纳米 SiO_2/HPAM/NaCl 分散体系的稳定性、流变性及驱油性能研究

陈五花[1,2,*]，王业飞[1,2]，何臻培[1,2]，丁名臣[1,2]

（1. 中国石油大学(华东) 非常规油气开发教育部重点实验室，山东 青岛 266580；
2. 中国石油大学(华东)石油工程学院 山东省油田化学重点实验室，山东 青岛 266580）

摘 要：利用纳米粒度及 Zeta 电位分析仪、流变仪和悬滴法对纳米 SiO_2/HPAM/NaCl 体系 60 ℃的稳定性、流变性及油水界面张力进行了研究。结果表明，HPAM 的加入使 SiO_2 悬浮液的 Zeta 电位更负、粒径明显增加，静置 10 d 无明显浑浊现象。加入纳米 SiO_2 后，HPAM 溶液的黏度增加，耐温、耐盐和耐剪切性能得到改善。对于质量分数为 0.18% 的 HPAM 溶液，SiO_2 质量分数小于 0.5% 时，随 SiO_2 质量分数的增加，体系的黏度、储能模量和损耗模量增加，临界线性应变减小，蠕变回复能力增强；SiO_2 质量分数大于 0.5% 时，出现了相反的现象；这是因为 SiO_2 质量分数不同时，HPAM 在 SiO_2 表面的吸附量、吸附构型及两者之间形成的网状结构不同。纳米 SiO_2 的加入同时强化了 HPAM 降低油水界面张力的性能，加入质量分数为 0.2% 和 0.5% 的 SiO_2 后，HPAM 的采收率分别提高了 4.5% 和 6.0%。

关键词：纳米 SiO_2；HPAM；黏弹性；稳定性；提高采收率
中图分类号：TE39 **文献标识码**：A

Stability, rheology and displacement performance of nano-SiO_2/HPAM/NaCl dispersion systems

CHEN Wu-hua[1,2,*], WANG Ye-fei[1,2], HE Zhen-pei[1,2], DING Ming-chen[1,2]

(1. *Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development, China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266580, *China*;
2. *Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266580, *China*)

Abstract: The stability, rheological properties and oil/water interfacial tension of Nano-SiO_2/HPAM/NaCl systems at 60 ℃ were studied by Zetasizer, rheometer and spin-drop method, respectively. The results indicated that the zeta potential value of nano-SiO_2 became more negative and the particle size was significantly increased with addition of HPAM. Meanwhile, there was no obvious turbidity phenomenon after 10 d. The nano-SiO_2/HPAM suspensions had higher viscosity and the viscosity retention was improved in the presence of salt at high temperature and shear rate as compared to HPAM solution. In this work, the nano-SiO_2 threshold for 0.18% (mass ratio) HPAM solution was 0.5% (mass ratio). When the mass ratio of nano-SiO_2 was less than 0.5%, the viscosity, storage modulus, loss modulus and creeping recovery properties were enhanced as well as the critical strain was decreased with the increase of nano-SiO_2 mass fraction. However, the opposite phenomenon was investigated when the mass ratio of nano-SiO_2 was more than 0.5%. The reason for this result was that the polymer amounts, polymer conformation onto the nano-SiO_2 surface and the network structure between nano-SiO_2 and HPAM were different when the nano-SiO_2 mass fraction was different. Oil/water interfacial tension values of nano-SiO_2/HPAM suspensions were lower than that of HPAM solution, and thus with addition of 0.2% and 0.5% (mass ratio) nano-SiO_2, the nano-SiO_2/HPAM suspensions had ultimate oil recoveries of 4.5% and 6.0% higher than polymer flooding.

Key words: nano-SiO_2; HPAM; viscoelasticity; stability; enhanced oil recovery

聚合物驱是一种有效的提高原油采收率的方法，其中部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)是目前应用最广泛的聚合物[1]，HPAM 通过增加水相黏度和降低水相渗透率，改善水油流度比，从而提高原油采收率[2]，但是 HPAM 在驱油过程中也存在一系列的问题，如盐敏效应、化学降解、剪切降解等问题[3]。为了增强 HPAM 的耐温耐盐性能，人们采取了各种方法，如合成了超高分子量的 HPAM，引入新的耐温

Received: 2020-01-06; Revised: 2020-04-06

* Corresponding author. E-mail: cwh8157@163.com.

The project was support by the National Science and Technology Major Project of China (2016ZX05058-003-003).
国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(2016ZX05058-003-003)资助
本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813).

耐盐单体和丙烯酰胺共聚等[4]。

最近，纳米颗粒由于其特殊的表面性能，逐渐引起人们的重视，同样也应用到了聚合物驱当中。目前，主要有两种方法将聚合物和纳米颗粒结合起来使用。一是对纳米颗粒进行表面改性或者通过反应将聚合物接枝在纳米颗粒表面[5-8]，这种方法使得聚合物能够更加牢固地吸附在纳米颗粒表面。另外一种就是直接将聚合物和纳米颗粒进行物理混合，在此方面也做了大量的相关研究[9-13]，发现在丙烯酰胺类聚合物中添加纳米颗粒后，由于所用的纳米颗粒如 SiO_2 表面含有大量的硅羟基，而所用的丙烯酰胺类聚合物含有酰胺基，因此，纳米 SiO_2 和聚合物可以通过氢键作用使聚合物吸附在 SiO_2 表面，且相互交联形成三维网状结构，使聚合物溶液的黏度增加[11]。

但是这些研究主要集中在不同温度、剪切速率等条件下纳米颗粒对聚合物溶液黏度的影响，而不同浓度纳米颗粒对聚合物溶液流变性包括黏弹性、临界线性应变以及蠕变回复等性能影响的研究报道很少，特别是在温度和矿化度较高时。而温度和矿化度也是纳米颗粒悬浮液不稳定的主要因素[14,15]，纳米颗粒在聚合物驱中的分散稳定性是一个不容忽视的问题。因此，本研究以 1.0%（质量分数）的氯化钠为分散介质，温度为 60 ℃时，根据沉降观察、Zeta 电位及粒径的测量分析了不同质量分数纳米 SiO_2/HPAM 分散体系的稳定性，利用流变仪研究了不同质量分数纳米 SiO_2 对 HPAM 溶液黏度、黏弹性、临界线性应变及蠕变回复性能的影响，发现对于固定浓度的 HPAM，纳米 SiO_2 存在着最佳浓度，结合红外光谱及 Zeta 电位和粒径实验，从 HPAM 与 SiO_2 之间的相互作用及 HPAM 在 SiO_2 表面的吸附构型角度对该现象进行了分析，同时研究了不同质量分数纳米 SiO_2 对分散体系降低油水界面张力及提高采收率能力的影响。

1　实验原料和方法

1.1　实验原料

实验原料：纳米 SiO_2（Sigma-Aldrich 公司提供，LUDOX@ HS-30 胶体 SiO_2、质量分数为 30%、平均粒径 13 nm、pH=9.8），HPAM（SNF Floerger 公司提供，商品名 FP6030，相对分子质量约为 2.5×10^7，水解度为 23%–27%），胜利油田稠油（60 ℃的黏度和密度分别为 537 mPa·s 和 9.97 g/cm^3）

1.2　实验样品的配制

HPAM 溶液的配制：将一定量的 HPAM 粉末加入到质量分数为 1.0% 的氯化钠盐水中，使 HPAM 的质量分数为 0.18%，以 100 r/min 的速率将聚合物缓慢搅拌 48 h。纳米 SiO_2/HPAM 分散体系的制备：首先用去离子水将质量分数为 30% 的 SiO_2 悬浮液稀释至 0.2%–1.5%，再将 HPAM 粉末分别加入到质量分数为 0.2%–1.5% 的 SiO_2 悬浮液中，使 HPAM 的质量分数为 0.18%，缓慢搅拌 48 h，然后向纳米 SiO_2/HPAM 分散体中加入一定量的氯化钠，使氯化钠的质量分数为 1.0%，缓慢搅拌 2 h。

1.3　纳米 SiO_2/HPAM 分散体系性能的测定

1.3.1　红外光谱表征

利用 Bruker-Vertex 型红外光谱仪对 HPAM 溶液及 SiO_2/HPAM 体系进行了红外分析，样品在 60 ℃下干燥并研磨成粉末，采用溴化钾压片法制样，扫描 4000–450 cm^{-1}。

1.3.2　分散体系稳定性的测定

分散体系配制好后，立即装入透明密封的样品瓶并置于 60 ℃的恒温箱中，静置 10 d 后拍照，从而得到纳米 SiO_2 质量分数对分散体系稳定性的影响。

布鲁克海文纳米粒度及 Zeta 电位分析仪能够同时测量分散体系的 Zeta 电位及粒径。样品测量前用酒精和去离子水对电极和样品池进行仔细冲洗，仪器自我平衡时间为 60 s，然后用毛细管样品池测量 Zeta 电位，聚苯乙烯透明样品池测量粒径。每个样品重复测量五次并取平均值。

1.3.3　分散体系流变性的测定

利用 MCR302 流变仪（同轴圆筒测试系统）对分散体系的流变性进行了测定。首先采用旋转模式测量了不同条件下的黏度；然后采用振荡剪切模式对黏弹性进行了测定，其中，应变扫描实验中振荡频率固定为 1 Hz，频率扫描实验中应变固定为 0.1%（线性黏弹性范围内），蠕变回复实验中施加的应力为 0.2 Pa。

1.3.4　体系界面张力的测定

利用 TX-500C 旋转滴界面张力测量仪（美国科诺工业有限公司）测量了分散体系和油之间的界面张力，分析纳米 SiO_2 的加入对 HPAM 降低油水界面张力的影响，其中转速为 6000 r/min。

1.3.5　岩心驱替实验

首先将岩心（长：100 mm，宽：25 mm，渗透率：1.35 μm^2）用模拟盐水饱和，然后把油以 0.2 mL/min的流量注入岩心饱和油，记录出水量，将岩心老化 24 h。用模拟盐水以 0.25 mL/min 的流量注入岩心，直到含水率接近 100%，接着注入

0.5 PV的驱油体系,随后继续进行水驱,直到含水率接近100%。实验在60 ℃的恒温箱中进行。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO_2/HPAM 体系的红外光谱分析

为了分析 HPAM 与 SiO_2 之间的相互作用,首先对 HPAM 溶液及纳米 SiO_2/HPAM 体系进行了红外表征,结果见图1。

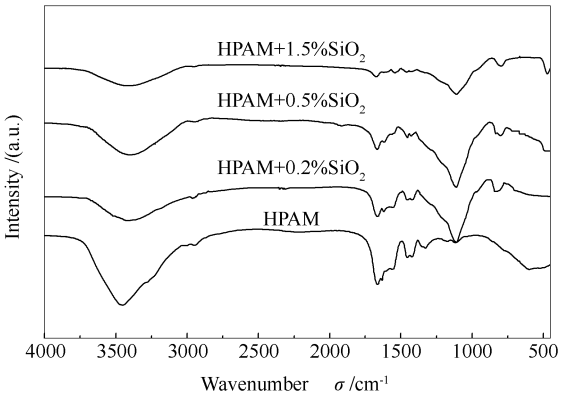

图1 HPAM溶液和纳米 SiO_2/HPAM 体系的红外光谱谱图

Figure 1 FT-IR spectra for HPAM solution and nano-SiO_2/HPAM systems

根据图1得到了 HPAM 的特征吸收峰,3412 和 3205 cm^{-1}处归属于 N–H 的伸缩振动,1665 cm^{-1}处归属于酰胺 I 带(C=O)的伸缩振动峰,1616 cm^{-1}处归属于酰胺 II 带(N–H)的弯曲振动峰[16]。HPAM 溶液中加入 SiO_2 后,1110 和797 cm^{-1}处出现了两个峰,分别对应于 Si–O–Si 的非对称拉伸和弯曲振动;3100–3800 cm^{-1}(对应于 N–H、Si–OH 和–OH 的基团振动)处的谱带变得更宽更钝,且吸收峰移向较低的波数,表明 HPAM 的酰胺基与 SiO_2 表面的硅羟基之间形成了氢键(酰胺基的 O/N 与 SiO_2 表面的–OH 之间形成氢键:SiO–H…N–H,SiO–H…O–CNH_2;酰胺基的 H 与 SiO_2 表面的 O 之间形成氢键:SiO…HNH–CO–C),氢键的形成使 HPAM 链吸附在纳米 SiO_2 表面[9]。SiO_2 的质量分数为0.2%、0.5%和1.5%时,纳米 SiO_2/HPAM 体系的红外光谱谱图不同,对比发现 SiO_2 的质量分数为0.5%时,3100–3800 cm^{-1}处吸收峰更强一些,说明此时 SiO_2 和 HPAM 间的氢键作用较强[17]。

2.2 分散体系的稳定性

利用沉降法观察了分散体系静置初始和10 d时的稳定性,并和单独的纳米 SiO_2 悬浮液进行了比较,结果见图2。

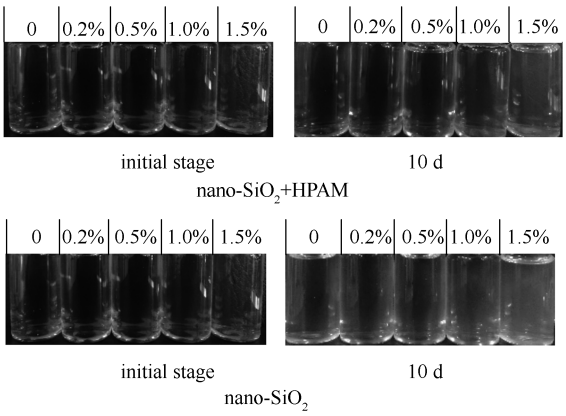

图2 分散体系静置初始和10 d时的状态

Figure 2 Visual status of dispersion systems at initial stage and 10 d

由图2可知,静置10 d后,SiO_2 的质量分数为1.0%和1.5%的纳米 SiO_2 悬浮液出现了浑浊,加入 HPAM 后,体系的浑浊情况减轻,说明纳米 SiO_2/HPAM 体系具有良好的稳定性。为了更进一步研究分散体系的稳定性,对 SiO_2/HPAM 体系、SiO_2 悬浮液和 HPAM 溶液静置初始和10 d时的粒径以及 Zeta 电位进行了测量,结果分别见图3和表1。

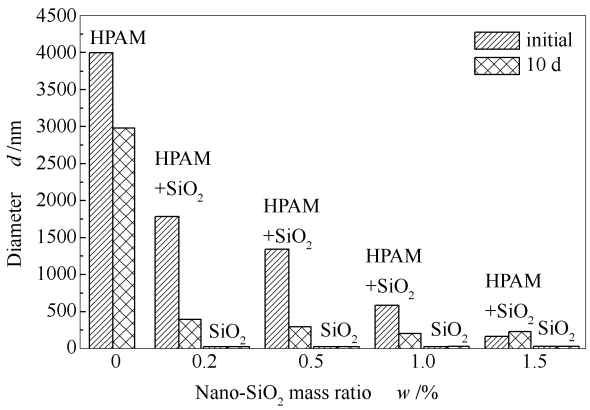

图3 分散体系不同静置时间时的粒径

Figure 3 Particle size of dispersion systems at different time intervals

表1 分散体系不同静置时间的 Zeta 电位

Table 1 Zeta potentials of dispersion systems at different time intervals

w (SiO_2) /%	Zeta potential/mV			
	HPAM+SiO_2		SiO_2	
	initial	10 d	initial	10 d
0	−65.5	−52.3	–	–
0.2	−32.8	−29.2	−8.8	−7.9
0.5	−31.5	−27.9	−15.4	−12.9
1.0	−30.5	−26.6	−17.6	−14.8
1.5	−27.4	−24.9	−19.3	−16.9

和纳米 SiO_2 悬浮液相比，SiO_2/HPAM 体系具有更大的粒径，这是因为 HPAM 和 SiO_2 之间的氢键作用使 HPAM 吸附在 SiO_2 表面，在吸附的过程中，一个聚合物链可以同时吸附在多个纳米颗粒表面，同样一个纳米颗粒也可以同时吸附多个聚合物链，纳米颗粒在不同聚合物链之间起着物理交联剂的作用，从而形成了三维网状结构[11]，粒径明显增大；HPAM 溶液的 Zeta 电位为 −65.5 mV，在纳米 SiO_2 表面的吸附使得体系的 Zeta 电位变得更负，因此，SiO_2/HPAM 体系颗粒之间的距离远，排斥力大，且聚合物分子链段上的水化基团会增加 SiO_2 颗粒的水化膜厚度，增加了颗粒之间的排斥力，SiO_2/HPAM 体系具有良好的稳定性。

和 HPAM 溶液相比，SiO_2/HPAM 体系具有较小的粒径，这与 Giraldo 等[18]的研究结果是一致的，Giraldo 认为这是由于纳米 SiO_2 表面吸附了 HPAM 分子从而降低了 HPAM 之间的相互作用，且粒径的减小可以减少 HPAM 在孔口处的滞留堵塞，对 HPAM 溶液提高采收率是有利的。

SiO_2 质量分数不同时，纳米 SiO_2/HPAM 体系的 Zeta 电位和粒径明显不同。由表 1 可见，SiO_2 质量分数越小，Zeta 电位负值越大，说明 SiO_2 浓度越小，HPAM 在 SiO_2 表面的吸附量越大[19]。由图 3 可知，随 SiO_2 质量分数的增加，体系的粒径逐渐减小，静置初始这种现象更加明显。聚合物在固体颗粒表面的吸附构型通常有三种：尾式、环式和链轨式[20]，采取哪种构型与聚合物在颗粒表面的吸附量有关[21]。实验中 HPAM 的浓度是固定的，SiO_2 的质量分数为 0.2% 时，SiO_2 表面吸附的 HPAM 较多，吸附在 SiO_2 表面的 HPAM 分子来不及进行重构，新的 HPAM 分子已经吸附在了 SiO_2 的表面，因此，HPAM 分子在 SiO_2 表面主要是尾式或环式吸附，此时粒径较大；SiO_2 的质量分数为 0.5% 时，SiO_2 表面 HPAM 的吸附量有所降低，HPAM 在 SiO_2 表面有较充分的时间进行重构，从而采取了链轨式的吸附构型，粒径有所减小；SiO_2 的质量分数为 1.0% 和 1.5% 时，HPAM 在 SiO_2 表面的吸附量非常少，因此，有充足的时间进行重构，采取了较平坦的吸附构型，粒径明显减小。HPAM 在 SiO_2 表面的吸附构型同样会影响体系的流变性，后面会讨论到。

和静置初始相比，10 d 后 Zeta 电位绝对值和粒径均有所降低，特别是 SiO_2 的质量分数为 0.2% 和 0.5% 时，体系的粒径降低明显。这是因为静置初始，HPAM 在 SiO_2 表面采取了尾式、环式或链轨式的构型，随着时间的延长，HPAM 在 SiO_2 表面的吸附构型达到最终的平衡[21]，同时 60 ℃时 HPAM 会产生降解，因此，体系粒径降低明显。SiO_2 的质量分数为 1.0% 时，静置初始 HPAM 在颗粒表面基本达到了吸附平衡，只是由于降解作用粒径有所降低。SiO_2 的质量分数为 1.5% 时，随着静置时间的延长，体系出现了弱絮凝现象，粒径反而有所增大。

2.3　纳米 SiO_2 对 HPAM 溶液流变性的影响

2.3.1　纳米 SiO_2 对 HPAM 黏度的影响

图 4(a) 为 60 ℃，剪切速率为 7.34 s^{-1} 时，黏度随 SiO_2 质量分数的变化。纳米 SiO_2 的黏度非常小，接近于水的黏度，说明 SiO_2 本身没有增黏性。HPAM 溶液中添加纳米 SiO_2 后，黏度增加，其中，SiO_2 的质量分数为 0.2% 时，黏度增加明显；SiO_2 的质量分数为 0.5% 时，黏度增加趋势减缓；SiO_2 的质量分数大于 0.5% 时，分散体系的黏度随 SiO_2 质量分数的增加有降低的倾向。

图 4(b) 为 60 ℃，SiO_2 的质量分数为 0.5%，剪切速率为 7.34 s^{-1} 时，氯化钠质量分数对黏度的影响。随氯化钠浓度的增加，HPAM 溶液及纳米 SiO_2/HPAM 体系的黏度均降低，但是分散体系的黏度始终比 HPAM 溶液大。HPAM 是阴离子聚合物，链节之间存在着排斥力使聚合物在液相中形成比较疏松的结构，氯化钠会屏蔽聚合物链上的负电荷使聚合物溶液的黏度降低，纳米 SiO_2 加入后，其表面带有大量的负电荷且具有高比表面的特点，因此，和 HPAM 之间存在着竞争吸附金属阳离子的作用，减弱了金属阳离子对聚合物分子链负电荷的屏蔽，使 HPAM 在液相中的有效分子体积增加，改善了 HPAM 溶液的抗盐性能。同时由于氢键作用使纳米 SiO_2 和 HPAM 之间形成网络结构进一步增加了 HPAM 溶液的黏度。纳米 SiO_2 虽然无法抑制 HPAM 溶液黏度的降低，但在一定程度上可以弥补 HPAM 溶液的黏度损失。

图 4(c) 为剪切速率为 7.34 s^{-1} 时，温度对黏度的影响。随温度的升高，HPAM 溶液及分散体系的黏度均降低。这是因为温度升高，分子间力减小，不利于网络结构的形成；同时，温度升高使聚合物的溶剂化程度减小，克服原子内旋转阻力的能力增加，从而使高分子链更加蜷曲，黏度下降[22]。在所有的温度范围内，分散体系的黏度均大于 HPAM 溶液，其中，SiO_2 质量分数对分散体系黏度的影响趋势和图 4(a) 一致。同时可以看出不加 SiO_2 时，HPAM 溶

液的黏度随温度的升高降低的比较明显,但加了 SiO_2 后,黏度降低的趋势减弱,说明 SiO_2 的加入增强了 HPAM 溶液的耐温性。

图 4(d)为 60 ℃时剪切速率对黏度的影响。随剪切速率的增加,体系的黏度均降低,而且在整个剪切速率范围内,分散体系的黏度均大于 HPAM 溶液,说明 SiO_2 的加入使 HPAM 溶液的抗剪切性能得到了提高。

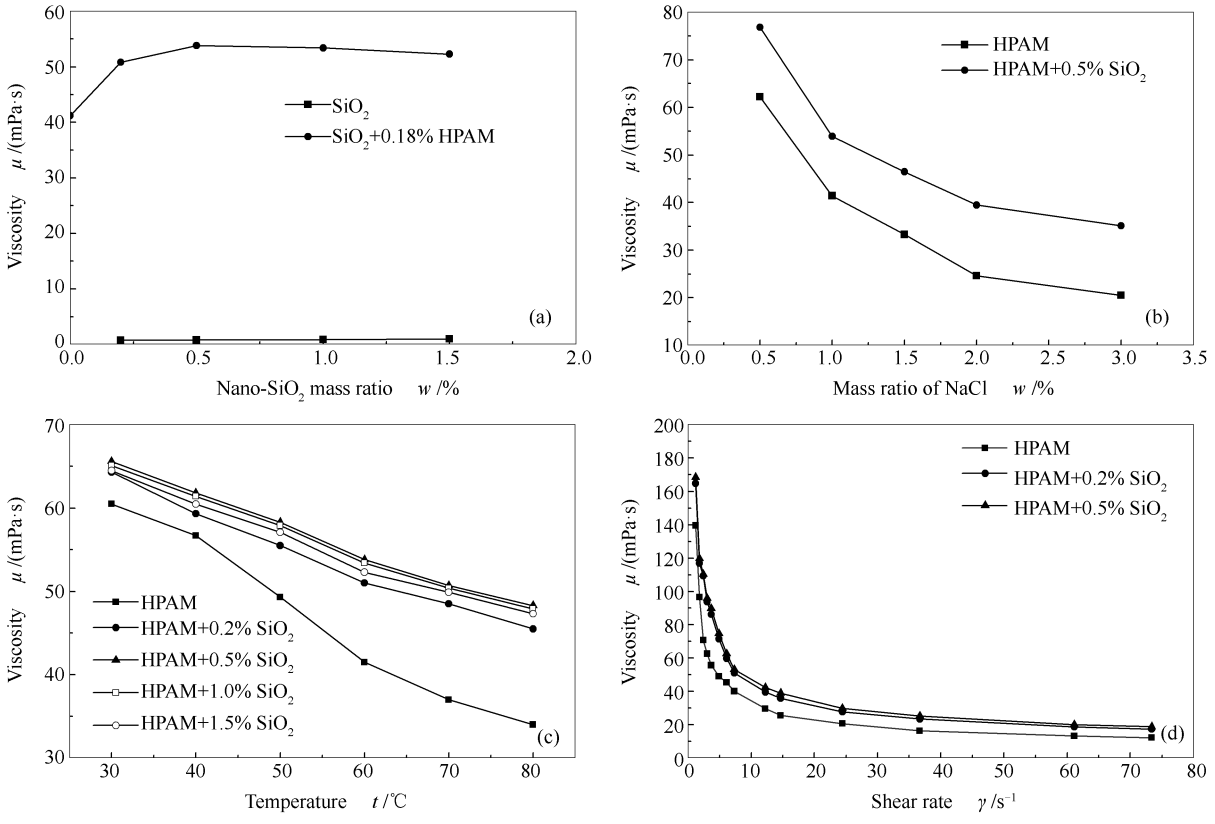

图 4 不同条件下 HPAM 溶液及纳米 SiO_2/HPAM 体系的黏度

Figure 4 Viscosities of HPAM solution and nano-SiO_2/HPAM systems at different conditions

2.3.2 纳米 SiO_2 对 HPAM 黏弹性的影响

2.3.2.1 应变扫描实验

图 5(a)和(b)分别给出了储能模量 G' 和损耗模量 G'' 与应变 γ 之间的关系曲线。储能模量和损耗模量是表征分散体系黏弹性的两个重要参数,G' 表征了体系弹性的大小,而 G'' 反映了体系的黏性特征。

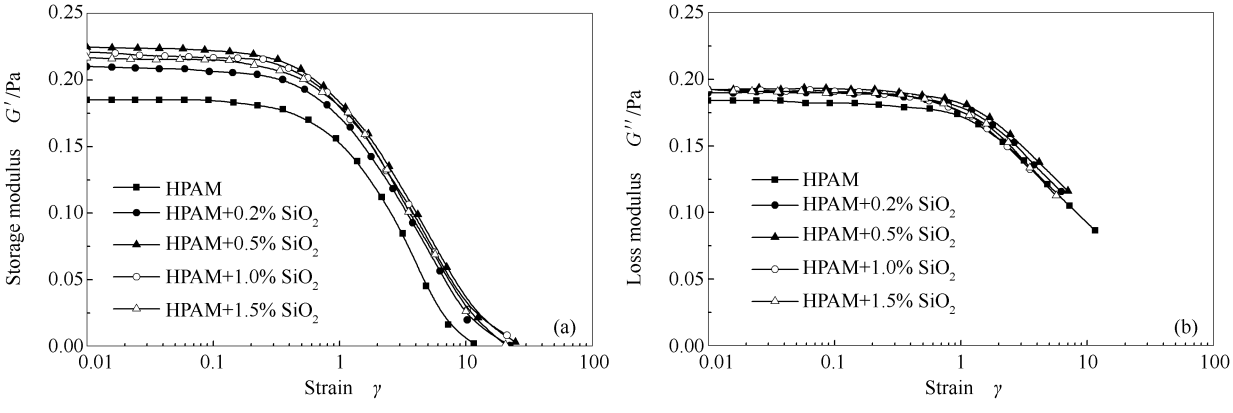

图 5 HPAM 溶液以及纳米 SiO_2/HPAM 体系的应变扫描实验

Figure 5 Strain sweep response for HPAM solution and nano-SiO_2/HPAM systems

加入纳米 SiO_2 后,HPAM 溶液的黏弹性得到了增强,且弹性增加的趋势更明显一些。SiO_2 的质量分数小于 0.5% 时,体系的储能模量和损耗模量随 SiO_2 质量分数的增加而增加;SiO_2 的质量分数大于

0.5% 时，黏弹性随 SiO_2 浓度的增加有小幅度的降低。当振荡剪切应变较小时，储能模量和损耗模量几乎不随剪切应变的增加而变化，说明处于线性黏弹性范围内；随着剪切应变的加大，体系的储能模量和损耗模量都降低，其中，储能模量降低的更明显，其数值明显小于损耗模量，说明此时结构几乎完全被破坏，体系表现出纯黏性的性质。线性黏弹性区可以用临界线性应变表征，一般将储能模量减低到初始值 95% 时对应的应变称为临界线性应变 γ_{cl}[23]，根据图 5(a) 得到了 SiO_2 的质量分数为 0、0.2%、0.5%、1.0% 和 1.5% 时体系的临界线性应变，分别是 0.941、0.796、0.546、0.795 和 0.731。HPAM 溶液中添加纳米 SiO_2 后，临界线性应变减小，其中，SiO_2 的质量分数为 0.5% 时最小。

氢键作用使 HPAM 和 SiO_2 之间形成了结构强度大的空间网状结构，从而使得 HPAM 溶液中加入 SiO_2 后弹性增强，因此，SiO_2/HAPM 体系中各质点维持其在空间网络结构相应位置时所容许的形变减小，也就是临界线性应变减小；且 SiO_2 的质量分数为 0.5% 时储能模量最大，弹性最强，因此，临界线性应变最小。

2.3.2.2　频率扫描实验

图 6 为储能模量和损耗模量随振荡频率 ω 的变化曲线。在整个频率范围内，对于 HPAM 溶液，储能模量均小于损耗模量，没有出现交点，说明 HPAM 溶液主要表现出黏性性质；对于 SiO_2/HPAM 体系，在低频范围内，储能模量小于损耗模量，随着频率的增加，储能模量逐渐大于损耗模量，因此，两者出现了交点。加入质量分数为 0.5% 和 1.5% 的纳米 SiO_2 后，HPAM 溶液的黏弹性加强，交点向低频方向移动，且 SiO_2 的质量分数为 0.5% 时的黏弹性较强，交点对应的频率较低。频率越低说明网络结构密度越大，纳米 SiO_2 和 HPAM 之间交联程度越高，此时聚合物分子线团变形发展和回复受阻较小。

黏度和黏弹性实验均表明本研究中对于质量分数为 0.18% 的 HPAM 溶液来说，纳米 SiO_2 的最佳质量分数为 0.5%，此时体系表现出最好的流变性。这是因为 SiO_2 质量分数不同时，HPAM 和 SiO_2 之间形成的网状结构不同。

如前所示 SiO_2 的质量分数为 0.2% 时，HPAM 分子在 SiO_2 表面采取尾式或环式吸附，只有少量链节吸附在 SiO_2 表面，大部分链节伸入体相中成为链环和链端，HPAM 和 SiO_2 之间形成了如图 7(a) 所示的结构，由于 HPAM 与 SiO_2 之间的吸附链段少，对 SiO_2 的胶结作用弱，因此，形成的网状结构黏弹性较差；SiO_2 的质量分数为 0.5% 时，HPAM 在 SiO_2 表面采取链轨式的吸附构型，两者之间形成了如图 7(b) 所示的网状结构，此时两者之间的氢键作用强，有大量的接触点，相互缠结程度大，形成的网状结构致密，黏弹性强；当 SiO_2 质量分数增加到明显大于 HPAM 时，HPAM 在 SiO_2 表面采取较为平坦的构型，且纳米 SiO_2 之间也存在着吸引力，两者之间形成了图 7(c) 所示的网状结构，纳米 SiO_2 聚集在一起，减弱了 SiO_2 和 HPAM 之间的相互作用，聚合物不能有效地将纳米 SiO_2 包裹在网状结构之中，体系的黏弹性尤其是弹性反而降低。

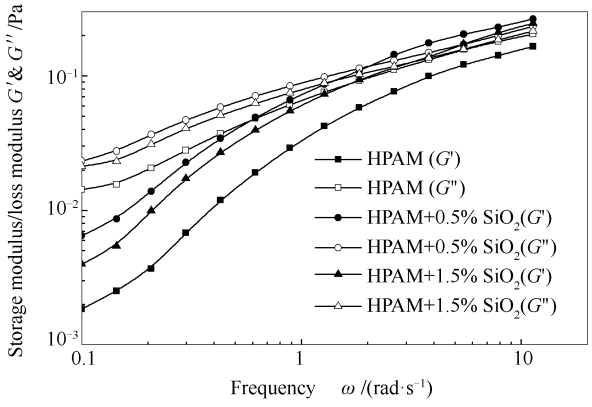

图 6　HPAM 溶液以及纳米 SiO_2/HPAM 体系的频率扫描实验

Figure 6　Frequency sweep response for HPAM solution and nano-SiO_2/HPAM systems

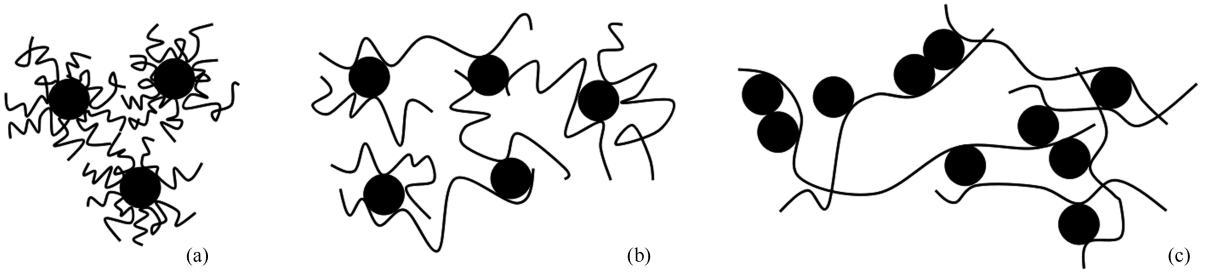

图 7　HPAM 和纳米 SiO_2 之间的交联示意图

Figure 7　Bridging models between HPAM and nano-SiO_2

2.3.2.3 蠕变回复实验

图 8 为 HPAM 溶液及纳米 SiO_2/HPAM 分散体系的蠕变/回复实验,其中,前 650 s 为应力施加过程,也就是蠕变过程,后 550 s 为应力消除过程,也就是回复过程。

当 SiO_2 的质量分数为 0、0.5% 和 1.5% 时,应力撤销后体系的应变回复率分别为 5.08%、34.6% 和 26.8%,均不能得到完全回复,但是添加 SiO_2 后应变回复性能得到了提高。在蠕变过程中产生的应变包括黏性应变和弹性应变,只有弹性应变在应力撤销后能回复,而 HPAM 溶液及 SiO_2/HPAM 分散体系是黏弹性流体,特别是 HPAM 溶液更多地表现出黏性特征,因此,应变均不能得到完全回复。HPAM 溶液中加入 SiO_2 后,体系的弹性和强度增加,从而更容易回复到接近初始状态,因此,SiO_2 的加入增强了 HPAM 溶液的蠕变回复能力,而驱油过程中聚合物的蠕变回复可以提高驱油效率[24]。

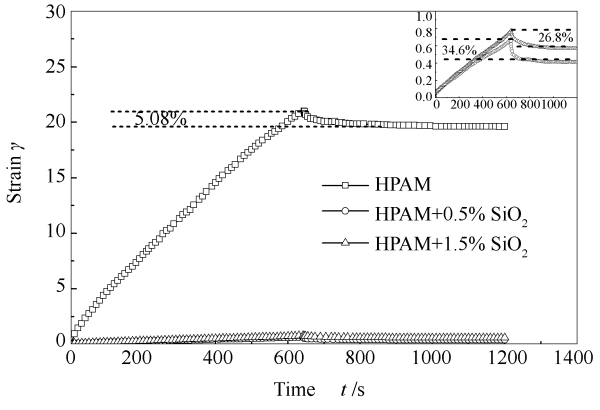

图 8 HPAM 溶液及纳米 SiO_2/HPAM 体系的蠕变回复实验

Figure 8 Creep and creep recovery experiments of HPAM solution and nano-SiO_2/HPAM dispersions

2.4 纳米 SiO_2 对 HPAM 降低油水界面张力性能的影响

图 9 为 SiO_2/HPAM 体系的动态界面张力曲线。由图 9 可知,纳米 SiO_2 的加入增强了 HPAM 降低油水界面张力的性能,文献表明[25],单独的纳米 SiO_2 没有降低界面张力的能力,这是因为 SiO_2 的亲水性非常强,主要分散在水相中,不能吸附在油水界面,而在 HPAM 溶液中添加纳米 SiO_2 后,氢键作用使 HPAM 链段吸附在 SiO_2 表面,而 SiO_2 颗粒被包裹在 HPAM 的自由链中,从而共同吸附在油水界面,使界面张力降低。当 SiO_2 的质量分数大于 1.0% 时,分散体系降低界面张力的能力随 SiO_2 质量分数的增加变化不明显,说明此时在油水界面已经达到了饱和吸附。

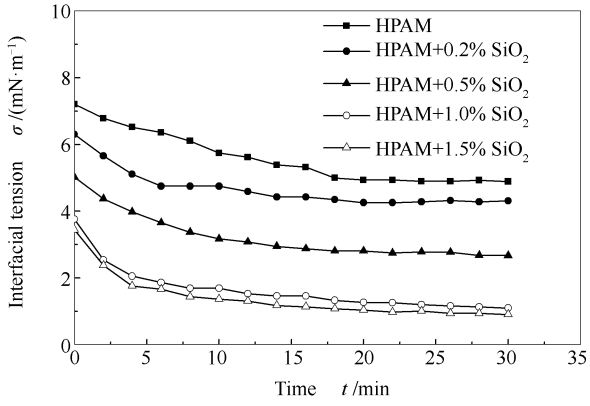

图 9 纳米 SiO_2 对 HPAM 降低界面张力的影响

Figure 9 Effect of nano-SiO_2 on the interfacial tension reduction capacity of HPAM

2.5 纳米 SiO_2 对 HPAM 溶液提高采收率的影响

图 10 为 HPAM 溶液和 SiO_2/HPAM 体系的采收率和注入压力随注入体积的变化曲线,驱替结果见表 2。和水驱相比,HPAM 溶液的采收率提高了22.7%,SiO_2 的质量分数为 0.2% 和 0.5% 时,分散体系的采收率分别提高了 27.2% 和 28.7%。由此可见,在 HPAM 溶液中加入质量分数为 0.2% 和 0.5% 的 SiO_2 后,黏弹性、蠕变回复能力和降低界面张力的能力增强,因此,和聚合物驱相比采收率分别提高了 4.5% 和 6.0%。正是由于加入 SiO_2 后 HPAM 溶液的黏弹性提高,因此,压降也增大。

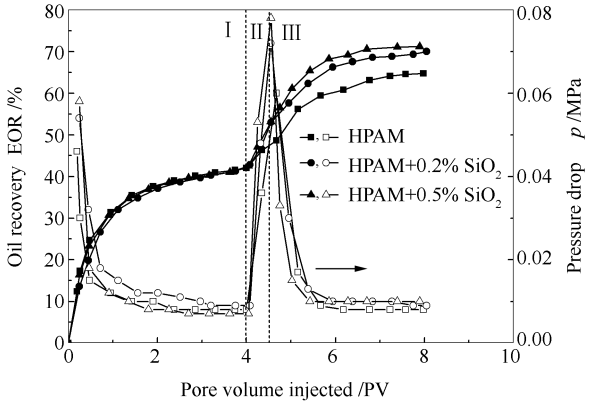

图 10 HPAM 溶液以及纳米 SiO_2/HPAM 体系的驱替实验

Figure 10 Core flooding studies of HPAM solution and HPAM/nano-SiO_2 suspensions

I: water flooding; II: polymer flooding; III: water flooding

表 2　不同体系提高稠油采收率实验

Table 2　Experimental data of different systems for enhanced heavy oil recovery

Chemical formula	Viscosity /(mPa·s)	Permeability /$10^{-3}\mu m^2$	Slug size/PV	Water flood recovery/%	Final recovery/%	Tertiary recovery/%
HPAM	41.5	1329.0	0.5	42.0	64.7	22.7
HPAM+0.2% SiO_2	51.0	1355.0	0.5	42.8	70.0	27.2
HPAM+0.5% SiO_2	53.1	1340.0	0.5	42.5	71.2	28.7

3　结　论

本研究对 60 ℃、质量分数为 1.0% 的氯化钠盐水中纳米 SiO_2/HPAM 体系的稳定性、流变性及提高采收率的能力进行了研究。纳米 SiO_2 悬浮液中加入 HPAM 后，由于两者之间的氢键作用，使得悬浮液的 Zeta 电位负值和粒径增加，稳定性得到了改善，静置 10 d 无明显浑浊现象，同时使 HPAM 降低油水界面张力的能力增强；氢键作用以及纳米 SiO_2 对金属阳离子的静电作用使得 SiO_2 加入后，HPAM 溶液的黏弹性和抗蠕变能力增强，抗温、抗盐和抗剪切性能得到改善，因此，在质量分数为 0.18% 的 HPAM 溶液中加入质量分数为 0.2% 和 0.5% 的纳米 SiO_2 后，采收率分别提高了 4.5% 和 6.0%。HPAM 浓度固定时，纳米 SiO_2 的浓度并不是越高效果越明显，这是因为 SiO_2 浓度不同时，HPAM 在 SiO_2 表面的吸附量和构型不同，本研究对于质量分数为 0.18% 的 HPAM 溶液，SiO_2 的最佳质量分数为 0.5%，此时 HPAM 在 SiO_2 表面采取的是链轨式吸附构型，两者之间的氢键作用强，形成了致密的网状结构，黏弹性及抗蠕变能力强。

参考文献

[1] WANG J, DONG M. Optimum effective viscosity of polymer solution for improving heavy oil recovery[J]. J Pet Sci Eng, 2009, **67**(3): 155-158.

[2] 李美蓉, 柳智, 宋新旺, 马宝东, 张文. 金属阳离子对聚丙烯酰胺溶液黏度的影响及其降黏机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(1): 43-47.
(LI Mei-rong, LIU Zhi, SONG Xin-wang, MA Bao-dong, ZHANG Wen. Effect of metal ions on the viscosity of polyacrylamide solution and the mechanism of viscosity degradation[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(1): 43-47.)

[3] PEI H H, ZHANG G C, GE J J, ZHANG L, WANG H. Effect of polymer on the interaction of alkali with heavy oil and its use in improving oil recovery[J]. Colloid Surface A, 2014, **446**(5): 57-64.

[4] 李美蓉, 黄漫, 曲彩霞, 曹绪龙, 张继超, 刘坤. 剪切作用对功能聚合物微观结构性能的影响研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(4): 449-455.
(LI Mei-rong, HUANG Man, QU Cai-xia, CAO Xu-long, ZHANG Ji-chao, LIU Kun. Effect of shear action on the microcosmic structure and performance of functional polymer used in oil displacement[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(4): 449-455.)

[5] CORREDOR R L M, SARAPARDEH A H, HUSEIN M M, DONG P M. Rheological behavior of surface modified silica nanoparticles dispersed in partially hydrolyzed polyacrylamide and xanthan gum solutions: Experimental measurements, mechanistic understanding, and model development[J]. Energy Fuels, 2018, **32**(10): 10628-10638.

[6] CAO J, SONG T, WANG X J, ZHU Y J, WANG S S, ZHAO M T, MIAO Y J, ZHANG J. Studies on the rheological properties of amphiphilic nanosilica and a partially hydrolyzed polyacrylamide hybrid for enhanced oil recovery[J]. Chem Eng Sci, 2019, **206**: 146-155.

[7] 郑超. 表面改性纳米二氧化硅的制备及其对 HPAM 驱油性能的影响[D]. 开封: 河南大学, 2017.
(ZHENG Chao. Preparation of surface modified nanosilica and its impact on enhanced oil recovery of HPAM solution[D]. Kaifeng: Henan University, 2017.)

[8] 覃孝平. 改性纳米 SiO_2/AA/AM 共聚物提高波及效率的可行性研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
(QIN Xiao-ping. The feasible research of improving sweep efficiency using the modified nano-SiO_2/AA/AM copolymer[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.)

[9] MOHAMMED B A, KOUROSH R, RADZUAN J, ALI E B. Appraising the impact of metal-oxide nanoparticles on rheological properties of HPAM in different electrolyte solutions for enhanced oil recovery[J]. J Pet Sci Eng, 2019, **172**: 1057-1068.

[10] KANG W L, CAO C X, GUO S J, TANG X C, ZEESHAN A L, GAO Y B, ZHANG X F, MUHAMMAD W I, YANG H B. Mechanism of silica nanoparticles better-thickening effect on amphiphilic polymers in high salinity condition[J]. J Mol Liq, 2019, **277**: 254-260.

[11] NEETISH K M, AJAY M. Studies on behavior of suspension of silica nanoparticle in aqueous polyacrylamide solution for application in enhanced oil recovery[J]. Pet Sci Technol, 2016, **34**(5): 429-436.

[12] MAGHZI A, KHARRAT R, MOHEBBI A, GHAZANFARI M H. The impact of silica nanoparticles on the performance of polymer solution in presence of salts in polymer flooding for heavy oil recovery[J]. Fuel, 2014, **123**: 123-132.

[13] KHALILINEZHAD S S, CHERAGHIAN G, ROAYAEI E, TABATABAEE H, KARAMBEIGI M S. Improving heavy oil recovery in the polymer flooding process by utilizing hydrophilic silica nanoparticles[J]. Energy Sources Part A, 2017, **12**: 1-10.

[14] SAEED J D S, LESLEY A J, ZHANG, Y H. Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for Enhanced oil recovery implications[J]. Fuel, 2018, **216**: 559-571.

[15] METIN C O, LAKEA L W, MIRANDA C R, NGUYEN Q P. Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions[J]. J Nanopart Res, 2010, **13**(2): 839-850.

[16] 王婷. pH 诱导 HPAM 及 HPAM/HEC 的水相自组装[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
(WANG Ting. pH-induced self-assembly of HPAM and HPAM/HEC in aqueous solution[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.)

[17] 林迪. 细菌胞外聚合物在土壤矿物和纳米颗粒表面的吸附及其驱动团聚机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018.
(LIN Di. Adsorption and aggregation mechanisms between bacterial extracellular polymeric substrances and soil minerals and nanoparticles[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018.)

[18] GIRALDO L J, GIRALDO M A, LLANOS S, MAYA G, ZABALA R D, NASSAR N N, FRANCO C A, ALVARADO V, CORTES F B. The effects of SiO_2 nanoparticles on the thermal stability and rheological behavior of hydrolyzed polyacrylamide based polymeric solutions[J]. J Pet Sci Eng, 2017, **159**:841-852.

[19] BARANY S. Polymer adsorption and electrokinetic potential of dispersed particles in weak and strong electric fields[J]. Adv Colloid Interface, 2015, **222**: 58-69.

[20] 刘付胜聪, 肖汉宁, 李玉平. 聚丙烯酸在纳米 TiO_2 表面吸附行为的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, **26**(4): 742-746.
(LIU FU Sheng-cong, XIAO Han-ning, LI Yu-ping. Adsorption behavior of poly(acrylic acid) on the surface of nanoparticulate titanium dioxide[J]. Chem J Chin Univ, 2005, **26**(4): 742-746.)

[21] GREGORY J, BARANY S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2011, **169**(1): 1-12.

[22] 孙秀芝. 注聚过程中 HPAM 水溶液剪切稳定性研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009.
(SUN Xiu-zhi. Study on shearing stability of HPAM solution in flooding[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2009.)

[23] CHEN W H, CHEN J. Crystallization behaviors of biodiesel in relation to its rheological properties[J]. Fuel, 2016, **171**:178-185.

[24] 蒲万芬, 彭彩珍, 扬清彦, 吴晓玲, 黄爱斌. 聚合物溶液在孔隙介质中的蠕变回复和驱油效率[J]. 西南石油学院学报, 2000, **22**(2): 62-67.
(PU Wan-fen, PENG Cai-zhen, YANG Qing-yan, WU Xiao-ling, HUANG Ai-bin. Effect of creeping reversion of polymer solution in porous medium on the displacement efficiency[J]. J Southwest Pet Inst, 2000, **22**(2): 62-67.)

[25] BINKS B P, RODRIGUES J A, FRITH W J. Synergistic interaction in emulsions stabilized by a mixture of silica nanoparticles and cationic surfactant[J]. Langmuir, 2007, **23**(14): 3626-3636.