文章编号:1000-4092(2020)01-093-09

低界面张力阴离子双子表面活性剂黏弹流体的构筑与性能评价*

胡睿智[1],唐善法[1,2],金礼俊[1],MUSA Mpelwa[1],冯树云[1],姜昭文[1]

(1.长江大学石油工程学院,湖北 武汉 430100;2.长江大学非常规油气湖北省协同创新中心,湖北 武汉 430100)

摘要:为了有效提高我国低渗、特低渗油藏采收率,提出了构筑低界面张力阴离子双子表面活性剂黏弹流体的思路,以满足驱油剂同时提高波及效率及洗油效率、注入性好、无色谱分离的要求。本文以阴离子双子表面活性剂分子结构对其溶液黏度、黏弹性、界面活性影响为研究基础,构筑了GCET黏弹流体,并评价了其主要性能及油藏环境适应性。研究表明,羧酸盐双子表面活性剂溶液流变性及界面活性优于磺酸盐双子表面活性剂的;疏水链碳数较大(m=18),间隔基团碳数适中(s=3)的羧酸盐双子表面活性剂溶液流变性能较好;疏水链碳数较大(m=18),间隔基团碳数较小(s=2)的羧酸盐双子表面活性剂溶液界面活性较高。以此,优化分子结构设计并构筑的GCTE流体具有良好的黏度行为、黏弹性、界面活性及油藏温度及矿化度适应性。在模拟矿化度(12000 mg/L)条件下,0.5%的GCTE黏弹流体黏度12.68 mPa·s;溶液黏弹性较好(=0.366<1、松弛时间=11.302 s);稳态油水界面张力达到2.93×10^{-3} mN/m。GCTE黏弹流体在非常规油藏提高采收率方面具有良好的应用前景。图17表12参27

关键词:阴离子双子表面活性剂;黏弹流体;黏度;黏弹性;油水界面张力

中图分类号:TQ423.11 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.017

0 前言

随着石油资源的不断开发和利用,低渗、特低渗油藏不仅成为了我国石油储备的主要资源,而且必将成为未来提高石油产量的开发方向。因此,如何改善低渗、特低渗油藏的开发效果,提高采收率是我们必须解决的问题。低渗、特低渗油藏储层致密,孔隙和喉道半径小,贾敏效应严重,注水开发启动压力及压力梯度较大,导致驱替压力过高,且随着压力增大又易造成注入水突进,难以形成有效驱替[1-2]。低渗、特低渗透储层的非均质性较强,孔隙、喉道粗细不均,注水过程中毛管力影响较大,注入水推进速率不均,易形成绕流、卡断现象,造成原油滞留油藏,导致低渗、特低渗等油藏水驱采收率低、采出液含水高、石油开采成本高[3]。令人遗憾的是,对于低渗、特低渗透油藏,现有的化学驱提高水驱后采收率技术无法满足良好注入性和油藏环境适应性等需求。聚合物驱和表面活性剂/聚合物驱存在注入性差的问题[4-5];表面活性剂驱存在活性水沿大孔道高渗带窜流的风险[6];微生物驱除存在类似于表面活性剂驱的问题外,细菌的可注入性及其对低渗油藏孔隙吼道的堵塞作用也无法有效满足低、特低渗油藏开采的需求[7]。因此,必须寻求新的解决方案,使驱替流体具备可注入、满足油藏适应性、

* 收稿日期:2019-11-27;修回日期:2020-01-16。

基金项目:国家自然科学基金"阴离子双子表面活性剂黏弹流体提高非常规油藏采收率基础研究"(项目编号51774049),国家自然科学基金"阴离子双子表活剂-纳米粒子构筑耐高温清洁压裂液基础研究"(项目编号51474035)。

作者简介:胡睿智(1996-),男,长江大学石油与天然气工程专业在读硕士研究生(2018-),主要从事提高采收率技术研究,E-mail:201872150@yangtzeu.edu.cn。唐善法(1965-),男,博士,教授,博士生导师,西南石油大学应用化学专业博士(2006),主要从事油田化学方面研究与教学工作,本文通讯联系人,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路111号长江大学石油工程学院,E-mail:tangsf2005@126.com。

提高波及体积与洗油效率、提高采收率等功能。

表面活性剂黏弹流体驱可克服现有常用化学驱技术的不足，具有提高低渗、特低渗油藏的水驱后采收率的能力，但目前仍以复配表面活性剂体系为主，存在色谱分离及性能不稳等风险[8]。双子表面活性剂与常规表面活性剂相比，Krafft点更低，降低油/水界面张力的能力更强，同时它在水溶液中可自组装形成稳定的胶束结构，使溶液具有一定的增黏效果，使得双子表面活性剂在扩大波及体积和提高洗油效率方面具有显著优势[9]。目前研究者对双子表面活性剂的研究仍集中在阳离子双子表面活性剂上；而阴离子双子表面活性剂具有更低的地层岩石吸附损失及储层伤害、更高的表界面活性、更好的环境（高Ca^{2+}、高矿化度）适应性。因此，构筑低界面张力阴离子双子表面活性剂黏弹流体具有明显科学与实际意义。

阴离子双子表面活性剂溶液的性能与其分子结构密切相关。双子表面活性剂的分子结构会影响表面活性剂溶液中自组装形成的胶束结构，从而对其溶液的流变性（黏度、黏弹性）产生影响[10-11]，同时也势必会影响分子在两相界面上的扩散、吸附作用以及溶液中胶束的聚集和排列方式，并直接关联影响到表面活性剂的界面活性[12]。本文主要研究了阴离子双子表面活性剂分子结构对其溶液黏度、黏弹性、界面活性等的影响，并以此研究为基础，优化设计、合成、构筑了阴离子双子表面活性剂黏弹流体（GCET），并评价了其主要性能及油藏环境适应性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

某低渗油藏原油，黏度4.62 mPa·s（油藏温度45℃）；某低渗油藏地层水，矿化度25126 mg/L，主要离子质量浓度（单位mg/L）：Na^++K^+ 8733、Ca^{2+} 1213、Mg^{2+} 129、Cl^- 12084、SO_4^{2-} 2546、CO_3^{2-} 38、HCO_3^- 383；磺酸盐（DS *m-s-m*）、羧酸盐（DC *m-s-m*）双子表面活性剂（*m*代表疏水链碳数、*s*代表间隔基团碳数），如表1所示，由长江大学石油工程学院提供。

Brookfield DV2T黏度计，美国Brookfield公司；SU8010型场发射扫描电子显微镜，日本日立株式会社；冷冻干燥机，上海比郎仪器制造有限公司；离子溅射喷镀仪，北京信恒久科技发展有限公司；TEXAS-500旋转滴界面张力仪，美国科诺工业有限公司；MCR301界面流变仪，奥地利Anton Paar公司。

表1 不同分子结构阴离子双子表面活性剂

磺酸盐（DS *m-s-m*）双子表面活性剂	羧酸盐（DC *m-s-m*）双子表面活性剂
DS 16-2-16、DS 18-2-18、DS 14-3-14 DS 16-3-16、DS 18-3-18	DC 12-2-12、DC 14-2-14、DC 16-2-16 DC 18-2-18、DC 14-3-14、DC 16-3-16 DC 18-3-18、DC 18-4-18

1.2 实验方法

（1）黏度测试 将测试溶液置于恒温循环水浴中调控温度，在剪切速率7 s^{-1}下采用DV2T黏度计测试溶液的黏度。

（2）黏弹性测试 采用MCR301界面流变仪测试溶液的黏弹性。首先对溶液进行应力扫描，设定应力扫描范围为0.0001～1 Pa，频率为1 Hz，考察模量随剪切应变的变化，确定溶液的线性黏弹区；然后在线性黏弹区内对溶液进行频率扫描，考察模量随振荡角频率变化的变化情况，计算与松弛时间，评价溶液黏弹性。

（3）界面张力测试 使用TX500C旋转滴界面张力仪，在转速5000 r/min下测试以表面活性剂溶液与原油间的界面张力，取稳定值。

（4）扫描电镜观察 首先将试验溶液置于液氮中快速冷冻，然后将冷冻后的试样快速放入冷冻干燥机中干燥；将完全干燥的样品制备成扫描电镜样品，利用导电胶将其黏到扫描电镜观测台上，用离子溅射装置喷涂白金；用SU8010场发射扫描电镜观察表面活性剂溶液的胶束微观结构。

2 结果与讨论

2.1 阴离子双子表面活性剂分子结构对溶液性能的影响

采用蒸馏水配制质量分数为0.5%的阴离子双子表面活性剂溶液，测试溶液的流变性和界面活性，研究分子结构对溶液性能的影响。

2.1.1 分子结构对溶液黏度的影响

（1）亲水头基类型的影响

固定*s*=2、3，*m*=14、16、18，亲水头基类型对质量分数为0.5%的双子表面活性剂溶液黏度的影响见

表2。由表2可见，在疏水链和间隔基团碳数相同的条件下，羧酸盐双子表面活性剂溶液的黏度均大于磺酸盐双子表面活性剂溶液的黏度。表面活性剂在水溶液中的聚集取决于尾链之间的疏水相互作用，亲水头基的亲水性是阻碍聚集的因素[13]。磺酸根离子更加亲水，在水中更容易溶解，这阻碍了胶束结构的聚集，使溶液中自组装形成的胶束数量较少，导致溶液的黏度较低[14]。

表2　亲水头基类型对阴离子双子表面活性剂溶液黏度的影响(30℃)

表面活性剂	黏度/(mPa·s)	表面活性剂	黏度/(mPa·s)
DS 14-2-14	6.34	DC 14-2-14	8.37
DS 16-2-16	9.66	DC16-2-16	11.89
DS 18-2-18	13.75	DC18-2-18	26.98
DS 14-3-14	7.72	DC 14-3-14	9.26
DS 16-3-16	10.11	DC 16-3-16	13.58
DS 18-3-18	16.86	DC 18-3-18	35.66

(2)疏水链碳数的影响

固定 s=2，考察疏水链碳数(m=14、16、18)对质量分数为0.5%的DC m-2-m系列双子表面活性剂溶液黏度的影响，结果如表3所示。由表3可见，当间隔基团碳数相同时，DC m-2-m系列表面活性剂溶液的黏度随疏水链碳数增大而增大。分析认为，疏水链碳数越大即疏水链的增长，会促进溶液中胶束的形成和生长，同时聚集体的曲率变小，这有助于形成紧密结合的胶束，使溶液的黏度增加[11,15]。可见，间隔基团碳数相同时，疏水链越长，增黏能力越强。

表3　疏水链碳数对DC m-2-m系列双子表面活性剂溶液黏度的影响(30℃)

表面活性剂	黏度/(mPa·s)
DC 14-2-14	8.37
DC 16-2-16	11.89
DC 18-2-18	26.98

(3)间隔基团碳数的影响

固定 m=18，间隔基团碳数(s=2、3、4)对质量分数为0.5%的DC 18-s-18系列表面活性剂溶液黏度的影响见表4。由表4可见，DC 18-s-18溶液黏度随间隔基团碳数的增大呈先增大后减小趋势。分析认为，间隔基团碳数较小时，联接基较短，削弱了亲水基团间的静电斥力，间隔基团暴露在胶团内核表面，不利于胶束形成，溶液黏度较低；间隔基团碳数增大时，亲水基团间斥力减小，增强了疏水作用，降低自由能，较易生成胶束[16]，溶液黏度较高；但随着间隔基团碳数进一步增大，两个疏水链的间距相对较大，分子空间位阻增大，分子排列较疏松，导致胶团结构不稳定，溶液黏度降低。由此可见，间隔基团过长或过短均会影响表面活性剂在溶液中自组装形成胶束结构，从而影响表面活性剂的增黏能力，只有联接基适中的双子表面活性剂溶液才具有良好的增黏能力[17-18]。

表4　间隔基团碳数对DC 18-s-18系列表面活性剂溶液黏度的影响(30℃)

表面活性剂	黏度/(mPa·s)
DC 18-2-18	26.98
DC 18-3-18	35.66
DC 18-4-18	18.11

2.1.2　分子结构对溶液黏弹性的影响

(1)疏水链碳数的影响

固定 s=2，在室温条件(25℃)下考察疏水链碳数(m=14、16、18)对质量分数为0.5%的DC m-2-m双子表面活性剂溶液黏弹性的影响，DC m-2-m溶液的模量随角频率变化见图1。由图1计算得出的tanδ与松弛时间 TR 列于表5。从图1可知，DC m-2-m溶液的储能模量均随着角频率的增大而快速增大，耗能模量略微有所上升，特别是在高频率下持平。在

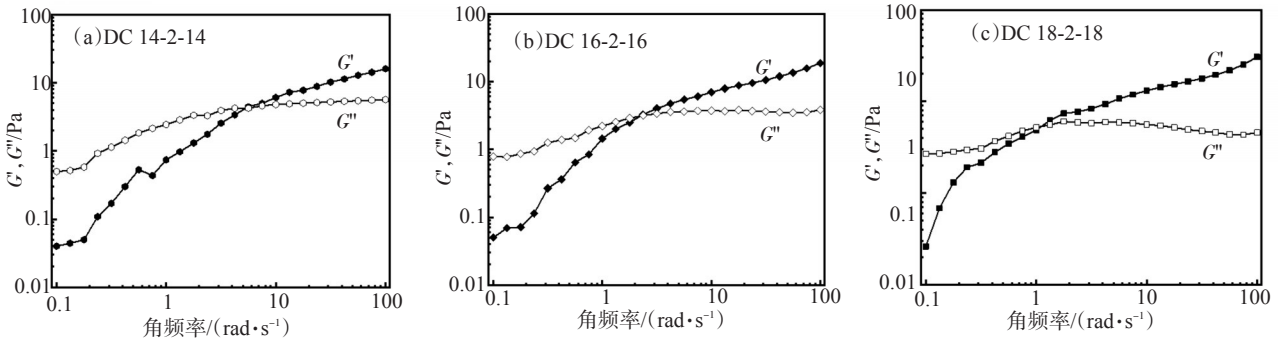


图1　不同疏水链碳数的DC m-2-m溶液的模量随角频率变化

角频率较低时，耗能模量大于储能模量，溶液以黏性为主；在角频率达到某一数值时，二值相等；此后溶液储能模量大于耗能模量，溶液以弹性为主。从表5可知，DC *m*-2-*m* 双子表面活性剂溶液的 tan *δ*值均小于1，说明溶液以弹性为主。随着疏水链碳数增大，双子表面活性剂溶液的tan*δ*值减小，松弛时间 *TR* 增大，溶液弹性增强。这表明增大疏水碳链碳数，有利于增强其溶液的弹性。

表5 不同疏水链碳数的DC m-2-m溶液溶液黏弹性数据

表面活性剂	tan*δ*	*TR*/s
DC 14-2-14	0.7308	1.2563
DC 16-2-16	0.4967	2.8065
DC 18-2-18	0.4536	5.6577

（2）间隔基团碳数的影响

固定 *m*=18，在室温条件下（25℃）考察间隔基团碳数（*s*=2、3、4）对质量分数为0.5%的DC 18-*s*-18双子表面活性剂溶液黏弹性的影响，DC 18-*s*-18溶液的模量随角频率变化见图2。由图2计算得出的tan*δ*与松弛时间 *TR* 列于表6。由图2可知，随着角频率的增大，DC 18-*s*-18溶液的储能模量均快速增大，而耗能模量仅略微有所上升，特别是在高频率下持平。在角频率较低时，耗能模量大于储能模量，溶液以黏性为主；在角频率达到某一数值时，二值相等；此后溶液储能模量大于耗能模量，溶液以弹性为主。表6结果表明，各双子表面活性剂溶液的tan*δ*值均小于1，说明溶液以弹性为主。随着联结基碳数增大，双子表面活性剂溶液的tan*δ*值先减小后增大，松弛时间 *TR* 先延长后缩短，说明溶液的弹性先增强后减弱。

表6 不同间隔基团碳数的DC 18-*s*-18溶液的黏弹性数据

表面活性剂	tan*δ*	*TR*/s
DC 18-2-18	0.4536	5.6577
DC 18-3-18	0.4489	14.8358
DC 18-4-18	0.8059	1.6396

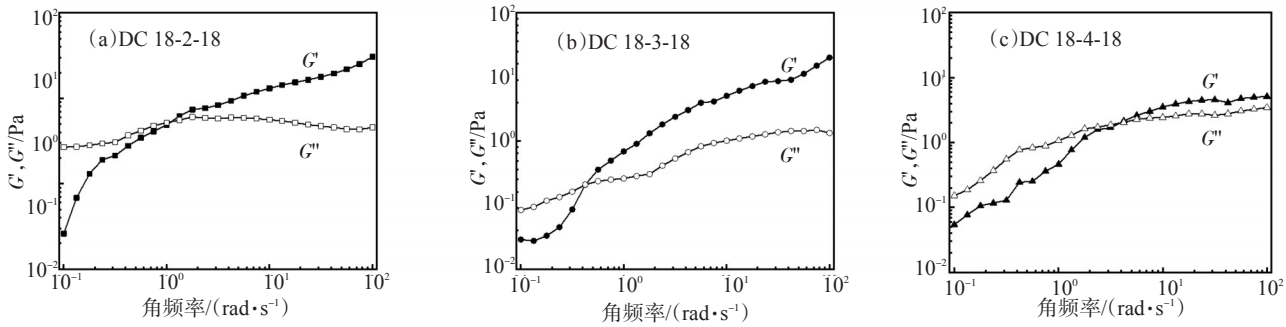
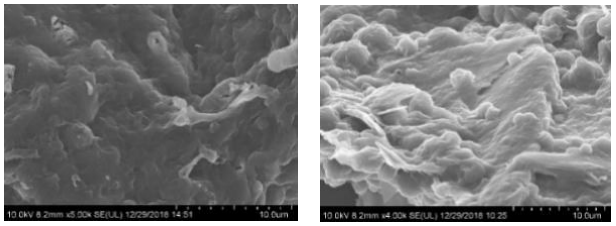


图2 不同间隔基团碳数的DC 18-s-18溶液的模量随角频率变化

2.1.3 分子结构对阴离子双子表面活性溶液流变性的影响机理探讨

（1）亲水头基类型的影响

质量分数为0.5%的DS 18-3-18、DC 18-3-18溶液中胶束的微观结构见图3。由图3所示，在DS 18-3-18溶液中自组装形成棒状及小尺度不规则的球状胶束混合缠绕结构，但胶束结构未布满整个空间；DC 18-3-18溶液中自组装形成完整片状胶束结构，结构密集，在结构表面有大量直径较大的球状胶束附着。羧酸盐双子表面活性剂在溶液中自组装形成的胶束结构更完整、更密集，因此，羧酸盐双子表面活性剂的增黏性与黏弹性优于磺酸盐双子表面活性剂。



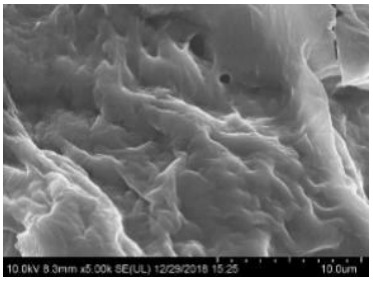
（a）DS 18-3-18 （b）DC 18-3-18

图3 DS 18-3-18、DC 18-3-18溶液中胶束的微观结构

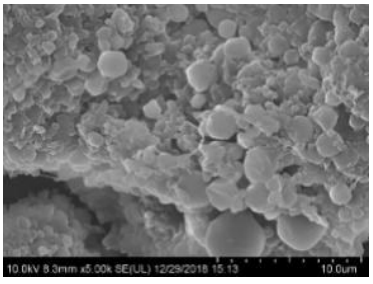
（2）疏水链碳数的影响

利用扫描电镜观察质量分数为0.5%的DC *m*-3-*m* 系列双子表面活性剂溶液中胶束的微观结构，考察疏水链碳数（*m*=14、16、18）对DC *m*-3-*m* 溶液微观结构的影响，结果如图4所示。由图4可见，DC 14-3-14溶液以层状胶束为主且呈板状分布；DC 16-3-16在溶液中自组装形成较为明显的球形状

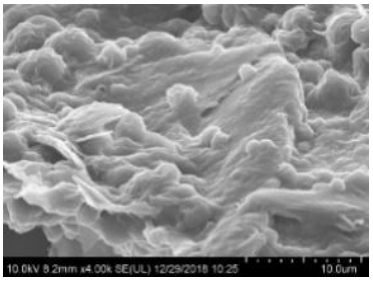
胶束，排列紧密；DC 18-3-18溶液中的胶束呈片状，结构密集且胶束表面附有球状胶束。随着DC *m*-3-*m*中疏水链碳数增大，对应的表面活性剂溶液微观结构逐渐呈紧密分布，正是溶液中胶束结构的变化导致溶液黏度和黏弹性的变化，其变化趋势与其溶液黏度、黏弹性变化趋势具有较好的关联性[19]。



(a)DC 14-3-14



(b)DC 16-3-16

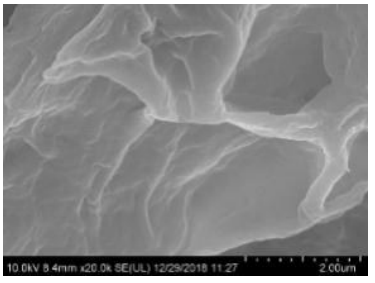


(c)DC 18-3-18

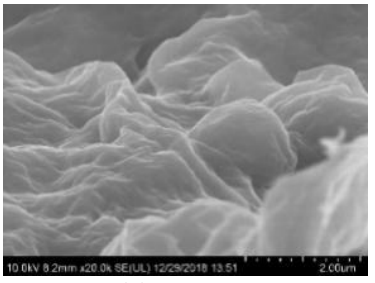
图4　不同疏水链碳数的DC *m*-3-*m*系列双子表面活性剂溶液胶束的微观结构

(3)间隔基团碳数的影响

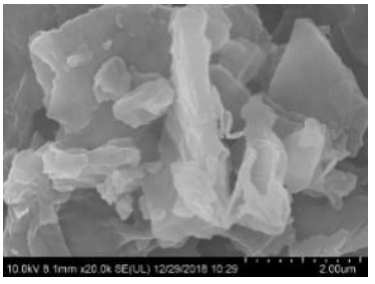
利用扫描电镜观察质量分数为0.5%的DC 18-*s*-18系列表面活性剂溶液胶束微观结构，考察了间隔基团碳数（*s*=2、3、4）对DC 18-*s*-18溶液微观结构的影响，结果如图5所示。从图5可以看出，DC 18-2-18溶液中自组装形成的胶束不规则分布，其结构较为紧凑，形态较完整，所形成的胶束类似层状结构；DC 18-3-18溶液中自组装形成完整片状胶束和球形胶束的堆砌结构，结构密集，片状表面附有球状胶束；DC 18-4-18溶液中自组装形成层状胶束，且胶束直径较小、排列松散。可见，随着间隔基团碳数*s*逐步增大，DC18-*s*-18溶液微观结构经历了不规则层状胶束→片状胶束表面附有球状胶束→层状胶束分布稀疏的变化过程，导致所对应溶液的黏度和黏弹性先增后减。



(a)DC 18-2-18



(b)DC 18-3-18



(c)DC 18-4-18

图5　不同间隔基团碳数的DC 18-*s*-18系列表面活性剂溶液胶束微观结构

2.1.4　分子结构对溶液界面活性的影响

(1)亲水头基类型的影响

在45℃下，质量分数为0.5%的亲水头基不同、*s*与*m*相同的双子表面活性剂DS(DC)16-2-16、DS(DC)16-3-16、DS(DC)18-2-18、DS(DC)18-3-18溶液与原油间的界面张力如表7所示。由表7可知，在相同的条件下，磺酸盐双子表面活性剂DS *m*-*s*-*m*溶液与原油间界面张力均大于羧酸盐双子表面活性剂DC *m*-*s*-*m*溶液的。分析认为，磺酸根的亲水性远强于羧酸根，导致磺酸盐双子表面活性剂分子在水相中溶解度过大，不易在油水界面形成稳定的界面层，降低界面张力的能力较弱[20]。因此，羧酸盐双子表面活性剂具有较高的界面活性。

表7 质量分数为0.5%的DS(DC)*m*-*s*-*m*溶液与原油间的界面张力

表面活性剂	界面张力/(mN·m^{-1})	表面活性剂	界面张力/(mN·m^{-1})
DS 16-2-16	0.0690	DC 16-2-16	0.0185
DS 16-3-16	0.4730	DC 16-3-16	0.0737
DS 18-2-18	0.4210	DC 18-2-18	0.0119
DS 18-3-18	0.3900	DC 18-3-18	0.1120

(2)疏水链碳数的影响

在45℃下,质量分数为0.5%的不同疏水链碳数(*m*=12、14、16、18)的DC *m*-2-*m*系列阴离子双子表面活性剂溶液与原油间的界面张力的影响如表8所示。从表8可知,随着疏水链碳数*m*的增大,羧酸盐双子表面活性剂溶液与原油间的油水界面张力减小,界面活性增强。分析认为,这与表面活性剂碳链的碳氢键之间的分子间力的变化有着密切的关系。分子间作用力随着碳链增长而增大,界面上吸附的分子间的侧向引力增大,这有利于增强表面活性剂在油水界面上吸附趋势,从而形成了坚实的吸附膜,使得油水界面张力降低[21-23]。

表8 质量分数为0.5%的不同疏水链碳数的DC *m*-2-*m*溶液与原油间的界面张力

表面活性剂	界面张力/(mN·m^{-1})
DC 12-2-12	0.1470
DC 14-2-14	0.0765
DC 16-2-16	0.0185
DC 18-2-18	0.0119

(3)间隔基团碳数的影响

在45℃下,质量分数为0.5%的不同间隔基团碳数(*s*=2、3、4)的DC 18-*s*-18系列双子表面活性剂溶液与原油间的界面张力如表9所示。从表9可知,随着*s*的增大,羧酸盐双子表面活性剂溶液与原油间的油水界面张力增大,界面活性降低。分析认为,间隔基团碳数的变化影响着双子表面活性剂分子之间的空间位阻以及碳氢链间产生的相互作用。间隔基团越短,两个表面活性剂单体的联接越紧密[24],单体之间的碳氢链间产生的相互作用就越强,使得疏水碳链之间的疏水性得到增强,界面活性较高[25]。随着间隔基团的碳数增大,离子头基间的空间位阻增大,表面活性剂分子在油水界面排列疏松,因此界面活性降低[26-27]。

表9 质量分数为0.5%的不同间隔基团碳数的DC 18-*s*-18溶液与原油间的界面张力

表面活性剂	界面张力/(mN·m^{-1})
DC 18-2-18	0.0119
DC 18-3-18	0.1120
DC 18-4-18	0.3360

综上所述,羧酸盐双子表面活性剂溶液的流变性和界面活性优于磺酸盐双子表面活性剂溶液的;疏水链碳数较大(*s*=18)、间隔基团碳数适中(*m*=3)的羧酸盐双子表面活性剂溶液流变性能较好;疏水链碳数较大(*s*=18)、间隔基团碳数较小(*m*=2)的羧酸盐双子表面活性剂溶液界面活性较高。

2.2 优化分子结构阴离子双子表面活性剂溶液性能评价

在上述阴离子双子表面活性剂分子结构对其溶液黏度、黏弹性、界面活性影响的研究基础上,优化分子结构(*s*=18,*m*=2～3)及合成工艺,构筑了GCET黏弹流体,并评价其溶液流变性(黏度、黏弹性)、界面活性,以及其流体对某低渗油藏条件环境适应性。

2.2.1 GCET溶液的性能

(1)黏度

在剪切速率7 s^{-1}的条件下,分别在30～75℃下测试了使用蒸馏水配制的质量分数分别为0.1%～0.5%的GCET溶液的黏度,结果如表10所示。研究发现,在30℃的条件下,质量分数为0.5%的GCET溶液的黏度大于20 mPa·s,体现出较好的增黏性能。随着温度的升高,黏度降低,但当温度升高至75℃时溶液黏度仍有3.96 mPa·s。GCET溶液耐温性与增黏性能较好,溶液黏度适中,可满足低/特低渗油藏注入性及提高波及系数的要求。

表10 GCET溶液黏度与温度及浓度的关系

GCET质量分数/%	不同温度下的黏度/(mPa·s)			
	30℃	45℃	60℃	75℃
0.1	3.96	2.21	1.07	无
0.3	13.72	7.02	3.79	1.7
0.5	26.98	15.00	8.11	3.96

(2)黏弹性

在室温条件(25℃)下,采用蒸馏水配制的质量

分数分别为0.1%、0.3%、0.5%的GCET溶液的黏弹性测试结果如表11所示。GCET质量分数为0.1%时，溶液不具备黏弹性；GCET质量分数为0.3%和0.5%时，溶液具有黏弹性。质量分数为0.5%时，GCET溶液的tanδ为0.3897；松弛时间*TR*达到5.9701 s。这说明质量分数0.5%的GCET溶液的弹性较好，有利于弹性驱油以及剪切后恢复性能。

表11　GCET溶液黏弹性测试

GCET质量分数/%	tanδ	*TR*/s
0.1	—	—
0.3	0.4782	3.7890
0.5	0.3897	8.9701

注："—"表示溶液不具有黏弹性。

（3）界面活性

在45℃下，用蒸馏水配制的质量分数为0.5%的GCET溶液与原油间的界面张力测试结果如图6所示。由图6可知，GCET的界面活性较高，油水界面张力始终保持在低界面张力（10^{-2} mN/m）范围，且降低油水界面张力的效率非常高，25 min后油水界面张力便可达到稳定，界面张力降至2.86×10^{-2} mN/m。

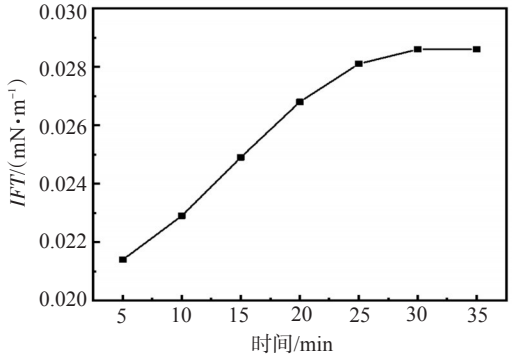


图6　GCET溶液油水界面张力随时间的变化

综上，GCET溶液具有良好的耐温增黏性、黏弹性和界面活性，是一种低界面张力黏弹流体。

2.2.2　GCET黏弹流体的油藏环境适应性

（1）黏度

按照低渗油藏地层水离子组成，配制不同矿化度（12000、16000、18000、20000、25000 mg/L）的矿化水，分别采用不同矿化度的矿化水配制质量分数为0.5%的GCET溶液，在45℃下，矿化度对GCET溶液黏度的影响如表12所示。结果表明，在地层温度下，随着矿化度的升高，黏度呈下降趋势，当矿化度高于18000 mg/L时黏度显著降低。在矿化度25000 mg/L时，黏度下降至5.09 mPa·s，但仍比地下原油黏度（4.62 mPa·s）高。这说明GCET在相对较高的矿化度下仍然可以有效增黏。

表12　不同矿化度下GCET流体的黏度

矿化度/（mg·L^{-1}）	黏度/（mPa·s）	矿化度/（mg·L^{-1}）	黏度/（mPa·s）
12000	12.68	20000	6.23
16000	11.32	25000	5.09
18000	9.06		

（2）黏弹性

在不同矿化度下，考察了矿化度对质量分数为0.5%的GCET流体黏弹性的影响。实验发现在矿化度不大于12000 mg/L时GCET溶液具有黏弹性。矿化度为12000 mg/L的GCET流体的黏弹性测试结果如图7所示。由图7中测试数据计算得出，tanδ为0.366、松弛时间*TR*为11.302 s，说明流体以弹性为主，松弛时间较长。在较低矿化度（0～12000 mg/L）下，GCET流体属于黏弹流体。但过高矿化度则影响了其黏弹性，即高矿化度影响溶液特种网络结构的形成，弹性下降，黏弹性变差。

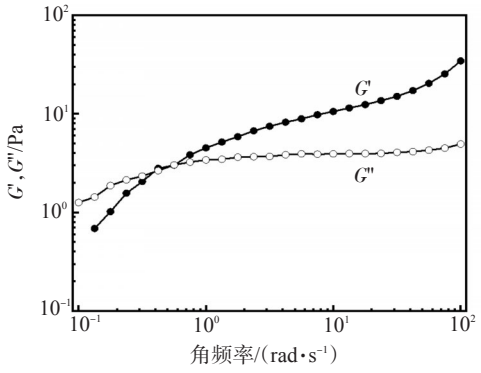


图7　GCET流体的模量随角频率的变化

（3）界面活性

在45℃下，不同矿化度下质量分数为0.5%的GCET流体与原油间的界面张力随测试时间变化如图8所示。由图8可知，在45℃下，适当增大介质矿化度（12000～18000 mg/L），有利于降低油水界面张力，GCET流体与原油间的稳态界面张力达2.93×10^{-3}～6.38×10^{-3} mN/m，但过高矿化度则使其界面活

性下降，油水界面张力呈增大趋势。矿化度增至25000 mg/L时，稳态界面张力上升至2.17×10^{-2} mN/m，但值得注意的是，其值仍比蒸馏水配制的相同浓度GCET流体的界面张力（2.86×10^{-2} mN/m）低，仍属低界面张力范围。

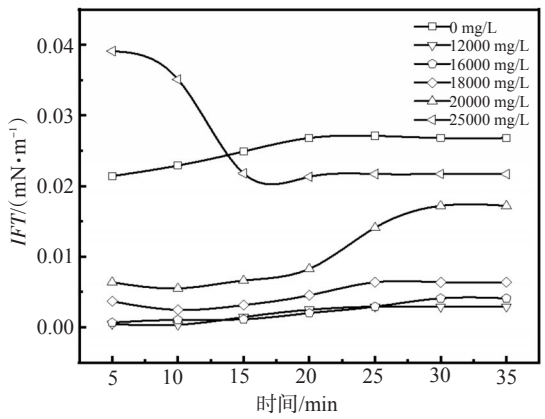


图8 不同矿化度下GCET流体与原油间的界面张力随测试时间变化

3 结论

羧酸盐双子表面活性剂溶液的流变性及界面活性优于磺酸盐；疏水链碳数较大（s=18）、间隔基团碳数适中（m=3）的羧酸盐双子表面活性剂溶液流变性能较好；疏水链碳数较大（s=18）、间隔基团碳数较小（m=2）的羧酸盐双子表面活性剂溶液界面活性较高。

在此基础上，优化设计构筑的GCET黏弹流体，其溶液具有良好的耐温增黏性和黏弹性，且以弹性为主；溶液在低浓度下便具有优异的界面活性，稳定后油水界面张力达到10^{-2} mN/m，是一种低界面张力黏弹流体。

GCTE流体具有较好的矿化度适应性，在实验矿化度条件（不大于12000 mg/L）下，增黏性与黏弹性较好，界面张力较低，油水界面张力保持在10^{-2}～10^{-3} mN/m级别，属于低界面张力黏弹流体。

参考文献：

[1] 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.

[2] 王凤琴，廖红伟，蒋峰华，等. 低渗油田注水能力下降原因分析及其对策研究[J]. 西安石油大学学报：自然科学版，2009，24(1)：52-55.

[3] 潘凌，方全堂，段永刚. 低渗油藏非均质性对采收率的影响因素研究[J]. 西南石油大学学报，2012，34(3)：111-115.

[4] 曹瑞波，丁志红，刘海龙，等. 低渗透油层聚合物驱渗透率界限及驱油效果实验研究[J]. 大庆石油地质与开发，2005，24(5)：71-73.

[5] 彭颖锋. PGL区块特低渗裂缝性油藏二元驱可行性实验研究[D]. 成都：西南石油大学，2015：4-7.

[6] AMAEFULE J O，HANDY L L. The effect of interfacial tensions on relative oil/water permeabilities of consolidated porous media [J]. Soc Petrol Eng J，1982，22(3)：371-381.

[7] GUO H，LI Y，YIRAN Z，et al. Progress of microbial enhanced oil recovery in China [C]//SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference. Society of Petroleum Engineers，Kuala Lumpur，Malaysia，11-13 August，2015.

[8] SAMUEL M，POLSON D，GRAHAM D，et al. Viscoelastic surfactant fracturing fluids：applications in low permeability reservoirs [C]//SPE Rocky Mountain regional/low-permeability reservoirs symposium and exhibition. Society of Petroleum Engineers，Denver，Colorado，12-15 March，2000.

[9] 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.

[10] 王嘉欣，唐善法，蒲明政，等. 阴离子双子表面活性剂分子结构对其溶液黏度的影响[J]. 精细化工，2018，35(4)：585-590.

[11] YAHUI Z，SHANFA T，JIAXIN W，et al. Effect of micelle structure on the viscosity of sulfonate gemini surfactant solution [J]. Arab J Sci Eng，2019，44(1)：259-267.

[12] Rosen M J，Mathias J H，Davenport L. Aberrant aggregation behavior in cationic gemini surfactants investigated by surface tension，interfacial tension，and fluorescence methods [J]. Langmuir，1999，15(21)：7340-7346.

[13] 赵剑曦. Gemini表面活性剂：联接链在自组织中的作用及意义[J]. 化学进展，2014，26(8)：1339-1351.

[14] 赵成洋，唐善法，田磊，等. 羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度行为研究[J]. 现代化工，2017，37(2)：125-128.

[15] ZHENG Y，TANG S，PU M，et al. Effect of additives on viscosity of sulfonate gemini surfactant solution [C]//International Petroleum and Petrochemical Technology Conference. Springer，Singapore，2018：108-116.

[16] 薛春龙. 联结基对两性双子表面活性剂溶液行为的影响研究[D]. 大庆：东北石油大学，2017：9-14.

[17] TANG S，ZHENG Y，YANG W，et al. Experimental study of sulfonate gemini surfactants as thickeners for clean fracturing fluids[J]. Energies，2018，11(11)：3182.

[18] 廖辉，唐善法，雷小洋，等. 联接基团对双子表面活性剂性能的影响研究进展[J]. 精细与专用化学品，2013 (8)：39-42.

[19] 薛汶举. 耐温性阴离子双子表面活性剂清洁压裂液增稠机理研究[D]. 武汉：长江大学，2017：19-21.

[20] 张文娜. 表面活性剂在油水相分布对降低界面张力的影响[D]. 北京：中国石油大学（北京），2011：7-13.

[21] 于龙岩. 超低界面张力的形成及其影响因素的研究[D]. 北京：中国石油大学（北京），2008：21-28.

［22］ 张路，罗澜，赵濉，等. 表面活性剂亲水-亲油能力对动态界面张力的影响[J]. 物理化学学报，2001，17(1)：62-65.
［23］ 冯莱，李宗石，乔卫红，等. 碱/烷基硫酸盐、烷基磺酸盐体系与原油间的动态界面张力的研究[J]. 精细化工，2001，18(1)：18-20.
［24］ 郭立志，王业飞，戴彩丽，等. 探讨两种国产石油磺酸盐间产生协同效应的机理[J]. 石油学报（石油加工），2003，19(6)：46-51.
［25］ 童威. 阳离子表面活性剂的胶束化及界面活性研究[D]. 杭州：浙江大学，2012：64-70.
［26］ 赵修太，倪洁，王彦玲，等. 联结基对磺酸盐型双子表面活性剂的界面张力和起泡性能的影响[J]. 石油学报（石油加工），2011，27(2)：218-223.
［27］ 倪洁. 磺酸盐型双子表面活性剂的合成与性能研究[D]. 青岛：中国石油大学（华东），2010：65-66.

Construction and Performance Evaluation of Low Interfacial Tension Anionic Gemini Surfactant Viscoelastic Fluid

HU Ruizhi[1], TANG Shanfa[1,2], JIN Lijun[1], MUSA Mpelwa[1], FENG Shuyun[1], JIANG Zhaowen[1]
(*1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China*)

Abstract: In order to effectively improve the oil recovery of low permeability and ultra-low permeability reservoirs in China, the idea of constructing a low interfacial tension anionic Gemini surfactant viscoelastic fluid was proposed, so as to meet the requirements of oil displacement agent to improve sweep efficiency and oil washing efficiency, good injectivity and no chromatographic separation. Based on the research of the influence of the molecular structure of anionic gemini surfactant on its solution viscosity, viscoelasticity and interfacial activity, a GCET viscoelastic fluid was constructed, and its main properties and adaptability to the reservoir environment was evaluated. The results showed that the rheology and interfacial activity of carboxylate gemini surfactant solutions was better than that of sulfonate gemini surfactant solutions; the carboxylate gemini surfactant solution with a large number of carbons in the hydrophobic chain (m=18) and a moderate number of spacers (s=3) had better rheological properties; the carboxylate Gemini surfactant solution with a larger number of carbons in the hydrophobic chain (m=18) and a smaller number of carbons in the spacer group (s=2) had a higher interface activity. Based on this, the GCTE fluid optimized for molecular structure design and construction had good viscosity behavior, viscoelasticity, interfacial activity, and adaptability to reservoir temperature and mineralization. Under simulated mineralization (12000 mg/L), the viscosity of 0.5% GCTE viscoelastic fluid was 12.68 mPa·s; the solution had good viscoelasticity, being of 0.366 <1, relaxation time being of 11.302 s; the steady state oil-water interfacial tension reached up to 2.93×10^{-3} mN/m. The GCTE viscoelastic fluid have a good application prospect in improving oil recovery in unconventional reservoirs.
Keywords: *anionic Gemini surfactant*; *viscoelastic fluid*; *viscosity*; *viscoelasticity*; *oil-water interfacial tension*

（上接第79页。continued from p.79）

Adaptability of Polymer Microsphere-CO_2 Composite Flooding in High Temperature and High Salinity Reservoirs

ZOU Jirui[1,2], YUE Xiang'an[1,2], SHAO Minglu[1,2], WANG Liqi[3]
(*1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 3. College of Earth Sciences, University of Aberdeen King's College, UK AB24 3FX*)

Abstract: It is difficult to profile the high temperature and high salinity heterogeneous reservoirs, and the ineffective water circulation in the high water-cut period is serious. In this paper, the temperature-resistant and salt-resistant poly (divinylbenzene-acrylamide) microspheres with particle diameter of 2.89—57.05 μm were prepared by emulsion polymerization with divinylbenzene and acrylamide as monomers by controlling the dosage of sorbitan monooleate span80. The surface morphology, thermal stability, dispersibility and expansibility in water and long-term thermal stability of the polymer microspheres were investigated, and the injection plugging and displacement experiments were carried out. The results showed that the temperature resistance of poly (divinylbenzene-acrylamide) microspheres was up to 370℃, and it had good dispersion performance in 2.69×10^5 mg/L mineralized water. The expansion rate of polymer microspheres with particle size of 10.81 μm was 12.85% after 24 hours at 90℃, and it had long-term thermal stability. In high temperature and high salt environment, the polymer microsphere with the particle size of 10.81 μm had good injectivity and sealing property in the core with the permeability of 1700×10^{-3} μm^2; After water flooding, the injection mode of "microsphere profile control + CO_2 flooding" could play the role in microsphere profile control and CO_2 flooding more efficiently, and the oil displacement effect was better than that of "direct CO_2 flooding" and "microsphere profile control + water flooding", which could enhance oil recovery by 22.65% in high water cut period. Therefore, it is necessary to carry out "microsphere profile control + CO_2 flooding" operations to enhance oil recovery during high water cut period in high-temperature and high-salt heterogeneous reservoirs.
Keywords: *recovery factor*; *high temperature and high salinity*; *profile control*; *polymer microspheres*; *carbon dioxide*