

表面强化及功能化

系列季铵盐型表面活性剂润湿性能与润湿模型研究

姚同玉¹, 萧汉敏², 孙灵辉²(1.中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580;
2.中国石油勘探开发研究院渗流流体力学研究所, 北京 100083)

摘要: **目的** 表征表面活性剂对油藏岩石表面润湿性的影响。**方法** 用 5% 二甲硅油乙醇溶液将云母片处理为亲油表面, 配制不同浓度的单链型、二聚型和低聚型季铵盐表面活性剂蒸馏水溶液和盐水溶液, 以正十二烷作油相, 采用接触角测量仪测定表面活性剂溶液在天然云母片和亲油云母片表面的接触角, 分析不同类型表面活性剂的润湿机制, 建立相应的润湿模型, 得到不同表面活性剂溶液的润湿因子, 并与实验进行验证。**结果** 低聚型表面活性剂 OL1 在低浓度时将天然亲水云母片变为强亲油表面, 在高浓度时又将其变为亲水表面, 在蒸馏水中质量分数为 0.2% 时可将接触角反转为 141.31° (盐水中 120.08°), 质量分数为 0.5% 时又将接触角降低为 80.47° (盐水中 85.10°)。单链型表面活性剂 SC1 容易将亲油云母片表面转变为亲水表面, 在蒸馏水中质量分数为 0.5% 时可将接触角反转为 65.78° (盐水中 65.51°)。二聚型表面活性剂 DI1 对润湿性的影响较弱。建立的润湿模型普适性较强, 与实验结果吻合较好。**结论** 不同类型季铵盐表面活性剂对岩石表面润湿性的影响不同, 建立的润湿模型能贴切反映表面活性剂溶液在云母片表面的润湿行为。

关键词: 系列季铵盐型表面活性剂; 润湿反转; 润湿模型; 润湿因子

中图分类号: TQ423; TE39 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)10-0066-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.009

Wetting Behavior and Wetting Model of Series
Quaternary Ammonium SurfactantYAO Tong-yu¹, XIAO Han-min², SUN Ling-hui²(1.School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2.Institute of Porous
Flow and Fluid Mechanics, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to characterize the effect of surfactant on the wettability of reservoir rocks surface. The mica tablet was treated with 5% simethicone ethanol solution to oilwet surface, and the distilled water and brine solution with different concentrations of single chain, dimer typed and oligomeric quaternary ammonium salt cationic surfactant were prepared. With dodecane as oil phase, the wetting angles of surfactant solution on natural mica and oil mica surface were measured by contact angle measuring instrument. The wetting mechanism of different types of surfactants was analyzed, and the corresponding wetting model was established. The wetting factors of different surfactants were obtained and validated through the experiments. The oligomeric surfactants OL1 could change the water wet surface of natural mica into oil wet surface at low concentration,

收稿日期: 2018-06-26; 修订日期: 2018-08-19

Received: 2018-06-26; Revised: 2018-08-19

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51204200)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51204200)

作者简介: 姚同玉 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为油藏物理化学和提高采收率。邮箱: yaotongyu@126.com

Biography: YAO Tong-yu (1976—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: reservoir physical chemistry and enhanced oil recovery. E-mail: yaotongyu@126.com

and then into water wet surface at high concentration. When the concentration of OL1 in distilled water was 0.2%, the wetting angle could be reversed to 141.31° (120.08° in brine) and when the concentration of OL1 was 0.5%, the wetting angle was reduced to 80.47° (85.10° in brine). The single chain surfactant SC1 could change the oil wet surface of treated mica into water wet surface. When the concentration of SC1 in distilled water was 0.5%, the wetting angle could be reversed to 65.78° (65.51° in brine). The effect of dimer typed surfactant DI1 on wettability was weak. The wetting model had a strong universality and matched with the experimental results. Different types of quaternary ammonium surfactants have different effects on the wettability of rock surfaces, and the wetting model can reflect the wetting behavior of surfactants on the surface of mica surface.

KEY WORDS: series of quaternary ammonium cationic surfactants; wetting reversal; wetting model; wetting factor

油藏岩石孔隙表面润湿性制约着油水分布以及孔隙中流体流动模式，最终决定采收率^[1-3]，在油藏评价和三次采油中，是非常重要的评价参数和依据，对其认识和作用也存在多种观点。Morrow 等^[1]认为强亲水最好；宋新旺等认为润湿性由亲水或亲油转为中性润湿；毕只初等^[4-6]则认为能够改变润湿性即可，改变润湿性就能改变油水在孔隙中的赋存状态，流体由不可动变为可动，以提高剩余油动用率。因此，高效的润湿反转剂对提高采收率有重要的作用。

阳离子型表面活性剂由于具有较好的吸附性，很容易改变岩石表面的润湿性，笔者曾经对此类型的表面活性剂做过大量研究，认为吸附后改变了岩石表面的润湿性和电性，从而改变油藏采收率^[7-9]。郭丽梅^[10]、张瑞^[11]等研究了 Gemini 型表面活性剂的润湿性，认为吸附机理主要为单层吸附，但目前缺少系统的对比研究，也没有成熟的理论模型。因此，文中对比研究了单链型、二聚型和低聚型季铵盐表面活性剂润湿反转性能，结合分子结构，揭示了相应的润湿反转机制。此外，文中以接触角变化表征表面润湿性变化和反转，表达流体在表面的润湿程度，并用润湿因子表征不同表面活性剂润湿能力差异，结合相关研究建立了

表面活性剂溶液在云母片表面的动态润湿模型，并依据接触角实验结果进行验证。这不仅可以深化润湿性反转的认识，还能丰富润湿反转剂筛选方法。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验用表面活性剂为 SC1、DI1、DI2、OL1 和 SC2 等，都为季铵盐型阳离子表面活性剂，河南道纯工业品。其中 SC1 和 SC2 为单链型季铵盐表面活性剂，C₁₂Br；DI1 和 DI2 为二聚型季铵盐表面活性剂，C₁₂-4-C₁₂Br；OL1 为低聚型季铵盐表面活性剂，C₁₂-4-C₁₂-4-C₁₂Br。

实验中，以正十二烷（C₁₂H₂₆）为油相，相对分子质量为 170.33，纯度≥99%。水相为蒸馏水和盐水，盐水组成见表 1。天然云母片尺寸为 20 mm×10 mm×1 mm（青岛神灯化工有限公司）。接触角测试用 HARKE-SPCA 接触角测量仪（北京哈科实验仪器厂）。此外，实验仪器还包括空气振荡器、鼓风干燥箱、万分之一天平等。

表 1 实验用盐水质性与组成
Tab.1 Properties and composition of brine for experiments

The composition of brine in the experiments/(mg·L ⁻¹)						Total salinity/(mg·L ⁻¹)	Water type	pH
K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻			
2050	90	9.12	1610	12	2970	6740	NaHCO ₃	8.3

1.2 实验步骤

首先配制 5%二甲基硅油乙醇溶液，密封后放入超声波分散仪中超声匀化 1 d。然后将新剥离云母片置于其中，50 °C 条件下浸泡 7 d，取出云母片，在烘箱中烘干，即可模拟亲油储层岩石表面^[11]。配制 0.01%~0.5% 不同浓度的季铵盐表面活性剂蒸馏水溶液和盐水溶液，以正十二烷做油相，在规格为 50 mm×40 mm×40 mm 的水槽中，用悬滴法测试表面活性剂溶液与十二烷在天然云母片和亲油处理后的云母片表面的接触角。

1.3 实验结果与讨论

1.3.1 天然云母片表面

在室温下，0.1%~0.5% 不同类型季铵盐型表面活性剂溶液和十二烷在天然亲水云母片表面的接触角见图 1。由图 1 可知，不同类型的表面活性剂水溶液润湿行为不同。在低浓度下，OL1 低聚型表面活性剂将亲水表面变为亲油表面。随着浓度的增加，表面又逐渐恢复亲水润湿，二聚型表面活性剂低浓度下增强亲水润湿。后期影响逐渐减弱，单链型表面活性剂持续降低接触角。在盐水中，亦呈现类似的润湿行为，

与蒸馏水相比,盐水与十二烷在云母片表面的接触角更大。

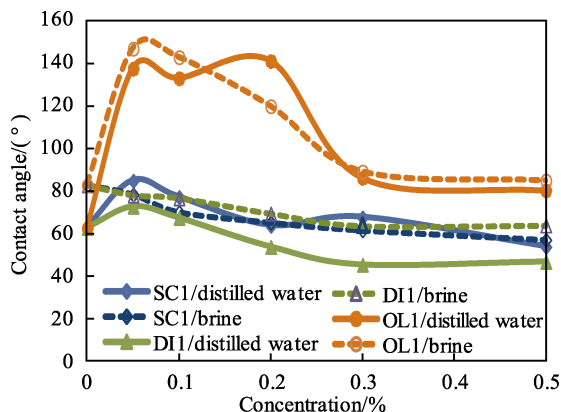


图1 不同表面活性剂溶液对天然云母片润湿性反转
Fig.1 Wettability reversal of natural mica surface by different surfactant solutions

该实验用表面活性剂均为季铵盐型阳离子表面活性剂,所有表面活性剂在云母片表面吸附形态是一致的。在亲水云母片表面,低浓度下,靠静电力形成单层吸附;较高浓度下,逐渐形成以分子为主的双层-多层吸附^[10-13]。碳链和极性基团共同作用了表面活性剂在亲水表面的润湿行为。

低浓度下,单链型表面活性剂为单层吸附,极性端电性吸附在表面,亲水性增强。极性端亲水作用强于碳链疏水作用,随浓度增加,接触角逐渐减小。对于二聚型表面活性剂,随着浓度的增加,极性端亲水作用与碳链疏水作用相近,对亲水云母片润湿影响不显著。

低聚型表面活性剂溶液润湿行为与二聚型和单链型明显不同。低浓度下,碳链疏水作用远强于极性端亲水作用,导致表面强亲油。随着浓度的增加,吸附作用促使极性端亲水作用和碳链疏水作用强度逆转,表面恢复亲水润湿特征。

1.3.2 亲油云母片表面

在室温下,不同类型季铵盐型表面活性剂溶液和十二烷在亲油云母片表面的接触角实验结果如图2所示。实验结果表明,相同类型季铵盐表面活性剂蒸馏水溶液和盐水溶液在亲油表面的润湿行为基本一致,但不同类型的季铵盐表面活性剂溶液在亲油表面润湿行为明显不同。表面活性剂碳链和极性基团的相互作用决定了表面活性剂在亲油表面的润湿行为。

在亲油表面,单链型季铵盐靠分子作用力吸附,低浓度下以单层吸附为主,极性端作用强于碳链疏水作用,表面表现出亲水润湿特征,一直持续至0.5%、双层-多层吸附^[10-13],亲水润湿行为弱化。二聚型季铵盐表面活性剂溶液在亲油表面的润湿行为与在亲水表面较为相似,极性端亲水作用与碳链疏水作用相当,吸附对表面润湿性表面影响不显著。低聚型季铵盐表面活性剂溶液,呈现出另一种润湿过程。在低浓

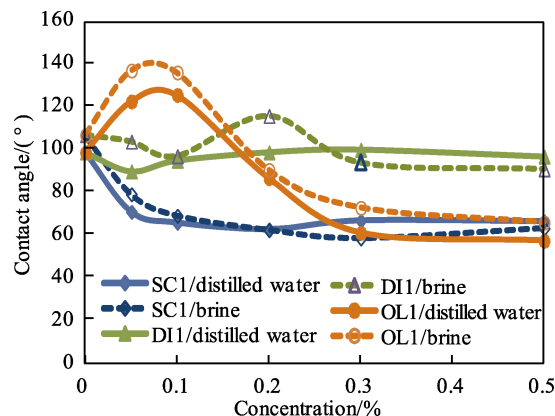


图2 不同表面活性剂溶液对亲油云母片润湿性反转
Fig.2 Wettability reversal of lipophilic mica surface by different surfactant solutions

度下,表面活性剂分子靠疏水作用吸附,表面活性剂极性端朝外,但其亲水作用弱于碳链疏水作用,表面呈现亲油特征。随着浓度的增加,吸附量增加,极性端亲水作用和碳链疏水作用强度出现逆转,表面呈现亲水润湿。与在亲水表面润湿行为一致,在亲油表面,低聚型表面活性剂溶液润湿接触角也持续降低。

纵观不同类型、不同浓度季铵盐表面活性剂在亲水和亲油表面的润湿行为,可以看出,无论是单链型、二聚型还是低聚型季铵盐表面活性剂,在表面的润湿行为取决于原始表面润湿特征和溶液中表面活性剂分子的聚集状态。这一特征,单链型和低聚型表面活性剂尤为突出,低浓度下,无论是亲水还是亲油表面,表面润湿特性决定了吸附机制,表面活性剂浓度决定了分子聚集状态,使得表面活性剂分子碳链疏水作用和极性亲水作用呈现不同的强度,二者综合,决定了最终表面活性剂润湿行为。

2 基于润湿机制建立表面活性剂润湿模型

基于前面的分析,结合不同类型季铵盐型表面活性剂的润湿初始状态和溶液中分子的聚集状态,建立了表面活性剂润湿模型,用润湿因子标度润湿过程。

2.1 润湿模型的建立

模型建立中,要求液滴不可压缩,忽略液滴质量对润湿与铺展的影响。表面活性剂溶液物性均匀,界面活性保持持续不变。当水或表面活性剂溶液接触云母片等表面时,基于云母片表面与溶液的电性作用或亲疏水作用,首先形成初始接触角。而后,液滴在润湿作用下铺展,接触角动态变化,与表面活性剂溶液聚集方式相关^[14-15]。本文立足于初始接触角和表面活性剂浓度,建立润湿力学模型,得到溶液润湿因子,标度润湿过程:

$$\frac{d\theta}{dt} = K(t) \quad (1)$$

式中： t 为液滴与云母片的接触时间，min； K 为接触角变化率常数， $(^{\circ})/\text{s}$ ，是液体在云母片表面的润湿速率，为润湿因子。 $K>0$ ，表明液滴铺展，接触角变小，其值越大，表明溶液性能越好； $K<0$ ，表明液滴回缩，接触角变大，其值越大，表明液滴回缩幅度越大。

设液滴在云母片表面的初始接触角为 θ_0 ，润湿平衡时，接触角为 θ_e 。润湿因子 K 是表面活性剂分子聚集状态的函数，满足以下条件：

$$\begin{cases} \theta = \theta_0, K = K_0, t = 0 \\ \theta = \theta_e, K = 0, t = t_e \end{cases}$$
$$K(t) = \frac{-K_0}{t_e}t + K_0 \quad (2)$$

将式（2）代入式（1）并积分，即可得表面活性剂溶液在云母片表面润湿的动力学，即：

$$\theta = \frac{K_0}{2t_e}t^2 - K_0t + \theta_0 \quad (3)$$

得到 K_0 的计算公式为：

$$K_0 = \frac{2t_e(\theta - \theta_e)}{t(t - t_e)} \quad (4)$$

通过润湿因子 K_0 和平衡时间 t_e 即可标度不同表面活性剂溶液的润湿性能和过程。

2.2 润湿模型验证

将不同类型、不同浓度季铵盐表面活性剂溶液在亲油、亲水云母片表面的接触角实验带入模型，分析不同溶液的润湿过程，得到润湿因子，部分实验结果见图 3。图 3 表明，模型计算与实验结果吻合度较高，曲线拟合系数在 0.8 以上，说明基于润湿机制的润湿模型有较强的适用性。

表 2、表 3 为单链型、二聚型和低聚型季铵盐表面活性剂溶液在亲水和亲油云母片表面的润湿行为参数。可以看出，在盐水中，油水接触角小，表面活性剂溶液与十二烷接触角变化幅度大，润湿因子较蒸

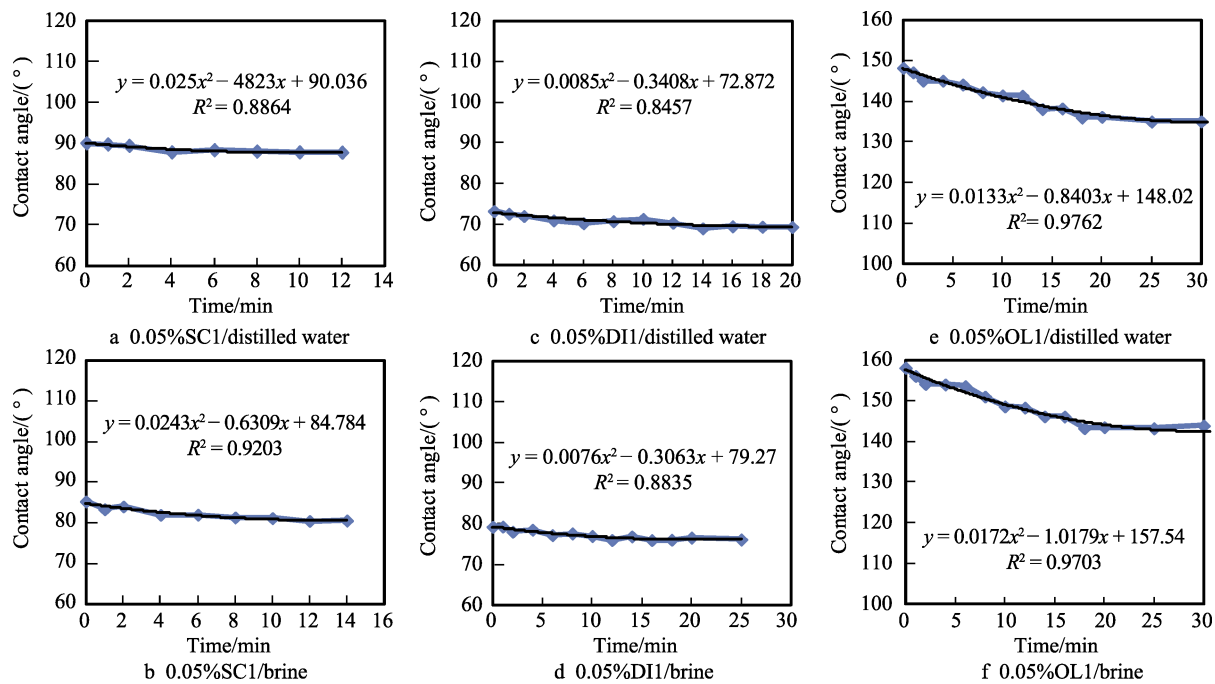


图 3 不同表面活性剂溶液在亲水云母片表面润湿曲线
Fig.3 Wetting curves of different surfactants on hydrophilic mica surface

表 2 表面活性剂溶液（0.05%）在亲水云母片表面的动态润湿参数
Tab.2 Dynamic wetting parameter of surfactant solution(0.05%) on hydrophilic mica surface

Surfactants	Surfactant type	Water	Initial contact angle/(°)	Equilibrium contact angle/(°)	Equilibrium time/min	$K_0/((^{\circ})\cdot\text{s}^{-1})$
SC1	single chain	distilled water	90.11	87.71	12	0.4
SC1	single chain	brine	85.33	80.64	14	0.67
DII	dimer typed	distilled water	73.33	69.43	20	0.39
DII	dimer typed	brine	79.31	76.29	25	0.28
OL1	oligomeric	distilled water	148.23	135.48	30	0.85
OL1	oligomeric	brine	138.23	108.23	35	1.11

表 3 表面活性剂溶液 (0.05%) 在亲油云母片表面的动态润湿参数表
Tab.3 Dynamic wetting parameter of surfactant solution(0.05%)on lipophilic mica surface

Surfactants	Surfactant type	Water	Initial contact angle/(°)	Equilibrium contact angle/(°)	Equilibrium time/min	$K_0/((^\circ)\cdot s^{-1})$
SC1	single chain	distilled water	66.11	73.16	30	-0.47
SC1	single chain	brine	70.24	79.61	35	-0.53
DI1	dimer typed	distilled water	86.33	90.18	35	-0.22
DI1	dimer typed	brine	96.26	101.65	35	-0.33
OL1	oligomeric	distilled water	112.23	127.66	40	-0.78
OL1	oligomeric	brine	118.42	139.33	45	-0.93

馏水中高。该环境中,表面活性剂界面活性高。二聚型季铵盐表面活性剂润湿因子最小,单链型表面活性剂润湿因子中等,低聚型表面活性剂润湿因子最高,与接触角变化结果一致。这说明在亲水云母片模型表面, $K_0 > 0$, 表明表面活性剂铺展; 在亲油表面, $K_0 < 0$, 油滴收缩。

建立的润湿动力学模型普适性较好,既适用于蒸馏水溶液,还适用于盐水溶液,既适用于描述亲水表面润湿性变化,又适用于描述亲油表面润湿性变化。

3 结论

1) 通过悬滴法测定接触角变化,将接触角变化与季铵盐表面活性剂结构相结合,分析了接触角变化原因和相应的润湿机制。季铵盐型表面活性剂润湿性能依赖于疏水基团与亲水基团的相互作用,与二聚型季铵盐表面活性剂相比,单链型和低聚型季铵盐表面活性剂极性基团的亲水作用更显著。

2) 结合润湿机制,建立了季铵盐型表面活性剂溶液在亲水亲油云母片表面的润湿力学模型,给出了相应的润湿因子。实验结果考证发现,该模型与实验结果较吻合,普适性强,能准确表征表面活性剂溶液润湿行为,有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] JADHUNANDAN P P, MORROW N R. Effect of wettability on waterflood recovery for crude-oil/brine/rock systems[J]. SPE reservoir engineering, 1995, 10(1): 40-46.
- [2] 宋新旺,程浩然,曹绪龙,等. 油藏润湿性对采收率影响的实验研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2009, 22(4): 49-52.
SONG Xin-wang, CHENG Hao-ran, CAO Xu-long, et al. Experimental study on the influence of reservoir wettability on oil recovery[J]. Journal of Petroleum and Chemical University, 2009, 22(4): 49-52.
- [3] 毕只初,俞稼镛. 改变固/液界面润湿性提高原油采收率的实验室研究[J]. 科学通报, 2000, 45(16): 1721-1727.
BI Zhi-chu, YU Jia-yong. Wettability alternation of liquid-solid interface to enhanced oil recovery[J]. Chinese science bulletin, 2000, 45(16): 1721-1727.
- [4] 毕只初,钱越英,徐飞,等. 癸烷在二氧化硅表面的油膜形成与表面润湿性[J]. 油田化学, 1997, 14(4): 52-55.
BI Zhi-chu, QIAN Yue-ying, XU Fei, et al. Investigation on oil film formation on silica surfaces in relation to their wettability[J]. Oilfield chemistry, 1997, 14(4): 52-55.
- [5] KOU J, TAO D, XU G. A study of adsorption of dodecylamine on quartz surface using quartz crystal microbalance with dissipation[J]. Colloids & surfaces A: Physicochemical & engineering aspects, 2010, 368(1): 75-83.
- [6] HIORTH A, CATHLES L M, MADLAND M V. The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability[J]. Transport in porous media, 2010, 85(1): 1-21.
- [7] 姚同玉,赵福麟. 季铵盐型表面活性剂的吸附特性研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2003, 18(1): 36-38.
YAO Tong-yu, ZHAO Fu-lin. Adsorptive property of quaternary cationic surfactants[J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute(Natural science), 2003, 18(1): 36-38.
- [8] 姚同玉,刘福海,刘卫东. 季铵盐型表面活性剂的驱油机理研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2003, 25(6): 43-45.
YAO Tong-yu, LIU Fu-hai, LIU Wei-dong. Study on oil displacement mechanisms of quaternary cationics[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute(Natural science), 2003, 25(6): 43-45.
- [9] 王凤清,姚同玉,李继山. 润湿性反转剂的微观渗流机理[J]. 石油钻采工艺, 2006, 28(2): 40-42.
WANG Feng-qing, YAO Tong-yu, LI Ji-shan. Microscopic porous flow mechanics of wetting alteration agents[J]. Oil drilling & production technology, 2006, 28(2): 40-42.
- [10] 郭丽梅,陈晴,高静,等. Gemini型阳离子表面活性剂在砂岩表面吸附及水润性研究[J]. 钻采工艺, 2015(5): 81-84.
GUO Li-mei, CHEN Qing, GAO Jing, et al. Study of Gemini surfactant absorption and wetting on sands[J]. Drilling & production technology, 2015(5): 81-84.

- [11] 张瑞, 胡冰艳, 樊开赞, 等. 阳离子型 Gemini 表面活性剂对固体表面润湿反转行为的研究[J]. 油田化学, 2011, 28(2): 152-157.
- ZHANG Rui, HU Bing-yan, FAN Kai-lai, et al. The study of the reversal wettability on lipophilic/hydrophilic surface of gemini surfactant[J]. Oilfield chemistry, 2011, 28(2): 152-157.
- [12] SAKAI K, MATSUHASHI K, HONYA A, et al. Adsorption characteristics of monomeric/gemini surfactant mixtures at the silica/aqueous solution interface[J]. Langmuir the ACS journal of surfaces & colloids, 2010, 26(22): 17119-17125.
- [13] WEI M, BOWMAN R S, WILSON J L, et al. Wetting properties and stability of silane-treated glass exposed to water, air, and oil[J]. Journal of colloid & interface science, 1993, 157(1): 154-159.
- [14] 郑源臻, 李庆钊, 代华明, 等. 沉积煤尘层表面渗透润湿模型的试验研究[J]. 中国煤炭, 2015, 41(7): 100-103.
- ZHENG Yuan-zhen, LI Qing-zhao, DAI Hua-ming, et al. Experimental study on wetting and permeating model of fallen coal dust surface[J]. China coal, 2015, 41(7): 100-103.
- [15] 杨静, 谭允祯, 伍修锐, 等. 煤尘润湿动力学模型的研究[J]. 煤炭学报, 2009, 34(8): 1105-1109.
- YANG Jing, TAN Yun-zhen, WU Xiu-kun, et al. Study on the dynamic model of wetting coal dust[J]. Journal of China coal society, 2009, 34(8): 1105-1109.