

一种新型抗凝析油起泡剂的研制与性能研究

蒋文学^{1,2}, 李 楷^{1,2}, 周 然^{1,2}, 赵倩云^{1,2}, 汪小宇^{1,2}, 李 勇^{1,2}, 李养池^{1,2}

(1 川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院 2 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室)

蒋文学等. 一种新型抗凝析油起泡剂的研制与性能研究. 钻采工艺, 2010, 33(6): 109-112

摘 要: 针对起泡剂耐温、耐盐及抗凝析油的性能特点, 结合中海油某油气田气藏的特点, 同时根据表面活性剂的起泡和稳泡性能, 研制出了一种新型抗凝析油起泡剂。对该新型抗凝析油起泡剂进行一系列性能评价, 得出新型抗凝析油起泡剂在室温下蒸馏水含40%的凝析油中, 泡沫质量分数77%, 半衰期14.67 min; 在140℃下含40%的凝析油的某油田地层水中泡沫质量分数70%, 半衰期5 min。该起泡剂与某油田压裂液添加剂配伍性能良好, 适合该压裂液体系。

关键词: 凝析油; 半衰期; 非离子表面活性剂; 协同效应

中图分类号: TE 357 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-768X.2010.06.034

目前, 随着气井的勘探开发, 含凝析油气田日益增多^[1]。海上气井中凝析油含量相对较高, 甚至高达40%。由于油类本身属于消泡剂^[2], 故一般的起泡剂在含凝析油井中根本不起作用, 就更谈不上满足施工要求, 这样含凝析油的井给施工带来了很大的困难。在国内, 抗凝析油起泡剂种类稀少, 价格昂贵, 且有些性能较差, 尤其当凝析油含量高达10%或更高时, 多数起泡剂并不起泡^[3]。为解决含凝析油的气井的起泡问题, 需开发一种新型抗凝析油起泡剂。新型抗凝析油起泡剂必须有较好的起泡能力、抗凝析油能力、抗矿化度能力及其抗高温能力, 并且原料来源广, 价格合适。

抗凝析油起泡剂一般用于气井压裂中, 主要起两个作用, 一在施工起泡后减小冻胶施工摩擦阻力, 提高施工冻胶的携砂性能; 二是降低返排液汽化水密度, 增加地层能量, 利于压裂液的返排。若起泡剂在高凝析油、高矿化度、高温下, 起泡性能很差, 就起不到增能返排作用, 残留的压裂液越多, 就对地层的伤害越大, 从而影响气井产量^[4]。因此, 抗凝析油起泡剂的开发对压裂就更有意义了。本文的主要内容是以某油田油气藏为条件, 合成并复配起泡剂体系。对抗油、抗盐起泡剂体系配方进行了初步研究, 并在较高温度(130℃~140℃)的实验条件下对起泡剂的起泡、稳泡和抗油、抗盐、抗温等进行了验

证性实验, 以满足气田中施工的需要。

一、抗凝析油起泡剂的室内研制

GJ-3S型高速搅拌器, 德国K100表/界面张力仪, 美国PVS高温高压流变仪, 美国ACFDS-800-1000高温高压岩心流动试验仪, 六速旋转黏度计, 秒表等。

结合中海油某油气田气藏的特点, 开发出来的抗凝析油起泡剂由表面活性剂A、表面活性剂B和表面活性剂C以一定比例复配而成。表面活性剂A(实验室自制)长链油基表面活性剂, 有较强的起泡能力、优异的稳泡润湿、渗透、乳化、柔软功能; 表面活性剂B是一种由亲水性糖苷键和疏水性的配位键形成双子结构的非离子型表面活性剂, 有较强的起泡、乳化和分散性能。表面活性剂C是带有磺酸基团的一种表面活性剂, 有较强的起泡和抗温性能。在高含量的凝析油中, 依靠表面活性A的亲油基团与凝析油乳化, 降低油水界面张力效能, 形成混合胶束, 依靠表面活性剂B与表面活性C的协同作用, 形成混合胶束, 降低表面张力效率。复配后表面活性剂在调速电动搅拌器高速搅拌下产生泡沫, 抗凝析油起泡剂中的表面活性剂A和B都有比较好的稳泡效果。这样抗凝析油起泡剂能在高达40%含油水中产生大量泡沫并有较好的稳泡能力。

收稿日期: 2009-09-23; 修回日期: 2010-10-24

作者简介: 蒋文学(1985-), 助理工程师, 长江大学应用化学专业学士(2008), 从事压裂酸化配方及工艺技术研究。地址: (710021) 陕西西安未央区长庆油田兴隆园小区, 电话: 029-86594877, E-mail: wwxue_j@126.com

二、抗凝析油起泡剂的特性

1. 抗凝析油起泡剂用量确定

目前对起泡剂的性能评价尚无统一的标准方法^[5]。搅拌法是美国工业界评价发泡剂性能的一种常用方法,测定周期短,耗药量少,操作简单,测定结果重复性好,可靠性高。在本实验中主要采用此方法测定起泡剂的起泡能力和形成泡沫的稳定性。具体方法是:用量筒取 100 ml 蒸馏水倒入搅拌杯中,启动搅拌机,在 8 000 r/min 下搅拌 1 min,倾入 500 ml 量筒中,记录泡沫达到的最大体积 V ,启动秒表至析出 50 ml 液体时的时间为半衰期 $t_{1/2}$ (min),泡沫质量分数 $F_g = (V - 100)/V \times 100\%$ 。

在室温下分别评价了抗凝析油起泡剂在蒸馏水和 90℃、 2×10^4 mg/L、KCl、40% 凝析油中的起泡性能(凝析油来自某油气田),结果见表 1。

表 1 起泡剂的起泡性能

起泡剂用量	蒸馏水		90℃、 2×10^4 mg/L、KCl、40% 凝析油	
	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$
0.1%	74.3%	5.28	33.3%	0.25
0.2%	75.9%	6.5	52.4	1.37
0.3%	77.8%	6.55	64.3%	3.0
0.4%	79.4%	6.72	69.7%	4.28
0.5%	80%	7.23	72.6%	4.6
0.6%	80.4%	7.38	73.7%	5.15
0.7%	80.2%	7.53	74.7%	5.90
0.8%	80.4%	7.58	75.6%	6.42
0.9%	80.2%	7.60	75.8%	6.80
1%	80.4%	7.78	76.2%	6.89

从表 1 中可以看出在蒸馏水中抗凝析油起泡剂用量在 0.3% 时,泡沫质量分数达到 77.8%,半衰期 6.72 min,完全可以满足一般起泡剂的性能;在 $2 \times$

10^4 mg/L KCl、90℃、40% 凝析油中,起泡剂用量在 0.8% 时,泡沫质量分数达到 75.6%,半衰期 6.42 min,鉴于中海油某油田含有高凝析油,高温的条件下,选择 0.8% 抗凝析油起泡剂来评价各项性能。

表 2 起泡剂抗油性

油含量	蒸馏水		地层水	
	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$	F_g	$t_{1/2}$
0%	80.2%	7.53	80.2%	7.37
5%	80.0%	7.55	79.2%	7.57
10%	78.3%	8.7	77.8%	7.3
20%	77.8%	9.92	75.0%	6.63
30%	77.3%	12.72	73.8%	6.18
40%	77.0%	14.67	71.8%	5.83
50%	75.6%	16.35	69.8%	5.53

2. 抗油性

在室温下分别评价了 0.8% 抗凝析油起泡剂在蒸馏水和地层水(来自某油气田)中的抗凝析油性能,结果见表 2。从表 2 中可以看出起泡剂在蒸馏水和地层水中泡沫质量分数都随凝析油的含量的增加而减少;在蒸馏水中半衰期随油的含量的增加而增加,在地层水中半衰期随油的含量的增加而减少。在室温下蒸馏水中含 40% 的凝析油中,泡沫质量分数 77%,半衰期 14.67 min;起泡剂在蒸馏水中油水界面形成混合胶束,形成水包油体系,表面活性剂 A 和 B 有较强的稳泡性能,增加了半衰期;地层水中带电离子在水包油界面上加速了两相分离,半衰期减短。

3. 抗盐性

地层中所含盐类常见有 KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂ 等几种。在室温下的蒸馏水中配制一系列不同浓度盐水溶液,加入 0.8% 抗凝析油起泡剂测量其抗 KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂ 性能,结果见表 3。

表 3 起泡剂抗盐性能

盐含量 /mg·L ⁻¹	KCl		NaCl		CaCl ₂		MgCl ₂	
	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$	F_g	$t_{1/2}/\text{min}$
5000	80.4%	6.97	80.4%	6.98	80.4%	6.85	80.4%	7.05
10000	80.2%	6.93	80.4%	6.93	80.2%	6.98	80.4%	7.25
20000	80.4%	6.95	80.2%	6.87	80.0%	7.2	80.2%	7.37
40000	80.2%	7.02	79.8%	7.45	80.0%	7.38	80.2%	7.72
60000	80.0%	7.12	79.6%	7.50	79.6%	8.12	80%	8.15
80000	79.8%	7.30	79.6%	7.83	79.8%	8.32	79.8%	8.38
100000	79.4%	7.63	79.4%	8.12	79.6%	9.08	79.6%	8.77

从表3中可以看出 KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂对起泡剂的泡沫质量分数和半衰期影响不大,随盐度的增加泡沫质量分数略微下降,但盐度的增加半衰期增加,由于离子在泡沫表面形成带电层,与相邻的泡

沫带相同电荷,同性相斥,这样使半衰期增长;并且2价盐的半衰期比1价的半衰期要长,这进一步说明离子对起泡剂的半衰期有一定的稳泡作用。

表4 起泡剂抗温性能

温度 / (°C)	蒸馏水		地层水		60% 蒸馏水 + 40% 凝析油		60% 地层水 + 40% 凝析油	
	<i>F_g</i>	<i>t</i> _{1/2} /min	<i>F_g</i>	<i>t</i> _{1/2} /min	<i>F_g</i>	<i>t</i> _{1/2} /min	<i>F_g</i>	<i>t</i> _{1/2} /min
30	80.2%	7.40	80.4%	7.89	77.8%	14.45	72.4%	6.45
40	80.2%	6.67	80.2%	7.25	77.5%	13.23	72.0%	6.23
50	80.0%	6.00	80%	6.53	77.8%	12.58	71.6%	6.08
60	79.8%	5.70	79.8%	5.90	77.3%	9.03	71.6%	5.87
70	79.8%	5.47	80%	5.03	76.5%	7.54	71.4%	5.53
80	79.6%	4.87	79.8%	4.75	76.2%	7.34	70.6%	5.33
90	79.2%	4.65	79.6%	4.57	76.2%	7.03	70.4%	5.27
100	79.2%	4.53	79.8%	4.5	76.2%	6.97	70.4%	5.26
110	78.9%	4.42	79.6%	4.52	75.6%	6.87	70.4%	5.17
120	78.7%	4.35	79.6%	4.45	75.3%	6.72	70.2%	5.12
130	78.5%	4.22	79.4%	4.33	74.7%	6.67	70.2%	5.17
140	78.3%	4.2	79.2%	4.23	74%	6.73	70.2%	5.03

4. 抗温性

在蒸馏水、地层水、蒸馏水+40%的凝析油和地层水+40%的凝析油中加入0.8%抗凝析油起泡剂,评价在不同的温度下的泡沫质量分数和半衰期。大于100℃的测量:将溶液加热到该温度保持4h,降温到95℃再测量。结果见表4。

从表4中可以看出起泡剂的泡沫质量分数对温度不敏感,在30℃到140℃泡沫质量分数有略微下降。高温下半衰期都有不同程度的缩短,泡沫随着温度的升高半衰期急剧的缩短,但当温度到70℃以后,在高温下半衰期仍大于4min。起泡剂在地层水+40%凝析油和140℃中泡沫质量分数有70%,半衰期5min。抗凝析油起泡剂的各项性能均能完全满足压裂施工的抗油、抗温、抗盐要求。

三、抗凝析油起泡剂在压裂液体系中综合性评价

根据某油田某压裂液体系:0.55% HPG + 0.8% 新型抗凝析油起泡剂 + 0.3% CQ3 + 0.4% YL1 + 1.0% YL2 + 0.2% JS2 + 0.1% YW1 + 0.2% YW3 + 清水交联剂 YJ6, 交联比 100 : 0.55。

1. 基液性能

压裂液体系基液性能是压裂液体系性能地面条件下比较直观的表征,是现场把握压裂液性能的重

要指标。室内对加入抗凝析油起泡剂后压裂液基液性能进行了评价,结果见表5。

表5 基液性能检测结果

HPG 浓度	黏度 /mPa·s	pH 值	延迟时间 /s
0.55%	96	11	160

2. 添加剂自身配伍性

按照某油田现用压裂液体系添加剂的加量,评价在不同温度下和添加剂的配伍性能。室温放置24h和140℃的条件下放置4h,无浑浊、沉淀等不配伍现象产生,说明加入抗凝析油起泡剂后与各添加剂配伍性良好。

3. 耐温耐剪切性能

良好的压裂液体系应具备储层温度下的热稳定性(特别是高温井),不能由于温度的升高而使黏度有较大的降低,同时液体体系还应有抗机械剪切的稳定性,不会因为流速的增加而发生大幅度的降解。实验室在1.0MPa、170s⁻¹下用PVS高温高压流变仪评价了加入抗凝析油起泡剂压裂液体系在不同温度下的耐温耐剪切性能,结果见图1。

从实验结果可以看出,压裂液体系在储层温度下连续剪切时黏度仍大80mPa·s,说明加入抗凝析

油起泡剂后不影响压裂液耐温耐剪切性能,能够满足压裂施工需要。

4. 破胶性能

为减少对地层的伤害,施工结束后要求冻胶液能够快速破胶。室内在 140℃ 下对冻胶液中加入抗凝析油起泡剂后进行了静态破胶实验评价,结果见表 6。

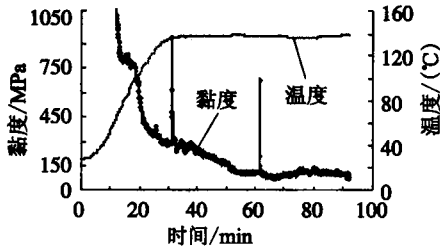


图1 高温(140℃)压裂液体系耐温耐剪切性能

表 6 140℃ 破胶性能

APS 浓度	黏度/mPa·s				
	30min	45min	60min	75min	90min
0.011%	8.7	-	-	-	-
0.01%	10.3	8.1	-	-	-
0.009%	-	10.9	7.6	-	-
0.008%	-	12.3	9.1	-	-

从表 6 可以看出,不同破胶剂浓度在 140℃ 下的在 90 min 内静态破胶,加入抗凝析油起泡剂后冻胶体系均能彻底破胶,破胶液黏度均小于 10 mPa·s。抗凝析油起泡剂加入后不影响冻胶体系的破胶。

5. 破胶液助排性能

施工结束后大部分注入液体应能返排出井外,以减少压裂液的损害,排液愈完全,增产效果愈好。用 K100 表/界面张力仪测量了加入抗凝析油起泡剂压裂液的破胶液的表/界面张力,其表面张力为 24.5 mN/m,界面张力为 0.44 mN/m 破胶液体系具有较好的助排性能。

6. 岩心伤害

用美国 ACFDS-800-1000 高温高压岩心流动试验仪对加入抗凝析油起泡剂后的压裂液的破胶液进行了静态岩心伤害评价,结果见表 7。

从实验数据可以看出,加入抗凝析油起泡剂的压裂液配方对某油田储层平均伤害率为 10.5%,属

于低伤害压裂液体系,不影响压裂液体系。

表 7 岩心伤害

岩心号	层位	孔隙度	气测渗透率 /10 ⁻³ μm ²	伤害率
1	X ₃	12.7%	36.44	9.8%
2	X ₃	13.1%	26.29	11.2%

四、认识与结论

(1) 通过实验室合成和对不同性能的表面活性剂进行复配,开发出了一种新型抗凝析油起泡剂。

(2) 起泡剂在室温蒸馏水含 40% 的凝析油中,泡沫质量分数 77%,半衰期 14.67 min;起泡剂在 40% 的凝析油,140℃,某油田地层水中起泡,泡沫质量分数 70%,半衰期 5 min。

(3) 抗凝析油起泡剂在蒸馏水和地层水泡沫质量分数随凝析油含量的增加逐渐下降;蒸馏水中随凝析油含量的增加,泡沫半衰期逐渐增加;在地层水中随凝析油含量的增加,泡沫半衰期逐渐减短;温度对抗凝析油起泡剂的整体性能影响不大;矿化度对抗凝析油起泡剂的泡沫质量分数对的影响不大,随矿化度的增加略微下降;半衰期随矿化度的增加略微增加。

(4) 并且抗凝析油起泡剂与某油田压裂液添加剂配伍性能良好。并且不影响压裂液的其他性能,满足施工要求。

参考文献

[1] 王遇冬. 我国凝析油气综合利用现状及若干认识 [J], 石油与天然气化工, 1994, 23(1): 1-7.
 [2] 余海棠. 一种起泡剂的研制及其性能研究 [J], 钻采工艺, 2007, 30(1): 108-110.
 [3] 廖东. 抗凝析油泡排剂 HY-4 的合成与泡沫性能 [J]. 天然气工业, 2007, 27(11): 85-87.
 [4] 冯虎, 吴晓东, 李明志, 等. 凝析气藏压裂返排参数对气井产能的影响 [J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(1): 83-86.
 [5] 李莲明, 李治平. 国内外含水气井化学排水新技术综述 [J]. 天然气技术, 2008, 2(3): 37-40.

(编辑: 包丽屏)