

泡沫钻井流体温度敏感性研究

李公让

(中国石化胜利石油管理局钻井工艺研究院, 山东东营 257017)

摘要:目前,对泡沫钻井流体在常温常压条件下的衰变机理研究较多,但对其高温稳定性的研究较少。通过试验研究了头基相同的 LAS 系列表面活性剂泡沫的高温稳定机理。采用分子模拟和泡沫岩心封堵法,从表面活性剂结构、表面黏弹性、界面膜的分子排布等方面对泡沫的高温性质进行了深入研究,并与其低温性质进行了对比。研究发现,当温度低于 100 ℃ 时,泡沫稳定性主要受表面活性剂极性头的影响;当温度高于 100 ℃ 时,泡沫稳定性主要取决于表面活性剂的疏水尾及其缠绕程度,其疏水链卷曲程度越高,尾链相互缠绕交错越复杂,泡沫稳定性越强;温度升高,表面活性剂头基分布变宽,上下交错现象明显,界面变得粗糙,泡沫膜越容易破裂,这是温度升高泡沫稳定性变差的原因之一。

关键词:泡沫钻井液 高温 稳定性 表面活性剂 模拟试验

中图分类号:TE254⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2011)04-0034-06

Study of Foam Drilling Fluid Temperature Sensitivity

Li Gongrang

(Drilling Technology Research Institute, Shengli Petroleum Administration, Dongying, Shandong, 257017, China)

Abstract: At present, the deterioration mechanism of foam drilling fluids has been widely studied at normal temperature and pressure, while there are few researches at high temperature. This paper described the stabilization mechanisms of LAS series surfactants at high temperature. The impact of surfactant structure, surface visco-elastic behavior and interfacial film distribution on foam high temperature property were conducted using molecular simulating and foam core plugging method. And the results were compared with that at low temperature. The results showed that the stability is mainly dependent on the hydrophilic head of surfactant when the temperature is lower than 100 ℃. The stability is mainly dependent on the twisting degree and hydrophobic tail of surfactant when the temperature is higher than 100 ℃. The foam is more stabilized with the higher degree of hydrophobic chain curl because the tail chain intertwined more complexly. The higher the temperature, the wider the surfactant head group distributes. The foam is more unstable because the interconnection up and down is more obvious. This is the reason the stability of foam is becoming worse with the increase of temperature.

Key words: foam drilling fluids; high temperature; stability; surfactant; simulation test

1 概 述

泡沫钻井流体具有密度可调范围大、封堵作用强、滤失极低和排放处理压力小等优点,是目前常用的欠平衡钻井流体^[1-16]。其中,泡沫的稳定性主要包括排液稳定性、奥氏熟化、分层稳定性和聚结稳定性。文献[1]采用介观分子模拟的方法研究了泡沫膜内表面活性剂分子的排列与泡沫析液稳定性的关系,文献[2-3]还对泡沫的动态稳定性进行了深入探

讨。但这些研究均是在常温下进行,主要研究了泡沫的衰变机理,包括泡沫中液体的流失和气体透过液膜的扩散,对泡沫钻井流体的高温稳定性研究不多。为

收稿日期:2010-11-09; **改回日期:**2011-06-02。

作者简介:李公让(1970—),男,山东临沂人,1992年毕业于华东化工学院有机化工专业,2011年获中国石油大学(华东)油气井工程专业博士学位,高级工程师,主要从事钻井液新技术及其应用研究。

联系方式:(0546)8551094, slyhs@vip.sina.com。

基金项目:国家科技重大专项“低渗油气田高效开发钻井技术”课题四“低渗油气田储层保护技术”(编号:2011ZX05022-004)资助。

此,笔者拟从以下几个方面考察其高温稳定机理:

1)表面活性剂分子结构。表面活性剂都能通过极性头的“锚定”作用稳定界面层中的表面活性剂分子,并通过极性头间的斥力维持分离压,防止液膜持续析液变薄而破灭,但是 LAS16、LAS18 和 LAS22 (LAS 为烷基苯磺酸盐,数字代表烷基链的碳数)的头基相同,亲水基团水化能力大致相同,因此亲水基团的影响不是高温稳定性的决定性因素。它们分子结构最明显的差别是尾链长度的不同,尾链间的相互作用可能是影响泡沫高温稳定性的原因。

2) Gibbs-Marangoni 表面弹性效应。通过测表面张力和动态表面张力考察 LAS16、LAS18 和 LAS22 分子运动的差异,分析膜的自修复作用对高温稳定性的贡献。

3)界面膜的分子排布。运用界面流变和分子模拟技术,获得表面活性剂在界面上的排布信息,分析其对界面膜强度和气体扩散的影响。

笔者将通过表面张力、界面张力等试验手段,辅以分子模拟手段,研究泡沫的高温稳定机理。

2 试验药品及试验方法

选用的表面活性剂为不同长度碳链的 LAS: LAS16,LAS18,LAS22,纯度>90%,中国石油大学(华东)石油工程学院提供。

试验仪器及方法:1)利用 K12 Process Tensionmeter 表(界)面张力仪,采用吊环法^[4]测定静态表面张力;2)利用自制的动态表面张力仪,采用鼓泡法^[5]测定动态表面张力;3)利用 JMP2000 型界面膨胀流变仪,采用振荡法^[4]测定界面流变性;4)在低温(<100℃)下采用气流法^[6]测定泡沫稳定性,在高温(>100℃)下采用泡沫岩心封堵法^[7]测定其稳定性(主要根据泡沫柱在模拟岩心管中运移时,是否能在岩心两端建立起稳定的压差进行测定,如果压差稳定,存在压差平台,则泡沫具有良好的稳定性,否则稳定性会比较差);5)利用分子模拟方法,采用 Goddard III 等人^[1]建立的方法进行计算。

3 试验结果与分析

3.1 温度对泡沫稳定性的影响

首先考察温度对泡沫稳定性的影响。笔者主要考察了泡沫的半衰期(<100℃)和封堵压差(>100℃)。表 1 为不同温度下不同长度碳链的 LAS 泡沫半衰

期测试结果。

表 1 LAS 泡沫的半衰期随温度的变化

Table 1 Variation of half-life of LAS foam with the change of temperature

温度/℃	半衰期/min		
	LAS16	LAS18	LAS22
50	21.0	81.5	92.0
60	12.0	21.0	64.0
70	8.7	10.8	53.0
80	6.9	8.6	29.0

由表 1 可知,当温度超过 50℃时,泡沫的稳定性随疏水链碳原子数的增多而变得更好;在较高的温度下,较长的烷基链有助于增加泡沫的稳定性。因此,对于高温油藏泡沫剂的分子设计应该更多地关注疏水尾链的构象。

当温度超过 100℃时,不能再根据泡沫衰减曲线判断泡沫的稳定性,笔者采用泡沫岩心封堵法测定泡沫的稳定性。图 1(a)为 LAS18 形成的泡沫在 70 和 260℃下的泡沫封堵试验结果。从图 1(a)可以看出,在 70℃条件下,泡沫可以建立起稳定的压差,但在 260℃高温下其压差相当低,不能建立稳定压差,这表明此时的泡沫已经失稳。图 1(b)为 LAS22 形成的泡沫在 260 和 310℃下的泡沫封堵

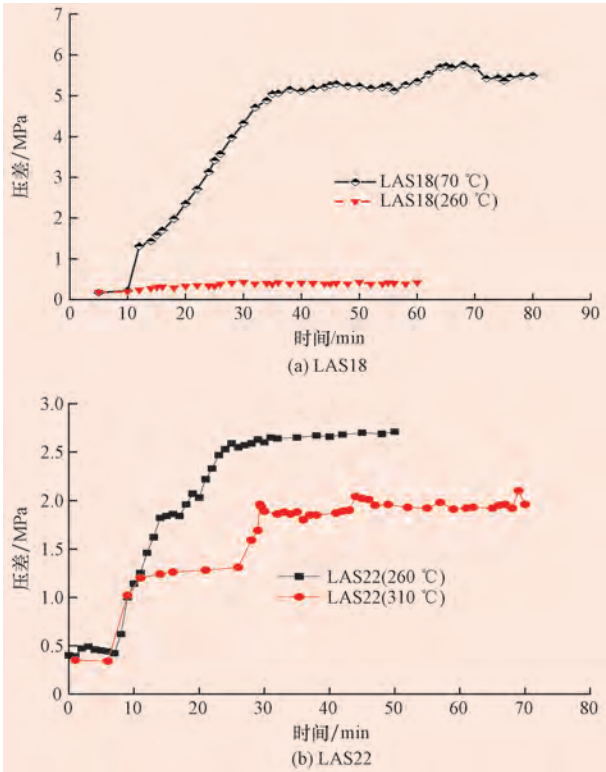


图 1 LAS18 和 LAS22 泡沫封堵压差随时间的变化

Fig. 1 Variation of foam plugging pressure of LAS18 and LAS22 with time

试验结果。从图 1(b)可以看出,其在 260 和 310 ℃ 高温下都可以建立稳定的压差,充分说明 LAS22 形成的泡沫具有很强的高温稳定性,即使时间延长至 75 min 后,仍保持较高的稳定性。

3.2 表面活性剂的动静态表面性质

为了深入研究泡沫稳定机理,笔者进一步考察了表面活性剂的动静态表面张力和界面流变性质。首先测定了其静态表面张力,结果如图 2(a)所示(其中图 2(a)横坐标为半对数坐标)。

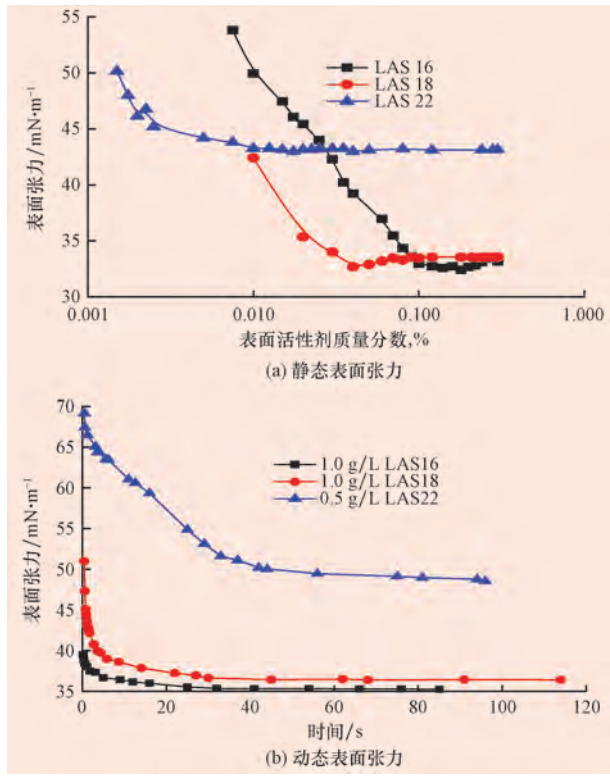


图 2 LAS 系列表面活性剂的静态表面张力曲线和动态表面张力曲线

Fig. 2 Static and dynamic surface tension curves of LAS surfactants

从图 2(a)可以看出:LAS16,LAS18 和 LAS22 的表面张力分别为 33.6,34.8 和 42.9 mN/m;随着疏水链长度的增加,达到平衡后的表面张力升高。

在低温时,气体的扩散和水的蒸发都较慢。相对来说,对泡沫稳定性影响更大的是析液过程,这一点主要是由表面活性剂的极性头决定的,与疏水基团的关系相对较小。此时,液体表面张力不是影响泡沫稳定性的主要因素,只有当表面膜有一定强度、能形成多面体泡沫时,低表面张力才有助于泡沫保持稳定。因此,在高温下,表面张力不是决定泡沫稳定性的主要因素。

随后,测定了 3 种表面活性剂溶液的动态表面张力,结果见图 2(b)。由图 2(b)可知,LAS16 和 LAS18 达到平衡表面张力所用时间差别不大,但 LAS22 明显变长,而且平衡时的表面张力 $\gamma_{LAS22} > \gamma_{LAS18} > \gamma_{LAS16}$ 。进行 Rosen 模型处理,结果见表 2。

表 2 LAS 表面活性剂动态表面张力 Rosen 模型处理结果

Table 2 Rosen model computed parameters of dynamic surface tension of LAS surfactants

样品	质量分数, %	扩散指数 n	特性时间 t^*/min
LAS16	0.10	0.135 46	0.035 95
LAS18	0.10	0.263 48	0.109 83
LAS22	0.05	0.915 16	1.694 86

注:扩散指数 n 反映吸附初期表面活性剂分子从溶液扩散到液体表面下层的过程, n 越小,扩散越快;特性时间 t^* 反映的是吸附后期表面活性分子从液体表面下层到溶液表面的吸附过程, t^* 越小,吸附势垒越高。

由表 2 可知:LAS 疏水链越长, n 越大,LAS 分子在体相中的运移越慢,因此同等条件下 LAS22 分子从体相向界面运移所需的时间最长;LAS16 分子疏水链较短,在体相内运移速度比较快, n 最小。同时,LAS16、LAS18 和 LAS22 具有相同的头基,而 LAS22 疏水链最长,疏水作用最强,其吸附在界面上的趋势最大,一旦吸附脱附就较为困难,所以 t^* 最大。

根据动态表面张力无法判定高温下的动态稳定性,不过利用分子动力学模拟^[1]可以轻松获得高温下的扩散系数,弥补试验的不足。

图 3(a)给出的是不同温度下表面活性剂 LAS16 在界面层内的扩散,图中纵轴表示平均位移的方根(实为平均位移的平方),横轴为发生位移所需的时间。溶液中的扩散系数是指分子或离子在溶液中的迁移能力,其计算公式为:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (1)$$

式中:微分项就是平均位移的方根与时间关系曲线的斜率; D 为体系中的扩散系数; N 为体系中扩散分子数目; t 为时间, min。

从式(1)可看出,对于一特定溶液,由于扩散分子数目 N 是定值,所以扩散系数 D 和平均位移的方根与时间关系曲线的斜率成正比关系。

扩散系数 D 越大说明表面活性剂在界面层内迁移越快,Marangoni 效应相对就越明显,当液膜受到挤压、变形等外界作用时,其修复能力越强,相对稳定性就越好。图 3(a)表明,随温度升高各分子的

扩散系数明显变大。此时扩散已经是泡沫破裂的主要因素,对泡沫稳定性产生不利影响。

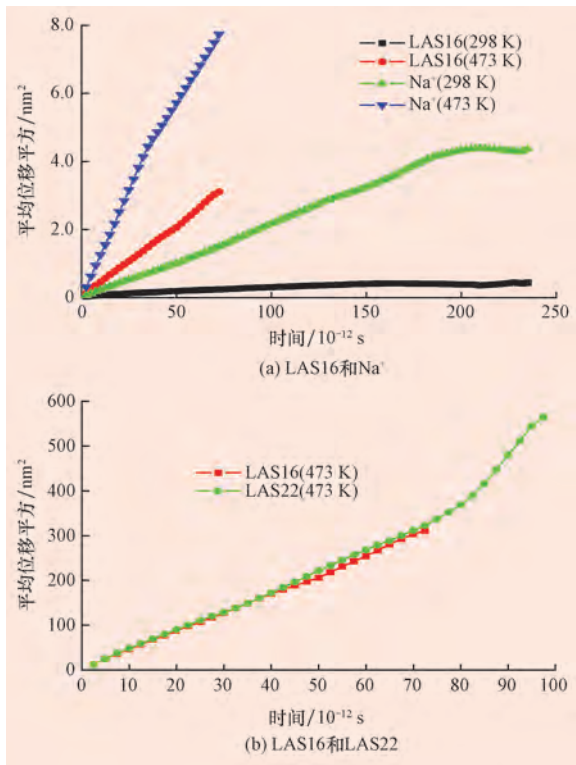


图 3 LAS 表面活性剂在不同温度下平均位移的方根
Fig. 3 Average displacement of square root of LAS16 at different temperatures

图 3(b)为高温下两种不同碳链的表面活性剂的平均位移方根曲线。从图 3(b)可以看出,温度很高(473 K)时,扩散主要受到温度影响,表面活性剂分子结构已经变得相对微不足道。这也从侧面反映了 Gibbs-Marangoni 表面弹性效应不是 LAS 系列表面活性剂泡沫高温稳定的原因。

3.3 泡沫膜的界面性质

采用界面流变仪对 LAS 系列表面活性剂进行了泡沫膜界面性质研究,得到 LAS16, LAS18 和 LAS22 形成单层泡沫膜的复合模量、弹性模量和黏性模量随泡沫振荡周期的变化情况,如图 4 所示(在界面流变仪中的模量单位为表面张力的单位)。

从图 4(a)可以看出:LAS16 和 LAS18 疏水链较短,扩散速度较快,自修复能力较强,模量随振荡周期的变化也相对较小;而 LAS22 的泡沫膜在同样条件下,模量随振荡周期的延长而不断降低,直至稳定,较长振荡周期条件下, LAS22 分子也有足够的时间修复界面,仍具有较高模量,表现出较强的弹性膜,因此其模量不仅为表面活性剂浓度梯度所致。

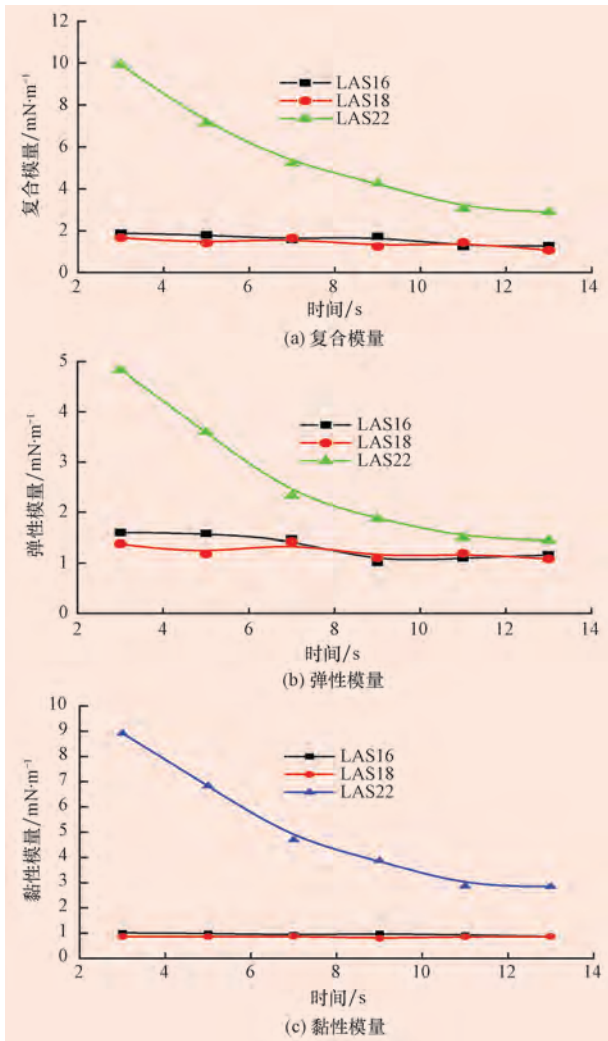


图 4 60 °C 时 LAS 泡沫膜的复合模量、弹性模量和黏性模量随振荡周期的变化
Fig. 4 The change of complex modulus, viscoelastic modulus and viscous modulus of LAS foam film with oscillation cycles at 60 °C

从图 4(b)可以看出:LAS16 和 LAS18 形成界面膜的弹性模量随振荡周期变化很小;LAS22 形成界面膜的弹性膜量随振荡周期的延长而减小,然后达到平衡,而且其稳定模量值比 LAS16 和 LAS18 形成界面膜的弹性模量值稍有升高,表明界面膜的弹性不是高温稳定性的决定因素。

从图 4(c)可以看出, LAS16 和 LAS18 形成界面膜的黏性模量随振荡周期变化很小, LAS22 形成界面膜的黏性膜量随振荡周期的延长而减小,直至达到一稳定值,稳定模量值与 LAS16、LAS18 形成界面膜的黏性模量相比升高 3~6 倍,这种提高使 LAS22 形成的泡沫抗干扰能力大大增强,从而提高了泡沫的稳定性。从分子结构上分析, LAS16, LAS18 和 LAS22 的亲水头相同,分子结构的差别

为疏水链长度不同。其变化原因为:1)疏水链越长,疏水缔合作用越强,其界面黏性越大;2)表面活性剂头基在界面存在移动的水化作用,从而产生一定的“锚定作用”,当疏水链足够长时,疏水链就会发生缠绕,从而使界面膜黏性突变,膜强度大大增强。

4 表面活性剂的分子动力学模拟

4.1 表面活性剂疏水链之间的相互作用

笔者采用蒙特卡罗方法^[1]研究表面活性剂疏水链之间的相互作用,结果见图5。

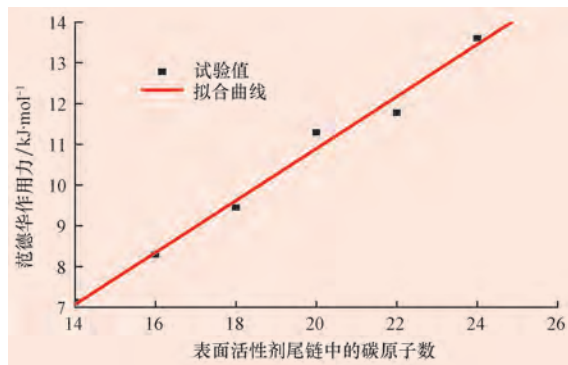


图5 表面活性剂分子间相互作用随疏水碳链长度的变化
Fig. 5 Interaction between surfactant molecules under different hydrophobic carbon chain

从图5可以看出,随着表面活性剂分子碳链长度的增加,其分子间的范德华作用力是直线变化的。

$$F = 0.63836n - 1.86877 \quad (2)$$

式中: F 为范德华作用力,kJ/mol; n 为表面活性剂疏水链中的碳原子数。

界面流变试验结果显示,LAS22与LAS16和LAS18相比,弹性模量略有增加,黏性模量升高3~6倍。对比以上两个结果,可见界面模量的突然增大不仅与分子间疏水作用力随碳链长度的增大有关,还与表面活性剂分子在界面的构象有关。

4.2 温度对表面活性剂分子界面排布构象的影响

采用模拟方法分析了LAS16和LAS22的分子界面构象分布情况。高温下LAS16和LAS22两种表面活性剂的头基分布位置显示,较高的温度使头基的“锚定作用”减弱,导致两者位置分布差别也很小。前面对表面活性剂疏水链构象的研究发现,温度升高使表面活性剂的疏水链更加卷曲。对于表面活性剂疏水链弯曲程度,笔者提出用 R 来表示($R=l/L$, L 为表面活性剂最伸展时的长度, l 为表面活性剂平衡时的长度)。高温下LAS16和LAS22两种表面活性剂

疏水链的 R 分别为0.743和0.665,由此可以看出,LAS22的碳链比LAS16的要弯曲得多。这种更大程度的弯曲使LAS22的长尾链相互缠绕交错,从而使界面膜的强度增大,模量升高(如图6所示)。

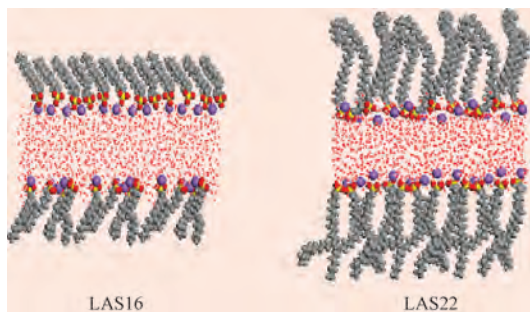


图6 LAS16和LAS22在泡沫液膜中的构型示意
fig. 6 Structure of surfactant LAS16 and LAS22 in foam film

随后,考察了温度对LAS16疏水链长度分布的影响,结果如图7所示。

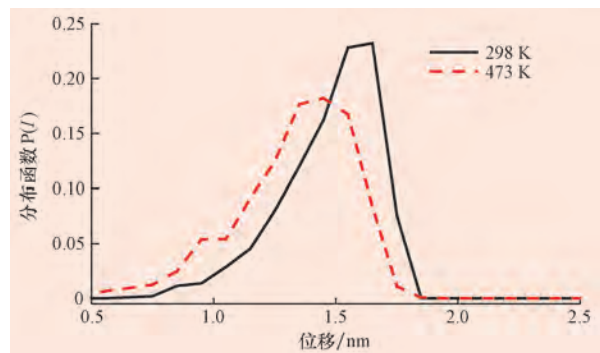


图7 不同温度下LAS16疏水链长度分布

Fig. 7 Hydrophobic chain length distribution of LAS16 under different temperature

从图7可以看出,温度升高使疏水链变得弯曲,温度为298 K和473 K时LAS16疏水链的平均长度差达到0.15 nm。疏水链的卷曲可以阻碍水分子和空气分子的扩散,有利于泡沫的稳定,也就是说疏水链构象的变化不是泡沫高温不稳定的原因。

4.3 温度对表面活性剂头基位置分布的影响

通常情况下,当泡沫液膜中表面活性剂头基位置分布比较宽、界面比较粗糙时,该泡沫抵抗外界干扰的能力会比较差,稍微的波动就可能导致泡沫破裂^[17-18]。因此,考察表面活性剂头基在泡沫液膜上的分布位置十分重要。模拟分析了473 K和298 K条件下表面活性剂头基在液膜中的分布情况,如图8所示。

从图8可以看出:在温度比较低(298 K)时,表面活性剂头基比较均匀,基本上在一个平面上,界面比较平坦;当温度变得较高(473 K)时,表面活性剂头基

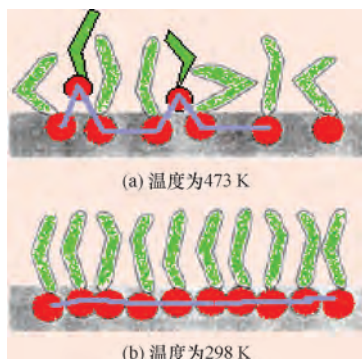


图 8 温度对表面活性剂头基位置分布的影响

Fig. 8 Effect of temperature on head group of surfactants

分布变宽,上下交错现象明显,界面变得粗糙。这种交错的界面当继续析液或者稍有波动时,很容易使液膜破裂,这是温度升高泡沫稳定性变差的原因之一。

5 结论与建议

1) 低温条件下,可以采用半衰期来研究泡沫稳定性,而当温度超过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,泡沫封堵法更适用于评价泡沫的高稳定性。

2) 低温条件下,LAS18 泡沫稳定性最强,此时稳定性主要决定于表面活性剂的极性头;高温条件下,LAS22 泡沫稳定性最强,此时表面活性剂的疏水链起决定性作用。

3) 从分子模拟结果可以看出,高温下表面活性剂疏水链卷曲程度越高,尾链相互缠绕交错越复杂,泡沫稳定性越强。

4) 温度升高,表面活性剂头基分布变宽,上下交错现象明显,界面变得粗糙,泡沫膜越容易破裂,这是温度升高泡沫稳定性变差的原因之一。

5) 建议继续加强不同复杂条件下(矿化度、黏土颗粒、油相)泡沫稳定性的研究。

参 考 文 献

- [1] 李公让,蓝强,薛玉志,等. 泡沫析液行为的分子模拟研究[J]. 石油学报,2009,30(6):927-931.
Li Gongrang, Lan Qiang, Xue Yuzhi, et al. Molecule simulation of foam drainage behavior[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(6):927-931.
- [2] 蓝强,张妍,冯希忠,等. 用显微观测法评价泡沫钻井液的稳定性[J]. 钻井液与完井液,2010,27(4):1-3.
Lan Qiang, Zhang Yan, Feng Xizhong, et al. Stability evaluation on foam drilling fluid with micrographic methods[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2010, 27(4):1-3.
- [3] 蓝强,张敬辉,李公让,等. 动态条件下的泡沫行为研究进展[J]. 钻井液与完井液,2009,26(4):62-65.
Lan Qiang, Zhang Jinghui, Li Gongrang, et al. Research progress made of foams under dynamic condition[J]. Drilling Fluid

- & Completion Fluid, 2009, 26(4):62-65.
- [4] 王玉斗,李茂辉,温科扬,等. 泡沫渗流机理及渗流模型研究[J]. 石油钻探技术,2010,38(4):104-107.
Wang Yudou, Li Maohui, Wen Keyang, et al. Study on mechanism and modeling of foam flow in porous media[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(4):104-107.
- [5] Khristov K, Exerowa D, Christov L, et al. Foam analyzer: an instrument based on the foam pressure drop technique[J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75(11):4797-4803.
- [6] Son H J, Lim Y L. Multiscale simulation starting at the molecular level for adsorption process development[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(1):108-111.
- [7] 张中宝,李彦岭,王贵,等. 高温高压水基微泡沫钻井液静密度研究[J]. 石油钻探技术,2008,36(3):66-68.
Zhang Zhongbao, Li Yanling, Wang Gui, et al. Study on HTHP density of water-based micro-foam drilling fluids[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(3):66-68.
- [8] Nguyen A V, Schulze H J. Colloidal science of flotation[M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2004:865-872.
- [9] 李雪松,王军志,王曦. 多孔介质中泡沫驱油微观机理研究[J]. 石油钻探技术,2009,37(5):109-113.
Li Xuesong, Wang Junzhi, Wang Xi. Studies of microcosmic foam driving mechanism in porous medium [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(5):109-113.
- [10] 张守军,郭东红. 超稠油自生二氧化碳泡沫吞吐技术的研究与应用[J]. 石油钻探技术,2009,37(5):101-104.
Zhang Shoujun, Guo Donghong. Researches and applications of self-generating carbon dioxide foam huff-puff technology in super-thick-oil recovery [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(5):101-104.
- [11] 张锐,王瑞和,邱正松,等. 利用光散射原理评价泡沫钻井液的稳定性[J]. 石油学报,2005,26(1):105-108.
Zhang Rui, Wang Ruihe, Qiu Zhengsong, et al. Stability evaluation of foam drilling fluid using light backscattering theory [J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(1):105-108.
- [12] 王杰祥,李娜,孙红国,等. 非均质油层空气泡沫驱提高采收率试验研究[J]. 石油钻探技术,2008,36(2):4-6.
Wang Jiexiang, Li Na, Sun Hongguo, et al. Experiment study of improved oil recovery through air foam flooding in heterogeneous reservoir [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(2):4-6.
- [13] 张荣,谭载友,郑敦胜,等. 特殊缔合体系 TFE 水溶液分子动力学模拟[J]. 物理化学学报,2008,24(3):428-432.
Zhang Rong, Tan Zaiyou, Zheng Dunsheng, et al. Molecular dynamics simulations on the special system of TFE aqueous solution [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, 24(3):428-432.
- [14] 苑世领,崔鹏,徐桂英,等. 气液界面上阴离子表面活性剂单层的分子动力学模拟[J]. 化学学报,2006,64(16):1659-1664.
Yuan Shiling, Cui Peng, Xu Guiying, et al. Molecular dynamics on the monolayer of anionic surfactant at vapor/liquid interface [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(16):1659-1664.
- [15] 陈贻建,苑世领,徐桂英. 表面活性剂界面自组装的分子动力学模拟[J]. 化学通报,2004,28(11):813-818,840.
Chen Yijian, Yuan Shiling, Xu Guiying. Molecular dynamics simulations for interfacial self-assembly of surfactant [J]. Chemistry, 2004, 28(11):813-818,840.
- [16] Stevenson P, Mantle M D, Sederman A J, et al. Quantitative measurements of liquid holdup and drainage in foam using NMRI[J]. AIChE Journal, 2007, 53(2):290-296.
- [17] Tadros T. Colloid stability: the role of surface forces[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2007:1075-1082.
- [18] Nguyen A V. Liquid drainage in single plateau borders of foam[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 249(1):194-199.