doi:10.11764/j.issn.1672-1926.2016.11.013

天然气开发

纳米粒子增强泡排剂性能及影响因素研究

武俊文[1],贾文峰[2],雷　群[1],熊春明[1],曹光强[1],张建军[1],李　隽[1],廖　东[3],胡志国[4]

(1.中国石油勘探开发研究院,北京 100083;2.中国石化石油工程技术研究院,北京 100101;
3.中国石油集团川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院,四川 成都 610051;
4.西南油气田分公司重庆气矿,重庆 400021)

摘要:针对深层产水气井温度高(110～150℃)、矿化度高的特点,通过在普通液相泡排剂中引入合适尺寸、疏水程度的纳米粒子充当固态稳泡剂,使其吸附在气水界面形成稳定的空间壁垒,阻止气泡的聚并和歧化,从而极大地提高了普通液相泡排剂的起泡性与稳定性。为了给现场施工提供指导,利用高温高压泡沫评价仪实时评价研究了添加纳米粒子的泡排剂随浓度变化的性能,同时还考察了矿化度、温度、压力这 3 种外界因素对添加纳米粒子的泡排剂性能的影响。添加纳米粒子的泡排剂在矿化度为 250 000mg/L 下,其初始起泡体积 V_0 和泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 分别高达 2 180mL 和 760s;在 150℃高温下其初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 分别高达 1 925mL 和 700s;这些数据证明纳米粒子对泡排剂性能具有显著增强作用。该添加纳米粒子的泡排剂在重庆气矿现场应用效果良好。

关键词:排水采气;纳米粒子;泡排剂;气井

中图分类号:TE39　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1672-1926(2017)08-1274-06

引用格式:Wu Junwen,Jia Wenfeng,Lei Qun,*et al*.Foam unloading agent stabilized by nanoparticles and the study of its affecting factors[J].Natural Gas Geoscience,2017,28(8):1274-1279.[武俊文,贾文峰,雷群,等.纳米粒子增强泡排剂性能及影响因素研究[J].天然气地球科学,2017,28(8):1274-1279.]

0　引言

20 世纪 90 年代以来,国内天然气勘探与开发连续取得长足进步。然而,随着天然气生产规模的扩大,产水井数逐年增多,导致气量急剧下降,甚至造成水淹停产,从而严重威胁气井稳定生产,降低气藏采收率[1]。排水采气是解决气井产水的有效方法,也是水驱气田生产中常见的采气工艺。目前,国内外较常用的排水采气工艺包括柱塞气举排水采气工艺、机抽排水采气工艺、电潜泵排水采气工艺、优选管柱排水采气工艺、泡沫排水采气工艺等[2,3]。泡沫排水采气工艺因其施工便利、成本低廉、见效快等优点,已成为国内外气田应用最为广泛的排水采气工艺,占国内排水采气的 39%左右[4]。泡沫排水采气工艺就是将泡排剂注入携液能力不足的生产井井底,在天然气流的搅动作用下,泡排剂会与井底积液充分混合并产生大量低密度的泡沫,使得井底积液随气流从井底携带到地面,从而达到稳产、增产以及延长其自喷期的目的。泡排剂的性能是泡沫排水采气工艺的关键。针对气井地质条件的恶化,国内外学者研究出适应不同地质条件的泡排剂。目前,国内现有的泡排剂一般适用于 90℃以下的地层条件,随着地层温度的升高,其起泡能力和稳定能力大幅降低,在高于 115℃时甚至不起泡,严重制约了泡沫排水采气工艺在高温气井中的应用。

为解决深层高温产水气井泡沫排水采气问题,研制的泡排剂要求在 90～150℃范围具有较好的起泡、稳泡、抗高矿化度能力[5,6]。目前提高泡沫稳定

收稿日期:2016-06-03;**修回日期**:2016-09-10.

基金项目:中国石油股份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"课题"深层油气藏改造、堵水与举升技术"(编号:2014-32-07)资助.

作者简介:武俊文(1985-),女,山西左云人,工程师,博士,主要从事油田化学剂研究.**E-mail**:wujunwen@petrochina.com.cn.

性的方式主要有:①通过对表面活性剂之间进行复配,这主要是利用了表面活性剂协同效应,更有效发挥 Margangoni 效应[7];②加入聚合物增加体系黏度来降低泡沫的排液速率从而达到稳定泡沫的效果。然而,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;加入的聚合物则会在高温下热降解,所残留的有机物残渣在一定程度上会造成地层伤害。因此,这些增强泡沫稳定性的方式都存在一些不足。

纳米技术作为一种以纳米尺度分析、操控物质界的新型科学技术,已经在能源、食品、材料等方面得到广泛的应用[8,9]。近年来随着纳米技术的发展,纳米稳泡技术在食品、矿物浮选、消防灭火等方面逐渐显露出优势,但是其在排水采气领域尚无相关报道。在本文中,通过在本实验室研制的常规泡排剂中加入合适的纳米粒子,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降低气泡聚并率和歧化率,从而提高泡沫稳定性。

选择纳米粒子需要考虑的主要因素有:

(1)纳米粒子的形状:各向同性的纳米粒子(如球状纳米粒子)相对于各向异性的纳米粒子(如棒状纳米粒子)而言,有着更大的有效接触面积。

(2)纳米粒子的组成:考虑到高温深层气井泡排剂的需求,选择的纳米粒子应该有一定的耐高温以及耐腐蚀性。

(3)纳米粒子的疏水程度:纳米粒子的脱附能可通过如下公式计算(纳米粒子提高泡沫稳定性机理研究):

$$\Delta G_{\text{remove}}=\pi R^2\gamma_{\text{AW}}(1\pm\cos\theta)^2 \quad (1)$$

式中:ΔG_{remove}为将一个吸附于界面的颗粒拉入体相中所需要的能量,kJ/mol;R 为颗粒的半径,m;γ_{AW}为气液界面张力,N/m;θ 为颗粒与水相、液相的接触角,°;当颗粒从界面移进水相时,括号内符号为负;移进空气或油相时,符号为正。

脱附能在接触角为 90°附近时最大,随接触角升高或者降低会迅速减小,在大于 150°或小于 30°时,所需能量可忽略不计,此种颗粒不能达到稳定泡沫的目的。

(4)纳米粒子的尺寸:颗粒的粒径越小,比表面积越大,有利于颗粒与气液界面的充分接触,同时粒径较小的颗粒更有利于增大体系黏度降低液膜排液速率,而粒径越大的纳米粒子则越易受重力作用从液膜中脱落而降低其稳泡性。综合以上分析,选择接触角在 45°~75°、直径小于 80nm 的球状二氧化硅球作为固体稳泡剂,研制出在 150℃下仍具有较好起泡、稳泡和抗矿化度能力的泡排剂,并考察了泡排剂浓度、温度、压力、矿化度对该纳米粒子稳定的泡排剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

实验药品:实验室自制液相泡排剂 DQ(阴—非离子表面活性剂与两性离子表面活性剂复配产物);正硅酸乙酯(TEOS)、硅烷偶联剂 A、氨水、乙醇、碳酸氢钠($NaHCO_3$)、氯化镁($MgCl_2$)、氯化钙($CaCl_2$)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)及硫酸钠(Na_2SO_4),这些药品均为分析纯,购自北京化学试剂厂。实验中所有用水均为去离子水(18mΩ·cm)。实验中用到的矿化度为 50 000mg/L、100 000mg/L、150 000mg/L、200 000mg/L、250 000mg/L 的模拟地层水,均根据国内不同井的水分析数据而配制。

实验仪器:高温高压泡沫性能评价仪(海安县石油科研仪器公司)、电子天平、磁力搅拌器、干燥箱。

1.2 实验方法

1.2.1 改性纳米二氧化硅球的制备

首先,通过 Stöber 水解法[10]制备需要尺寸的纳米二氧化硅球。然后将得到的纳米二氧化硅球在转速为 3 000r/min 下离心 10min 并用乙醇清洗3~4 次,再将离心产物于烘箱中 40℃下放置 3h 以彻底干燥。接下来,用硅烷偶联剂对制备得到的含丰富羟基的二氧化硅球溶液进行接枝改性。对于一个典型的实验其具体操作如下:将 500mg 二氧化硅球溶于 3mL 乙醇中,然后依次向次混合物中加入 100μL 硅烷偶联剂以及 50μL 氨水,将次混合体系于 40℃下加热回流 8h。将反应后的混合物在转速为 3 000r/min下离心 10min 并用乙醇清洗数次以除去过量的反应试剂,然后于 90℃干燥 1h 即得到需要的具有一定疏水程度的纳米二氧化硅球。

1.2.2 泡沫评价方法

利用高温高压泡沫评价仪对泡排剂进行评价测试,通过记录泡排剂的初始起泡体积 V_0 及泡沫衰减到一半高度的时间 $t_{1/2}$ 来反映泡排剂的起泡性和稳泡性。

2 实验结果与讨论

2.1 改性纳米二氧化硅球对泡排剂起泡性和稳定性的影响

表 1 为向 0.1%浓度的本实验室研制的泡排剂

DQ 中添加不同浓度的硅烷偶联剂改性的纳米二氧化硅球后的初始起泡体积 V_0 与泡沫高度衰减到一半的时间即半衰期 $t_{1/2}$ 的变化情况。可以看到，与未添加纳米粒子的泡排剂相比（纳米粒子浓度为0%），添加纳米粒子后，泡排剂的初始起泡体积 V_0 与半衰期 $t_{1/2}$ 都有了大幅的提高，证明选用的纳米粒子具有很强的稳泡能力，同时随着纳米粒子浓度的增加，初始起泡体积 V_0 与半衰期 $t_{1/2}$ 的变化趋势为先增加后降低，这说明纳米粒子增强泡沫稳定性并不是浓度越高越好，而是存在一个最优值。

表 1 在本实验室研制的泡排剂 DQ 加入不同浓度的改性纳米二氧化硅球后初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 的变化情况

Table 1 Variation of initial foam volume V_0 and half life period $t_{1/2}$ when adding different concentrations of modified nanoparticle to liquid foam unloading agent DQ

纳米粒子浓度/(mg/L)	0	10	20	30	40	50
初始起泡体积 V_0/mL	1 800	1 910	2 030	2 010	1 970	1 920
泡沫半衰期 $t_{1/2}$/s	520	600	660	640	610	580

注：本测试矿化度为 200 000mg/L，压力为 1MPa

2.2 改性纳米二氧化硅增强泡排剂性能的机理分析

从微观结构分析，由于普通泡排剂形成的泡沫其液膜依然是由表面活性剂排列组成，因此具有一定的动态流动性[11]，不能阻止由于气泡内部 Laplace 压力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可以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（也称 Ostwald 熟化）。

从热力学角度分析，Binks 等[12]研究得出颗粒脱附气水界面的能量约为几千 K_BT（K_B是玻尔兹曼常数，T 是绝对温度），而表面活性剂在气水界面的脱附能仅为几个 K_BT，远远小于固体颗粒，因此，固体的纳米粒子在气水界面一旦吸附便很难再脱附下来[13]，具有比一般表面活性剂更强的稳泡能力。另一方面，纳米粒子也会增加泡沫体系的黏度，降低液膜的排液速率，也可以阻止气泡的 Ostwald 熟化。

2.3 泡排剂浓度对泡排剂性能的影响

为了给现场试验以及施工提供更好的理论依据，研究了添加纳米粒子的泡排剂随浓度变化的性能。如表 2 所示，在浓度小于 0.5%时，随着泡排剂浓度的增加，其初始起泡体积 V_0 与半衰期 $t_{1/2}$ 呈增加趋势；在浓度大于 0.5%时，随着浓度的增加，其初始起泡体积 V_0 与半衰期 $t_{1/2}$ 呈下降趋势。而在浓度小于 0.5%时，其上升趋势根据急缓不同又分为 2 个阶段，在小于 0.3%时，其增加趋势较缓，此段曲线斜率较小，而在浓度大于 0.3%时，其增加趋势较急，此段曲线斜率较大，这代表在小于和大于 0.3%时有着不同的增强机理。具体分析如下：①在浓度小于 0.3%时，此阶段溶液中表面活性剂浓度小于 CMC（临界胶束浓度），随着表面活性剂浓度的增加，溶液表面张力持续下降，生成的泡沫数量也不断增多，泡沫性能得到增强；②当浓度大于 0.3%时，此阶段溶液中表面活性剂浓度大于 CMC，因此随着浓度的继续增高，溶液表面张力不再减少，增加的表面活性剂分子会富集形成致密的膜，增强泡沫稳定性；③当浓度大于 0.5%时，随着浓度的继续增大，泡沫的含液量下降，从而增加泡沫“脆性”，降低泡沫稳定性。同时通过本部分实验，可以看到添加纳米粒子的泡排剂在 0.5%具有最高的初始起泡体积 V_0 与半衰期 $t_{1/2}$，分别高达 2 220mL、780s，该值远高于目前国内广泛应用的泡排剂的指标。

表 2 初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 随纳米粒子泡排剂浓度的变化情况

Table 2 Variation of initial foam volume V_0 and half life period $t_{1/2}$ with concentration of the nanoparticle foam unloading agent

泡排剂浓度/%	初始起泡体积 V_0/mL	泡沫半衰期 $t_{1/2}$/s
0.1	2 030	660
0.2	2 068	690
0.3	2 093	710
0.4	2 143	755
0.5	2 220	780
0.6	2 202	773
0.7	2 185	769
0.8	2 166	760
0.9	2 154	754
1.0	2 129	745

注：本测试温度为 130℃，矿化度为 200 000mg/L，压力为 1MPa

2.4 矿化度对泡排剂性能的影响

为了考察添加了纳米粒子的泡排剂的抗矿化度能力，对 0.5%的泡排剂在矿化度分别为 50 000mg/L、100 000mg/L、150 000mg/L、200 000mg/L 以及 250 000mg/L的模拟地层水中的起泡以及稳泡能力

进行了评价测试。如表 3 所示,泡沫的初始起泡体积 V_0 随矿化度的增加呈现平缓下降趋势,而泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 在矿化度小于 100 000mg/L 时呈急剧下降趋势(斜率大),在矿化度大于 100 000mg/L 时则呈平缓下降趋势。泡排剂的起泡性和稳泡性随矿化度增加呈微弱下降趋势可以通过 DLVO 双电层理论得到解释。在正常状态下,液膜两侧由表面活性剂分子的电离基团与其平衡离子构成的双电层有相互排斥的作用,可以阻止液膜变薄,而在高矿化度的模拟地层水中,矿化离子会降低液膜之间双电层的静电排斥力,从而增加气泡的聚并率。值得注意的是,研制的泡排剂在矿化度为 250 000mg/L 下,其初始起泡体积 V_0 和泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 分别高达 2 180mL 和 760s,实验数据证明该泡排挤具有优异的抗矿化度能力,这是由于选用的纳米粒子形成的固态膜不会受到矿化离子的干扰,另外,自主研发的泡排剂 DQ 选用了强极性头基的离子型表面活性剂,其极性头基的电离不会受到溶液中其他离子的影响,因此使得泡排剂具有更好地抗矿化离子能力。

表 3 初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 随矿化度的变化情况

Table 3 Variation of initial foam volume V_0 and half life period $t_{1/2}$ with salinity

矿化度/(mg/L)	50 000	100 000	150 000	200 000	250 000
初始起泡体积 V_0/mL	2 250	2 235	2 230	2 200	2 160
泡沫半衰期 $t_{1/2}$/s	950	840	820	780	765

注:本测试温度为 130℃,压力为 1MPa,泡排剂浓度为 0.5%

2.5 温度对泡排剂性能的影响

针对深层高温气井排水采气工艺要求,研发的泡排剂应在 90~150℃范围内具有较好的起泡和稳泡能力,基于此研发要求,考察了 0.5%浓度的添加纳米粒子的泡排剂在 90~150℃的初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$。如表 4 所示,随着温度的升高,初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 都呈缓慢下降趋势,这主要是由于温度升高时会发生如下变化:①液膜的表面黏度降低,液膜排液速率增加,气泡的聚并率和歧化率增加;②液体蒸汽压增加,液膜的蒸发速度加剧,液膜变薄;③气泡分子运动加剧,气体膨胀趋势增加,液膜变薄,"气窜"增加。

由上述分析可知,随着温度的升高,泡排剂性能的下降是不可避免的,然而研制的泡排剂在 150℃高温下其初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 仍然分别高达 1 925mL 和 700s,这主要是由于一方面选用的固态稳泡剂——纳米粒子其本身具有很好的耐高温性,另一方面,纳米粒子形成的空间壁垒网络结构可以抵御由于液膜变薄导致的起泡聚并和歧化。此外,自主研发的泡排剂 DQ 由于充分考虑到气液界面上表面活性剂分子之间的相互作用,选用了具有良好位置适应性的表面活性剂来最大程度发挥其协同作用,使得表面活性剂分子形成密集排列,产生很强的聚集力,借以增强表面膜的强度和弹性,从而对抗高温下分子剧烈的 Brown 运动对分子规律排布的离散作用,这也是该复合体系具有高稳泡性的重要原因。

表 4 初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 随温度的变化情况

Table 4 Variation of initial foam volume V_0 and half life period $t_{1/2}$ with temperature

温度/℃	90	110	120	130	150
初始起泡体积 V_0/mL	2 266	2 238	2 228	2 200	1 925
泡沫半衰期 $t_{1/2}$/s	1 100	900	850	780	700

注:本测试矿化度为 200 000mg/L,压力为 1MPa,泡排剂浓度为 0.5%

2.6 压力对泡排剂性能的影响

由于深层气井井深高(>3 000m)、压力大,而对于泡排剂性能受压力影响的研究鲜有报道,为此,利用自主研发设计的高温高压泡沫评价仪对添加纳米粒子的泡排剂在 1MPa、3MPa、5MPa、7MPa、10MPa 下的相关性能做了评价测试。如表 5 所示,泡排剂的初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 随压力的升高呈逐渐增加趋势,证明增加压力可以提高泡沫的稳定性。这个规律可以根据 Young-Laplace 公式进行解释:

$$P_s = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{2}$$

式中:P_s 代表气泡曲面上的附加压力;R_1 和 R_2 分别是气泡的内径和外径;γ 为液膜的表面张力。可以推断,当泡沫质量一定时,外加压力越大,泡沫的半径就越小,泡沫表面积就越小,其 Gibbs 自由能也就越低,从而使得泡沫越稳定。

表 5 初始起泡体积 V_0 与泡沫半衰期 $t_{1/2}$ 随压力的变化情况

Table 5 Variation of initial foam volume V_0 and half life period $t_{1/2}$ with pressure

压强/MPa	1	3	5	7	10
初始起泡体积 V_0/mL	2 200	2 220	2 230	2 235	2 260
泡沫半衰期 $t_{1/2}$/s	780	825	890	960	1250

注:本测试温度为 130℃,矿化度为 200 000mg/L,泡排剂浓度为 0.5%

3 现场应用

重庆气矿地处四川盆地东部，具有井深(4 500～5 200m)、高温(90～120℃)、天然气中富含酸性气体(H_2S 含量为 0.01%～8%，CO_2 含量为 0.5%～13.7%)的特点，目前开井生产井约有 350 口，经过 20 多年的开采，大部分的气井已进入开发的中后期，因重庆气矿产水量较低(81.6%的气井的日产水量小于 $10m^3$)，泡排因其性价比较高是气矿主要的排水采气工艺，约占作业井数的 86.7%。因重庆气矿具有井深、温度高、富含酸性气体、压力系数低等不利于泡沫排水采气的因素，对泡排剂的性能提出了更高的要求。

2015 年先后在重庆气矿开县、大竹、梁平 3 个作业区共 9 口井中开展了先导试验，试验后与现场在用泡排剂相比产气量增加 1.2%～58.97%、产水增加 3.57%～103.6%；油套压差降低 3.41%～34.43%；用量较现场在用泡排剂降低 40%～58.33%，成本可降低 60%以上，效果良好，详细情况见表 6。

表 6 纳米粒子泡排剂重庆气矿先导试验效果对比

Table 6 The comparison of nanoparticle foam unloading agent pilot test effect in Chongqing Gasfield

作业区			开县作业区			大竹作业区			梁平作业区		
井号			X-1	X-2	X-3	X-4	Y-1	Y-2	Z-1	Z-2	Z-3
施工前	日产气/($\times10^4m^3$)		2.01	1.11	1.742	2.922	1.15	0.688	0.596 5	0.665 5	5.039
	日产水/ m^3		0.56	0.0	0.28	0.251	0.933	0.57	2	2.89	5.389
	油套压差/MPa		2.9	1.44	0.61	0.55	1.08	0.44	0.88	3.1	2.65
	药剂用量/(kg/d)		8.0	5.0	6.4	6.0	5.0	5.0	20.0	25.0	/
施工后	日产气/($\times10^4m^3$)	数值	2.475	1.187	1.763	4.645 2	1.110 9	0.704 6	0.636	0.863 2	5.182
		增幅	23.15%	6.94%	1.20%	58.97%	−3.40%	2.40%	6.62%	29.71%	2.84%
	日产水/m^3	数值	1.14	0.06	0.29	0.482	1.07	0.6	2.12	3.1	7.668
		增幅	103.60%	/	3.57%	92.03%	15%	5.26%	6%	7.23%	42.29%
	油套压差/MPa	数值	2.566	1.28	0.4	0.49	0.85	0.42	0.85	1.06	2.15
		降幅	11.52%	11.11%	34.43%	10.91%	21.30%	4.50%	3.41%	12.82%	18.87%
	药剂用量/(kg/d)	数值	8.0	3.0	3.0	2.5	3.0	3.0	20.0	25.0	15
		降幅	0.00%	40%	53.13%	58.33%	40%	40%	0.00%	0.00%	0.00%

4 结论

不同于目前广泛采用的通过对表面活性剂之间进行复配，或者加入聚合物来稳定泡沫的方法，本研究引入固态稳泡剂——纳米粒子来增强泡沫的稳定性。纳米粒子的形状、尺寸、组成、疏水程度是影响纳米粒子稳泡性能的重要因素，经过研究分析，选择接触角在 45°～75°、直径小于 80nm 的球状二氧化硅球作为固体稳泡剂，使其吸附于气液界面形成空间壁垒阻止气泡的聚并和歧化，从而极大地提高普通液相泡排剂的性能。

通过考察不同浓度的纳米粒子的稳泡效果，得到 20mg/L 的纳米粒子具有最佳稳泡效果，并对其机理进行了分析。为了给现场试验以及施工提供更好的理论依据，研究了添加纳米粒子的泡排剂随浓度变化的性能，得出在浓度大于 0.5%下其性能不再升高的结论。现场施工时应该综合考虑经济浓度和有效浓度进行最优选择。

此外，还考察了矿化度、温度、压力这 3 种外界因素对添加纳米粒子的泡排剂性能的影响。得出矿化度和温度的增加会降低泡沫稳定性而压力的增加则会提高泡沫稳定性的结论，由于选用了矿化度和温度干扰较小的纳米粒子作为稳泡剂，添加纳米粒子的泡排剂在 150℃ 高温、250 000mg/L 高矿化度下依然有着较高的起泡性与稳泡性。由于纳米粒子的不可逆吸附以及低毒性等优点，使得纳米粒子稳定的泡沫具有更好的稳定性和环境可接受性等特点，势必有广阔的应用前景。现场先导试验表明：添加纳米粒子后的泡排剂性能稳定，满足施工要求，可大幅降低油套压差，提高产气量。

参考文献(References)

[1] Yuan Shiyi, Hu Yongle, Luo Kai. State of the art, challenges and countermeasures of natural gas development in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2005, 32(6): 1-6. [袁士义，胡永乐，罗凯. 天然气开发技术现状、挑战及对策

[J].石油勘探与开发,2005,32(6):1-6.]

[2] Lea J F,Nickens H V.Solving Gas-Well Liquid-Loading Problems[C].SPE 72092,2004.

[3] Solesa M,Borets,Sevic S,*et al*.Production Optimization Challenges of Gas Wells with Liquid Loading Problem Using Foaming Agents[C].SPE 101276,2006.

[4] Li Lianming,Li Zhiping.Summary of new chemical unloading technology used in gas wells with liquid problem at home and abroad[J].Natural Gas Technology,2008,2(3):37-40.[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.]

[5] Zhou Fei,Zhang Yongshu,Wang Caixia,*et al*.Geochemical characteristics and origin of natural gas in Dongping-Niudong areas,Qaidam Basin,China[J].Natural Gas Geoscience,2016,27(7):1312-1323.[周飞,张永庶,王彩霞,等.柴达木盆地东坪—牛东地区天然气地球化学特征及来源探讨[J].天然气地球科学,2016,27(7):1312-1323.]

[6] He Jiaxiong,Xia Bin,Shi Xiaobin,*et al*.Prospect and prpgress for oil and gas in deep weters of the world and the potential and prospect foreground for oil and gas in deep waters of the South China Sea[J].Natural Gas Geoscience,2006,17(6):747-752.[何家雄,夏斌,施小斌,等.世界深水油气勘探进展与南海深水油气勘探前景[J].天然气地球科学,2006,17(6):747-752.]

[7] 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.

[8] Chaaudhury M K.Complex fluids:Spread the world about nanofluids[J].Nature,2003,423 (10):131-132.

[9] Pitkethly M J.Nanomaterials-the driving force[J].Matter Today,2004,7(12):20-29.

[10] Kim J H,Kim J S,Choi H,*et al*.Nanoparticle probes with surface enhanced raman spectroscopic tags for cellular cancer targeting[J].Analytical Chemistry,2006,78(19):6967-6973.

[11] 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.

[12] Binks B O,Lumsdon S O.Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsion[J].Langmuir,2000,16(23):8622-8631.

[13] Gu Chunyuan,Di Qinfeng,Shen Chen,*et al*.Adsorption of hydrophobic nanoparticles in reservoir microchannels[J].Petroleum Exploration and Development,2011,38(1):84-89.[顾春元,狄勤丰,沈琛,等.疏水纳米颗粒在油层微孔道中的吸附机制[J].石油勘探与开发,2011,38(1):84-89.]

Foam unloading agent stabilized by nanoparticles and the study of its affecting factors

Wu Jun-wen[1],Jia Wen-feng[2],Lei Qun[1],Xiong Chun-ming[1],Cao Guang-qiang[1],
Zhang Jian-jun[1],Li Jun[1],Liao Dong[3],Hu Zhi-guo[4]

(1.*PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development*,*Beijing* 100083,*China*;
2.*SINOPEC Research Institute of Petroleum Ergineering*,*Beijing* 100101,*China*;
3.*Geological Exploration and Development Research Institute*,*Chuanqing Drilling Engineering Co.Ltd.*,*Chengdu* 610051,*China*;
4.*Chongqing Gasfield*,*PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company*,*Chongqing* 400021,*China*)

Abstract:In this study the nanoparticles of suitable size and hydrophobic degree were introduced in the liquid as solid foam stabilizer to solve the problem of unloading of deep gas well with high gas temperature (110-150℃) and salinity.The nanoparticles can adsorb onto the gas/water interface to form a solid film which will prevent the coalescence and coarsening of bubbles,therefore the foaming ability and foam stabilizing ability of liquid foam unloading agent were greatly improved.In order to provide guidance for use in gas well,the foaming properties of different concentration of nanoparticles stabilized foam unloading agent was tested in real-time using high temperature and high pressure foam evaluation instrument.Meanwhile,the external factors such as salinity,temperature and pressure on the properties of nanoparticles stabilized foaming agent were also examined.The results show that its initial bubble volume V_0 and half-life $t_{1/2}$ reached as large as 2 160mL and 765s respectively under 250 000mg/L salinity.Besides,its initial bubble volume V_0 and half-life $t_{1/2}$ reached as high as 1 925mL and 700s at 150℃.These data proved that the nanoparticles have strong ability to stabilize the foams.The field application results show that the nanoparticles foam unloading agent performs well.

Key words:Unloading liquid in gas well;Nanoparticles;Foam unloading agent;Gas well