

致密气层控水压裂用纳米乳液的制备及性能评价

罗明良, 孙涛, 吕子龙, 温庆志, 孙厚台

(中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:以氨基聚硅氧烷与绿色表面活性剂脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)为主要原料,应用正交设计实验优化得到致密气井压裂控水用纳米乳液形成的最佳条件。分析纳米乳液中液滴尺寸分布与致密岩心孔喉的匹配性,考察纳米液滴吸附后对致密岩心表面微观结构与界面性质的影响,评价纳米乳液的耐冲刷与控水性能。结果表明:为形成良好的纳米乳液,应调节氨基聚硅氧烷与水质量比为1:2,乳化剂MES、正丁醇、氯化钾加量分别为氨基聚硅氧烷质量的40.0%、20.0%、5.0%,乙酸调节pH至6.5;纳米乳液中液滴中值粒径平均为28.5 nm,与致密岩心孔喉尺度匹配良好;随着纳米乳液质量分数的增加,岩心孔隙表面从尖锐的沟槽形貌逐渐转变为均匀、平滑的峰谷结构,润湿性也呈现强疏水性质;纳米乳液耐冲刷性能良好,0.5%的纳米乳液能降低水相相对渗透率超过60%,而对气相渗透率影响较小,说明纳米液滴借助氨基、硅氧键与硅氢键等极性基团通过物理化学吸附作用牢固附着在岩石表面,而分子链中疏水基团硅甲基改变了岩石表面润湿性质,对气/水在致密孔隙裂缝中的渗流产生了较大影响。

关键词:正交设计;氨基聚硅氧烷;纳米乳液;控水;压裂;致密气层

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码:**A

引用格式:罗明良,孙涛,吕子龙,等.致密气层控水压裂用纳米乳液的制备及性能评价[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(1):155-162.

LUO Mingliang, SUN Tao, LÜ Zilong, et al. Preparation and performance evaluation of nanoemulsions for water control fracturing in tight gas formations[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(1):155-162.

Preparation and performance evaluation of nanoemulsions for water control fracturing in tight gas formations

LUO Mingliang, SUN Tao, LÜ Zilong, WEN Qingzhi, SUN Houtai

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: With amino polysiloxane and one environmental-friendly surfactant fatty acid methyl ester sulfonate (MES), the optimal formation conditions of nanoemulsions were obtained by the orthogonal design experiments, which can be applied to water control fracturing in tight gas wells. The matching between the size distribution of droplet in nanoemulsions and pore throat in dense cores was analyzed. The effects of nano-droplets adsorbed on core surface on microstructure and interfacial properties were investigated. The water-flooding erosion resistance and water control performances were evaluated by core flooding tests as well. It is found that the optimal formation conditions of nanoemulsion are as follows: weight ratio of modified amino silicone and water 1:2, the amount of emulsifiers MES, *n*-butanol, potassium amino are 40.0%, 20.0%, 5.0% in that of modified silicone oil, respectively, and adjusted to pH 6.5 with acetic acid. The average median diameter of droplets in nanoemulsions is about 28.5 nm, which matches well with pore throat sizes in tight formation cores. And with the increase of nanoemulsions concentration, the surface morphology of core pore are gradually transformed from sharp groove shape to a uniform, smooth peak valley structure and the wettability also presents strong hydrophobic properties. Core flooding tests show that nanoemulsions possess good erosion resistance, reduce water phase relative permeability over 60% and have little

收稿日期:2015-06-22

基金项目:山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(BS2012HZ029);山东省自然科学基金项目(ZR2012EEM001)

作者简介:罗明良(1974-),男,教授,博士,硕士生导师,研究方向为油田化学与增产改造新技术。E-mail:yfsailing_wxg@163.com。

effect on gas permeability with 0.5% nanoemulsions. These demonstrate that nanodroplets are firmly attached on the surface of cores through the physical or chemical adsorption of polar groups such as Si-O bond, Si-H bond and amino groups. And the hydrophobic silicon methyl groups in molecular chains alter the rock wettability properties, which results in greater impact on gas/water flow in porous media.

Keywords: orthogonal design; amino polysiloxane; nanoemulsion; water control; hydraulic fracturing; tight gas formation

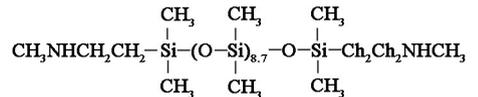
致密储层一般含水饱和度较高且气/水关系复杂,压裂改造过程中人造裂缝或天然微裂缝经常成为储层水流通道,导致压裂后气井含水急剧上升并引起产量迅速下降,特别严重情况下可使生产井因无经济开采价值而被迫提前关井停产^[1],因此对一些采用排水采气工艺成本较高或现场不具备排水采气工艺条件的出水气井有必要采取控水措施。但是油气储层非润湿相不同,常用于油井的无机材料^[2]、聚合物^[3-4]等选择性与非选择性控水剂用于致密气层容易造成储层伤害。目前气井控水主要采用改进聚合物交联技术,即在凝胶形成过程中产生一些气流通道,在近井带重新建立气体渗透率,主要包括用酸产生气通道法、就地产生气通道法和外部产生气通道法^[5]; Zaitoun等^[6]应用未交联的聚合物溶液通过桥键吸附作用大幅度降低水相相对渗透率,较小幅度降低气相相对渗透率,实现选择性堵水不堵气;吴凯等^[7]提出一种通过盐析法堵塞高渗透区域以提高气藏采收率方法;冯兵等^[8]开展气井凝胶堵水剂配方优化与性能评价,主要针对出水层位进行封堵。其中聚合物交联或溶液体系具有一定黏度且在储层条件下产生气流通道,工艺难以控制;盐析法对于存在高渗带较为适用,而对气/水同层或气/水界面不清晰储层可能造成气体渗透率较大损失,矿场应用具有较大风险。与常规乳液相比,由于小尺寸效应和布朗运动,纳米乳液悬浮稳定性更好。同时纳米尺度的液滴更容易进入致密岩石微小孔隙或裂缝,其巨大比表面积可使纳米液滴在岩石表面充分铺展,改善纳米乳液与储层的接触效率,提高入井流体整体应用效果。目前纳米技术在提高油气采收率^[9-10]、预防微粒运移^[11]以及提高助排^[12]与储层伤害修复^[13]等方面得到了一定应用,将纳米乳液用于致密气井压裂控水方面的研究已引起关注。功能聚硅氧烷为控水功能纳米乳液主要组分,具有优良的界面活性、耐热性、耐药品性和透气性等特性,能在固体表面形成一层均匀、抗水和透气的薄膜^[14]。笔者以聚硅氧烷和脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)为主要助剂,应用正

交设计实验优化致密气井压裂控水用纳米乳液形成的最佳条件,通过岩心流动等实验对纳米乳液耐冲刷以及控水等性能进行室内评价,借助红外光谱、自发渗吸实验、润湿角测量与扫描电镜分析纳米乳液对气/水流动的影响。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

材料:脂肪酸甲酯磺酸钠(MES,工业品,山东金轮化工有限公司);氯化钾、正丁醇,乙酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水(自制);天然岩心(长庆井下技术作业公司);氨基聚硅氧烷(氨值0.3~0.6,安徽金诺特有机硅有限公司),其化学结构为



仪器:CP512 电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司);S212 恒速搅拌器(上海申顺生物科技有限公司);721 型分光光度计(山东高密彩虹分析仪器有限公司);NEXUS 型傅里叶红外光谱仪(扫描范围400~4 000 cm⁻¹,波数精度0.01 cm⁻¹,美国尼高力公司);MASTERSIZER/E 型激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司);AutoPore9500 型压汞仪(美国麦克公司);HARKE-SPCA 型接触角测定仪(北京哈科试验仪器厂);JSM-5800 扫描电子显微镜(日本电子 JEOL);岩心驱替装置(海安石油科研仪器有限公司)。

1.2 实验方法

研究一种适应致密气井压裂改造的低伤害控水流体,作为预前置液或前置液在人造裂缝壁面两侧形成的滤失带(图1),用以改变裂缝壁面两侧储层的气水相对渗透率,降低致密气藏压裂开发风险。

1.2.1 控水功能纳米乳液制备与表征

选择逆相乳化法制备氨基聚硅氧烷功能纳米乳液。制备过程:室温下向氨基聚硅氧烷中加入乳化剂和低分子醇,低速搅拌20~30 min,使之混合均匀,然后加入有机酸和部分水,继续搅拌20~30 min,再加入电解质和剩余的水,搅拌至均相,反应结

束。制备过程简单易控制。应用正交实验设计方法优选纳米乳液形成条件。纳米乳液的成分有6种:去离子水,氨基聚硅氧烷,乳化剂MES,正丁醇,乙酸,氯化钾。固定油水比1:2,其余4种成分为4因素,设计4因素3水平正交实验。实验中有关MES、醇、氯化钾加量均为占氨基聚硅氧烷质量的分数的。

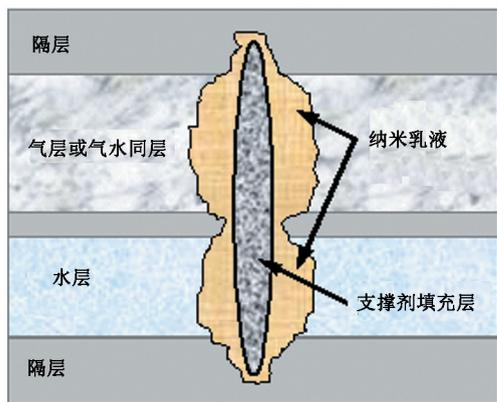


图1 控水压裂中纳米乳液滤失致密储层示意图

Fig.1 Schematic of nanoemulsion invaded into a tight gas formation in water control fracturing

产物结构采用傅里叶红外光谱仪表征,KBr压片;纳米乳液中液滴粒径应用激光粒度仪测量,散射角 90° ,测量前纳米乳液稀释至0.01%(质量分数)。

1.2.2 致密岩心孔径分布及表面微观形貌与润湿性测量

致密岩心孔径分布测试方法参考国家标准 GB/T21650.1-2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度》中压汞法测定;岩心润湿性测定方法参考石油行业标准 SY/T 5153-2007《油藏岩石润湿性测定方法》中接触角法测量。

岩石表面微观形貌采用 JSM-5800 扫描电子显微镜观察(冷场发射电子枪,工作距离 9.5 ~ 9.8 mm,加速电压 5.0 ~ 20.0 kV,分辨率 1.0 nm,放大倍率 2 500 和 10 000)。将岩心薄片固定、脱水后,喷涂一层重金属微粒,在电子束的轰击下发出电子信号,并由探测器接收后转换成放大图像。

1.2.3 岩心自渗吸实验与纳米乳液控水性能评价

实验选用物性相近的天然岩心,使用不同浓度纳米乳液进行处理后分别浸泡于模拟地层水中,借助称重法考察岩心自发吸水量随时间的变化趋势。

控水性能评价实验分为单相岩心流动实验和两相岩心流动实验。单相岩心流动实验是以纳米乳液处理岩心后的气、水残余阻力系数为评价指标,考察纳米乳液对气、水的封堵作用以及耐冲刷性能;两相

岩心流动实验利用非稳态法测量纳米乳液处理岩心后气水相对渗透率变化。上述实验的方法参照以下石油行业标准:SY/T 5336-1996《岩心常规分析方法》、SY/T 5345-2007《岩石中两相相对渗透率测定方法》以及 SY/T 6379-1998《岩心孔隙体积测定方法》。

2 结果分析

2.1 氨基聚硅氧烷纳米乳液的制备

固定氨基聚硅氧烷与去离子水质量比例为 1 : 2,正交实验设计 4 个因素为乳化剂 MES、正丁醇、pH 值、氯化钾,其组分用量均为所占氨基聚硅氧烷质量的分数的。各因素根据单因素优选范围^[15]设计 3 个水平,选用三水平正交表 $L_9(3^4)$ 设计实验,实验效果图如图 2 所示,实验安排、结果与数据分析见表 1。以透光度(T)为评价指标,分析各组分对纳米乳液形成的影响。

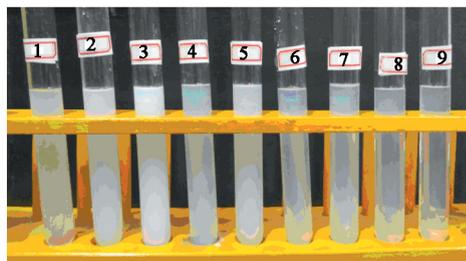


图2 纳米乳液形成条件正交实验效果图

Fig.2 Experimental effect photograph of orthogonal test for formation conditions of nanoemulsion

表1 氨基聚硅氧烷纳米乳液形成条件的 $L_9(3^4)$ 正交实验安排、结果与数据分析

Table 1 Arrangement, results and data analysis of $L_9(3^4)$ orthogonal test for formation conditions of nanoemulsion with amino modified polysiloxane

编号	因素				透光度 $T/\%$
	$w_{MES}/\%$	$w_{n-butanol}/\%$	pH 值	$w_{KCl}/\%$	
1	30	15.0	6.0	4.0	42.1
2	30	17.5	6.5	5.0	53.7
3	30	20.0	7.0	6.0	50.8
4	35	15.0	6.5	6.0	73.1
5	35	17.5	7.0	4.0	69.4
6	35	20.0	6.0	5.0	80.6
7	40	15.0	7.0	5.0	72.5
8	40	17.5	6.0	6.0	81.9
9	40	20.0	6.5	4.0	91.9
K_1	48.867	62.567	68.200	67.467	—
K_2	74.367	68.333	72.567	68.933	—
K_3	81.767	74.100	64.233	68.600	—
R	32.900	11.533	8.334	1.466	—

由表1可以得到氨基聚硅氧烷纳米乳液形成的最佳条件是:乳化剂MES 40.0%,正丁醇20.0%,pH值为6.5,氯化钾4.0%。分析结果表明,乳化剂MES的极差R远大于正丁醇、pH值和氯化钾的极差,说明MES对纳米乳液的形成影响最敏感,其次是正丁醇、pH值和氯化钾。综上分析可得纳米乳液形成条件为:氨基聚硅氧烷与水质量比1:2,乳化剂MES、正丁醇、氯化钾加量分别为氨基聚硅氧烷质量的40.0%、20.0%、5.0%,乙酸调节溶液pH值至6.5。

2.2 氨基聚硅氧烷纳米乳液红外光谱图与粒径分布

图3是纳米乳液的红外光谱图。在2962~2856 cm^{-1} ($m, \nu_{\text{C-H}}$)、1261 cm^{-1} ($s, \delta_{\text{C-H}}, \text{Si-CH}_3$)、1097~1021 cm^{-1} ($s, \nu_{\text{Si-O}}$)、801 cm^{-1} ($s, \nu_{\text{Si-C}}, \text{Si-CH}_3, \text{Si-CH}_2-$)出现了聚硅氧烷链段特有的4组吸收峰。2962~2856 cm^{-1} 处的吸收峰是由于C—H的面内摇摆,1261、1411 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由Si—CH₃基的CH₃面内和面外弯曲振动引起的,1021、1097 cm^{-1} 处的吸收峰归属于Si—O—Si的伸缩振动,801 cm^{-1} 处的吸收峰归属于Si—C的伸缩振动和CH₃的面内摇摆;其中1021和1097 cm^{-1} 处的吸收峰为最具特征的宽强吸收带,当分子链较长时,分裂成2个强度接近的吸收峰。在3362 cm^{-1} 处出现氨基的伸缩振动吸收峰,1582 cm^{-1} 处有较强的N—H变形振动吸收峰。由于纳米乳液中引入了极性氨基基团,活性强,有利于均匀分散在水、醇等极性介质中,形成稳定的纳米乳液。同时,极性氨基基团容易吸附在亲水的岩石表面,而分子结构中硅甲基朝外可改变致密岩心表面润湿性。

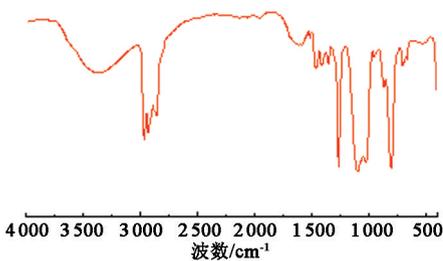


图3 纳米乳液红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of nanoemulsion

图4是利用激光粒度分析仪测得的氨基聚硅氧烷纳米乳液中液滴粒径分布图。由图4所示,氨基聚硅氧烷纳米液滴在水中稳定分散,形成一种以球形液滴形式存在的水基纳米乳液,中值粒径大约为28.5 nm,粒径分布较为均匀。

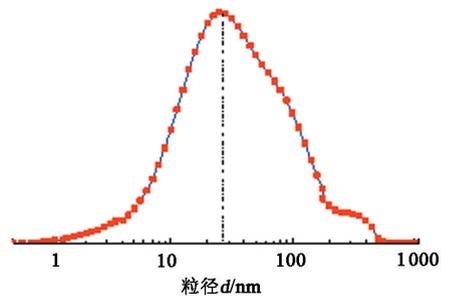


图4 纳米乳液粒径分布

Fig.4 Droplet size distributions of nanoemulsion

2.3 致密岩心孔隙分布及表面润湿性与微观结构变化

实验岩心选取长庆苏里格气田,使用岩心直径2.5 cm,长度5.3 cm,孔隙度为21.84%,气测渗透率为 $1.12 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。应用压汞法测得岩心孔隙分布曲线如图5所示。从图5看出,该曲线的直线段长且平缓,孔隙分布曲线陡峭,说明岩心孔隙结构较为均一,孔喉分选性较好。孔隙半径主要分布于0.1~1.0 μm ,在0.15~0.30 μm 之间最为集中。同时应用岩心渗透率与孔隙度数据,根据Kozeny公式^[16]可估算出岩石的平均孔隙半径 $r = 0.1895 \mu\text{m}$,计算结果与实验测得孔隙分布曲线相吻合。通过对纳米乳液中液滴粒径分布与致密岩心孔喉尺寸分布分析,表明该致密岩心平均孔喉直径远大于纳米乳液中液滴直径,纳米液滴与孔喉尺寸匹配良好,在致密岩心孔隙中具有良好的可通过性,降低了控水压裂施工风险。

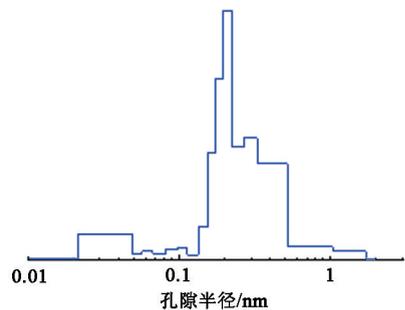


图5 致密岩心孔隙分布曲线

Fig.5 Pore radius distributions of tight formation core

选取3种不同体积分数(0.3%、0.5%、0.7%)的氨基聚硅氧烷纳米乳液驱替岩心后切片,观察纳米乳液浓度变化对岩心薄片表面微观结构的影响。扫描电镜结果如图6所示,扫描放大倍数为10000。

通过扫描电镜可以观察到,纳米乳液未处理的岩心局部表面棱角较尖锐,存在许多纤细沟槽,甚至还存在短小的斜刺状物(图6(a));而纳米乳液驱

替吸附后,岩心表面逐渐呈现更加均匀、平滑的峰谷形貌,且随着纳米乳液浓度的增加,趋势更加显著(图6(b)~(d))。这说明氨基聚硅氧烷纳米乳液可以容易地附着在岩石表面并铺展成厚度极小的均匀薄膜,改变了岩石表面的微观结构。由于氨基聚硅氧烷纳米乳液中的氨基、硅氧键与硅氢键等活性基团与岩石亲水表面产生牢固的取向吸附,形成纳米尺度的疏水膜,远远小于致密岩心孔喉,不足以堵塞岩心微小孔隙或天然裂缝,只是改变了岩石表面微观结构与界面性质。

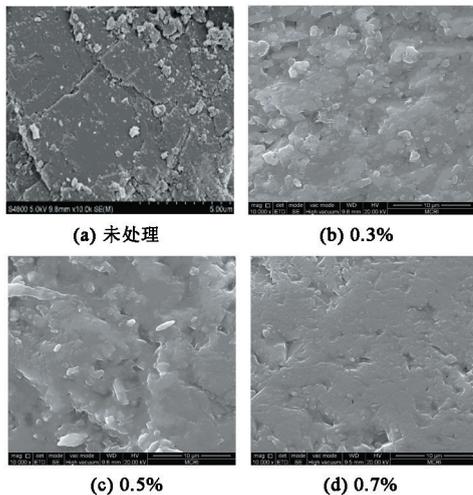


图6 不同纳米乳液处理的岩心表面扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photographs on core surface treated by different nanoemulsions

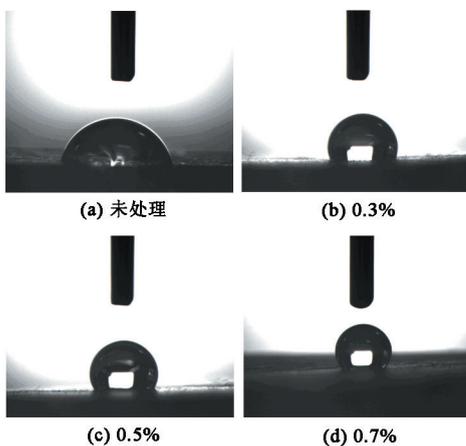


图7 不同纳米乳液处理的岩心表面水滴铺展

Fig. 7 Water droplet spreading on core surface treated by different nanoemulsions

在此基础上,对不同浓度纳米乳液处理后岩心薄片表面进行水滴润湿性测量,水滴铺展形态如图7所示。结果显示,天然岩心薄片与通过体积分数为0.3%、0.5%、0.7%的纳米乳液处理过的岩石表

面的润湿角分别为 75.4° 、 109.2° 、 118.2° 、 128.5° ,呈现逐渐增大的趋势。天然岩心表面的润湿性从亲水性过渡到疏水性,并且疏水程度逐渐增加。结合扫描电镜结果,表明改性氨基聚硅氧烷纳米乳液在岩石表面借助Si—O偶极键及极性氨基与岩石表面以氢键或非共价键牢固吸附在岩石表面,而疏水硅甲基以定向排列成膜方式朝外伸向孔隙喉道,在岩心孔喉表面形成了一层厚度极小的疏水薄膜,改变了岩石孔隙表面的润湿性质。

2.4 岩心自渗吸能力与纳米乳液控水性能

2.4.1 岩心自渗吸能力

岩石自渗吸能力能反映岩石在无外力作用下的吸液能力。选用物性相近、渗透率为 $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的4块天然岩心,其中3块分别用0.3%、0.5%和0.7%的纳米乳液处理。然后将4块岩心分别置于相同体积的模拟地层水中,以岩心吸水量为指标考察纳米乳液处理后岩心的自发渗吸能力,结果如图8所示。

由图8可知,经纳米乳液处理后,岩心吸水量明显降低,考虑到端面效应,纳米乳液抑制岩心吸水量达27.2%~31.3%。根据毛管力公式,地层水进入毛细管的高度与岩石表面的界面张力和润湿角的余弦值成正比,与毛管半径成反比。未处理岩心表面是水湿的,毛管力作为水前进的动力,表现为毛细管上升现象;随着纳米乳液浓度的增加,岩心表面对水的润湿角增大,逐渐由亲水转变为疏水,润湿角值超过 90° ,毛管力成为水进入毛细管孔隙的阻力,致密岩心微小孔隙也在很大程度上增大了该阻力,在没有外力作用下,毛细管上升高度很小甚至转变为毛细管下降现象,表明氨基聚硅氧烷纳米乳液具有明显的抑制岩心吸水效应。因此,作为控水压裂前置液或预前置液,一方面进入裂缝壁两侧储层后可以降低后续压裂液的滤失,提高压裂液作用效率,减少储层伤害;另一方面,压裂施工完成后,可有效降低地层水进入支撑裂缝的渗流速度,延长地层水突破时间,提高压裂控水增产效果。

2.4.2 纳米乳液对气水残余阻力系数与耐冲刷性能的影响

实验选用3块不同渗透率的岩心,实验温度 60°C ,选用纳米乳液体积分数为0.5%,所测岩心渗透率变化及残余阻力系数计算结果如表2所示,表中 k_{g0} 、 k_{g1} 分别为纳米乳液处理前后气测渗透率, k_{w0} 、 k_{w1} 分别为纳米乳液处理前后水测渗透率, F_{RRg} 为气相残余阻力系数, F_{RRw} 为水相残余阻力系数。结果表

明,纳米乳液处理岩心后,对气相渗透率影响较小,3种渗透率的岩心气测渗透率恢复率均在90%以上;

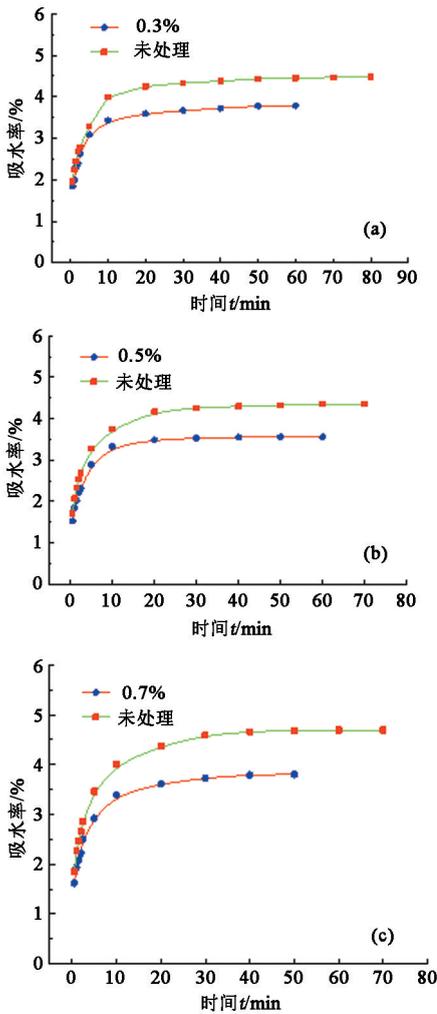


图8 纳米乳液浓度对岩心吸水量的影响

Fig.8 Effect of nanoemulsions concentration on water adsorption

表2 纳米乳液对不同渗透率岩心的气水渗透率的影响

Table 2 Effect of nanoemulsions on gas/water permeability

岩心	$k_g/10^{-3} \mu m^2$	$k_{ga}/10^{-3} \mu m^2$	$k_w/10^{-3} \mu m^2$	$k_{wa}/10^{-3} \mu m^2$	F_{RRg}	F_{RRw}	F_{NRR}
1	8.152	7.478	7.083	3.793	1.090	1.867	1.713
2	2.113	1.960	1.735	0.805	1.078	2.155	1.999
3	0.445	0.407	0.342	0.137	1.093	2.496	2.282

而水测渗透率下降幅度明显,最高可达60%。同时观察到绝对渗透率越低的岩心标准流体阻力比 F_{NRR} (F_{RRw}/F_{RRg}) 越大,说明纳米乳液对致密岩心的控水效果更加显著。这是由于氨基聚硅氧烷纳米乳液不会像无机材料、交联或未交联高分子量聚合物溶液等相渗改善体系产生较强的物理封堵,而是通过物理化学吸附等界面作用改变岩石表面微观结构与润湿性质控制气水渗流性质。当纳米乳液处理后的致

密岩心对水的润湿角大于 90° 时,产生的毛细管力是阻碍水的流动,并且岩心渗透率越低,毛细管半径越小,产生的阻力就越大,降低了水相渗流速度,大大延迟了地层水沿孔隙裂缝突破时间,达到压裂控水目的。

以水相残余阻力系数为评价指标,通过包括水驱 I、反注纳米乳液 II 和后续水驱 III 3 个阶段考察水相残余阻力系数变化趋势。纳米乳液体积分数为 0.5%,岩心渗透率为 $1.13 \times 10^{-3} \mu m^2$,实验温度为 $60^\circ C$,用标准盐水驱替,结果如图 9 所示。在后续水驱 8 倍孔隙体积 (V_p) 后,水相残余阻力系数基本稳定在 2.0,表明纳米乳液吸附膜耐冲刷性能良好。这是因为氨基聚硅氧烷纳米乳液中活性基团氨基具有很强的极性,能与岩石表面原有的亲水基团产生牢固的取向吸附,同时分子链中硅氢键 (Si-H) 也具有较大的活性,能在高温和储层金属盐作用下发生水解、缩合交联成膜,极大提高了氨基聚硅氧烷的在岩石表面的附着强度,可以很大程度上延长纳米乳液控水有效作用时间,提高致密气井控水增产效果。

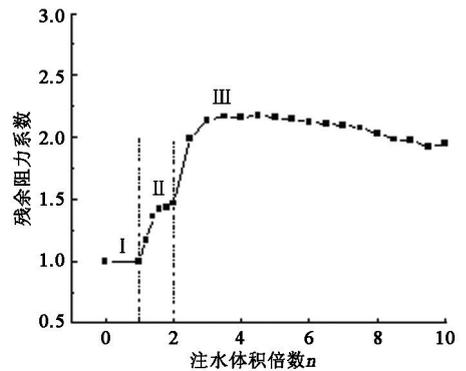


图9 纳米乳液处理后残余阻力系数随水相注入体积的变化

Fig.9 Residual resistance factor of water phase varies with injection volume after nanoemulsion injection

2.4.3 纳米乳液对气水相对渗透率的影响

实验使用岩心渗透率为 $1.12 \times 10^{-3} \mu m^2$,纳米乳液体积分数为 0.5%,纳米乳液处理后气水相对渗透率变化如图 10 所示,图中 K_{rga} 、 K_{rwa} 分别表示纳米乳液处理后气水相对渗透率; K_{rg} 、 K_{rw} 分别表示天然岩心气水相对渗透率。从图 10 可以看出,纳米乳液处理后岩心气水相对渗透率整体上都有所下降,其中气相相对渗透率下降幅度较小,在不同含水饱和度阶段均小于 20%,而水相相对渗透率下降幅度可超过 60%,尤其是在高含水饱和度阶段,这表明纳米乳液更有利于高含水致密气藏控水措施。同时也

可观察到经过纳米乳液处理后,岩心束缚水饱和度从25%增加到50%,限制了人造裂缝两侧自由水的流动,而对气相流动影响较小,达到了控水稳气的目的。

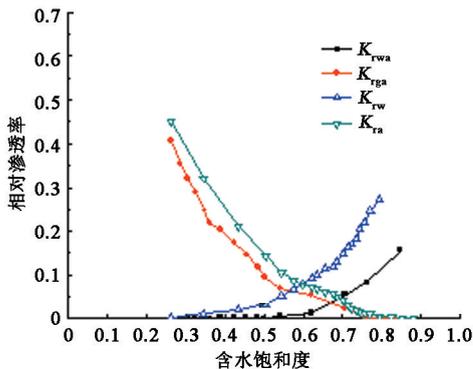


图10 纳米乳液对气水相对渗透率的影响

Fig.10 Effect of nanoemulsion on gas/water relative permeability

3 结论

(1) 优选出致密气井压裂控水用纳米乳液形成的合理条件:氨基聚硅氧烷与水质量比1:2,乳化剂MES、正丁醇、氯化钾加量分别为氨基聚硅氧烷质量的40.0%、20.0%、5.0%,乙酸调节pH值至6.5。纳米乳液中液滴中值粒径平均28.5 nm,与致密岩心孔喉尺度匹配良好,降低了纳米乳液侵入致密储层堵塞孔喉的风险。

(2) 氨基聚硅氧烷纳米乳液通过氨基、硅氧键及硅氢键等物理化学吸附不仅使致密岩心表面呈现一种更加平滑的峰谷形貌,而且随着纳米乳液浓度的增加,岩心表面润湿性从亲水性向疏水性转变,并且疏水性呈现增强的趋势。

(3) 氨基聚硅氧烷纳米乳液处理的致密岩心水驱 $8V_p$ 后水相残余阻力系数仍保持在2.0以上,表明纳米乳液具有良好的耐冲刷性能。同时气相相对渗透率下降幅度较小,在不同含水饱和度阶段均小于20%,而水相相对渗透率下降幅度可超过60%,尤其是在高含水饱和度阶段,岩心束缚水饱和度从25%增加到50%,证实了氨基聚硅氧烷纳米乳液通过物理化学吸附改变了岩石微观结构与润湿性质,从而对气/水在致密岩石孔隙裂缝中的流动产生了较大影响。

参考文献:

[1] 王平美,罗健辉,白风鸾,等.国内外气井堵水技术研究进展[J].钻采工艺,2001,24(4):28-30.

WANG Pingmei, LUO Jianhui, BAI Fengluan, et al. Research progress on water shutoff technology in gas well at home and abroad[J]. Drilling and Production Technology, 2001,24(4):28-30.

[2] 刘淑萍,张从德,姜伟,等.用于封堵气井出水的超细水泥浆配方研究[J].钻井液与完井液,2001,18(3):21-23.

LIU Shuping, ZHANG Congde, JIANG Wei, et al. Ultra-fine cement slurry composition for plugging water interval in gas well[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2001,18(3):21-23.

[3] BLANCHARD V, LASSEUX D, BERTIN H J, et al. Gas/water flow in porous media in the presence of adsorbed polymer: experimental study on non-darcy effects [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2007,10(4):423-431.

[4] TIELONG C, YONG Z, KEZONG P, et al. A relative permeability modifier for water control of gas wells in a low-permeability reservoir[J]. SPE Reservoir Engineering, 1996,11(3):168-173.

[5] DOVAN H T, HUTCHINS R D. New polymer technology for water control in gas wells [J]. SPE Production & Facilities, 1994,9(4):280-286.

[6] KOHLER N, ZAITOUN A. Polymer treatment for water control in high-temperature production wells [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,1991.

[7] 吴凯,蒲万芬,张超平,等.诱导盐沉析控水增气技术[J].新疆石油地质,2010,31(6):657-658.

WU Kai, PU Wanfen, ZHANG Chaoping, et al. Water control method for stimulation by inducing salt precipitation in gas reservoir [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2010,31(6):657-658.

[8] 冯兵,赵仁保,李文魁,等.气井凝胶堵水剂配方优化及性能评价[J].石油钻探技术,2010,38(2):67-71.

FENG Bing, ZHAO Renbao, LI Wenkui, et al. Formulation optimization and performance evaluation of water plugging reagent in gas wells [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010,38(2):67-71.

[9] PAUL M, DAVID H, DANIEL E. Application of nanofluid technology to improve recovery in oil and gas wells [C]//SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition,2012.

[10] ALI K, ZAHRA F, ALIREZA B, et al. Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2):1028-1036.

[11] ALI H, HAMOUD K H A, ADEL M A, et al. Effect of MgO nanofluid injection into water sensitive formation to

- prevent the water shock permeability impairment [C]//SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 2012.
- [12] 罗明良, 刘佳林, 温庆志, 等. 环保型 MES 中相微乳液改善压裂助排的效果[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(3): 454-460.
- LUO Mingliang, LIU Jialin, WEN Qingzhi, et al. Fracturing cleanup effectiveness improved by environment-friendly MES middle phase microemulsion[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(3): 454-460.
- [13] LAKIA M C, HUI Z, ANDREI S Z, et al. The impact of complex nanofluid composition on enhancing regained permeability and fluid flowback from tight gas formations and propped fractures [C]//SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2012.
- [14] 申屠鲜艳, 胡振羽. 氨基硅油的结构分析[J]. 有机硅材料, 2006, 20(5): 256-257.
- SHENTU Xianyan, HU Zhenyu. Structure analysis of amino-modified silicone oil [J]. Silicone Material, 2006, 20(5): 256-257.
- [15] 孙厚台. 低渗气藏功能纳米流体控水效果与机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2012.
- SUN Houtai. Study on water control effect and mechanism of functional nanofluids in low permeability gas reservoirs [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2012.
- [16] 何更生, 唐海. 油层物理[M]. 2版. 北京: 石油工业出版社, 2011.

(编辑 刘为清)