

# 纳米粒子在油田驱油中的研究进展

詹迎青<sup>1</sup>, 万昕艺<sup>1</sup>, 王雅洁<sup>1</sup>, 何毅<sup>1,2\*</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室西南石油大学, 四川 成都 610500)

**摘要:**介绍了纳米 SiO<sub>2</sub>、纳米 ZrO<sub>2</sub>、纳米 TiO<sub>2</sub> 等纳米粒子性能, 综述了纳米粒子应用于油田驱油的国内外最新研究进展, 并对纳米粒子在油田驱油中应用的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 纳米粒子; 驱油; 采收率

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0037-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.009

## Research progress of nanoparticles in oilfield for oil displacement

ZHAN Ying-qing<sup>1</sup>, WAN Xin-yi<sup>1</sup>, WANG Ya-jie<sup>1</sup>, HE Yi<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** The properties of nano-silica, nano-zirconia, nano-titania, etc., are introduced. Recent progress of nanoparticles for oil displacement in oilfield are reviewed based on the latest literatures. The trend of the application of nanoparticles for oil displacement in oilfield are prospected as well.

**Key words:** nanoparticles; oil displacement; oil recovery

如今,我国的大部分油田已进入高含水、高采出程度时期,许多油田在二次采油后仍有60%以上的原油因为采收困难而需要采用三次采油进行开采。大量研究表明,三次采油方法中的化学驱(包括聚合物驱、表面活性剂驱等)能提高采收率10%~19%,潜力巨大。但是目前化学驱技术仍存在着诸多缺陷,如表面活性剂易被岩层吸附或与钙离子反应生成沉淀而造成表面活性剂损失,大大影响了表面活性剂驱技术在油田的推广<sup>[1-2]</sup>;聚物流体注入地层后,在高温条件下会发生热降解和进一步水解,使聚合物的稳定性降低;同时,由于地层水的矿化度较高,聚合物的黏度会降低,这些不利因素使聚合物的驱油效果大大减小。而增加聚合物的用量,又会使成本增加,不利于聚合物驱的应用。纳米粒子由于其诸多优异性能引起了研究者的极大兴趣,现已被用于改善化学驱油。本文中综述了纳米粒子应用于油田驱油的主要原理和国内外最新的研究进展,为以后的理论研究和工程应用提供了借鉴。

## 1 纳米粒子

纳米粒子又称超细微粒,粒度通常在1~100 nm。

纳米粒子表面活化中心多,具有体积效应、表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等优异的性能,被广泛应用于电子、化工、电池、生物和医药等诸多领域<sup>[3]</sup>。将纳米粒子添加到油田驱油所用流体(如水、聚合物、表面活性剂等)当中所形成的均匀分散体系,已成为近年来发展的一种新的提高采收率的技术。纳米粒子对采收率的提高主要表现在:降低油水界面张力和接触角,改变油层岩石的润湿性,使孔道对油滴的黏滞阻力降低,有利于原油的剥落和移动<sup>[4]</sup>;减少表面活性剂在岩石表面的吸附量,提高其降低油水界面张力和接触角的性能;提高聚合物溶液的黏度、抗温性和耐盐性;从而最终达到提高采收率的目的。常用的纳米粒子包括 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等。

### 1.1 纳米 SiO<sub>2</sub>

纳米二氧化硅为无定形白色粉末,是一种无毒、无味、无污染的无机化工材料,尺寸范围在1~100 nm。其具有许多独特的性质,如对抗紫外线的光学性能,能提高其他材料抗老化、强度和耐化学性能等,用途非常广泛。纳米二氧化硅的微结构为球形,呈絮状和网状的准颗粒结构。因其表面带有大量的不同状

收稿日期:2015-12-25

作者简介:詹迎青(1985-),男,博士,讲师,研究方向为油气田抗腐蚀材料,028-83037367, zhanyingqing0825@163.com;何毅(1975-),男,博士,副教授,研究方向为纳米材料改性及其功能化、腐蚀与材料、功能有机高分子,通讯联系人,028-83037315, heyi007@163.com。

态的羟基,所以表面效应较强,能与驱油用流体表现出良好的相容性。

Hendraningrat 等<sup>[5]</sup>以憎油亲水型纳米  $\text{SiO}_2$  为分散相,过滤好的地层水配制的盐水为分散介质,制得纳米  $\text{SiO}_2$  溶液。通过接触角、界面张力的测定等实验对该溶液的性能进行了测试。实验结果表明,纳米  $\text{SiO}_2$  溶液能降低油水界面张力和液相接触角,使岩石的润湿性反转,且界面张力和接触角的减小程度随着纳米  $\text{SiO}_2$  用量的增加而增大。通过室内岩心驱替实验,确定了当纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数为 0.05% 时,低渗透砂岩油藏的原油采收率最高;但是过高的纳米  $\text{SiO}_2$  用量 ( $>0.1\%$ ) 会引起纳米颗粒自身产生团聚而堵塞孔隙网络,导致多孔介质绝对渗透率的降低,最终使原油采收率下降。Zargartalebi 等<sup>[6]</sup>进一步研究了亲水型纳米  $\text{SiO}_2$  和部分疏水型纳米  $\text{SiO}_2$  分别与阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)共混后对表面活性剂性能的影响。实验结果表明,SDS 在一定浓度范围内时,纳米  $\text{SiO}_2$  与 SDS 之间存在的静电排斥力会促进 SDS 在油水界面上的均匀分散,使原油与共混溶液之间界面张力的降低程度优于 SDS 单独作用的效果;但是当超过这一浓度时,带有电荷的纳米粒子将吸引更多表面活性剂分子包覆在它的周围而导致该共混体系在油水界面上的不均匀分散,反而使油水界面张力略微上升。研究进一步发现,纳米  $\text{SiO}_2$  的引入还缩短了 SDS 与岩石表面的接触时间,使之在岩石表面的吸附量减少,且这种减少程度会随着纳米  $\text{SiO}_2$  浓度的增加而增强。此外,相比亲水型纳米  $\text{SiO}_2$ ,部分疏水型纳米  $\text{SiO}_2$  使 SDS 的吸附量更低,还表现出了聚合物性能,能在一定程度上使溶液黏度上升,有效地提高了波及效率,从而驱替出更多的原油。Kazemzadeh 等<sup>[7]</sup>将纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\text{NiO}$ 、纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分别分散在过滤好的地层水配制的盐水中,比较了 3 种溶液的提高采收率性能,实验结果证明,纳米  $\text{SiO}_2$  应用于油田驱油时相比其他纳米粒子更具优异性。

除此之外,如今研究还通过将纳米  $\text{SiO}_2$  进行表面修饰和改性,再与聚合物单体进行原位聚合,或是直接将其分散在水溶液中,再与聚合物溶液共混,所制备的纳米  $\text{SiO}_2$ /聚合物体系相比单纯的聚合物,具有更好的增黏性、抗温性、耐盐性。

Ke 等<sup>[8]</sup>以正硅酸乙酯为原料,通过溶胶凝胶法在碱性条件下制备出均匀分散的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子,再利用硅烷偶联剂 KH570 对其进行改性;将丙烯酰胺

(AM)、苯乙烯(St)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  进行原位聚合制备出一种纳米复合材料 PA-B-S。通过实验确定了纳米  $\text{SiO}_2$  的最佳尺寸和用量分别为 66.7 nm 和质量分数 0.5%,通过红外光谱仪(FT-IR)和透射电子显微镜(TEM)对 PA-B-S 的结构进行了表征。研究发现,纳米  $\text{SiO}_2$  均匀分散于聚合物 PA-S 的疏水链段上,PA-S 分子包覆纳米  $\text{SiO}_2$  形成了稳定的乳状液滴。由于纳米  $\text{SiO}_2$  和聚合物所表现出来的协同效应及纳米  $\text{SiO}_2$  自身的小尺寸效应,PA-B-S 的抗温性和耐盐性相较于 PA-S 都有了明显的提高;通过驱替实验计算所得的阻力系数和残余阻力系数相比 PA-S 分别增加了 4.18 和 1.88,这使 PA-B-S 表现出更好的剪切行为和波及效率,能进一步提高原油采收率。Ye 等<sup>[9]</sup>利用硅烷偶联剂 KH550 对纳米  $\text{SiO}_2$  改性,再将顺丁烯二酸酐与改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  反应,使纳米  $\text{SiO}_2$  表面接上具有表面活性的碳碳双键;将改性纳米  $\text{SiO}_2$  与丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)共聚,合成出一类具有较多支链、超支化结构的改性纳米  $\text{SiO}_2$ /AA/AM 共聚物。利用红外光谱、核磁及透射电镜表征了复合聚合物的结构。实验结果表明,该类共聚物相比于聚丙烯酰胺(HPAM),具有更强的增黏性能、抗温性能及耐盐性能。其分子链更柔顺,具有更强的形变恢复能力和抗剪切能力,在满足注入性要求的同时,能够在多孔介质中建立较高的阻力系数和残余阻力系数,并能够有效改善平面非均质性以及层间非均质性。因此,该类共聚物可以有效提高驱替液的波及效率。Feng 等<sup>[10]</sup>将丙烯酰胺(AM)、丙烯酸钠(NaAA)、N-异丙基丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)共聚,制备出疏水缔合部分水解聚丙烯酰胺(HAHPAM),再将纳米  $\text{SiO}_2$  水溶液与 HAHPAM 溶液共混,制得 HAHPAM/ $\text{SiO}_2$  复合物。研究发现,纳米  $\text{SiO}_2$  的硅羟基与聚合物分子链的酰胺基之间形成了氢键,两者之间的这种物理作用增强了 HAHPAM 的分子结构,在模拟的高温高矿化度油藏条件下,其黏度和黏弹性相比于 HAHPAM 均有明显的提高,同时其抗剪切性和抗温性也得到了进一步的提升;通过室内岩心驱替实验,HAHPAM 与 HAHPAM/ $\text{SiO}_2$  复合物分别能将采收率提高 5.44% 和 10.57%。

## 1.2 纳米 $\text{ZrO}_2$

纳米二氧化锆为无毒无味白色粉末,因烧结温度及添加氧化钇等稳定物含量的不同可分为单斜相、四方相和立方相 3 种。纳米二氧化锆分散性好,

具有良好的热化学稳定性、高温导电性和较高的强度和韧性,机械、热学、电学、光学性质良好。研究表明,在表面活性剂溶液中分散一定比例的纳米  $ZrO_2$  能明显提高表面活性剂降低接触角和油水界面张力的能力。

Mohajeri 等<sup>[11]</sup>以  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  为原料,通过溶胶凝胶法制备出纳米  $ZrO_2$  粒子,将其分散于去离子水中,并通过超声辅助制得纳米  $ZrO_2$  溶液。室内岩心驱替实验的结果表明,原油采收率随着纳米  $ZrO_2$  浓度的增加而上升,并在质量分数约 0.3% 时达到最大值,驱替效果优于水驱;但是当超过这一浓度时,纳米  $ZrO_2$  自身的团聚将对孔隙和孔道造成堵塞,使原油采收率下降。研究人员进一步将纳米  $ZrO_2$  分别与阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)和阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵( $C_{12}$ TAB)共混,实验结果表明,油相接触角为  $100^\circ$ , 2种表面活性剂分别能使接触角降低到  $70^\circ$  和  $63^\circ$ , 当纳米  $ZrO_2$  添加比例为 0.01% 时,接触角又进一步分别降低到  $30^\circ$  和  $15^\circ$ 。研究还发现,纳米  $ZrO_2$  与表面活性剂能在油水界面上形成一层致密且力学性能较好的复合层,使得油水界面张力的降低更为显著,相比未添加纳米粒子时使用的 SDS 和  $C_{12}$ TAB,界面张力分别降低了 81% 和 70%。所以,表面活性剂与纳米  $ZrO_2$  之间的协同效应不仅使两者之间保持稳定,还增强了所形成乳状液的稳定性,从而促进了界面张力的降低和采收率的提高。此外,纳米  $ZrO_2$  的加入还使溶液由牛顿流体转变为假塑性流体,溶液具有了较高黏度和良好的抗剪切性能,有效地控制了驱替过程中的流度比,从宏观上提高了采收率。

### 1.3 纳米 $TiO_2$

纳米二氧化钛是一种白色疏松粉末,按照结晶形态可分为锐钛型和金红石型,且在一定条件下,锐钛型可转化为金红石型。纳米二氧化钛具有良好的分散性和耐候性,因其具有抗线、抗菌、自洁净、抗老化等性能,被广泛用于功能纤维、塑料、涂料等领域。近期研究发现,纳米  $TiO_2$  能通过降低接触角,使储层孔道和颗粒表面由亲油变为亲水,改善储层孔隙微观环境,提高微观驱油效率,从而提高原油采收率。

Ehtesabi 等<sup>[12]</sup>将纳米  $TiO_2$  分散于过滤好的地层水配制的盐水中,分别测试了不同浓度的纳米  $TiO_2$  对流体黏度、接触角和油水界面张力的影响。实验结果表明,当纳米  $TiO_2$  的质量分数为 0.01%

时,油相接触角由  $127^\circ$  降低到  $81^\circ$ ,岩石表面由亲油性向亲水性转变,有利于原油的剥落;但是其对流体黏度、油水界面张力的改变并不明显。通过岩心驱替实验,纳米  $TiO_2$  能在水驱的基础上将采收率提高 14%。同时,研究人员通过多孔介质中的扩散和吸附实验证明了纳米  $TiO_2$  提高采收率的主要机理是分离压机理,进一步说明了纳米粒子具有应用于特殊油藏驱油的潜在可能性。

### 1.4 其他粒子

除上述纳米粒子外,其他材料也具有应用到油田驱油的潜在可能性。Suleimanov 等<sup>[13]</sup>将一种有色金属纳米粒子与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)共混。实验结果表明,相比单独使用 DBS,这种有色金属纳米粒子的引入使原油与溶液之间的界面张力降低了 70% ~ 90%,但是其对润湿性的改变效果不显著。此外,该纳米粒子还改变了溶液的流动形态,使其由牛顿流体转变为非牛顿流体,在高剪切速率下,溶液的最低黏度为单独使用 DBS 时的 2 倍。将这种溶液应用于均匀的多孔介质中,相比于水驱和单独的 DBS,采收率分别提高了 17% 和 12%;而在非均匀的多孔介质中,采收率分别提高了 22% 和 17%。且原油的驱替速率较水驱和 DBS 分别增大了 4.7 倍和 1.5 倍。

### 1.5 多种粒子复合

为了进一步提高纳米粒子驱油时的各项性能,有学者将 2 种纳米粒子复合,所得产物在各项指标测试中达到了令人满意的效果。Ershadi 等<sup>[14]</sup>利用硝酸( $HNO_3$ )对多壁碳纳米管(MWCNT)进行改性,制得开盖 MWCNT;再以正硅酸乙酯为原料,通过溶胶凝胶法制备出疏水型纳米  $SiO_2$ ,在此过程中利用超声辅助,将之前制备的开盖 MWCNT 引入,使纳米  $SiO_2$  与 MWCNT 充分复合。通过红外光谱仪(FT-IR)和透射电子显微镜(TEM)对开盖 MWCNT 的结构进行了表征,利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)表征了 MWCNT- $SiO_2$  纳米复合物的结构。实验结果表明,开盖 MWCNT 外部的管端和侧壁上引入了羧基( $-COOH$ ),纳米  $SiO_2$  成功接枝在 MWCNT 的内管壁和外表面上。该复合物表现出了表面活性剂的一些性质,能使煤油与水之间的界面张力由初始的 53.9 mN/m 降低至 27.5 mN/m;并且能改变油藏碳酸盐岩与砂岩表面的润湿性,使其由油润湿性向水润湿性转变。

## 2 纳米粒子的驱油机理

Anoop 等<sup>[15]</sup>和 McElfresh 等<sup>[16]</sup>认为纳米粒子提

高采收率的主要原理是分离压机制:纳米粒子之间存在布朗运动和静电排斥力,当纳米粒子的尺寸减小、浓度增大时,纳米粒子之间的静电排斥力会随之增大,此时在三相(固相、油相和水相)接触界面会产生一个较强的界面力,该界面力会使油相的接触角增大至  $180^\circ$ ,使水相的接触角减小至  $1^\circ$ ,从而在三相接触区形成一个楔形结构。这种楔形结构产生的向前推力,结合纳米粒子本身独特的量子尺寸效应、表面效应和体系产生的降低毛细管压力、润湿性反转及相渗改变滞后效应等辅助作用可将原油、石蜡、水和气与岩石表面分离开来。详见图 1。

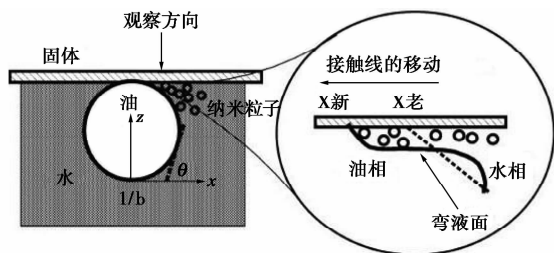


图 1 纳米粒子对油的“楔形”驱替原理

### 3 总结和展望

大量研究表明,纳米粒子与现有的化学驱油技术相结合在油田驱油中有着巨大的应用潜力,但是还仅仅处于研究和实验室开发阶段。若将纳米粒子应用于提高复杂油藏条件下的采收率,还有许多问题亟待解决。其中,通过表面改性和表面包覆等手段实现纳米粒子良好地分散到驱油用流体中是纳米粒子实用化的关键。与此同时,对于纳米粒子加强表面活性剂驱和聚合物驱的机理分析,目前还没有统一的定论。随着纳米材料的不断发展,驱油用新型纳米粒子将会有更广阔的选择空间。埃洛石纳米管(HNTs)属于纳米粒子,因其无毒无害、良好的生物相容性及表面和层间含有活泼羟基等优点,近年来已被广泛用于陶瓷、医药、催化、复合材料等多个领域,且已有大量研究表明,通过表面活性剂改性 HNTs 能够大大增强其在水中的分散性;通过硅烷偶联剂改性 HNTs 能够增强其在聚合物中的分散性,并提高复合材料的机械性能和热稳定性。所以笔者认为,加强纳米粒子改善化学驱的机理研究以及开发新型纳米粒子将对油田驱油技术的发展起到重大的推动作用。

#### 参考文献

[1] 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

究进展[J]. 应用化工,2012,41(9):1599-1603.

- [2] 刘方,李玉华,蔡诗琴. 石油开采中表面活性剂驱的应用与展望[J]. 精细与专用化学品,2000,(22):9-11.
- [3] 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.
- [4] 官军,徐文波,陶洪辉. 纳米液驱油技术研究现状[J]. 天然气工业,2006,26(5):105-107.
- [5] Hendraningrat Luky, Li Shidong, Torsaeter Ole. A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 111: 128-138.
- [6] Zargartalebi Mohammad, Kharat Riyaz, Barati Nasim. Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles[J]. Fuel, 2015, 143: 21-27.
- [7] Kazemzadeh Y, Sourani S, Doryani H, et al. Recovery of asphaltenic oil during nano fluid injection[J]. Petroleum Science and Technology, 2015, 33: 139-146.
- [8] Ke Yang-Chuan, Wei Guang-Yao, Wang Yi. Preparation, morphology and properties of nanocomposites of polyacrylamide copolymers with monodisperse silica[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 2448-2457.
- [9] Ye Zhongbin, Qin Xiaoping, Lai Nanjun, et al. Synthesis and performance of an acrylamide copolymer containing Nano-SiO<sub>2</sub> as enhanced oil recovery chemical[J]. Journal of Chemistry, 2013, (2013): 1-10.
- [10] Feng Yujun, Zhu Dingwei, Wei Limin, et al. Aqueous hybrids of silica nanoparticles and hydrophobically associating hydrolyzed polyacrylamide used for EOR in high-temperature and high-salinity reservoirs[J]. Energies, 2014, 7: 3858-3871.
- [11] Mohajeri Mahdi, Hemmati Mahmoud, Azadeh Sadat Shekarabi. An experimental study on using a nanosurfactant in an EOR process of heavy oil in a fractured micromodel[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 126: 162-173.
- [12] Ehtesabi H, Ahadian M M, Taghikhani V. Enhanced heavy oil recovery using TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Investigation of deposition during transport in core plug[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(1): 1-8.
- [13] Suleimanov B A, Ismailov F S, Veliyev E F. Nanofluid for enhanced oil recovery[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 78: 431-437.
- [14] Ershadi Mahshid, Alaei Mahshad, Rashidi Alimorad. Carbonate and sandstone reservoirs wettability improvement without using surfactants for chemical enhanced oil recovery (C-EOR)[J]. Fuel, 2015, 153: 408-415.
- [15] Anoop Chengara, Alex D Nikolov, Darsh T Wasan, et al. Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient[J]. Journal of Colloid and Interface Sciences, 2004, 280: 192-201.
- [16] McElfresh P, Holcomb D, Ector D. Application of nanofluid technology to improve recovery in oil and gas wells[R]. SPE 154827, 2012. ■