

引用格式:申鑫,郭建春,王世彬.阳离子表面活性剂遮蔽作用导致的酸化缓速研究[J].油气藏评价与开发,2023,13(1):117-126.

SHEN Xin, GUO Jianchun, WANG Shibin. Acidification retardation caused by shielding of cationic surfactants[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2023, 13(1): 117-126.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2023.01.013

## 阳离子表面活性剂遮蔽作用导致的酸化缓速研究

申鑫,郭建春,王世彬

(西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川成都 610500)

**摘要:**为了减轻传统稠化酸在碳酸盐岩多孔介质中的吸附滞留伤害,降低其对于致密碳酸盐岩改造后渗透率的伤害。提出采用阳离子表面活性剂遮蔽在岩石表面进行改性进而缓速的方式,以鄂尔多斯盆地马家沟组碳酸盐岩为研究对象,根据基本性质测试确定不同碳链长度阳离子表面活性剂界面改性能力,并利用分子模拟技术结合原子力显微镜、润湿角观测提出阳离子表面活性剂缓速机理,再通过动静态缓速性能测试和伤害评价实验研究阳离子表面活性剂缓速性能及地层伤害程度。研究表明:①碳链长度会影响表面活性剂分子吸附形态,进而改变其界面吸附效果,十四烷基三甲基氯化铵可在岩石表面形成直立致密吸附层,润湿改性效果最佳;②阳离子表面活性剂以界面吸附作用对岩石表面进行掩盖覆盖,增加其疏水性能,阻碍 $H^+$ 接触到岩石表面,控制表面反应速率,达到缓速目的;③相较于常规酸,阳离子表面活性剂具有良好的动静态缓速性能,各项动力学参数降低50%~60%,减低了对碳酸盐岩孔喉伤害。研究认为:季铵盐阳离子表面活性剂具备分子量低、界面吸附能力强的优势,在保持缓速能力的同时,有效降低稠化酸对地层伤害程度;该项研究有助于认识表面活性剂缓速性能、改进缓速酸体系、提高碳酸盐岩储层改造效果等都具有积极的意义。

**关键词:**缓速酸;阳离子表面活性剂;碳酸盐岩;缓速机理;储层伤害

中图分类号:TE357

文献标识码:A

### Acidification retardation caused by shielding of cationic surfactants

SHEN Xin, GUO Jianchun, WANG Shibin

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

**Abstract:** In order to reduce the damage of adsorption and retention of traditional gelled acid in carbonate porous media, and reduce the damage to permeability of dense carbonate rock after stimulation. It is proposed that the quaternary ammonium cationic surfactant can be adsorbed on the rock surface for modification and then show retarding performance. Taking the carbonate rock in Majiagou Formation of Ordos Basin as the research object, based on the basic property tests, the adsorption capacity of cationic surfactant with different carbon chain length is determined, and the retarding mechanism of cationic surfactant is proposed by using molecular simulation technology combined with atomic force microscope and wetting angle observation. Then, the retarding performance and formation damage degree of cationic surfactant are studied by dynamic/static retarding performance test and damage evaluation experiment. The research results show that: ① Carbon chain length affects the interfacial adsorption effect by changing the adsorption form of surfactant molecules.  $C_{14}$ TAC can form a vertical dense adsorption layer on the rock surface with the best wetting modification effect. ② The surface of rock is covered by cationic surfactant with interface adsorption, which can increase its hydrophobicity, prevent  $H^+$  from contacting the rock surface, control the surface reaction rate, and achieve the purpose of retardation. ③ Compared with conventional acids, cation surfactants have good actionic and static slow performance, the kinetic

收稿日期:2021-12-02。

第一作者简介:申鑫(1992—),男,在读博士研究生,主要从事油气藏增产改造理论与技术方面的研究。地址:四川省成都市新都区新都大道8号,邮政编码:610500。E-mail:386643407@qq.com

通信作者简介:郭建春(1970—),男,博士,教授,主要从事油气开采与储集层改造理论与技术、非常规天然气开发等方面的教学与研究工作。地址:四川省成都市新都区新都大道8号,邮政编码:610500。E-mail:guojianchun@vip.163.com

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目重点支持项目“四川盆地深层含硫碳酸盐岩气藏立体酸压基础研究”(U21A20105)。

parameters are reduced by 50 % ~ 60 %, reducing the damage to the carbonate orifice throat. It is concluded that the quaternary ammonium salt cationic surfactant has the advantages of low molecular weight and strong interfacial adsorption ability, while maintaining the retarding ability, and effectively reducing the damage of thickened acid to the formation. This study is helpful to understand the rapid performance of the surfactant, improve the slow acid system, and improve the effect of carbonate reservoir reformation. They are all of positive significance.

**Keywords:** retarded acid; cationic surfactant; carbonate rock; retardation mechanism; reservoir damage

海相碳酸盐岩储层是当前油气勘探开发的重点和热点领域之一,占有极其重要的地位<sup>[1-2]</sup>。从全球范围看,碳酸盐岩油气资源量约占全球油气资源量的70%,产量约占60%<sup>[3]</sup>,广泛分布于北美、中东等地区,储层物性好,开发难度低<sup>[4-5]</sup>。中国碳酸盐岩油气资源也相当丰富<sup>[6-7]</sup>,但地质条件严苛,产量衰减快,经济开发难度大<sup>[8-12]</sup>。酸化/酸压改造成为提高中国碳酸盐岩储层开发效果的重要手段<sup>[13]</sup>,酸液的缓速性能是实现有效沟通储集体,提高油气渗流能力的关键因素<sup>[14]</sup>。但目前较常用的高分子稠化酸体系(胶凝酸、交联酸)在酸岩反应结束后聚合物降解难度大<sup>[15-18]</sup>,堵塞改造后油气渗流通道,影响增产效果。

立足于研发低伤害缓速酸体系,降低聚合物对储层渗透率伤害程度,高效经济开发碳酸盐岩储层<sup>[9]</sup>。现有缓速酸体系多通过高黏、胶束包裹等方式以延缓H<sup>+</sup>移动到岩石表面的时间达到缓速目的。通过分子模拟,从酸岩反应历程入手发现还可以通过采用遮蔽岩石表面,减小H<sup>+</sup>接触岩石表面程度,最终降低酸液与碳酸盐岩表面反应速率的方式实现缓速效果。分子量更低的表面活性剂可以通过界面吸附作用覆盖岩石表面并对其进行改性<sup>[20-23]</sup>,降低表面反应速率,并大幅度降低对改造后地层孔喉堵塞程度。

表面活性剂已广泛应用于酸液体系<sup>[24]</sup>,但国内外学者多集中于黏弹性表面活性剂的变黏机理及转向封堵性能研究<sup>[25-29]</sup>,对其在岩石表面吸附构象及吸附模型涉猎甚少,更没有关注表面活性剂缓速机理及缓速性能研究。阳离子表面活性剂进入溶液后,带正电的头基同带负电的岩石表面发生吸附作用,而阳离子表面活性剂的碳链长度是影响阳离子表面活性剂界面性质及吸附性能的重要因素。通过测试一系列(不同碳链长度)季铵盐阳离子表面活性剂基本性质及在岩石表面排布形态,并进行分子模拟,提出阳离子表面活性剂吸附模型,揭示缓速机理。通过比较不同碳链长度阳离子表面活性剂缓速性能,

为现场选择合适的表面活性剂类型发挥缓速作用提供依据。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

地层岩心取自D气田马家沟组层位;人造方解石岩心(CaCO<sub>3</sub>≥90%),成都岩心科技公司;十烷基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基三甲基氯化铵(记作C<sub>n</sub>TAC, n=10、12、14、16、18),分析纯,上海源叶生物科技有限公司;盐酸,分析纯,成都科龙化工有限公司;胶凝剂,聚丙烯酰胺,成都劳恩普斯科技有限公司;缓蚀剂,曼尼希碱,罗地亚公司。实验用水为电导率18.25 MΩ·cm的超纯水。

数字电导率仪,上海仪电有限公司;表面张力仪(A201, American);原子力显微镜(Dimension Icon, German);全自动接触角测量仪(THX-05, German);激光扫描装置、气体联测孔渗仪,江苏海安石油科研仪器有限公司;旋转岩盘酸岩反应测试系统(CRS-500-50, American);高压无脉冲柱塞双泵岩心驱替装置(1000D, American)

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 基本性质测试

室温条件(25 °C)下,将季铵盐阳离子表面活性剂C<sub>n</sub>TAC(n=10、12、14、16、18)加入超纯水中配成不同摩尔浓度100 mL水溶液,分别采用铂金板法及电导率法测定水溶液的表面张力γ、电导率K,取稳定测量数据平均值,以γ、K对物质的量浓度M作图,拐点即为该碳链长度表面活性剂临界胶束浓度(CMC),对应表面张力为该碳链长度表面活性剂的临界表面张力γ<sub>cmc</sub>。根据吉布斯吸附方程计算界面饱和吸附量(式1):

$$\Gamma_{\max} = -\frac{\partial \gamma}{2.303nRT \partial \log M} \quad (1)$$

式中: $\Gamma_{\max}$ 为饱和吸附量, (mol/m<sup>2</sup>); $R$ 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); $T$ 为绝对温度, K; $\frac{\partial\gamma}{\partial\log M}$ 为表面张力随物质的量浓度变化的直线部分斜率; $n$ 为常数, 季铵盐阳离子表面活性剂取2。

### 1.2.2 铺置形态观测

将岩石浸泡在物质的量浓度为1.0倍C<sub>n</sub>TAC的临界胶束浓度( $n=10、12、14、16、18$ )的溶液中40 min以模拟吸附过程,取出后采用低压力氮气缓慢吹干岩石表面水分。高纯氩气环境下,使用原子力显微镜原位测量方式对不同区域观测3次。其中实验探针信号为SCANASYAT-AIR,弹性系数为0.4 N/m。

### 1.2.3 表面改性能力测试

将地层岩心切割为长方体,尺寸为30 mm(长)×30 mm(宽)×15 mm(高)。放入物质的量浓度为1.0倍C<sub>n</sub>TAC的临界胶束浓度( $n=10、12、14、16、18$ )的水溶液中浸泡40 min模拟吸附过程,取出后真空条件下干燥。室温下借助全自动接触角测量仪评价表面活性剂对地层岩心润湿改性效果如下:

$$E_n = A_{i_n} - A_{0_n} \quad (2)$$

式中: $E$ 为润湿改性效果,°; $A_i$ 为吸附前岩石表面润湿角,°; $A_0$ 为吸附后岩石表面润湿角,°; $n$ 为阳离子表面活性剂碳链长度。

### 1.2.4 小尺度静态酸岩反应实验

地层岩心矿物组分含量见表1,以碳酸盐岩组分(方解石、白云石)为主,另含有少量石英,岩块加工尺寸同1.2.3。为保持固定面容比进行酸岩反应,采用聚氨酯PU胶将岩块进行封胶,只露出上表面暴露在酸液环境中。按面容比1:20配制实验用酸体积。采用对照实验方式,实验组盐酸中加入物质的量浓度为2.0倍C<sub>n</sub>TAC的临界胶束浓度( $n=10、12、14、16、18$ ),酸岩反应时间30 min,并对反应后岩块表面进行数字化表征。采用失重法计算静态酸岩反应速率 $v$ :

$$v = \frac{m_0 - m_i}{1800A} \quad (3)$$

式中: $v$ 为静态酸岩反应速率, g/(m<sup>2</sup>·s); $m_0$ 为反应前岩心质量, g; $m_i$ 为反应1800 s后岩心质量, g; $A$ 为岩心反应面面积, m<sup>2</sup>;1800为固定反应时间为1800 s。

以对照组静态酸岩反应速率为基准,通过计算

岩心在两种酸液体系中反应速率差值得到C<sub>n</sub>TAC酸液缓速率 $\eta$ :

$$\eta = \frac{v_0 - v_i}{v_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\eta$ 为缓速率, %; $v_0$ 为对照组酸岩反应速率, g/(m<sup>2</sup>·s); $v_i$ 为实验组酸岩反应速率, g/(m<sup>2</sup>·s)。

### 1.2.5 反应动力学实验

取地层岩心加工为标准岩柱,实验设置同1.2.4。单次用酸量为500 mL。考虑到前置液降温作用,实验温度设定为90 °C,转速为分别为100, 300, 500, 700, 900 r/min,溶液中氯化氢质量分数梯度分别为5%、10%、15%、20%,反应时间20 min。采用失重法建立不同酸液体系动力学方程。

### 1.2.6 岩心伤害评价实验

取高渗人造岩心评价胶凝剂及表面活性剂对改造后地层孔喉伤害程度,岩心烘干后测定原始渗透率。采用对照实验方式,实验组为物质的量浓度为3.0倍C<sub>14</sub>TAC的临界胶束浓度表面活性剂水溶液,对照组为质量分数0.4%胶凝剂水溶液。岩心一端流出液体后,关闭阀门,保持溶液在岩心中滞留2 h,取出后测量渗透率,评价方法同1.2.3。

## 2 分子模拟

采用Material Studio8.0软件模拟C<sub>n</sub>TAC分子在方解石表面吸附构象,以方解石主要节理面(104)面为基础建立超级晶胞模型,尺寸为48.57 Å×59.88 Å×56.74 Å,并在上方加入厚度为80Å的真空层以消除相邻重复性晶胞对模型影响。将C<sub>n</sub>TAC( $n=10、12、14、16、18$ )分子放入模型中,采用Forcite模块中的Geometry Optimization及Dynamic任务分别对模型进行几何优化及分子动力学模拟,模拟温度为298.15 K,时间为100 ps。

表1 实验岩心矿物组分分布  
Table 1 Mineral composition distribution of experimental core

序号	取心深度 (m)	矿物百分含量(%)			
		黏土总量	石英	方解石	白云石
1	2 934.15 ~ 2 934.47	1.02	4.23	75.91	18.84
2		0.98	5.35	74.74	18.93

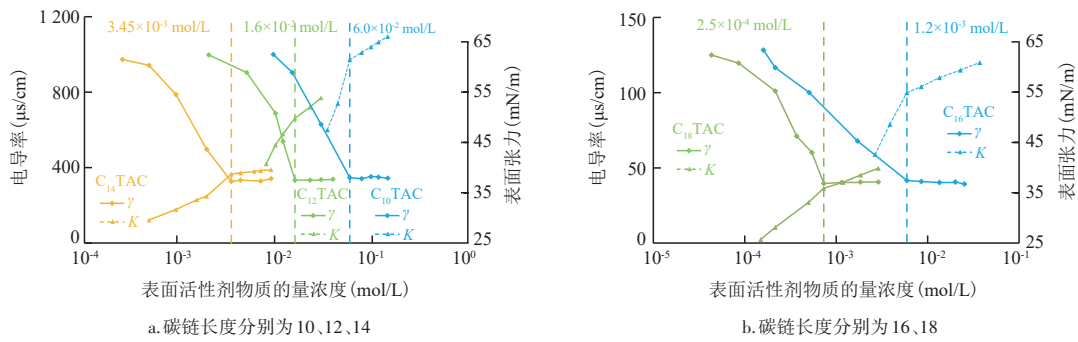


图1 阳离子表面活性剂溶液物质的量浓度与电导率、表面张力关系

Fig. 1 Relationship between concentration of cationic surfactant solution and conductivity, surface tension

### 3 结果与讨论

#### 3.1 阳离子表面活性剂基本性质研究

室温条件下,  $C_n$ TAC 水溶液的电导率  $K$  及表面张力  $\gamma$  随物质的量浓度  $C$  变化如图 1 所示, 其中图 1a 为  $n=10, 12, 14$ , 图 1b 为  $n=16, 18$ 。临界胶束浓度  $C_{cmc}$  可从曲线拐点处读出。

通过 2 种测试方法得到阳离子表面活性剂基本性质随碳链长度变化规律, 如图 2 所示。

根据  $\gamma-C$  曲线斜率计算得到各碳链长度表面活性剂饱和和吸附量见表 2。

由基本性质测试结果可知,  $C_n$ TAC 降低溶剂表面张力的效率随碳链长度增加呈数量级降低, 而降低溶剂表面张力的能力差距甚微。从表面活性剂分子结构分析可知, 各碳链长度阳离子表面活性剂亲水头基结构一致(均为  $N-(CH_3)_3$ ), 导致其临界表面张力变化幅度微小。而疏水碳链长度通过影响表面活性剂分子界面附着形态, 进而影响其界面改性效率, 使得临界胶束浓度( $C_{cmc}$ )差距较大。相较于市面上现有的高聚物胶凝剂加量, 各碳链长度表面活性剂临界胶束浓度均较低, 可以进一步实现低伤害、低成本优势。

#### 3.2 阳离子表面活性剂吸附构象及吸附模型

$C_n$ TAC ( $n=10, 12, 14, 16, 18$ ) 分子在岩石表面吸附构象如图 3 所示。

阳离子表面活性剂在岩石表面吸附构象随碳链长度增加呈现层状—短棒状—针尖状转变趋势, 吸附密度逐渐降低, 吸附结构由多层复杂聚集态向单层简单结构转变; 考虑基底粗糙度及分子长度,

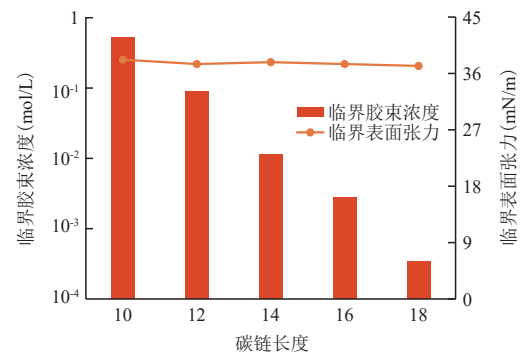


图2 阳离子表面活性剂基本性质测定

Fig. 2 Determination of basic properties of cationic surfactants

表2 不同碳链长度  $C_n$ TAC 的饱和和吸附量Table 2 Saturated adsorption capacity of  $C_n$ TAC with different carbon chain lengths

碳链长度	10	12	14	16	18
饱和和吸附量 ( $10^{-6} \text{ mol/m}^2$ )	2.93	2.70	2.35	2.29	2.16

$C_{14}$ TAC 能够在岩石表面形成单层直立致密吸附构象, 吸附密度最高。不同碳链长度表面活性剂分子在方解石表面分子动力学模拟结果见图 4, 根据基本性质研究及动力学模拟结果提出阳离子表面活性剂吸附模型: 短碳链 ( $n=10, 12, 14$ ) 表面活性剂分子在岩石表面以直立形态为主, 伴有少数疏水碳链扭曲 (图 5a), 长碳链 ( $n=16, 18$ ) 表面活性剂分子多数出现头基+部分疏水碳链倾斜在岩石表面, 甚至整个分子出现不同程度倾斜在岩石表面 (图 5b)<sup>[30]</sup>。

由基本性质研究可知, 随碳链长度增加, 表面活性剂  $C_{cmc}$  呈数量级降低, 界面吸附分子个数大幅度减

少。同  $C_{cmc}$  下,  $C_{10,12}$  TAC 分子个数多, 容易铺置在岩石表面形成多层复杂聚集形态,  $C_{14}$  TAC 分子个数少, 且多直立在岩石表面, 形成单层直立致密集态。

随着疏水碳链长度进一步增加,  $C_{16,18}$  TAC 分子个数进一步减少至已无法完全覆盖岩石表面, 吸附密度再次降低, 且多以不同程度倾斜形式吸附在岩石表

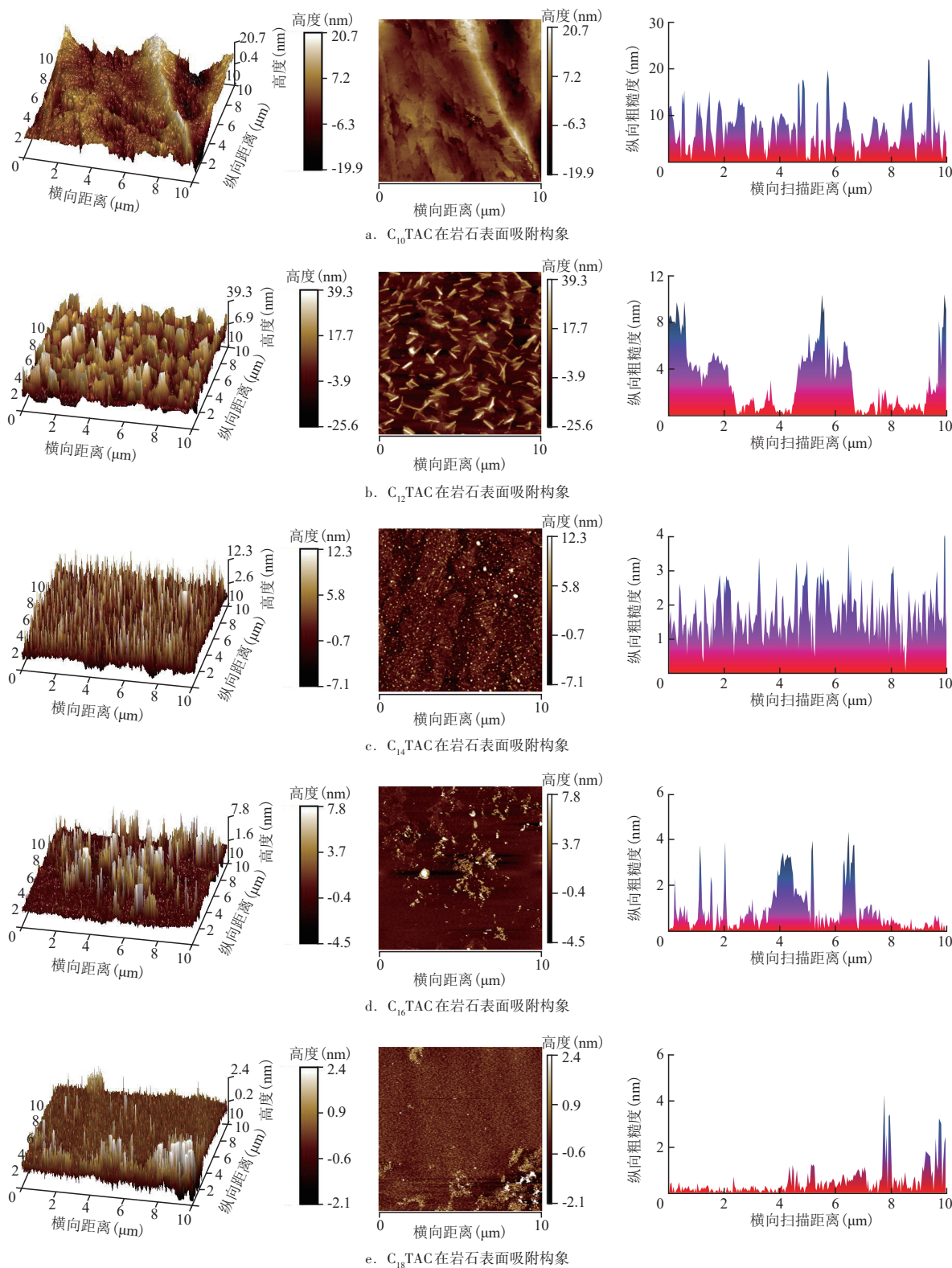


图3  $C_n$  TAC 在岩石表面铺置形态  
Fig. 3  $C_n$  TAC paving form on rock surface

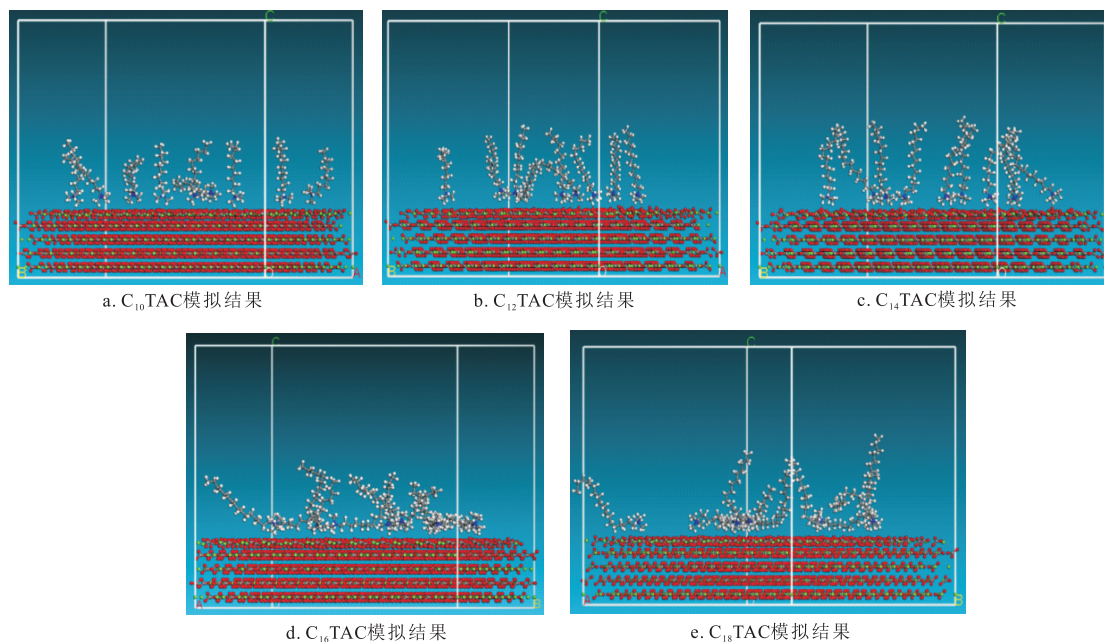
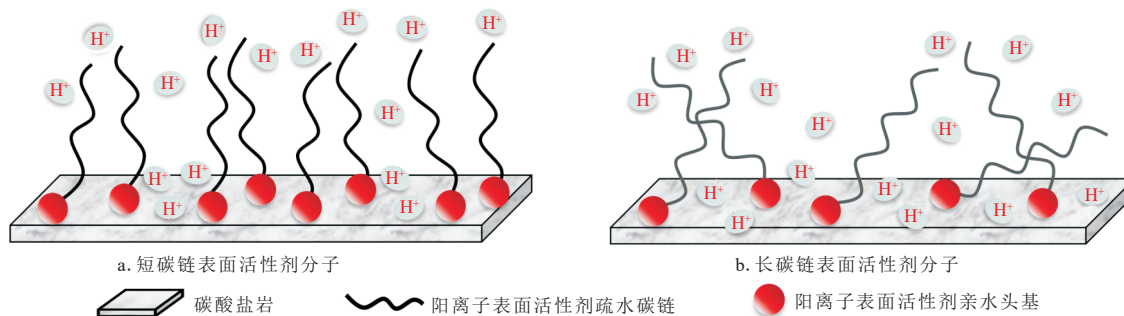
图4  $C_n$ TAC在方解石表面动力学模拟结果Fig. 4 Dynamics simulation results of  $C_n$ TAC on calcite surface

图5 表面活性剂分子在岩石表面吸附模型

Fig. 5 Adsorption model of surfactant molecules on rock surface

面,纵向吸附厚度小,呈现出单层稀疏聚集态。

### 3.3 阳离子表面活性缓速机理研究

表3列举了 $C_n$ TAC对岩石表面的润湿情况。马家沟组碳酸盐岩表面呈强亲水性,各碳链长度表面活性剂均可对岩石表面进行疏水改性;但随着碳链长度增加,疏水改性效果呈现先上升后下降的趋势,其中 $C_{14}$ TAC分子对岩石表面改性效果最佳,润湿角增加 $67.8^\circ$ (图6)。

阳离子表面活性剂带正电的亲水头基吸附在带负电的碳酸盐岩表面,排布形态因碳链长度不同而存在差异。同 $C_{cmc}$ 加量下, $C_{10,12}$ TAC疏水碳链短,以直立形态为主,但分子数多,呈现多层聚集形态,影

响了其改性能力。 $C_{16,18}$ TAC疏水碳链长,多以倾斜在岩石表面,由于分子数较少致无法完全覆盖岩石表面,润湿改性能力一般。 $C_{14}$ TAC分子兼顾疏水碳链直立吸附及单层致密聚集态,吸附密度最高,疏水碳链一致朝外,润湿改性效果最佳。

结合分子模拟结果确定缓速机理:阳离子表面活性剂依靠静电引力作用,通过界面吸附在碳酸盐岩表面,对其进行疏水改性,降低亲水性的 $H^+$ 接触到岩石表面的能力,延缓表面反应速率,达到缓速目的。

### 3.4 表面活性剂酸液体系缓速性能及伤害研究

摩尔浓度为 $2.0C_{cmc}$   $C_n$ TAC酸液体系静态缓速率

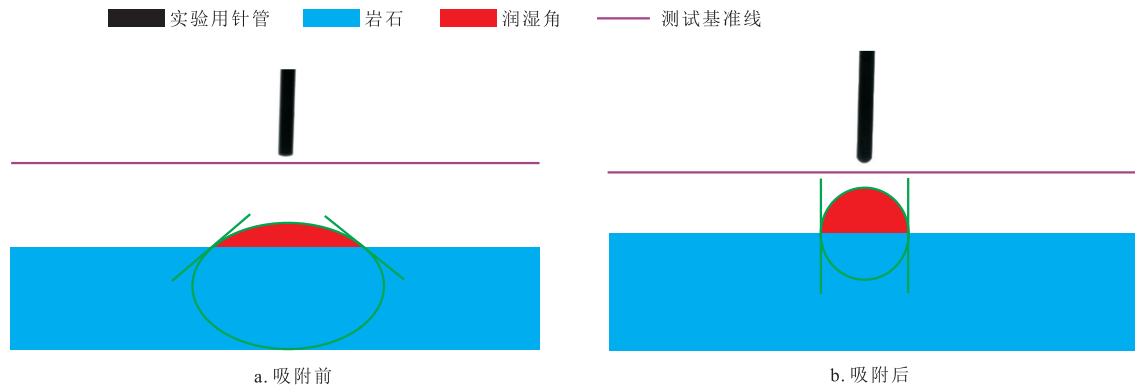


图6 C<sub>14</sub>TAC对岩石表面润湿改性效果

Fig. 6 Wetting modification effect of C<sub>14</sub>TAC on rock surface

见表3。各碳链长度表面活性剂均可以降低酸岩反应速率,但缓速效果不同。随碳链长度增加,表面活性剂缓速能力先上升后下降,其中C<sub>14</sub>TAC缓速效果最佳(图7)。

静态酸岩反应后岩石表面数字化表征见图8,随碳链长度增加,刻蚀形态从非均匀向均匀转变。

从图7可知,碳链长度对表面活性剂酸液缓速性能影响规律同润湿改性效果影响规律高度一致。进一步验证了阳离子表面活性剂通过形成表面吸附层隔离氢离子实现缓速效果,总体分为两个阶段。短碳链阶段(10~14):随碳链长度减少,C<sub>cmc</sub>降低,界面吸附的分子个数降低,表面活性剂在岩石表面吸附构象由多层复杂结构转变为单层致密吸附结构,润湿改性效果增加,导致H<sup>+</sup>接触到岩石表面难度增加,缓速率随之提高;长碳链阶段(16、18):碳链长度继续增加,C<sub>cmc</sub>继续降低,表面活性剂在岩石表面聚集态从单层致密向单层稀疏结构转变,吸附密度降低,润湿改性效果下降,缓速效果变差。

从岩石表面酸液溶蚀形态来看,短碳链表面活性剂分子多数以直立形态排布在岩石表面,分子个数多,铺置形态较为规整,吸附密度较高,但由于岩石在沉积演变过程中导致其表面存在一些吸附缺陷点,H<sup>+</sup>可从这些缺陷点集中接触岩石表面并逐渐展开溶蚀(图5a),出现非均匀溶蚀形貌;长碳链表面活性剂分子以倾斜方式附着在岩石表面,吸附密度低,分子之间空隙分布较多,H<sup>+</sup>随机从这些空隙进入并对表面展开溶蚀(图5b),最终展现为均匀溶蚀形貌。

优选出静态缓速性能最佳的C<sub>14</sub>TAC酸液进行动力学研究,同溶液中氯化氢质量分数20%下不同转速(100、300、500、700、900 r/min)动态酸岩反应速率

表3 不同碳链长度表面活性剂静态缓速效果  
Table 3 Static retarding effect of surfactants with different carbon chain length

碳链长度	缓速率(%)	润湿改性效果(°)
10	42.65	25.3
12	61.77	47.8
14	74.50	67.8
16	47.38	28.7
18	17.56	24.1

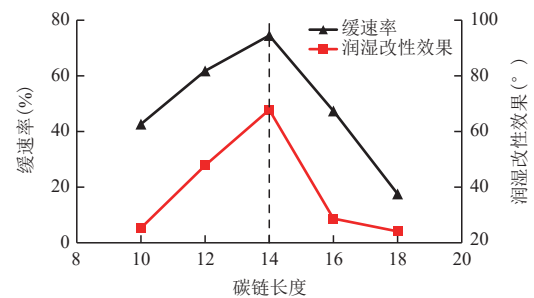


图7 碳链长度对润湿改性及缓速性能影响对比  
Fig. 7 Comparison of influence of carbon chain length on wetting modification and retarding performance

见图9,曲线呈现平直趋势,无明显拐点,进一步证明阳离子表面活性剂缓速机理为延缓酸岩表面反应速率。

定转速为500 r/min,不同溶液中氯化氢质量分数(5%、10%、15%、20%)常规酸及C<sub>14</sub>TAC酸液酸岩反应动力学参数见图10、表4,C<sub>14</sub>TAC酸液岩柱反应断面见图11。相较于常规酸,C<sub>14</sub>TAC酸液的反应速率常数降低52.23%,反应级数降低58.62%,展现出了良好的动态缓速性能。

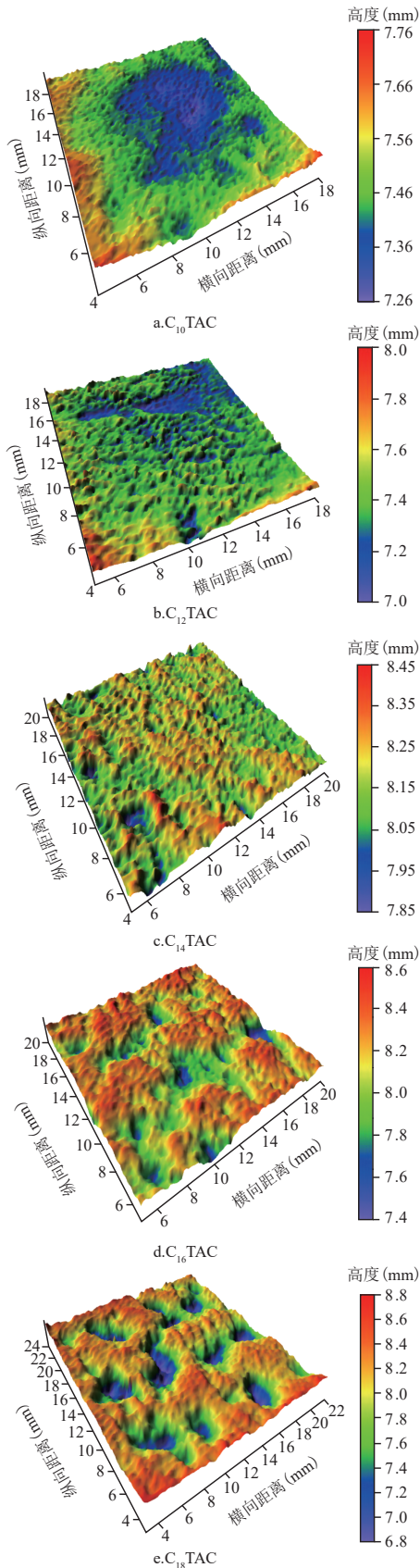


图8 表面活性剂酸液对岩石表面溶蚀形态数字化表征  
Fig. 8 Digital characterization of surfactant acid solution on rock surface corrosion morphology

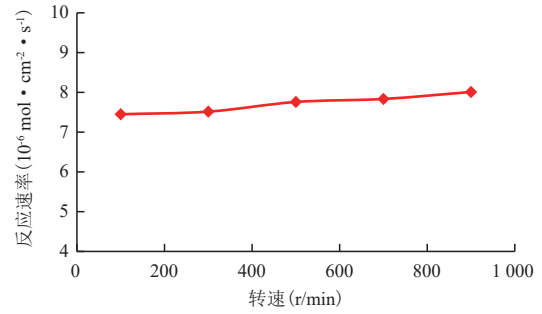


图9 C<sub>14</sub>TAC酸液体系酸岩反应速率随转速变化曲线  
Fig. 9 Curve of acid rock reaction rate changing with rotating speed in C<sub>14</sub>TAC acid solution system

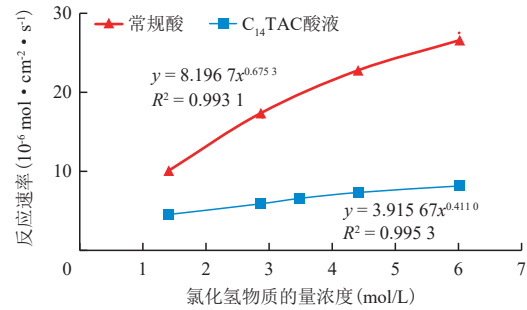


图10 不同酸液体系酸岩反应速率同氯化氢物质的量浓度的关系  
Fig. 10 Relationship between acid rock reaction rate and acid concentration in different acid solution systems

表4 不同酸液体系反应动力学参数  
Table 4 Reaction kinetic parameters of different acid solution systems

酸液体系	反应速率常数	反应级数	动力学方程
常规酸	8.196 7	0.993 1	$J=8.196 7 \times 10^{-6} C_s^{0.993 1}$
低黏缓速酸液	3.915 6	0.411 0	$J=3.915 6 \times 10^{-6} C_s^{0.411 0}$

注:J为酸岩反应速率;C<sub>s</sub>为反应表面氯化氢物质的量浓度。

通过对比胶凝剂水溶液与C<sub>14</sub>TAC水溶液对岩心伤害结果如表5所示,胶凝剂平均伤害率为68.63%,C<sub>14</sub>TAC仅为24.84%,伤害降低幅度高达43.79%,说明小分子表面活性剂可以有效降低渗透率伤害。

## 4 结论

该文立足于高效开发致密碳酸盐岩储层,以现场用缓速酸体系应用现状为基础,从酸岩反应机理、低伤害切入,通过一系列实验及分子模拟认清阳离子表面活性剂缓速机理及反应特征,得到以下结论:

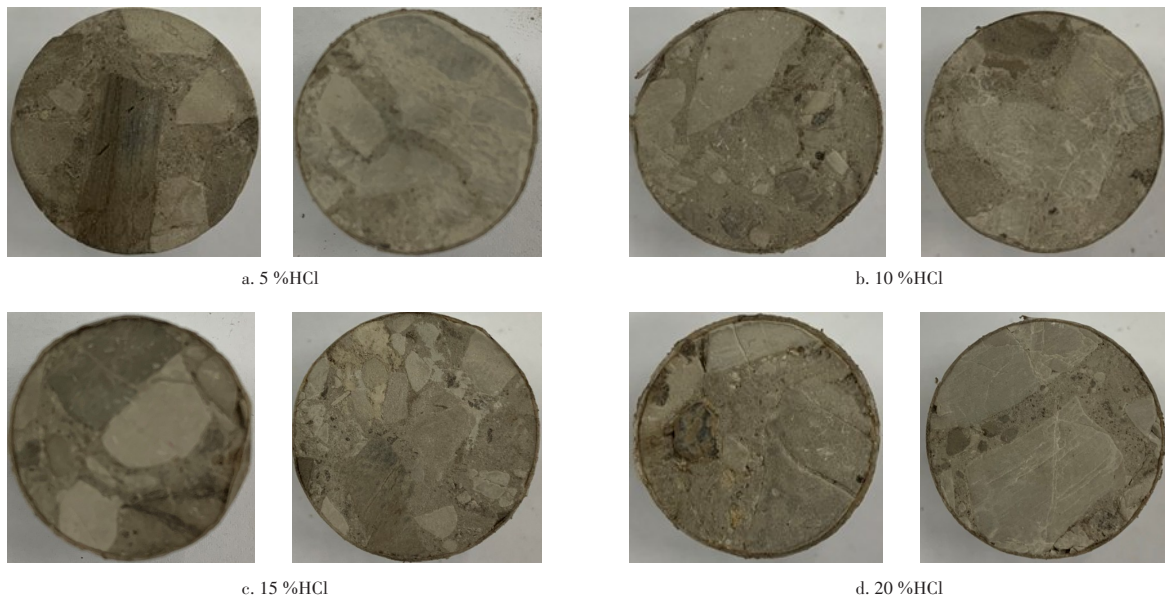


图 11 不同溶液中氯化氢质量分数下 C<sub>14</sub>TAC 酸液体体系岩柱反应前后断面

Fig. 11 Cross section of C<sub>14</sub>TAC acid solution system before and after rock column reaction under different acid concentrations

表 5 岩样渗透率伤害测试结果

Table 5 Permeability damage test results of rock samples

类型	岩样 编号	岩样渗透率(10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> )		伤害率 (%)	平均伤害率 (%)
		伤害前	伤害后		
胶凝剂	1	99.58	32.25	67.61	68.63
	2	93.38	28.35	69.64	
C <sub>14</sub> TAC	3	97.25	72.23	25.73	24.84
	4	90.24	68.62	23.96	

1) 相较于胶凝剂,表面活性剂属于小分子,可以大幅度降低施工后对地层伤害程度,随碳链长度增加,表面活性剂临界胶束浓度(C<sub>cmc</sub>)呈数量级降低,临界表面张力(γ<sub>cmc</sub>)变化不明显。

2) 不同碳链长度表面活性剂均可对碳酸盐岩表面进行疏水改性,随碳链长度增加,润湿改性效果呈现先上升后下降趋势,C<sub>14</sub>疏水改性效果最佳。

3) 表面活性剂通过界面吸附在岩石表面,覆盖岩石表面,对其进行疏水改性,增加亲水性H<sup>+</sup>接触到岩石表面的难度,控制表面反应速率进而缓速。

4) 表面活性剂酸液体体系具有良好的动静态缓速性能,随碳链长度增加,缓速效果呈现先上升后下降的趋势,其中C<sub>14</sub>缓速效果最佳。相较于常规酸,C<sub>14</sub>TAC酸液各项动力学参数均下降50%~60%。

参考文献

[1] 谢锦龙,黄冲,王晓星.中国碳酸盐岩油气藏探明储量分布特征[J].海相油气地质,2009,14(2):24-30.  
XIE Jinlong, HUANG Chong, WANG Xiaoxing. Distribution features of proved reserves of carbonate oil and gas pools in China[J]. Marine Origin Petroleum Geology, 2009, 14(2): 24-30.

[2] 马永生,何登发,蔡勋育,等.中国海相碳酸盐岩的分布及油气地质基础问题[J].岩石学报,2017,33(4):1007-1020.  
MA Yongsheng, HE Dengfa, CAI Xunyu, et al. Distribution and fundamental science questions for petroleum geology of marine carbonate in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2017, 33(4): 1007-1020.

[3] 谢增业,魏国齐,李剑,等.中国海相碳酸盐岩大气田成藏特征与模式[J].石油学报,2013,34(S1):29-40.  
XIE Zengye, WEI Guoqi, LI Jian, et al. Reservoir characteristics and accumulation modes of large carbonate gas fields in China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 34(S1): 29-40.

[4] 吕修祥,金之钧.碳酸盐岩油气田分布规律[J].石油学报,2000,21(3):8-12.  
LYU Xiuxiang, JIN Zhijun. Distribution patterns of oil-gas fields in the carbonate rock[J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 21(3): 8-12.

[5] 魏国齐,李君,余源琦,等.中国大型气田的分布规律及下一步勘探方向[J].天然气工业,2018,38(4):12-25.  
WEI Guoqi, LI Jun, SHE Yuanqi, et al. Distribution laws of large gas fields and further exploration orientation and targets in China[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(4): 12-25.

[6] 马永生,何治亮,赵培荣,等.深层—超深层碳酸盐岩储层形成机理新进展[J].石油学报,2019,40(12):1415-1425.  
MA Yongsheng, HE Zhiliang, ZHAO Peirong, et al. A new progress in formation mechanism of deep and ultra-deep

- carbonate reservoir[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2019, 40(12): 1415-1425.
- [7] 沈安江, 陈娅娜, 蒙绍兴, 等. 中国海相碳酸盐岩储层研究进展及油气勘探意义[J]. *海相油气地质*, 2019, 24(4): 1-14.  
SHEN Anjiang, CHEN Yana, MENG Shaoxing, et al. The research progress of marine carbonate reservoirs in China and its significance for oil and gas[J]. *Marine Origin Petroleum Geology*, 2019, 24(4): 1-14.
- [8] 贾爱林, 闫海军. 不同类型典型碳酸盐岩气藏开发面临的问题与对策[J]. *石油学报*, 2014, 35(3): 519-527.  
JIA Ailin, YAN Haijun. Problems and countermeasures for various of typical carbonate gas reservoirs development[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(3): 519-527.
- [9] 贾爱林, 闫海军, 郭建林, 等. 不同类型碳酸盐岩气藏开发特征[J]. *石油学报*, 2013, 34(5): 914-923.  
JIA Ailin, YAN Haijun, GUO Jianlin, et al. Development characteristics for different types of carbonate gas reservoirs[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(5): 914-923.
- [10] 李阳, 康志江, 薛兆杰, 等. 中国碳酸盐岩油气藏开发理论与实践[J]. *石油勘探与开发*, 2018, 45(4): 669-678.  
LI Yang, KANG Zhijiang, XUE Zhaojie, et al. Theories and practices of carbonate reservoirs development in China[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2018, 45(4): 669-678.
- [11] 王永辉, 李永平, 程兴生, 等. 高温深层碳酸盐岩储层酸化压裂改造技术[J]. *石油学报*, 2012, 33(22): 166-173.  
WANG Yonghui, LI Yongping, CHENG Xingsheng, et al. A new acid fracturing technique for carbonate reservoirs with high-temperature and deep layer[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(22): 166-173.
- [12] 朱雯钊, 苗娟, 陈思韵, 等. 深层碳酸盐岩大斜度井及水平井纤维暂堵转向分段压裂参数优化[J]. *特种油气藏*, 2022, 29(3): 170-174.  
ZHU Wenzhao, MIAO Juan, CHEN Siyun, et al. Optimization of fracture parameters for staged fracturing with temporary fiber plugging and diversion in highly deviated wells and horizontal wells in deep carbonate reservoirs[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2022, 29(3): 170-174.
- [13] 孙林, 杨万有, 黄波, 等. 海上油田水力冲击压裂酸化技术研究及试验[J]. *石油机械*, 2021, 49(6): 36-42.  
SUN Lin, YANG Wanyou, HUANG Bo, et al. Research and experiment of hydraulic impact fracturing acidification technology in offshore oil field[J]. *China Petroleum Machinery*, 2021, 49(6): 36-42.
- [14] 徐兵威, 李克智, 秦玉英, 等. 大牛地气田转向酸压技术研究与应[J]. *断块油气田*, 2013, 20(2): 232-235.  
XU Bingwei, LI Kezhi, QIN Yuying, et al. Study and application of acid fracturing technology with diversion acid in Daniudi Gas Field[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2013, 20(2): 232-235.
- [15] 林鑫, 张士诚, 李小刚, 等. 聚合物酸液稠化剂对储集层的伤害[J]. *新疆石油地质*, 2016, 37(4): 460-463.  
LIN Xin, ZHANG Shicheng, LI Xiaogang, et al. Damage of polymer acid viscosifier to reservoirs[J]. *Petrochemical Industry Application*, 2016, 37(4): 460-463.
- [16] MIRKHOSSHAL S M, MAHANI H, AYATOLLAHI S, et al. Pore-scale insights into sludge formation damage during acid stimulation and its underlying mechanisms[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196(1): 1-14.
- [17] 何勤功. 高分子聚合物在储集层孔隙介质中的滞留机理[J]. *石油勘探与开发*, 1981, 8(3): 49-59.  
HE Qingong. Retention mechanism of polymer in reservoir pore media[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1981, 8(3): 49-59.
- [18] 李耕. 胶凝酸稠化剂在方解石中的滞留伤害研究[D]. 西南石油大学, 2017.  
LI Geng. Study on retention damage of gelling acid thickener in calcite[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.
- [19] 储铭汇. 致密碳酸盐岩储层复合缝网酸压技术研究及矿场实践——以大牛地气田下古生界马五<sub>5</sub>碳酸盐岩储层为例[J]. *石油钻采工艺*, 2017, 39(2): 237-243.  
CHU Minghui. Study on composite fracture-network acid fracturing technology for tight carbonate reservoirs and its field application: A case study on Mawu5 carbonate reservoir of Lower Paleozoic in Daniudi Gasfield[J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2017, 39(2): 237-243.
- [20] HOU B, WANG Y, CAO X, et al. Surfactant-induced wettability alteration of oil-wet sandstone surface: Mechanisms and its effect on oil recovery[J]. *Journal of Surfactants & Detergents*, 2016, 19(2):315-324.
- [21] 张瑞, 胡冰艳, 樊开赞, 等. 阳离子型 Gemini 表面活性剂对固体表面润湿反转行为的研究[J]. *油田化学*, 2011, 28(2): 152-157.  
ZHANG Rui, HU Bingyan, FAN Kaiyun. The study of the reversal wettability on lipophilic/hydrophilic surface of gemini surfactant[J]. *Oilfield Chemistry*, 2011, 28(2): 152-157.
- [22] BERA A, KUMAR T, OJHA K, et al. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284(11): 87-99.
- [23] MOSLEMIZADEH A, DEHKORDI A F, BARNAJI M J, et al. Novel bio-based surfactant for chemical enhanced oil recovery in montmorillonite rich reservoirs: Adsorption behavior, interaction impact, and oil recovery studies[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 109: 18-31.
- [24] 李应成, 鲍新宁, 张卫东, 等. 国内外强化采油用表面活性剂研究进展[J]. *精细化工*, 2020, 1(3):1-12.  
LI Yingcheng, BAO Xinning, ZHANG Weidong, et al. Research progress of surfactants for enhanced oil recovery at home and abroad[J]. *Fine Chemicals*, 2020, 1(3):1-12.
- [25] 刘合, 张劲, 张士诚. 多功能清洁酸性压裂液的设计[J]. *石油学报*, 2009, 30(3): 427-429.  
LIU He, ZHANG Jin, ZHANG Shicheng. Property and design of clean acid fracturing fluid with multi-function[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2009, 30(3): 427-429.
- [26] ZHANG W, MAO J, YANG X, et al. Development of a stimuli-responsive gemini zwitterionic viscoelastic surfactant for self-diverting acid[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2019, (22): 535-547.

- [11] 程晓军. 超深断溶体油藏油井见水特征及生产制度优化——以塔里木盆地顺北油田Z井为例[J]. 新疆石油地质, 2021, 42(5): 554-558.  
CHENG Xiaojun. Characteristics of water breakthrough and optimization of production system of oil wells drilled in ultra-deep fault-karst reservoirs: A case study on Well-Z in Shunbei Oilfield, Tarim Basin[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2021, 42(5): 554-558.
- [12] 康志江, 李阳, 计秉玉, 等. 碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率关键技术[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(2): 434-441.  
KANG Zhijiang, LI Yang, JI Bingyu, et al. Key technologies for EOR in fractured-vuggy carbonate reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2020, 4(2): 434-441.
- [13] 龙旭. 缝洞型碳酸盐岩油藏油井连通模式与生产动态的关系研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2012.  
LONG Xu. Study on the relationship between well communication mode and production dynamic in fractured-vuggy carbonate reservoirs: The case of Tahe oil field[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2012.
- [14] 贺洪举, 张树东, 邱泉, 等. 非均质碳酸盐岩储层及产能评价方法探索[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2008, 30(1): 89-92.  
HE Hongju, ZHANG Shudong, QIU Quan, et al. Exploration of heterogeneous carbonate reservoir and productivity evaluation method[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2008, 30(1): 89-92.
- [15] 李传亮. 油藏工程原理[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.  
LI Chuanliang. Principle of reservoir engineering[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011.
- [16] 郭粉转, 唐海, 吕栋梁, 等. 低渗透油藏合理地层压力保持水平研究[J]. 特种油气藏, 2011, 18(1): 90-92.  
GUO Fenzhuan, TANG Hai, LYU Dongliang, et al. Research on rational formation pressure maintenance level in low permeability reservoir[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2011, 18(1): 90-92.
- [17] 顾浩, 康志江, 尚根华, 等. 基于物质平衡的超深断溶体油藏弹性驱产能主控因素分析[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(1): 86-92.  
GU Hao, KANG Zhijiang, SHANG Genhua, et al. Analysis of main controlling factors for elastic flooding productivity of ultra-deep fault-karst reservoirs based on material balance[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021, 28(1): 86-92.
- [18] 邱浩. 应力状态对碳酸盐岩裂缝结构的影响规律研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.  
QIU Hao. Research on the influences of stress state on the crack structure of carbonate rocks[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2015.
- [19] 段慕白. 多场耦合作用下碳酸盐岩裂缝变形机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.  
DUAN Mubai. Multi-physics coupling in carbonate rock fracture deformation mechanism[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [20] 周汉国, 郭建春, 李静, 等. 深层碳酸盐岩储层溶洞围岩应力分布研究[J]. 地质力学学报, 2018, 24(1): 35-41.  
ZHOU Hanguo, GUO Jianchun, LI Jing, et al. Distribution of surrounding rock stress in deep carbonate reservoir karst cave[J]. Journal of Geomechanics, 2018, 24(1): 35-41.
- [21] 聂仁仕, 贾永禄, 沈楠, 等. 油藏天然能量指标在注水动态分析中的应用[J]. 新疆石油地质, 2010, 31(2): 174-177.  
NIE Renshi, JIA Yonglu, SHEN Nan, et al. Application of reservoir natural drive index to waterflood performance analysis[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2010, 31(2): 174-177.
- [22] 党海龙, 姜汉桥, 王小锋, 等. 延长组长6低渗油藏高温高压条件下裂缝对渗吸效率的影响[J]. 石油与天然气化工, 2020, 49(2): 87-92.  
DANG Hailong, JIANG Hanqiao, WANG Xiaofeng, et al. Influence of crack on imbibition efficiency of low permeability reservoir in Yanchang Chang 6 formation under high temperature and high pressure condition[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49(2): 87-92.
- [23] 姜军, 苟明生, 韩慧玲, 等. 中高渗砂砾岩油藏调堵一体化技术——以滴水泉油田八道湾组油藏为例[J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(1): 95-100.  
JIANG Jun, GOU Mingsheng, HAN Huiling, et al. Integrated technology of regulation and plugging in medium-high permeability sand conglomerate reservoir: A case study of Badaowan formation reservoir in Dishuiquan oilfield[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50(1): 95-100.

(编辑 常燕)

(上接第126页)

- [27] 李爱山, 杨彪, 鞠玉芹, 等. 黏弹性表面活性剂压裂液流变性研究[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(1): 89-92.  
LI Aishan, YANG Biao, JU Yuqin, et al. Viscoelastic surfactant fracturing fluid rheology[J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(1): 89-92.
- [28] HULL K L, SAYED M, AL-MUNTASHERI G A. Recent advances in viscoelastic surfactants for improved production from hydrocarbon reservoirs[J]. SPE Journal, 2015, 21(4): 946-980.
- [29] AL-GHAMDI A H, MAHMOUD M A, WANG G, et al. Acid diversion by use of viscoelastic surfactants: The effects of flow rate and initial permeability contrast[J]. SPE Journal, 2014, 19(6): 1203-1216.
- [30] DURÁN-ÁLVAREZ A, MALDONADO-DOMÍNGUEZ M, GONZÁLEZ-ANTONIO O, et al. Experimental-theoretical approach to the adsorption mechanisms for anionic, cationic, and zwitterionic surfactants at the calcite-water interface[J]. Langmuir, 2016, 32(11): 2608-2616.

(编辑 常燕)