

双子烷基苯磺酸钠在固体表面的吸附特性

王 雨¹, 张群志¹, 郑晓宇², 吴运强¹

(1. 中国石油新疆油田分公司 勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000;

2. 中国石油大学(北京) 化学化工学院, 北京 102249)

摘要:为考察双子烷基苯磺酸钠(DSDBS-2)作为驱油剂的可行性,用静态吸附和动态吸附实验研究了其在固体表面的吸附特性。结果表明,在一定质量分数范围内,DSDBS-2在高岭土上的吸附等温线出现2个吸附平台,饱和吸附量分别约为62和80mg/kg,对应的单体十二烷基苯磺酸钠的吸附等温线只出现1个平台,饱和吸附量为290mg/kg。DSDBS-2因其离子头基间的静电斥力减弱,在固体表面的吸附量大大降低,在石英砂烧结岩心中的最终动态滞留量为24mg/kg,在天然露头砂压制岩心中的最终动态滞留量为35mg/kg。DSDBS-2静态吸附量和动态滞留量远低于常规驱油剂石油磺酸盐的吸附量,有可能作为新型驱油剂用于强化采油。

关键词:双子烷基苯磺酸钠;高岭土;单体十二烷基苯磺酸钠;静态吸附;动态吸附;吸附等温线

中图分类号:TE357.432

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2010)01-0077-03

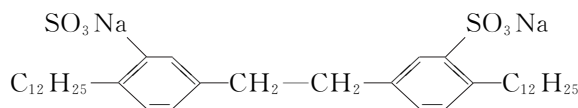
双子表面活性剂是一类具有双亲油基和双亲水基的表面活性剂,被誉为新一代表面活性剂^[1]。在地层砂上的吸附性能是评价驱油剂的主要指标之一,表面活性剂在固体表面吸附后,改变了固体的润湿性,这对驱油效率有很大的影响^[2-6]。选择双子烷基苯磺酸盐作为驱油剂,要求在地层中有较低的吸附滞留,这直接关系到驱油效果和经济成本。然而,对于双子烷基苯磺酸盐的研究,主要集中在如何降低界面张力等方面^[7-8],对于其在固体表面的吸附特性研究十分有限^[9-10],对其在固体表面吸附机理的研究还处在探索阶段。笔者通过一系列实验,研究了双子烷基苯磺酸盐在高岭土和人造岩心中的吸附规律,探讨了其作为驱油剂应用的可行性。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及仪器

实验材料包括单体十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、双子烷基苯磺酸钠(DSDBS-2)、人造岩心和高岭土。SDBS是实验室合成的,纯度大于99%;高岭土在使用前用盐酸浸泡14d,再加双氧水浸泡2d,在50~60℃下分解剩余双氧水24h,用自来水水洗至中性,再用去离子水反复洗10次,烘干备用;DSDBS-2也

是实验室合成的,其表面张力—质量分数曲线上无最低点,纯度符合实验要求,其结构式为



实验仪器包括紫外分光光度计、振荡恒温水浴及低速自动平衡离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 吸附质质量分数的测定

利用紫外分光光度计测得 SDBS 和 DSDBS-2 水溶液的紫外吸收波长分别为 265 和 256.7nm。根据朗伯—比尔定律绘制工作曲线^[11],吸附质的质量分数为 0~150mg/kg,溶液的吸光度与吸附质质量分数呈线性关系。测定实验样品的吸光度,根据工作曲线可计算出该样品吸附质的质量分数。

1.2.2 吸附量的测定

固体表面的静态吸附量由吸附前后吸附质的质量分数差求出,动态滞留量为^[12]

$$A_r = \frac{\sum c_0 m_i - \sum c_i m_i}{m} \quad (1)$$

式中: A_r 为动态滞留量,mg/kg; c_0 为注入体系中表面活性剂的质量分数,mg/kg; m_i 为第*i*个采出液样品(每3~10mL采出液为1个测试样品)的质量,

收稿日期:2009-10-16;改回日期:2009-12-15。

作者简介:王雨,男,高级工程师,博士,从事提高采收率研究工作。联系电话:(0990)6868171,E-mail:wy88@petrochina.com.cn。

基金项目:中国石油天然气股份公司重大科技开发项目“新疆油田提高复合驱技术研究”(2008-12-2)

m_g ; i 为测试样品的个数; c_i 为第 i 个采出液样品中吸附质的质量分数, mg/kg ; m 为吸附剂质量, mg 。

由于双子烷基苯磺酸盐在煤油中也有一定的溶解度, 在动态吸附实验中用柱塞罐输送溶液, 以防止其溶入煤油降低有效质量分数而影响实验结果。实验时先将岩心放入岩心夹持器中, 把水和 DSDBS-2 溶液分别装入进水储罐和 DSDBS-2 溶液储罐并连接好管线, 在 40°C 下恒温 2h 后, 开启微量计量泵, 在泵速为 0.4mL/min 的条件下通水 30min, 然后改注 DSDBS-2 溶液, 注入 30 倍孔隙体积后结束。全部流动实验过程控制恒温为 $(40\pm 2)^\circ\text{C}$, 用取样瓶在岩心出口处连续取样, 测定吸附质的质量分数。

2 静态吸附实验

2.1 平衡时间的确定

以高岭土作为吸附剂, 保持砂与溶液的质量比(固液比)为 1:50, 将 80.0g 不同质量分数的溶液加入装有 1.6g 高岭土的 100mL 磨口锥形瓶中, 然后放入 40°C 的恒温水浴振荡器中振荡, 在不同时间从样品瓶中取出 10.0g 含少量悬浮固体颗粒的溶液, 在转速为 5 000r/min 的条件下, 离心分离 20min, 取上层清液。以空白样(高岭土—水样)离心后的清液为参照, 测定 DSDBS-2 离心后清液的紫外吸光度, 根据此值在标准工作曲线上查出对应的吸附质质量分数。分析实验结果可知, DSDBS-2 溶液在高岭土上吸附 2h 后, 质量分数随时间变化很小, 为保证吸附剂被充分润湿, 吸附过程更加完善, 以 10h 作为 DSDBS-2 溶液在高岭土上的吸附平衡时间。

2.2 固液比的确定

表面活性剂溶液在高岭土上的吸附实验中, 固液比通常采用 1:80 或 1:50, 该实验主要采用 4 种固液比, 分别为 1:70, 1:50, 1:25 和 1:5, 作对比实验, 吸附质吸附时间为 10h, 测量得到不同固液比时吸附前后的吸附质的质量分数差(表 1)。

表 1 不同固液比时吸附前后吸附质质量分数差的比较			
固液比	吸附平衡质量 分数/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	吸附前后质量分 数差/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	吸附量/ $(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
1:70	74.87	5.13	359.10
1:50	72.98	7.02	351.00
1:25	72.03	7.97	199.25
1:5	64.95	15.05	75.25

表面活性剂的固液吸附实验中, 一般选择的固液比使吸附前后吸附质的质量分数差为 15~

25 mg/kg , 这样可以减小测定误差。由表 1 可知, 固液比为 1:70, 1:50, 1:25 时, 吸附质在吸附前后质量分数变化都小于 10.0mg/kg , 所以选用固液质量比为 1:5。

2.3 在高岭土上的静态吸附等温线

配制系列质量分数的 DSDBS-2 和 SDBS 溶液, 固液比为 1:5。在吸附 10h 后取出, 离心分离取上层清液, 测定紫外吸光度。根据吸附前后吸附质质量分数变化计算平衡吸附量, 绘制出在高岭土上的吸附等温线(图 1)。

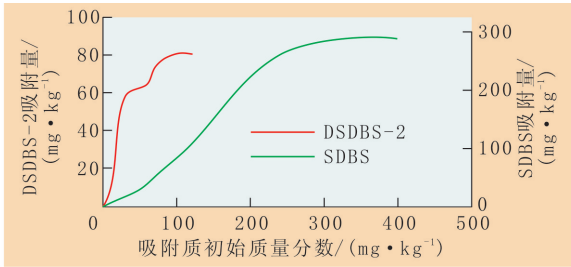


图 1 DSDBS-2 和 SDBS 在高岭土上的吸附等温线

从图 1 可看出, 在低质量分数范围内, DSDBS-2 在高岭土上的吸附量随着 DSDBS-2 初始质量分数的增加而快速增加。当 DSDBS-2 初始质量分数为 35~60 mg/kg 时出现吸附平台, 饱和吸附量约为 62 mg/kg 。在这一吸附阶段, DSDBS-2 的吸附等温线基本呈“S”型; 在高质量分数范围内, 还存在第 2 个吸附平台, 饱和吸附量约为 80 mg/kg 。通过固液比和吸附量可计算出在第 1 个吸附平台 DSDBS-2 的平衡质量分数约为 13 mg/kg , 高于临界胶束质量分数(8.6 mg/kg), 有可能以半胶束的形式吸附在高岭土的表面, 属于 Langmuir 型吸附等温线, 但不一定是单分子层吸附。出现第 2 个吸附平台的原因, 可能是溶液中的活性剂质量分数远高于临界胶束质量分数, DSDBS-2 在溶液中形成了复杂形态的聚集体, 使其在高岭土表面上的吸附层形态表现为多样化。而 SDBS 在高岭土上的吸附等温线明显不同, 在整个质量分数范围内没有出现第 2 个吸附平台。SDBS 的饱和吸附量接近 290 mg/kg , 远高于 DSDBS-2 的饱和吸附量, 因为 DSDBS-2 特殊的结构, 离子头基被连接基连接后其静电斥力大为削弱, 与带负电荷的高岭土间的排斥力随之减弱, 吸附量也较低。

3 动态吸附实验

整个动态吸附实验在人造岩心驱替装置中进行

(表 2),在石英砂烧结岩心与天然露头砂压制岩心中注入 DSDBS-2 质量分数分别为 70 和 40mg/kg。对比 DSDBS-2 在 2 种岩心中的采出液质量分数和动态滞留曲线可知(图 2),DSDBS-2 在石英砂烧结岩心上的采出液质量分数随注入孔隙体积增加而增加,注入 10 倍孔隙体积后采出液质量分数变化甚小;在天然露头砂压制岩心上采出液质量分数随注入孔隙体积增加而增加,在注入 10 倍孔隙体积时达到短暂的吸附平衡,随后质量分数又缓慢上升至另一平台,这与天然露头岩心组成的复杂性有关,也与 DSDBS-2 在此类岩心上的吸附机理有关。在石英砂烧结岩心上采出液质量分数变化过程未出现双平台的现象,这可能与石英砂组成较单一有关,也可能与初始注入液中胶束的特殊聚集形态有关。

表 2 动态吸附实验岩心参数					
岩心类型	岩心号	气测渗透率/ 10 ⁻³ μm ²	岩心长度/cm	岩心直径/cm	孔隙体积/mL
石英砂烧结	K _{358.8}	358.8	7.03	2.50	10.64
露头砂压制	HW2-1	879	7.79	2.53	10.84

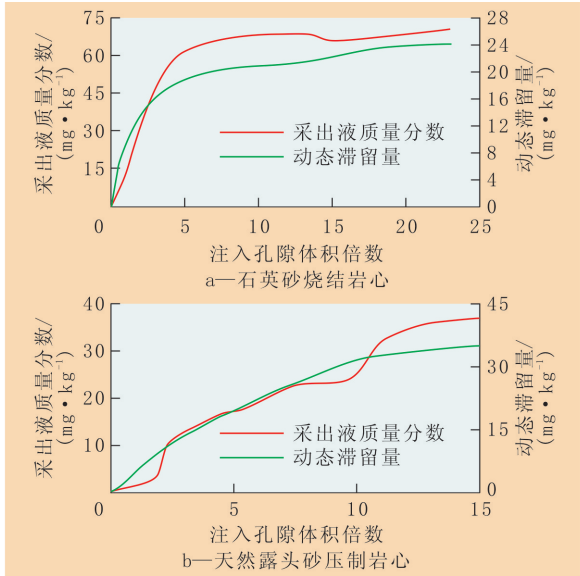


图 2 DSDBS-2 在石英砂烧结岩心和天然露头砂压制岩心上的采出液质量分数和动态滞留量

当 DSDBS-2 注入质量分数为 70mg/kg 时,在石英砂烧结岩心中的最终动态滞留量为 24mg/kg(图 2a);当 DSDBS-2 注入质量分数为 40mg/kg 时,在天然露头砂压制岩心中的最终动态滞留量为 35mg/kg(图 2b)。当注入液量足够多时,岩心吸附接近饱和,即平均滞留量接近最大。在天然露头砂压制岩心上的动态滞留量比在石英砂烧结岩心上的大,这是因为天然露头砂岩心的渗透率较大(表 2),表面粗糙,使 DSDBS-2 的滞留量相对较大。与常规

的驱油剂石油磺酸盐在岩心上的吸附量^[5]相比,DSDBS-2 在 2 种岩心上的动态滞留量降低 2 个数量级,适合作为驱油剂应用于强化采油。

4 结论

DSDBS-2 因离子头基间的静电斥力减弱,具有与对应单体所不同的吸附特性,在固体表面的吸附量大大降低。在一定质量分数范围内,DSDBS-2 在高岭土上的吸附等温线出现 2 个吸附平台,饱和吸附量分别为 62 和 80mg/kg;DSDBS-2 在石英砂烧结岩心中的最终动态滞留量为 24mg/kg,在天然露头砂压制岩心中的最终动态滞留量为 35mg/kg。静态吸附量和动态滞留量远低于常规驱油剂烷基苯磺酸盐的吸附量,有可能作为新型的驱油剂用于强化采油。

参考文献:

[1] Rosen M J, Geminis : A new generation of surfactants [J]. Chemtech,1993,23(3):30-33.

[2] Sivakumar A,Somasundaran P. Adsorption of alkylxylenesulfonates on alumina: A fluorescence probe study[J]. Langmuir, 1994,10(1):131-134.

[3] 彭珏,康毅力. 润湿性及其演变对油藏采收率的影响[J]. 油气地质与采收率,2008,15(1):72-76.

[4] 吴素英. 胜坨油田二区沙二段 8³层储层润湿性变化对开发效果的影响[J]. 油气地质与采收率,2005,12(1):72-74.

[5] 王红艳,曹绪龙,张继超,等. 胜利石油磺酸盐驱油体系的动态吸附研究[J]. 精细石油化工进展,2005,6(3):28-29,32.

[6] 张立娟,岳湘安. 亲油岩石壁面残余油膜的微观驱替机理[J]. 油气地质与采收率,2007,14(1):79-82,85.

[7] 于丽,孙焕泉,肖建洪,等. 羧酸盐类 Gemini 表面活性剂二元复合驱配方的研究[J]. 油气地质与采收率,2008,15(6):59-62.

[8] 王海峰,杨勇,张国印,等. 新型 Gemini 表面活性剂在三次采油中的应用前景[J]. 油气地质与采收率,2003,10(6):59-61.

[9] Atkin R,Craig V S J,Wanless E J,et al. Adsorption of 12-s-12 Gemini surfactants at the silica-aqueous solution interface[J]. Journal of Physical Chemistry B,2003,107(13):2 978-2 985.

[10] Chorro C,Chorro M,Dolladille O,et al. Adsorption of dimeric (Gemini) surfactants at the aqueous solution/silica interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science,1998,199(2):169-176.

[11] 华东化工学院分析教研组. 分析化学[M]. 2 版. 上海:人民教育出版社,1978:264-265.

[12] 杨颖. 非离子型 Gemini 表面活性剂在岩石表面的吸附研究 [D]. 北京:石油大学(北京),2003:59-60.