**引用格式:**梁拓,王绘鹏,何琛,等.活性MoS<sub>2</sub>纳米片剥离油膜机理研究[J].油气地质与采收率,2024,31(2):138-147. LIANG Tuo, WANG Huipeng, HE Chen, et al. Mechanism of oil film stripping by active MoS<sub>2</sub> nanosheets[J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2024,31(2):138-147.

## 活性MoS<sub>2</sub>纳米片剥离油膜机理研究

梁 拓<sup>1</sup>,王绘鹏<sup>1</sup>,何 琛<sup>2</sup>,杨昌华<sup>1</sup>,屈 鸣<sup>3</sup>,侯吉瑞<sup>4</sup>,杨二龙<sup>5</sup>,柏明星<sup>5</sup> (1.西安石油大学石油工程学院,陕西西安710065; 2.中国石油长庆油田分公司第十一采油厂,甘肃庆阳745002; 3.东北石油大学三亚海洋油气研究院,海南三亚572025; 4.中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京102249; 5.东北石油大学石油工程学院,黑龙江大庆163318)

摘要:纳米材料可以提高原油采收率,但目前对于纳米材料的研究主要集中在球形纳米材料的性能上,对于二维片状纳米材料的研究甚少。自主合成了两亲性MoS<sub>2</sub>片状纳米材料(活性MoS<sub>2</sub>纳米片)用于大幅度提高水驱后原油采收率,针对活性MoS<sub>2</sub>纳米片在固体表面上的铺展规律进行系列研究,阐明了活性MoS<sub>2</sub>纳米片对固体表面油膜的作用机理。基于气-水-固相接触角的测量,明确了油湿性石英片在活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中浸泡120h后,水滴平衡接触角保持90°不变,石英片表面由油湿转变成中性润湿;地层水和质量分数为0.15%的SiO<sub>2</sub>纳米流体均无法使油膜在固体表面产生楔形膜,而质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系可在油-水-固接触区域形成明显的楔形膜,产生结构分离压力,最终剥离固体表面油膜。研究发现,在质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中,油膜在固体表面的收缩过程中会形成内、外两条接触线,内、外接触线的收缩速度分别是0.6617×10<sup>5</sup>和8.5817×10<sup>5</sup> cm/s;从热力学角度计算出油膜在收缩过程中油-水-固混合体系Gibbs自由能的增量呈负增长,证明油膜在活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中的收缩是自发进行的。该项研究成果说明质量分数为0.005%的活

关键词:活性MoS<sub>2</sub>纳米片;结构分离压力;润湿性;Gibbs自由能;驱油效率 文章编号:1009-9603(2024)02-0138-10 DOI:10

中图分类号:TE357

DOI:10.13673/j.pgre.202307023 文献标识码:A

## Mechanism of oil film stripping by active MoS<sub>2</sub> nanosheets

LIANG Tuo<sup>1</sup>, WANG Huipeng<sup>1</sup>, HE Chen<sup>2</sup>, YANG Changhua<sup>1</sup>, QU Ming<sup>3</sup>,

HOU Jirui<sup>4</sup>, YANG Erlong<sup>5</sup>, BAI Mingxing<sup>5</sup>

(1.College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an City, Shaanxi Province, 710065, China; 2.The 11th Oil Production Plant of CNPC Changqing Oilfield Company, Qingyang City, Gansu Province, 745002, China; 3.Sanya Offshore Oil and Gas Research Institute, Northeast Petroleum University, Sanya City, Hainan Province, 572025, China; 4.Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing City, 102249, China; 5.College of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing City, Heilongjiang Province, 163318, China)

Abstract: Nanomaterials for enhanced oil recovery (EOR) have gained more and more attention from petroleum researchers. However, the research mainly focuses on the properties of spherical nanomaterials, and the research on two-dimensional nanosheets is insufficient. In this paper, the amphiphilic  $MoS_2$  nanosheets (active  $MoS_2$  nanosheets) were independently synthesized to significantly enhance the oil recovery after water flooding in reservoirs. The spreading law of active  $MoS_2$  nanosheets on a solid surface

通信作者:侯吉瑞(1965—),男,北京人,教授,博导。E-mail:houjirui@126.com。

收稿日期:2023-07-18。

作者简介:梁拓(1994—),男,陕西西安人,博士,从事纳米流体提高采收率、传统化学驱等方面的研究。E-mail:2262452605@qq.com。

基金项目:中国博士后科学基金项目"鄂尔多斯盆地裂缝性特低渗油藏微-纳米流体协同深部控窜-调流-驱油机理研究"(2023MD744257),陕 西省博士后科研资助项目"超低渗油藏小尺寸活性片状纳米流体渗吸排驱机理研究"(2023BSHTBZZ45),国家自然科学基金项目"低渗特低 渗油藏片状纳米材料-微米自适应桥接颗粒协同控窜-调流-驱油理论研究"(52174046),西安石油大学研究生创新与实践能力培养计划资助 (YCS23113041),中央支持地方高效改革发展资金人才培养项目"大庆油田致密油藏纳米体系驱油方法研究"。

was studied, and the mechanism of active  $MoS_2$  nanosheets on an oil film of a solid surface was elucidated. Based on the measurement of the gas-water-solid three-phase contact angle, it is determined that the equilibrium contact angles of water droplets remain unchanged at 90° after oil-wet quartz is immersed in an oil displacement system of active  $MoS_2$  nanosheets for 120 h. Eventually, the wettability of the quartz surface changes from oil-wet to neutral-wet. Both formation water and  $SiO_2$  nanofluid (mass fraction of 0.15%) fail to make the oil film produce wedge film on the solid surface. However, the oil displacement system of active  $MoS_2$ nanosheets (mass fraction of 0.005%) could form a prominent wedge film in the oil-water-solid three-phase contact area, then form structural disjoining pressure and eventually strip the oil film from the solid surface. Moreover, it is found that the oil film could form two contact lines (inner line and outer line) during the contraction process on the solid surface in the oil displacement system of active  $MoS_2$  nanosheets (mass fraction of 0.005%). The contraction velocities of the inner contact line and the outer contact line are 0.661 7 × 10<sup>-5</sup> and 8.581 7 × 10<sup>-5</sup> cm/s, respectively. From the perspective of thermodynamics, the Gibbs free energy increment of the oil-water-solid mixture system is negative in the contraction process of oil film, which proves that the contraction of the oil film in the oil displacement system of  $MoS_2$  nanosheets is spontaneous. The research results show that the oil displacement system of  $MoS_2$  nanosheets (mass fraction of 0.005%) has high oil displacement efficiency.

Key words: active MoS<sub>2</sub> nanosheets; structural disjoining pressure; wettability; Gibbs free energy; oil displacement efficiency

近年来,纳米材料因其独特的优异性能在提高 原油采收率领域受到越来越多的关注和研究<sup>[1-2]</sup>。 纳米材料指的是至少有一维尺寸分布在1~100 nm 的固体材料<sup>[2]</sup>,应用于提高原油采收率领域的纳米 材料有许多,按照形状可分为球形纳米颗粒<sup>[3-5]</sup>和二 维片状纳米颗粒<sup>[6-10]</sup>,按照表面性质可分为单一润 湿性纳米颗粒<sup>[11]</sup>和两亲性(Janus)纳米颗粒<sup>[12]</sup>。将 纳米材料均匀分散在特定分散剂中(水)形成纳米 流体,然后应用于提高原油采收率具有显著的增油 效果。调研发现,不同的纳米流体具有不同的提高 原油采收率机理,主要包括降低油水界面张力<sup>[13]</sup>、 改变岩石壁面润湿性<sup>[14]</sup>、稳定泡沫及乳状液<sup>[15]</sup>、降 低原油黏度<sup>[16]</sup>、降压增注<sup>[17]</sup>及油-水-固接触区域形 成结构分离压力<sup>[18]</sup>等机理,而结构分离压力是纳米 材料独有的提高原油采收率机理。

结构分离压力(Structuring Disjoining Pressure, SDP)是WASAN等于2003年提出的用于解释纳米 材料在固体表面铺展现象的[18]。结构分离压力是 由于纳米材料在一个封闭区域(楔形膜)内有序排 列造成的,源于楔形膜结构对纳米材料的限制。 TROKHYMCHUK等计算出球形纳米颗粒在楔形 膜中所产生的结构分离压力的解析表达式[19]。分 析可知,结构分离压力在楔形膜中由顶点向外相呈 现振荡衰减的趋势,且楔形膜顶点处的结构分离压 力值超过50000 Pa,极大地增强了纳米流体沿着三 相界面的扩散行为<sup>[20]</sup>。KONDIPARTY等从油滴顶 部观察到纳米流体启动玻璃表面油滴时出现了2条 明显的接触线:外接触线和内接触线<sup>[21]</sup>。然而, WASAN等的研究结果均是在球形纳米颗粒质量分 数大于10%,且纳米流体中需加入质量分数为8% 的 SDS 时, 三相约束结构(楔形膜)内才会形成结构 分离压力,并作为纳米流体主要的驱油机理之一<sup>[18,21]</sup>。目前很多研究文献中球形纳米颗粒的质量 分数远远低于10%,在该种情况下结构分离压力不 能作为纳米流体驱油的主要机理<sup>[22-24]</sup>。

目前,科学家们主要研究了球形纳米颗粒在固体表面的铺展行为及产生结构分离压力的条件,而 关于二维片状纳米材料在固体表面的铺展行为及 产生结构分离压力的研究未曾见报道。笔者以自 主合成的两亲性MoS<sub>2</sub>片状纳米材料(活性MoS<sub>2</sub>纳 米片)为基础,研究了活性MoS<sub>2</sub>纳米片对固体表面 润湿性的作用及对固体表面自由能的影响规律,进 而研究在不同流体环境中固体表面油膜的收缩规 律并计算油膜的收缩速度,从热力学角度揭示油膜 在收缩过程中系统 Gibbs 自由能的变化规律。

## 1 实验器材和步骤

#### 1.1 实验器材

活性 MoS<sub>2</sub>纳米片(2D 纳米黑卡) 活性 MoS<sub>2</sub>纳 米片是一种表面具有亲水性和亲油性的过渡金属 硫化物(MoS<sub>2</sub>)。在100g去离子水中加入1g 钼酸 铵(钼源)和2g 硫脲(硫源),混合搅拌均匀后加入 10g 抗坏血酸(还原剂),在150 ℃条件下反应8h, 即可得到具有亲水性的 MoS<sub>2</sub>纳米片;再将亲水性的 MoS<sub>2</sub>纳米片与长链脂肪胺按照一定质量比混合搅 拌一定时间,即可得到两亲性 MoS<sub>2</sub>纳米片(活性 MoS<sub>2</sub>纳米片)。将 0.005 g 的活性 MoS<sub>2</sub>纳米片分散 在地层水中,即可得到质量分数为 0.005% 的活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系,其黏度为 1.0 mPa·s。

实验用水 实验用水采用大庆油田模拟地层水,总矿化度为6586.15 mg/L。其中,CO<sub>3</sub><sup>2</sup>的质量

浓度为180.06 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质量浓度为3173.04 mg/L, Cl<sup>-</sup>的质量浓度为1139.33 mg/L, Ca<sup>2+</sup>的质量浓度为45.09 mg/L, Mg<sup>2+</sup>的质量浓度为9.12 mg/L, Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>的质量浓度为2015.49 mg/L。

实验用油 实验用模拟油由石蜡和航空煤油在体积比为20:1的条件下混合而成,加入适量的苏丹 红染成红色,25 ℃下黏度为23.9 mPa·s,密度为 0.82 g/cm<sup>3</sup>。

实验仪器 实验所使用的仪器主要有微流控平 台(MFCS EX,法国FLUIGENT公司)和高温高压界 面 张 力 仪(E5637C,法 国 Sanchez Technologies 公司)。

#### 1.2 实验步骤

1.2.1 活性 MoS<sub>2</sub>纳米片润湿性研究

基于对气-水-固接触角的测量,明确水滴在油 湿性石英片表面接触角随时间的变化规律,并揭示 水滴接触角在动态变化过程中的热力学机制。气-水-固接触角的测量步骤如下:①将尺寸为2.5 cm× 2.5 cm×0.5 cm的石英片浸泡在质量分数为1%的盐 酸中以去除石英片表面杂质,然后用模拟地层水清 洗石英片表面并烘干。②将烘干后的石英片浸泡 在黏度为50mPa·s的二甲基硅油中老化7d,老化 温度为45℃。③将老化后的石英片用煤油轻微冲 洗,然后在105 ℃的烘箱中处理24 h。④取上述石 英片在气相环境中测量模拟地层水在其表面的接 触角,水滴体积为3 µL。⑤将油湿性石英片在质量 分数为0.005%的活性MoS,纳米片驱油体系中浸泡 不同时间(0,24,48,72,96,120,144,168 h)。⑥用 模拟地层水轻微冲洗上述浸泡后的石英片并烘干, 然后测量模拟地层水在其表面的接触角,水滴体积 为3 uL。

1.2.2 活性MoS<sub>2</sub>纳米片结构分离压力研究

活性 MoS<sub>2</sub>纳米片结构分离压力研究的实验步 骤为:①在石英片表面滴体积为3µL的模拟油,待 形成稳定的油膜后,将石英片倒置架在透明的石英 槽上。②向石英槽中加入质量分数为0.005%的活 性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系,直至接触到石英片表面的 油膜,利用显微镜分别从俯视和侧视角度观察油膜 在接触到活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系后的动态变化, 实验装置见图1。③研究模拟地层水和质量分数为 0.15%的 SiO<sub>2</sub>纳米流体(加入质量分数为0.3%的 SDS)对油-水-固接触线的作用规律,将其作为空白 对照组。





## 2 实验结果分析与讨论

### 2.1 活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系对固体表面润湿性 作用规律

#### 2.1.1 水滴在固体表面接触角的变化规律

石英片在经过二甲基硅油和质量分数为 0.005%的活性MoS。纳米片驱油体系处理前后的表 面润湿性见图2和表1。观察可发现,水滴在经过二 甲基硅油处理后的石英片表面的平衡接触角为 132.9°,表现为明显的油湿性表面。石英片在二甲 基硅油环境中浸泡时,二甲基硅油分子可以吸附在 石英片表面从而暴露出非极性碳链,使得极性水分 子无法润湿其表面。当将油湿性石英片浸泡在质 量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系中, 不同浸泡时间后水滴在石英片表面的平衡接触角 越来越小,说明活性MoS<sub>2</sub>纳米片改变了油湿性石英 片表面的性质。当活性 MoS,纳米片驱油体系处理 时间超过120h,水滴在石英片表面的平衡接触角基 本不发生变化并保持在90°左右,说明此时石英片 表面呈现中性润湿。油湿性固体表面随着活性 MoS,纳米片驱油体系处理时间的延长,前期固体表 面性质变化快,而后期由于活性MoS,纳米片驱油体 系的作用,固体表面性质基本不会发生大幅度 变化。

油湿性石英片表面在经过活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱 油体系处理后的表面润湿性之所以发生变化,本质 原因是活性 MoS<sub>2</sub>纳米片改变了石英片表面的性质, 因为气相和水相性质未发生变化。图3是气相环境 中恒定体积的水滴在石英片表面的平衡接触角,其 中左图为二甲基硅油处理后石英片表面的平衡接 触角,右图为活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系处理后石英 片表面的平衡接触角。

由于水滴的体积比较小,因此可忽略水滴的重力。显然,活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系处理前石英片 表面的平衡接触角大于活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系 处理后石英片表面的平衡接触角。无论石英片表



e---浸泡时间为96h



f---浸泡时间为120h

图 2 石英片表面气-水-固平衡接触角 Fig.2 Gas-water-solid equilibrium contact angles on quartz surfaces

g---浸泡时间为144 h

不同水滴平衡接触角下固体表面能的变化 表1 Table1 Variation of solid surface energy at different equilibrium contact angles of water droplets

浸泡时间/h	平衡接触角/ (°)	$\sigma_{\rm w/g}^{\prime}/(\rm mJ{\scriptstyle \bullet}\rm m^{-2})$	$\frac{\sigma_{\rm s/g}}{\rm (mJ \bullet m^{-2})}$	$\sigma_{\rm s/w}/$ (mJ·m <sup>-2</sup> )
0	132.9	67.41	4.595 9	50.483 3
24	120.6	67.41	9.402 0	43.716 5
48	114.2	67.41	12.460 3	40.093 2
72	108.9	67.41	15.201 7	37.037 0
96	103.6	67.41	18.085 8	33.936 7
120	90.3	67.41	25.723 4	26.076 4
144	89.3	67.41	26.312 1	25.488 6
168	88.9	67.41	26.548 0	25.253 9



活性MoS。纳米片驱油体系处理前后水滴在 图 3 固体表面的平衡接触角示意



面润湿性如何,图3中的水滴在水平方向上的受力 始终满足 Young 式方程:

$$\sigma_{\rm s/g} = \sigma_{\rm s/w} + \sigma_{\rm w/g} \cos\theta_{\rm w} \tag{1}$$

此外,固体表面能、水相表面能及水相在固体 表面接触角三者之间存在一定的等式关系[25]:

$$\cos\theta_{w} = 2\sqrt{\frac{\sigma_{s/g}}{\sigma_{w/g}}} e^{-\beta(\sigma_{w/g} - \sigma_{w/g})^{2}} - 1$$
(2)

根据(1)和(2)式,再结合水滴在石英片表面的 平衡接触角,可以计算出经过不同浸泡时间后石英 片活性 MoS,纳米片驱油体系的表面能和水滴在固 体表面时的界面能。由表1可知,油湿性石英片表 面随着活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系处理时间的延长, 水滴在石英片表面的平衡接触角逐渐减小,铺展程 度越来越高。水滴在固体表面的铺展是"结果",而 造成这种"结果"发生的原因是固-水界面能随着活 性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系处理时间的延长而逐渐降 低。当油湿性石英片经过活性 MoS,纳米片驱油体 系处理后,石英片界面由于活性MoS,纳米片的吸附 形成了新的固体界面,新固体界面的性质与原始石 英片界面的性质有所不同,所以造成水滴在新固体 界面上的界面能有所降低。随着固-水界面能的降 低和固-气表面能的升高,当固-气表面能和固-水界 面能接近,气体和水滴在固体表面上的铺展能力相 同时,水滴在固体表面的平衡接触角为90°左右(中 性润湿)。

2.1.2 活性 MoS,纳米片对气-水-固混合体系 Gibbs 自由能的影响

当水滴在新固体界面铺展时,也就是固-气表面 被固-水界面和水-气表面所替代的过程。当水滴在 新固体界面达到平衡时,气-水-固混合体系的Gibbs 自由能的增量可用下式计算得到:

$$\Delta G_{g/w/s} = \left(\sigma_{s/w} - \sigma_{s/g}\right) A_{s/w} + \left(A_{w/g} - A\right) \sigma_{w/g} \quad (3)$$

分析认为水滴在固体表面平衡时的形状为球 缺状,由立体几何公式可得球缺状水滴的相关

h---浸泡时间为168h

参数:

$$V = \pi H^2 \left( R - \frac{H}{3} \right) \tag{4}$$

$$R^{2} = r^{2} + (R - H)^{2}$$
(5)

$$\sin\theta_{\rm w} = \frac{r}{R} \tag{6}$$

根据(4)—(6)式可计算出
$$A_{s/w}$$
,  $A$ 和 $A_{w/g}$ :

$$A_{\rm s/w} = \pi r^2 \tag{7}$$

$$A = (36\pi)^{\overline{3}}V^{\overline{3}} \tag{8}$$

$$A_{\rm w/g} = 2\pi R H \tag{9}$$

假设水滴在接触固体表面前为规则球体,在接

触固体表面后为球缺状,目测量平衡接触角时水滴

的体积为 3 μL, 即 3×10° m<sup>3</sup>。基于(3)—(9)式,可 计算出油湿性石英片表面在被活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱 油体系处理不同时间后气-水-固混合体系 Gibbs 自 由能的增量(表 2),可以看出,当水滴体积恒定时, 随着活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系对石英片表面处理 时间的延长,水滴与固体表面的接触面积逐渐增 大,而与气相的接触面积逐渐减小,且气-水-固混合 体系的 Gibbs 自由能的增量也呈现负增长,说明水 滴在固体表面的铺展是一种自发的过程,即水滴倾 向于在固体表面铺展。由于活性 MoS<sub>2</sub>纳米片自身 性质及与固体表面的相互作用,使得水滴平衡接触 角不能无限减小。

	表2	不同水滴平	衡接触角下	气-水-固混合体3	系 Gibbs 自由能的增量
Table2	Gib	os free energy	increments	of gas-water-soli	d three-phase mixture systems
		at different	equilibrium	contact angles of	water dronlets

水滴体积/10-9 m3	平衡接触角/(°)	$A/10^{-6} \text{ m}^2$	$A_{\rm s/w}/10^{-6}~{ m m}^2$	$A_{\rm w/g}/10^{-6}~{ m m}^2$	$\Delta G/10^{-6} \mathrm{mJ}$	
	132.9		1.414 5	8.862 0	-15.798 3	
	120.6		2.078 5	8.466 1	-36.064 5	
	114.2		2.447 8	8.295 9	-51.225 7	
3	108.9	10.050.2	2.765 3	8.180 7	-66.247 1	
	103.6	10.059 2	3.093 4	8.088 7	-83.798 9	
	90.3		3.971 1	7.983 9	-138.491 5	
	89.3		4.040 7	7.983 7	-143.237 6	
	88.9		4.069 2	7.985 4	-145.062 5	

#### 2.2 活性 MoS₂纳米片驱油体系对油-水-固接触线 的作用规律

# 2.2.1 地层水环境油-水-固接触线的收缩规律(俯视角度)

图4是固体表面油膜在接触到地层水时沿着固体表面的收缩动态图。图4a为固体表面油膜在气相环境中的俯视图,此时固-油接触面积最大。当在固体表面铺展的油膜接触到地层水时,由于固-水界面能、油-水界面能等发生了变化<sup>[26]</sup>,导致油膜会沿着固体表面向油膜中心收缩,但由于固体表面性质的各向异性,油-水-固接触线向内收缩的速度有所不同,使得固-油接触面并不是一个规则的圆(图4b)。随着时间的推移,油-水-固接触线继续向油膜中心收缩(图4c),但直至油膜在固体表面达到稳定时也没有出现楔形膜(图4d),即油滴并没有从固体表面被剥离。

随着油-水-固接触线的收缩,油-水-固接触区域 出现了具有一定宽度的黑色曲线。当固体表面油 膜接触到地层水时,各相之间的界面能发生了变 化,导致油膜沿着固体表面向内收缩。初始阶段,



图4 地层水环境油-水-固接触线的收缩动态图



油膜在固体表面收缩时所形成的球缺高度小于球 缺所在球的半径(图4b)。随着油膜的继续收缩,形 成的球缺高度逐渐大于球缺所在球的半径,此时从 俯视角度看可以认为油膜与固体表面存在2条接触 线,分别是实接触线和虚接触线(图4c,4d)。实接 触线即为实际油-水-固接触线,其所控的固-油接触 面的直径大于等于球缺所在球的直径;虚接触线是 由于所形成的球缺高度大于球缺所在球的半径而 造成的视觉现象,虚接触线所控的固-油接触面的直 径小于球缺所在球的直径。因此,在实接触线和虚 接触线之间,光线在垂直于固体表面的方向会穿透 3 层油水界面,从而呈现具有一定宽度的黑色 曲线<sup>[27]</sup>。

2.2.2 SiO<sub>2</sub>纳米流体环境油-水-固接触线的收缩规 律(俯视角度)

图 5 是固体表面油膜在接触到质量分数为 0.15%的 SiO<sub>2</sub>纳米流体(加入质量分数为0.3%的 SDS)时沿着固体表面的收缩动态图。与模拟地层 水环境油膜沿着固体表面收缩的发展趋势基本一 致,但在不同方向上油-水-固接触线的运移速度更 加趋于一致,所形成的油-水-固接触线更加圆滑,表 明 SiO<sub>2</sub>纳米流体能够促进油-水-固接触线更加圆滑,表 明 SiO<sub>2</sub>纳米流体能够促进油-水-固接触线的收缩。 此外,通过对比图 4d 与图 5d 发现,在 SiO<sub>2</sub>纳米流体 的作用下,油-水-固实接触线可以继续向内收缩,直 至与油-水-固虚接触线重合,最终合并形成一条油-水-固接触线,可观察到不明显的楔形区域。实验结 果表明,质量分数为0.15%的 SiO<sub>2</sub>纳米流体虽有助 于油膜沿着固体表面的向内收缩行为,但是无法渗 透至固-油接触面内,也无法剥离壁面油膜。

2.2.3 活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系环境油-水-固接 触线的收缩规律(俯视角度)

图 6 是从俯视角度观察在质量分数为 0.005% 的活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系环境油-水-固接触线 沿着固体表面的收缩动态图。在油膜刚接触到活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系时,油-水-固接触线向内收 缩趋势与图 5 基本一致(图 6a—6c)。在活性 MoS<sub>2</sub> 纳米片驱油体系环境中,油-水-固实接触线与油-水-



c--浸泡时间为21 min d--浸泡时间为25 min



固虚接触线重合后并未停止向内收缩,而是在活性 MoS,纳米片驱油体系的作用下继续向中心收缩,形 成明显的楔形区域,研究表明该楔形区域的厚度小 于100 nm<sup>[21]</sup>(图 6d)。随着楔形区域的不断发展(图 6e,6f),油-水-固接触线也逐渐向内收缩,直至某一 时刻油-水-固接触线停止收缩达到平衡(图6g)。此 时的接触线(实接触线)称之为油-水-固外接触线, 外接触线沿着固体表面的运移是由于油膜在水平 方向所受界面力的变化引起的。由图6g可知,当外 接触线停止收缩时,可以观察到固-油界面出现了第 2条接触线即内接触线,研究表明内接触线的出现 是由于活性MoS,纳米片在楔形区域的规则排列,活 性MoS。纳米片的质量分数在楔形区域内沿着顶点 向体相方向逐渐降低,因此会产生一个从体相指向 楔形区域顶点的结构分离压力,该结构分离压力在 顶点处超过5000 Pa以上<sup>[26]</sup>,在结构分离压力的作 用下内接触线逐渐向固-油界面中心收缩直至剥离





Fig.6 Dynamic contractions of oil-water-solid three-phase contact lines in oil displacement systems of active MoS<sub>2</sub> nanosheets

壁面油膜(图6h)。

2.2.4 活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系环境油-水-固接 触线的收缩规律(侧视角度)

图 7 是从侧视角度观察在质量分数为 0.005% 的活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系环境固体界面油膜的 动态变化图,可以看出随着时间的延长,固-油接触 面逐渐减小,油滴在固体界面的接触角越来越大, 在固体界面形成的球缺高度也越来越大。油膜在 固体界面的收缩为自发的过程,为了明确该过程中 Gibbs 自由能的变化,测量油膜在收缩过程中不同 浸泡时间与固体界面的接触角(表3)。

经测量模拟油的表面能为35.46 mJ/m<sup>2</sup>,模拟油 与质量分数为0.005%的活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系 之间的界面能为0.24 mJ/m<sup>2</sup>,认为活性MoS<sub>2</sub>纳米片 驱油体系无法穿透油相,则可根据(1)和(2)式计算 得到固-油界面能和固体表面能。在活性MoS<sub>2</sub>纳米 片驱油体系环境中,油滴在石英片表面平衡时的状态见图8。

油滴在水平方向的受力始终满足 Young 式 方程:

$$\sigma_{\rm s/w}^{\rm n} = \sigma_{\rm s/o} + \sigma_{\rm o/w}^{\rm n} \cos \theta_{\rm o} \tag{10}$$

根据(10)式即可计算出纳米流体环境固-水界 面能。由表3可知,在纳米流体环境中,随着时间的 延长,固-水界面能逐渐减小,比固-油界面能还低, 说明水相比油相更倾向在固体表面铺展,与图6和 图7中的现象一致。

2.2.5 活性MoS₂纳米片对油-水-固混合体系Gibbs 自由能的影响

处在气相环境中的石英片表面油膜在接触到 活性MoS,纳米片驱油体系后会发生收缩行为,在油



```
图 7 活性 MoS_2 纳米片驱油体系环境固体界面油膜的动态变化
```

Fig.7 Dynamic changes of oil film on solid surfaces in oil displacement systems of active MoS<sub>2</sub> nanosheets

表 3 活性 $MoS_2$ 纳米片驱油体系环境固体界面能的动态变化趋势

Table3 Dynamic change trends of solid interfacial energies in oil displacement systems of active MoS<sub>2</sub> nanosheets

浸泡 时间/min	接触角/(°)	环境	$\sigma_{\rm s/g}^{}/({\rm mJ} \cdot {\rm m}^{-2})$	$\sigma_{\rm s/o}^{}/(\rm mJ \bullet \rm m^{-2})$	$\sigma^{\rm n}_{\rm o/w}/(\rm mJ \bullet m^{-2})$	$\sigma^{\rm n}_{\rm s/w}/(\rm mJ \bullet \rm m^{-2})$
0	30.30	空气	30.938 8	0.322 8	—	_
10	46.98	纳米流体	_	0.322 8	0.24	0.486 5
20	61.93	纳米流体	_	0.322 8	0.24	0.435 7
30	78.69	纳米流体	_	0.322 8	0.24	0.369 9
35	88.14	纳米流体	—	0.322 8	0.24	0.330 6
40	130.60	纳米流体	—	0.322 8	0.24	0.166 6
45	145.13	纳米流体	—	0.322 8	0.24	0.125 9
50	145.31	纳米流体	—	0.322 8	0.24	0.125 5
105	145.31	纳米流体	—	0.322 8	0.24	0.125 5



 $\label{eq:Fig.8} Fig.8 \quad \mbox{Equilibrium contact angles of oil droplets on surfaces} of oil displacement systems of active $MoS_2$ nanosheets $$$ 

膜收缩过程中,固-油界面、固-水界面、固-气表面及 油-水界面等均发生了一定变化。当处在气相环境 中的石英片表面油膜接触到活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油 体系收缩时,油-水-固混合体系 Gibbs 自由能的增量 可用下式计算得到:

$$\Delta G_{o/w/s} = \left(\sigma_{o/w}^{n} A_{o/w}^{n} - \sigma_{o/g} A_{o/g}\right) + \left(\sigma_{s/o} - \sigma_{s/w}^{n}\right) \left(A_{s/o}^{n} - A_{s/o}\right) (15)$$

同样认为油膜在固体表面的形状为球缺状,油 膜的体积为3μL,即3×10°m³。基于(4)—(9)式和 (11)式,结合表3可计算出当处在气相环境中的石 英片表面油膜接触到活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系收 缩时,油-水-固混合体系Gibbs自由能的增量(表4)。 可以看出,随着带有油膜的固体表面在活性MoS<sub>2</sub>纳 米片驱油体系环境中浸泡的时间越长,固-油接触面 积越小,油-水-固混合体系Gibbs自由能的增量呈现 负增长,说明油膜从固体表面脱落为自发的过程。

#### 2.3 不同流体环境油-水-固接触线的收缩速度

由在不同流体环境中固-油接触面半径随时间的变化关系(图9)可以看出,在模拟地层水和SiO<sub>2</sub> 纳米流体环境中,固-油接触面半径随时间的延长而 均匀减小,在达到某一时间节点时,固-油接触面半 径不再减小,固-油界面保持稳定。相对于模拟地层 水环境,固-油接触面的最终半径在SiO<sub>2</sub>纳米流体环 境中更小,说明SiO<sub>2</sub>纳米流体在一定程度上有助于 油膜的剥离。

对于活性MoS,纳米片驱油体系环境而言,固-

油接触面半径随时间的变化存在2个阶段;第1个 阶段固-油接触面半径随时间的变化下降较快,而第 2个阶段固-油接触面半径随时间的变化下降较慢。 在第1个阶段,油膜在固体表面的收缩是由于作用 于油水界面的力发生了变化,从而导致油膜不稳定 向内收缩,当收缩至一定程度时,固-油界面保持稳 定不再变化。但由于纳米级的活性 MoS,纳米片渗 透性能较强,在固-油界面之间可聚集铺展,从而产 生从体相指向楔形区域的结构分离压力:在结构分 离压力的作用下,固-油接触面半径继续减小,即为 图9中的第2个阶段。对于模拟地层水环境而言, 固-油界面之间无法形成纳米颗粒的聚集,从而无法 形成结构分离压力;对于质量分数为0.15%的SiO, 纳米流体环境而言,球形纳米颗粒的渗透性能不如 片状纳米材料,在较低质量分数下无法在不明显的 楔形区域形成结构分离压力。研究表明球形纳米 颗粒(如纳米SiO<sub>2</sub>)在质量分数大于10%,且纳米流 体中需加入质量分数为8%的SDS时才会形成结构 分离压力[18]。

表	4 活性 $MoS_2$ 纳米片驱油体系环境油-水-固混合体系 $Gibbs$ 自由能的增量
Table4	Gibbs free energy increments of oil-water-solid three-phase mixture systems in oil
	displacement systems of active MoS <sub>2</sub> nanosheets

油滴体积/10 <sup>-9</sup> m <sup>3</sup>	接触角/(°)	环境	$A_{\rm s/o}/10^{-6}{\rm m}^2$	$A_{\rm o/g}/10^{-6}{\rm m}^2$	$A^{\rm n}_{\rm s/o}/10^{-6}{ m m}^2$	$A^{\rm n}_{\rm o/w}/10^{-6}{\rm m}^2$	$\Delta G_{ m o/w/s}/10^{-6}~{ m mJ}$
3	30.30	空气	11.369 8	12.201 4			
	46.98	纳米流体			8.092 8	9.620 5	-429.816 1
	61.93	纳米流体			6.303 5	8.573 4	-430.031 9
	78.69	纳米流体			4.825 1	8.066 9	-430.417 5
	88.14	纳米流体			4.123 0	7.986 8	-430.688 4
	130.60	纳米流体			1.533 7	8.789 2	-432.088 5
	145.13	纳米流体			0.834 8	9.297 8	-432.504 6
	145.31	纳米流体			0.826 8	9.303 7	-432.509 3

图9中每条直线段的斜率即为油膜在固体表面 向内收缩的速度,通过拟合计算得到不同流体环境 体系和不同阶段下油膜在固体表面向内收缩的速 度。模拟地层水中油膜在固体表面向内收缩的速 度(7.193 3×10<sup>-5</sup> cm/s)相对于其他2个体系较慢,在 SiO<sub>2</sub>纳米流体环境中的收缩速度为7.656 7×10<sup>-5</sup> cm/ s,在活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系(第1个阶段)中收 缩得最快,速度为8.581 7×10<sup>-5</sup> cm/s,这主要是因为 不同流体环境体系对油-水界面能和固-水界面能的 影响程度不同。但在活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系环 境中的第2个阶段,油膜的收缩速度明显降低 (0.661 7×10<sup>-5</sup> cm/s),需要一定的时间才能完成油膜





的脱离,这就为活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系在油田现场的注入工艺提供了指导意见。

需要说明的是,活性MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系在固体表面的铺展是比较复杂的。温度、矿化度以及固体表面油膜的大小等都会影响固体表面油膜的剥离速度,有些因素与油膜的剥离速度呈负相关性。油相与固体之间的黏附功越高,活性MoS<sub>2</sub>纳米片在固-油接触面上的渗透和铺展越困难,油膜的剥离速度也会越慢。因此,活性MoS<sub>2</sub>纳米片在油-水-固接触区域内剥离油膜的速度差别很大。研究表明,内接触线的收缩速度随着纳米材料质量分数的提升和温度的提升将会增加,随着固体表面油膜体积的增加内接触线的收缩速度将会减小<sup>[21]</sup>。

## 3 结论

(1)油湿性石英片在经过质量分数为0.005%的 活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系处理120 h后,水滴平衡 接触角保持90°不变,石英片表面由油湿转变成中 性润湿。

(2)固体表面油膜在模拟地层水和质量分数为 0.15%的SiO<sub>2</sub>纳米流体环境中会向内收缩并只形成 一条实接触线,收缩速度分别为7.193 3×10<sup>-5</sup>和 7.656 7×10<sup>-5</sup> cm/s,油膜在收缩一定距离后保持不 变,最终无法被剥离。

(3)超低浓度(质量分数为0.005%)的活性 MoS<sub>2</sub>纳米片驱油体系可在油-水-固接触区域形成楔 形膜,产生结构分离压力,使固体表面油膜在收缩 过程中形成内、外2条接触线,内、外接触线的收缩 速度分别为0.6617×10<sup>-5</sup>和8.5817×10<sup>-5</sup> cm/s,最终 剥离了固体表面油膜。

(4)从热力学角度计算了油膜在活性 MoS<sub>2</sub>纳米 片驱油体系环境中收缩时,油-水-固混合体系 Gibbs 自由能的增量呈负增长,证明了油膜在活性 MoS<sub>2</sub>纳 米片驱油体系中的收缩是自发进行的。

#### 符号解释

- A —— 水滴未与固体表面接触时的表面积(认为是规则 球形),m<sup>2</sup>;
- A<sub>o/g</sub> —— 油-气接触面积, m<sup>2</sup>;
- A<sup>n</sup><sub>o/w</sub> —— 纳米流体环境油-水接触面积, m<sup>2</sup>;
- A<sub>s/w</sub> —— 固-水接触面积, m<sup>2</sup>;
- A<sub>s/o</sub> —— 固-油接触面积, m<sup>2</sup>;
- A<sup>n</sup><sub>s/o</sub> —— 纳米流体环境固-油接触面积,m<sup>2</sup>;

 $A_{w/g}$  —— 水滴在固体表面平衡时的水-气接触面积,m<sup>2</sup>;  $\Delta G$  ——系统吉布斯自由能,mJ;

- $\Delta G_{g/w/s}$ ——气-水-固混合体系 Gibbs 自由能的增量, mJ;
- $\Delta G_{olymbrid}$  —— 油-水-固混合体系 Gibbs 自由能的增量, mJ;
- H----球缺的高度,m;
- r----球缺的平面半径,m;
- R----球缺所在球的半径,m;
- V—— 球缺的体积,m3;
- β 经验常数,取值为0.000 1247,m<sup>2</sup>/mJ;
- θ。——油滴在固体表面的平衡接触角,(°);
- θ<sub>w</sub> 水滴在固体表面的平衡接触角,(°);
- σ<sub>o/g</sub> —— 油-气表面能, mJ/m<sup>2</sup>;
- $\sigma^n_{o/w}$ ——纳米流体环境油-水界面能,mJ/m<sup>2</sup>;
- σ<sub>s/g</sub> 固-气表面能, mJ/m<sup>2</sup>;
- σ<sub>s/o</sub> 固-油界面能, mJ/m<sup>2</sup>;
- σ<sub>s/w</sub> 固-水界面能, mJ/m<sup>2</sup>;
- σ<sup>n</sup><sub>s/w</sub> —— 纳米流体环境固-水界面能, mJ/m<sup>2</sup>;
- σ<sub>w/g</sub> 水-气表面能, mJ/m<sup>2</sup>。

#### 参考文献

- LICC, LIYH, PUH, et al. Molecular simulation study of interfacial tension reduction and oil detachment in nanochannels by surface-modified silica nanoparticles [J]. Fuel, 2021, 292: 120318.
- [2] LIANG T, WEN Y C, QU M, et al. Constructing a viscoelastic film for enhanced oil recovery via self-adsorption of amphiphilic nanosheets at oil-water interface [J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 394: 123679.
- [3] 倪军,展转盈,王成俊,等.纳米颗粒改善凝析气藏反凝析伤害 实验[J].油气地质与采收率,2023,30(5):110-118.
   NI Jun, ZHAN Zhuanying, WANG Chengjun, et al. Experimental study on improving anti-condensation damage of condensate gas reservoir by nanoparticles [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(5): 110-118.
- [4] 袁杰,刘德新,贾寒.改性羧基纳米纤维带界面及驱油性能[J]. 油气地质与采收率,2023,30(3):136-144.
   YUAN Jie, LIU Dexin, JIA Han. Study on interface and oil displacement performance of modified nanofiber strips [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(3): 136-144.
- [5] 杨生文,张亮,张云鹏,等.纳米ZnO增强粘弹性表面活性剂压 裂液动态滤失性能研究[J].非常规油气,2023,10(5): 127-132.

YANG Shengwen, ZHANG Liang, ZHANG Yunpeng, et al. Study on dynamic fluid loss performance of nano-ZnO-enhanced viscoelastic surfactant fracturing fluid [J]. Unconventional Oil & Gas, 2023, 10(5): 127-132.

[6] 雷群,罗健辉,彭宝亮,等.纳米驱油剂扩大水驱波及体积机理
 [J].石油勘探与开发,2019,46(5):937-942.
 LEI Qun, LUO Jianhui, PENG Baoliang, et al. Mechanism of

expanding swept volume by nano-sized oil-displacement agent [J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(5):

937-942.

- [7] AFZALITABAR M, ALAEI M, BAZMI M, et al. Facile and economical preparation method of nanoporous graphene/silica nanohybrid and evaluation of its Pickering emulsion properties for chemical enhanced oil recovery (CEOR) [J]. Fuel, 2017, 206: 453-466.
- [8] YIN T H, YANG Z H, LIN M Q, et al. Preparation of Janus nanosheets via reusable cross-linked polymer microspheres template [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 507-515.
- [9] 梁拓,侯吉瑞,屈鸣,等.2-D智能纳米黑卡稳定乳状液的机理
  [J].油田化学,2020,37(2):297-304.
  LIANG Tuo, HOU Jirui, QU Ming, et al. Mechanisms of stabilizing pickering emulsions by two-dimensional smart black nanocard
  [J]. Oilfield Chemistry, 2020, 37(2): 297-304.
- [10] 梁拓,侯吉瑞,屈鸣,等.2-D纳米黑卡室内评价及缝洞型碳酸盐岩油藏矿场应用[J].石油科学通报,2020,5(3):402-411.
  LIANG Tuo, HOU Jirui, QU Ming, et al. 2-D smart nanocard nanofluid laboratory evaluation and field application in fractured-vuggy carbonate reservoirs [J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(3): 402-411.
- [11] TABORDA E A, FRANCO C A, LOPERA S H, et al. Effect of surface acidity of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on thermal stability of polymer solutions for application in EOR processes [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 196: 107802.
- [12] JIA H, DAI J J, MIAO L C, et al. Potential application of novel amphiphilic Janus-SiO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized O/W/O emulsion for enhanced oil recovery [J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126658.
- [13] SHARMA T, SANGWAI J S. Silica nanofluids in polyacrylamide with and without surfactant: viscosity, surface tension, and interfacial tension with liquid paraffin [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 152: 575-585.
- [14] 唐晓东,凌思豪,向城鑫,等. 稠油采出水制备纳米颗粒及其泡 沫驱油研究[J].特种油气藏,2022,29(4):84-89.
  TANG Xiaodong, LING Sihao, XIANG Chengxin, et al. Study on preparation of nanoparticles from produced water of heavy oil and its foam flooding [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(4): 84-89.
- [15] BINKS B P, PHILIP J, RODRIGUES J A. Inversion of silicastabilized emulsions induced by particle concentration [J]. Langmuir, 2005, 21(8): 3 296-3 302.
- [16] FRANCO C A, NASSAR N N, RUIZ M A, et al. Nanoparticles for inhibition of asphaltenes damage: adsorption study and displacement test on porous media [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 2 899-2 907.

- [17] WANG T R, ZHANG Y, LI L, et al. Experimental study on pressure-decreasing performance and mechanism of nanoparticles in low permeability reservoir [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 166: 693-703.
- [18] WASAN D T, NIKOLOVA D. Spreading of nanofluids on solids [J]. Nature, 2003, 423(6936): 156-159.
- [19] TROKHYMCHUK A, HENDERSON D, NIKOLOV A D, et al. A simple calculation of structural and depletion forces for fluids/suspensions confined in a film [J]. Langmuir, 2001, 17 (16): 4 940-4 947.
- [20] KONDIPARTY K, NIKOLOV A D, WU S, et al. Wetting and spreading of nanofluids on solid surfaces driven by the structural disjoining pressure: statics analysis and experiments [J]. Langmuir, 2011, 27(7): 3 324-3 335.
- [21] KONDIPARTY K, NIKOLOV A D, WASAN D, et al. Dynamic spreading of nanofluids on solids. Part I: Experimental [J]. Langmuir, 2012, 28(41): 14 618-14 623.
- [22] LIYY, DAICL, ZHOUHD, et al. Investigation of spontaneous imbibition by using a surfactant-free active silica waterbased nanofluid for enhanced oil recovery [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(1): 287-293.
- [23] HU Z L, AZMI S M, RAZA G, et al. Nanoparticle-assisted water-flooding in berea sandstones [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 2 791-2 804.
- [24] CHENGARA A, NIKOLOV A D, WASAN D T, et al. Spreading of nanofluids driven by the structural disjoining pressure gradient [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2004, 280 (1): 192-201.
- [25] 刘永明,施建宇,鹿芹芹,等.基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展[J].材料导报,2013,27(11):123-129.
  LIU Yongming, SHI Jianyu, LU Qinqin, et al. Research progress on calculation of solid surface tension based on Young's equation [J]. Materials Reports, 2013, 27(11): 123-129.
- [26] ZHANG H, NIKOLOV A, WASAN D. Enhanced oil recovery (EOR) using nanoparticle dispersions: underlying mechanism and imbibition experiments [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(5): 3 002-3 009.
- [27] 张彩霞,李世勇,张文超,等. SVT20旋转滴界面张力仪测量原 理及影响因素分析[J].石油钻探技术,2011,39(1):115-118.
  ZHANG Caixia, LI Shiyong, ZHANG Wenchao, et al. The field application of SVT20 spinning drop video tensiometer to improve oil recovery [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(1): 115-118.