

油田化学品与油品添加剂

致密油藏 CO₂ 驱响应性防气窜体系的制备及性能杜代军^{1,2}, 方泽洲², 章洋阳³, 蒲万芬^{1,2}, 张辉³, 朱建林³

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程全国重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学 石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500; 3. 长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710200)

摘要: 以 3-二甲氨基丙胺 (NNDP) 和油酸为原料, 制备了具有叔胺结构的 CO₂ 响应性单体 *N,N*-二甲基油酸酰胺丙基叔胺 (DOAPA), 将其与阴离子表面活性剂对甲苯磺酸钠 (SPTS) 复配, 构建了具有 CO₂ 响应性的蠕虫状胶束 (CO₂-TWMS)。通过考察 CO₂-TWMS 与 CO₂ 接触前后的电导率、化学结构和微观形貌变化表征了体系的响应性, 结合其表面活性变化及致密基质/裂缝双重介质 CO₂ 驱替与 CO₂-TWMS 防气窜过程中的压力和采收率变化, 揭示了 CO₂-TWMS 防气窜性能与机制。结果表明, 当 $n(\text{SPTS}) : n(\text{DOAPA}) = 1 : 1$ 时, CO₂-TWMS 的黏度最大 (4125 mPa·s)。CO₂ 和 N₂ 能够刺激 CO₂-TWMS 电导率在 0.90~1.95 mS/cm 之间可逆变化, 诱导微观形貌在蠕虫状胶束和球形胶束间转换。此外, CO₂ 能够将 CO₂-TWMS 临界胶束浓度 (CMC) 从 0.63 mmol/L (未通入 CO₂) 降至 0.25 mmol/L, 最低表面张力从 30.2 mN/m (未通入 CO₂) 降至 29.1 mN/m, CO₂-TWMS 在气液界面的吸附效率和效能增强, 有利于胶束的形成。在致密基质/裂缝双重介质中, CO₂ 诱导蠕虫状胶束形成, 增大驱替过程中的压力, 扩大 CO₂ 驱替波及率, 采收率提高 22.6%。

关键词: 蠕虫状胶束; CO₂ 响应性; 致密油藏; 防气窜; 油田化学品

中图分类号: TE357.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1135-08

Preparation and properties of responsive channeling prevention system for tight oil reservoir CO₂ floodingDU Daijun^{1,2}, FANG Zezhou², ZHANG Yangyang³,
PU Wanfen^{1,2}, ZHANG Hui³, ZHU Jianlin³

(1. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. Xi'an ChangQing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710200, Shaanxi, China)

Abstract: CO₂-responsive worm-like micelle (CO₂-TWMS) was constructed by mixing CO₂-responsive monomer *N,N*-dimethyl oleic amide propyl tertiary amine (DOAPA) with tertiary amine structure, which was prepared from 3-dimethylaminopropylamine (NNDP) and oleic acid, with anionic surfactant sodium *p*-toluenesulfonate (SPTS). The responsiveness of the system was characterized by the changes in conductivity, chemical structure and micro-morphology before and after its contact with CO₂. The anti-channeling performance as well as the mechanism of the system were analyzed by combining the changes in surface activity, pressure, and recovery efficiency in the process of CO₂ displacement in dense matrix/crack medium and CO₂-TWMS channeling prevention. The results showed that CO₂-TWMS system with $n(\text{SPTS}) : n(\text{DOAPA}) = 1 : 1$ exhibited the highest viscosity of 4125 mPa·s. CO₂ and N₂ could stimulate reversible changes in electrical conductivity between 0.90 and 1.95 mS/cm, inducing the micromorphology transformation between wormlike and spherical micelles. In addition, CO₂ reduced the critical micelle concentration from 0.63 mmol/L to 0.25 mmol/L, and the lowest surface tension from 30.2 mN/m to 29.1 mN/m. The adsorption efficiency and efficacy of the system at the gas-liquid interface were

收稿日期: 2023-07-10; 定用日期: 2023-09-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230564

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52274041)

作者简介: 杜代军 (1991—), 男, 助理研究员, E-mail: axiaodu1991@163.com。

enhanced, which was conducive to the formation of micelles. In the dense matter-fracture medium, CO₂ induced wormlike micelle formation, increased the pressure difference during displacement, expanded the CO₂ displacement sweep efficiency, and increased the recovery rate by 22.6%.

Key words: wormlike micelles; CO₂ responsiveness; tight oil reservoir; anti-gas channeling; oil field chemicals

致密油是接替常规原油资源、支持油气革命的重要力量,地质资源量约 125 亿 t,但依靠天然能量开采的采收率不足 5%^[1-2]。CO₂ 驱是提高致密油藏采收率的重要手段,也是碳捕集利用与封存技术 (CCUS) 不可或缺的一部分。但储层缝网复杂、非均质性突出,低黏度 CO₂ 极易沿着裂缝窜流,导致波及率低^[3]。因此,深化致密基质/裂缝双重介质下 CO₂ 驱防气窜研究具有重要意义。

常规防气窜的方法主要包括水气交替、注泡沫和注凝胶^[4-6],但这些方法存在一定的缺点:水气交替注入对储层渗透率具有一定选择性,而裂缝渗透率远高于基质,因此水气交替在致密储层几乎无效;泡沫具有较高的黏度和较强的“贾敏效应”,但其强度和稳定性不足以封堵渗透率较高的裂缝;凝胶体系能对窜流通道形成长期封堵,但凝胶的柔韧性使其能进入并滞留在基质中,从而对基质造成污染^[7-9]。因此,亟需研发新型的防气窜体系以提高致密油藏 CO₂ 驱采收率。

自从环境响应性智能材料被研发出来后,CO₂ 响应性材料层出不穷,这也为新型 CO₂ 防气窜体系的构建提供了可能。刘垒^[10]以油酸钠为主剂,接枝具有 CO₂ 响应性的 *N,N*-二甲基环己胺和 *N,N*-二甲基苄胺,制备了 CO₂ 响应性蠕虫状胶束,CO₂ 能诱导该体系黏度从 1.5 mPa·s 增大到 3230 mPa·s。WU 等^[11]利用 *N,N*-二甲基丙基芥酸酰胺、水杨酸钠和马来酸制备了 CO₂ 响应性蠕虫状胶束。WANG 等^[12]利用油酸钠、氯化钾和 *N,N*-二甲基乙醇酰胺复配构建了 CO₂ 响应性蠕虫状胶束,季铵化的 *N,N*-二甲基乙醇酰胺与油酸根间的静电作用促进了蠕虫状胶束的形成,增大了黏度。目前,CO₂ 响应性材料合成的相关报道很多,这些材料在 CO₂ 刺激下由低黏态向高黏态可逆转换,表明其在 CO₂ 驱油选择性防气窜方面具有较大应用潜力,但在致密油藏 CO₂ 驱防气窜的油藏适应性方面报道较少。

本文拟合成一种具有叔胺结构的 CO₂ 响应性单体 (*N,N*-二甲基油酸酰胺丙基叔胺, DOAPA),再

优选阴离子表面活性剂来构建具有 CO₂ 响应性的蠕虫状胶束,通过对 CO₂ 响应性蠕虫状胶束的分子结构进行优化,提升其黏度(即防气窜性能)。从宏观黏度、微观结构和分子结构 3 个层面表征体系响应性,结合致密基质/裂缝双重介质岩心物理模拟实验,揭示致密油藏 CO₂ 驱响应性体系防气窜机制和提高采收率潜力。

1 实验部分

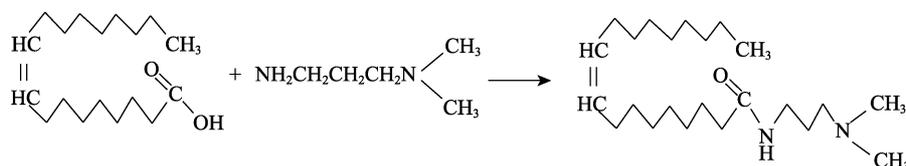
1.1 试剂与仪器

油酸、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、水杨酸钠 (NaSal)、对甲苯磺酸钠 (SPTS)、对苯乙烯磺酸钠 (SSS),分析纯,成都科隆化工试剂厂;3-二甲胺基丙胺 (NNDP)、重水、氘代氯仿,分析纯、溴化钾,光谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

WQF-520 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),北京北分瑞利分析仪器有限公司;AV-III 400 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR),瑞士 Bruker BioSpin 公司;Physical MCR 302 型高温高压流变仪、JZHY-180 型表面张力仪,北京同德创业科技有限公司;JEM-2100F 型透射电子显微镜 (TEM),日本电子株式会社;HKY 多功能岩心驱替系统,江苏珂地科研仪器有限公司;Quanta 450 环境扫描电子显微镜 (SEM),美国 FEI 公司;YCP-3 岩心剖分仪,南通仪创实验仪器有限公司。

1.2 制备方法

将加装冷凝管的分水器、温度计以及 N₂ 入口连接到带有磁力搅拌器的三口烧瓶上,向三口烧瓶中加入 141.3 g (0.5 mol) 油酸和 61.2 g (0.6 mol) NNDP,在 N₂ 保护和搅拌条件下升温至 150 °C,保温反应 8 h 后,减压蒸馏除去未反应的 NNDP 和反应产生的水,得到淡黄色黏稠状液体(质量 164.2 g,收率 89.6%),即为目标产物 DOAPA,合成路线如下所示^[13]。



1.3 结构表征

对 DOAPA 进行 FTIR 表征, 溴化钾压片后, 将微量 DOAPA 均匀涂抹在溴化钾压片上, 在波数 4000~400 cm⁻¹ 范围内扫描其特征吸收峰; 对 DOAPA 进行 ¹H NMR 表征, 将 DOAPA 溶于氘代氯仿后, 注入核磁管中进行扫描测定。

1.4 CO₂ 响应性蠕虫状胶束构建

首先, 用去离子水配制浓度为 10~110 mmol/L 的 DOAPA 水溶液 100 mL, 在搅拌下分别向其中加入等物质的量 (浓度 10~110 mmol/L) 的阴离子表面活性剂 (SPTS、NaSal、SSS、SDBS), 待阴离子表面活性剂完全溶解后向体系中通入 CO₂。当体系中的 DOAPA 与 CO₂ 完全反应后 (反应体系变为无色透明状且颜色不再变化), 利用流变仪测试蠕虫状胶束体系的黏度 (剪切速率 7.34 s⁻¹; 温度 30 °C), 根据黏度确定 CO₂ 响应性蠕虫状胶束 (CO₂-TWMS) 的组成。

分别配制浓度为 5、15、25、35、45、55、65、75 和 85 mmol/L 的 DOAPA 水溶液 100 mL, 搅拌下加入一定量的阴离子表面活性剂 SPTS, 使得溶液中 DOAPA 和阴离子表面活性剂的总浓度为 90 mmol/L, 搅拌下以 100 mL/min 的速率向体系中通入 CO₂, 随后在温度为 30 °C、剪切速率为 7.34 s⁻¹ 的条件下测试响应性胶束体系的黏度, 根据体系黏度确定 DOAPA 和 SPTS 最佳物质的量比。

1.5 CO₂-TWMS 的表征

1.5.1 电导率

首先用去离子水配制浓度为 45 mmol/L 的 DOAPA 溶液 100 mL, 再加入 0.873 g (45 mmol) SPTS, 使得溶液中 DOAPA 和阴离子表面活性剂的总浓度为 90 mmol/L, 搅拌下以 100 mL/min 的速率向体系中注入 CO₂, 每间隔 5 min 测试 1 次体系的电导率, 通过电导率分析 DOAPA 质子化程度。待体系电导率趋于稳定值后, 以相同的速率向体系中注入 N₂, 记录电导率与 N₂ 通入时间的关系。重复 3 次测试分析体系电导率的可逆性。

1.5.2 化学结构

取 0.037 g DOAPA 加入到 1 mL 重水中, 然后在搅拌下以 100 mL/min 的速率向溶液中通入 CO₂, 时间 30 min, 随后装入到核磁管中, 测试质子化 DOAPA (¹HDOAPA) 的 ¹H NMR。

1.5.3 微观形貌

利用 TEM 和 SEM 观察 CO₂-TWMS 的微观形貌: (1) 将配制的 CO₂-TWMS 均分成 2 份, 向其中 1 份以 100 mL/min 的速率通 CO₂, 时间 30 min; (2) 将两份体系置于 90 °C 恒温水浴锅中保温 1 h

后, 迅速利用移液管取 5 μL 样品均匀地涂抹在碳网上, 随后置于 -170 °C 的乙烷中进行淬冷脆断, 利用 TEM 观测 CO₂-TWMS 与 CO₂ 接触前后的微观形貌; (3) 利用液氮将配制好的 CO₂-TWMS 冷冻干燥后, 采用 ESEM 观察蠕虫状胶束体系的表面形貌。

1.6 CO₂-TWMS 性能测定

1.6.1 表面活性

利用表面张力仪在 30 °C 下测试不同浓度 CO₂ 响应性蠕虫状胶束通入 CO₂ 前后的表面张力, 每个浓度下的表面张力测试 3 次, 随后取 3 次测试的算术平均值。最后根据表面张力与浓度之间的关系, 计算体系的表面性质参数, 包括临界胶束浓度 (CMC)、临界表面张力 (γ_{CMC})、吸附效率 (pC₂₀)、吸附效能 (Π_{CMC})、饱和吸附量 (Γ_{max}, μmol/m²) 以及气液界面的最小分子截面积 (A_{min}, nm²) [14-15]。

pC₂₀ 用于表征表面活性剂分子在气液界面的吸附效率, pC₂₀ 越大, 表面活性剂降低表面张力的效率越高, 可通过公式 (1) 计算。

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \quad (1)$$

式中: C₂₀ 为在纯水中将气液界面张力降低了 20 mN/m 所需的表面活性剂浓度, mol/L。

Π_{CMC} 用于表征表面活性剂降低表面张力的能力, 可根据公式 (2) 计算。

$$\Pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (2)$$

式中: Π_{CMC} 为吸附效能, mN/m; γ₀ 为水溶液的表面张力, mN/m; γ_{CMC} 为临界表面张力, mN/m。

Γ_{max} 和 A_{min} 反映表面活性剂在气液界面排列的紧密程度, 可用公式 (3) 和 (4) 计算。

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2RT} \left[\frac{d\gamma}{d(\lg C)} \right]_T \quad (3)$$

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}} \times 10^{23} \quad (4)$$

式中: R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; C 为表面活性剂浓度, mol/L; γ 为表面张力, mN/m; dγ/d(lgC) 的值为胶束浓度接近 CMC 时, γ 与 lgC 拟合直线的斜率; N_A 为阿伏伽德罗常数, 6.022×10²³ mol⁻¹。

1.6.2 CO₂-TWMS 的防气窜实验

利用岩心剖分仪对岩心进行造缝, 在两瓣岩心间夹钢丝模拟裂缝; 随后, 岩心四周用胶带捆绑形成裂缝岩心; 最后, 利用该岩心进行原油饱和、CO₂ 驱以及防气窜实验研究。具体步骤如下:

(1) 利用岩心剖分仪将岩心剖分为两部分, 随后在 120 °C 恒温烘箱中干燥 24 h, 称重, 获得岩心的干重; (2) 利用分子泵对剖分的岩心进行原油饱和, 根据岩心饱和原油后的质量差和原油密度计算

岩心原油饱和度；(3)在两瓣岩心中铺上石英砂后，将岩心四周用胶带捆绑，随后置于岩心夹持器中；

(4)以 0.5 mL/min 的速率依次向岩心中注入地层水和原油，建立裂缝中含油饱和度；(5)加回压 23 MPa 后，以 0.5 mL/min 的速率开展水驱至稳定注入压力；(6)以 0.5 mL/min 的注入速率开展 CO₂ 驱替，直到注入压力趋于稳定值；(7)以相同的注入速率向岩心中注入 0.5 孔隙体积倍数 (PV) 的 CO₂-TWMS，随后以 0.5 mL/min 的注入速率向岩心中注入 10 min 的 CO₂；(8)为了保证 CO₂-TWMS 与 CO₂ 完全反应，重复步骤 (7)，随后在油藏温度下老化 8 h；(9)再次以相同的注入速率开展后续 CO₂ 驱替直至驱替压力趋于稳定值。在整个实验过程中，保持环压高于注入压力 3 MPa，记录整个驱替过程中的压力及产油量变化。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 DOAPA 的 FTIR 谱图。

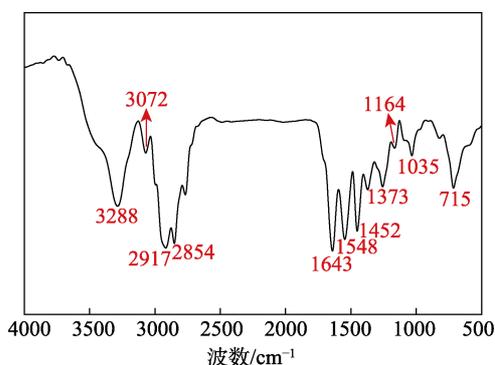


图 1 DOAPA 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of DOAPA

从图 1 可见，3288 cm⁻¹ 处为酰胺基中 N—H 键的伸缩振动吸收峰，3072 cm⁻¹ 为烯基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰，2917 和 2854 cm⁻¹ 为甲基和亚甲基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰，1643 cm⁻¹ 为 C=O 键的伸缩振动吸收峰，1548 cm⁻¹ 为 N—H 键的面内弯曲振动吸收峰，1452 cm⁻¹ 为烷基中 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰，1373 cm⁻¹ 为烯基中 C—H 键的面内弯曲振动吸收峰，1164 cm⁻¹ 为 C—C 键的伸缩振动吸收峰，1035 cm⁻¹ 为 C—N 键的伸缩振动吸收峰，715 cm⁻¹ 为烯基中 C—H 键的面外弯曲振动吸收峰。

2.1.2 ¹HNMR 分析

图 2 为 DOAPA 的 ¹HNMR 谱图。从图 2 可见， δ 0.88 是 —CH₂CH₂CH₃ 中 —CH₃ 的质子信号峰， δ 1.26

是 —CH₂CH₂CH₃ 中 —CH₂ 的质子信号峰， δ 1.71 是 —NH—CH₂—CH₂—CH₂—N 中， β CH₂ 的质子信号峰， δ 2.15 是 —CH₂—CH=CH— 中 —CH₂— 的质子信号峰， δ 5.34 是 —CH₂—CH=CH— 中 CH=CH 的质子信号峰， δ 1.61 是 —CH₂—CH₂—C=O 中连接 C=O 的 β -CH₂ 质子信号峰， δ 2.01 是 —CH₂—CH₂—C=O 中连接 C=O 的 α -CH₂ 质子信号峰， δ 7.20 是 N—H 质子信号峰， δ 3.33 是 —NH—CH₂—CH₂—CH₂— 中连接 —NH 的 α -CH₂ 质子信号峰， δ 2.49 是 —N—CH₂— 的质子信号峰， δ 2.31 是连接到 N 上 —CH₃ 的质子信号峰。结果表明，所制备的 DOAPA 与理论结构相符。

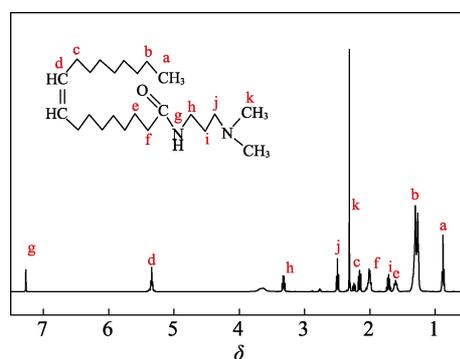


图 2 DOAPA 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectrum of DOAPA

2.2 CO₂-TWMS 体系的确定

2.2.1 阴离子类型的确定

图 3 是不同阴离子类型对 CO₂-TWMS 黏度的影响。从图 3 可以看出，4 种阴离子表面活性剂的加入均能显著增大体系的黏度，且随着表面活性剂浓度的增大，体系的黏度增大。质子化的 DOAPA (⁺HDOAPA) 为阳离子型表面活性剂，增大 ⁺HDOAPA 浓度会导致其分子间的化学势增大。一方面，胶束带电，由于静电排斥作用胶束难以聚集在一起继续增大；另一方面，多余的 ⁺HDOAPA 会存在于胶束的内部。在离子型表面活性剂中加入阴离子型表面活性剂，有助于形成高黏弹性蠕虫状胶束^[16]。

当表面活性体系通入 CO₂ 后，DOAPA 发生质子化反应带正电，体系中的阴离子屏蔽掉部分质子化的 DOAPA，⁺HDOAPA 分子间的斥力减小，胶束由球状胶束向蠕虫状胶束转换，且阴离子插入到质子化 DOAPA 间，进一步增大胶束的体积。此外，当 CO₂ 溶于体系中后生成 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻，作为阴离子能够进一步促进蠕虫状胶束的增长。质子化的 DOAPA 与 SPTS 体系的外观经历了由澄清透明低黏状到乳白浑浊状再到透明黏稠状，两种分子间结合能力也更强，宏观表现为黏度最高，因此，选择 SPTS 为阴离子表面活性剂开展后续实验研究。

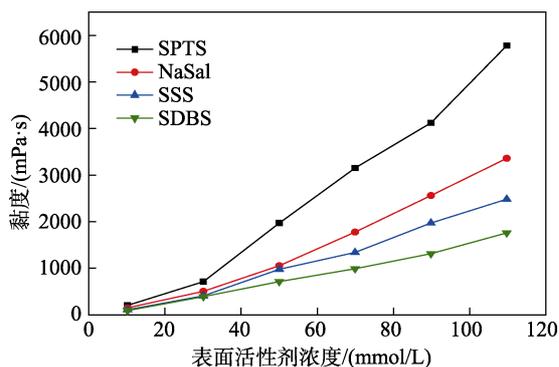


图3 阴离子表面活性剂类型对蠕虫状胶束黏度的影响
Fig. 3 Effect of counter ion type on viscosity of wormlike micelles

2.2.2 阴离子表面活性剂摩尔分数的确定

图4是DOAPA/SPTS体系中,不同SPTS浓度对体系黏度的影响。

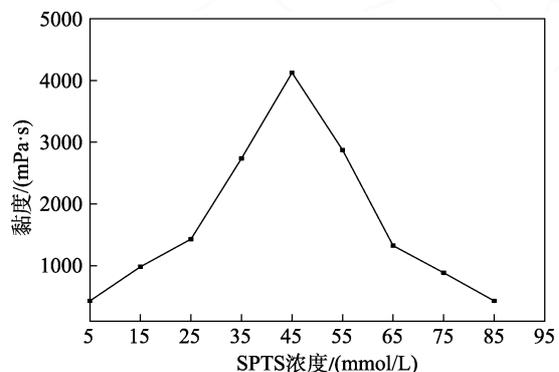


图4 SPTS浓度对体系黏度的影响
Fig. 4 Effect of SPTS concentration on system viscosity

从图4可以看出,随着SPTS浓度的增大,响应性体系的黏度先增大后降低,当SPTS浓度为45 mmol/L时体系黏度达到最大值(4125 mPa·s)。主要原因是SPTS浓度<45 mmol/L时,随着SPTS浓度的增大,SPTS对⁺HDOAPA的静电屏蔽作用增强,⁺HDOAPA与SPTS的结合程度更加致密,胶束的聚集数以及胶束的长度增加,当胶束增大到一定程度时产生柔性,随后相互缠绕在一起构建三维网络结构,导致体系黏度增大。随着SPTS浓度的进一步增大,胶束停止生长且形成支链结构,溶液黏度也快速降低。因此,确定CO₂-TWMS组成为n(DOAPA):n(SPTS)=1:1。此外,该体系与目前报道的CO₂响应性防气窜体系相比^[8],CO₂响应性单体的疏水链更长,分子间超分子作用力更强,在浓度相差10倍的情况下,黏度相近,增黏性能显著提高。

2.3 CO₂-TWMS体系响应性表征结果

2.3.1 电导率响应性

CO₂-TWMS由阴离子表面活性剂SPTS和非离子表面活性剂DOAPA构成,DOAPA发生质子化反

应后,体系中的离子含量会发生变化,导致体系的电导率发生变化。图5为CO₂-TWMS和DOAPA的电导率随通入CO₂时间的变化结果。

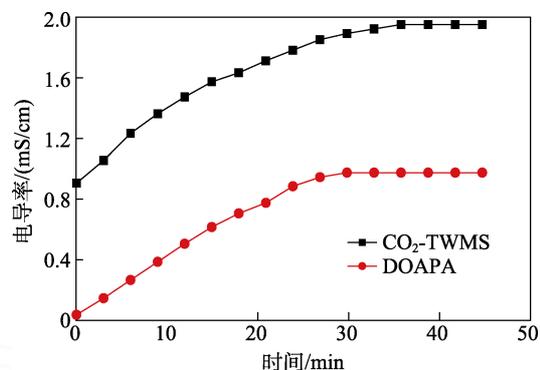


图5 CO₂通入过程中体系电导率的变化
Fig. 5 Change in conductivity during CO₂ bubbling process

从图5可以看出,DOAPA和CO₂-TWMS体系电导率均随着通入CO₂时间的延长而增大。由于DOAPA是由去离子水配制,且DOAPA为非离子型,因此,通CO₂前体系的电导率几乎为0。随着CO₂的注入,DOAPA中的叔胺发生质子化反应,体系带正电,且在电导率达到最大值前,电导率的增长与CO₂的注入时间呈线性关系。对于CO₂-TWMS体系,随着CO₂的注入,体系电导率先快速增大,随后增长速率降低,最终趋于稳定值。主要原因是CO₂-TWMS最初通入CO₂时,由于体系黏度低,DOAPA与CO₂反应速率快,当体系黏度增大后,CO₂在体系中的传播速率和与叔胺的反应速率变慢,体系电导率增长速率变缓。

利用上述体系,以相同的速率向体系中注入N₂,测试体系电导率与N₂注入时间的关系,结果如图6所示。对于CO₂-TWMS体系,随着N₂的通入,体系的电导率先缓慢降低,后快速降低,最终趋于稳定。当刚开始注入N₂时,由于体系黏度较高,N₂在体系中传播阻力大,置换CO₂的速率慢,电导率缓慢降低。随着N₂注入时间的延长,⁺HDOAPA恢复至DOAPA的数量增多,蠕虫状胶束被破坏,体系黏度快速降低,N₂在体系中的传播速率以及置换CO₂的速率增加,电导率降低速率增大。对于DOAPA体系,由于体系黏度低且对N₂置换CO₂的速率影响较小,因此体系电导率直线降低。

图7是CO₂-TWMS在循环注入CO₂/N₂过程中的电导率变化。通入CO₂后,体系中的DOAPA发生质子化反应,体系电导率增大。通入N₂后,体系中CO₂被N₂置换出来,⁺HDOAPA还原成非离子的DOAPA,体系电导率降低,循环3次,体系电导率在0.90~1.95 mS/cm之间可逆变化,表明体系具备很好的电导率可逆性。

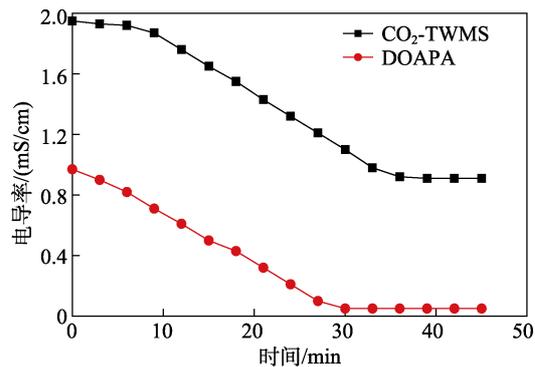


图 6 N₂ 通入过程中体系电导率的变化

Fig. 6 Change in conductivity during N₂ bubbling process

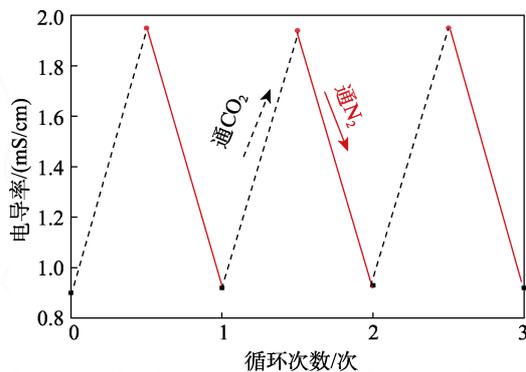


图 7 交替注入 CO₂/N₂ 时 CO₂-TWMS 电导率的变化

Fig. 7 Conductivity change of CO₂-TWMS when CO₂ and N₂ was injected alternately

2.3.2 化学结构响应性

核磁共振可以从分子结构上表征 DOAPA 中叔胺与季铵盐间的转化。图 8 为¹HDOAPA 在重水中的¹HNMR 谱图。

从图 8 可见,DOAPA 经过 CO₂ 处理后,在 δ 2.84 处出现了连接到 N 上—CH₃ 的质子信号峰 (k), 在 δ 3.22 处出现—N—CH₂—的质子信号峰 (j), 在 δ 1.91 处出现—NH—CH₂—CH₂—CH₂—中的 β-CH₂ 质子信号峰 (i)。结果表明,通入 CO₂ 后,DOAPA 中的叔胺基与溶于水后的 CO₂ 发生质子化反应,形成了⁺HDOAPA。

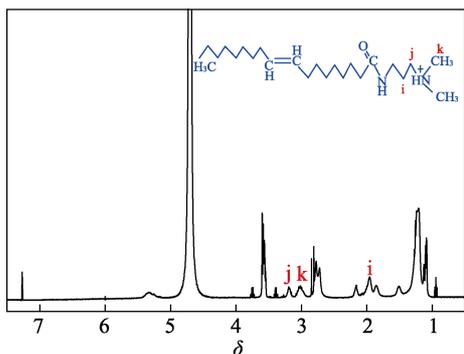


图 8 ⁺HDOAPA 的¹HNMR 谱图

Fig. 8 ¹HNMR spectrum of ⁺HDOAPA

2.3.3 TEM 分析

图 9 为 CO₂-TWMS 体系通入 CO₂ 前后的 TEM 图和通入 CO₂ 后的 SEM 图。

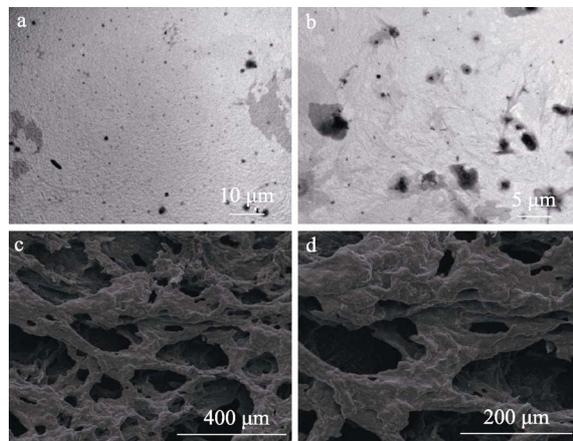


图 9 CO₂-TWMS 通 CO₂ 前 (a) 后 (b) 的 TEM 图和通 CO₂ 后的 SEM (c、d) 图

Fig. 9 TEM images of CO₂-TWMS before (a) after (b) CO₂ bubbling and SEM images of CO₂-TWMS after CO₂ bubbling (c, d)

从 TEM 图可见,CO₂-TWMS 体系在通入 CO₂ 前为小的球形胶束 (图 9a)。通入 CO₂ 后,线性的丝状物出现且交叠在一起 (图 9b),说明蠕虫状胶束形成。实验结果从微观上解释了球状胶束向三维网络结构的转换诱导 CO₂-TWMS 黏度增大。从 SEM 图中可见,CO₂-TWMS 通入 CO₂ 后,响应性蠕虫状胶束体系呈不规则的三维网状结构 (图 9c),进一步放大发现链节之间相互交叠 (图 9d),甚至发生团聚的现象,实验结果从侧面说明了 CO₂-TWMS 与 CO₂ 反应后良好的流度控制性能。

2.4 CO₂-TWMS 体系性能评价

2.4.1 表面活性

图 10 为不同浓度 CO₂-TWMS 在通入 CO₂ 前后的表面张力变化。

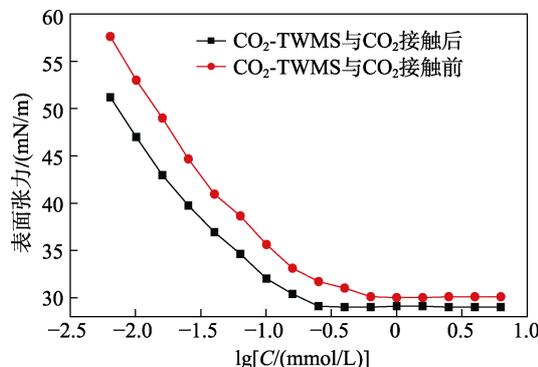


图 10 不同浓度 CO₂-TWMS 在通入 CO₂ 前后的表面张力变化

Fig. 10 Surface tension change of CO₂-TWMS with different concentrations before and after CO₂ injection

从图 10 可见,随着 CO₂ 响应性蠕虫状胶束浓度

的增大, CO₂-TWMS 的表面张力先降低随后趋于稳定值。CO₂-TWMS 通入 CO₂ 前的 CMC 为 0.63 mmol/L (lgC=0 mmol/L), 最低表面张力为 30.2 mN/m; 通入 CO₂ 后的 CMC 为 0.25 mmol/L, 最低表面张力为 29.1 mN/m。主要原因是通入的 CO₂ 与体系中的

DOAPA 发生质子化反应, 质子化的 DOAPA 具有一定的表面活性, 同时水溶液中的 HCO₃⁻ 也能增大体系在水中的溶解度^[17]。

根据 CO₂-TWMS 的 CMC 以及 γ_{CMC} 计算得到其他的表面活性参数, 结果如表 1 所示。

表 1 体系的表面活性参数
Table 1 Surface activity parameters of the system

体系	CMC/(mmol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)	pC ₂₀	Π_{CMC} /(mN/m)	Γ_{CMC} /($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A_{min}/nm^2
CO ₂ -TWMS	0.63	30.2	1.85	41.8	1.24	1.31
CO ₂ -TWMS+CO ₂	0.25	29.1	2.13	42.9	1.26	1.19

从表 1 可见, CO₂-TWMS 与 CO₂ 发生质子化反应后, DOAPA 的表面活性增强, CO₂-TWMS 在气液界面的吸附效率和效能越强, 体系更容易在液相中形成胶束。

2.4.2 CO₂-TWMS 防气窜机制

岩心驱替过程包括 4 个独立阶段: 水驱、CO₂ 驱、注 CO₂-TWMS 以及后续 CO₂ 驱。驱替过程中的压力及采收率变化如图 11 所示。(1) 水驱: 水驱阶段, 注入压力先升高后降低, 最终趋于稳定值, 注入水沿着裂缝渗流, 且只有裂缝中的原油被驱替出来, 当裂缝发生窜流时, 压力降低后趋于稳定值, 注入水由于未进入基质中, 所以注入压力和波及率低, 最终水驱采收率为 12.3%; (2) 注 CO₂: 在注 CO₂ 过程中, 注入压力先升高, 且高于注水压力, 说明部分注入的 CO₂ 进入基质中, 当注入压差升高到 25.6 kPa 时, 注入压力开始降低, 说明注入的 CO₂ 发生突破, 窜流通道形成, 注入的 CO₂ 绕过剩余油区域, 此阶段采收率为 7.8%; (3) 注 CO₂-TWMS: 为了保证 CO₂-TWMS 与 CO₂ 完全接触和反应, 此阶段将体系和 CO₂ 交替注入到岩心中, 此时压力明显

升高, 采收率未出现明显变化; (4) 后续 CO₂ 驱替: 再次注 CO₂ 阶段, 注入压力和采收率显著提高, 说明 CO₂-TWMS 对裂缝以及基质中的大孔隙进行了有效地封堵, 此阶段采收率提高 22.6%, 总采收率提升至 42.7%。

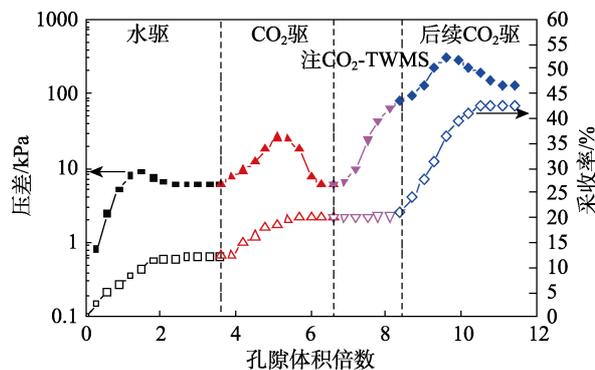


图 11 驱替过程中的压力和采收率变化
Fig. 11 Pressure and oil recovery change during displacement process

基于物理模拟过程中的压力变化, 推断 CO₂-TWMS 防气窜机制如图 12 所示。

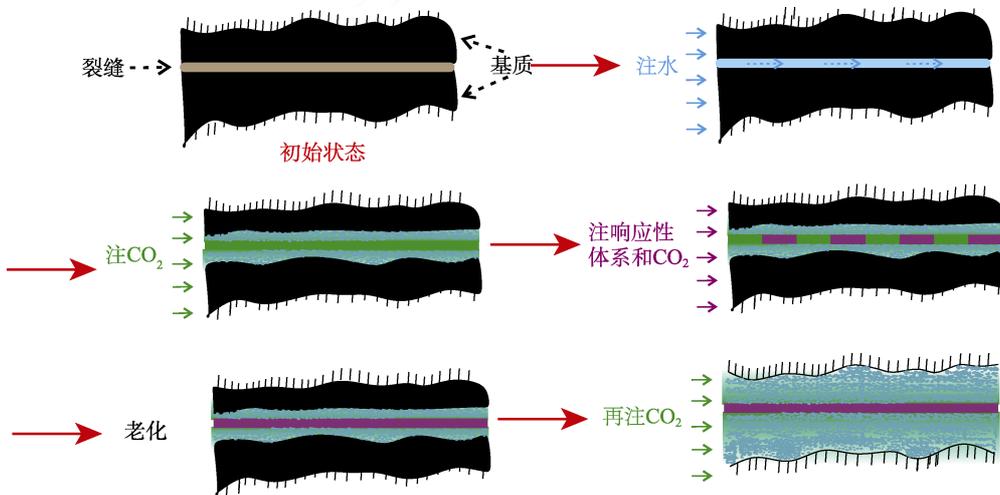


图 12 CO₂-TWMS 防气窜机制图
Fig. 12 CO₂-TWMS anti-channeling mechanism diagram

在水驱阶段,注入水沿着裂缝方向渗流,裂缝中的大部分原油被驱替出来,但是注入水不能进入到基质中,波及率低。在注 CO₂ 阶段,注入的 CO₂ 能够降低原油黏度,提高原油流动性;此外,CO₂ 作为酸性气体,能够溶解掉基质中的胶质,改善基质渗透率;同时,CO₂ 具有较强的扩散能力,能够进入到基质中,驱替置换出部分原油,溶解在原油中从而增大弹性。相应地,在 CO₂ 驱替阶段,部分剩余油被驱替出来。但是,CO₂ 与原油以及注入水的黏度差异大,注入的 CO₂ 极易在裂缝中窜流,窜流后注入气开始无效注入,最终波及率仍然较低,而基质中富含大部分的原油。将 CO₂-TWMS 以及 CO₂ 交替注入裂缝中,让它们反应 8 h 后,形成的高黏液体能够有效地封堵裂缝,同时改善基质的非均质性。在后续注入 CO₂ 阶段能够发现,CO₂ 大量进入到基质中,启动基质中第 1 次注 CO₂ 时未波及的区域,波及率以及采收率显著提高。实验结果表明,CO₂-TWMS 具有良好的封堵性能,适用于致密砾岩油藏 CO₂ 驱提高采收率。

3 结论

(1) 合成并表征了具有叔胺基团的单体 DOAPA,并与阴离子表面活性剂 SPTS 以物质的量比 1:1 复配构建了 CO₂ 响应性蠕虫状胶束体系 CO₂-TWMS。

(2) 通过表征 CO₂-TWMS 的电导率、¹H NMR 和微观形貌变化,考察了其 CO₂ 响应性。

(3) 基于 CO₂-TWMS 与 CO₂ 接触前后表面张力变化计算出体系表面活性参数,推导蠕虫状胶束的形成。

(4) 致密基质/裂缝双重介质发生窜流后,注入孔隙体积倍数为 1.0 (0.5 PV/次) 的 CO₂-TWMS 及后续 CO₂ 驱替,采收率提高 22.6%。结合体系的响应性,推断了 CO₂-TWMS 防气窜机制。CO₂-TWMS 在 CO₂ 驱防气窜方面具有一定的应用前景。

参考文献:

- [1] ZHU R K (朱如凯), ZOU C N (邹才能), WU S T (吴松涛), *et al.* Formation mechanism and enrichment rule of continental tight oil in China[J]. *Oil & Gas Geology* (石油与天然气地质), 2019, (6): 1168-1184.
- [2] LUO Q (罗群), GAO Y (高阳), ZHANG Z Y (张泽元), *et al.* Comparative study on the formation conditions of tight oil between China and the United States[J]. *Petroleum Geology & Experiment* (石油实验地质), 2022, (2): 199-209.
- [3] LI Y (李阳), HUANG W H (黄文欢), JIN Y (金勇), *et al.* Different reservoir types of CO₂ flooding in Sinopec EOR technology development and application under "dual carbon" vision[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*(油气藏评价与开发), 2021, 11(6): 793-804.
- [4] WILSON A. CO₂ low-salinity water alternating gas: A promising new approach for EOR[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2015, 67(1): 84-86.
- [5] ZHANG Y, WANG Y T, XUE F F, *et al.* CO₂ foam flooding for improved oil recovery: Reservoir simulation models and influencing factors[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 133: 838-850.
- [6] WEI B, LI Q Z, JIN F Y, *et al.* The potential of a novel nanofluid in enhancing oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30: 2882-2891.
- [7] ZHANG Y, GAO M W, YOU Q, *et al.* Smart mobility control agent for enhanced oil recovery during CO₂ flooding in ultra-low permeability reservoirs[J]. *Fuel*, 2019, 241: 442-450.
- [8] YANG Z H, LI X C, LI D Y, *et al.* New method based on CO₂-switchable wormlike micelles for controlling CO₂ breakthrough in a tight fractured oil reservoir[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33: 4806-4815.
- [9] WANG J, LIU H Q, ZHANG J, *et al.* Experimental investigation on water flooding and continued EOR techniques in buried-hill metamorphic fractured reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 171: 529-541.
- [10] LIU L (刘垒). Preparation and stimulation response behavior of worm like micelles derived from oleic acid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- [11] WU X P, HUANG Y P, FANG S S, *et al.* CO₂-responsive smart wormlike micelles based on monomer and "pseudo" gemini surfactant [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 348-354.
- [12] WANG J Y, LIU D F, HUANG Z Y, *et al.* CO₂ responsive wormlike micelles based on sodium oleate, potassium chloride and *N,N*-dimethylethanolamine[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(11): 1606-1612.
- [13] LU H S, HUANG Z Y, YANG L L, *et al.* CO₂/N₂-triggered viscoelastic fluid with *N,N*-dimethyl oleoamidine-propylamine and sodium *p*-toluenesulfonate[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36(2): 252-258.
- [14] ZHAO J H (赵健慧). Synthesis, performance evaluation of temperature-resistant and salinity-tolerant surfactant and its construction of oil flooding system[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) (中国石油大学:华东), 2015.
- [15] LIU R, DU D J, PU W F, *et al.* Enhanced oil recovery potential of alkyl alcohol polyoxyethylene ether sulfonate surfactants in high-temperature and high-salinity reservoirs[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(12): 12128-12140.
- [16] TIAN Q R, FEI C H, YIN H Y, *et al.* Stimuli-responsive polymer wormlike micelles[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89: 108-132.
- [17] DING Z H. Study on the mixed systems and applied properties of surfactants[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2007.