

文章编号: 0253-2697(2006)06-0096-04

纳米二氧化硅在三次采油中的应用研究

朱 红¹ 夏建华¹ 孙正贵² 张 健³ 张永明¹ 王芳辉¹

(1. 北京交通大学理学院 北京 100044; 2. 中国石化胜利油田有限公司科技处 山东东营 257026;

3. 中国石化胜利油田胜利工程设计咨询有限公司 山东东营 257026)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了纳米二氧化硅,对其进行了有机改性。将纳米二氧化硅、改性纳米二氧化硅分别与油田驱油中广泛应用的石油磺酸盐组成复合体系,采用 TX-500 界面张力仪测定了该复合体系降低油水界面张力的能力。研究表明:表面活性剂总浓度为 1%时,石油磺酸盐-纳米二氧化硅-石油磺酸盐复合体系能使油水界面张力降低至 0.01 mN/m 左右,改性纳米二氧化硅-石油磺酸盐复合体系能使油水界面张力降低至 3.37×10^{-3} mN/m 左右。改性纳米二氧化硅加入石油磺酸盐显著地降低了油水界面张力,从而提高了原油的采收率。

关键词: 纳米二氧化硅;改性纳米二氧化硅;油水界面张力;复合体系;提高原油采收率

中图分类号: TE357.43

文献标识码: A

Application of nanometer-silicon dioxide in tertiary oil recovery

Zhu Hong¹ Xia Jianhua¹ Sun Zhenggui² Zhang Jian³ Zhang Yongming¹ Wang Fanghui¹

(1. School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. Department of Science and Technology, Sinopec Shengli Oilfield Company, Dongying 257026, China; 3. Shengli Engineering Consulting Company, Sinopec Shengli Oilfield Company, Dongying, 257026, China)

Abstract: Nanometer-silicon dioxide was prepared with sol-gel method and modified by organic modifier. The nanometer-silicon dioxide and the modified nanometer-silicon dioxide were respectively composed with petroleum sulfonate which is widely used in oil-field. The ability of the composite system for reducing the oil-water interfacial tension was measured by interfacial tensiometer TX-500. The result showed that petroleum sulfonate, and nanometer-silicon dioxide and petroleum sulfonate composite system could reduce the oil-water interfacial tension to about 0.01 mN/m, and modified nanometer-silicon dioxide and petroleum sulfonate composite system could reduce that to about 3.37×10^{-3} mN/m, when the concentration of surfactant was 1%. The modified nanometer-silicon dioxide added into petroleum sulfonate could reduce the oil-water interfacial tension, which was favorable to enhance oil recovery.

Key words: nanometer-silicon dioxide; modified nanometer-silicon dioxide; oil-water interfacial tension; composite system; enhanced oil recovery

固体粉末是乳化剂的一个重要组成部分,能够被水相和油相同时润湿的胶体颗粒具有稳定乳状液的作用。20 世纪 20 年代初 Briggs 研究了氧化铁、碳黑和硅土对水-苯乳状液的稳定作用^[1],他发现硅土能够稳定油-水型乳状液,而碳黑能够稳定水-油型乳状液,但是将两者混合将不能形成任何乳状液。从那时起,很多研究人员^[2-4]研究了固体稳定的乳状液的作用机理,并且也取得了一些成果。例如,原油-盐水乳状液就是一种固体稳定的乳状液,并得到了广泛的研究。Menon 和 Wasan 认为沥青质不但本身可以作为乳化

剂^[5],还可以将水润湿性的颗粒转化为油润湿性的颗粒,从而使固体颗粒成为水-油型乳状液的乳化剂。李明远等发现^[6,7],从原油中分离出来的蜡、胶质、沥青质等一系列固体物质对模型乳状液的稳定性起着主要的作用。但是这些研究对象只局限于直径在微米级以上的粒子,没有涉及到纳米超微材料。王宝辉介绍了纳米级 TiO_2 超微粉在油-水体系的乳化特征^[8]。由于固体粉末有稳定油水乳状液的性能,笔者制备了纳米 SiO_2 ,并对其进行了有机改性,与石油磺酸盐表面活性剂复合,研究了这种复合体系降低油水界面张力的能力。

基金项目:国家自然科学基金项目(50174054)资助。

作者简介:朱 红,女,1957 年 12 月生,1998 年获中国矿业大学工学博士学位,现为北京交通大学教授,博士生导师,主要从事油田化学品、应用电化学的研究。E-mail:zhuho128@263.net

1 实验材料及仪器

实验原料有:正硅酸乙酯(TEOS),分析纯;氨水(质量分数为25%~28%),分析纯;无水乙醇,分析纯;硅烷偶联剂KH570;胜利油田孤七油水复合体系(高官模拟油,原油与煤油质量比为1:1;胜利油田孤七注水站污水,盐含量为8 g/L,经抽滤后使用);石油磺酸盐(PS),由山东胜利油田提供。

实验仪器包括:JSM-6700F场发射扫描电镜,KQ-100型超声波清洗器,SZ-97自动三重纯水蒸馏器,电子分析天平,离心机,真空干燥箱,TX-500C型全量程自动动态旋滴界面张力仪。

2 纳米SiO₂的制备及改性

①将一定量的TEOS充分溶解在乙醇中;②将一定量的氨水充分混合溶于定量的蒸馏水中;③将混溶于氨水蒸馏水在搅拌的情况下缓慢滴入乙醇溶液中,滴加完毕后在一定温度下反应约2 h;④将反应物进行离心、洗涤、干燥和研细,得纳米SiO₂粉体。

将二氧化硅的无水乙醇分散液100 mL置入三口250 mL烧瓶中,在均匀搅拌的情况下逐滴加入一定量的KH570(硅烷偶联剂)的乙醇溶液,在一定温度下继续反应3 h,然后进行离心、陈化,即得白色粉末。

3 扫描电镜及光谱分析

实验制备的纳米SiO₂扫描电镜形貌结构如图1。由图1可以看出,平均粒径在100 nm的纳米SiO₂呈单分散体系,而且粒径较为均匀,因此利于纳米SiO₂的有机改性。

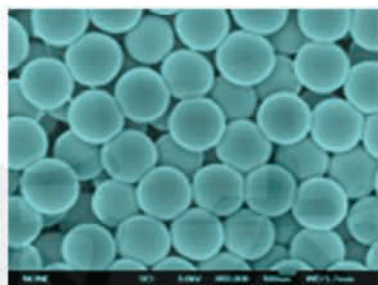


图1 纳米SiO₂的电镜扫描结果

Fig. 1 Structure of nanometer-silicon dioxide under scanning electron microscope

对改性处理后的纳米SiO₂进行了红外光谱分析,以确定改性处理后的纳米SiO₂表面结构特征。其红外光谱如图2所示。

从图2可以看出,在1 110~1 000 cm⁻¹处为Si-O的伸缩振动吸收峰,也是纳米SiO₂的特征吸收峰;在2 983 cm⁻¹和2 857 cm⁻¹处有2个小吸收峰,这是

-CH₂的伸缩振动吸收峰,可知有部分硅烷偶联剂(KH570)接到了纳米SiO₂的表面。

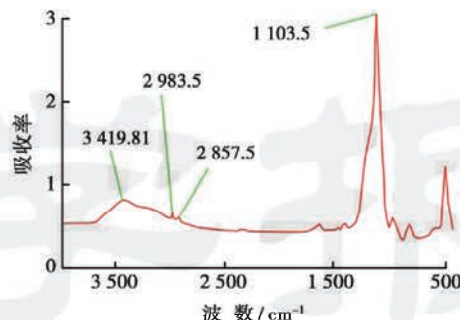


图2 改性纳米SiO₂的红外光谱图

Fig. 2 Infrared radiation spectrum of modified nanometer-silicon dioxide

4 油水界面张力的测定

动态界面张力是考察表面活性剂驱油性能的一个重要参数。笔者将有机改性纳米SiO₂和石油磺酸盐表面活性剂进行复合,制成二元复合表面活性剂体系,应用于驱油实验。主要考察了该二元复合体系在降低油水界面张力方面的能力。采用了对比分析的方法,在活性水体系中表面活性剂的总质量分数保持在1%不变的情况下,分别考察了PS、纳米SiO₂-PS复合体系以及改性纳米SiO₂-PS复合体系降低界面张力的能力(图3)。

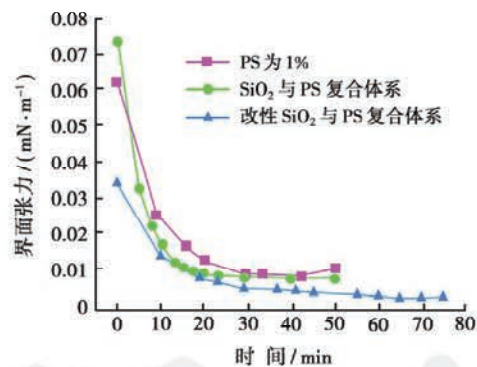


图3 三种表面活性剂动态界面张力与时间的关系

Fig. 3 Relationship between dynamic interfacial tension and time for three kinds of surfactants

如图3中在PS质量分数为1%时油水界面张力随时间的变化关系曲线中,开始时界面张力迅速降低,约10 min可达到 2.5×10^{-2} mN/m,然后继续降低;在20 min时,界面张力为 1.34×10^{-2} mN/m;而后界面张力下降趋势比较平缓。当超过40 min后,界面张力又略有增加,这一过程中的最低界面张力可达到 9.5×10^{-3} mN/m。可见,PS活性水体系与模拟油间的界面张力存在一定的“蜷缩”现象,这在生产实践中对驱油效果有一定的负面影响,因此应尽可能地预防这种现

象的出现。

纳米 SiO_2 与 PS 复合体系 (0.5% : 0.5%), 油水界面张力随时间的变化关系与 1% PS 活性水体系一样, 开始时界面张力急剧下降, 约 10 min 可达到 $1.8 \times 10^{-2} \text{ mN/m}$, 然后界面张力继续平缓下降。在 20 min 时, 油水界面张力达最低值 $9.4 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$, 而后界面张力随时间的增加基本保持不变。这可能是因为纳米粉体的加入在一定程度上改变了油水界面膜的强度, 使油水界面张力能够在低张力下保持一定时间。

改性纳米 SiO_2 与 PS 复合体系 (0.5% : 0.5%), 油水界面张力随时间的变化关系中, 该体系与模拟油间的界面张力开始时也是快速下降, 约 10 min 界面张力可达到 $1.47 \times 10^{-2} \text{ mN/m}$; 然后继续下降, 趋势略有平缓。在 20 min 时, 油水界面张力值为 $8.2 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$ 。但是与前两个体系不同的是, 该二元体系仍然能够使油水界面张力下降, 约 30 min 可使界面张力达到超低 ($5.9 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$), 然后继续下降, 1 h 后界面张力达到最低值 ($3.37 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$), 而后界面张力随时间的改变基本保持不变。

5 不同改性剂对纳米 SiO_2 乳化性能的影响

表面活性剂分子具有乳化和稳定乳状液的能力, 这是因为表面活性剂分子具有两亲结构。当将表面活性剂溶于水相或油相进行乳化时, 亲水-亲油平衡值 (HLB) 是决定乳化性能的一个重要参数^[9]。在油水界面上, 表面活性剂分子的亲水基团伸入水相, 亲油基团伸入油相, 形成具有一定强度的油水界面膜, 达到稳定乳状液的目的。而纳米粉体不具备这种两亲结构, 但它也有稳定乳状液的能力, 这与纳米粉体的高表面能有关, 它可以吸附溶液中的一些分子, 从而改变了其表面的润湿性能。因此, 考察了不同改性剂对纳米 SiO_2 乳化的乳状液稳定性的影响, 乳状液析水率与时间的关系曲线见图 4。

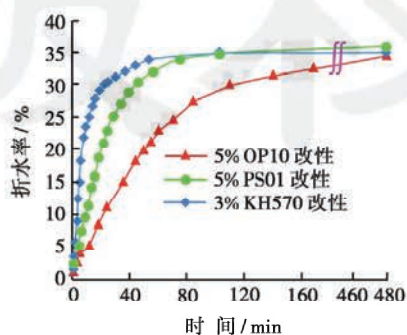


图 4 改性纳米 SiO_2 粉体乳状液稳定性曲线

Fig. 4 Stability curves of emulsion stabilized by modified nanometer-silicon dioxide

由图 4 可以看出, 由非离子表面活性剂 OP10 改性的纳米 SiO_2 粉体稳定的乳状液析水速率最慢, 而由 KH570 改性的纳米 SiO_2 粉体稳定的乳状液出水速率最快。当 60 min 时, KH570 改性、PS01 改性和 OP10 改性的纳米 SiO_2 粉体稳定的乳状液的析水率分别为 34.25%、32.5% 和 22.93%。随着时间的增加, KH570 改性和 PS01 改性的纳米 SiO_2 粉体稳定的乳状液的析水率变化不大, 而 OP10 改性的纳米 SiO_2 粉体稳定的乳状液的析水率仍然稳步增加。最后, 三者的析水率均约 35%。

6 改性纳米 SiO_2 降低油水界面张力的机理

纳米或微米级的固体颗粒能够像表面活性剂分子一样具有稳定乳状液的能力, 但它与表面活性剂稳定乳状液的机理不同。固体颗粒具有稳定乳状液的能力可以从以下两方面进行考虑^[10]: ①固体颗粒首先要能够吸附在油水界面上, 并且在液滴周围能够形成紧密的油水界面膜, 它可以是单层的也可以是多层的; ②由于连续相中固体颗粒的相互作用, 在乳状液液滴周围可以形成某种三维的网状结构, 从而达到稳定乳状液的目的。固体颗粒形成乳状液液滴的模型见图 5。

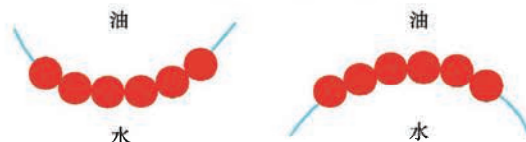


图 5 固体颗粒稳定的乳状液液滴模型

Fig. 5 Model of emulsion stabilized by solid granule

改性纳米 SiO_2 -PS 二元体系降低油水界面张力的过程比单独用表面活性剂要复杂的多。首先, 改性纳米 SiO_2 粒子与 PS 分子在油水界面上“竞争”吸附, 开始时界面张力下降较快, 油水界面上吸附的是 PS 分子。因为 PS 分子相对改性纳米 SiO_2 粒子来说, 分子的粒径和重量都小得多, 比较容易吸附到油水界面上, 但这时吸附的 PS 分子比较少。随着时间的增加, 改性纳米 SiO_2 粒子也吸附到了界面上, 一部分被油所润湿, 另一部分被水所润湿, 从而能够稳定地吸附在油水界面上, 与 PS 分子一起形成机械性能较强的油水界面膜。另外, 由于吸附在界面上的改性纳米 SiO_2 粒子之间的空隙较大, 活性水中的 PS 分子可以填充到该空隙之中, 使油水界面张力进一步下降。当改性纳米 SiO_2 粒子与 PS 分子在界面上达到饱和吸附时, 界面张力就达到稳态值 (图 6)。改性纳米 SiO_2 粒子与 PS 分子相互补充地吸附在油水界面上, 形成更加致密的具有较强机械强度的界面膜。PS 分子在界面上吸附,

使界面张力降低,毛细管状油柱的比表面积增加,使界面上有更大的空间吸附改性纳米 SiO_2 粒子。同液态膜相比,改性纳米 SiO_2 粒子能显著地增强界面膜的厚度及机械强度。从微观分析可知,界面膜强度是由界面层表面活性剂分子的吸附排列状态和侧向分子间的



图6 油水界面上纳米 SiO_2 颗粒与 PS 分子作用模型

Fig. 6 Model of modified nanometer-silicon dioxide and PS molecule on the oil-water interface

相互作用决定的,只有乳化剂分子在油水界面上吸附时,吸附分子能紧密排列。侧向分子间的相互作用比较强时,界面膜强度比较大。在改性纳米 SiO_2 粒子与 PS 分子协同组成的油水界面膜中,由于改性纳米 SiO_2 粒子在水溶液体系存在着大量的 $-\text{OH}$,它们与石油磺酸盐的磺酸基团之间存在着氢键键合,从而使得相互之间的作用力增强,相互之间排列更加紧密,因此界面膜强度大。

李明远等在研究北海原油中胶质、沥青质为表面活性剂形成的油水乳状液的稳定性与界面压的关系时指出^[11],除了表面活性剂本身的性质外,界面压 π 是影响界面膜强度最重要的因素,其表达式为

$$\pi = \gamma_{\text{wo}} - \gamma'_{\text{wo}}$$

式中 γ_{wo} 为无表面活性剂时的油水界面张力; γ'_{wo} 为有表面活性剂时的油水界面张力。

由此可以看出,针对同一油水体系, γ_{wo} 的值是一个常数。因此,当界面膜强度越大时,即 π 值越大时, γ'_{wo} 的油水界面张力越小。

在改性纳米 SiO_2 -PS 二元复合体系中,油水界面膜具有较大的强度,从而使得油滴在拉伸过程中其界面张力达到超低值,并且能够稳定存在一定的时间。

7 结 论

(1) 质量分数为1%的 PS 活性水体系能使油水界面

张力降低到 0.01 mN/m 左右,但存在一定的“蜷缩”现象。

(2) 纳米 SiO_2 -PS 二元复合体系能使油水界面张力降低到 0.01 mN/m 左右,而后界面张力随时间的变化呈斜率为零的线性关系。

(3) 改性纳米 SiO_2 -PS 二元复合体系可使油水界面张力达到较低值 (3.37×10^{-3} mN/m),并能够稳定一定时间。

(4) 纳米 SiO_2 经过有机改性后,其疏水性能大大增加,有利于其在油水界面上的吸附,与 PS 表面活性剂分子一起组成油水界面膜,从而使得油水界面张力达到超低,并且可以稳定一定时间。

参 考 文 献

- [1] Briggs T R. Emulsions with finely divided solids[J]. J. Ind. Eng. Chem., 1921, 13(11): 1009-1010.
- [2] Becher P. Encyclopedia of emulsion technology [M]. New York: Marcel Dekker, 1983: 129-135.
- [3] Levine S, Sanford E. Stabilization of emulsion droplets by fine powders[J]. Can. J. Chem. Eng., 1985, 62(2): 258-268.
- [4] Tambe D E, Sharma M M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions [J]. J. Colloid Interface Sci., 1994, 162(1): 1-10.
- [5] Menon V B, Wasan D T. Interfacial effects in solids-stabilized emulsion: Measurements of film tension and particle interaction energy [J]. J. Colloid Interf., 1988, 124(1): 317-327.
- [6] 李明远,甄鹏. 原油乳状液稳定性研究 IV: 界面膜特性与原油乳状液稳定性[J]. 石油学报(石油加工), 1998, 14(3): 1-5.
- [7] 李明远,王继有. 原油乳状液稳定性研究 VII: 蜡晶对油水界面膜性质的影响[J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(5): 1-5.
- [8] 王宝辉. 纳米级 TiO_2 超微粉在油-水体系的乳化特征[J]. 科学通报, 1997, 42(20): 111.
- [9] Kennedy J F, Norris T A. Modern aspects of emulsion science [J]. Carbohydrate Polymers, 1999, 40(2): 159.
- [10] Bink B P, Lumsdon S O. Pickering emulsions stabilized by mono-disperse latex particles: Effects of particle size [J]. Langmuir, 2001, 17(15): 4540-4547.
- [11] 李明远,顾锡人. 原油乳状液稳定性研究 I: 界面压与乳状液稳定性[J]. 石油学报, 1992, 13(增刊): 157-164.

(收稿日期 2006-01-31 改回日期 2006-04-21 编辑 孟伟铭)

(上接第 95 页)

- [4] Alleman David, Qu Qi, Keck Richard. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation[R]. SPE 80222, 2003: 1-10.
- [5] 方云. 两性表面活性剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 126-129.
- [6] Chang Frank, Qu Qi, Frenier Wayne. A novel self-diverting-acid developed for matrix stimulation of carbonate reservoirs[R]. SPE 65033, 2001: 1-6.
- [7] Zhu D, Hill A D. On-site evaluation of acidizing treatment of a gas

reservoir [R]. SPE 39421, 1998: 39-44.

- [8] 干鸿勋,张琪. 采油工艺原理 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1989: 2-3.
- [9] Zhu D, Hill A D. Field results demonstrate enhanced matrix acidizing through real-time monitoring [R]. SPE 52400, 1998: 279-284.
- [10] 刘能强. 实用现代试井解释方法 [M]. 第 2 版. 北京: 石油工业出版社, 1992: 2-7.

(收稿日期 2005-12-30 改回日期 2006-02-27 编辑 孟伟铭)