



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Industrial Processes—Perspective

## 从绿色化学的角度提高石油采收率——通过二氧化碳泡沫进行碳封存

Jennifer A. Clark, Erik E. Santiso\*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 December 2017

Revised 26 January 2018

Accepted 14 May 2018

Available online 21 May 2018

#### 关键词

表面活性剂

纳米颗粒

碳封存

提高石油采收率

### 摘要

通过二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 驱油来提高石油采收率 (EOR), 这作为一种经济上可行的碳封存方法受到了相当大的关注, 并且最近许多研究都集中在开发增强的 CO<sub>2</sub> 发泡添加剂上。然而, 人们对这些添加剂在泄漏事件中潜在的长期环境影响知之甚少, 并且应考虑到在典型的 CO<sub>2</sub> EOR 操作中注入添加剂的量对环境的影响可能是深远的。本文概述了表面活性剂和表面活性剂/基于纳米颗粒的 CO<sub>2</sub> 发泡系统的最新进展, 重点介绍了 CO<sub>2</sub> 泡沫泄漏可能对环境造成的影响。所研究的大多数表面活性剂在油藏条件下不可能降解, 并且其释放可能对野生动物造成严重的负面影响。随着近来添加剂 (如非离子表面活性剂、纳米颗粒和其他化学品) 应用的进一步发展, 可能不再允许使用严格的阴离子表面活性剂。本文讨论了生产泡沫系统的最新进展, 并着重介绍了开发环境友好 CO<sub>2</sub> EOR 方法的可能的策略。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 驱油是应用最广泛的提高石油采收率 (EOR) 的方法之一。在美国, CO<sub>2</sub> EOR 已经采收了超过 15 亿桶石油, 估计其中有 470 亿至 1370 亿桶石油是通过 CO<sub>2</sub> EOR 采收的 [1–3]。尽管 CO<sub>2</sub> 驱油本身就是一种有吸引力的提高采收率的方法, 但还是可以通过使用添加剂来进一步提高 CO<sub>2</sub> 开采困油的能力。在典型油藏条件下, CO<sub>2</sub> 的黏度可能是石油的 1/50~1/10, 这使得 CO<sub>2</sub> 可能穿过油层, 并优先通过渗透性更强的岩石层 [4]。这个问题可以通过添加表面活性剂产生原位 CO<sub>2</sub> 泡沫来缓解 [2–10]。这些泡沫的黏度比它的各组分高, 并且其黏度随着孔径的增加而增加, 这样就不太可能优先

流过渗透性更强的岩石层。其结果是由更均匀的泡沫前部来推动石油, 而不是通过指进法在油藏最开放的地质层来进行驱油。

理想情况下, 使用 CO<sub>2</sub> 泡沫进行 EOR 将是一种无毒的碳封存方法, 可减少工业生产对全球变暖的影响。这个过程符合美国环境保护署 (EPA) 制定的“绿色化学”过程 [11]。使用 CO<sub>2</sub> 泡沫将减少我们对全球气候变化的影响, 它在枯竭的油藏中捕集碳, 从而减少温室气体排放。相较于其他方案, 将 CO<sub>2</sub> EOR 与碳捕集和封存系统相结合, 可降低环境影响并提高热力学效率 [12]。此外, 实验表明, CO<sub>2</sub> 泡沫在低压下效果最好 [13], 从而降低了压缩成本, 提高了过程中的热力学效率。

鉴于 CO<sub>2</sub> EOR 是一种经济上可行的碳封存方法, 最

\* Corresponding author.

E-mail address: [eesantis@ncsu.edu](mailto:eesantis@ncsu.edu) (E.E. Santiso)

近有许多关于该方法的物理学和经济学的研究[14,15],以及对新型发泡剂如CO<sub>2</sub>-可溶性表面活性剂、聚合物包覆纳米颗粒和表面活性剂/纳米颗粒共混物的研究[15,16]。尽管在提高用于EOR的CO<sub>2</sub>泡沫的稳定性和性能方面取得了很大进展,但发泡剂的快速发展带来了环境安全问题。大多数关于CO<sub>2</sub> EOR碳封存潜在环境影响的研究主要集中在CO<sub>2</sub>泄漏方面,很少有研究考虑发泡剂泄漏的潜在影响。考虑到在商业CO<sub>2</sub> EOR操作中注入的大量表面活性剂——通常有几百到几千吨的表面活性剂[17],这种影响可能是相当大的。在本文中,我们解释了发泡剂的环境影响值得关注的原因,并强调了开发稳定CO<sub>2</sub>泡沫用于EOR的最新进展,尤其是其潜在的环境影响。我们将展示新技术如何使未来的研究重新审视使用严格的阴离子表面活性剂的必要性。

本研究的其余部分安排如下:第2节和第3节概述了表面活性剂和表面活性剂/基于纳米颗粒CO<sub>2</sub>泡沫系统的最新研究进展;第4节讨论了最近关于CO<sub>2</sub>泄漏的潜在环境影响的研究;第5节提出了对发泡剂泄漏的潜在影响的一些思考;最后,我们进行了总结,并对未来的研究提出了建议。

## 2. 表面活性剂 CO<sub>2</sub> 泡沫系统的研究进展

有几种CO<sub>2</sub>驱油工艺依靠表面活性剂来生产泡沫[2,4-10]。表面活性剂/聚合物(SP)驱油涉及产生原位泡沫,因为表面活性剂与油藏中存在的盐水和石油相互作用,而添加的聚合物改善了置换相的流动性。泡沫驱油包括注入发泡气体到油藏中以取代石油并提高石油在气体溶解时的流动性。水气交替(WAG)驱油包括将含有离子表面活性剂的肥皂盐水交替注入CO<sub>2</sub>,导致原位泡沫的产生。大多数表面活性剂增强型CO<sub>2</sub> EOR的研究和现场测试都使用了WAG工艺。

人们已经提出了很多对WAG工艺的改进,包括泡沫辅助WAG(FAWAG)工艺,它结合了泡沫驱油和WAG驱油[10],以及化学增强WAG工艺,其结合了WAG与碱/表面活性剂/聚合物(ASP)混合物相的注射剂[18]。在这些改进方法的研究中,在使用胺功能化的CO<sub>2</sub>可切换的化学物质方面取得了成功,例如*N*-芥酸酰胺丙基-*N,N*-二甲胺壬芥醇醚磺酸盐[18,19]和*N,N,N',N'*-四甲基-1,3-丙二胺[20]。与CO<sub>2</sub>接触后,这些化学物质与溶解的碳酸发生反应,就会形成泡沫和胶状结构,增强了波及系数。*N*-二甲胺丙基芥酸酰胺已被证明在恶劣

条件下具有良好的流动性控制和泡沫性能[18]。

最近,人们通过官能团或者改变尾部拓扑结构的方法来开发亲CO<sub>2</sub>表面活性剂,这吸引了越来越多人的关注。使用CO<sub>2</sub>可溶性表面活性剂有几个优点[2,4,21]。第一,它确保了表面活性剂可在CO<sub>2</sub>流动的地方产生泡沫;第二,它取消了水的注入(以前注水时在油藏中常常存在盐水);第三,它使得表面活性剂吸附在岩石表面或陷入“漏区”而不易损失,从而减少了所需的表面活性剂的量。

在最近的一项研究中,Sagir等[21]使用甜菜碱作为泡沫助剂,研究了一种合成的亲CO<sub>2</sub>表面活性剂即壬基酚乙氧基化合磺酸盐(NPES)的性能。研究发现,NPES将CO<sub>2</sub>/盐水界面的表面张力从30 mN·m<sup>-1</sup>降低到5.2 mN·m<sup>-1</sup>,并将CO<sub>2</sub>的流动性降低了1/3,使其成为非常具有潜力的CO<sub>2</sub> EOR表面活性剂。但是,该研究没有考虑表面活性剂对环境的潜在影响。Talebian等[22]最近的另一项研究测试了3种新开发的表面活性剂Fo-maxII、FomaxVII和UTP-Foam的混合物,作为表面活性剂交替气体(SAG)驱油的气泡剂,它们也含有亲CO<sub>2</sub>基团。研究发现,含有大体积、尾部分支结构的表面活性剂可以产生更稳定的泡沫,而亲CO<sub>2</sub>基团在气/水界面上具有更高的活性,可在石油存在下提高稳定性。这些研究的结果支持了先前的发现,即具大体积、尾部分支结构的表面活性剂能够提高CO<sub>2</sub>/盐水界面的稳定性[8]。尽管尾部基团结构和表面活性剂性能之间存在复杂的关系,但是最近的分子模拟研究也发现支化增加了表面活性剂的有效性。

碱性物质经常用作WAG驱油的添加剂。最近Farzaneh等[23]的研究中使用8种不同的表面活性剂和3种不同的碱性添加剂(氢氧化钠、碳酸钠和硼酸钠)研究了在石油存在下的CO<sub>2</sub>泡沫的稳定性。该研究包括一种非离子醇乙氧基表面活性剂(Neodol 25-7<sup>TM</sup>)和7种阴离子表面活性剂:4种来自烯烃磺酸钠家族(Petrostep C1<sup>TM</sup>、C2<sup>TM</sup>、S2<sup>TM</sup>和Bio-terge AS-40<sup>TM</sup>),两种烷基醚硫酸铵表面活性剂(Rhodapex CD-128<sup>TM</sup>和Alpha Foamer)和专有表面活性剂(XP-0010<sup>TM</sup>)。所有阴离子表面活性剂产生的泡沫比非离子表面活性剂更稳定,其中XP-0010<sup>TM</sup>产生的泡沫最稳定、耐油。在碱性物质中,发现氢氧化钠能降低泡沫稳定性。碳酸钠和硼酸盐促使更稳定的泡沫产生,硼酸盐优于碳酸盐。在各种情况下,该研究都找到了产生最稳定的泡沫所需要的碱和表面活性剂的最佳浓度。

聚合物添加剂是改善发泡性能的另一方法。最近的一项研究发现,泡沫驱油和SP驱油相结合可大大提高CO<sub>2</sub>的采收率,特别是在较高的油藏压力下[24]。该研究使用了 $\alpha$ -烯基硫酸钠(AOS)、发泡剂N70K-T和增稠剂AVS(由丙烯酰胺、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)的新型三聚物和一个额外的(可变)单体组成的混合物[25])。其他最近的研究测试了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)与部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)[26]以及十二烷基硫酸钠(SDS)与疏水改性水溶性聚合物丙烯酸烷基酯交联聚合物(HMPAA)的混合物[27]。后一系统由于在CO<sub>2</sub>/水界面上形成HMPAA疏水网络,促使超稳定泡沫产生。

最近的几项研究也考虑了用非离子表面活性剂Triton X-100™(TX-100)、含9~10个环氧乙烷单元的辛基苯酚乙氧基化物[25,28-30]以及壬基酚聚乙氧基化物(NP)制备的泡沫[31]。一项驱油研究试图通过在油藏条件下调合表面活性剂浓度来提高波及系数[28]。该研究测试了3种表面活性剂:纯AOS、AOS和月桂酰胺丙基氧化胺(LMDO)的等量混合物,以及AOS和TX-100的等量混合物。该研究发现在所有情况下石油采收率均有显著提高,其中AOS/TX-100混合物的采收率最高。

AttarHamed和Zoveidavianpoor[29]在2014年的一项研究也测试了不同浓度的AOS和TX-100混合物,发现比例为4:1的混合物比其他混合物或单独的表面活性剂能产生更好的起泡性和稳定性。Xu等[25]在最近的一项研究中,用添加剂N70K-T、三乙醇胺(TEA)、AVS和HPAM测试了几种表面活性剂混合物,包括TX-100、烷基多糖苷(APG)、SDS和AOS。研究发现,AOS/AVS/N70K-T的混合物在起泡性、泡沫稳定性、相对改性和采收率方面表现出优异的性能。

从目前所讨论的研究中可以明显看出,阴离子表面活性剂通常优于非离子表面活性剂,并且对于CO<sub>2</sub> EOR来说在盐水中更稳定,尽管将非离子表面活性剂TX-100加入到阴离子制剂中可以提高泡沫性能。结果还表明改变表面活性剂尾部的化学结构是改善发泡性能的有效方法。然而,这些研究主要集中在产生的泡沫的性质上,而不是制剂的潜在毒性或环境影响(参见第5节)。生物表面活性剂的使用将是一个更“绿色”的选择[32]。除了发现壬基苯基聚乙氧基化物表面活性剂的发泡性能和热稳定性随着环氧乙烷单元的数量增加而增加之外,Wang等[31]最近的研究发现APG-1214是一种可生

物降解的聚糖苷非离子表面活性剂,同时也是一种非常有效的CO<sub>2</sub>发泡剂。在他们的研究中,添加APG-1214产生的泡沫优于所有单独的NP和阴离子表面活性剂系统。他们将这一结果归因于APG胶束上存在负电荷,这是由于在界面处过量吸附OH<sup>-</sup>。这导致表面活性剂的有效亲水性的提高,从而增强其发泡能力。另一项最近的研究发现,聚氧乙烯(2D)-山梨醇酐单油酸酯(Tween 80)是一种常用于食品和化妆品中的廉价无毒乳化剂,可与少量SDS(Tween 80与SDS的重量比为10:1)组合使用,可使CO<sub>2</sub>泡沫更适合注入水合物油藏[33]。这些研究表明,合成和苛性添加剂可以使用CO<sub>2</sub> EOR操作中的绿色替代品,以减少此类操作对环境的影响。

### 3. 表面活性剂 / 纳米颗粒 CO<sub>2</sub> 泡沫系统的研究进展

最近在CO<sub>2</sub> EOR领域的研究主要集中在使用纳米颗粒作为发泡添加剂。乳液,包括固体纳米颗粒,通常表现出较高的长期稳定性,因此可以将其设计成具有生物相容性的环境友好物质[34,35]。在这部分中,我们将讨论过去5年使用表面活性剂/纳米颗粒泡沫进行CO<sub>2</sub> EOR的研究,并考虑其环境影响。Sun等[36]最近发表了关于纳米颗粒在各种EOR应用中的综述。

Yekeen等[37]最近的一项研究表明,SDS与氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)纳米颗粒的协同作用会导致气泡更小、半衰期更长、黏度更大。他们将这些性质归因于纳米颗粒在泡沫薄片和平台边界上的积聚,这引起了薄膜厚度和弹性的增加。纳米颗粒的定位防止液体排出、薄膜变薄和气泡聚结。这一分析得到了近期类似研究的支持,包括通过对聚电解质复合纳米颗粒与壬基苯基乙氧基化物表面活性剂Surfonic N120™[38]的研究,以及将SiO<sub>2</sub>纳米颗粒与双(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐(AOT)[39]、SDS[40]、AOS[41,42]、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)[43]和乙基十六烷基二甲基溴化铵联合使用的研究[44]。另外一项研究证实,添加纳米颗粒时,用AOS和AOS、瓜尔豆胶、黏弹性表面活性剂(VES)的混合液配制的泡沫材料的性能会得到改善[45]。

在最近的文献中,SiO<sub>2</sub>纳米颗粒是最常被研究的纳米颗粒。SiO<sub>2</sub>是丰富的天然材料,因此,通常认为SiO<sub>2</sub>纳米颗粒是一种环保添加剂,尽管目前还不清楚这是否属实(见第5节)。此外,SiO<sub>2</sub>纳米颗粒通常优于其他添加剂。最近的一些研究对SiO<sub>2</sub>和其他材料进行了比较。



Emrani和Nasr-El-Din[46]最近比较了含SiO<sub>2</sub>和氧化铁(III)(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)纳米颗粒的AOS/瓜尔胶溶液的发泡性能,发现SiO<sub>2</sub>纳米颗粒具有更高的稳定性。他们将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒较差的性能归因于它们由于高表面能而容易聚集的趋势。Manan等[47]的另一项研究比较了SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、氧化铜(II)(CuO)和二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)纳米颗粒作为AOS添加剂的性能。他们的研究发现,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒能产生更稳定的泡沫,其在注水之后的采收率最高,其次是SiO<sub>2</sub>纳米颗粒。

SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的缺点之一是它们的表面带负电荷,这妨碍了它们疏水性的调节[48-50]。为了控制疏水性,选择的表面活性剂应具有与纳米颗粒相反的电荷。SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的负电荷意味着应该选择阳离子表面活性剂,然而,这些表面活性剂很容易被困在带负电的岩石表面[49]。出于这个原因,人们已经研究了诸如勃姆石(AlOOH)之类的其他材料。Yang等[49]测试了用AlOOH纳米颗粒稳定的SDS泡沫,发现所得泡沫在高温和有石油存在下表现出比SDS泡沫好得多的稳定性。在另一项研究中,Yang等[51]使用了AlOOH纳米颗粒与异丙苯磺酸钠(SC)结合稳定的泡沫,发现泡沫在较大的电解质浓度范围内高度稳定,并且导致更好的驱油效果。

最近的研究还测试了将其他纳米颗粒材料用于CO<sub>2</sub>EOR。Guo和Aryana[52]研究了由SDS、AOS和月桂酰胺丙基甜菜碱(LAPB)的不同混合物结合纳米黏土和SiO<sub>2</sub>纳米颗粒来进行泡沫的稳定。他们的研究发现,AOS和LAPB的混合物与SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的组合具有更好的起泡性和更高的稳定性。而且,含有纳米黏土颗粒的AOS/LAPB混合物产生更好的采收性能。粉煤灰是来自燃煤电厂的废料, Lee等[53]探讨了用其制备的纳米颗粒作为另一种替代材料的应用。他们的研究发现,由于它们的负电荷,粉煤灰颗粒本身不能稳定CO<sub>2</sub>泡沫。然而,将二甲基三甲基溴化铵(DTAB)(阳离子表面活性剂)加入到低碳粉煤灰中便会产生稳定的泡沫。尽管如此,阳离子表面活性剂通常会被储层岩石吸附,使得这一过程效率低下。另一方面,该研究还发现高度碳质的粉煤灰颗粒与松节油结合能产生稳定的泡沫,这表明由于与油藏中的油相互作用,这些颗粒可能产生原位泡沫。

最近的一些研究已经用其他添加剂,特别是碱、醇和聚合物测试了纳米颗粒/表面活性剂系统。由于气泡之间的空间排斥,以最佳浓度将聚合物添加到纳米颗粒/

表面活性剂泡沫中增强了泡沫的稳定性。但是,过多的聚合物会因沉降而破坏泡沫。醇和碱也表现出最佳的发泡性能浓度[54]。Wang等[55]最近的一项研究指出,使用“绿色”非离子表面活性剂APG与SiO<sub>2</sub>纳米颗粒和Gemini表面活性剂C<sub>12</sub>C<sub>3</sub>C<sub>12</sub>Br的混合物形成了稳定的泡沫。虽然已知阴离子表面活性剂在盐水中的表现优于非离子表面活性剂[56],但他们的研究结果为开发“绿色”发泡共混物方面提供了一条可能的研究路线。

#### 4. CO<sub>2</sub> 泡沫泄漏的环境影响

Liu等[57]对于CO<sub>2</sub>EOR的环境影响和风险进行了全面分析,这些影响和风险来自储存的CO<sub>2</sub>短期泄漏、大规模泄漏和长期扩散或渗漏。这些现象的案例如图1所示[57]。这些过程在地区和全球层面对人类健康和环境都有直接和间接的影响。在地区层面,泄漏区域附近的CO<sub>2</sub>含量增加会引起地下水和土壤发生化学变化,导致植物健康受损和作物产量下降[58]。这些高浓度的CO<sub>2</sub>也会对人体健康产生直接影响,高于5%~10%的浓度可能导致意识丧失和死亡。在全球层面,CO<sub>2</sub>的释放会导致温室气体含量的增加,从而减少或消除地质储存带来的益处[57]。

鉴于CO<sub>2</sub>封存可能出现的问题,以及缺乏评估相关风险的经验知识基础,很难以高置信度进行定量风险分析[59]。开发油藏流体模型也具有挑战,因为流体是复杂的,它们在岩层中的性质可能与整体的流体性质截然不同[60-62]。最近的一些案例研究考虑了单个CO<sub>2</sub>气藏中气体泄漏导致的潜在风险,以及监测和补救策略。加拿大艾伯特省的扎马湖遗址一直是这类研究的主题[63-65]。该遗址包含数万吨被用于EOR的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S的混合物。这些地点通常在注入过程完成后密封,以保持有毒气体深入地下。然而,随着时间的推移,用于密封井筒的水泥和钢将会降解,这种有毒混合物将不可避免地泄漏到环境中,因为据预测这些混合物将保持反应惰性并因此自由流动[63]。最近被广泛研究的另一个地区是中国陕西省的靖边气田,该气田自2012年以来一直在实施大型的CO<sub>2</sub>EOR示范项目[66]。靖边气田所在的鄂尔多斯盆地是中国第二大沉积盆地,具有很大的CO<sub>2</sub>封存能力[67,68]。然而,尽管靖边气田位于鄂尔多斯盆地地质最稳定的地区,但仍存在一些潜在风险:该地区有地震的历史,并且还存在着崩塌的矿井和废弃的钻孔,这可能导致CO<sub>2</sub>的泄漏[67,69]。因此,全面的地质和环境

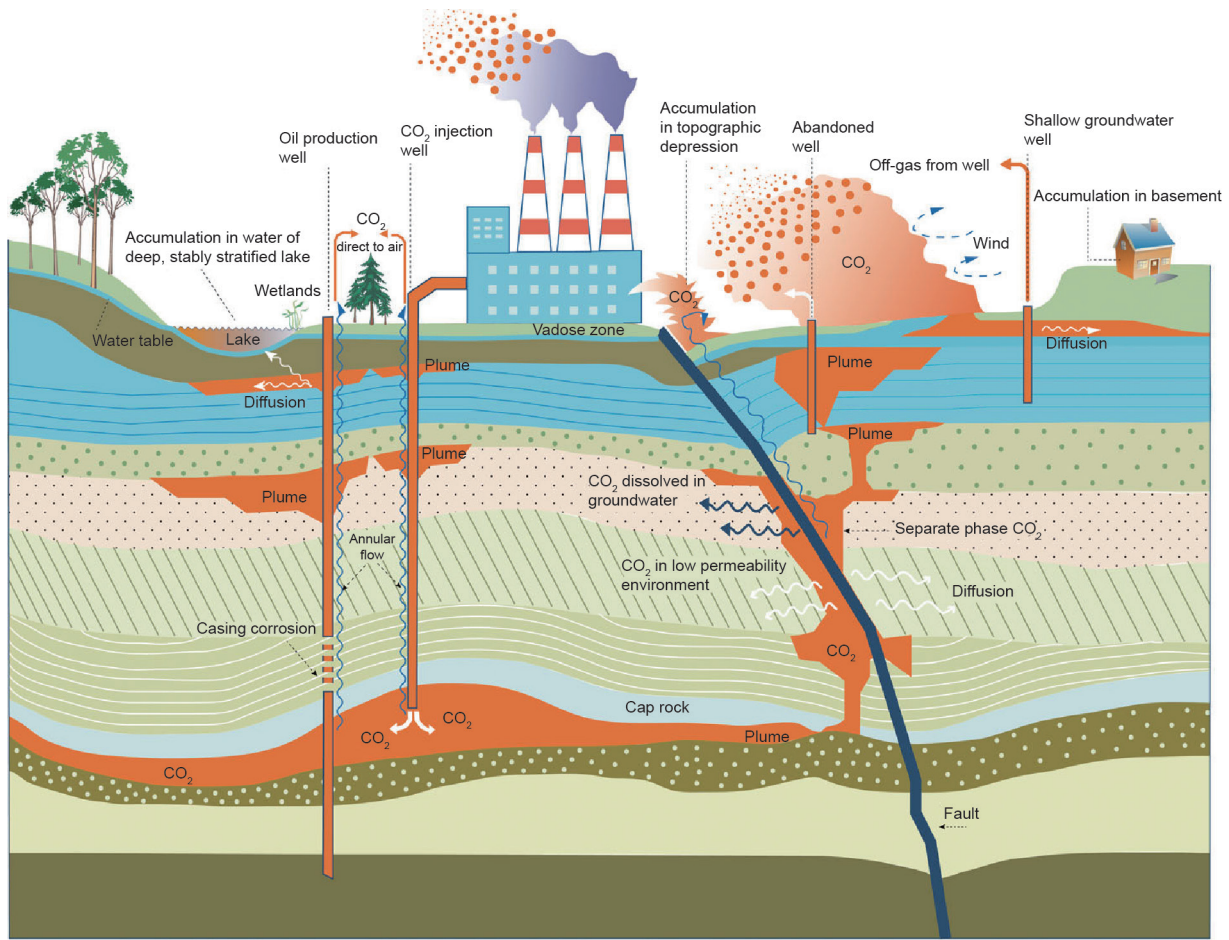


图1. CO<sub>2</sub>泄漏在各地质封存位置发生的机理和影响[57] (Copyright 2016 Springer, 经许可转载)。

监测策略对于项目的成功至关重要。

除了由CO<sub>2</sub>泄漏带来的环境风险之外，用于稳定CO<sub>2</sub>泡沫的添加剂也存在潜在风险。鉴于近年来在表面活性剂和表面活性剂/基于纳米颗粒发泡添加剂方面的进展，需要对这些添加剂的潜在环境影响进行全面研究。下一节将讨论这些影响。

## 5. 表面活性剂和纳米颗粒泄漏对环境的影响

相较于有关CO<sub>2</sub>泄漏的潜在风险的大量研究，在CO<sub>2</sub> EOR方面关于发泡剂泄漏的潜在风险的研究却相当少。美国环境保护署（EPA）将有毒化学品定义为：如果一种化学品的泄漏会对环境或人体健康带来不利影响（无论这种影响是急性的还是慢性的），那么这种化学物质就是有毒的[70]。在本节中，我们概述了前面所述研究中所用组分的一些风险，希望能够指导未来将CO<sub>2</sub> EOR作为“绿色”过程的研究。

本文所综述的研究考察了各种阴离子表面活性剂，以及少部分的非离子表面活性剂（由于阳离子表面活性

剂倾向于在岩层中吸附，因此它们对于研究者来说并没有吸引力，我们在本次讨论中没有考虑它们）。表1总结了最近研究中使用的阴离子和非离子表面活性剂（第2节和第3节）。表中列出的所有阴离子表面活性剂和大部分非离子表面活性剂对环境都有潜在的毒性作用，具体取决于其释放量。例如，聚氧乙烯醚（包括本文讨论的一些阴离子表面活性剂和大部分非离子表面活性剂）是众所周知的内分泌干扰物，并且对水生生物有重大不利影响[71–73]。在水体附近释放大量这些表面活性剂很可能对该环境中的水生野生动物造成灾难性影响。

阴离子表面活性剂在这里最值得关注，因为它对用于EOR的CO<sub>2</sub>泡沫是最有效的，并且在生态影响方面也需要引起高度重视。在第2节和第3节描述的阴离子表面活性剂中，SDS和AOS是最常见的两种。在高浓度下，即使普通家用表面活性剂，如SDS也会对环境造成重大影响[74]。SDS对环境的危害推动了快速降解SDS并将其用于废水处理的研究[75,76]。在剩余的表面活性剂中，许多是烯烴磺酸盐，与AOS具有相同的环境问题。烯烴磺酸盐对水生生物的毒性比诸如SDS的烷基硫酸盐



表1 最近CO<sub>2</sub>泡沫研究中所使用的表面活性剂的环境影响总结

Classification	Surfactant	Environmental threat	References
Anionic	Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)	Toxic to microorganisms	[24,39]
	Ammonium alkyl ether sulfate	Toxic to aquatic life	[23]
	Alpha olefin sulfonate (AOS)	Toxic to aquatic life	[22,23,25,28,29,42,45-47,52]
	Sodium olefin sulfonate	Toxic to aquatic life	[23,50]
	FormaxII	Unknown	[22]
	FormaxVII	Unknown	[22]
	Nonylphenol ethoxylate sulfonate (NPES)	Toxic to aquatic life	[21,31]
	Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)	Toxic to aquatic life	[26,31]
	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Toxic to aquatic life and microorganisms	[20,25,31,33,37,40,51,52,54]
	Sodium dodecyl sulfonate	Toxic to aquatic life	[31]
	UTP-foam	Unknown	[22]
	XP-0010 <sup>TM</sup>	Unknown	[23]
	Nonionic	Alkyl polyglycosides (APG)	Nontoxic
N70K-T		Unknown	[24,25]
Neodol 25 <sup>7</sup> TM		Toxic to aquatic life	[23]
Surfonic N120 <sup>TM</sup>		Toxic to aquatic life	[38]
Triton X-100 <sup>TM</sup>		Toxic to aquatic life	[25,28-30]
Tween 80		Nontoxic	[33,54]

更大[77]，然而，与SDS不同，烯烃磺酸盐尚未显示出对微生物有毒性作用[78]。同样，烷基苯磺酸盐对水生生物也有负面影响[79,80]。另一方面，磺基琥珀酸盐，如AOT，已被发现对水生微生物具有毒性，但对甲壳类动物无害[81]。

然而，当解决表面活性剂的降解问题时，必须指出是否涉及有氧或厌氧情况。大多数报告都提到有氧条件，然而，在EOR的前提下，我们关注的是厌氧降解，这一点并没有得到很好的理解。表面活性剂的生物降解取决于多种因素[82]：微生物引起结构改变，消除了其作为表面活性剂的功能，或被完全分解。因为降解是通过微生物进行的，所以需要能够代谢表面活性剂的生物体的存在以及适当的pH值、温度、营养物质和水含量。厌氧条件下的研究表明，烷基和烯烃磺酸盐不会降解，而磺基琥珀酸盐会降解[78]，烷基酯磺酸盐和烷基苯磺酸盐会缓慢降解[82]。生物降解的差异被认为是由于一些官能团（即酯、醚和芳族基团）的存在，允许厌氧微生物从尾部基团对磺酸盐进行切割。尽管我们有一些关于表面活性剂在理想的厌氧条件下降解的信息[83]，但我们对各种环境条件与降解速率之间关系的理解仍然有限。大多数油藏不可能表现出理想的降解条件，因此，将这些化合物储存在具有泄漏或渗漏风险的油藏中可能会给环境带来极大风险。

纳米颗粒添加剂同样会造成环境风险。因为SiO<sub>2</sub>纳

米颗粒在大自然中很常见，所以通常被视为是环境友好材料。然而，我们对SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的毒性知之甚少。最近的研究表明SiO<sub>2</sub>纳米颗粒在一定的颗粒尺寸和暴露程度下表现出了明显的细胞毒性[84,85]，活体实验证明SiO<sub>2</sub>纳米颗粒可以导致肝脏[86]和肾脏损伤[87]，以及其他有害影响[85]。我们需要更多的研究来理解向地下注入大量SiO<sub>2</sub>纳米颗粒的潜在环境影响。

其他纳米颗粒对环境的影响同样是不确定的。就像在第4节中讨论的一样，AlOOH纳米颗粒作为发泡添加剂表现出了加强的性能。然而，AlOOH纳米颗粒的毒性取决于颗粒尺寸[88]。就像SiO<sub>2</sub>纳米颗粒一样，需要研究AlOOH纳米颗粒的大量释放对环境造成的潜在影响，以此来制定有效的监测和缓解策略。

## 6. 总结

近年来，鉴于CO<sub>2</sub> EOR作为经济上可行的碳封存技术的特殊地位，人们越来越关注CO<sub>2</sub> EOR新技术。最近的研究已经得到了高效的发泡添加剂来增强稳定性、弹性和采收率。这些添加剂包括非离子表面活性剂、纳米颗粒以及其他添加剂如聚合物、醇和碱。考虑到最近在添加剂使用方面的研究进展，有毒阴离子表面活性剂可能将不再继续使用，尽管它们的毒性还需要进一步研究。

近年来的研究已经使我们具备了大量关于使用不同类型添加剂来改善CO<sub>2</sub> EOR泡沫性能的知识储备。基于该知识储备，并且考虑到封闭的CO<sub>2</sub>气藏大量泄露的潜在环境影响，以及油藏条件下生物降解的特殊挑战，我们认为有必要关注毒性较低、可生物降解的阴离子表面活性剂和发泡添加剂的特性和开发。

## Acknowledgements

The authors acknowledge support from the American Chemical Society Petroleum Research Fund (ACS-PRF) (55801-DNI6).

## Compliance with ethics guidelines

Jennifer A. Clark and Erik E. Santiso declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- Moritis G. CO<sub>2</sub> miscible, steam dominate enhanced oil recovery processes. *Oil Gas J* 2010;108(14):36–40.
- Enick RM, Olsen DK. Mobility and conformance control for carbon dioxide-enhanced oil recovery (CO<sub>2</sub>-EOR) via thickeners, foams, and gels—a detailed literature review of 40 years of research. Report. Pittsburgh: National Energy-Technology Laboratory, US Department of Energy; 2012.
- Duda JR, Kuuskraa V, Godec M, Van Leeuwen T. Modeling exercises assess US-CO<sub>2</sub>-EOR potential. *Oil Gas J* 2010;108(13):52–5.
- Bernard GC, Holm LW, Harvey CP. Use of surfactant to reduce CO<sub>2</sub> mobility in oil displacement. *SPE J* 1980;20(4):281–92.
- Eastoe J, Hatzopoulos MH, Tabor R. Microemulsions. In: Tadros T, editor. *Encyclopedia of colloid and interface science*. Berlin: Springer-Verlag; 2013. p.688–728.
- Li RF, Yan W, Liu S, Hirasaki GJ, Miller CA. Foam mobility control for surfactant-enhanced oil recovery. *SPE J* 2010;15(4):928–48.
- Hirasaki GJ, Miller CA, Puerto M. Recent advances in surfactant EOR. *SPE J* 2011;16(4):889–907.
- Xing D, Wei B, McLendon W, Enick RM, McNulty S, Trickett K, et al. CO<sub>2</sub>-soluble, nonionic, water-soluble surfactants that stabilize CO<sub>2</sub>-in-brine foams. *SPE J* 2012;17(4):1172–85.
- Cummings S, Enick R, Rogers S, Heenan R, Eastoe J. Amphiphiles for supercritical CO<sub>2</sub>. *Biochimie* 2012;94(1):94–100.
- Sagir M, Tan IM, Mushtaq M, Talebian SH. FAWAG using CO<sub>2</sub>-philic surfactants for CO<sub>2</sub> mobility control for enhanced oil recovery applications. In: Proceedings of the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition; 2014 Apr 21–24; Al-Khobar, Saudi Arabia. Richardson: Society of Petroleum Engineers; 2014.
- Basics of green chemistry [Internet]. Washington, DC: Green Chemistry Program, US Environmental Protection Agency; [cited 2017 Nov 4]. Available from: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry>.
- Iribarren D, Petrakopoulou F, Dufour J. Environmental and thermodynamic evaluation of CO<sub>2</sub> capture, transport and storage with and without enhanced resource recovery. *Energy* 2013;50:477–85.
- Aarra MG, Skauge A, Solbakken J, Ormehaug PA. Properties of N<sub>2</sub>- and CO<sub>2</sub>-foams as a function of pressure. *J Petrol Sci Eng* 2014;116:72–80.
- Perera M, Gamage R, Rathnaweera T, Ranathunga A, Koay A, Choi X. A review of CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery with a simulated sensitivity analysis. *Energies* 2016;9(12):481.
- Talebian SH, Masoudi R, Tan IM, Zitha PLJ. Foam assisted CO<sub>2</sub>-EOR: a review of concept, challenges, and future prospects. *J Petrol Sci Eng* 2014;120:202–15.
- Shamsijazeyi H, Miller CA, Wong MS, Tour JM, Verduzco R. Polymer-coated nanoparticles for enhanced oil recovery. *J Appl Polym Sci* 2014;131(15):4401–4.
- Barnes JR, Regalado DP, Doll MJ, King TE, Pretzer LE, Semple TC. Essentials of upscaling surfactants for EOR field projects. In: Proceedings of the Twentieth SPE Improved Oil Recovery Conference; 2016 Apr 11–13; Tulsa, OK, USA. Red Hook: Curran Associates, Inc.; 2016. p. 681–98.
- Li D, Ren B, Zhang L, Ezekiel J, Ren S, Feng Y. CO<sub>2</sub>-sensitive foams for mobility control and channeling blocking in enhanced WAG process. *Chem Eng Res Des* 2015;102:234–43.
- Zhang YM, Chu ZL, Dreiss CA, Wang YJ, Fei CH, Feng YJ. Smart wormlike micelles switched by CO<sub>2</sub> and air. *Soft Matter* 2013;9(27):6217–21.
- Zhang YM, Feng YJ, Wang YJ, Li XL. CO<sub>2</sub>-switchable viscoelastic fluids based on a pseudogemini surfactant. *Langmuir* 2013;29(13):4187–92.
- Sagir M, Tan IM, Mushtaq M, Pervaiz M, Tahir MS, Shahzad K. CO<sub>2</sub> mobility control using CO<sub>2</sub>-philic surfactant for enhanced oil recovery. *J Pet Explor Prod Technol* 2016;6(3):401–7.
- Talebian SH, Tan IM, Sagir M, Muhammad M. Static and dynamic foam/oil-interactions: potential of CO<sub>2</sub>-philic surfactants as mobility control agents. *J Petrol Sci Eng* 2015;135:118–26.
- Farzaneh SA, Sohrabi M. Experimental investigation of CO<sub>2</sub>-foam stability improvement by alkaline in the presence of crude oil. *Chem Eng Res Des* 2015;94:375–89.
- Xu X, Saeedi A, Liu K. An experimental study of combined foam/surfactant-polymer (SP) flooding for carbon dioxide-enhanced oil recovery (CO<sub>2</sub>-EOR). *J Petrol Sci Eng* 2017;149:603–11.
- Xu X, Saeedi A, Liu K. Experimental study on a novel foaming formula for CO<sub>2</sub> foam flooding. *J Energy Resour Technol* 2017;139(2):022902.
- Lv M, Wang S. Studies on CO<sub>2</sub> foam stability and the influence of polymer on CO<sub>2</sub> foam properties. *Int J Oil Gas Coal Technol* 2015;10:343–58.
- Lv W, Li Y, Li Y, Zhang S, Deng QH, Yang Y, et al. Ultra-stable aqueous foam stabilized by water-soluble alkyl acrylate crosspolymer. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2014;457:189–95.
- Memon MK, Elraies KA, Al-Mossawy MI. Impact of new foam surfactant blend with water alternating gas injection on residual oil recovery. *J Pet Explor Prod Technol* 2017;7(3):843–51.
- AttarHamed F, Zoveidavianpoor M. The foaming behavior and synergistic effect in aqueous CO<sub>2</sub> foam by in situ physisorption of alpha olefin sulfonate and triton X-100 surfactants and their mixture. *Petrol Sci Technol* 2014;32(19):2376–86.
- Wang C, Li HA. Stability and mobility of foam generated by gas solvent/surfactant mixtures under reservoir conditions. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;34:366–75.
- Wang Y, Zhang Y, Liu Y, Zhang L, Ren S, Lu J, et al. The stability study of CO<sub>2</sub> foams at high pressure and high temperature. *J Petrol Sci Eng* 2017;154:234–43.
- Dey S, Malik S, Ghosh A, Saha R, Saha B. A review on natural surfactants. *RSC Adv* 2015;5(81):65757–67.
- Yuan Q, Wang XH, Dandekar A, Sun CY, Li QP, Ma ZW, et al. Replacement of methane from hydrates in porous sediments with CO<sub>2</sub>-in-water emulsions. *Ind Eng Chem Res* 2014;53(31):12476–84.
- Tang J, Quinlan PJ, Tam KC. Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications. *Soft Matter* 2015;11(18):3512–29.
- Liu N. Nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foam for CO<sub>2</sub> EOR application. Final report. Pittsburgh: National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy; 2015 Apr.
- Sun X, Zhang Y, Chen G, Gai Z. Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress. *Energies* 2017;10(3):345.
- Yekeen N, Idris AK, Manan MA, Samin AM, Risal AR, Kun TX. Bulk and bubble-scale experimental studies of influence of nanoparticles on foam stability. *Chin J Chem Eng* 2017;25(3):347–57.
- Kalyanaraman N, Arnold C, Gupta A, Tsau JS, Ghahfarokhi RB. Stability-improvement of CO<sub>2</sub> foam for enhanced oil-recovery applications using polyelectrolytes and polyelectrolyte complex nanoparticles. *J Appl Polym Sci* 2017;134(6):44491.
- Zhang C, Li Z, Sun Q, Wang P, Wang S, Liu W. CO<sub>2</sub> foam properties and destabilizing mechanism of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and hydrophobic nanoparticle mixtures. *Soft Matter* 2016;12(3):946–56.
- Li S, Li Z, Wang P. Experimental study of the stabilization of CO<sub>2</sub> foam by sodium dodecyl sulfate and hydrophobic nanoparticles. *Ind Eng Chem Res* 2016;55(5):1243–53.
- Rognmo AU, Horjten H, Fernø M. Nanotechnology for improved CO<sub>2</sub> utilization in CCS: laboratory study of CO<sub>2</sub>-foam flow and silica nanoparticle retention in porous media. *Int J Greenhouse Gas Control* 2017;64:113–8.
- AttarHamed F, Zoveidavianpoor M, Jalilavi M. The incorporation of silica nanoparticle and alpha olefin sulfonate in aqueous CO<sub>2</sub> foam: investigation of foaming behavior and synergistic effect. *Petrol Sci Technol* 2014;32(21):2549–58.
- Li S, Qiao C, Li Z, Wanambwa S. Properties of carbon dioxide foam stabilized by hydrophilic nanoparticles and hexadecyltrimethylammonium bromide. *Energy Fuels* 2017;31(2):1478–88.
- Farhadi H, Riahi S, Ayatollahi S, Ahmadi H. Experimental study of nanoparticle-surfactant-stabilized CO<sub>2</sub> foam: stability and mobility control. *Chem Eng Res Des* 2016;111:449–60.
- Emrani AS, Nasr-El-Din HA. Stabilizing CO<sub>2</sub> foam by use of nanoparticles. *SPE J* 2017;22(2):494–504.
- Emrani AS, Nasr-El-Din HA. An experimental study of nanoparticle-polymer-stabilized CO<sub>2</sub> foam. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2017;524:17–27.
- Manan MA, Farad S, Piroozian A, Esmail MJA. Effects of nanoparticle types on carbon dioxide foam flooding in enhanced oil recovery. *Petrol Sci Technol* 2015;33(12):1286–94.
- Dong X, Xu J, Cao C, Sun D, Jiang X. Aqueous foam stabilized by hydrophobic

- cally modified silica particles and liquid paraffin droplets. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2010;353(2–3):181–8.
- [49] Yang W, Wang T, Fan Z, Miao Q, Deng Z, Zhu Y. Foams stabilized by in situ-modified nanoparticles and anionic surfactants for enhanced oil recovery. *Energy Fuels* 2017;31(5):4721–30.
- [50] Singh R, Mohanty KK. Synergy between nanoparticles and surfactants instabilizing foams for oil recovery. *Energy Fuels* 2015;29(2):467–79.
- [51] Yang W, Wang T, Fan Z. Highly stable foam stabilized by alumina nanoparticles for EOR: effects of sodium cumenesulfonate and electrolyte concentrations. *Energy Fuels* 2017;31(9):9016–25.
- [52] Guo F, Aryana S. An experimental investigation of nanoparticle-stabilized CO<sub>2</sub> foam used in enhanced oil recovery. *Fuel* 2016;186:430–42.
- [53] Lee D, Cho H, Lee J, Huh C, Mohanty K. Fly ash nanoparticles as a CO<sub>2</sub> foam stabilizer. *Powder Technol* 2015;283:77–84.
- [54] Kumar S, Mandal A. Investigation on stabilization of CO<sub>2</sub> foam by ionic and nonionic surfactants in presence of different additives for application in enhanced oil recovery. *Appl Surf Sci* 2017;420:9–20.
- [55] Wang J, Xue G, Tian B, Li S, Chen K, Wang D, et al. Interaction between surfactants and SiO<sub>2</sub> nanoparticles in multiphase foam and its plugging ability. *Energy Fuels* 2017;31(1):408–17.
- [56] Al-Anssari S, Arif M, Wang S, Barifcani A, Iglauer S. Stabilising nanofluids in saline environments. *J Colloid Interface Sci* 2017;508:222–9.
- [57] Liu LC, Li Q, Zhang JT, Cao D. Toward a framework of environmental risk management for CO<sub>2</sub> geological storage in China: gaps and suggestions for future regulations. *Mitig Adapt Strategies Global Change* 2016;21(2):191–207.
- [58] Xue L, Ma J, Wang S, Li Q, Ma J, Yu H, et al. Effects of CO<sub>2</sub> leakage from CCS on the physiological characteristics of C4 crops. *Energy Procedia* 2014;63:3209–14.
- [59] Koornneef J, Ramírez A, Turkenburg W, Faaij A. The environmental impact and risk assessment of CO<sub>2</sub> capture, transport and storage—an evaluation of the knowledge base using the DPSIR framework. *Energy Procedia* 2011;4:2293–300.
- [60] Hamoodi AN, Abed AF, Firoozabadi A. Compositional modelling of two-phase hydrocarbon reservoirs. *J Can Pet Technol* 2001;40(4):49–60.
- [61] Hoteit H, Santiso E, Firoozabadi A. An efficient and robust algorithm for the calculation of gas-liquid critical point of multicomponent petroleum fluids. *Fluid Phase Equilib* 2006;241(1–2):186–95.
- [62] Santiso E, Firoozabadi A. Curvature dependency of surface tension in multicomponent systems. *AIChE J* 2006;52(1):311–22.
- [63] LeNeveu DM. Potential for environmental impact due to acid gas leakage from wellbores at EOR injection sites near Zama Lake, Alberta. *Greenhouse Gases Sci Technol* 2012;2(2):99–114.
- [64] Smith SA, Sorensen J, Steadman E, Harju JA. Acid gas injection and monitoring at the Zama Oil Field in Alberta, Canada: a case study in demonstration-scale carbon dioxide sequestration. *Energy Procedia* 2009;1(1):1981–8.
- [65] Smith SA, Sorensen JA, Steadman EN, Harju JA, Ryan D. Zama acid gas EOR, CO<sub>2</sub> sequestration, and monitoring project. *Energy Procedia* 2011;4:3957–64.
- [66] Cai B, Li Q, Liu G, Liu L, Jin T, Shi H. Environmental concern-based site screening of carbon dioxide geological storage in China. *Sci Rep* 2017;7(1):7598.
- [67] Ma J, Wang X, Gao R, Zhang X, Wei Y, Wang Z, et al. Monitoring the safety of CO<sub>2</sub> sequestration in Jingbian Field, China. *Energy Procedia* 2013;37:3469–78.
- [68] Tang Y, Yang R, Bian X. A review of sequestration projects and application in China. *Sci World J* 2014;2014(6):381854.
- [69] Hawkes CD, McLellan PJ, Zimmer U, Bachu S. Geomechanical factors affecting geological storage of CO<sub>2</sub> in depleted oil and gas reservoirs. *J Can Pet Technol* 2005;44(10):52–61.
- [70] Toxics Release Inventory (TRI) Program: TRI-listed chemicals [Internet]. Washington, DC: TRI Program, US Environmental Protection Agency; [cited 2017 Nov 4]. Available from: <https://www.epa.gov/toxics-releaseinventory-tri-program/tri-listed-chemicals>.
- [71] Asimakopoulos AG, Thomaidis NS, Koupparis MA. Recent trends in biomonitoring of bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol. *Toxicol Lett* 2012;210(2):141–54.
- [72] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ Int* 2008;34(7):1033–49.
- [73] Lu Z, Gan J. Isomer-specific biodegradation of nonylphenol in river sediments and structure-biodegradability relationship. *Environ Sci Technol* 2014;48(2):1008–14.
- [74] Rebello S, Asok AK, Mundayoor S, Jisha MS. Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants. *Environ Chem Lett* 2014;12(2):275–87.
- [75] Ambily PS, Rebello S, Jayachandran K, Jisha MS. A novel three-stage bioreactor for the effective detoxification of sodium dodecyl sulphate from wastewater. *Water Sci Technol* 2017;76(8):2167–76.
- [76] Paulo AMS, Plugge CM, García-Encina PA, Stams AJM. Anaerobic degradation of sodium dodecyl sulfate (SDS) by denitrifying bacteria. *Int Biodeterior Biodegrad* 2013;84(5):14–20.
- [77] Könnecker G, Regelmann J, Belanger S, Gamon K, Sedlak R. Environmental properties and aquatic hazard assessment of anionic surfactants: physicochemical, environmental fate and ecotoxicity properties. *Ecotoxicol Environ Saf* 2011;74(6):1445–60.
- [78] García MT, Campos E, Marsal A, Ribosa I. Biodegradability and toxicity of sulfonate-based surfactants in aerobic and anaerobic aquatic environments. *Water Res* 2009;43(2):295–302.
- [79] Bressan M, Marin MG, Brunetti R. Effect of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on skeletal development of sea urchin embryos (*Paracentrotus lividus* Lmk). *Water Res* 1991;25(5):613–6.
- [80] Mungray AK, Kumar P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: a review. *Int Biodeterior Biodegrad* 2009;63(8):981–7.
- [81] Rosal R, Rodea-Palomaes I, Boltes K, Fernández-Piñas F, Leganés F, Petre A. Ecotoxicological assessment of surfactants in the aquatic environment: combined toxicity of docusate sodium with chlorinated pollutants. *Chemosphere* 2010;81(2):288–93.
- [82] Merrettig-Bruns U, Jelen E. Anaerobic biodegradation of detergent surfactants. *Material (Basel)* 2009;2(1):181–206.
- [83] Olkowska E, Polkowska Z, Namiesnik J. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chem Rev* 2011;111(9):5667–700.
- [84] Kim IY, Joachim E, Choi H, Kim K. Toxicity of silica nanoparticles depends on size, dose, and cell type. *Nanomedicine (Lond)* 2015;11(6):1407–16.
- [85] Murugados S, Lison D, Godderis L, Van Den Brule S, Mast J, Brassinne F, et al. Toxicology of silica nanoparticles: an update. *Arch Toxicol* 2017;91(9):2967–3010.
- [86] Chen Q, Xue Y, Sun J. Kupffer cell-mediated hepatic injury induced by silicic acid nanoparticles in vitro and in vivo. *Int J Nanomed* 2013;8:1129–40.
- [87] Chen X, Wang Z, Zhou J, Fu X, Liang J, Qiu Y, et al. Renal interstitial fibrosis induced by high-dose mesoporous silica nanoparticles via the NF- $\kappa$ B signaling pathway. *Int J Nanomed* 2014;10:1–22.
- [88] Forest V, Paillex M, Pourchez J, Boudard D, Tomatis M, Fubini B, et al. Toxicity of boehmite nanoparticles: impact of the ultrafine fraction and of the agglomerates size on cytotoxicity and pro-inflammatory response. *Inhal Toxicol* 2014;26(9):545–53.