时间间隔摇匀, 使岩石粉末与液体充分接触 24 h。③将离心管以 4 000 r/min 的转速离心 30 min, 然后取上层澄清溶液进行吸光度测试, 其中对高浓度(质量分数为 0.1%~

1%) 范围内的上层澄清溶液需用去离子水稀释 10 倍后再进行吸光度测试, 并根据稀释倍数进行浓度换算, 通过吸光度测试并与标准曲线进行比对, 得到对应的吸附后溶液的平衡浓度, 计算不同浓度纳米乳液的静态吸附量, 其表达式为:

$$\Gamma = \frac{(C_1 - C_0)V_1}{m_s} \quad (1)$$

1.2.5 润湿反转测试

由于岩心原始润湿性为水湿, 为了模拟储层实际条件, 需对岩心薄片(厚度约为 0.3 cm)进行原油老化处理, 将其浸泡在模拟油中 90 °C 恒温静置 14 d, 老化完成后基于躺滴法测量原始接触角。配制质量分数分别为 0.01%, 0.05%, 0.1% 和 1% 的纳米乳液, 将原油老化后的岩心薄片浸泡在不同浓度纳米乳液中静置 2 d, 测定改性后岩心薄片的接触角, 每组测量 3 次取平均值。岩心润湿性按接触角大小分为水湿(0°≤θ<75°)、中性润湿(75°≤θ≤105°)和油湿(105°<θ≤180°)^[21]。

1.2.6 自发渗吸实验

本研究所用的水湿岩心不经过老化处理, 而是用黏度相近的煤油代替模拟油进行加压饱和, 由于煤油中并不含有可以改变岩心润湿性的极性物质, 因此饱和后的岩心仍为水湿, 接触角为 32°。对于油湿岩心, 需要通过模拟油老化处理使其恢复储层实际条件下的润湿性, 具体实验步骤如下: ①将实验岩心放置于索式抽提器中, 加入甲醇与石油醚进行洗油洗盐处理, 待岩心清洗完成后置于恒温烘箱中 105 °C 烘干至恒重, 记录此时的岩心重量为岩心干重。②将烘干后的岩心置于真空加压饱和装置中, 抽真空 24 h 后加压至 15 MPa, 然后通过电加热装置升温至 90 °C 恒温加压饱和 14 d。待加压饱和结束后, 取出饱和油的岩心并擦除表面多余的模拟油, 记录此时的岩心重量为岩心湿重。③将饱和油

的岩心置于 Amott 渗吸瓶中进行自发渗吸实验,记录不同时间下渗吸瓶上部的计量管(精度为 0.01 mL)内的原油累积采出体积,已知模拟油密度以及岩心饱和油前后的质量差,渗吸采收率的表达式为:

$$R_o = \frac{V_i \rho_o}{m_1 - m_0} \quad (2)$$

为了进一步明确自发渗吸过程中致密岩心内不同孔隙的渗吸采收率,使用低场核磁共振仪(MacroMR12-150H-I)分别对饱和油状态下与渗吸平衡状态下的岩心进行测试,基于质子自旋弛豫原理即可得到不同状态下的 T_2 谱,由于 T_2 与孔隙半径成正比,因此可以通过对比不同状态下的 T_2 谱,明确不同孔隙的渗吸采收率。为了屏蔽水中的氢信号,使用 20% 氯化锰溶液对渗吸平衡状态下的岩心进行浸泡,直至核磁共振 T_2 谱不发生变化。

由于在水力压裂形成的复杂裂缝网络中储层与压裂液存在多种接触形式,从而使发生自发渗吸的边界条件产生差异,因此研究不同边界条件对自发渗吸的影响十分重要。为了模拟不同的边界条件,使用环氧树脂将不需要开放的边界封闭,形成全开放、两端封闭和两端开放等边界条件(图 1)。

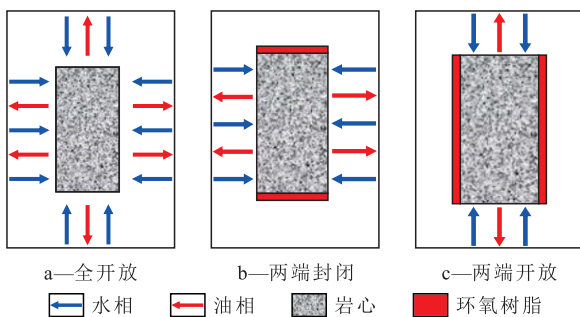


图 1 不同边界条件下自发渗吸示意

Fig.1 Schematic diagram of spontaneous imbibition under different boundary conditions

2 实验结果及分析

2.1 纳米乳液粒径分布特征

由不同浓度纳米乳液粒径与岩心孔隙分布对比(图 2)可知,质量分数为 0.01%~1% 的纳米乳液粒径峰值分布在 7.53~8.72 nm,随着纳米乳液浓度增加,其峰值的粒径略微增加,但整体粒径分布仍保持集中,平均粒径均小于 10 nm。高压压汞测试结果显示,岩心主要发育纳米级孔隙,最大孔隙半径为 2.769 μm ,孔隙半径中值为 0.268 μm ,平均孔隙半径为 0.69 μm 。通过对比纳米乳液粒径与岩心

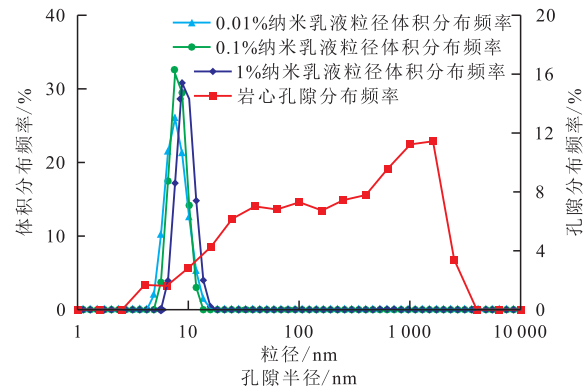


图 2 不同浓度纳米乳液粒径与岩心孔隙分布对比
Fig.2 Distribution of core pores and droplet sizes of nanoemulsion with different concentrations

孔隙组成及分布可知,纳米乳液在测试浓度范围内能较好地维持自身的微观结构,其粒径随浓度变化幅度较低,且岩心内约 93% 的孔隙尺寸均大于纳米乳液的最大粒径,因此纳米乳液满足进入致密岩心绝大部分孔喉的要求,同时由于其组成形式为纳米级液滴,不存在使用固体纳米颗粒时堵塞致密储层孔喉的风险^[22]。

2.2 油水界面张力测试

油水界面张力是影响自发渗吸的关键参数,也是决定渗吸主导模式的主控因素^[23]。在不同界面张力条件下自发渗吸的主导动力会发生转化。渗吸过程中重力与毛细管力的贡献程度可以用无量纲数 N_B^{-1} 来表征^[24],其计算公式为:

$$N_B^{-1} = \frac{2C\sigma\cos\theta}{\Delta\rho g H} \sqrt{\frac{\phi}{K}} \quad (3)$$

当 $N_B^{-1} > 5$ 时,重力作用对自发渗吸的影响可以忽略,此时渗吸主要受毛细管力主导。当 $N_B^{-1} < 1$ 时,自发渗吸主要受重力作用控制。对于水湿岩心,当油水界面张力处于超低界面张力范围($< 10^{-3}$ mN/m)时,自发渗吸的主导动力通常为重力;当油水界面张力大于超低界面张力时,重力远小于毛细管力,此时自发渗吸受毛细管力主导。

由图 3 可知,随着纳米乳液浓度增加,油水界面张力呈现先急剧下降后缓慢下降的趋势。通过对不同浓度下油水界面张力进行分段拟合,得到纳米乳液的临界胶束质量分数为 0.015%,这表明纳米乳液具有较高的界面活性。当纳米乳液浓度低于临界胶束浓度时,增加浓度能够显著降低油水界面张力;当纳米乳液浓度超过临界胶束浓度时,继续增加浓度,油水界面张力增加幅度变缓。

2.3 增溶与分散原油实验

从纳米乳液增溶原油前后粒径变化(图 4)可以

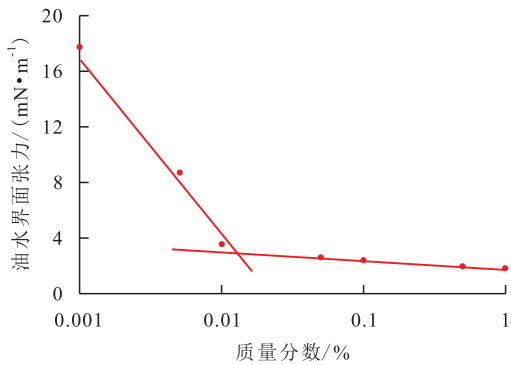


图3 油水界面张力随纳米乳液浓度的变化

Fig.3 Relationship between oil-water interfacial tension and nanoemulsion concentration

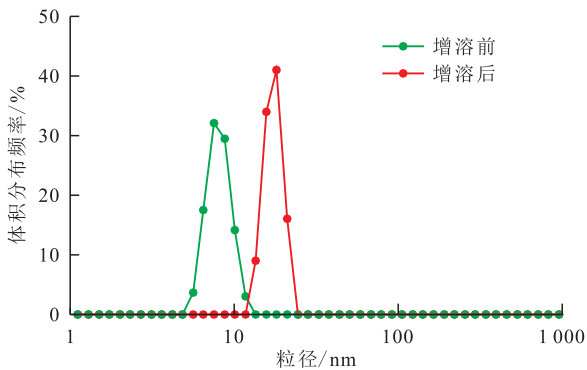


图4 纳米乳液增溶原油前后粒径变化

Fig.4 Droplet size change of nanoemulsion before and after solubilization of crude oil

看出,纳米乳液与原油混合后粒径峰值由7.53 nm增至18.37 nm,平均粒径从7.77 nm增至17.36 nm,将纳米乳液液滴按照理想球体体积计算可知,增溶原油后的纳米乳液液滴体积增大了11.15倍。实验结果显示,由于纳米乳液的油核组分存在,使得纳米乳液能够一定程度增溶原油,增溶后的纳米乳液的粒径分布仍较为集中,表明其增溶后仍然维持自身结构。这主要是因为纳米乳液中的表面活性剂、助表面活性剂与油核之间相互作用较为稳定,从而使其能够在增溶其他油相后,通过表面活性剂与助表面活性剂在混合油核中重新排布并维持自身结构^[14]。

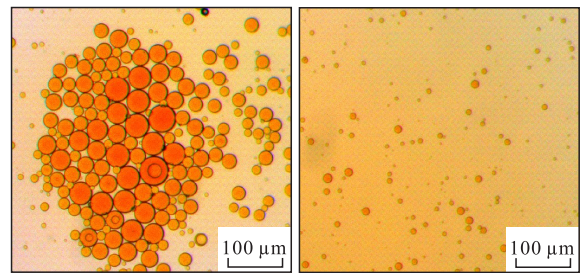
从盐水和纳米乳液与原油分别混合后水包油乳液中油滴微观形态(图5)可以看出,盐水中的油滴呈聚集式分布,不同油滴粒径差异显著,同时随着时间增加,小尺寸油滴会逐渐聚集形成大尺寸油滴,平均粒径约为52 μm;而纳米乳液中的油滴呈均匀分散,粒径较小,且随着时间增加无聚集现象,平均粒径约为8 μm。实验结果表明,纳米乳液能够通过乳化作用以及油水界面张力降低作用有效将原油分散形成小油滴,从而有效降低原油的渗流阻力,减

弱大尺寸油滴通过孔喉时所受到的贾敏效应^[25]。

2.4 静态吸附实验

从纳米乳液浓度与吸光度的关系(图6)可以看出,纳米乳液浓度与吸光度具有较好的线性关系,因此可以通过吸附平衡后的溶液吸光度变化量来计算纳米乳液浓度变化量,从而确定不同浓度下纳米乳液的吸附量。

从纳米乳液在常温条件下的吸附等温线拟合结果(图7)可以看出,当纳米乳液质量分数低于0.1%时,其吸附量随着浓度增加迅速上升;当纳米乳液质量分数高于0.1%时,其吸附量缓慢增加逐渐



a—盐水与原油混合 b—纳米乳液与原油混合

图5 不同流体与原油混合后水包油乳液中油滴微观形态
Fig.5 Microscopic morphology of oil droplets in oil-in-water emulsion after mixing different fluids with crude oil

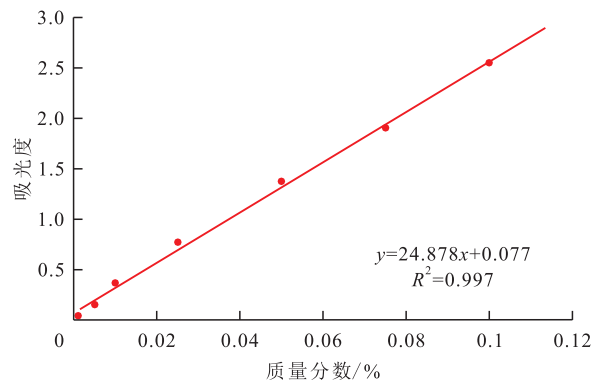


图6 纳米乳液浓度与吸光度的关系

Fig.6 Relationship between concentration and absorbance of nanoemulsion

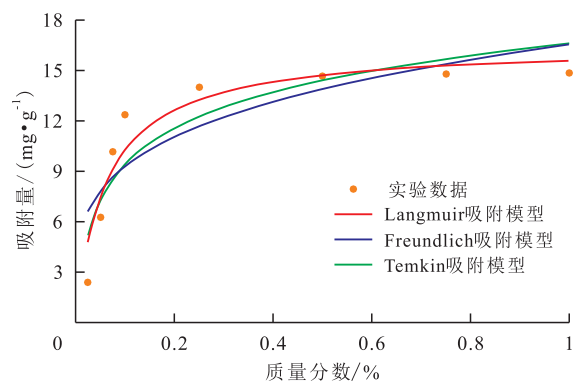


图7 纳米乳液的吸附等温线拟合结果

Fig.7 Adsorption isotherm fitting results of nanoemulsion

达到吸附平衡,最大吸附量为 14.8 mg/g。分别使用 Langmuir 吸附模型、Freundlich 吸附模型以及 Temkin 吸附模型对实验数据进行拟合处理,得到的相关系数分别为 0.906, 0.729 和 0.823(表 2)。结果

表明,Langmuir 吸附模型与纳米乳液的吸附实验结果拟合更好,同时考虑到 Langmuir 吸附模型的假设条件为单层吸附,说明在一定浓度范围内纳米乳液的吸附形式更加接近于单层吸附。

表 2 不同吸附模型拟合公式及参数

Table2 Different adsorption model fitting formula and parameters

模型	拟合公式	拟合参数1	拟合参数2	相关系数
Langmuir 吸附模型	$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$K_L=16.320\ 65$	$Q_{max}=16.547\ 53$	0.906
Freundlich 吸附模型	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F=16.558\ 16$	$n=0.249\ 2$	0.729
Temkin 吸附模型	$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$	$K_T=207.087\ 02$	$B=3.115\ 8$	0.823

2.5 润湿反转测试

接触角测试结果如图 8 所示,岩心薄片经过老化处理后,其接触角为 137°~ 143°,表明岩心润湿性已经由水湿转为油湿,主要是由于原油中的极性物质和重质组分吸附在岩心壁面,从而导致其润湿性发生改变^[26]。随着纳米乳液质量分数从 0.01% 增至 1%,岩心接触角由 69° 逐渐降至 37°,表明纳米乳液在较低浓度下也能实现润湿反转,且随着纳米乳液浓度增加,接触角变化量增大,其润湿反转效果进一步增强。但当质量分数超过 0.1% 时,接触角变化量有所减弱。结合静态吸附实验结果可知,纳米乳液的润湿反转作用机理为吸附机理,其中使用的表面活性剂为非离子型表面活性剂,因此纳米乳液主要吸附在油湿岩心表面,进而将亲水基部分朝外实现润湿反转^[27-28]。

2.6 自发渗吸实验

2.6.1 润湿性

岩石润湿性是决定自发渗吸能否发生的关键因素^[29-30],在理想油湿条件下,由于毛细管力方向与渗吸方向相反,自发渗吸不会发生。从不同润湿性岩心渗吸采收率随时间的变化(图 9)可以看出,水湿岩心相较于油湿岩心具有更高的渗吸采收率,这是由于不同润湿性岩心中毛细管力的方向不同,水湿岩心中毛细管力是渗吸的驱动力,而油湿岩心中则是渗吸的阻力。然而实际岩心自发渗吸实验中,在重力作用下由于油水密度差产生的重力分异作用仍会使油湿岩心产出一定量的原油,但最终渗吸采收率较水湿岩心显著降低^[24,31]。在油湿岩心中,与盐水相比加入低浓度的纳米乳液能够显著提高渗吸采收率,为 34.1%。这主要是因为:一是纳米乳液的润湿反转作用使岩心润湿性由油湿改性为水湿,从而将毛细管力由渗吸阻力转变为渗吸驱动力。二是纳米乳液的油水界面张力降低作用可以

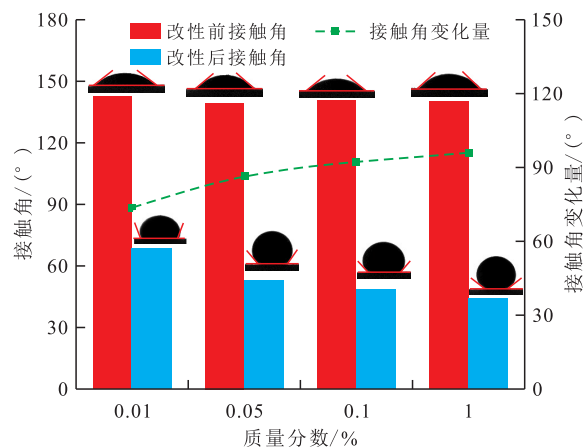


图 8 不同浓度纳米乳液作用下岩心接触角变化

Fig.8 Change in contact angle with different concentrations of nanoemulsion

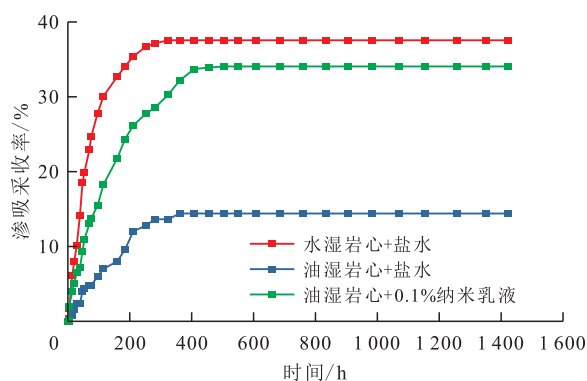
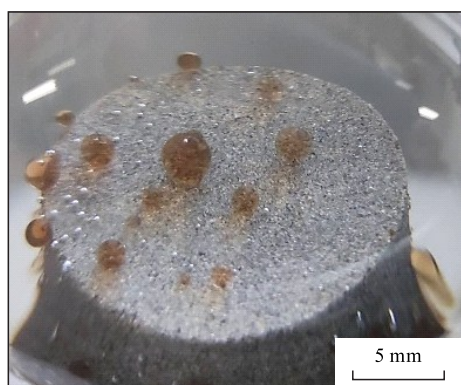


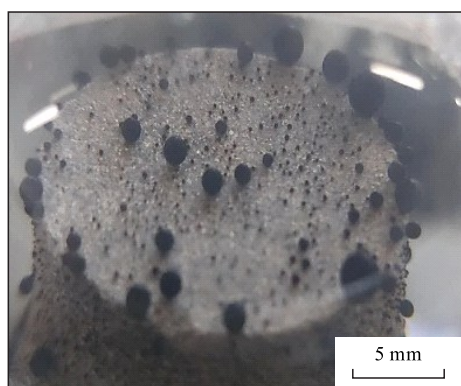
图 9 不同润湿性岩心渗吸采收率随时间的变化

Fig.9 Change in imbibition recovery over time in core with different wettability

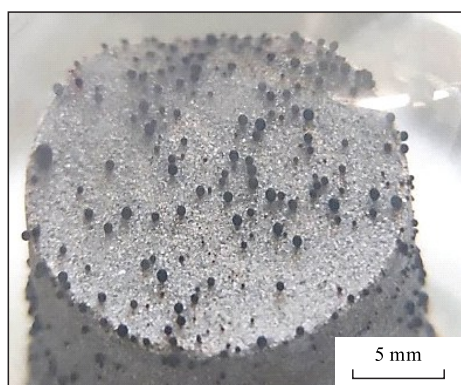
将原油油滴打散,减小油滴体积大小。由渗吸过程中不同润湿性岩心端面产出的油滴形态(图 10)可知,由于油水界面张力较大,油湿岩心与水湿岩心使用盐水渗吸时产出的油滴直径较大,而加入纳米乳液后油滴的直径较小。结合纳米乳液的增溶与分散原油实验结果可知,加入纳米乳液有助于油滴的分散,从而降低原油产出时的渗流阻力,提高油湿岩心的自发渗吸效果。



a—水湿岩心+盐水



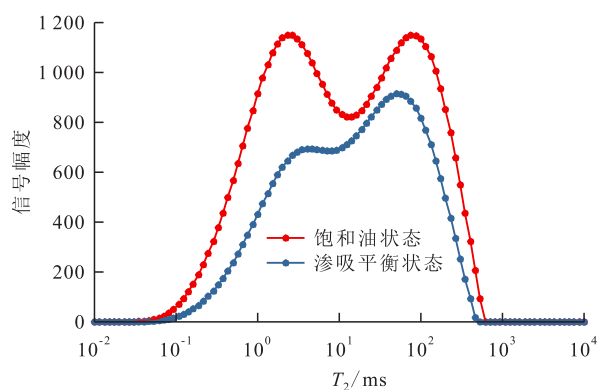
b—油湿岩心+盐水



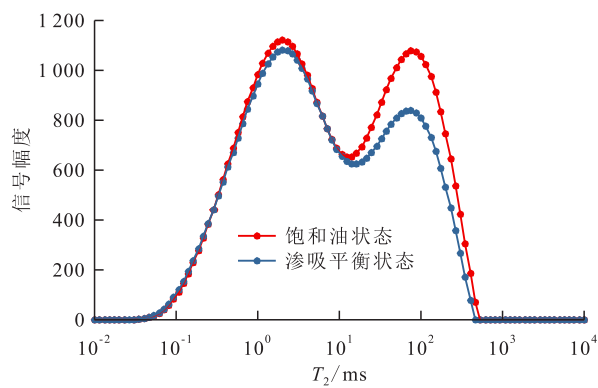
c—油湿岩心+0.1%纳米乳液

图 10 不同润湿性岩心端面产出的油滴形态
Fig.10 Morphology of produced oil droplets on end face of cores with different wettability

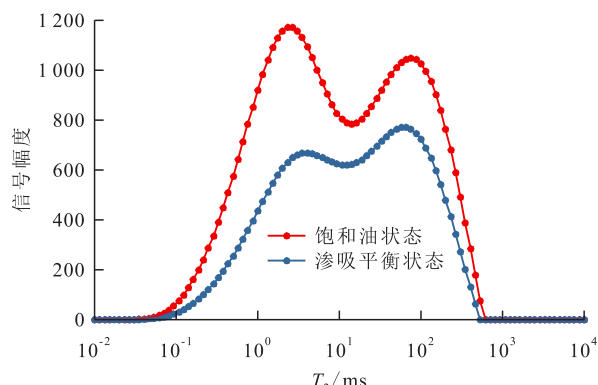
图 11 为不同润湿性岩心核磁共振 T_2 谱对比。由饱和油状态下的 T_2 谱可以看出,岩心具有明显的 2 个特征峰,其峰值对应的 T_2 值分别为 1.74 和 75.65 ms,以 14 ms 为分界线将岩心孔隙划分为大孔(14 ~ 10 000 ms)和小孔(0.01 ~ 14 ms)。如表 3 所示,当岩心润湿性为水湿时,岩心小孔的渗吸采收率明显高于大孔,这是因为不同半径孔隙之间在自发渗吸过程中存在毛细管压差,从而使得水相更倾向于进入小孔^[32-34];当岩心润湿性为油湿时,产出的原油主要来自大孔,这是因为油湿岩心中毛细管力会阻碍自发渗吸的发生,使得原油产出的主要驱动力为重



a—水湿岩心+盐水



b—油湿岩心+盐水



c—油湿岩心+0.1%纳米乳液

图 11 不同润湿性岩心核磁共振 T_2 谱对比
Fig.11 Comparison of NMR T_2 spectra of cores with different wettability

力,而大孔内毛细管力低,渗吸阻力小,因此油湿岩心内主要动用的是大孔内的原油。当油湿岩心中加入纳米乳液后,核磁共振 T_2 谱的变化规律与水湿岩心相似,均表现出小孔渗吸采收率高于大孔,但小孔、大孔渗吸采收率均小于水湿岩心。结合润湿反转测试结果可知,这是由于纳米乳液的润湿反转作用可以将岩心润湿性由油湿改性为水湿,促使毛细管力方向与渗吸方向相同,使毛细管力由渗吸阻力转变为渗吸驱动力。在水湿条件下,毛细管力作为渗吸驱动力,油水界面张力越大,毛细管力越大,因此水湿岩心中使用盐水渗吸与油湿岩心使用纳

表3 不同实验方案不同孔隙渗吸采收率对比
Table3 Comparison of imbibition recovery of different experimental schemes and different pores

实验方案	小孔渗吸采收率/%	大孔渗吸采收率/%
水湿岩心+盐水	43.4	28.9
油湿岩心+盐水	2	21.6
油湿岩心+0.1%纳米乳液	41.4	25.5

米乳液渗吸相比,其渗吸驱动力更强,从而导致其最终渗吸采收率以及不同孔隙渗吸采收率均更高,这一规律与微观刻蚀模型中的规律表现一致^[35]。此外,由于纳米乳液的使用浓度有限,无法将岩心内所有孔隙均实现润湿反转,油湿岩心的最终渗吸采收率以及不同孔隙的渗吸采收率要低于水湿岩心。相较于岩心内大孔,小孔的表面积更小,实现润湿反转所需的纳米乳液吸附量更小,纳米乳液更容易通过吸附作用使小孔实现润湿反转,从而促进小孔内的油水渗吸置换。

2.6.2 纳米乳液浓度

从不同浓度纳米乳液下油湿岩心渗吸采收率随时间的变化(图12)可以看出,随着纳米乳液浓度增加,油湿岩心渗吸采收率增加,且达到渗吸平衡所需的时间也有所增加。分析认为随着纳米乳液浓度增加,纳米乳液中的表面活性剂和助表面活性剂组分也随之增加,随着自发渗吸的进行,纳米乳液中的表面活性物质通过吸附作用不断吸附在岩心壁面与油水界面,从而实现润湿反转,促进岩心内部自发渗吸的进行,因此自发渗吸达到平衡所需的时间也随着纳米乳液浓度的增加而增加。

从静态吸附量、接触角变化量与渗吸采收率随纳米乳液浓度的变化(图13)可以看出,随着纳米乳液浓度的变化,三者具有较好的一致性:当纳米乳液质量分数低于0.1%时,三者随着浓度增加而迅速增加;当纳米乳液质量分数超过0.1%时,三者随着浓度增加而缓慢增加。由此可知,纳米乳液浓度是影响自发渗吸效果的关键因素。随着纳米乳液浓度增加,其渗吸作用也随之增强,从而提高润湿反转效果,促进自发渗吸的进行以提高渗吸采收率。而当纳米乳液浓度超过平衡浓度后,由于吸附作用达到平衡,润湿反转作用效果增幅降低,使得渗吸采收率增幅也随之降低。

2.6.3 边界条件

从不同边界条件下油湿岩心渗吸采收率随时间的变化(图14)可以看出,随着边界开放程度增加,渗吸采收率增加,按渗吸采收率大小排序为:全

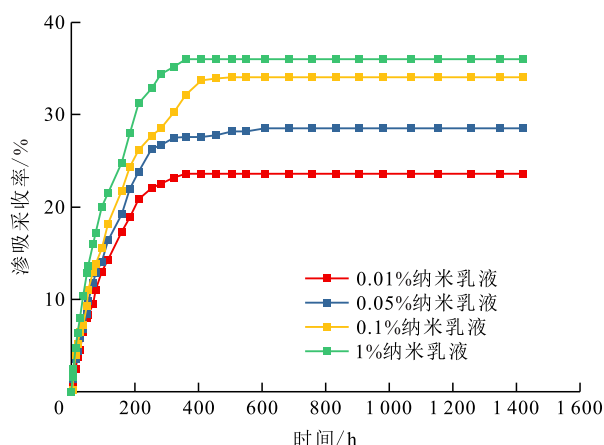


图12 不同浓度纳米乳液下油湿岩心渗吸采收率随时间的变化

Fig.12 Change in imbibition recovery of oil-wet cores with time under different concentrations of nanoemulsion

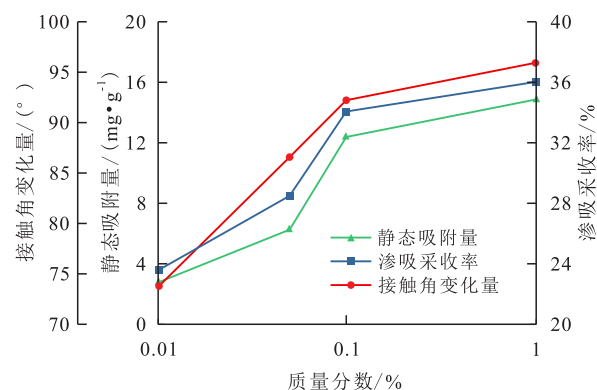


图13 静态吸附量、接触角变化量与渗吸采收率随纳米乳液浓度的变化

Fig.13 Change in static adsorption capacity, contact angle, and imbibition recovery with different concentration of nanoemulsion

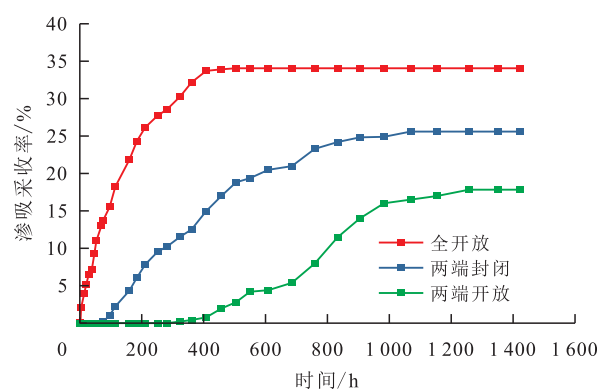


图14 不同边界条件下油湿岩心渗吸采收率随时间的变化
Fig.14 Change in imbibition recovery of oil-wet cores with time under different boundary conditions

开放>两端封闭>两端开放。根据(3)式计算全开放、两端封闭和两端开放条件下的 N_b^{-1} 分别为173.6, 173.8和171.1,由此可以判断不同边界条件下纳米乳液自发渗吸主要受毛细管力控制,此时自发渗吸以逆向渗吸为主。随着边界开放程度增加,

纳米乳液与岩心的接触面积增大,则纳米乳液在油湿岩心孔隙内的吸附作用越强,从而增强了纳米乳液的润湿反转效果,促进了自发渗吸的进行,提高了渗吸采收率并缩短了初始见油时间。

2.7 纳米乳液渗吸增产作用机理

基于纳米乳液的性能评价实验与自发渗吸实验结果,致密砂岩油藏中纳米乳液的渗吸增产作用机理(图15)分析如下:①纳米乳液满足进入致密砂岩中绝大部分孔喉的要求,其纳米级液滴形式易于变形并通过孔喉,充分发挥其扩散、运移能力以扩大渗吸作用的波及范围,增强自发渗吸效果^[13]。②纳米乳液的润湿反转作用是油湿致密砂岩自发渗吸的关键因素,低油水界面张力也为自发渗吸驱动力提供了保证^[28,36]。通过润湿反转与静态吸附测试可知,纳米乳液的润湿反转作用主要受吸附作用控制,纳米乳液可以通过吸附在极性物质表面使其亲水部分朝外,从而使岩石润湿性由油湿改性为水湿。核磁共振结果表明小孔由于润湿性反转所需纳米乳液吸附量少,使其渗吸采收率高于大孔。③纳米乳液的乳化增溶作用以及油水界面张力降低作用能有效地将大尺寸油滴分散成小尺寸,并通过增溶作用提高孔隙内的原油渗流能力。基于增溶

与分散原油实验可知,纳米乳液能够将部分原油增溶进入自身油核中,通过表面活性剂与助表面活性剂的重新分配从而稳定混合油相,降低原油产出时的渗流阻力。

3 结论

通过纳米乳液性能评价与岩心实验明确了纳米乳液的静态吸附性能、润湿反转性能以及自发渗吸之间的内在联系,并明确了致密砂岩中纳米乳液的渗吸增产作用机理。纳米乳液的粒径足够小,能够进入致密岩心绝大部分孔喉,充分发挥其扩散、运移能力以扩大渗吸作用的波及范围。润湿反转作用是油湿岩心自发渗吸发生的关键因素,结合静态吸附实验明确了纳米乳液的润湿反转机理以吸附机理为主,其乳化增溶作用与油水界面张力降低作用有利于将大尺寸油滴分散成小尺寸,降低原油产出时的渗流阻力。边界开放程度增强有助于扩大纳米乳液与岩心的接触面积,缩短纳米乳液的作用时间,从而提高渗吸采收率,这也一定程度上说明储层中裂缝发育程度越高,有助于进一步提升纳米乳液的渗吸增产效果。

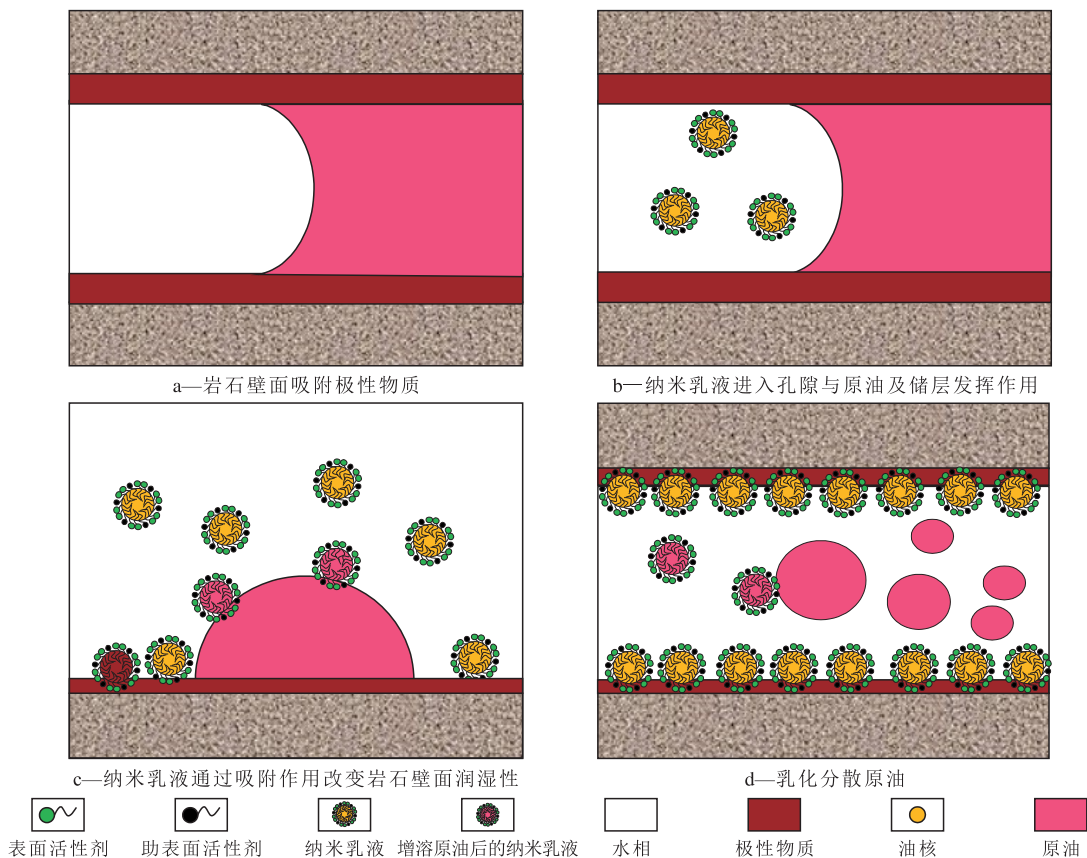


图15 纳米乳液与储层相互作用机理

Fig.15 Interaction mechanism between nanoemulsion and reservoir

符号解释

B ——Temkin吸附模型的无因次常数;
 C ——形状因子,一般取值为0.4;
 C_0 ——纳米乳液吸附前质量分数,%;
 C_1 ——纳米乳液吸附后质量分数,%;
 C_e ——吸附平衡浓度,%;
 g ——重力加速度, m/s^2 ;
 H ——岩心高度,m;
 K ——岩石渗透率,mD;
 K_F ——Freundlich平衡常数;
 K_L ——Langmuir平衡常数;
 K_T ——Temkin平衡常数;
 m_0 ——岩心干重,g;
 m_1 ——岩心饱和油质量,g;
 m_s ——岩石粉末质量,g;
 n ——Freundlich吸附常数;
 N_B ——邦德数;
 Q_e ——平衡吸附量,mg/g;
 Q_{max} ——Langmuir最大吸附量,mg/g;
 R_o ——渗吸采收率,%;
 t ——渗吸时间,h;
 V_1 ——表面活性剂溶液体积,mL;
 V_t —— t 时刻下原油累积采出体积,mL;
 Γ ——静态吸附量,mg/g;
 θ ——岩心接触角, $(^\circ)$;
 ρ_o ——模拟油密度, g/cm^3 ;
 $\Delta\rho$ ——油水密度差, g/cm^3 ;
 σ ——界面张力,N/m;
 ϕ ——孔隙度。

参考文献

- [1] SINGH Y, MEHER J G, RAVAL K, et al. Nanoemulsion: Concepts, development and applications in drug delivery[J]. Journal of Controlled Release, 2017, 252: 28-49.
- [2] GUPTA A, BURAK Eral H, ALAN Hatton T, et al. Nanoemulsions: formation, properties and applications[J]. Soft Matter, 2016, 12(11): 2 826-2 841.
- [3] SCHRADER P, CULAGUIN-CHICAROUX A, ENDERS S. Phase behavior of the water+nonionic surfactant (C12E8)+1-dodecene ternary system across a wide temperature range [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 93:131-139.
- [4] WOOSTER T J, GOLDING M, SANGUANSRI P. Impact of oil type on nanoemulsion formation and Ostwald ripening stability[J]. Langmuir, 2008, 24(22): 12 758-12 765.
- [5] KUMAR N, MANDAL A. Surfactant stabilized oil-in-water nanoemulsion: stability, interfacial tension, and rheology study for enhanced oil recovery application [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(6): 6 452-6 466.
- [6] KUMAR N, VERMA A, MANDAL A. Formation, characteristics and oil industry applications of nanoemulsions: a review [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 206: 109042.
- [7] 周勤.低渗透油藏纳米乳液降压增注研究[J].油气藏评价与开发, 2016, 6(6):61-66.
ZHOU Qin. The research on decompression and injection stimulation of nanometer emulsion in low permeability reservoir[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2016, 6(6): 61-66.
- [8] 李超.纳米乳液、微乳液在油基泥浆清洗中的应用及纳米乳液的再利用[D].济南:山东大学, 2014.
LI Chao. Application of nanoemulsions and microemulsions in oil-based mud cleaning and recycling of nanoemulsions [D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [9] 李家学, 叶艳, 冯觉勇, 等.超低界面张力纳米乳液处理含油作业废物的研究[J].钻井液与完井液, 2017, 34(6):1-7.
LI Jiaxue, YE Yan, FENG Jueyong, et al. Study on treatment of oil-bearing wastes [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(6): 1-7.
- [10] 晏军, 于长海, 梁冲, 等.纳米石蜡乳液封堵材料的合成与性能评价[J].钻井液与完井液, 2018, 35(2):73-77.
YAN Jun, YU Changhai, LIANG Chong, et al. Synthesis and evaluation of a nanophase wax emulsion plugging material[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2018, 35(2): 73-77.
- [11] ASWATHANARAYAN J B, VITTAL R R. Nanoemulsions and their potential applications in food industry[J]. Frontiers in Sustainable Food Systems, 2019, 3: 95.
- [12] JAISWAL M, DUDHE R, SHARMA P K. Nanoemulsion: an advanced mode of drug delivery system [J]. Biotech, 2015, 5(2): 123-127.
- [13] 丁彬, 熊春明, 耿向飞, 等.致密油纳米流体增渗驱油体系特征及提高采收率机理[J].石油勘探与开发, 2020, 47(4): 756-764.
DING Bin, XIONG Chunming, GENG Xiangfei, et al. Characteristics and EOR mechanisms of nanofluids permeation flooding for tight oil [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(4): 756-764.
- [14] 肖立晓, 侯吉瑞, 闻宇晨, 等.耐高温微乳液体系在特低渗——致密储集层中的渗吸机理[J].石油勘探与开发, 2022, 49(6):1 206-1 216.
XIAO Lixiao, HOU Jirui, WEN Yuchen, et al. Imbibition mechanisms of high temperature resistant microemulsion system in ultra-low permeability and tight reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2022, 49(6): 1 206-1 216.
- [15] ZHAO X, LIANG T, ZHOU F, et al. Adsorption and dispersion of diluted microemulsions in tight rocks [C]. Austin: Unconventional Resources Technology Conference, 2020: 4 683-4 699.
- [16] 刘安邦, 乔红军, 张锋三, 等.致密储层表面活性剂带压渗吸效果主控性能研究[J].非常规油气, 2023, 10(4):145-152.
LIU Anbang, QIAO Hongjun, ZHANG Fengsan, et al. Study on the oil displacement performances and main controlling property of surfactant forced spontaneous imbibition in tight reservoir [J]. Unconventional Oil & Gas, 2023, 10(4): 145-152.
- [17] 李颖, 李茂茂, 李海涛, 等.水相渗吸对页岩储层的物化作用

- 机理研究[J]. 油气藏评价与开发, 2023, 13(1):64-73.
- LI Ying, LI Maomao, LI Haitao, et al. Physicochemical mechanism of water phase imbibition in shale reservoirs[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(1): 64-73.
- [18] 黎明, 廖晶, 王肃, 等. 鄂尔多斯盆地超低渗透油藏渗吸特征及其影响因素——以渭北油田三叠系延长组三段储层为例[J]. 石油实验地质, 2022, 44(6):971-980.
- LI Ming, LIAO Jing, WANG Su, et al. Imbibition characteristics and influencing factors of reservoirs with ultra-low permeability of Ordos Basin: a case study of third member of Triassic Yanchang Formation in Weibei Oil Field[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(6): 971-980.
- [19] 余海棠, 邓雄伟, 刘艳梅, 等. 致密油储层渗吸驱油用纳米流体研究[J]. 断块油气田, 2022, 29(5):604-608.
- YU Haitang, DENG Xiongwei, LIU Yanmei, et al. Research of nanofluids suitable for imbibition and oil displacement in tight oil reservoirs[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2022, 29(5): 604-608.
- [20] YUAN S, ZHOU F, LI Y, et al. A comprehensive study on the enhancements of rheological property and application performances for high viscous drag reducer by adding diluted microemulsion[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023, 227: 211770.
- [21] ANDERSON W G. Wettability literature survey-part 1: Rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability[J]. Journal of Petroleum Technology, 1986, 38(10): 1 125-1 144.
- [22] LIANG T, LI Q, LIANG X, et al. Evaluation of liquid nanofluid as fracturing fluid additive on enhanced oil recovery from low-permeability reservoirs [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 168: 390-399.
- [23] 董献宇, 祖琳, 杨正明, 等. 基于核磁共振实验的纳米驱油剂驱油效果: 以大庆外围油田特低渗致密储层为例[J]. 大庆石油地质与开发, 2022, 41(4): 107-115.
- DONG Xianyu, ZU Lin, YANG Zhengming, et al. Displacement effect by nano oil displacement agent based on NMR experiment: Taking ultra-low permeability tight reservoirs of Daqing peripheral oilfields as examples[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2022, 41(4): 107-115.
- [24] SCHECHTER D S, DENQEN Z, ORR F M J. Capillary imbibition and gravity segregation in low IFT systems [C]. Dallas: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1991.
- [25] 苏航, 周福建, 刘洋, 等. 乳液在多孔介质中的微观赋存特征及调驱机理[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(6):1 241-1 249.
- SU Hang, ZHOU Fujian, LIU Yang, et al. Pore-scale investigation on occurrence characteristics and conformance control mechanisms of emulsion in porous media[J]. Petroleum Exploration & Development, 2021, 48(6): 1 241-1 249.
- [26] YAN G, XU Y, LIU B, et al. Molecular characterization of polar compounds in crude oil affecting sandstone wettability revealed by fourier transform-ion cyclotron resonance-mass spectrometry[J]. SPE Journal, 2022, 27(3): 1 782-1 795.
- [27] HOU Baofeng, WANG Yefei, HUANG Yong. Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 56-64.
- [28] AUSTAD T, STANDNES D C. Spontaneous imbibition of water into oil-wet carbonates[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 39(3): 363-376.
- [29] 林魂, 宋西翔, 罗超, 等. 致密砂岩油藏裂缝与基质间渗吸特征及主控因素[J]. 油气地质与采收率, 2022, 29(5): 133-140.
- LIN Hun, SONG Xixiang, LUO Chao, et al. Dynamic imbibition characteristics between fractures and matrix in tight sandstone reservoirs and main controlling factor[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2022, 29(5): 133-140.
- [30] 卢宁, 东晓虎, 刘慧卿, 等. 不同类型壁面稠油-水体润湿规律实验与分子动力学模拟[J]. 中国海上油气, 2023, 35(2): 111-121.
- LU Ning, DONG Xiaohu, LIU Huiqing, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on the wetting characteristics of heavy oil-water system on different pore surfaces[J]. China Offshore Oil and Gas, 2023, 35(2): 111-121.
- [31] 杨正明, 刘学伟, 李海波, 等. 致密储集层渗吸影响因素分析与渗吸作用效果评价[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(4): 739-745.
- YANG Zhengming, LIU Xuewei, LI Haibo, et al. Analysis on the influencing factors of imbibition and the effect evaluation of imbibition in tight reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(4): 739-745.
- [32] 徐润滋, 杨胜来, 王吉涛, 等. 高温高压下陆相致密油藏非稳态压裂液渗吸机理研究[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(3): 94-103.
- XU Runzi, YANG Shenglai, WANG Jitao, et al. Study on unsteady imbibition mechanism of fracturing fluid in tight continental reservoirs under high temperature and high pressure[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(3): 94-103.
- [33] LI Sheng, DONG Mingzhe, LUO Peng. A crossflow model for an interacting capillary bundle: Development and application for waterflooding in tight oil reservoirs[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 164: 133-147.
- [34] 程志林, 王庆, 宁正福, 等. 基于NMR技术研究边界条件对致密砂岩油水、气水系统渗吸的影响[J]. 石油科学通报, 2018, 3(3):272-283.
- CHENG Zhilin, WANG Qing, NING Zhengfu, et al. Effect of boundary conditions on spontaneous imbibition in oil-water and gas-water systems for tight sandstone using NMR[J]. Petroleum Science Bulletin, 2018, 3(3): 272-283.
- [35] YUAN S, LIANG T, ZHOU F, et al. A microfluidic study of wettability alteration rate on enhanced oil recovery in oil-wet porous media[C]. Abu Dhabi: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 2019.
- [36] SHENG J J. What type of surfactants should be used to enhance spontaneous imbibition in shale and tight reservoirs?[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 159: 635-643.