

润湿改性剂应用于页岩储层微纳米孔隙微观模型研究

王子强^{1*}, 唐勇¹, 张代燕², 王敏¹, 唐红娇², 王蓓², 孙雅婷², 汪凤², 王熠²

1 怀柔实验室新疆研究院, 乌鲁木齐 830000

2 中国石油新疆油田公司勘探开发研究院, 克拉玛依 834000

* 通信作者, wangzq_81@126.com

收稿日期: 2025-02-26; 修回日期: 2025-04-01

新疆维吾尔自治区专家顾问团决策研究与咨询(Jz2024005)资助

摘要 针对页岩储层的低孔隙度、特低渗透率且中性偏油润湿特征, 本文设计了相应的微流控毛细管束微观模型。基于该模型, 研究了分子膜剂(DM)与表面活性剂十八烷基三甲基氯化铵(STAC)复配体系改变微观模型润湿性情况。发现在DM(1000 mg/L)/STAC(浓度 \leq 临界胶束浓度)条件下, 在玻璃表面润湿改性接触角与STAC浓度呈正相关, 接触角最大能达到 100.51° , 且为单层吸附, 吸附平均厚度为 2.064 nm ; 在DM(1000 mg/L)/STAC(浓度 $>$ 临界胶束浓度)条件下, 在玻璃表面润湿改性接触角与STAC浓度呈负相关, 吸附层为多层吸附。以吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层为研究对象, 刻蚀出与孔喉直径等效的毛细管束模型, 半径为 $5\text{ }\mu\text{m}$, 流道深度为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。然后通过DM/STAC润湿改性, 基于亲水润湿和润湿改性后毛细管束模型进行压差—流量法测试流体渗流规律。结果表明, 流体在低速流动时, 呈非达西渗流特征, 具有启动压力梯度。并且, 润湿性改变致使毛管力转向, 从而影响流体渗流规律。

关键词 润湿改性剂; 页岩储层; 微纳米孔隙; 微观模型

中图分类号: TE311; P618.13

Study on application of wetting modifier in micro-nano pore micromodel of shale reservoir

WANG Ziqiang¹, TANG Yong¹, ZHANG Daiyan², WANG Min¹, TANG Hongjiao², WANG Bei², SUN Yating², WANG Feng², WANG Yi²

1 Xinjiang Research Institute of Huairou Laboratory, Urumqi 830000, China

2 Research Institute of Exploration and Development, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China

Received: 2025-02-26; Revised: 2025-04-01

Abstract According to the low porosity, ultra-low permeability and neutral partial oil wetting of shale reservoir, the corresponding microscopic model of capillary bundle is designed. The wettability of microscopic model changed by the compound system of molecular film agent (DM) and surfactant octadecyl trimethyl ammonium chloride (STAC) was studied. It is found that

引用格式: 王子强, 唐勇, 张代燕, 王敏, 唐红娇, 王蓓, 孙雅婷, 汪凤, 王熠. 润湿改性剂应用于页岩储层微纳米孔隙微观模型研究. 石油科学通报, 2025, 10(02): 256-268

WANG Ziqiang, TANG Yong¹, ZHANG Daiyan, WANG Min, TANG Hongjiao, WANG Bei, SUN Yating, WANG Feng, WANG Yi.
Study on application of wetting modifier in micro-nano pore micromodel of shale reservoir. Petroleum Science Bulletin, 2025, 10(02): 256-268. DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.03.009

DM(1000mg/L)/STAC (concentration \leq critical micelle concentration), the wetting modified contact angle is positively correlated with the STAC concentration, the maximum contact angle can reach 100.51° , and it is a monolayer adsorption with an average adsorption thickness of 2.064nm; Dm(1000mg/L)/STAC (concentration $>$ critical micelle concentration), the wetting modified contact angle is negatively correlated with the STAC concentration, and the adsorption layer is multilayer adsorption. Taking shale oil reservoir of Permian Lucaogou Formation in Jimusar sag as a feature, a capillary bundle model equivalent to pore throat diameter was etched, with radius of $5\mu\text{m}$ and depth of flow channel of $5\mu\text{m}$. Then, through DM/STAC wetting modification, based on hydrophilic wetting and wetting modified capillary tube bundle model, the differential pressure-flow method was used to test the fluid percolation law. As a result, when the fluid flows at low speed, it is characterized by non-Darcy percolation and has a threshold pressure gradient. Moreover, the change of wettability causes the capillary force to turn, affecting the law of fluid percolation.

Keywords wetting modifier; shale reservoir; micro-nano pores; microscopic model

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.03.009

0 引言

页岩油正成为全球油气开发的重要资源^[1-4]。从2005年开始,美国页岩油产量迅速递增,掀起了全球页岩油勘探与开采的热潮^[5-8]。二叠盆地、巴肯和伊格福特是美国页岩油开采的主要产地,2017年三大油藏证实储量达 185.9×10^8 bbl^[7]。我国页岩油资源也十分丰富,目前证实我国页岩油储量达到500亿t^[9-10],主要分布在准噶尔盆地、鄂尔多斯盆地和松辽盆地等地区。

页岩油藏具有渗透率低、孔隙度小、结构复杂和润湿非均匀性等特点,导致页岩储层流体渗流机理与常规油藏有很大区别。然而,页岩油藏室内岩心实验存在注入困难、复现性差等现状。因此,亟需一种能探讨页岩油藏渗流机理的方法。微观模型常用在医疗、石油行业,具有可操作性强、便捷且能够可视化观测。常用硅片、玻璃、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、真实岩心切片等^[11]作为刻蚀芯片。硅片与PDMS亲油但不耐压;PMMA制作廉价但是也不耐压;岩心切片不利于微观观测;玻璃基片具有润湿可调性、耐高温高压、可重复使用、透光性好等特点^[12],常用在石油微观驱替方面。

玻璃表面润湿改性在石油微流模型使用上具有不可忽视的重要性,特别是针对页岩非均匀润湿性油藏的应用。需要从亲水性调控到中性偏油润湿来模拟不同润湿性的页岩地层。润湿改性方法有:刻蚀法^[13]、模板法^[14]、吸附法^[15-16]等。吸附法具有操作简单,改性效果好等特点,常用在固体表面润湿改性。

已有大量研究针对玻璃表面润湿改性展开了深入研究。侯宝峰等^[17]采用不同实验手段分析并验证了不同表面活性剂改变油湿砂岩表面润湿性的机理。刘坤等^[18]使用表面活性剂来改变固体表面润湿性,对比4

种表面活性剂发现阳离子表面活性剂润湿改性效果最好。Zdziennicka等^[19]使用表面活性剂来改性玻璃表面,发现润湿角随十六烷基三甲基氯化铵浓度先增大后减小。Lai等^[20]使用分子膜剂PMDF来改性固体表面,能从最初的 22.32° 改性为 73.31° 。王业飞等^[21]使用阳离子表面活性剂与非离子表面活性剂复配改变油润湿砂岩润湿性,发现二者具有良好的协同作用,能更好的改变润湿性。李振泉等^[22]、Bi等^[23]发现阳离子表面活性剂浓度在临界胶束浓度前后,会对固体表面形成不一样的润湿改性。Liu等^[24]把玻璃片用沥青质处理后浸入在表面活性剂中,在碳酸钠造成的碱性环境下,阴离子与阳离子表面活性剂相互作用,使得玻璃片从亲油润湿变为亲水润湿。高芒来等^[25]认为分子膜剂在水中以离子形态存在,造成分子膜与表面活性剂有本质区别,不会形成胶束。

综上所述,表面活性剂与分子膜剂虽都能通过吸附作用在固体表面有序排列,实现润湿改性,但分子膜剂表面活性低,虽为单层吸附且不形成胶束,然而其润湿性改性程度有限,难以大幅调整润湿性。阳离子表面活性剂虽润湿改性效果较好,但易形成胶束导致多层吸附,这不仅增加了改性过程的复杂性,还可能影响改性效果的稳定性。当单独使用分子膜或阳离子表面活性剂,玻璃改性后仅能达到中性偏水润湿状态。而页岩油藏实际为中性偏油润湿^[26],现有研究成果无法使玻璃经润湿改性后贴合页岩油藏的实际条件,在模拟页岩油藏渗流机理的应用场景中存在明显的适配性问题,亟需开发新的改性方法或复配体系来满足页岩油藏研究的需求。故本文采用阳离子表面活性剂(十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、十八烷基三甲基氯化铵(STAC))与实验室自制分子膜剂DM来改变玻璃的润湿性。

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

实验所用无水乙醇、丙酮、硫酸、双氧水、烯丙基氯、二甲胺、氢氧化钠、重水、DTAC、STAC, 均为分析纯。样品为吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层露头岩心, 平均渗透率为 0.01 mD, 原油用吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层“上、下甜点”原油, “上甜点”原油密度约为 0.86 g/mL, 在油藏温度 84.5 °C, 表观黏度为 23.04 mPa·s, “下甜点”原油密度约为 0.92 g/mL, 在油藏温度 91 °C, 表观黏度为 93.89 mPa·s, 水用吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层“上、下甜点”采出水。

用 Brookfield DV-III 黏度计测定流体黏度; 用 WQF-520 型红外光谱仪(与溴化钾充分混合)测定了样品的红外光谱; 用 Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪测定样品的核磁氢谱图; 用 KRUSS DSA30S 型界面参数一体测量系统测定接触角; 用 SPA-400 原子力显微镜观察吸附层厚度和吸附状态; 玻璃刻蚀模型(尺寸为 75 mm × 25 mm)可视化毛细管模型渗流实验装置由 BS200-SS 型显微镜、LSP01-1B 型注射泵(60 mL 注射器注射流量范围 2.799~72.24(mL/min)、HBS-2000/20B1 型微量泵(工作压力 <50 MPa, 流量范围 > 0.001 mL/min)、SG83-1 型双联自控恒温箱及

实验室改造压力传感器(0~10 MPa)组成, 流程如图 1。

1.2 分子膜剂 DM 合成及表征

分子膜剂 DM 合成: 在 10 °C 冰水浴中, 向 NaOH(22.4 g, 40%)和烯丙基氯(37 mL)的混合物中加入二甲胺(28 mL, 38%), 并将所得混合物搅拌 15 min。然后温度升高至 40 °C, 混合物在 40 °C 剧烈搅拌 6 h, 最后过滤并用蒸馏水(6 mL)洗涤。滤液在 60 °C 下减压蒸馏, 得到水溶液形式的 DM(68 wt%, 35 g, 产率 90%)。

红外表征: DM 用涂膜法进行制样, 用 WQF520 红外光谱仪测定其红外谱图; 核磁表征: 用重水作为溶剂, 用 Bruker AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪作 DM 的核磁氢谱图。

1.3 润湿改性剂性能测试

配置浓度从 100 mg/L 到 2500 mg/L 的分子膜剂 DM 和浓度从 0.1 mg/L 到 5000 mg/L 的阳离子表面活性剂 DTAC 与 STAC, 用界面参数一体测量系统测量表面张力, 做出浓度与表面张力变化曲线并得到临界胶束浓度 (cmc)。

润湿改性接触角测试: (1)玻璃基片羟基化处理: 先用无水乙醇、丙酮清洗, 然后用去离子水超声清洗 30 min, 取出并烘干。然后在 60 °C 的 Piranha 溶液(即 V(98% H₂SO₄): V(30% H₂O₂)=7:3) 对玻璃表面进行羟

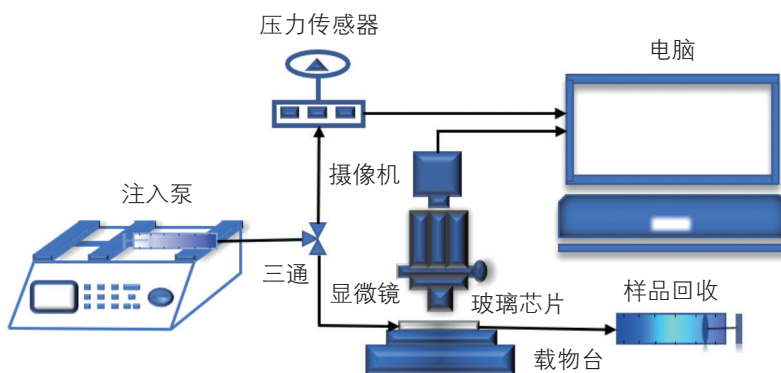


图 1 可视化毛细管模型渗流实验流程图

Fig. 1 Flow chart of seepage experiment of visual capillary model

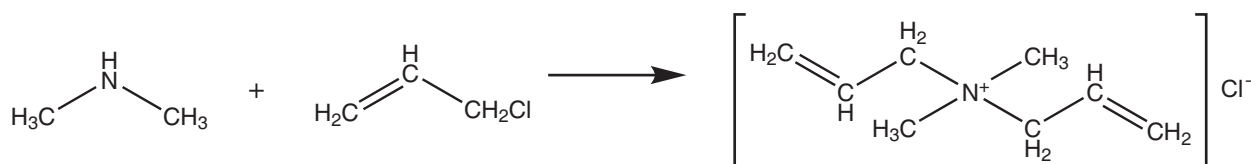


图 2 DM 合成路线

Fig. 2 Dm synthesis route

基化处理, 浸泡 1 h 后, 取出玻璃样片, 用大量去离子水清洗后, 用氮气吹干玻片。(2)用界面参数一体测量系统测量清洗后的玻璃片并浸入润湿改性剂 24 h 后的接触角。(3)得到接触角随浓度的变化趋势。找到最优的 DM 浓度与最优表面活性剂进行复配, 再一次测定 cmc 与接触角。

用原子力显微镜 (AFM) 轻敲模式观察玻璃片浸入不同浓度复配体系 24 h 后的吸附层厚度与吸附状态。

1.4 毛细管束模型与润湿改性

许琳^[27]、张治恒^[28]等对吉木萨尔凹陷芦苇沟组页岩油储层物性进行了测试, 发现该储层属于低孔隙度、超低渗透率且润湿性以中性偏油润湿为主的储层, 渗透率在 0.0004~2.7640 mD 之间, 孔隙度在 5.27%~20.72% 之间。研究发现, 页岩油储层孔喉半径主要为 0.1~5 μm^[29], 当流体发生渗吸时, 微米吼道占主要地位, 纳米吼道很难动用^[30]。因此, 本文结合玻璃刻蚀现状, 刻蚀出半圆形毛细管束, 长 5 cm, 半径 5 μm, 流道深度 5 μm。

毛细管束刻蚀模型具有接近页岩孔喉直径大小的毛细管束流道。模型中共有三对进出口, 通过 100 μm 的进出口缓冲流道连接。并且模型分为两个区块, 分别是润湿改性区与亲水区块。润湿改性区块先通入有机溶剂进行清洗, 然后再通入 Piranha 溶液羟基化处理, 便于后续润湿改性。最后通入不同润湿改性剂浓度来控制润湿性的改变, 以达到储层的润湿程度, 便于更好的贴合真实储层中流体在微纳米流道的流动情况。

1.5 启动压力梯度实验

在页岩油藏中, 由于微纳米流道的存在, 致使流体在低速运动中呈非达西渗流现象。微纳米吼道中毛管力作用、贾敏效应的存在与液体本身粘度影响, 使得油藏必须有一定的压力梯度才能驱使内部流体的流动。这是源于启动压力梯度的存在, 其对渗流规律的影响不可忽视。压差—流量法是最常用测试启动压力

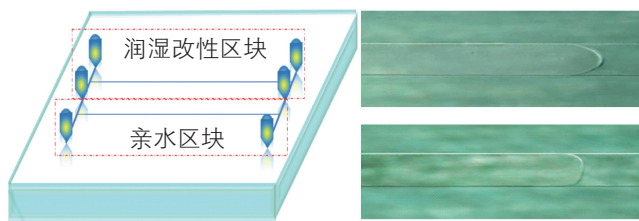


图 3 毛细管束模型
Fig. 3 Bundle of capillary tubes pack

梯度的方法, 压力梯度与流速具有二次函数或三次函数关系, 如式 (1)。

$$V = (AP^3) + BP^2 + CP + D \quad (1)$$

液体在微纳米吼道中低速流动时, 会存在边界层影响 (参数 A、B)。固液界面作用力的存在, 会形成滞留层, 其在细小孔隙中对流体影响巨大 (参数 C)。当 D < 0 时, 说明流体在该储层中存在启动压力梯度。

本文采用压差流量法进行启动压力梯度测试。对去离子水、煤油、白油以及吉木萨尔凹陷二叠系芦苇沟组页岩油储层“上、下甜点”地层水与页岩油做不同润湿性毛细管束单相渗流实验。流速从 0~160 μm/s 缓慢增长, 用压力传感器记录流体流动压力。做压力梯度—流速图, 并对拟达西渗流段进行线性拟合找到启动压力梯度。

2 结果与讨论

2.1 分子膜剂 DM 结构表征

2.1.1 红外表征

通过红外光谱测试了 DM 的结构 (图 4)。3409 cm⁻¹ 处吸收峰是水中 O-H 的伸缩震荡宽峰, 且 1631 cm⁻¹ 处的吸收峰也是水的吸收峰; 3023 cm⁻¹ 处吸收峰是 C-H(-C=C-H) 的伸缩震荡峰; 2971 cm⁻¹ 处吸收峰是甲基与亚甲基的伸缩震荡峰; 958 cm⁻¹ 左右的吸收峰是烯丙基中 RHC=CH₂ 的面外弯曲振动吸收峰; 1475 cm⁻¹ 的吸收峰是 H₃C-N⁺-CH₃ 的 δ 振动, 且与亚甲基的 δ 振动发生耦合, 从而引起了峰的裂分。结果证实了 DM 的合成。

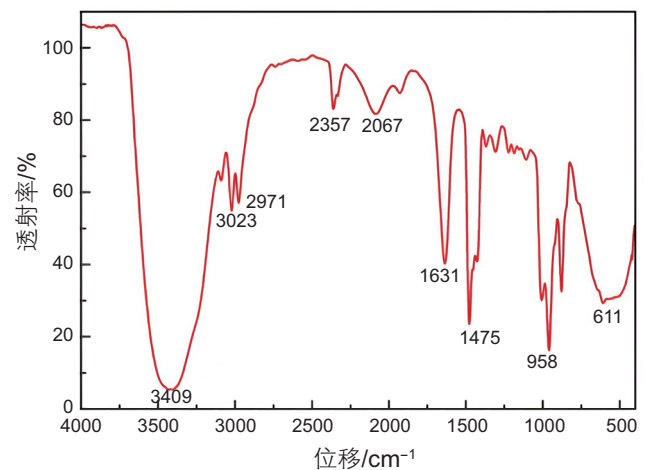


图 4 DM 的红外谱图
Fig. 4 Infrared spectrogram of DM

2.1.2 核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 表征

通过 $^1\text{H-NMR}$ 测试了 DM 的结构 (图 5), $\delta 3.05$ 处是 $\text{H}_3\text{C-N}^+-\text{CH}_3$ 中氢的吸收峰; $\delta 3.93$ 处是 $-\text{CH}_2-$ 中氢的吸收峰; $\delta 4.79$ 处是重水峰; $\delta 5.7$ 和 $\delta 6.0$ 处分别是 $-\text{CH}_2=\text{CH}-$ 中 $-\text{CH}_2=$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的结果与 DM 结构一致。

2.2 临界胶束浓度 (cmc) 与润湿改性能力

2.2.1 分子膜剂 DM

DM 随着浓度的增大, 表面张力改变幅度很小,

与纯水的表面张力接近 (图 6)。说明 DM 表面活性低且无胶束产生, 其与表面活性剂存在本质差别。玻璃基片在不同浓度 DM 中浸泡 24 h 后, 接触角变化与浓度呈正相关, 并且增长十分缓慢。因此, 本文从经济性角度考虑选用浓度为 1000 mg/L 的 DM 溶液与表面活性剂复配, 以改变玻璃润湿性。

2.2.2 表面活性剂与复配体系

根据单独表面活性剂与复配体系的表面张力测试 (图 7) 发现, DTAC 的 cmc 在 $4.89 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, STAC 的 cmc 在 $3.54 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。DM 与 DTAC 复配体系

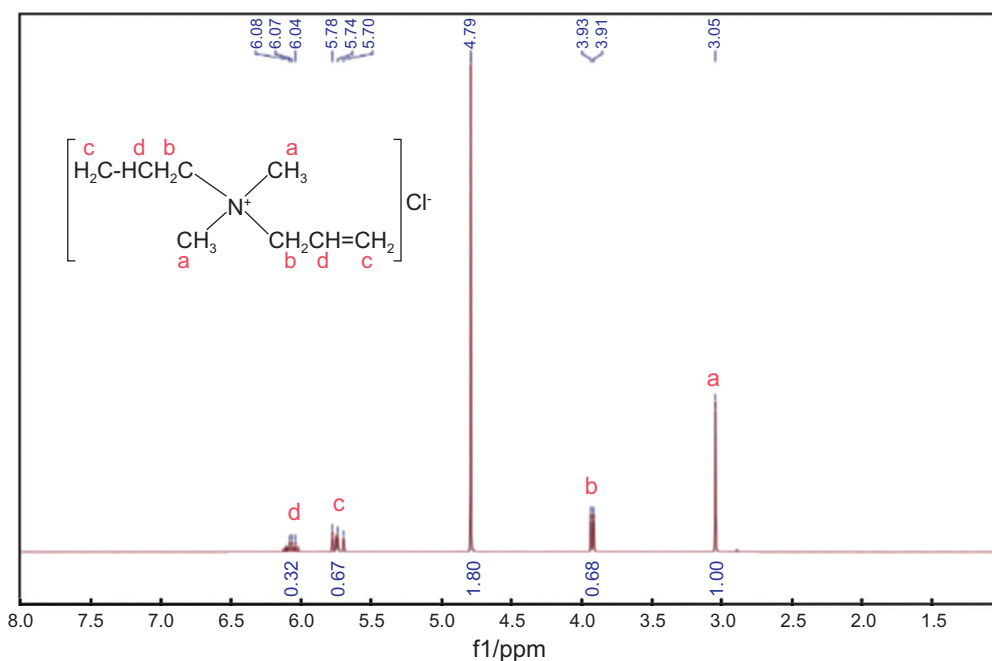


图 5 DM 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DM

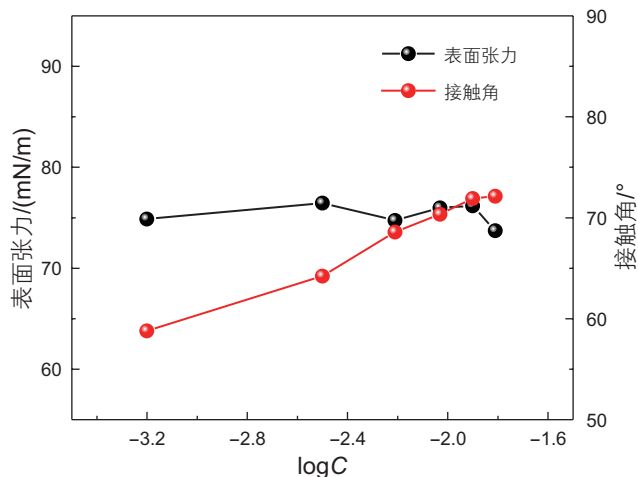


图 6 界面张力、接触角与浓度关系曲线

Fig. 6 Interfacial tension, contact angle and concentration curve

cmc的DTAC浓度在 4.67×10^{-4} mol/L, DM与STAC复配体系cmc的STAC浓度在 3.54×10^{-4} mol/L。DM与这两种阳离子表面活性剂本身的cmc与复配后的cmc十分接近,这是由于DM本身的表面活性低所造成。

根据接触角测试(图8)得到,无论是单独使用阳离子表面活性剂还是润湿改性复配体系,改性后最大接触角都在表面活性剂的cmc附近。并且表面活性剂与分子膜剂复配,存在协同增效的效果,使接触角进一步增大。阳离子表面活性剂与复配体系改性玻璃片后的接触角随浓度增加而先增大后减小,最后趋于稳定状态。DTAC在cmc时,改性接触角达 62.44° , STAC在cmc时,改性接触角达 91.67° 。STAC相对于DTAC,具有更长的碳链,所以具有更好的表面活性与更好的疏水作用,能更好的改性玻璃润湿效果。本文选择STAC与DM复配来测试其

改性效果。DM/STAC复配体系最大润湿性改性程度达中性偏油润湿,改性接触角达 100.51° 。接触角变化趋势分3个区域:DM(1000 mg/L)+STAC浓度在 $2.88 \times 10^{-7} \sim 1.44 \times 10^{-5}$ mol/L之间,接触角随浓度缓慢增长。DM(1000 mg/L)+STAC浓度在 $1.44 \times 10^{-5} \sim 3.54 \times 10^{-4}$ mol/L之间,接触角随浓度迅速递增;DM(1000 mg/L)+STAC浓度在 $3.54 \times 10^{-4} \sim 1.44 \times 10^{-2}$ mol/L之间,接触角随浓度急速下降后趋于稳定。

润湿改性随浓度变化过程(图9),当DTAC、STAC和DM/STAC浓度低于cmc时,其在玻璃基片上发生单层吸附,并定向排列在基片上。亲水基吸附在玻璃基片羟基上,疏水基向外展开。从而使得润湿角随润湿改性剂浓度增大而增大。润湿改性剂浓度高于cmc时,出现胶束,润湿改性剂在玻璃基片上形成双层吸附或多层吸附,疏水基吸附在第一层疏水基上,

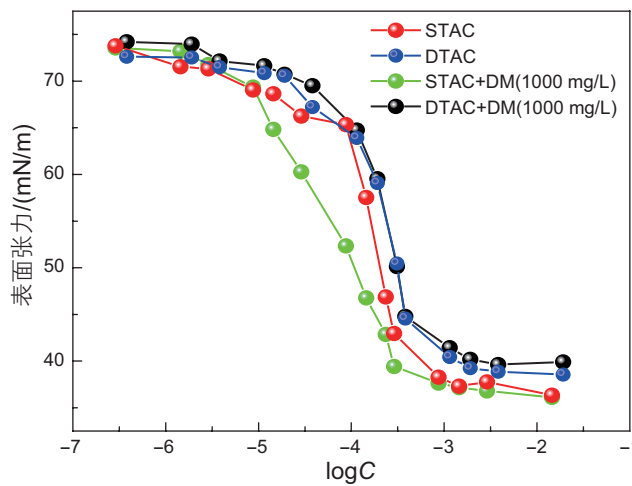


图7 表面张力与表面活性剂浓度对数关系曲线

Fig. 7 Logarithmic relationship curve between interfacial tension and surfactant concentration

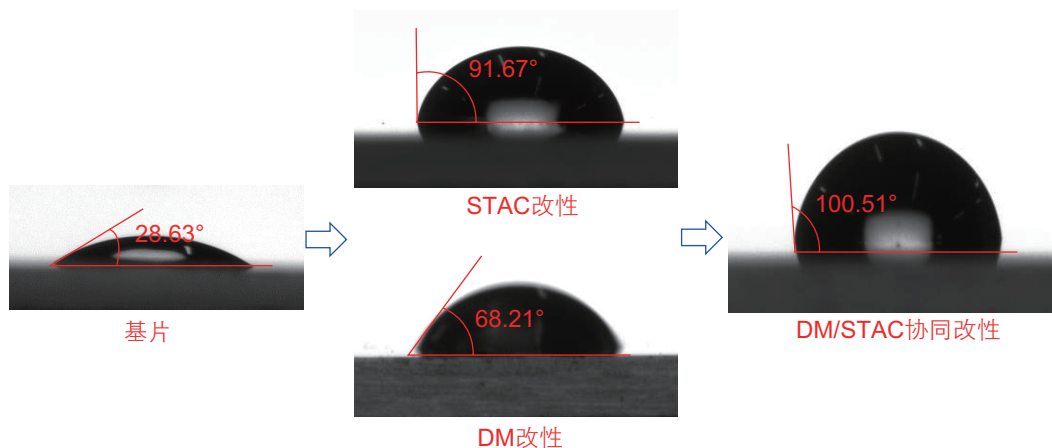


图8 cmc条件下改性后接触角与浓度关系

Fig. 8 Relationship between modified contact angle and concentration under cmc conditions

亲水基向外展开。从而使得润湿角随润湿改性剂浓度增大而减小。

润湿改性剂浓度等于 cmc 时, 复合体系的润湿改性相比于单独体系得到了相应提升。这归因于在 DM/STAC 复合体系中, 当 STAC 浓度低于 cmc 时, 由于 DM 存在双链碳碳双键使其在润湿改性过程中起主要地位; 当 STAC 浓度逐渐增大至 cmc 时, DM 与 STAC 协同改性, DM 小分子结构与 STAC 长链结构形成“肩并肩”结构, 达到润湿改性更好的效果; 而当 STAC 浓度大于 cmc 时, 易形成 STAC 胶束致使改性效果迅速下降(图 10)。

2.3 复配体系吸附层厚度测试

吸附层厚度能从微观上分渗吸 DM/STAC 在玻璃基片上的吸附情况, 判断其在玻璃基片上吸附均匀性与吸附厚度。通过原子力显微镜 (AFM), 观测 DM/STAC 复配体系在玻璃基片上吸附 24 h 后的吸附层厚度, 如图 11。DM/STAC 复配体系在基片上吸附均匀。

当浓度 $C \leq cmc$ 时, 吸附层最高厚度为 4.447 nm, 平均厚度为 2.064 nm。DM 与 STAC 分子长度在 1~2 nm 之间, 所以复配体系在玻璃基片上形成单层吸附; 当浓度 $C > cmc$ 时, 吸附层最高厚度为 13.955 nm, 平均厚度为 11.469 nm。复配体系产生胶束结构, 并在玻璃基片上形成双层或多层吸附。

AFM 吸附层厚度测试从微观上映射出润湿改性程度随浓度变化过程, 进一步说明当 DM/STAC 复配体系浓度接近 cmc 时, 润湿改性效果最好。

2.4 微流控模型设计与润湿改性

玻璃基片为强亲水润湿, 页岩储层属于中性偏弱亲油润湿, 所以需要对其进行润湿改性, 便于后续启动压力梯度测试。本文注入 DM/STAC 复配体系对模型润湿改性区进行改性, 使毛细管束流道达到中性偏油润湿, 改性机理如图 12。亲水基吸附于毛细管束流道内部壁上, 露出疏水基, 以达到润湿改性的目的。

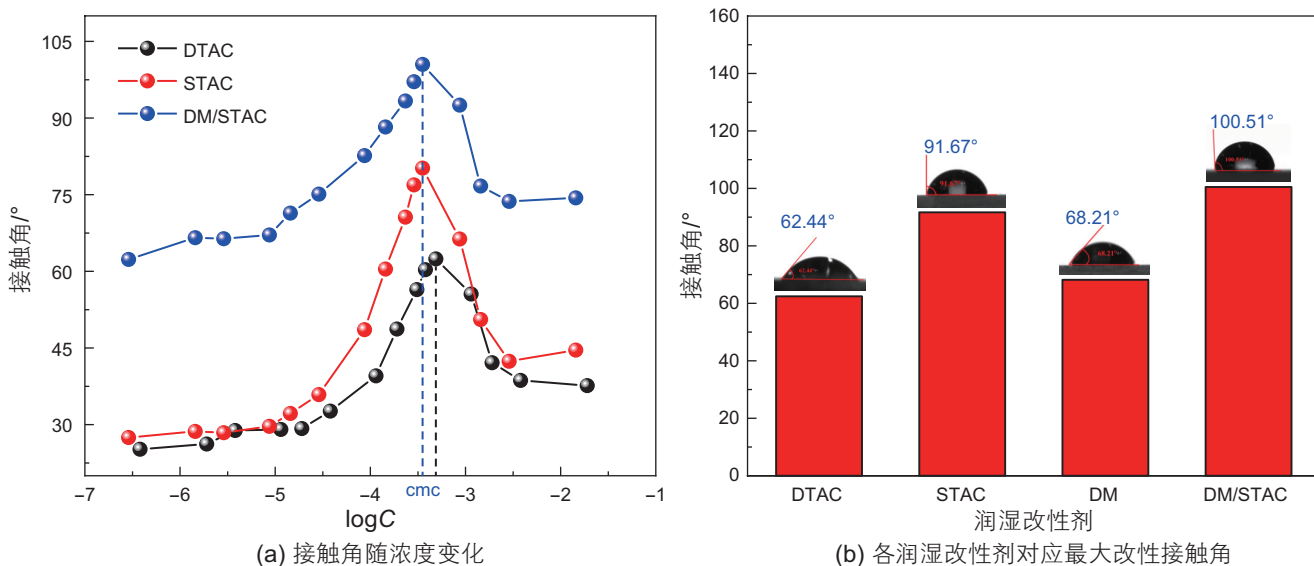


图 9 各润湿改性剂在玻璃上的润湿改性程度

Fig. 9 wetting modification degree of each wetting modifier on glass

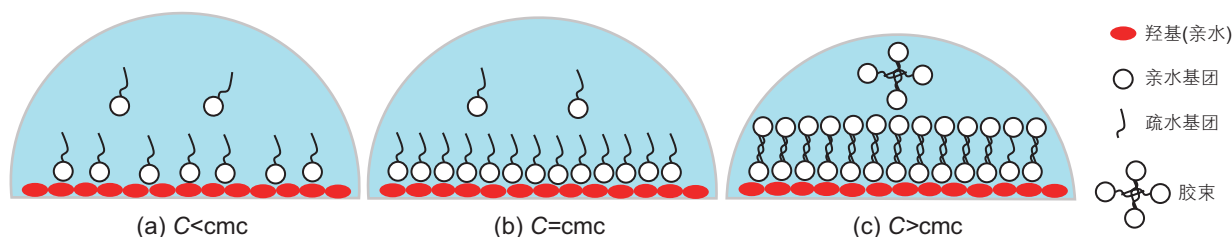


图 10 润湿改性效果与润湿改性剂浓度关系

Fig. 10 Relationship between wetting modification effect and wetting modifier concentration

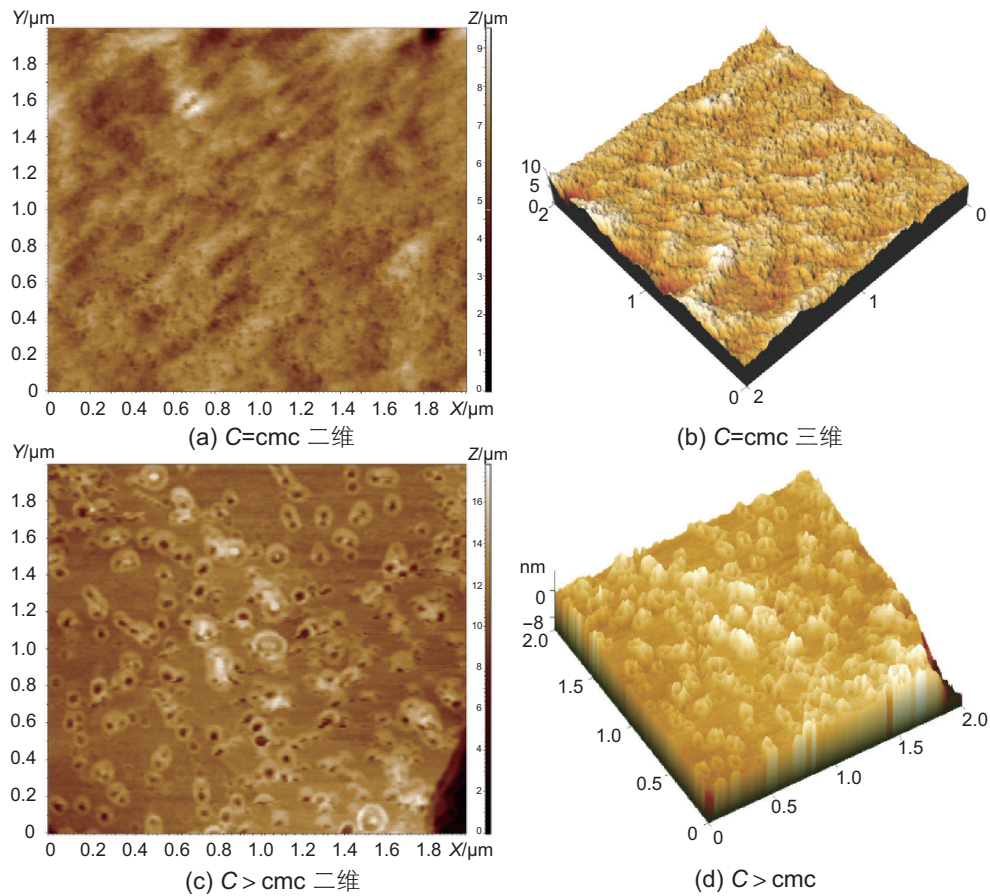


图 11 不同浓度复配体系在玻璃基片上吸附平面与立体图

Fig. 11 Adsorption plan and stereogram of compound system with different concentrations on glass substrate

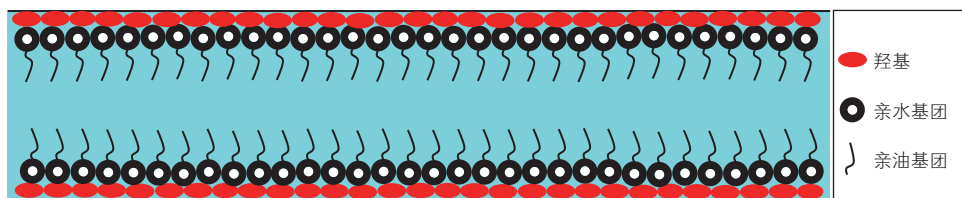


图 12 毛细管束流道润湿改性机理

Fig. 12 Wetting modification mechanism of capillary tube bundle channel

2.5 微观渗流启动压力梯度实验

亲水区段的压力梯度—流速关系曲线及在毛细管束中流动前沿如图 13 所示。润湿改性区段的压力梯度—流速关系曲线及在毛细管束中流动前沿如图 14 所示。从图 13 和图 14 可知，各种液体进行单相渗流时，在低速流动时，流速与压力梯度均呈线性不相关。并且流道的润湿性改变，对启动压力梯度影响巨大。这主要受毛细管力影响，在亲水流道中，水样流动时，毛细管力为推动力；油样流动时，毛细管力为阻力。在亲油流道中，水样流动时，毛细管力为阻力；油样流动时，

毛细管力为推动力。

在不同润湿性的毛细管束模型中，地层水的启动压力梯度均大于去离子。这是由于地层水中二价阳离子或压裂液破胶液残渣的作用，在玻璃壁面形成双电层水膜且堵塞流道，致使启动压力梯度上涨。

本文通过模拟吉木萨尔页岩油储层特征，在玻璃刻蚀的毛细管束模型上应用DM/STAC复配体系进行润湿改性，成功使模型的毛细管束流道与实际储层情况相契合，因此本文的研究结果与实际油田地下情况保持一致。此外，还分别利用煤油和白油模拟了吉木萨尔页岩油的轻质组分和重质组分，探究了吉木萨尔

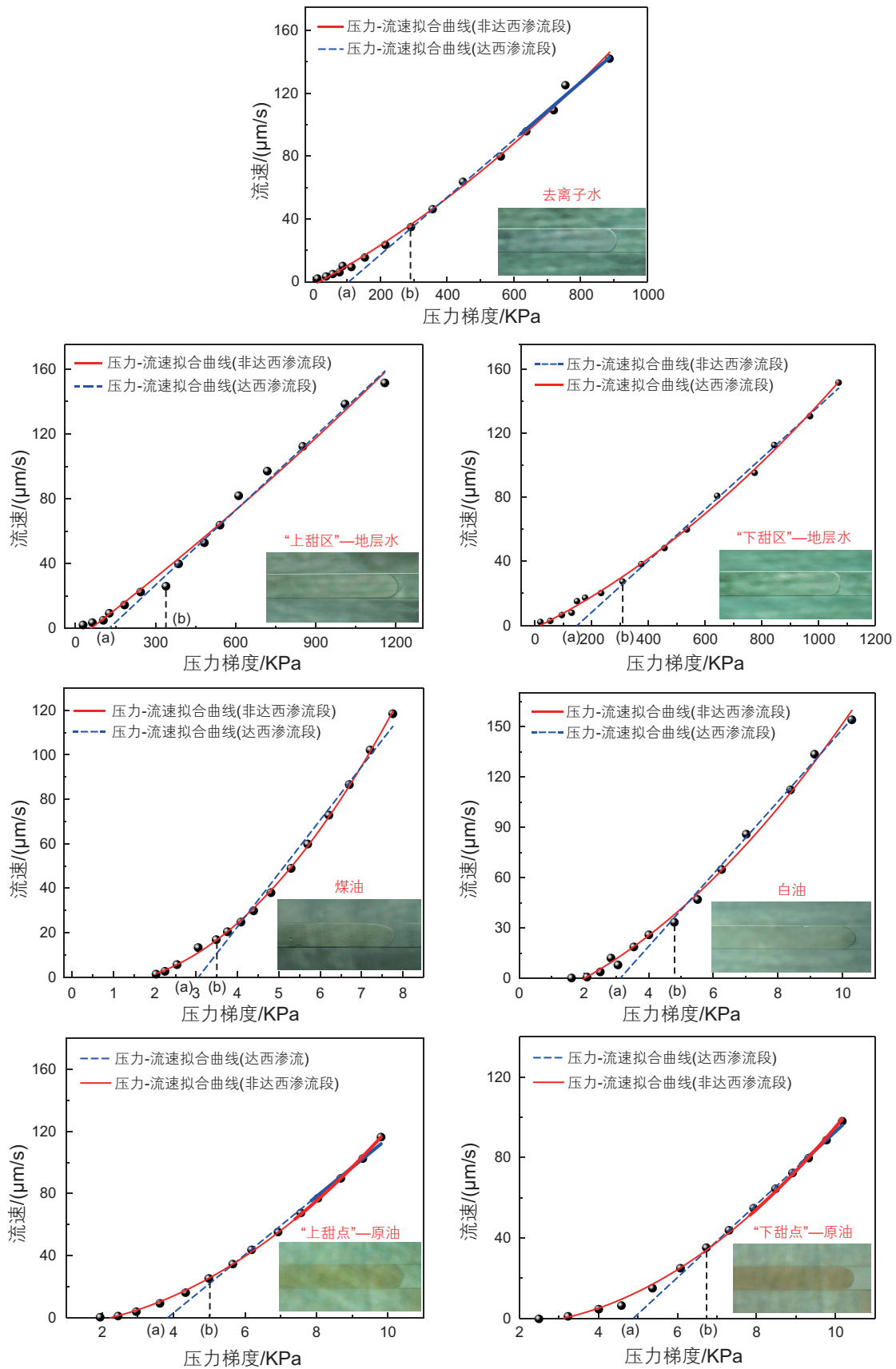


图 13 亲水区块的压力梯度—流速关系曲线 (内嵌图为流体在毛细管束中流动前沿)

Fig. 13 Pressure gradient-flow relationship curve of the hydrophilic block (embedded picture shows the front of fluid flow in the capillary bundle)

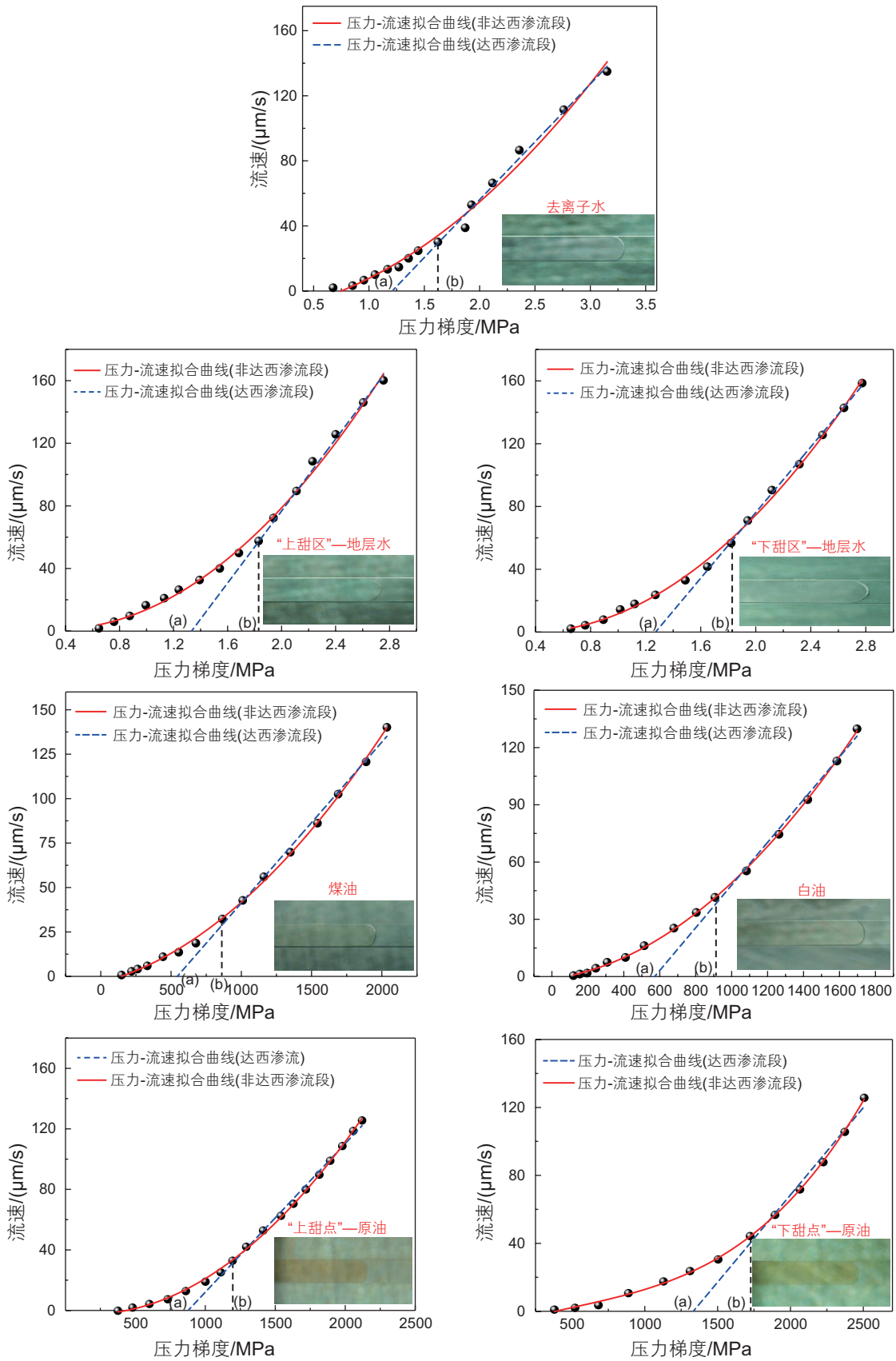


图 14 润湿改性区块的压力梯度—流速关系曲线 (内嵌图为流体在毛细管束中流动前沿)

Fig. 14 Pressure gradient-flow relationship curve of the wettability modified block (embedded picture shows the front of fluid flow in the capillary bundle)

表 1 亲水区块毛细管束启动压力梯度

Table 1 Threshold pressure gradient of capillary bundle in hydrophilic block

流体	拟合方程	相关度	最小启动压力 /MPa
去离子水	$y=5.88 \times 10^{-5}x^2+0.11x-2.1$	0.9969	0.10
“上甜点”—地层水	$y=1.59 \times 10^{-5}x^2+0.12x-7.13$	0.9902	0.12
“下甜点”—地层水	$y=5.19 \times 10^{-5}x^2+0.08x-1.58$	0.9979	0.14
煤油	$y=2.42x^2-3.01x-2.51$	0.9993	2.75
白油	$y=1.01x^2-6.79x-17.80$	0.9950	2.95
“上甜点”—原油	$y=1.27x^2+0.012x-5.6$	0.9993	3.44
“下甜点”—原油	$y=1.31x^2-3.48x-1.49$	0.9982	4.80

表 2 润湿改性区块 (中性润湿) 毛细管束启动压力梯度

Table 2 Threshold pressure gradient of capillary bundle in wetting modified block

流体	拟合方程	相关度	最小启动压 /MPa
去离子水	$y=12.81x^2+8.59x-13.61$	0.9890	1.21
“上甜点”—地层水	$y=27.19x^2-18.65x-3.06$	0.9980	1.27
“下甜点”—地层水	$y=27.62x^2-17.9x-4.06$	0.9946	1.29
煤油	$y=2.47 \times 10^{-5}x^2+0.02x-3.42$	0.9990	0.51
白油	$y=3.74 \times 10^{-5}x^2+0.013x-1.11$	0.9996	0.51
“上甜点”—原油	$y=3.43 \times 10^{-4}x^2+0.01x-0.87$	0.9990	0.83
“下甜点”—原油	$y=1.09 \times 10^{-8}x^3-1.68 \times 10^{-5}x^2-0.28x-8.86$	0.9997	1.37

页岩油在储层中的渗流规律。吉木萨尔页岩油组分分布在 $C_5 \sim C_{32}$ 之间, 煤油主要组分为 $C_9 \sim C_{16}$, 所以煤油可以很好的模拟轻质油在微观中的渗流过程。煤油相比于水的注入, 在亲水毛细管束中最小启动压力梯度增高; 在亲油毛细管束中最小启动压力梯度减小。主要是因为润湿性与毛管力以及粘度影响所引起的改变。白油主要组分为 $C_{16} \sim C_{31}$, 所以白油可以模拟相对高组分页岩油在微观中的渗流过程。白油相比于煤油无论在亲水还是亲油流道中, 最小启动压力都有所增加。主要是白油中碳数含量增加, 导致油的粘度增高, 粘滞阻力增大。

“上甜点”原油粘度相比柴油、煤油均有所提高。其在油藏温度 (84.5 °C) 下, 原油粘度在 23.04 mPa·s 左右。所以导致最小启动压力均有增加。“下甜点”原油在油藏温度 (91 °C) 下, 粘度在 93.89 mPa·s 左右。其在常温下, 难以流动, 注入性困难。故使用煤油进行稀释到“上甜点”原油粘度 (便于对比) 进行实验。但是, 最小启动压力却相比“上甜点”原油增加不少。主要是因为“下甜点”原油中存在重油与沥青质成分较多^[1]。

3 结论

(1)DM/STAC复配润湿改性剂对模型润湿改性具有协同增效效果。当浓度低于cmc时, 润湿角逐渐增大。吸附层为单层吸附, 平均厚度为 2.064 nm; 当浓度高于cmc时, 润湿角逐渐减小并且趋于平衡。吸附层为双层或多层吸附, 平均厚度为 11.469 nm。改性后润湿角最高可达 100.51°。

(2)通过润湿改性剂DM/STAC将微观刻蚀模型改性为中性偏油润湿。

(3)不同液体在不同润湿性毛细管束模型内进行单相渗流实验, 发现润湿性的改变会促使毛管力性质 (阻力/推动力) 发生改变。水样的 2 价阳离子含量、原油中的高碳数组分和沥青质含量与启动压力梯度呈正相关。这对吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层页岩油开采提供了方向: 一是在渗吸采油过程中, 需大幅度改变储层润湿性, 降低界面张力; 二是加入水化层抑制剂, 防止形成双电层; 三是可进行热采+萃取 (CO_2 +改性剂), 由于吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油的粘度相对其它地区页岩油更粘, 可热采降

低原油粘度，并使用萃取，进行原油开采。

参考文献

- [1] Energy Information Administration(EIA). International Energy Outlook[J/OL], 2020.
- [2] 邱振, 李建忠, 吴晓智, 等. 国内外致密油勘探现状、主要地质特征及差异[J]. 岩性油气藏, 2015, 27(4): 119–126. [QIU Z, LI J Z, WU X Z, et al. Exploration status, maingeologic characteristics and their differences of tight oil between America and China[J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(4): 119–126.]
- [3] 杜金虎, 何海清, 杨涛, 等. 中国致密油勘探进展及面临的挑战[J]. 中国石油勘探, 2014, 19(1): 1–9. [DU J H, HE H Q, YANG T, et al. Progress in China's tight oil exploration and challenges [J]. China Petroleum Exploration, 2014, 19(1): 1–9.]
- [4] 杨智, 付金华, 郭秋麟, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组陆相致密油发现、特征及潜力[J]. 中国石油勘探, 2017, 22(6): 9–15. [YANG Z, FU J H, GUO Q L, et al. Discovery, characteristics and resource potential of continental tight oil in Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. China Petroleum Exploration, 2017, 22(6): 9–15.]
- [5] 邹才能, 杨智, 张国生, 等. 常规–非常规油气“有序聚集”理论认识及实践意义[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(1): 3–4. [ZOU C, YANG Z, ZHANG G S, et al. Conventional and unconventional petroleum “orderly accumulation” : concept and practical significance[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 14–30.]
- [6] 张金川, 林腊梅, 李玉喜, 等. 页岩油分类与评价[J]. 地学前缘, 2012, 19(5): 322–331. [ZHANG J C, LIN L M, LI Y X, et al. Classification and evaluation of shale oil[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(5): 322–331.]
- [7] 周庆凡, 金之钧, 杨国丰, 等. 美国页岩油勘探开发现状与前景展望[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 469–477. [ZHOU Q F, JIN Z J, YANG G F, et al. Present situation and prospect of shale oil exploration and development in America[J]. Oil Gas Geol, 2019, 40(3): 469–477.]
- [8] Energy Information Administration(EIA). Estimated monthly production derived from state administrative data[R], 2019.
- [9] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129–136. [JIA C Z, ZHENG M, ZHANG Y F. Unconventional oil and gas resources and exploration and development prospects in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(2): 129–136.]
- [10] 潘朔. 油页岩油母质分子结构及其热解反应过程的分子模拟[D]. 吉林: 东北电力大学, 2020. [PAN S. Molecular structure of oil shale kerogen and molecular simulation of its pyrolysis reaction process[D]. Jilin: Northeast Dianli University, 2020.]
- [11] 吴洋洋. 微流路芯片加工工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2009. [WU Y Y. Research on micro-flow chip processing technology[D]. Suzhou: Suzhou University, 2009.]
- [12] 周兵高, 郭钟宁, 于兆勤, 等. 基于玻璃基材的微流控芯片制造工艺[J]. 机电工程技术, 2017, 46(2): 49–57. [ZHOU B G, GUO Z N, YU Z Q, et al. Microfluidic chip manufacturing process based on glass substrate[J]. Electromechanical Engineering Technology, 2017, 46(2): 49–57.]
- [13] LIU X, HE J. One-step hydrothermal creation of hierarchical microstructures toward superhydrophilic and superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11822–11826.
- [14] CUI W, WANG T, YAN A, et al. Superamphiphobic surfaces constructed by cross-linked hollow SiO₂ spheres[J]. Applied Surface Science, 2016, 400(APR.1): 162–171.
- [15] 张曼昕. 玻璃表面超疏水涂层微结构的构建及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018. [ZHANG M X. Study on micro-structure construction and properties of superhydrophobic coating on glass surface[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.]
- [16] 赵凤霞. SiO₂ 纳米颗粒改性的玻璃和活性炭及其疏水性能研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2015. [ZHAO F X. Study on glass and activated carbon modified by SiO₂ nanoparticles and their hydrophobicity[D]. Tianjin: Tianjin university of technology, 2015.]
- [17] 侯宝峰. 表面活性剂改变岩石表面润湿性及其提高采收率研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016. [HOU B F. Surface active agent changes the wettability of rock surface and its enhanced oil recovery[D]. Qingdao: China university of petroleum (East China), 2016.]
- [18] 刘坤. 阳离子和两性表面活性剂对石英接触角的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2013(5): 55–59. [LIU K. Effect of cationic and amphoteric surfactants on contact angle of quartz[J]. Journal of petrochemical universities, 2013(5): 55–59.]
- [19] ZDZIENICKA A, SZYM CZYK K, B JAŃCZUK. Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfatants[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2009, 340(2): 243–248.
- [20] LAI N, NIE X, ZHENG X, et al. Experimental Investigation on a Novel Polyelectrolyte Molecular Deposition Film for Improved Injectivity in Low-Permeability Reservoirs[J]. ACS Omega, 2020, 5(45): 29300–29311.
- [21] 王业飞, 白羽, 侯宝峰, 等. 阳离子/非离子复合表面活性剂改变油湿性砂岩表面润湿性机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学

- 版), 2018, 42(2): 165–171. [WANG Y F, BAI Y, HOU B F. et al. Mechanism of cationic/nonionic composite surfactant changing surface wettability of oil-wet sandstone[J]. Journal of China University of Petroleum (Natural Science Edition), 2018, 42(2): 165–171.]
- [22] 李振泉, 王增林, 张磊, 等. 阳离子和两性表面活性剂对石英表面润湿性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(10): 2376–2381. [LI Z Q, WANG Z G, ZHANG LE, The influence of cationic and amphoteric surfactants on the wettability of quartz surface[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(10): 2376–2381.]
- [23] BI Z C, LIAO W S, QI L Y. Wettability Mtermion by CTAB adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery[J]. Applied Surface Science, 2004, 221: 25–31.
- [24] LIU W K, JIN Y, TAN X L, et al. Altering the wettability of bitumen-treated glass surfaces with ionic surfactants[J]. Fuel, 2011, 90(9): 2858–2862.
- [25] 高芒来, 刘超, 孟秀霞, 等. MD-1 膜驱剂溶液的性质[J]. 石油学报(石油加工), 2004(1): 1–5. [GAO M L, LIU C, MENG X X, et al. Properties of MD-1 film flooding agent solution[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2004(1): 1–5.]
- [26] 桑茜. 页岩油气渗流实验方法及有效动用条件研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017. [SANG Q. Experimental method and effective production conditions of shale oil and gas seepage[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.]
- [27] 许琳, 常秋生, 杨成克, 等. 吉木萨尔凹陷二叠系芦草沟组页岩油储层特征及含油性[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 535–549. [XU L, CHANG Q S, YANG C K, et al. Characteristics and oiliness of shale oil reservoirs in the Lucaogou Formation of Permian in Jimsar Depression[J]. Oil Gas Geol, 2019, 40(3): 535–549.]
- [28] 张治恒, 田继军, 韩长城, 等. 吉木萨尔凹陷芦草沟组储层特征及主控因素[J]. 岩性油气藏, 2021, 33(2): 116–126. [ZHANG Z H, TIAN J J, HAN C C, et al. Reservoir characteristics and main controlling factors of Lucaogou Formation in Jimsar Sag, Jungger Basin[J]. Lithologic Reservoirs, 2021, 33(2): 116–126.]
- [29] GONG Y J, LIU K Y. Pore throat size distribution and oiliness of tight sands: A case study of the Southern Songliao Basin, China[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 184: 106508.
- [30] 刘丽, 闵令元, 孙志刚, 等. 济阳坳陷页岩油储层孔隙结构与渗流特征[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(1): 106–114. [LIU L, MIN L Y, SUN Z G, et al. Pore structure and seepage characteristics of shale oil reservoir in Jiyang depression[J]. Petroleum geology and recovery efficiency. 2021, 28(1): 106–114.]
- [31] 李二庭, 向宝力, 刘向军, 等. 准噶尔盆地吉木萨尔凹陷芦草沟组页岩油偏稠成因分渗吸[J]. 天然气地球科学, 2020, 31(2): 250–257. [LI E T, XIANG B L, LIU X J, et al. Study on the genesis of shale oil thickening in Lucaogou Formation in Jimsar Sag, Junggar Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2020, 31(2): 250–257.]

(编辑 杨雅露)

第一作者及通信作者: 王子强(1981年—), 博士研究生, 高级实验师, 从事油气开发研究, wangzq_81@126.com。