

磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐复配体系的溶液特性

刘宏生¹, 杨莉¹, 高芒来²

(1. 大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712; 2. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:为考察磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐复配体系的溶液性能,利用界面流变仪和泡沫扫描仪研究磺基甜菜碱复配体系的表面扩张黏弹性及泡沫性能,利用泡沫驱油装置测量磺基甜菜碱复配体系的流度控制能力。结果表明:磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐的质量比为 4 : 6,复配体系的表面吸附量最大,分子占据的平均面积最小;复配体系的表面扩张黏弹性好于单一磺基甜菜碱或烯烃磺酸盐的表面扩张黏弹性,复配体系的表面膜以弹性为主,且复配体系的泡沫性能明显改善;复配体系在多孔介质中的流度控制能力明显好于单一磺基甜菜碱或烯烃磺酸盐的;复配体系受温度或盐的影响较小。

关键词:磺基甜菜碱; 界面流变仪; 泡沫扫描仪; 表面扩张黏弹性; 泡沫性能

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码:**A

引用格式:刘宏生, 杨莉, 高芒来. 磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐复配体系的溶液特性[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2014, 38(4):169-173.

LIU Hongsheng, YANG Li, GAO Manglai, et al. Solution properties of cocoamido propyl hydroxy sulfobetaine and salt olefin sulfonate compounded system[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(4):169-173.

Solution properties of cocoamido propyl hydroxy sulfobetaine and salt olefin sulfonate compounded system

LIU Hongsheng¹, YANG Li¹, GAO Manglai²

(1. Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield Limited Company, Daqing 163712, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: In order to study the solution properties of cocoamido propyl hydroxy sulfobetaine (CHSB) and sodium alpha-olefin sulfonate (AOS) compounded system, the surface dilatational viscoelasticity and foam property of compounded system were characterized by interfacial rheometer and foam scanner. And the flow control ability of this compounded system was investigated by foam flooding instrument. The results show that when the mass ratio of CHSB and AOS is 4 : 6, the surface adsorption amount of the compounded system is the largest, and the average area of the molecules occupation is the smallest. The surface dilatational viscoelasticity of compounded system is better than that of the single CHSB or AOS. The elasticity of the surface film for compounded system is dominant. And the foam stability of the compounded system is improved significantly. The flow control ability of the compounded system is better than that of single CHSB or AOS. The effect of temperature or salt on compounded system is slight.

Key words: cocoamido propyl hydroxy sulfobetaine; interfacial rheometer; foam scanner; surface dilatational viscoelasticity; foam property

磺基甜菜碱两性表面活性剂分子结构中同时含有阳离子和阴离子亲水基团,具有低毒性、抗盐性、

良好的生物降解性和配伍性,同时还具有良好的泡沫性能^[1-3],目前已成为一类发展较快的表面活性

剂^[2,4]。烯烴磺酸盐具有低毒性、生物降解性及良好的泡沫性能^[5]。利用磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐复配,不仅可以增强体系的表面性能,同时可以降低成本^[1,6]。笔者研究磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐复配体系的表面张力、表面扩张性质、泡沫性能及其流动性能。

1 实 验

1.1 实验药品和仪器

实验药品有:磺基甜菜碱(CHSB,上海圣轩生物化工有限公司),烯烴磺酸盐(AOS,西安南风日化公司),去离子水(自制),氯化钠(分析纯),氮气(大庆雪龙气体公司),均质人造岩心(大庆石油学院,尺寸4.5 cm×4.5 cm×30 cm,气测渗透率为200×10⁻³ μm²)。

实验仪器包括:界面流变仪和泡沫扫描仪(法国IT-CONCEPT公司),泡沫驱油装置(江苏华安石油仪器公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力的测量

利用界面流变仪测量复配体系的表面张力,在45℃平衡20 min后读取表面张力值。复配体系的总质量分数为0.1%。升高温度到70℃或加0.1%氯化钠再测量复配体系的表面张力。

1.2.2 表面扩张性质的测量

利用界面流变仪测量复配体系的表面扩张黏弹性^[7],把6 mL待测液装入样品池,注射器吸入空气,在45℃预热20 min。马达控制注射器将空气注入待测液中形成气泡,平衡5 min后对马达施加0.1 Hz的正弦波动,摄像机拍摄气泡的瞬间变化,通过软件处理得到表面扩张黏弹性及相角。复配体系的总质量分数为0.1%。升高温度到70℃或加0.1%氯化钠再测量复配体系的表面扩张黏弹性。

1.2.3 泡沫性能的测量

利用泡沫扫描仪测量复配体系的泡沫性能,把50 mL待测液装入样品池,在45℃预热20 min后通入流速为30 mL/min的0.1 MPa氮气5 min。测定起泡及泡沫衰减曲线,计算泡沫综合指数^[8]。复配体系的总质量分数为0.1%。升高温度到70℃或加0.1%氯化钠再测量复配体系的泡沫综合指数。

1.2.4 泡沫流动性能的测量

测量方法为:①在45℃恒温,岩心抽真空4 h,饱和水,放置12 h;②测定岩心的水测渗透率,然后以0.6 mL/min的速度注入泡沫体系,直到压力平

稳,改注水到压力平稳;③计算不同条件下泡沫体系的阻力系数和残余阻力系数;④泡沫体系参数磺基甜菜碱、烯烴磺酸盐及复配体系(CHSB/AOS=4/6)的质量分数为0.3%,气液比为1:1、2:1、3:1(标准状况下),气体为氮气;⑤在气液比为2:1条件下,升高温度到70℃或加0.1%氯化钠再测量体系的泡沫流动性能。

2 结果分析

2.1 磺基甜菜碱复配体系的表面张力

磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐复配体系的表面张力如图1所示。由图1可知,磺基甜菜碱的表面张力 π_{cmc} 和临界胶束浓度 C_{cmc} 均低于烯烴磺酸盐的。而复配体系的表面张力和临界胶束浓度均出现降低。当磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐质量比为4:6时,复配体系的表面张力和临界胶束浓度达到最低。

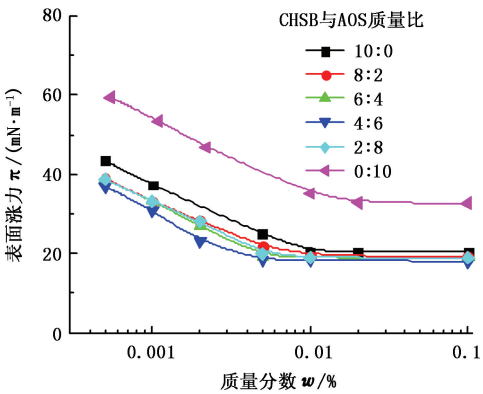


图1 复配体系的表面张力

Fig.1 Surface tension of compounded system

表1 复配体系的表面吸附性能

Table 1 Surface adsorption properties of compounded system

CHSB : AOS (质量比)	$C_{cmc}/$ (mmol · L ⁻¹)	$\pi_{cmc}/$ (mN · m ⁻¹)	$\Gamma_m/$ (10 ⁻⁶ mol · m ⁻²)	$A_m/$ nm ²
0 : 10	0.601	32.4	2.41	0.69
2 : 8	0.342	19.1	2.46	0.67
4 : 6	0.211	18.3	2.55	0.65
6 : 4	0.245	19.1	2.36	0.70
8 : 2	0.272	19.4	2.24	0.74
10 : 0	0.416	20.5	1.96	0.85

为了解复配体系的分子在气液界面吸附层的排列情况,通过比较饱和和吸附时表面活性剂分子平均占有面积和分子自身尺寸,推测气液界面分子排列情况^[1,2]。由Gibbs吸附公式计算复配体系的表面饱和和吸附量^[1,6],结果如表1所示。由表1可知,单一磺基甜菜碱或烯烴磺酸盐饱和和吸附时,每个分子

所占的面积为 0.85 或 0.69 nm²,表明分子排列不是非常紧密^[3,5]。由于磺基甜菜碱分子的亲油基、季铵基团和磺酸基团之间水化和静电作用,使分子不是完全直立排列在界面上,而烯烴磺酸盐分子亲水基、烯烴键及羟基之间水化和静电作用,使分子存在一定弯曲,也没有达到肩并肩直立排列,因此表面张力较高。

当磺基甜菜碱中加入烯烴磺酸盐后,磺基甜菜碱的季铵基与烯烴磺酸盐的磺酸基之间相互吸引,且磺基甜菜碱分子间插入了烯烴磺酸盐,增加了磺基甜菜碱分子中磺酸基间的距离,降低了分子间的排斥作用,使得磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐分子表面饱和和吸附量增加,分子占据的平均面积降低,从而复配体系的表面张力降低。当磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐质量比为 4 : 6 时,复配体系的分子在表面排列最接近肩并肩直立状态,表面吸附量最大,分子占据的平均面积最低,此时复配体系的协同增效作用最好。

温度、无机盐对复配体系表面张力的影响如图 2 所示。由图 2 可知,温度升高或无机盐加入均使复配体系的表面张力降低,但温度升高或无机盐加入对复配体系表面张力的影响远低于对单一磺基甜菜碱或烯烴磺酸盐的,这表明复配体系的抗温、抗盐性能优于单一体系的。无机盐具有压缩亲水基团双电层的作用,使分子间的排斥作用降低,分子排列更紧密,导致表面活性剂的表面张力降低。但是,复配体系分子间排列相对单一表面活性剂更紧密,无机盐对其影响较小,因此复配体系的表面张力受无机盐影响较小。

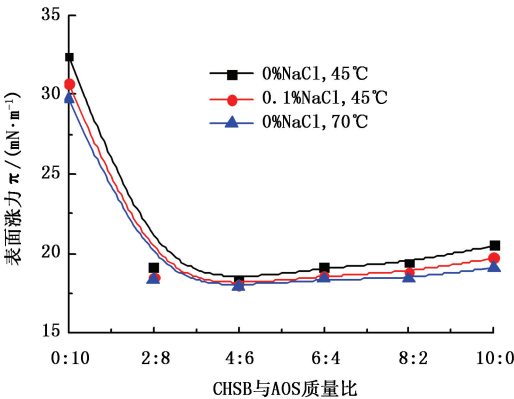


图 2 温度、盐对复配体系表面张力的影响

Fig. 2 Effect of temperature and salt on surface tension of compounded system

2.2 磺基甜菜碱复配体系的表面扩张性质

复配体系的表面扩张性质如图 3 所示。由图 3 可知,磺基甜菜碱的表面扩张黏弹性强于烯烴磺

盐的,复配体系的表面扩张黏弹性好于单一表面活性剂的。温度升高或无机盐加入均使复配体系表面扩张黏弹性降低。当磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐的质量比为 4 : 6 时,复配体系的表面扩张黏弹性最强,受温度或无机盐的影响最小。

由于复配体系中磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐分子间的相互作用强于单一磺基甜菜碱或烯烴磺酸盐分子间的,因此复配体系的表面扩张黏弹性强于单一表面活性剂的。不同配比的复配体系中含有磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐分子数比例不同,导致分子在气液界面排布及其相互作用力存在较大差别,使得不同比例复配体系的表面扩张黏弹性增加程度不一致。

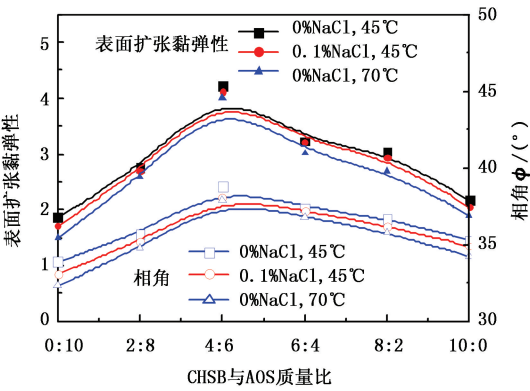


图 3 复配体系的表面扩张性质

Fig. 3 Surface dilational property of compounded system

当气液表面膜发生形变时,由于无机盐的作用使表面活性剂分子从体相向新生成表面扩散补充的能力增强,导致表面扩张弹性模量降低。同时由于分子间排斥力降低,分子的扩散交换及表面分子排布等弛豫过程变得相对较容易,损失的能量较小,表面扩张黏性模量降低。这共同导致其表面扩张黏弹性模量降低。温度升高表面活性剂分子运动加快,气液表面分子间的作用力降低,使得表面张力梯度较小。同时,表面与体相的扩散交换、表面分子排布等弛豫过程更加快速和容易,导致表面活性剂的表面扩张模量黏弹性降低。复配体系分子间作用力强于单一表面活性剂,因此其表面扩张黏弹性受无机盐或温度影响较小。

相角反映了黏性部分和弹性部分的比值,是表面膜黏性、弹性的定量表征^[7]。由图 3 可知,复配体系表面膜的相角始终低于 45°,即复配体系的表面扩张性质主要以弹性为主。这是由于气液界面上的磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐、磺基甜菜碱与磺基甜菜碱、烯烴磺酸盐与烯烴磺酸盐分子间相互作用力产

生的弹性模量始终强于分子在表面与体相间的交换、表面分子排布方式等弛豫过程损失的黏性模量。当磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐质量比为 4 : 6 时,复配体系的相角最大。这是由于此时复配体系中磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐分子间相互作用力最强,使得分子在表面与体相间的交换、表面分子排布方式等弛豫过程损失的黏性模量增加,强于气液界面上的分子相互作用力产生的弹性模量增加,导致复配体系相角增加。温度升高或无机盐加入均使复配体系的相角降低,但表面扩张性质仍以弹性为主。

2.3 磺基甜菜碱复配体系的泡沫性能

复配体系的泡沫性能如图 4 所示。由图 4 可知,磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐质量比为 4 : 6 时,复配体系的泡沫综合指数最大,接近 8 000 min · mL。温度升高或无机盐加入使复配体系的泡沫综合指数降低,且复配体系泡沫综合指数受温度影响明显大于无机盐的影响。

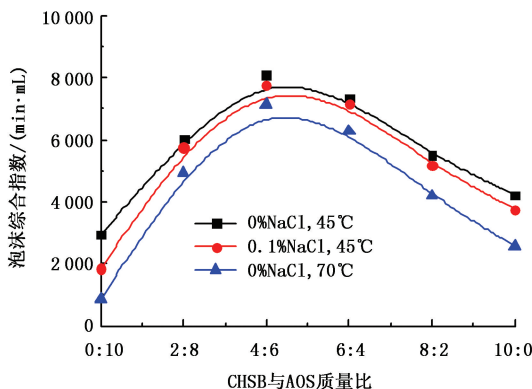


图 4 复配体系的泡沫性能

Fig. 4 Foam property of compounded system

磺基甜菜碱分子中同时含有季铵基和磺酸基两个亲水基团,分子间具有较强的静电吸引作用,但受分子空间结构及位阻的影响,使得磺基甜菜碱与烯烴磺酸盐分子间的静电作用、分子排列的紧密程度及规整程度强于磺基甜菜碱分子间的。磺基甜菜碱分子的磺酸基团在最外端,磺基甜菜碱的季铵基与烯烴磺酸盐的磺酸基相互吸引,导致磺基甜菜碱分子的磺酸基团突出裸露在体相中,并形成水化层,吸引体相中两性表面活性剂形成亚层富集,导致复配体系的表面张力及表面扩张黏弹性均强于单一体系。同时当泡沫液膜变得非常薄时,排列在同一液膜两侧表面上的磺基甜菜碱分子突出裸露的磺酸基团相互排斥,阻止液膜进一步变薄及破坏^[9]。因此,复配体系具有非常好的泡沫性能。

泡沫是热力学不稳定体系,温度升高分子运动

加快,表面排列的分子与体相的交换频率增加,液膜的黏弹性降低,同时泡沫液膜蒸发加快、变薄,导致泡沫综合指数明显降低,而复配体系分子间相互作用强,使其泡沫综合指数受温度影响低于单一表面活性剂的。无机盐对单一表面活性剂的泡沫综合指数影响较大,而复配体系分子间排列紧密,无机盐对其泡沫综合指数影响较小。

2.4 磺基甜菜碱复配体系的泡沫流动性能

泡沫是一种黏弹性流体,具有比聚合物更大的渗流阻力^[10]。磺基甜菜碱、烯烴磺酸盐及其复配体系泡沫的流动性能如图 5 所示。由图 5 可知,磺基甜菜碱、烯烴磺酸盐及其复配体系的阻力系数和残余阻力系数均随气液比增加而增加,而气液比超过 2 : 1 后,阻力系数和残余阻力系数增加趋于缓和。复配体系的阻力系数和残余阻力系数好于单一磺基甜菜碱或烯烴磺酸盐的。

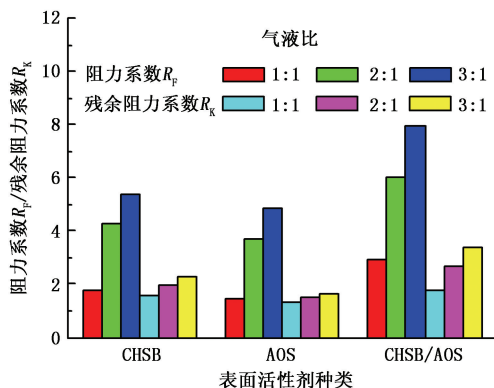


图 5 不同泡沫体系的流动性能

Fig. 5 Flow property of different foam system

泡沫具有流动控制作用的主要原因在于泡沫在多孔介质内的渗流特性^[4,11]。在气液比较低时,气体较少,不足以形成高强度的稳定泡沫,泡沫的封堵能力较低。气液比增加,气体较多,产生了大量稳定的泡沫,对多孔介质的封堵能力强。当气液比过大时,气体过量,使得形成的泡沫液膜变薄,强度降低,泡沫稳定性下降,泡沫的封堵能力减弱。因此,气液比大于 2 : 1,泡沫的阻力系数和残余阻力系数的增加趋于缓和。由于复配体系的表面张力、表面扩张黏弹性和泡沫综合指数均优于单一磺基甜菜碱或烯烴磺酸盐的,因此,复配体系的流度控制能力最强。

温度、盐对不同泡沫体系的流动性能影响如图 6 所示。由图 6 可知,温度升高或无机盐加入使得不同泡沫体系的阻力系数和残余阻力系数降低。磺基甜菜碱、烯烴磺酸盐泡沫的阻力系数和残余阻力系数受温度或无机盐的影响较大,而复配体系的阻

力系数和残余阻力系数受温度或无机盐的影响较小。由于温度升高或无机盐加入使得磺基甜菜碱、烯烃磺酸盐及其复配体系的表面扩张黏弹性和泡沫性能降低,导致其泡沫流动性能降低。复配体系的表面扩张黏弹性和泡沫性能受温度或无机盐的影响小于单一表面活性剂的,因此复配体系的流动性能受温度或无机盐影响较小。

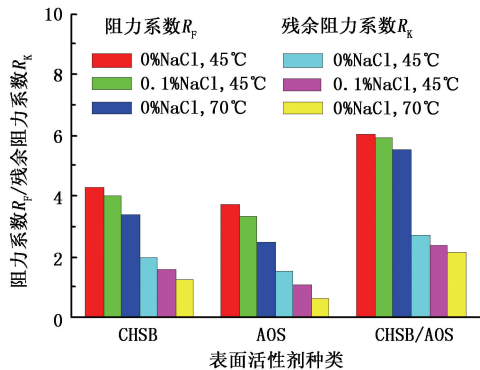


图6 温度、盐对不同泡沫体系的流动性能的影响

Fig.6 Effect of temperature and salt on flow property of different foam system

通过磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐复配提高了表面活性剂的表面性能、泡沫性能及流度控制能力,而且可以使表面活性剂的成本降低,避免了产量瓶颈,为磺基甜菜碱两性表面活性剂在不同领域广泛应用提供了保障。

3 结 论

(1)磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐的质量比为4:6,复配体系的表面张力和临界胶束浓度达到最低,表面吸附量最大,分子占据的平均面积最小,表面扩张黏弹性最强,且表面膜以弹性为主。

(2)磺基甜菜碱与烯烃磺酸盐的质量比为4:6时,复配体系的泡沫性能得到明显改善。复配体系在多孔介质中的流度控制能力明显好于单一磺基甜菜碱或烯烃磺酸盐的。

(3)温度升高或盐的加入使复配体系的性能降低,但复配体系受温度或盐的影响明显低于单一磺基甜菜碱或烯烃磺酸盐的。

参考文献:

[1] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:108-284.
[2] 方云. 两性离子表面活性剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001:12-45.

[3] 李振泉,延辉,宋新旺,等. 磺基甜菜碱两性表面活性剂的结构性质[J]. 化学学报,2011,69(8):898-904.
LI Zhenquan, YAN Hui, SONG Xinwang, et al. Structural properties of zwitterionic surfactant sulfobetaine[J]. Acta Chimica Sinica, 2011,69(8):898-904.
[4] 尤源,岳湘安,韩树柏,等. 油藏多孔介质中泡沫体系的阻力特性评价及应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(5):94-99.
YOU Yuan, YUE Xiang'an, HAN Shubai, et al. Evaluation and application of resistance characteristics of foam system in reservoir porous media[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010,34(5):94-99.
[5] 邹文华,曹光群,俞霞. α -烯烃磺酸盐的性能及其应用研究[J]. 香料香精化妆品,2002,75(6):18-22.
ZOU Wenhua, CAO Guangqun, YU Xia. Performance and application of alpha-olefin sulfonate[J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2002,75(6):18-22.
[6] 张志庆,徐桂英,叶繁,等. 十二烷基甜菜碱/十二烷基硫酸钠复配体系的表面活性[J]. 物理化学学报,2001,17(12):1122-1125.
ZHANG Zhiqing, XU Guiying, YE Fan, et al. Surface activity of mixed system of dodecyl betaine and sodium dodecyl sulphate [J]. Acta Physico-chimica Sinica, 2001,17(12):1122-1125.
[7] TOMMY H, LUBEN A. A novel fast technique for measuring dynamic surface and interfacial tension of surfactant solutions at constant interfacial area[J]. J Colloid Interface Sci, 1999,219(1):99-109.
[8] 刘宏生,王景芹. α -烯烃磺酸钠复配体系的泡沫性能[J]. 青岛科技大学学报,2013,34(1):12-16.
LIU Hongsheng, WANG Jingqin. Foam properties of sodium α -olefin sulfonate compounded systems[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology, 2013,34(1):12-16.
[9] KLITAING R V, MULLER H J. Film stability control [J]. Current Opinion in Colloid & interface Science, 2002,7(1):42-49.
[10] BENJAMIN D, MIGUEL A, FRANCOIS G. Anti-inertial lift in foams: a signature of the elasticity of complex fluids[J]. Physical Review Letters, 2005,95(16):168303-1-168303-4.
[11] TORTOPIDIS S, SHALLCROSS D C. Carbon dioxide foam flood studies under australian reservoir conditions [R]. SPE 28811, 1994.

(编辑 刘为清)