

疏水缔合聚合物对不同结构甜菜碱溶液 动态界面张力的影响

王毅¹, 陈洪^{1*}, 叶仲斌¹, 王健²

(1.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;

2.中国石化胜利油田分公司 胜利采油厂, 山东 东营 257051)

摘要:为提高苛刻条件油藏的采收率, 筛选新型化学剂, 研究驱油用疏水缔合聚合物对烷基磺基甜菜碱(ASB)和芳基磺基甜菜碱(BSB)溶液与煤油间动态界面张力的影响, 考察了油相中的油酸对体系界面张力的影响。结果表明: 对于煤油和油酸模拟油, 界面上的直链型甜菜碱 ASB 的亲水基团尺寸较大, 疏水烷基链之间存在较大空隙, 疏水缔合聚合物分子结构中的疏水嵌段与 ASB 混合吸附, 导致界面张力降低; 支链型甜菜碱 BSB 分子的亲水基团与亲油基团尺寸匹配, 在界面上排列紧密, 而疏水嵌段在界面上的吸附破坏了界面膜的紧密排列, 界面张力明显增大。

关键词:甜菜碱 疏水缔合聚合物 支链 油酸 界面张力

中图分类号: TE357.431

文献标识码: A

Effect of hydrophobically associating polymer on the dynamic interfacial tensions of betaine solutions with different structures

WANG Yi¹, CHEN Hong¹, YE Zhongbin¹, WANG Jian²

(1.State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu

City, Sichuan Province, 610500, China; 2.Shengli Oil Production Plant, Shengli Oilfield Company,

SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257051, China)

Abstract: In order to improve the recovery of the reservoirs with strict conditions, new type of chemical agent was selected, and the effect of hydrophobically associating polymer on the dynamic interfacial tensions of straight and branched chain betaine solutions against kerosene have been studied. The influence of oleic acid in the oil on interfacial tension of betaine systems were investigated. The experiment results show that for both kerosene and model oil containing oleic acid, the mixed adsorption of hydrophobic part of hydrophobic associated polymer and straight chain betaine ASB will lead to the reduction of interfacial tension because the large spaces exist between hydrophobic chains of ASB, which comes from the large size of hydrophilic part in betaine molecule. The compact film will be formed by branched chain betaine BSB because the size of hydrophobic part matches its hydrophilic part. Therefore, the adsorption of hydrophobic part of associated polymer will destroy the tight arrangement of BSB film and result in the obvious increase of the interfacial tension values.

Key words: betaine; hydrophobically associating polymer; branched chain; oleic acid; interfacial tension

随着人类社会的发展, 常规油藏的开发已不能满足日益增长的石油需求, 因此, 开发高温高盐、低渗透、非均质等苛刻条件油藏成为当前提高石油采收率领域的重要任务^[1-4]。化学驱技术是大幅度提高

石油采收率的重要手段, 通过驱油聚合物和表面活性剂的复配使用, 既可增加粘度提高波及效率, 又能降低界面张力提高洗油效率, 现场应用取得良好效果^[5-6]。由于苛刻条件油藏具有温度高、矿化度高

收稿日期: 2017-09-06。

作者简介: 王毅(1991—), 女, 山东东营人, 在读硕士研究生, 从事油气藏提高采收率方面的研究。联系电话: 13658017679, E-mail: 979770856@qq.com。

*通讯作者: 陈洪(1968—), 男, 四川南充人, 副教授, 博士。联系电话: (028)83034791, E-mail: chen@swpu.edu.cn。

基金项目: 国家科技重大专项“海上油田化学驱关键应用基础问题研究”(2016ZX05025-003-012)。

密,溶剂分子越少,界面张力越低。图2a实验结果表明,ASB分子在界面上吸附成膜过程中分子排列方式发生了变化,由紧密变为疏松。根据文献[11]可知,吸附平衡时,甜菜碱分子中较大的亲水基团会平铺在界面上,亲水基团所占面积大于亲油基团占据的面积,这是ASB溶液与煤油间稳态界面张力只能降至0.1 mN/m数量级的原因。而短时间的瞬时界面张力能够达到超低,说明ASB分子是以亲水基团在水相、亲油基团在油相的方式吸附到界面上,能在短时间内形成紧密界面膜,将界面张力降至超低;随着时间的变化,ASB分子在界面上的取向发生改变,亲水基团向界面平铺,分子占据空间变大,部分ASB分子从界面上脱附,导致动态界面张力增大。

关于甜菜碱ASB在界面上特征吸附方式的推论可以在甜菜碱BSB溶液与煤油间的动态界面张力实验结果中得到验证。分析图2b可知,不同质量分数BSB溶液与煤油间的动态界面张力随时间总体呈逐渐降低至平台值的趋势,呈“L”型,体现出完全不同于ASB溶液的特点;稳态值则随BSB质量分数的增大逐渐减低,在BSB质量分数为0.2%时达到超低。从图1b中可以看出,BSB分子亲油基团中含有支链化的芳基结构,尺寸较大。当吸附开始时,亲水基团在水相,其在界面上占据面积较小,无法形成紧密的界面膜,界面张力较大;随着时间的变化,亲水基团向界面平铺,占据面积逐渐增大,与亲油基团的尺寸变得匹配,界面膜越来越紧密,降低界面张力能力增强,并在BSB质量分数为0.2%时达到超低。另外,BSB溶液动态界面张力达到平衡的时间随BSB质量分数的增大而变长,也说明并非扩散交换过程控制界面膜的性质,界面张力的缓慢降低源于亲水基团向界面平铺的取向变化。

2.2 疏水缔合聚合物对直链型甜菜碱溶液动态界面张力的影响

疏水缔合聚合物是目前油田常用的增粘聚合物之一,具有耐温抗盐的优势。在甜菜碱ASB质量分数为0.2%和NaCl质量分数为1%的条件下,测定不同质量分数疏水缔合聚合物APP5对直链型甜菜碱ASB溶液与煤油间的动态界面张力。由图3可见,随着加入的APP5质量分数的增加,界面张力稳态值有所降低,而且动态界面张力出现最低值后增大趋势变弱。这是因为,APP5为疏水缔合聚合物,分子结构中存在疏水嵌段;而界面上ASB分子的疏水烷基链之间存在较大空隙。当ASB分子的亲水基团向界面平铺时,一方面,APP5疏水嵌段与ASB分子在界面上混合吸附,促进界面膜的紧密排列,

界面张力因而降低。另一方面,疏水嵌段也会与ASB分子形成类似混合胶束的界面聚集体,减少界面上活性分子的数量,从而对界面张力的降低产生不利影响。综合这2方面的因素,APP5与ASB相互作用,导致界面张力降幅有限。

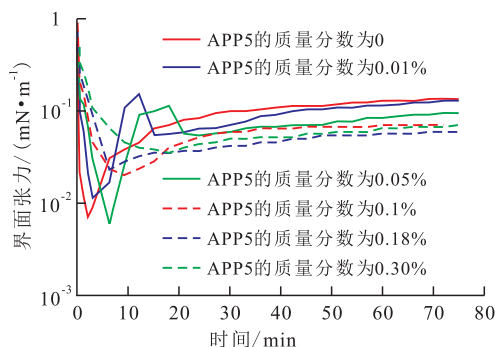
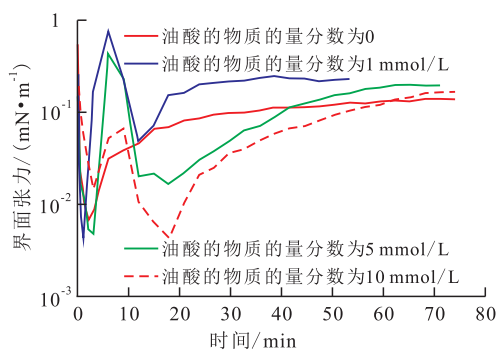


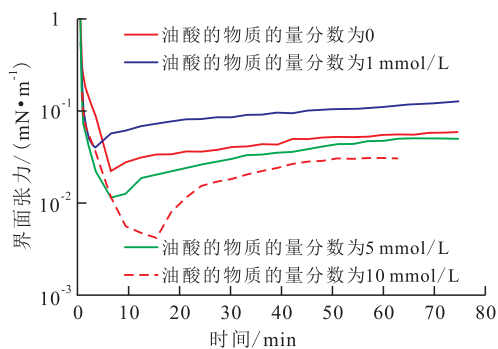
图3 APP5对ASB溶液与煤油间动态界面张力的影响

Fig.3 Effect of APP5 on the dynamic interfacial tensions of ASB solutions against kerosene

由于原油中含有以石油酸为代表的活性组分,为了更接近原油的实际情况,将油酸溶解在煤油中配制成油酸模拟油,研究ASB溶液与油酸模拟油间动态界面张力及疏水缔合聚合物的影响。在NaCl质量分数为1.0%条件下,由不同物质的量分数油酸模拟油与质量分数为0.2%甜菜碱ASB溶液间的动态界面张力(图4a)可以看出:加入不同物质的量分



a—水相中未加APP5



b—水相中加入APP5

图4 APP5对ASB溶液与油酸模拟油间动态界面张力的影响

Fig.4 Effect of APP5 on the dynamic interfacial tensions of ASB solutions against model oils containing oleic acid

数的油酸后,体系的动态界面张力呈“W”型,界面张力随时间出现2个最低值,第1个最低值对应于ASB分子亲水基团向界面的平铺,第2个最低值则与油酸分子在界面上的混合吸附有关。随着ASB分子亲水基团界面占据空间的增大,界面张力增大,同时,油酸分子开始在界面上混合吸附,界面张力再度降低。不过,油酸分子尺寸较小,不足以填满ASB分子疏水基团之间的空隙,当亲水基团在界面上的平铺程度逐渐增大时,界面膜紧密程度再次降低,表现为动态界面张力出现第2个最低值。随着油酸物质的量分数的增大,混合吸附能力越强,则第1个最低值被削弱,而第2个最低值变得更明显。

油酸分子除了在界面上混合吸附外,还能通过改变油相性质,影响表面活性剂在界面上的吸附。对于煤油而言,ASB油溶性较强,油相中加入油酸,将增加ASB在油相中的分配,从而降低界面浓度,导致界面张力稳态值上升^[16]。

对比图4a和图4b发现,对于不同物质的量分数的油酸模拟油,质量分数为0.18%APP5的加入都会导致界面张力不同程度的降低,这与对图3结果的讨论是一致的。而对于APP5+ASB体系,少量油酸导致界面张力略微增大,与其破坏亲水亲油平衡相关;随着油酸物质的量分数的增大,疏水嵌段、油酸和ASB分子在界面上混合吸附,界面张力反而略有降低。

2.3 疏水缔合聚合物对支链型甜菜碱溶液动态界面张力的影响

固定甜菜碱质量分数为0.2%,NaCl质量分数为1%,由不同质量分数疏水缔合聚合物APP5对支链型甜菜碱BSB溶液与煤油间动态界面张力的影响(图5)可见,随着加入的APP5质量分数的增加,动态界面张力均呈“L”型,变化不大,但界面张力稳态值逐渐升高,从 10^{-3} mN/m升至 10^{-1} mN/m数量级,其变化趋势与ASB体系截然不同。这是由于BSB分

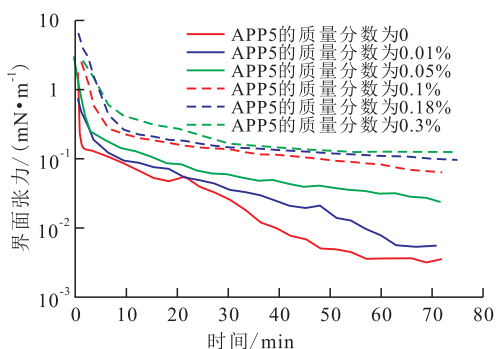


图5 APP5对BSB溶液与煤油间动态界面张力的影响

Fig.5 Effect of APP5 on the dynamic interfacial tensions of BSB solutions against kerosene

子的亲水基团和亲油基团尺寸相当,在界面上排列较为紧密,一旦加入APP5,界面上BSB分子与疏水嵌段形成聚集体,极大程度破坏了界面膜的紧密排列,界面张力陡然增大。

分析油酸对BSB体系动态界面张力的影响(图6a)可知,随着油酸物质的量分数的增加,BSB体系的界面张力稳态值显著增大。这是因为,油酸一方面破坏体系的亲水亲油平衡,另一方面,由于单独BSB界面膜已经足够紧密,油酸分子在界面上的吸附反而破坏界面膜的结构。这2种作用机制均导致界面张力的增大。对比图6a和图6b发现,当体系中加入APP5时,界面张力进一步增大,这说明疏水嵌段在界面上的存在加剧了对界面膜结构的破坏。

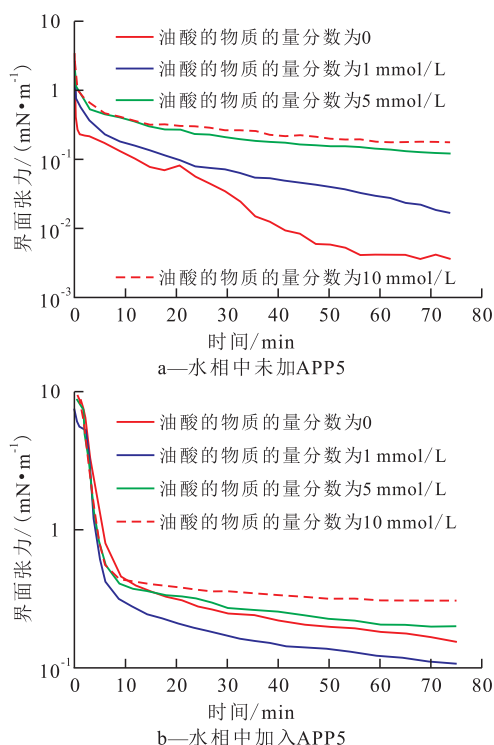


图6 APP5对BSB溶液与油酸模拟油间动态界面张力的影响

Fig.6 Effect of APP5 on the dynamic interfacial tensions of BSB solutions against model oils containing oleic acid

3 结论

直链型甜菜碱ASB分子的亲水基团尺寸较大,随时间变化向界面平铺,动态界面张力出现明显的瞬时最低值,稳态值较高;支链型甜菜碱BSB分子的亲水基团和亲油基团尺寸匹配,稳态值可在高浓度下达到超低。

界面上直链型甜菜碱ASB分子的疏水烷基链之间存在较大空隙,疏水缔合聚合物APP5分子结

构中的疏水嵌段与ASB混合吸附,界面张力略有降低;支链型甜菜碱BSB分子在界面上排列较为紧密,疏水嵌段在界面上的吸附破坏界面膜的紧密排列,界面张力明显增大。

当油相中存在不同质量分数的油酸时,疏水嵌段、油酸和直链型ASB分子在界面上混合吸附,界面张力降低;而油酸分子在界面上的竞争吸附造成支链型BSB界面膜疏松,界面张力大幅度增大。

参考文献:

- [1] 张永刚,陈艳,邓学峰,等.超低渗油藏表面活性剂降压增注及提高采收率[J].大庆石油地质与开发,2016,35(1):126-130.
ZHANG Yonggang, CHEN Yan, DENG Xuefeng, et al. Pressurized-augmented injection and enhanced oil recovery by the surfactant for the ultra-low-permeability oil reservoir [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2016, 35(1): 126-130.
- [2] 秦国伟,马玉娟,袁娜,等.表面活性剂吞吐技术在封闭小断块油藏的应用[J].特种油气藏,2016,23(2):120-123.
QIN Guowei, MA Yujuan, YUAN Na, et al. Application of surfactant huff-huff in bounded small-scale fault-block reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2016, 23(2): 120-123.
- [3] 张磊,张贵才,葛际江,等.中低渗油藏pH敏感聚合物深部调驱技术[J].特种油气藏,2016,23(1):135-138.
ZHANG Lei, ZHANG Guicai, GE Jijiang, et al. pH-sensitive polymer in-depth profile control in mid-low permeability reservoirs [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2016, 23(1): 135-138.
- [4] 王文环,彭缓缓,李光泉,等.大庆低渗透油藏注水动态裂缝开启机理及有效调整对策[J].石油与天然气地质,2015,36(5):842-847.
WANG Wenhuan, PENG Huanhuan, LI Guangquan, et al. Opening mechanism of dynamic fractures caused by water injection and effective adjustments in low permeability reservoirs, Daqing oilfield in Songliao Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(5): 842-847.
- [5] 郭兰磊.聚驱后油藏化学驱提高采收率技术及先导试验[J].大庆石油地质与开发,2014,33(1):122-126.
GUO Lanlei. Chemical EOR technique and pilot test for the oil reservoirs after polymer flooded [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2014, 33(1): 122-126.
- [6] 于龙,李亚军,宫厚健,等.非均质油层聚合物驱后粘弹性支化预交联凝胶颗粒驱提高采收率技术[J].油气地质与采收率,2016,23(1):113-118.
YU Long, LI Yajun, GONG Houjian, et al. EOR of branched-preformed particle gel (B-PPG) flooding after polymer flooding in heterogeneous reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(1): 113-118.
- [7] 季岩峰,曹绪龙,郭兰磊,等.聚合物疏水单体与表面活性剂对聚/表二元体系聚集体的作用[J].油气地质与采收率,2016,23(4):95-101.
JI Yanfeng, CAO Xulong, GUO Lanlei, et al. Influence of hydrophobic groups of polymer and surfactant on aggregation of polymer/surfactant binary system [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(4): 95-101.
- [8] 李宜强,陈建勋,金楚逸,等.砾岩油藏聚合物驱后二元和三元复合驱的优选[J].油气地质与采收率,2017,24(2):63-66.
LI Yiqiang, CHEN Jianxun, JIN Chuyi, et al. Optimization of SP and ASP flooding after polymer flooding in conglomerate reservoir [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(2): 63-66.
- [9] 胡嵩霜,张磊,徐志成,等.苯基取代甜菜碱对聚四氟乙烯表面润湿性的影响[J].物理化学学报,2015,31(10):1924-1931.
HU Songshuang, ZHANG Lei, XU Zhicheng, et al. Effect of benzyl substituted alkyl betaine on the wettability of a poly (tetrafluoroethylene) surface [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(10): 1924-1931.
- [10] 丁伟,吴美云,朱浩,等.腰果酚甜菜碱型表面活性剂的合成与性能评价[J].油田化学,2016,33(3):481-486.
DING Wei, WU Meiyun, ZHU Hao, et al. Synthesis and performance evaluation of cardanol betaine surfactant [J]. Oilfield Chemistry, 2016, 33(3): 481-486.
- [11] ZHOU Zhaohui, ZHANG Qun, LIU Yan, et al. Effect of fatty acids on interfacial tensions of novel sulphobetaines solutions [J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 1020-1027.
- [12] 曹加花,曹绪龙,宋新旺,等.胜利原油活性组分对原油-甜菜碱溶液体系油-水界面张力的影响[J].石油学报:石油加工,2016,32(6):1238-1245.
CAO Jiahua, CAO Xulong, SONG Xinwang, et al. Effect of Shengli crude oil active fractions on interfacial tensions of crude oil-beta-ine solution system [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2016, 32(6): 1238-1245.
- [13] 祝仰文.驱油聚合物对甜菜碱降低界面张力的影响[J].油田化学,2017,34(1):155-158.
ZHU Yangwen. Effect of polymers for EOR on the interfacial tension reduction by betaine [J]. Oilfield Chemistry, 2017, 34(1): 155-158.
- [14] 李振泉,宋新旺,曹绪龙,等.油田用表面活性剂与疏水缔合聚合物相互作用研究[J].石油化工高等学校学报,2013,26(4):52-56.
LI Zhenquan, SONG Xinwang, CAO Xulong, et al. Interaction study of oil-field used surfactants and hydrophobically associating water-soluble polymers [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2013, 26(4): 52-56.
- [15] SONG X W, ZHAO R H, CAO X L, et al. Dynamic interfacial tensions between offshore crude oil and enhanced oil recovery surfactants [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2013, 34(2): 234-239.
- [16] ZHANG L, LUO L, ZHAO S, et al. Studies of synergism/antagonism for lowering dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/acidic oil systems Part1: Synergism/antagonism in surfactant/model oil systems [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2002, 249(1): 187-193.