文章编号:1000-4092(2019)04-657-05

双子表面活性剂复配体系性能评价及在陇东油田的应用*

彭 冲[1],李继彪[1],郑建刚[1],付文耀[1],高嘉珮[2,3],李稳宏[2,3]

(1.长庆油田分公司第十二采油厂,甘肃 合水 745400;2.西北大学化工学院,陕西 西安 710069;3.陕西省资源化工应用技术工程研究中心,陕西 西安 710069)

摘要:针对陇东油田注水井出现欠注问题,以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵与双磷酸酯型双子表面活性剂XG等为原料,制得阳离子-双子表面活性剂复配体系XG-D。通过油水界面张力和润湿性能测试及室内岩心驱替等方法研究了XG-D的各项性能,并在陇东油田进行了现场应用。结果表明,XG-D与模拟地层水的配伍性较好,0.25%的XG-D可使油水界面张力降至0.01 mN/m,具备良好的降低油水界面张力的性能。XG-D的抗盐性较好。XG-D可吸附于亲油云母表面,使固体亲水表面转变为弱亲水表面,润湿性良好。岩心驱替实验结果表明XG-D具有较好的降压增注特性,可使注水压力降幅达49.88%,驱油效率提高6.4%。现场应用结果表明,可在陇东油田高压注水井用XG-D实现降压增注。图4参29

关键词:双子表面活性剂;阳离子表面活性剂;降压增注;陇东油田

中图分类号:TE357.46:O647 **文献标识码**:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.017

陇东油田位于鄂尔多斯盆地,主力开采长3、长8油层,主要发育湖泊相、三角洲相和浊积相沉积,沉积砂体厚度大,横向分布较稳定。储层平均孔隙度为10.02%,平均渗透率为0.89×10^{-3} μm²,属于超低渗透油藏[1-2]。油田采用注水开发至中后期时,容易发生地层堵塞的问题,导致注水压力逐年上升,部分井筒甚至出现严重欠注情况。“注不够、注不进”对油田稳产带来非常消极的影响。为此,研制了一种低伤害的降压增注化学药剂(双子表面活性剂),用以解决注水能效下降、驱油效率低的问题。普通表面活性剂一般具有一个极性亲水基团与一个非极性碳氢链疏水基团,而双子表面活性剂使用联接基团通过化学键将两个活性分子亲水头基进行联结,使得双子表面活性剂具有两个亲水基团与两个疏水基团。由于极性离子头基距离相近,疏水基团碳氢链间的范德华力作用变的更强,同时离子间的化学键力减缓了亲水基团间的排斥作用但未减弱亲水性[3-7],因此相比传统表面活性剂,双子表面活性剂具有高的表面活性,有效降低水溶液的表面张力;临界胶束浓度值更小,易聚集形成胶团,同时具备良好的钙皂分散性质[8-11]。这些优良特性能有效降低注水压力,提高驱油效率。

对于降低水溶液表面张力的能力和效率而言,双子表面活性剂和传统表面活性剂的复配能产生更大的协同效应,能最大限度驱替出地层空间的原油,提高驱油效率[12-13]。这是由于双子表面活性剂分子间的相互作用及碳氢链间的疏水效应比普通表面活性剂强,极性基团间的静电排斥作用减小,界面排列更为紧密,从而使复配表面活性剂的表面活性大幅增大,易形成超低的油水界面张力[14-17]。

* **收稿日期**:2019-01-05;**修回日期**:2019-03-02。

作者简介:彭冲(1984–),男,长庆油田第十二采油厂采油工艺研究所所长,工程师,西安石油大学石油与天然气工程专业硕士(2014),从事采油、注水、措施、集输等工艺的研究,E-mail:Pchong_cq@petrochina.com.cn。李稳宏,(1950–),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,从事石油炼制化工领域的研究,通讯地址:710069 陕西省西安市碑林区太白北路西北大学化工学院,E-mail:liwenhong@nwu.edu.cn。

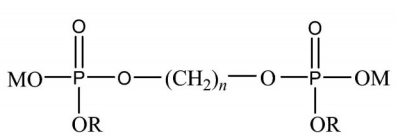
一般关于磺酸盐、羧酸盐阴离子型表面活性剂与非离子型普通表面活性剂复配体系的研究较多[18-19]。双磷酸酯型双子表面活性剂作为一种耐酸或碱性良好、易降解、水溶性良好的表面活性剂具有宝贵的应用价值[20-21]，但关于其与普通表面活性剂复配体系降压增注的性能研究较少。本文以季铵盐型阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、双磷酸酯型双子表面活性剂(XG)等为原料，制备了阳-阴离子型双子表面活性剂复配体系(记为XG-D)，通过界面张力与润湿性能测试和室内岩心驱替等方法研究了XG-D的各项性能，并在陇东油田进行了现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、烷基磺酸钠(SAS60)、无水乙醇、三乙醇胺，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；双磷酸酯型双子表面活性剂XG，基本结构式如图1所示，实验室自制；Na_2SO_4、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$NaHCO_3$，分析纯，西安天茂化工有限公司；模拟油，陇东油田脱水原油与煤油按质量比6∶4配制，20℃下的黏度约24 mPa·s；模拟地层水，矿化度为21.477 g/L，Na_2SO_4、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$NaHCO_3$质量比为1∶2.1∶2.9∶1.2；云母，广州竞赢化工科技有限公司；人造岩心，ϕ2.45 cm×4.50 cm，主要成分为石英砂、长石及少量碳酸盐，孔隙度5.13%，渗透率0.021×10^{-3} μm²。

SFZL-A型表面张力仪，上海盈诺精密仪器有限公司；岩心流动实验仪，江苏华安科研仪器有限公司；SDC-200型接触角测量仪，东莞市晟鼎精密仪器有限公司；JYW-200A全自动界面张力仪，承德市科承试验机有限公司。



n为10～18；R为烃基；M为金属离子

图1 双磷酸酯型双子表面活性剂结构式

1.2 实验方法

1.2.1 XG-D的制备

参照文献[22]制备复配型表面活性剂XG-D：在45℃下，将0.20 g CTAB置于100 mL圆底烧瓶中，加入2.00 g无水乙醇不断搅拌使CTAB完全溶解，之后加入3.50 g SAS60、3.00 g XG，再加入1.50 g三乙醇胺和50 mL去离子水使得表面活性剂完全溶解，搅拌1 h后冷却至室温，即得到XG-D。

1.2.2 性能评价

(1)配伍性。将XG-D溶于50 mL模拟地层水中配制成不同质量分数的水溶液，搅拌均匀后用表面张力仪测定水溶液表面张力，考察XG-D与地层水的配伍性，利用浊度仪测定混合溶液的浊度，确定XG-D在模拟地层水中的溶解性。

(2)油水界面张力的测定。根据国家标准GB 11278—89《阴离子和非离子表面活性剂 临界胶束浓度的测定 圆环测定表面张力法》，测定表面活性剂复配体系与模拟油间的界面张力。将模拟地层水与XG-D配成水溶液，在35℃下用界面张力仪测定XG-D模拟地层水溶液与模拟油间的油水界面张力。

(3)抗盐性。根据国家标准GB/T 7381—93《表面活性剂 在硬水中稳定性的测定方法》，测定表面活性剂复配体系在硬水中的稳定性以表征其抗盐性能。按照模拟地层水的配比，分别配制矿化度为10～70 g/L的模拟地层水；将XG-D加入模拟地层水中配制成质量分数为0.25%的矿化水溶液，测定其与模拟油间的油水界面张力。

(4)改变润湿性能力。接触角大小与油水对固体的润湿程度有关。根据石油天然气行业标准SY/T 5153—2017《油藏岩石润湿性测定方法》，采用接触角测量仪测定表面活性剂复配体系改变岩石表面润湿性的能力，实验中用硅油处理过的云母表面代替亲油性岩石表面。

(5)岩心驱替实验。用模拟油将岩心饱和，放入岩心加持器中，然后用矿化度为21.477 g/L的模拟地层水驱替至压力稳定，注入蒸馏水配制的10 PV 0.25%的XG-D溶液，注水至压力趋于平稳后，再次注入10 PV 0.25%的XG-D溶液，然后水驱至压力平稳，流体注入流速为0.1 mL/min。为验证XG-D降压增注性能的长效性以及模拟低浓度大体积段塞式药剂投加方式，累计注入体积约650 PV，记录注降压增注剂前后和驱替过程中的压力变化。

2　结果与讨论

2.1　XG-D的配伍性

用模拟地层水配制质量分数分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%的XG-D水溶液,溶液外观均透明,无沉淀,用表面张力仪测得XG-D模拟地层水溶液的表面张力分别为41.8、37.7、31.5、24.3、22.1 mN/m。当XG-D的含量从0.1%增至0.5%时,XG-D与模拟地层水混合溶液的表面张力由41.8 mN/m降至22.1 mN/m,溶液外观保持透明,说明XG-D与模拟地层水的配伍性较好,且随XG-D浓度的增加溶液表面活性升高。这是由于CTAB的亲水基团在水中离解出阳离子,而模拟地层水中的无机盐会掩蔽部分阴离子双子表面活性剂离子头基释放出的电荷,减缓了极性基团间的电荷排斥作用,使得分子间的排列更加紧密,更易形成胶团,提高了表面活性[23]。同时,双磷酸酯型双子表面活性剂具有两个亲水基,使得亲水性较普通表面活性剂强,在水中的溶解性较好。

2.2　降低油水界面张力性能

XG-D加量对XG-D模拟地层水溶液与模拟油间油水界面张力对影响见图2。随着XG-D质量分数的增大,XG-D水溶液的油水界面张力急剧下降。当XG-D加量为0.25%时,油水界面张力趋近于0.01 mN/m,表明XG-D具有良好的降低油水界面张力的性能。这是由于双磷酸酯型双子表面活性剂的两个头基靠化学键联结,以此降低了电荷斥力在吸附过程中所起的作用,同时体系中阴离子表面活性剂的含量大于阳离子表面活性剂,静电引力缩小了阴阳离子头基间的距离,提高了非极性基团的疏水作用[24],使得表面活性剂分子能迅速到达油水界面,并在界面处紧密排列形成动态平衡,从而降低油水界面张力[25]。

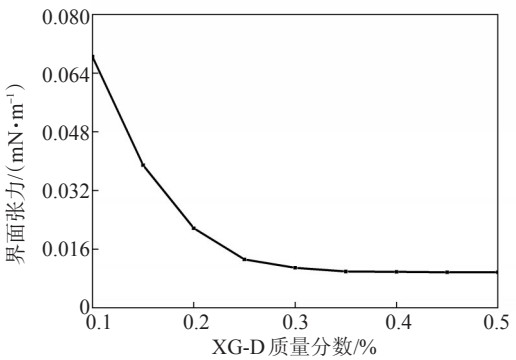


图2　XG-D加量对油水界面张力的影响

2.3　抗盐性

不同矿化度下,0.25% XG-D模拟地层水溶液与模拟油的的界面张力如图3所示。随模拟地层水矿化度的增加,XG-D水溶液的油水界面张力逐渐增加,但在实验过程中,XG-D水溶液的油水界面张力始终保持在0.01 mN/m以下,属于低界面张力范围,说明XG-D的抗盐性较好。模拟地层水中的无机盐同时可离解出阴、阳离子,与带负电荷的气液界面单分子层形成扩散双电层,随着较多阴离子的离解,对表面活性剂体系双电层离子胶团的扩散产生消极影响,离子层厚度被压缩,使得油水界面张力处于偏低范围[26]。XG-D可用于陇东油田实际地层增注。

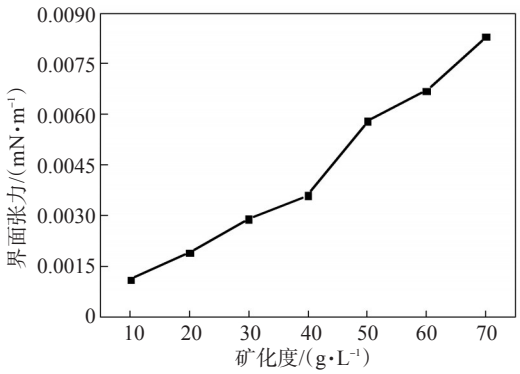


图3　XG-D溶液油水界面张力与矿化度的关系

2.4　润湿性

加入XG-D前,油水混合液在亲油云母表面的润湿角为88.71°,为亲水性;加入XG-D后测得混合液体的润湿角为24.53°,变为弱亲水性,说明XG-D可使相应的固体表面向其相反的润湿型转变。双磷酸酯型双子表面活性剂与SAS60首先在云母表面形成单层吸附,亲水基朝向固体表面,使得朝外的疏水基团吸引CTAB的非极性疏水基朝内,而极性亲水基团朝外,这样形成紧密排列的吸附层且厚度逼近两层,逐步降低固体表面的接触角,加强了亲水性[27]。

2.5　降压增注效果

由室内条件下的岩心驱替结果(图4)可见,注入XG-D体系后,注水压力由8.28 MPa逐渐降至4.15 MPa,驱油效率增幅明显,最终达到48.31%,表

面活性剂驱油采收率有效提高6.4%。在初次注入10 PV XG-D溶液的过程中，注水压力迅速下降，驱油效率迅速升高。这是由于XG-D具有较高的界面活性，能有效降低油水界面张力，改变岩石表面的润湿性，因此降低了残余油饱和度，致使压降变化明显。第二次注入XG-D溶液时注水压力与驱油效率变化幅度较平缓，是因为水驱使得岩心内剩余油相体积下降，伴随长时间水驱，岩心中的XG-D浓度下降，作用效果减弱。当累计注入量达到600 PV时，注水压力与驱油效率基本稳定，说明XG-D注入岩心后具有良好的降压增注性且长效性较好，可应用于实际地层[28-29]。

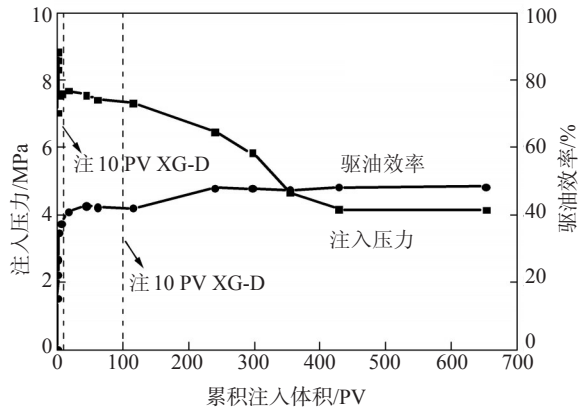


图4 岩心驱替实验中注入压力与驱油效率随注入量的变化

2.6 现场应用效果

2017年5月选定陇东油田某注水井Z-13进行XG-D降压增注现场试验。该实验井为高压欠注井，射孔段井段1334～1340 m，平均孔隙度为5.24%，平均渗透率为6.29×10^{-3} μm²，油层厚度为5.8 m，实验前日注水量为2.3 m³，日配注量为10 m³，油压、套压均为19.4 MPa。根据井筒配注需求适当调高XG-D的注入浓度，试验时向Z-13井注入20 m³ 2.5%的XG-D表面活性剂水溶液，20 d后该井日注水量为6.8 m³，日配注量为10 m³，油压、套压均为17.5 MPa，且至今效果稳定。

为考察体系对“注不进”井的应用效果，2017年8月又选定陇东油田欠注井Z-29进行XG-D降压增注试验。该实验井为完全欠注井，前期经历2次酸化解堵但效果不稳定，射孔段井段1342～1348 m，平均孔隙度为4.19%，平均渗透率为12.41×10^{-3} μm²，油层厚度为6.0 m，实验前日注水量为0 m³，日配注量为10 m³，油压、套压均为20.8 MPa。现场试验时向Z-29井注入20 m³ 2.5%的XG-D表面活性剂水溶液，20 d后该井日注水量为3.2 m³，日配注量为10 m³，油压、套压均为18.8 MPa，至今运行效果稳定，为后期实施解堵增注技术、提高注水能力打下坚实的基础。由此表明，XG-D降压增注体系具有良好的现场应用效果，适用于陇东油田高压注水井进行降压增注技术的实施，为解决注水井同类问题提供了参考。

3 结论

用双磷酸酯型双子表面活性剂XG、烷基磺酸钠（SAS60）与十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）制得复配表面活性剂体系XG-D，其与模拟地层水的配伍性较好，具备良好的降低油水界面张力的性能。XG-D的抗盐性较好，可吸附于亲油云母表面，使固体亲水表面转变为弱亲水表面，润湿性良好。XG-D具有较好的降压增注特性，可使注水压力降幅达49.88%，驱油效率提高6.4%，可在陇东油田高压注水井实施XG-D降压增注技术。

参考文献：

[1] 吴学庆，吴大康. 低渗透油藏合理注采技术政策研究——以西峰油田合水区块长3油藏为例[J]. 石油工业技术监督，2013，29(3)：1-3.

[2] 冷先刚，张志国，陈建文，等. 鄂尔多斯盆地合水地区长3_1油藏油气富集规律[J]. 大庆石油地质与开发，2016，35(4)：38-42.

[3] 乔孟占，赵娜，赵英杰，等. 双阴离子型表面活性剂的合成与驱油效果[J]. 油田化学，2017，34(1)：113-118.

[4] 马喜平，焦文超，王晓磊，等. 阴离子型双子表面活性剂GMAS-14的合成与性能[J]. 油田化学，2015，32(3)：376-380.

[5] 李瑞冬，葛际江，冯岸洲，等. 低渗透油田双子表面活性剂降压增注实验研究[J]. 精细石油化工进展，2012，13(4)：1-4.

[6] 李海涛，刘美遥，谢崇文，等. 用于降压增注的双子表面活性剂的合成及性能[J]. 精细化工，2015，32(1)：37-41.

[7] 李俊. 低渗透油藏降压增注技术研究[D]. 成都：成都理工大学，2011：17-18.

[8] 王玮，田艳，万胜，等. 胜利原油与不同类型驱油表面活性剂间动态界面张力特性研究[J]. 辽宁石油化工大学学报，2015，35(2)：1-5.

[9] 欧阳向南，唐善法，胡小冬，等. 双子表面活性剂与原油间动态界面张力研究[J]. 天然气与石油，2012，30(2)：71-73.

[10] 王增宝，王静，仝铭，等. 低渗透油藏表面活性剂/有机碱降压增注体系研究[J]. 油田化学，2014，31(4)：573-577.

[11] 杨蕾，甘飞，王志明，等. 表面活性剂降压增注技术现状及发展趋势[J]. 全面腐蚀控制，2015，29(2)：36–38.
[12] 张朔，蒋官澄，郭海涛，等. 表面活性剂降压增注机理及其在镇北油田的应用[J]. 特种油气藏，2013，20(2)：111–114.
[13] 肖啸，宋昭峥. 低渗透油藏表面活性剂降压增注机理研究[J]. 应用化工，2012，41(10)：1796–1798.
[14] 渠慧敏. 低渗透油藏储层表面改性增注技术进展[J]. 精细石油化工进展，2012，13(8)：9–11.
[15] 陆小兵，姚斌，宋昭杰，等. 低渗透油藏降压增注剂的室内评价与应用[J]. 长江大学学报(自科版)，2015，12(16)：11–13.
[16] 胡小冬，唐善法，刘勇，等. 阴离子双子表面活性剂驱油性能研究[J]. 油田化学，2012，29(1)：57–59.
[17] 陆小兵，姚斌，宋昭杰，等. 低渗透油藏降压增注剂的室内评价与应用[J]. 长江大学学报(自然科学版)，2015，12(16)：11–13.
[18] 周雅萍，杨汉玲，潘华，等. 阴离子型+非离子型表面活性剂与碱组成二元A/S复配体系的筛选[J]. 内蒙古石油化工，2009，35(10)：42–44.
[19] 唐红娇，侯吉瑞，赵凤兰，等. 油田用非离子型及阴-非离子型表面活性剂的应用进展[J]. 油田化学，2011，28(1)：115–118.
[20] 陈刚，袁巍华，王鹏，等. 新型双磷酸酯型表面活性剂驱油可行性研究[J]. 复杂油气藏，2018，11(1)：77–82.
[21] 刘冰妮. Gemini磷酸酯盐的合成及性能研究[D]. 天津：天津工业大学，2004：5–6.
[22] 卫龙，杨剑，董小丽，等. 非离子表面活性剂对阴/阳离子复配表面活性剂性能的影响[J]. 石油化工，2015，44(5)：602–606.
[23] 陈欣，周明，夏亮亮，等. 两种油田用阴-非离子表面活性剂PDES和ODES的性能[J]. 油田化学，2016，33(1)：103–106.
[24] 王丽琼，胡志勇，郭建峰. 新型阴离子Gemini表面活性剂与CTAB的复配性能研究[J]. 广东化工，2014，41(2)：3–4.
[25] 范华波，薛小佳，刘锦，等. 可提高渗吸效率的阴非离子型表面活性剂制备与性能评价[J]. 油田化学，2018，35(3)：433–439.
[26] 赵涛涛，宫厚健，徐桂英，等. 阴离子表面活性剂在水溶液中的耐盐机理[J]. 油田化学，2010，27(1)：112–118.
[27] 孙灵辉，吴赞校，姚同玉，等. 新型季铵盐Gemini表面活性剂润湿性能测定与润湿模型建立[J]. 油田化学，2018，35(4)：709–714.
[28] 付美龙，王何伟，罗跃，等. 吴旗油田表面活性剂降压增注物模实验和现场试验[J]. 油田化学，2008，25(4)：332–335.
[29] 陈刚，宋莹盼，唐德尧，等. 表面活性剂驱油性能评价及其在低渗透油田的应用[J]. 油田化学，2014，31(3)：410–413.

Performance Evaluation of Dimeric Surfactant Compound System and Its Application in Longdong Oilfield

PENG Chong[1], LI Jibiao[1], ZHENG Jiangang[1], FU Wenyao[1], GAO Jiapei[2,3], LI Wenhong[2,3]

(*1. The Twelfth Oil Extraction Plant of Changqing Oilfield Company, Heshui, Gansu 745400, P R of China; 2. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, P R of China; 3. Shaanxi Research Center of Chemical Engineering Technology for Resource Utilization, Xi'an, Shaanxi 710069, P R of China*)

Abstract: Aiming at the problem of water injection in the injection well of Longdong oilfield, the cationic-gemini surfactant compounding system XG-D was prepared using cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide and bisphosphonate dimeric surfactant XG as raw materials. The performance of XG-D was studied by oil-water interfacial tension and wetting performance test and indoor core flooding. Finally XG-D was applied in Longdong oilfield. The results showed that XG-D had good compatibility with simulated formation water. 0.25% XG-D could reduce the oil-water interfacial tension to 0.01 mN/m, indicating good performance on reducing oil-water interfacial tension. XG-D had better salt tolerance. XG-D could adsorbed on the surface of oleophilic mica, transforming the hydrophilic surface of solid into a weak hydrophilic surface with good conversion. The results of core flooding experiments showed that XG-D had better depressurization and injection characteristics, which could reduce the water injection pressure by 49.88% and increase the oil displacement efficiency by 6.4%. The field application results showed that XG-D could be used to achieve the pressure reduction and injection increase in the high pressure injection well of Longdong oilfield.

Keywords: *dimeric surfactant*; *cationic surfactant*; *depressurization and augmented injection*; *Longdong oilfield*