

文章编号:1000-4092(2021)04-671-06

改性氧化石墨烯纳米片用于海上B油田提高采收率*

李奇^{1,2}, 陈士佳^{1,2}, 陈斌^{1,2}, 王成胜^{1,2}, 张军辉^{1,2}, 张强^{1,2}, 吴晓燕^{1,2}

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 天津 300452; 2. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452)

摘要:改性氧化石墨烯纳米片是一种基于氧化石墨烯改性的新型纳米材料。本文研究了改性氧化石墨烯纳米片的尺寸和形貌,并考察了改性氧化石墨烯纳米片与聚合物二元增效体系的油/水界面张力、乳化性能、黏浓关系、流变性能和驱油性能。研究表明,所用的改性氧化石墨烯纳米片的典型尺寸为217.7 nm,在水溶液中呈片状松散堆积。改性氧化石墨烯纳米片体系及其与聚合物的二元增效体系均能在改性氧化石墨烯加量为10 mg/L的极低浓度下使油水界面张力降至 10^{-3} mN/m数量级,且在加量为50 mg/L的极低浓度下可使油水界面张力降至 10^{-4} mN/m数量级,表明改性氧化石墨烯纳米片具有较高的活性,能在油水界面上均匀分布。改性氧化石墨烯纳米片具有一定的乳化能力,无论是否存在聚合物的情况下,乳化液的油水分离时间均随改性氧化石墨烯纳米片加量的增大而延长。改性氧化石墨烯纳米片与聚合物通过氢键和静电相互作用,加入100 mg/L的改性氧化石墨烯纳米片可使聚合物溶液的增黏率达60%以上。在水驱基础上改性氧化石墨烯纳米片与聚合物二元增效体系可使采收率提高26.25%。图10参15

关键词:改性氧化石墨烯;提高采收率;聚合物;界面张力;增黏率

中图分类号:TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.017

0 前言

我国大部分油田处于开发后期,均遇到了高含水的问题。提高采收率技术是利用化学、物理、生物等手段提高采收率,以提高原油整体产量的一项重要油田开发技术。在提高采收率技术中,化学提高采收率主要采用各种聚合物和表面活性剂或两者的组合,是我国应用最广泛的方法。近年来,利用新型纳米材料提高采收率的方法受到越来越多的关注。由于纳米材料体积小、比表面积大、表面电荷密度高,其表现的性质与常规化学提高采收率方法不同^[1]。通常报道的新型纳米材料提高采收率的主要原理包括:(1)纳米材料与原油形成微乳液,提高原油的流动性;(2)纳米材料在油水界面形成界面膜,从而降低界面张力;(3)纳米材料在岩石表

面形成沉积膜,改变岩石的润湿性,从而剥离附着的油膜^[2-5]。文献中报道的用于采油的新型纳米材料种类多样,比如纳米SiO₂粒子、纳米MD膜、纳米乳液、聚合物纳米微球、2-D智能黑卡等^[6-10],将其用于提高采收率技术具有许多新的特点,在进一步提高采收率方面有着巨大的潜力,但是鲜有报道改性氧化石墨烯纳米片及其与聚合物相互作用用于提高采收率的研究工作。

氧化石墨烯纳米片是一种新型的碳基2D纳米材料,表面含有大量羧基、羟基和环氧基等活性基团,利用这些基团共价键功能化可得到改性氧化石墨烯纳米片。本文研究了改性氧化石墨烯纳米片的尺寸和形貌以及改性氧化石墨烯纳米片与油和盐水溶液的相互作用,并评价了改性氧化石墨烯纳米片与聚合物二元增效体系的驱油效果,为进一步提

* 收稿日期:2020-09-10;修回日期:2020-12-02。

基金项目:中国海洋石油集团公司直属单位级项目“双亲纳米新材料用于海上油田增产的研究”(项目编号GCJSXMHT-E2006)。

作者简介:李奇(1989—),女,中级工程师,西南石油大学应用化学专业硕士(2014),从事海上油田提高采收率的研究与应用工作,通讯地址:300452 天津市滨海高新区惠新路,电话:022-66907737, E-mail:liqi14@cnooc.com.cn。

高相关油田的整体采收率提供了一种可行的方法。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

改性氧化石墨烯纳米片,商业品,有效含量为2%;部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量为 2.5×10^8 ,固含量89%,水解度89.3%,自制。无机盐,固含量100%,国药集团化学试剂北京有限公司。实验用水为海上B油田模拟水,矿化度7052.73 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L): $K^+ + Na^+$ 2323.97、 Mg^{2+} 21.82、 Ca^{2+} 171.54、 Cl^- 3641.29、 SO_4^{2-} 12.6、 CO_3^{2-} 56.12、 HCO_3^- 825.39;实验用油为B油田脱水原油,黏度12 mPa·s(58℃),含水率<1%,密度0.9007 g/cm³,酸值0.7 mg KOH/g;实验岩心为贝雷岩心,尺寸为 $\phi 2.5 \text{ cm} \times 10.2 \text{ cm}$,孔隙度24.25%,气测渗透率 $824 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

Malvern-Zetasizer-Nano-ZS型动态光散射仪,英国马尔文有限公司;Phenom G6 pure型台式电镜,荷兰Phenom-world公司;RS 600型流变仪,德国哈克公司;TX-500C型界面张力仪,美国科诺工业有限公司;IKA T8型分散机,德国IKA集团。

1.2 实验方法

(1)溶液的配制

聚合物母液的配制:参考标准API RP—63 1990《用于提高石油采收率的聚合物评价的推荐作法》和中国石油天然气行业标准SY/T 6576—2016《用于提高石油采收率的聚合物评价方法》,在30℃下,采用海上B油田模拟水配制质量浓度为5000 mg/L的聚合物母液,并放置12 h以上备用。用海上B油田模拟水稀释母液制备质量浓度为800 mg/L的聚合物溶液。

改性氧化石墨烯纳米片原液的配制:采用海上B油田模拟水稀释改性氧化石墨烯纳米片原液,配制成不同质量浓度(10、20、50、100 mg/L)的改性氧化石墨烯纳米片体系。

改性氧化石墨烯与聚合物二元增效体系的配制:在室温下,准确称取聚合物母液、改性氧化石墨烯纳米片原液和海上B油田模拟水放入烧杯中,采用磁力搅拌器,以250 r/min的转速搅拌均匀,配制成4组改性氧化石墨烯纳米片质量浓度分别为10、20、50、100 mg/L以及聚合物质量浓度为800 mg/L

的改性氧化石墨烯与聚合物二元增效体系。

(2)改性氧化石墨烯纳米片尺寸测定

采用动态光散射仪表征改性氧化石墨烯材料的尺寸及其分布。

(3)改性氧化石墨烯纳米片形貌观察

将改性氧化石墨烯纳米片原液在80℃烘箱中烘干,在10 KV加速电压下,用扫描电子显微镜观察改性氧化石墨烯纳米片的形貌。

(4)油水界面张力测定

参照中国石油天然气行业标准SY/T 5370—2018《表面及界面张力测定方法》,用TX-500C界面张力仪在温度58℃、转速5000 r/min下测定改性氧化石墨烯溶液以及聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系与原油间的动态界面张力,水、油密度差 $\Delta\rho$ 为0.1023 g/cm³。

(5)乳化实验

将油分别与改性氧化石墨烯溶液、聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系以体积比1:1混合;然后用IKA T8分散机以7000 r/min的转速乳化3 min;再将混合液倒入25 mL的具塞试管中,并置于58℃下烘箱中观察0.5、1、6、12、24、48、72、96 h下的析水体积,由析水体积与总体积之比计算析水率。

(6)黏度测定

参考标准API RP—63 1990 3.6《流变模型》,采用Haake RS 600流变仪在温度58℃、剪切速率 7.34 s^{-1} (Z41转子)下测定聚合物溶液的表观黏度 η_p 、改性氧化石墨烯溶液的表观黏度 η_l 和改性氧化石墨烯与聚合物二元增效体系的表观黏度 η_{pl} ,并按式(1)计算加入改性氧化石墨烯后体系的增黏率 I_h 。

$$I_h = \frac{\eta_{pl} - \eta_l}{\eta_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_{pl} —改性氧化石墨烯与聚合物二元增效体系的黏度,mPa·s; η_l —改性氧化石墨烯溶液的黏度,mPa·s; η_p —聚合物溶液的黏度,mPa·s。

(7)岩心驱油实验

岩心驱油实验流程参考标准API RP—63 1990 3.7《多孔介质实验》,驱油实验温度58℃,驱替速率为0.2 mL/min。岩心驱油实验具体步骤如下:①测量贝雷岩心的直径、长度和干重;②在真空条件下用B油田模拟水饱和岩心,并称量湿重;③注入B油田模拟水至注入压力稳定;④建立原始含油饱和度

直至不再产出B油田模拟水;⑤B油田模拟水驱至含水率为98%;⑥注入0.5 PV的聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系;⑦B油田模拟水驱至含水率为98%。采集注入压力、出油量、出水量数据,计算采出程度。参考中国石油天然气行业标准SY/T 6576—2016《用于提高石油采收率的聚合物评价方法》,用淀粉碘化镉法测定产出液中聚合物浓度。

2 结果与讨论

2.1 改性氧化石墨烯纳米片的尺寸

改性氧化石墨烯的粒径及其分布如图1所示。由图1可知,改性氧化石墨烯纳米片的粒径均在纳米尺度范围内,平均粒径为217.7 nm。

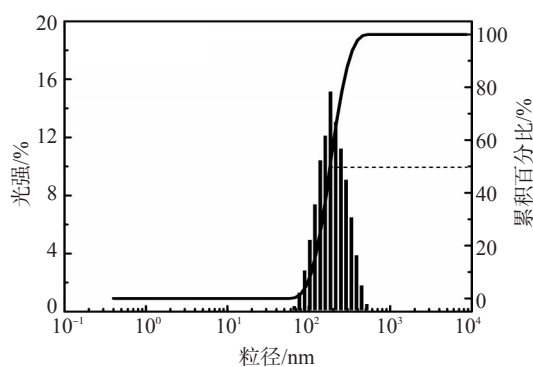


图1 改性氧化石墨烯的尺寸分布

2.2 改性氧化石墨烯纳米片的形貌

改性氧化石墨烯纳米片的扫描电镜照片如图2所示。可以观察到改性氧化石墨烯固体呈片状堆积,自组装成一个网络结构,并有空洞结构。

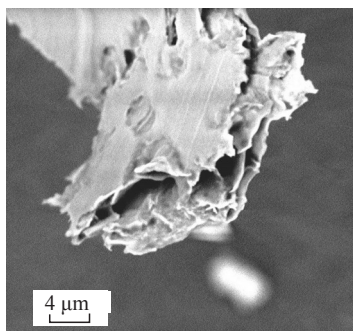


图2 改性氧化石墨烯的扫描电镜图片

2.3 改性氧化石墨烯对油水界面张力的影响

原油与改性氧化石墨烯体系和改性氧化石墨烯与聚合物二元增效体系的界面张力测试结果如图3所示。改性氧化石墨烯纳米片不仅可以很容易

地分散在聚合物溶液中,而且在很低的浓度下就使油/水界面张力急剧降低至超低界面张力范围($10^{-4} \sim 10^{-3}$ mN/m)。另外,聚合物对聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系与原油间的界面张力几乎没有影响,说明改性氧化石墨烯与聚合物具有良好的相容性。在罗丹的研究中,氧化石墨烯基两亲性 Janus 纳米片体系与原油间的界面张力值为 1.0 mN/m^[11],高于我们的测量值。通过带有不同官能团(如不同碳链长度的疏水基团、多种亲水基团如羟基、羧基等)的改性化学药剂对氧化石墨烯进行改性,可使改性氧化石墨烯能更有效地与油水相互作用,从而降低界面张力。此外,工业品生产过程中残留的少量改性化学药剂亦可能对降低油水界面张力有所贡献。

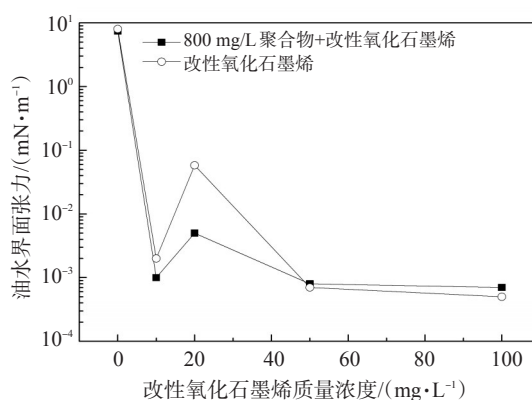


图3 改性氧化石墨烯浓度对界面张力的影响

改性氧化石墨烯降低界面张力的机理如图4所示。改性氧化石墨烯具有纳米级的尺寸,可以迅速扩散到油水界面。片状结构和附加的官能团将有助于改性氧化石墨烯以一定的顺序紧密地分布在油和水之间。另外,由于改性氧化石墨烯具有高比表面积,到达界面后,它能非常有效地取代界面处

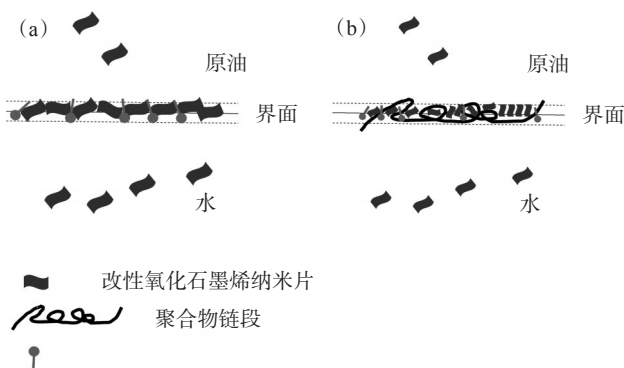


图4 改性氧化石墨烯降低界面张力机理示意图

的水分子。对于改性氧化石墨烯/聚合物二元增效体系,少量聚合物链卷曲地吸附在界面上,从而留下空腔。改性氧化石墨烯具有填充这些空腔的能力,从而形成更致密的界面。

2.4 乳化性能

将油分别与不同质量浓度的改性氧化石墨烯体系、聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系以体积比1:1混合均匀,在58℃下放置不同时间后的析水率如图5和图6所示。随着改性氧化石墨烯浓度的增加,析水率逐渐降低。在相同的改性氧化石墨烯浓度下,聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的析水率小于改性氧化石墨烯体系的析水率。这说明改性氧化石墨烯具有一定的乳化性能,而聚合物也可以起到一定的辅助作用。

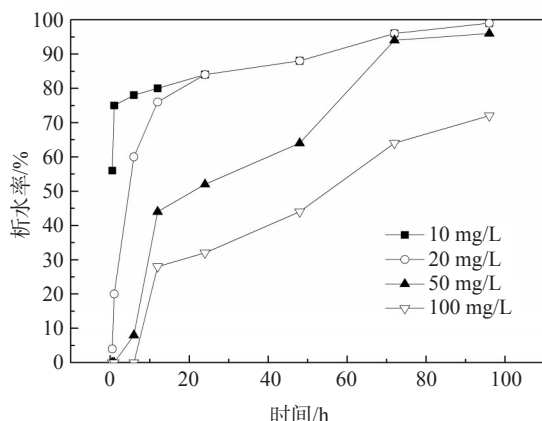


图5 不同质量浓度的改性氧化石墨烯体系的析水率随时间的变化

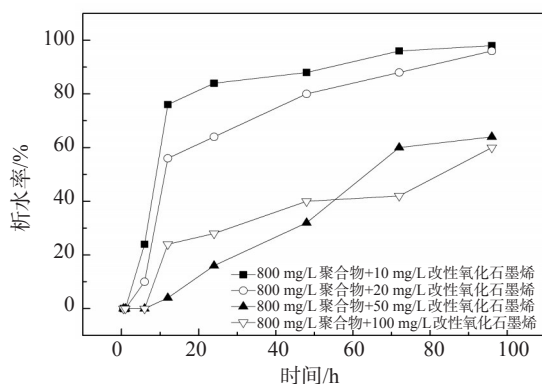


图6 聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的析水率随时间的变化

2.5 黏度-浓度关系

不同质量浓度的改性氧化石墨烯体系和聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的黏度见图7。随着改性氧化石墨烯质量浓度的增加,改性氧化石墨

烯溶液的表观黏度几乎未变化。对于聚合物浓度恒定的聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系来说,随着改性氧化石墨烯质量浓度的增加,体系的表观黏度显著增加。未加入改性氧化石墨烯前,质量浓度为800 mg/L的聚合物溶液的黏度为13.5 mPa·s。当改性氧化石墨烯加量为100 mg/L时,聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的黏度为21.8 mPa·s,增黏率可达60%以上。由此可见,即使在非常小的加量下,改性氧化石墨烯也可明显提高聚合物溶液的黏度。

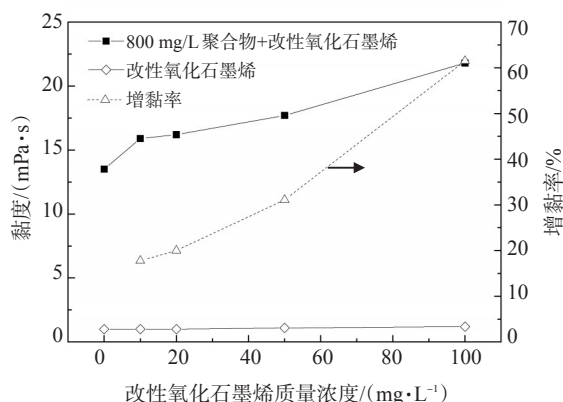


图7 体系黏度和增黏率随改性氧化石墨烯浓度的变化关系

聚合物与改性氧化石墨烯之间可能存在的交联结构是导致聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系黏度升高的主要原因。这种可逆结构的形成依赖于聚合物链和改性氧化石墨烯纳米片之间的非共价键合效应,其中包括氢键和静电相互作用^[12-13],机理示意图如图8所示。一方面,氢键作用是超分子组装的主要驱动力,改性氧化石墨烯表面的羟基或羧酸基团与聚合物链上的磺酸或酰胺基之间可形成氢键;另一方面,改性氧化石墨烯上带负电荷的羧基与聚合物链上带正电荷的仲胺之间发生了静电相互作用。当pH=7或溶液为中性时,氢键可能更占主导地位。

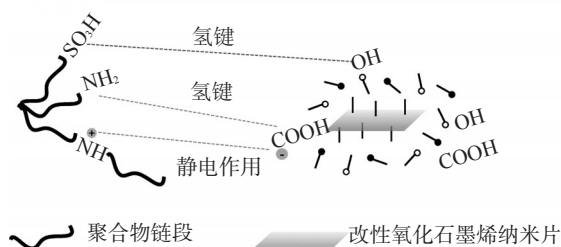


图8 聚合物与改性氧化石墨烯相互作用机理示意图

2.6 流变性能

不同质量浓度(0~100 mg/L)的聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的黏度随剪切速率的变化如图9所示。聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的黏度,随改性氧化石墨烯质量浓度的增大而增大,随剪切速率的增大而减小,有明显的剪切稀释现象。当剪切速率增大时,由于取向效应,聚合物与改性氧化石墨烯之间的交联结构受到破坏。这意味着当聚合物长链和改性氧化石墨烯纳米片沿同一方向时存在相互作用,而在不同方向时相互作用消失^[14]。

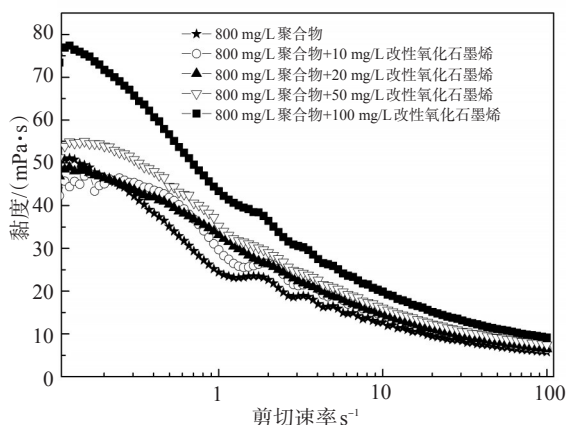


图9 聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系的黏度随剪切速率的变化

2.7 驱油效果

采用气测渗透率为 $824 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的贝雷岩心进行驱油实验,原始含水饱和度为73.95%。注入800 mg/L聚合物+50 mg/L改性氧化石墨烯二元增效体系,驱替过程中注入压力、累积产液量、含水率和采出程度与注入体积的关系如图10所示。水驱压力平稳后累计注入体积为1.81 PV,采出程度为56.36%。随后注入0.52 PV的聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系,注入压力急剧上升,含水率曲线出现明显的含水漏斗,含水率下降至71.93%。在产出液中检测到聚合物质量浓度为20~70 mg/L。注入聚合物/改性氧化石墨烯的二元增效体系加后续水驱后较水驱提高采收率26.25%,聚合物与改性氧化石墨烯对提高采收率具有协同作用。聚合物可以提高驱油液的黏度、降低水的流动性,从而显著降低了水油流度比,延缓了指进现象的发生;同时,改性氧化石墨烯可以降低油水界面张力和提高乳

化原油的能力,提高了洗油效率^[15]。

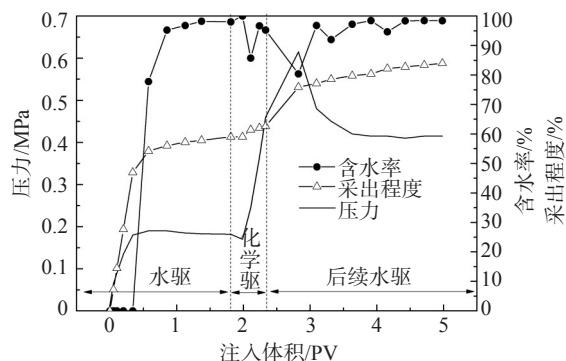


图10 注入压力、含水率、采出程度随注入体积的变化

3 结论

改性氧化石墨烯纳米片是尺寸在纳米级别的片层结构,可与聚合物通过氢键和离子键形成可逆的网状结构,在化学驱提高采收率领域有广阔的应用前景。

改性氧化石墨烯纳米片有超强的界面性能,改性氧化石墨烯纳米片在加量为10~100 mg/L时,单剂及二元增效体系与原油间的界面张力处于 10^{-4} ~ 10^{-3} mN/m。

改性氧化石墨烯纳米片对聚合物溶液有良好的增黏性,改性氧化石墨烯纳米片加量为100 mg/L时,聚合物溶液黏度增黏率为60%。

聚合物/改性氧化石墨烯二元增效体系提高采收率的机理是降低界面张力、乳化原油和扩大波及体积。800 mg/L聚合物+50 mg/L改性氧化石墨烯二元增效体系,在水驱基础上提高采收率26.25%。

参考文献:

- [1] 侯军伟,廖先燕,郭文建. 纳米材料应用于化学驱提高石油采收率研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 233-235.
- [2] 张群,朱友益,马德胜,等. 用于提高石油采收率的纳米技术研究进展[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1599-1603.
- [3] 葛际江,张强,王娜,等. 纳米SiO₂和表面活性剂协同稳定的水包油乳液驱油性能研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(26): 165-170.
- [4] 吕慧. PVDF纳米改性膜制备及其对采油废水处理效能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [5] 郑超. 表面改性纳米二氧化硅的制备及其对HPAM驱油性能的影响[D]. 开封:河南大学, 2017.
- [6] 陶晓贺. 纳米二氧化硅分散液的制备及其驱油性能研究[D]. 开封:河南大学, 2019.

- [7] 姚同玉. MD膜驱剂驱油机理探讨[J]. 油田化学, 2003, 20(2):172-174.
- [8] 袁俊秀, 王康. 纳米乳液驱油体系性能评价及驱油机理分析[J]. 能源化工, 2016, 37(3): 47-49.
- [9] 刘义刚, 李先杰, 代磊阳, 等. 不同粒径聚合物微球深部运移和封堵特性对比[J]. 油田化学, 2021, 38(3):440-445.
- [10] 杨景斌, 侯吉瑞, 屈鸣, 等. 2-D智能纳米黑卡在低渗透油藏中的驱油性能评价[J]. 油田化学, 2020, 37(2):305-310.
- [11] LUO Dan, WANG Feng, ZHU Jingyi, et al. Secondary oil recovery using graphene-based amphiphilic janus nanosheet fluid at an ultralow concentration [J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56: 11125-11132.
- [12] 陈明珠. 基于氧化石墨烯/聚丙烯酸氢键复合物的生物黏附给药体系[D]. 武汉:华中科技大学, 2017.
- [13] WANG Meng, DUAN Xidong, XU Yuxi et al. Functional three-dimensional graphene/polymer composites [J]. ACS Nano, 2016, 10:7231-7247.
- [14] QIAO Leke, LI Yinping, CHI Yongzhou, et al. Rheological properties, gelling behavior and texture characteristics of polysaccharide from enteromorpha prolifera [J]. Carbohydrate Polym, 2016, 136:1307-1314.
- [15] 刘卫东, 罗莉涛, 廖广志, 等. 聚合物-表面活性剂二元驱提高采收率机理实验[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(4): 600-607.

Research on Enhanced Oil Recovery of Modified Graphene Oxide Nanosheet for Offshore B Oilfield

LI Qi^{1,2}, CHEN Shijia^{1,2}, CHEN Bin^{1,2}, WANG Chengsheng^{1,2}, ZHANG Junhui^{1,2}, ZHANG Qiang^{1,2}, WU Xiaoyan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Tianjin 300452, P R of China; 2. CNOOC Ener Tech-Drilling & Production Cooperation, Tianjin 300452, P R of China)

Abstract: Modified graphene oxide nanosheets (MGONS) is a newly developed nanomaterial based on graphene oxides for EOR applications. The size and morphology of the modified graphene oxide nanosheet was examined, the oil/water interfacial tension, emulsifying properties, viscosity, rheological properties of the MGONS/polymer system was performed and the core flooding test was carried out. The results showed that the MGONS had a typical size of 217.7 nm and piled up loosely in the aqueous solution. No matter the MGONS solution or MGONS/polymer mixed system, with a very low concentration of 10 mg/L of MGONS, they could reduce the interfacial tension to 10^{-3} mN/m, while the concentration of MGONS was of 50 mg/L, the interfacial tension was 10^{-4} mN/m, exhibiting higher activity and the ability to uniformly distribute at the oil/water interface. The water-oil separation time prolonged with the increase of the concentration of MGONS, whether there was polymer or not, indicating that MGONS had a certain emulsifying ability. The MGONS interacted with polymer through hydrogen bond and static interaction. After adding 100 mg/L of MGONS, the viscosity of polymer solution could be increased by 60%. The core flooding test result revealed that the MGONS/polymer mixture system could enhance oil recovery efficiency by 26.25% based on water flooding.

Keywords: modified graphene oxide nanosheet; enhanced oil recovery; polymer; interfacial tension; viscosity increasing rate