

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



油田化学品与油品添加剂

功能性石墨烯量子点起泡剂的制备及性能

吴景春¹, 代勇辉¹, 石芳^{1*}, 殷鹏², 蓝斌斌³, 张春龙⁴

(1. 东北石油大学 提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 2. 东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 3. 大庆油田有限责任公司第六采油厂, 黑龙江 大庆 163458; 4. 大庆永铸石油技术开发有限公司, 黑龙江 大庆 166500)

摘要: 为制备一种稳泡能力较强, 降黏与起泡能力优异的石墨烯量子点 (GQDs) 起泡剂, 采用柠檬酸水热法制备了 GQDs, 然后对其进行 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂功能改性, 制备了两亲性石墨烯量子点型起泡剂 (D12-5-GQDs)。采用 FTIR、纳米粒度电位仪、UV-Vis 对 D12-5-GQDs 进行了结构表征和性能测试, 通过评价静/动态吸附量、界面张力、起泡高度和分流量, 阐明了不同实验条件下 D12-5-GQDs 的发泡能力、稳泡剂协同特性以及降黏调驱等能力。结果表明, 温度 31 °C 时, 质量浓度 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 的能力最佳, 15 min 内载液量可达 187 mL; D12-5-GQDs 应用范围在 30~350 °C, 质量浓度 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 水溶液在 350 °C 时起泡体积仍能 >200 mL; D12-5-GQDs 的抗吸附能力较强, 最终平衡吸附量约为 0.18 mg/g; 质量浓度 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 溶液调驱能力较好, 级差 4.6 与 16.6 对应的高、低渗最终分流量之比分别为 61 : 38 和 70 : 29; D12-5-GQDs 在 0.5 PV (孔隙体积) 的注入量下可迅速起效调驱, 并在 1.5 PV 左右使分流量趋于稳定。
关键词: 起泡剂; 石墨烯量子点; 泡沫复合驱; 稠油热采; 提高采收率; 油田化学品

中图分类号: TE357.46; TQ423.94 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1841-08

Preparation and properties of functionalized graphene quantum dots foaming agent

WU Jingchun¹, DAI Yonghui¹, SHI Fang^{1*}, YIN Peng², LAN Binbin³, ZHANG Chunlong⁴

[1. Key Laboratory for EOR Technology (Ministry of Education), Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2. College of Chemical Engineering and Technology, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 3. Daqing Oilfield Limited Company, No. 6 Oil Production Company, Daqing 163458, Heilongjiang, China; 4. Daqing Yongzhu Petroleum Technology Development Company, Daqing 166500, Heilongjiang, China]

Abstract: To prepare a graphene quantum dots (GQDs) foaming agent with strong foam stability, excellent viscosity reduction and foaming ability, GQDs were firstly prepared by citric acid hydrothermal method, and then modified with γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane coupling agent to obtain amphiphilic graphene quantum dot foaming agent (D12-5-GQDs). The D12-5-GQDs was characterized by FTIR, nanoparticle potentiometry, and UV-Vis for structural characterization and property analysis. The foaming ability, foam stabilizer's synergistic characteristics, and viscosity reduction and displacement control capability of D12-5-GQDs under different experimental conditions were elucidated by static and dynamic adsorption capacity, interfacial tension, foaming height, and fractional flow rate. The results showed that D12-5-GQDs with a mass concentration of 1.0 g/L exhibited the best foaming ability at 31 °C, with its fluid carrying capacity reaching 187 mL within 15 min. The application temperature range of D12-5-GQDs was 30~350 °C, and the foaming volume of D12-5-GQDs aqueous solution with a mass concentration of 1.0 g/L could still exceed 200 mL at 350 °C. D12-5-GQDs displayed stronger anti-adsorption ability, with a

收稿日期: 2025-05-08; 定用日期: 2025-07-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250326

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (52304026); 黑龙江省自然科学基金项目 (LH2024E007); 大庆市科技创新引导项目 (YZ-XS-202312-10)

作者简介: 吴景春 (1968—), 男, 教授, E-mail: w6529@163.com。联系人: 石芳 (1989—), 女, 副教授, E-mail: sfang1916@163.com。

final equilibrium adsorption capacity of only about 0.18 mg/g. The D12-5-GQDs solution with a mass concentration of 1.0 g/L showed good displacement control ability, with the ratio of high and low permeability final fractional flow rates corresponding to a gradation of 4.6 and 16.6 of 61 : 38 and 70 : 29, respectively. D12-5-GQDs could quickly take effect at an injection volume of 0.5 PV (pore volume) and stabilize the fractional flow rate at around 1.5 PV.

Key words: foaming agents; graphene quantum dots; foam composite flooding; thermal heavy oil recovery; enhanced oil recovery; oilfield chemicals

稠油热采技术是稠油开发中应用最广泛的技术之一^[1-3]。热泡沫流体应用在稠油开发中具有较好效果,其可以抑制蒸汽窜流和热水指进,提高波及效率^[4-5]。高温条件下,大多数起泡剂易分解,热稳定性较差^[6-9]。因此,亟需研制一种宽温度窗口下泡沫热稳定强的表面活性剂。

纳米表面活性剂在耐温和界面活性方面性能优异^[10]。石墨烯量子点(GQDs)因尺寸优势和绿色环保性而备受关注,其表面的活性位点高,易构建稳定界面膜。KHANI等^[11]研究发现, SiO₂、ZnO、Fe₂O₃ 纳米颗粒分别在质量分数为 0.06%、0.04%、0.02%时能够最大程度地稳定 CO₂ 泡沫。DEHAGHANI等^[12]制备的 Janus SiO₂ 纳米颗粒可有效提升泡沫稳定性与原油驱替效率。与 SiO₂ 纳米颗粒相比, GQDs 具有更小尺寸,赋予其更强的地层注入能力与原油降黏特性,已展现出显著应用优势^[13-14]。

本文拟采用柠檬酸水热法制备 GQDs,经硅烷偶联剂功能改性,制备两亲性石墨烯量子点型起泡剂(D12-5-GQDs)。对其进行结构表征和性能测试,通过吸附实验、泡沫驱替实验考察 D12-5-GQDs 的发泡能力、与稳泡剂的协同能力、起泡能力。以期为强非均质性低渗透稠油油藏开发提供一种绿色、高效的开发方案。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

贝雷岩心(4.5 cm×4.5 cm×30 cm),气测渗透率分别为 0.039、0.110 和 0.300 μm²;模拟地层水(矿化度 9393 mg/L),由质量浓度 4543 mg/L 的 NaCl、质量浓度 3750 mg/L 的 NaHCO₃、质量浓度 998 mg/L 的 Na₂CO₃、质量浓度 11 mg/L 的 CaCl₂、质量浓度 40 mg/L 的 MgCl₂·6H₂O、质量浓度 10 mg/L 的 Na₂SO₄ 和质量浓度 20 mg/L 的 KCl 配制而成。

柠檬酸(质量分数≥99%)、氢氧化钠(分析纯)、十二烷基羟丙基磷酸酯甜菜碱(DHBP)、甲脒(质量分数≥96%)、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂(γ-MPS,质量分数≥97%)、无水乙醇(分

析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,自制;氯仿(优级纯),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氨水(质量分数≥28.0%),赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

Tracker HTHP 700 型高温高压界面扩张/压缩流变仪,法国 Teclis Scientific 公司; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度电位仪,英国 Malvern 仪器有限公司; Lambda35 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; GB/T7462-94 型罗氏泡沫仪,安徽韦斯实验设备有限公司; CNG-700 界面张力仪,北京盛维基业科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 石墨烯量子点的制备

将 2 g 柠檬酸置于烧杯中,加热烧杯直至其底部温度恒温在 200 °C 约 2.5 h,待烧杯内物质变为橙红色液体后,滴入 100 mL 质量浓度 4 g/L 的氢氧化钠溶液,以 1000 r/min 转速磁力搅拌 15 min,再用质量浓度 10 g/L 的氢氧化钠调整溶液 pH 为 7,即得 GQDs 分散液。然后,选用截留相对分子质量为 2000 Da 的透析袋装入分散液并密封好,将其放入盛有去离子水的容器内,室温下透析 12 h,再使用 0.22 μm 的微孔膜进行过滤。最后,将滤液在-4 °C 下冷冻干燥 6~12 h,即得 1.5 g 黑色粉末状 GQDs。

1.2.2 γ-MPS 修饰 GQDs 的制备

将 1.5 g γ-MPS 溶解在 500 mL 体积比为 9 : 1 的无水乙醇与水混合溶剂中,用乙酸调节 pH=4~5,加热至 40 °C 搅拌 1 h,制备硅醇(Si—OH)。

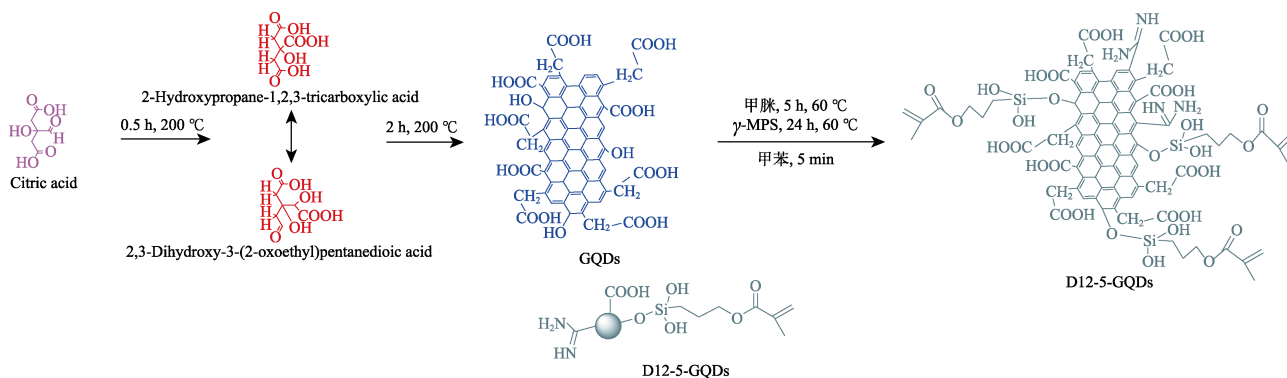
将 1.0 g GQDs 分散在 50 mL 氯仿中,然后加入 1 mL 甲脒,60 °C 搅拌 5 h。随后,旋蒸去除酰胺和氯仿后,以去离子水为溶剂配制成质量浓度为 2 g/L 的 GQDs 分散液。

将 2.0 g GQDs 分散液和硅醇按质量比 1 : 5 混合,氮气保护下 60 °C 搅拌 24 h。然后,加入 1.5 g 氨水(pH≈9)促进缩合反应,形成 Si—O—C 共价键。随后,将反应液进行离心(10000 r/min)处理 20 min,去除未反应的 γ-MPS 后,装入截留相

对分子质量为 2000 Da 的透析袋并密封, 将其放入盛有去离子水的容器内, 室温下透析 48 h, 去除小分子副产物。最后, 将固体在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥 6~12 h, 得到 1.1 g 由 γ -MPS 修饰的黑色粉末状 GQDs, 记为 KH-GQDs。

1.2.3 两亲性表面活性剂的制备

将 200 mL 甲苯与质量浓度 1 g/L 的 KH-GQDs



1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。粒径分布测试: 在 10 mg 样品中加入 1 mL 质量分数 0.1% 的吐温 80 水溶液, 进行冰浴 ($0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 超声 10 min 后, 在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 采用纳米粒度电位仪干法测试产物粒径分布。

按照 Q/SY 17815—2021《排水采气用起泡剂技术规范》, 采用罗氏泡沫仪倾倒法测试 D12-5-GQDs 和 DHBP 起泡剂 (质量浓度为 $0.5\sim 3.0\text{ g/L}$, 使用 9393 mg/L 矿化水配制) 在 $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的起泡性能。将恒温老化 30 min 的溶液经 3 次润洗后注入分液装置, 记录初始泡沫体积、起泡高度及载液量, 通过 3 次平行实验, 结果取算数平均值, 测试表面活性剂的发泡与稳泡特性。

用 9393 mg/L 矿化水配制质量浓度 1 g/L 的 D12-5-GQDs 矿化水溶液, 在 $30\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度梯度下恒温老化 30 min 后, 通入 30 s 氮气 (100 mL/min), 测试 15 min 内的发泡能力和稳泡性, 每个温度点 3 次平行, 结果取算数平均值。同步对比 DHBP、D12-5-GQDs、使用 SiO_2 纳米颗粒代替 GQDs, 经过相同方法修饰所得的产物 D12-5- SiO_2 三类起泡剂的性能差异, 每组实验重复 3 次, 结果取算数平均值。

1.4 吸附实验

1.4.1 静态吸附实验

采用矿化度 9393 mg/L 的模拟地层水配制不同质量浓度 ($500\sim 5000\text{ mg/L}$) D12-5-GQDs 起泡液, 采用 UV-Vis 测定其在 400 nm 处的吸光度。筛选

水分散液按体积比 1:1 混合, 均质 (15000 r/min) 乳化 5 min, 形成水包油 (O/W) 乳液。静置观察, 若乳液保持 24 h 以上不分层, 表明 KH-GQDs 成功稳定界面。使用注射器收集乳液界面吸附的 KH-GQDs, 在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥 6~12 h, 得到两亲性表面活性剂粉末, 记为 D12-5-GQDs。D12-5-GQDs 的合成路线如下所示。

100~200 目油砂老化后, 按固液比 ($\text{g}:\text{mL}$) 1:10 与起泡液混合, 置于 $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温箱内间歇振荡, 2 d 后离心取上清液测定吸光度, 根据测定的 D12-5-GQDs 起泡液质量浓度 ($x, \text{mg/L}$) -吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=0.00179x+0.00469$ ($R^2=0.98882$), 计算上清液中 D12-5-GQDs 的质量浓度。由式 (1) 计算静态吸附量 ($\Gamma, \text{mg/g}$)。

$$\Gamma = (\rho_0 - \rho) \times V / m \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ 分别为起泡剂吸附前后的质量浓度, mg/L ; V 为起泡液体积, L ; m 为砂子质量, g 。

1.4.2 动态吸附实验

分别配制质量浓度为 500、1000、2000、3000、4000、5000 mg/L 的 D12-5-GQDs 起泡剂溶液各 1000 g, 依次进行岩心水饱和和处理, 测定孔隙体积 (PV)。采用 10 PV 活性剂溶液驱替, 测定出口端流出物质量浓度。根据式 (2) 计算动态吸附量 ($Q, \text{mg/g}$):

$$Q = \left(\rho_0 \times V_0 - \sum_{i=1}^n \rho_i \times V_i \right) / m \quad (2)$$

式中: ρ_0 为注入样品质量浓度, mg/L ; V_0 为注入体积, L ; ρ_i 为第 i 个接样瓶中流出物质量浓度, mg/L ; V_i 为第 i 个接样瓶中流出物体积, L ; m 为岩心质量, g 。

1.5 调驱性能评价

稠油中加入质量浓度为 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 起泡剂溶液后, 测定其在 30、60、80 $^{\circ}\text{C}$ 时的黏度。使用双管并联贝雷岩心模型, 经 4 h 抽真空饱

和模拟水并测定孔隙体积后,将岩心置于 31 °C 恒温箱中预热后,以 0.60 mL/min 流速依次注入 0.5 PV 水驱段塞及 5 PV 泡沫驱段塞 (D12-5-GQDs 质量浓度 1.0 g/L),同步产液量动态数据,根据式 (3) 计算流体分流率:

$$K=L/L_1 \times 100 \quad (3)$$

式中: K 为分流率,%; L 与 L_1 分别为待测岩心的出液量与两根岩心的总出液量, mL。

再以质量浓度为 1.5 g/L 的 DHBP 起泡剂重复上述过程,作为对照实验。具体实验器材连接方式与流程示意图见图 1。

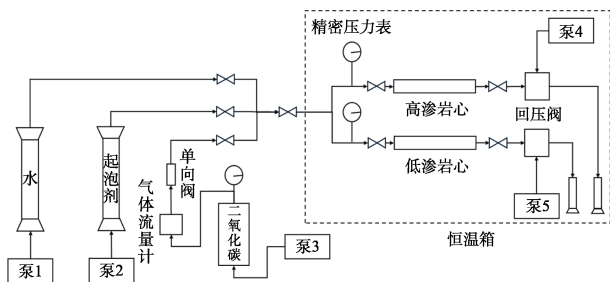


图 1 泡沫驱替测定分流率的流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flow chart of foam displacement measurement of fractional flow

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 D12-5-GQDs 和 GQDs 的 FTIR 谱图。

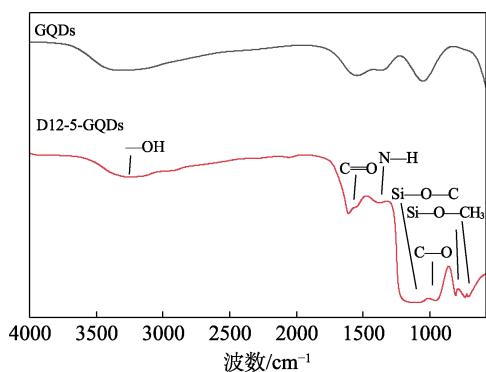


图 2 D12-5-GQDs 和 GQDs 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of D12-5-GQDs and GQDs

从图 2 可以看出,1630 和 1359 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动和羧酸的对称振动吸收峰; 3438 和 1021 cm^{-1} 处为 —OH 和 C—O 的伸缩振动吸收峰; 1600~1300 cm^{-1} 处为 N—H 的平面拉伸吸收峰; 1053 cm^{-1} 处为 Si—O—C 基团强而宽的特征吸收峰; 719、729 和 802 cm^{-1} 处为 Si—O—CH₃ 基团的特征峰。结果表明,目标产物已成功合成。

2.2 粒径分布分析

图 3 为 D12-5-GQDs 的粒径分布曲线。

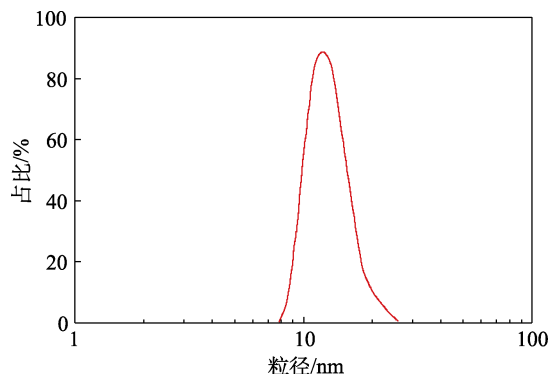


图 3 D12-5-GQDs 粒径分布曲线

Fig. 3 Particle size distribution curve of D12-5-GQDs

从图 3 可以看出, D12-5-GQDs 的粒径分布较为集中,其平均粒径为 12 nm。

2.3 起泡能力分析

2.3.1 质量浓度的影响

表 1 为 31 °C 时,质量浓度 0.5~3.0 g/L 的 D12-5-GQDs 和 DHBP 起泡剂在矿化度 9393 mg/L 中的起泡性能。

表 1 不同质量浓度表面活性剂的起泡性能

Table 1 Foaming performance of surfactants with different mass concentrations

表面活性剂	质量浓度/(g/L)	起泡高度/mm	5 min 起泡高度/mm	载液量/(mL/15 min)
D12-5-GQDs	0.5	184	175	184
	1.0	187	176	187
	1.5	180	173	180
	2.0	164	168	164
	2.5	148	155	148
DHBP	3.0	134	142	134
	0.5	135	85	71
	1.0	149	76	77
	1.5	176	141	153
	1.0	175	115	134
	2.5	172	85	119
	3.0	169	48	110

从表 1 可以看出,随着 D12-5-GQDs 的质量浓度的增加,其起泡性能先增加后降低,当质量浓度为 1.0 g/L 时, D12-5-GQDs 的起泡能力与载液量最高, 15 min 内载液量可达 187 mL, 5 min 起泡高度为 176 mm。因此,将 1.0 g/L 作为 D12-5-GQDs 的最佳使用质量浓度。

图 4、5 分别为 D12-5-GQDs 和 DHBP 的起泡高度及载液量随着质量浓度的变化曲线。

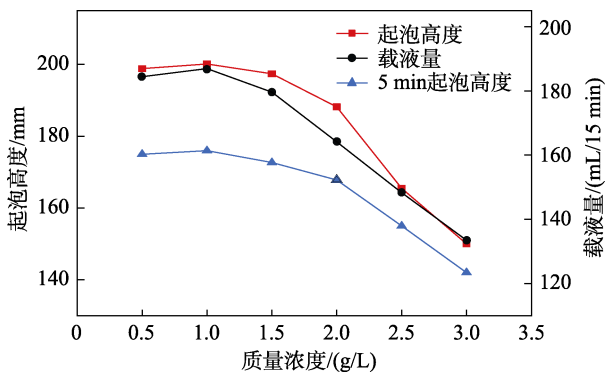


图 4 D12-5-GQDs 的起泡高度及载液量随着质量浓度的变化

Fig. 4 Change of foaming height and fluid carrying volume of D12-5-GQDs with its mass concentration

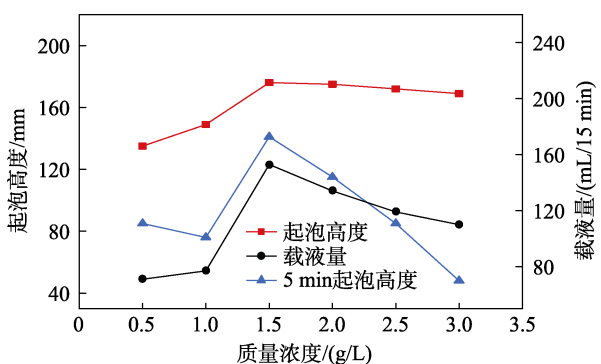


图 5 DHBP 的起泡高度及载液量随着质量浓度的变化
Fig. 5 Change of foaming height and fluid carrying volume of DHBP with its mass concentration

从图 4、5 可以看出, 在最佳使用质量浓度 (1.0 g/L) 下, D12-5-GQDs 比 DHBP 具有更高的起泡高度与载液量, 在 350 °C 下起泡体积仍能 > 200 mL, 且 5 min 起泡高度下降得更少, 表明 D12-5-GQDs 的稳泡与起泡性能更好。而 DHBP 起泡剂稳泡性较差, 其在最佳使用质量浓度为 1.5 g/L, 在此质量浓度下的起泡性能仍低于 D12-5-GQDs, 且 DHBP 的 5 min 泡沫高度下降幅度较大。

2.3.2 温度的影响

不同温度下, 使用 9393 mg/L 矿化水配制的质量浓度为 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 溶液的载液量随着时间的变化曲线见图 6。

从图 6 可以看出, 不同温度下 D12-5-GQDs 均具有较好的起泡性能。在 30~350 °C, 随着温度的升高, 初始起泡体积增高, 表明 D12-5-GQDs 具有较好的起泡性。30、60、100 和 150 °C, 泡沫体积随着时间的增加呈先降低后平缓的趋势, 拐点时间在 8 min, 此时起泡体积均 > 170 mL。350 °C 时, 泡沫体积随着时间的增加呈持续下降的趋势。表明 D12-5-GQDs 具有较好的环境温度适应性。这是因为, 随着温度的升高, 纳米粒子在体系中运动加快, 增大了泡沫之间的碰撞几率, 液膜变薄, 泡沫聚并

排液速度加快。高温条件建议提高 D12-5-GQDs 质量浓度, 能够提高气液界面粒子排列紧密度, 进一步能提高体系稳泡能力。

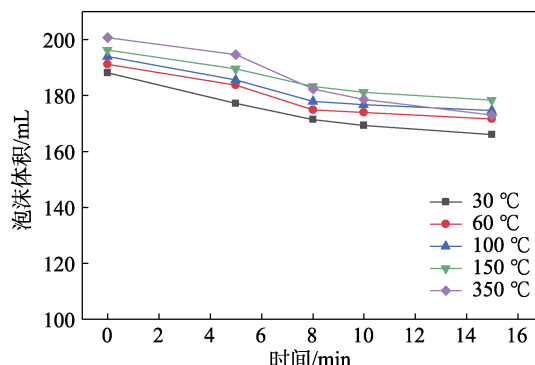


图 6 不同温度下 D12-5-GQDs 的载液量随着时间的变化
Fig. 6 Change fluid carrying volume of D12-5-GQDs at different temperatures over time

图 7 为 DHBP、D12-5-SiO₂ 和 D12-5-GQDs 的起泡高度随着温度的变化曲线。图 8 为 D12-5-SiO₂ 的粒径分布曲线。

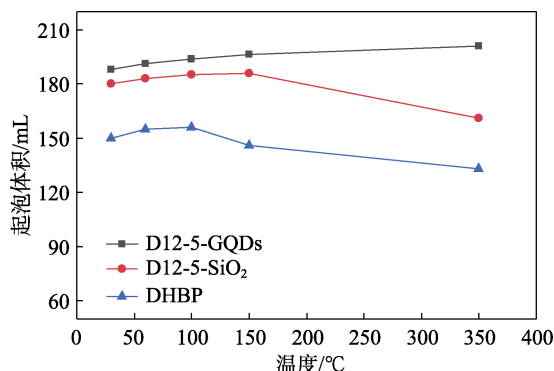


图 7 温度对 DHBP、D12-5-SiO₂ 和 D12-5-GQDs 起泡性能的影响
Fig. 7 Effect of temperature on foaming performance of DHBP, D12-5-SiO₂ and D12-5-GQDs

从图 7、8 可以看出, 在相同温度下, D12-5-GQDs 起泡效果较 D12-5-SiO₂ 更好, D12-5-SiO₂ 的平均粒径 (52.78 nm) 较大 (图 8)。

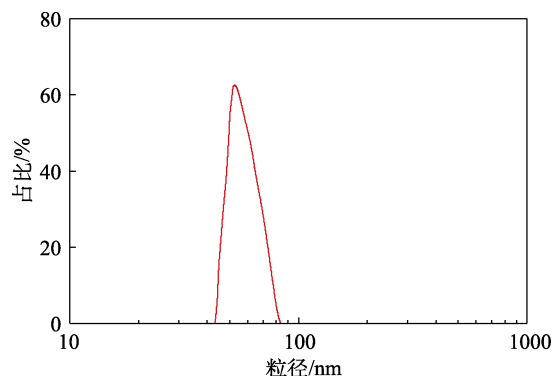


图 8 D12-5-SiO₂ 的粒径分布曲线
Fig. 8 Particle size distribution curve of D12-5-SiO₂

2.4 吸附能力分析

2.4.1 静态吸附分析

图 9 为 D12-5-GQDs 的等温吸附曲线。

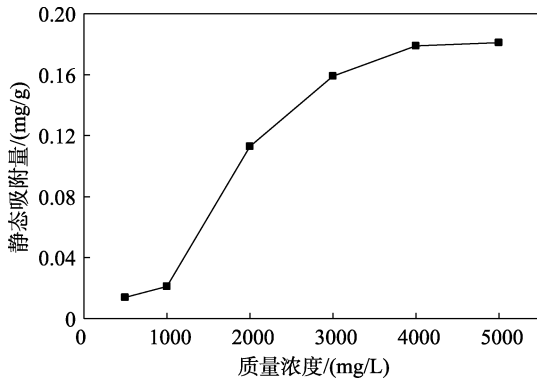


图 9 D12-5-GQDs 的等温吸附曲线

Fig. 9 Isothermal adsorption curve of D12-5-GQDs

从图 9 可以看出，随着质量浓度的升高，等温吸附曲线呈先上升后趋于稳定的趋势。当质量浓度为 500~3000 mg/L 时，静态吸附量的增幅较大，由 0.014 mg/g 增长至 0.159 mg/g，增加了 0.145 mg/g。这是因为，此过程中地层砂表面含大量吸附位，质量浓度增加使大量起泡剂分子吸附滞留在地层砂表面，导致吸附量大大增加；当质量浓度为 3000~5000 mg/L 时，静态吸附量增幅逐渐减小，随后接近平衡吸附状态，由 0.159 mg/g 增至 0.181 mg/g，仅增加了 0.022 mg/g。这是因为，此阶段地层砂表面吸附位剩余量少，同时起泡剂分子间产生空间位阻效应，造成起泡剂分子的吸附量趋于饱和。最终平衡吸附量约为 0.18 mg/g。

2.4.2 动态吸附分析

图 10 为 D12-5-GQDs 动态吸附量随着注入质量浓度的变化。

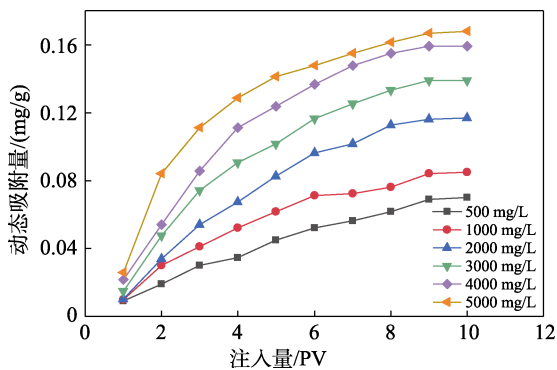


图 10 D12-5-GQDs 动态吸附量随着质量浓度的变化

Fig. 10 Change of dynamic adsorption capacity of D12-5-GQDs with mass concentration

从图 10 可以看出，D12-5-GQDs 的动态吸附量比静态吸附量小（图 9）。这主要是因为，静态吸附的比表面积比动态吸附的比表面积大。随着注入质量

浓度的增加，超分子表面活性剂在岩石颗粒表面上的吸附量逐渐增加，当注入质量浓度达到 4000 mg/L 以上时，吸附量不再明显增加，岩石颗粒对表面活性剂的吸附达到上限。

2.5 调驱能力分析

图 11 为级差分别为 4.6 和 16.6 条件下，高渗（83 mD）和低渗（18 mD）的分流率随着注入量的变化。

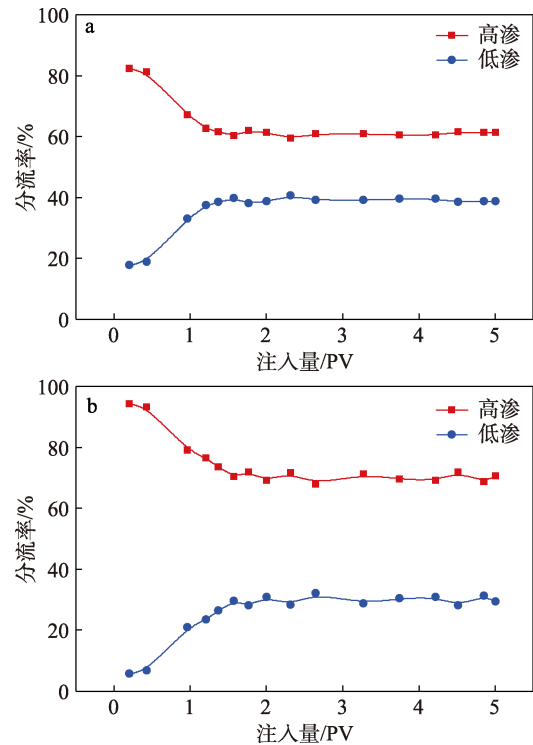


图 11 级差 4.6 (a) 和级差 16.6 (b) 下高、低渗分流率随着注入量的变化

Fig. 11 Change of high and low osmotic flow rates with injection volume at a grade difference of 4.6 (a) and 16.6 (b)

从图 11 可以看出，在注入 D12-5-GQDs 起泡剂溶液后，低渗岩心动用程度明显增加。级差 4.6 对应的高、低渗最终分流率分别为 61% 和 38%（图 11a），级差 16.6 对应的高、低渗最终分流率分别为 70% 和 29%（图 11b）。D12-5-GQDs 起泡剂在低级差（4.6）情况下的高、低渗最终分流率之比更接近 1:1。但在高级差（16.6）的情况下，低渗透储层原油被动用更多，调驱能力更强。

从图 11 还可以看出，水驱注入初期（0~0.5 PV），高渗岩心和低渗岩心的分流率相差很大，>60%。这是因为，水在高渗岩心形成窜流，低渗岩心分流率较低。随着 D12-5-GQDs 产生的泡沫持续注入后（0.5~5 PV），在高表观黏度特性与孔隙尺度调驱效应共同作用下，多孔介质中气泡开始调驱一些大孔道，增加渗流阻力，导致驱动压力上升；当注入量继续增大时，压力开始趋于平缓并形成稳定的流动

压差, 驱替压力梯度重新分布。在 0.5 PV 的极低注入量下, 可通过泡沫液流转向实现选择性调驱与波及效率提升, 并在 1.5 PV 左右使分流率趋于稳定, 实现低渗区域的有效启动, 成功进行调驱。此外, D12-5-GQDs 作为脲基接枝材料会在 CO₂ 刺激下形成高黏网络调驱汽窜通道, 并增加泡沫膜强度以提高泡沫稳定性。在此过程中, 高渗岩心处的窜流得到有效遏制, 分流率迅速降低, 低渗岩心中的分流率则相应增大, 动用程度明显增加, 两个岩心的分流率变得相对均衡, 表明 D12-5-GQDs 的调驱效果较好。

图 12 为级差为 16.6 时, 高渗 (83 mD) 和低渗 (5 mD) 条件下, D12-5-GQDs 和 DHBP 的注入能力。

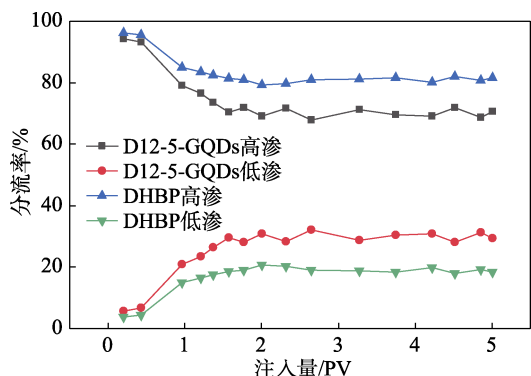


图 12 D12-5-GQDs 和 DHBP 的注入能力
Fig. 12 Injectability of D12-5-GQDs and DHBP

从图 12 可以看出, 在相同渗透率条件下, D12-5-GQDs 在形成泡沫后高渗岩心的分流率下降得较高, 比 DHBP 更能有效地注入到低渗岩心中, 注入能力较好。

图 13 为加入质量浓度 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 和质量浓度 1.5 g/L 的 DHBP 溶液后, 不同温度下原油黏度随着时间的变化。

从图 13 可以看出, D12-5-GQDs 对稠油具有良好的降黏能力, 且比 DHBP 可在更短的时间内达到相同的降黏效果。D12-5-GQDs 在质量浓度为 1.0 g/L、温度 80 °C 时, 在 20 min 内稠油降黏率 >90%, 30 °C 时, 在 50 min 内稠油降黏率 >90%。

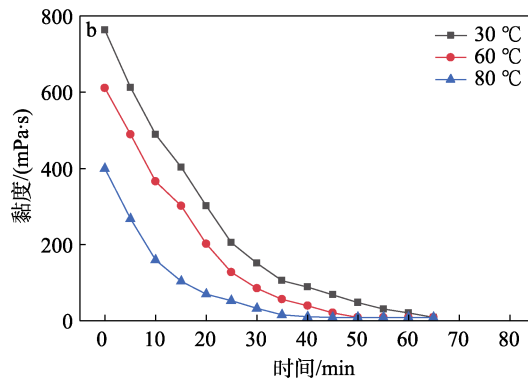
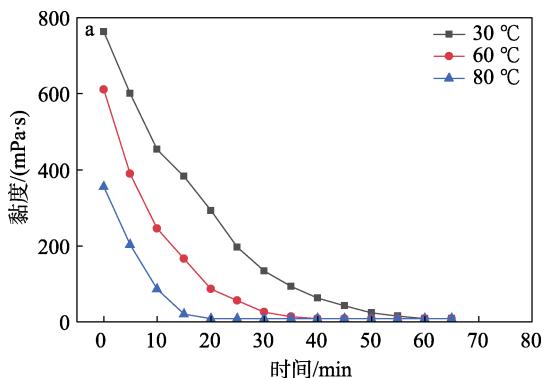


图 13 D12-5-GQDs (a) 和 DHBP (b) 的降黏能力
Fig. 13 Viscosity reduction ability of D12-5-GQDs and DHBP

2.6 起泡机理推测

GQDs 凭借其超大比表面积与极致力学强度, 可显著增强泡沫液膜的抗破裂能力。作为尺寸 < 10 nm 的准球形碳纳米材料, GQDs 兼具优异的光稳定性与生物安全性。在油气田开发中, GQDs 的纳米级粒径可匹配低渗储层孔喉结构, 能有效规避桥堵风险; 其表面富集含氧官能团, 支持定向修饰实现耐温、抗盐、智能响应等特性; 另外, GQDs 的环境相容性突出, 可大幅降低生态链污染。基于以上特性, GQDs 型起泡剂在提高采收率与绿色开发中展现出不可替代的价值^[15]。D12-5-GQDs 的起泡性能优异, 可在高温环境下生成大量泡沫。高温泡沫不间断地对储层的渗透率极差进行调整及封堵汽窜通道, 分流蒸汽的方向, 大幅度降低气相流度, 提高蒸汽波及效率并驱替原油。此外, D12-5-GQDs 的降黏能力较好, 随着蒸汽进入地层后, 在封堵汽窜通道的同时可起到地层降黏的作用; 此外, 纳米颗粒有效地提升了泡沫膜的刚性, 增加了稳泡性。与非 GQDs 型起泡剂相比, D12-5-GQDs 的作用机理如下:

(1) D12-5-GQDs 尺寸微小 (12 nm), 与水分子产生的强相互作用可显著降低气-液界面能, 体现纳米尺度的量子限域效应。并且, GQDs 与接枝的官能团协同可有效地降低表面张力。依据 SY/T 5370-2018 《表面及界面张力测定方法》, 在室温下, 采用铂金板法对使用蒸馏水与 9393 mg/L 模拟水配制、质量浓度分别为 1.0、1.5 g/L 的 DHBP 和 D12-5-GQDs 起泡剂溶液进行了表面张力测量。经测定, 由质量浓度 1.0 g/L 的 D12-5-GQDs 蒸馏水配制的溶液的表面张力为 23.5 mN/m, 而由矿化度为 9393 mg/L 模拟水配制的溶液的表面张力降至 21.6 mN/m。同样条件下, 质量浓度 1.5 g/L 的 DHBP 蒸馏水溶液和矿化模拟水溶液的表面张力分别为 28.8 和 27.4 mN/m。表明 D12-5-GQDs 与 DHBP 相比, 在低盐与高盐环境下均有较低的表面张力。

(2) D12-5-GQDs 中, GQDs 由单层或少数层石

墨烯构成,其 sp^2 杂化C—C键的键能高达347 kJ/mol,远高于传统表面活性剂烷烃链中的 sp^3 杂化C—C键(约83 kJ/mol)。这得益于二维共轭结构的热应力分散能力及硅烷偶联剂修饰赋予的界面稳定性,D12-5-GQDs在高温($>150\text{ }^\circ\text{C}$)下不易发生热分解或界面吸附失效,因此表现出显著优于普通起泡剂的热稳定性。

(3) 疏水改性后的GQDs纳米颗粒通过与稳泡剂的协同效应及颗粒间多重作用力(如静电排斥、偶极相互作用、范德华引力与毛细管力),在气液界面锚定形成半固态或类固态界面薄膜,该刚性膜结构可有效阻隔气泡间的气体扩散。同时,颗粒在气泡间隙构建的三维网络能显著降低碰撞频率,从而延缓聚并与熟化进程。在适度的质量浓度范围内,当D12-5-GQDs质量浓度升高时,气泡平均尺寸减小而数量密度增大,有限空间内可容纳更多气泡单元(图14)。

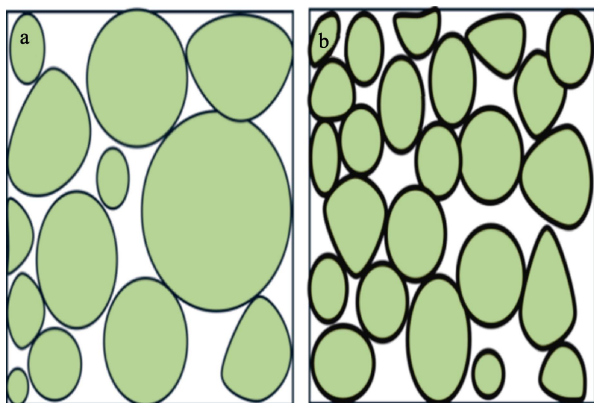


图 14 D12-5-GQD 质量浓度升高前 (a)、后 (b) 有限空间内气泡数量的变化示意图

Fig. 14 Schematic diagram of change in the number of bubbles within the confined space before (a) and after (b) mass concentration of D12-5-GQDs increased

(4) D12-5-GQDs 粒径小(12 nm),可自由进入低渗区;且其界面张力较小,可形成负压吸入效应,主动牵引泡沫进入低渗区,因此具备更强的调驱能力。

3 结论

本文制备了一种功能性石墨烯量子点起泡剂 D12-5-GQDs,其平均粒径为12 nm。

(1) 质量浓度1.0 g/L的D12-5-GQDs载液量可达187 mL/15 min,5 min 起泡高度为176 mm。质量浓度1.0 g/L为D12-5-GQDs的最佳使用质量浓度。

(2) 质量浓度1.0 g/L的D12-5-GQDs溶液在350 $^\circ\text{C}$ 下的起泡体积仍能 $>200\text{ mL}$ 。随着时间的增加,泡沫体积呈现先降低后平缓的趋势,在30~350 $^\circ\text{C}$ 间均有较好的起泡能力。

(3) D12-5-GQDs 静态吸附的最终平衡吸附量

约为0.18 mg/g,抗吸附能力较强;动态吸附的吸附量在注入质量浓度达到4000 mg/L时,吸附量不再明显增加,岩石颗粒对表面活性剂的吸附达到上限。

(4) 质量浓度1.0 g/L的D12-5-GQDs溶液调驱能力较好,级差4.6与16.6对应的高、低渗最终分流率之比分别为61:38与70:29。在0.5 PV的注入量下,可有效实现选择性调驱与波及效率提升,并在1.5 PV左右使分流率趋于稳定。

参考文献:

- [1] LUO C, LIU H Q, WANG Z C, *et al.* A comprehensive study on the effect of rock corrosion and CO_2 on oil-water interfacial tension during CO_2 injection in heavy oil reservoirs[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2025, 43(8): 844-856.
- [2] LIU H Q (刘慧卿), DONG X H (东晓虎). Current status and future trends of hybrid thermal EOR processes in heavy oil reservoirs[J]. *Petroleum Science Bulletin (石油科学通报)*, 2022, 7(2): 174-184.
- [3] AL-SAEDI H N, FLORI R E, AL-BAZZAZ W. Will coupling low salinity water and steam flooding for heavy oil affect the rock properties of sandstone reservoirs? An experimental and simulation study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 306: 112866.
- [4] LUO W L (罗文利), FENG L J (冯利娟), HE C Q (何楚琦), *et al.* Plugging characteristics and flow redirection effect of foam[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2018, 31(4): 63-68, 89.
- [5] GUO X B (郭小宝), FENG Z P (冯振平), SUN B (孙波), *et al.* Study on enhanced oil recovery by foam flooding[J]. *Petrochemical Industry Technology (石化技术)*, 2019, 26(10): 127-128.
- [6] WANG X R (王欣然), ZHOU F J (周凤军), LIU B (刘斌), *et al.* Experimental study and application of polymer enhanced foam flooding in offshore polymer injecting oilfield[J]. *Petroleum Geology and Engineering (石油地质与工程)*, 2019, 33(1): 92-96.
- [7] SUN S Q (孙霜青), HE R N (贺润娜), WANG Z K (王志坤), *et al.* Experimental design and practice of research on performance of CO_2 intelligent foaming agent system based on molecular simulation technology[J]. *Experimental Technology and Management (实验技术与管理)*, 2023, 40(9): 95-101.
- [8] FENG S X (冯生祥). Study on the design and performance of CO_2 intelligent responsive temperature and salt resistance tertiary amine foam[D]. Qingdao: China University of Petroleum: East China (中国石油大学: 华东), 2021.
- [9] LI Z M (李兆敏), XU Z X (徐正晓), LI B F (李宾飞), *et al.* Advances in research and application of foam flooding technology[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2019, 43(5): 118-127.
- [10] HOU J R (侯吉瑞), WEN Y C (闻宇晨), QU M (屈鸣), *et al.* Research and application of nano-materials to enhance oil and gas recovery technology[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs (特种油气藏)*, 2020, 27(6): 47-53.
- [11] KHANI O, MOHAMMADI M, KHAZ'ALI A R, *et al.* Effect of pH value and Zeta potential on the stability of CO_2 foam stabilized by SDS surfactant and SiO_2 , ZnO and Fe_2O_3 nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 10302.
- [12] DEHAGHANI S H A, GHARIBSHAHI R, MOHAMMADI M. Synthesis and performance analysis of novel SiO_2 Janus nanoparticles for enhancing gas foam injection in oil reservoirs[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15(1): 2994.
- [13] SUN C (孙宠), FAN Z Z (范振中), LIU L (刘浪), *et al.* Preparation and evaluation of SiO_2 -SDS composite foam system[J]. *Chemical Engineer (化学工程师)*, 2017, 31(7): 68-71.
- [14] HU Y (胡玥), MA H (马浩), SONG S Y (宋赛依), *et al.* Preparation and properties of pH-responsive surfactant-nano-silica composite viscosity reducer for heavy oil[J/OL]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 1-11[2025-03-04]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20240913>. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240913.
- [15] YIN P, SHI F, LUO M, *et al.* Construction of carbon dioxide responsive graphene point imbibition and drainage fluid and simulation of imbibition experiments[J]. *Processes*, 2024, 12(9): 2052.