

油田化学品与油品添加剂

# 新型纳米活性流体协同改变油湿性 砂岩表面润湿性的机理

王松<sup>1,3</sup>, 侯宝峰<sup>1,2,3\*</sup>, 张富民<sup>1,3</sup>, 范海明<sup>2</sup>, 蔡丰<sup>1</sup>, 张佳瑶<sup>1</sup>

[1. 长江大学 石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 中国石油大学(华东) 山东省油田化学重点实验室, 山东 青岛 266580; 3. 长江大学 油气钻采工程湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430100]

**摘要:** 以带正电荷的纳米  $\text{CaCO}_3$  和阳-非离子双子表面活性剂为原料, 制备了一种纳米活性流体。通过 Zeta 电位、FTIR、石英晶体微天平 (QCM)、接触角测量和自发渗吸实验研究了纳米活性流体中纳米  $\text{CaCO}_3$  和阳-非离子双子表面活性剂协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理。结果表明, 纳米活性流体处理后的油湿性砂岩表面原油的羧基红外吸收峰强度比阳-非离子双子表面活性剂处理后的更低; 当阳-非离子双子表面活性剂质量分数  $>0.003\%$  时, 纳米活性流体中的纳米  $\text{CaCO}_3$  促进了阳-非离子双子表面活性剂和原油羧基离子对的形成和解吸附过程, 使纳米活性流体处理过的砂岩表面共振频率变化量 ( $\Delta f$ ) 比阳-非离子双子表面活性剂处理过的更小。纳米活性流体改变油湿性砂岩表面润湿性的效果比单一阳-非离子双子表面活性剂和碳酸钙纳米颗粒效果更好, 纳米活性流体中的两种组分起到协同效应。

**关键词:** 纳米活性流体; 油湿性砂岩; 协同机理; 润湿性调控; 油田化学品

**中图分类号:** TE357 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 10-2141-09

## Mechanism of synergistical change of surface wettability of oil-wet sandstone by novel nano-active fluid

WANG Song<sup>1,3</sup>, HOU Baofeng<sup>1,2,3\*</sup>, ZHANG Fumin<sup>1,3</sup>,  
FAN Haiming<sup>2</sup>, CAI Feng<sup>1</sup>, ZHANG Jiayao<sup>1</sup>

(1. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 2. Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China; 3. Hubei Key Laboratory of Drilling and Production Engineering for Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China)

**Abstract:** A novel nano-active fluid was prepared from positively charged nano  $\text{CaCO}_3$  and cationic-nonionic Gemini surfactant. Then the synergistic mechanism of nano  $\text{CaCO}_3$  and cationic-nonionic Gemini surfactant modification on surface wettability alteration of oil-wet sandstone was investigated by Zeta potential, FTIR, quartz crystal microbalance (QCM), contact angle measurement and spontaneous imbibition analysis. The FTIR spectra showed that the absorption peak intensity of carbonyl group in crude oil on the surface of sandstone treated with nano-active fluid was lower than that treated with only cationic-nonionic Gemini surfactant. Moreover, when the mass fraction of cationic-nonionic Gemini surfactant was greater than 0.003% in the obtained nano-active fluid, nano  $\text{CaCO}_3$  enhanced the formation and desorption of ion pairs between cationic-nonionic Gemini surfactant and carbonyl group in crude oil, resulting in a smaller resonance frequency change ( $\Delta f$ ) of sandstone surface treated with nano-active fluid in comparison to that treated with cationic nonionic Gemini surfactant. It was also found that, compared with single cationic-nonionic Gemini surfactant or nano  $\text{CaCO}_3$ , nano-active fluid containing both was more effective in altering

收稿日期: 2022-01-06; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220019

基金项目: 国家自然科学基金 (51704036); 山东省油田化学重点实验室开放基金和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (19CX05006A); 长江大学第十四批大学生创新创业训练计划项目 (2021004); 长江大学第十三批大学生创新创业训练计划项目 (2020271)

作者简介: 王松 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2112458997@qq.com. 联系人: 侯宝峰 (1986—), 男, 副教授, E-mail: hbf370283@163.com.

surface wettability of oil-wet sandstone, demonstrating that the two components in nano-active fluid had synergistic effect.

**Key words:** nano-active fluid; oil-wet sandstone; synergistic mechanisms; wettability regulation; oil field chemicals

随着油田开发逐渐进入后期,许多科研工作者通过物理和化学的方法来提高石油采收率<sup>[1-2]</sup>。石油采收率主要由波及系数与洗油效率决定,而改变润湿性是提高洗油效率的重要方法之一<sup>[3-4]</sup>。油藏岩石润湿性对油/水相对渗透率、毛细管压力产生重要影响,其在很大程度上对孔隙中流体分布起控制作用。通过改变润湿性可使地层水自发吸入岩石,并将石油从基质孔隙中排出。因此,岩石润湿性的变化必然对洗油效率产生重大影响<sup>[5-6]</sup>。

在石油开采过程中,表面活性剂和纳米颗粒都是良好的润湿性改进剂<sup>[7-8]</sup>。目前,已经有许多关于单一纳米颗粒和表面活性剂改变油湿性砂岩表面润湿性的研究<sup>[9-10]</sup>,而纳米颗粒和表面活性剂的混合体系在石油开发中发挥了重要作用<sup>[11]</sup>。过去的研究主要集中在纳米颗粒和表面活性剂混合物对泡沫(气水界面)和乳液(油水界面)稳定性的影响等方面<sup>[12-14]</sup>,有关纳米颗粒和表面活性剂混合物对岩石表面润湿性(固液界面)改变的研究鲜见报道<sup>[15-16]</sup>。AL-ANSSARI等<sup>[17]</sup>发现,二氧化硅纳米流体可以改变油湿表面的润湿性,使油湿表面从强油湿状态变为水湿状态。ZHAO等<sup>[18]</sup>采用非离子表面活性剂TX-100(辛基苯基聚氧乙烯醚)作为分散剂和协同增强剂,亲油玻片表面原始油相接触角约为50°,用TX-100溶液和二氧化硅纳米活性流体分别浸泡24 h后的油相接触角分别为90°与150°,即二氧化硅纳米活性流体比TX-100具有更强的润湿性改变能力,其可以将岩石表面润湿性从油湿变为水湿状态。NWIDEE等<sup>[19]</sup>通过接触角测量、自发渗吸等方法研究了表面活性剂与纳米颗粒对油湿砂岩表面润湿性的影响,发现纳米颗粒和表面活性剂的混合物是一种新型表面改性剂(纳米流体),纳米流体比单一表面活性剂具有更好的润湿性改变效果<sup>[19-21]</sup>。

润湿性改变是中低渗透油藏降压增注从而提高采收率的重要技术手段。目前,该技术面临的难题在于高效润湿反转体系的建立及其改变润湿性微观机理的研究。针对上述难题,本文使用带正电的CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒和自制阳-非离子双子表面活性剂研制了一种纳米活性流体。选用带正电的纳米颗粒可以基于静电吸引力更好地对砂岩表面进行固液界面改性,阳-非离子双子表面活性剂具有更优异的物理、化学特性,具有良好的乳化性能和增溶性,耐温耐盐性强,具有更强改变固体表面润湿性的能力。

采用多种宏观和微观手段<sup>[22-23]</sup>对纳米活性流体中CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理进行了研究,通过Zeta电位、FTIR、接触角和自发渗吸等实验<sup>[24-25]</sup>探究了该纳米活性流体中纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂的相互作用,以期油田现场筛选合适的驱油体系提供一定的理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

KBr、正庚烷、NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;CaCO<sub>3</sub>纳米颗粒,质量分数99%,无锡合山化工科技有限公司。阳-非离子双子表面活性剂参照文献[26]方法制备,其结构如下所示。使用的水相和油相均来自江汉油田。水相离子组成和油相基本参数分别如表1、2所示。采用石英片(18 mm×18 mm)与分析纯石英砂来模拟砂岩表面,其中石英砂粒径为0.2 μm,比表面积为12.9 m<sup>2</sup>/g,均购自中国石油大学(北京)。所用的岩心为人造圆柱状岩心,由中国石油大学(北京)制作,采用石英砂和环氧树脂等胶结而成,以此来模拟砂岩的组成。岩心具体参数见表3。

SIGMA-500场发射扫描电子显微镜,德国Jena公司;JEM-2100F型透射电子显微镜,日本电子株式会社;Mastersizer 3000激光粒度分析仪、Zetasizer Nano ZS90 Zeta电位分析仪,英国Malvern公司;FTIR-650傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技股份有限公司;QSense E4 Auto石英晶体微天平,瑞典百欧林科技有限公司;DSA25S接触角测量仪,德国Krüss公司。

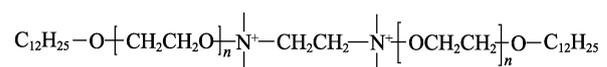


表1 水相离子组成  
Table 1 Ionic composition of water phase

离子	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
质量浓度/(mg/L)	6923.5	12526.6	431.5	227.1

表2 油相基本参数  
Table 2 Basic parameters of oil phase

参数	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	黏度/(mPa·s)	冰点/°C
数值	0.747	7.76	30.9

表 3 所用岩心参数  
Table 3 Related parameters of cores

编号	长度/mm	直径/mm	渗透率/ ( $\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ )	孔隙度/%
1	49.9	25.0	98.4	20.3
2	50.0	25.0	100.3	19.8
3	49.9	25.0	102.1	20.1
4	50.0	25.0	101.2	19.3
5	49.9	25.0	100.5	20.2
6	50.0	25.0 <td 100.1	19.5	
7	49.9	25.0	99.5	19.4
8	50.0	25.0	98.7	19.6
9	50.0	25.0	100.8	19.3

## 1.2 实验方法

油湿性砂岩表面的制备: 首先, 将固体 (石英片和石英颗粒) 置于质量分数 5% 盐酸溶液中浸泡处理 48 h, 然后用蒸馏水清洗, 并于 65 °C 下置于油相中浸泡老化 14 d。老化之后用正庚烷清洗石英片和石英颗粒。其中石英片自然晾干, 石英颗粒在减压条件下过滤, 60 °C 下干燥 24 h。

纳米活性流体的制备: 采用磁力搅拌器将质量分数为 1% 的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与质量分数 0.1% 的阳-非离子双子表面活性剂水溶液所组成的纳米流体室温下搅拌 2 h, 然后使用超声波分散器超声处理 1 h。

## 1.3 表征与测试

SEM 测定: 使用场发射扫描电子显微镜观察纳米  $\text{CaCO}_3$  颗粒的微观形貌。

TEM 测定: 使用透射电子显微镜观察改性前  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与改性后纳米流体的形貌特征。

纳米颗粒粒度分析: 基于动态光散射原理, 使用激光粒度分析仪测量分散在阳-非离子双子表面活性剂 (质量分数为 0.1%) 溶液中的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒 (质量分数 1.0%) 的粒径分布。

Zeta 电位测定: 采用 Zeta 电位分析仪对不同质量分数表面活性剂下  $\text{CaCO}_3$  表面的带电状态进行测定。

红外分析: 将样品与干燥后的溴化钾以质量比 1 : 100 混合并充分研磨至粉状, 通过压片机压成薄片后, 使用傅里叶变换红外光谱仪进行红外分析。

石英晶体微天平 (QCM) 测定: 采用 QSense E4 系统记录电极在交流 (AC) 电压下的振动衰减变化, 振荡频率的降低对应于固体表面沉积材料的质量增加。通过研究振荡频率 ( $f$ ) 的变化, 确定了电极表面吸附物质的质量变化。本节使用标准金芯片 (倍频  $n$  为 7), 通过 QCM 方法分析纳米活性流体对吸附在砂岩表面材料的影响。

接触角测量: 采用躺滴法测定液滴在不同体系

处理过的砂岩表面上的油-水-固三相接触角, 考察纳米活性流体在 65 °C 下改变油湿性砂岩表面润湿性的能力<sup>[27]</sup>。首先, 将岩心片在流体中浸泡 24 h, 然后将岩心片置于玻璃容器中, 从岩心片下方注入一定数量的油滴。最后, 通过对油滴的形状进行拍摄分析计算最终平衡接触角。接触角测定装置如图 1 所示。

自发渗吸实验: 在 65 °C 下进行自发渗吸实验, 以此来研究所制纳米活性流体协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理。将渗吸溶液和岩心样品置于 Amott cell 渗吸瓶中, 从渗吸瓶上部刻度读取渗吸溶液置换的出油量。所使用的渗吸装置如图 2 所示。

采收率 ( $E$ ) 计算公式如式 (1) 所示。

$$E / \% = \frac{V}{(m_1 - m_2) / \rho} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $V$  为自发渗吸采出油体积, mL;  $\rho$  为原油密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $m_1$  为饱和原油后岩心质量, g;  $m_2$  为岩心干重, g。

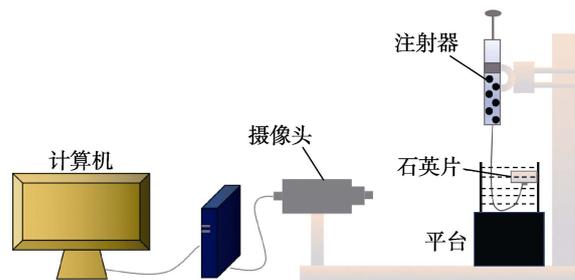


图 1 接触角测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of contact angle instrument

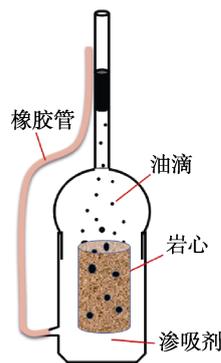


图 2 Amott cell 渗吸装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Amott cell imbibition device

## 2 结果与讨论

### 2.1 基本性能测试

#### 2.1.1 SEM 测定

通过 SEM 对  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒的立体形状和微观形貌及团聚分散程度进行表征<sup>[28-29]</sup>。图 3 为带正电亲水性  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒的 SEM 图。从图 3 可以

看出,所用纳米颗粒形状为立方体和球体,纳米颗粒没有完全分离,初级颗粒紧密地聚集在一起。说明纳米颗粒未经阳-非离子双子表面活性剂改性前,分散性较差,极易团聚。

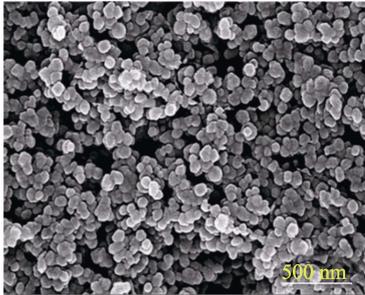


图 3 亲水性 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒的微观形貌

Fig. 3 Micro-morphology of hydrophilic nano CaCO<sub>3</sub> particles

### 2.1.2 粒径分析

图 4 为分散在阳-非离子双子表面活性剂(质量分数为 0.1%)溶液中的 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒(质量分数 1.0%)的粒径分布图<sup>[30]</sup>。分析可知, CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒的中值粒径( $D_{50}$ )约为 70.0 nm。表明阳-非离子双子表面活性剂对 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒改性后, CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒在阳-非离子双子表面活性剂溶液中团聚现象减轻,具有良好的分散性。

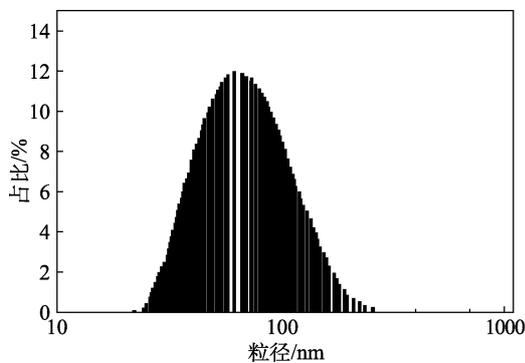


图 4 分散在表面活性剂溶液中的纳米颗粒粒度分布

Fig. 4 Particle size distribution of nanoparticles dispersed in surfactant solution

### 2.1.3 悬浮分散稳定性测试

采用目测沉降法来探究不同流体的悬浮分散稳定性<sup>[31]</sup>。图 5 为纳米活性流体(图 5a)和单一 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒分散体系(图 5b)静置 3 d 后的实物照片。

从图 5 可以看出,加入阳-非离子双子表面活性剂的纳米流体 3 d 之后未见沉淀,纳米流体分布均匀,而未加阳-非离子双子表面活性剂的流体中纳米颗粒大部分沉降到底部。这是由于阳-非离子双子表面活性剂对 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒的表面改性使得纳米颗粒之间保持了较高的静电排斥力,纳米颗粒之间难以团聚,提高了纳米流体的稳定性,从而使所制纳米流体能够处于一种稳定的悬浮分散状态。



图 5 加入(a)与未加入(b)阳-非离子双子表面活性剂的纳米流体静置照片

Fig. 5 Static photos of nanofluids with (a) and without (b) cationic-nonionic gemini surfactant

### 2.1.4 Zeta 电位和 TEM 测定

通过 Zeta 电位分析仪对阳-非离子双子表面活性剂处理前后的 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒表面电荷状态进行测定,分析 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒与阳-非离子双子表面活性剂之间的相互作用<sup>[32]</sup>。图 6 是 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒(质量分数为 1.0%)分散在不同质量分数阳-非离子双子表面活性剂溶液中的 Zeta 电位。

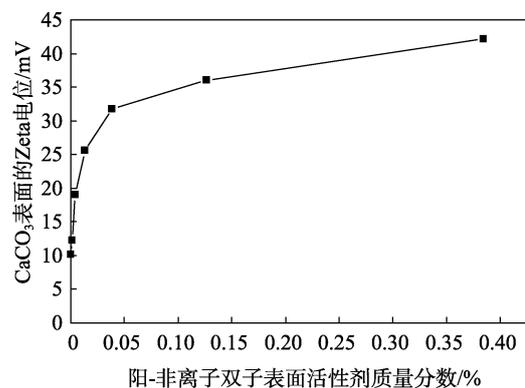


图 6 CaCO<sub>3</sub> 颗粒分散在不同质量分数的阳-非离子双子表面活性剂溶液中的 Zeta 电位

Fig. 6 Zeta potential of CaCO<sub>3</sub> particles dispersed in cationic-nonionic gemini surfactant solutions with different mass fractions

从图 6 可以看出, CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒表面 Zeta 电位随着表面活性剂浓度的增加而增加。一般而言,当纳米颗粒表面的 Zeta 电位绝对值大于 30 mV 时,纳米颗粒能够稳定地悬浮分散于体相当中。从图 6 可以看出,纳米流体中阳-非离子双子表面活性剂质量分数大于 0.05% 时, CaCO<sub>3</sub> 颗粒表面 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV。所以,为保证纳米流体的分散稳定性,使用的纳米活性流体中阳-非离子双子表面活性剂质量分数为 0.1%。由于阳-非离子双子表面活性剂对 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒的改性,使得纳米颗粒表面的 Zeta 电位绝对值高于 30 mV,纳米颗粒间的静电排斥力大于颗粒之间的范德华力,从而使得整个流体

处于稳定的悬浮分散状态<sup>[33-34]</sup>。

图 7 为改性前  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与纳米流体的 TEM 图。由图 7 可以看出, 表面改性后的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒团聚程度比改性前的纳米颗粒弱一些。这是由于阳-非离子双子表面活性剂对纳米颗粒表面改性后, 纳米颗粒间的静电斥力增加, 纳米颗粒之间更加难以团聚, 体系分散性提高。TEM 结果与 Zeta 电位测定结果一致, 二者相互印证了  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与阳-非离子双子表面活性剂之间的作用。

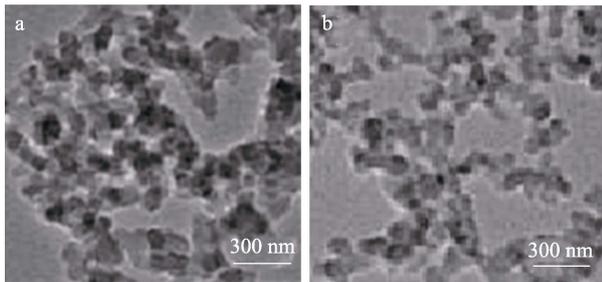


图 7  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒 (a) 和纳米流体 (b) 的 TEM 图  
Fig. 7 TEM images of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticle (a) and nanofluid (b)

## 2.2 协同机理

### 2.2.1 红外分析

利用红外谱图研究  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂对油湿性砂岩表面润湿性改变的协同机理<sup>[35]</sup>。基于 Zeta 电位测定结果, 此部分所采用的纳米活性流体中  $\text{CaCO}_3$  质量分数为 1.0%, 阳-非离子双子表面活性剂质量分数为 1.0%。图 8 是油湿性砂岩、纳米  $\text{CaCO}_3$  和阳-非离子双子表面活性剂的红外光谱图。

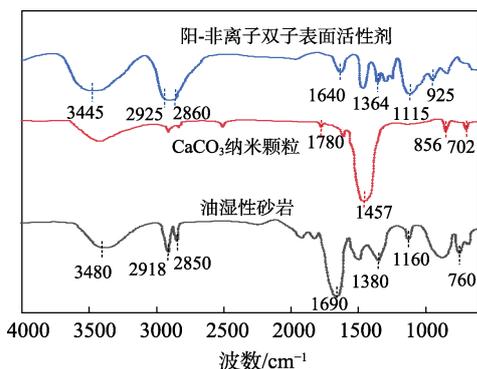


图 8 油湿性砂岩、 $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of oil-wet sandstone,  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles and cationic-nonionic gemini surfactants

$\text{CaCO}_3$  纳米颗粒表面的红外光谱中, 1780 和  $1457\text{ cm}^{-1}$  处分别为 C—O 的对称与反对称伸缩振动吸收峰。856 和  $702\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $\text{CO}_3^{2-}$  的面外变形振动以及 O—C—O 面内变形振动吸收峰; 油湿性砂

岩红外光谱中,  $760\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与苯环上的 C—H 弯曲振动有关,  $1690\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应羧基的伸缩振动, 而 2850 和  $2918\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与烷基的伸缩振动有关; 阳-非离子双子表面活性剂的红外光谱中, 2925、2860 和  $1115\text{ cm}^{-1}$  处分别对应于  $-\text{CH}_3$  的反对称伸缩振动吸收峰、 $-\text{CH}_2$  的对称伸缩振动和 C—O 的伸缩振动吸收峰。925 和  $3445\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应中间体聚氧乙烯醚的平面摇摆振动和水中羟基的伸缩振动。

图 9 为  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒、阳-非离子双子表面活性剂和纳米活性流体处理后的油湿性砂岩表面的红外光谱。纳米活性流体处理后的砂岩表面红外光谱中,  $1457\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰与  $\text{CaCO}_3$  基团的 C—O 反对称伸缩振动有关, 此时纳米活性流体中  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒吸附在砂岩表面。 $1690\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于原油中羧基的拉伸振动。与  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒处理相比, 纳米活性流体和阳-非离子双子表面活性剂处理的砂岩表面红外光谱中, 原油羧基吸收峰的强度均因所形成的离子对从固体表面解吸附而降低<sup>[36]</sup>。此外, 纳米活性流体处理过的砂岩表面红外光谱中, 原油的羧基吸收峰强度低于双子表面活性剂处理后的原油羧基吸收峰, 表明使用的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂之间存在协同作用, 该协同作用可以促进纳米流体中阳-非离子双子表面活性剂与原油羧基形成离子对, 进而提高离子对的解吸附能力<sup>[37-39]</sup>, 可更好地实现对油湿性砂岩表面润湿性的改变<sup>[40-41]</sup>。红外结果表明, 纳米活性流体对油湿性砂岩表面羧酸类物质的解吸附能力强于单一的阳-非离子双子表面活性剂, 从而具有更高的润湿反转能力<sup>[18,26]</sup>。

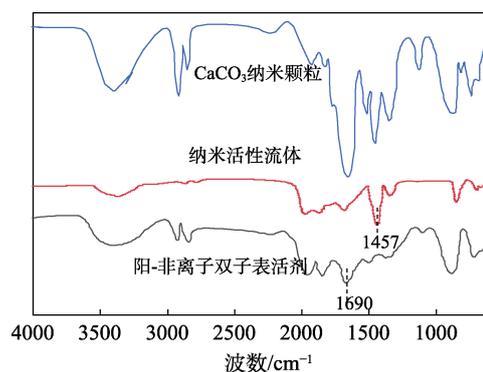


图 9  $\text{CaCO}_3$ 、阳-非离子双子表面活性剂和纳米活性流体处理后的油湿砂岩表面的 FTIR 谱图

Fig. 9 FTIR spectra of oil-wet sandstone surfaces treated with  $\text{CaCO}_3$ , cationic-nonionic gemini surfactant and nano-active fluid

### 2.2.2 QCM 测定

一般情况下, QCM 振荡频率变化量 ( $\Delta f$ ) 越大, 代表物质在固体表面的吸附量越大<sup>[42-43]</sup>。图 10a 为

CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒处理后的砂岩表面 QCM 频率变化结果。由图 10a 可以看出, 相较于质量分数为 0.5% 的 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒, 质量分数为 1.0% 的 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒处理的砂岩表面共振频率变化量 ( $\Delta f$ ) 更大, 表明纳米颗粒吸附在砂岩表面上, 且 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒浓度越大, 吸附量越大。图 10b 为阳-非离子双子表面活性剂处理后的砂岩表面 QCM 结果, 测得所用阳-非离子双子表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC) 为 0.004%。从图 10b 可以看出, 当表面活性剂质量分数较低时 ( $\leq 0.003\%$ ), 随着质量分数的增加, 阳-非离子双子表面活性剂在砂岩表面的吸附量逐渐增加。当表面活性剂质量分数增大时 ( $>0.003\%$ ), 由于表面活性剂与原油羧基所形成的离子对的解吸附作用, 导致物质吸附量降低, 从而阳-非离子双子表面活性剂溶液 (质量分数 0.005% 和 0.010%) 处理后的砂岩表面  $\Delta f$  变小。图 10c 为纳米活性流体处理砂岩表面后的 QCM 结果。当纳米活性流体中阳-非离子双子表面活性剂质量分数较高时 ( $>0.003\%$ ), 体相中也会形成离子对, 进而发生离子对的解吸附。此时纳米活性流体中的 CaCO<sub>3</sub> 颗粒促进了双子表面活性剂和原油羧基离子对的形成, 导致纳米活性流体处理过的岩石表面物质的吸附量低于相同质量分数单一阳-非离子双子表面活性剂处理过的岩石表面物质的吸附量<sup>[37,44]</sup>。即纳米活性流体处理过的砂岩表面  $\Delta f$  比单一阳-非离子双子表面活性剂处理过的砂岩表面  $\Delta f$  要小 (图 10b、c)。QCM 测定进一步验证了所用 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理<sup>[45]</sup>。

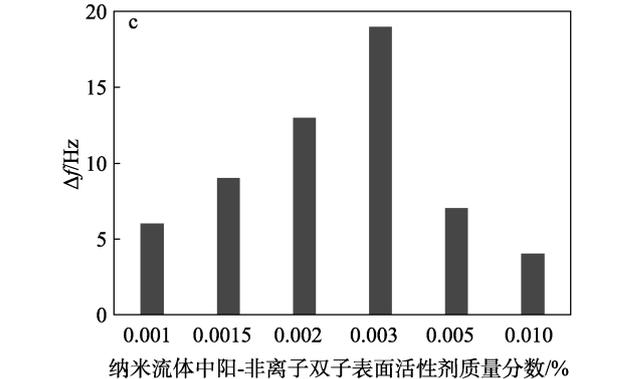
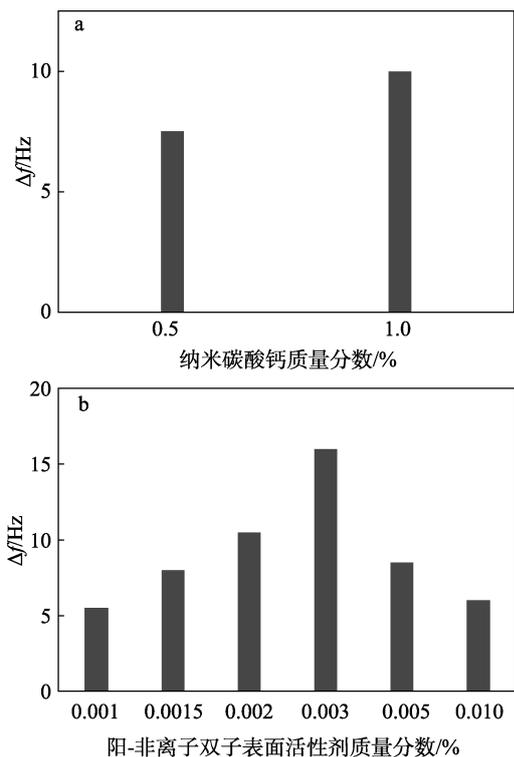
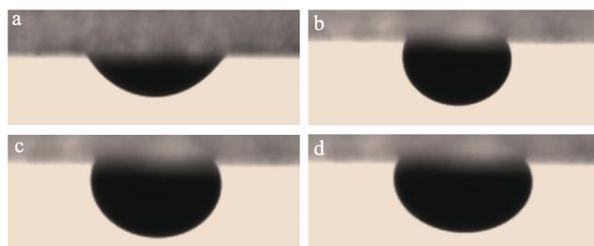


图 10 CaCO<sub>3</sub> (a)、阳-非离子双子表面活性剂 (b) 和纳米活性流体 (c) 处理石英表面的 QCM 频率变化  
Fig. 10 Variation of QCM frequency on quartz surface treated with CaCO<sub>3</sub>(a), cationic-nonionic gemini surfactant (b) and nano-active fluid (c)

2.2.3 平衡接触角测定

通过接触角测量进一步分析纳米活性流体对油湿性砂岩表面润湿性改变的协同机理<sup>[46-47]</sup>。图 11 是油湿性砂岩经不同体系处理后的平衡接触角实物图。从图 11 可以看出, 油滴在油湿性砂岩表面上的平衡接触角为 130° (图 11a), 即砂岩表面最初是油湿的。油滴在 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒、阳-非离子双子表面活性剂和纳米活性流体处理后的油湿性砂岩表面上的平衡接触角分别为 60° (图 11b)、45° (图 11c) 和 36° (图 11d), 可见纳米活性流体在改变油湿性砂岩表面润湿性方面具有更好的效果, CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂在润湿性改变方面可以起到协同效应。接触角测定结果间接证实了纳米活性流体中 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂对油湿性砂岩表面润湿性改变的协同机理<sup>[48-49]</sup>。



a—油湿性砂岩表面; b—纳米 CaCO<sub>3</sub> 处理; c—阳-非离子双子表面活性剂处理; d—纳米活性流体处理

图 11 砂岩经不同体系处理后的接触角

Fig. 11 Contact angles of oil droplets on the surfaces treated by different materials

2.2.4 自发渗吸实验

采用自发渗吸实验<sup>[50-51]</sup>进一步研究了 CaCO<sub>3</sub> 纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂对油湿性砂岩表面润湿性改变的协同机理。图 12 是油湿性砂岩在纳米 CaCO<sub>3</sub>、阳-非离子双子表面活性剂、纳米流体体系中的自发渗吸曲线<sup>[52]</sup>。从图 12 可以看出, 随着

时间的增加, 3 种体系对应的渗吸采收率逐渐增加并最终达到平衡。与阳-非离子双子表面活性剂相比, 纳米活性流体具有更强的离子对形成能力和固体表面润湿性改变能力, 其作为渗吸剂所对应的原油采出程度更高<sup>[53]</sup>。上述各种方法 (Zeta 电位测定、FTIR、QCM 和接触角测定等) 相互验证了  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与阳-非离子双子表面活性剂之间的协同机理<sup>[53]</sup>。

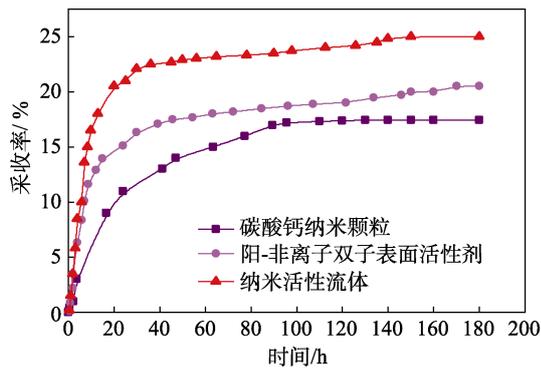
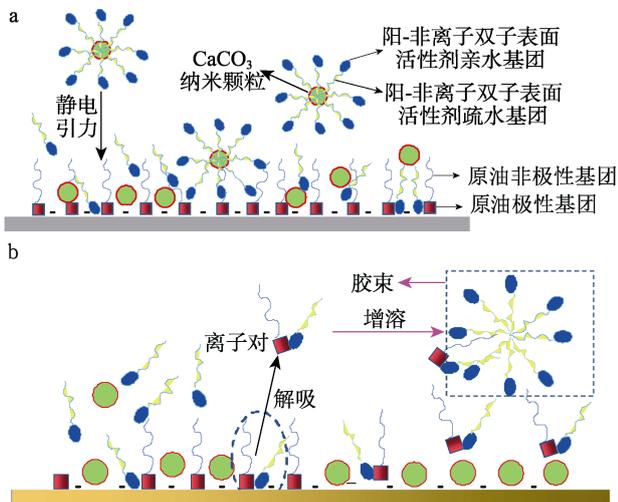


图 12 油湿性砂岩岩心在不同体系中的自发渗吸曲线  
Fig. 12 Spontaneous imbibition curves of oil-wet sandstone cores in different systems

图 13 为  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理示意图。



a—阳-非离子双子表面活性剂浓度小于 CMC; b—阳-非离子双子表面活性剂浓度大于 CMC

注: 方块代表原油极性成分; 椭圆代表表面活性剂亲水性头基; 圆圈代表纳米颗粒。

图 13  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和双子表面活性剂协同改变油湿性砂岩表面润湿性的机理示意图

Fig13 Schematic diagram of synergistically changing wettability of oil-wet sandstone surfaces by nanoparticles and surfactants

由于极性偶极作用, 表面活性剂分子和  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒形成的复合物促进了离子对的形成 (图

13a), 从而更大程度上实现了改变油湿性砂岩表面润湿性的目的<sup>[39,49]</sup>。从图 13b 可以看出, 当表面活性剂浓度高于 CMC 时, 离子对从砂岩表面解吸附并增溶到形成的胶束中, 从而露出干净的水湿性表面, 使得油湿性砂岩表面润湿性向水湿性转变, 进而实现固体表面的润湿反转。

### 3 结论

(1) 使用带正电  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒与阳-非离子双子表面活性剂研制了一种纳米活性流体, 通过 Zeta 电位测定发现, 阳-非离子双子表面活性剂 (质量分数 > 0.05%) 处理纳米  $\text{CaCO}_3$  后,  $\text{CaCO}_3$  表面 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV, 体系能够处于稳定的悬浮状态。

(2) 纳米活性流体处理过的砂岩表面红外光谱中, 原油的羧基吸收峰强度低于双子表面活性剂处理后的砂岩表面红外光谱中羧基吸收峰的强度; 当纯双子表面活性剂溶液和纳米活性流体中阳-非离子双子表面活性剂质量分数较高 (> 0.003%) 时, 纳米活性流体处理过的砂岩表面  $\Delta f$  比纯双子表面活性剂处理过的砂岩表面  $\Delta f$  要小。FTIR 和 QCM 测定结果均表明, 所使用的  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒和阳-非离子双子表面活性剂之间存在协同作用, 纳米活性流体中的  $\text{CaCO}_3$  颗粒促进了阳-非离子双子表面活性剂和原油羧基离子对的形成, 纳米活性流体更好地促进了油湿砂岩表面的润湿性变化。

(3) 油滴在  $\text{CaCO}_3$  纳米颗粒、阳-非离子双子表面活性剂和纳米活性流体处理后的油湿性砂岩表面上的平衡接触角分别为  $60^\circ$ 、 $45^\circ$  和  $36^\circ$ , 以阳-非离子双子表面活性剂溶液和纳米流体作为渗吸剂时所对应最终自发渗吸采收率分别为 20% 和 25%, 纳米活性流体中纳米颗粒和双子表面活性剂在润湿性改变方面具有协同效应。

### 参考文献:

- [1] ABHISHEK R, HAMOUDA A A. Effect of various silica nanofluids: Reduction of fines migrations and surface modification of berea sandstone[J]. Applied Sciences, 2017, 7(12): 1216.
- [2] BAI Y (白云), PU C S (蒲春生), LIU S (刘帅), et al. Preparation and enhanced imbibition recovery factor performance of amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 828-836.
- [3] AMINNAJI M, FAZELI H, BAHRAMIAN A, et al. Wettability alteration of reservoir rocks from liquid wetting to gas wetting using nanofluid[J]. Transport in Porous Media, 2015, 109(1): 201-216.
- [4] ESFANDYARI H, SHADIZADEH S R, ESMAEILZADEH F, et al. Implications of anionic and natural surfactants to measure wettability alteration in EOR processes[J]. Fuel, 2020, 278: 118392.
- [5] LI J (李佳), CHEN M G (陈明贵), GENG X F (耿向飞), et al. Development of nano fluid with low interfacial tension and analysis of imbibition displacement mechanism[J]. Oilfield Chemistry (油田

- 化学), 2021, 38(2): 284-290.
- [6] SHARMA G, MOHANTY K K. Wettability alteration in high-temperature and high-salinity carbonate reservoirs[J]. SPE Journal, 2013, 18(4): 646-655.
- [7] HAN Y X (韩跃新), CHEN J H (陈经华), WANG Z H (王泽红), *et al.* Study on surface modification of nanometer calcium carbonate[J]. Mining and Metallurgy (矿冶), 2003, 12(1): 48-51.
- [8] PAN Y (潘一), LIAO S Z (廖松泽), YANG S C (杨双春), *et al.* Research on nanomaterials in oilfield for oil recovery enhancement[J]. Materials China (中国材料进展), 2021, 40(3): 210-217.
- [9] GUO L J (郭立娟), SONG R T (宋汝彤), GUO Y J (郭拥军), *et al.* Effect of cationic surfactants on the stability of the nano-SiO<sub>2</sub> fluid[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 2014, 33(4): 940-946.
- [10] ZHANG Z X (章正熙), HUA Y Q (华幼卿), CHEN J F (陈建峰), *et al.* Study on surface modification of nano calcium carbonate and its mechanism[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition) (北京化工大学学报: 自然科学版), 2002, 29(3): 49-52.
- [11] HE L P (贺丽鹏), LUO J H (罗健辉), DING B (丁彬), *et al.* Preparation and performance of nano-oil displacement agents in ultra-low permeability reservoirs[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2018, 35(1): 81-84, 90.
- [12] KANG X L (康雪丽), CHEN Q B (陈启斌), SHANG Y Z (尚亚卓), *et al.* Interaction between gemini and DNA at the air/water interface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2011, 27(6): 1467-1473.
- [13] DI Q F (狄勤丰), SHEN C (沈琛), WANG Z H (王掌洪), *et al.* Experimental research on flow in micro channels of rocks using nano-particle adsorption method[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2009, 30(1): 125-128.
- [14] WANG L (王丽), ZHOU H W (周宏伟), JIANG W Y (蒋文远), *et al.* Hydrophobic modification of nano-silica and its stabilizing effect on Pickering emulsions[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(3): 252-258.
- [15] GIRALDO J, BENJUMEA P, LOPERA S, *et al.* Wettability alteration of sandstone cores by alumina-based nanofluids[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(7): 3659-3665.
- [16] LIU B, LIU J. Surface modification of nanozymes[J]. Nano Research, 2017, 10(4): 1125-1148.
- [17] AL-ANSSARI S, BARIFCANI A, WANG S, *et al.* Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 461: 435-442.
- [18] ZHAO M, LYU W, LI Y, *et al.* Study on the synergy between silica nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery during spontaneous imbibition[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 261: 373-378.
- [19] NWIDEE L N, LEBEDEV M, BARIFCANI A, *et al.* Wettability alteration of oil-wet limestone using surfactant-nanoparticle formulation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 504: 334-345.
- [20] KHALAFI E, HASHEMI A, ZALLAGHI M, *et al.* An experimental investigation of nanoparticles assisted surfactant flooding for improving oil recovery in a micromodel system[J]. Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology, 2018, 9(355): 2.
- [21] FENG X Y (冯晓羽), HOU J R (侯吉瑞), CHENG T T (程婷婷), *et al.* Preparation and oil displacement properties of oleic acid-modified nano-TiO<sub>2</sub>[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2019, 36(2): 280-285.
- [22] PENG J (彭珏), KANG Y L (康毅力). Effect of wettability and its evolution on oil reservoir recovery[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率), 2008, 15(1): 72-76.
- [23] ZHANG R (张瑞), HU B Y (胡冰艳), FAN K Y (樊开赞), *et al.* The study of the reversal wettability on lipophilic /hydrophilic surface of gemini surfactant[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2011, 28(2): 152-157.
- [24] WANG X (王训), ZU Y (祖庸), LI X E (李晓娥). Surface modification of nanometer TiO<sub>2</sub>[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2000, 19(1): 67-70.
- [25] WANG S L (王所良), WANG X Y (汪小宇), HUANG C (黄超), *et al.* Research progress of EOR with alteration of rock wettability in low-permeability reservoir[J]. Fault-Block Oil & Gas Field (断块油气田), 2012, 19(4): 472-476.
- [26] HOU B F, JIA R X, FU M L, *et al.* Mechanism of wettability alteration of an oil-wet sandstone surface by a novel cationic Gemini surfactant[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(5): 4062-4069.
- [27] QI Z Y, WANG Y F, HE H, *et al.* Wettability alteration of the quartz surface in the presence of metal cations[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(12): 7354-7359.
- [28] MOHAN A C, RENJANADEVI B. Preparation of zinc oxide nanoparticles and its characterization using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD)[J]. Procedia Technology, 2016, 24: 761-766.
- [29] HLAWACEK G, AHMAD I, SMITHERS M A, *et al.* To see or not to see: Imaging surfactant coated nano-particles using HIM and SEM[J]. Ultramicroscopy, 2013, 135: 89-94.
- [30] KOCA H D, DOGANAY S, TURGUT A, *et al.* Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 1664-1674.
- [31] CHAKRABORTY S, PANIGRAHI P K. Stability of nanofluid: A review[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 174: 115259.
- [32] CACUA K, ORDO E Z F, ZAPATA C, *et al.* Surfactant concentration and pH effects on the Zeta potential values of alumina nanofluids to inspect stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 583: 123960.
- [33] YE Z B (叶仲斌), XU J T (徐金腾), YIN F J (印风军), *et al.* Effect of injected water composition on the Zeta potential of liquid-solid interface in reservoir[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(10): 1765-1771.
- [34] SADEQI-MOQADAM M, RIAHI S, BAHRAMIAN A. An investigation into the electrical behavior of oil/water/reservoir rock interfaces: The implication for improvement in wettability prediction[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 268-282.
- [35] DHAMODHARAN P, GOBI R, SHANMUGAM N, *et al.* Synthesis and characterization of surfactants assisted Cu<sup>2+</sup> doped ZnO nanocrystals[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 131: 125-131.
- [36] SOMASUNDARAN P, ZHANG L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 52(1/2/3/4): 198-212.
- [37] JARRAHIAN K, SEIEDI O, SHEYKHAN M, *et al.* Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 410: 1-10.
- [38] SALEHI M, JOHNSON S J, LIANG J T. Mechanistic study of wettability alteration using surfactants with applications in naturally fractured reservoirs[J]. Langmuir, 2008, 24(24): 14099-14107.
- [39] STANDNES D C, AUSTAD T. Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000, 28(3): 123-143.
- [40] HOU B F, JIA R X, FU M L, *et al.* Wettability alteration of an oil-wet sandstone surface by synergistic adsorption/desorption of cationic/nonionic surfactant mixtures[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(12): 12462-12468.
- [41] SUN Z (孙哲), QIANG X H (强西怀), CHEN W (陈渭), *et al.* Preparation and properties of amphoteric polyurethane surfactant[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(8): 863-867.