

预交联凝胶颗粒与十二烷基硫酸钠的相互作用

刘述忍¹, 康万利¹, 白宝君^{1,2}, 赵昊阳¹, 孟令伟¹

(1. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266580;

2. Department of Geological Science and Engineering, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA)

摘要:建立预交联凝胶颗粒对阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的吸附特性与 SDS 对预交联凝胶颗粒膨胀性影响规律的关系,利用稳态剪切流变和振荡剪切流变方法研究 SDS 对预交联凝胶颗粒流变性能的影响,探讨预交联凝胶颗粒与 SDS 的相互作用机制。结果表明:随着 SDS 质量浓度的增加,表面活性剂在预交联凝胶颗粒上的吸附量逐渐增加后达到饱和,而预交联凝胶颗粒的膨胀倍数先逐渐降低,达到吸附饱和后基本稳定;预交联凝胶颗粒具有剪切变稀性,吸附表面活性剂 SDS 之后对其在低剪切速率下的表观黏度具有显著影响,随着 SDS 质量浓度的增加其屈服应力逐渐减小,储能模量呈现先降低后升高的趋势。

关键词:提高采收率;表面活性剂;预交联凝胶颗粒;十二烷基硫酸钠;吸附;表观黏度;储能模量

中图分类号:TE 39

文献标志码:A

Interaction of preformed particle gel and sodium dodecyl sulfate

LIU Shu-ren¹, KANG Wan-li¹, BAI Bao-jun^{1,2}, ZHAO Hao-yang¹, MENG Ling-wei¹

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Department of Geological Science and Engineering, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA)

Abstract: The adsorption of anionic surfactant of sodium dodecyl sulfate (SDS) onto preformed particle gel (PPG) and the effects of SDS on the swelling ratio of PPG were combined. The effects of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate on the rheology of preformed particle gel were also studied by using steady shear and oscillatory shear rheological experiments. The interaction mechanism of SDS and the rheology of preformed particle gel was discussed. The results show that the adsorption of SDS increases and the swelling ratio of PPG first decreases and then keeps stable with the increase of SDS. The preformed particle gel exhibits shear-thinning property and its viscosity is significantly influenced by SDS at lower shear rate. With the increase of SDS concentration, the yield stress of the preformed particle gel decreases and the storage modulus first decreases and then increases.

Key words: enhanced oil recovery; surfactant; preformed particle gel; sodium dodecyl sulfate; adsorption; apparent viscosity; storage modulus

中国油田普遍进入高含水开发期,油藏非均质性使注入水沿大孔道和裂缝突进,水驱波及系数大幅度降低,造成水驱采收率低。预交联凝胶颗粒是一种能够封堵大孔道和裂缝的调剖剂,它弥补了地下交联调剖剂体系的一些缺陷,如交联时间可控性差、聚合物受地层剪切降解、交联体系组分的色谱分

离和地层水的稀释等造成交联反应的不确定性等问题^[1-3]。在注入表面活性剂等洗油剂之前注入预交联凝胶颗粒,使其分散到水中溶胀后对大孔道和裂缝具有较好的封堵能力,能改善地层的非均质性,提高原油采收率。这是“2+3”技术中的一种^[4-5]。但是,凝胶颗粒是一种具有网络结构的高吸水性材

收稿日期:2012-09-23

基金项目:国家自然科学基金项目(21273286);山东省“泰山学者”建设工程项目(20070704);中国博士后科学基金项目(2012M511558);长江学者和创新团队发展计划(IRT1294)

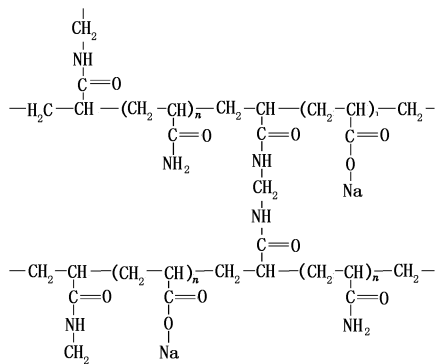
作者简介:刘述忍(1984-),男,博士研究生,主要从事油田化学及提高采收率研究。E-mail: liushuren1984@126.com。

料^[6],它不仅能够吸水膨胀,也能够吸附表面活性剂分子,使表面活性剂溶液质量浓度降低,影响驱油效率;反之,表面活性剂也能够影响预交联凝胶颗粒的性能。笔者从吸附特性和流变性能两方面研究预交联凝胶颗粒与表面活性剂十二烷基硫酸钠的相互作用。

1 实验

1.1 实验材料和仪器

材料:预交联凝胶颗粒,实验室合成,粒径为 62 ~ 75 μm ,其化学结构式如下:



十二烷基硫酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和氯化钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。实验用水是含 5.0 g/L 氯化钠的模拟水。

仪器:Physica MCR301 旋转流变仪,奥地利 Anton Paar 公司生产;恒温震荡水浴 DKZ-450B,上海森信实验仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 预交联凝胶颗粒对 SDS 的吸附

分别取 0.1 g 预交联凝胶颗粒加入 250 mL 锥形瓶中,再向瓶中加入 100 mL 不同初始质量浓度的 SDS 溶液,然后将锥形瓶放入恒温震荡水浴中恒速振荡 24 h,恒温 45 $^{\circ}\text{C}$ 。吸附平衡以后取出上层清液,再用离心机将上层清液在 2000 r/min 条件下离心 10 min。采用两相滴定法测定平衡时 SDS 质量浓度^[7-8]。预交联凝胶颗粒对 SDS 的吸附量可用下式计算:

$$Q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m_0 \quad (1)$$

式中, Q_e 为吸附量; ρ_0 和 ρ_e 分别为 SDS 的初始质量浓度和吸附后的平衡质量浓度, g/L; V 为溶液体积, L; m_0 为预交联凝胶颗粒的干重, g。

1.2.2 预交联凝胶颗粒的膨胀倍数

预交联凝胶颗粒膨胀倍数的测定采用称重法^[9]。用筛网将锥形瓶中剩余的液体进行过滤,用

滤纸迅速吸干凝胶颗粒表面的水,然后称其质量为 m_1 ,则膨胀倍数为

$$S_w = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (2)$$

式中, S_w 为预交联凝胶颗粒的膨胀倍数; m_1 为预交联凝胶颗粒吸水膨胀以后的质量, g。

1.2.3 预交联凝胶颗粒的流变性

在恒温 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,利用 Physica MCR301 流变仪的锥板测量系统(锥板的直径为 49.959 mm,间距为 0.047 mm,锥角为 1°)对吸水膨胀后的预交联凝胶颗粒进行稳态剪切流变性和振荡剪切流变性测定。稳态剪切流变性采用的剪切速率为 0.01 ~ 1000 s^{-1} ;进行振荡剪切流变性测试时,首先在振荡频率为 1 Hz,振幅为 0.01% ~ 100% 的条件下确定线性黏弹区的振幅范围,然后在线性黏弹区振幅范围内进行频率扫描(频率为 0.1 ~ 100 Hz),从而确定预交联凝胶颗粒的储能模量 G' ^[10]。

2 结果分析

2.1 预交联凝胶颗粒对表面活性剂的吸附

图 1 为表面活性剂 SDS 在预交联凝胶颗粒上的吸附等温线。可以看出,随着表面活性剂 SDS 质量浓度的增加,表面活性剂在预交联凝胶颗粒上的吸附量逐渐增加。这是因为溶液中的表面活性剂 SDS 分子可以穿过预交联凝胶颗粒的孔隙而进入其网络结构,SDS 分子具有两亲结构,其疏水烷基链能够与预交联凝胶颗粒的碳链骨架发生疏水缔合作用而吸附。当 SDS 质量浓度高于 0.4037 g/L (临界胶束浓度)时,SDS 胶束开始大量形成,胶束可以和预交联凝胶颗粒侧链上的基团作用形成聚集体^[11]。因此,SDS 质量浓度越高,胶束的数量越多,在网络上吸附量越大,当吸附位达饱和后,吸附量趋于平缓。

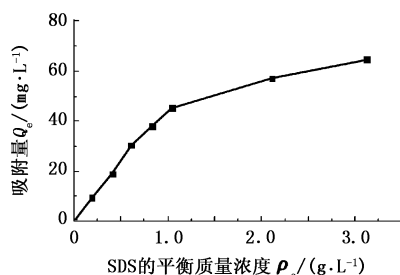


图 1 SDS 在预交联凝胶颗粒上的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherm of SDS on preformed particle gel

在使用表面活性剂驱提高采收率时,需要将表面活性剂在油藏岩石表面的吸附考虑在内。魏宏斌

等^[12]研究了 SDS 在高岭土、碳酸钙和石英砂上的吸附量,发现 SDS 在这三种吸附剂上的吸附量都不超过 2.88 mg/g,而从图 1 可以看出,SDS 在预交联凝胶颗粒上的吸附量远大于其在岩石表面的吸附量。因此,当进行预交联凝胶颗粒-表面活性剂体系调驱时,需要考虑预交联凝胶颗粒对表面活性剂的吸附。

2.2 SDS 对预交联凝胶颗粒膨胀性能的影响

预交联凝胶颗粒的膨胀性能常用膨胀倍数来描述,在颗粒强度满足要求的条件下,其膨胀倍数越大堵水能力越强。图 2 表示的是预交联凝胶颗粒的膨胀倍数随阴离子表面活性剂 SDS、阳离子表面活性剂 CTAB 和电解质 NaCl 质量浓度的变化曲线。

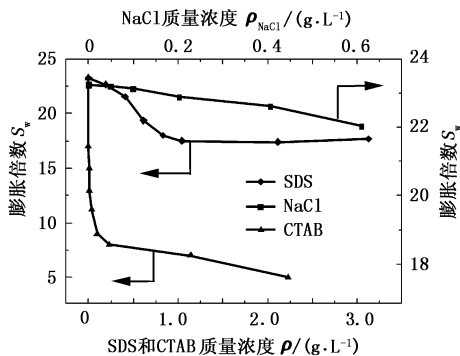


图 2 预交联凝胶颗粒的膨胀倍数随 SDS、CTAB 和 NaCl 质量浓度的变化

Fig. 2 Effect of SDS, CTAB and NaCl mass concentration on swelling ratio of preformed particle gel

剂 CTAB 和电解质 NaCl 质量浓度的变化曲线。可以看出,随着阴离子表面活性剂 SDS 质量浓度的增加,预交联凝胶颗粒的膨胀倍数先逐渐降低,然后基本稳定,因为表面活性剂 SDS 质量浓度较低时,SDS 离解出的 Na^+ 被吸引在预交联凝胶颗粒侧链的羧基周围,使预交联凝胶颗粒的扩散双电层厚度变小,减弱了颗粒内部电性的相互排斥作用,链段的伸展受到限制,从而导致预交联凝胶颗粒的膨胀倍数逐渐降低。对于具有相同钠离子质量浓度的 NaCl,当其质量浓度增加时,预交联凝胶颗粒的膨胀倍数缓慢降低,但降低幅度不大,通过与 SDS 对比可以发现,有着同样盐效应的 NaCl 对预交联凝胶颗粒膨胀倍数的影响规律却与 SDS 不同;而阳离子表面活性剂 CTAB 加入后却导致预交联凝胶颗粒的膨胀倍数急剧降低,这是由于预交联凝胶颗粒解离出的 COO^- 能够与阳离子表面活性剂 CTAB 解离出的 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 通过静电吸引作用吸附大量的 CTAB 分子,网络内部电性的降低减小了预交联凝胶颗粒的电膨胀性。对比 NaCl、SDS 和 CTAB 对预交联凝胶

颗粒膨胀性能的影响可以发现,除了 SDS 的盐效应以外,SDS 的疏水链段与预交联凝胶颗粒的疏水缔合作用对抑制预交联凝胶颗粒的膨胀具有重要的作用^[13]。

2.3 SDS 对预交联凝胶颗粒黏度的影响

预交联凝胶颗粒的表观黏度与剪切速率随表面活性剂 SDS 质量浓度的变化规律如图 3 所示。可以看出,当没有表面活性剂 SDS 存在时,在较低剪切速率下,预交联凝胶颗粒具有较高的表观黏度,但是随着剪切速率的增加,表观黏度逐渐降低,表现出剪切变稀的幂律模式,这主要是因为预交联凝胶颗粒网络结构的存在使其具有较强的结构黏度,当剪切速率增加时,网络结构逐渐被破坏,从而使表观黏度逐渐降低。当加入 SDS 以后,在低剪切速率下,随着 SDS 质量浓度的增加,预交联凝胶颗粒的表观黏度逐渐降低,这是因为 SDS 离解出的 Na^+ 使颗粒尺寸变小,导致粒子之间相互作用力减小而黏度降低;在高剪切速率下,其表观黏度基本不变,这是因为高剪切速率对颗粒结构破坏导致的黏度降低程度要远远大于 SDS 的影响程度。

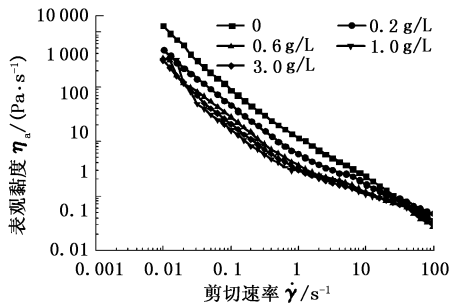


图 3 预交联凝胶颗粒的黏度与剪切速率随 SDS 质量浓度的变化

Fig. 3 Effect of SDS mass concentration on relationship of viscosity and shear rate of preformed particle gel

图 4 为预交联凝胶颗粒的剪切应力与剪切速率随 SDS 质量浓度的变化。可以发现,吸水膨胀后的预交联凝胶颗粒具有屈服应力。而 Herschel-Bulkley 流变模式是一个带有屈服应力的幂律模型^[14],其表达式为

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

式中, τ 为剪切应力; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} ; τ_0 为屈服应力, Pa; K 为稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$, n 为幂律指数。

根据 Herschel-Bulkley 流变模式,利用最小二乘法对预交联凝胶颗粒剪切应力与剪切速率之间的关系进行拟合,结果见表 1。可以看出,随着表面活性剂初始质量浓度的增加,预交联凝胶颗粒的屈服应力逐渐减小,当 SDS 质量浓度高于 0.6 g/L 时,屈服

应力变化不大。屈服应力表示流体从静止到开始流动时所需要的最小剪切应力,因此,SDS 的加入使预交联凝胶颗粒更加易于流动。

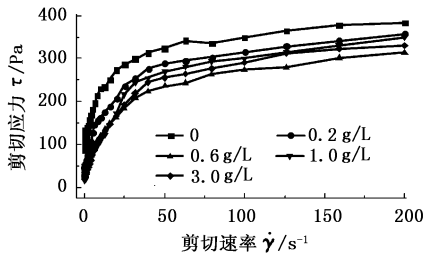


图 4 预交联凝胶颗粒的剪切应力与剪切速率随 SDS 质量浓度的变化

Fig. 4 Effect of SDS mass concentration on relationship of shear stress and shear rate of preformed particle gel

表 1 Herschel-Bulkley 流变模式拟合结果

Table 1 Fitting results of Herschel-Bulkley rheology model

初始质量浓度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\tau_0/$ Pa	$K/$ ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)	n	R^2
0	59.90068	77.43597	0.290802	0.9687
0.2	9.092321	72.14494	0.31517	0.9768
0.6	2.08421	51.69823	0.35676	0.9781
1.0	-4.69765	52.94247	0.379858	0.9627
3.0	-2.77699	50.53412	0.379393	0.9726

2.4 SDS 对预交联凝胶颗粒弹性的影响

预交联凝胶颗粒的弹性对其在非均质油藏中的调剖性能有着重要影响,弹性通常用储能模量 G' 来表示。预交联凝胶颗粒的储能模量 G' 随 SDS 质量浓度的变化见图 5。可以看出,加入 SDS 后预交联凝胶颗粒的储能模量变小。随着 SDS 质量浓度的增加,预交联凝胶颗粒的储能模量呈现先降低后升

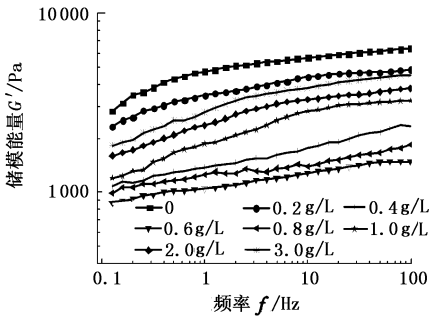


图 5 SDS 质量浓度对预交联凝胶颗粒储能模量的影响

Fig. 5 Effect of SDS mass concentration on storage modulus of preformed particle gel

高的趋势。这是因为当 SDS 质量浓度较低时,SDS 与预交联凝胶颗粒网络结构之间通过疏水缔合作用与预交联凝胶颗粒疏水链段相结合,增加了空间位阻,限制了预交联凝胶颗粒骨架的变形性,使预交联

凝胶颗粒的弹性逐渐降低;当 SDS 质量浓度逐渐增加,SDS 胶束开始大量形成,胶束可以和预交联凝胶颗粒侧链形成聚集体,SDS 亲水基团的负电性使原来蜷曲的链段相互排斥而更加伸展,从而导致预交联凝胶颗粒的弹性升高。由此可见,SDS 对预交联凝胶颗粒弹性的影响作用机制主要是疏水缔合作用与静电排斥作用的相互竞争。

NaCl 对预交联凝胶颗粒储能模量的影响见图 6。可以看出,加入 NaCl 以后预交联凝胶颗粒的储能模量均有不同程度的增加,并且随着 NaCl 质量浓度的增加,储能模量逐渐增加,当 NaCl 质量浓度大于 2.0 g/L 以后变化不大。由此可见,SDS 对预交联凝胶颗粒弹性的影响规律与 NaCl 不同。预交联凝胶颗粒的网状结构与一般的聚合物一样都具有电荷,当加入 NaCl 以后,使预交联凝胶颗粒的扩散双电层厚度变小,网络结构内部的静电排斥力减弱,使分子链具有相互聚集的倾向,从而导致凝胶颗粒的膨胀倍数降低,聚集力增加,强度增加^[15]。结合图 5 和图 6 可以发现,SDS 的疏水链段与预交联凝胶颗粒的疏水缔合作用是 SDS 影响预交联凝胶颗粒弹性的重要因素。

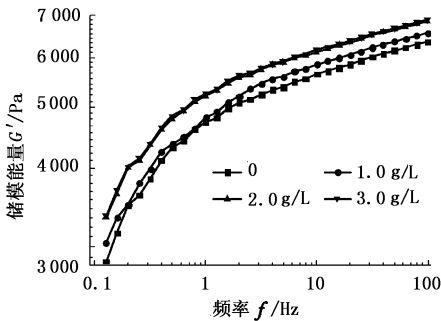


图 6 NaCl 质量浓度对预交联凝胶颗粒储能模量的影响

Fig. 6 Effect of NaCl mass concentration on storage modulus of preformed particle gel

3 结 论

(1)随着 SDS 质量浓度的增加,SDS 在预交联凝胶颗粒上的吸附量逐渐增大,当进行预交联凝胶颗粒-表面活性剂体系调驱时,需要考虑预交联凝胶颗粒对表面活性剂的吸附作用。

(2)随着表面活性剂 SDS 质量浓度的增加,预交联凝胶颗粒的膨胀倍数因 SDS 吸附量增加逐渐减小,当达到饱和和吸附后趋于稳定。

(3)吸附表面活性剂 SDS 对预交联凝胶颗粒在低剪切速率下的表观黏度具有显著影响,其屈服应

力随表面活性剂 SDS 质量浓度的增加而逐渐减小,储能模量呈现先降低后升高的趋势。

参考文献:

- [1] COSTE J P, LIU Y, BAI B, et al. In-depth fluid diversion by pre-gelled particles: laboratory study and pilot testing [R]. SPE 59362, 2000.
- [2] ZHANG H, BAI B. Preformed particle gel transport through open fractures and its effect on water flow [R]. SPE 129908, 2010.
- [3] BAI B, LIU Y, COSTE J P, et al. Preformed particle gel for conformance control: transport mechanism through porous media [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2007, 10(2): 176-184.
- [4] 赵福麟,张贵才,周洪涛,等. 二次采油与三次采油的结合技术及其进展[J]. 石油学报, 2001, 22(5): 38-42.
ZHAO Fu-lin, ZHANG Gui-cai, ZHOU Hong-tao, et al. The combination technique of secondary oil recovery with tertiary oil recovery and its progress [J]. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(5): 38-42.
- [5] 刘建军,姜春艳,肖坤,等. 二次采油与三次采油结合技术在胜坨油田坨 11 南的应用[J]. 油田化学, 2002, 19(1): 59-62.
LIU Jian-jun, JIANG Chun-yan, XIAO Kun, et al. Pilot trial of combination technique of secondary and tertiary oil recoveries at fault block Tuo-11S of Shengtuo Oilfield [J]. Oilfield Chemistry, 2002, 19(1): 59-62.
- [6] BAI B, LI L X, LIU Y Z, et al. Preformed particle gel for conformance control: factors affecting its properties and applications [R]. SPE 89389, 2004.
- [7] 于芳,范维玉,南国枝,等. 石油磺酸盐组分的结构与性能关系[J]. 石油学报:石油加工, 2008, 24(2): 204-210.
YU Fang, FAN Wei-yu, NAN Guo-zhi, et al. Relation between structure and property of fractions of petroleum sulfonate [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Process Section), 2008, 24(2): 204-210.
- [8] 田仲强,隋春艳,王国壮. 阴离子表面活性剂在含油和去油地层砂表面吸附的差异[J]. 油田化学, 2002, 25(2): 169-172.
TIAN Zhong-qiang, SUI Chun-yan, WANG Guo-zhuang. Differences in adsorption of anionic surfactant on oily and deoiled reservoir sand [J]. Oilfield Chemistry, 2002, 25(2): 169-172.
- [9] 唐孝芬,刘玉章,刘戈辉,等. 预交联凝胶颗粒调剖剂性能评价方法[J]. 石油钻采工艺, 2004, 26(4): 72-76.
TANG Xiao-fen, LIU Yu-zhang, LIU Ge-hui, et al. Methodology applied for property evaluation of pregelled particles [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2004, 26(4): 72-76.
- [10] 孟令伟,康万利,刘述忍,等. 基于自组织的两亲聚合物驱油剂黏弹性的影响机制[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6): 67-70.
MENG Ling-wei, KANG Wan-li, LIU Shu-ren, et al. Viscoelastic effect mechanism of amphiphilic polymer oil displacement agent with self-organization behavior [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(6): 67-70.
- [11] 徐桂英,李干佐,李方,等. PAM 与月桂酸钠的相互作用[J]. 化学学报, 1995, 53: 837-841.
XU Gui-ying, LI Gan-zuo, LI Fang, et al. The interaction between polyacrylamide and sodium laurate [J]. Acta Chemica Sinica, 1995, 53: 837-841.
- [12] 魏宏斌,郭藏生,徐建伟. 阴、阳离子表面活性剂在黏土矿物表面的混合吸附[J]. 同济大学学报, 1996, 24(3): 269-274.
WEI Hong-bin, GUO Zang-sheng, XU Jian-wei. Mixed adsorption of anionic and cationic surfactants on clay minerals [J]. Journal of Tongji University, 1996, 24(3): 269-274.
- [13] PHILIPPOVA O E, HOURDET D, AUDEBERT R, et al. Interaction of hydrophobically modified poly(acrylic acid) hydrogels with ionic surfactants [J]. Macromolecules, 1996, 29(8): 2822-2830.
- [14] DENG D, BOYKOA V, PANCERAA S M, et al. Rheology investigations on the influence of addition sodium polyacrylate to calcium carbonate suspensions [J]. Colloids Surfaces A, 2010, 372: 9-14.
- [15] 吴应川,白宝君,赵化廷,等. 影响预交联凝胶颗粒性能的因素分析[J]. 油气地质与采收率, 2005, 12(8): 55-57.
WU Ying-chuan, BAI Bao-jun, ZHAO Hua-ting, et al. Analysis on factors influencing the performance of pre-crosslinked gel particles [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2005, 12(8): 55-57.

(编辑 刘为清)