

纳米材料在提高原油采收率中的研究进展

潘 一¹, 廖松泽¹, 杨双春¹, NIGMATULLIN Dinar², 李 敏³, 李存磊¹

(1. 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

(2. 辽宁石油化工大学国际教育学院, 辽宁 抚顺 113001)

(3. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249)

摘 要: 近年来, 油田采油过程对驱油材料的性能提出了更高的要求, 使用纳米材料是从微观角度提升驱油剂性能的重要方法。研究表明, 对纳米材料进行改性处理, 如表面接枝改性、构造核-壳分子结构等, 以及将纳米材料与其他驱油材料(如聚合物、表面活性剂等)复配, 可从降低油水界面张力、乳化原油降低原油粘度、改善岩石表面润湿性、稳定泡沫等方面推动原油流动, 可见纳米材料在提高原油采收率方面具有重要意义。综述了近几年来国内外纳米 SiO_2 、纳米 TiO_2 、纳米纤维素、聚合物纳米微球、纳米石墨烯等纳米材料在驱油材料中应用的研究进展, 解析了其研发中的瓶颈问题及今后的研发方向, 评述了各种纳米材料提高原油采收率、抗温、抗盐等性能, 以期对相关研究提供借鉴。

关键词: 纳米 SiO_2 ; 纳米 TiO_2 ; 纳米纤维素; 聚合物纳米微球; 纳米石墨烯; 提高原油采收率

中图分类号: TB383; TE39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)03-0210-08

Research on Nanomaterials in Oilfield for Oil Recovery Enhancement

PAN Yi¹, LIAO Songze¹, YANG Shuangchun¹, NIGMATULLIN Dinar², LI Min³, LI Cunlei¹

(1. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

(2. International Education College, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

(3. School of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: In the oil production process, higher requirements have been put forward by the oilfields for the performance of oil-displacing materials in recent years. The application of nano-materials is an important method to improve the performance of oil-displacing agents from a microscopic point of view. Current research shows that the modification of nanomaterials, such as surface graft modification, core-shell molecular structure construction, and the combination of nanomaterials with other oil displacement materials such as polymers and surfactants can improve the crude oil recovery. Nanomaterials can promote crude oil flow by reducing oil-water interface tension, emulsifying crude oil to reduce the viscosity of crude oil, improving rock surface wettability, and stabilizing foam. It can be seen that nanomaterials are of great significance in the enhancement of oil recovery. The research progresses of nano- SiO_2 , nano- TiO_2 , nano-cellulose, polymer nano-spheres and nano-graphene at home and abroad in recent years are all reviewed. The bottlenecks in the research and development are analyzed and the future research and development directions are proposed. The properties of nanomaterials, such as improving oil recovery performance, temperature resistance, salt resistance, etc., are reviewed in order to provide reference for related research.

Key words: nano- SiO_2 ; nano- TiO_2 ; nano-cellulose; polymer nano-spheres; nano-graphene; oil recovery enhancement

1 前 言

世界上大多数老油田均经过一次、二次采油, 产量正处于下降趋势。在注水量过高、储层地质复杂(如低孔、低渗等)等不利条件下, 仍有约 50% 以上的原油保留在油藏中^[1]。目前, 大多数老油田正处于第三次采油阶段, 尽管石油公司使用化学驱油^[2]、蒸汽驱油^[3]等方法提高了原油产量, 但结果仍不容乐观, 因此, 提高原油的采收率(EOR)仍是今后至关重要的研究方向。此前,

收稿日期: 2019-08-19 修回日期: 2019-11-30

基金项目: 辽宁省自然基金项目(2019JH3, 10300266); 辽宁省科技厅项目(20170520344); 中国石油科技创新基金项目(2017D-5007-0201)

第一作者: 潘 一, 男, 1976 年生, 教授, 硕士生导师

通讯作者: 杨双春, 女, 1977 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: panhongxiang@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201908028

已有研究人员使用聚合物、表面活性剂等化学材料驱油,如 Ebaga-Ololo 等^[4]使用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸盐(DAS)为驱油材料,在不同岩心上进行驱替实验,原油 EOR 平均可达到 30% 以上; Algharaib 等^[5]对比了水驱与聚合物驱对原油 EOR 的影响,研究表明,聚合物驱比水驱 EOR 提高了 18%; Yu 等^[6]将聚醚羧酸盐阴非离子表面活性剂(PCANS)与疏水改性的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)复配,由于两种试剂的协同作用,使得复配物的原油 EOR 高达 40.64%,远高于两者单独使用。但聚合物驱油剂在高矿化度油藏中可能存在粘度下降过快而需要加量使用的问题,增加了成本,同时,在高温油藏中可能发生降解失效等情况;而表面活性剂则可能出现耐高温性能差、成本过高等问题^[7]。

近些年,研究人员将研究重点转向较新的纳米材料,如纳米 SiO₂^[8]、纳米 TiO₂^[9]、纳米石墨烯^[10]等,通过对这些纳米材料进行改性处理,或将它们与聚合物、表面活性剂等驱油材料复配,可从降低油水界面张力^[11]、改善岩石表面润湿性^[12]、乳化原油降低原油粘度^[13]等方式推动原油流动,达到提高原油 EOR 的效果^[14]。如 Guo 等^[15]的研究表明,纳米 SiO₂可稳定 CO₂泡沫结构,提高 CO₂驱油效果; Pillai 等^[16]的研究表明,赖氨酸接枝的纳米 SiO₂与表面活性剂复配可降低油水界面张力,为原油提供更高的流动性;刘浩洋等^[17]的研究表明, SiO₂可提高聚合物驱油时的耐盐能力,且对聚合物有一定增粘作用,可调节聚合物驱油时的流变性。本文综述了近几年国内外纳米 SiO₂、纳米 TiO₂、纳米纤维素、聚合物纳米微球、纳米石墨烯在油田增产中的研究进展,评述了以上纳米材料提高原油 EOR、抗温、抗盐等性能,以期对相关研究提供借鉴。

2 纳米二氧化硅(nano-SiO₂)

纳米 SiO₂是一种已经商业化规模生产的超细纳米材料,具有高表面活性、高比表面积、耐高温及环保等性能^[18]。研究人员对纳米 SiO₂研究较多,无论是对其进行复配还是对其进行改性,其在原油增产方面均表现出良好的效果^[19]。

Yin 等^[20]通过溶胶-凝胶法将马来酸酐(MAH)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTS)和偶氮二异丁腈(AIBN)制备成两亲性硅烷后,包覆于碳酸钙(CaCO₃)上,最后以纳米 SiO₂为外壳制备成 CSAJN(composite silica-based amphiphilic janus nanosheets)纳米片(厚度约为 2.6 nm)。进一步对该纳米片进行驱油实验,研究结果表明,在用盐水驱油至盐水含量为 100% 后,即使在超低浓度下(0.005%,质量分数,下同),CSAJN 仍可使原油 EOR

提高 18.31%,而在较高浓度下(0.02%),CSAJN 可提升原油 EOR 高达 26.18%。这是由于 CSAJN 的两亲性(亲油性与亲水性)使其可在油水界面积聚形成膜结构,并被包裹于原油界面。当 CSAJN 浓度增加,油水界面的扩散压力增加,从而使原油从岩石表面脱离。

Khademolhosseini 等^[21]将纳米 SiO₂与生物表面活性剂醋酸钙不动杆菌复配。在驱替实验中,水驱后的原油 EOR 仅为 31%,而该复配材料可使原油 EOR 提高至 58%。这是由于该复配材料降低了油水界面张力,且提升了流体粘度,从而使原油 EOR 增加。但徐德荣等^[22]认为,若纳米颗粒浓度过大,溶液界面张力会略有增大,且溶液稳定性会变差,不利于原油 EOR 的提高。

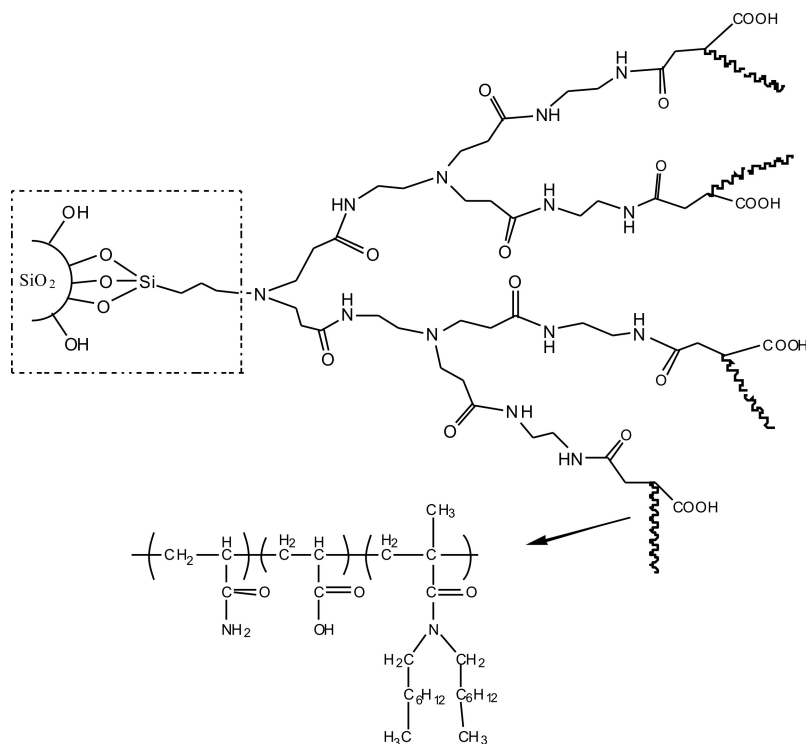
Liu 等^[23]以纳米 SiO₂为内核,超支化聚酰胺胺(PAMAM)为次级外壳,两亲性 HPAM 为最外壳,制备出平均粒径为 25 nm 的星形两亲性聚丙烯酰胺(star-like amphiphilic polyacrylamide, SHPAM)(图 1)。对该复合材料的性能研究表明,星形结构使其粘弹性比 HPAM 更高,因此其驱油作用更久且更稳定,水驱后其仍可使原油 EOR 提高 27% 以上。通常聚合物溶液较高粘弹性可加强作用在残余油膜上的法向应力,增强对原油的推动力,使原油 EOR 得以提升。

纳米 SiO₂在化学驱油应用中的研究较多,相对比较成熟。无论是对纳米 SiO₂进行改性处理,还是将其与其它驱油剂(如聚合物、表面活性剂等)复配使用,均可使原油 EOR 得到较高提升(表 1)^[20, 21, 23]。将纳米 SiO₂与表面活性剂复配可大幅降低油水界面张力,并提升表面活性剂的粘弹性,从而加大驱替体系对原油流动的促进作用^[21]。对纳米 SiO₂进行改性处理,可使改性纳米 SiO₂在原油与岩石之间积累,并形成一层具有粘弹性的膜结构,提升油相的连续性,从而在流体对弹性膜的推动下携带出更多的原油^[20]。此外,改性后的纳米 SiO₂,由于其特殊结构以及活性基团(亲水性基团、疏水性基团)的增加,可通过降低界面张力、减少毛细阻力的方式调节原油的流动性^[23],提高原油 EOR。但作者认为,目前纳米 SiO₂改性方法过于复杂(如 CSAJN、SHPAM 等),简化改性过程将是纳米 SiO₂今后的研究方向之一。

表 1 纳米 SiO₂驱油体系及其驱油效果

Table 1 Nano-SiO₂ flooding system and corresponding oil displacement effect

Flooding system	EOR (%)	Ref.
CSAJN (0.02%)	26.18	[20]
SiO ₂ (3%), acinetobacter calcoaceticus	27	[21]
SHPAM (1500 mg/L)	27.9	[23]

图 1 SHPAM 分子结构图^[23]Fig. 1 Molecular structure of SHPAM^[23]

3 纳米二氧化钛 (nano-TiO₂)

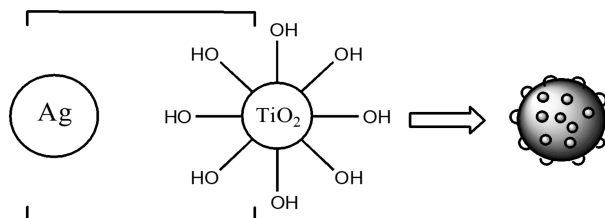
与纳米 SiO₂ 颗粒相比, 纳米 TiO₂ 颗粒除了在粒径形态、比表面能、耐温耐压性等方面具有相似的特点, 还具有较强的表面活性、更易于被表面改性处理、更强的吸附性以及可光催化降解油污等特点^[24]。

冯晓羽等^[25] 通过低成本的油酸 (oleic acid) 对纳米 TiO₂ 表面进行改性, 当油酸与纳米 TiO₂ 摩尔比为 1 : 1 时该改性纳米 TiO₂ 驱油性能最稳定。驱油性能研究结果表明, 在低孔隙度、低渗透率的条件下, 以 0.1% 改性纳米 TiO₂ 和 0.05% 烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 乳化剂组成的驱油体系驱油效果较好, 相比于水驱, 可提高 15% 的原油 EOR。且由于油酸基团的引入, 使原本亲水的纳米 TiO₂ 具有了疏水性, 相邻纳米 TiO₂ 粒子斥力增加, 减少了该驱油体系因团聚而堵塞地层孔隙, 造成地层污染的情况。

Cheraghian^[26, 27] 将纳米 TiO₂ (平均粒径小于 100 nm) 分别引入部分水解 HPAM 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 进行驱油实验。实验表明, 纳米 TiO₂ 的引入比两种驱油剂单独使用的驱油效果更好, 并且纳米 TiO₂ 与 SDS 驱油体系的原油 EOR 提高率 (41.3%) 高于纳米 TiO₂ 与 HPAM 驱油体系的原油 EOR 提高率 (33.6%)。

李营^[28] 以硝酸银 (AgNO₃) 为原料, 以聚乙烯吡咯烷

酮 (PVP) 为还原剂和稳定剂, 制备了 Ag-TiO₂ 纳米颗粒 (图 2)。以无水葡萄糖、十二胺、丙烯酸为原料, 合成了糖基阴非离子型表面活性剂 (GDA)。进一步将 Ag-TiO₂ 纳米颗粒与 GDA 复配并对其性能进行研究, 结果表明, 3 g/L 的 Ag-TiO₂/GDA 体系可使原油 EOR 提高至 18.8%, 这是由于相比于单独使用 GDA, 该复配物可大幅降低油水界面张力 (约一个数量级)。

图 2 Ag-TiO₂ 结构示意图^[28]Fig. 2 Schematic of structure of Ag-TiO₂^[28]

相较于纳米 SiO₂, 纳米 TiO₂ 在提高原油 EOR 方面还处于研究初期, 纳米 TiO₂ 对提高原油 EOR 的影响还需通过更多实验研究来验证。根据现有的研究可见, 改性纳米 TiO₂ 以及纳米 TiO₂ 与其他产品的复配物均可提高原油 EOR (表 2)^[25-28]。一方面, 纳米 TiO₂ 可降低油水界面张力, 降低毛管阻力, 使得油滴更易于被驱出; 另一方面, 纳米 TiO₂ 可起到封堵导流的作用, 将高渗透通道中的流体导

向低渗透油层,开发剩余油。但在纳米 TiO_2 的应用中,由于纳米 TiO_2 表面具有较大的表面自由能和大量羟基,纳米 TiO_2 颗粒之间存在范德华力和化学键力等作用力,使得颗粒在溶液中相互吸引,极易发生团聚和沉降,形成粒径更大的粒子团,造成地层孔隙堵塞,不利于纳米颗粒在油藏中的运移,如何消除这种团聚现象将是今后纳米 TiO_2 的研究方向之一。

表2 纳米 TiO_2 驱油体系及其驱油效果

Table 2 Nano- TiO_2 flooding system and corresponding oil displacement effect

Flooding system	EOR (%)	Ref.
Oleic acid modified TiO_2 (0.1%), OP-10 (0.05%)	15	[25]
TiO_2 (2.2%), SDS (0.18%)	41.3	[26]
TiO_2 (2.3%), HPAM (0.315%)	33.6	[27]
Ag- TiO_2 , GDA	18.8	[28]

4 纳米纤维素 (nano-cellulose)

纳米纤维素是一种以普通纤维素为原料,通过化学及物理方法制备的一种具有纳米尺度的纤维素^[29]。纳米纤维素不仅资源丰富、价格低廉、无毒而且易于生物降解,具备广泛应用的潜力^[30]。

Li 等^[31] 和 Wei 等^[32] 采用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS)、疏水基团 (HG) 对纳米纤维素 (直径为 2~3 nm) 进行表面接枝改性,在纤维素表面接枝了 HG 与 AMPS 中亲水耐盐的磺酸基团,合成了纳米纤维素驱油剂 NC-KYSS (图 3),使纤维素的耐盐性与粘度得以改善。研究表明,0.3% 的 NC-KYSS 可使砂岩中的原油 EOR 提高 6%。NC-KYSS 纳米纤维素在其流动性与吸附性的作用下在岩石表面积聚、扩散,将岩石表面润湿性从疏水转变为亲水。由于 NC-KYSS 疏水缔合能力增强,其粘弹性随温度的升高而增加,因此在粘弹性作用下原油随 NC-KYSS 流出。

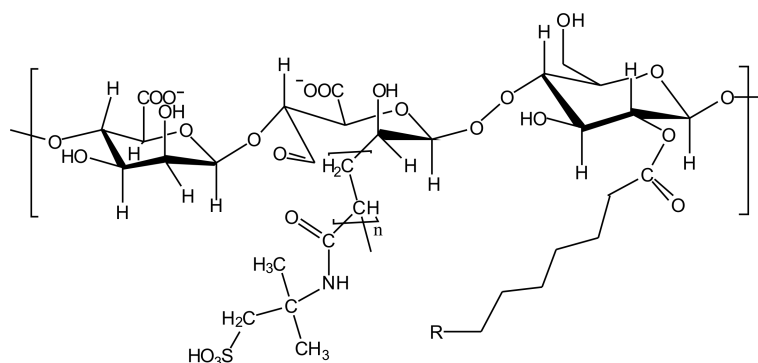


图3 NC-KYSS 分子结构图^[32]

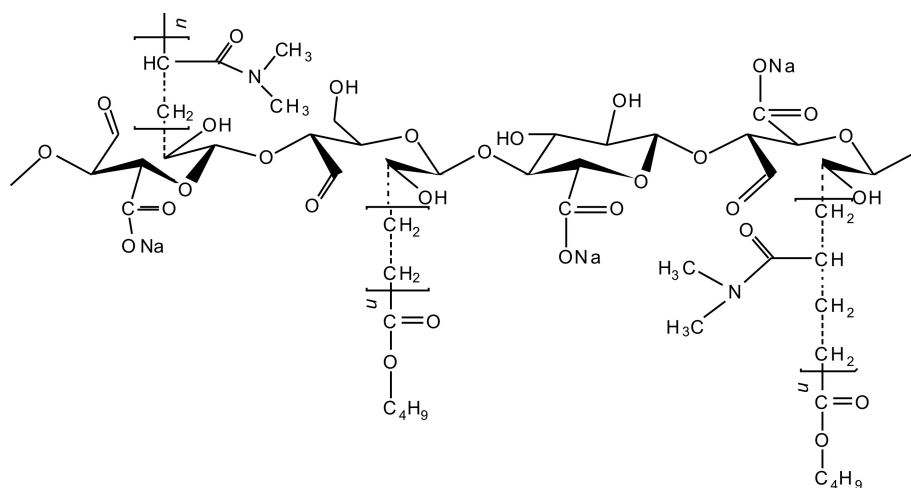
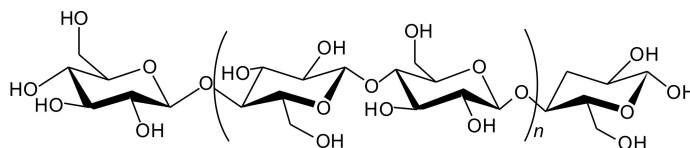
Fig. 3 Molecular structure of NC-KYSS^[32]

Liu 等^[33] 将 N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMA, N,N-Dimethylacrylamide) 和丙烯酸丁酯 (butyl acrylate, BA) 接枝在纤维素纳米纤维 (cellulose nanofiber, CNF) 表面,制备成 CNF-g-PDMA-PBA 纳米纤维素材料 (图 4)。对 CNF-g-PDMA-PBA 的性能研究表明,在接枝 DMA 与 BA 后,纳米纤维素材料在高温高盐环境下的稳定性均有所提高。在 105 °C 下老化 7 d 后, CNF-g-PDMA-PBA 粘度保留率高达 66.7%,而未接枝的 CNF 粘度损失了 99.3%。在高盐浓度下改性后的 CNF 比未改性的 CNF 耐盐性高 8 倍。高粘度、高耐盐性均有助于提高原油 EOR,因此,接枝后的纳米纤维素的驱油性能明显优于未接枝的。但 CNF-g-PDMA-PBA 作为潜在的可用于提高原油 EOR 的材料,仍需要在岩心驱替等实验中进行进一步的研究。

在以 CO_2 泡沫作为驱油材料的实验中, CO_2 泡沫的稳定性一直困扰着研究人员。Yin 等^[34] 采用可再生的纳米

纤维素 RC (图 5) 提升 CO_2 泡沫稳定性。在实验中对比了 RC、 Al_2O_3 以及 HPAM 对 CO_2 泡沫稳定性的影响,其中 RC 的作用效果最为突出。这是由于 RC 的加入在 CO_2 表面形成了液膜骨架,液膜骨架可延缓泡沫的消失,且作用效果持久;同时液膜可提升 CO_2 泡沫表面粘弹性,增强 CO_2 泡沫带动原油流动的能力。

纳米纤维素主要通过进入岩石与原油之间,改变岩石表面润湿性、乳化原油以降低原油在岩石上的附着力等方式为原油提供流动能力,最后达到提高原油 EOR 的效果。纳米纤维素在接枝不同极性基团 (如磺酸基团、HG 等) 后可一定程度上提升其耐温性与耐盐性,但由于纤维素上的醚键在高温下易断裂,导致纳米纤维素在高温环境下 (如大于 120 °C) 稳定性较差,同时,其在高矿化度环境下易产生絮凝情况而导致失效,如何解决上述问题仍需研究人员进一步研究。

图 4 CNF-g-PDMA-PBA 分子结构图^[33]Fig. 4 Molecular structure of CNF-g-PDMA-PBA^[33]图 5 RC 分子结构图^[34]Fig. 5 Molecular structure of RC^[34]

5 聚合物纳米微球 (polymer nanospheres)

聚合物纳米微球是一种遇水可膨胀,且具有一定弹性的纳米材料。其主要是针对低孔隙度、低渗透率的油藏提高 EOR 而研制出的纳米材料^[35],具有颗粒尺寸小、地层注入性好、分散性好、易吸水膨胀等特点^[36]。聚合物纳米微球一旦进入储层,将在喉道原位逐渐溶胀,进而封堵孔喉,增加流体流动阻力,最终改变流体原来的流动方向,提高驱油体系的波及系数,达到增产的目的^[37]。

鞠野等^[38]研制出了可用于高温、高矿化度、低渗油藏环境的聚合物纳米微球 HP-2(平均粒径为 407.2 nm)。研究表明,该纳米微球在高温(90℃)、高矿化度(97686 mg/L)下的吸水膨胀倍数可高达 34.1 g/g,从而对储层进行良好的封堵。在岩心驱替实验中,在水驱的基础上,将纳米微球 HP-2 以 2000 mg/L 的浓度注入岩心中,可使原油 EOR 提高率高达 17.3%。

郭宇^[39]以丙烯酰胺(acrylamide, AM)与 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, AMPS)为原材料制备出抗温抗盐型聚合物纳米微球 SQ-5,并在岩心驱替实验中将 SQ-5(1500 mg/L)与新型阴-非离子型表面活性剂 FA-2(1000 mg/L)复配使用,使原油的增产幅度高达 27%。研究表明, SQ-5 与 FA-2 复配体系的 EOR 提高率远高于单独使用 FA-2 时的 EOR 提高率

(12%)。在西部某低渗高温高矿化度油藏中, SQ-5 与 FA-2 复配体系作用效果良好,应用 3 个月后日产油量提高 3 倍以上。

武文玉等^[40]将聚合物、交联剂和丙烯酸等共聚制备成纳米聚合物微球 WQ-2(平均粒径为 100 nm),以进行调驱。研究表明, WQ-2 具有良好的驱油效果,在高渗、低渗两种储层中的原油 EOR 提高率可分别达到 19.3% 和 9.2%。纳米聚合物微球 WQ-2 在渤中 25-1 油田的应用,缓解了该区块产能递减较快、含水量增长率高问题。

Zhao 等^[41]在聚合物微球提高 EOR 机制的研究中提出,聚合物微球可通过单堵和桥塞的方式对孔喉进行有效封堵,增加流体的流动阻力,从而使原油更容易被携带出去。但有学者表示^[42],聚合物微球的粒径若与孔喉尺寸不匹配,便无法达到提高 EOR 的效果。若聚合物微球粒径较大,将导致流体绕流,无法对油层进行深度调驱;而聚合物微球粒径较小时,则达不到良好的封堵效果。蒲万芬等^[43]在对聚合物微球的粒径与孔喉尺寸匹配性的研究中,建议使用与岩心压汞法对应的匹配系数对聚合物粒径进行优选,可使孔喉与聚合物微球匹配度更高。

传统聚合物(如 HPAM)驱油在地下受地层矿化度、温度、酸碱度以及油藏剪切等因素影响较大,导致传统聚合物在致密的砂岩地层、具有较高地层水矿化度的油藏、孔喉狭小的油藏等环境中适应性变差,而聚合物纳米微球驱

油近年来成为研究的热点。大量研究表明,聚合物纳米微球在改性后耐温耐盐性能得到大幅提升;纳米聚合物微球尺寸小且可调整,可满足致密储层“进得去”的要求;在聚合物架桥及吸附的作用下,聚合物纳米微球可实现“堵得住”的要求,缓解水驱后水窜的问题。聚合物纳米微球可显著提升原油 EOR(表 3)^[38-40],在各大油田均有应用,但应用范围并不广泛。这可能是由于聚合物微球粒径尺寸与油藏孔喉间的匹配度难以精确控制,且制备高性能的产品成本较高等原因限制了其发展。

表 3 聚合物纳米微球驱油体系及其驱油效果

Table 3 Polymer nanosphere system and corresponding oil displacement effect

Flooding system	EOR(%)	Ref.
HP-2(2000 mg/L)	17.3	[38]
SQ-5(1500 mg/L), FA-2(1000 mg/L)	27%	[39]
WQ-2(2.2%), SDS(0.18%)	9.2%	[40]

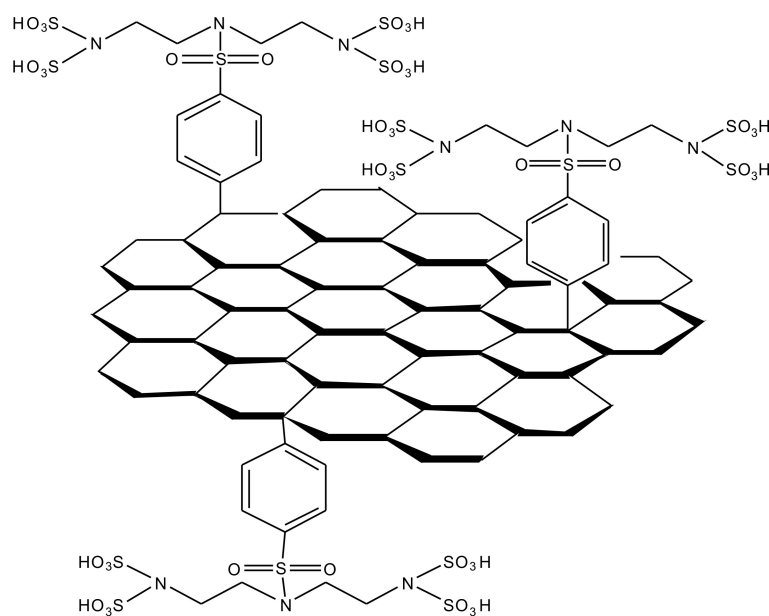


图 6 G-DS-Su 分子结构图^[46]

Fig. 6 Molecular structure of G-DS-Su^[46]

Luo 等^[47]通过烷基胺改变氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的两亲性,制备了两亲性 GO 纳米片。研究表明,单独使用盐水驱油的回收率在 5% 以下,而在较低浓度下(0.01%),该纳米片分散在盐水中的纳米流体可使原油 EOR 提升 15.2%,该两亲性纳米片以较低的剂量便可使驱油效果提升 3 倍以上。这是由于该两亲性纳米片可在油水界面处聚集形成粘弹性高且界面张力较低的薄膜,增强了原油的流动。

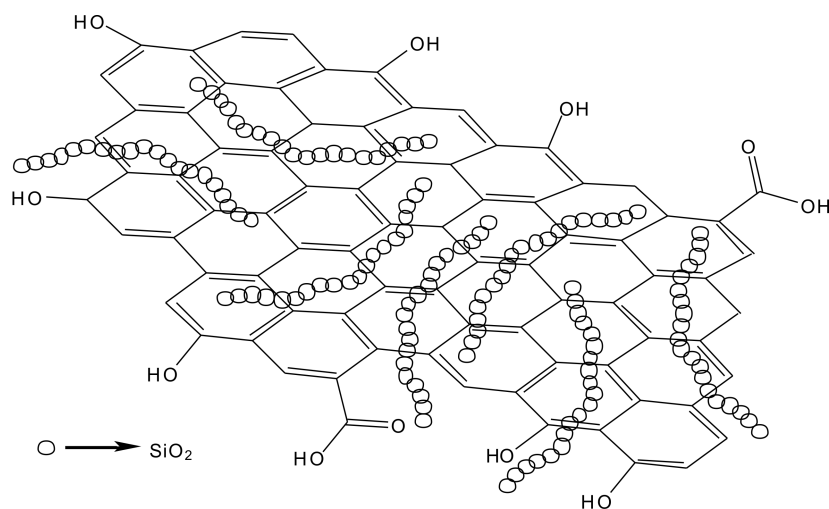
Tajik 等^[48, 49]通过化学气相沉积技术将 SiO₂凝胶粉末覆盖在石墨烯(GR)表面,之后采用硫酸(H₂SO₄)、硝酸

6 纳米石墨烯(nanographene)

纳米石墨烯是以天然石墨为原材料制备的新型碳质纳米材料。其在改性后可降低油水界面张力,改善岩石表面润湿性,且在高温(如 120 ℃)以及中性、碱性环境中均展现出稳定的增产性能^[44, 45]。

Radnia 等^[46]通过化学气相沉积法制备出纳米多孔石墨烯(NPG)后,采用 4-磺基苯重氮盐与氯磺酸对 NPG 进行改性,将更多的磺酸基团引入官能化的石墨烯中,制得了磺化石墨烯(G-DS-Su),结构式如图 6 所示。对其性能研究表明,0.5 mg/mL 的 G-DS-Su 悬浮液可使油水之间的界面张力降低约 12%。在驱油实验中,仅 0.5 mg/mL 的 G-DS-Su 悬浮液即可使原油 EOR 提高 16%。这可能是由于 G-DS-Su 薄片的官能团和岩石之间形成 π 键吸附,以及在油/水/岩石的界面处形成楔形膜,改善了岩石表面(如砂岩、碳酸盐等)的润湿性,进而使原油 EOR 得以提升。

(HNO₃)蒸汽对二氧化硅-石墨烯复合物官能化,最终研制出官能性二氧化硅-石墨烯纳米复合体(图 7)。研究表明,该纳米复合体可使油水界面张力降低 60% 以上。这可能是由于嵌入在纳米颗粒结构外壳上的含氧官能团的增加引起的。并且当该二氧化硅-石墨烯纳米复合体分散在 NaCl 等盐溶液中,水相中带正电的钠离子可与其带负电的含氧官能团之间形成静电相互作用,增加双电层的厚度,从而加强分散体系的稳定性。该官能化二氧化硅-石墨烯纳米复合物理论上可提高原油 EOR,但应用效果仍需进一步研究。

图 7 官能化二氧化硅-石墨烯纳米复合物分子结构图^[48]Fig. 7 Molecular structure of functionalized silica-graphene nanocomposites^[48]

纳米石墨烯作为一种新兴的纳米材料,在石油领域已被证实有助于提高原油 EOR(表 4)^[46-48]。改性后纳米石墨烯可吸附在油水界面,形成一层具有弹性的界面膜,使油水界面张力降低,在流体流动的作用下达驱油的作用。但目前将纳米石墨烯用于驱油的研究有限,仍缺乏相关的机理研究。这可能是由于纳米石墨烯的成本较高,研发难度较大,限制了其发展,但纳米石墨烯在提高原油 EOR 领域具有良好的前景。

表 4 纳米石墨烯驱油体系及其驱油效果

Table 4 Nanographene flooding system and corresponding oil displacement effect

Flooding system	EOR(%)	Ref.
G-DS-Su(0.5 mg/mL)	16	[46]
Graphene-based Janus amphiphilic nanosheets(0.01%)	15.2	[47]
Silica-graphene nanohybrids	—	[48]

7 结 语

研发新型纳米材料,探究纳米材料的改性方法以及其作用机理,对世界石油能源领域具有重要意义。针对纳米材料在提高油田原油采收率(EOR)中的研究,未来可围绕以下几个方面进行:① 纳米 SiO₂、纳米 TiO₂具有较高的表面能,较高用量时可能导致其发生团聚而堵塞储层,可通过引入功能性基团(如油酸基团等)、构造核-壳的分子结构等方式解决上述纳米材料团聚的问题;② 聚合物纳米微球与纳米纤维素在高温高盐条件下可能出现失效的情况,可以通过改性、增长分子碳链(如引入磺酸基团等)等方式增强聚合物纳米微球与纳米纤维素的耐温耐盐性;③

部分纳米材料的改性方法过于复杂,且成本较高不利于推广(如纳米 SiO₂、纳米石墨烯等),因此应简化改性工艺并控制成本。总之,在提高原油 EOR 领域,纳米材料在保证增产的前提下,应朝着稳定性高、尺寸小、用量少、无污染和低成本的方向发展,纳米材料潜力巨大,有望在未来得到更广泛的研究和应用。

参考文献 References

- [1] ALI J A, KOLO K, MANSHAD A K, *et al.* Egyptian Journal of Petroleum[J], 2018, 27(4): 1371-1383.
- [2] LIU Y F, ZOU C W, ZHOU D Y, *et al.* Energy & Fuels[J], 2019, 33(4): 3123-3132.
- [3] ZHOU Y, WANG C S, SUN Q. Chemistry and Technology of Fuels and Oils[J], 2019, 54(6): 781-787.
- [4] EBAGA-OLOLO J, CHON B H. Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J], 2018, 68: 355-363.
- [5] ALGHARAIB M, ALAJMI A, GHARBI R. Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2014, 115: 17-23.
- [6] YU F W, JIANG H Q, XU F, *et al.* Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2019, 182: 106258.
- [7] 赵方剑, 王丽娟, 夏晞冉. 石油地质与工程[J], 2014, 28(2): 100-103.
ZHAO F J, WANG L J, XIA X R. Petroleum Geology and Engineering[J], 2014, 28(2): 100-103.
- [8] KHADEMOLHOSSEINI R, JAFARI A, MOUSAVI S M, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(35): 20281-20294.
- [9] MANAN M A, FARAD S, PIROOZIAN A, *et al.* Petroleum Science and Technology[J], 2015, 33(12): 1286-1294.
- [10] AFZALITABAR M, ALAEI M, BAZMI M, *et al.* Fuel[J], 2017, 206: 453-466.
- [11] AGISTA M N, GUO K, YU Z X. Applied Sciences[J], 2018, 8(6):

- 1-29.
- [12] PEI H H, SHU Z, ZHANG G C, *et al.* Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2018, 163: 476-483.
- [13] PENG B L, ZHANG L C, LUO J H, *et al.* RSC Advances[J], 2017, 7(51): 32246-32254.
- [14] MANSOURI M, NAKHAE A, POURAFSHARY P, *et al.* Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2019, 174: 637-648.
- [15] GUO F, ARYANA S. Fuel[J], 2016, 186(15): 430-442.
- [16] PILLAI P, SAW R K, SINGH R, *et al.* Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2018, 177: 861-871.
- [17] 刘浩洋, 郜慧冬, 刘玉慧, 等. 能源技术与管理[J], 2016, 41(6): 1-4.
LIU H Y, GAO H D, LIU Y H, *et al.* Energy Technology and Management[J], 2016, 41(6): 1-4.
- [18] AMIRSADAT S A, MORADI B, HEZAVE A Z, *et al.* Korean Journal of Chemical Engineering[J], 2017, 34(12): 3119-3124.
- [19] AHMADI M A, SHADIZADEH S R. European Physical Journal Plus[J], 2017, 132(6): 1-13.
- [20] YIN T H, YANG Z H, DONG Z X, *et al.* Fuel[J], 2019, 237: 344-351.
- [21] KHADEMOLHOSSEINI A R, JAFARIA A, SHABANI M H. Procedia Materials Science[J], 2015, 11: 171-175.
- [22] 徐德荣, 康万利, 吴海荣, 等. 纳米 SiO₂ 对驱油体系性能影响[C] // 中国化学会. 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议论文摘要集——第六分会: 应用胶体与界面化学. 青岛: 中国化学会, 2017: 34-35.
XU D R, KANG W L, WU H R, *et al.* Effect of SiO₂ Nanoparticles on the Performance of Oil Flooding System [C] // Chinese Chemical Society. Abstract of the 16th Colloid and Interface Chemistry Conference of the Chinese Chemical Society——Session 6: Application of Colloid and Interface Chemistry. Qingdao: Chinese Chemical Society, 2017: 34-35.
- [23] LIU R, DU D J, PU W F, *et al.* Chemical Engineering Research and Design[J], 2019, 142: 369-385.
- [24] 张健, 吴全兴. 稀有金属快报[J], 2005, 24(3): 1.
ZHANG J, WU Q X. Rare Metals Letters[J], 2005, 24(3): 1.
- [25] 冯晓羽, 侯吉瑞, 程婷婷, 等. 油田化学[J], 2019, 36(2): 280-285.
FENG X Y, HOU J R, CHENG T T, *et al.* Oilfield Chemistry[J], 2019, 36(2): 280-285.
- [26] CHERAGHIAN G. Petroleum Science and Technology[J], 2016, 34(3): 260-267.
- [27] CHERAGHIAN G. Petroleum Science and Technology[J], 2016, 34(7): 633-641.
- [28] 李营. GDA 的合成及与 Ag-TiO₂ 纳米颗粒复配体系溶液性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2018.
LI Y. Synthesis of GDA and Properties of Solution with Ag-TiO₂ Nanoparticles[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [29] WEI B, LI Q Z, NING J, *et al.* Fuel[J], 2019, 236: 1321-1333.
- [30] 张鑫, 崔升, 唐祥龙, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(7): 512-520.
ZHANG X, CUI S, TANG X L, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(7): 512-520.
- [31] LI Q Z, WEI B, LU L M, *et al.* Fuel[J], 2017, 207: 352-364.
- [32] WEI B, LI H, LI Q Z, *et al.* Langmuir[J], 2017, 33(21): 5127-5139.
- [33] LIU X L, WEN Y B, QU J L, *et al.* Carbohydrate Polymers[J], 2019, 211: 257-265.
- [34] YIN X, KANG W L, SONG S Y, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2018, 555: 754-764.
- [35] 蔡永富, 黎晓茸, 施盟泉, 等. 石油钻采工艺[J], 2013, 35(4): 88-93.
CAI Y F, LI X R, SHI M Q, *et al.* Oil Drilling & Production Technology[J], 2013, 35(4): 88-93.
- [36] 薛新房, 鞠野, 刘俊辰, 等. 石油化工应用[J], 2018, 37(5): 94-99.
XUE X F, JU Y, LIU J C, *et al.* Petrochemical Industry Application[J], 2018, 37(5): 94-99.
- [37] YUE M, ZHU W Y, HAN H Y, *et al.* Fuel[J], 2018, 212: 506-514.
- [38] 鞠野, 徐国瑞, 铁磊磊, 等. 辽宁石油化工大学学报[J], 2018, 38(4): 31-35.
JU Y, XU G R, TIE L L, *et al.* Journal of Liaoning Shihua University[J], 2018, 38(4): 31-35.
- [39] 郭宇. 钻采工艺[J], 2018, 41(4): 95-98.
GUO Y. Drilling & Production Technology[J], 2018, 41(4): 95-98.
- [40] 武文玉. 精细石油化工进展[J], 2018, 18(5): 12-14.
WU W Y. Advances in Fine Petrochemicals[J], 2018, 18(5): 12-14.
- [41] ZHAO S, PU W F, WEI B, *et al.* Fuel[J], 2019, 235: 249-258.
- [42] 梁守成, 吕鑫, 梁丹, 等. 西南石油大学学报(自然科学版)[J], 2016, 38(1): 140-145.
LIANG S C, LV X, LIANG D, *et al.* Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition)[J], 2016, 38(1): 140-145.
- [43] 蒲万芬, 赵帅, 王亮亮, 等. 油气地质与采收率[J], 2018, 25(4): 100-105.
PU W F, ZHAO S, WANG L L, *et al.* Petroleum Geology and Recovery Efficiency[J], 2018, 25(4): 100-105.
- [44] 胡晓珍, 高超. 中国材料进展[J], 2014, 33(8): 458-467.
HU X Z, GAO C. Materials China[J], 2014, 33(8): 458-467.
- [45] RADNIA H, NAZAR A R S, RASHIDI A. Journal of Petroleum Science and Engineering[J], 2019, 175: 868-880.
- [46] RADNIA H, RASHIDI A, NAZAR A R S, *et al.* Journal of Molecular Liquids[J], 2018, 271: 795-806.
- [47] LUO D, WANG F, ZHU J Y, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2016, 113(28): 7711-7716.
- [48] TAJIK S, SHAHRABADI A. RASHIDI A, *et al.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2018, 556: 253-265.
- [49] TAJIK S, NASERNEJAD B, RASHIDI A. Journal of Molecular Liquids[J], 2016, 222: 788-795.