

文章编号:1000-4092(2020)04-701-06

磺酸型含氟表面活性剂的表、界面活性和润湿性行为*

钟传蓉^{1,2},王祥程²,曾光玉²,吴晓钢²

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(成都理工大学), 四川 成都 610059; 2. 成都理工大学能源学院, 四川 成都 610059)

摘要:为了增加超低渗透砂岩油藏的水相渗透率和降低毛细管压力,达到降压增注的目的,以1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸醇和2-氯乙基磺酸钠为原料制备了磺酸型含氟表面活性剂SOE。将SOE与辛基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10)或十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复合,研究了SOE溶液和复合体系的表面张力、油水界面张力和接触角。结果表明,SOE的表面活性和水相非润湿性显著优于碳氢表面活性剂,油水界面活性明显优于全碳氟表面活性剂。在30℃时,SOE在纯水和30.0 g/L NaCl溶液中的临界胶束浓度(c_{cmc})均为0.4 g/L;在 c_{cmc} 时,SOE盐水溶液的油水界面张力为2.80 mN/m,接触角为75.63°。SOE能与碳氢表面活性剂发生良好的协同效应,0.08 mmol/L SDBS的加入可使0.2 g/L SOE盐水溶液的油水界面张力从3.71 mN/m降至0.44 mN/m,而体系润湿角的变化较小,仍能达66.42°,且SOE的用量明显降低。在盐水溶液中,SOE/SDBS复合体系的界面活性明显强于SOE/OP-10。SOE/SDBS复合体系可用于超低渗透油藏的降压增注。图9参12

关键词:含氟表面活性剂;界面活性;润湿性;超低渗透油藏;降压增注

中图分类号:O647 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.023

我国超低渗透砂岩油藏的地质储量大,但储层物性差,毛细管压力(p)高,平均采收率低于25%^[1-2]。活性水驱油技术可适用于这类油藏,该技术中使油水界面张力(IFT)达到超低值(10^{-3} mN/m)是降低 p 的重要途径之一。但目前常用的表面活性剂水溶液与原油间的最低界面张力属低界面张力(10^{-2} mN/m)^[3-5],因此降低 p 的效果有限。从 $p=(2 \times \text{IFT} \times \cos\theta)/r$ (θ —水相润湿接触角, r —毛细管半径)中可见, p 不仅和IFT有关, θ 的增大也能降低 p 。含氟表面活性剂的强表面活性和憎水憎油性使之可有效减弱岩石的水相润湿^[6-9],这有利于 p 的减小;另外,使得岩石表面吸附的油、水膜厚度显著减小,从而使注入水的流动阻力下降,注水压力也随之降低,而且在岩石表面的氟表面活性剂能减弱储层表面与原油的相互作用,使原油在注入流体的冲刷下

易于剥落并被驱出,这是氟表面活性剂区别于碳氢表面活性剂的独特性能。但目前能用于超低渗透油藏的含氟表面活性剂的品种极少,且界面活性有待增强。因此,笔者合成了含氟碳和碳氢链的磺酸型含氟表面活性剂SOE^[10],并将SOE与碳氢表面活性剂复合,研究了SOE溶液和复合体系的表、界面张力和润湿性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸醇(PFDL),纯度98%,广州爱纯医药科技有限公司;四氢呋喃、钠、磷酸、辛基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、氯化钠和煤油均为分析纯,2-氯乙基磺酸钠(CES,纯度98%),成都科龙化工试剂厂;去离

* 收稿日期:2020-10-27;修回日期:2020-11-29。

基金项目:国家自然科学基金项目“超低渗透油藏的岩石界面油水活化和驱油机理研究”(项目编号51674045),四川省应用基础重点研究项目“页岩裂隙液多功能助排剂的研发及在川南页岩储层的助排机理研究”(项目编号2019YJ0406)。

作者简介:钟传蓉(1968-),女,教授,四川大学高分子研究所高分子材料专业博士(2004),从事油田化学和提高油气采收率的研究,通讯地址:610059 四川省成都市成华区二仙桥东三路1号成都理工大学能源学院,E-mail:zhchr@cdu.edu.cn。

子水。

DD2 400-MR型核磁共振仪,美国Agilent公司;Kiost表面张力仪、DSA100HP型高温高压高速光学接触角测量仪,克吕士科学仪器(上海)有限公司;TX500C旋转滴界面张力仪,美国CNG公司;日立H-600透射电子显微镜,日本Hitachi公司。

1.2 实验方法

(1) SOE的制备

将35 mL四氢呋喃和1.50 g催化剂钠加入250 mL三口反应瓶中,通氮气。在磁力搅拌器的搅拌和冰浴下,用恒压滴液漏斗将溶有20 g PFDL的50 mL四氢呋喃溶液逐滴加入三口反应瓶中,滴加完毕,待反应2 h后,撤掉冰浴。常温下用恒压滴液漏斗将含6.80 g CES的45 mL四氢呋喃溶液缓慢加入反应液中,于55~65℃下加热回流反应56 h,反应结束后,通过柱色谱分离得到10.27 g SOE。将SOE于真空烘箱中进行干燥,最后装入干燥器中备用。

(2) SOE的结构表征与性能测定

采用核磁共振仪表征SOE的分子结构。采用表面张力仪测定表面活性剂溶液的表面张力。采用旋转滴界面张力仪测定表面活性剂溶液与煤油间的界面张力。砂岩油藏岩石的渗透性影响溶液润湿性的测定,而砂岩的主要成分与玻璃相同,均为SiO₂,因此,采用高温高压高速光学接触角测量仪在玻璃表面测定表面活性剂溶液的接触角。溶液的表、界面张力和接触角的测试温度均为30℃。将SOE及复合体系溶液滴在特制的铜片上,用磷钨酸进行负染色,然后自然晾干,用透射电子显微镜观察溶液的胶束形态。

2 结果与讨论

2.1 SOE的分子结构

SOE的分子结构和¹H-NMR(D₂O, 400 MHz)谱图如图1所示。图中SOE分子中所有氢的化学位移 δ (ppm)如下: $\delta_a=2.02$ 和 $\delta_b=3.25$ 分别为—CH₂CH₂O—中氢的化学位移, $\delta_c=4.03$ 和 $\delta_d=3.68$ 分别为与磺酸离子直接相连的—CH₂CH₂—中氢的化学位移。溶剂(D₂O)中残余氢的 δ 为4.79。¹H-NMR的表征结果说明样品为目标产物。

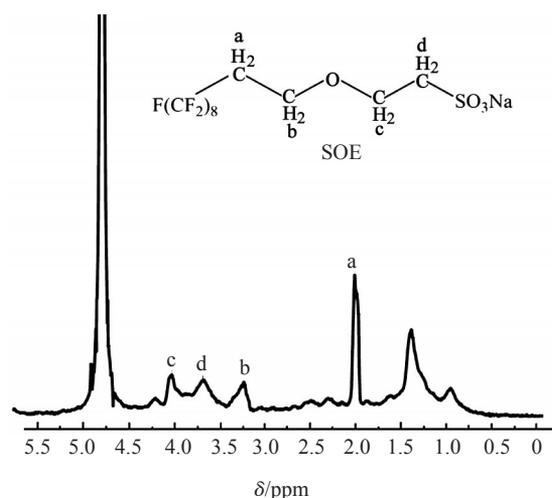
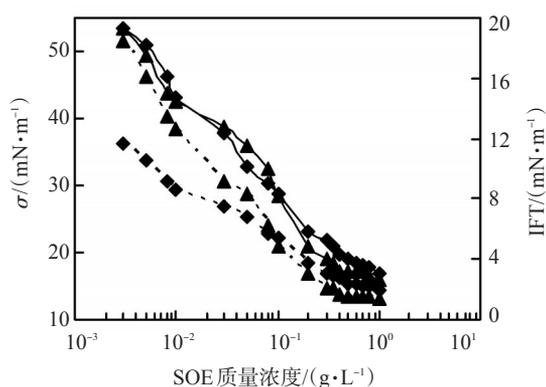


图1 SOE的分子结构和¹H-NMR谱图

2.2 SOE的表、界面行为

我国长庆油田超低渗透砂岩油藏的原油地质储量丰富,其某油藏的地层水矿化度为27 g/L,主要成分为NaCl,因此,实验中的盐水质量浓度选择为30 g/L。用纯水和30 g/L NaCl溶液分别配制不同浓度的SOE溶液,溶液表面张力(σ)和油水界面张力(IFT)随SOE加量的变化如图2所示。盐水溶液的表面张力、油水界面张力(简称表、界面张力)分别低于纯水溶液。在纯水和盐水溶液中,当SOE质量浓度低于0.4 g/L时,溶液的表、界面张力随其浓度的增加而显著下降,之后表、界面张力趋于平稳,因此,SOE在纯水和盐水溶液中的临界胶束浓度(c_{cmc})均为0.4 g/L(0.673 mmol/L)。在该浓度时,纯水溶液的表、界面张力分别为17.33 mN/m和4.25 mN/m;盐水溶液的表、界面张力分别为13.73 mN/m和2.80 mN/m。而文献报道碳氢表面活性剂和含氟表面活性剂的纯水溶液的表面张力分别为25~42 mN/m和18~29 mN/m^[11]。由此可见,SOE的表面活性优于这些表面活性剂。氟碳链的憎油性使得SOE的界面活性较弱,但因其又含有碳氢基团,其界面活性明显优于全碳氟表面活性剂。全碳氟表面活性剂纯水溶液的界面张力高于5.0 mN/m^[12]。当SOE质量浓度高于0.4 g/L时,表面活性剂分子在溶液表、界面的吸附达到饱和,表、界面张力基本不变。在盐水中,Na⁺对SOE分子的静电屏蔽作用使其在溶液表、界面上的排列更紧密,致使表、界面张力降低。



实线—纯水;虚线—30 g/L NaCl 溶液;▲— σ ;◆—IFT
图2 用纯水和 NaCl 溶液配制的不同浓度的 SOE 溶液的表、界面张力

2.3 SOE 的润湿性行为

纯水和 30 g/L NaCl 溶液的接触角随 SOE 浓度的变化如图 3 所示。SOE 盐水在 c_{cmc} (0.4 g/L) 时的接触角为 75.63° , 远高于水的接触角 48.33° 。SOE 盐水溶液的接触角明显高于纯水溶液。例如, 当 SOE 质量浓度为 0.1 g/L 时, 30 g/L NaCl 的加入使得溶液的接触角从 55.89° 显著增加到 68.05° 。这表明含氟碳链的 SOE 能显著增加砂岩表面的水相非润湿性, 而且小分子电解质能显著增强 SOE 的润湿性改变能力, 而在后面的讨论中发现碳氢表面活性剂却使玻璃表面的水相非润湿性减弱。随着 SOE 浓度的增加, 在玻璃表面上吸附的含氟表面活性剂分子增加, 憎水性增强, 使得溶液的接触角增大。在盐水溶液中, 由于 Na^+ 的静电屏蔽作用, 含氟表面活性剂分子更紧密地排列在玻璃表面上, 憎水性进一步增强, 这使得接触角明显增加。

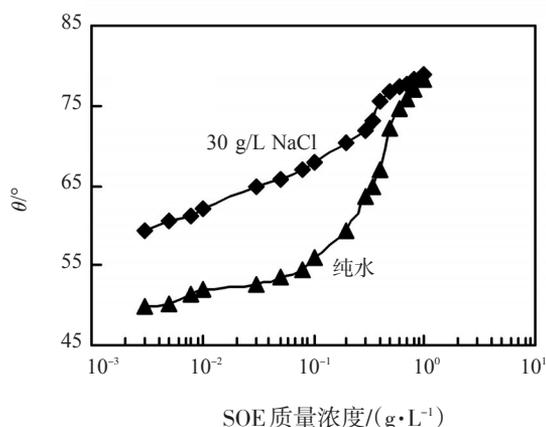


图3 SOE 浓度对纯水和 30 g/L NaCl 溶液接触角的影响

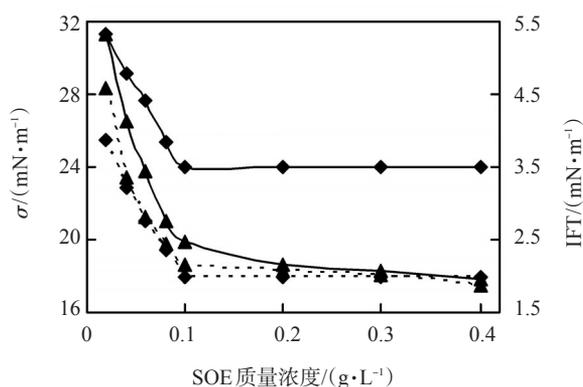
2.4 碳氢表面活性剂对 SOE 溶液行为的影响

为了减少含氟表面活性剂 SOE 的用量, 提高降压增注驱油剂的油水界面活性, 降低毛细管压力, 提高驱油效率, 将 SOE 与碳氢表面活性剂复合。另外, 由于静电相互作用, 阳离子碳氢表面活性剂会吸附在带负电荷的砂岩表面, 造成表面活性剂的损耗, 因此, 只研究了油田常用的非离子和阴离子型碳氢表面活性剂对 SOE 表、界面活性和润湿性的影响。

2.4.1 辛基酚聚氧乙烯醚-10 的影响

测试发现辛基酚聚氧乙烯醚-10 (OP-10) 在纯水溶液中的 c_{cmc} 为 0.08 mmol/L (0.052 g/L), 该浓度下溶液的表、界面张力分别为 30.16 mN/m 和 5.68 mN/m; OP-10 在 30 g/L NaCl 溶液中的 c_{cmc} 为 0.020 mmol/L (0.013 g/L), 该浓度下溶液的表、界面张力分别为 31.89 mN/m 和 8.61 mN/m。因此, 选择与 SOE 复合的 OP-10 的浓度为 0.020 mmol/L。

当 OP-10 浓度为 0.020 mmol/L 时, SOE 浓度对复合体系纯水和盐水 (30 g/L NaCl) 溶液表、界面张力的影响如图 4 所示。当 SOE 质量浓度高于 0.1 g/L (0.168 mmol/L) 时, 在纯水和盐水溶液中, 表、界面张力均随 SOE 浓度的增加趋于稳定。因此, SOE/OP-10 体系适宜的复合浓度为 0.168 mmol/L SOE 与 0.020 mmol/L OP-10, 总的表面活性剂质量浓度为 0.113 g/L。对于该复合体系, 纯水溶液的表、界面张力分别为 19.87 mN/m 和 3.49 mN/m, 盐水溶液的表、界面张力分别为 18.63 mN/m 和 1.98 mN/m。当单组分 SOE、OP-10 与复合体系表面活性剂总质量浓度 (0.113 g/L) 相同时, 盐水溶液的油水界面张力分别为 5.32 mN/m 和 5.54 mN/m, 而且 SOE 在 c_{cmc} (0.4 g/L) 下盐水溶液的油水界面张力为 2.81 mN/m, 也高于复合体系的油水界面张力。因此, 复合体系中 SOE 在明显低于 c_{cmc} 的用量下, 复合体系比单组份 SOE 显示了更好的界面活性。与单组份 SOE 溶液相比, SOE/OP-10 体系既明显减少了 SOE 的用量, 又降低了溶液的界面张力, 说明 SOE 与 OP-10 具有良好的协同效应。由于 OP-10 的表面活性较弱, 导致复合体系的表面活性略微提高, 但这不影响驱油效率的提高, 因为在超低渗透油藏驱油中, 影响毛细管压力的参数是油水界面张力, 而不是表面张力。



实线—纯水;虚线—30 g/L NaCl溶液;▲— σ ;◆—IFT
图4 OP-10加量为0.020 mmol/L时SOE浓度对复合体系纯水和盐水溶液表、界面张力的影响

OP-10浓度为0.020 mmol/L时,SOE浓度对复合体系纯水和盐水(30 g/L NaCl)溶液接触角的影响如图5所示。单组分OP-10在浓度为0.020 mmol/L时,纯水和盐水溶液的接触角分别为 45.16° 和 43.27° ,均低于水的接触角 48.33° 。说明OP-10的加入能减弱水相的非润湿性,而且在盐水中这种效应更强,这与SOE的润湿性行为是相反的。对于复合体系,在SOE质量浓度为0.1 g/L时,纯水和盐水溶液的接触角分别为 62.56° 和 60.08° ,当SOE加量高于0.1 g/L时,纯水和盐水溶液的接触角均趋于平稳。测试发现,0.113 g/L(0.175 mmol/L)OP-10盐水溶液的接触角为 30.32° ,而在相同总用量(0.113 g/L)的条件下,SOE/OP-10复合体系的接触角明显较高;0.113 g/L SOE盐水溶液的接触角为 68.32° ,与之相比,复合体系盐水溶液的接触角降低了 8° 。这表明在盐水溶液中,OP-10的加入使得接触角减小,但复合体系仍然能显著增加岩石表面的水相非润湿

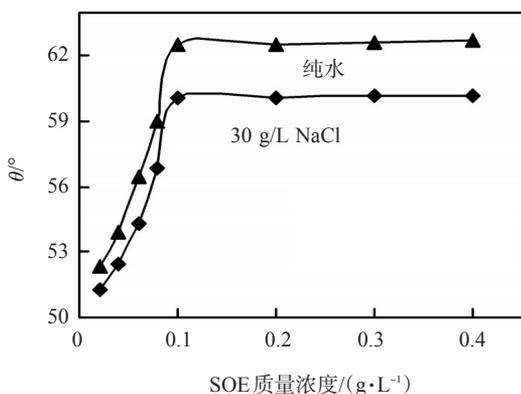


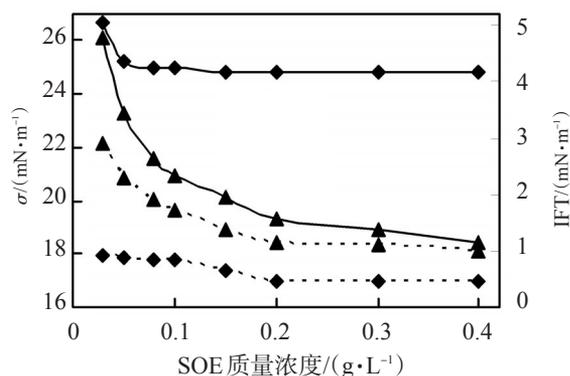
图5 OP-10加量为0.020 mmol/L时SOE浓度对复合体系纯水和盐水溶液接触角的影响

性。另外,对于复合体系而言,盐的加入对复合体系接触角的影响规律与单组份SOE相反,这是由于盐对碳氢链的影响超过了对氟碳链的影响。

2.4.2 十二烷基苯磺酸钠的影响

测试发现十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在纯水溶液中的 c_{cmc} 为0.5 mmol/L(0.174 g/L),该浓度下溶液的表、界面张力分别为27.06 mN/m和0.18 mN/m;SDBS在30 g/L NaCl溶液中的 c_{cmc} 为0.080 mmol/L(0.028 g/L),该浓度下溶液的表、界面张力分别为27.62 mN/m和0.21 mN/m。因此,选择与SOE复合的SDBS的浓度为0.08 mmol/L。

SDBS浓度为0.080 mmol/L时,SOE浓度对纯水和盐水(30 g/L NaCl)溶液复合体系表、界面张力的影响如图6所示。当SOE质量浓度高于0.2 g/L(0.337 mmol/L)时,在纯水和盐水溶液中,表、界面张力随SOE浓度的增加基本不变。因此,SOE/SDBS体系适宜的复合加量为0.2 g/L SOE与0.080 mmol/L SDBS。该复合体系的混合胶束浓度为0.417 mmol/L,表面活性剂总的质量浓度为0.228 g/L。该体系纯水溶液的表、界面张力分别为19.33 mN/m和4.15 mN/m,盐水溶液的表、界面张力分别为18.43 mN/m和0.44 mN/m,而0.2 g/L和0.228 g/L SOE盐水溶液的油水界面张力分别为3.71 mN/m和3.62 mN/m,远高于复合体系的油水界面张力。因此,在SOE的用量明显低于 c_{cmc} 的条件下,少量SDBS的加入就能明显提高复合体系的界面活性。这是由于SOE分子中既含有氟碳链,又含有与SDBS相似结构的碳氢链,通过两者碳氢链的分子间作用,复合体系中的SOE在油水界面发生比单



实线—纯水;虚线—30 g/L NaCl;▲— σ ;◆—IFT
图6 SDBS加量为0.080 mmol/L时SOE浓度对复合体系纯水和盐水溶液表、界面张力的影响

组份 SOE 更紧密的吸附,使得溶液的界面张力更低。另外,SOE/SDBS 体系的界面活性好于 SOE/OP-10 体系,说明应选择阴离子型 SDBS 与 SOE 复合。0.4 g/L (0.673 mmol/L) SOE 水溶液和 0.2 g/L SOE/0.080 mmol/L SDBS 复合体系水溶液的透射电镜照片如图 7 所示。SOE 和复合体系的胶束形态均为球形,SOE 胶束的直径为 13~30 nm,大部分胶束的直径为 24 nm。复合体系中混合胶束的直径为 13~20 nm,大部分胶束的直径为 20 nm。这表明 SOE 与 SDBS 形成的混合胶束的尺寸小于单组分 SOE 胶束。

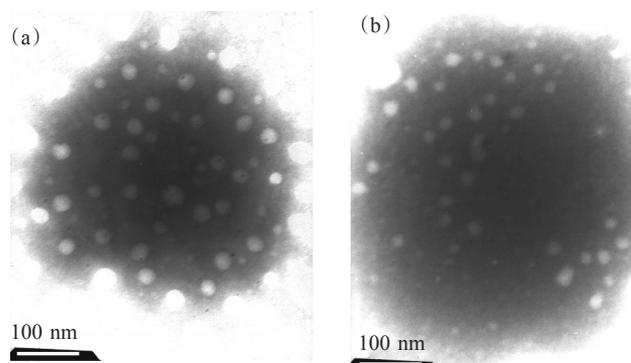


图 7 SOE(a)和 SOE/SDBS 复合体系 (b)水溶液的透射电镜照片

SDBS 浓度为 0.080 mmol/L 时,SOE 浓度对复合体系纯水和盐水 (30 g/L NaCl) 溶液接触角的影响如图 8 所示。单组分 SDBS 在浓度为 0.080 mmol/L 时,纯水和盐水溶液的接触角分别为 45.53° 和 42.74°,均低于水的接触角 48.33°,说明 SDBS 溶液与 OP-10 的润湿性行为相似,其在砂岩表面的水相润湿性更强,这也与 SOE 的润湿性行为相反。对于复合体系,在 SOE 质量浓度为 0.2 g/L 时,纯水和盐水溶液的接触角分别为 70.42° 和 66.42°。测试发现,0.228 g/L SDBS 盐水溶液的接触角为 30.86°,在总用量相同的条件下,SOE/SDBS 复合体系盐水溶液的水相非润湿性强得多。0.228 g/L SOE 盐水溶液的接触角为 71.81°,与之相比,复合体系的接触角降低了 5.39°。另外,0.080 mmol/L SDBS 的加入使 0.2 g/L 单组分 SOE 盐水溶液的接触角 (70.32°) 略微降低,但界面活性显著增强。

结果表明,在盐水溶液中,与 OP-10 相比,SDBS 对 SOE 水相非润湿性的影响更弱。另外,根据前述,SOE/SDBS 复合体系在盐水中的界面活性明显

强于 SOE/OP-10。因此,对于超低渗透油藏的降压增注,应选择阴离子表面活性剂与 SOE 复合。

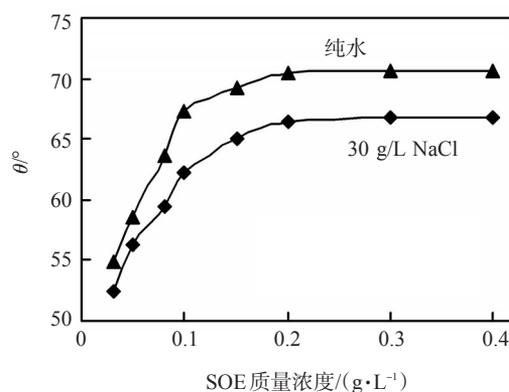


图 8 SDBS 加量为 0.080 mmol/L 时 SOE 浓度对复合体系纯水和盐水溶液接触角的影响

3 结论

含氟表面活性剂 SOE 既含有氟碳链,又含有碳氢链,30℃ 下在纯水和 30.0 g/L NaCl 溶液中的临界胶束浓度较低,均为 0.4 g/L。其表面活性和水相非润湿性显著优于碳氢表面活性剂,油水界面活性明显优于全碳氟表面活性剂。少量非离子或阴离子碳氢表面活性剂的加入,尤其是 SDBS,显著增强了 SOE 复合体系的界面活性,且明显降低了 SOE 的用量,但对体系水相非润湿性的影响较小。SOE/SDBS 复合体系可用于超低渗透油藏的降压增注。

参考文献:

- [1] 胡文瑞,魏漪,鲍敬伟. 中国低渗透油气藏开发理论与技术发展[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 646-656.
- [2] 吉子翔,路存存,胡方芳,等. 超低渗透油藏改善水驱效果技术研究[J]. 石油化工应用, 2018, 37(9): 59-63.
- [3] KUMAR S, MANDAL A. Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery [J]. Appl Surf Sci, 2016, 372: 42-51.
- [4] SHENG J J. Performance analysis of chemical flooding in fractured shale and tight reservoirs [J]. Asia-Pac J Chem Eng, 2018, 13(1): 1-16.
- [5] 刘京,刘彝,李良川,等. 冀东低渗透油藏降压增注剂的性能评价与应用[J]. 油田化学, 2019, 36(2): 271-276.
- [6] ARABLOO M, GHAZANFARI M H, RASHTCHIAN D. Wettability modification, interfacial tension and adsorption characteristics of a new surfactant: Implications for enhanced oil recovery [J]. Fuel, 2016, 185: 199-210.

- [7] FAHIMPOUR J, JAMIOLAHMADY M. Optimization of fluorinated wettability modifiers for gas/condensate carbonate reservoirs [J]. Soc Pet Eng J, 2015, 20(4): 729-742.
- [8] KUMAR A, MANDAL A. Critical investigation of zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery from both sandstone and carbonate reservoirs: Adsorption, wettability alteration and imbibition studies [J]. Chem Eng Sci, 2019, 209: 1-14.
- [9] KONDO Y, YOSHINO N. Hybrid fluorocarbon/hydrocarbon surfactants [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2005, 10(3/4): 88-93.
- [10] 钟传蓉, 吴晓钢, 杨艳. 一种超低渗透油藏驱油用杂化含氟表面活性剂的制备方法: CN 109054795A [P]. 2018-12-21.
- [11] 金谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008: 32-34.
- [12] KANG E K, SOHN E H, JUNG G Y, et al. Synthesis, interfacial property, and application of new hybrid anion surfactant containing fluorocarbon and hydrocarbon chains [J]. J Ind Eng Chem, 2018, 67: 72-79.

Surface and Interfacial Activities and Wetting Behavior for a Surfactant Containing Fluorine and a Sulfonic Group

ZHONG Chuanrong^{1,2}, WANG Xiangcheng², ZENG Guangyu², WU Xiaogang²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Chengdu University of Technology), Chengdu, Sichuan 610059, P R of China; 2. College of Energy, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059, P R of China)

Abstract: Novel surfactant SOE containing fluorine and a sulfonic group was synthesized using 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-1-decanol and sodium 2-chloroethanesulphonate in order to increase the permeability of aqueous phase and decrease the capillary pressure in ultra-low permeability sandstone reservoirs. This aimed to reduce injecting pressure and increase the amount of injected water. Moreover, SOE was combined with octylphenol polyoxyethylene (10) ether (OP-10) and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) respectively. The surface tension, oil-water interfacial tension and contact angle of SOE solution and the composite systems were investigated. The results showed that the surface activity and water non-wettability of SOE were obviously better than those of hydrocarbon surfactant and the interface activity of SOE was remarkably better than that of perfluorinated surfactant. The critical micelle concentration of SOE was 0.4 g/L in water or 30 g/L NaCl solution at 30°C. The oil-water interfacial tension of SOE solution was 2.80 mN/m, and the contact angle was up to 75.63° for this brine at this temperature. The synergism between SOE and hydrocarbon surfactant was good. When 0.08 mmol/L SDBS was added to 0.2 g/L SOE brine, the oil-water interfacial tension decreased obviously from 3.71 to 0.44 mN/m, and the contact angle changed slightly and remained 66.42°. Moreover, the amount of SOE would be decreased remarkably. The oil-water interface activity of SOE/SDBS composite system was markedly better than that of SOE/OP-10 in the brine. Therefore, the SOE/SDBS composite surfactant could be applied in the depressurization and injection augment for ultra-low permeability reservoir.

Keywords: fluorinated surfactant; interface activity; wettability; ultra-low permeability reservoir; depressurization and injection augment