

文章编号:1000-4092(2022)04-663-05

# 气/液介质对泡沫液膜渗透性的影响规律\*

魏发林<sup>1</sup>, 张松<sup>1</sup>, 丁彬<sup>1</sup>, 熊春明<sup>1</sup>, 刘平德<sup>1</sup>, 王典林<sup>2</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 西南石油大学油气藏地质与开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:**为了构建适用于泡沫驱的高稳定泡沫,从液膜渗透率角度阐明气/液介质对泡沫稳定性的影响机制。以氮气和二氧化碳为气体介质,利用气泡缩减法,测定了7种起泡体系的泡沫液膜渗透率以及起泡性能、析液半衰期和泡沫半衰期。研究表明,对于同一种气体介质,表面活性剂分子疏水碳链数目越多,液膜上表面活性剂分子之间相互作用越强,泡沫液膜渗透率越小; $\text{CO}_2$ 泡沫的液膜渗透率是 $\text{N}_2$ 泡沫的1~3倍, $\text{CO}_2$ 泡沫稳定性比 $\text{N}_2$ 泡沫的低;泡沫液膜渗透率与泡沫半衰期呈现出良好的相关性,随着液膜渗透率升高, $\text{CO}_2$ 泡沫半衰期快速递减。

**关键词:**泡沫液膜渗透性;气体类型;泡沫半衰期;失稳机理

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.015

中图分类号:TE357

开放科学(资源服务)标识码(OSID): 

## 0 前言

泡沫驱技术在油气田开发中具有广泛应用<sup>[1-5]</sup>。泡沫是由液体和气体组成的两相分散体系,气相以气泡的形式存在形成分散相,液体作为分散介质形成连续相,连续相包括液膜和Plateau边界。泡沫体系具有密度低、质量小、可连续流动等特点,当泡沫作为驱替相在多孔介质中运移时,毛细管力作用捕集的气泡会产生附加流动阻力,有效降低驱替相和被驱替相的流度比,扩大流体的波及体积,泡沫体系在油藏中的稳定性直接决定了泡沫驱提高采收率的效果<sup>[6-10]</sup>。

泡沫是一个热力学亚稳定体系,泡沫液膜所占

空间会自发减小以降低体系的表面自由能,维持自身稳定,从长时间角度看,泡沫的破灭不可逆转<sup>[11]</sup>。国内外研究发现,泡沫破灭的机制主要受4个因素控制:①液膜上水分子的蒸发;②液膜重力或毛细管力排液,导致液膜分离压力(disjoining pressure,  $\Pi$ )降低;③气泡间分子扩散使气泡粗化(毛细管力控制);④油相在液膜上扩散架桥等作用<sup>[6, 12-13]</sup>。由此可见,泡沫液膜性质和表面分子层结构是影响泡沫稳定性的关键因素。液膜表面的分子层紧密排列,可以阻碍液膜内水分子蒸发,减缓气体分子在气泡间的扩散和油相对液膜的侵入<sup>[7, 14]</sup>。除此之外,气体分子尺度也会影响液膜渗透率,进而影响泡沫的稳定性。Ramanathan等<sup>[15]</sup>研究了不同气体的液膜

\* 收稿日期:2021-11-22;修回日期:2021-12-13。

**基金项目:**十三五重大专项“缝洞型油藏注气方式和技术政策研究”(项目编号 2016ZX05053-09),国家自然科学基金“基于纤维纳米材料(NCF)高稳泡沫驱体系的构筑及液膜夹断-分离行为研究”(项目编号 51974265)和“高温高盐环境中纳米纤维素/有机碱杂化体系的构建及油水界面行为研究”(项目编号 51804264)。

**作者简介:**魏发林(1972—),男,高级工程师,中国石油大学(北京)油气田开发工程专业博士(2006),从事水/气驱波及控制、油/气井控水等采油工程技术方面的研究与应用,E-mail: weifalin@petrochina.com.cn。王典林(1987—),男,助理研究员、硕士生导师,本文通讯联系人,中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院化学工程与技术专业博士(2019),从事提高采收率方面的研究,通讯地址:610500 四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学化学化工学院,E-mail: dianlin@swpu.edu.cn。

渗透系数,发现气体分子直径越大,气体通过液膜的渗透速率越慢。Tcholakova等<sup>[14]</sup>证实了不同气体分子的液膜渗透能力会影响泡沫Ostwald熟化机制。

针对泡沫体系的亚稳定性,国内外学者根据泡沫失稳的机制,尝试通过构建高强度液膜来提高泡沫体系的整体稳定性,初步形成了优化起泡剂结构和组成及纳米材料构效组合两种策略,并从泡沫体积、析液半衰期、表观黏度等角度证实泡沫的稳定性<sup>[7, 16]</sup>。但目前的研究仍缺少微观层面的认识。因此,本文深入开展了气/液介质对泡沫液膜渗透性的影响规律研究,以氮气和二氧化碳为气体介质,利用气泡缩减法<sup>[15, 17-19]</sup>,测定了7种起泡体系(表面活性剂泡沫、纳米强化泡沫等)的泡沫液膜渗透率,旨在建立气体类型、起泡剂性质、液膜渗透率和泡沫稳定性的内在关系,以期为油田构建高稳定泡沫提供理论支持。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

椰油酰胺丙基羟磺甜菜碱CHSB、十二烷基羟丙基磺基甜菜碱DHSB、十六烷基羟丙基磺基甜菜碱HHSBY、油酸酰胺丙基甜菜碱KHD403;山东优索化工科技有限公司;烷基多糖苷表面活性剂APG,广州瑞林生物科技有限公司;仲烷基硫酸盐和烯基磺酸盐的复配表面活性剂A+S,沙索(中国)化学有限公司;纳米纤维素L-NCF,天津市木精灵生物科技有限公司。配液用水为模拟地层水,矿化度为42 g/L,在1 L蒸馏水中加入34.4 g的NaCl、6.4 g的CaCl<sub>2</sub>、1.8 g的MgCl<sub>2</sub>和0.18 g的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配制而成;气体为N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>,纯度均为99.99%,成都市科隆化学品有限公司。

泡沫液膜渗透率测定装置,实验室自制;GJ-3S型数显高速搅拌机,青岛海通达专用仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 理论依据

采用气泡缩减法测定不同气/液介质泡沫的渗透率<sup>[20]</sup>,其原理为单一气泡内外存在压差,使得气泡内部气体通过泡沫液膜发生渗透,导致泡沫半径随时间的延长而逐渐变小。在显微镜下观察泡沫尺寸变化,通过式(1)求得泡沫液膜的渗透率。

$$K = \left[ \left( \frac{p_{at}}{2\sigma} \right) (R_0^4 - R_t^4) + \frac{8}{9} (R_0^3 - R_t^3) \right] \left( \int_0^t r^2 dt \right)^{-1} \quad (1)$$

其中, $R_0$ — $t=0$  s时的泡沫外半径,cm; $R_t$ —在 $t$ 时刻的泡沫外半径,cm; $r$ —在 $t$ 时刻的泡沫内半径,cm; $p_{at}$ —大气压力,N/cm<sup>2</sup>; $\sigma$ —气液表面张力, $K$ —泡沫液膜渗透率,cm/s。

#### 1.2.2 实验操作

具体实验步骤如下:①用模拟地层水配制质量分数为0.2%的起泡剂溶液,在A+S溶液中加入质量分数为0.1%的L-NCF构成纳米强化泡沫(A+S+L-NCF)体系。将实验装置和起泡剂溶液放置在N<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>的恒温恒压箱内,驱除实验装置内部的其他气体,并用N<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>饱和起泡剂溶液;②将饱和完N<sub>2</sub>或CO<sub>2</sub>的起泡剂溶液放置在泡沫液膜渗透率测定实验装置(图1)内,自容器注气通道注入相应气体,此时,容器液面将会产生一枚气泡漂浮在溶液中央。通过装置顶部的高倍显微镜观察和记录该气泡的生成至破灭这一段时间内气泡的内、外半径变化,采用式(1)计算该泡沫液膜渗透率。

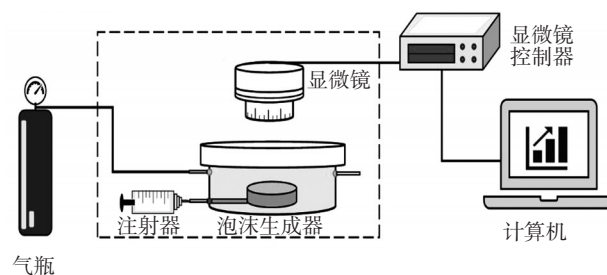


图1 泡沫液膜渗透率测定实验装置

### 1.3 泡沫体相稳定性评价

将100 mL的起泡剂溶液密封在Waring Blender搅拌器内,从搅拌器顶部持续注入氮气或二氧化碳;3 min后以6000 r/min的转速搅拌起泡剂溶液,使其发泡;搅拌1 min后快速将泡沫在氮气或者CO<sub>2</sub>氛围中转移至500 mL的量筒内,静置读取泡沫的起泡高度,并记录析液半衰期和泡沫半衰期。

## 2 结果与讨论

### 2.1 泡沫液膜渗透率

实验过程中,采用显微镜记录气泡外半径 $R$ 和内半径 $r$ 随时间的变化规律。图2和图3分别是CHSB起泡体系形成的N<sub>2</sub>气泡和CO<sub>2</sub>气泡不同时间

后的图像。由于气泡内部弯曲液面施加的附加压力,气泡内部压力总是高于外部压力。因此,气泡内部的气体分子会通过液膜不断向外部渗透,导致气泡直径逐渐变小,直至气泡消失。实验发现,在不同气体和起泡剂作用下气泡缩小直径存在差异,这与气体分子大小和表面活性剂性质相关。

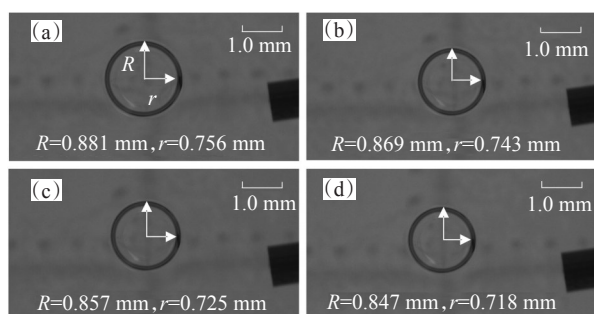


图2 CHSB起泡体系中N<sub>2</sub>气泡直径随时间的变化(时间分别是0、20、40、70 s)

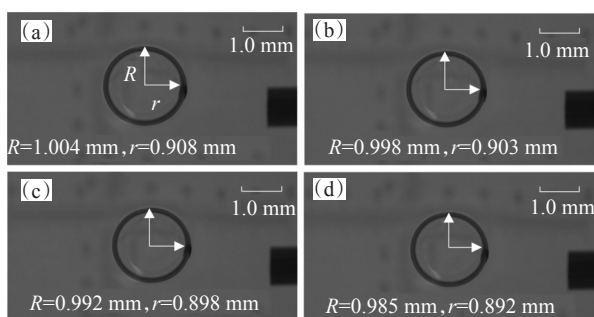


图3 CHSB起泡体系中CO<sub>2</sub>气泡直径随时间的变化(时间分别是0、10、20、34 s)

由7种不同起泡剂所制备的N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>泡沫的液膜渗透率见图4。由图4可知,对于2种气体介质,甜菜碱型泡沫的液膜渗透率随甜菜碱碳链数增加而逐渐增大。DHSB、CHSB和HHSBY的头基相同,均为—OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>,而CHSB的疏水端存在带负电性的酰胺键,可与起泡剂中正价离子结合,因此与DHSB体系相比,CHSB泡沫的液膜上分子排布更均匀,液膜渗透率更低;与短链DHSB分子相比,HHSBY分子的疏水碳链较长,相对分子质量更大,因此HHSBY分子在泡沫液膜排布更密集,阻碍了气体分子渗透。3种短链甜菜碱的氮气泡膜和二氧化碳泡沫的液膜渗透率排序为: $K_{DHSB} > K_{CHSB} > K_{HHSBY}$ 。在4种甜菜碱表面活性剂中,KHD403分子的疏水碳链数最多,所生成的气泡直径小且结构基本稳

定,因此所求得 $K_{KHD403}$ 较其他3种短链甜菜碱的更低。因此,甜菜碱表面活性剂分子碳数越多,泡沫液膜渗透性越弱,即甜菜碱表面活性剂分子的含碳数目会影响气体通过液膜的能力。

A+S体系为阴离子型起泡体系,当添加L-NCF后,N<sub>2</sub>泡沫液膜渗透率比未添加L-NCF体系的液膜渗透率低。原因是L-NCF与表面活性剂分子建立氢键形成三维网络结构,大幅提高了N<sub>2</sub>泡沫液膜强度,抑制气体分子穿透液膜,有效改善了A+S体系的泡沫稳定性,即A+S+L-NCF体系的泡沫稳定性更强。对于CO<sub>2</sub>泡沫,A+S+L-NCF体系的液膜渗透率高于A+S的,这可能是因为CO<sub>2</sub>气体的穿透液膜的能力强,并且CO<sub>2</sub>在水中有一定的溶解度,L-NCF与表面活性剂分子形成的三维网络结构不能有效抑制CO<sub>2</sub>气体穿透液膜。

APG体系泡沫的液膜渗透率比较低,可能与APG的分子结构中含有大量羟基有关,烷基多糖苷表面活性剂属于高分子型非离子型表面活性剂,相互交织的网络结构降低了N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气体在液膜的渗透性。

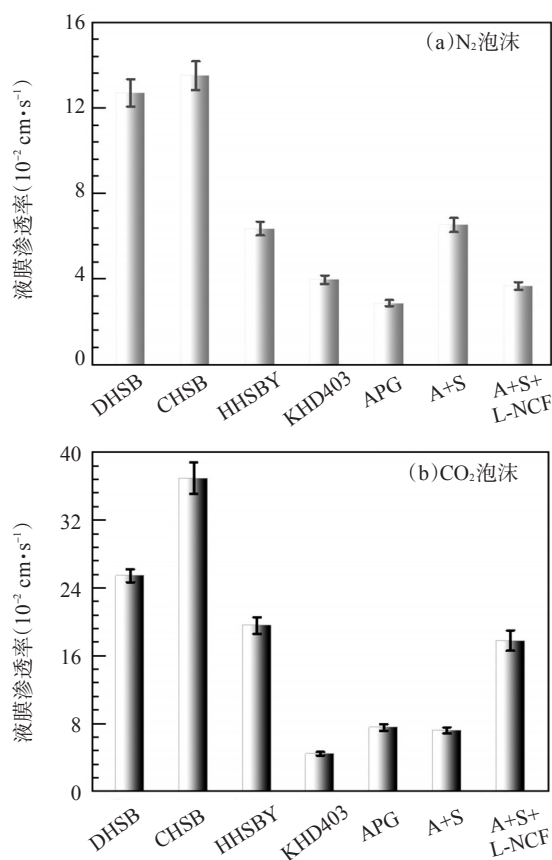


图4 不同气/液介质泡沫的液膜渗透率



## 2.2 泡沫体相稳定性

为明确泡沫体相稳定性与泡沫液膜渗透率的关系,测定了7种起泡剂体系在 $N_2$ 和 $CO_2$ 气体环境下的起泡性能、析液半衰期和泡沫半衰期,结果如表1所示。从表1可知, $N_2$ 泡沫的析液半衰期、泡沫半衰期、起泡体积均大于 $CO_2$ 泡沫的,这与泡沫液膜渗透率规律一致。这是因为 $CO_2$ 的相对分子质量大且范德华力较小,与表面活性剂非极性端之间结合力较差<sup>[21-22]</sup>,导致吸附在液膜表面的表面活性剂分子较少,泡沫液膜薄, $CO_2$ 容易穿透液膜;同时, $CO_2$ 在水中的溶解度比 $N_2$ 的高,因此 $CO_2$ 泡沫的稳定性更低。

表1 泡沫体相稳定性

| 起泡剂体系     | $N_2$ 泡沫 |         |           | $CO_2$ 泡沫 |         |           |
|-----------|----------|---------|-----------|-----------|---------|-----------|
|           | 泡沫体积/mL  | 析液半衰期/s | 泡沫半衰期/min | 泡沫体积/mL   | 析液半衰期/s | 泡沫半衰期/min |
| DHSB      | 325      | 95      | 26.83     | 300       | 63      | 20.77     |
| CHSB      | 400      | 123     | 20.03     | 310       | 107     | 12.50     |
| HHSBY     | 220      | 324     | 34.67     | 210       | 100     | 26.33     |
| KHD403    | 200      | 661     | 91.75     | 190       | 260     | 28.33     |
| APG       | 250      | 69      | 141.73    | 235       | 36      | 164.00    |
| A+S       | 440      | 247     | 201.85    | 430       | 106     | 39.33     |
| A+S+L-NCF | 500      | 268     | 741.10    | 455       | 170     | 380.00    |

由泡沫体相实验和液膜渗透率实验可知,在4种甜菜碱体系中,KHD403体系的起泡性能最差,泡沫半衰期、析液半衰期最佳;KHD403体系的气泡尺寸较小且稳定,液膜阻碍气体渗透的能力强,表明KHD403体系的泡沫稳定性较好。A+S+L-NCF体系为阴离子型纳米强化体系,L-NCF与表面活性剂分子形成氢键可“锚定”液膜表面上的分子<sup>[23]</sup>,因此,对比未添加L-NCF的A+S体系,添加了L-NCF的纳米强化体系的泡沫寿命更长,泡沫液膜渗透性较差,稳定性显著增强。

## 2.3 液膜渗透性和泡沫半衰期关系

泡沫自生成开始,在液膜表面张力、Plateau边界泡沫挤压力、水分蒸发、重力等多重机制作用下不断排液,同时,小气泡内部气体分子通过液膜至大气泡,导致小气泡尺寸逐渐变小,当泡沫液膜薄至一定程度后,气泡破裂,泡沫逐渐消失。

实验证实,7种起泡剂体系按析液半衰期排序

为:KHD403 > HHSBY > A + S + L-NCF > A + S > DHSB > CHSB > APG;按泡沫半衰期排序为:A+S+L-NCF > A+S > APG > KHD403 > HHSBY > CHSB > DHSB;泡沫液膜渗透率 $K_{DHSB} > K_{CHSB} > K_{HHSBY} > K_{KHD403} > K_{APG} > K_{A+S} > K_{A+S+L-NCF}$ ,液膜渗透率与泡沫析液半衰期相关性不强,而与泡沫半衰期具有一定相关性。图5为 $N_2$ 泡沫和 $CO_2$ 泡沫的泡沫半衰期与液膜渗透率的关系。由图5可知,随着液膜渗透率的升高,泡沫半衰期快速降低, $CO_2$ 泡沫的 $K-t_{0.5}$ 曲线前期下降速率更快,后期趋于平缓,而 $N_2$ 泡沫 $K-t_{0.5}$ 曲线在 $K = 0.12 \text{ cm/s}$ 之后泡沫半衰期下降较慢。这表明在7类起泡体系所生成的 $CO_2$ 泡沫中 $CO_2$ 分子很容易沿液膜渗透,气泡粗化破裂速率较快,泡沫稳定性差,这也是 $CO_2$ 泡沫驱技术亟待解决的关键问题之一。

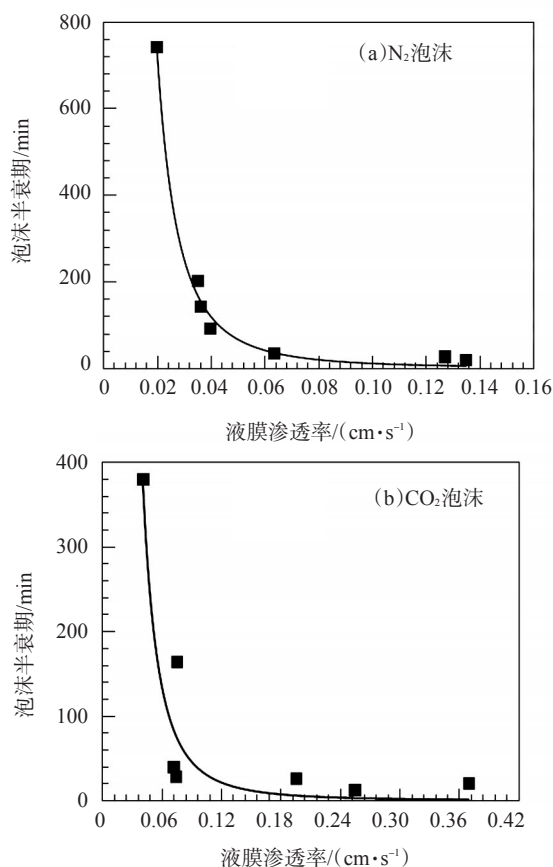


图5  $K-t_{0.5}$ 拟合曲线

## 3 结论

泡沫液膜渗透性受表面活性剂碳链数目影响。随疏水链碳数的增加,泡沫的液膜渗透性降

低,起泡性能降低,但泡沫稳定性增强。

CO<sub>2</sub>泡沫的液膜渗透率明显高于N<sub>2</sub>泡沫,导致CO<sub>2</sub>泡沫稳定性差,失稳速率快;纳米纤维L-NCF可有效抑制泡沫的失稳。

液膜渗透性与泡沫半衰期呈现出较好相关性,拟合精度较好,而与析液半衰期的相关性较差。

#### 参考文献:

- [1] 邢晓璇. 泡沫驱微观驱油机理及驱油效果[J]. 油气地质与采收率, 2020, 27(3): 106–112.
- [2] 王壮壮, 李兆敏, 李松岩, 等. 泡沫封堵性能与界面性质关系研究[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(1): 216–222.
- [3] 杨浩, 岳湘安, 赵仁保, 等. 多孔介质中泡沫封堵有效期评价[J]. 石油学报, 2009, 30(5): 735–739.
- [4] 汪庐山, 曹嫣妮, 于田田, 等. 气液界面特性对泡沫稳定性影响研究[J]. 石油钻采工艺, 2007, (1): 75–123.
- [5] 吴忠正, 李华斌, 郭程飞, 等. 渗透率级差对空气泡沫驱油效果的影响[J]. 油田化学, 2015, 32(1): 83–107.
- [6] 叶仲彬. 提高采收率原理[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 162–170.
- [7] 王增林. 强化泡沫驱提高原油采收率技术[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2007: 1–30.
- [8] 张然, 杨双春, 潘一, 等. 泡沫驱提高油田采收率的研究进展[J]. 能源化工, 2017, 38(3): 73–76.
- [9] 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.
- [10] 王维波, 陈龙龙, 李超跃, 等. 泡沫驱提高采收率技术研究新进展[J]. 应用化工, 2020, 49(7): 1829–1834.
- [11] 刘凯, 王前荣, 王维波. 微泡沫提高采收率技术研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(6): 1204–1209.
- [12] 王其伟. 泡沫驱油发展现状 & 前景展望[J]. 石油钻采工艺, 2013, 35(2): 94–97.
- [13] 张成明. 高台子油层高封堵/高洗油氮气泡沫体系交替注入驱油效果[J]. 大庆石油地质与开发, 2018, 37(5): 109–112.
- [14] TCHOLAKOVA S, MITRINOVA Z, GOLEMANOV K, et al. Control of Ostwald ripening by using surfactants with high surface modulus[J]. Langmuir, 2011, 27(24): 14807–14219.
- [15] RAMANATHAN M, MÜLLER H J, MÖHWALD H, et al. Foam films as thin liquid gas separation membranes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(3): 633–637.
- [16] 魏兵, 陈神根, 赵金洲, 等. 纳米纤维高稳泡沫在裂缝中的生成和运移规律[J]. 石油学报, 2020, 41(9): 1135–1145.
- [17] PRINCEN H M, OVERBEEK J T G, MASON S G. The Permeability of soap films to gases (a simple mechanism of monolayer permeability)[J]. J Colloid Interface Sci, 1967, 24(1): 125–130.
- [18] BROWN A G, THUMAN W C, MCBAIN J W. Transfer of air through adsorbed surface films as a factor in foam stability[J]. J Colloid Sci, 1953, 8(5): 508–519.
- [19] PLATIKANOV D, NEDYALKOV M, PETKOVA V. Phospholipid black foam films: dynamic contact angles and gas permeability of DMPC bilayer films[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2003, 100: 185–203.
- [20] FARAJZADEH R, KRASTEV R, ZITHA P L J. Gas permeability of foam films stabilized by an  $\alpha$ -olefin sulfonate surfactant[J]. Langmuir, 2009, 25: 2881–2886.
- [21] 胡国耀. 不同润湿剂与泡沫性能构效关系[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
- [22] 邹婧文, 曹伟佳, 卢祥国, 等. 三相纳米泡沫起泡性能影响因素与封堵调剖效果[J]. 油田化学, 2019, 36(1): 83–89.
- [23] XIAO C W, BALASUBRAMANIAN S N, CLAPP L W. Rheology of viscous CO<sub>2</sub> foams stabilized by nanoparticles under high pressure[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(29): 8340–8348.

### Effect of Gas/Liquid Properties on Foam Film Permeability

WEI Falin<sup>1</sup>, ZHANG Song<sup>1</sup>, DING Bin<sup>1</sup>, XIONG Chunming<sup>1</sup>, LIU Pingde<sup>1</sup>, WANG Dianlin<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 10083, P R of China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China)

**Abstract:** In order to construct the highly stable foam for foam flooding, the influence mechanism of gas/liquid properties on foam stability was clarified from the perspective of liquid film permeability. The foam film permeability, foaming capability, elution half-life and foam half-life of seven foaming systems were evaluated using N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as gas medium by the bubble reduction method. The results showed that for the same gas, the more the number of hydrophobic carbon chains contained in the surfactant molecules, the stronger the interactions existed between surfactant molecules on the liquid film, and the smaller the foam liquid membrane permeability became. The liquid films permeability of CO<sub>2</sub> foam was 1—3 times as high as that of N<sub>2</sub> foams, so the stability of CO<sub>2</sub> foam was lower than that of N<sub>2</sub> foam. There was a good correlation between the foam permeability and the foam half-life. As the liquid membrane permeability increased, the CO<sub>2</sub> foam half-life decreased rapidly.

**Keywords:** foam film permeability; gas types; foaming half-life; instability mechanism