

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201228146

www.whxb.pku.edu.cn

## 阴阳离子表面活性剂体系超低油水界面张力的应用

韩霞<sup>2</sup> 程新皓<sup>1</sup> 王江<sup>\*\*</sup> 黄建滨<sup>1\*</sup><sup>1</sup>北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; <sup>2</sup>胜利油田胜利勘察设计研究院, 山东 东营 257026

**摘要:** 通过阴阳离子表面活性剂复配, 在实际油水体系中获得了超低界面张力. 通过在阴离子表面活性剂分子结构中加入乙氧基(EO)链段, 以及采用阴阳离子加非离子型表面活性剂的三组分策略, 有效解决了混合表面活性剂在水溶液中溶解度问题. 进而研究了阳离子表面活性剂结构、非离子表面活性剂结构、三者组分配比、表面活性剂总浓度等因素对油水界面张力的影响, 从而在胜利油田多个实际油水体系中获得了较大比例范围和较低浓度区域的油水超低界面张力, 部分体系甚至达到了  $10^{-4} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . 由于阴阳离子表面活性剂间强烈的静电吸引作用, 相关体系具有很好的抗吸附能力. 经过石英砂 48 h 吸附后, 体系仍然具有很好的超低界面张力.

**关键词:** 阴阳离子表面活性剂; 表面活性剂复配体系; 超低界面张力; 三次采油; 石油开采

**中图分类号:** O648

## Application of Anion-Cation Pair Surfactant Systems to Achieve Ultra-Low Oil-Water Interfacial Tension

HAN Xia<sup>2</sup> CHENG Xin-Hao<sup>1</sup> WANG Jiang<sup>\*\*</sup> HUANG Jian-Bin<sup>1\*</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China;<sup>2</sup>Shengli Engineering & Consulting Co., Ltd., Dongying 257026, Shandong Province, P. R. China)

**Abstract:** In this paper, ultra-low interfacial tension was obtained in realistic oil-water systems using ion pair surfactant systems. To improve the solubility of the ion pair surfactants, polyoxyethylene chain was introduced into the anionic surfactant molecular structure, and a three-component strategy where ion pair surfactants were combined with a non-ionic surfactant was used. Furthermore, the effects of the structures of the cationic and non-ionic surfactants, distribution ratio of the three components, and surfactant concentration on oil-water interfacial tension were studied. We successfully achieved the ultra-low interfacial tension in the Shengli oil fields using the mixed systems combining ion pairs and non-ionic agents. Several systems possessed an interfacial tension as low as  $10^{-4} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Because of the strong electrostatic attraction between surfactant ions, our systems possess ultra-low interfacial tension after adsorption. The results show that after 48 h quartz adsorption, the systems can still reduce the interfacial tension to an ultra-low level.

**Key Words:** Anion-cation pair surfactants; Surfactants mixed system; Ultra-low interfacial tension; Enhanced oil recovery; Oil recovery

Received: August 26, 2011; Revised: November 2, 2011; Published on Web: November 4, 2011.

\*Corresponding author. Email: jbhuan@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62753557.

\*\*该作者为北京化工大学机电工程学院本科生, 参与了此研究的部分工作 (The author is an undergraduate student of College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology. He participated in the study of part of the work).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20873001, 50821061, 21073006), and National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB936201).

国家自然科学基金(20873001, 50821061, 21073006)及国家重点基础研究发展规划项目(973) (2007CB936201)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

## 1 引言

随着我国东部油田全面进入高含水期,<sup>1</sup>为了控水稳油,表面活性剂活性水驱、聚合物驱和二元复合驱等化学驱油为代表的三次采油(EOR)新技术日益受到人们的广泛关注。<sup>2</sup>新型驱油剂体系的基础研究无疑对保证我国石油工业的战略调整和对国民经济的发展起到重要作用。

表面活性剂在三次采油中扮演着重要的角色。三次采油用表面活性剂体系的主要标准之一是降低油水界面达到超低界面张力,即 $10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。<sup>3-5</sup>普遍认为,只有在实际油藏中将油水界面张力降低至超低界面张力区,才能使油藏岩层空隙中的残余原油形变和流动。<sup>6-9</sup>为避免带负电的岩层对表面活性剂有效成分的吸附,常使用阴、非离子体系来实现超低界面张力。<sup>3-5,10</sup>这些表面活性剂体系降低界面张力的机理,以及该过程中表面活性剂分子在油水界面的分布、与岩层及实际水体系相互作用、乳化作用等方面的微观机理已经被广泛研究。<sup>11-14</sup>

从理论上讲,阴阳离子表面活性剂作为一种新型表面活性剂混合体系,在许多领域表现出特殊性能。<sup>15,16</sup>由于阴阳离子对之间强烈的电性吸引作用,使其头基能够充分靠近,从而能在油水界面上紧密排列,<sup>16</sup>并具有很好的形成微乳的能力,<sup>17</sup>从而有利于超低界面张力的获得与稳定。同时由于其分子结构(正负电荷中和)具有很好的抗钙镁离子能力,具备了在高矿化度的油田环境中使用的可能性。但由于离子对的结构组成及不同活性基团的相互影响在实际应用中有很强的选择性,以及在油田实际应用中的复杂性,目前鲜有离子对表面活性剂获得超低界面张力研究的相关报道。本文根据胜利油田的实际特点开展了相关的应用基础研究,针对多个实际油水体系进行了研究,以期实现利用阴阳离子表面活性剂体系获得超低界面张力的普适方法。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂

所涉及原油和实际水在胜利油田对应区块现场采集。所涉及原油为孤岛原油、孤东原油、胜采原油,对应的现场水分别为孤四联来水、东三联来水、坨六来水。本文中,我们将实际的油水体系以短划线“-”表示,短划线之前的为实际原油,短划线之后为现场水,如“孤东-东三”、“孤岛-孤四”、“胜采-坨六”。月桂酸钠(sodium laurate, SL)分析纯,北京化学

试剂公司;十二烷基三甲基溴化铵(dodecyl trimethyl ammonium bromide, DTAB)为实验室合成,重结晶5次;十六烷基三甲基溴化铵(cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB)为实验室合成,重结晶5次;十六烷基三甲基氯化铵(cetyl trimethyl ammonium chloride, CTAC)为实验室合成,重结晶5次;油酸钠(sodium oleate, SO)化学纯,汕头市西陇化工厂有限公司;溴代十六烷基吡啶(cetyl pyridinium bromide, CPyB)分析纯,北京化学试剂公司;PEX1000工业品,纯度约80%;含有非离子亲水基团乙氧基(EO)的磺酸盐型表面活性剂 $\text{H}(\text{CH}_2)_m(\text{EO})_n\text{SO}_3\text{Na}$ (以下称CEOS)为工业品,纯度约为70%。

### 2.2 溶液的配制

将配方中涉及表面活性剂分别配制成浓度为0.3% (w)的溶液,按照配方中的体积比混合。放置48 h后,测定油水界面张力。

### 2.3 界面张力的测定

将所使用的剂型加入到TX500C型旋滴法界面张力仪的样品管中,再注入对应的油相。恒温70 °C,待界面张力稳定后记录。

### 2.4 石英砂吸附实验

将涉及的溶液与石英砂按照固液质量比1:3的比例进行混合,搅拌吸附24 h,过滤,取滤液,测定其与对应原油的界面张力。

## 3 结果与讨论

### 3.1 阴阳离子表面活性剂体系的选择

阴阳离子表面活性剂复配体系由于具有强烈的库仑吸引作用,在正负比例接近时,能够在界面上形成紧密的吸附层,从理论上讲能够有效降低油水体系界面张力。但是,正是由于这种头基间强烈的吸引,阴阳离子表面活性剂复配体系在配比1:1附近时,容易因相互作用过强而发生沉淀。<sup>16</sup>所以,我们必须寻找既能够避免沉淀而又能够形成紧密界面膜的正负复配体系。

我们尝试使用了不同的阴阳离子表面活性剂进行复配。阴离子选择不同链长和不同疏水链的烷基硫酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基羧酸盐,而阳离子选择了不同链长和不同取代基的烷基季铵盐、烷基吡啶盐。其中,硫酸盐和苯磺酸盐在与阳离子型表面活性剂物质的量比1:1复配时均出现析出现象,而烷基羧酸盐与阳离子在物质的量比1:1时的复配体系则相对稳定。我们选择了链长为12个碳的十二烷

基羧酸钠与链长为16个碳的油酸钠作为代表,研究其与不同链长的烷基季铵盐及烷基吡啶盐1:1复配后的效果。

为了排除实际水体系中离子的干扰,我们选用白油-水作为模型体系,测试了所选取的复配体系降低油水界面张力的能力,结果列于表1。

由表1可以看出,所选取的体系均能使体系界面张力降低。相较于SL,链长更长的SO在和相同的阳离子复配时有更强的降低界面张力的效率。其中部分组合(如SO/CPyB)接近超低界面张力区。这表明阴阳离子表面活性剂体系的确能够紧密吸附于油水界面,使得油水体系界面张力降低。

### 3.2 阴阳离子表面活性剂实际体系中降低界面张力

胜利油田的实际体系中水的矿化度较高,当我们尝试将表1中的配方在实际的油水体系中进行测试时,因为正负头基间的作用力过强,在阴阳离子比例1:1附近出现沉淀,从而造成实际的阴阳离子表面活性剂体系的有效浓度降低,影响界面张力的降低(表2)。

表面活性剂体系的有效浓度降低是由于过强的离子间相互作用造成的沉淀所引起的。这是阻碍达到超低界面张力的关键因素。表面活性剂在水相中的沉淀会对表面活性剂的油水平衡产生影响,导致油水界面上表面活性剂分子排列的紧密程度下降,油水吸附膜的强度降低,阻碍超低界面张力的获得。

### 3.3 CEOS及PEX1000的引入对实际体系界面张力的影响

如前所述,阴阳离子表面活性剂在油水两相的分配平衡是决定能否取得超低界面张力的关键。如果某一相中的有效浓度过低,破坏了相关平衡,就

**Table 1 Effect of reducing interfacial tension with different ion pair surfactants 1:1 (molar ratio) complex in model systems**

System (0.3% (w))	Interfacial tension/(mN·m <sup>-1</sup> )
SL/DTAB	0.21
SL/CTAB	0.10
SL/CPyB	0.08
SO/DTAB	0.05
SO/CTAB	0.02
SO/CPyB	0.01

SL: sodium laurate, SO: sodium oleate, DTAB: dodecyl trimethyl ammonium bromide, CTAB: cetyl trimethyl ammonium bromide, CPyB: cetyl pyridinium bromide

**表2 不同阴阳离子表面活性剂1:1复配在实际体系中降低界面张力的效果**

**Table 2 Effect of reducing interfacial tension with different ion pair surfactants 1:1 complex in realistic systems**

Realistic oil-water system	System (0.3%(w))	Interfacial tension (mN·m <sup>-1</sup> )
Gudao-Gusi	SO/CTAB	0.65
Shengcai-Tuoliu	SO/CTAB	0.37
Gudong-Dongsan	SO/CTAB	0.40
Gudao-Gusi	SO/CPyB	22.4
Shengcai-Tuoliu	SO/CPyB	0.01
Gudong-Dongsan	SO/CPyB	0.08

会破坏超低界面张力的获得。我们采用了含有非离子亲水基团乙氧基(EO)的磺酸盐型表面活性剂H(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(EO)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub>Na (CEOS),目的是削弱表面活性剂自身的离子性,从而减弱表面活性剂与异电性表面活性剂间的相互作用。另一方面,引入以EO链为亲水基团的非离子型表面活性剂PEX1000,增加阴阳离子表面活性剂在1:1配比附近的稳定性,保证其有效浓度。

我们以孤岛-孤四实际体系为代表,测试了地层温度70 °C时CEOS/CPyB二元复配体系及CEOS/CPyB/PEX1000广义阴阳复配体系的界面张力(图1)。其中加料量为0.3% (w), PEX1000占总加料量的20%。

我们发现,仅仅使用阴阳离子表面活性剂复配的体系,在所考察的比例区间内均未出现超低界面张力区。我们认为这是由于表面活性剂沉淀造成的。这种因沉淀造成的有效浓度的下降与实际水中的物质成分相关。在油田领域,常常将这种影响简单归因为矿化度,这掩盖了问题的本质。实际上,有效浓度的改变与实际水体系中的离子种类有更大的关联。水溶液中的高价离子,比如钙、镁离子,由于具有较高的电荷密度,会与带相反电荷的表面活性剂分子发生强烈的库仑吸引,从而使其沉淀脱离水体系,有效浓度降低。

带有EO基团的表面活性剂为阴离子进行复配时,在阴阳离子表面活性剂物质的量比1:1附近(阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂物质的量比为1:2-1.77:1的区域)仍然存在较广的析出区域。而相应的,其与孤岛原油的界面张力在所考察的范围内均未达到超低界面张力区。这一方面是由于EO链的引入削弱了其离子性,而与阳离子型表面活性剂的作用减弱;另一方面,这也是由于EO基团所带来的稳定性仍然不足以阻止析出。



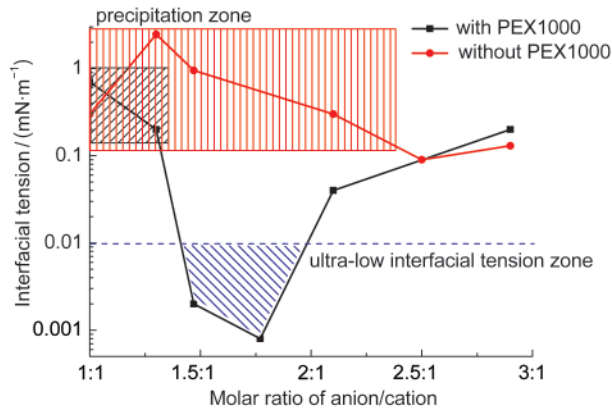


图1 孤岛-孤四体系中CEOS/CPyB复配及CEOS/CPyB/PEX1000复配的界面张力  
Fig.1 Interfacial tension of CEOS/CPyB and CEOS/CPyB/PEX1000 in Gudao-Gusi system  
CEOS:  $H(CH_2)_n(EO)_mSO_3Na$

我们决定加入能够抑制阴阳离子有效浓度降低的第三组分,来解决由于有效浓度下降造成的界面张力无法有效降低的问题.在原有的体系中加入了非离子型表面活性剂PEX1000作为第三组分,比较好地控制了体系中表面活性剂有效浓度的降低,并且与阴阳离子对形成了广义阴阳表面活性剂复合体系.从图1中可以看出,在加入PEX1000后,体系的析出区窄化(阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂物质的量比为1:1-1:1.3附近).紧邻析出区出现了超低界面张力的区域.我们认为,PEX1000的加入之所以能够有效降低体系的界面张力,是由于在上述实验中,PEX1000的实际浓度为0.06% (w),已达到其临界胶束浓度,能够在溶液中形成胶束.此时,非离子表面活性剂形成的胶束可加溶阴阳离子表面活性剂,从而使得此时阴阳离子表面活性剂体系的溶解度增加,提高了其在溶液中的有效浓度.

值得注意的是,如无阴阳离子对表面活性剂的加入,单纯加入PEX1000无法有效降低油水体系的界面张力.而当阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂物质的量比大于2.5:1时,在加入PEX1000前后均为非析出区间,此时PEX1000的加入与否对界面张力的影响很小.这说明界面张力的降低主要来自于阴阳离子表面活性剂复配体系的贡献,而非离子型表面活性剂主要起到了提高阴阳离子表面活性剂体系有效浓度的作用.在这种广义阴阳表面活性剂复合的剂型中,非离子型表面活性剂和阴阳离子表面活性剂实际上是两个相对独立的因素,前者起到调控阴阳离子表面活性剂复配体系油水平衡的

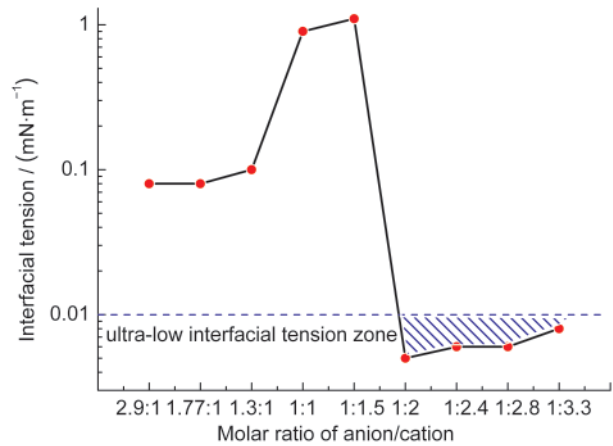


图2 孤东-东三体系中CEOS/CPyB/PEX1000复配的界面张力  
Fig.2 Interfacial tension of CEOS/CPyB/PEX1000 in Gudong-Dongsan system

效果,而后者则为降低体系界面张力的主要因素.

我们进一步考察了CEOS/CPyB/PEX1000复配体系在其它实际油水体系中的效果.

在孤东-东三体系中(图2),在阳离子过量的区域发现了较宽的超低界面张力区间(1:2-1:3.3,阳离子比例更高的区域未考察).这说明阴阳离子表面活性剂复配体系加非离子表面活性剂这种广义阴阳表面活性剂复合策略具有可推广性.

### 3.4 广义阴阳表面活性剂复合体系抗盐能力测试

为了进一步研究广义阴阳表面活性剂复合体系的适用性,了解其抵抗水中钙镁离子的能力,我们对其在钙离子浓度为 $5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化钙水溶液中降低油水界面张力的能力进行了研究.其中,油相选择了孤东原油.结果如表3所示.

可以看出,在阴阳离子比1:1及阳离子表面活性剂过量的一侧均得到了超低界面张力.这说明,阴阳离子对加非离子型表面活性剂的广义阴阳复配体系能够抵抗浓度高达 $5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钙镁离子的干扰,能在高硬度的水中保持稳定,获得超低油水界面张力.

表3 CEOS/CTAC/PEX1000体系在 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为 $5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{CaCl}_2$ 溶液中降低油水界面张力的能力(油相选择孤东原油)

Table 3 Abilities of reducing interfacial tension by CEOS/CTAC/PEX1000 mixed systems in  $\text{CaCl}_2$  aqueous with  $5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ca}^{2+}$  (in Gudong oil)

System	Component mass ratio	Interfacial tension/( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )
CEOS/CTAC/	5.3/2.7/2	0.27
PEX1000	4/4/2	0.003
	2.7/5.3/2	0.008

CTAC: cetyl trimethyl ammonium chloride

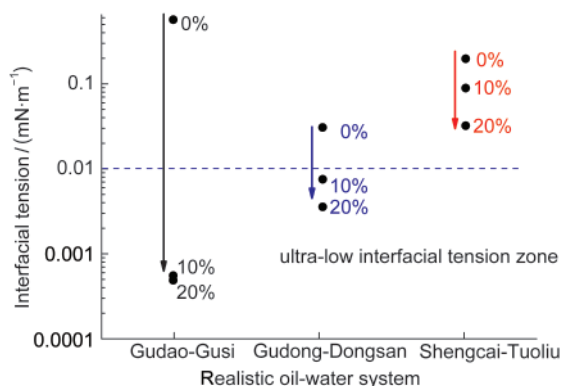


图3 CEOS/CPyB/PEX1000复配体系中非离子型表面活性剂加入量对胜利油田不同矿化度的实际油水体系界面张力的影响

Fig.3 Effect of non-ionic surfactant addition on the interfacial tension of the realistic oil-water systems of Shengli Oilfield with different degrees of mineralization in the presence of CEOS/CPyB/PEX1000

The degrees of mineralization for Gudao-Gusi, Gudong-Dongsan, Shengcai-Tuoliu systems are 5856.66, 10942.78, 16313.94  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectively.

### 3.5 非离子型表面活性剂所占比例的影响

我们进一步考察了非离子型表面活性剂加入量对三个实际体系的影响(图3). 我们选择在非离子加入量占总加料量20%时能够有效降低体系界面张力的阴阳离子表面活性剂的比例进行研究. 其中, 孤岛-孤四、胜采-坨六、孤东-东三这三个体系阴阳离子表面活性剂与阳离子表面活性剂物质的量分别为1.77:1、1:1与0.41:1.

由图3可以看到, 在孤岛-孤四体系中, 当非离子型表面活性剂加入量达到10%时, 即达到 $10^{-4} \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 数量级的低界面张力. 当进一步增加非离子型表面活性剂的量时, 界面张力值无明显改变. 这说明, 是阴阳离子表面活性剂在有效地降低实际油水界面张力, 非离子型表面活性剂起到的作用是形成胶束加溶阴阳离子表面活性剂, 抑制了实际体系中钙镁离子对阴阳离子表面活性剂体系的沉淀作用, 从而提高了阴阳离子表面活性剂的有效浓度. 但是非离子表面活性剂本身并没有对超低界面张力的获得有实质性贡献.

对比这三个体系实际水的成分(表4)可以发现, 孤四、东三、坨六三个实际水体系中的矿化度是递

增的. 对于矿化度比较低的孤岛-孤四体系( $5856.66 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 非离子型表面活性剂加入量至10%时就可以保证阴阳离子表面活性剂体系的有效浓度, 从而实现超低界面张力, 而再增加非离子型表面活性剂的量也不会使界面张力进一步降低. 而对于矿化度较高的孤东-东三体系( $10942.78 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 阴阳离子表面活性剂更易沉淀, 需要更多非离子型表面活性剂的量来加溶阴阳离子表面活性剂, 保证其有效浓度, 故非离子型表面活性剂加入量从0增加到20%时, 界面张力随之下落, 最后达到超低界面张力区. 而矿化度最高的胜采-坨六体系( $16313.94 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )也有类似的趋势. 但在加入20%非离子型表面活性剂时, 界面张力还未达到超低界面张力区. 预计如果进一步增加非离子型表面活性剂的量, 界面张力能够继续下降. 但是在表面活性剂的总加入量不变的情况下, 随着非离子型表面活性剂比例的增加, 起到实际降低界面张力效力的阴阳离子表面活性剂的比例是要相应下降的, 总体的综合效果可能也会受到影响.

### 3.6 非离子型表面活性剂结构对广义阴阳复合体系降低界面张力能力的影响

为了进一步了解非离子型表面活性剂对广义阴阳表面活性剂复合体系降低界面张力能力的作用, 我们探索了其亲水基团的大小以及疏水部分结构的影响. 我们选取了直链疏水基团, 较短亲水结构的极性有机物PEX3000, 直链疏水基团, 较长亲水结构的PEX9000和PEX1000进行了对比. 我们选取孤岛-孤四作为研究体系, 发现当体系分别为CEOS/CPyB/PEX1000、CEOS/CPyB/PEX3000、CEOS/CPyB/PEX9000时, 能够达到的最低界面张力分别为 $0.0008$ 、 $0.002$ 、 $0.004 \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . 三种非离子型表面活性剂的加入均导致超低界面张力区间的出现.

对比PEX3000与PEX9000, PEX9000具有更长的亲水EO链, 但是从沉淀区间来看, 两者抑制沉淀的能力没有明显的区别, 这说明较短的乙氧基结构的亲水基团就已经足够, 增加EO基团并不使效率明显提高. 与PEX3000、PEX9000相比较, PEX1000对降低界面张力具有更好的结果.

### 3.7 不同阳离子表面活性剂对界面张力的影响

表4 三个实际体系水样成分( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 4 Components ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) of the three realistic water systems

Water system	pH	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$	$\text{HCO}_3^{-}$	$\text{Cl}^{-}$	Total degree of mineralization/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Gusi	8.0	66.85	20.88	2064.55	818.89	2885.49	5856.66
Dongsan	7.2	288.78	111.47	3585.12	495.65	6285.93	10942.78
Tuoliu	7.3	329.91	90.99	5800.69	379.42	9627.97	16313.94

我们选用了以氯离子为反离子的CTAC作为阳离子型表面活性剂. 而在之前的研究中(图3), 我们发现在孤岛-孤四体系中, 当非离子型表面活性剂占加料量比例的10%–20%时, 实际体系即可达到超低界面张力, 非离子型表面活性剂的继续加入不会使体系界面张力进一步降低. 所以, 固定PEX1000占总加料量的20%, 研究了其与CEOS/PEX1000复配后在另外两个实际体系中的效果(图4).

由图4可以看出, CTAC作为阳离子的复配体系成功的在胜采-坨六和孤东-东三两个实际油水体系中实现了超低界面张力, 且具有较宽的超低界面张力窗口(对于胜采-坨六体系, 在阴阳离子表面活性剂复配比为1.5:1附近, 以及1:1–1:4的区域均为超低界面张力区; 而对于孤东-东三体系, 在阴阳离子表面活性剂复配比为1:2–1:4的区域, 均为超低界面张力区). 我们通过将阳离子型表面活性剂的头基替换为三甲基季铵头基, 在保证有效浓度的同时, 增强了阴阳离子头基间的静电吸引, 在保护作用 and 紧密结合这一对相互拮抗的作用中取得平衡,

由此在胜采-坨六和孤东-东三两个实际油水体系中成功获得超低界面张力.

为对比不同反离子对降低界面张力的影响, 我们固定PEX1000占总加料量的20%, 选用CPyB和CTAB两种阳离子型表面活性剂, 在孤岛-孤四体系中进行了对比(图5).

结果显示, 在CTAB与CPyB作为阳离子的复配体系中, 均出现了超低界面张力区. 特别的, 在CEOS/CPyB/PEX1000复配体系中, 当阴阳离子表面活性剂复配比为1.77:1时, 体系的最低界面张力能降低至 $10^{-4}$  mN·m<sup>-1</sup>数量级. 而在阳离子表面活性剂为CTAC的体系中则没有出现超低界面张力. 这体现了反离子对离子型表面活性剂的吸附膜产生的影响. 卤族元素对阴阳离子表面活性剂吸附膜的压缩能力随着F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>的顺序增强. 这种压缩有利于紧密吸附膜的获得. 相比于坨六和东三的实际水体系(坨六矿化度16313.94 mg·L<sup>-1</sup>; 东三矿化度10942.78 mg·L<sup>-1</sup>), 孤四水的整体矿化度较低, 仅为5856.66 mg·L<sup>-1</sup>. 而作为阳离子表面活性剂的反离

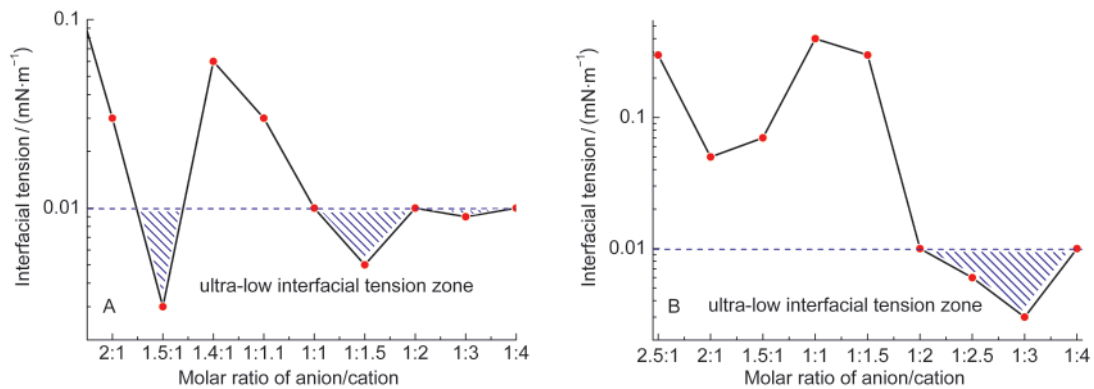


图4 CEOS/CTAC/PEX1000复配体系降低界面张力的效果

Fig.4 Effect of reducing interfacial tension by CEOS/CTAC/PEX1000 mixed system

(A) Shengcai-Tuoliu system; (B) Gudong-Dongsan system

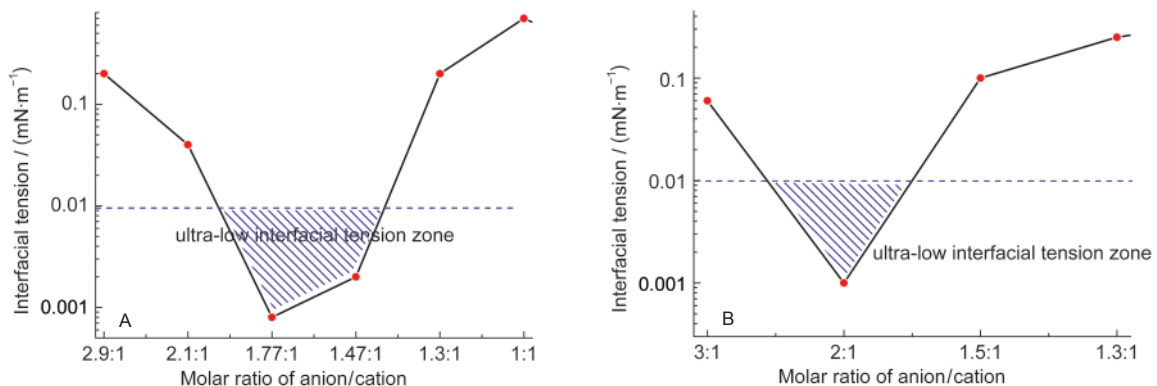


图5 CEOS/CPyB/PEX1000 (A)及CEOS/CTAB/PEX1000 (B)复配体系在孤岛-孤四体系中降低界面张力的效果

Fig.5 Effect of reducing interfacial tension by CEOS/CPyB/PEX1000 (A) and CEOS/CTAB/PEX1000 (B) in

Gudao-Gusi system



子, 孤四水中的Cl<sup>-</sup>浓度为2885.49 mg·L<sup>-1</sup>, 比坨六水体系统中的9627.97 mg·L<sup>-1</sup>和东三水体系中的6285.93 mg·L<sup>-1</sup>低很多. 所以, 在孤岛-孤四水体系统中, 我们外加的离子型表面活性剂自身带有的反离子对吸附膜紧密程度的影响就尤其重要. CTAB和CPyB的反离子都是Br<sup>-</sup>, 而CTAC的反离子是Cl<sup>-</sup>. 由于Br<sup>-</sup>的存在, 能够使得前两者体系中的吸附膜更加紧密, 从而成功获得了大窗口的超低界面张力区间.

### 3.8 表面活性剂体系总浓度对界面张力的影响

为了解表面活性剂有效浓度降低对界面张力的影响, 并为了更有效地控制成本, 我们在孤岛-孤四体系与孤东-东三体系中研究了表面活性剂总浓度改变对界面张力的影响(图6).

图6的结果显示, 固定三组分比例不变, 改变药剂的总浓度. 降低界面张力的能力随着总浓度的增加而增加. 在浓度降低至0.25%–0.20%附近, 三个体系都仍能达到或接近超低界面张力. 由此, 我们认为, 在实际的应用中, 可以降低总浓度至0.20%, 在保证降低界面张力效力的同时控制成本.

### 3.9 石英砂吸附实验

实际应用中, 带负电的地层岩石有可能对阴阳离子表面活性剂体系, 特别是其中的阳离子型表面活性剂进行吸附. 为了解吸附后的复配体系能达到的降低表面张力的效果, 我们以水溶液中带负电的石英砂为地层模拟, 测试了加入阴阳离子表面活性剂复配体系后的三个实际体系界面张力的变化.

对于孤岛-孤四、胜采-坨六、孤东-东三体系, 我们选用的剂型的配比都落在前述实验中所得到的

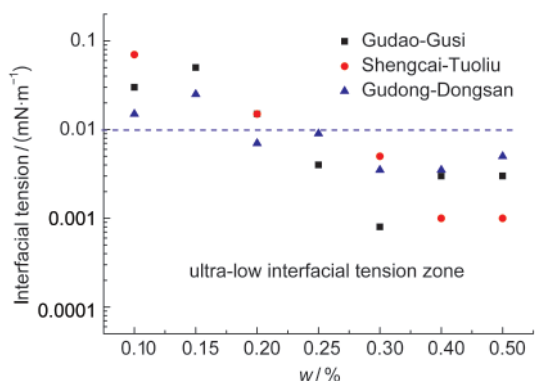


图6 表面活性剂总浓度( $w$ )对界面张力的影响

Fig.6 Impact of the total surfactant concentration ( $w$ ) on the interfacial tension

In Gudao-Gusi system, the mass ratio of CEOS/CPyB/PEX1000 is 5.3/2.7/2. In Shengcai-Tuoliu system, the mass ratio of CEOS/CTAC/PEX1000 is 3.7/4.3/2. In Gudong-Dongsan system, the mass ratio of CEOS/CTAC/PEX1000 is 2.4/5.6/2.

超低界面张力区间中. 吸附前后, 界面张力的变化如表5所示. 由表5中数据可以看出, 三个实际体系均具有很好的抗吸附能力. 石英砂吸附后三个体系的界面张力均保持着超低界面张力范围. 阴阳离子对的存在增加了阳离子表面活性剂在水溶液中的稳定性. 这种稳定性的增强使得阴阳离子表面活性剂可以有效抵抗岩层吸附, 在实际的应用中体现优良的驱油能力. 我们认为, 这种稳定性来自于阴阳离子表面活性剂之间强烈的静电吸引作用, 使得它们在水溶液中更多的体现为离子对的性质, 而非相对独立的单体的性质. 离子对的形成使得其整体的净电荷基本为零, 从而造成石英砂固体对其基于静电作用的吸附较少.

### 3.10 阴阳离子表面活性剂的相互作用与降低界面张力能力的关系分析

从理论上讲, 界面张力最低的区域应该出现在阴阳离子比1:1的附近, 此时阴阳离子表面活性剂的电荷量接近, 能够通过库仑吸引得到最紧密的吸附膜, 从而有效降低界面张力. 但实际上, 我们在三个实际体系中得到的最佳降低界面张力的区间都是分布在偏离1:1的区间上. 我们认为这是由于原油中固有的表面活性成分所导致.

从表6中原油组分的分析可以看出, 三个实际体系的原油中都含有较多的胶质组分, 占到质量分数的27%–43%. 而在胶质中可能含有表面活性的成分, 包括离子型表面活性组分, 如石油磺酸盐等. 在降低界面张力的过程中, 这些表面活性成分会与我们外加的表面活性剂共同作用, 形成混合吸附膜. 也就是说, 吸附膜中阴阳离子的实际比例会偏离我们外加的阴阳离子表面活性剂的表观比例. 所以, 需要在实际吸附膜中得到接近等电荷比的阴阳离子比例, 我们外加的阴阳离子表面活性剂的比例需

表5 石英砂吸附前后实际体系界面张力

Table 5 Interfacial tension of the realistic systems before and after adsorption by quartz sands

System	w/%	Interfacial tension/(mN·m <sup>-1</sup> )	
		before adsorption	after adsorption
Gudao-Gusi	0.3	0.001–0.0002	0.003–0.0008
	0.2	0.008	0.005–0.003
Shengcai-Tuoliu	0.3	0.005	0.005
	0.2	0.02–0.01	0.04
Gudong-Dongsan	0.3	0.005–0.002	0.01–0.006
	0.2	0.004–0.003	0.01–0.008

In Gudao-Gusi system, the mass ratio of CEOS/CPyB/PEX1000 is 5.3/2.7/2. In Shengcai-Tuoliu system, the mass ratio of CEOS/CTAC/PEX1000 is 3.7/4.3/2. In Gudong-Dongsan system, the mass ratio of CEOS/CTAC/PEX1000 is 2.4/5.6/2.

表6 三个实际水体系中原油的成分

Table 6 Crude oil components in the three realistic water systems

Sample	w(alkanes)/%	w(aromatic hydrocarbons)/%	w(gums)/%	w(asphaltenes)/%	w(wax)/%
Shengcai	29.94	23.81	43.28	2.97	12.9
Gudao	28.28	29.38	36.11	6.23	3.7
Gudong	39.30	27.53	27.72	5.45	5.4

要偏离 1:1 的组成。

#### 4 结论

利用阴阳离子对加非离子型表面活性剂的广义阴阳表面活性剂复合, 在胜利油田实际体系中实现了油水超低界面张力, 并进而了解了相应体系超低界面张力的表面活性剂浓度比例区域范围, 获得了较大的实际应用窗口。这类阴阳离子表面活性剂使用浓度可降低到千分之二, 而且具有很好的抗吸附能力, 在吸附后石英砂体系依然呈现优良的超低界面张力。同时我们获得了阴阳离子表面活性剂在油田化学中应用的重要普适性规律, 特别是针对胜利油田的具体情况获得了普遍性的科学认识, 这将对实际工作有着重要的指导作用和广泛的推广意义。在研究油水界面张力的论述中, 前人更多的认为表面活性剂降低油水界面张力的原因是在油水界面上形成致密的界面吸附膜。而我们提出要得到低的油水界面张力, 必须保证表面活性剂分子的油水分分配平衡。在此理论指导下, 我们考察了表面活性剂间的相互作用, 提出了通过在阴离子型表面活性剂头基上引入非离子基团, 以及在离子对之外引入非离子型表面活性剂作为第三组分。我们利用引入了EO链的阴离子型表面活性剂CEOS以及非离子型表面活性剂PEX1000的加入, 成功抑制了离子对在 1:1 配比附近的沉淀问题, 促进了其油水分分配平衡而在实际体系中得到超低界面张力。而对于胜采-坨六体系, 我们进行了灵活的针对性处理, 通过改变阳离子型表面活性剂, 调节阴阳离子对的相互作用, 成功实现了超低界面张力的产生。

致谢: 感谢中国科学院化学研究所王毅琳老师小组的帮助。

#### References

- (1) Zhang, F.; Hao, J. K.; Lü, W.; Lü, F. L.; Wang, M. *Fault-Block Oil & Gas Field* **2010**, *17* (3), 357. [张峰, 郝金克, 吕玮, 吕芳蕾, 王铭. 断块油气田, **2010**, *17* (3), 357.]
- (2) Pang, L. L.; Ning, Y. Q. *Inner Mongolia Petrochemical Industry* **2010**, *8*, 142. [庞丽丽, 宁宇清. 内蒙古石油化工, **2010**, *8*, 142.]
- (3) Wang, Y. F.; Zhang, C. G.; Hou, W. G. *Surfactant and Its*

*Applications in Oil Fields*; Petroleum Industry Press: Beijing, 1995; p 2. [王云峰, 张春光, 侯万国. 表面活性剂及其在油气田中的应用. 北京: 石油工业出版社, 1995: 2.]

- (4) Zhang, G. Y.; Liu, Q. M.; Li, L. Y.; Wang, H. F.; Yang, Y.; Shan, C. L.; Wu, X. L. *Sino-Global Energy* **2010**, *15*, 56. [张国印, 刘庆梅, 李凌云, 王海峰, 杨勇, 单存龙, 伍晓林. 中外能源, **2010**, *15*, 56.]
- (5) Liu, Q. C. *Science Technology and Engineering* **2011**, *11* (10), 2185. [刘其成. 科学技术与工程, **2011**, *11* (10), 2185.]
- (6) Fulcher, R. A., Jr.; Ertekin, T.; Stahl, C. D. *Journal of Petroleum Technology* **1985**, *37* (2), 249.
- (7) Paul, G. W.; Lake, L. W.; Pope, G. A. *A Simplified Predictive Model for Micellar-Polymer Flooding*, SPE California Regional Meeting, San Francisco, California, USA, March 24–26, 1982.
- (8) Lake, L. W.; Stock, L. G.; Lawson, J. B. *Screening Estimation of Recovery Efficiency and Chemical Requirements for Chemical Flooding*, SPE Symposium on Improved Methods of Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 16–17, 1978.
- (9) Chen, Z. H.; Li, H. B.; Cao, B. G. *Offshore Oil* **2005**, *25* (3), 53. [陈中华, 李华斌, 曹宝格. 海洋石油, **2005**, *25* (3), 53.]
- (10) Kang, W. L.; Liu, Y. J. *China Surfactant Detergent & Cosmetics* **2000**, No. 4, 30. [康万里, 刘永建. 日用化学工业, **2000**, No. 4, 30.]
- (11) Kang, W. L.; Shan, X. L. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing* **1998**, *17* (2), 32. [康万里, 单希林. 大庆石油地质与开发, **1998**, *17* (2), 32.]
- (12) Li, Z. Q.; Guo, X. L.; Wang, H. Y.; Li, Q. H.; Yuan, S. L.; Xu, G. Y.; Liu, C. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, *25* (1), 6. [李振泉, 郭新利, 王红艳, 李青华, 苑世领, 徐桂英, 刘成卜. 物理化学学报, **2009**, *25* (1), 6.]
- (13) Zhao, T. T.; Gong, H. J.; Xu, G. Y.; Cao, X. L.; Song, X. W.; Wang, H. Y. *Oilfield Chemistry* **2010**, *27* (1), 112. [赵涛涛, 宫厚健, 徐桂英, 曹绪龙, 宋新旺, 王红艳. 油田化学, **2010**, *27* (1), 112.]
- (14) Li, S. J.; Yang, Z. Y.; Song, K. P.; Kang, W. L. *Acta Petrolei Sinica* **2003**, *24* (5), 72. [李世军, 杨振宇, 宋考平, 康万里. 石油学报, **2003**, *24* (5), 72.]
- (15) Zhao, G. X. *Physical Chemistry of Surfactants*; Peking University Press: Beijing, 1984; pp 179–230. [赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984: 179–230.]
- (16) Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *Principles of Surfactant Action*; China Light Industry Press: Beijing, 2003; pp 356–382. [赵国玺, 朱玟瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 356–382.]
- (17) Zhu, B. Y.; Shi, H. T.; Huang, J. B.; He, X. *Acta Chim. Sin.* **2001**, *59*, 913. [朱玟瑶, 石洪涛, 黄建滨, 何煦. 化学学报, **2001**, *59*, 913.]