

表面活性剂

烷基二磺酸盐/氧化胺复配体系协同增强泡沫性能

裘 鋈, 何秀娟*, 李应成, 马俊伟, 沈之芹, 崔乐雨

[中石化(上海)石油化工研究院有限公司 中国石化三采用表面活性剂重点实验室, 上海 201208]

摘要: 为强化高温高盐油藏条件下表面活性剂的泡沫性能, 将十二烷基二苯醚二磺酸钠 (DDBS) 和椰油酰胺丙基氧化胺 (CAO) 进行复配制备了二元表面活性剂体系, 选择最佳 $n(\text{DDBS}) : n(\text{CAO}) = 6 : 4$ 的二元表面活性剂体系制备了泡沫封窜剂 (SHY-1)。采用罗氏泡沫仪、表面张力仪对二元表面活性剂体系的临界胶束浓度 (CMC)、该浓度时的表面张力 (γ_{CMC}) 和泡沫性能进行了测试。采用高温高压泡沫装置、自动岩心驱油装置对 SHY-1 的性能进行了评价。结果表明, 二元表面活性剂体系在界面吸附单层和胶束中的相互作用参数在 $-3 \sim -7$ 之间, 呈中等强度的协同作用; 与单一 DDBS 和 CAO 相比, 二元表面活性剂体系的 CMC 分别降低了 87% 和 64%, 表面张力分别降低了 12% 和 15%, 饱和吸附量增加 136% 和 57%。SHY-1 耐盐范围宽, 在矿化度 $\leq 158308 \text{ mg/L}$ 、 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 质量浓度 $\leq 10000 \text{ mg/L}$ 时均具有良好的泡沫性能。在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 15 MPa 条件下, 质量浓度为 2500 mg/L SHY-1 在多孔介质中原位产生泡沫的表观黏度达到了 $180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

关键词: 烷基二苯醚二磺酸钠; 椰油酰胺丙基氧化胺; 协同作用; 氮气泡沫封窜; 表面活性剂

中图分类号: TQ423; TE357.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1284-08

Synergistic enhancement in foaming performance of alkyl disulfonate/amine oxide compound system

QIU Jun, HE Xiujuan*, LI Yingcheng, MA Junwei, SHEN Zhiqin, CUI Leyu

(SINOPEC Key Laboratory of Surfactants for Enhanced Oil Recovery, SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

Abstract: In order to improve the foam performance of surfactants in oil reservoirs with harsh conditions of high-temperature and high-salt, binary surfactant systems were prepared from combination of sodium dodecyl diphenyl ether disulfonate (DDBS) and cocamidopropyl amine oxide (CAO), of which the best binary surfactant system with $n(\text{DDBS}) : n(\text{CAO}) = 6 : 4$ was used to further synthesize the foam channeling agent (SHY-1). The binary surfactant systems were analyzed for their critical micelle concentration (CMC), surface tension at this CMC (γ_{CMC}) and foam properties *via* Roche foam meter and surface tensiometer, while SHY-1 was evaluated by high temperature and high pressure foam device and automatic core displacement device. The results showed that the interaction parameters of the binary surfactant system between monolayer and micelle were ranging from -3 to -7 , showing a moderate strength of synergism. Compared with that of single DDBS and CAO, the CMC of the binary surfactant system was reduced by 87% and 64%, the surface tension was reduced by 12% and 15%, respectively, while the saturated adsorption capacity was increased by 136% and 57%. SHY-1 displayed a wide salinity adaptation range and good foam performance when the salinity was $\leq 158308 \text{ mg/L}$ and the mass concentration of Ca^{2+} or Mg^{2+} was $\leq 10000 \text{ mg/L}$. Under the condition of $105 \text{ }^\circ\text{C}$ and 15 MPa , the apparent viscosity of the foam generated in the central position of the porous media with a mass concentration of 2500 mg/L SHY-1 reached $180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

收稿日期: 2024-01-24; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240086

基金项目: 中国石油化工股份有限公司重点科技攻关项目 (214075)

作者简介: 裘 鋈 (1986—), 女, 副研究员, E-mail: qiu.j.sshy@sinopec.com。联系人: 何秀娟 (1985—), 女, 研究员, E-mail: hexj.sshy@sinopec.com。

Key words: sodium alkyl diphenyl ether disulfonate; cocamidopropylamine oxide; synergism; N₂ foam plugging; surfactants

泡沫驱提高采收率技术已在油田开发中应用了 60 多年, 是三次采油的一个重要发展方向。泡沫可提高藏油的表观黏度, 控制流体流量, 从而扩大波及体积, 改善析液剖面, 广泛应用于油田调剖封窜^[1-3]。高温高盐油藏的苛刻条件使泡沫剂配方的设计面临巨大挑战^[4-6]。

阴离子表面活性剂常作为泡沫封窜剂用于砂岩油藏来提高采收率, 但其耐盐性较差, NaCl 质量浓度 10 g/L 即可降低泡沫性能近 30%^[7], 多价金属离子更能加剧泡沫破裂^[8-9]。因此, 阴离子表面活性剂在高盐高硬度储层应用受限。含有双阴离子基团的表面活性剂可极大地提高耐盐性^[10-11], 由于其含有两个亲水基团, 亲水性强, 因此表面活性较低^[12], 可通过表面活性剂复配协同增效, 提高其表面活性。如阴阳离子复配^[13-15], 带相反电荷的离子基团因其静电吸引作用, 可在界面形成致密排列, 从而使复配后的表面活性剂具有优异的表界面活性, 但阴阳离子之间强静电吸引也会导致形成液晶或沉淀而无法应用。LI 等^[16-17]在表面活性剂分子结构中引入非离子基团, 通过调控静电相互作用(从传统的强吸引到中强吸引), 有效解决了此难题, 但该体系需要兼顾亲水亲油平衡, 起泡量因此降低^[18], 在泡沫方面应用较少。氧化胺表面活性剂具有较强的耐盐性^[19], 碱性条件下虽表现为非离子, 但 WEERS 等^[20]认为, 其在阴离子表面活性剂存在时可被部分质子化成阳离子, 增加了与阴离子表面活性剂的相互作用。

鉴于双阴离子基团表面活性剂与氧化胺复配体系是否能高温高盐苛刻条件泡沫剂配方提供解决方案鲜见报道。本文拟以双阴离子基团的十二烷基二苯醚二磺酸钠 (DDBS) 和椰油酰胺丙基氧化胺 (CAO) 复配来制备二元表面活性剂体系, 考察其在高温高盐条件下的理化性能、相互作用参数和泡沫性能, 以期研发一款适用于高温高盐油藏的泡沫封窜剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CAO (质量分数 30%), 上海亚洲化学品有限公司; DDBS (质量分数 50%), 美国 Dow Chemical 公司; NaCl、CaCl₂、MgCl₂、Na₂SO₄、NaHCO₃, AR, 国药集团化学试剂有限公司。所用试剂使用前未经进一步提纯。实验所用水样如表 1 所示。

2152 型罗氏泡沫仪, 上海隆拓仪器设备有限公司; PMP-IV 型高温高压泡沫评价装置、QY-C12 型自动岩心驱油装置, 江苏华安科研仪器有限公司; K100 型表面张力仪, 克吕士科学仪器(上海)有限公司; SW22 型水浴振荡仪, 优莱博技术有限公司; TOC-L 型 TOC/TN 分析仪, 岛津(中国)有限公司。

表 1 水样的组成
Table 1 Composition of water samples

水样	质量浓度/(mg/L)						总矿化度/ (mg/L)
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
去离子水	0	0	0	0	0	0	0
水样 1	0	10000	0	17750	0	0	27750
水样 2	0	0	10000	29583	0	0	39583
水样 3	22980	1000	700	39320	0	0	64000
水样 4	55000	3900	1300	88858	9000	250	158308

1.2 方法

1.2.1 二元表面活性剂体系的制备

将 DDBS 与 CAO 按不同物质的量比进行混合, 加入去离子水使 DDBS 与 CAO 的质量分数为 30%, 搅拌均匀, 得到二元表面活性剂体系母液。实验过程中, 按要求用不同水样配制不同质量浓度的二元表面活性剂体系水溶液进行测试。

1.2.2 泡沫封窜剂制备

将 DDBS 与 CAO 按 $n(\text{DDBS}) : n(\text{CAO}) = 6 : 4$ 进行混合, 加入去离子水使 DDBS 与 CAO 的质量分数为 30%, 搅拌均匀, 得到泡沫封窜剂, 记为 SHY-1。

1.2.3 吸附实验

在泡沫驱油过程中, 表面活性剂会在岩石上吸附, 导致表面活性剂含量降低, 影响驱油效果。因此, 需要考察表面活性剂在岩石上的吸附损耗。分别采用石英砂和石英砂-高岭土混合砂(高岭土的质量分数为 7.4%)模拟现场砂岩条件, 用水样 4 配制表面活性剂溶液, 测定不同质量浓度 SHY-1 的吸附量及吸附前后泡沫性能变化。吸附后表面活性剂质量浓度按吸附前质量浓度稀释至 1500 mg/L 测试。

在 100 mL 密封瓶中配制 60 mL 表面活性剂溶液, 加入 20 g 砂子 [液固比 (mL : g) = 3 : 1], 密封后置于 90 °C 水浴振荡仪中, 连续振荡 24 h 后, 离心取上层清液, 使用 TOC/TN 分析仪测定清液中的有机碳含量, 根据表面活性剂质量浓度 (y)-有机碳含量 (x) 对应的标准曲线方程: $y = 2.1032x - 95.007$,

$R^2=0.9978$, 计算吸附后的表面活性剂质量浓度, 并根据式 (1) 计算吸附量:

$$Q = \frac{(\rho_0 - \rho)V}{m} \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量, mg/g; ρ_0 和 ρ 分别为吸附前后表面活性剂质量浓度, mg/L; V 为表面活性剂体积, 0.06 L; m 为砂子质量, 20 g。

砂子分别为石英砂和石英砂-高岭土混合砂(高岭土质量分数 7.4%), 其中石英砂为 200~240 目; 表面活性剂质量浓度分别为 1500、2500、5000、7500 和 15000 mg/L, 每组实验重复 3 次, 结果取算数平均值。

1.2.4 多孔介质中泡沫实验

首先, 采用石英砂填制填砂管(直径 38 mm, 长度 1000 mm); 然后, 抽真空; 最后, 用盐水饱和, 测算孔隙体积和水相渗透率。泡沫实验时, 回压根据地层条件设置为 15 MPa, 待盐水驱压差稳定后, 以 1.50 mL/min 共同注入 N_2 和 SHY-1, 气液比 (mL : mL) = 2 : 1, 记录填砂管两端压差变化, 待压差稳定后转为后续水驱, 流速 1.50 mL/min, 并记录残余压差。根据达西定律演化, 按式 (2) 计算表观黏度, 来评价泡沫强度^[21]。实验温度 105 °C, SHY-1 质量浓度根据现场要求选择 2500 mg/L, 水样采用水样 4。

$$\mu = \frac{kA\Delta p}{(Q_L + Q_g)L} \quad (2)$$

式中: μ 为泡沫表观黏度, mPa·s; k 为多孔介质渗透率, m^2 ; A 为填砂管截面积, mm^2 ; L 为填砂管长度, mm; Δp 为压差, Pa; Q_L 、 Q_g 分别为液体与气体的注入流速, m^3/s 。

1.3 性能测试

1.3.1 理化性能测试

采用 Wilhelmy 平板法^[22]测试表面活性剂的表面张力随浓度的变化曲线, 测试温度 25 °C, 每组实验重复 3 次, 结果取算数平均值, 误差 < 0.2 mN/m。从曲线得到临界胶束浓度 (CMC) 及该浓度时的表面张力 (γ_{CMC})。

根据式 (3) 的 Gibbs 吸附方程计算体系的表面过剩:

$$\Gamma = -\frac{1000}{2.3RT} \left(\frac{d\gamma}{d\log c} \right)_{T,P} \quad (3)$$

式中: Γ 为表面过剩, $\mu mol/m^2$; γ 为表面张力, mN/m; c 为表面活性剂在水溶液中的浓度, mol/L; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

根据式 (4) 计算表面活性剂分子在气/水溶液表面的极限占有面积:

$$A = \frac{10^{18}}{N\Gamma} \quad (4)$$

式中: A 为每个分子的极限占有面积, nm^2 ; Γ 为表面过剩, $\mu mol/m^2$; N 为阿伏伽德罗常数, $6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$ 。

根据式 (5) 计算胶束化的吉布斯自由能:

$$\Delta G = RT \ln CMC \quad (5)$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K。

1.3.2 相互作用参数测试

基于文献[23-24]建立的正规溶液模型, 计算表面活性剂相互作用参数。根据式 (6)~(7) 计算表面活性剂二元体系在界面形成的混合吸附单层中分子间作用参数:

$$\frac{(X_1^\sigma)^2 \ln \frac{xc_{12}^\sigma}{X_1^\sigma c_1^\sigma}}{(1-X_1^\sigma)^2 \ln \frac{(1-x)c_{12}^\sigma}{(1-X_1^\sigma)c_2^\sigma}} = 1 \quad (6)$$

$$\beta^\sigma = \frac{\ln \frac{xc_{12}^\sigma}{X_1^\sigma c_1^\sigma}}{(1-X_1^\sigma)^2} \quad (7)$$

式中: x 为溶液相中 DDBS 的摩尔分数, %; X_1^σ 为混合吸附单层中 DDBS 的摩尔分数, %; c_1^σ 、 c_2^σ 和 c_{12}^σ 分别为表面张力在 36 mN/m 时溶液相中 DDBS、CAO 和混合物的浓度, mol/L; β^σ 为界面层分子间相互作用参数。

根据式 (8)~(9) 计算表面活性剂二元体系在混合胶束中的分子相互作用参数:

$$\frac{(X_1^M)^2 \ln \frac{xc_{12}^M}{X_1^M c_1^M}}{(1-X_1^M)^2 \ln \frac{(1-x)c_{12}^M}{(1-X_1^M)c_2^M}} = 1 \quad (8)$$

$$\beta^M = \frac{\ln \frac{xc_{12}^M}{X_1^M c_1^M}}{(1-X_1^M)^2} \quad (9)$$

式中: c_1^M 、 c_2^M 、 c_{12}^M 分别为给定 x 时 DDBS、CAO 和混合物的 CMC, mol/L; X_1^M 为混合胶束中 DDBS 的摩尔分数, %; x 为溶液相中 DDBS 的摩尔分数, %; β^M 为衡量 CAO 和 DDBS 在混合胶束中相互作用的性质和程度的参数。

1.3.3 常压泡沫性能测试

根据 GB/T 7462—1994, 测试起泡量和半衰期。测试温度 50 °C, 表面活性剂质量浓度 1500 mg/L, 每组实验重复 3 次, 结果取算数平均值, 起泡沫体积误差 ≤ 17 mL, 半衰期误差 ≤ 25 min。

1.3.4 高温高压泡沫性能测试

泡沫是一种热力学不稳定体系, 温度和压力是影响泡沫性能的重要因素。中原油田卫 2 块油藏温度高, 地层水矿化度高, 是高温高盐油藏的典型代表之一。以中原油田卫-2 块的地层条件 (105 °C、15 MPa、水样 4) 开展 SHY-1 在高温高压下的泡沫性能评价, SHY-1 质量浓度为 1500 mg/L,

配制溶液 200 mL, 注入高温高压泡沫评价装置, 升温至测试温度, 注入 N₂ 至测试压力, 待体系稳定后以 2000 r/min 搅拌 120 s, 观察起泡高度并记录泡沫半衰期。

2 结果与讨论

2.1 DDBS 和 CAO 体系的理化性能分析

图 1 为 DDBS 摩尔分数对二元表面活性剂体系的临界胶束浓度和表面张力的影响。

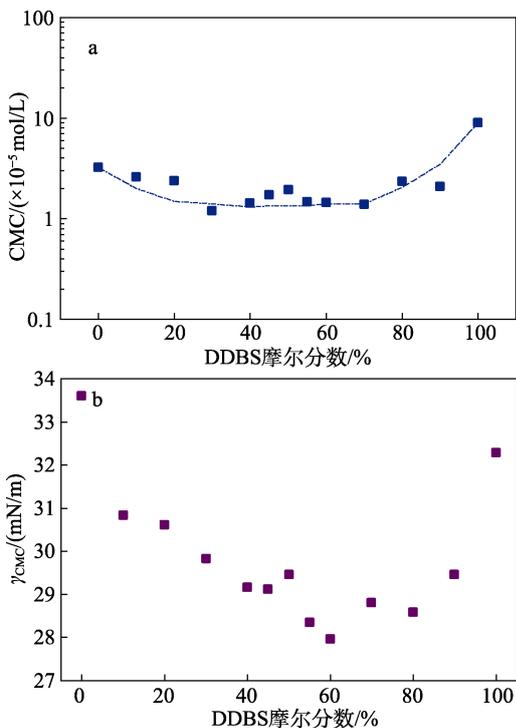


图 1 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系的 CMC (a) 和 γ_{CMC} (b)

Fig. 1 CMC (a) and γ_{CMC} (b) of binary surfactant systems with different DDBS molar fractions

从图 1a 可以看出, 由于 DDBS 含有两个阴离子基团, 亲水性强, 所以 CMC 较高, 为 8.96×10⁻⁵ mol/L, 与 CAO 复配后, CMC 降至 1.20×10⁻⁵~2.60×10⁻⁵ mol/L, 与 DDBS 和 CAO 相比, 二元表面活性体系的 CMC 最低降低了 87%和 64%。表明 CAO 和 DDBS 具有协同效应, 有利于形成混合胶束。这是因为, 一方面 CAO 和 DDBS 的疏水尾链通过范德华相互作用

产生弱疏水性; 另一方面, DDBS 和 CAO 的离子亲水基团也通过离子偶极相互作用产生吸引。因此, 两者复配后疏水性增强, CMC 降低。从图 1b 可以看出, CAO 和 DDBS 复配后, 体系的 γ_{CMC} 明显降低, 当 DDBS 摩尔分数为 60%时, γ_{CMC} 降至最低, 为 27.96 mN/m, 与 DDBS 和 CAO 相比, γ_{CMC} 降低了 12%和 15%。

图 2 为 DDBS 的摩尔分数对二元表面活性剂体系的表面过剩和极限分子占有面积的影响。

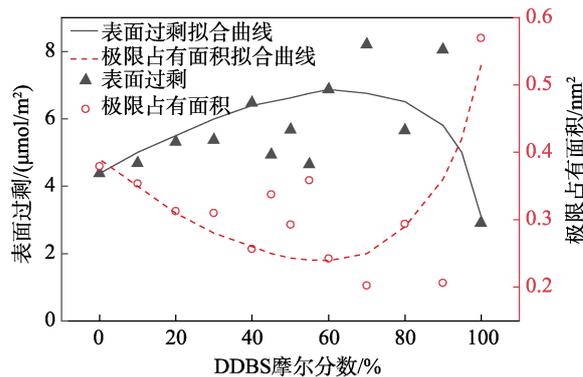


图 2 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系的表面过剩和极限占有面积

Fig. 2 Surface excess and area per molecule binary surfactant systems with different DDBS molar fractions

从图 2 可以看出, CAO、DDBS 的表面过剩分别为 4.38 和 2.91 μmol/m², 复配后表面过剩增大, 当 DDBS 摩尔分数 60%时, 表面过剩达到 6.87 μmol/m², 对应极限占有面积降至 0.24 nm², 相比单一 CAO 和 DDBS 的极限占有面积缩小了 37%和 58%, 饱和吸附量增加 136%和 57%。这是因为, CAO、DDBS 两者的相互作用使表面活性剂分子在空气/水界面排列更加紧密, 从而提高表面活性。

图 3 为 DDBS 的摩尔分数对二元表面活性剂体系的吉布斯自由能的影响。

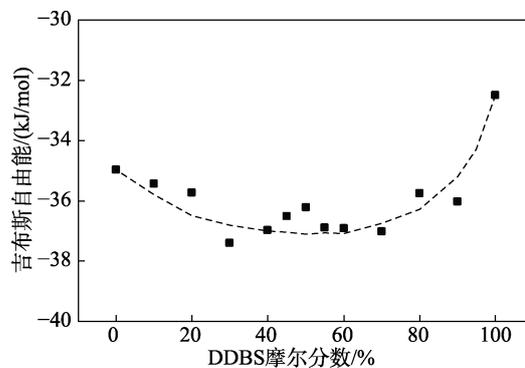


图 3 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系的吉布斯自由能

Fig. 3 Gibbs free energy of binary surfactant systems with different DDBS molar fractions

从图 3 可以看出, CAO、DDBS 的吉布斯自由能分别为-34.97 和-32.49 kJ/mol, 复配后吉布斯自由能更低, 说明从热力学上有利于分子间的相互作用, 促使在界面上排列紧密, 降低 CMC。

2.2 DDBS 和 CAO 体系在界面和胶束中的相互作用分析

图 4 为 DDBS 的摩尔分数对二元表面活性剂体系中 DDBS 在吸附单层与胶束中的摩尔分数的影响。

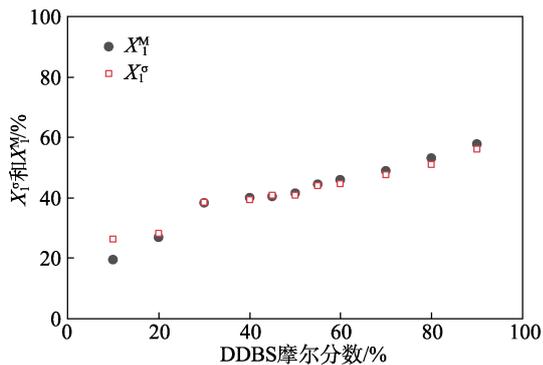


图 4 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系的中 DDBS 在吸附单层与胶束中的摩尔分数

Fig. 4 Molar fraction of DDBS in adsorbed monolayer and micelle of binary surfactant systems with different molar fractions of DDBS

从图 4 可以看出, DDBS 在吸附单层中的摩尔分数 (X_1^σ) 和胶束中的摩尔分数 (X_1^M) 非常接近, 且与预期的一样, 随着 DDBS 的摩尔分数 (x) 的增加而增加, 当 $x < 40\%$ 时, X_1^σ 和 X_1^M 略大于 x ; 而 $x > 40\%$ 后, X_1^σ 和 X_1^M 远小于 x 。这是因为, 一方面, DDBS 和 CAO 的相互作用会促进 DDBS 在界面的吸附和胶束的形成, 导致在吸附单层和胶束中的摩尔分数大于水相中的摩尔分数; 另一方面, DDBS 含两个亲水基团, 与 CAO 相比, 其 CMC 大、亲水性强、表面活性弱, 当 DDBS 摩尔分数增大时, 在吸附单层和胶束的摩尔分数就会减小^[12]。

图 5 为不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系中吸附单层、胶束的相互作用参数。

相互作用参数 (β) 的绝对值反映了混合体系中两种表面活性剂组分之间的相互作用强度, 绝对值越大, 相互作用越强, 一般认为, $3 < |\beta| < 10$ 表明分子间存在中等强度相互作用, 其正负值表明相互作用类型, 负值代表协同作用, 正值为抵抗作用。从图 5 可以看出, 二元表面活性剂体系在界面吸附单层和胶束中的相互作用参数 (β^σ 和 β^M) 均处于 $-3 \sim -7$, 说明该体系无论在界面吸附层还是胶束中均存在中等强度的协同作用, 这也是二元体系比单一组分具有更低 CMC 和 γ_{CMC} 的原因。另外, 典型的阴离子与非离子表面活性剂的相互作用参数一般在

-1.7 左右^[20], 说明此二元表面活性剂体系中 CAO 有部分被质子化成阳离子, 体系中同时存在阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂之间的静电吸引作用。

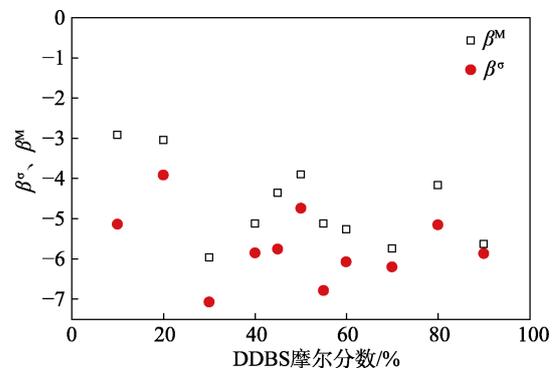


图 5 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系中吸附单层、胶束的相互作用参数

Fig. 5 Interaction parameters of adsorbed monolayer and micelle in binary surfactant systems with different DDBS molar fractions

2.3 泡沫性能分析

2.3.1 常压泡沫性能

图 6 为不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系在水样 4 中的起泡体积和半衰期。其中, 表面活性剂质量浓度 1500 mg/L。

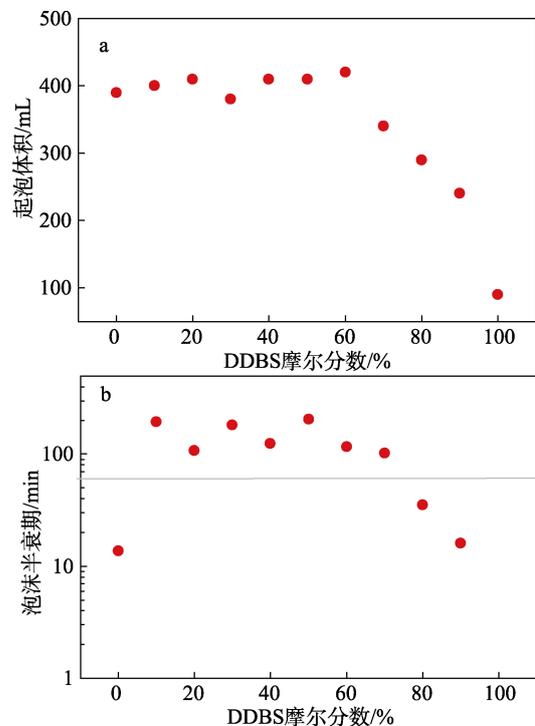


图 6 不同 DDBS 摩尔分数的二元表面活性剂体系的起泡体积 (a) 和泡沫半衰期 (b)

Fig. 6 Foam volume (a) and half-life (b) of binary surfactant systems with different molar fractions of DDBS

从图 6a 可以看出, 当 DDBS 摩尔分数 $\leq 60\%$ 时,

二元表面活性剂体系起泡体积相差不大, 均在 400 mL 左右; 随着 DDBS 摩尔分数的继续增加, 体系起泡体积逐渐减小。从图 6b 可知, 当 DDBS 摩尔分数在 10%~70% 之间时, 体系泡沫半衰期均 >60 min, 表明 DDBS 和 CAO 在较宽的物质的量配比范围内具有良好的泡沫性能, 能够有效降低泡沫剂运移过程中色谱分离带来的影响^[25]。

综上, 对 DDBS 和 CAO 二元表面活性剂体系理化性能、相互作用参数和泡沫性能结果分析, 选择 DDBS 摩尔分数为 60% 时的 DDBS 和 CAO 二元表面活性剂体系制备泡沫封窜剂 SHY-1。

图 7 为 SHY-1 在不同矿化度盐水中的起泡体积和泡沫半衰期。

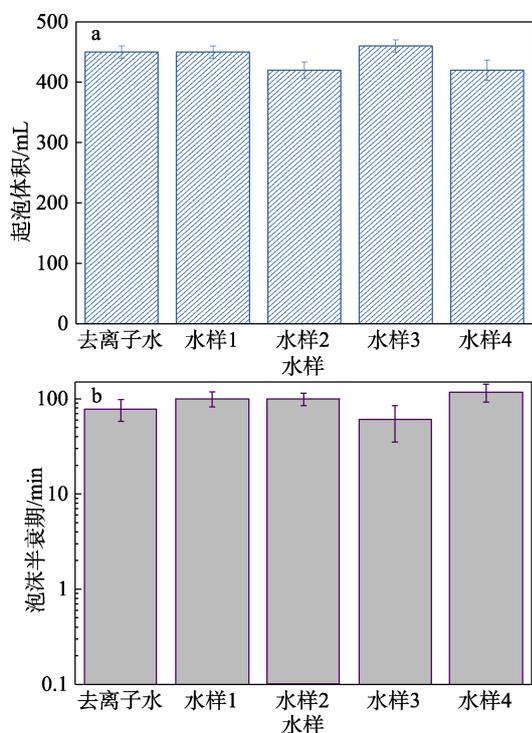


图 7 SHY-1 在不同矿化度盐水中的起泡体积 (a) 和泡沫半衰期 (b)

Fig. 7 Foam volume (a) and foam half-life (b) of SHY-1 in brine with different salinity

从图 7 可以看出, 在矿化度 0~158308 mg/L 之间, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量浓度 0~10000 mg/L 范围内, SHY-1 的起泡体积在 420~460 mL, 泡沫半衰期均 >60 min, 说明 SHY-1 有良好的耐盐和耐二价离子性, 在较宽矿化度范围内泡沫性能稳定, 可以满足矿化度差异大的地层条件要求^[26]。

2.3.2 高温高压泡沫性能

图 8 为 SHY-1 在高温高压条件下老化前后的泡沫性能。

从图 8 可以看出, SHY-1 在搅拌 2 min 后起泡高度达到 9 cm, 随时间的推移泡沫逐渐衰减, 泡沫

半衰期 >120 min。在此温度下老化 24 h, SHY-1 未出现析出或浑浊现象, 重复测试泡沫性能, 起泡高度和衰减趋势几乎不变, 说明该体系在高温、高压、高盐的地层条件下具有良好的泡沫性能。

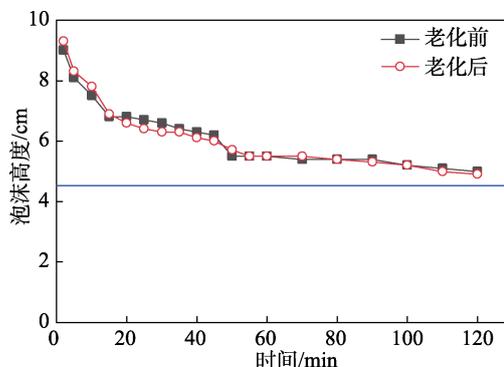


图 8 SHY-1 在高温高压条件下老化前后的泡沫性能
Fig. 8 Foam performance of SHY-1 under high temperature and high pressure

2.4 吸附量分析

图 9 为 SHY-1 在不同砂中的吸附量。

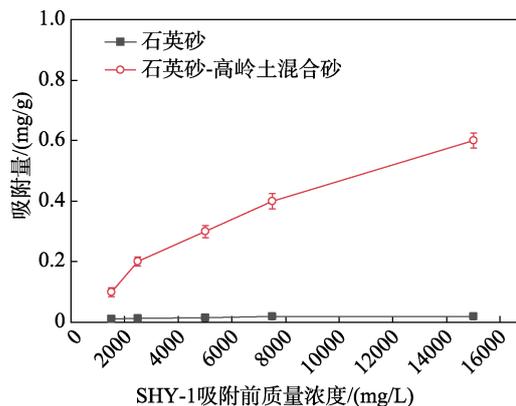


图 9 SHY-1 在石英砂和石英砂-高岭土混合砂中的吸附量
Fig. 9 Adsorption capacity of SHY-1 in quartz sand and quartz sand-kaolin mixed sand

从图 9 可以看出, SHY-1 在石英砂中的吸附量几乎为零, 而在石英砂-高岭土混合砂中的吸附量大幅增加, 这是因为, 高岭土不仅比表面积大^[27], 同时表面带有正电荷, 与 SHY-1 中的阴离子表面活性剂产生静电吸引, 从而增大吸附量。但吸附量均 <1 mg/g, 说明吸附前后表面活性剂损失较小。

图 10 为 SHY-1 在石英砂-高岭土混合砂中吸附后的常压泡沫性能, 吸附前, 起泡高度为 400 mL, 半衰期为 117 min。

从图 10 可以看出, 质量浓度为 1500~15000 mg/L 的 SHY-1 在石英砂-高岭土混合砂中吸附后的起泡体积在 400~430 mL, 和吸附前的起泡高度 (400 mL) 相比基本没有变化; 泡沫半衰期为 71~95 min, 比吸附前 (117 min) 明显下降, 但也 >70 min, 表明 SHY-1

吸附量的变化对其泡沫性能影响较小。

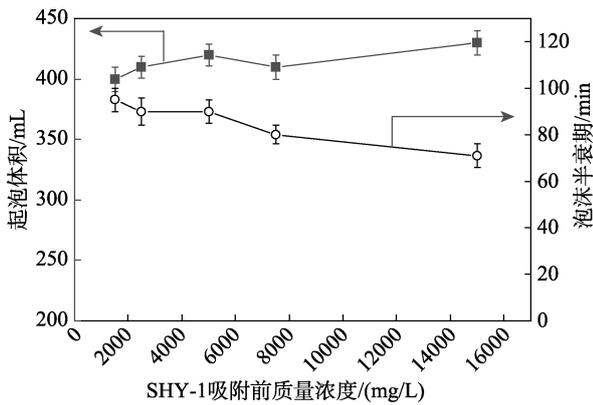


图 10 SHY-1 吸附后的泡沫性能

Fig. 10 Foam performance of SHY-1 after adsorption

2.5 泡沫剂泡沫封窜性能分析

由于泡沫在体相和多孔介质中产生、破裂和转移的机理有明显差异^[28]，因此为了更贴近现场实际情况，多孔介质泡沫实验是评价强化采油用泡沫剂泡沫封窜性能的重要方法。图 11 为 SHY-1 的表观黏度随注入孔隙体积倍数的变化。经计算，填砂管孔隙体积 460 mL，渗透率为 0.2 μm²。

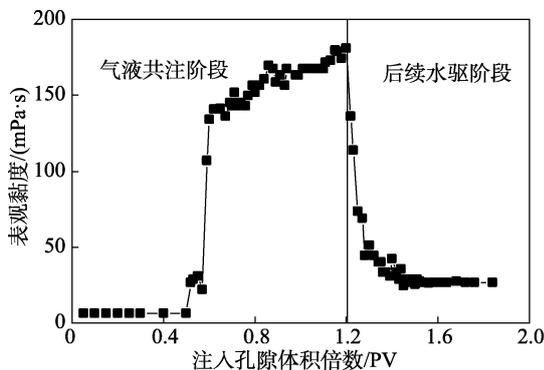


图 11 SHY-1 的表观黏度变化

Fig. 11 Change of apparent viscosity SHY-1

从图 11 可以看出，从 PV=0.5 开始起压，泡沫在多孔介质中生成并且稳态时泡沫表观黏度达到 180 mPa·s，说明 SHY-1 有很强的封窜效能，另外在后续水驱后表观黏度仍有 27 mPa·s，表明 SHY-1 具有抗稀释性。

3 结论

为强化表面活性剂在高温高盐条件下的泡沫性能，制备了 DDBS 和 CAO 二元表面活性剂体系，并探究了其理化性质和泡沫性能，选择 DDBS 摩尔分数为 60% 的二元表面活性剂体系制备了泡沫封窜剂 SHY-1。

(1) 与 DDBS 和 CAO 相比，二元表面活性剂

体系 CMC 最低降低了 87% 和 64%， γ_{CMC} 降低了 12% 和 15%，饱和吸附量增加 136% 和 57%。

(2) 二元表面活性剂体系在界面吸附单层和胶束中均呈现中等强度的相互作用，相互作用参数在 -3~-7，强于常规阴离子与非离子表面活性剂之间的相互作用，因此其表面活性和泡沫性能较高。

(3) SHY-1 在矿化度 0~158308 mg/L、Ca²⁺ 质量浓度 0~10000 mg/L 时起泡体积均 >400 mL，泡沫半衰期 >60 min。在多孔介质泡沫实验中，泡沫表观黏度达到 180 mPa·s，可以形成有效封窜，同时在砂岩上的吸附量较小 (<1 mg/g)，可降低使用质量浓度，节约成本，在高温高盐油藏中具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG Q W (王其伟). Present situation and development prospect of foam flooding[J]. Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺), 2013, 35(2): 94-97.
- [2] BAHIM R Z K, ZENG Y, BONNIEU S V, *et al.* A study of methane foam in reservoir rocks for mobility control at high temperature with varied permeabilities: Experiment and simulation[C]. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2017.
- [3] CUI L Y (崔乐雨), LI Y C (李应成), HE X J (何秀娟), *et al.* Mechanism, challenge and research advance in microemulsion-foam EOR[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 56-64.
- [4] WANG W J (王文娟), LUO W L (罗文利), SUN W (孙炜), *et al.* Research progress on foam formulation system for high temperature and high salt petroleum reservoirs[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(9): 42-46.
- [5] ZHAO J (赵进), LIU X L (刘学利), GUO C (郭臣), *et al.* Study on adaptability of foam flooding system in fractured vuggy reservoirs under high temperature, high pressure and high salt conditions[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工), 2023, 52(1): 74-78.
- [6] HUANG Y J (黄亚杰), ZHOU M (周明), ZHANG M (张蒙), *et al.* Displacement oil performance evaluation of polymer enhanced foam flooding in high-temperature and high-salinity reservoirs[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工), 2016, 45(6): 70-74.
- [7] AALMOBARKY M, ALYOUSIF Z, SCHECHTER D, *et al.* Gas/water foams stabilized with a newly developed anionic surfactant for gas mobility control applications[J]. Petroleum Science, 2020, 17(4): 1025-1036.
- [8] NEGIN C, ALI S, XIE Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery[J]. Petroleum, 2017, 3: 197-211.
- [9] STELLNERM K L, SCAMEHORN J F. Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 1. Anionic surfactant with added monovalent electrolyte[J]. Langmuir, 1989, 5: 70-77.
- [10] HE X J, QIU J, CUI L Y, *et al.* Novel foam stabilized by fatty amine polyether carboxylate and AOS binary blend for enhanced oil recovery[J]. Energy Fuels, 2022, 36: 8107-8114.
- [11] LI G Z (李高占), JIAO T L (焦提留), HUO Y Q (霍月青), *et al.* Properties of several sulfonate anionic surfactants[J]. Textile Auxiliaries (印染助剂), 2021, 38(11): 45-48.
- [12] LI Y C, PUERTO M, BAO X N, *et al.* Synergism and performance for systems containing binary mixtures of anionic/cationic surfactants for enhanced oil recovery[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2017, 20(1): 21-34.
- [13] BAI Y, CUI W S, GAO Y J, *et al.* Synergistic mechanism of mixed cationic/anionic collectors on lepidolite flotation from the perspective of improving the performance of flotation foam[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 656:

- 130354.
- [14] TRAN T, PERDOMO M E G, HAGHIGH M, *et al.* Effects of cationic and anionic surfactants on the stability, rheology and proppant suspension of nanoparticle-stabilized fracturing foams at elevated temperature[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 228: 212041.
- [15] LI Y C (李应成), BAO X N (鲍新宁), ZHANG W D (张卫东), *et al.* Research progress of surfactants for enhanced oil recovery at home and abroad[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(4): 649-656, 664.
- [16] LI Y C, ZHANG W D, KONG B L, *et al.* Mixtures of anionic/cationic surfactants: A new approach for enhanced oil recovery in low-salinity, high-temperature sandstone reservoir[J]. *SPE Journal*, 2016, 21(4): 1164-1177.
- [17] LI Y C, ZHANG W D, BAO X N, *et al.* Field application of ASP flood with novel mixtures of anionic-cationic surfactants for high temperature and high water cut mature sandstone reservoir[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering-Reservoir Engineering*, 2020, 23(3): 1093-1104.
- [18] PATIST A, CHHABRA V, PAGIDIPATI R, *et al.* Effect of chain length compatibility on micellar stability in sodium dodecyl sulfate/alkyltrimethylammonium bromide solutions[J]. *Langmuir*, 1997, 13: 432-434.
- [19] NEGIN C, ALI S, XIE Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery[J]. *Petroleum*, 2017, 3(2): 197-211.
- [20] WEERS J G, RATHMAN J E, SCHEUING D R. Structure/performance relationships in long chain dimethylamine oxide/sodium dodecylsulfate surfactant mixtures[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1990, 268: 832-846.
- [21] HANAMERTANI A S, SARAJI S, PIRI M. The effects of *in-situ* emulsion formation and superficial velocity on foam performance in high-permeability porous media[J]. *Fuel*, 2021, 306(15): 121575-121587.
- [22] WU Z H (武正簧), ZHANG N X (张楠祥), AN X Y (安新跃). Measurement of surface tension of aqueous ethanol solution and the related data processing methods[J]. *Analytical Instrumentation (分析仪器)*, 2014(1): 73-78.
- [23] HOLLAND P, RUBINGH D. Nonideal multicomponent mixed micelle model[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87(11): 1984-1990.
- [24] ZHOU Q, ROSEN M J. Molecular interactions of surfactants in mixed monolayers at the air/aqueous solution interface and in mixed micelles in aqueous media: The regular solution approach[J]. *Langmuir*, 2003, 19(11): 4555-4562.
- [25] YANG P H (杨普华), WENG R (翁蕊), ZHANG Y F (张禹负), *et al.* Predictive model for chromatographic fractionation of binary surfactant mixture flowing in porous medium[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2004, 25(6): 68-72.
- [26] FENG C (冯程), MAO Z Q (毛志强), SHI Y J (石玉江), *et al.* Mainly controlling factor of formation water salinity plane distribution and its geological significance in Chang 8₂ Stratum Jiyuan oil field[J]. *Well Logging Technology (测井技术)*, 2016, 40(2): 239-243.
- [27] LIU F (刘峰), YANG F (杨飞), LU H J (陆红军), *et al.* Application progress and prospect of molecular dynamics in shale gas adsorption[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(1): 181-185.
- [28] CUI L Y (崔乐雨), QIU J (裘黎), ZHAO L (赵林), *et al.* Discrepancy between foam for oil recovery in bulk and porous media[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2023, 52(4): 527-534.

(上接第 1229 页)

- [72] BAI Y, WANG R, WANG X, *et al.* Hyaluronic acid coated nano-particles for H₂O₂-elevation augmented photo-/chemodynamic therapy[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 245: 125523.
- [73] ZHANG D, YE Z J, WEI L B, *et al.* Cell membrane-coated porphyrin metal-organic frameworks for cancer cell targeting and O₂-evolving photodynamic therapy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(43): 39594-39602.
- [74] ZHAO Y W, WANG J, CAI X, *et al.* Metal-organic frameworks with enhanced photodynamic therapy: Synthesis, erythrocyte membrane camouflage, and aptamer-targeted aggregation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 23697-23706.
- [75] CHEN Y H, GU L J, MA B, *et al.* Photoactivatable metal organic framework for synergistic ferroptosis and photodynamic therapy using 450 nm laser[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140438-140452.
- [76] JI H B, KIM S N, KIM C R, *et al.* Metal-organic framework for biomimetic nitric oxide generation and anticancer drug delivery[J]. *Biomater Adv*, 2023, 145: 213268.
- [77] YAO X X, YANG B R, LI C Z, *et al.* Second near-infrared light-activatable CO nanogenerator for enhanced cancer phototheranostics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139888-139899.
- [78] CHEN M, ZHANG J J, QI J, *et al.* Boronic acid-decorated multivariate photosensitive metal-organic frameworks for combating multi-drug-resistant bacteria[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7732-7744.
- [79] GUO X M, GUO B, WANG Y L, *et al.* Preparation of spherical metal-organic frameworks encapsulating Ag nanoparticles and study on its antibacterial activity[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2017, 80: 698-707.
- [80] LI X Q, ZHAO X S, CHU D D, *et al.* Silver nanoparticle-decorated 2D Co-TCPP MOF nanosheets for synergistic photodynamic and silver ion antibacterial[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 33: 102247-102255.
- [81] DENG Q Q, SUN P P, ZHANG L, *et al.* Porphyrin MOF dots-based, function-adaptive nanoplatfrom for enhanced penetration and photodynamic eradication of bacterial biofilms[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(30): 1903018-1903027.
- [82] QIU H, PU F, LIU Z W, *et al.* Depriving bacterial adhesion-related molecule to inhibit biofilm formation using CeO₂-decorated metal-organic frameworks[J]. *Small*, 2019, 15(36): e1902522.
- [83] HAN D L, HAN Y J, LI J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and photothermal effects of Cu-doped metal-organic frameworks for rapid treatment of bacteria-infected wounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118248-118260.
- [84] MAO K L, ZHU Y, RONG J, *et al.* Rugby-ball like Ag modified zirconium porphyrin metal-organic frameworks nanohybrid for antimicrobial activity: Synergistic effect for significantly enhancing photoactivation capacity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611: 125888-125897.
- [85] CHEN Y, LI D Q, ZHONG Y P, *et al.* NIR regulated upconversion nanoparticles@metal-organic framework composite hydrogel dressing with catalase-like performance and enhanced antibacterial efficacy for accelerating wound healing[J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 235: 123683.