文章编号:1673-5005(2020)03-0114-10

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2020.03.013

# SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒强化的 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂液体系

吕其超1,张 星2,周同科1,3,郑 嵘3,左博文1,李宾飞3,李兆敏3

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京 102249; 2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司 石油工程技术研究院,山东东营 257017; 3. 中国石油大学(华东)石油工程学院,山东青岛 266580)

摘要:随着 CO<sub>2</sub>泡沫压裂技术的发展,传统聚合物增稠型泡沫强化剂暴露出难破胶、高残渣、伤害地层等问题。将 SiO<sub>2</sub>纳米颗粒作为 CO<sub>2</sub>泡沫压裂液的新型强化剂,系统研究强化泡沫的界面流变性、生成及稳定性、黏度、滤失及伤害性。 结果表明:SiO<sub>2</sub>纳米颗粒吸附在泡沫气液界面上增大了界面粗糙度,并提升了高温高压下界面黏弹模量,增强了泡沫液 膜抵抗及恢复形变能力;虽然强化泡沫的生成能力减弱,但泡沫在高温高压下的稳定性获得显著提升,且其生成能力随 压力增大而增强;泡沫质量分数为 50% ~93% 时,0.5% 的 SiO<sub>2</sub>纳米颗粒将泡沫有效黏度提高了 2.2~4.8 倍,同时泡 沫滤失控制能力增强,气、液相滤失系数对渗透率的敏感性减弱;强化泡沫具备低伤害性。

关键词:CO2泡沫;纳米颗粒;压裂液;稳定性;动态滤失

中图分类号:TE 357 文献标志码:A

**引用格式:**吕其超,张星,周同科,等.SiO<sub>2</sub>纳米颗粒强化的CO<sub>2</sub>泡沫压裂液体系[J].中国石油大学学报(自然科学版),2020,44(3):114-123.

LÜ Qichao, ZHANG Xing, ZHOU Tongke, et al.  $CO_2$  foam fracturing fluid system enhanced by  $SiO_2$  nanoparticles [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2020,44(3):114-123.

# CO<sub>2</sub> foam fracturing fluid system enhanced by SiO<sub>2</sub> nanoparticles

LÜ Qichao<sup>1</sup>, ZHANG Xing<sup>2</sup>, ZHOU Tongke<sup>1,3</sup>, ZHENG Rong<sup>3</sup>, ZUO Bowen<sup>1</sup>, LI Binfei<sup>3</sup>, LI Zhaomin<sup>3</sup>

(1. Unconventional Petroleum Research Institute in China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

2. Petroleum Engineering Research Institute of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257017, China;

3. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract**: With the development of  $CO_2$  foam fracturing technology, a series of problems such as incomplete gel breaking, high residue content and damage of formation permeability have been exposed by traditional polymer thickened foam intensifiers. The SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a new type of enhancer for  $CO_2$  foam fracturing fluid was explored. Its effects on interfacial rheology, foam generation and stability, viscosity, filtration and permeability damage of the foam systems were systematically studied. The results show that the adsorption of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on gas-liquid interface increases the interficial roughness, and improves the interficial viscoelastic modulus under high temperature and pressure. This enhances the capacity of foam film to resist and recover the deformation. Although SiO<sub>2</sub> nanoparticles reduce the foam generation capacity, foam stability under high temperature and pressure is significantly improved, and the foam generation capacity increases with the pressure increasing. When the foam quality is 50% -93%, the foam viscosity is increased about 2. 2 to 4.8 times by the addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. Moreover, the filtration control capacity of CO<sub>2</sub> foam is enhanced by nanoparticles, and the sensitivity of gas and liquid phase filtration coefficient to permeability is weakened. The core damage of nanoparticle enhanced foam is low.

基金项目:国家自然科学基金项目(51574264);国家"863 计划"项目(2013AA064803);中国石油大学(北京)科研基金项目 (2462018YJRC025)

作者简介:吕其超(1993-),男,助理研究员,博士,硕士生导师,研究方向为泡沫流体提高油气开采效率。E-mail: lvqc@ cup. edu. cn。

收稿日期:2020-01-18

水基 CO, 泡沫压裂液是以 CO, 作为分散相,水 作为分散介质,并通过加入起泡剂(表面活性剂)、 强化剂及其他添加剂所形成的压裂液体系。该压裂 液体系具有耗水量低、黏度高、携砂能力强、滤失量 小、返排效率高等特点,适合低渗、低压、水敏油气层 的增产改造<sup>[14]</sup>。1982年,美国 Ark-La-Tex 地区首 次应用了泡沫特征值 70% 的 CO, 泡沫压裂液体 系<sup>[5]</sup>,此后 CO,泡沫技术在北美和欧洲开始推广。 目前长庆油田、吉林油田、中原油田、江苏油田等多 地均开展了 CO, 泡沫压裂, 并取得了较好的增产效 果[6-8]。由于泡沫流体是热力学不稳定体系,压裂过 程中通常加入羟丙基胍胶或聚丙烯酰胺等增稠剂来 提升泡沫基液黏度,进而强化泡沫稳定性、携砂性及 滤失控制能力。然而这类传统增稠型泡沫强化剂存 在破胶不完全、残渣含量高、地层渗透率伤害大等问 题,影响储层增产改造效果<sup>[2,9-10]</sup>。无机纳米颗粒强 化泡沫体系与常规聚合物类的增稠型泡沫强化剂不 同,纳米颗粒具有粒度小、不易堵塞多孔介质、耐高 温、耐高盐等特点。纳米颗粒在表面活性剂的协同 下可以吸附在泡沫液膜表面形成固相吸附层,由于 纳米颗粒界面脱附能远高于表面活性剂分子,其在 界面上的吸附也更为稳定[11]。纳米颗粒界面吸附 层可以起到稳定液膜的作用,并能减弱气体扩散,抑 制气泡聚并效应,达到稳定泡沫的目的<sup>[12-18]</sup>。Espinosa 等<sup>[19]</sup>发现加入 SiO, 纳米颗粒的 CO, 泡沫在多 孔介质内的阻力因子是未加颗粒泡沫的2~18倍。 Khajehpour 和 Bryant 等<sup>[17]</sup>利用改性纳米颗粒制备 了蒸汽泡沫,驱替实验表明在高温高压条件下,颗粒 强化泡沫相比于普通泡沫具备更强的生成和稳定能 力,同时可以在岩心中产生更强的流动阻力。孙乾 和李兆敏等<sup>[20]</sup>指出颗粒强化泡沫的渗流阻力随着 表面活性剂浓度升高先增大后减弱,当颗粒在表面 活性剂的协同下达到气/液界面上的最大吸附量时, 液膜界面黏弹模量和机械强度最高,泡沫的地层封 堵能力和流动阻力达到峰值。笔者将二氧化硅纳米 颗粒作为 CO, 泡沫压裂液的强化剂, 对泡沫压裂液 稳定性、界面流变性、黏度、滤失性及岩心伤害性展 开研究。

## 1 实 验

## 1.1 实验材料及装置

实验材料:气相二氧化硅纳米颗粒(SiO<sub>2</sub>,纯度

大于99.8%,德国瓦克化学有限公司),该颗粒平均 粒径约为12 nm,比表面积约为120 m<sup>2</sup>/g,颗粒密度 约为2200 g/L,颗粒表面经过聚二甲基硅氧烷改 性,表面硅烷醇基团密度为小于0.5个/nm<sup>2</sup>,颗粒 表面呈现疏水性;发泡剂为琥珀酸酯磺酸盐型表面 活性剂(FTS,胜利油田分公司石油工程技术研究 院);CO<sub>2</sub>气体(纯度大于99.0%,环宇京辉气体科 技有限公司);纳米颗粒助溶剂为乙醇(纯度大于 99.7%,上海泰坦化学有限公司);去离子水。

实验设备:高温高压 Waring Blender 泡沫发生器、泡沫黏度及动态滤失测定装置、Teclis Tracker-H 界面流变仪、基恩士 VHX - 5000 超景深显微镜、 METTLER TOLEDO 电子天平、JULABO 水浴锅、 DJ1C 搅拌器、2 000 W 杭州成功 YPS17 超声器。

## 1.2 实验方法及原理

## 1.2.1 泡沫基液配置

将 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和乙醇按照质量比 1:2 混 合,充分搅拌后,加入适量的水配置成颗粒悬浊液, 采用重复离心法除去悬浊液中的乙醇。将质量分数 为0.3%的 FTS 与 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒悬浊液搅拌混合均 匀后,放置在超声器中进行超声处理 5 min 后获得 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散液,其中超声频率为 20 kHz。所 配置的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散液即为泡沫基液。

1.2.2 泡沫的生成与稳定性测试

采用高温高压泡沫发生装置测试泡沫的生成与 稳定性,图 1 为装置示意图,其主要基于 Waring Blender 法的泡沫生成原理设计,可以实现高温高压 条件下泡沫起泡体积、析液半衰期等参数的表征。 将 50 mL 泡沫基液注入高温高压 Waring Blender 泡 沫发生装置中,并向其中通入 CO<sub>2</sub> 至测定压力。采 用磁力搅拌的方式将气液混合,通过控制箱调节电 机旋转,再由磁力带动高压搅拌腔内的转子旋转,搅 拌速度为1000 r/min,搅拌时间为6 min。搅拌结束 后通过高温高压可视窗观察泡沫的起泡体积 V,同 时记录泡沫中液体析出一半所需要的时间,即为泡 沫析液半衰期 t<sub>1/2</sub>。

# 1.2.3 界面流变性测试

采用 Teclis Tracker-H 界面流变仪测试泡沫基 液与 CO<sub>2</sub> 的界面张力和界面扩张黏弹模量,所采用 的方法为悬滴法<sup>[21]</sup>。在高温高压单元中充满一定 压力和温度的 CO<sub>2</sub> 后,注入待测泡沫基液形成悬 滴,利用 CCD 探头采集气液两相界面轮廓,待界面 稳定 40 min 后测试 CO<sub>2</sub> 和泡沫基液界面张力。之 后对界面施加扩张收缩震荡,其中界面面积随时间 的变化方式为正弦波动,震荡频率为 0.1 Hz,体积 振幅为 10%。采集界面震荡过程中的动态界面张 力及其对应的界面面积,界面扩张黏弹模量 *E*<sup>[22]</sup>计



算公式为

$$E = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}A/A} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln A} \,. \tag{1}$$

式中,E为界面扩张黏弹模量, $mN/m;\gamma$ 为界面张力.mN/m;A为界面面积, $m^2$ 。





#### Fig. 1 Schematic diagram of Waring Blender foam generator with high pressure and high temperature

## 1.2.4 泡沫黏度及动态滤失测定

泡沫黏度及动态滤失测定装置示意图见图 2, 可以针对 CO<sub>2</sub>泡沫压裂液体系进行高温高压条件 下的测试。该装置主要包括 3 部分:泡沫发生系统、 黏度测试系统、动态滤失及岩心伤害测试系统。 CO<sub>2</sub>经过气体增压泵压缩后,流入泡沫发生器与泡 沫基液混合形成泡沫。其中 CO<sub>2</sub> 流量和泡沫基液 流量分别通过 CO<sub>2</sub> 质量流量计和 ISCO 泵控制,通 过调节流量比来控制泡沫质量分数。泡沫形成后进 入内径为 1 mm、长度为 4 m 的毛管黏度计,记录流 速与压差关系,泡沫有效黏度  $\eta_e^{[23]}$ 计算公式为

$$\eta_e = \frac{\pi \Delta p \left( D/2 \right)^4}{8qL} \,. \tag{2}$$

式中, $\Delta p$  为黏度计两端压差,Pa;D 为黏度计内径, m;L 为黏度计长度,m;q 为泡沫流速,m<sup>3</sup>/s。

泡沫动态滤失性通过滤失仪测定,装置见图2。 泡沫流入滤失仪后首先流入模拟裂缝(图2中蓝色 箭头),流经岩心左侧断面,形成动态剪切流动。大 部分泡沫流体经过模拟裂缝下侧流出,另一部分则 经过岩心滤失(图2中黄色箭头),泡沫滤液经过装 有消泡剂的容器进行气液分离后,分别通过精密天 平和气体流量计记录气液的滤失量。与常规纯液相 压裂液滤失量测试不同,高压泡沫滤失过程中气相 随压力的降低会发生膨胀,所以气相的滤失量统一 换算为滤失端压力条件下对应的体积。实验中所采 用岩心为石英砂环氧树脂胶结的人造岩心,其主要 参数为:直径为 2.54 cm,长度约为 4.0 cm,渗透率 为(1.5~112.3)×10<sup>-3</sup>µm<sup>2</sup>。滤失实验参照《水基压 裂液性能评价方法(SY/T-5107-2016)》,对不同 岩心渗透率和泡沫质量分数下的水基泡沫压裂液进 行动态滤失测定。在岩心滤失实验前后,分别测试 记录正反向气测滤失仪中岩心渗透率,分析岩心渗 透率滤失后的恢复情况。



#### 图 2 泡沫黏度及动态滤失测定装置

Fig. 2 Schematic diagram of foam viscosity and dynamic filtration experimental apparatus

# 2 结果分析

## 2.1 界面流变性

CO<sub>2</sub>泡沫压裂液体系中存在大量的气液相界 面,而界面流变性与泡沫压裂液的稳定性、黏度及滤 失性等密切相关<sup>[24]</sup>。本文中首先考察不同温度和 压力条件下 CO<sub>2</sub>/泡沫基液体系的界面流变性,并对 比泡沫基液中添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒前后体系界面性 质的变化规律。

(1)温度对界面流变的影响。CO<sub>2</sub>/泡沫基液体系的界面张力和界面扩张黏弹性随温度的变化如图3所示。从图3(a)可以看出,随着温度由25℃升高到90℃,3种体系的界面张力均呈现逐渐升高的趋势。这主要是由于温度升高导致液相体积膨胀分子间距增大,同时分子热运动加剧,表面活性剂分子

在界面的吸附性减弱,不利于其降低界面张力。与 之对应,图 3(b)界面扩张黏弹模量则随着温度升高 而逐渐降低,而含 SiO<sub>2</sub>纳米颗粒浓度较大的体系表 现出高界面扩张黏弹模量。界面扩张黏弹模量值越 大意味着界面抵抗和恢复形变的能力越强<sup>[24]</sup>,由式 (1)可知界面扩张黏弹模量是由界面张力梯度计算 获得。在含纯表面活性剂的泡沫基液中,界面张力 梯度主要由界面和体相中表面活性剂分子的浓度梯 度决定。温度升高导致界面和体相间分子交换加 快,减弱表面活性剂分子浓度梯度进而降低了界面 张力梯度和界面黏弹模量。当体系中添加 SiO<sub>2</sub> 纳 米颗粒后,纳米颗粒在界面的吸附使界面产生固化 倾向,增强了界面层机械强度,进而增加了界面扩张 黏弹模量。



图 3 温度影响下的体系界面张力和界面扩张黏弹性(常压)



图4为常温常压条件下3种不同体系的泡沫液 膜微观形态,进一步证明了 SiO,纳米颗粒的吸附效 应。从图4中可明显地观察到,随着体系中SiO,纳 米颗粒质量分数的增大,泡沫液膜逐渐由光滑变得粗 糙。对于纯 FTS 表面活性剂泡沫(图4(a)),其液膜 界面上自由吸附着表面活性剂分子,泡沫液膜被均匀 的界面张力拉伸,进而呈现出光滑的表面。当液膜界 面上吸附了 SiO, 纳米颗粒后,由于纳米颗粒相对表 面活性剂分子具有更高的脱附能,其界面吸附性更加 稳定而且一般不可逆,纳米颗粒会在界面上产生不均 匀富集效应,导致泡沫液膜变得粗糙。当SiO,纳米 颗粒质量分数为1.0%时,甚至可以在泡沫液膜观察 到微小褶皱(图4(c))。纳米颗粒的吸附使界面机械 强度增大,当界面上吸附足够的纳米颗粒后,界面强 度足够克服界面张力产生的均匀拉伸作用,因此液膜 不能被界面张力拉伸到光滑状态。

(2)压力对界面流变的影响。CO<sub>2</sub>/泡沫基液体 系的界面张力和界面黏弹性随压力的变化如图 5 所 示。随着压力的增大,CO,被压缩,其与泡沫基液之 间的密度差逐渐降低,所以图5(a)中3种体系的界 面张力均随之减小。当压力超过 CO, 临界压力值 时,界面张力的降低趋势减缓。SiO,纳米颗粒的加 入使体系的界面张力值偏高,其主要原因是:一方面 表面活性剂 FTS 会在纳米颗粒表面吸附消耗,另一 方面纳米颗粒在界面上与表面活性剂产生了竞争吸 附作用,导致界面上吸附的表活性剂浓度降低,在一 定程度上不利于减小表面自由能。然而,图5(b)中 SiO<sub>2</sub>纳米颗粒吸附显著提升了 CO<sub>2</sub>/泡沫基液体系 的界面黏弹模量,并且随着压力的增大,界面黏弹模 量呈现升高的趋势。在压裂高压作业过程中,压力 波动易导致泡沫液膜界面的不断扩张和收缩,从而 引发液膜的破裂,影响泡沫的动态稳定性,较高的界 面黏弹模量有助于提升泡沫液膜抵抗和恢复形变的

能力,从而提升其对压力波动的适应性。



(a)FTS

(b)FTS+0.5%SiO。纳米颗粒

(c)FTS+1.0%SiO。纳米颗粒









Fig. 5 Effect of pressure on interfacial tension and interfacial dilational viscoelasticity (50 °C )

## 2.2 泡沫生成及稳定性

由于泡沫流体属于热力学不稳定体系,无法保持恒定物性长期存在,泡沫流体作为压裂液需要在 作业过程中快速生成并保持的良好的稳定性。通过 考察不同温度和压力下泡沫的起泡体积和析液半衰 期,对比含不同浓度 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒泡沫体系的生成 及稳定性变化规律。

(1)温度对泡沫生成及稳定性的影响。泡沫的 起泡体积随温度的变化如图 6(a)所示。纯 FTS 表 面活性剂泡沫在常温常压下具备较强的起泡能力, 其起泡体积达到泡沫基液体积的 6 倍,但随着温度 由 25 ℃ 升高到 90 ℃,泡沫的起泡体积不断下降。 添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后的泡沫起泡体积均低于纯 FTS 表面活性剂泡沫,这是由于纳米颗粒的吸附升 高了泡沫的气液界面张力和界面黏弹性,泡沫中大 量界面的形成需要消耗更多能量,这削弱了泡沫的 生成能力。然而,SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒将常温常压下泡沫 的析液半衰期延长了 4~6 倍(图 6(b)),同时随着 温度的升高含高质量分数纳米颗粒的泡沫体系仍然 具备相对较高的析液半衰期,纳米颗粒的加入显著 提升了泡沫的稳定性。纳米颗粒的吸附在气液界面 上形成颗粒层,提升了液膜强度使其保持稳定不易 破裂,同时颗粒吸附所形成的粗糙液膜界面也增加 流体在液膜通道中的流动阻力,进而延长了泡沫的 析液半衰期。

(2) 压力对泡沫生成及稳定性的影响。不同压 力下各泡沫体系的起泡体积如图 7(a) 所示。随着压 力的升高,添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒前后泡沫起泡体积均 呈现增大趋势。这主要是由于 CO<sub>2</sub> 内相压力的增大 降低了液膜气液界面张力(图 5(a)),进而减小了形 成泡沫所需要的表面能,提升了泡沫体系的生成能 力。与之对应,泡沫体系的析液半衰期均随着压力的 增大呈现明显的升高趋势。图 7(b) 中随着压力由常 压升高到 10 MPa,含 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的泡沫析液半衰 期提升了近 2 个数量级。泡沫中气液两相的重力分 异是引发析液行为一个重要原因,压力升高降低了泡 沫中内外两相的密度差,有利于减缓重力引发的泡沫 析液。此外,泡沫 plateaus 边界和液膜的压力差也是 泡沫析液的驱动力,该压差与液膜界面张力呈正相关 关系<sup>[25]</sup>,而由图 5(a) 已知泡沫体系在高压力下对应



的析液行为,提升泡沫体系的稳定性。



图 6 温度影响下不同泡沫体系的起泡体积和析液半衰期(常压)







## 2.3 泡沫黏度

泡沫流体黏度不仅与其携砂能力呈现正相关 性,而且对其滤失特性有重要影响<sup>[2]</sup>,在一定程度 上升高压裂液黏度有助于提升其滤失控制能力,提 升流体的利用系数。通过管式黏度计研究不同剪切 速率和泡沫质量分数(w)下,添加 SiO,纳米颗粒对 泡沫黏度的影响。图 8 为常温常压下泡沫体系有效 黏度随剪切速率的变化(w=60%),3种体系均表现 出非牛顿流体的性质,有效黏度随剪切速率的增大 而升高。相较于 FTS 表面活性剂泡沫,添加 SiO,纳 米颗粒后的泡沫体系有效黏度被明显提升。纳米颗 粒吸附在气液界面上,提升了泡沫液膜界面黏弹性, 泡沫液膜骨架的机械强度被增大,泡沫黏度随之升 高。图4中SiO,纳米颗粒吸附引起液膜界面粗糙, 而且这一现象随 SiO, 纳米颗粒浓度的升高而增强, 这在一定程度上增加了泡沫流动时气泡间的内摩擦 力,进而也提升了泡沫黏度。



添加纳米颗粒前后泡沫体系有效黏度随泡沫质量分数的变化见图9(剪切速率为170 s<sup>-1</sup>)。根据有效黏度及曲线的变化趋势可以将图9划分3个区域。在区域 I 中,泡沫质量分数  $w \leq 50\%$ ,此时泡沫

中液相占比较高, 气泡相对分散, 气泡间相互作用较 弱, 因此泡沫黏度较小。在区域 II 中, 泡沫质量分数 升高(50% ≤ w ≤ 80%), 泡沫内相含量增大, 气泡间 相互作用增强, 内摩擦力增大, 泡沫黏度随泡沫质量 分数增大逐渐升高。基于 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对泡沫液 膜界面的强化作用, 在该区域内, 添加纳米颗粒对泡 沫体系的有效黏度的提升也相对较大。在区域 III 中, 泡沫质量分数相对较高(w≥80%), 泡沫液相含 量减小, 液膜由于含水率降低而变薄, 泡沫液膜骨架 强度减弱, 泡沫黏度随泡沫质量分数的升高逐渐减 小。对于含质量分数为 0.5% SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的强 化泡沫体系, 泡沫质量分数为 50% ~93% 时, 强化 泡沫有效黏度提高了 2.2~4.8 倍, 当泡沫质量分数 达到 93%时, 强化泡沫有效黏度仍高于 70 mPa·s。



图 9 不同泡沫体系有效黏度随泡沫质量分数的变化

Fig. 9 Effective viscosity of foams as a function of foam mass fraction

#### 2.4 泡沫动态滤失性

(1)泡沫质量分数对滤失性的影响。水基泡沫 具备特殊的气液两相结构,当泡沫滤入岩石多孔介 质中后,气泡在孔喉中产生封堵,从而起到控制气、 液滤失的作用。这一作用类似聚合物压裂液滤饼的 降滤失作用,因此用于衡量造壁型压裂液滤失行为 的滤失系数 C 也常被用于评价泡沫的滤失,其公式 为

$$C = 0.005 \times \frac{m}{4}$$
 (3)

式中,*m* 为泡沫中气相或液相滤失曲线的斜率, mL/ min<sup>0.5</sup>; *A* 为泡沫所接触的岩石滤失端面面积, cm<sup>2</sup>。

考察不同泡沫体系气、液两相滤失系数随泡 沫质量分数的变化,实验中滤失压差为3.5 MPa, 岩心渗透率约为14×10<sup>-3</sup> µm<sup>2</sup>,实验结果如图10 所示。泡沫的液相滤失系数随着泡沫质量分数的 增大逐渐降低,特别在泡沫质量分数小于50%时, 液相滤失系数相对较大,而当泡沫质量分数高于 50%后,液相滤失系数被逐渐降至较低值。这主 要由于2个方面原因:一是随着泡沫质量分数的 增大,泡沫黏度升高,气泡在岩石孔喉中封堵作用 增强,二是泡沫中液相含量减少以及岩心中液相 的相对渗透率降低。当泡沫中添加SiO<sub>2</sub>纳米颗粒 后,基于气泡膜界面的强化和泡沫黏度的增大,气 泡在多孔介质中的封堵能力增强,液相的滤失系 数被控制在较低水平。



图 10 不同泡沫体系的气、液两相滤失系数随泡沫质量分数的变化曲线

#### Fig. 10 Gas and liquid filtration coefficient of foams as a function of foam mass fraction

对于 FTS 表面活性剂泡沫体系,随着泡沫质量 分数的增大,气相含量增多,气相相对渗透率变大, 因此泡沫的气相滤失系数随之升高(图 10)。在泡 沫中添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后,气相滤失系数也被降 低,这表明含纳米颗粒泡沫体系对气相也有较强的 滤失控制能力。对于含 1.0% SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的泡 沫体系,初期随着泡沫质量分数的增大(30% ≤ w ≤ 60%),由于泡沫黏度的提升和滤失控制能力的增 强,泡沫气相滤失系数甚至呈现出下降趋势。

(2) 渗透率对滤失性的影响。地层渗透率是影响压裂液滤失控制能力的重要因素,本文中考察了不同岩心渗透率下各泡沫体系(w=60%)的滤失系数,实验结果见图11。随着岩心渗透率的增大,岩心多孔介质对滤入流体产生的毛管阻力降低,导致泡沫的气、液滤失控制能力减弱,所以FTS 表面活性剂泡沫的气、液相滤失系数随之大幅升高。当泡

沫中添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后,泡沫在相应渗透率下的 气、液滤失速率被降低,气、液滤失系数对渗透率的 敏感性减弱。对比图 11(a)和(b)可知,虽然泡沫 中气相体积比例为 60%,泡沫中气相占比高于液 相,但气相在不同渗透率下的滤失系数仍然低于液 相滤失系数。这一现象可能是由于孔喉中气泡贾敏 阻力和滑移阻力抑制了气相的滤失,而液相作为泡 沫的连续相在多孔介质中滤失通道相对流畅。







## 2.5 岩心渗透率恢复

压裂液滤失侵入地层多孔介质会对渗透率产生 一定的伤害,因此应评估纳米颗粒强化的泡沫压裂 液滤失和返排后岩心渗透率恢复情况。在滤失实验 结束后缓慢卸除滤失端压力,利用氮气反向回流,测 定最终稳定后的反向气测渗透率,岩心渗透率恢复 值 η<sub>R</sub> 计算公式为

$$\eta_{\rm R} = k_{\rm return} / k_{\rm initial}. \tag{4}$$

式中, $k_{\text{initial}}$ 为滤失前岩心初始渗透率, $\mu$ m<sup>2</sup>; $k_{\text{return}}$ 为 泡沫流体滤失及返排后的岩心反向渗透率, $\mu$ m<sup>2</sup>。

不同泡沫体系滤失后的岩心渗透率恢复值见图 12。FTS 表面活性剂泡沫滤失后对岩心的伤害极 低,渗透率大致可以恢复。当泡沫中加入 0.5% 和 1.0% 的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后,岩心渗透率恢复值相对 有所下降。随着岩心初始渗透率的变化呈现一定的 规律性:当岩心初始渗透率值越高,泡沫滤失后岩心 渗透率恢复程度越高,泡沫中低质量分数的 SiO<sub>2</sub> 纳 米颗粒对应的岩心渗透率恢复值较高,但对于含 1.0% 的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的泡沫滤失后,在实验范围 (2.1~112.3)×10<sup>-3</sup> µm<sup>2</sup> 内,岩心渗透率恢复值可 以超过 84%,说明纳米颗粒强化的 CO<sub>2</sub> 泡沫仍然具 备一定的低伤害性。



# 3 结 论

(1)随着温度的升高,CO<sub>2</sub> 与纯表面活性剂泡 沫基液间的界面张力升高,界面扩张黏弹模量减小, 界面层机械强度降低。添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后,界面 吸附的颗粒增大了界面层机械强度,提升了高温高 压下界面黏弹模量,有利于增强泡沫液膜界面抵抗 及恢复形变的能力。

(2) 对于纯表面活性剂形成的 CO<sub>2</sub> 泡沫体系, 起泡体积和析液半衰期均随着温度的升高而下降。 泡沫中添加 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒后起泡体积在一定程度 上被降低,但常温常压下析液半衰期被延长了4~6 倍,同时在较高温度下仍然具备良好的泡沫稳定性, 且随着压力的增大,泡沫生成能力随之提升,稳定性 被显著提升。

(3)当泡沫质量分数为50%~80%,添加SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对CO<sub>2</sub>泡沫体系的有效黏度的提升相对 较大,而泡沫质量分数高于80%后,泡沫黏度随泡 沫质量分数的升高逐渐减小,当泡沫质量分数达到 93%时,纳米颗粒强化泡沫压裂液的有效黏度仍高 于70mPa·s。

(4)纳米颗粒强化后的 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂液的气、 液两相滤失控制能力增强,且气、液相滤失系数对渗 透率的敏感性减弱。岩心渗透率恢复实验表明,纳 米颗粒强化 CO<sub>2</sub> 泡沫具备一定的低伤害性。

## 参考文献:

- [1] LI C, HUANG Y, SUN X, et al. Rheological properties study of foam fracturing fluid using CO<sub>2</sub> and surfactant
   [J]. Chemical Engineering Science, 2017, 170:720-730.
- RIBEIRO L H, SHARMA M M. Multiphase fluid-loss properties and return permeability of energized fracturing fluids[J]. SPE Production & Operations, 2012, 27(3): 265-277.
- [3] 王振铎,王晓泉,卢拥军.二氧化碳泡沫压裂技术在低 渗透低压气藏中的应用[J].石油学报,2004,25(3): 66-70.

WANG Zhenduo, WANG Xiaoquan, LU Yongjun. Application of carbon dioxide foam fracturing technology in lowpermeability and low-pressure gas reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica,2004,25(3):66-70.

- [4] 周长林,彭欢,桑宇,等.页岩气 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术
  [J].天然气工业,2016,36(10):70-76.
  ZHOU Changlin, PENG Huan, SANG Yu, et al. CO<sub>2</sub> foam fracturing technology in shale gas development[J].
  Natural Gas Industry,2016,36(10):70-76.
- [5] WAMOCK W E, HARRIS P C, KING D S. Successful field applications of CO<sub>2</sub>-foam fracturing fluids in the Arkansas-Louisiana-Texas region [J]. Journal of Petroleum Technology, 1985, 37(1):80-88.
- [6] 陈挺,袁青,李风光,等.国内二氧化碳泡沫压裂现场应用及室内研究进展[J].石油化工应用,2016,35
   (4):10-14.

CHEN Ting, YUAN Qing, LI Fengguang, et al. Field application and laboratory study of domestic carbon dioxide foam fracturing [J]. Petrochemical Industry Application, 2016, 35(4):10-14. [7] 陈挺,周勋,刘智恪,等. 低残渣 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂液在苏 里格低压低渗气藏的应用[J]. 钻采工艺,2018,41
(5):92-95.
CHEN Ting, ZHOU Xun, LIU Zhike, et al. Application of low residue CO from fracturing fluid in low pressure

of low residue  $CO_2$  foam fracturing fluid in low pressure low permeability gas reservoirs in Sulige [J]. Drlling & Production Technology, 2018, 41(5):92-95.

- [8] 孙宝江,王金堂,孙文超,等.非常规天然气储层超临界 CO<sub>2</sub> 压裂技术基础研究进展[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(5):82-91.
  SUN Baojiang, WANG Jintang, SUN Wenchao, et al. Advances in fundamental research of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing technology for unconventional natural gas reservoirs[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2019,43(5):82-91.
- [9] 李兆敏,吕其超,李松岩,等. 煤层低伤害氮气泡沫压裂液研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013,37(5):100-106.
  LI Zhaomin, LÜ Qichao, LI Songyan, et al. A nitrogen foam fluid with low formation damage for CBM fracturing treatment[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2013, 37(5):100-106.
- [10] 郭建春,何春明. 压裂液破胶过程伤害微观机理[J]. 石油学报,2012,33(6):1018-1022.
  GUO Jianchun, HE Chunming. Microscopic mechanism of the damage caused by gelout process of fracturing fluids[J]. Acta Petrolei Sinica,2012,33(6):1018-1022.
- [11] BINKS B P, LUMSDON S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions[J]. Langmuir, 2000,16(23):8622-8631.
- [12] 孙乾,李兆敏,李松岩,等.添加纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的泡沫 表面性质及调剖性能[J].中国石油大学学报(自然 科学版),2016,40(6):101-108.
  SUN Qian, LI Zhaomin, LI Songyan, et al. Experimental study on interface properties and oil displacement efficiency of foams stabilized by SiO<sub>2</sub> nanoparticles [J].
  Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2016,40(6):101-108.
- [13] SINGH R, MOHANYY K K. Synergy between nanoparticles and surfactants in stabilizing foams for oil recovery
   [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2):467-479.
- [14] WANG P, YOU Q, HAN L, et al. Experimental study on the stabilization mechanisms of CO<sub>2</sub>, foams by hydrophilic silica nanoparticles [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3):3709-3715.
- [15] LI S, QIAO C, LI Z, et al. Properties of carbon dioxide foam stabilized by hydrophilic nanoparticles and hexadecyl trimethyl ammonium bromide[J]. Energy & Fuels,

2017,31(2): 1478-1488.

- [16] EMRANI A S, NASR-EI-DIN H A. An experimental study of nanoparticle-polymer-stabilized CO<sub>2</sub> foam [J].
   Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 524:17-27.
- [17] KHAJEHPOUR M, ETMINAN S R, GOLDMAN J, et al. Nanoparticles as foam stabilizer for steam-foam process[J]. SPE Journal, 2018,23(6):1-11.
- [18] 李兆敏,徐正晓,李宾飞,等.泡沫驱技术研究与应用进展[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43
   (5):118-127.

LI Zhaomin, XU Zhengxiao, LI Binfei, et al. Advances in research and application of foam flooding technology [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(5):118-127.

- [19] ESPINOSA D, CALDELAS F, JOHNSTON K, et al. Nanoparticle-stabilized supercritical CO<sub>2</sub> foams for potential mobility control applications [R]. SPE 129925, 2010.
- [20] SUN Q, LI Z, WANG J, et al. Aqueous foam stabilized by partially hydrophobic nanoparticles in the presence of surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 471:54-64.

- [21] 蒋平,郑玉飞,陈文征,等.十二烷基硫酸钠-长链醇体系泡沫性能与表面参数关系研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(1):143-147.
  JIANG Ping, ZHENG Yufei, CHEN Wenzheng, et al. Investigation of relationship between foam performance and surface dilatational rheology of sodium dodecyl sulfate/alcohol system[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science),2014,38(1): 143-147.
- [22] SUN Q, ZHANG N, LI Z, et al. Nanoparticle-stabilized foam for mobility control in enhanced oil recovery [J]. Energy Technology, 2016,4(9):1084-1096.
- [23] SUN X, LIANG X, WANG S, et al. Experimental study on the rheology of CO<sub>2</sub> viscoelastic surfactant foam fracturing fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014,119:104-111.
- [24] LÜ Q, LI Z, LI B, et al. Silica nanoparticles as a highperformance filtrate reducer for foam fluid in porous media[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017,45:171-181.
- [25] 李兆敏.泡沫流体在油田开采中的应用[M].北京: 石油工业出版社,2010:16-21.

(编辑 刘为清)