文章编号:1673-5005(2013)04-0119-05 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2013.04.019

基于非离子表面活性剂的高压 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 泡沫性能的影响。同时通过驱替试验对 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 泡沫的影响,对 CO_2 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:CO_2 泡沫; 非离子表面活性剂; CO_2 驱; 流度控制

中图分类号:TE 357.4 **文献标志码**:A

Experiment on high pressure CO_2 foam stability of nonionic surfactants

ZHANG Yang[1], SONG He[1], LI De-xiang[1], ZHANG Liang[1], YANG Chang-hua[1,2], LI Xiang-liang[3], REN Shao-ran[1]

(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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 foam agents.

Key words: CO_2 foam; nonionic surfactant; CO_2 flooding; mobility control

注 CO_2 泡沫可以在非均质油藏中实现 CO_2 驱的流度控制和封堵作用,减弱气窜和黏性指进现象[1-7]。CO_2 水溶液呈酸性且 CO_2 本身具有较好的水溶性和油溶性,所以常用起泡剂形成的 CO_2 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烯

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)

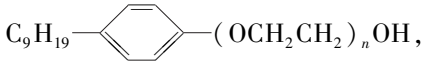
作者简介:章杨(1987-),男,博士研究生,主要从事提高采收率方面的研究。E-mail:lengyuexia@126.com。

醚系列起泡剂在不同条件下产生的 CO_2 泡沫性能进行研究,分析表面活性剂结构和油藏条件对 CO_2 泡沫性能的影响,为 CO_2 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/℃
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/(g · L^{-1})	浊点 T_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 CO_2 泡沫性能测试

高温高压条件下 CO_2 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 ℃。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:

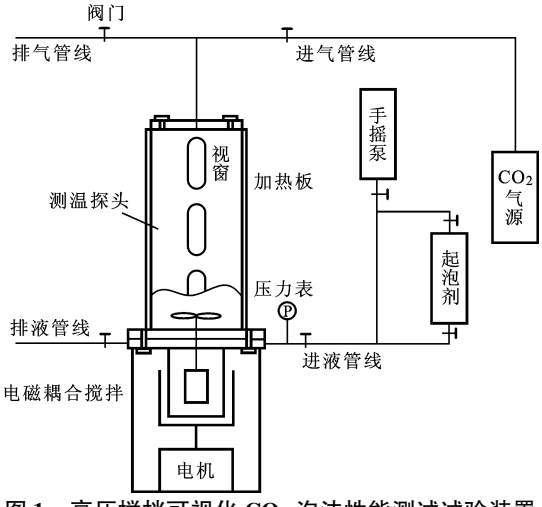


图 1　高压搅拌可视化 CO_2 泡沫性能测试试验装置

Fig. 1　High pressure visualization experimental device for testing CO_2 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 CO_2 气体;

(3)加热至试验温度后,充入 CO_2 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　CO_2 泡沫封堵能力和流度测试(驱替)

高温高压条件下 CO_2 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。

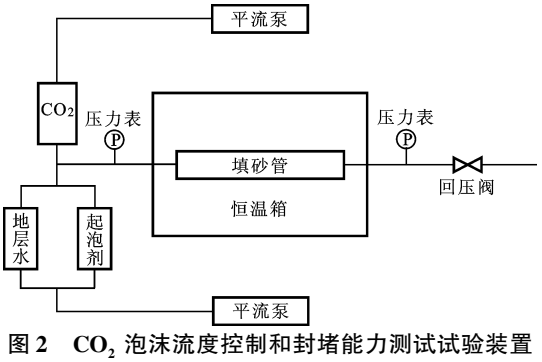


图 2　CO_2 泡沫流度控制和封堵能力测试试验装置

Fig. 2　Experimental device for CO_2 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)高温高压饱和地层水;

(5)交替/混合注入起泡剂溶液和 CO_2 段塞进行驱替,测量填砂管前后端压力。

评价 CO_2 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

$$Z=\frac{\Delta p_{\text{foam}}}{\Delta p_{\text{water}}}. \tag{2}$$

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 CO_2 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/℃	压力 p/MPa	矿化度(Ca^{2+})S/(g·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%,装入泡沫仪中的表活剂溶液的体积为 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 CO_2 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,CO_2 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]。

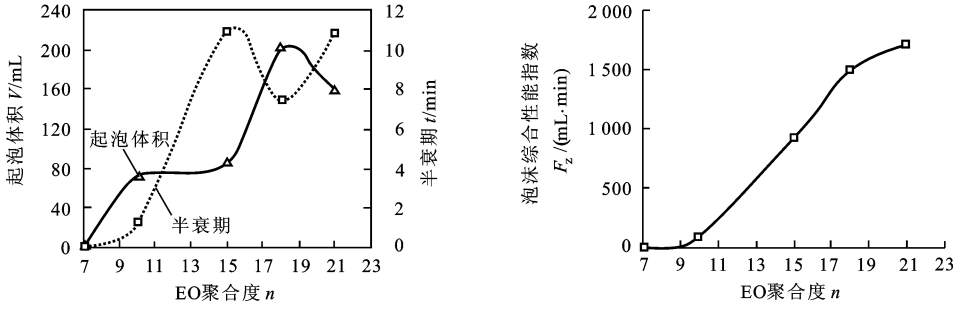


图 3　EO 聚合度对 CO_2 泡沫性能的影响

Fig. 3　Effect of EO numbers on CO_2 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 CO_2 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。

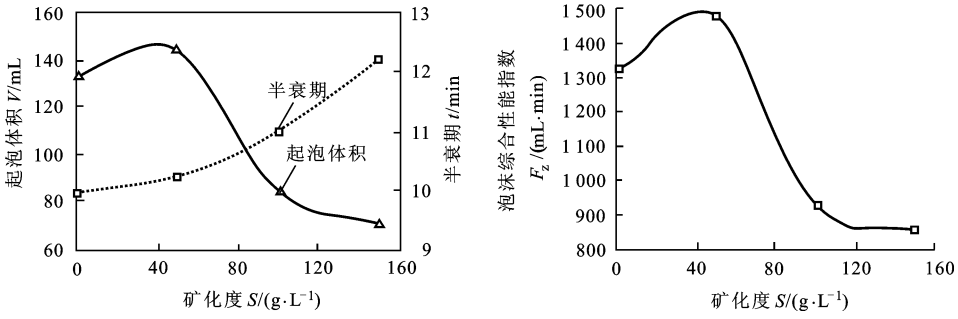


图 4　矿化度对 CO_2 泡沫性能的影响

Fig. 4　Effect of salinity on CO_2 foam performance

2.3　压力对 CO_2 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 CO_2 泡沫性能测试,试验结果如图 5 所示。随压力增大,所产生 CO_2 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,CO_2 密度增大,吸附在 CO_2/水界面上的表面活性剂的疏水基团与 CO_2 的相互作用增强(即亲和力增大),在水相不变的情况下,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 CO_2 的平衡,使表面活性剂分子在界面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。

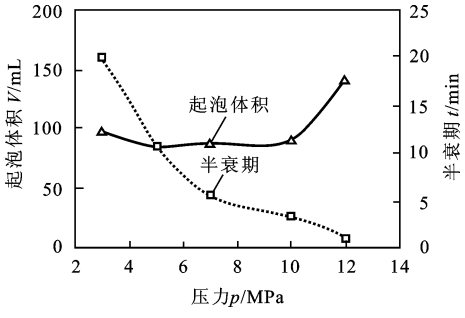


图 5　不同压力下 CO_2 泡沫起泡体积和半衰期

Fig. 5　CO_2 foam volume and half-life at different pressure

2.4　温度对 CO_2 泡沫性能的影响

对 5 种起泡剂在不同温度下的 CO_2 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 ℃,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,排液速率加快,最终导致所产生 CO_2 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。

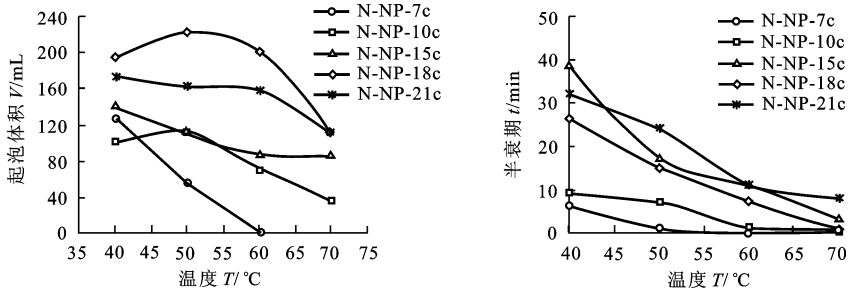


图 6　温度对 CO_2 泡沫性能的影响

Fig. 6　Effect of temperature on CO_2 foam performance

2.5　CO_2 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 CO_2 泡沫填砂管驱替试验,研究泡沫的封堵能力和流度控制能力,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,Ca^{2+}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} μm^2,注入方式为 0.15V_P 起泡剂溶液段塞与 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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,CO_2 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。

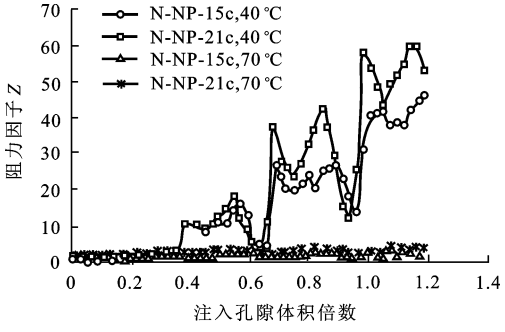


图 7　40 ℃及 70 ℃条件下 CO_2 泡沫阻力因子随流体注入孔隙体积倍数的变化

Fig. 7　Variation of CO_2 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 CO_2 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,CO_2 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,CO_2 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 CO_2 泡沫起泡剂时选用亲水性更强的基团可提高 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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. CO_2 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 CO_2 foams for mobility control [R]. SPE 75178, 2002.

[4]　KHALIL F, ASGHARI K. Application of CO_2-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. CO_2 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 CO_2-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 CO_2、N_2、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 CO_2, N_2 and flue gas foam performance in reservoir condition[J]. Neijiang Science and Technology, 2011(7):19-20.

(下转第 128 页)

tion LTO process: an IOR technique for light-oil reservoirs [R]. SPE 57005, 2002.

[5] 王志永.空气泡沫驱提高采收率技术[D].青岛:中国石油大学石油工程学院, 2009.
WANG Zhi-yong. Study of improved oil recovery through air foam flooding[D]. Qingdao: School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, 2009.

[6] 于洪敏,任韶然,左景栾,等.注空气泡沫低温氧化工艺提高采收率试验[J].中国石油大学学报:自然科学版,2009,33(2):94-98.
YU Hong-min, REN Shao-ran, ZUO Jing-luan, et al. Experiment of improved oil recovery by air foam injection low temperature oxidation process [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009,33(2):94-98.

[7] GREAVES M, REN S R, RATHBONE R R. Air injection technique (LTO process) for IOR from light oil reservoirs: oxidation rate and displacement studies [R]. SPE 40062, 1998.

[8] 刘瑶,刘易非,陈艳,等.轻油注空气静态低温氧化实验研究[J].特种油气藏,2010,17(3):96-99.
LIU Yao, LIU Yi-fei, CHEN Yan, et al. Experimental study on static low temperature oxidation of light oil with injected air[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2010, 17(3):96-99.

[9] 张旭,刘建仪,孙良田,等.注空气低温氧化提高轻质油气藏采收率研究[J].天然气工业,2004,24(4):78-80.
ZHANG Xu, LIU Jian-yi, SUN Liang-tian, et al. Research on the mechanisms of enhancing recovery of light-oil reservoir by air-injected low-temperature oxidation technique[J]. Natural Gas Industry, 2004,24(4):78-80.

[10] 王杰祥,张琪,李爱山,等.注空气驱油室内实验研究[J].石油大学学报:自然科学版,2003,27(4):73-75.
WANG Jie-xiang, ZHANG Qi, LI Ai-shan, et al. Laboratory experiment on efficiency of air injection displacement[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2003,27(4):73-75.

[11] FAURE P, LANDAIS P. Evidence for clay minerals catalytic effects during low-temperature air oxidation of n-alkanes[J]. Fuel, 2000,79(10):1751-1756.

[12] FAURE P, SCHLEPP L, ELIE M, et al. Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Nasmecitite[J]. Fuel, 2003,82(9):1751-1762.

(编辑 李志芬)

(上接第 123 页)

[8] 王晓春, 吴江勇, 黄凤兴,等. 烷基醇醚羧酸钠体系的表面活性和泡沫性能[J]. 精细石油化工, 2010,27(2):49-53.
WANG Xiao-chun, WU Jiang-yong, HUANG Feng-xing, et al. Foaming and surface properties of fatty alcohol polyoxyethyleneether carboxylate and effects of some additives on its foaming properties[J]. Speciality Petrochemicals, 2010,27(2):49-53.

[9] PABLO Ramirez, LUIS Maria, LUIS Alfonso Trujillo, et al. Equilibrium and surface rheology of two polyoxyethylene surfactant (C_iEO_j) differing in the number of oxyethylene groups [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2011,375:130-135.

[10] 张春荣, 李振泉, 罗澜,等. 氧乙烯数对辛基苯酚聚氧乙烯醚表面扩张粘弹性质的影响[J]. 物理化学学报, 2007,23(2):247-252.
ZHANG Chun-rong, LI Zhen-quan, LUO Lan, et al. Effect of oxyethylene numbers on surface dilational properties of octylphenol polyoxyethylene ethers[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007,23(2):247-252.

[11] 房秀敏. 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸钠的合成与性能[J]. 精细石油化工, 1996(5):28-30.
FANG Xiu-min. Synthesis and properties of alkylphenol polyoxyethylene ether sodium sulfates [J]. Speciality Petrochemicals, 1996(5):28-30.

[12] BERGER Paul D, CHRISTIE. Non-estrogenic alkylphenol derivatives [R]. SPE 129550, 2010.

[13] PLATA Maria R, CONTENTOM Ana M, RIOS Angel. Analytical characterization of alcohol-ethoxylate substances by instrumental separation techniques [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30 (7): 1018-1034.

[14] 莫小刚, 刘尚营. 非离子表面活性剂浊点的研究进展[J]. 化学通报, 2001(8):483-487.
MO Xiao-gang, LIU Shang-ying. Development of research in cloud points of nonionic surfactants [J]. Chemistry, 2001(8):483-487.

[15] TAECHANGAM Phanphat, SCAMEHORN John F, OSUWAN Somchai, et al. Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009,347:200-209.

[16] 刘德生, 陈小榆, 周承富. 温度对泡沫稳定性的影响[J]. 钻井液与完井液, 2006,23(4):10-12.
LIU De-sheng, CHEN Xiao-yu, ZHOU Cheng-fu. Effects of temperature on the stability of foam[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2006,23(4):10-12.

(编辑 李志芬)