

纳米颗粒水基分散液在岩心微通道中的 双重减阻机制及其实实验验证*

王新亮¹⁾²⁾ 狄勤丰^{1)2)†} 张任良¹⁾²⁾ 顾春元¹⁾²⁾ 丁伟朋¹⁾²⁾ 龚玮¹⁾²⁾

1) (上海大学上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

2) (上海大学上海市力学在能源工程中的应用重点实验室, 上海 200072)

(2011年10月17日收到; 2011年12月26日收到修改稿)

提出了纳米颗粒水基分散液的力学-化学双重减阻机制, 并通过对比岩心切片吸附纳米颗粒前后以及冲刷前后的表面微结构、润湿性的变化, 进行了实验验证. 研究表明, 经纳米颗粒水基分散液处理之后的岩心切片表面表现为强亲水性, 并且存在一层致密的纳米颗粒吸附层; 冲刷之后岩心切片表面的纳米颗粒吸附层依然存在, 但其表面已逐渐转变为强/超疏水性, 反映了纳米颗粒吸附层表面的表面活性剂被逐渐清洗干净. 注水初期, 主要表现为表面活性剂的化学减阻作用. 随着注水过程的进行, 主要体现为以疏水表面的滑移效应为主的力学减阻机制. 岩心驱替实验结果表明, 纳米颗粒水基分散液驱替后的岩心的水相渗透率平均提高幅度达 84.3%, 减阻效果显著, 证实了纳米颗粒水基分散液的力学-化学双重减阻机制.

关键词: 疏水纳米颗粒, 分散液, 双重减阻机制, 岩心微通道

PACS: 68.08.Bc, 68.08.Dc, 68.49.Fg, 82.65.+r

1 引言

纳米颗粒吸附法降压增注技术是针对低渗透油藏普遍存在的高压欠注问题而提出的一种降低注水压力、提高注水量的新技术. 该技术的物理机制是荷叶表面微结构的超疏水特性^[1]以及由此产生的水流滑移性质^[2-7]. 狄勤丰等^[8-13]采用疏水纳米颗粒在岩心切片表面吸附构建出具有类似荷叶表面微、纳米双重结构的表面, 使岩心切片表面的润湿性由亲水转变为强/超疏水特征. 接触角测试结果表明, 此时岩心切片表面的接触角均大于 120°, 最大接近 150°. 室内岩心流动实验表明, 经纳米颗粒分散液处理后的岩心, 水相渗透率有了较为明显的提高, 平均幅度达 60.9%, 最大提高幅度达 375%. 通过江苏油田的矿场实验表明, 注水井降

压幅度最高达 40.3% (12.5 MPa).

先期研究中, 主要使用柴油作为分散液. 由于用油量较大, 在原油价格处于高位时, 使用成本太高, 加之可能带来的污染和操作不安全风险, 在矿场试验中已很少用柴油作为分散剂. 为此, 纳米颗粒水基分散液得到开发. 油基纳米分散液的减阻机理可以描述为^[10]: 疏水性纳米颗粒吸附在岩心微通道壁面, 形成纳米颗粒吸附层, 使岩石微通道壁面体现为强/超疏水特征, 从而引起水流滑移效应, 提高了水流速度, 降低了流动阻力. 然而对于纳米颗粒水基分散液的减阻机理研究还未见报道. 为此本文重点探索这一问题, 并发现了一些特殊现象. 用柴油作分散液时, 纳米颗粒吸附表面的接触角超过 120°, 而用水基分散液时, 尽管纳米颗粒吸附层依然存在, 但其表面却体现出很强的亲水性. 而值得强调的是, 纳米颗粒水基分散液的减阻效果仍然

* 国家自然科学基金 (批准号: 50874071)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2008AA06Z201)、上海市科委重点科技攻关计划 (批准号: 071605102)、上海高校创新团队建设项目、上海市教委科研创新项目 (批准号: 11CX Y32) 和上海领军人才基金资助的课题.

† E-mail: qinfengd@sina.com

十分明显, 矿场试验的有效期超过 8 个月^[14].

针对上述特殊现象, 本文提出了纳米颗粒水基分散液的“力学 - 化学”双重减阻机制, 并通过对比实验, 验证了这一机制.

2 纳米颗粒水基分散液的双重减阻机制

2.1 纳米颗粒与微通道的吸附机制

纳米颗粒水基分散液为一种由疏水纳米颗粒、柴油、表面活性剂(作为分散剂)、助剂以及水配制而成的 O/W 型微乳液. 其中纳米颗粒被包裹在油滴中, 而油滴通过表面活性剂分散在水中. 分散液样品整体上呈乳白色, 色泽均匀, 具有一定的透光度. 这种微乳液滴在储层微通道中在静电作用、布朗运动的带动下靠近孔壁. 与此同时, 在储层高温和一定矿化度作用下, 微乳液滴开始破乳. 在破乳的过程中, 纳米颗粒与孔壁接触并强烈吸附, 从而在孔壁表面形成一层纳米颗粒吸附层.

纳米颗粒水基分散液中纳米颗粒与微通道壁面的吸附机制与纳米颗粒油基分散液的吸附机制^[15]有所不同. 在纳米颗粒油基分散液中的纳米颗粒在多种力的作用下, 靠近微通道壁面过程中必须突破水化层. 纳米颗粒水基分散液中纳米颗粒与微通道壁面的吸附机制则可以表述为: 当包含纳米颗粒的微乳液滴与孔壁距离较大时, 微乳液滴以布

朗运动为主; 当与孔壁距离小于 100 nm 时, 微乳液滴在范德华力以及静电力的作用下向孔壁快速靠近; 当微乳液滴与孔壁十分接近时(距离约 0.3 nm), 微乳液滴更多地在孔壁表面聚集, 随着微乳液的破乳, 纳米颗粒与孔壁接触并发生强烈吸附, 形成一层纳米颗粒吸附层. 两种纳米颗粒分散液中纳米颗粒与微通道孔壁吸附机制的最大不同在于后者以微乳液滴的形式运动, 同时不存在水化层的阻力作用.

2.2 纳米颗粒水基分散液中表面活性剂的吸附机制

在纳米颗粒水基分散液中, 由于纳米颗粒的疏水性, 其本身不能直接分散在水中. 因此, 首先将纳米颗粒分散在水基原液中(油、表面活性剂以及助剂的混合物), 然后分散到水中, 在表面活性剂的作用下形成微乳液, 纳米颗粒则被包裹在微乳液中的油中. 表面活性剂的亲水基团伸入了水相, 亲油基团伸入了油相, 在油水界面之间形成定向吸附层.

微乳液破乳后, 纳米颗粒与孔壁吸附形成了纳米颗粒吸附层, 而原来位于油水界面上的表面活性剂转而吸附在纳米颗粒吸附层的表面. 由于纳米颗粒吸附层的疏水性质, 表面活性剂的疏水基易于吸附在纳米颗粒吸附层表面并形成一层亲水基朝外的表面活性剂薄膜^[16], 此时微通道壁面则表现出亲水性能.

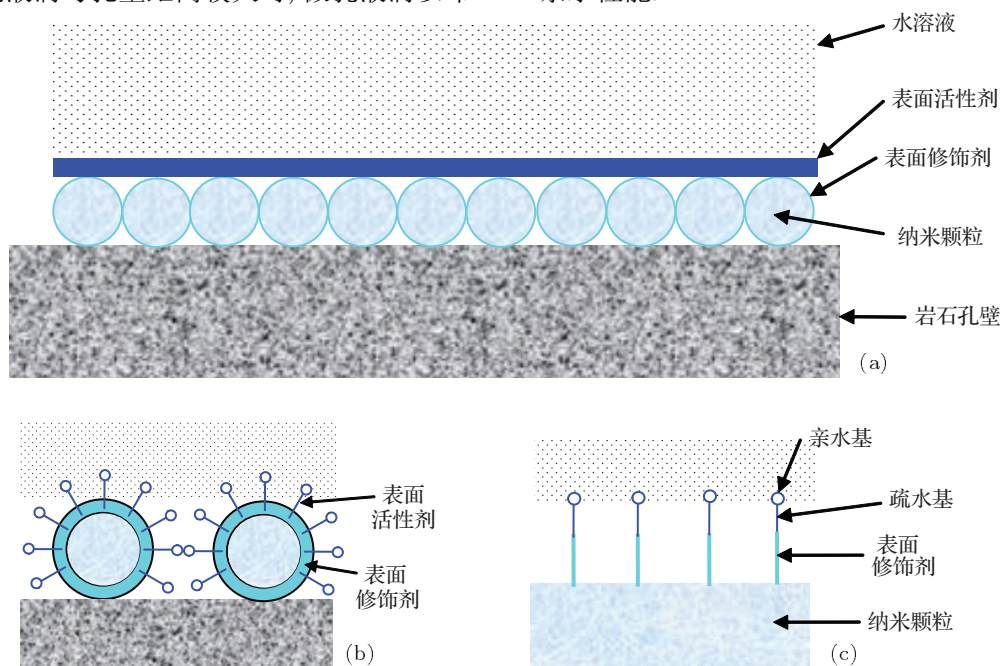


图 1 纳米颗粒水基分散液在岩石微通道壁面吸附示意图

纳米颗粒水基分散液在岩石微通道表面的吸附如图 1 所示. 从图中可以清晰地看出, 纳米颗粒以及表面活性剂在岩石微通道壁面的吸附方式, 其中图 1(a) 为纳米颗粒水基分散液在岩石微通道壁面吸附的整体示意图, 图 1(b) 为纳米颗粒在岩石微通道壁面吸附后的局部放大图, 图 1(c) 为表面活性剂在纳米颗粒表面吸附后的局部放大图.

由于岩石微通道壁面残断键的存在, 纳米颗粒以多氢键作用直接吸附在岩石微通道壁面, 这种吸附属于氢键吸附, 比较牢靠; 而吸附在纳米颗粒表面的表面活性剂分子是根据相似相吸原理以分子吸附的形成吸附在表面上的, 这种吸附比氢键吸附力要小很多, 吸附的牢靠程度很低.

2.3 基于表面活性剂作用的纳米颗粒水基分散液的化学减阻机理

在纳米颗粒水基分散液注入岩石微通道初期, 在微通道壁面形成了“纳米颗粒 + 表面活性剂”的双重吸附层, 多余表面活性剂则是以胶束的状态存在. 在注水过程中, 这些胶束可以在岩石微通道壁面形成一种“剪切诱导结构”^[17,18], 使得注入水的剪切黏度随着剪切速率的提高而迅速减小. 但是, 这种双重吸附层的存在同时减小了微通道的物理孔径. 因此, 实验岩心的平均孔径既不能太小, 也不能太大, 太小了容易堵塞微通道, 太大了减阻效果不明显. 只有当这种“剪切诱导结构”所产生的效应远大于纳米颗粒吸附导致的物理孔径减小带来的影响时, 才能较大幅度地降低水流阻力. 对于部分存在残余油的岩石微通道, 由于表面活性剂可以明显降低油/水以及油/壁之间的界面张力, 在实现“驱油”目的的同时, 相应地降低了水流阻力.

2.4 基于纳米颗粒疏水表面滑移效应作用的力学减阻机理

随着注水过程的持续进行, 水流逐渐冲刷掉纳米颗粒吸附层表面的表面活性剂, 使疏水纳米颗粒吸附层重新露出, 并使纳米颗粒吸附层的疏水特性得以逐步恢复.

Cottin 等^[4]研究发现, 润湿性和表面粗糙度的协同效应可以显著降低流体流动的阻力. 实验和理论研究表明, 这种阻力的降低在力学上表现为超/强疏水表面所引起的边界滑移效应^[19-24]. 关于疏水表面接触角与滑移长度的关系已有较多实验与模

拟研究, Li 等^[25]对人工纳米结构表面的滑移长度进行了研究, 给出了图 2 所示的人工纳米结构表面滑移长度与接触角关系曲线. 从图 2 中可以看出, 当较小纳米颗粒修饰表面的接触角超过 120° 时, 滑移长度最小也有几十纳米, 最大接近 $7 \mu\text{m}$, 这说明固体表面的疏水性越强, 产生的滑移长度就越大, 水流阻力就越小. 岩心孔壁吸附的纳米颗粒吸附层正是利用了纳米颗粒本身的疏水性和吸附层表面的微/纳双重结构所具有的粗糙度, 使自身表面具有强/超疏水特征, 从而实现减阻效果.

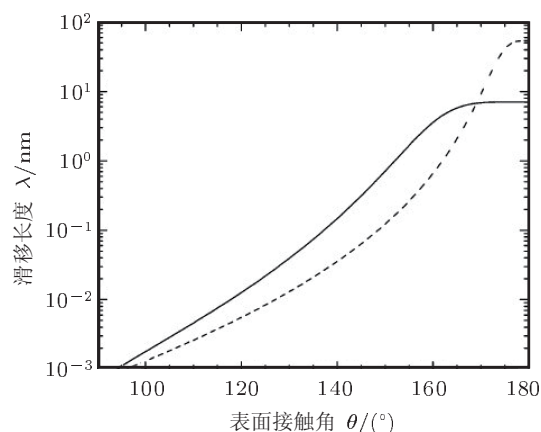


图 2 人工纳米结构表面滑移长度随接触角的变化规律. 实线代表粒径为 30 nm 的颗粒修饰的表面, 虚线代表粒径为 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒修饰的表面

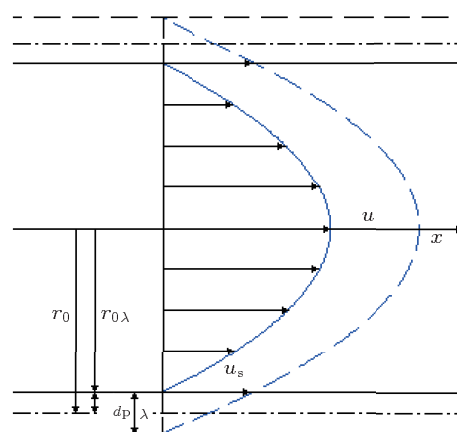


图 3 纳米颗粒吸附微管道水流滑移模型

纳米颗粒吸附表面的减阻机理可用图 3 所示的微管模型表示. 经过单层纳米颗粒吸附后, 微管的有效孔径相对减小, 但是由于吸附疏水性纳米颗粒后, 会在微管壁形成疏水粗糙面, 使得液体在纳米颗粒吸附层上产生滑移速度 u_s , 对应的滑移长度为 λ . 设纳米颗粒的直径为 d_p , 原微管的半径为 r_0 ,

纳米颗粒吸附后的微管半径变为 $r_{0\lambda} = r_0 - d_p$, 考虑滑移长度后的有效半径变为 $r_{0\lambda} = r_0 + \lambda - d_p$. 因此, 当壁面产生的滑移长度大于由纳米颗粒吸附带来的物理管径减小时, 就相当于增加了有效孔径, 从而达到减阻的目的.

3 纳米颗粒水基分散液的双重减阻机制的实验验证

3.1 实验材料

实验用纳米材料为经表面改性的白色粉末状纳米 SiO_2 , 经修饰的纳米 SiO_2 颗粒表面存留大量不饱和残键, 有良好的疏水性能. 实验用纳米材料样品为自行研制的 ShuNP2-10, 粒径约为 10 nm. 经透射电镜观察 (见图 4), 纳米粉体为非定型结晶态, 颗粒分布较均匀, 有少量团聚体存在, 大部分颗粒呈椭球状.

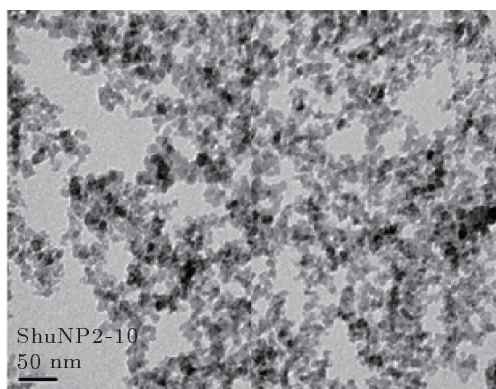


图 4 纳米材料样品的透射电镜照片

3.2 实验方法

将纳米材料分散在自制的水基分散液中, 用高速乳化机搅拌 10 min, 以确保能够分散均匀. 设定实验温度, 将切成薄片并饱和盐水 (3% NH_4Cl 水溶液) 的天然岩心悬挂放入纳米颗粒分散液中, 并放入水浴锅中恒温浸泡 [26]. 待纳米颗粒在岩心切片上充分吸附后将岩心切片取出, 放入一定温度的恒温循环水浴锅中, 冲洗一定时间后取出干燥. 为了比较, 将一块岩心切片放在纳米颗粒油基分散液中处理, 并干燥.

3.3 岩心切片表面微结构测试结果分析

图 5(a) 和图 5(b) 分别是裸岩表面和在纳米颗粒水基分散液中浸泡 10 h 后的岩样表面的扫描电镜照片. 由图 5(a) 可见, 裸岩表面有光滑的块状石英矿物以及少量的片状黏土矿物, 棱角分明, 可以清晰地看见整个岩心内部的轮廓, 反映为原始岩心的特点. 由图 5(b) 可见, 吸附纳米颗粒后, 岩样表面被一层纳米颗粒覆盖, 纳米颗粒吸附比较紧密, 已经看不到岩石本体, 但整体上仍然保持岩样的结构特征. 结果表明, 水基分散液携带的纳米颗粒可以紧密地吸附在岩石微通道壁面上.

图 6 为不同冲洗时间条件下岩心切片表面的 SEM 测试结果. 从图中可以看出, 经过 48 h 和 96 h 冲洗作用后, 岩心切片表面仍然布满了纳米颗粒, 说明纳米颗粒吸附具有足够的强度. 从图 6(b) 中还可以看出, 岩心表面吸附了一层致密的纳米颗粒吸附层, 在吸附层上面则存在部分纳米团聚体, 这些团聚体的大小在 100 nm 左右, 远小于未冲洗之前的表面团聚体大小 (见图 5(b)).

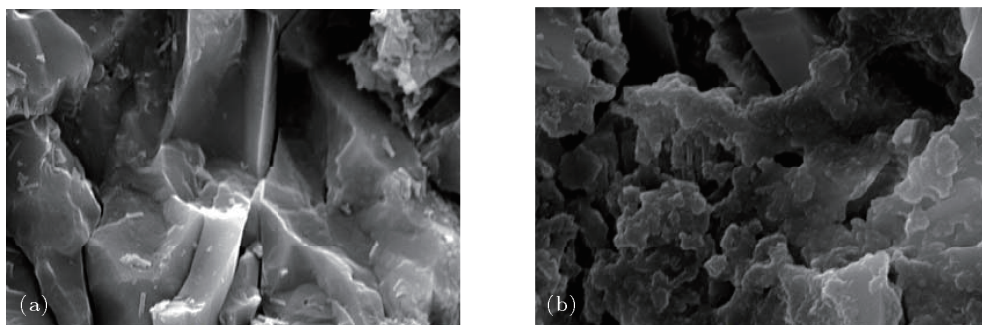


图 5 纳米颗粒水基分散液处理前后岩样表面结构形貌 (a) 裸岩表面 ($\times 3000$); (b) 吸附了纳米颗粒的岩样表面 ($\times 5000$)

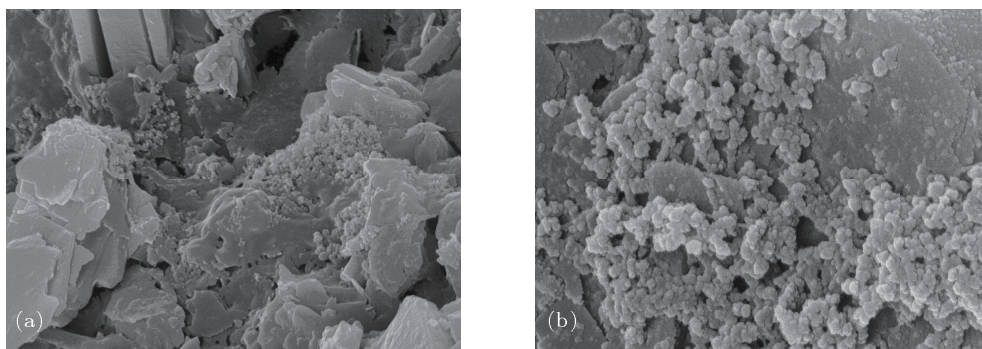


图6 不同冲洗时间岩样表面的 SEM 测试结果 (a) 冲洗 48 h 后岩样表面 ($\times 20000$); (b) 冲洗 96 h 后岩样表面 ($\times 40000$)

3.4 接触角测试结果分析

根据狄勤丰等的研究结果^[10], 当疏水纳米颗粒吸附层形成后, 其接触角将会达到强/超疏水水平, 并产生较好的减阻效果.

图7为在两种纳米颗粒分散液中浸泡的岩心切片的接触角测试结果. 由图7(a)可见, 经纳米颗粒油基分散液处理后, 岩心切片表面表现为明显的强疏水性, 平均接触角达 123.2° . 由图7(b)可见, 经纳米颗粒水基分散液处理后, 岩心切片的初始平均接触角仅为 28.8° , 且水滴在岩心表面很快被完全吸收. 而从图5和图6已经知道, 经纳米颗粒水基

分散液处理后, 纳米颗粒在岩心切片表面发生了吸附, 因此这一现象说明了在疏水纳米颗粒吸附层表面可能存在表面活性剂. 图8给出了经过不同冲洗时间冲洗的两块岩心切片的平均接触角测试结果, 分别为 115.04° 和 134.08° , 即随着冲洗时间的增加, 岩样表面的接触角在逐步增大. 由此可以断定, 疏水纳米颗粒吸附层表面吸附了一层表面活性剂, 并随着冲洗时间的增加, 这种表面活性剂逐渐被冲洗干净. 这也验证了经纳米颗粒水基分散液处理后的岩心切片表面存在“纳米颗粒和表面活性剂双重吸附层”的推断.

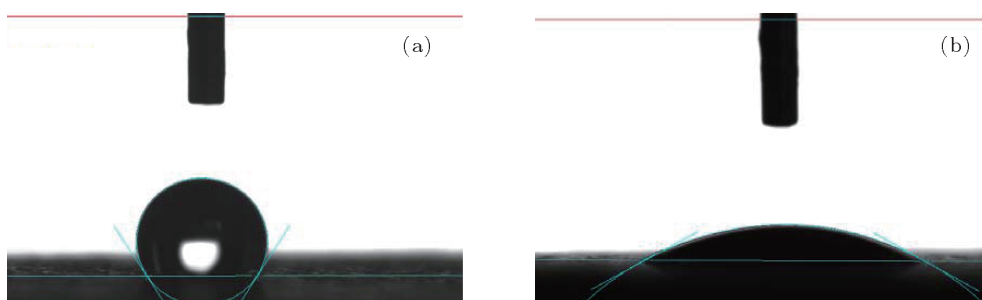


图7 吸附纳米颗粒岩心切片表面接触角 (a) 油基分散液 (图中接触角为 123.2°); (b) 水基分散液 (图中接触角为 28.8°)

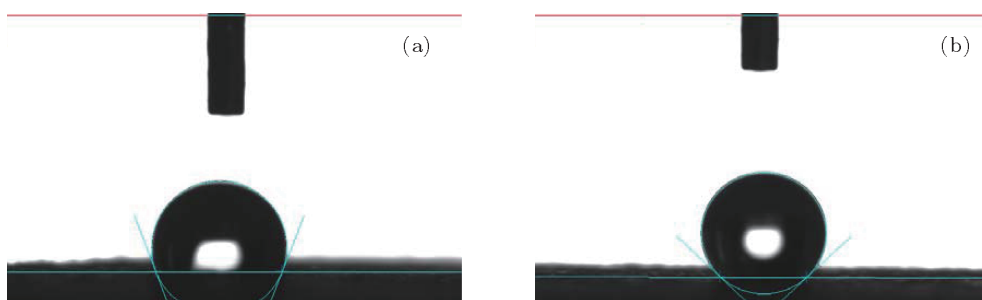


图8 不同冲洗时间时的岩心切片表面接触角 (a) 冲洗 48 h, 图中接触角为 115.04° ; (b) 冲洗 96 h, 图中接触角为 134.08°

3.5 纳米颗粒水基分散液的减阻性能研究

利用纳米颗粒水基分散液进行岩心驱替实验, 分别测试纳米颗粒水基分散液处理前后岩心的水相渗透率, 验证纳米颗粒水基分散液的减阻性能.

表 1 纳米颗粒水基分散液处理岩心前后的水相渗透率

岩心序号	水相渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$		渗透率增幅/%
	处理前	处理后	
1	4.10	7.55	84.1
2	0.14	0.16	14.3
3	2.26	3.34	47.8
4	2.09	6.08	190.9
平均	2.15	4.28	84.3

表 1 是纳米颗粒水基分散液处理前后的 4 块岩心的水相渗透率. 由表 1 可见, 水相渗透率的提高幅度平均达 84.3%, 最大达 190.9%, 说明纳米颗

粒水基分散液注入岩心微通道后产生了显著的减阻效果. 这也是纳米颗粒水基分散液的“力学 - 化学双重减阻机制”的有力证据.

4 结论

1) 纳米颗粒水基分散液具有力学 - 化学双重减阻机制. 在注入初期, 主要体现为基于表面活性剂减阻的化学减阻机制; 经过一段时间后, 当纳米颗粒吸附层表面的表面活性剂被冲刷掉后, 表现出基于强/超疏水壁面滑移效应的力学减阻机制.

2) 实验结果表明, 纳米颗粒水基分散液与岩石微通道壁面的吸附具有双重机制: 首先在岩石微通道表面吸附一层疏水纳米颗粒, 然后在纳米颗粒吸附层表面吸附了一层表面活性剂. 前者吸附强度高, 后者吸附强度弱, 易被注入水冲洗掉.

- [1] Barthlott W, Neinhuis C 1997 *Planta* **202** 1
- [2] Choi C, Ulmanella U, Kim J, Ho C, Kim C 2006 *Phys. Fluids* **18** 087105
- [3] Choi C H, Westin K J A, Breuer K S 2003 *Phys. Fluids* **15** 2897
- [4] Cottin B, Barrat C J L, Bocquet L, Charlaix E 2003 *Nat. Mater.* **2** 237
- [5] Gogte S, Vorobieff P, Truesdell R, Mammoli A, van Swol F, Shah P, Brinker C J 2005 *Phys. Fluids* **17** 051701
- [6] Ou J, Perot B, Rothstein J P 2004 *Phys. Fluids* **16** 4635
- [7] Truesdell R, Mammoli A, Vorobieff P, van Swol F, Brinker C J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 44504
- [8] Gu C Y, Di Q F, Fang H P 2007 *J. Hydrodyn.* **19** 365
- [9] Di Q F, Gu C Y, Shi L Y, Fang H P 2007 *Dril. Produc. Technol.* **30** 91 (in Chinese) [狄勤丰, 顾春元, 施利毅, 方海平 2007 钻采工艺 **30** 91]
- [10] Di Q F, Shen C, Wang Z H, Gu C Y, Shi L Y, Fang H P 2009 *Acta Petrolei Sinica* **30** 125 (in Chinese) [狄勤丰, 沈琛, 王掌洪, 顾春元, 施利毅, 方海平 2009 石油学报 **30** 125]
- [11] Gu C Y, Di Q F, Shi L Y, Wu F, Wang W C, Yu Z B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3071 (in Chinese) [顾春元, 狄勤丰, 施利毅, 吴非, 王文昌, 余祖斌 2008 物理学报 **57** 3071]
- [12] Zhang R L, Di Q F, Wang X L, Gu C Y 2010 *J. Hydrodyn.* **22** 366
- [13] Zhang R L, Di Q F, Wang X L, Gu C Y 2011 *Chin. J. Comput. Phys.* **28** 225 (in Chinese) [张任良, 狄勤丰, 王新亮, 顾春元 2011 计算物理 **28** 225]
- [14] Wang X L, Di Q F, Zhang R L, Gu C Y 2010 *Adva. Mech.* **40** 241 (in Chinese) [王新亮, 狄勤丰, 张任良, 顾春元 2010 力学进展 **40** 241]
- [15] Gu C Y, Di Q F, Shen C, Wang Z H, Shi L Y, Wang X L 2011 *Petroleum Exploration and Development* **38** 84 (in Chinese) [顾春元, 狄勤丰, 沈琛, 王掌洪, 施利毅, 王新亮 2011 石油勘探与开发 **38** 84]
- [16] Wang S R, Li X G, Liu D Z 2010 *Surfactant Chemistry* (Beijing: Chemical Industry Press) p41 (in Chinese) [王世荣, 李祥高, 刘东志 2010 表面活性剂化学 (北京: 化学工业出版社) 第 41 页]
- [17] Li F C, Kawaguchi Y, Yu B, Wei J J, Hishida K 2008 *International Journal of Heat and Mass Transfer* **51** 835
- [18] Zhang H X, Wang D Z, Chen H P 2009 *Arch. Appl. Mech.* **79** 773
- [19] Voronov R S, Papavassiliou D V 2008 *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** 2455
- [20] Rothstein J P 2010 *Ann. Rev. Fluid Mech.* **42** 89
- [21] Huang D M, Sendner C, Horinek D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 226101
- [22] Gao P, Geng X G, Ou X L, Xue W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 421 (in Chinese) [高鹏, 耿兴国, 欧修龙, 薛文辉 2009 物理学报 **58** 421]
- [23] Gong M G, Xu X L, Yang Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701
- [24] Yang Z, Xu X L, Gong M G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 126103
- [25] Li D, Di Q F, Li J Y, Qian Y H, Fang H P 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1021
- [26] Wang X L, Di Q F, Zhang R L, Gu C Y, Wang Z H 2010 *Petroleum Drilling Techniques* **38** 10 (in Chinese) [王新亮, 狄勤丰, 张任良, 顾春元, 王掌洪 2010 石油钻探技术 **38** 10]

Dual drag reduction mechanism of water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles in core microchannel and experimental verification*

Wang Xin-Liang¹⁾²⁾ Di Qin-Feng^{1)2)†} Zhang Ren-Liang¹⁾²⁾ Gu Chun-Yuan¹⁾²⁾
Ding Wei-Peng¹⁾²⁾ Gong Wei¹⁾²⁾

1) (Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy and Environment Engineering, Shanghai 200072, China)

(Received 17 October 2011; revised manuscript received 26 December 2011)

Abstract

Dual drag reduction mechanisms of water-based dispersion with nanoparticle is proposed. A contrastive study is take to verify the mechanism, in which the changes of surface microstructure and wettabilities of the core slices take place before and after treating by dispersion with hydrophobic nanoparticles and scouring by water. The results show that the surface of core slice which is treated by water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles has strong hydrophilic property, and a compact nanoparticle adsorption layer forms on it. The nanoparticle adsorption layer still exists after scouring, but the core slice surface is changed into strong/super hydrophobic, reflecting that the surfactants which are adsorbed on the nanoparticles adsorption layer surface are gradually cleaned. The water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles are mainly manifested as the chemical surfactant drag reduction effect during initial injection. With the injection continued, the mechanical drag reduction induced by the slip effect of super hydrophobic surface is reflected mainly. Core displacement results show that the water-phase effective permeability could increase about 84.3% on average. The results strongly confirm the dual drag reduction mechanism of the water-based dispersion with hydrophobic nanoparticles.

Keywords: hydrophobic nanoparticles, dispersion, dual drag reduction mechanism, core microchannel

PACS: 68.08.Bc, 68.08.Dc, 68.49.Fg, 82.65.+r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50874071), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA06Z201), the Key Program of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 071605102), Shanghai Program for Innovative Research Team in Universities, Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (Grant No. 11CX32) and Program for Shanghai Outstanding Leader.

† E-mail: qinfengd@sina.com