

基于非离子表面活性剂的高压 CO₂ 泡沫稳定性试验

章 杨¹, 宋 鹤¹, 李德祥¹, 张 亮¹, 杨昌华^{1,2}, 李向良³, 任韶然¹

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石化中原油田采油工程技术研究院, 河南濮阳 457001;
3. 中国石化胜利油田地质科学研究院, 山东东营 257015)

摘要:针对壬基酚聚氧乙烯醚系列非离子表面活性剂,利用高温高压可视化泡沫仪,在不同温度、压力和矿化度条件下对 CO₂ 泡沫性能进行测试,分析(聚氧乙烯基)EO 聚合度、矿化度、压力和温度对 CO₂ 泡沫性能的影响。同时通过驱替试验对 CO₂ 泡沫作为驱油剂的封堵和流度控制能力进行测试,并与高温高压泡沫仪的试验结果进行对比,分析泡沫仪测试的泡沫综合性能指数与泡沫在驱替试验中的阻力系数的相关性。结果表明:随着 EO 聚合度的增大,表面活性剂的亲水性增加,所产生 CO₂ 泡沫的性能及稳定性提高;泡沫液矿化度增大、压力增大和温度升高都会导致 CO₂ 泡沫性能下降。驱替试验结果揭示了表面活性剂分子结构对 CO₂ 泡沫的影响,对 CO₂ 泡沫用非离子表面活性剂的设计和性能提高具有指导意义。

关键词:CO₂ 泡沫; 非离子表面活性剂; CO₂ 驱; 流度控制

中图分类号:TE 357.4 **文献标志码:**A

Experiment on high pressure CO₂ foam stability of nonionic surfactants

ZHANG Yang¹, SONG He¹, LI De-xiang¹, ZHANG Liang¹,
YANG Chang-hua^{1,2}, LI Xiang-liang³, REN Shao-ran¹

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. Oil Production Engineering Technology Institute, Zhongyuan Oilfield, SINOPEC, Puyang 457001, China;
3. Research Institute of Geological Science, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015, China)

Abstract: The performance of nonionic surfactants (nonylphenol ethoxylate series) used as CO₂ foam agents was investigated using a high temperature and high pressure foam visualization meter under different temperature, pressure and salinity conditions. The influences of the polymerization number of ethylene oxide (EO), temperature, pressure and salinity on foam performance were evaluated. The foam's blockage and mobility control ability were also tested in sandpack flooding experiments and the results were compared with the corresponding results obtained from the foam visualization meter. The correlation between the comprehensive foam performance index tested by foam apparatus and resistance coefficient in displacement test was analyzed. The results show that the surfactant's hydrophilicity increases with the EO numbers increasing, which can improve CO₂ foam performance and foam's stability. While the foam performance declines with salinity, pressure and temperature increasing. The displacement experimental results reveal some influences of surfactant's molecule structure on its foam performance, which can provide guidance on designing and improving nonionic surfactants used as CO₂ foam agents.

Key words: CO₂ foam; nonionic surfactant; CO₂ flooding; mobility control

注 CO₂ 泡沫可以在非均质油藏中实现 CO₂ 驱的流度控制和封堵作用,减弱气窜和黏性指进现象^[1-7]。CO₂ 水溶液呈酸性且 CO₂ 本身具有较好的水溶性和油溶性,所以常用起泡剂形成的 CO₂ 泡沫

不如氮气和空气泡沫稳定。非离子表面活性剂(如烷基酚聚氧乙烯醚)具有不电离、耐电解质、对 pH 值不敏感、亲水基聚氧乙烯基水溶性强、界面活性高和结构柔顺等优点^[8-13]。笔者针对壬基酚聚氧乙

收稿日期:2012-08-27

基金项目:国家自然科学基金项目(51174225);中央高校基本科研业务费专项(12CX06030A;27R1202007A);长江学者和创新团队发展计划(IRT1294)

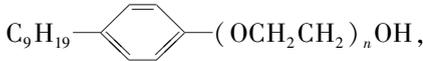
作者简介:章杨(1987-),男,博士研究生,主要从事提高采收率方面的研究。E-mail:lengyuxia@126.com。

醚系列起泡剂在不同条件下产生的 CO₂ 泡沫性能进行研究,分析表面活性剂结构和油藏条件对 CO₂ 泡沫性能的影响,为 CO₂ 泡沫驱用起泡剂的选用、分子设计和改进提供依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

试验中所用壬基酚聚氧乙烯醚表面活性剂的结构为



其中(聚氧乙烯基)EO 聚合度 n 分别为 7、10、15、18 和 21,其 HLB 值为 12.3 ~ 16.5。浊点测试试验使用质量分数为 1.5% 的表面活性剂蒸馏水溶液, TX-7 的水溶液呈扩散状。试验测得所用表面活性剂在蒸馏水中的浊点范围如表 1 所示,矿化度(NaCl 含量)对表活剂(N-NP-15c)浊点的影响见表 2。溶液中电解质含量增加,表活剂的浊点温度降低,将对起泡剂的抗温性能产生影响。

表 1 表面活性剂性质

Table 1 Properties of surfactants

表面活性剂	EO 聚合度 n	浊点 $T_c/^\circ\text{C}$
N-NP-7c	7	—
N-NP-10c	10	60 ~ 65
N-NP-15c	15	90 ~ 95
N-NP-18c	18	>95
N-NP-21c	21	>100

表 2 不同矿化度条件下表面活性剂 N-NP-15c 浊点

Table 2 Cloud points of N-NP-15c with different salinities

矿化度 $S/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	浊点 $T_c/^\circ\text{C}$
0	90 ~ 95
1	90 ~ 93
50	74 ~ 78
100	60 ~ 63
150	56 ~ 60

1.2 试验方法

1.2.1 高温高压条件下 CO₂ 泡沫性能测试

高温高压条件下 CO₂ 泡沫性能测试装置如图 1 所示。该试验装置主要由高压可视化泡沫仪、控制箱(温度控制和搅拌控制)、起泡剂注入系统、气体注入系统和清洗系统组成。装置的核心是高压可视化泡沫仪(内径 60 mm,高度 427 mm,有效容积 1 200 mL 的圆柱形容器),工作压力 20 MPa,温度 150 °C。泡沫仪内装有一个高压电磁耦合搅拌器。容器前后端各有 3 个高压可视化窗口用于观察产生泡沫的状态。

试验步骤如下:

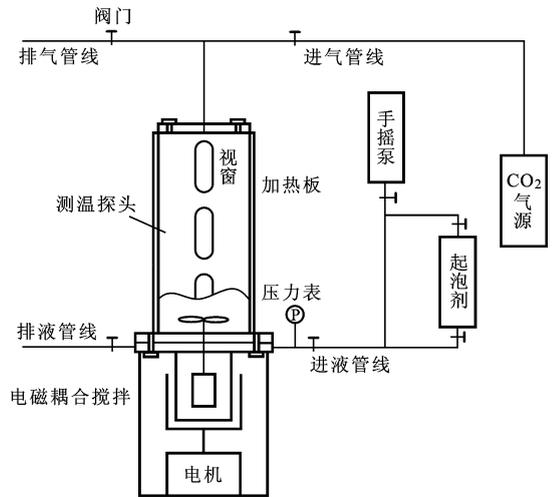


图 1 高压搅拌可视化 CO₂ 泡沫性能测试试验装置

Fig. 1 High pressure visualization experimental device for testing CO₂ foam performance

- (1) 向泡沫仪内泵入一定量起泡剂溶液;
- (2) 向泡沫仪内充入一定量 CO₂ 气体;
- (3) 加热至试验温度后,充入 CO₂ 至预定压力;
- (4) 高速(1 000 r/min)搅拌 2 min,记录初始泡沫高度,测试泡沫半衰期;
- (5) 在不同温度和压力下重复试验。

评价起泡剂所产生泡沫性能的指标包括起泡体积(起泡剂的发泡能力)和半衰期(起泡剂所产生泡沫的稳定性),为了综合评价起泡剂所产生泡沫的性能,定义泡沫综合性能指数为

$$F_z = Vt. \tag{1}$$

式中, F_z 为泡沫综合性能指数, mL · min; V 为起泡体积, mL; t 为泡沫破灭半衰期, min。

1.2.2 CO₂ 泡沫封堵能力和流度测试(驱替)

高温高压条件下 CO₂ 泡沫封堵能力和流度测试装置如图 2 所示。该试验装置主要由填砂管(或岩心)模型、流体注入系统、恒温系统、回压系统和温度压力测试系统组成。

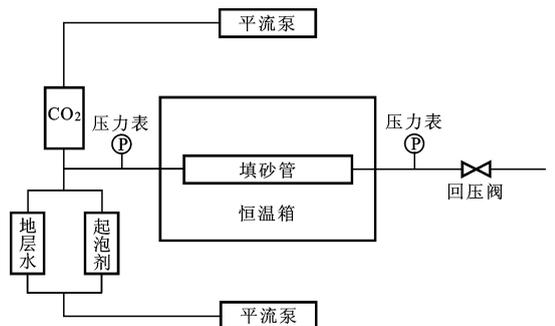


图 2 CO₂ 泡沫流度控制和封堵能力测试试验装置

Fig. 2 Experimental device for CO₂ foam mobility control and shut-off capacity test

试验步骤如下:

- (1) 利用不同粒度的石英砂填制填砂管;
- (2) 抽真空饱和盐水,测量吸入水体积,计算孔隙度;
- (3) 地层水驱替,测量填砂管渗透率;
- (4) 高温高压饱和和地层水;
- (5) 交替/混合注入起泡剂溶液和 CO₂ 段塞进行驱替,测量填砂管前后端压力。

评价 CO₂ 泡沫的封堵能力和流度的指标主要采用计算的阻力因子 Z ,其定义式为

$$Z = \frac{\Delta p_{\text{foam}}}{\Delta p_{\text{water}}} \quad (2)$$

式中, Δp_{foam} 为注泡沫过程中填砂管前后端压差, MPa; Δp_{water} 为注水过程中填砂管前后端压差, MPa。

研究不同因素对表面活性剂产生 CO₂ 泡沫性能的影响,设计试验方案如表 3 所示。

表 3 试验方案

Table 3 Experimental scheme

试验编号	温度 $T/^\circ\text{C}$	压力 p/MPa	矿化度 (Ca^{2+}) $S/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	表面活性剂	试验目的
1	60	5	100(2)	N-NP-7c/10c/15c/18c/21c	EO 聚合度对 CO ₂ 泡沫性能的影响
2	60	5	1,50,100,150	N-NP-15c	矿化度对 CO ₂ 泡沫性能的影响
3	60	3,5,7,10,12	100(2)	N-NP-15c	压力对 CO ₂ 泡沫性能的影响
4	40,50,60,70	5	100(2)	N-NP-7c/10c/15c/18c/21c	温度对 CO ₂ 泡沫性能的影响

注:试验中起泡剂溶液有效质量分数为 1.5%,装入泡沫仪中的表面活性剂溶液的体积为 160 mL。

2 试验结果讨论

2.1 EO 聚合度对起泡剂性能的影响

对表 1 所列的 5 种起泡剂分别进行 CO₂ 泡沫性能测试,试验结果如图 3 所示。结果表明,随着 EO 聚合度的增大,CO₂ 泡沫的起泡体积和半衰期均有增大的趋势,泡沫综合性能指数则明显增大。这是由于 EO 基团是亲水性基团,随着 EO 聚合度的增大,表面活性剂亲水性增强。同时,EO 聚合度的增大使表面活性剂分子在界面上吸附时的独占面积增

大,分子的表面覆盖度增大,临界胶束浓度时的表面张力降低。由于泡沫属于热力学不稳定体系,表面张力降低使泡沫体系具有更低的表面能,有利于泡沫稳定。当表面活性剂分子中疏水基团相同时,随着 EO 聚合度的增大,分子中的 EO 基团与周围水分子形成水化层的体积增大,泡沫之间液膜的水化层斥力增强,液膜的排液速率降低,延缓了泡沫液膜的破裂过程。同时,EO 聚合度的增大增强了表面活性剂分子间的作用力,使液膜表面分子排布更加紧密,液膜强度增大,泡沫的稳定性能提高^[8,14-15]。

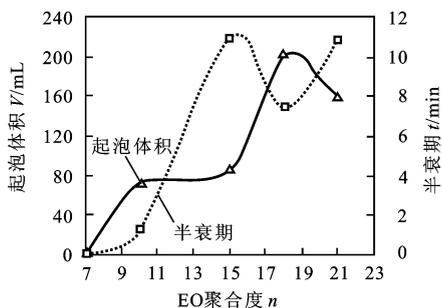


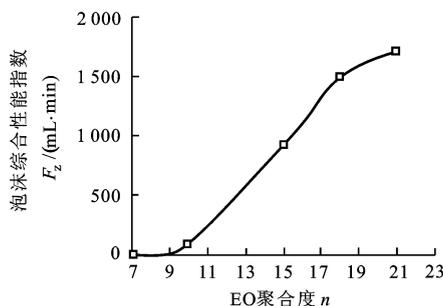
图 3 EO 聚合度对 CO₂ 泡沫性能的影响

Fig. 3 Effect of EO numbers on CO₂ foam performance

2.2 矿化度的影响

对起泡剂 N-NP-15c 进行不同矿化度条件下的 CO₂ 泡沫性能测试,试验结果如图 4 所示。随着矿化度的提高,所产生泡沫的起泡体积降低,这是由于金属离子 (Na^+) 难以与 EO 基团形成络合物,却能与非离子表面活性剂的极性基团争夺水分子,使浊点和

表面活性剂在水溶液中的溶解度降低^[14],导致所产生泡沫的体积降低;非离子表面活性剂在水溶液中不电离,所以矿化度对所产生泡沫的半衰期影响不大,泡沫综合性能指数的变化趋势主要受起泡体积的影响。



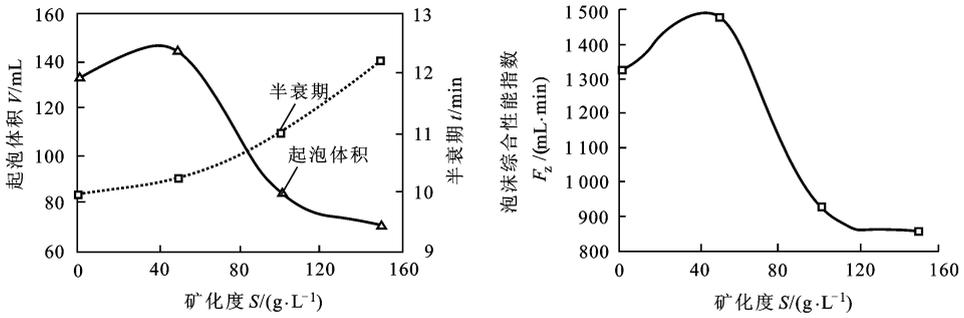


图4 矿化度对 CO₂ 泡沫性能的影响

Fig. 4 Effect of salinity on CO₂ foam performance

2.3 压力对 CO₂ 泡沫稳定性的影响

对起泡剂 N-NP-15c 进行不同压力条件下的 CO₂ 泡沫性能测试,试验结果如图 5 所示。随压力增大,所产生 CO₂ 泡沫的起泡体积变化不大或在高压下略有上升,但半衰期明显降低。这是由于对烷基酚聚氧乙烯醚类表面活性剂而言,压力升高,CO₂

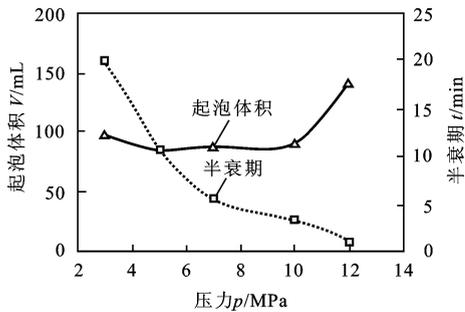


图5 不同压力下 CO₂ 泡沫起泡体积和半衰期

Fig. 5 CO₂ foam volume and half-life at different pressure

密度增大,吸附在 CO₂/水界面上的表面活性剂的疏水基团与 CO₂ 的相互作用增强(即亲和力增大),在

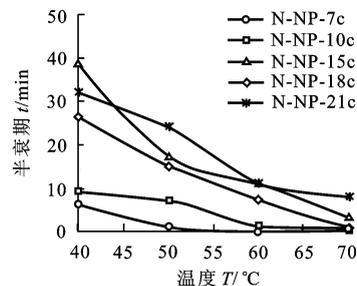
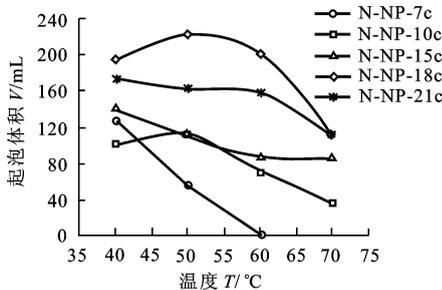


图6 温度对 CO₂ 泡沫性能的影响

Fig. 6 Effect of temperature on CO₂ foam performance

2.5 CO₂ 泡沫驱替试验结果

选取 N-NP-15c 和 N-NP-21c 两种起泡剂进行不同温度下的 CO₂ 泡沫填砂管驱替试验,研究泡沫的

水相不变的情况下,表面活性剂分子从水相中逃逸的趋势变大,破坏了原有表面活性剂亲水/亲 CO₂ 的平衡,使表面活性剂分子在界膜上的分布变得疏松,降低了膜的强度,导致泡沫稳定性降低。在这种情况下泡沫综合性能指数和泡沫稳定性主要受半衰期影响。

2.4 温度对 CO₂ 泡沫性能的影响

对 5 种起泡剂在不同温度下的 CO₂ 泡沫性能进行测试,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出:在试验温度 40 ~ 70 °C,随着温度的升高,起泡剂产生泡沫的起泡体积和半衰期均降低。这是由于随着温度的升高,包围气体的泡沫液膜蒸发加剧,加速了液膜破裂过程;温度升高还会使液膜表面黏度和表面弹性降低,液膜的强度下降,排水速率加快,最终导致所产生 CO₂ 泡沫的性能下降^[16]。温度是影响试验所用表面活性剂泡沫稳定性的主要因素,但随着 EO 聚合度增加,表面活性剂的抗温性能增强,因而增加此类表面活性剂的亲水基团的亲水能力可以提高表面活性剂的抗温性能,如引入磺化基团或多羟基基团等。

封堵能力和流量控制能力,并与泡沫仪的试验结果进行相关性对比。试验条件为:填砂管长 60 cm,内径 2.5 cm,回压 15 MPa,盐水矿化度 100 g/L(其中

Na⁺和Cl⁻为98 g/L, Ca²⁺为2 g/L), 起泡剂质量分数1.5%, 填砂管孔隙度为28%~35%, 渗透率(191~223)×10⁻³ μm², 注入方式为0.15V_p 起泡剂溶液段塞与CO₂段塞交替注入, 共注入8个段塞, 流体注入速度为0.4 mL/min。试验获得的阻力因子随流体注入孔隙体积倍数的变化关系如图7所示。随着起泡剂溶液段塞与CO₂段塞的交替注入, 阻力因子不断升高, 这是由于起泡剂溶液与CO₂在孔隙介质中形成了泡沫, 泡沫所产生的贾敏效应增大了流体通过孔喉的阻力, 增大了驱替压差。同时可以看出: 由于起泡剂N-NP-21c比N-NP-15c所产生泡沫性能更好, 在相同温度条件下起泡剂N-NP-21c驱替时所产生的阻力因子要大于N-NP-15c驱替时所产生的阻力因子, 高温条件下泡沫性能较差, 70℃两种起泡剂所产生的阻力因子(最大为4)均远小于40℃条件下所产生的阻力因子(最大为60)。

驱替试验结果表明, CO₂泡沫封堵能力测试的起泡剂所产生阻力因子数据与高温高压条件下泡沫性能测试结果具有较好的一致性, 其中泡沫的半衰期(稳定性评价指标)与驱替试验测试的阻力因子(封堵和流度控制能力评价指标)的相关性更强。

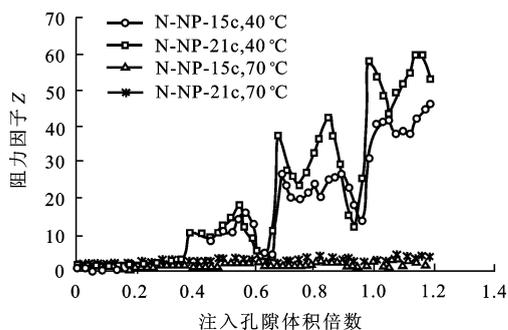


图7 40℃及70℃条件下CO₂泡沫阻力因子随流体注入孔隙体积倍数的变化

Fig.7 Variation of CO₂ foam resistance factors with injection pore volume times at 40℃ and 70℃

3 结论

(1) 高压条件下, 对于壬基酚聚氧乙烯醚系列非离子表面活性剂, 随着表面活性剂分子结构中EO聚合度的增大, 所产生的CO₂泡沫起泡体积、半衰期和泡沫综合性能指数均增大。

(2) 随着矿化度提高, CO₂泡沫的起泡体积降低, 但泡沫稳定性受矿化度影响较小, 即泡沫的半衰期变化不大。随着压力增大, 液膜强度降低, 泡沫稳定性下降。

(3) 温度升高, 泡沫液膜蒸发加剧, 液膜黏度和

弹性下降, 液膜强度下降, CO₂泡沫半衰期或稳定性下降。随着EO聚合度增加, 表面活性剂的抗温性能增强, 因而增加非离子表面活性剂的亲水基团的亲水能力可以提高表面活性剂的抗温性能。在设计CO₂泡沫起泡剂时选用亲水性更强的基因可提高CO₂泡沫性能。

(4) 相同温度条件下, 注入EO聚合度较大的起泡剂N-NP-21c比N-NP-15c产生的阻力因子大; 对于同一种起泡剂, 高温条件下产生的阻力因子小于低温条件下产生的阻力因子, 泡沫半衰期(或稳定性)是影响泡沫的封堵和流度控制能力的主要因素。

参考文献:

- [1] 王树涛, 伊向艺, 李相方, 等. 高温高矿化度油藏CO₂泡沫调堵实验[J]. 新疆石油地质, 2009, 30(5): 641-643.
WANG Shu-tao, YI Xiang-yi, LI Xiang-fang, et al. Experiment on CO₂ foam profile control in high temperature and high salinity reservoir[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2009, 30(5): 641-643.
- [2] 李春, 伊向艺, 卢渊. CO₂泡沫调剖实验研究[J]. 钻采工艺, 2008, 31(1): 107-109.
LI Chun, YI Xiang-yi, LU Yuan. Experimental study on carbon dioxide foam profile control[J]. Drilling & Production Technology, 2008, 31(1): 107-109.
- [3] GRIGG Reid B, JYUN-Syung, DAVID Martin F, et al. Cost reduction and injectivity improvements for CO₂ foams for mobility control [R]. SPE 75178, 2002.
- [4] KHALIL F, ASGHARI K. Application of CO₂-foam as a means of reducing carbon dioxide mobility [J]. JCPT, 2006, 45(5): 37-42.
- [5] LIU Y, GRIGG R B, SVEC R K. CO₂ foam behavior influence of temperature, pressure, and concentration of surfactant [R]. SPE 94307, 2005.
- [6] LIU Yi, GRIGG Reid B, BAI Baojun. Salinity, pH, and surfactant concentration effects on CO₂-foam [R]. SPE 93095, 2005.
- [7] 黄涛, 蒲万芬. 抗温抗盐泡沫体系优选及油藏条件下CO₂、N₂、烟道气泡沫性能研究[J]. 内江科技, 2011(7): 19-20.
HUANG Tao, PU Wan-fen. Optimization of temperature resistance and salt tolerance foam system and study of CO₂, N₂ and flue gas foam performance in reservoir condition[J]. Neijiang Science and Technology, 2011(7): 19-20.