石油钻探技术
PETROLEUM DRILLING TECHNIQUES
中国科学引文数据库（CSCD）来源期刊
全国中文核心期刊
美国《化学文摘》（CA）收录期刊
俄罗斯《文摘杂志》（AJ）收录期刊
EBSCO学术数据库收录期刊（美）
AAPG协会期刊出版平台收录期刊（美）
中国科技论文统计源期刊
RCCSE中国核心学术期刊

**纳米材料改善压裂液性能及驱油机理研究**

刘建坤 蒋廷学 黄静 吴春方 贾文峰 陈晨

**Study on Mechanism of the Fracturing Fluid Performance Improvement and Oil Displacement Using Nanomaterials**

LIU Jiankun, JIANG Tingxue, HUANG Jing, WU Chunfan, JIA Wenfeng, CHEN Chen

在线阅读 View online: http://doi.org/10.11911/syztjs.2021118

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

CO2泡沫双子表面活性剂清洁压裂液研究与试验

Research and Experiments of a Clean Fracturing Fluid System with CO2 Foam Gemini Surfactant

石油钻探技术. 2018, 46(2): 92–97 http://doi.org/10.11911/syztjs.2018021

耐高温清洁压裂液体系HT–160的研制及性能评价

Development and Performance Evaluation of High Temperature Resistant Clean Fracturing Fluid System HT–160

石油钻探技术. 2017, 45(6): 105–109 http://doi.org/10.11911/syztjs.201706019

苏里格气田致密底水气藏堵水压裂技术

Water Plugging and Fracturing Technology for Tight and Bottom–Water Gas Reservoir in the Sulige Gas Field

石油钻探技术. 2017, 45(4): 97–102 http://doi.org/10.11911/syztjs.201704017

基于动态弹性力学模型的煤系致密砂岩储层裂缝预测方法

Fracture Prediction Method for Coal–Bearing Tight Sandstone Reservoirs Based on a Dynamic Elastic Mechanics Model

石油钻探技术. 2018, 46(5): 115–120 http://doi.org/10.11911/syztjs.2018082

页岩油水平井压裂渗吸驱油数值模拟研究

Numerical Simulation of Oil Displacement by Fracturing Imbibition in Horizontal Shale Oil Wells

石油钻探技术. 2021, 49(4): 143–149 http://doi.org/10.11911/syztjs.2021083

超低渗透油藏水平井储能压裂机理研究与现场试验

Research and Field Test on Energy Storage Fracturing Mechanism of Horizontal Wells in Ultra–Low Permeability Reservoirs

石油钻探技术. 2020, 48(1): 80–84 http://doi.org/10.11911/syztjs.2020024

扫码关注公众号，获取更多信息！

◀油气开发▶

doi:10.11911/syztjs.2021118

引用格式：刘建坤，蒋廷学，黄静，等. 纳米材料改善压裂液性能及驱油机理研究 [J]. 石油钻探技术，2022, 50(1)：103-111.
LIU Jiankun, JIANG Tingxue, HUANG Jing, et al. Study on mechanism of the fracturing fluid performance improvement and oil displacement using nanomaterials [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2022, 50(1): 103-111.

# 纳米材料改善压裂液性能及驱油机理研究

刘建坤[1,2]， 蒋廷学[1,2]， 黄 静[1,2]， 吴春方[1,2]， 贾文峰[1,2]， 陈 晨[1,2]

（1. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室，北京 102206；2. 中国石化石油工程技术研究院，北京 102206）

**摘 要：**为给研发功能性压裂液提供理论依据，在纳米尺度（50 nm）对 $SiO_2$ 进行 $C_8$ 和季铵盐（QAS）修饰，合成了疏水纳米材料 $SiO_2$-$C_8$ 和疏水带电纳米材料 $SiO_2$-QAS，评价了 SRFP 型聚合物清洁压裂液分别加入 $SiO_2$，$SiO_2$-$C_8$ 及 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料后的配伍性、稳定性及综合性能；利用量化模拟手段，建立了纳米材料在砂岩表面的吸附结构模型及吸附动力学模型，分析了纳米材料在砂岩表面的吸附及油水分离特征。试验及模拟结果表明：$SiO_2$，$SiO_2$-$C_8$ 及 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料在压裂液中具有较好的分散稳定性，可有效降低表界面张力，表现出良好的耐温、耐剪切性能；$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 加入压裂液后有利于砂岩表面油分子被置换出，促进油水分离；$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$–QAS 加入压裂液后可有效改善压裂液性能，提高驱油效果，降低压裂液波及范围内的含油饱和度。研究结果可为功能性压裂液发展和研制提供理论依据，为优化致密油、页岩油压裂方案和优选压裂液提供参考。

**关键词：**纳米材料；清洁压裂液；驱油机理；致密砂岩；表面张力

**中图分类号：**TE357.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1001–0890(2022)01–0103–09

# Study on Mechanism of the Fracturing Fluid Performance Improvement and Oil Displacement Using Nanomaterials

**LIU Jiankun[1,2], JIANG Tingxue[1,2], HUANG Jing[1,2], WU Chunfan[1,2], JIA Wenfeng[1,2], CHEN Chen[1,2]**

(1. *State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing,* 102206*, China*; 2. *Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing,* 102206*, China*)

**Abstract:** To provide a theoretical basis for the development of functional fracturing fluids, $SiO_2$ was modified with $C_8$ and quaternary ammonium salt (QAS) on nanoscale (50 nm). The hydrophobic nanomaterial $SiO_2$-$C_8$ and hydrophobic charged nanomaterial $SiO_2$-QAS were synthesized. The compatibility, stability, and comprehensive performance of the SRFP polymer clean fracturing fluid systems were evaluated as nanomaterials $SiO_2$, $SiO_2$-$C_8$, and $SiO_2$-QAS were added. Quantitative simulation methods were employed to build the adsorption structure models and adsorption kinetics models of the nanomaterials on the sandstone surface. The adsorption and oil-water separation characteristics of nanomaterials on sandstone surfaces were analyzed. The experimental and simulation results show that the three nanomaterials, $SiO_2$, $SiO_2$-$C_8$, and $SiO_2$-QAS, display favorable dispersion stability in fracturing fluids. They can effectively reduce the surface and interfacial tension and demonstrate good temperature and shear resistance. $SiO_2$-$C_8$ and $SiO_2$-QAS nanomaterials are beneficial to the replacement of oil molecules on the sandstone surface and the oil-water separation when they are added into fracturing fluids. The addition of nanomaterials $SiO_2$-$C_8$ and $SiO_2$-QAS can also effectively improve the performance of fracturing fluids, enhance oil displacement, and reduce oil saturation within the spread range of fracturing fluids. The research results can provide a theoretical basis for the development of functional fracturing fluids and a reference for fracturing design optimization and fracturing fluid selection for tight oil and shale oil.

**收稿日期：**2020-10-23；**改回日期：**2021-11-01。

**作者简介：**刘建坤（1984—），男，青海海东人，2006 年毕业于东北石油大学石油工程专业，2011 年获中国科学院研究生院流体力学专业硕士学位，副研究员，主要从事储层改造工艺技术及理论方面的研究工作。E-mail: jiankliu@163.com。

**基金项目：**国家自然科学基金项目“页岩油气高效开发基础理论”（编号：51490653）、中国石化科技攻关项目“鄂南致密油藏两级裂缝高导流复合压裂技术研究”（编号：P17005-5）联合资助。

**Key words:** nanomaterial; clean fracturing fluid; oil displacement mechanism; tight sandstone; surface tension

致密砂岩油藏储层普遍具有岩性致密、孔渗条件差、喉道半径小、孔喉比大及连通性差等特点[1–6]，压裂液进入储层后更易堵塞储层孔喉，产生吸附滞留及固相堵塞等一些不可逆的伤害[7–9]。近年来，研发适用于致密油藏压裂液时，如何改善压裂液的性能及研究功能性压裂液已成为该领域的一个重要研究方向[10–11]。纳米材料具有独特的物化性质，如尺寸效应、较强的吸附力和表面可改性等特点，能够深入储层内部而不受孔喉尺寸的制约[12–20]。另外，通过对纳米粒子的设计和修饰，可以使其对致密油藏原有的表界面性质、剩余油等产生一定的积极作用，因此，近年来被广泛应用到水基压裂液中。水基压裂液添加纳米材料后可以降低压裂液的滤失量、提高压裂液的携砂性能、降低表界面张力、提高驱油效果和返排率等[10–11]，从而提高压裂改造的增产效果。T. Huang 和 J. B. Crews 等人[21–24] 提出引入纳米颗粒降低 VES 清洁压裂液的滤失量和提高压裂液的耐温性；M. R. Gurluk 等人[25] 在 VES 清洁压裂液中添加氧化镁及氧化锌纳米颗粒，制备得到纳米改性清洁压裂液，纳米颗粒的加入提高了压裂液的耐温性。杨兆中等人[26] 开展了纳米颗粒在高温条件下对 VES 泡沫压裂液性能影响的研究，发现纳米 $SiO_2$ 颗粒的加入提高了压裂液的高温抗剪切性、黏弹性、稳定性和携砂性。段瑶瑶等人[27] 通过优选疏水缔合高分子聚合物和纳米材料颗粒 ZnO，研发了纳米复合清洁压裂液，该压裂液具有更好的耐温性能及耐剪切性能，较好的降滤失性、黏弹性及携砂性。压裂液中添加纳米材料后可以改善压裂液的性能，具有良好的应用前景，但目前大部分纳米材料在压裂液中的应用研究仍集中在配方优化和效果评价层面，对于纳米材料在压裂液中的作用机理尚未进行深入研究，研究报道也相对较少，而纳米材料在压裂液中的作用机理是指导研发具有高效驱油和返排效果纳米压裂液的理论依据和基础，因此开展该方面研究显得尤为重要。

为此，笔者筛选了具有代表性的纳米材料，将纳米材料分散在 SRFP 型聚合物清洁压裂液体系中，通过纳米材料在砂岩表面的吸附结构模型及吸附动力学模型，从微观层面观察纳米材料的形态特征、分析纳米材料与压裂液及与岩石表面之间的相互作用，研究纳米材料改善压裂液性能及驱油效果的机理。

## 1　纳米材料的合成及表征

### 1.1　纳米材料的合成

#### 1.1.1　纳米 $SiO_2$ 的合成

以正硅酸乙酯（TEOS）为硅源，采用溶胶–凝胶法合成纳米 $SiO_2$，合成反应方程式为：

$$n\mathrm{Si(OC_2H_5)_4} + 4n\mathrm{H_2O} = n\mathrm{Si(OH)_4} + 4n\mathrm{C_2H_5OH}(\text{水解}) \quad (1)$$

$$n\mathrm{Si(OH)_4} = n\mathrm{SiO_2} + 2n\mathrm{H_2O}(\text{缩聚}) \quad (2)$$

纳米 $SiO_2$ 的具体合成步骤：1）将 4.6 mL TEOS、100 mL 无水乙醇加入到 250 mL 烧杯中混合，并用磁力搅拌器在常温下搅拌 1 h，配成 A 液；2）在圆底烧瓶中将 0.4 mL 去离子水、7.6 mL 浓氨水（$NH_3$ 的质量分数为 25%）与 80 mL 无水乙醇混合，并用磁力搅拌器在常温下搅拌 1 h，配成 B 液；3）将 A 液用酸式滴定管逐滴加入到圆底烧瓶 B 液中，在室温条件下搅拌 20 h；4）将步骤 3）所得液体在–0.095 MPa、35 ℃ 条件下，进行旋转蒸发浓缩至 6 mL，用酸式滴定管将该液体以 0.05 mL/s 的速度加入到 10 mL 甲苯溶液中，并高速搅拌 2 min 后离心，用无水乙醇洗涤后离心 3 次自然挥发得到白色纳米 $SiO_2$。单分散纳米 $SiO_2$ 球形颗粒的形成过程如图 1 所示。

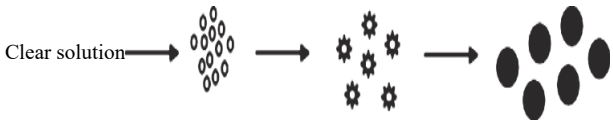



**图 1　单分散纳米 $SiO_2$ 球形颗粒的形成过程**

**Fig.1　Formation process of monodisperse spherical nano-$SiO_2$ particles**

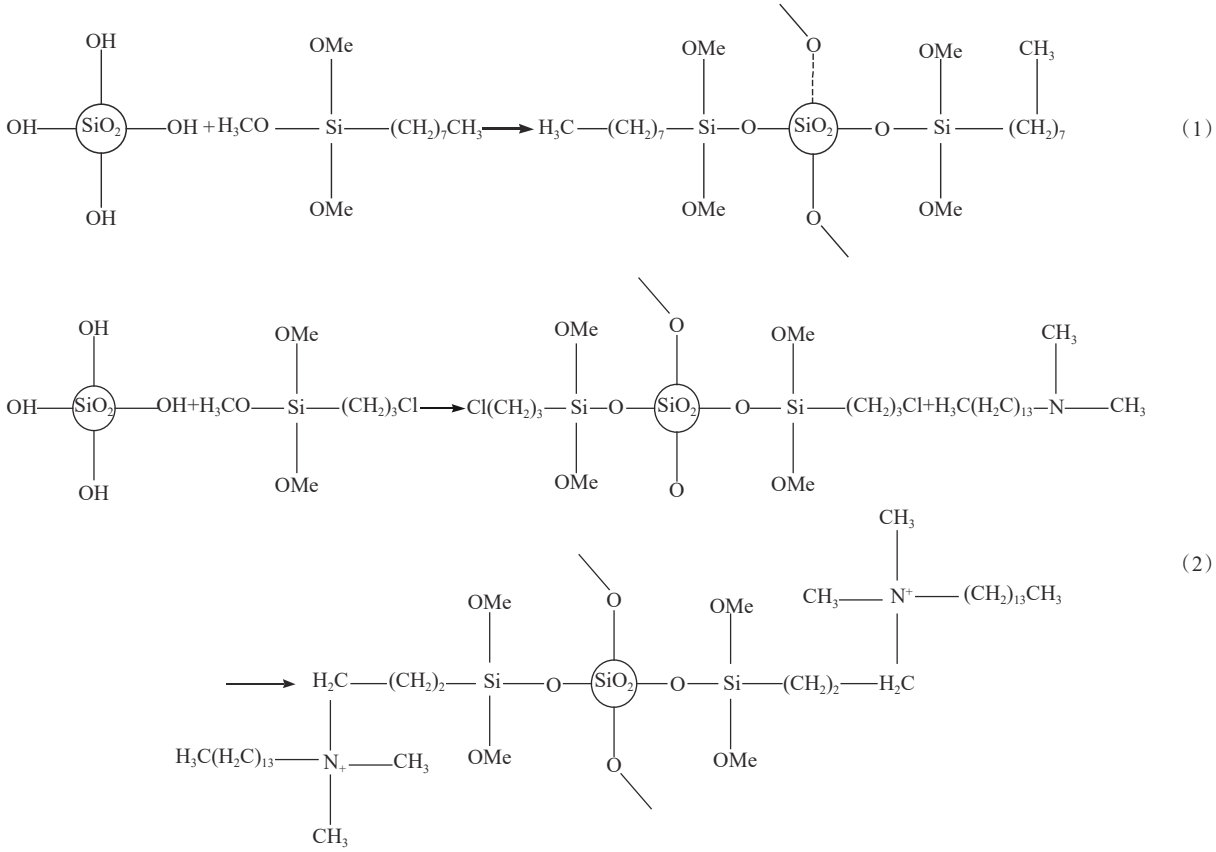
#### 1.1.2　纳米材料 $SiO_2$-$C_8$ 的合成

以辛基三甲氧基硅烷和制备得到的纳米 $SiO_2$ 为原料，采用油浴回流法合成纳米材料 $SiO_2$-$C_8$，其化学反应式为式（1）。

具体制备方法为：向含有 0.6 mmol（0.2 mL）辛基三甲氧基硅烷的甲苯（6.0 mL）中加入 1.0 g 纳米 $SiO_2$，油浴（温度 105 ℃）回流 4 h 后，将所得产物进行离心分离，并用甲苯洗涤后干燥，即得到疏水纳米材料 $SiO_2$-$C_8$。

#### 1.1.3　纳米材料 $SiO_2$-QAS 的合成

纳米 $SiO_2$ 表面键合季铵盐（QAS），合成纳米材料 $SiO_2$-QAS，其化学反应式为式（2）。




具体制备方法为：1）纳米 $SiO_2$ 与 γ-氯丙基三甲氧基硅烷反应。将 5.0 g 纳米 $SiO_2$ 加入到 40 mL 甲苯中，搅拌 30 min，慢慢加入 2 mL 水，并且在搅拌状态下滴加 0.034 1 mol（6.3 mL）γ-氯丙基三甲氧基硅烷，加热到 85 ℃，反应 6 h，过滤得到用 γ-氯丙基三甲氧基硅烷改性的纳米 $SiO_2$，将得到的产物在索氏抽提器中用甲苯抽提 24 h，除去未反应的 γ-氯丙基三甲氧基硅烷，在 60 ℃ 温度下真空干燥。2）纳米 $SiO_2$ 季铵盐衍生物的合成。将用 γ-氯丙基三甲氧基硅烷改性的纳米 $SiO_2$ 在乙腈中搅拌反应 30 min，在搅拌状态下滴加 0.03 mol（9.2 mL）N，N-二甲基十四烷基叔胺，加热反应一段时间，用乙腈抽提 24 h，真空干燥，得到纯净的用 N，N-二甲基十四烷基叔胺改性的疏水带电纳米材料 $SiO_2$-QAS。

### 1.2　纳米材料的表征

利用 FTIR、SEM 及元素分析仪，对制备出的单分散纳米 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料进行表征。由 3 种纳米材料的红外光谱特征峰可知，$SiO_2$ 与 $C_8$ 及 QAS 接枝成功（见图 2）。对 3 种纳米材料进行元素分析，结果：$SiO_2$ 中 C 元素的含量为 0，H 元素的含量为 3.797%，N 元素的含量为 0；$SiO_2$-$C_8$ 中 C 元素的含量为 4.540%，H 元素的含量为 2.328%，N 元素的含量为 0；$SiO_2$-QAS 中 C 元素的含量为 11.086%，H 元素的含量为 5.918%，N 元素的含量 1.203%。元素分析也表明，$SiO_2$ 与 $C_8$ 及 QAS 接枝成功。由扫描电子显微镜扫描纳米 $SiO_2$ 微球的图像可以看出，纳米 $SiO_2$ 微球的平均粒径为 50 nm（见图 3）。

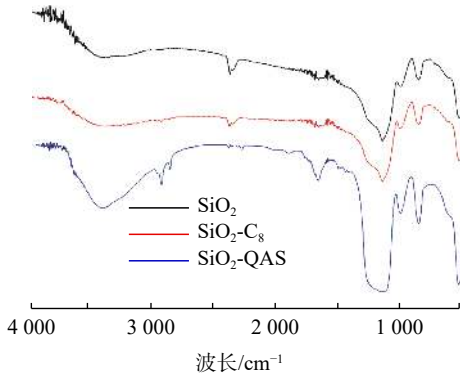



**图 2　3 种纳米材料的红外光谱图**

**Fig.2　Infrared spectrogram of 3 nanomaterials**

## 2　纳米材料对清洁压裂液性能的影响

### 2.1　纳米材料在清洁压裂液中的分散性

SRFP 型疏水缔合聚合物清洁压裂液主要由 SRFP-1 增稠剂、SRFC-1 交联剂、SRCS-1 黏土稳定剂和 SRCU-1 助排剂组成，具有低残渣、低伤害、黏度可调、

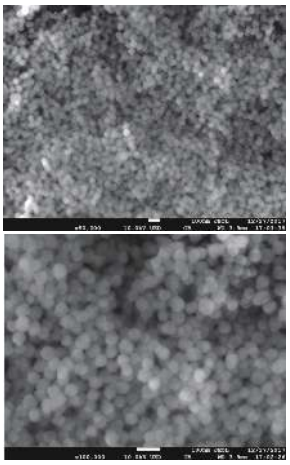


图 3　纳米 $SiO_2$ 微球的 SEM 图像

Fig. 3　SEM images of nano $SiO_2$ particles

配制简单、稳定性好、不变质和成本低等优点[28–29]。

超声分散是降低纳米粒子团聚的有效方法，超声处理可有效防止团聚而使纳米颗粒在溶液中充分分散，超声波的能量作用于纳米颗粒，会破坏分子之间的物理交联点，降低分子运动阻力。

采用超声处理与机械搅拌相结合的方法，测试 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料在 SRFP 型清洁压裂液中的分散性，具体测试步骤为：1）分别称取 0.3 g 3 种纳米材料，并将其加入到 30 mL SRFP 型清洁压裂液中；2）采用超声处理与机械搅拌相结合的方法，将其分散到 SRFP 型清洁压裂液中，每间隔 1 min 观察一下 3 种纳米材料的分散状况。观察结果表明：$SiO_2$-QAS 和 $SiO_2$ 经过超声处理后搅拌 4 min 就能完全均匀分散到 SRFP 型清洁压裂液中，$SiO_2$-$C_8$ 经过超声处理后搅拌 5 min 也能完全均匀分散到 SRFP 型清洁压裂液中。

## 2.2　纳米材料加量优化

$SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料各分别称取 0.40, 0.20, 0.10 和 0.02 g，采用超声处理和机械搅拌相结合的方法，将其分散到 20 mL SRFP 型清洁压裂液（加量分别为 2.0%, 1.0%, 0.5% 和 0.1%）中，测定完全均匀分散的时间，结果见图 4—图 6。

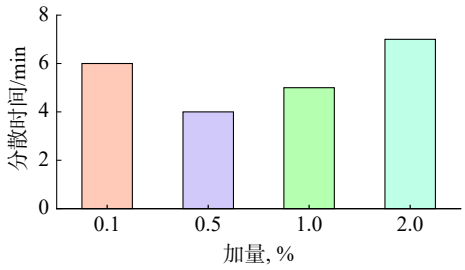



图 4　$SiO_2$ 纳米微球的分散时间

Fig.4　Dispersion time of $SiO_2$ nanoparticles

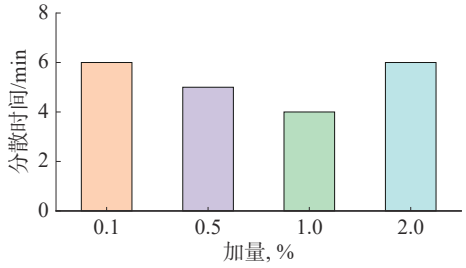



图 5　纳米材料 $SiO_2$-$C_8$ 的分散时间

Fig.5　Dispersion time of nanomaterial $SiO_2$-C8

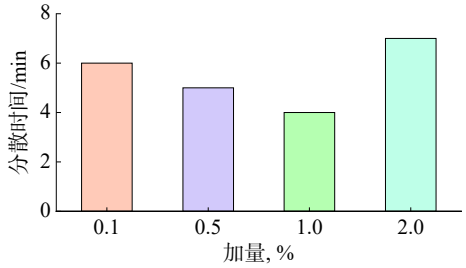



图 6　纳米材料 $SiO_2$-QAS 的分散时间

Fig.6　Dispersion time of nanomaterial $SiO_2$-QAS

由图 4—图 6 可以看出：$SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料的加量为 0.1%～1.0% 时，随其加量增大，分散时间整体表现出缩短的趋势；3 种纳米材料的加量为 0.5%～1.0% 时分散性最好。

## 2.3　纳米材料在清洁压裂液中的稳定性

分别将 0.5% 的 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 加入到 SRFP 型清洁压裂液中，使其分散在 SRFP 型清洁压裂液中，在常温条件下静置 24 h 后，未观察到纳米颗粒团聚现象。这表明 $SiO_2$, $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料在 SRFP 型清洁压裂液中均具有较好的稳定性。

## 2.4　清洁压裂液加入纳米材料后的性能

为明确 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 等 3 种纳米材料的疏水性能和 SRFP 型清洁压裂液加入 3 种纳米材料的微观性能，测定了 SRFP 型清洁压裂液加入纳米材料破胶后的表面张力，以判断 3 种纳米材料分散在 SRFP 型清洁压裂液中是否能降低其表面张力。结果表明：低黏 SRFP 型清洁压裂液分别加入 0.1%、0.5%、1.0% 和 2.0% 的 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 后，其表面张力大幅度降低（见表 1）。另外，测定了低黏 SRFP 型清洁压裂液加入 0.5% 纳米材料（$SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS）前后的表界面张力（见表 2），结果表明，3 种纳米材料均可有效降低低黏 SRFP 型清洁压裂液的表界面张力，界面张力甚至可以降低一个数量级。

**表 1　低黏清洁压裂液加入纳米材料前后的表面张力**

**Table 1　Surface tension before and after nanomaterials added to low-viscosity clean fracturing fluids**　　mN/m

| 纳米材料加量, % | 压裂液 | $SiO_2$ | $SiO_2$-$C_8$ | $SiO_2$-QAS |
|---|---|---|---|---|
| 0.1 | 33.6 | 17.7 | 22.3 | 28.8 |
| 0.5 | | 15.7 | 20.7 | 23.0 |
| 1.0 | | 13.8 | 20.2 | 22.4 |
| 2.0 | | 12.5 | 18.6 | 24.2 |

**表 2　低黏清洁压裂液加入纳米材料前后的表界面张力**

**Table 2　Surface and interfacial tension before and after nanomaterials added into low-viscosity clean fracturing fluids**

| 纳米材料 | 表面张力/(mN·m$^{-1}$) | | 界面张力/(mN·m$^{-1}$) | |
|---|---|---|---|---|
| | 加入前 | 加入后 | 加入前 | 加入后 |
| $SiO_2$ | 33.6 | 15.7 | 2.858 | 0.212 |
| $SiO_2$-$C_8$ | 33.6 | 20.7 | 2.858 | 0.239 |
| $SiO_2$-QAS | 33.6 | 23.0 | 2.858 | 0.256 |

SRFP 型清洁压裂液分别加入 $SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS, 配制成不同黏度的纳米驱油压裂液(低黏纳米驱油压裂液配方为: 0.20%SRFP-1 增稠剂+0.30%SRCS-1 黏土稳定剂+0.10%SRCU-1 助排剂+0.12%SRFC-1 交联剂+0.50% 纳米材料; 中黏纳米驱油压裂液配方为: 0.30%SRFP-1 增稠剂+0.30% SRCS-1 黏土稳定剂+0.10%SRCU-1 助排剂+0.16% SRFC-1 交联剂+0.50% 纳米材料; 高黏纳米驱油压裂液配方为: 0.45%SRFP-1 增稠剂+ 0.30%SRCS-1 黏土稳定剂+0.10%SRCU-1 助排剂+0.25%SRFC-1 交联剂+0.50% 纳米材料), 测定 SRFP 型清洁压裂液加入 3 种纳米材料前后的流变性能, 结果表明: SRFP 型清洁压裂液加入 3 种纳米材料后, 不但未影响其流变性能, 而且还小幅度改善了其耐温耐剪切性能(见图 7 和图 8)。

在 90 ℃ 温度下, 测定高黏纳米驱油压裂液加入 0.01%, 0.03%, 0.05% 和 0.08% 过硫酸铵(APS)破胶 2 h 后的黏度, 结果为 1.6, 1.4, 1.1 和 1.1 mPa·s, 可以看出破胶效果较好, 且无絮凝现象。选用鄂南泾河长 8 致密油储层的 6 块岩心, 在储层温度(70 ℃)下进行了纳米驱油压裂液($SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$、$SiO_2$-QAS)破胶液的伤害试验, 纳米驱油压裂液破胶液对岩心的伤害率在 10.9%～16.7%, 平均为 14.1%; 高黏纳米驱油压裂液对岩心的伤害率与清洁压裂液基本持平。采用摩阻仪测得纳米驱油压裂液($SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$、$SiO_2$-QAS)的降阻率在 64%～70%, 压裂现场实测纳米驱油压裂液的降阻率不低于 67%。

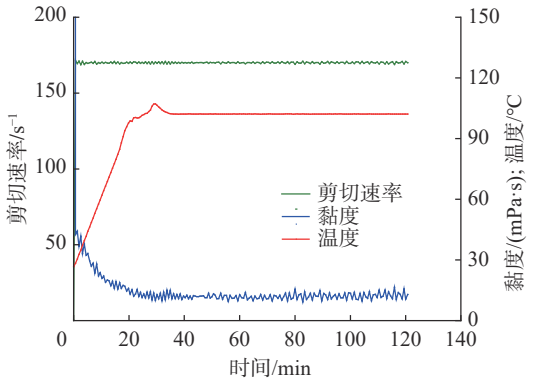



**图 7　中黏 SRFP 型清洁压裂液的流变曲线**

**Fig. 7　Rheological curve of medium-viscosity SRFP clean fracturing fluids**

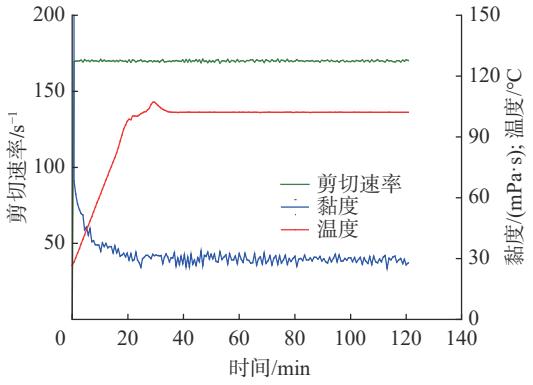



**图 8　中黏纳米驱油压裂液的流变曲线**

**Fig. 8　Rheological curve of medium-viscosity nano oil displacement fracturing fluids**

## 3　纳米材料砂岩表面驱油机理研究

### 3.1　α-$SiO_2$(010)面的建立和超晶胞化

致密砂岩储层岩石矿物成分以石英为主, α-石英(α-$SiO_2$)是分布最广的一种石英晶型[30]。α-$SiO_2$ 晶体的空间群为 P3221, 群号为 154, 红色表示氧原子, 黄色表示硅原子(见图 9)。原胞结构中共含有 3 个 Si 原子和 6 个 O 原子, 是 Si 原子和 O 原子形成的四面体结构原子晶态, 整个晶体可以看作是一个具体的分子, $SiO_2$ 是最简式, 而不是分子式。α-$SiO_2$ 晶体的初始晶格常数为 $a$=$b$=0.491 370 nm, $c$=0.540 513 nm; 优化后的晶格常数为 $a$=$b$=0.490 720 nm, $c$=0.541 997 nm, 与试验结果基本一致。对原胞结构

进行切割，得到 α-$SiO_2$（010）面后建立一个 12×3×1 的超胞，如图 9 所示。

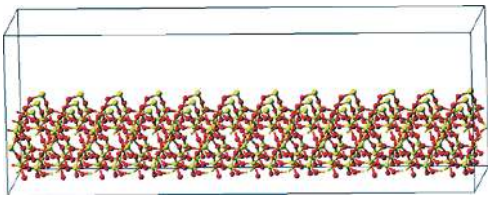


图 9　（12×3×1）α-$SiO_2$（010）面物理模型

Fig.9　Physical model of (12×3×1)α-$SiO_2$(010) surface

对超胞结构进行计算时，将非表面层原子固定，而表层硅原子与被吸附油气分子在结构优化计算中的位置可变，以此模拟表面硅原子对气体分子的吸附，既可减少计算量，又可忽略基底厚度对其的影响。固定非表层原子后 α-$SiO_2$（010）面的结构如图 10 所示，其中的白色表示被固定的原子。

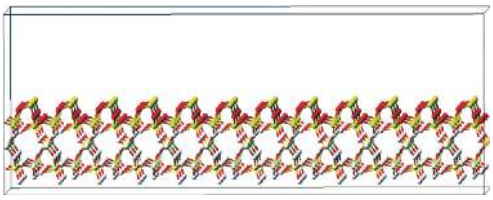


图 10　固定后的（12×3×1）α-$SiO_2$（010）面物理模型

Fig.10　Physical model of fixed (12×3×1)α-$SiO_2$(010) surface

### 3.2　纳米材料在砂岩表面的吸附结构模型及能量变化

为了研究纳米材料加入压裂液后其在砂岩表面的吸附机理，首先建立了 $C_6H_{14}$、$SiO_2$-$C_8$和 $SiO_2$-QAS 的分子模型，并优化了吸附结构，优化后 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 分子在 α-$SiO_2$（010）面上的吸附结构模型如图 11 和图 12 所示，利用吸附能计算公式计算了 $C_6H_{14}$、$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 分子吸附在 α-$SiO_2$（010）面的吸附能，结果见表 3。吸附能计算公式为：

$$E_{ad}(x-y)=E_t(x-y)-E_t(x)-E_t(y) \qquad (3)$$

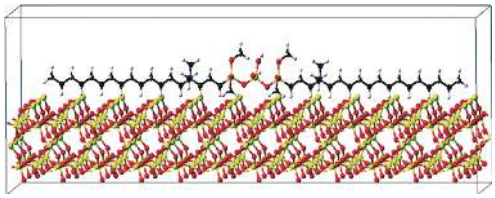


图 11　$SiO_2$-$C_8$ 在 α-$SiO_2$（010）面的吸附结构模型

Fig.11　Adsorption structure model of $SiO_2$-C8 on α-$SiO_2$(010) surface

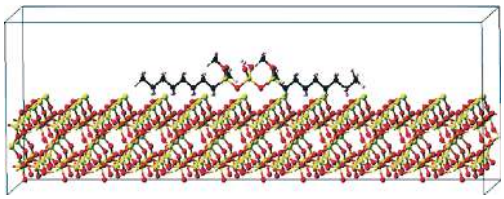


图 12　$SiO_2$-QAS 在 α-$SiO_2$（010）面的吸附结构模型

Fig.12　Adsorption structure model of $SiO_2$-QAS on α-$SiO_2$(010) surface

表 3　$C_6H_{14}$、$SiO_2$-$C_8$、$SiO_2$-QAS 在 α-$SiO_2$（010）面的吸附能

Table 3　Adsorption energy of $C_6H_{14}$, $SiO_2$-C8 and $SiO_2$-QAS molecules on the α-$SiO_2$(010) surface

| $M$ | $E_{ad}$($SiO_2$-$M$)/eV | $E_t$($SiO_2$-$M$)/eV | $E_t$($SiO_2$)/eV | $E_t$($M$)/eV |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_{14}$ | –1 722 287.31 | –6 388.85 | –1 715 896.91 | –1.54 |
| $SiO_2$-$C_8$ | –1 777 032.99 | –61 132.64 | –1 715 896.91 | –3.44 |
| $SiO_2$-QAS | –1 803 366.81 | –87 460.07 | –1 715 896.91 | –9.83 |

式中：$E_{ad}$（$x-y$）为物质 $x$ 吸附在物质 $y$ 面的吸附能，eV；$E_t$（$x-y$）为物质 $x$ 吸附物质 $y$ 后的总能量，eV；$E_t$（$x$）为物质 $x$ 吸附在物质 $y$ 前的总能，eV；$E_t$（$y$）为物质 $y$ 吸附物质 $x$ 前的总能，eV。

由表 3 可知，与 $C_6H_{14}$ 相比，$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 容易吸附在 $SiO_2$ 超胞表面，且吸附更稳定。当 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 的分散液注入砂岩油藏后，$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 分子与 $C_6H_{14}$ 分子在砂岩表面形成竞争吸附，由于 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 分子与砂岩表面的吸附能要远远强于 $C_6H_{14}$ 分子与砂岩表面的吸附能，故 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS分子会将砂岩表面的 $C_6H_{14}$ 分子挤掉，并紧密吸附在砂岩表面，达到驱油目的。另外通过计算得知，$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 对 $C_6H_{14}$ 的吸附能较低（–0.85 和–1.06 eV），也更利于 $C_6H_{14}$ 被置换出来。

### 3.3　纳米材料在砂岩表面的吸附动力学机理研究

选择羧基改性 $SiO_2$ 作为固体表面，$C_6H_{14}$ 作为油分子模型；制作模拟构型时，建立了一个大小为 5.380 nm×5.056 nm×5.711 nm 的周期格子，$Z$ 轴垂直于 $SiO_2$ 表面，在所有方向上考虑周期边界条件。

将 $H_2O$ 和 $C_6H_{14}$ 放进所构建的周期格子里，模拟 $H_2O$ 和 $C_6H_{14}$ 向羧基改性 $SiO_2$ 表面吸附聚集 2 ns 时的情况，模拟结果显示，随着模拟时间增长，$H_2O$ 逐渐向羧基改性 $SiO_2$ 表面聚集，而 $C_6H_{14}$ 的聚集作用不明显。将 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 放进所构建的周期格子里，模拟 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 向羧基改性 $SiO_2$ 表面吸附聚集 2 ns 时的情况，结果如图 13

和图 14 所示。由图 13 和图 14 可以看出，$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 在羧基改性 $SiO_2$ 表面产生明显的聚集现象，并且在 2 ns 时 $SiO_2$-$C_8$ 在羧基改性 $SiO_2$ 表面呈现出哑铃形结构，表明羧基改性 $SiO_2$ 表面对 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 有一定的吸附作用。

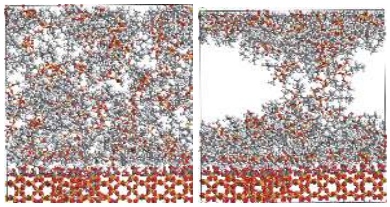



图 13　$SiO_2$-$C_8$ 在砂岩表面的吸附聚集过程

**Fig.13　Adsorption and deposition process of $SiO_2$-C8 on the sandstone surface**

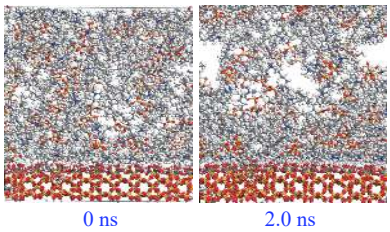



图 14　$SiO_2$-QAS 在砂岩表面的吸附聚集过程

**Fig.14　Adsorption and deposition process of $SiO_2$-QAS on the sandstone surface**

为清晰观察相分离过程及 $SiO_2$-$C_8$、$SiO_2$-QAS 的作用，选取 $C_6H_{14}$-$H_2O$ 作为油水体系，初始二元溶液随机分布，加入 163 个 $C_6H_{14}$ 和 1 832 个 $H_2O$ 分子到周期格子后，模拟 $C_6H_{14}$ 和 $H_2O$ 分子向羧基改性 $SiO_2$ 表面吸附聚集 2.0 ns 时的情况，结果显示：$t$=0 ns 时油水处于完全混溶状态；由于表面的氢键作用，水分子开始逐渐向羧基改性 $SiO_2$ 表面聚集，在 $t$=0.1 ns 时能看到许多水分子聚集在羧基改性 $SiO_2$ 表面，此时的水通道并不明显；当体系逐渐稳定平衡（0.5 ns）时，油和羧基改性 $SiO_2$ 表面的水分子通道变得非常明显；随着模拟时间增长，越来越多的水分子聚集到羧基改性 $SiO_2$ 表面，水通道逐渐变宽，但是即使是到了 2.0 ns 时，油中也存在着较多的水分子。

为了研究 $SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 在油水分离过程中所起的作用，$H_2O$、$C_6H_{14}$ 和 $SiO_2$-$C_8$ 或 $SiO_2$-QAS 按 9.0∶0.8∶0.2 的摩尔比填充周期格子后，模拟 $H_2O$、$C_6H_{14}$ 和 $SiO_2$-$C_8$ 或 $SiO_2$-QAS 向羧基改性 $SiO_2$ 表面吸附聚集 2.0 ns 时的情况，结果如图 15 和图 16 所示。由图 15 可知：$t$=0 ns 时 $H_2O$、$C_6H_{14}$ 和 $SiO_2$-$C_8$ 分子处于完全混溶状态；在 $t$=0.1 ns 时能看到许多水分子聚集在羧基改性 $SiO_2$ 表面，并且 $SiO_2$-$C_8$ 分子向油水界面移动；在 $t$=0.5 ns 时 $SiO_2$-$C_8$ 分子主要吸附在油水界面，水分子通道在油和 $SiO_2$ 表面形成；随着模拟时间增长，水通道逐渐变宽，有一定量的 $SiO_2$-$C_8$ 分布在油水界面，与未添加 $SiO_2$-$C_8$ 分子时的油水分离过程相比，油中的水分子数量大大减少。由图 16 可知，$t$=0 ns 时 $H_2O$，$C_6H_{14}$ 和 $SiO_2$-QAS 分子处于完全混溶状态；在 $t$=0.1 ns 时与上述 2 种油水分离过程相比，在羧基改性 $SiO_2$ 表面上能看到明显的水分子通道，表明 $SiO_2$-QAS 能使油水分离速度加快，并且 $SiO_2$-QAS 向油水界面移动；在 $t$=0.5 ns 时 $SiO_2$-QAS 分子主要吸附在油水界面，水分子通道变得更宽；随着模拟时间增长，水分子通道变得越来越宽，$SiO_2$-QAS 分布在油水界面，与未添加 $SiO_2$-QAS 分子时的油水分离过程相比，油中的水分子数量大大减少。

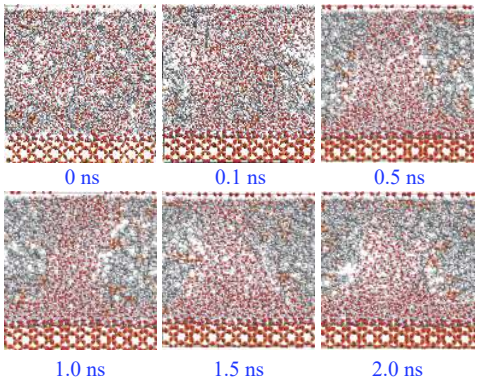



图 15　加入 $SiO_2$-$C_8$ 后的油水分离过程

**Fig.15　Oil-water separation process after adding $SiO_2$-C8**

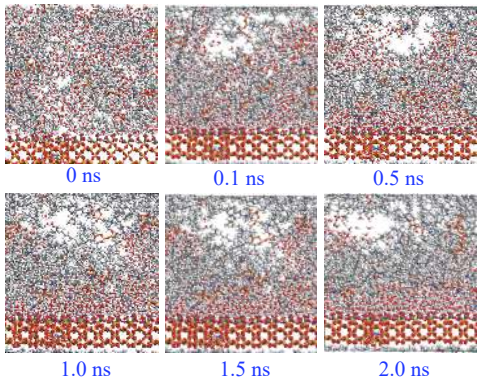



图 16　加入 $SiO_2$-QAS 后的油水分离过程

**Fig.16　Oil-water separation process after adding $SiO_2$-QAS**

### 3.4　纳米材料提高压裂液驱油效率试验

选取鄂南泾河长 8 致密油储层的 8 块岩样，采用平行岩样比对方法，分别用 2 块岩样进行低黏清洁压裂液和低黏纳米（$SiO_2$、$SiO_2$-$C_8$、$SiO_2$-QAS）驱

油压裂液的驱油试验。具体步骤为：1）岩样饱和模拟地层水并进行第 1 次核磁共振测量；2）用去氢煤油驱替岩样，建立饱和油束缚水状态并进行第 2 次核磁共振测量；3）反向挤入 1 倍孔隙体积的低黏清洁压裂液或低黏纳米驱油压裂液，然后进行第 3 次核磁共振测量；4）用去氢煤油正向驱替返排压裂液，返排出 1 倍孔隙体积液体后进行第 4 次核磁共振测量；5）利用步骤 2）和步骤 3）测得岩样的含水饱和度计算挤入压裂液前后岩样的含油饱和度，从而得出不同压裂液体系对岩样含油饱和度的影响。计算结果表明：挤入低黏清洁压裂液 2 块平行岩样的含油饱和度分别降低了 6.39% 和 12.86%；挤入低黏纳米（$SiO_2$）驱油压裂液 2 块平行岩样的含油饱和度分别降低了 21.4% 和 23.7%；挤入低黏纳米（$SiO_2$-$C_8$）驱油压裂液 2 块平行岩样的含油饱和度分别降低了 26.6% 和 29.2%；挤入低黏纳米（$SiO_2$-QAS）驱油压裂液 2 块平行岩样的含油饱和度分别降低了 29.0% 和 34.12%。由试验结果可以看出，低黏纳米驱油压裂液的驱油效率明显高于普通低黏清洁压裂液，其中低黏纳米（$SiO_2$-QAS）驱油压裂液的驱油性能最佳。

## 4　结论与认识

1）在纳米尺度对 $SiO_2$ 进行 $C_8$ 和季铵盐（QAS）修饰，合成了粒径为 50 nm 的疏水纳米材料 $SiO_2$-$C_8$ 和疏水带电纳米材料 $SiO_2$-QAS。

2）$SiO_2$-$C_8$ 及 $SiO_2$-QAS 在 SRFP 型疏水缔合聚合物清洁压裂液中具有较好的分散稳定性，可有效降低该压裂液的表面张力，表现出较好的耐温耐剪切、低伤害、高降阻等性能；$SiO_2$-$C_8$ 和 $SiO_2$-QAS 在砂岩表面的吸附能及吸附动力学特征，有利于其将砂岩表面的油分子置换出，促进油水分离，可提高 SRFP 型疏水缔合聚合物清洁压裂液的驱油性能，其中 $SiO_2$-QAS 的性能最佳。

3）从微观角度分析了清洁压裂液加入纳米材料后改善其性能及提高其驱油效果的微观作用机理，可为功能性压裂液发展及研制提供理论支持，对于致密油、页岩油体积压裂方案的优化及压裂液的优选具有一定的指导作用。

## 参　考　文　献

## References


［1］　夏宏泉，梁景瑞，文晓峰. 基于 CQ 指标的长庆油田长 6—长 8 段致密油储层划分标准研究 [J]. 石油钻探技术，2020，48（3）：114–119.
XIA Hongquan, LIANG Jingrui, WEN Xiaofeng. The standard division of tight oil reservoirs in Chang 6-8 Members of Changqing Oilfield based on CQ index[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2020, 48(3): 114–119.

［2］　丁士东，赵向阳. 中国石化重点探区钻井完井技术新进展与发展建议 [J]. 石油钻探技术，2020，48（4）：11–20.
DING Shidong, ZHAO Xiangyang. New progress and development suggestions for drilling and completion technologies in Sinopec key exploration areas[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2020, 48(4): 11–20.

［3］　王晓雯. 致密油藏储层敏感性评价及主控因素研究 [J]. 特种油气藏，2021，28（1）：103–110.
WANG Xiaowen. Study on reservoir sensitivity evaluation and key control factors of tight oil reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2021, 28(1): 103–110.

［4］　孙金声，许成元，康毅力，等. 致密/页岩油气储层损害机理与保护技术研究进展及发展建议 [J]. 石油钻探技术，2020，48（4）：1–10.
SUN Jinsheng, XU Chengyuan, KANG Yili, et al. Research progress and development recommendations covering damage mechanisms and protection technologies for tight/shale oil and gas reservoirs[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2020, 48(4): 1–10.

［5］　崔月明，史海民，张清. 吉林油田致密油水平井优快钻井完井技术 [J]. 石油钻探技术，2021，49（2）：9–13.
CUI Yueming, SHI Haimin, ZHANG Qing. Optimized drilling and completion technology for horizontal wells in tight oil reservoirs in the Jilin Oilfield[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2021, 49(2): 9–13.

［6］　巩联浩，刘继梓，武兴，等. 裂缝性致密油藏二氧化炭吞吐基质–裂缝间流体渗流特征研究 [J]. 特种油气藏，2021，28（1）：118–124.
GONG Lianhao, LIU Jizi, WU Xing, et al. Study on seepage characteristics of fluid between matrix and fracture in $CO_2$ huff-puff process in fractured tight reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2021, 28(1): 118–124.

［7］　王彦玲，王坤，金家锋，等. 纳米材料在压裂液体系中的应用进展 [J]. 精细石油化工，2016，33（6）：63–67.
WANG Yanling, WANG Kun, JIN Jiafeng, et al. The application of nanometer material in fracturing fluid system[J]. Speciality Petrochemicals, 2016, 33(6): 63–67.

［8］　韦青，李治平，白瑞婷，等. 微观孔隙结构对致密砂岩渗吸影响的试验研究 [J]. 石油钻探技术，2016，44（5）：109–116.
WEI Qing, LI Zhiping, BAI Ruiting, et al. An experimental study on the effect of microscopic pore structure on spontaneous imbibition tight sandstone[J]. Petroleum rilling Techniques, 2016, 44(5): 109–116.

［9］　郭建设，周福建，胡晓玲，等. 三塘湖盆地致密油水平井增能压裂力学机理 [J]. 断块油气田，2021，28（1）：57–62.
GUO Jianshe, ZHOU Fujian, HU Xiaoling, et al. Mechanical mechanism of horizontal well energized fracturing of tight oil in Santanghu Basin[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2021, 28(1): 57–62.

［10］　白晓虎，齐银，何善斌，等. 致密储层水平井压裂–补能–驱油一体化重复改造技术 [J]. 断块油气田，2021，28（1）：63–67.
BAI Xiaohu, QI Yin, HE Shanbin, et al. Integrated re-stimulating technology of fracturing-replenishment-displacement of horizontal wells in tight reservoirs[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2021,

28(1): 63–67.

[11] 彭振, 王中华, 何焕杰, 等. 纳米材料在油田化学中的应用 [J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(7): 8–12.
PENG Zhen, WANG Zhonghua, HE Huanjie, et al. Application of nanometer materials in oilfield chemistry[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(7): 8–12.

[12] 侯吉瑞, 闻宇晨, 屈鸣, 等. 纳米材料提高油气采收率技术研究及应用 [J]. 特种油气藏, 2020, 27(6): 47–53.
HOU Jirui, WEN Yuchen, QU Ming, et al. Research and application of nano-materials to enhance oil and gas recovery technology[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(6): 47–53.

[13] 蒋莉, 袁丽, 郑清国. 纳米膨润土复合体的研究与应用 [J]. 石油钻探技术, 2009, 37(3): 57–60.
JIANG Li, YUAN Li, ZHENG Qingguo. Researches and application of nanometer bentonite complex[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(3): 57–60.

[14] 褚奇, 孔勇, 杨帆, 等. 多苯基芳基硅烷偶联剂改性纳米 $SiO_2$ 封堵剂 [J]. 断块油气田, 2017, 24(2): 281–284.
CHU Qi, KONG Yong, YANG Fan, et al. Nano-silica dioxide plugging agent modified by polyphenyl aryl silanes coupling agent[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2017, 24(2): 281–284.

[15] 李强, 李志勇, 张浩东, 等. 响应面法优化纳米材料稳定的泡沫钻井液 [J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(1): 23–30.
LI Qiang, LI Zhiyong, ZHANG Haodong, et al. Study on foam drilling fluid stabilized with nanometerials optimized with RSM[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2020, 37(1): 23–30.

[16] 任保友, 蒲晓林, 曹成, 等. 纳米钻井液提高地层承压能力实验 [J]. 石油钻采工艺, 2018, 40(2): 179–184.
REN Baoyou, PU Xiaolin, CAO Cheng, et al. Experimental study on improving the formation pressure-bearing capacity by using nano-drilling fluid[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2018, 40(2): 179–184.

[17] 辛迎春. 纳米 $SiO_2$ 改性稠油高效破乳剂的研制及应用 [J]. 石油钻探技术, 2008, 35(5): 75–77.
XIN Yingchun. Research and application of modified nano-sized silica demulsifier for heavy oil[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 35(5): 75–77.

[18] 王伟吉, 邱正松, 钟汉毅, 等. 钻井液用新型纳米润滑剂 SD-NR 的制备及特性 [J]. 断块油气田, 2016, 23(1): 113–116.
WANG Weiji, QIU Zhengsong, ZHONG Hanyi, et al. reparation and properties of nanoparticle-based lubricant SD-NR for drilling fluids[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2016, 23(1): 113–116.

[19] 雷天猛, 王秀军, 王姗姗, 等. 纳米二氧化硅改性聚合物的油藏适用性评价与微观驱油效果研究 [J]. 石油钻探技术, 2021, 49(1): 107–112.
LEI Tianmeng, WANG Xiujun, WANG Shanshan, et al. Research on reservoir applicability evaluation and micro oil flooding effect of a nano-Silica modified polymer[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2021, 49(1): 107–112.

[20] 王胜, 谌强, 袁学武, 等. 适用于低温地层的纳米复合水泥浆体系研究 [J]. 石油钻探技术, 2021, 49(6): 73–80.
WANG Sheng, CHEN Qiang, YUAN Xuewu, et al. Research on a nano-composite cement slurry system suitable for low-temperature formations[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2021, 49(6): 73–80.

[21] HUANG T, CREWS J B, AGRAWAL G. Nanoparticle pseudo-crosslinked micellar fluids: optimal solution for fluid-loss control with internal breaking[R]. SPE 128067, 2010.

[22] CREWS J B, HUANG Tianping. Performance enhancements of viscoelastic surfactant stimulation fluids with nanoparticles[R]. SPE 113533, 2008.

[23] CREWS J B, HUANG Tianping, WOOD W R. The future of fracturing-fluid technology and rates of hydrocarbon recovery[R]. SPE 115475, 2008.

[24] CREWS J B, GOMAA A M. Nanoparticle-associated surfactant micellar fluids: an alternative to crosslinked polymer systems[R]. SPE 157055, 2012.

[25] GURLUK M R, NASR-EL-DIN H A, CREWS J B. Enhancing the performance of viscoelastic surfactant fluids using nanoparticles[R]. SPE 164900, 2013.

[26] 杨兆中, 朱静怡, 李小刚, 等. 含纳米颗粒的黏弹性表面活性剂泡沫压裂液性能 [J]. 科学技术与工程, 2018, 18(10): 42–47.
YANG Zhaozhong, ZHU Jingyi, LI Xiaogang, et al. The performance of viscoelastic foamed fracturing fluids with nanoparticles[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(10): 42–47.

[27] 段瑶瑶, 杨战伟, 杨江, 等. 一种新型纳米复合清洁压裂液的研究与应用 [J]. 科学技术与工程, 2016, 16(30): 68–72.
DUAN Yaoyao, YANG Zhanwei, YANG Jiang, et al. Research and application of a new nanocomposite cleaning fracturing fluid[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(30): 68–72.

[28] 杜涛, 姚奕明, 蒋廷学, 等. 新型疏水缔合聚合物压裂液综合性能评价 [J]. 精细石油化工, 2014, 31(3): 72–76.
DU Tao, YAO Yiming, JIANG Tingxue, et al. Study on properties of new hydrophobic associating polymer fracturing fluid[J]. Speciality Petrochemicals, 2014, 31(3): 72–76.

[29] 杜涛, 姚奕明, 蒋廷学, 等. 新型疏水缔合聚合物压裂液性能研究与现场应用 [J]. 精细石油化工, 2015, 32(2): 20–24.
DU Tao, YAO Yiming, JIANG Tingxue, et al. Properties and field application of a novel hydrophobic associating polymer fracturing fluid[J]. Speciality Petrochemicals, 2015, 32(2): 20–24.

[30] 潘意坤, 郭平, 罗强, 等. 致密气在 α-$SiO_2$(010)面吸附的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35(3): 415–421.
PAN Yikun, GUO Ping, LUO Qiang, et al. First-principles calculation of adsorption for tight gas on α-$SiO_2$(010) surface[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2018, 35(3): 415–421.

[编辑　刘文臣]