

文章编号: 1000-0747(2016)04-0636-05 DOI: 10.11698/PED.2016.04.17

适用于深层产水气井的纳米粒子泡排剂

武俊文¹, 雷群¹, 熊春明¹, 曹光强¹, 张建军¹, 李隽¹,
方进², 谭建², 艾天敬², 李楠¹, 贾敏¹

(1. 中国石油勘探开发研究院; 2. 中国石油西南油气田公司重庆气矿)

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技管理部重大科技专项“深层油气勘探开发关键技术研究”(2014-32-07)

摘要: 针对深层产水气井温度高、矿化度高、含高浓度 H₂S 气体及凝析油的特点, 研制了纳米粒子泡排剂, 评价了其性能, 并进行了现场试验。将耐高温的阴离子表面活性剂、耐高矿化度及 H₂S 的两性离子表面活性剂及耐凝析油的氟碳表面活性剂进行复配制成液相泡排剂, 再加入使用硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅球作为固态稳泡剂, 制备出纳米粒子泡排剂。通过室内实验研究了泡排剂的性能, 结果表明: 泡排剂抗温可达 150 °C, 抗矿化度可达 250 g/L, 抗 H₂S 浓度可达 0.04%, 抗凝析油含量可达 30%, 起泡性、稳泡性优良。光学显微镜观察、Zeta 电位表征结果说明, 纳米粒子增强液相泡排剂性能的机理在于纳米粒子吸附在气液界面形成固态的粒子化膜, 改性纳米二氧化硅球浓度约为 0.002% 时具有最佳稳泡效果。现场试验结果表明: 泡排剂性能稳定, 满足现场施工要求, 可显著提高泡沫排水采气有效率并降低成本。图 9 参 11

关键词: 深层气井; 纳米粒子; 纳米二氧化硅球; 泡排剂; 排水采气

中图分类号: TE375 文献标识码: A

A nano-particle foam unloading agent applied in unloading liquid of deep gas well

WU Junwen¹, LEI Qun¹, XIONG Chunming¹, CAO Guangqiang¹, ZHANG Jianjun¹, LI Jun¹,
FANG Jin², TAN Jian², AI Tianjing², LI Nan¹, JIA Min¹

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 2. Chongqing Gas Field, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company, Chongqing 400021, China)

Abstract: To solve the problem of unloading liquid of deep gas well with high gas temperature and salinity, high concentrations of H₂S gas and condensate oil, a nanoparticle foam unloading agent was developed and evaluated, and the field test was carried out. The liquid phase foam unloading agent was prepared by blending high temperature resistant anionic surfactant, high salinity and H₂S resistant zwitterionic surfactant and the condensate oil resistant fluorocarbon surfactant. The nanoparticle foam unloading agent was developed by introducing silane coupling agent modified nano silica spheres into the liquid phase foam unloading agent as the solid foam stabilizer. The property of nanoparticle foam unloading agent was studied through lab experiment, and the results show that: the agent has temperature resistance as high as 150 °C, salinity resistance up to 250 g/L, H₂S resistance up to 0.04%, condensate oil resistance up to 30%, which proves high foaming ability and foam stabilizing ability. The optical microscope and zeta potential results show that: the mechanism of enhancing the property of liquid phase foam unloading agent by nanoparticles lies in the fact that the nanoparticles can adsorb onto the gas-water interface to form a solid particle film, and it has the best foam stabilizing effect at the modified nano-silica sphere concentration of about 0.002%. The field test results show that: the agent has steady performance, meets the site construction requirements, and can improve the water drainage – gas recovery efficiency in gas well and reduce the cost.

Key words: deep gas well; nano-particle; nano silica sphere; foam unloading agent; unloading liquid in gas well

0 引言

泡沫排水采气工艺具有施工简便、见效快、费用低等优点, 已成为国内外气田排水采气的首选工艺, 占中国排水采气所选工艺的 40% 左右。泡沫排水采气工艺就是将泡排剂从携液能力不足的生产井的井口注入井底, 产生大量低密度的含水泡沫, 使得井底积液随气流从井底被携带到地面, 从而达到稳产、增产及延长自喷期的目的。适宜的泡排剂是泡沫排水采气工

艺成功的关键。目前, 国内现有的泡排剂一般适用于 90 °C 以下、矿化度低于 100 g/L、凝析油含量小于 10% 及不含 H₂S 气体的地层, 随着地层温度、矿化度、H₂S 浓度及凝析油含量的升高, 泡排剂起泡能力和稳定性大大降低, 甚至不起泡^[1], 严重阻碍了泡沫排水采气工艺在高温气井中的应用。因此, 需要研发适用于高温产水气井的泡排剂。

由于泡沫体系是热力学不稳定体系^[2-3], 提高泡沫稳定性是泡排剂研发的关键。目前提高泡沫稳定性的

方式主要有：①通过对不同表面活性剂进行复配，更有效发挥 Margangoni 效应，增强表面膜的修复功能^[4]；②加入一些聚合物以增加体系黏度来降低泡沫的排液速率^[5]。然而，这些增强泡沫稳定性的方式都存在不足：对表面活性剂进行改性再复配而成的泡排剂使用效果尚可，但其价格昂贵；而聚合物则会在高温下热降解，残留的有机物残渣在一定程度上会造成地层损伤。纳米技术作为一种以纳米尺度分析、操控物质界的新颖科学技术，已经在能源、食品、材料等方面得到广泛的应用^[6-7]，但在排水采气领域尚无相关文献报道。

本文通过在研制的液相泡排剂中加入改性纳米二氧化硅球作为固态稳泡剂，研发在高温、高矿化度、高凝析油含量及含 H₂S 气体的地层中具有较好起泡、稳泡能力的纳米粒子泡排剂，并考察浓度、温度、矿化度、H₂S 浓度及凝析油含量对该泡排剂性能的影响。

1 泡排剂研制

在表面活性剂的选择上主要考虑以下几点：①在耐温方面，引入具有较好耐高温性的带有磺酸基团的表面活性剂；②在耐矿化度及 H₂S 气体方面，引入分子中同时含有阳离子基团和阴离子基团的两性离子表面活性剂，其溶解度受电解质和溶液 pH 值范围限制较少；③在耐凝析油方面，引入 1 种能够显著降低体系表面张力的氟碳表面活性剂来降低体系总表面能，从而达到增强泡沫稳定性的目的。综合以上几点选取合适的表面活性剂进行正交试验确定最佳复配比例，并以此复配体系作为液相泡排剂。

在液相泡排剂中加入接触角在 65°~85°、直径小于 100 nm 的改性纳米二氧化硅球作为固态稳泡剂，使之与表面活性剂发生协同作用，在气液界面形成致密的粒子化膜以阻止气泡聚并和歧化^[8-9]。改性纳米二氧化硅球的制备过程为：首先，通过 Stöber 水解法制备所需尺寸的纳米二氧化硅球；然后，用硅烷偶联剂对含丰富羟基的二氧化硅球溶液进行接枝改性。

图 1 为向浓度 0.1% 的液相泡排剂中添加不同浓度改性纳米二氧化硅球后初始起泡体积与半衰期（泡沫高度衰减到一半的时间）的变化情况，图中数据用高温高压泡沫评价仪在温度 130 °C、压力 1 MPa、矿化度 200 g/L 的条件下测得。由图 1 可知：与未添加纳米粒子的泡排剂相比，添加纳米粒子的泡排剂的初始起泡体积与半衰期都大幅提高，证明选用的纳米粒子具有很强的稳泡能力；随着纳米粒子浓度的增加，初始起泡体积与半衰期呈先增加后降低的趋势，说明纳米粒子浓度不是越高越好，而是存在最优值。

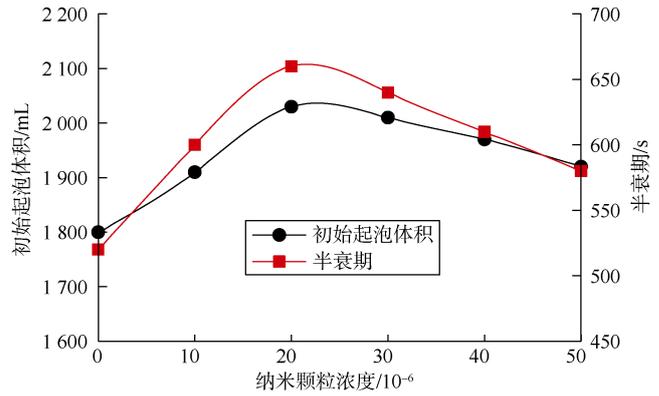


图 1 在浓度 0.1% 液相泡排剂中加入不同浓度改性纳米二氧化硅球后初始起泡体积与半衰期的变化情况

根据图 1 的分析结果，将液相泡排剂与改性纳米二氧化硅球以质量比 50 : 1 混合搅匀，制成新型纳米粒子泡排剂 CYS-E。

2 性能评价

2.1 实验介绍

2.1.1 实验药品与仪器

主要实验药品包括：正硅酸乙酯（TEOS）、硅烷偶联剂 A、氨水、乙醇，均为分析纯，购自北京化学试剂厂。

主要实验仪器包括：自主设计的高温高压泡沫性能评价装置、德国 ZEISS 公司生产的 Axioskop-40 型光学显微镜和英国 Malvern 仪器公司生产的 Zetasizer Nano 系列 Nano ZS 型纳米粒度仪、Zeta 电位仪。

2.1.2 泡沫评价方法

对于温度高于 90 °C 情况下的泡沫评价，Ross-Miles 法只能反映泡排剂分子结构在高温下是否发生变化，而不能反映泡沫流体在高温下的起泡、泡沫衰减等情况。本文利用自主设计的高温高压泡沫评价仪对泡排剂进行相关评价，该仪器可模拟测试地层压力 20 MPa、温度 200 °C 条件下的泡沫流体性能。通过记录泡排剂的初始起泡体积及半衰期来分别反映泡排剂的起泡性及稳泡性，实验所用的测试液体积为 200 mL。

2.2 纳米粒子泡排剂与普通液相泡排剂的对比

用倾注法使浓度分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 的普通液相泡排剂与纳米粒子泡排剂形成泡沫，并观察一定时间后泡沫的变化。由图 2 可知：10 d 后未添加纳米粒子的液相泡排剂形成的泡沫已消失，而纳米粒子泡排剂形成的泡沫在 20 d 后依然有一定残留，说明纳米粒子泡排剂稳泡性良好。

2.3 浓度对泡排剂性能的影响

为了给现场试验及施工提供更好的理论依据，研究了纳米粒子泡排剂性能随浓度的变化情况（见图 3），

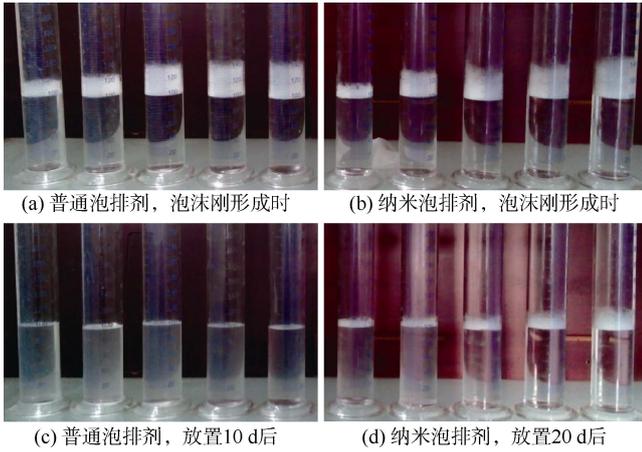


图2 普通泡排剂及纳米泡排剂形成的泡沫随时间的变化(从左到右,泡排剂浓度分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%)

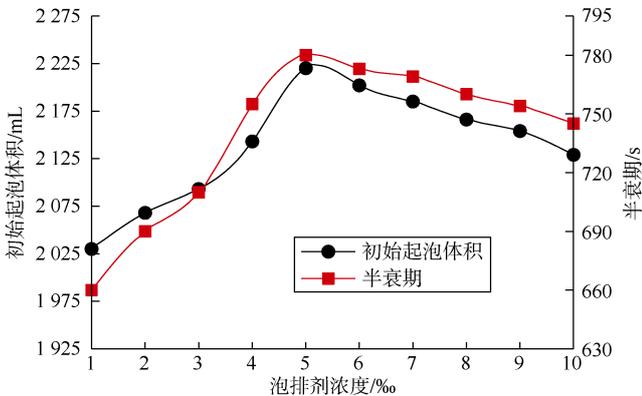


图3 初始起泡体积和半衰期随泡排剂浓度的变化

测试条件为温度 130 °C、压力 1 MPa、矿化度 200 g/L。由图 3 可知：①随着泡排剂浓度的增加，初始起泡体积与半衰期均呈先增加后减小的趋势，浓度 0.5% 时达到最大值。这是因为，当浓度大于 0.5% 时，随着浓度的继续增加，泡沫含液量不断减小，使泡沫“脆性”增加，反而变得不稳定。②浓度小于 0.5% 时，初始起泡体积与半衰期的增加趋势根据急缓程度又分为两个阶段：浓度小于 0.3% 时，增加趋势较缓，而浓度大于 0.3% 时，增加趋势较急。这是因为，泡排剂浓度小于 0.3% 时，表面活性剂浓度小于临界胶束浓度，随着表面活性剂浓度的增加，表面张力持续下降，生成的泡沫数量不断增多；当泡排剂浓度大于 0.3% 时，表面活性剂浓度大于临界胶束浓度，表面张力不再减小，增加的表面活性剂分子会富集形成致密的表面膜以增加泡沫稳定性。

2.4 温度对泡排剂性能的影响

基于深层高温气井排水采气的需求，考察了纳米粒子泡排剂在 90~150 °C 的起泡性与稳泡性（见图 4），测试条件为泡排剂浓度 0.5%、压力 1 MPa、矿化度 200 g/L。由图 4 可知：①随着温度的升高，初始起泡体积和半衰期都呈缓慢下降趋势。这主要是由于温度升高

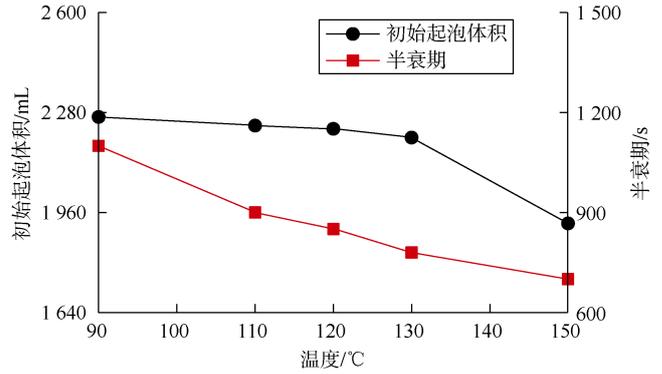


图4 初始起泡体积和半衰期随温度的变化

时，液膜的表面黏度降低，液膜排液速率增加；气泡中分子运动加剧，液膜变薄，增加“气窜”；液体蒸汽压增加，液膜急速蒸发使其变薄。②泡排剂在 150 °C 高温下的初始起泡体积和半衰期仍然分别高达 1 925 mL 和 700 s，具有良好的耐高温性。这主要是由于选用的固态稳泡剂——改性纳米二氧化硅球具有很好的耐高温性，由其形成的空间壁垒网络结构可以抵御液膜变薄导致的气泡聚并和歧化；此外，选用的表面活性剂位置适应性较好，可以最大程度发挥协同作用，使其分子密集排列来增强表面膜的强度和弹性，对抗高温下分子剧烈布朗运动产生的离散作用。

2.5 矿化度对泡排剂性能的影响

图 5 为浓度 0.5% 的泡排剂在不同矿化度模拟地层水中的初始起泡体积与半衰期，测试条件为温度 130 °C、压力 1 MPa。由图 5 可知：①初始起泡体积与半衰期随矿化度的增加均呈缓慢下降趋势。这可以通过 DLVO 双电层理论解释。正常状态下，液膜两侧的表面活性剂分子的带电基团与其电离出的平衡离子构成的双电层有相互排斥的作用，可以防止液膜进一步变薄。而在模拟地层水中，由于高浓度的矿化离子会压缩液膜的双电层，从而降低液膜之间的静电排斥力，增加气泡的聚并率。②在 250 g/L 的高矿化度下，初始起泡体积和半衰期分别高达 2 160 mL 和 765 s，证明泡排剂具有优良的抗矿化离子能力。这主要是由于选用

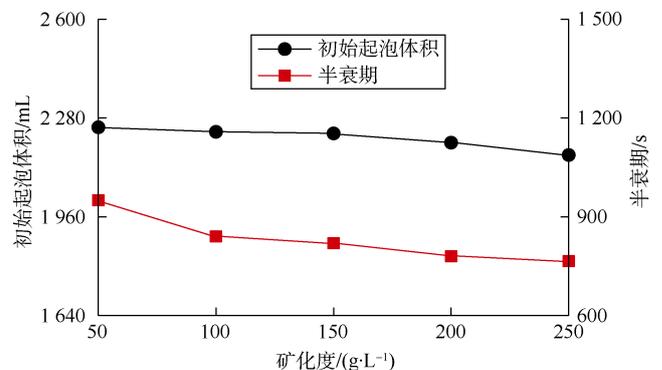


图5 初始起泡体积和半衰期随矿化度的变化

的纳米粒子形成的固态膜不会受到矿化离子的干扰，且选用的表面活性剂的极性基为强电解质离子头基，极性基电离状况不受溶液中其他电解质的影响。

2.6 H₂S 浓度对泡排剂性能的影响

由于一些深层井不同程度地含有 H₂S 气体，而 H₂S 对泡排剂性能的影响尚未见文献报道，因此，考察了 H₂S 对纳米粒子泡排剂性能的影响（见图 6），测试条件为温度 130 °C、压力 1 MPa、矿化度 200 g/L、泡排剂浓度 0.5%。由图 6 可知：①初始起泡体积与半衰期随矿化度的增加均呈缓慢下降趋势。这是由两方面原因造成的：一方面，类似矿化离子的影响，H₂S 溶于水后电离出的 H⁺ 压缩泡沫液膜的双电层，降低液膜间的静电斥力，增加气泡聚并率；另一方面，H₂S 会改变表面活性剂分子之间以及表面活性剂分子与水分子间的相互作用，降低泡沫稳定性。②H₂S 浓度为 0.04% 时，初始起泡体积和半衰期分别高达 2 000 mL 和 660 s，证明泡排剂具有优良的抗 H₂S 能力。

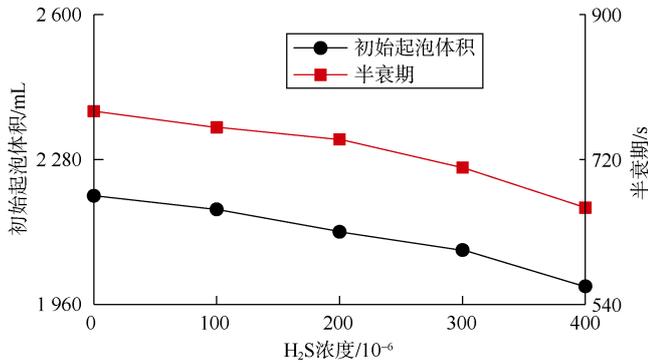


图 6 初始起泡体积和半衰期随 H₂S 浓度的变化

2.7 凝析油含量对泡排剂性能的影响

凝析油的存在会严重影响泡沫的稳定性：一方面，凝析油在气泡液膜表面的铺展会使表面活性剂分子离开气水界面；另一方面，凝析油接触泡沫后会在气水界面乳化形成小油珠，破坏泡膜的完整性。图 7 为泡排剂在不同凝析油含量条件下的初始起泡体积与半衰期，测试条件为温度 130 °C、压力 1 MPa、矿化度 200 g/L、泡排剂浓度 0.5%。由图 7 可知，在凝析油含量高达 40% 时，初始起泡体积和半衰期分别高达 2 650 mL 和 910 s，说明泡排剂具有优良的抗凝析油能力。这可能是因为：一方面，引入纳米粒子作为固态稳泡剂，可以吸附在气液界面形成固态膜，阻止凝析油对液膜的破坏；另一方面，引入“既疏水又疏油”、能够显著降低油水界面张力的氟碳表面活性剂，从而降低泡沫体系的能量，增强泡沫稳定性。由图 7 可见，随着凝析油含量的增加，添加纳米粒子泡排剂的初始起泡体积与半衰期均增加。这是由于测试温度高于凝析油的

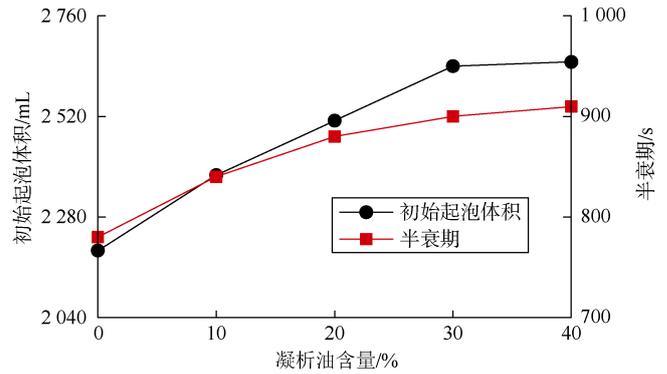


图 7 初始起泡体积和半衰期随凝析油含量的变化

沸点，凝析油含量越高，由凝析油挥发产生的气体越多，气泡的体积越大、个数越多。

2.8 改性纳米二氧化硅增强液相泡排剂性能的机理

从微观结构分析，普通液相泡排剂形成的泡沫的液膜由表面活性剂排列组成，因此具有一定的动态流动性^[10]，不能阻止由于气泡内部 Laplace 压强的不同而引起的聚并和歧化。而具有一定疏水能力的纳米粒子可以通过和表面活性剂之间的协同作用以及纳米粒子之间的相互作用力，例如静电排斥力、偶极排斥力、范德华吸引力和毛细管力，吸附在气液界面形成一个固态的粒子化膜，增大泡沫膜的刚性，从而阻止气泡之间的“气窜”。同时，其在气泡之间形成的颗粒网络结构也可以减少气泡之间的碰撞，减缓气泡的聚并和歧化（Ostwald 熟化）。上述固态粒子化膜的存在可以从图 8 的光学显微镜照片中得到印证：与未添加纳米粒子的泡排剂形成的泡沫相比，纳米粒子泡排剂形成的泡沫存在明显的阴影，这说明纳米粒子吸附在气水界面。此外，添加纳米粒子后形成的泡沫平均直径偏小（见图 8），而泡沫直径越小则越稳定。

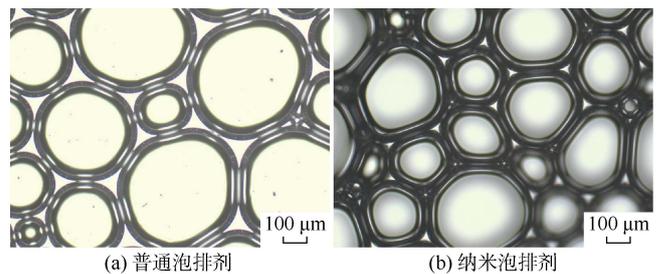


图 8 普通泡排剂与纳米泡排剂形成泡沫的光学显微镜照片

为了论证图 1 中改性纳米二氧化硅球浓度约为 0.002% 时具有最佳稳泡效果的结论，将不同浓度改性二氧化硅球添加到浓度 0.1% 的普通液相泡排剂中，对其进行 Zeta 电位测试^[11]。由图 9 可知：在纳米颗粒浓度较小时，颗粒表面具有强负电性，Zeta 电位约为 -58 mV，此时表面活性剂分子数远大于纳米颗粒数，可以在纳米颗粒表面形成双层吸附，从而造成它的强负电性；随

随着纳米颗粒浓度的增加, Zeta 电位逐渐增加到 -30 mV 左右(相应纳米颗粒浓度约为 0.002%),此时,纳米颗粒与表面活性剂可以发挥最佳协同效应,表面活性剂可以在纳米颗粒表面形成单层吸附,在气水界面形成固态的粒子化膜;随着纳米颗粒浓度继续增加, Zeta 电位呈负电位增强趋势,此时表面活性剂分子数小于纳米颗粒数,测得的是纳米颗粒表面的羟基形成的电势。

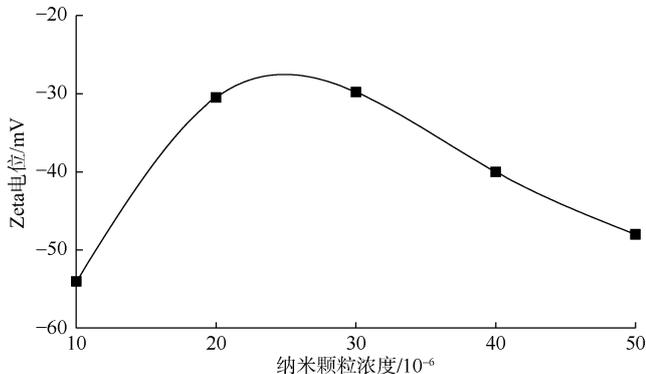


图9 不同浓度改性纳米二氧化硅球溶于浓度0.1%液相泡排剂的 Zeta 电位图

3 现场应用

重庆气矿具有井深(4 500~5 200 m)、高温(90~120 $^{\circ}\text{C}$)、天然气中富含酸性气体的特点,经过 20 多年的开采,大部分气井已进入开发中后期,对泡排剂的性能提出了更高的要求。另外,随着需要泡排井数的逐年增多与单井产量的不断降低,泡沫排水采气的费用也日益成为沉重负担。

从 2015 年 8 月 11 日到 9 月 22 日,采用本文研制的纳米粒子泡排剂,在重庆气矿开县、大竹、梁平 3 个作业区共 9 口井中先后开展了 137 井次先导试验。与现场正在使用的泡排剂相比,用量减少 40.00%~58.33%(5 口井)、成本降低 60%以上,产气量、产水量则分别平均提高 16.76%和 33.10%,油套压差平均降低 36.48%,效果良好。

4 结论

采用疏水链长度适宜、亲水基团水化能力强且耐高温的两性离子表面活性剂与阴离子表面活性剂以及氟碳表面活性剂进行复配,充分发挥协同效应与位置适应性,获得起泡性与稳泡性较好的液相泡排剂。通过向其中引入固态稳泡剂——改性纳米二氧化硅球,使其吸附于气液界面形成固态粒子化膜阻止气泡的聚并和歧化,极大地增强了泡沫的稳定性。通过光学显微镜验证了固态粒子化膜的存在。同时通过 Zeta 电位表征及分析,印证了只有在中等浓度(约 0.002%)时,

纳米粒子才会在气液界面形成单层吸附,产生最佳稳泡效果。研究了纳米粒子泡排剂性能随浓度的变化,得出在浓度 0.5% 时其性能最优,现场施工时应综合考虑经济性和有效性确定其浓度。

考察了温度、矿化度、 H_2S 浓度及凝析油含量对纳米粒子泡排剂性能的影响。结果表明:该泡排剂抗温可达 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,抗矿化度可达 250 g/L ,抗 H_2S 浓度可达 0.04% ,抗凝析油含量可达 30% ,性能指标远高于目前市售品种。此外,纳米粒子具有不可逆吸附性及低毒性等优点,使得纳米粒子泡排剂具有更好的稳定性和环境友好性。

9 口深层气井的现场先导试验结果表明:纳米粒子泡排剂 CYS-E 在提高气井产气量、产水量,降低油套压差等方面都取得了明显的效果,与现场在用药剂相比,用量减少约 50% 、成本降低 60% 以上,更加满足现场应用需求。

参考文献:

- [1] 李农, 赵立强, 缪海燕, 等. 深井耐高温泡排剂研制及实验评价方法[J]. 开发工程, 2012, 32(12): 55-57.
LI Nong, ZHAO Liqiang, MIAO Haiyan, et al. Research & development of heat-resistant foaming agent for deep wells and its experimental evaluation methods[J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(12): 55-57.
- [2] PUGH R J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 1996, 64(95): 67-142.
- [3] WEAIRE D, DRENCKHAN W. Structure and dynamics of confined foams: A review of recent progress[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 137(1): 20-26.
- [4] ENGELS T, RYBINSKI W Y, SCHMIEDEL P. Structure and dynamics of surfactant-based foams[J]. Structure, Dynamics and Properties of Disperse Colloidal Systems Progress in Colloid & Polymer Science, 1998, 111: 117-126.
- [5] 王冬梅, 韩大匡, 许关利, 等. 部分水解聚丙烯酰胺对 α -烯烃磺酸钠泡沫性能的影响[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(3): 335-338.
WANG Dongmei, HAN Dakuang, XU Guanli, et al. Influence of hydrolyzed polyacrylamide on the foam capability of α -Olefin Sulfonate surfactant[J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(3): 335-338.
- [6] PITKETHLY M J. Nanomaterials: The driving force[J]. Matter Today, 2004, 7(12): 20-29.
- [7] DICKSON J L, BINKS B P. Stabilization of carbon dioxide-in-water emulsions with silica nanoparticles[J]. Langmuir, 2004, 20(19): 7976-7983.
- [8] ARNAUD S J. Physical chemistry in foam drainage and coarsening[J]. Soft Matter, 2005, 2(10): 836-849.
- [9] JOYE J L, HIRASAKI G J, MILLER C A. Asymmetric drainage in foam films[J]. Langmuir, 1994, 10(9): 3174-3179.
- [10] IVANOV I B. Effect of surface mobility on the dynamic behavior of thin liquid films[J]. Pure and Applied Chemistry, 1980, 52(5): 1241-1262.
- [11] XU G, ZHANG J, SONG G. Effect of complexation on the zeta potential of silica powder[J]. Powder Technology, 2003, 134(3): 218-222.

第一作者简介: 武俊文(1985-), 女, 山西左云人, 博士, 中国石油勘探开发研究院工程师, 主要从事油田化学剂方面的研究工作。地址: 北京市海淀区学院路 20 号, 中国石油勘探开发研究院采油工程研究所, 邮政编码: 100083。E-mail: wujunwen@petrochina.com.cn

收稿日期: 2015-10-22 修回日期: 2016-04-25

(编辑 胡苇玮)