

# 砂岩油藏微纳米封堵剂的制备及 封堵性能评价

高建崇<sup>1</sup>, 赵奕安<sup>2</sup>, 罗少峰<sup>1</sup>, 文 婕<sup>2\*</sup>, 冯 胜<sup>1</sup>, 孙 明<sup>1</sup>  
(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300000;  
2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610000)

**摘要:**为提升无机纳米材料在化学堵水体系中的应用前景,以二氧化硅、矿物油、非离子表面活性剂为原料,采用机械乳化法制备了含纳米二氧化硅水包油型乳液。使用红外光谱、扫描电镜、界面参数一体测量系统等分析手段进行表征,并通过岩心驱替实验考察乳液的选择性封堵性能。实验结果表明,乳液堵水率最高可达 95%、最低达 91%;堵油率 14.6%,具有良好的选择性堵水性能。

**关键词:**水包油型;纳米二氧化硅;乳液;选择性堵水

**中图分类号:**TE39

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2025)S1-0355-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.064

## Preparation and plugging performance evaluation of micro-nano plugging agent for sandstone reservoir

GAO Jian-chong<sup>1</sup>, ZHAO Yi-an<sup>2</sup>, LUO Shao-feng<sup>1</sup>, WEN Jie<sup>2\*</sup>, FENG Sheng<sup>1</sup>, SUN Ming<sup>1</sup>

(1. Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin 300000, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610000, China)

**Abstract:**To enhance the application prospect of inorganic nano-materials in chemical plugging system, a oil-in-water type nanometer silica-containing emulsion is prepared via mechanical emulsification method by using silica, mineral oil, and non-ionic surfactant as raw materials. The prepared emulsion is characterized by means of various analytical techniques, including infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and interface parameter measurement system. Its selective plugging performance is evaluated through core flooding experiments. Experimental results show that the water-plugging rate of the emulsion can reach up to 95%, and reach 91% at least while the oil plugging rate is 14.6%, presenting a good selective plugging performance.

**Key words:** oil-in-water type; nano silica; emulsion; selective water plugging

油田由于长期注水开发,导致层间非均质性日益严重,因此会造成注入水在层间突进和串流,最终影响油田的开发效果。油田堵水技术是治理层间非均质性、提高波及系数,实现稳油增产的有效手段。然而,传统的化学堵水技术已不能满足实际需求。纳米材料因其尺寸小于储层岩石孔隙尺寸而被研究者们广泛应用于化学堵水体系的开发中<sup>[1-2]</sup>,它们进入孔隙后,会与原油发生乳化、降低界面张力、改变润湿性等相互作用<sup>[3]</sup>,从而提高了采收率。目前,纳米二氧化硅<sup>[4-5]</sup>、纳米二氧化钛<sup>[6-7]</sup>、膨胀石墨烯<sup>[8]</sup>和纳米聚合物微球<sup>[9-10]</sup>等纳米颗粒,已经广泛应用于聚合物凝胶、泡沫、乳液和超细水泥浆中,且均取得了良好的效果。秦义等<sup>[11]</sup>利用强吸附的锂皂石纳米颗粒和耐高温、高盐度的单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的组合,成功地开发出一种具有

良好的抗热、抗酸碱性的纳米复合凝胶。这种凝胶具有出色的吸水膨胀性,矿化度达到 81 521.2 mg/L 时,且可维持 30 d 以上的稳定性,可以有效满足 80℃ 及更高盐度的油藏深部堵水要求。李兆敏等<sup>[12]</sup>通过对十二烷基硫酸钠(SDS)进行改性,成功地将纳米 SiO<sub>2</sub> 应用于 CO<sub>2</sub> 泡沫体系。实验证明,当 SiO<sub>2</sub> 的质量浓度达到 0.015 g/mL,接触角达到 122.22°,当 SDS/SiO<sub>2</sub> 混合溶液质量浓度比为 0.17 时,泡沫体系的稳定性达到最佳状态。毛源等<sup>[13]</sup>将改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 添加到乳液中,成功制备了纳米聚硅乳液,实验结果表明,该体系对高、低渗透层具有优异的选择性和封堵能力,堵水、堵油率可达 98.30%、5.13%。李刚辉等<sup>[14]</sup>在乳液中添加 SiO<sub>2</sub> 不仅可以明显地改善其储存稳定性,还能够显著地稀释和增强其粘度。经过实验证明,该体系具有优

收稿日期:2025-01-02;修回日期:2025-04-03

基金项目:油气田应用化学四川省重点实验室开放基金项目(ZX2021ZCGCF4989)

作者简介:高建崇(1979-),男,博士生,高级工程师,主要从事海上油田采油工艺工作,gaojch@enooc.com.cn;文婕(1982-),女,博士,副教授,研究方向为碳基纳米材料结构设计和催化、吸附性能研究,通讯联系人,wenjie@swpu.edu.cn。

异的耐温耐盐性能,对高渗透岩心的封堵率达到了 95%以上。罗跃等<sup>[15]</sup>使用超细碳酸钙和超细水泥作为原材料制备出 JTD-2 型堵水剂。经过测试,该堵剂的封堵能力高达 99.50%,抗压能力达到 19.8 MPa。基于此,本文采用纳米 SiO<sub>2</sub> 与微乳液构建新型高选择性化学堵水体系。乳液输送至储层后利用储层自身温度与地层水矿化度释放纳米 SiO<sub>2</sub>,纳米 SiO<sub>2</sub> 在降低大孔道渗流能力的同时,保留亲油物质的通过能力,从而提高选择性堵水能力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

纳米二氧化硅,自制;矿物油,工业级,江苏凯名化工有限公司;非离子表面活性剂(NSO),分析纯,成都市科龙试剂化工厂;非离子表面活性剂(NSW),分析纯,成都市科龙试剂化工厂;去离子水,自制。高粘度聚合物(WSJ),使用丙烯酰胺(AM)为主要单体,引入磺酸基、季铵基和有机硅烷偶联剂自制。

### 1.2 实验仪器

HX-T 电子天平,慈溪天东衡器厂;DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,郑州长成科工贸有限公司;84-1A 磁力搅拌器,上海驰久实验设备有限公司;BT-9300H 激光粒度仪,辽宁丹东百特仪器有限公司;DHG-9077A 电热恒温干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;FA25 高剪切分散乳化机,巩义市予华仪器有限责任公司;BX53MRF-S 光学显微镜,日本奥林巴斯株式会社;DSA100 界面参数一体测量系统,德国 KRUSS 公司;药剂评价驱替装置,南通新华诚科研仪器有限公司;KMH1-360W8162 超声细胞破碎仪,广东固特超声股份有限公司;UPR-I 超纯水机,四川优普超纯科技有限公司。

### 1.3 乳液制备方法

取非离子表面活性剂 NSO 与纳米 SiO<sub>2</sub> 于矿物油中,使用超声细胞破碎仪进行分散,并维持油相温度在 60℃;取非离子表面活性剂 NSW 于去离子水中,在 60℃ 温度下溶解。将两者混合,同时打开高剪切分散乳化机乳化 10 min,待乳化完成后,将乳液与聚合物 WSJ 混合置于磁力搅拌器上,室温搅拌、冷却,得到含纳米 SiO<sub>2</sub> 水包油型乳液。

### 1.4 性能测试与表征

#### 1.4.1 傅里叶变换红外光谱测试

采用 STA-449F3 型傅里叶红外光谱对破乳前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面基团进行测试,考察表面活性

剂是否会对 SiO<sub>2</sub> 纳米表面基团产生影响。仪器条件:溴化钾(KBr)压片,扫描范围为 400~4 500 cm<sup>-1</sup>。

#### 1.4.2 乳滴粒径分布测试

乳液粒径大小采 BT-9300H 型激光粒度仪进行分析测量。首先,接通仪器电源,待仪器充分预热后,对仪器进行调试和背景测量。根据所测样品的要求对参数进行合理设定。其次,取 0.1 mL 乳液置于样品池中,用纯水使其充分分散。待仪器预热完毕后进行粒度测试,重复测量三次后取平均值即为乳液乳滴尺寸。

#### 1.4.3 乳液微观形貌测试

含纳米 SiO<sub>2</sub> 乳液微观形貌采用光学显微镜进行观测。取适量乳液,用去离子水稀释 10 倍,均匀涂抹于载玻片上,在室温下观测乳液液滴的微观形貌。

#### 1.4.4 三相接触角测试

为验证纳米 SiO<sub>2</sub> 在破乳后对水和矿物油的润湿性,取破乳后的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒,用石油醚离心清洗多次,放入 60℃ 真空干燥箱中干燥 8 h,将干燥后的颗粒研磨、压片制样采用界面参数一体测量系统对破乳后的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒进行三相接触角测试。

#### 1.4.5 耐温耐盐性能测试

配制矿化度为 35 000 mg/L 的盐水溶液,将乳液用配制的盐水稀释 10 倍,并放置进 85℃ 的烘箱中静置观察乳液有无相分离现象。

#### 1.4.6 封堵性能测试

##### (1) 水相驱替

操作步骤:①向填砂管中填入一定量砂并压实以模拟储层,测干重;②使用模拟地层水饱和填砂管;③测湿重,计算孔隙体积(PV);④水相原始渗透率:向填砂管正向注入地层水,注入压力平稳(一般>2 PV),记录注入端压力,使用达西公式计算水相渗透率;⑤注入体系:向填砂管正向注入工作液,注入量达到 2 PV 后停泵;⑥老化:将注入体系后的填砂管放入 85℃ 烘箱中老化处理 26 h;⑦水相反驱:待填砂管冷却后向老化后的填砂管反向注入模拟地层水,待注入压力稳定后停泵,记录注入压力,计算封堵后水相渗透率;⑧计算水相封堵率。

##### (2) 油相驱替

操作步骤:①测干重;②使用模拟地层水饱和填砂管;③测湿重,计算 PV;④油相原始渗透率:向填砂管正向注入柴油,注入压力平稳(一般>2 PV),记录注入端压力,使用达西公式计算填砂管油相渗透率;⑤注入体系:向填砂管正向注入体系,注入量达

到2 PV后停泵;⑥老化:将注入体系后的填砂管放入85℃烘箱中老化处理26 h;⑦油相反驱:待填砂管冷却后向老化后的填砂管反向注柴油,待注入压力稳定后停泵,记录注入压力,计算封堵后油相渗透率。⑧计算油相封堵率。

封堵率:

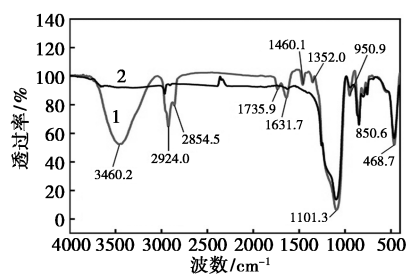
$$\eta = [(K_1 - K_2)/K_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为封堵率; $K_1$ 为乳液封堵前填砂管渗透率,mD; $K_2$ 为乳液封堵后填砂管渗透率,mD。

## 2 结果与讨论

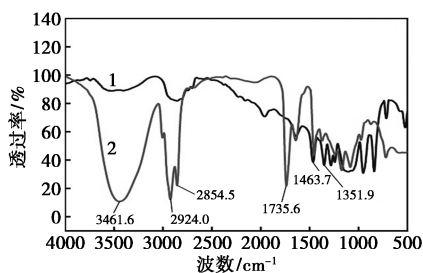
### 2.1 纳米颗粒结构表征

为了说明表面活性剂与纳米SiO<sub>2</sub>颗粒间的吸附作用,使用傅里叶红外光谱仪对破乳前、后纳米SiO<sub>2</sub>颗粒进行分析测试,从基团上判断表面活性剂是否吸附于纳米颗粒表面。测试结果如图1所示,其峰位置在2 924.0 cm<sup>-1</sup>和2 854.5 cm<sup>-1</sup>处分别为亚甲基的不对称与对称伸缩振动峰,1 631.7 cm<sup>-1</sup>为SiO<sub>2</sub>表面的—OH弯曲振动峰,1 101.3 cm<sup>-1</sup>和950.9 cm<sup>-1</sup>为SiO<sub>2</sub>的Si—O不对称和对称伸缩振动吸收峰,468.7 cm<sup>-1</sup>为Si—O—Si的弯曲振动峰;其中3 460 cm<sup>-1</sup>为有氢键作用的—OH伸缩振动峰,1 735.9 cm<sup>-1</sup>为表面活性剂NSO中羰基的特征峰;1 460.1 cm<sup>-1</sup>和1 352 cm<sup>-1</sup>为表面活性剂中NSW醚



1—破乳后SiO<sub>2</sub>;2—原SiO<sub>2</sub>

(a) 破乳前后的纳米SiO<sub>2</sub>



1—NSW;2—NSO

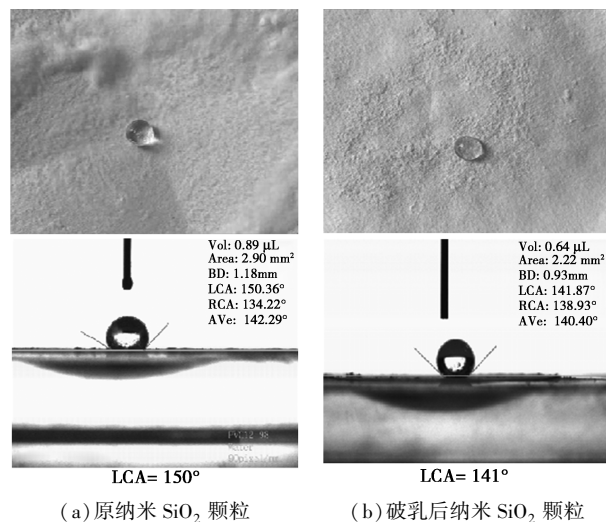
(b) 表面活性剂

图1 纳米SiO<sub>2</sub>破乳前后及表面活性剂红外光谱图

的特征峰<sup>[16]</sup>。通过对比破乳前、后纳米SiO<sub>2</sub>颗粒表面上新出现的红外特征峰,证明了纳米SiO<sub>2</sub>颗粒表面上吸附了一定量的表面活性剂。

### 2.2 纳米颗粒疏水性测试

红外光谱证明纳米SiO<sub>2</sub>与表面活性剂之间会发生吸附作用,为知晓表面活性剂吸附后的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒的亲疏水性能,利用滤纸与接触角测试对原始纳米SiO<sub>2</sub>颗粒和破乳后的纳米SiO<sub>2</sub>颗粒展开接触角表征分析。原始纳米SiO<sub>2</sub>颗粒的滤纸测试结果与接触角结果如图2(a)所示,水滴在滤纸上呈良好球状且测得水相接触角 $\theta = 150^\circ$ 。乳液破乳后纳米SiO<sub>2</sub>颗粒接触角测试结果如图2(b)所示,水滴在滤纸上呈较好球状且测得水相接触角 $\theta = 141^\circ$ 。测试结果表明:破乳前后纳米SiO<sub>2</sub>颗粒具有优异的疏水性能,且表面活性剂在纳米SiO<sub>2</sub>颗粒表面吸附并不改变颗粒的润湿性,对后续选择性堵水效果没有较坏影响。



(a) 原纳米SiO<sub>2</sub>颗粒

(b) 破乳后纳米SiO<sub>2</sub>颗粒

图2 纳米SiO<sub>2</sub>颗粒破乳前后滤纸与接触角测试图

### 2.3 乳液形貌及粒径分布分析

根据最佳工艺参数制备了含纳米SiO<sub>2</sub>颗粒的水包油型乳液。采用光学显微镜和激光粒度分析仪测试了乳液微观形貌与粒径分布情况,表征结果如图3所示。图3(a)显示,含纳米SiO<sub>2</sub>乳液的乳滴呈大小均一的球形,且乳滴之间无团聚现象,具有较高的稳定性。这是因为在乳化过程中,纳米颗粒逐渐稳定油水界面,从而使乳滴形状与大小逐渐一致<sup>[17]</sup>。图3(b)所示的乳液粒径分布图中,纵坐标为粒径区间分布,又称微分分布或频率分布<sup>[18]</sup>,它表示在该粒径乳滴分布的百分含量。由图3(b)可知乳液粒径主要分布在区间2~5 μm之间,呈正态

分布,分布范围较窄,且平均粒径为 2.035  $\mu\text{m}$ ,表明乳液分散性与稳定性较好。

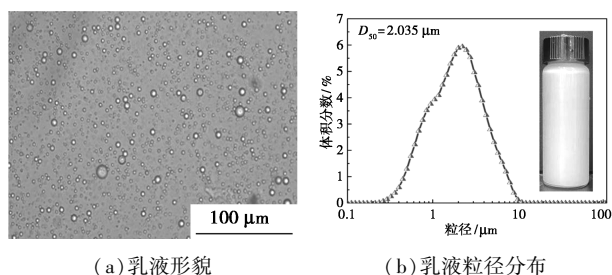


图 3 乳液形貌与乳液粒径分布图

### 2.4 乳液微观结构分析

为了更直观分析纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒与乳液、表面活性剂之间的相互作用与微观结构,采用冷冻环境扫描电镜 Cryo-SEM 和能谱仪 EDS 对冷冻后的纳米  $\text{SiO}_2$  乳液进行不同放大倍数的表征和分析(见图 4)。由图 4(a)~(c)可知,在微观结构方面,纳米  $\text{SiO}_2$  乳液乳滴呈颗粒状凸出半球形结构,这是因为表面活性剂吸附、包裹于纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒上,二者形成结构紧密的絮凝体,并吸附于油-水界面,在界面间形成坚硬的固体壳层,从而使乳液结构更紧密。在元素分析方面,采用能谱仪对相应位置进行能谱分析,结果如图 4(d)、和表 1 所示。凸出的半球形结构中, Si 的质量分数为 8.95%,证明颗粒状凸出半球形结构即为纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒和表面活性剂相互吸附所形成的絮凝体结构。

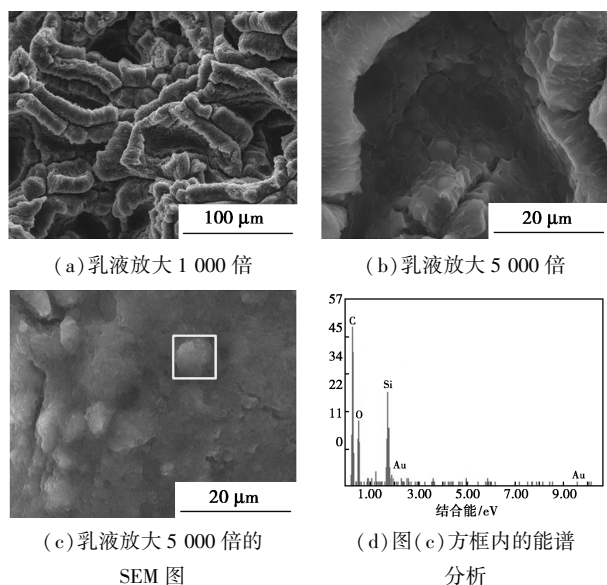


图 4 冷冻扫描电子显微镜图

表 1 乳液能谱分析各元素质量百分比

元素	C	O	Si	Au
含量/%	62.06	20.17	8.95	8.82

### 2.5 耐温耐盐性能评价

采用直接观察法考察乳液的耐温耐盐性能,定时观察乳液在 85 $^{\circ}\text{C}$ 、35 000 mg/L 下的变化情况。实验结果表明,乳液经 35 000 mg/L 盐水稀释 10 倍后,在前 20 h 乳液保持稳定均一旦未发生分层现象,直至 26 h 乳液完全破乳。综上,耐温耐盐试验表明,乳液经 35 000 mg/L 盐水稀释 10 倍后,能在 85 $^{\circ}\text{C}$ 、35 000 mg/L 地层条件下适用。

### 2.6 封堵性能评价

#### 2.6.1 水相封堵测试

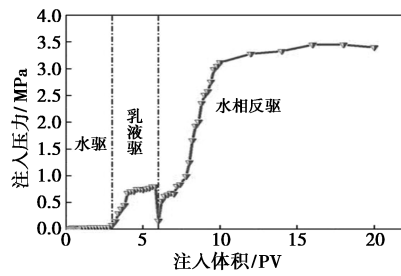
准备 6 组不同渗透率的填砂管。在保证注入性的前提下,向 6 组填砂管中注入质量分数为 10% 的纳米  $\text{SiO}_2$  乳液,经 85 $^{\circ}\text{C}$  老化 26 h 后取出,室温条件下注入 35 000 mg/L 矿化度的模拟地层水进行反相驱替,考察乳液在不同渗透率填砂管中的堵水性能,测试结果如表 2 所示,乳液对渗透率为 150~2 300 mD 的填砂管具有较好的堵水效果,其中当渗透率为 421 mD 时,封堵效果最好,封堵率达 94%。

表 2 不同渗透率岩心堵水实验结果汇总表

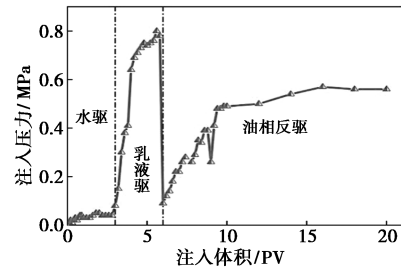
编号	注入速率/(mL·min <sup>-1</sup> )	顶替速率/(mL·min <sup>-1</sup> )	驱替速率/(mL·min <sup>-1</sup> )	初始渗透率/mD	驱后渗透率/mD	封堵率/%
1	1	1	0.5	2377	198	91
2	1	1	0.5	2382	170	93
3	1	1	0.5	476	39	92
4	1	1	0.5	421	25	94
5	1	1	0.5	396	34	91
6	1	1	0.5	168	12	92

#### 2.6.2 选择性堵水实验

在保证注入性前提下,装填好渗透率在 460 mD 左右的填砂管并注入经模拟地层水稀释 10 倍的乳液,将其置于 85 $^{\circ}\text{C}$  环境中老化 26 h 后取出,室温条件下分别注入 35 000 mg/L 矿化度的模拟地层水和柴油进行反相驱替,考察乳液在填砂管中的选择性,测试结果如图 5 及表 3、表 4 所示。选择性堵水试验结果表明:乳液具有较好的堵水稳定性,反向驱替 14 PV 仍保持良好的封堵性能,水相封堵 98.8%。表明乳液具有良好的堵水性能。此外,油相封堵率仅为 14.6%,表明乳液可做到堵水不堵油,具有良好的选择性。



(a) 水相驱替



(b) 油相驱替

图5 乳液驱替实验结果图

表3 水相驱替实验结果

注入乳液前水驱			注入乳液后水驱			封堵率/ %
$Q/(mL \cdot min^{-1})$	$\Delta p/MPa$	$K_1/mD$	$Q/(mL \cdot min^{-1})$	$\Delta p/MPa$	$K_2/mD$	
1	0.08	463.77	1	3.45	5.34	98.8

表4 油相驱替实验结果

注入乳液前油驱			注入乳液后油驱			封堵率/ %
$Q/(mL \cdot min^{-1})$	$\Delta p/MPa$	$K_1/mD$	$Q/(mL \cdot min^{-1})$	$\Delta p/MPa$	$K_2/mD$	
1	0.18	255.68	1	0.21	218.44	14.6

### 3 结论

本研究将纳米 SiO<sub>2</sub> 与乳液相结合制备了稳定的含纳米 SiO<sub>2</sub> 水包油型乳液,并通过表征测试了其微观结构、耐高温耐盐性、润湿性、粒径等性能。其次将乳液经 35 000 mg/L 模拟地层水稀释后对其进行封堵实验评价,得到如下结论:

(1)乳液平均粒径为 2.035 μm,粒径分布均匀,乳液稳定性与分散性较好;

(2)表面活性剂吸附于纳米 SiO<sub>2</sub> 表面且二者共同作用于油水界面上,使油水界面膜结构更加稳定。

(3)乳液对渗透率在 150~2 300 mD 之间的多孔介质封堵性能良好,且具有良好的选择性封堵,能够降低油井含水率。

### 参考文献

- [1] 郑存川,张莉伟,徐金山,等.纳米微乳液驱油体系的构建及性能评价[J].新疆石油天然气,2023,19(1):89-94.
- [2] 陈神根,王瑞,易勇刚,等.纳米纤维强化泡沫液膜渗透性及稳定性实验研究[J].新疆石油天然气,2023,19(1):81-88.
- [3] Tang W, Wu P, Da C, *et al.* Synergy of surface modified nanoparticles and surfactant in wettability alteration of calcite at high salinity and temperature[J].Fuel,2023,331(2):125752.
- [4] Bai Y, Pu C, Liu S, *et al.* A novel amphiphilic Janus nano-silica for enhanced oil recovery in lowpermeability reservoirs; An experimental study[J].Colloids & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 637: 128279.
- [5] Zhao M, Cheng Y, Wu Y, *et al.* Enhanced oil recovery mechanism by surfactant-silica nanoparticles imbibition in ultra-low permeability reservoirs[J].Journal of Molecular Liquids, 2021, 348: 118010.
- [6] Pashaei H, Ghaemi A, Miri R, *et al.* The effect of nano heavy metal oxide particles on the wettability of carbonate reservoir rock [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2023, 26(4): 1364-1377.
- [7] Liu C, Li Y, Wang P, *et al.* Preparation and performance evaluation of nano-composite fracturing fluid with good oil displacement ability in tight reservoir [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 367: 120494.
- [8] Zhao G, Liang L, Lv D, *et al.* A novelnanofluid of modified carbon black nanoparticles for enhanced oilrecovery in low permeability reservoirs [J].Petroleum Science, 2023, 20(3): 1598-1607.
- [9] Zhu Z, Li L, Liu J, *et al.* Probing the effect of Young's modulus on the plugging performance of micro-nano-scale dispersed particle gels [J].Petroleum Science, 2022, 19(2): 688-69.
- [10] Tan X, Zhang J, Wang Y, *et al.* Application of a salt-resistant in situ cross-linked terpolymer gel for the daqing oilfield [J]. ACS OMEGA, 2023, 8(24): 22223-22229.
- [11] 秦义,张顶学,刘玉莉,等.缓膨耐盐性纳米复合凝胶颗粒的合成及性能研究[J].现代化工,2012,38(10):171-174.
- [12] 李兆敏,王鹏,李松岩,等.SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒与 SDS 对 CO<sub>2</sub> 泡沫的协同稳定作用[J].东北石油大学学报,2014,38(3):110-115.
- [13] 毛源,李月胜,唐存知.耐高温纳米聚硅体系深部调堵技术研究与应用[C].胜利油田北区堵水调剖技术研讨会,2012:97-101.
- [14] 李刚辉,樊孟孟,王婷婷,等.柴油基纳米粒子乳液的制备及其堵水性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(3):92-96.
- [15] 罗跃,王正良,杨顺贵,等.中原油田调剖堵水使用的颗粒堵剂[J].油田化学,1999,16(2):132-133.
- [16] 孙振民.纳米聚硅调剖堵水材料的研制与应用[D].北京:中国石油大学,2010.
- [17] 赵奕安,姚圆圆,张辉.疏水纳米氧化硅稳定水包油乳液机制研究[J].化工新型材料,2023,51(201):208-214.
- [18] 王晨,王江涛,李培枝,等.羧酸型微乳液的制备及其封堵性能研究[J].陕西科技大学学报,2020,38(3):65-69.■