

文章编号:1000-4092(2024)01-116-06

疏水修饰纳米颗粒强化天然气泡沫的稳定性及影响因素*

徐 龙,刘子青,丁红雨,李鹏程,金正文,宫厚健,董明哲

(中国石油大学石油工程学院,山东 青岛 266580)

摘要:为了增强天然气泡沫在提高采收率中的应用效果,采用注射法研究了疏水修饰纳米颗粒(HMNP)与不同类型表面活性剂复合生成的天然气泡沫的稳定性及温度、无机盐(NaCl、CaCl₂)对天然气泡沫稳定性的影响机制。结果表明:在室温(25℃)纯水条件下, HMNP与阴离子表面活性剂(十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(AES))复合体系生成的天然气泡沫在3000 min内可保持很好的稳定性,具有显著协同稳定天然气泡沫稳定性的作用。而且,在50℃条件下或离子强度为0.2 mol/L的情况下,阴离子表面活性剂中的聚氧乙烯(EO)基团可以进一步增强HMNP/AES复合体系天然气泡沫的稳定性及耐温耐盐性;阴离子表面活性剂中的苯环则可显著促进HMNP与阴离子表面活性剂的协同效应,更大幅度提高HMNP/SDBS复合体系天然气泡沫的稳定性、耐温性及耐一价金属离子能力。

关键词:疏水修饰纳米颗粒;表面活性剂;天然气泡沫;稳定性;协同效应

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.01.016

中图分类号:TE357;TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

泡沫作为一种气液两相混合流体在地层中表现出较高的表观黏度,能够扩大流体波及体积,且对油水具有选择性封堵作用,可显著提高驱油效率,因此,泡沫驱油技术是非常具有发展前景的三次采油技术之一^[1-2]。但是由于泡沫体系是热力学不稳定体系,受地层高温及无机盐的影响,在油藏中的稳定性会变差,使其应用受到限制^[3-4]。目前对泡沫体系起泡剂的研发主要集中在表面活性剂的合成或复配,所得到的泡沫体系虽然可以产生足够的泡沫体积,但是其半衰期较短、稳定性差^[5-6]。随着纳米技术的发展,纳米颗粒已被证明可以增强泡沫的稳定性,降低泡沫在油藏中的破灭速度,减缓泡沫的吸附和运移,提高了泡沫的波及范围和驱油

效率^[7-8]。纳米颗粒强化泡沫驱将是一项很有前途的新兴提高采收率技术。

目前国内外对纳米颗粒稳定的泡沫主要集中在空气、氮气、二氧化碳及烟道气等形成的泡沫体系的研究,而对于纳米颗粒参与形成的天然气泡沫性质却少有研究^[9-12]。油藏中天然气储量丰富,方便就地取材,其碳氢组分和水相起泡剂更易于形成泡沫,并且天然气溶于油后可降低油相黏度,均为天然气泡沫驱的发展应用提供有利条件。天然气主要成分为甲烷(占85%),表现的也主要是甲烷气体的性质,因此,研究一般采用甲烷来模拟天然气进行实验。

本研究拟将疏水修饰纳米颗粒与不同类型表面活性剂结合稳定天然气泡沫,并探讨疏水修饰纳米颗粒/表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定机

* 收稿日期:2023-02-13;修回日期:2023-03-17;录用日期:2023-04-12。

基金项目:国家自然科学基金“智能纳米乳液自主调控稳定性及在低渗油藏中的渗流启动机制”(项目编号 52004322)。

作者简介:徐龙(1987—),男,讲师,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2016),研究方向为采油化学与提高采收率技术,通讯地址:266580 山东青岛经济技术开发区长江西路66号中国石油大学(华东)石油工程学院, E-mail: xulong162@163.com。

制及影响因素。此研究将为设计合成具有更好稳定性的天然气泡沫体系提供方向, 为泡沫驱技术提高原油采收率提供基础数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

疏水修饰纳米颗粒(HMNP), 在纳米二氧化硅颗粒表面接枝十六烷基疏水基团, 疏水度为 23%, 粒径为 20~30 nm, 合成方法及步骤见文献[13]; 十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十二烷基聚氧乙烯醚甜菜碱(DPEB)和辛基苯基聚氧乙烯醚(TX-100), 均为化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; NaCl、CaCl₂, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲烷, 纯度 99.9%, 青岛天源气体有限公司; 实验用水为去离子水。

JY92-IIDN 型超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技公司; 自制天然气泡沫起泡性和稳定性评价装置。

1.2 实验方法

(1) 起泡剂的制备

将定量 HMNP 粉体加入水相并通过超声波细胞粉碎机进行分散, 获得均匀的纳米颗粒分散液。向 HMNP 水相分散液中加入适量表面活性剂并搅拌, 同时不产生泡沫, 静置半小时, 得到 HMNP 质量分数为 0.2%、表面活性剂浓度为 0.002 mol/L 的纳米颗粒/表面活性剂复合起泡剂。

(2) 复合起泡剂的起泡性及稳定性测定

基于 Ross-Miles 方法, 采用一种改进的方法(注射法)进行起泡实验^[14]。注射法简单、易行, 可满足不同类型气体泡沫性能的研究需求, 实验主要步骤如下: 首先, 将量筒(内部高度为 234 mm)注满水, 用带有两个小孔的胶塞塞住口部, 置于温度控制的水浴中, 采用倒置排水法往量筒中通入甲烷气体; 然后, 用注射器吸取 50 mL 的复合起泡剂, 沿量筒壁缓缓注射 10 mL 到量筒底部, 避免产生泡沫; 注射针头垂直于量筒内的起泡剂液面, 在针头底部距离液面 205 mm 处用注射器从胶塞的一个孔将剩余 40 mL 起泡剂按固定速度注入量筒内(相同体积的甲烷从

另一个孔中释放出来)。注入结束后, 立即将胶塞上的两个孔封住; 最后, 将量筒静置在恒温水浴中(口部朝上), 监测并记录泡沫高度随时间的变化。天然气泡沫生成及稳定性测定装置如图 1 所示。其中, 水浴装置还可以检验量筒的密封性, 确保实验过程中没有甲烷泄漏。

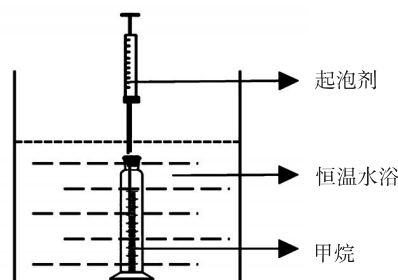


图 1 注射法生成天然气泡沫及稳定性测定装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the device for natural gas foam generation by injection method and stability measurement

2 结果与讨论

2.1 疏水修饰纳米颗粒天然气泡沫生成及稳定性

室温(25 °C)下, 单独 HMNP 体系作为起泡剂只能生成非常少量的天然气泡沫, 且很快就破灭消失, 表明 HMNP 本身起泡性及自生泡沫的稳定性均较差。表面活性剂由于其两亲性常常被作为起泡剂使用, 且离子型表面活性剂的起泡性比非离子型表面活性剂的强, 因此, 本文考察了 HMNP 和不同离子型表面活性剂复合体系生成天然气泡沫的情况。HMNP 和几种离子型表面活性剂复合起泡后生成天然气泡沫的高度随时间的变化如图 2 所示。可以看出, HMNP 和离子型表面活性剂复合体系均可生成明显的天然气泡沫, 具有一定的起泡性。在泡沫稳定性方面, HMNP 与阴离子表面活性剂(SDS、SDBS 及 AES)复合体系生成的天然气泡沫在 3000 min 内都可保持很好的稳定性, 并且产生了明显的协同效应, 即这种组合产生的天然气泡沫稳定性均优于单一组分。HMNP 和阳离子表面活性剂 DTAB 及两性表面活性剂 DPEB 的复合体系生成的天然气泡沫在很短时间(3 min)内即发生急剧破灭, 并且复合体系天然气泡沫的稳定性弱于表面活性剂自生泡沫的稳定性, 表明 HMNP 和 DTAB 及 DPEB 的组合不利于天然气泡沫的稳定。

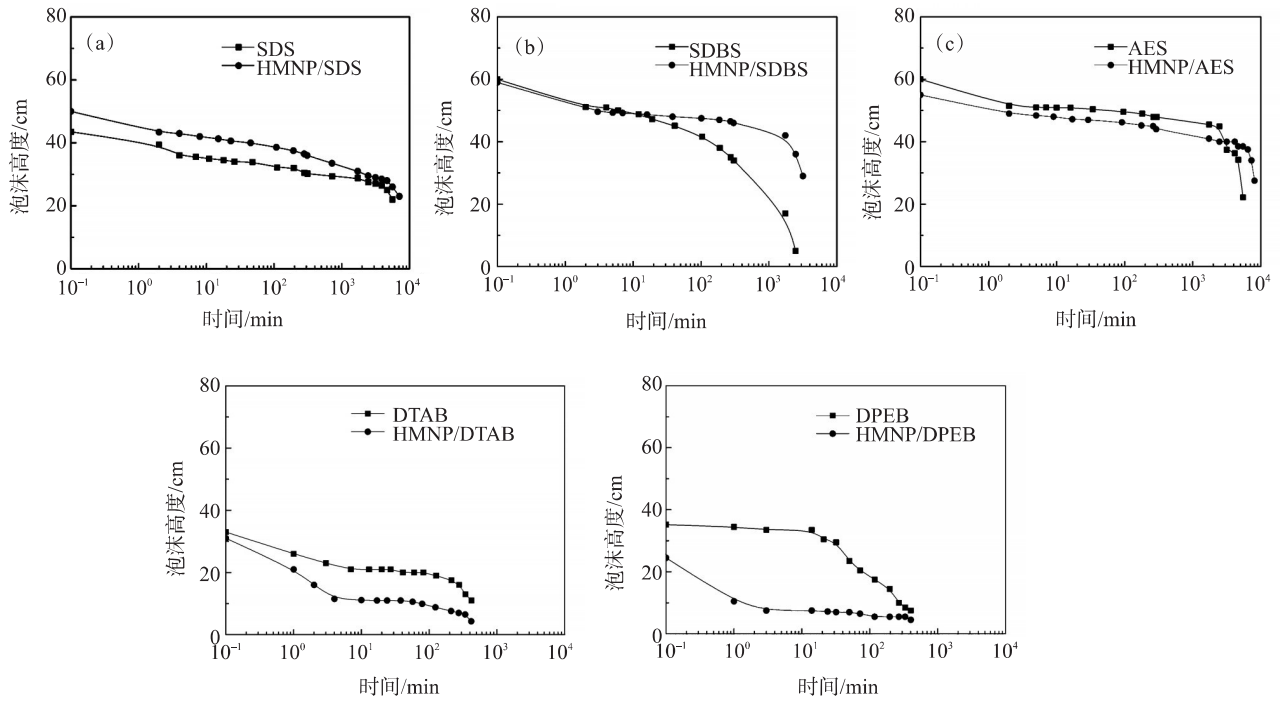


图2 不同起泡剂生成的天然气泡沫高度随时间的变化

Fig.2 Variation of foam height of natural gas generated by different foaming agents with time

结合天然气泡沫半衰期变化(图3)可以看出, HMNP/阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定性最好, HMNP/阳离子表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定性次之, HMNP/两性表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定性最差。对于阴离子表面活性剂 SDS、SDBS 及 AES, 其分子结构的相同之处为: 均含有相似的烷基链和极性头基; 不同之处在于: 相比 SDS, SDBS 还具有连接烷基链和极性头基的苯环, AES 则具有连接烷基链和极性头基的聚氧乙烯(EO)基团。在研究的这3种 HMNP/阴离子表面活性剂复合体系中, HMNP/AES 复合体系天然气泡沫的稳定性最好, HMNP/SDBS 复合体系的天然气泡沫稳定性相比于单一组分提高程度最大, 协同效应最强, 泡沫半衰期增长幅度可达6.9倍。

以上结果表明, 在室温(25 °C)、纯水的条件下, EO 基团更有利于提高阴离子表面活性剂天然气泡沫的稳定性, 进而增强 HMNP/阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定性; 苯环的存在会降低阴离子表面活性剂天然气泡沫的稳定性, 但可以增强 HMNP 与阴离子表面活性剂之间的协同作用, 提升

HMNP/阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫的稳定性。

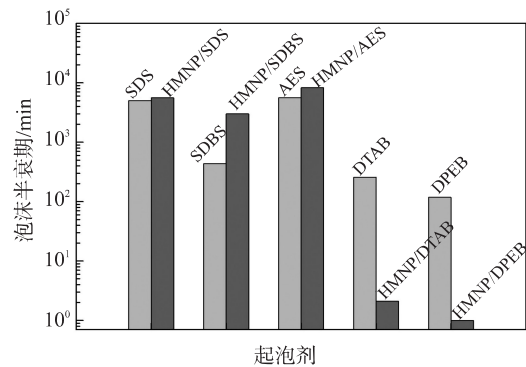


图3 不同起泡剂生成的天然气泡沫半衰期

Fig.3 Half-life period of natural gas foam generated by different foaming agents

2.2 温度对疏水修饰纳米颗粒天然气泡沫稳定性的影响

油藏温度一般较高, 不利于泡沫的稳定性。单独表面活性剂生成的泡沫耐温性较差, 无法在地层高温环境下使用^[15]。纳米颗粒具有优异的耐温性, 参与形成的泡沫往往具有较好的耐温性^[16]。考察了温度对 HMNP/阴离子表面活性剂(SDS、SDBS 及

AES)复合体系生成的天然气泡沫稳定性的影响,结果如图 4、表 1 所示。温度从 25 °C 升至 50 °C 后, SDS、SDBS 和 AES 单独体系天然气泡沫随时间的延长破灭速率加快, 泡沫半衰期显著降低, HMNP 的加入可以延缓天然气泡沫的衰减, 增强天然气泡沫的稳定性。在 50 °C、纯水的条件下, 3 种 HMNP/阴离子表面活性剂复合体系中, HMNP/AES 复合体系天然气泡沫的稳定性最好, 在 300 min 仍可保持很好的稳定性, 泡沫半衰期可达 1000 min, EO 基团可以提高 HMNP 与阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫的热稳定性; HMNP 与 SDBS 协同稳定天

然气泡沫作用最显著, 50 °C 条件下苯环仍可起到促进 HMNP 与阴离子表面活性剂协同稳定天然气泡沫的作用, 泡沫半衰期时间增长 5.9 倍。

表 1 不同温度下起泡剂生成的天然气泡沫半衰期(单位:min)
Table 1 Half-life period of natural gas foam generated by foaming agent at different temperatures (Unit: min)

温度/°C	SDS	HMNP/SDS	SDBS	HMNP/SDBS	AES	HMNP/AES
25	5017	5603	420	3200	5090	8100
50	220	275	65	380	700	1000

2.3 无机盐对疏水修饰纳米颗粒天然气泡沫稳定性的影响

在进行泡沫驱时, 地层水中的矿物离子会影响泡沫的性能及应用, 因此, 有必要弄清楚无机盐对天然气泡沫稳定性的影响。加入 NaCl 或 CaCl₂ 后, HMNP/阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫高度随时间变化及泡沫半衰期分别如图 5 和图 6 所示。与 NaCl 相比, CaCl₂ 对 HMNP/阴离子表面活性剂复合体系天然气泡沫稳定性的影响程度更大。在 NaCl 环境中, HMNP/SDBS 复合体系天然气泡沫的稳定性最强, 泡沫半衰期为 761 min; 在 CaCl₂ 环境中, HMNP/AES 复合体系天然气泡沫的稳定性最强, 泡沫半衰期为 550 min。对于 HMNP/SDS 复合体系, NaCl 和 CaCl₂ 均不利于天然气泡沫的稳定性, 且 CaCl₂ 的不利作用更强, 泡沫半衰期缩短 99.8%; 对于 HMNP/SDBS 复合体系, CaCl₂ 不利于天然气泡沫的稳定性, 泡沫半衰期缩短 99.3%, 而 NaCl 则可增强天然气泡沫的稳定性, 泡沫半衰期延长 2.1 倍; 对于 HMNP/AES 复合体系, NaCl 和 CaCl₂ 均可增强天然气泡沫的稳定性, 且 CaCl₂ 的稳定作用更强, 泡沫半衰期延至 2.6 倍。

Na⁺ 和 Ca²⁺ 均可降低表面活性剂 SDS 分子的极性头基间的静电排斥, 破坏水化层, 进而不利于 SDS 与 HMNP 复合体系天然气泡沫的稳定性^[17]。SDBS 分子中的磺酸基和 Na⁺ 的静电作用强于磺酸基和水中氢原子的氢键作用, 且 Na⁺ 主要分布在气/液界面 SDBS 单分子层处; 加入的 Ca²⁺ 使 SDBS 分子中磺酸基氧原子和水中氢原子之间的相互作用减弱, 抗二价离子能力较差^[18], 因此, HMNP/SDBS 复合体系天然气泡沫在 CaCl₂ 环境下稳定性大幅度降低。Na⁺ 通过静电吸引作用可桥接表面活性剂 AES

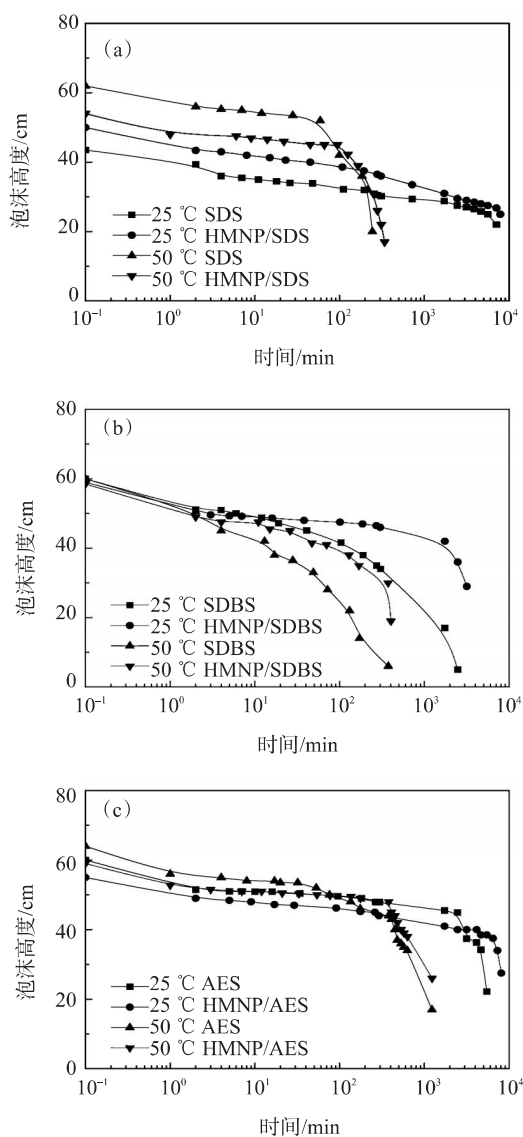


图 4 不同温度下起泡剂生成的天然气泡沫高度随时间的变化

Fig.4 Variation of foam height of natural gas generated by foaming agent with time at different temperatures

的极性头基和相邻表面活性剂EO基团中的氧原子; Ca^{2+} 和EO基团之间存在类似且更为紧密的络合作用,大大减少 Ca^{2+} 和表面活性剂极性头基之间的相互作用,增强表面活性剂与 Ca^{2+} 的结合能力,抗 Ca^{2+} 能力提高^[19]。因此,NaCl或 CaCl_2 的存在有助于促进HMNP/AES复合体系天然气泡沫的液膜强度,使得天然气泡沫更稳定;同时,NaCl或 CaCl_2 还可以改变含有EO基团的阴离子表面活性剂分子在气/液界面的聚集行为,降低表面张力及临界胶束浓度^[20],有助于提高HMNP/AES复合体系发泡性能。

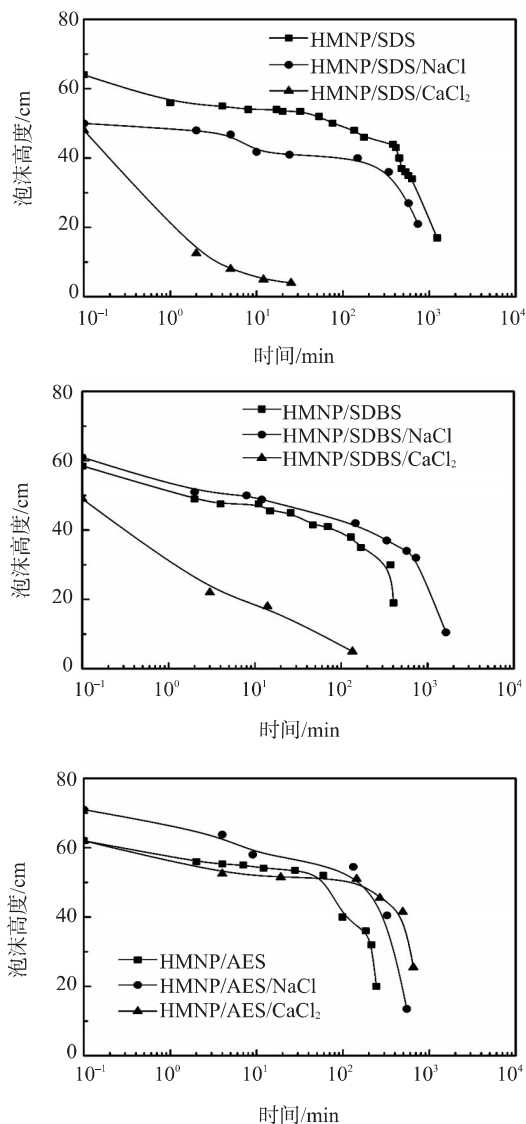


图5 无机盐存在时不同起泡剂生成的天然气泡沫高度随时间的变化

Fig.5 Variation of foam height of natural gas generated by different foaming agents in the presence of inorganic salts

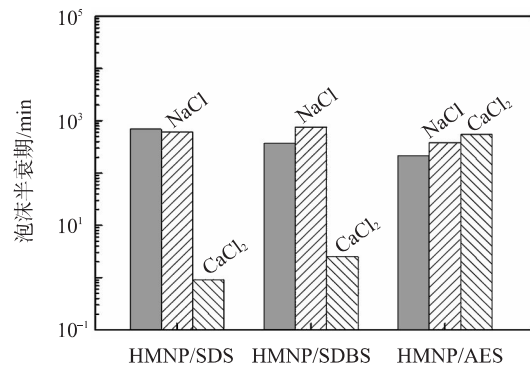


图6 无机盐存在时不同起泡剂生成的天然气泡沫半衰期
Fig.6 Half-life period of natural gas foam generated by different foaming agents in the presence of inorganic salts

3 结论

疏水修饰纳米颗粒作为稳泡剂与阴离子表面活性剂可产生协同稳定天然气泡沫的效应。

当阴离子表面活性剂含有EO基团或者苯环时,疏水修饰纳米颗粒与其协同稳定的天然气泡沫耐温和耐盐性更好。

疏水修饰纳米颗粒增强天然气泡沫的耐高温耐盐性,大大提高了天然气泡沫驱技术在高温高盐油藏中的应用前景。同时,研究也为纳米颗粒稳定泡沫技术的发展提供了思路 and 方向。

参考文献:

- [1] 商琳琳, 许建红. 致密油层空气泡沫驱油提高驱油效率实验研究[J]. 油田化学, 2019, 36(3): 489-493.
SHANG L L, XU J H. Experimental Study on improving oil displacement efficiency by air-foam flooding in tight oil layer[J]. Oilfield Chemistry, 2019, 36(3): 489-493.
- [2] LI X, CHEN X, XU Z H, et al. A novel foam flooding for enhanced oil recovery in fractured low-permeability reservoirs: performance evaluation and mechanism study[J]. SPE Journal, 2022, 27(4): 2408-2424.
- [3] 庞诗师, 蒲万芬, 李玥洋, 等. 泡沫-原油作用稳定性影响因素研究[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 355-359.
PANG S S, PU W F, LI Y Y, et al. Influence factors on the stability of Foam oil interaction[J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(3): 355-359.
- [4] HE G, LI H B, GUO C F, et al. Stable foam systems for improving oil recovery under high-temperature and high-salt reservoir conditions [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 211: 110145.
- [5] 刘子铭, 葛际江, 师小娟, 等. 高温高盐油藏空气驱起泡沫剂研制及性能评价[J]. 特种油气藏, 2022, 29(3): 118-123.

- LIU Z M, GE J J, SHI X J, et al. Development and performance evaluation of foaming agent for air flooding in reservoirs with high temperature and salinity [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2022, 29(3): 118–123.
- [6] JIA Y, GUO X F, JIA L H, et al. Novel asymmetrical bis-surfactants with naphthalene and two amide groups: Synthesis, foamability and foam stability [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 329: 115534.
- [7] 刘珑, 范洪富, 孙江河, 等. 纳米颗粒稳定泡沫驱油研究进展 [J]. *油田化学*, 2019, 36(4): 748–754.
- LIU L, FAN H F, SUN J H, et al. Research progress of nanoparticles-stabilized foam for EOR [J]. *Oilfield Chemistry*, 2019, 36(4): 748–754.
- [8] 孙乾, 李兆敏, 李松岩, 等. SiO₂纳米颗粒稳定的泡沫体系驱油性能研究 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 38(4): 124–131.
- SUN Q, LI Z M, LI S Y, et al. Oil displacement performance of stabilized foam system by SiO₂ nanoparticles [J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2014, 38(4): 124–131.
- [9] ZHANG Y S, LIU Q, YE H, et al. Nanoparticles as foam stabilizer: Mechanism, control parameters and application in foam flooding for enhanced oil recovery [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 202: 108561.
- [10] 袁新强, 王克亮, 陈金凤, 等. 复合热泡沫体系驱油效果研究 [J]. *石油学报*, 2010, 31(01): 87–90.
- YUN X Q, WANG K L, CHEN J F, et al. Research on oil displacement effect of composite hot foam system [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(1): 87–90.
- [11] 葛嵩, 卢祥国, 刘进祥, 等. 纳米颗粒氮气泡沫体系的封堵效果及参数优化 [J]. *石油化工*, 2018, 47(8): 855–860.
- GE S, LU X G, LIU J X, et al. Plugging effect and parameter optimization of nanoparticle nitrogen foam system [J]. *Petrochemical Technology*, 2018, 47(8): 855–860.
- [12] ISSAKHOV M, SHAKEEL M, POURAFSHARY P, et al. Hybrid surfactant-nanoparticles assisted CO₂ foam flooding for improved foam stability: A review of principles and applications [J]. *Petroleum Research*, 2022, 7(2): 186–203.
- [13] XU L, LIU S, QIU Z, et al. Hydrophobic effect further improves the rheological behaviors and oil recovery of polyacrylamide/nanosilica hybrids at high salinity [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 232: 116369.
- [14] XU L, RAD M D, TELMADARREIE A, et al. Synergy of surface-treated nanoparticle and anionic-nonionic surfactant on stabilization of natural gas foams [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 550: 176–185.
- [15] 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, 32(7): 16–20.
- HUANG T, PU W F. Optimization of temperature-and salt-resistant foam systems and study of CO₂, N₂, and flue gas foam performance under reservoir conditions [J]. *Neijiang Science and Technology*, 2011, 32(7): 16–20.
- [16] YANG K, LI S Y, ZHANG K Q, et al. Synergy of hydrophilic nanoparticle and nonionic surfactant on stabilization of carbon dioxide-in-brine foams at elevated temperatures and extreme salinities [J]. *Fuel*, 2021, 288: 119624.
- [17] YAN H, YUAN S L, XU G Y, et al. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions on surfactant solutions investigated by molecular dynamics simulation [J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10448–10459.
- [18] 韩颖, 曲广森, 薛春龙, 等. 十二烷基苯磺酸钠/液界面聚集行为的分子动力学模拟 [J]. *化工科技*, 2016, 24(4): 22–26.
- HAN Y, QU G M, XUE CH L, et al. Molecular dynamics simulation of aggregation behavior at the gas/liquid interface of sodium dodecylbenzene sulfonate [J]. *Chemical Science and Technology*, 2016, 24(4): 22–26.
- [19] CHEN Y J, XU G Y. Improvement of Ca²⁺-tolerance by the introduction of EO groups for the anionic surfactants: Molecular dynamics simulation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 424: 26–32.
- [20] ZHAI X R, XU G Y, CHEN Y J, et al. Effect of inorganic salts on the aggregation behavior of branched block polyether at air/water and *n*-heptane/water interfaces [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291: 2825–2836.

Stability of Natural Gas Foam Enhanced by Hydrophobically Modified Nanoparticle and Its Influencing Factors

XU Long, LIU Ziqing, DING Hongyu, LI Pengcheng, JIN Zhengwen, GONG Houjian, DONG Mingzhe
(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266580, P R of China)

Abstract: To enhance the application effect of natural gas foam in oil recovery, the stability of natural gas foam generated by the combination of hydrophobic modified nanoparticle (HMNP) and different types of surfactants and the influence of temperature and inorganic salts (NaCl, CaCl₂) on the stability of natural gas foam were studied by injection method. The results showed that, under the condition of pure water at room temperature of 25 °C, the natural gas foam generated by the composite system of HMNP and anionic surfactants (sodium dodecyl sulfonate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS), sodium dodecyl polyoxyethylene ether sulfate (AES)) could maintain good stability within 3000 min, and had a significant synergistic effect on stabilizing the stability of natural gas foam. Moreover, at high temperature of 50 °C or in the presence of mineral ions, ionic strength being of 0.2 mol/L, the polyoxyethylene (EO) group in the anionic surfactant could further enhance the stability, temperature resistance and salt resistance of HMNP/AES composite natural gas foams; the benzene ring in the anionic surfactant significantly promoted the synergistic effect of HMNP and anionic surfactant, and could significantly improve the stability, temperature resistance and monovalent ion resistance of HMNP/SDBS composite natural gas foam.

Keywords: hydrophobically modified nanoparticle; anionic surfactant; natural gas foam; stability; synergistic effect