

近井地带润湿调控型清洗体系的构筑与性能评价研究

杨岚骏^{1,2}, 朱元强^{1,2*}, 孙瑞珩³, 冯锐杰^{1,2}, 赖南君^{1,2}

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;
2.油气田应用化学四川省重点实验室, 西南石油大学, 四川 成都 610500;
3.长庆油田分公司第二采油厂南梁作业区, 陕西 西安 710021)

摘要:针对致密砂岩油藏在水相圈闭、残留工作液、胶质沥青质沉积及油膜黏附等造成的近井壁污染问题,以脂肪醇聚氧乙烯醚和马来酸酐合成了一种新型润湿调控剂(GX),通过红外光谱仪、核磁共振仪对GX进行结构表征,并探究了其在亲油岩石的表面活性及吸附行为。以GX为核心构筑了润湿调控型清洗体系,对该体系的油膜剥离性能、降黏性能、解除水相圈闭伤害性能及储层保护性能进行了综合评价。结果表明,GX将油水界面张力降为0.11 mN/m,水滴接触角由130.45°降至70.01°,说明GX可将亲油/疏水的岩石表面调控为弱亲水/水下疏油状态。清洗体系可以有效促使油膜脱落。

关键词:储层保护;洗井;润湿调控;油膜剥离;水相圈闭

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0115-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.023

Construction and performance evaluation of wetting regulated cleaning system in near-well zone

YANG Lan-jun^{1,2}, ZHU Yuan-qiang^{1,2*}, SUN Rui-heng³, FENG Rui-jie^{1,2}, LAI Nan-jun^{1,2}

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3.Nanliang Working Area, The Second Gas Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new wetting regulator (GX) is synthesized from fatty alcohol polyoxyethylene ether and maleic anhydride in laboratory to solve the pollution problems caused by water phase trapping damage, residual working fluid, colloidal asphaltene deposition and oil film adhesion in tight sandstone reservoir. The structure of GX is characterized by means of FT-IR and ¹H NMR, and its surface activity and adsorption behavior on oil-wet rocks are also investigated. A wetting-controlled cleaning system is constructed with GX as the core, and the system is evaluated comprehensively, including oil film stripping performance, viscosity reduction performance, water phase trapping removal performance and reservoir protection performance. The results show that GX reduces the interfacial tension between oil and water to 0.11 mN·m⁻¹, and the contact angle of water droplets from 130.45° to 70.01°, indicating that GX can control the lipophilic/hydrophobic rock surface to a weak hydrophilic/hydrophobic state. The cleaning system effectively promotes the oil film to fall off.

Key words: reservoir protection; washing well; wetting regulation; oil film peeling; aqueous phase trapping

油藏开发初期,储层污染已经成为多尺度孔隙系统和大量敏感矿物储层开发的主要障碍^[1]。渗透率损伤大多发生在孔喉半径小、毛管压力高、局部含水饱和度低的致密砂岩储层近井壁区域。该区域极易发生水相圈闭损害,导致储层开发难度增大^[1-2]。由于工作液与地层原油存在流体的不兼容性,形成流动和非流动性乳状液,影响近井地带储层的渗透率;另一方面,工作液返排不彻底、地层原油

沥青质沉积和原油结蜡等因素导致地层润湿性不利的改变,伴随原油粘附力和残余含水饱和度增加,岩层表面产生难脱落油膜,导致油相相对渗透率降低^[3-8]。因此,针对致密砂岩近井地带的污染特点设计并研究一种近井地带清洗体系十分必要。

目前,国内外清洗体系主要利用表面活性剂改善油水界面张力或有机溶剂(醇、柴油)的增溶性来消除储层伤害^[9-10]。然而,致密砂岩油藏的黏度高、

收稿日期:2023-04-04;修回日期:2023-07-10

基金项目:国家自然科学基金(51674208);陕西省油气井及储层渗流与岩石力学重点实验室开放基金(WsFRM20210402001);油气田应用化学四川省重点实验室开放基金(YQKF202010)

作者简介:杨岚骏(1996-),男,硕士生,主要从事界面化学与提高采收率领域相关研究,353295954@qq.com;朱元强(1978-),男,博士,教授,主要从事界面化学与提高采收率领域相关研究,通讯联系人,zhuline518@163.com。

胶质沥青质含量高、流动性差、液相滞留效应严重,极易造成近井地带渗透率损伤、渗流通道堵塞。目前针对近井地带应用的常规清洗体系主要存在两方面弊端:一方面,常规清洗体系容易产生水敏效应,导致黏土水化使细小固相颗粒剥离岩石表面造成孔喉堵塞,且洗井效率低^[11-12];另一方面,其只能降低油水表/界面张力,改善毛细管效应所造成水锁伤害的能力有限,无法消除液相滞留效应^[13-15]。脂肪醇聚氧乙烯醚由于其低表/界面张力、价格低廉、易降解等特性在油气田三采作业板块被应用,但基于其双子结构的表面活性剂在解决近井壁污染方面的研究鲜有报道。具有疏水尾部和亲水头部的 2 个基本表面活性剂单体通过链接基以共价键相连的双子结构,表现出超低界面张力和超低临界胶束浓度,在解决储层污染中具有极大的潜在应用前景。寇燕如等^[16]合成的脂肪醇醚类双子表面活性剂的界面张力可降低至 5 mN/m 以下。张小琴^[17]合成的非离子表面活性剂硬脂酸葡萄糖酯甲苄马来酸双酯可以显著提升二氧化硅表面疏油性,但其油膜剥离效果并不理想。当致密砂岩储层的多孔介质内壁为中性或弱亲水性表面时,可以降低原油粘附功来改善其与流体的兼容性,进而提高波及系数^[18-20]。

因此,针对致密砂岩储层的特点,笔者利用马来酸酐和脂肪醇聚氧乙烯醚合成一种新型双子表面活性剂作为润湿调控剂,并通过筛选破乳剂、黏土稳定剂和阻垢剂构筑高效润湿调控型清洗体系,旨在为致密砂岩储层原油开发过程近井地带储层清洗提供一种新型工作液体系,并对同类型油藏的油气开发提供一定的理论和技术支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-5),分析纯,上海创赛科技有限公司生产;马来酸酐,分析纯,上海耐澄生物科技有限公司生产;破乳剂聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段共聚物,天津市雄冠科技发展有限公司生产;黏土稳定剂胺基聚合物类,天津市雄冠科技发展有限公司生产;阻垢剂有机磷酸盐类,东营福瑞达石油科技有限责任公司生产;原油、天然岩心(以玛湖油田百口泉某区块为例);对甲苯磺酸,分析纯,上海耐澄生物科技有限公司生产;乙醇,分析纯,西格玛奥德里奇公司生产。所使用的地层水组成如表 1 所示。

表 1 模拟地层水组成

离子类型	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻
离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)	20.1	1100.3	15.1	8070.3
离子类型	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	矿化度
离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)	1490.1	235.1	4450.0	15380.9

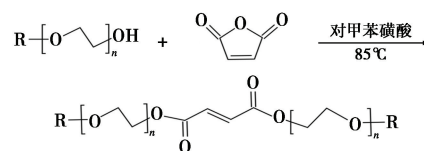
原子力显微镜,德国 Bruker 公司生产;傅里叶红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司生产;AVANCE III HD 600 MHz 核磁共振仪,德国 Bruker 公司生产;旋转蒸发仪,上海贝茵生物有限公司生产;界面参数一体测量仪,德国 KRUSS 公司生产;多功能化学驱物理模拟装置,海安石油科技仪器有限公司生产;场发射扫描电镜,Thermo scientific 生产;高效液相色谱仪,日本株式会社岛津制作所生产。

1.2 实验内容

1.2.1 润湿调控剂 GX 的合成与表征

三口烧瓶中依次加入摩尔比为 5:1:0.1 的脂肪醇聚氧乙烯醚、马来酸酐、对甲苯磺酸,其中对甲苯磺酸为催化剂,在 85℃ 条件下恒温反应 10 h。反应结束后通过减压蒸馏除去过剩单体及对甲苯磺酸,最终得到淡黄色黏稠液体即为 GX。高效液相色谱仪测定其产率为 98.3%。

反应式如图 1 所示。



其中:R 为—C₁₂H₂₅, n 为 5。

图 1 润湿调控剂 GX 的合成反应式

利用 FT-IR 及溴化钾压片法表征最终产物的分子结构和化学键;以氘代甲醇为溶剂,采用 ¹H NMR 进行结构分析;利用界面参数一体测量仪测试不同浓度的 GX 溶液在平衡状态下的表面张力、界面张力及接触角;利用原子力显微镜进行 GX 在亲油表面吸附形貌的测定,观察 GX 在亲油云母片表面的吸附特性。

1.2.2 润湿调控型清洗体系的研制

地层伤害不仅来自水相圈闭、胶质沥青质沉积及油膜黏附,残留的工作液还可能与地层流体产生乳状液和无机盐沉淀,堵塞储层孔隙。水基工作液在地层循环时间较长易导致黏土矿物水化膨胀,导致储层渗流孔隙体积减小和黏土固相颗粒剥离。

因此,筛选并复配其他辅助药剂对形成润湿调控型清洗体系十分必要,其中主要对破乳剂、黏土稳

定剂与阻垢剂进行优选。在储层条件下,对已构筑的清洗体系在岩石表面的油膜剥落性能、原油降黏性能、消除相圈闭性能及储层保护性能进行评价。通过优化清洗体系组分用量,使其能够实现润湿性调控,胶质、沥青质等有机质能够有效剥落破乳分离,同时具有集黏土抑制性、油水乳状液破乳性、阻垢性能于一体的润湿调控型清洗体系。

2 结果与讨论

2.1 润湿调控剂 GX 的表征

2.1.1 GX 的结构表征

利用 FT-IR 和 $^1\text{H NMR}$ 对最终产物 GX 进行表征。GX 的红外光谱如图 2 所示。从图 2 可知,2 940、2 900 cm^{-1} 附近分别为亚甲基、次甲基的对称和不对称伸缩振动峰;1 703 cm^{-1} 附近为羰基的伸缩振动峰;1 520 cm^{-1} 附近为碳碳双键伸缩振动峰;1 100 cm^{-1} 附近为醚键伸缩振动峰,通过红外光谱的解析得知合成物中含有羧基和醚键及碳碳双键。以 CD_4O 为溶剂,GX 的 $^1\text{H NMR}$ 如图 3 所示。从图 3 可知, $\delta_a = 6.77$ ppm 为双键上的质子峰, $\delta_b = 4.44$ ppm 为靠近酯基的 $-\text{CH}_2$ 质子峰, $\delta_c = 3.91$ ppm 为靠近醚键的 $-\text{CH}_2$ 质子峰, $\delta_d = 0.90 \sim 1.63$ ppm 为端烷基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 的质子峰, $\delta = 4.78$ ppm 为 CD_4O 的质子峰。红外光谱和核磁共振氢谱的分析结果表明目标产物合成成功。

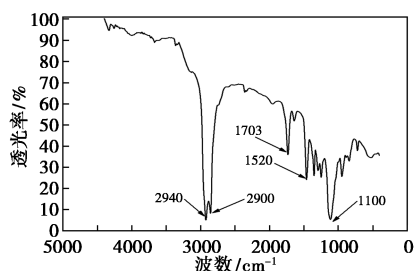


图 2 GX 红外光谱

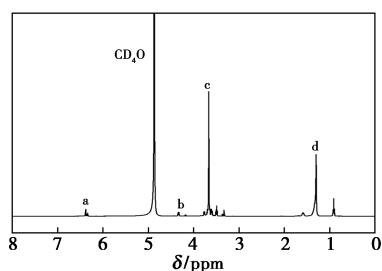
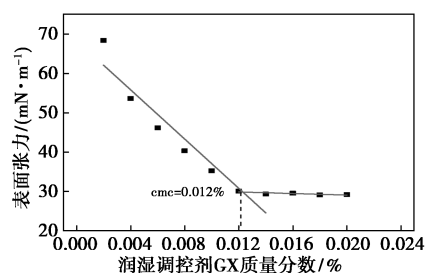


图 3 GX 核磁共振氢谱

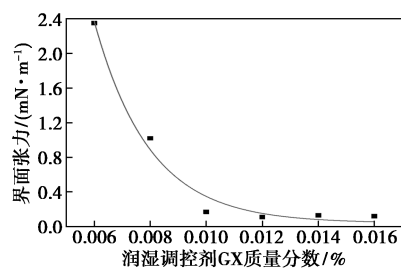
2.1.2 GX 的表面活性

通过测试 GX 的表面张力和界面张力评价其表

面活性,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,数值拟合出 GX 溶液的临界胶束浓度 (cmc) 为 0.012%。从图 4(b)中可以看出,GX 溶液能够将油水界面张力降低至 0.11 mN/m 。由此可见,GX 作为一种双子结构的表面活性剂表现出超低临界胶束浓度和分子活性,可以消除毛细管末端效应引起的水锁伤害,使储层多孔介质的渗透率不经历平台期而直接恢复到毛细管数所决定的最终油相相对渗透率^[12]。



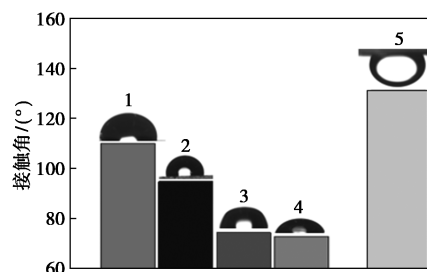
(a) GX 溶液的表面张力变化曲线



(b) GX 溶液的界面张力变化曲线

图 4 GX 的表面活性测试结果

通过测试不同浓度 GX 溶液的接触角评价其润湿调控性能,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,亲油处理后玻璃片的水滴接触角为 110.49°,随着 GX 溶液质量分数的增加,水滴接触角呈减小趋势。当达到临界胶束浓度 (0.012%),水滴接触角降至



1—亲油玻璃片空气中水滴接触角;2—0.010% GX 溶液空气中水滴接触角;3—0.012% GX 溶液空气中水滴接触角;4—0.014% GX 溶液空气中水滴接触角;5—0.012% GX 溶液水下油滴接触角

图 5 亲油玻璃片在 GX 溶液中浸泡 24 h 后接触角

70°, 水下油滴接触角为 131.34°。随着 GX 质量分数的增加, 表面活性剂分子在气液表面吸附达到饱和, 接触角随质量分数的变化趋势不明显。这是因为 GX 分子在亲油表面通过醇羟基与原油有机质以氢键作用吸附, 使玻璃表面由亲油性转变为亲水或弱亲水性, 从而达到溶液体系的润湿调控目的。GX 特殊的对称双子结构使其水溶液可以在较低质量分数下改善润湿性。

2.1.3 GX 的吸附性能

用亲油改性后的云母片模拟吸附油膜的致密砂岩表面, 通过观察 GX 溶液(0.012%) 在亲油云母片表面的吸附特性评价 GX 溶液在储层的吸附性能, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 可知, GX 溶液处理后表面的吸附层厚度约为 0.68 nm, 平均粗糙度为 0.24 nm。GX 溶液在临界胶束浓度时, 云母片上吸附为单分子层且吸附量最大, 表面吸附比较均匀, 且表面经吸附后很多区域较平整。从图 6(b) 中可以看出, 当 GX 低于临界胶束浓度时, 在亲油云母片上形成单分子层吸附, 分子结构的亲水基朝向溶液, 亲

油基朝向云母片表面, 使得亲油表面由油润湿性改善为弱水润湿性。这一吸附特性能有效降低流体的黏滞力和毛管力, 从而增大地层流体的流动能力和波及范围, 达到恢复储层渗透率的目的^[12]。

2.2 辅助药剂的选择

根据致密砂岩近井地带的污染特点, 按照行业标准 SY/T 5280—2018、SY/T 5673—2020、SY/T 5971—2016 对破乳剂、黏土稳定剂及阻垢剂的种类进行筛选, 并形成润湿调控型清洗体系。

辅助药剂筛选结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, PR143 具有优异的脱水效果; YZJ-2 对膨润土有较强的水化膨胀抑制性能; ZG-1 因具有金属离子螯合作用, 能够使钙镁等离子无法与阴离子结合生成沉淀, 其阻垢效果良好。

表 2 辅助药剂的筛选

项目	破乳剂破乳率/%			黏土稳定剂防膨率/%			阻垢剂阻垢率/%		
	PR143	PR132	PR121	YZJ-1	YZJ-2	YZJ-3	ZG-1	ZG-2	ZG-3
数值	96.1	87.2	88.3	91.5	96.7	81.2	91.2	82.7	85.3

在此基础上, 结合 GX 构筑润湿调控型清洗体系, 并对各组分加量进行筛选, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, 辅助药剂分别在 PR143 质量分数为 1.0%、YZJ-2 质量分数为 2.5%、ZG-1 质量分数为 0.6% 时效果最好。

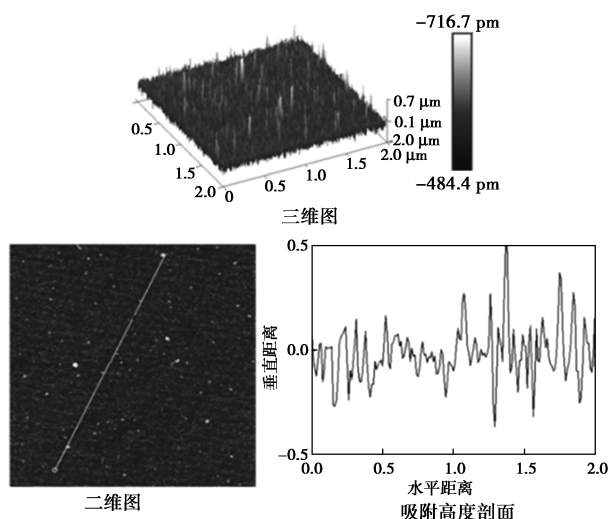
表 3 清洗体系中辅助剂不同浓度效果优选

项目	PR143			YZJ-2			ZG-1			
	质量分数/%			质量分数/%			质量分数/%			
	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5	2.6	0.5	0.6	0.7
破乳率(防膨率, 阻垢率)/%	83.2	96.1	96.7	91.2	93.7	96.3	96.6	86.9	92.3	92.6

为了使 GX 分子能够吸附在岩石表面有效改善润湿性, 同时维持溶液的界面活性, GX 质量分数应高于临界胶束浓度的 20%~30%^[21]。清洗体系具体配方为水相+0.015% 润湿调控剂+1.0% 破乳剂 PR143+2.5% 黏土稳定剂 YZJ-2+0.6% 阻垢剂 ZG-1。

2.3 润湿调控型清洗体系的油膜剥落性能

将润湿调控型清洗体系和地层水分别注入经原油老化后的天然岩心进行清洗(每根岩心的平均渗透率约为 100 mD), 计算采出液的含油率。并用扫描电镜(SEM) 观察清洗体系注入前后岩心切片表



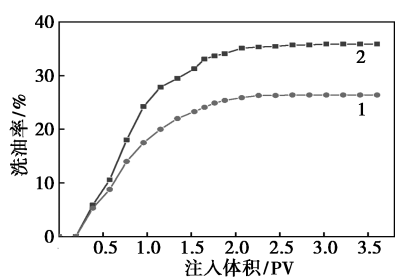
(a) GX 吸附后 AFM 表面形貌

(b) GX 的吸附机理

图 6 GX 的吸附示意图

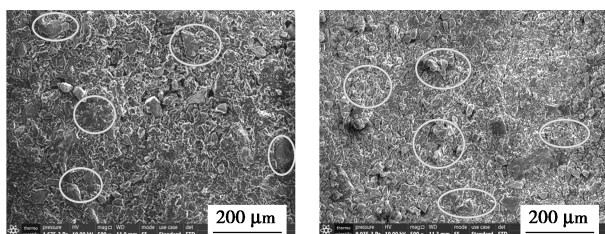
面的微观形貌变化,以此来评价清洗体系对储层岩石表面吸附有机烃类污染物的清除能力。

不同体系的采出液含油率如图7所示。从图7中可以看出,清洗体系的洗油效率约为36%,较地层水提高了9%。清洗体系前后岩心切片扫描电镜图如图8所示。从图8(a)中可以看出,清洗体系注入前岩心表面呈现大范围黯淡,这是由于原油形成油膜粘附在岩层表面和孔喉。从图8(b)中可以看出,清洗体系清洗后有机烃被带出孔喉,使岩心表面大部分变得干净明亮。结果表明,润湿调控型清洗体系能够有效促使油膜剥落,缓解油相滞留造成的储层伤害。



1—地层水;2—润湿调控型清洗体系

图7 采出液含油率图



(a) 清洗前

(b) 清洗后

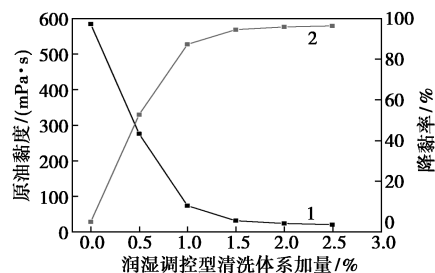
图8 注入润湿调控型清洗体系前后岩心切片扫描电镜图

润湿调控型清洗体系剥离油膜机理可从以下3个方面进行阐释:①润湿调控剂吸附到油水界面,降低油水界面张力,提高液相流动性,减缓油相滞留效应,从而促进油膜动态剥落;②润湿调控剂分子利用疏水基团置换粘附在固体表面的有机烃分子,破坏油层组织,将其从岩石表面分离;③被置换的有机烃分子与GX分子以疏水端向内、亲水端向外的形式形成水包油的胶团,使剥离后油相不易重新粘附壁面,从而实现高效剥离^[22]。

2.4 润湿调控型清洗体系的降黏性能

将原油在70℃(以玛湖油田百口泉某区块近井地带温度为例)的恒温水浴中恒温1h,用旋转黏度计测定其黏度,以此来测定清洗体系的原油降黏性

能,结果如图9所示。从图9中可以看出,原油的黏度为584.22 mPa·s,体系加量为1.0%时,黏度降低为74.21 mPa·s;当体系加量超过1.5%时,降黏率能够达到95%。润湿调控型清洗体系中GX能够高效地降低油水界面张力,使得原油与水能够形成水包油型的乳液,使得原油黏度大幅度下降。



1—黏度;2—降黏率

图9 润湿调控型清洗体系用量对降黏率的影响

2.5 润湿调控型清洗体系的相圈闭伤害解除

相圈闭伤害大多存在于注水油井的近井地带,造成产液量、产油量降低。通过计算该清洗体系在岩心污染前后注入过程的含水饱和度、渗透率及水相排除率,对相圈闭伤害定量分析^[22-24]。相圈闭伤害的经验公式如下:

$$\text{油相渗透率伤害率 } I_k(\%) = (K_1 - K_2)/K_1 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{液相排除率 } C(\%) = M_2/(M_1 - M_3) \times 100\% \quad (2)$$

其中: K_1 为岩心初始油相渗透率,mD; K_2 为相圈闭伤害后渗透率,mD; M_1 为油相水侵入前质量,g; M_2 为岩心排除水质量,g; M_3 为相圈闭伤害后岩心质量,g。

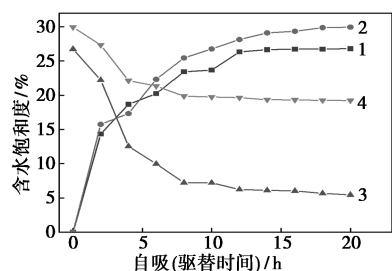
通过计算对比清洗体系和地层水体系的渗透率变化及液相排除率来评估清洗体系对储层水相圈闭伤害的解除效果,结果如表4所示。地层水在侵入油相后对储层伤害为79%,液相排除率仅为23%,而润湿调控型清洗体系的伤害率仅为13%,液相排除率高达74%。由此可知,制备的清洗体系能够高效地解除储层的水相圈闭伤害。

表4 不同体系水相圈闭伤害

岩心编号	液相体系	油相相对渗透率伤害率/%	液相排除率/%
1	地层水	79	23
2	润湿调控型清洗体系	13	74

通过测试润湿调控型清洗体系及地层水体系的含水饱和度来评价清洗体系对储层液相滞留的改善情况,岩心的自吸、驱替含水饱和度变化结果如图

10 所示。从图 10 中可以看出,地层水含水饱和度为 29%,清洗体系含水饱和度为 26%,这是因为目标储层岩心为油润湿性岩心,水自吸能力较弱,导致两者的自吸规律接近一致。当原油驱替注入岩心结束后,地层水浸泡岩心残余含水饱和度为 19%,比清洗体系浸泡的岩心含水饱和度(5%)高了接近 4 倍。修复水相圈闭伤害机理如图 11 所示。低渗透储层在水相侵入后水滴聚集在岩心表面与孔隙中,含水饱和度增加,液相滞留效应十分明显,造成严重的水相圈闭伤害。润湿调控型清洗体系通过改善岩层的润湿性和降低油水界面张力使得毛细管力降低,岩层呈现出油相与水相之间分配系数增大,进而提高混相在地层中的流动性,降低了水侵区域内的残余水饱和度。



1—润湿调控清洗体系自吸含水饱和度;2—地层水自吸含水饱和度;3—润湿调控清洗体系驱替残余含水饱和度;4—地层水驱替残余含水饱和度

图 10 岩心的自吸、驱替含水饱和度变化

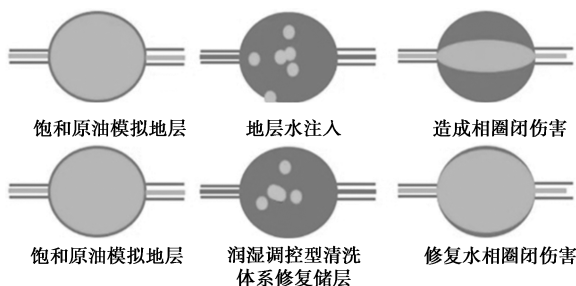


图 11 修复水相圈闭伤害机理分析示意图

2.6 润湿调控型清洗体系的储层保护性能

通过注入润湿调控型清洗体系对储层段不同渗透率的天然岩心进行储层保护性能评价(储层温度为 70℃),从而分析清洗体系对储层的伤害性。储层保护性能如表 5 所示。3 种岩心分别注入 1 PV 的清洗体系,渗透率恢复值均在 90% 以上,表明润湿调控型清洗体系具有良好的储层保护性能,在近井地带清洗作业过程中对储层的渗透率、伤害率影响较小。

表 5 润湿调控型清洗体系的储层保护性能

岩心编号	长度/cm	直径/cm	初始渗透率/mD	注入清洗体系后渗透率/mD	最终渗透率恢复率/%
1	8.0	3.0	18.76	17.28	92
2	8.0	3.0	27.14	25.60	94
3	8.0	3.0	39.11	36.03	92

3 结论

(1) 合成了一种润湿性调控剂 GX, 可将油水界面张力降为 0.11 mN/m, 水滴接触角为 70.01°, 水下油滴接触角为 131.34°, 证明润湿调控剂可将亲油/疏水的岩石表面调控为弱亲水/水下疏油状态。

(2) 通过 GX 筛选破乳剂、黏土稳定剂、阻垢剂等形成润湿调控型清洗体系, 其具体配方为水相 + 0.015% 润湿调控剂 + 1.0% 破乳剂 PR143 + 2.5% 黏土稳定剂 YZJ-2 + 0.6% 阻垢剂 ZG-1。

(3) 润湿调控型清洗体系对致密砂岩油藏原油具有高效的油膜剥落效果, 同时能够有效地解除水相圈闭伤害、缓解液相滞留效应及提高液相相容性, 油相相对渗透率伤害率为 13%, 液相排除率为 74%。

参考文献

- [1] Mirzaei-Paiaman, M Masihi J. Moghadasi, et al. Formation samage through aqueous phase trapping; A review of the evaluating methods [J]. Petroleum Science and Technology, 2011, 29 (11): 1187-1196.
- [2] Ghaithan A. Al-Muntasheri, Li Leiming. Concepts in cleanup of fracturing fluids used in conventional reservoirs; A literature review [J]. SPE Production and Operations, 2018, 33: 196-213.
- [3] 游利军, 谢本彬. 页岩气井压裂液返排对储层裂缝的损害机理 [J]. 天然气工业, 2018, (12): 61-69.
- [4] Ephraim Otumudia, Hossein Hamidi. The utilization of ultrasound for improving oil recovery and formation damage remediation in petroleum reservoirs; Review of most recent researches [J]. Energies, 2022, 15 (13): 4906.
- [5] 郭布民, 陈磊. 一种适用于渤海稠油油田注聚井复合垢的解堵液体系的研究 [J]. 现代化工, 2020, 40 (5): 95-98.
- [6] James J. Sheng. Formation damage in chemical enhanced oil recovery processes [J]. Chemical Engineering, 2016, (11): 826-835.
- [7] Cláudio R S Lucas, Yanne K P Gurgel Aum. Experimental study of microemulsion systems applied on formation damage remediation [J]. Energy Sources, 2020, (7): 807-814.
- [8] Mohamad Arif Ibrahim, Mohd Zaidi Jaafar. A review on the effect of nanoparticle in drilling fluid on filtration and formation damage [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 217: 110922.

(下转第 124 页)

3 结论

(1) TG-skimmer-EIMS 可以实时在线分析电池材料的燃烧和热解过程, 实时准确分析反应过程中的逸出气体, 是适合电池材料燃烧和热解实验研究的测试设备, 能得到随温度变化任意时间点的逸出气体数据, 快速准确分析产物, 清晰看到实时反应过程, 实验中不会发生冷凝变质, 并结合 EI 电离源对常规产物准确分析。

(2) 100~200℃ 是三元锂电池受热后产物释放的第一个较高温度点, 在此温度段有大量 H₂、CH₄ 类的小分子可燃气体逸出。电池使用过程中检测到 H₂ 和 CH₄ 等气体时应提前预警, 200℃ 以上三元锂电池会持续释放多碳结构气体, 当检测到 C₂、C₃ 或 CO₂ 等大分子含碳气体持续释放时应隔离检修防止危险发生。

参考文献

- [1] Zeng X, Li J, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10): 1129-1165.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Liao Z, Zhang S, Li K, et al. A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium ion batteries [J]. Power Sources, 2019, 436: 226879.
- [4] Diaz F, Wang Y, Weyhe R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. Waste Management, 2019, 84: 102-111.
- [5] Peng C, Liu F, Wang Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Power Sources, 2019, 415: 179-188.
- [6] Xia H, Wei K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG-MS system[J]. Thermochemica Acta, 2015, 602: 15-21.
- [7] Zeng X, Li J, Shen B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112-118.
- [8] Huang Q, Wei K, Xia H D. A novel perspective of dolomite decomposition: Elementary reactions analysis by thermogravimetric mass spectrometry[J]. Thermochemica Acta, 2019, 676: 47-51.
- [9] Li R B, Lu T T, Xie M Z, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by TG/DSC-MS & ECSA [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 18: 1-6.
- [10] Li R B, Chen Q, Xia H D. Study on pyrolysis characteristics of pre-treated high sodium (Na) Zhundong coal by skimmer-type interfaced TG-DTA-EL/PI-MS system[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 170: 79-87.
- [11] Lin Y L, Huang Q, Wei K, et al. Quantitative study on adsorption regeneration characteristics of activated coke using equivalent characteristic spectrum analysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(12): 5080-5086.
- [12] Peng J Q, Chen Y, Wu M, et al. Hydrogen desorption behavior of the hydrides of Zr-Y alloys under Ar and CO₂ atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 693: 103-109.
- [13] Castro L, Dedryvere R, Ledeuil J B, et al. Aging mechanisms of LiFePO₄ graphite cells studied by XPS: Redox reaction and electrode/electrolyte interfaces[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(4): A357-A363. ■
- [9] 甄建兵, 谷胜群, 等. 清洁环保洗井液的性能评价及现场应用[J]. 长江大学学报, 2019, 16(5): 20-22.
- [10] 卢兴国. 新型高效洗井液体系研究及性能评价[J]. 能源化工, 2020, 41(5): 63-66.
- [11] 付美龙, 黄倩. 一种低渗层气井保护型洗井液体系[J]. 科学与技术, 2017, (19): 127-132.
- [12] 梁天博, 马实英. 低渗透油藏水锁机理及助排表面活性剂的优选原则[J]. 石油学报, 2020, 41(6): 745-752.
- [13] 柯从玉, 魏颖琳. 低渗透气藏水锁伤害及解水锁技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, (6): 1613-1617, 1621.
- [14] 宿帅. 吉木萨尔致密油储层渗吸特性与水锁伤害评价[D]. 北京: 中国石油大学, 2017.
- [15] 李琳, 王子昭. 基于强化界面润湿调控的多羟基苯磺酸盐驱油剂的合成与性能评价[J]. 化学学报, 2022, (80): 63-68.
- [16] 寇燕如, 刘平. 驱油用阴离子型双子表面活性剂的合成及其性能[J]. 石油化工, 2018, (4): 374-379.
- [17] 张小琴. 新型非离子表面活性剂减缓水锁效应和贾敏效应的应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [18] 徐国雄, 陈华兴. 高渗稠油油田保护储层修井液的研发[J]. 油田化学, 2019, 35(4): 613-617.
- [19] 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]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [20] 吴轶君, 董星言. 苏里格桃 X 区块气藏储层的解水锁剂研究[J]. 石油与天然气化工, 2022, (4): 89-94.
- [21] 李联中, 田浩然. 适合特低渗透油藏的表面活性剂驱油体系研究及应用[J]. 西安石油大学学报, 2022, (3): 86-92.
- [22] Milad Arabloo, Mohammad Hossein Ghazanfari, Davood Rashtchian. Wettability modification, interfacial tension and adsorption characteristics of a new surfactant: Implications for enhanced oil recovery [J]. Fuel, 2016, 185: 199-210.
- [23] 刘雪芬, 康毅力, 罗平亚, 等. 致密砂岩储层水相圈闭损害及防治方法探索[J]. 油田化学, 2017, 34(2): 211-216.
- [24] 田键. 致密砂岩油藏水相圈闭损害实验评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2016. ■

(上接第 120 页)