

纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中 束缚液滴释放行为的影响*

李品贤 郭峰 骆政园[†] 温伯尧[‡] 白博峰

(西安交通大学, 绿色氢电全国重点实验室, 西安 710049)

(2024 年 9 月 10 日收到; 2025 年 1 月 17 日收到修改稿)

微孔喉结构内束缚液滴释放是提高原油采收率的关键. 纳米颗粒表面活性剂能够增强纳米颗粒在油水界面上的吸附稳定性, 进而显著影响束缚液滴的释放过程, 对于发展纳米驱提采技术具有重要意义. 本文通过微流控可视化实验与荧光技术, 系统研究了纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中束缚液滴释放行为的影响. 在纳米颗粒表面活性剂作用下, 微孔喉结构中束缚液滴存在破碎释放与直接释放两种释放状态; 获得了微孔喉内束缚液滴释放状态相图, 结合液滴受力分析建立了束缚液滴释放状态的临界转变理论模型; 通过对比分析液滴长度随液滴释放的临界流量与毛细数的变化, 获得了纳米颗粒表面活性剂对液滴释放行为的影响规律; 结合荧光实验进一步阐明了纳米颗粒表面活性剂诱发界面黏弹性而抑制微孔喉内束缚液滴释放的作用机制.

关键词: 孔喉, 束缚液滴, 液滴释放, 纳米颗粒表面活性剂

PACS: 47.56.+r, 68.05.-n, 47.85.L-, 47.55.dk

DOI: 10.7498/aps.74.20241272

CSTR: 32037.14.aps.74.20241272

1 引言

复杂油藏储层中残余油受毛细阻力和壁面约束作用, 主要以液滴的形式被束缚于孔喉结构内^[1,2]. 提高原油采收率的重要途径之一是提高多孔介质中残余油的驱替效率, 其关键在于将微孔喉结构中的束缚液滴转变为可动状态, 促使液滴释放^[3]. 目前提高原油采收率技术, 如化学驱^[4]、蒸汽驱^[5]和二氧化碳驱^[6]等, 均通过改变油水界面张力、毛细阻力或壁面约束作用来促进束缚液滴通过孔喉结构, 从而提高驱替效率. 因此, 研究微孔喉中束缚液滴的释放过程以及释放临界条件, 对于从微观层面评估和发展提高原油采收率技术具有重要意义.

目前, 已有学者通过数值模拟和实验方法研究

了微孔喉结构内的驱油过程, 分析了驱油过程中的液滴动力学行为^[7-9]. Pak 等^[10]发现残余油滴在通过孔喉结构时会出现破碎现象, 并指出此现象有助于扩大流体相界面面积并增强润湿相的驱替效率. Davis 和 Alexander^[11]通过建立可变形液滴与多孔介质模型并利用边界积分法模拟液滴穿过多孔介质, 指出只有当毛细数足够大时, 液滴才能发生挤压收缩通过多孔介质. 然而这些研究存在液滴动力学行为难以精准控制以及复杂孔喉结构之间相互影响难以剖析等问题, 未能有效研究单孔喉内束缚液滴的释放行为. 微流控技术因具备微型化、精确控制等优势而逐渐成为研究微流体的主流方法^[12]. 通过设计含特殊结构的微通道芯片, 该技术能高效生成微米级液滴并精确调控其动力学行为^[13-15], 从而被广泛应用于化学、生物医学工程^[16]、石油工程^[17]等领域. Xu 等^[18]利用微流控技术研究孔喉中束缚

* 国家自然科学基金 (批准号: 52206207) 和陕西省“三秦学者”创新团队项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zy-luo@xjtu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: by-wen@xjtu.edu.cn

液滴的释放行为并获得了临界释放条件,但其研究的液滴尺寸远大于孔喉通道高度而受限于通道.实际油藏储层中的油滴尺寸与孔喉大小接近甚至小于孔喉大小^[10].本课题组前期^[19,20]根据液滴长度与通道高度的大小关系将液滴划分为饼状液滴与球状液滴,研究了液滴在单孔喉内的释放行为,发现液滴通过单孔喉时存在直接释放与破碎两种行为,并通过力学分析建立了以临界毛细数为主导的预测准则.针对束缚液滴在微孔喉结构中的动力学行为研究,微流控技术为探究束缚液滴释放机制及其临界条件提供了有效手段,但仍需进一步结合表面活性剂的调控开展深入研究.

目前添加表面活性剂已成为石油开发化学驱中的重要措施,已有学者探究了传统表面活性剂(如Span80)对束缚液滴释放行为的影响,并得出表面活性剂降低毛细阻力而促进液滴释放行为的结论^[18-20],但传统表面活性剂缺乏高温高盐环境的适应性.因此纳米驱技术得到发展,纳米颗粒能够吸附于油水界面而稳定乳液,达到调剖堵水、提高采收率的效果^[21-24],但纳米颗粒无法稳定吸附于油水界面.Cui等^[25]通过在水相引入表面羧基化纳米颗粒,并在油相中添加氨基封端聚合物,促使纳米颗粒与聚合物在油水界面发生原位酰胺化反应生成纳米颗粒表面活性剂,可显著增强纳米颗粒在油水界面上的吸附稳定性;Toor等^[26,27]研究了聚合物氨基封端个数对纳米颗粒表面活性剂界面组装的影响,发现纳米颗粒表面活性剂能够降低油水界面张力,并使界面的弹性模量显著提升;Chai等^[28,29]发现纳米颗粒在界面上以六边形紧密堆积,呈晶体状排布,并获得了离子浓度对纳米颗粒表面活性剂界面组装的影响规律.纳米颗粒表面活性剂通过降低界面张力和诱发界面黏弹性影响油水界面特性,其物理稳定性有助于克服油藏复杂环境,因此本文对纳米颗粒表面活性剂影响液滴的动力学行为展开研究.已有研究初步探讨了纳米颗粒表面活性剂对液滴生成、分裂等动力学行为的影响^[30,31],但纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中束缚液滴释放行为的影响规律及其作用机制尚不明确,亟需进一步研究.

本文通过搭建微流控实验平台并设计含孔喉道结构的微通道芯片,研究了纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中束缚液滴释放行为的影响.通过设置不同试剂组别比较了干净油水界面、纳米颗粒和纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中束缚液滴释放临界条

件的影响规律.研究发现,孔喉通道中束缚液滴呈现破碎释放与直接释放两种状态;并结合理论模型和荧光实验揭示了纳米颗粒表面活性剂对束缚液滴释放行为的作用机制,为从微观层面上阐明纳米驱提采机理提供关键理论支撑.

2 实验系统与方法

2.1 实验设备

本文搭建的微流控可视化实验平台利用超景深倒置式显微镜(Leica Dmi8A,德国Leica公司)和高速摄影机(Photron Fastcam Mini UX100,日本Photron公司)来观测二维微通道芯片中液滴的动力学行为.连续相与分散相流体均由注射泵(PhD ultra,美国Harvard Apparatus公司)注入芯片实现液滴的生成,利用压力泵(Fluigent MFCSTM,法国Fluigent公司)控制微通道流体流动促使单个液滴通过孔喉结构实现液滴的分选,结合高精度流量计(fluigent flow unit,法国Fluigent公司)测量流体流速.注射器、储液池等设备均通过PTFE软管与芯片相连,实验图像利用Image J软件进行处理与分析.

2.2 芯片结构

本文采用标准软光刻技术制备具有孔喉结构的微通道芯片,利用热键合技术将聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)模具黏接在PDMS底板上,使得微通道表面呈现亲油疏水性,用以模拟油藏储层表面特性.芯片结构如图1(a)所示,由3部分组成:十字聚焦微通道、辅助加速微通道和孔喉结构微通道.液滴在十字聚焦微通道中生成,途经辅助加速微通道后液滴间的距离增大,再通过分流操作实现单个液滴进入孔喉结构微通道,此时液滴运动速度极低而被孔喉结构束缚,随即缓慢增大流量驱动束缚液滴通过孔喉结构,最终从出口流出芯片,相同尺寸的液滴在不同流量下可能表现不同的释放行为,但本文仅对较低流量下液滴行为的临界转变展开研究.液滴生成、加速与流经孔喉结构的示意图如图1(b)所示.整块芯片的通道高度 $H = 200\ \mu\text{m}$,通道入口宽度 $w_3 = 100\ \mu\text{m}$;辅助加速微通道宽度 $w_2 = 300\ \mu\text{m}$;孔喉结构处长度 $L_1 = 500\ \mu\text{m}$,宽度 $w_1 = 40\ \mu\text{m}$,变孔喉角度 $\alpha = 140^\circ$,孔喉收缩比为15:2.为削弱压力振荡对液滴行为的影响,在芯片内增加宽度为 w_2 的蛇形通道.

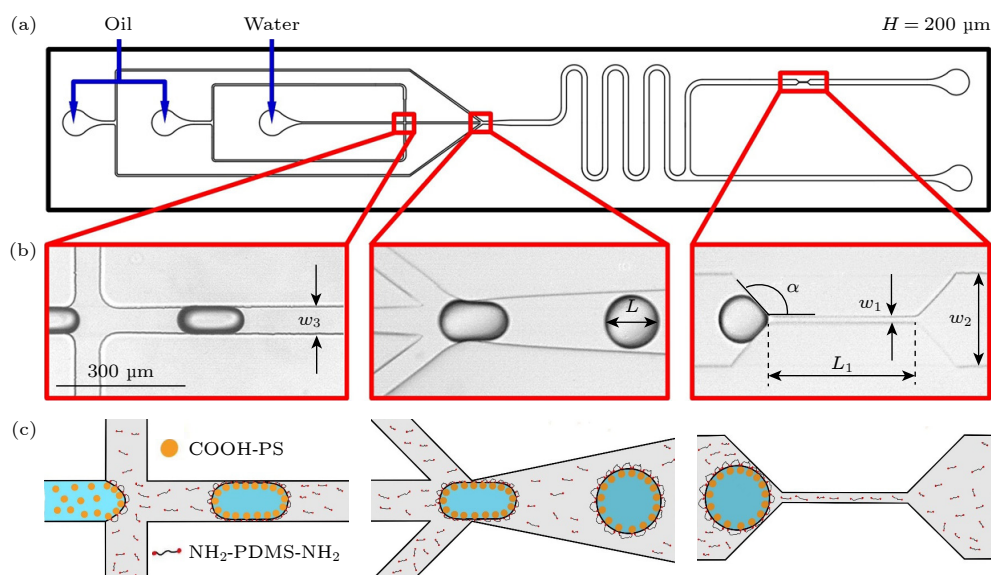


图1 微流控芯片结构及纳米颗粒表面活性剂分布示意图 (a) 微孔喉芯片结构; (b) 液滴生成、加速和堵塞束缚实验示意图; (c) 纳米颗粒与表面活性剂油水界面反应组装示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the structure of the microfluidic chip and the distribution of nanoparticle surfactants: (a) Structure of the micro-pore throat chip; (b) schematic diagram of the experiments of droplet generation, acceleration and trapping confinement; (c) schematic diagram of the assembly of nanoparticle surfactants at the oil-water interface.

2.3 实验工质

为研究纳米颗粒表面活性剂对孔喉中束缚液滴释放行为的影响, 实验中将羧基化聚苯乙烯纳米颗粒 (COOH-PS 粒径 16.5 nm) 水溶液和氨基化聚合物混合二甲基硅油分别作为分散相和连续相. 混合溶液的浓度用质量百分比表示, 将纳米颗粒与去离子水混合制备质量百分比为 0.005%, 0.05%, 0.5% 的溶液, 使用 α , ω -二氨基端聚二甲基硅氧烷 (NH_2 -PDMS- NH_2 , Sigma-Aldrich, $M_n = 2500$) 与二甲基硅油 (10 cSt, Sigma Aldrich) 混合制备质量百分比为 1% 的混合硅油. 实验中油水两相接触后, 纳米颗粒与聚合物会在油水界面反应生成纳米颗粒表面活性剂, 如图 1(c) 所示. 不同试剂组合下的油水界面张力采用液滴界面分析仪 (KRUSS, DSA100S) 测量, 不同流体系统的界面张力如表 1 所列.

表 1 不同流体系统的界面张力

Table 1. Interfacial tension for three different fluid systems.

试剂组别	质量百分比/%		$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
	COOH-PS	NH_2 -PDMS- NH_2	
纯水纯油	0	0	25.2 ± 0.6
仅添加纳米颗粒	0.5	0	24.7 ± 0.4
纳米颗粒表面活性剂	0.001	1	12.0 ± 0.7
	0.005	1	10.3 ± 0.7
	0.05	1	6.4 ± 0.8

3 结果与讨论

3.1 微孔喉中束缚液滴的释放动力学行为

图 2 展示了不同流量下孔喉通道中不同尺寸单液滴的释放过程. 研究发现, 低流速下液滴被束缚于孔喉结构内, 随着流量的增大, 束缚液滴逐渐被推向喉部发生变形直至释放. 微孔喉结构中不同尺寸束缚液滴的释放呈现破碎释放与直接释放两种状态. 对于大尺寸液滴, 随着流量的增大, 束缚液滴逐渐被挤压, 直至破碎产生子液滴通过孔喉结构, 液滴首次发生破碎时的流量为临界破碎流量; 对于小尺寸液滴, 随着流量的增大, 束缚液滴并未经历破碎过程而是直接释放通过孔喉结构, 束缚液滴直接释放所需的最小流量为临界释放流量.

为探究液滴尺寸与喉道尺寸对束缚液滴释放行为的影响, 本文采用液滴长度与喉道宽度的比值 L/w_1 衡量液滴的相对大小. 当束缚液滴大小为 $L/w_1 = 8$, 流量为 $0.8 \mu\text{L}/\text{min}$ 时液滴束缚在孔喉结构处, 流量增至 $2.7 \mu\text{L}/\text{min}$ (临界破碎流量) 液滴开始破碎, 流量为 $3.0 \mu\text{L}/\text{min}$ 时液滴继续破碎但破碎频率显著降低, 当流量达到 $4.0 \mu\text{L}/\text{min}$ 时残余液滴直接释放通过孔喉结构. 对于束缚液滴尺寸 $L/w_1 = 5$ 的情况, 流量低于 $3.4 \mu\text{L}/\text{min}$ 时液滴保持束缚状态, 在 $3.5 \mu\text{L}/\text{min}$ 流量 (临界破碎流

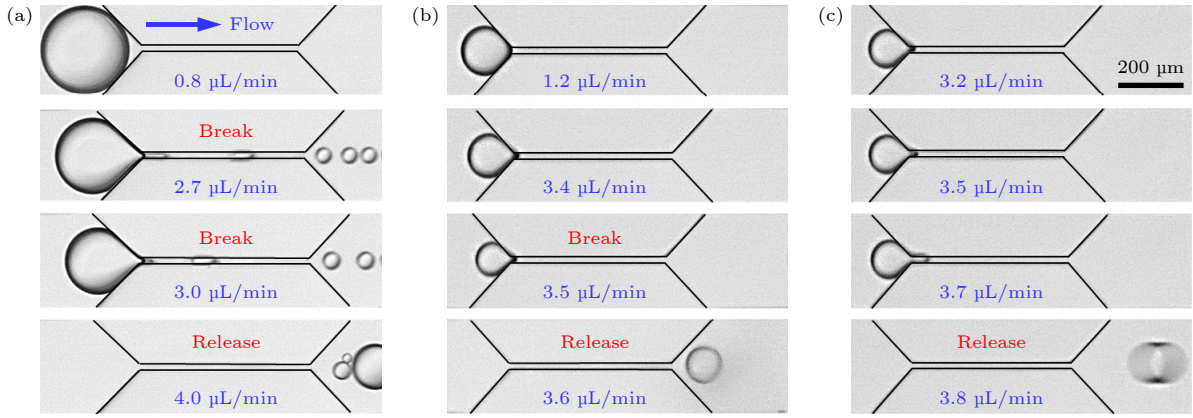


图2 微孔喉中单个束缚液滴的典型释放过程 (a) 束缚液滴尺寸 $L/w_1 = 8$ 的释放过程; (b) 束缚液滴尺寸 $L/w_1 = 5$ 的释放过程; (c) 束缚液滴尺寸 $L/w_1 = 3.5$ 的释放过程

Fig. 2. Typical release processes of single trapped droplets in the micro-pore throat: (a) Release process of the trapped droplet with a size of $L/w_1 = 8$; (b) release process of the trapped droplet with a size of $L/w_1 = 5$; (c) release process of the trapped droplet with a size of $L/w_1 = 3.5$.

量) 下液滴开始破碎, 流量增大至 $3.6 \mu\text{L}/\text{min}$ 时剩余液滴直接释放通过孔喉结构. 当束缚液滴尺寸进一步减小为 $L/w_1 = 3.5$ 时, 未观察到液滴破碎, $3.8 \mu\text{L}/\text{min}$ 为液滴的临界释放流量, 达到该流量后液滴从孔喉结构中直接释放. 综上可知, 液滴尺寸是决定液滴在释放过程中发生破碎的关键因素. 对于液滴破碎释放, 临界破碎流量与液滴尺寸呈现负相关关系, 液滴尺寸越大, 临界破碎流量越小; 对于液滴直接释放, 临界释放流量与液滴尺寸呈现正相关关系.

液滴在孔喉中的运动受到黏性力与表面张力的共同影响, 且对于束缚液滴释放行为已有学者提出了液滴尺寸与毛细数的理论模型^[18], 因此本文通过毛细数表征束缚液滴释放的临界条件. 图3展示了干净界面液滴束缚、破碎与释放状态下液滴尺寸与毛细数的关系. 研究发现: 当液滴长度大于通道宽度即 $L/w_1 > 7.7$ 时, 随着毛细数增大, 液滴由束缚状态向破碎释放状态转变, 束缚液滴尺寸越小, 临界破碎毛细数越大, 且临界破碎毛细数随着液滴尺寸减小而缓慢增加; 在 $4.1 < L/w_1 < 7.7$ 范围内, 随着束缚液滴尺寸减小, 临界破碎毛细数迅速增加; 当液滴尺寸为 $L/w_1 < 4.1$ 时, 束缚液滴未发生破碎而直接从孔喉中释放, 临界释放毛细数随着液滴尺寸减小而降低, 与长液滴破碎的规律完全相反.

根据 He 等^[19] 描述孔喉结构中束缚液滴临界释放状态的理论模型, 液滴运动由静水压力与毛细压力共同决定, 结合图1(b)所示的液滴与孔喉尺

寸, 得到液滴尺寸与临界毛细数的关系:

$$\frac{K^2 - 1}{K^{5/3} - 1} = -\frac{4b}{a} \tan \alpha \cdot Ca_c^{-1/3} + c, \quad (1)$$

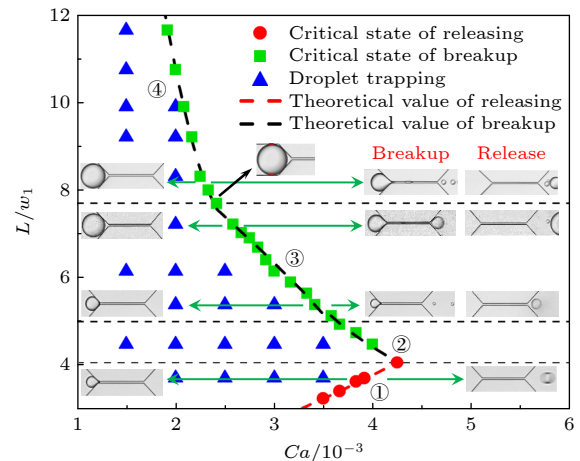


图3 干净油水界面下单个液滴的束缚、破碎释放和直接释放相图, 图中的水平虚线从上至下分别为 $L/w_1 = 7.7$ (受限液滴额外受到孔隙壁面的摩擦阻滞作用), $L/w_1 = 5$ (由于通道高度有限, 液滴被微通道挤压成饼状液滴), $L/w_1 = 4.1$ (液滴破碎释放与直接释放的尺寸界限), 序号①, ②, ③, ④分别对应(3)式、(6)式、(8)式、(10)式的曲线形式

Fig. 3. Phase diagram of trapping, breakup and direct release of a single droplet with clean oil-water interface. In this diagram, the horizontal dashed lines from top to bottom represent the following scenarios: $L/w_1 = 7.7$ (restricted droplets additionally experience frictional resistance from the wall), $L/w_1 = 5$ (Owing to the limited channel height, droplets are squeezed into pancake droplets by the microchannel), and $L/w_1 = 4.1$ (this value marks the size threshold between droplet breakup and direct release). The serial numbers ①, ②, ③, and ④ correspond to the curve forms of Eqs. (3), (6), (8), and (10), respectively.

$$K = w_1 / (w_1 - 2 \tan \alpha \cdot L), \quad (2)$$

式中, a , b 和 c 为无量纲系数; w_1 与 w_2 分别对应孔隙宽度与喉道宽度; Ca_c 为临界毛细数, $Ca_c = \mu u_1 / \gamma$, 其中 γ 为油水界面张力, u_1 为喉道连续相的平均速度, 由 $Q = H w_1 u_1$ 计算获得, H 为微通道高度; L 为液滴长度; α 为变孔喉角度. 由 (1) 式和 (2) 式可知, 液滴从束缚状态向释放状态转变过程中的液滴尺寸与临界毛细数呈正相关, 且满足 $(K^2 - 1) / (K^{5/3} - 1) \propto Ca^{-1/3}$. 需要注意的是, 该理论模型只适用于液滴尺寸小于孔隙通道宽度且液滴直接释放的情况, 因此本文利用该模型仅拟合 $L/w_1 < 4.1$ 的数据, 得到的数学模型如下:

$$\frac{K^2 - 1}{K^{5/3} - 1} = 0.0125 Ca_c^{-1/3} + 0.9395. \quad (3)$$

从图 3 中的曲线①可以看出, 该模型的拟合结果与实验结果十分吻合.

液滴经过微孔喉发生的破碎行为由毛细压力与黏性阻力控制, 利用 Bernoulli 方程分别对连续相与分散相的机械能守恒进行描述并得到液滴前后界面毛细压差的数学形式:

$$P_{ca,r} - P_{ca,f} = \frac{\rho \gamma^2}{2 \mu_c^2} \left(1 - \frac{1}{k^2}\right) (\tilde{u}^2 - 1) Ca^2 + \frac{8 l_r \gamma \tilde{\mu}}{r^2 k} \tilde{u} Ca, \quad (4)$$

式中, $P_{ca,r}$ 与 $P_{ca,f}$ 分别表示液滴后端界面毛细压力与前端界面毛细压力, 毛细压差可以通过界面曲率进行计算: $P_{ca,r} - P_{ca,f} = \gamma (1/R_r - 1/R_f)$, 对于矩形微通道, 其中, $1/R_f = m Ca^{2/3} / w_1$, $1/R_r = m (w_1 Ca / w_r)^{2/3} / w_r$, m 为无量纲系数, w_r 为液滴后端界面所处位置的通道宽度. 这里, ρ 为流体密度, γ 为油水界面张力, k 为孔喉收缩比, μ_c 为连续相黏度, $\tilde{\mu}$ 表示连续相与分散相的黏度之比, l_r 为液滴长度, r 为孔喉结构的半径, $\tilde{u}$ 表示喉道内分散相与连续相的速度之比, He 等^[20]指出当液滴为饼状液滴时 $\tilde{u} = 0.5$, 当液滴为球状液滴时 $\tilde{u} = 1$. 液滴进入喉道过程中, 其后端界面曲率半径缩小而前端半径曲率不变, 为平衡前后界面毛细压力的变化, 喉道入口处的连续相液膜逐渐增厚, 导致液滴颈部逐渐变薄直到破裂, 液滴前后界面的平衡被打破. 因此本文通过分析液滴进入孔喉结构时的平衡关系建立液滴尺寸与毛细数的联系, 结合实验数据拟合得到如下的数学模型, 模型拟合结果与实验结果高度吻合, 验证了液滴破碎释放数学模型的准确性:

1) 当液滴为球状液滴即 $4.1 < L/w_1 < 5$ 时, 液滴未受到通道的几何限制, 液滴平衡关系表示为

$$\begin{aligned} & \frac{m \gamma k}{w_1} \left[1 - \left(\frac{w_1}{w_1 - 2L \tan \alpha} \right)^{5/3} \right] Ca^{-1/3} \\ &= \frac{16 \gamma \tilde{\mu}}{k \tan \alpha w_1} \left(1 - \frac{w_1}{w_1 - 2L \tan \alpha} \right), \end{aligned} \quad (5)$$

利用该平衡关系对 $4.1 < L/w_1 < 5$ 范围内的数据进行拟合处理得到数学模型, 见图 3 中的曲线②:

$$\frac{K^{5/3} - 1}{K - 1} = -2.8979 Ca^{1/3} + 1.4858. \quad (6)$$

2) 当液滴受到通道限制成为饼状液滴即 $5 < L/w_1 < 7.7$ 时, 液滴的破碎过程需额外考虑液滴平衡关系表示为

$$\begin{aligned} & \frac{m \gamma k}{w_1} \left[1 - \left(\frac{w_1}{w_1 - 2L \tan \alpha} \right)^{5/3} \right] Ca^{-1/3} \\ &= \left(\frac{1}{k^2} - 1 \right) \frac{3 \rho \gamma^2}{8 \mu_c^2} Ca + \frac{32 \gamma \tilde{\mu}}{k(1+k)^2 w_1} \frac{L}{w_1}, \end{aligned} \quad (7)$$

利用该平衡关系对 $5 < L/w_1 < 7.7$ 范围内的数据进行拟合处理得到数学模型, 见图 3 中的曲线③:

$$L/w_1 = 1.3862 Ca^{-1/3} - 1110.4104 Ca. \quad (8)$$

3) 当液滴尺寸进一步增大开始接触孔隙壁面即 $L/w_1 > 7.7$ 时, 液滴额外受到孔隙壁面摩擦黏滞的影响, 其平衡关系表示为

$$\begin{aligned} & \frac{m \gamma k}{w_1} (1 - k^{5/3}) Ca^{-1/3} = \left(\frac{1}{k^2} - 1 \right) \frac{3 \rho \gamma^2}{8 \mu_c^2} Ca \\ & - \frac{32 \gamma \tilde{\mu} (w_2 - w_1)^2}{k w_1 w_2^2 \tan \alpha} + \frac{64 \gamma \tilde{\mu}}{k^2 w_2} \frac{L}{w_1}, \end{aligned} \quad (9)$$

利用该平衡关系对 $L/w_1 > 7.7$ 范围内的数据进行拟合处理得到数学模型, 见图 3 中的曲线④:

$$L/w_1 = 23.7334 Ca^{-1/3} + 20242.8516 Ca - 218.1580. \quad (10)$$

3.2 纳米颗粒表面活性剂对束缚液滴释放行为的影响

为研究纳米颗粒表面活性剂对束缚液滴释放行为的影响, 本文采用束缚液滴的临界释放流量表征液滴通过孔喉结构的难易程度. 图 4 展示了相同束缚液滴尺寸 ($L/w_1 = 3.5$) 条件下, 不同试剂组别下束缚液滴临界释放流量的变化, 该条件下束缚液滴均为直接释放. 结果表明不同组别束缚液滴释放过程中的形态变化基本相同, 但临界释放流量有

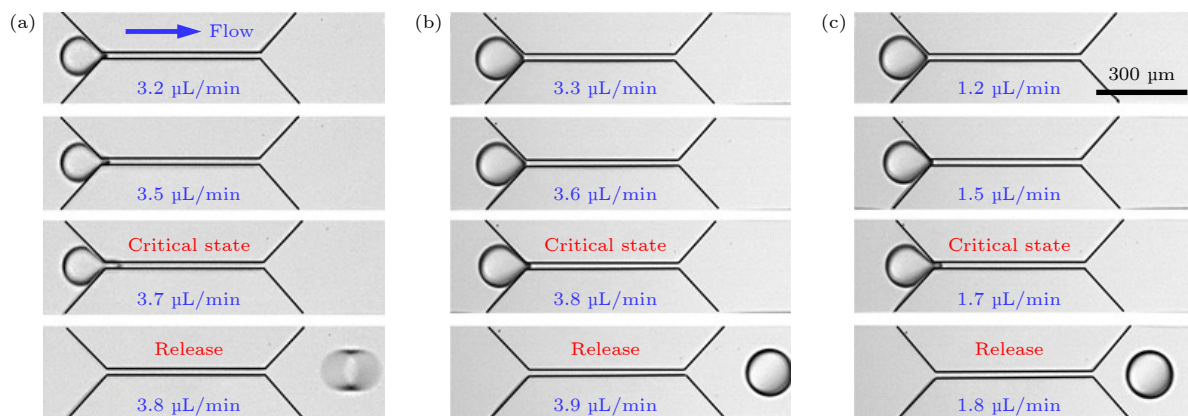


图4 不同试剂作用下微孔喉中单个束缚液滴(相同大小 $L/w_1 = 3.5$)的临界释放状态 (a) 纯水纯油组; (b) 仅添加纳米颗粒组; (c) 纳米颗粒表面活性剂组

Fig. 4. Critical release state of a single trapped droplet with the same size ($L/w_1 = 3.5$) in the micro-pore throat under different reagents: (a) Pure liquid group; (b) only nanoparticles group; (c) nanoparticles surfactant group.

较大差异. 仅添加纳米颗粒时, 束缚液滴的临界释放流量略微增大(仅增大 $0.1 \mu\text{L}/\text{min}$); 而在纳米颗粒表面活性剂作用下, 束缚液滴的临界释放流量显著降低, 相比纯水纯油组降低了 $2.0 \mu\text{L}/\text{min}$. 这一现象可归因于以下机制: 纳米颗粒在油水界面上吸附不稳定, 仅添加纳米颗粒对界面张力影响不大, 反而增强了液滴与孔喉结构之间的摩擦阻力. 相比之下, 纳米颗粒表面活性剂作用下, 纳米颗粒在油水界面上的吸附更加稳定, 有效降低了界面张力, 进而减小了毛细压力, 使束缚液滴更易释放.

除了降低界面张力, 诱导界面黏弹性也是纳米颗粒表面活性剂的重要性质之一, 为探究界面黏弹性对束缚液滴释放行为的影响机制, 本文引入毛细数消除界面张力的变化对液滴释放行为的影响, 毛细数的变化可直观反映界面黏弹性对液滴释放行为的作用效果, 本文利用表1中不同流体系统的表面张力计算各试剂组别下的毛细数. 图5展示了纳米颗粒表面活性剂作用下单液滴束缚、破碎释放和直接释放的状态相图. 实验选用的纳米颗粒质量百分比为0.5%、聚合物质量百分比为1%, 结果表明, 在纳米颗粒表面活性剂作用下束缚液滴释放行为仍可分为破碎释放与直接释放两种状态. 与干净界面情况类似, 液滴尺寸与临界破碎毛细数呈正相关, 而液滴尺寸与临界释放毛细数呈负相关. 以长液滴与孔隙壁面接触为分界点, 液滴尺寸与临界破碎毛细数的关系发生显著变化. 对于相同尺寸的束缚液滴, 仅添加纳米颗粒只略微提高其临界毛细数, 这是因为纳米颗粒吸附于油水界面略微增强了孔喉壁面对液滴的阻碍作用; 而纳米颗粒表面活性

剂显著提高了液滴释放的临界毛细数, 这是因为纳米颗粒表面活性剂吸附诱发的界面黏弹性显著增强了液滴界面与孔喉壁面间的摩擦阻力. 需要注意的是, 纳米颗粒与纳米颗粒表面活性剂均能在一定程度上降低表面张力, 但表面张力的降低并不是液滴释放毛细数增大的原因. 图4反映了纳米颗粒表面活性剂显著降低液滴临界释放流量的规律, 但不能说明该作用能降低液滴临界释放毛细数. 对于传统分子类表面活性剂, 降低界面张力, 亦降低了液滴释放流量进而促进堵塞液滴的释放, 但该作用对液滴释放毛细数影响不大; 而对于纳米颗粒表面活性剂, 降低界面张力的同时诱发界面黏弹性, 通过图5说明了液滴释放毛细数增大的本质因素是纳米颗粒表面活性剂诱发的界面黏弹性.

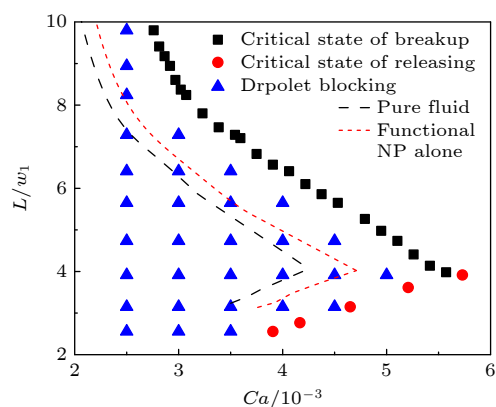


图5 纳米颗粒表面活性剂作用下单个液滴的束缚、破碎和释放相图

Fig. 5. Phase diagram of blocking, breakup and direct release of a single droplet under the action of nanoparticles surfactant.

纳米颗粒表面活性剂浓度变化也会导致油水界面性质发生显著变化, 进而对束缚液滴的临界破碎与临界释放行为产生显著影响, 因此本文进一步探讨了纳米颗粒表面活性剂浓度对束缚液滴释放行为的影响. 图 6 展示了不同纳米颗粒表面活性剂浓度对束缚液滴临界毛细数的影响, 不同试剂组别的聚合物质量百分比均为 1%. 可以看出, 随着纳米颗粒浓度升高, 束缚液滴的临界破碎和临界释放毛细数呈现逐渐增大的趋势. 对于液滴尺寸 $L/w_1 = 3.5$ 的情况, 在 0.005%, 0.05% 和 0.5% 纳米颗粒质量百分比下, 液滴临界释放毛细数相较于干净界面条

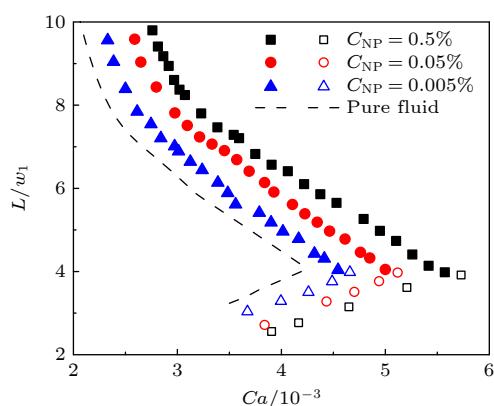


图 6 不同浓度纳米颗粒表面活性剂对单液滴的临界破碎毛细数 (实心) 和临界释放毛细数 (空心) 的影响

Fig. 6. Effects of different concentrations of nanoparticles surfactant on the critical capillary number of breakup (solid) and critical capillary number of releasing (hollow) of a single droplet.

件分别升高了约 14%, 27% 和 33%. 由于纳米颗粒在液滴表面稳定吸附数量的急剧增加, 导致界面黏弹性效应增强, 液滴受到壁面的阻碍作用更为显著, 使得束缚液滴通过孔喉结构越困难.

3.3 纳米颗粒表面活性剂的影响机理分析

为了深入探究纳米颗粒表面活性剂影响束缚液滴释放行为的作用机制, 本文采用荧光显微成像技术, 利用激光器激发纳米颗粒的荧光特性, 观测单个束缚液滴释放过程中纳米颗粒在液滴内部和表面上的动态分布.

如图 7 所示, 液滴在进入孔喉结构前, 水相中功能化纳米颗粒与油相中功能化聚合物在油水界面处反应生成的纳米颗粒表面活性剂以薄膜形式覆盖在液滴表面. 由于液滴破碎产生的子液滴具备较高的运移速度, 荧光曝光时间不足导致子液滴成像模糊, 因此图中未出现子液滴的痕迹, 但足以观察纳米颗粒在液滴内部和表面上的动态分布. 在 $0.8 \mu\text{L}/\text{min}$ 的流量下液滴运移至孔喉结构处, 液滴表面的纳米颗粒表面活性剂薄膜与收缩通道壁面接触. 随着流量增至 $0.9 \mu\text{L}/\text{min}$, 液滴发生显著变形, 前后界面曲率不一致产生毛细压力而阻碍液滴的释放行为, 而液滴运移的驱动力主要来自于静水压力, 此时为了平衡束缚液滴毛细压力, 喉道入口处的连续相薄膜增厚而液滴颈部变薄. 当流量继续增大到 $1.0 \mu\text{L}/\text{min}$ 时, 静水压力还不足以克服

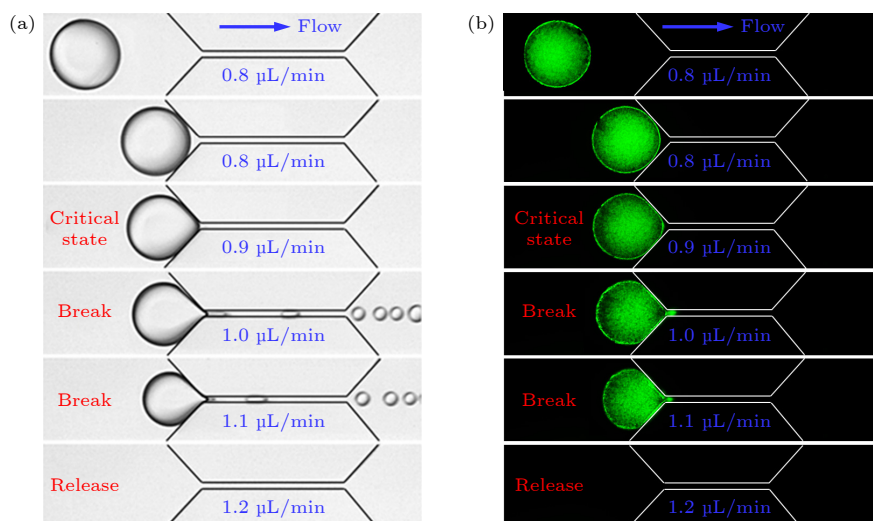


图 7 纳米颗粒表面活性剂作用下液滴破碎的荧光示意图 (a) 纳米颗粒表面活性剂作用下的液滴破碎过程; (b) 液滴破碎过程中的纳米颗粒荧光示意图

Fig. 7. Fluorescence diagram of droplet breakup under the action of nanoparticle surfactant: (a) Droplet breaking process under the action of nanoparticle surfactant; (b) fluorescence diagram of nanoparticles during droplet breakup.

毛细压力与壁面约束使液滴直接通过孔喉结构,液滴的形变导致其无法再平衡毛细压力而发生破裂形成子液滴通过孔喉结构.当流量增大到 $1.2 \mu\text{L}/\text{min}$,相比于初始未发生破碎的束缚液滴,经破碎后的液滴受到的毛细阻力和壁面约束作用均得到减弱,可在静水压力作用下直接从孔喉结构中释放.

荧光实验结果表明,生成的纳米颗粒表面活性剂薄膜包裹液滴并在液滴通过孔喉结构时与通道壁面接触.与干净油水界面相比,此薄膜特有的黏弹性增强了液滴与壁面之间的黏附作用,从而阻碍了微孔喉中束缚液滴的释放.此外,纳米颗粒受到连续相的驱动逐渐集中于液滴界面的前端,此现象揭示了附着的纳米颗粒与液滴之间不仅存在静态的吸附力还存在动态的剪切力,这些相互作用力会增大液滴的表面能量,进一步阻碍束缚液滴的释放.该阻碍效应随着界面附着的纳米颗粒数量增多而愈加显著,导致液滴由束缚状态转变为释放状态所需的驱动力增大.

4 结 论

本文通过微流控可视化实验探究了微孔喉中束缚液滴的释放行为,分析了束缚液滴释放行为的动力学状态及其转变的临界条件,并建立了微孔喉中束缚液滴释放的理论模型,重点分析了纳米颗粒表面活性剂对束缚液滴临界破碎条件和临界释放条件的影响,结合荧光实验阐明了纳米颗粒表面活性剂影响束缚液滴释放行为的作用机制,主要结论与展望如下:

1) 微孔喉中束缚液滴存在破碎释放与直接释放两种释放过程.液滴的破碎释放主要由毛细压力主导,当液滴未接触孔隙壁面时,其临界破碎毛细数随液滴尺寸减小而显著增大,而液滴接触孔隙壁面时,其临界破碎毛细数随液滴尺寸减小仅略微增大;液滴的直接释放行为由静水压力与毛细压力共同控制,当静水压力足以克服毛细压力且液滴变形程度不足以导致破碎时,液滴将从孔喉结构中直接释放,其临界释放毛细数与液滴尺寸呈正相关.

2) 仅添加纳米颗粒只略微增大了束缚液滴的临界破碎毛细数与临界释放毛细数,而纳米颗粒表面活性剂显著增大了液滴的临界破碎毛细数与临界释放毛细数,且这种增加效应随纳米颗粒表面活性剂浓度的升高而增强.

3) 纳米颗粒与聚合物界面反应并形成具有黏弹性的纳米颗粒表面活性剂薄膜,该薄膜诱发的界面黏弹性在阻碍液滴变形的同时还增大了液滴与壁面之间的黏滞阻力,进一步阻碍了微孔喉结构中束缚液滴的释放.

4) 纳米颗粒表面活性剂能够有效克服传统表面活性剂无法适用于高温高盐环境与纳米颗粒无法稳定吸附于油水界面等问题,通过降低表面张力与诱发界面黏弹性的竞争关系影响束缚液滴的释放行为,但综合影响下纳米颗粒表面活性剂在促进束缚液滴释放的基础上具有较好的物理稳定性等巨大优势,在石油开发领域具有可观的应用价值.

5) 实验采用微流控系统探究纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中液滴的释放行为,在一定程度上简化了油藏复杂储层环境,但本文揭示的降低界面张力与诱发界面黏弹性的关键机制仍适用于复杂油藏环境,为后续对纳米颗粒表面活性剂调控实际储层多孔介质中的液滴运移提供理论基础,后续工作可利用更复杂的微流控芯片模拟储层复杂的多孔介质环境,考虑多孔介质非均匀性、孔隙网络的交互影响等因素,研究纳米颗粒表面活性剂对束缚液滴的宏观影响.此外,随着纳米颗粒在油藏开发中的应用愈发广泛,其经济性与环境影响等宏观问题成为技术应用推广阶段的重要考量因素,如纳米颗粒制备成本、原油提炼等工艺,这些问题都将是未来重要的研究方向.

数据可用性说明

本篇论文的关联数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00107> 中访问获取.

参考文献

- [1] Jia N H, Lv W F, Liu Q J, Wang D G, Liu F Z, Hu Z 2024 *Int. J. Energy Res.* **2024** 3505763
- [2] Singh K, Jung M, Brinkmann M, Seemann R 2019 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **51** 429
- [3] Liu Z X, Liang Y, Wang Q, Guo Y J, Gao M, Wang Z B, Liu W L 2020 *J. Petrol. Sci. Eng.* **193** 107449
- [4] Habib S, Yunus R, Zakaria R, Biak D, Jan B, Amir Z 2024 *Fuel* **363** 130957
- [5] Mir H, Siavashi M 2022 *Energy* **239** 122149
- [6] Tan Y S, Li Q, Xu L, Ghaffar A, Zhou X, Li P C 2022 *Fuel* **328** 125256
- [7] Liu J B, Zhong L G, Hao T C, Liu Y G, Zhang S J 2022 *J. Mol. Liq.* **349** 118207
- [8] Zhu X F, Chen L, Wang S, Feng Q H, Tao W Q 2022 *Phys.*

- Fluids* **34** 043320
- [9] Scanziani A, Lin Q, Alhosani A, Blunt M, Bijeljic B 2020 *P. Roy. Soc. A* **476** 2240
- [10] Pak T, Butler I, Geiger S, Van D, Sorbie K 2015 *Proc. Nat. Acad. Sci.* **112** 1947
- [11] Davis R, Alexander Z 2009 *J. Colloid Interf. Sci.* **334** 113
- [12] Moragues T, Arguijo D, Beneyton T, Modavi C, Simutis K, Abate A, Baret J, Demello A, Densmore D, Griffiths A 2023 *Nat. Rev. Methods Primers* **3** 32
- [13] Chen Z, Kheiri S, Young E, Kumacheva E 2022 *Langmuir* **38** 6233-6248
- [14] Elvira K, Gielen F, Tsai S, Nightingale A 2022 *Lab Chip* **22** 859
- [15] Deng Z L, Li P Y, Zhang X, Liu X D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 074701 (in Chinese) [邓梓龙, 李鹏宇, 张璇, 刘向东 2021 物理学报 **70** 074701]
- [16] Anna S 2016 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **48** 285
- [17] Teh S, Lin R, Hung L, Lee A 2008 *Lab Chip* **8** 198
- [18] Xu K, Zhu P, Huh C, Balhoff M 2015 *Langmuir* **31** 13673
- [19] He L, Luo Z Y, Bai B F 2019 *J. Colloid Interf. Sci.* **554** 1
- [20] He L, Luo Z Y, Bai B F 2020 *Chem. Eng. Sci.* **220** 115649
- [21] Zhang X, Zhang T C, Ge J J, Jiang P, Zhang G C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 026801 (in Chinese) [张旋, 张天赐, 葛际江, 蒋平, 张贵才 2020 物理学报 **69** 026801]
- [22] Wen B R, Sun C, Bai B F 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 22796
- [23] Wen B R, Yang H Z, Yao X T, Luo Z Y, Bai B F 2022 *Chin. Sci. Bull.* **67** 3088 (in Chinese) [温伯尧, 杨海中, 姚秀田, 骆政园, 白博峰 2022 科学通报 **67** 3088]
- [24] Tang X C, Li Y Q, Liu Z Y, Zhang N 2023 *Pet. Sci.* **20** 2282
- [25] Cui M, Emrick T, Russell T 2013 *Science* **342** 460
- [26] Toor A, Helms B, Russell T 2017 *Nano Lett.* **17** 3119
- [27] Toor A, Lamb S, Helms B, Russell T 2018 *ACS Nano* **12** 2365
- [28] Chai Y, Lukito A, Jiang Y, Ashby P, Russell T 2017 *Nano Lett.* **17** 6453
- [29] Huang C, Chai Y, Jiang Y, Forth J, Ashby P, Arras M, Hong K, Smith G, Yin P, Russell T 2018 *Nano Lett.* **18** 2525
- [30] Qi J, Yu Z, Liao G, Luo Z Y, Bai B F 2021 *Phys. Fluids* **33** 112008
- [31] Qi J, Peng J Q, Yang S X, Luo Z Y, Bai B F 2022 *Chin. Sci. Bull.* **67** 795804 (in Chinese) [齐杰, 彭佳庆, 杨圣贤, 骆政园, 白博峰 2022 科学通报 **67** 795804]

Effects of nanoparticle surfactants on release behavior of trapped droplet in micro-pore throat^{*}

LI Pinxian GUO Feng LUO Zhengyuan[†] WEN Boyao[‡] BAI Bofeng

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 10 September 2024; revised manuscript received 17 January 2025)

Abstract

The release of trapped droplets in pore-throat structures is of great significance to study multiphase flow in porous media. In this paper, the effects of nanoparticle surfactants on the release behavior of trapped droplets in micro-pore throat are investigated using microfluidic visualization system and fluorescence techniques. We demonstrate a droplet control technique in microchannel and observe the release states of trapped droplets in pore-throat. We obtain the phase diagram of droplet states and establish mathematical models describing the critical transition condition by mechanism analysis. Based on the analysis of force on the trapped droplets, the breakup mechanism and the release mechanism are also obtained when droplets move through the pore-throat. The breakup of droplets is dominated by capillary pressure, with the critical capillary number of breakup being negatively correlated with droplet size. Conversely, the release of droplets is controlled by capillary pressure and hydrostatic pressure, with the critical capillary number of release exhibiting a positive correlation with droplet size. In addition, this research reveals the effect of nanoparticle surfactants on droplet release behavior by analyzing the variation of droplet length with flow velocity and capillary number. Nanoparticle surfactant reduces the critical flow velocity of droplet release but significantly increases the critical capillary number, and this phenomenon becomes more pronounced with the increase of concentrations of nanoparticle surfactants. Fluorescence experiments further elucidate the mechanism by which nanoparticle surfactants inhibit the release of trapped droplets in pore-throat by inducing interfacial viscoelasticity. Nanoparticles react with polymers at the interface to form the viscoelastic film. This film-induced interfacial viscoelasticity hinders droplet deformation and increases the viscous resistance between droplets and wall, thereby impeding the release of trapped droplets in pore-throat.

Keywords: pore throat, droplet release, trapped droplet, nanoparticle surfactants

PACS: 47.56.+r, 68.05.-n, 47.85.L-, 47.55.dk

DOI: [10.7498/aps.74.20241272](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241272)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241272](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241272)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52206207) and the Sanqin Scholars Innovation Team Project of Shanxi Province.

[†] Corresponding author. E-mail: zy-luo@xjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: by-wen@xjtu.edu.cn



纳米颗粒表面活性剂对微孔喉中束缚液滴释放行为的影响

李品贤 郭峰 骆政园 温伯尧 白博峰

Effects of nanoparticle surfactants on release behavior of trapped droplet in micro-pore throat

LI Pinxian GUO Feng LUO Zhengyuan WEN Boyao BAI Bofeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 064703 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241272

CSTR: 32037.14.aps.74.20241272

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241272>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面活性剂液滴过渡沸腾的Marangoni效应与二次液滴形成

Marangoni effect of surfactant droplet in transition boiling and formation of secondary droplet

物理学报. 2023, 72(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230919>

液滴碰撞Janus颗粒球表面的行为特征

Behavioral characteristics of droplet collision on Janus particle spheres

物理学报. 2021, 70(4): 044701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201358>

纳米结构及浸润性对液滴润湿行为的影响

Effects of base angle and wettability of nanostructures on droplet wetting behaviors

物理学报. 2021, 70(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201584>

超疏水表面液滴的振动特性及其与液滴体积的关系

Oscillation properties of water droplets on a superhydrophobic surface and their correlations with droplet volume

物理学报. 2021, 70(7): 076801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201771>

丁二酸-水纳米气溶胶液滴表面张力的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the surface tension of succinic acid-water nano-aerosol droplets

物理学报. 2023, 72(11): 114701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222371>

纳米液滴撞击柱状固体表面动态行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on dynamic behaviors of nanodroplets impinging on solid surfaces decorated with nanopillars

物理学报. 2021, 70(13): 134704 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210094>