

文章编号: 1006-3080(2025)03-0322-07

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240520001

纳米颗粒与表面活性剂协同稳定 C/W 乳液及其耐盐性

李露露, 许彪, 刘涛

(华东理工大学化工学院, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用椰油酰胺丙基甜菜碱(CAPB)与纳米二氧化硅(SiO_2)颗粒协同稳定高内相 CO_2 /水(C/W)乳液, 测定了乳液的半衰期、表观黏度和界面张力, 考察了纳米颗粒质量分数、盐离子种类以及矿化度对乳液稳定性的影响, 并将该乳液应用于驱替模拟油的实验。结果表明, CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)单独稳定乳液的半衰期为 4.60 h, 驱替效率为 70.33%; 纳米 SiO_2 颗粒($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)与 CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)协同稳定乳液的半衰期为 21.92 h, 驱替效率为 77.61%; 在 $w_{\text{Na}^+}=7.00\%$ 时, CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)单独稳定的乳液可稳定 4.04 h, SiO_2 与 CAPB 协同稳定的乳液可稳定 15.24 h; 在 $w_{\text{Ca}^{2+}}=0.05\%$ 时, 单独稳定时间为 4.37 h, 协同稳定时间为 13.20 h; 在矿化度为 1×10^4 mg/L 时, 协同稳定时间能达 17.88 h, 驱替采收率达 55.98%。 SiO_2 与 CAPB 协同稳定的乳液体系能够提高模拟油驱替的采收率。

关键词:高内相 C/W 乳液; 纳米颗粒; 两性离子表面活性剂; 盐离子; 驱油

中图分类号:TE357

文献标志码:A

CO_2 油气开采技术既可以提高原油采收率, 也可以实现 CO_2 的地质埋藏, 但由于 CO_2 具有较高迁移率和低密度的特性, 在驱替过程中容易出现重力超覆、黏性指进和严重窜流等现象, 不利于该项技术的应用^[1]。而构建 CO_2 /水(C/W)乳液, 可降低有效气体渗透率和气体流速^[2-3], 提高波及效率来缓解上述不利现象。另外, 对于水敏性储层, 注入过多的水会导致黏土膨胀、细粉迁移及储层渗透率降低等^[4]。因此, 含水(连续相)量低于 25.95%(体积分数)的高内相 C/W 乳液在开发低渗透、低压和水敏储层方面也越来越多受到关注^[5]。但在储层条件下, 表面活性剂稳定的乳液通常无法长期稳定^[6]。纳米颗粒(NPs)的尺寸小于地层中的孔喉, 是高温高压储层中的理想稳泡剂^[7-8]。温度、地层水矿化度是影响 C/W 乳液在地层驱替过程中稳定性的主要外界因素^[9]。San 等^[10]研究了不同离子对纳米 SiO_2 颗粒稳定 C/W 乳液的影响, 结果表明, 随着 NaCl 浓度增加, 乳液稳定性升高。但在 Emrani 等^[11]的研究中, 随着 NaCl 浓度增

加, 烯烴磺酸盐(AOS)与 SiO_2 协同稳定的 C/W 乳液的稳定性降低。Yang 等^[12]研究了温度和盐度对纳米颗粒与非离子表面活性剂稳定 C/W 乳液的影响, 结果表明, 温度和盐度升高均不利于乳液稳定。在目前的文献中, 盐离子浓度和种类与乳液稳定性之间的关系仍存在很大争议。

本文采用椰油酰胺丙基甜菜碱(CAPB)与亲水性纳米 SiO_2 颗粒协同稳定高内相 C/W 乳液, 实验测定了乳液的半衰期、表观黏度和界面张力, 考察纳米颗粒质量分数、盐离子种类以及矿化度对乳液稳定性的影响, 为该复配体系应用于提高盐储层的采收率提供理论基础。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

高纯 CO_2 : $w=99.95\%$, 法国液化空气集团; CAPB: $w=98.00\%$, 上海麦克林生化科技有限公司; 亲

收稿日期: 2024-05-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22178098)

作者简介: 李露露(1997—), 女, 硕士生, 主要研究方向为驱油。E-mail: 18037701272@163.com

通信联系人: 刘涛, E-mail: liutao@ecust.edu.cn

引用本文: 李露露, 许彪, 刘涛. 纳米颗粒与表面活性剂协同稳定 C/W 乳液及其耐盐性[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(3): 322-328.

Citation: LI Lulu, XU Biao, LIU Tao. Synergistic Stabilization of C/W Emulsions by Nanoparticles and Surfactants and Their Salt Resistance[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(3): 322-328.

水性纳米 SiO₂ 颗粒: $w=99.80\%$, 粒径 7~40 nm, 比表面积 300 m²/g, 上海麦克林生化科技有限公司; 实验用水为去离子水; 实验所用无机盐均购自阿拉丁试剂公司: 氯化钠 (NaCl, $w=99.50\%$), 二水合氯化钙 (CaCl₂·2H₂O, $w=99.50\%$), 氯化镁 (MgCl₂, $w=99.90\%$), 硫酸钠 (Na₂SO₄, $w=99.99\%$), 碳酸氢钠 (NaHCO₃, $w=99.80\%$)。模拟地层水中各种无机盐离子浓度: 钠离子 (Na⁺, $w=35.00\%$), 钙离子 (Ca²⁺, $w=3.00\%$), 镁离子 (Mg²⁺, $w=1.00\%$), 氯离子 (Cl⁻, $w=60.00\%$), 碳酸氢根离子 (HCO₃⁻, $w=0.30\%$), 硫酸根离子 (SO₄²⁻, $w=0.70\%$); 驱油实验所用岩心: 长度 8.08 cm, 直径 2.50 cm, 横截面积 4.91 cm², 孔隙体积 9.29 cm³, 孔隙率 23.43%。

1.2 C/W 乳液的制备与表征

1.2.1 C/W乳液的制备 使用实验室自主搭建的高压可视乳化釜(釜体积为 20 mL, 最大可承受压力为 40 MPa)构建 C/W 乳液^[13], 具体过程如下: (1) 将定量的 CAPB 或者 SiO₂ 与 CAPB 分散液置于高压乳化釜中(恒温 25 ℃), 密封乳化釜; (2) 通过注射增压泵缓慢将 CO₂ 注入乳化釜至目标压力 12 MPa, 然后持续搅拌, 直至白色的乳状液充满乳化釜, 并继续搅拌一段时间; (3) 搅拌停止后开始计时, 记录乳液稳定时间。稳定的 C/W 乳液是 CO₂(分散相)与水(连续相)的体积比为 85 : 15 的高内相乳液。稳定时间以半衰期为标准, 以视窗中心上部 R/2(R 为视窗半径)处为基准线, 基准线以上部分充满泡孔的时间记为半衰期。

1.2.2 界面张力测试 使用实验室自主搭建的可视化实验装置^[14], 采用悬滴法测量 C/W 体系界面的张力, 通过 DropMeter 软件分析实验数据。测试条件均为 25 ℃、12 MPa, 每个试样测试 3 次后取平均值。

1.2.3 表观黏度测试 使用自行设计搭建的、适用于高压环境的落球法黏度计测定 C/W 乳液体系的表观黏度^[13]。测试条件均为 25 ℃、12 MPa, 每个试样测

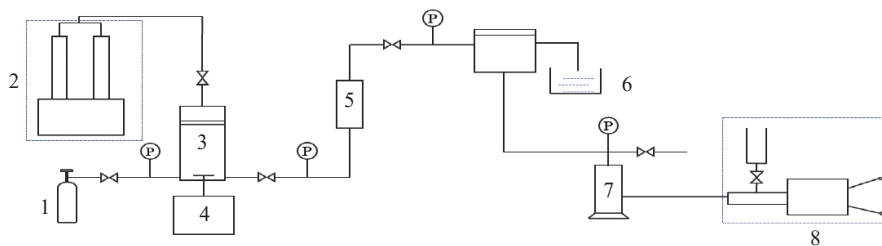
试 3 次后取平均值。

1.2.4 C/W乳液驱替实验 使用实验室自主搭建的高压驱替装置进行乳液驱油实验^[15], 乳液驱替装置示意图见 图 1。实验方法如下: (1) 将干净的岩心放入真空烘箱中, 80 ℃ 干燥 12 h。取出后称取岩心质量, 记为 m_1 。在抽真空装置中对岩心抽真空, 直至岩心内压力为 -0.1013 MPa。在 1 mL/min 的流速下, 向容器内注入模拟油, 并在 8 MPa 条件下饱和 6 h, 此时称取岩心质量, 记为 m_2 ; (2) 将完成模拟油饱和的人造岩心放入岩心夹持器中, 设置围压为 15 MPa, 尾压为 10 MPa; (3) 将乳化剂加入乳化釜中, 在 25 ℃ 下向乳化釜中充入 CO₂ 至压力为 12 MPa。开启磁力搅拌装置搅拌 30 min 制乳; (4) 打开高压恒流泵, 以 1 mL/min 的流速向岩心中注入 C/W 乳液, 直至出口处滴出的液体全部为乳白色的乳液后停止驱替。实验中每隔一段时间更换收集驱替出口处液体的量筒。

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒对 C/W 乳液稳定性的影响

在 12 MPa、不同温度条件下使用 CAPB 稳定 C/W 乳液, 其乳液半衰期随 CAPB 质量分数的变化情况如图 2(a) 所示。乳液的稳定性随 CAPB 质量分数增加, 先增加后降低。当 CAPB 质量分数为 4.00% 时, 半衰期达到最大值 4.60 h。当 CAPB 质量分数较低时, 分子之间的相互作用力较弱, CAPB 在界面处的排列松散; 随着 CAPB 质量分数增加, 分子之间的相互作用力增强, 使 CAPB 在界面处的吸附层排列变紧密, 乳液的稳定性提高; 此外, 在一定范围内增加 CAPB 质量分数, 可拓宽界面面积, 屏蔽 CO₂ 与水之间的强排斥力, 有利于乳液稳定。但 CAPB 质量分数过高时, CAPB 分子从溶液内部扩散到界面的速度超过 CAPB 分子在界面上的扩散速度, 表面活性剂分子通过 Marangoni 效应修复界面膜的能力减弱,



1—CO₂ cylinder; 2—High-pressure continuous-flow reactor; 3—Emulsification reactor; 4—Magnetic stirrer; 5—Core holder; 6—Collection container; 7—Back pressure vessel; 8—Hand-operated pump

图 1 乳液驱替装置示意图

Fig. 1 Schematic of emulsion displacement apparatus

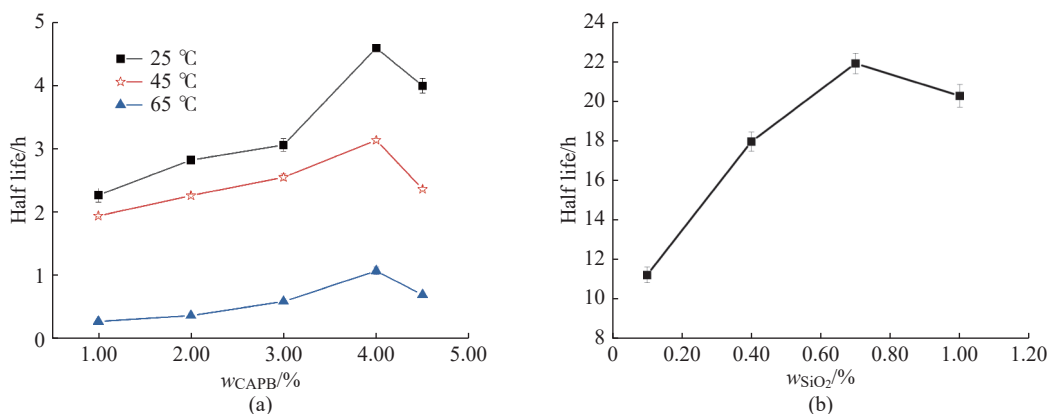


图 2 C/W 乳液半衰期随 CAPB 质量分数的变化(a); CAPB 质量分数 4.00% 时, C/W 乳液半衰期随 SiO₂ 质量分数的变化(b)

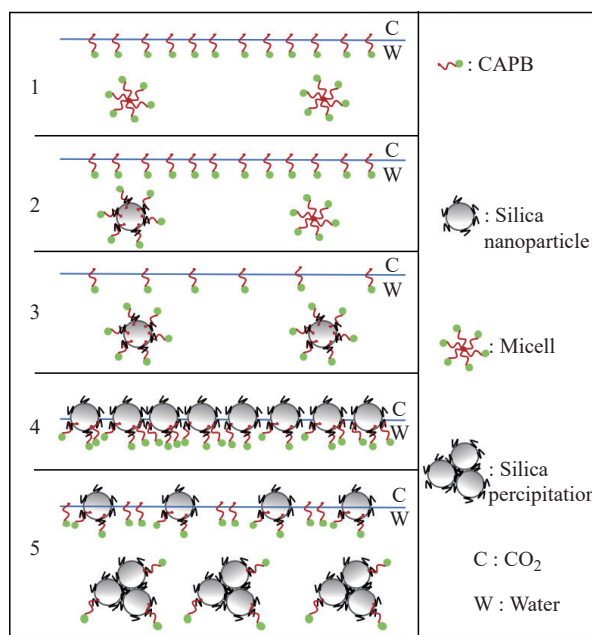
Fig. 2 Half life of C/W emulsion varies with CAPB mass fraction (a); When CAPB mass fraction is 4.00%, the half life of C/W emulsion varies with the concentration of SiO₂ (b)

使乳液的稳定性降低^[16]。

基于上述实验结果,选取最佳 CAPB 质量分数,即 4.00%,在 25 °C、12 MPa 条件下,考察纳米 SiO₂ 颗粒质量分数对 C/W 乳液稳定性的影响。不同质量分数 SiO₂ 颗粒协同 CAPB 稳定 C/W 乳液的半衰期如图 2(b)所示,从图中可以看出,乳液的半衰期随 SiO₂ 质量分数增加先增大后降低。当纳米 SiO₂ 质量分数为 0.70% 时,乳液半衰期最长,为 21.92 h,是单独使用 CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)所稳定的乳液半衰期的 4.77 倍。有研究表明^[17],皮克林乳状液中的稳定液滴是通过聚并和破裂过程形成的。当 SiO₂ 颗粒的数量不足以完全覆盖油水界面时,分散的小液滴倾向于通过聚结合并成大液滴。相反,如果过量的 SiO₂ 颗粒处于连续相中,则分散的大液滴通过破裂裂成较小的液滴。在皮克林乳状液的稳定中起关键作用的是由表面改性的 SiO₂ 颗粒组成的“固体”层。在实验条件下,水与 CO₂ 二元系统的 pH 值远低于 CAPB 的等电点($\text{PI}=6.4$)^[18]。因此, CAPB 头部的羧基在酸性条件下会发生质子化,表现出阳离子表面活性剂的性质,与带负电的亲水性纳米 SiO₂ 颗粒之间存在协同作用。

膜的强度和紧密程度是乳液稳定性的决定性因素,界面膜中吸附分子排列紧密,不易脱附,则膜具有一定的强度和黏弹性,对分散相液珠起保护作用,使其在相互碰撞时不易聚结,从而形成稳定的乳状液。图 3 所示为 CAPB 与纳米 SiO₂ 颗粒在 C/W 界面的吸附示意图。当纳米 SiO₂ 颗粒质量分数较低时,部分纳米颗粒表面被阳离子表面活性剂包覆而转化为疏水颗粒,该疏水颗粒位于 C/W 界面附近,能够阻止气泡聚并,提高了乳液界面膜的强度。随着纳米颗粒质量分数增加,它们有规则地排列在 C/W 界面,形成更加完整的屏障,作为框架支撑,增加液膜的强

度,提高乳液的稳定性。然而,当纳米颗粒过量时,则会发生絮凝并沉淀;同时,一些原本停留在 C/W 界面处的 CAPB 分子也会随之移动到水相中,吸附在 C/W 界面的 SiO₂ 和 CAPB 分子总数减少,乳液的稳定性下降^[19]。在一定的质量分数范围内,纳米颗粒在界面处的吸附,有助于抵抗界面弯曲,减小 CO₂ 与连续相液体的接触面积,有效减缓 CO₂ 的扩散,大幅度提高乳液的稳定性。



1—CAPB system; 2~5—Mass fraction of SiO₂ nanoparticle gradually increased

图 3 CAPB 与纳米 SiO₂ 颗粒在 C/W 界面的吸附示意图
Fig. 3 Adsorption diagram of CAPB and SiO₂ nanoparticles at C/W interface

2.2 不同种类盐对 C/W 乳液稳定性的影响

本文分别以 NaCl 和 CaCl₂ 作为模型盐,研究其矿化度对 SiO₂ 与 CAPB 协同稳定的 C/W 乳液稳定性的影响,结果如图 4 所示。在 25 °C、12 MPa 条件

下,考察了CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)与 SiO_2 ($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)的分散液制备的C/W乳液的半衰期随 Na^+ 和 Ca^{2+} 质量分数的变化情况,结果如图4(a)、4(b)所示,在 $w_{\text{Na}^+}=7.00\%$ 时,CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)单独稳定的乳液可稳定4.04 h, SiO_2 与CAPB协同稳定的乳液可稳定15.24 h;在 $w_{\text{Ca}^{2+}}=0.05\%$ 时,单独使用CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)稳定的乳液可稳定4.37 h, SiO_2 与CAPB协同稳定的乳液可稳定13.20 h;无论是在含有 NaCl 的体系中,还是含有 CaCl_2 的体系中,纳米颗粒的加入都能显著提

升C/W乳液的耐盐性。此外,如图4(a)所示,随着 Na^+ 质量分数增加, SiO_2 与CAPB协同稳定的乳液稳定性随之降低。其原因是,在溶液中加入盐后,粒子的静电斥力降低,从而导致了粒子的聚集^[11]。如图4(b)所示,与 NaCl 相比, CaCl_2 对 SiO_2 与CAPB协同稳定的C/W乳液稳定性的影响更加明显。当 Na^+ 质量分数从0增加到1.00%时,乳液的稳定时长由21.92 h下降至21.56 h;当 Ca^{2+} 质量分数从0增加到0.005%时,乳液的稳定时长由21.92 h下降至19.44 h。

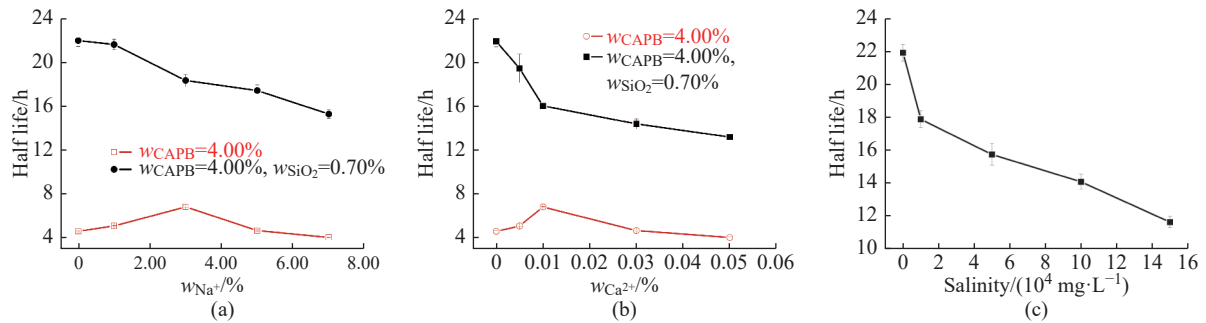


图4 SiO_2 与CAPB协同稳定C/W乳液半衰期随 Na^+ 质量分数(a)、 Ca^{2+} 质量分数(b)、矿化度变化(c)

Fig. 4 Half life of C/W emulsion co-stabilized by SiO_2 and CAPB with Na^+ mass fraction (a), Ca^{2+} mass fraction (b) and salinity (c)

地层水的矿化度对表面活性剂以及表面活性剂和纳米颗粒的复配体系在油田中的应用都有较大的影响。本文分别配制了矿化度(1 L水中含有各种盐分的质量)为 1×10^4 、 5×10^4 、 10×10^4 、 $15 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 的模拟地层水。图4(c)示出了在 25°C 、12 MPa条件下,CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)与 SiO_2 ($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)协同稳定C/W乳液的半衰期与矿化度之间的关系。当矿化度从0增加到 $1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 时,C/W乳液的半衰期迅速从21.92 h降低到17.88 h,降低了18.43%;当矿化度从0增加到 $1.5 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 时,C/W乳液的半衰期从21.92 h降低到11.64 h,降低了约50%,这表明C/W乳液稳定性对矿化度十分敏感。上述现象出现的原因是,较高矿化度下大量电解质盐离子的存在屏蔽了液滴之间的静电排斥作用,使液滴之间的聚结加快,导致液膜变薄,最终导致C/W乳液破乳速度加快。

2.3 SiO_2/CAPB 分散体系与 CO_2 之间的界面张力

在 25°C 、12 MPa条件下,CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)与 SiO_2 ($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)的复合体系在充满 CO_2 环境下的界面张力值(IFT)与纳米 SiO_2 颗粒质量分数、 Na^+ 质量分数和矿化度的关系如图5所示。可以看出,当纳米 SiO_2 颗粒质量分数从0.10%增加至达0.70%时,IFT值由16.75 mN/m降低至16.04 mN/m(图5(a))。界面张力降低的原因是,纳米 SiO_2 颗粒在界面处吸附使内能降低^[20]。但界面张力只是降低了0.71 mN/m,这表明在CAPB与纳米 SiO_2 颗粒两者混合吸附模式

下CAPB仍占主导地位,纳米颗粒与界面的接触面积很小,对界面张力的影响很小。纳米粒子通过吸附在C/W界面以解除两相之间的接触,增加界面强度,延长Ostwald熟化,使乳液的稳定性提升^[16]。综上,CAPB主要是对乳液的形成起作用, SiO_2 颗粒对乳液的稳定起作用。

水溶液中存在大量的电解质离子,一方面影响表面活性剂在C/W界面的吸附量,进而影响分子间的范德华相互吸引作用和排斥作用(静电、空间、结构相互作用);另一方面影响表面活性剂与亲水性纳米颗粒之间的协同作用。为了探讨乳液稳定性随矿化度变化的原因,在 25°C 、12 MPa下测定了不同 NaCl 质量分数和不同矿化度条件下 SiO_2/CAPB 复合体系在充满 CO_2 的环境下的IFT,结果如图5(b)和图5(c)所示。 SiO_2/CAPB 分散体系的IFT随 NaCl 质量分数以及矿化度的增加而降低,与单独加入 NaCl 相比,矿化度为 $1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 的地层水能使体系的IFT迅速降低。当矿化度从0增加到 $1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 时,体系的IFT从16.86 mN/m迅速地降低到15.50 mN/m。这是因为模拟地层水中同时含有一价阳离子 Na^+ 、二价阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子,水相环境较为复杂,尤其二价离子的存在对体系的影响更加明显。

随着矿化度增加,水相中的离子强度增加,导致水相与 CO_2 之间的密度差增大,IFT应该增加,但是如图5(c)所示,随着矿化度增加,界面张力却减少,这

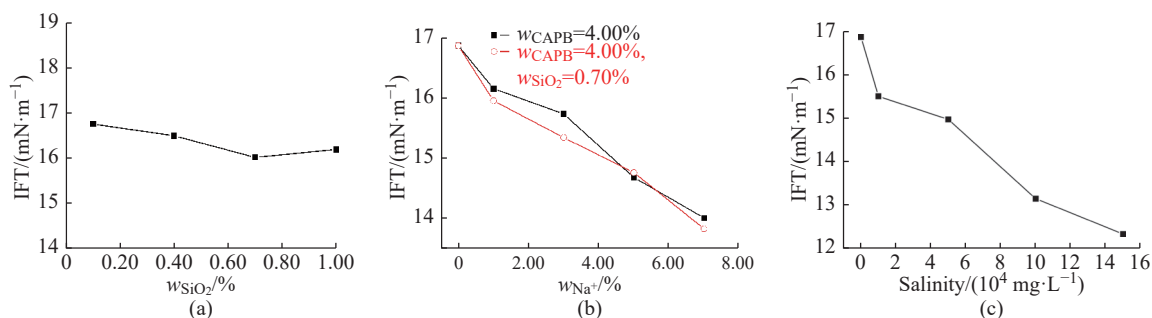


图 5 SiO₂/CAPB 体系 IFT 随纳米 SiO₂ 质量分数(a)、Na⁺质量分数(b)、矿化度变化情况(c)

Fig. 5 IFT of SiO₂/CAPB system changes with nano-SiO₂ mass fraction (a), Na⁺ mass fraction (b) and salinity (c)

是因为矿化度增加,每个 CAPB 分子在 C/W 界面上所占有的界面面积减少,单位面积上的表面活性剂分子的浓度反而升高^[21],IFT 降低。

随着矿化度增加,液膜的稳定性受到不同因素的影响。一方面,表面活性剂在界面吸附量的增加和 IFT 的降低,使体系有足够多的排斥空间和相互作用阻止聚结;另一方面,大量电解质盐离子的存在,屏蔽了液滴之间的静电排斥作用,促进了液膜的排液,加速了液滴之间的聚结。空间斥力和相互作用抵抗聚结的强度不足以抵消屏蔽静电斥力加速聚结的强度,最后作用的总和使乳液稳定性降低。总之,IFT 的高低与 C/W 乳液的稳定性没有必然的关系^[4],随着矿化度的增加,即使界面张力降低,乳液的稳定性也随之降低。

2.4 C/W 乳液表观黏度

本文测试了在 25 °C、12 MPa 条件下 CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)与 SiO₂($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)协同稳定的 C/W 乳液的表观黏度随 SiO₂ 质量分数和 Na⁺质量分数的变化情况,结果如图 6 所示。固体颗粒稳定乳液的机理主要包括机械阻隔机理与三维黏弹粒子网络机理,三维黏弹粒子网络机理认为颗粒间相互作用形成了三维网络结构,增加了连续相黏度,导致液滴迁移速率降低。通过测试连续相的黏度可知,纳米颗粒的加入显著提高了 C/W 乳液的表观黏度,增强了界面膜

的强度和黏弹性^[18],有利于形成稳定的相界面,增强乳液的稳定性。结合图 2,当 SiO₂ 质量分数超过 0.70% 时,乳液的表观黏度继续增加,乳液的半衰期却降低。这是因为过高的表观黏度会使膜的弹性将低,不利于界面膜通过表面传输机理对变薄区域进行自我修复,使液膜强度下降,稳定性变差。

图 6(b)示出了在 25 °C、12 MPa 时, SiO₂ 与 CAPB 协同稳定的 C/W 乳液表观黏度随 Na⁺质量分数的变化情况。Na⁺质量分数的变化对 SiO₂ 与 CAPB 协同稳定的 C/W 乳液的表观黏度的影响不明显,当 Na⁺质量分数由 1.00% 增加至 7.00% 时,表观黏度由 12.59 mPa·s 增加至 13.63 mPa·s;结合图 4(a) SiO₂ 与 CAPB 协同稳定的 C/W 乳液耐盐性实验结果,可以说明 SiO₂ 与 CAPB 分散体系对盐度不敏感,纳米颗粒的加入提高了 C/W 乳液的耐盐性。

2.5 C/W 乳液驱替实验

控制实验温度为室温,压力为 12 MPa,分别使用了不同种类的驱油剂:(1) CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$);(2) CAPB($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$)和 SiO₂($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$)共同稳定的 C/W 乳液进行驱替实验。

乳液驱替的采收率(η)的计算公式如下:

$$\eta = \frac{V_{\text{oil}}}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, V_{oil} 为驱替得到模拟油的体积, V_0 为管路

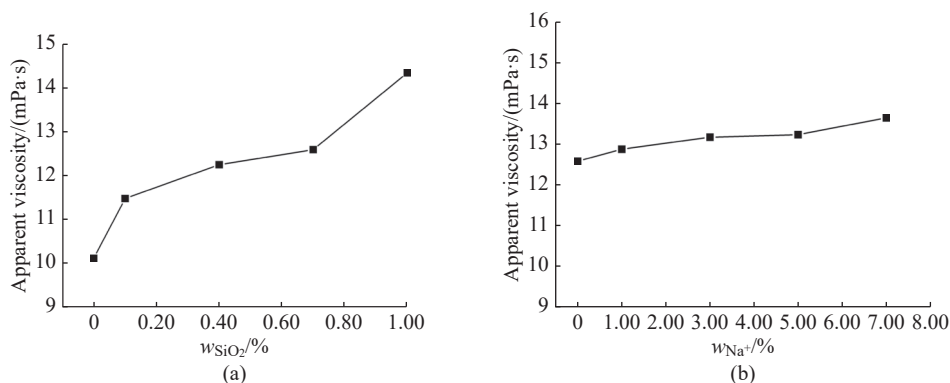


图 6 SiO₂ 与 CAPB 协同稳定 C/W 乳液的表观黏度随纳米 SiO₂ 质量分数(a)、Na⁺质量分数的变化(b)

Fig. 6 Apparent viscosity of C/W emulsion stabilized by SiO₂/CAPB varies with nano-SiO₂ mass fraction (a) and Na⁺ mass fraction (b)

中模拟油的总体积。

不同驱油体系的驱替的采收率随注入量 (Injected volume) 的变化如图 7 所示, 实验中以注入流体的体积与岩心孔隙体积的比值(PV)表示注入量。在矿化度为 0 时, CAPB 稳定 C/W 乳液驱替的采收率为 70.33%, SiO₂ 与 CAPB 协同稳定 C/W 乳液驱替的采收率为 77.61%, 较 CAPB 单独稳定乳液的效率提高了 7.28%, SiO₂ 与 CAPB 协同稳定 C/W 乳液在矿化度为 1×10⁴ mg/L 时的驱替采收率为 55.98%。

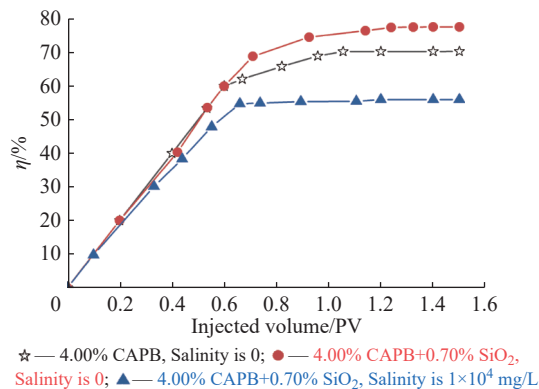


图 7 不同驱油体系的驱替采收率随注入量的变化

Fig. 7 Displacement efficiency of different oil displacement systems varies with the injection amount

相较于气体而言, 乳液具有更大的黏度和波及效率, 在采用 C/W 乳液驱替过程中, 乳液可以有效降低驱替过程中气体流动性, 有效减缓重力超覆和黏性指进现象。此外, 水相中的表面活性剂可降低油/水和油/岩心之间的 IFT, 有助于提高驱替采收率。SiO₂ 与 CAPB 协同稳定 C/W 乳液的驱替采收率明显比单独 CAPB 稳定 C/W 乳液的驱替采收率高, 这是因为加入的纳米 SiO₂ 颗粒显著地提高了 C/W 乳液的稳定性; C/W 乳液的有效距离延长, 岩心通道中 Jamin 效应的叠加明显, 延长了乳液的滞留时间和作用时间。当乳液失稳时, 纳米 SiO₂ 颗粒还可以通过吸附和架桥的作用阻断高渗透通道, 乳液体系的抵抗气窜的能力得到提高。

在岩心驱替实验中, C/W 乳液的稳定性会受到盐水溶液的影响, 因此, 分别测试了 C/W 乳液在去离子水和模拟地层水(矿化度 1×10⁴ mg/L) 的情况下的驱替采收率。在模拟地层水条件下, SiO₂ 与 CAPB 协同稳定 C/W 乳液的驱替采收率降低了 21.63%。造成上述现象的原因如下: 一方面, 随着矿化度增加, 乳液的稳定性降低; 另一方面, 纳米 SiO₂ 颗粒发生团聚, 降低了分散纳米颗粒的有效浓度, 大的团簇有可能堵塞孔喉入口处的孔隙或者使之变形, 可能损害岩石渗透性, 不利于乳液驱替。

3 结 论

(1) SiO₂ 与 CAPB 协同稳定的高内相 C/W 乳液的稳定性随着纳米 SiO₂ 颗粒质量分数的增加, 先增加后降低, 当 $w_{\text{CAPB}}=4.00\%$ 、 $w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$ 时, 乳液最稳定, 半衰期为 21.92 h, 其半衰期是单独使用 CAPB ($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$) 所稳定乳液半衰期的 4.77 倍。

(2) 纳米 SiO₂ 颗粒的加入显著提高了 C/W 乳液的耐盐性能。与一价离子相比, 乳液的稳定性对二价离子更加敏感。

(3) 纳米 SiO₂ 颗粒的加入使体系 IFT 值只是略有降低, 说明在混合吸附模式下, CAPB 对乳液的形成起主导作用; 纳米 SiO₂ 颗粒显著提高了 C/W 乳液的表观黏度, 增强了界面膜的强度和黏弹性, 有利于形成稳定的相界面, 对乳液的稳定起作用。

(4) CAPB 与 SiO₂ 协同稳定乳液的驱替采收率为 77.61%, 较 CAPB 单独稳定乳液的驱替采收率提高了 7.28%; 且在矿化度为 1×10⁴ mg/L 时, SiO₂ 与 CAPB 协同稳定时间为 17.88 h, 驱替采收率仍达 55.98%。

参考文献:

- [1] MASSARWEH O, ABUSHAIKHA A S. A review of recent developments in CO₂ mobility control in enhanced oil recovery[J]. *Petroleum*, 2022, 8(3): 291-317.
- [2] MAJEED T, KAMAL M S, ZHOU X, *et al.* A review on foam stabilizers for enhanced oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 5594-5612.
- [3] YEKEEN N, XIN KUN T, AL-YASERI A, *et al.* Influence of critical parameters on nanoparticles-surfactant stabilized CO₂ foam stability at sub-critical and supercritical conditions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 338: 116658.
- [4] MA L, LIU T. Effecting factor analysis to stability of ultra-dry CO₂-in-water foams stabilized with zwitterionic surfactants, polymers and nanoparticles[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2022, 181: 105487.
- [5] KANG W, JIANG H, YANG H, *et al.* Study of nano-SiO₂ reinforced CO₂ foam for anti-gas channeling with a high temperature and high salinity reservoir [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 506-514.
- [6] TRAN T, GONZALEZ PERDOMO M E, HAGHIGHI M, *et al.* Study of the synergistic effects between different surfactant types and silica nanoparticles on the stability of liquid foams at elevated temperature[J]. *Fuel*, 2022, 315: 122818.
- [7] ZHOU Y, JIANG Z, PU H, *et al.* Effect of the SiO₂ nanoparticle size on application of enhanced oil recovery in medium-permeability formations[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(7): 5143-5153.
- [8] 邱玉峰, 曹琛, 陈晓露, 等. SiO₂-PDMAEMA 稳定的 Pick-

- ering 乳液及其响应性能 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 44(5): 675-680.
- [9] AL YOUSEF Z A, ALMOBARKY M A, SCHECHTER D S. Surfactant and a mixture of surfactant and nanoparticles to stabilize CO₂ /brine foam, control gas mobility, and enhance oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2020, 10(2): 439-445.
- [10] SAN J S, WANG S, YU J J, *et al.* Nanoparticle-stabilized carbon dioxide foam used in enhanced oil recovery: Effect of different ions and temperatures[J]. *SPE Journal*, 2017, 22(5): 1416-1423.
- [11] EMRANI A S, NASR-EL-DIN H A. Stabilizing CO₂ foam by use of nanoparticles[J]. *SPE Journal*, 2017, 22(2): 494-504.
- [12] YANG K, LI S, ZHANG K. Synergy of hydrophilic nanoparticle and nonionic surfactant on stabilization of carbon dioxide-in-brine foams at elevated temperatures and extreme salinities [J]. *Fuel*, 2021, 288: 119624.
- [13] 朱梦雅, 胡冬冬, 包磊, 等. SiO₂ 纳米颗粒与十六烷基二甲基乙基溴化铵协同构建 CO₂/水乳液及其表征 [J]. *石油化工*, 2019, 48(8): 826-831.
- [14] 陈倚霄. 纳米颗粒协同表面活性剂稳定 CO₂/水乳液的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [15] 滕玥. CO₂ 增稠剂的合成及其增稠 CO₂ 的可视化微通道驱油应用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [16] KANG W, JIANG H, YANG H, *et al.* Study of nano-SiO₂ reinforced CO₂ foam for anti-gas channeling with a high temperature and high salinity reservoir[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 506-514.
- [17] MENG Y, SUN W, YANG H, *et al.* Fine tuning of surface properties of SiO₂ nanoparticles for the regulation of Pickering emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 592: 124603.
- [18] WORTHEN A J, BRYANT S L, HUH C, *et al.* Carbon dioxide-in-water foams stabilized with nanoparticles and surfactant acting in synergy [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(9): 3490-3501.
- [19] WANG Y, WANG H, ZHAO X, *et al.* Effect of hydrophobically modified SiO₂ nanoparticles on the stability of water-based SDS foam[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(9): 6942-6948.
- [20] ZHAO J, TORABI F, YANG J. The synergistic role of silica nanoparticle and anionic surfactant on the static and dynamic CO₂ foam stability for enhanced heavy oil recovery: An experimental study[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119443.
- [21] LI W, WEI F, XIONG C. Effect of salinities on supercritical CO₂ foam stabilized by a betaine surfactant for improving oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(9): 8312-8322.

Synergistic Stabilization of C/W Emulsions by Nanoparticles and Surfactants and Their Salt Resistance

LI Lulu, XU Biao, LIU Tao

(State Key Laboratory of Multiphase Materials, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: High internal phase CO₂-in-water emulsions (C/W) were stabilized with cocamidopropyl betaine (CAPB) and nano-SiO₂ particles. The half-life, apparent viscosity, and interfacial tension of the emulsion were measured. The effects of the concentration of nanoparticles, the type of salt ions and the degree of salinity on the stability of the emulsion were investigated. The results indicated that the half life and displacement efficiency of the emulsions constructed by CAPB ($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$) were 4.60 h and 70.33%, respectively. The half-life of the emulsions synergistically by nano-SiO₂ ($w_{\text{SiO}_2}=0.70\%$) particles and CAPB ($w_{\text{CAPB}}=4.00\%$) was 21.92 h, and the displacement efficiency was 77.61%. When the mass fraction of Na⁺ was 7.00%, the former could be stable for 4.04 h, while the latter for 15.24 h. When the mass fraction of Ca²⁺ was 0.05%, the former could be stable for 4.37 h, while the latter for 13.20 h. When the salinity was 1×10^4 mg/L, the latter emulsion could remain stable for 17.88 h, and the displacement efficiency reached 55.98%. In conclusion, CAPB mainly plays a role in the formation of emulsions, while SiO₂ mainly improves the stability of emulsions. The emulsion system stabilized by SiO₂ and CAPB can improve the simulated oil displacement recovery.

Key words: high internal phase C/W emulsion; nanoparticles; zwitterionic surfactant; salt ions; displacement of oil

(责任编辑: 李娟)