文章编号:1000-4092(2020)01-067-06

两性-阴离子表面活性剂体系的构建及其防水锁效果*

李小平[1],黄维安[1],李 轩[1],裴 成[2],张荣辉[3],王曾定[1],赵福豪[1]

(1.中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 青岛 266580;2.西部钻探工程公司钻井液分公司,新疆 克拉玛依 834000;3.长庆油田分公司第八采油厂定边采油作业区,陕西 定边 718600)

摘要:针对低渗储层水锁损害问题,提出使用表面活性剂改变储层润湿性进而达到防水锁效果的方法。考察了阴离子表面活性剂(SDAS-1、SDAS-2)和两性表面活性剂(SDAS-3、SDAS-4)及其复合体系降低表面张力、改变储层润湿性和减小毛细管力的能力,并研究了最优复合体系的防水锁性能。研究结果表明,表面活性剂单剂均可减缓砂岩储层表面的强亲水性;复合体系优于单剂,拟黏附功降低作用明显,表现出协同增效作用。通过优化浓度和配比,构建的SDAS-3/SDAS-1体系在低浓度下即可将表面张力降低至24.37 mN/m,使石英亲水表面向中性润湿转变,拟黏附功低至11.22。最优体系配比为1∶1,各组分浓度为1×10^{-4} mol/L,相比于标准盐水,岩心对表面活性剂溶液24 h的自吸量由2.58 g降低至0.85 g,渗透率损害率由73.40%降低至21.40%,油相通过砂管的时间降低了50%,表明所构建体系有良好的防水锁效果。图8表3参15

关键词:低渗储层;水锁;表面活性剂体系;拟黏附功;渗透率损害率

中图分类号:TE39 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.013

0 前言

低渗透油田蕴藏的石油储量十分丰富,开采潜力巨大,但低渗透储层结构复杂、孔喉细小、非均质性严重、毛管压力高、渗透率低,易受水锁损害。水锁损害会严重降低储层的渗透率,影响产能,且恢复起来十分困难[1-2]。对于尚未开发的油气藏,储层内的流体压力与孔隙毛管压力处于平衡,钻开储层后,如果储层未受伤害,油气将通过未充满水的孔隙或裂缝流向井底;钻井液等外来流体的侵入将导致储层内含水饱和度增加,渗透率降低[3-4]。这种由于外来流体进入储层孔隙喉道而导致储层的孔隙通道被堵塞,进而影响最终油气采收率的现象叫做水锁效应,所导致的损害被称为“水锁损害”[5]。Pavel Marinescu[6]在研究提高低渗透储层产量时提出,低渗透储层对含水饱和度很敏感,滤液自吸和液相滞留会大幅提高近井地带含水饱和度,影响烃相的相对渗透率。目前用于解除水锁效应的技术方法主要可以归结为3个方面:首先是工程措施,即合理控制作业压差和时间,在条件允许的情况下,采用欠平衡作业能够减少外来流体的侵入;同时,在施工过程中应当建立合理的作业制度,缩短作业时间[7-8]。其次是物理方法,主要包括:①用气体或泡沫工作液[9];②加热地层[9];③水力压裂,增强近井伤害带的渗流能力[10]。最后是化学方法,所用到的化学试剂有:表面活性剂及其组合体系、醇类和

* 收稿日期:2019-04-12;修回日期:2019-06-17。

基金项目:山东省重点研发计划“基于主客体聚合物的超临界二氧化碳流体增黏剂的研制及其机理”(项目编号2018GSF116008),国家科技重大专项十三五课题“致密油气开发环境保护技术集成及关键装备”(项目编号2016ZX05040-005)。

作者简介:李小平(1993-),男,中国石油大学(华东)油气井工程专业在读硕士研究生(2018-),从事钻井液完井液化学与工程领域研究,E-mail:347901275@qq.com。黄维安(1976-),男,教授,油气井工程专业博士(2007),本文通讯联系人,从事油气井化学工程领域研究,通讯地址:266580 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,电话:0532-86981190,E-mail:masterhuang1997@163.com。

微乳液等[5]。目前现有的水锁伤害评价方法和实验仪器主要是建立在中高渗储层且存在不足，对低渗储层潜在损害机理等研究还不够深入，表面活性剂用于解除水锁损害的研究尚不全面、机理探究不深。为此，本文通过考察油田常用的两种阴离子表面活性剂和两种两性表面活性剂及两性/阴离子复合体系降低表面张力、改变储层润湿性和减小毛细管力的能力，探究阴离子表面活性剂和两性表面活性剂的协同优化作用[11-13]，得到了最佳的两性/阴离子复合体系，并研究了复合体系的防水锁性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

NaCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$，分析纯，市售；烷基硫酸盐型阴离子表面活性剂 SDAS-1、SDAS-2，有效含量 99.9%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；羟基磺丙基型甜菜碱类两性表面活性剂 SDAS-3、羟基氧化胺型两性表面活性剂 SDAS-4，有效含量 99.9%，济南珍东化工有限公司。云母片、砂岩岩心（鄂尔多斯盆地苏东区块X井），岩心参数见表1。

表1 实验岩心参数表

岩心编号	直径/cm	长度/cm	渗透率/(10^{-3} μm^2)
1#	2.5	6.2	0.797
2#	2.5	5.9	0.590
3#	2.5	5.7	0.892
4#	2.5	6.1	0.621

BZY-1 全自动表面张力仪及 SL200B 型接触角测试仪，美国科诺工业有限公司；FA2004 岩心自吸仪，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；皂泡流量计（自制）等。

1.2 实验方法

1.2.1 表面活性剂复配体系优选实验

首先采用去离子水配制浓度为 0.1 mol/L 的表面活性剂母液，然后分别稀释至 1×10^{-2}、1×10^{-3}、1×10^{-4}、1×10^{-5}和1×10^{-6} mol/L，根据不同需要，可插值不同浓度梯度。

在常温下，用表面张力仪分别测定不同浓度的表面活性剂溶液的表面张力。

用待测溶液浸泡新鲜剥离的云母片 24 h，测定去离子水在处理后的云母表面的接触角（因亲水性相近，故在具体实验中用云母片代替岩心片进行接触角测量），考察表面活性剂改变砂岩储层润湿性的能力。将优选效果较好的表面活性剂单剂按不同比例混合，并配制不同总浓度的复配体系，测定复配体系的表面张力以及去离子水在经复配体系处理的云母表面的接触角，考察复配体系协同优化的效能[14-15]，优化得出最佳浓度、配比的复配体系。

1.2.2 岩心自吸实验

岩心自吸实验装置由特制天平、样品系统和数据采集系统组成。将岩心在温度不高于 80℃（波动小于±5℃）的烘箱中烘 48 h，测量岩心的长度及直径，称量其质量并记录；用聚四氟乙烯密封胶带密封岩心侧面，将岩心挂于岩心自吸仪天平下端夹持器上，调整岩心使其端面平行于自吸液体液面，调节升降平台使液面与岩心刚刚接触，开始计时前 5 min 每隔 1 min 计数一次，之后可放宽间隔，按 5 min、30 min、60 min 间隔计数一次，直到自吸量趋于平缓。

采用高纯氮气为驱替介质，在一定围压和入口压力条件下，利用皂泡流量计测量岩心自吸前后的气测渗透率，通过对比自吸前后渗透率的变化，分析不同测试液对岩心水锁损害的影响。具体测试步骤为：①将一些日用清洁剂稀释后倒入皂泡流量计下端的胶头中，将流量计入口与旁边岩心夹持器出口端的气管相连；②将待测岩心柱放入岩心夹持器中固定，加围压，夹持器入口端连接氮气瓶，保证入口压力与围压相差 1.5 倍左右；③打开气阀，同时捏流量计下端滴管，此时有一个皂膜泡从内挤出，记录上升一定高度所需要的时间，测量 3 次；④测试完毕后，关闭气阀，卸掉压力和围压，取出岩心，计算岩心渗透率。

1.2.3 流动实验

控制氮气瓶向塑胶管进气，表头下面连着测试使用的试管，试管底部放有一个 250 μm（滤膜）的屏，然后向试管里填充粒径为 150～180 μm 的石英砂，填充完毕后先用 25 mL 的 2%KCl（空白实验）或 0.1%的表面活性剂溶液流动一遍，充分渗透后将原油和柴油（体积 1∶1）的混合油倒入试管中，施加一定压差（0.05 MPa）后开始计时，记录第一滴油通过滤膜的时间。通过比较油滴通过滤膜的时间，评价表面活性剂体系防水锁性能。

2　结果与讨论

2.1　表面活性剂单剂优选

2.1.1　表面张力

不同浓度的表面活性剂溶液的表面张力γ和浓度对数lg$c$的关系曲线见图1。由曲线的拐点可求得表面活性剂的临界胶束浓度（*cmc*）。由图1可以看出，烷基硫酸盐型阴离子表面活性剂SDAS-1的*cmc*约为5×10^{-3} mol/L，γ_{cmc}约为36.48 mN/m；烷基硫酸盐型阴离子表面活性剂SDAS-2的*cmc*约为5×10^{-4} mol/L，γ_{cmc}约为37.85 mN/m。可见SDAS-2的*cmc*比SDAS-1的低，溶液表面聚集的表面活性剂分子活性高，低浓度下降低表面张力的效果更明显，即可以在更低浓度下形成胶束。

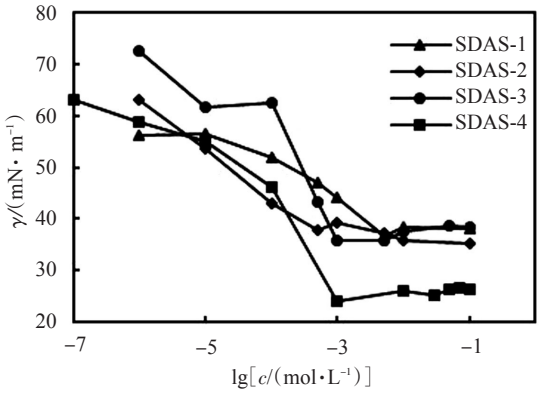


图1　表面活性剂溶液的表面张力和浓度对数关系曲线

羟基磺丙基型甜菜碱类两性表面活性剂SDAS-3的*cmc*约为1×10^{-3} mol/L，γ_{cmc}为35.67 mN/m左右；羟基氧化胺型两性表面活性剂SDAS-4的*cmc*约为1×10^{-3} mol/L，γ_{cmc}为23.8 mN/m。由于两性离子表面活性剂分子既有阳离子基团，又有阴离子基团，因此分子之间相互作用较强，在溶液界面上互相促进吸附，界面吸附密度高，因此降低表面张力的能力较强。

2.1.2　接触角

分别测定去离子水在经不同浓度表面活性剂溶液处理前后云母片表面的接触角，去离子水在处理前后云母片表面接触角的改变量与表面活性剂浓度对数关系见图2。去离子水在空白云母片表面的接触角为20.93°。从图2可以看出，两种两性表面活性剂改变岩心润湿性的能力差异明显，这主要是因为其分子结构和性质的不同而导致的。去离子水在经SDAS-4处理后云母片上的接触角最大为44.07°，在经SDAS-3处理后云母片上的接触角最大为79.89°。SDAS-4的分子结构如图3所示，其水溶液pH值在7±1左右，SDAS-4在偏碱性环境下才能显示非离子特性，因此其改变岩心润湿性的作用不明显。低浓度下，云母表面吸附少量溶质分子，负氧离子裸露在外，增加了岩心表面的负电荷，从而亲水性增强；随着浓度增加，溶质分子在表面形成双层吸附，负电离子减小，疏水链朝外，使亲水性减小，接触角有所增大。SDAS-3分子中同时带有羟基阴离子和季铵基阳离子，分子结构中的负电中心由强酸性的磺酸基官能团负载，强碱性的季铵离子与磺酸基离子相平衡，因而其与羧基甜菜碱不同，不会形成内盐，在酸性和碱性条件下分别呈现阳、阴离子状态，因此SDAS-3改变亲水岩心表面润湿性作用较强。

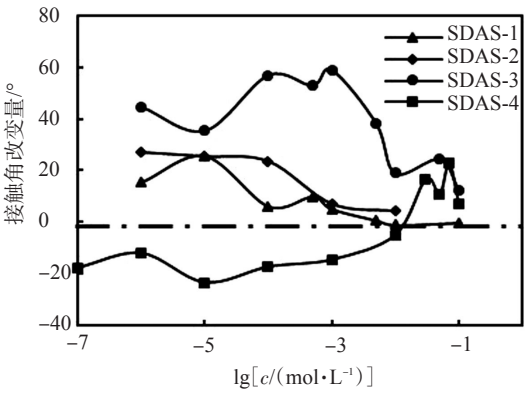


图2　去离子水在经表面活性剂改性前后云母片表面接触角改变量和浓度对数关系曲线

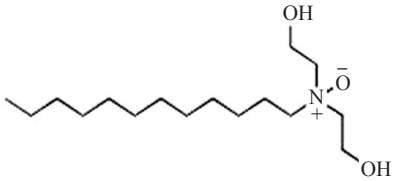


图3　SDAS-4的分子结构

阴离子表面活性剂改变岩心润湿性作用较小，表现为只在低浓度区有相对较大的接触角改变量，随着浓度进一步增大，接触角改变量呈下降趋势。考虑应为溶液中阴离子表面活性剂分子的疏水链与云母表面仅依靠范德华力少量吸附，形成单层吸附，使得表面活性剂溶液在云母表面亲水基朝外，疏水基朝内，云母片更为亲水。总体而言，阴离子

表面活性剂对云母表面润湿性没有明显改变。

2.1.3 拟黏附功

当外来水相流体侵入油层孔道后会形成一个弯液面进而产生毛管阻力。毛管阻力为：

$$P_c=2\sigma\cos\theta/\gamma \quad (1)$$

式中，P_c为油水间毛细管力，mN；σ为油水间界面张力，mN/m；θ为油水间接触角，°；γ为毛管半径，m。

将$\sigma\cos\theta$称为拟黏附功，用于表征毛管阻力的大小，拟黏附功越小则毛管阻力越小。通过测量表面张力和接触角，从而计算出拟黏附功，进而分析表面活性剂减小毛管阻力的能力。拟黏附功与浓度对数lg$c$的关系曲线见图4。由图4可以看出，随浓度的增大，阴离子表面活性剂的拟黏附功呈现逐渐减小至平稳的趋势，SDAS-1在临界胶束浓度5×10^{-3} mol/L附近处的拟黏附功最小；SDAS-2在浓度为1×10^{-2} mol/L处的拟黏附功最小。

两性表面活性剂SDAS-3、SDAS-4的拟黏附功随浓度的变化规律均呈现先下降后上升至平稳的趋势，且SDAS-3和SDAS-4均在临界胶束浓度（1×10^{-3}mol/L）处的拟黏附功达到最小。

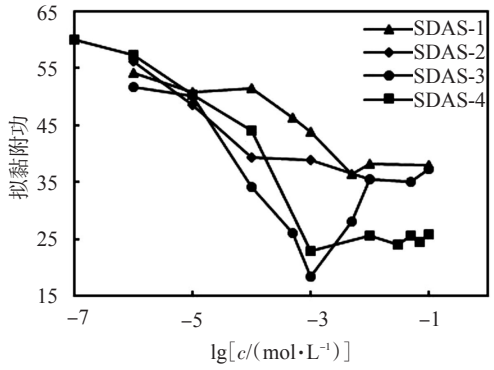


图4 表面活性剂溶液拟黏附功和浓度对数关系曲线

2.2 两性/阴离子表面活性剂复合体系构建

2.2.1 表面张力

采用单剂实验结果优选效果较好的SDAS-3和SDAS-1进行两性/阴离子表面活性剂复合体系构建实验。不同复配比的SDAS-3/SDAS-1的表面活性剂复配体系溶液的表面张力γ与浓度对数关系曲线见图5。由图5看出，在所有浓度下，SDAS-3/SDAS-1复合体系的表面张力均小于两种单剂在对应浓度下的表面张力，且在配比为7∶3时，复合体系降低表面张力的效果最好，此时两性/阴离子表面活性剂的协同增效作用最强。溶液总浓度越大，复合体系降低表面张力的效果越明显，在总浓度为1×10^{-3} mol/L时增效作用达到最佳，浓度继续增大时没有明显的改进效果。

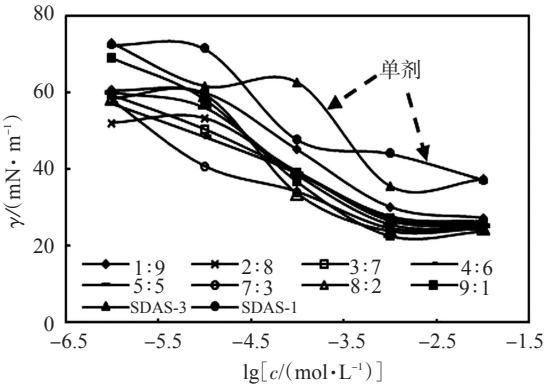
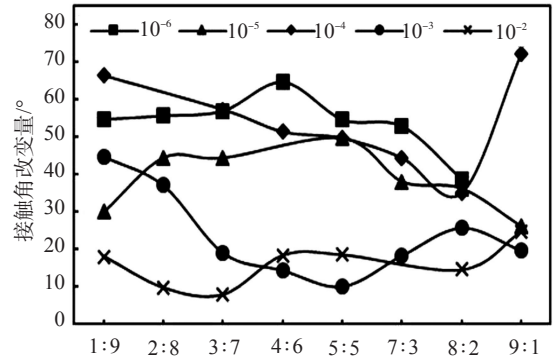


图5 SDAS-3/SDAS-1体系表面张力和浓度对数关系曲线

2.2.2 接触角

用不同浓度、不同配比的SDAS-3/SDAS-1复合体系处理亲水云母片表面，去离子水在处理前后云母片表面接触角的改变量如图6所示。由图6可以看出，在总浓度小于1×10^{-3} mol/L时，经复合体系处理后云母片的润湿性得到明显改变，配比为5∶5左右接触角改变量最大；当总浓度大于1×10^{-3} mol/L时，经复合体系处理后云母片的润湿性变化较小，在配比为5∶5左右接触角改变量最小，复合体系改变云母片润湿性的作用不明显。考虑应为浓度增大时，两性表面活性剂表现出阳离子表面活性剂的性质，与阴离子表面活性剂SDAS-1相互作用所致。



曲线参数为表面活性剂浓度，单位mol/L

图6 SDAS-3/SDAS-1体系接触角改变量和不同配比关系线

2.2.3 拟黏附功

不同浓度、不同配比的SDAS-3/SDAS-1复合体

系的拟黏附功如图 7 所示。由图 7 可知，在总浓度小于 1×10^{-4} mol/L 时，复合体系的拟黏附功随 SDAS-3/SDAS-1 配比的增大先减小后增大；在总浓度大于 1×10^{-4} mol/L 时，随着总浓度的增加拟黏附功逐渐降低，且随配比的变化不明显。在总浓度为 1×10^{-4} mol/L、SDAS-3/SDAS-1 配比为 5∶5 时，复配体系的拟黏附功的降低效果最好。复合体系降低拟黏附功的最佳浓度均小于两种单剂，可见复合体系减小毛管阻力的能力更强。

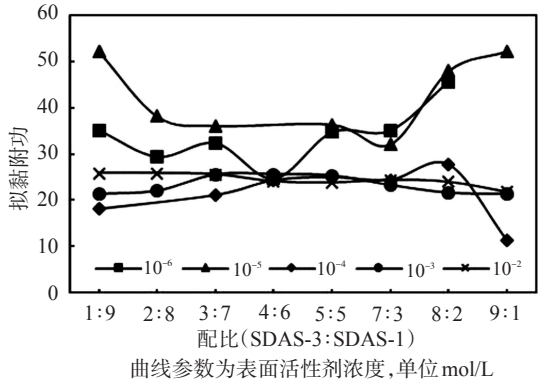


图 7　SDAS-3/SDAS-1 复合体系拟黏附功和不同配比关系

综上，可得两性/阴离子表面活性体系最优配方为：SDAS-3 和 SDAS-1 配比为 5∶5，总浓度为 1×10^{-4} mol/L。

2.3　防水锁性能

2.3.1　岩心自吸实验

通过测量岩心由于毛细管力作用吸入测试液的多少可以评价测试液对岩心的水锁损害程度，一般毛管力远大于自吸液的重力，在自吸过程中重力的影响忽略不计。选取 4 块孔渗参数接近的岩心进行自吸实验，浓度为临界胶束浓度的表面活性剂溶液在石英砂岩的自吸量随时间的变化见图 8。由图 8 可知，表面活性剂溶液在石英砂岩的自吸量随着时间延长而增大，刚开始增加较快随后趋于稳定。表面活性剂溶液的自吸量比标准盐水的自吸量低，两性-阴离子表面活性剂复合体系的自吸量最小且趋于稳定所需时间更短，这说明 SDAS-3/SDAS-1 复合体系对岩心的水锁伤害较小。

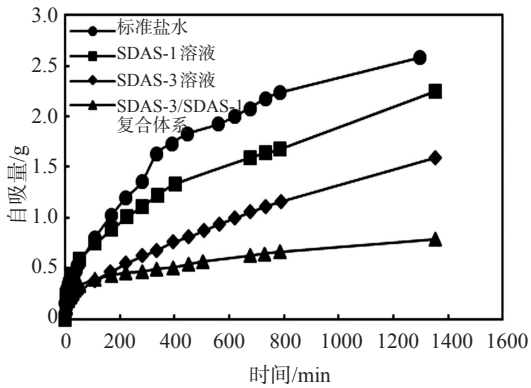


图 8　岩心自吸量与时间关系

通过测试岩心自吸前后的渗透率可分析不同自吸流体对水锁损害的影响程度。渗透率变化越大，该流体对岩心水锁损害的程度越强。采用 4 种自吸液对石英砂岩进行自吸实验前后的岩心渗透率及渗透率损害率如表 2 所示。由表 2 可知，表面活性剂 SDAS-1、SDAS-3 体系对岩心的渗透率损害率均小于标准盐水对岩心渗透率损害率，SDAS-3/SDAS-1 复合体系对岩心的渗透率损害率最小，仅为 21.4%，这也说明 SDAS-3/SDAS-1 复合体系对岩心水锁损害较小。

表 2　岩心自吸前后渗透率及损害率

自吸液	自吸前渗透率/($10^{-3}\mu m^2$)	自吸后渗透率/($10^{-3}\mu m^2$)	渗透率损害率/%
标准盐水	0.797	0.212	73.4
SDAS-1 溶液（临界胶束浓度）	0.590	0.223	62.2
SDAS-3 溶液（临界胶束浓度）	0.892	0.421	52.8
SDAS-3/SDAS-1 复合体系	0.621	0.488	21.4

2.3.2　流动测试实验

流动测试实验可以直观地反映油气在介质中的流动状况。通过测量第一滴油滴突破时间可分析油气在不同测试流体处理后的介质中的流动难易程度。突破时间越短，说明油气在孔道中越容易流动，水锁损害越小。原油和柴油（体积 1∶1）的混合油在流经不同测试流体处理后岩心的突破时间如表 3 所示。结果表明，油相通过 SDAS-3/SDAS-1 复合体系处理后的砂管的时间最短，相较于通过标

表 3　流动测试实验结果

测试流体	突破时间/s
2%KCl 溶液	254
SDAS-1 溶液（临界胶束浓度）	142
SDAS-3 溶液（临界胶束浓度）	131
SDAS-3/SDAS-1 体系	126

准盐水处理后砂管的时间提高了50%，表明SDAS-3/SDAS-1复合体系对岩心的水锁损害变小，可明显改善原油在多孔介质中的流动。

3 结论

SDAS-3/SDAS-1复合体系在降低表面张力及改变储层润湿性方面均比两性表面活性剂SDAS-3和阴离子表面活性剂SDAS-1单剂有更好的协同增效作用，降低拟黏附功明显，SDAS-3和SDAS-1配比为1∶1、浓度为1×10^{-4} mol/L的复合体系协调增效作用最强。

SDAS-3/SDAS-1复合体系比单剂的防水锁效果更好，岩心对该体系的自吸量相比于标准盐水显著降低，自吸后渗透率损害率也明显下降，原油在多孔介质中的流动明显改善。

参考文献：

[1] 张琰，崔迎春. 砂砾性低渗气层水锁效应及减轻方法的试验研究[J]. 地质与勘探，2000，36(1)：92–95.

[2] LIU J K，GUO H K，LI H，et al. Experimental study on the water-blocking damage mechanism of low permeability reservoir by nuclear magnetic resonance[J]. J Xi'an Petrol Univ Nat Sci，2010，25(5)：46–53.

[3] 贺承祖，胡文才. 浅谈水锁效应与储层伤害[J].天然气工业，1994，14(6)：36–38.

[4] HE C Z，HUA M Q. Study on the water block effect[J]. Drill Fluid Complet Fluid，1996，13(6)：13–15.

[5] 赖南君，叶仲斌，刘向君，等. 低渗透致密砂岩气藏水锁损害室内研究[J]. 天然气工业，2005(4)：125–127.

[6] TOMISLAV S，ROBERT H，PAVEL M. Uniquely engineered water-base high-temperature drill-in fluid increases production，cuts costs in Croatia campaign [C]//SPE/IADC Drilling Conference Proceedings，SPE/IADC 79839，2003.

[7] 廖锐全，徐永高，胡雪滨. 水锁效应对低渗透储层的损害及抑制和解除方法[J]. 天然气工业，2002，22(6)：87–89.

[8] BANG V，POPE G.A，SHARMA M M，et al. A new solution to restore productivity of gas wells with condensate and water blocks [J]. SPE J. 2010，13(12)：323–331.

[9] 赵春鹏，岳湘安，侯吉瑞. 低渗透砂岩气藏水锁伤害研究进展[J]. 西安石油大学学报(自然科学版)，2007，22(s1)：82–84.

[10] 刘利. 复配表面活性剂减缓低渗透储层水锁效应的实验研究[D].青岛：中国海洋大学，2011.

[11] 张雪勤，蔡怡，杨亚江. 两性离子/阴离子表面活性剂复配体系协同作用的研究[J]. 胶体与聚合物，2002，20(3)：1–5.

[12] 殷代印，姜婷婷. 低渗透油藏阴离子/非离子表面活性剂复配机理研究[J]. 化学工程师，2017，31(6)：6–9.

[13] 朱瑶. 表面活性剂复配规律 第一讲 表面活性与复配(概论)[J]. 日用化学工业，1988(1)：36–39.

[14] 朱瑶. 表面活性剂复配规律——第四讲 各种碳氢链表面活性剂混合体系的特性[J]. 日用化学工业，1988(4)：37–43.

[15] 赵国玺. 表面活性剂复配原理[J].石油化工，1987(1)：49–56.

Anti-water Blocking Effect Using the Developed Amphoteric-anionic Surfactant System

LI Xiaoping[1]，HUANG Wei'an[1]，LI Xuan[1]，PEI Cheng[2]，ZHANG Ronghui[3]，WANG Zengding[1]，ZHAO Fuhao[1]

(*1. School of Petroleum Engineering，China University of Petroleum (Huadong)，Qingdao，Shandong 266580，P R of China；2. Drilling Fluid Branch，Western Drilling Engineering Company，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China；3. Dingbian Oil Production Area，The Eighth Oil Production Plant，Changqing Oilfield Branch Company，Dingbian，Shaanxi 718600，P R of China*)

Abstract: Aiming at the problem of the water-blocking damage in low permeability reservoirs，the method of using surfactant to change the wettability of the reservoir was proposed to achieve anti-water blocking effect in this paper. The effects of reducing the surface tension and changing the wettability of the reservoir by anionic (SDAS-1、SDAS-2) and amphoteric (SDAS-3、SDAS-4) surfactants and their complex system were investigated. The results showed the two surfactants could retard the strong water-wet surface of sandstone reservoirs；moreover，the complex system was better than single agent，and the reduction of quasi-adhesion work was obvious，showing synergistic effect. By optimizing the concentration and ratio，the constructed SDAS-3/SDAS-1 complex system could reduce the surface tension to 24.37 mN/m at low concentration，the quasi-adhesion work to 11.22，which made the hydrophilic surface of quartz transition to neutral wetting. The optimum ratio of complex system was 1∶1，the concentration of each component was 1×10^{-4} mol/L. It was found that the self-priming amount of the core to the optimized complex system was reduced to 0.85 g/24 h compared with 2.85 g/24 h of standard brine，and the permeability damage rate of was reduced to 21.4% compared with 73.4% of the standard brine，the time of the oil phase passing through the sand tube was 50% lower than that of the standard brine，which showed that the constructed complex system had a good anti-water blocking effect.

Keywords: *low permeability reservoirs*；*water-blocking*；*surfactant system*；*quasi-adhesion work*；*permeability damage rate*