

文章编号:1673-5005(2019)06-0165-06 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2019.06.020

# 芥酸型两性表面活性剂复配构筑高效耐盐黏弹性驱油体系

韩玉贵<sup>1,2</sup>, 王业飞<sup>1</sup>, 王秋霞<sup>2</sup>, 赵鹏<sup>2</sup>, 王弘宇<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580;

2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司渤海石油研究院, 天津 300459)

**摘要:**在模拟高温高盐油藏(矿化度为 20 g/L, 钙镁离子总质量浓度为 0.5 g/L, 油藏温度 80 °C)条件下, 利用羧酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJS)及磺酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJH)进行复配, 制得蠕虫状胶束体系, 研究盐度、温度及老化时间对该体系黏度的影响。结果表明:在模拟高温高盐油藏的苛刻条件下, 较低质量分数(0.3%)的复配体系 S2H1(LJS 与 LJH 质量比为 2:1)就可以使体系黏度达到 42.2 mPa·s, 同时有效降低油水界面张力到 10<sup>-2</sup> mN/m 数量级;在提高盐度(钙镁离子总质量浓度为 1.25 g/L)条件下, 复配体系 S2H1 黏度和界面活性基本不变, 进一步老化 90 d 后, 体系仍然表现出良好的稳定性。

**关键词:**蠕虫状胶束; 黏弹性; 耐盐性; 界面活性; 驱油性能

**中图分类号:**TE 39 **文献标志码:**A

**引用格式:**韩玉贵, 王业飞, 王秋霞, 等. 芥酸型两性表面活性剂复配构筑高效耐盐黏弹性驱油体系[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(6):165-170.

HAN Yugui, WANG Yefei, WANG Qiuxia, et al. Viscoelastic oil displacement system with remarkable salt tolerance via mixed zwitterionic surfactants[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(6):165-170.

## Viscoelastic oil displacement system with remarkable salt tolerance via mixed zwitterionic surfactants

HAN Yugui<sup>1,2</sup>, WANG Yefei<sup>1</sup>, WANG Qiuxia<sup>2</sup>, ZHAO Peng<sup>2</sup>, WANG Hongyu<sup>2</sup>

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Bohai Oilfield Research Institute of Tianjin Branch, CNOOC China Limited, Tianjin 300459, China)

**Abstract:** The ultra-long-chain monounsaturated amidobetaine (LJS) and amidosulfobetaine (LJH) surfactants were combined to obtain the wormlike micelles system at the simulated reservoir conditions (Salinity is 20 g/L,  $[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] = 0.5$  g/L, temperature 80 °C), through which the effects of salinity, temperature, and aging time on the viscosity were investigated. It is found that the viscosity of the S2H1 aqueous solution with a low concentration (0.3%) can raise up to 42.2 mPa·s, and the interfacial tension of water/crude oil reaches 10<sup>-2</sup> mN/m order of magnitude at the simulated harsh reservoir conditions. The viscosity and interfacial activity of the S2H1 system are almost unchanged at a higher salinity ( $[Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] = 1.25$  g/L). And this system still presents good stability after 90 d aging.

**Keywords:** wormlike micelle; viscoelasticity; salt tolerance; interfacial activity; oil displacement efficiency

表面活性剂可以有效降低油水界面张力以减小毛细管阻力效应, 实现大幅提高洗油效率<sup>[1]</sup>。常用表面活性剂不能有效增大水相黏度, 虽然可以通过

聚合物-表面活性剂二元驱复配增大体系波及系数, 但聚合物在高温高盐条件下的性能会明显降低<sup>[2]</sup>。表面活性剂作为典型的两亲分子, 在水溶液

收稿日期: 2019-03-08

基金项目: “十三五”国家科技重大专项(2016ZX 05058003); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT1294)

作者简介: 韩玉贵(1978-), 男, 博士研究生, 研究方向为采油化学及提高采收率。E-mail: hanyg@cnooc.com.cn。

通信作者: 王业飞(1968-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为油田化学与提高采收率。E-mail: wangyf@upc.edu.cn。

中可以自发形成亲水基朝外、疏水基朝里的胶束结构。当超过临界胶束浓度时可聚集成球形胶束,向溶液中加入一些盐类、有机添加剂,通过相互静电作用、体积排阻效应、氢键作用等会使这些球形胶束向棒状胶束转化,在一定的浓度和温度下,棒状胶束逐渐沿着一维方向生长至数百纳米到几微米的柔性蠕虫状胶束(wormlike micelle)<sup>[3]</sup>。蠕虫状胶束达到一定长度和数密度后,会彼此缠绕交叠形成三维网络结构,表现出黏弹性特征。与聚合物黏弹性体系相比,蠕虫状胶束的长链处于持续的断裂和重组的状态,所以被称为“活的聚合物(living polymer)”<sup>[4]</sup>。黏弹性蠕虫状胶束体系的特性使其既可以扩大波及体积又能够降低界面张力<sup>[5-9]</sup>。阴离子表面活性剂通过加入合适的无机/有机反离子可以形成蠕虫状胶束体系<sup>[10-11]</sup>,特别是有机阳离子的加入可以进一步增强体系的黏弹性<sup>[12-13]</sup>。两性表面活性剂可以不借助于外加盐诱导,即可在较低浓度下形成蠕虫状胶束<sup>[14]</sup>。不同类型活性剂的复配体系可以降低蠕虫状胶束形成的浓度<sup>[15]</sup>,楚宗霖等<sup>[16]</sup>利用天然芥酸合成了环境友好型的芥酸酰胺基甜菜碱型表面活性剂,证明了该体系具有极强的增黏能力。笔者选择矿化度为20 g/L,其中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总质量浓度为0.5 g/L,油藏温度为80℃的模拟高温高盐油藏条件,将两种不同芥酸酰胺基丙基甜菜碱进行复配,利用协同增效作用在体系浓度较低时得到黏度及界面活性均满足要求的蠕虫状胶束体系,考察该体系的耐温抗盐、抗老化性能和驱油能力。

## 1 实验

### 1.1 实验材料和仪器

实验材料:羧酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJS)及磺酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJH)根据之前文献报道<sup>[16]</sup>的方法合成,合成样品的分子结构见图1,通过<sup>1</sup>H NMR谱图确认了纯度。氯化钠、氯化钙和氯化镁(均为分析纯)等购自上海国药集团化学试剂有限公司。

室内驱油实验采用人造岩心,岩心由石英砂经环氧树脂胶结而成,尺寸为 $\Phi 2.5$  cm $\times$ 30 cm。根据不同油藏地层水中矿物组成利用氯化钠、氯化钙和氯化镁配制的模拟矿化水。实验用油为胜利油田坨28脱水原油。平板可视驱油模型由150 mm $\times$ 150 mm $\times$ 3 mm的两块玻璃黏合组成,中间高渗层填充0.425~0.600 mm的石英砂,两边低渗层填充粒径为0.150~0.180 mm的石英砂。实验中,油为红

色,水为蓝色。

实验仪器:黏度计(Brookfield, LVDV-III)、流变仪(Anton Paar, PhysicaMCR300),剪切速率设定为7.34 s<sup>-1</sup>;旋转界面张力仪(TX-500, USA)。

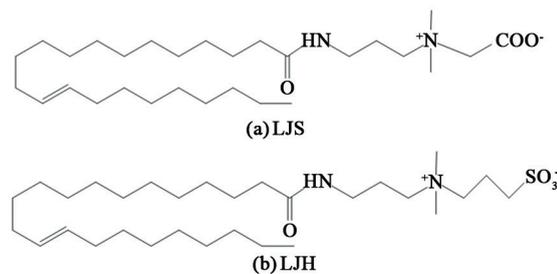


图1 LJS及LJH的分子结构

Fig.1 Molecular structures of LJS and LJH

### 1.2 模拟驱油实验

采用化学驱动态模拟装置(DHZ-50-180)评价所研究体系的驱油效果。驱替试验在80℃下恒温进行。将岩心抽真空后饱和水,再饱和油,计算得到含油饱和度。开始一次水驱直至出口端含水率超过98%,计算得到水驱采收率;再注入0.5V<sub>p</sub>(V<sub>p</sub>为孔隙体积)的蠕虫状胶束溶液,然后进行后续水驱直至出口端含水率超过98%,计算最终采收率。

## 2 结果分析

### 2.1 浓度及复配比例的影响

图2(a)表明,在选择模拟高温高盐油藏(20 g/L的总矿化度,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>总质量浓度为0.5 g/L,温度为80℃)条件下,含有磺酸根LJH体系的表观黏度则随着质量浓度的升高而迅速升高,在质量分数为0.3%时,测得其表观黏度为44.2 mPa·s,已经可以满足模拟条件下的驱油要求。反之LJS体系降低油水界面张力的能力明显优于LJH体系(图2(b))。在质量分数为0.05%~0.4%时,LJS的原油/水界面张力值(IFT)明显降低,可以低至10<sup>-2</sup> mN/m数量级。

两种不同离子头基的两性表面活性剂在增黏能力和界面活性上各有所长:带有磺酸基的LJH体系的增黏能力较强,而含有羧酸基的LJS体系的增黏能力很弱。因此考虑将两体系复配使用,二者相对分子质量接近,在多孔介质运移时,不易发生色谱分离效应,可以有效发挥各自的优势作用。

图3为按不同质量比例混合后的黏弹性表面活性剂复合体系的表观黏度和油水界面张力。可以看出,随着体系中LJH的增加,复合体系的表观黏度增加,而界面张力也持续升高。为了使复配体系在

满足黏度要求的同时具有尽量低的界面张力。选取 LJS : LJH (质量比) 为 2 : 1 时的复配体系进行后续

实验较为合适,将该体系记为 S2H1。

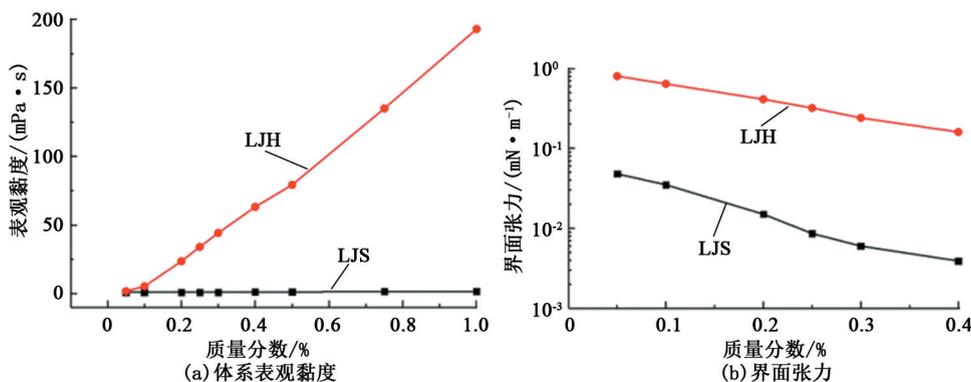


图2 体系黏度及界面张力随质量分数的变化

Fig. 2 Viscosity and interfacial tension variations with mass fraction of systems

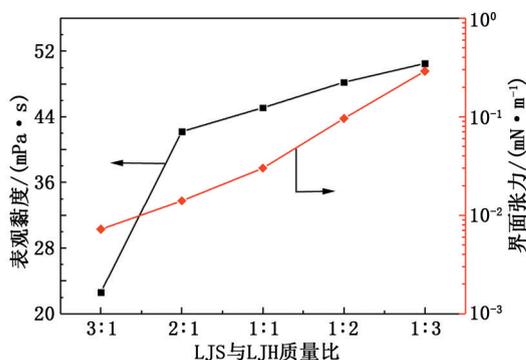


图3 不同比例 LJS 与 LJH 复合体系黏度、界面张力随二者质量比的变化

Fig. 3 Viscosity and interfacial tension variations with mass ratio of LJS/LJH in mixed systems

Israelachvili 等<sup>[17]</sup>提出以表面活性剂分子结构参数为基础预测表面活性剂形成的聚集体结构的临界堆积参数理论。其主要计算式可以表示为  $p = V/(al)$ , 式中,  $p$  为临界堆积参数;  $V$  为疏水链的体积;  $a$  为表面活性剂分子极性头基在紧密排列的单层中平均占据的截面积;  $l$  为疏水链的平均链长。在不考虑热力学因素的情况下, 聚集体在增大过程中所形成的聚集体的形态与表面活性剂分子的聚集参数  $p$  之间存在一定的对应关系, 当  $1/3 < p < 1/2$  时, 表面活性剂倾向于堆积形成棒状胶束或蠕虫状胶束, 并且在此范围内,  $p$  值越大预示着所形成的聚集体的曲率就越低, 胶束就越长。当将两种芥酸型两性表面活性剂复配之后, 由于两种活性剂结构中阴阳离子头基的连接基团长度不同, 电荷之间的相互吸引通常会引起分子排列参数的显著变化, 进一步促进了蠕虫状胶束的形成<sup>[18]</sup>。同时复配活性剂之间的离子复合作用可以

有效屏蔽外部因素的影响。

## 2.2 外部因素的影响

### 2.2.1 盐度

图4为比较不同盐度条件下 S2H1 复合体系(质量分数为 0.3%)的黏度。在较低盐度条件下(5 g/L), 黏度达到 46.5 mPa·s; 即使在总矿化度为 50 g/L,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总质量浓度达到 1.25 g/L 的超高矿化度条件下, 其黏度仍然维持在 40.7 mPa·s, 同时溶液中无沉淀。盐度变化实验证明两性表面活性剂复配黏弹性体系具有极佳的耐盐性, 尤其是抗  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的能力。

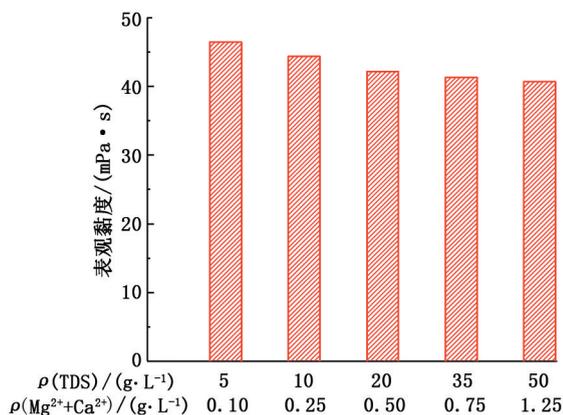


图4 盐度对 S2H1 混合体系黏度的影响

Fig. 4 Salinity effects on viscosity of mixed S2H1 system

盐的主要作用是屏蔽表面活性剂头基之间的静电排斥, 而两性离子表面活性剂既带有正电荷又带有负电荷, 净电荷为零, 这会严重削弱盐的屏蔽效果, 从而使体系对盐不敏感, 所以无机盐含量对体系的增黏能力基本无影响<sup>[19]</sup>。这与目前三次采油广泛应用的部分水解聚丙烯酰胺的增黏机理和耐盐能

力有着本质差别,由于部分水解聚丙烯酰胺分子链段带负电荷,当其遇到大量无机阳离子时,聚丙烯酰胺上的负电基团会被正电荷中和,基团间的斥力减弱,溶解性变差,聚合物分子链不断恢复成自然卷曲状,分子线团密度进而增加,从而不能有效地进行不同分子链间的相互缠绕,因此部分水解聚丙烯酰胺在高矿化度下,增黏能力大大减弱<sup>[2]</sup>。

### 2.2.2 温度

由于在油藏条件下温度和矿化度是同时对驱油剂产生影响的,且各类油藏的分类标准中的温度和矿化度都是处于某一范围而非固定值。考察在固定不同矿化度条件下温度变化对于复合黏弹性表面活性剂 S2H1 体系黏度的影响(图 5)。发现随着温度从 25 °C 升高到 60 °C,黏度有所下降,但在 60 ~ 90 °C,随着温度的持续升高,体系黏度几乎不再下降。

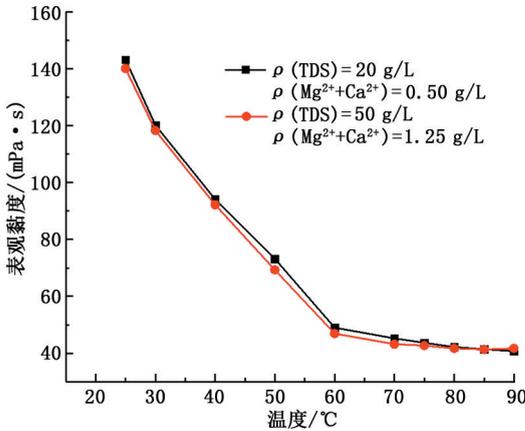


图 5 温度对 S2H1 复配体系表观黏度的影响  
Fig. 5 Temperature effects on viscosity of mixed S2H1 system

### 2.2.3 老化时间

通常驱油体系在注入地层后会在地层中停留一定的时间,这段时间内化学剂需要尽可能的保持活性,所以驱油体系在油藏条件下的抗老化性能对其实际应用具有十分重要的影响,为探究复配黏弹性表面活性剂在高温高盐油藏实际应用的可行性,老化稳定性试验结果如图 6 所示。固定 N<sub>2</sub> 除氧时间为 30 min,在老化初期(小于 7 d)体系黏度稍有下降,同时界面张力稍有上升。认为这可能是样品瓶内残存空气中的氧气造成,氧分子在高温下分解成氧自由基,组成复配体系的两种芥酸酰胺基丙基甜菜碱均具有不饱和双键,而双键在氧自由基的攻击下会发生断裂,破坏表面活性剂的结构,进而降低了体系性能<sup>[20]</sup>。随后继续老化,体系黏度和界面张力在 90 d 内基本保持

不变。说明该体系在模拟高温高盐油藏条件下都具有非常好的老化稳定性。

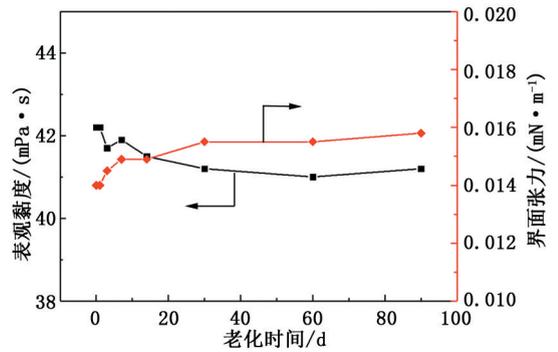


图 6 老化时间对 S2H1 混合体系黏度的影响  
Fig. 6 Aging time effects on viscosity of mixed S2H1 system

### 2.3 室内驱油实验

在设定的模拟高温高盐油藏条件下,采用 S2H1 体系进行室内模拟驱油实验。结果表明,无论是高渗还是低渗条件下,复配体系 S2H1 提高原油采收率约在 16% ~ 18% (表 1)。通过平板可视化模型进一步发现,水驱过程中水会沿着高渗带发生水窜(图 7(c))。注入 S2H1 段塞后,表活剂沿着水驱路径向前推进,并波及到水驱未波及的地方(图 7(d)),说明 S2H1 在这种模拟非均质油藏的波及范围广。在后续水驱过程中,水不但沿着高渗区渗流,而且部分水还沿着表活剂到达的地方波及(图 7(e) ~ (f)),从而揭示了体系大幅提高采收率的原因。

表 1 S2H1 混合体系驱油效果

Table 1 Summary of core flooding tests using mixed S2H1 system

驱油体系	气相渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$	水驱采收率/%	最终采收率/%	提高采收率/%
0.5V <sub>p</sub>	1495	61.62	79.76	18.14
0.3% S2H1	545	49.03	65.24	16.21

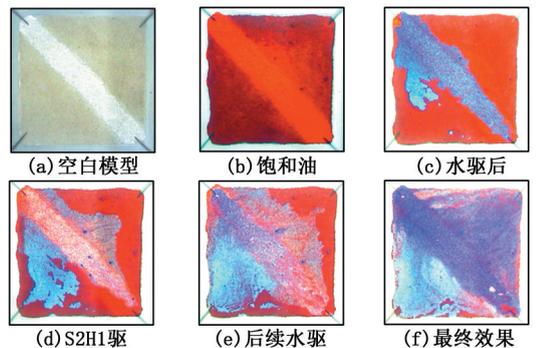


图 7 平板可视驱油实验结果

Fig. 7 Results of flooding tests in visible micromodel

### 3 结 论

(1)在模拟高温高盐油藏(20 g/L的总矿化度,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总质量浓度为0.5 g/L,温度为80 ℃)条件下,通过将羧酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJS)及磺酸型芥酸酰胺基丙基甜菜碱(LJH)按质量比2:1混合,在低质量分数(0.3%)条件下得到具有明显增黏效果的蠕虫状胶束体系,体系同时具有较强的界面活性。

(2)混合表面活性剂S2H1体系在超高矿化度(50 g/L的总矿化度,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总质量浓度为1.25 g/L,温度为80 ℃)条件下仍能维持一定的黏度和界面活性。此外S2H1体系还表现出良好的耐温性及优良的抗老化性能。

(3)S2H1复配体系能起到扩大波及体积和降低油水界面张力的双重作用,从而在室内模拟驱油实验和平板可视化驱油实验展现了大幅提高原油采收率的效果。

#### 参考文献:

[1] 岳湘安,王尤富,王克亮. 提高石油采收率技术基础[M]. 北京:石油工业出版社,2008:96-150.

[2] ZHU Y Y, ZHANG Y, NIU J L, et al. The research progress of alkali-free surfactant-polymer combination flooding technique [J]. *Petro Exploration Development*, 2012,39(3):346-351.

[3] DREISS C A. Wormlike micelles: where do we stand? recent developments, linear rheology and scattering techniques [J]. *Soft Matter*, 2007,3(8):956-970.

[4] JIANG Y. Viscoelastic wormlike micelles and their applications [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2002,7(5/6):276-281.

[5] GOLOMBOK M, WIJST R V D. Permeability thickening fluids for improved secondary oil recovery [J]. *Jour Petro SciEng*, 2013,110:22-26.

[6] MCCOY T M, VALIAKHMETOVA A, POTTAGE M J, et al. Structural evolution of wormlike micellar fluids formed by erucylamidopropylbetaine with oil, salts, and surfactants [J]. *Langmuir*, 2016, 32(47):12423-12433.

[7] SANTVOORT J V, GOLOMBOK M. Improved oil reservoir sweep with viscoelastic surfactants [J]. *Energy Fuels*, 2016,30(11):9226-9232.

[8] 李高峰,任铁成,王勇,等. 季铵盐双子表面活性剂自组装增黏机制研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(6):163-169.

LI Gaofeng, REN Tiecheng, WANG Yong, et al. Mechanism of viscosity increased by ammonium gemini surfactant self-assembly[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2016,40(6):163-169.

[9] 马代鑫,徐赋海,王增林,等. 甜菜碱类变黏分流酸的流变性及变黏机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2009,33(6):136-141.

MA Daixin, XU Fuhai, WANG Zenglin, et al. Rheological property and viscosity variation mechanism of variable viscosity diverting acid based on betaine [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2009,33(6):136-141.

[10] 于丽,孙焕泉,肖建洪,等. 油酸钠蠕虫状胶束的性质及驱油效率研究[J]. 日用化学工业,2008,38(2):69-73.

YU Li, SUN Huanquan, XIAO Jianhong, et al. Study of properties and flooding efficiency of wormlike micelles formed by sodium oleate [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2008,38(2):69-73.

[11] OELSCHLAEGER C, SUWITA P, WILLENBACHER N. Effect of counterion binding efficiency on structure and dynamics of wormlike micelles [J]. *Langmuir*, 2010,26(10):7045-7053.

[12] HAN Y X, FENG Y J, SUN H Q, et al. Wormlike micelles formed by sodium erucate in the presence of a tetraalkylammoniumhydrotrope [J]. *Jour Phys Chem B*, 2011,115(21):6893-6902.

[13] ZHAO J X, YANG D P. Highly viscous worm-like micelle solution of hexadecylsulfate induced by bola form counterions[J]. *Acta Phys Chim Sinica*, 2012,28(5):1218-1222.

[14] 范海明,张宏涛,郁登朗,等. 新型耐盐蠕虫状胶束体系的性能和驱油效果研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(2):159-164.

FAN Haiming, ZHANG Hongtao, YU Denglang, et al. Properties and oil displacement efficiency of new type salt tolerance wormlike micelles [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2014,38(2):159-164.

[15] SUN P P, LU F, WU A L, et al. Spontaneous wormlike micelles formed in a single-tailed zwitterionic surface-active ionic liquid aqueous solution [J]. *Soft Matter*, 2017,13(13):2543-2548.

[16] CHU Z L, FENG Y J. Vegetable-derived long-chain surfactants synthesized via a "green" route [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2013,1(1):75-79.

[17] ISRAELACHVILI J N, MITCHELL D J, NINHAM B

- W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1976,72:1525-1568.
- [18] 周萍萍, 席哲, 宋冰蕾, 等. 三聚阴离子表面活性剂/阳离子添加剂混合体系的流变行为[J]. *物理化学学报*, 2016,32(9):2309-2317.
- ZHOU Pingping, XI Xi, SONG Binglei, et al. Rheological behavior of trimeric anionic surfactant/cationic additive mixed systems [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2016,32(9):2309-2317.
- [19] JIA H, LIAN P, LIANG Y P, et al. Systematic investigation of the effects of zwitterionic surface active ionic liquids on the interfacial tension of a water/crude oil system and their application to enhance crude oil recovery[J]. *Energy Fuels*, 2018,32(1):154-160.
- [20] CHU Z L, FENG Y J, SUN H Q, et al. Aging mechanism of unsaturated long-chain amidosulfobetaine worm fluids at high temperature[J]. *Soft Matter*, 2011,7(9):4485-4489.

(编辑 刘为清)