

文章编号:1674-2974(2016)06-0093-06

碱与表面活性剂在油水界面上的协同作用*

张海燕^{1,2}, 陈光莹¹, 张海波¹, 曾宪超², 梁志武^{1†}

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南省化石能源低碳化高效利用重点实验室, CO₂ 捕获、封存与利用国际合作中心(iccs), 湖南长沙 410082; 2. 钦州学院 石油与化工学院, 广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室, 广西钦州 535000)

摘要:通过对比油/碱(O/A)、油/碱-表面活性剂(O/AS)体系的动态界面张力,发现加入碱降低油水界面张力(DIFT_{min}),而高碱浓度下,界面张力反而升高;加入表面活性剂后,低碱浓度时界面张力升高,而高碱浓度下体系的界面张力显著降低.通过对比相同离子浓度下NaOH与NaOH-NaCl溶液与重油的界面张力发现,OH⁻也对高碱浓度下界面张力的升高具有重要的影响;通过测定油碱作用后从油相扩散至水相的总碳含量(TOC)的变化,发现油相扩散至水相的组分的量增加.综合考虑上述实验结果,认为NaOH和外加表面活性剂在油水界面上的协同作用为:NaOH与重油潜在的界面活性物质作用生成原位表面活性剂,外加表面活性剂取代原位表面活性剂在油水界面上发生吸附,促进原位界面活性物质离开油水界面,从而使得原油中潜在的界面活性物质得以与原油反应,进而生成更多的原位界面活性物质从而降低油水界面张力.

关键词:碱;表面活性剂;协同作用;油水界面

中图分类号:TE626.24

文献标识码:A

Synergism Between Alkali and Surfactant at Oil/Water Interface

ZHANG Hai-yan^{1,2}, CHEN Guang-ying², ZHANG Hai-bo², ZENG Xian-chao², LIANG Zhi-wu^{1†}

(1. Joint International Center for CO₂ Capture and Storage (iccs), Provincial Key Laboratory for Cost-effective Utilization of Fossil Fuel Aimed at Reducing Carbon-dioxide, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China; 2. Dept of Petroleum and Chemical Engineering, Guangxi College and Univ Key Laboratory of Beibu Gulf Oil and Natural Gas Resource Effective Utilization, Qinzhou Univ, Qinzhou, Guangxi 535000)

Abstract: By comparing the dynamic interfacial tension (DIFT) of oil/alkali and oil/alkali-surfactant, it was found that, compared with O/A system, the interfacial tension of O/AS system was higher at lower alkaline concentration and lower at higher alkaline concentration. It was also found that OH⁻ played an important role in increasing oil/Alkali interfacial tension by comparing the DIFT_{min} of Oil/NaOH and oil/

* 收稿日期:2015-06-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21446012, U1362112, 21276068), National Natural Science Foundation of China(21446012, U1362112, 21276068); 广西自然科学基金资助项目(2012GXNSFBA053031); 广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室资助项目(2015KLOG01)

作者简介:张海燕(1978-),女,河南郑州人,湖南大学博士后,钦州学院副教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: zwliang@hnu.edu.cn

NaOH-NaCl under similar ionic concentration. It was also observed that the amount of oil components diffusing into water phase increased with the decrease of interfacial tension. The oil droplet contracted during the measurement of interfacial tension after the oil components left the oil/water interface. Combining all the results together, the synergism between alkali and surfactant for reducing oil/aqueous solution could be deduced as: alkali reacted with oil to form in situ surfactant, added surfactants to stimulate the diffusion of in situ surfactants. Therefore, more surface active components in oil could diffuse to O/W interface, thus producing more in situ surfactants to reduce the oil/water IFT.

Key words: alkali; surfactants; synergism; O/W interface

随着常规原油的消耗,目前对重油的开采和利用显得越来越重要.我国的重油资源分布很广,重油的开采量约为1 260万吨/a,重油的开采是我国石油开采中的难题.化学驱是目前比较成熟的一种提高采收率的技术(EOR).随着针对提高重油采收率研究的进行,目前认为化学驱提高重油的采收率的机理主要为形成O/W或者W/O乳状液^[1-3],以及形成油带^[4-5]等,进而提高驱替液的驱替效率.而在化学驱的研究中,油和碱的相互作用对提高采收率是非常重要的.有研究发现当油与水有足够长的预接触时间以后,动态界面张力的最小值将消失.且加入碱后,界面膜扩张模量升高34倍^[6].由于电解质离子也会对油水的界面性质产生影响进而影响驱油效果^[7-8],所以国内外的学者就碱和表面活性剂间协同作用的机理进行了研究.有研究认为:NaOH中的Na⁺可以与原位形成的界面活性物质生成难以分解的皂类,进而造成油水界面张力的升高^[9].碱对于降低重油/碱溶液的界面张力具有十分重要的作用^[10-11].存在一最佳的碱浓度使油水界面张力降至最低^[12],碱通过和重油中的极性物质作用,原位生成表面活性物质来降低油水界面张力,向重油/碱体系中加入表面活性剂后,碱和表面活性剂间存在的协同作用可以显著降低界面张力至超低水平^[13-14].目前关于碱和表面活性剂在重油/水界面上协同作用机理的研究不多.Liu^[15]等研究了碱和重油的动态界面张力后认为碱和外加表面活性剂间的协同作用机理为碱与油样中的酸性物质作用生产原位表面活性剂,进而原位表面活性剂与外加的表面活性剂发生协同作用,显著降低界面张力.

目前的研究已经证实了碱和表面活性剂之间的确存在协同作用,而且碱和油样中的界面活性物质反应生成的原位表面活性剂可以更有效地降低油水界面张力^[12],但是关于碱和表面活性剂的协同作用

的机理仍不清楚.本文针对科特重油与不同碱溶液的动态界面张力进行了研究,通过观察界面张力的动态变化过程中界面活性物质在油水界面的扩散,来研究表面活性剂和碱的协同作用.

1 实验部分

1.1 油样和试剂

实验所用油样为科特重油(加拿大,萨斯喀彻温),粘度1 500 mPa·s(22.5℃),密度950.4 kg/m³,酸值1.4 mg KOH/g.进行实验前,油样在35℃下离心2 h以除去水和夹带的固体.

本实验中所用的碱为NaOH(分析纯),经过大量的实验筛选后,选用能较好降低科特重油与水界面张力的阴离子表面活性剂CS460.为了排除水中离子对界面张力的干扰,实验中用到的所有的溶液均采用去离子水配置.不同浓度碱溶液的pH值见表1,文中所用浓度为质量浓度.从表中数据可以看出,本文采用碱液的pH值都大于11.

表1 不同质量浓度NaOH溶液的pH值,30℃

Tab. 1 pH value of NaOH solution with different concentration

NaOH 质量浓度/%	pH 值
0.01	11.09
0.02	11.39
0.1	12.09
0.2	12.34
0.3	12.48
0.5	12.65
0.6	12.74
0.8	12.83

1.2 动态界面张力(IFT)的测量

用旋转滴界面张力仪(TX500,美国)测量不同油水体系的界面张力.当仪器的旋转速度达到设定

值后,每 12 s 记录一次界面张力值,将瞬时界面张力值对时间作图得到动态界面张力曲线,并利用相机对油滴进行拍照。

1.3 TOC(有机碳含量总值)的测量

利用 TOC-VE(岛津公司)来测量水相的总有机碳含量(TOC).将油样与不同的水溶液按照 1:5 的体积比混合后,静置使油水两相分离,然后测量水相的 TOC.通过比较混合前后水相 TOC 的变化,分析从油相扩散至水相的组分的变化。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂、碱对油水界面张力值影响

分别对不同浓度的表面活性剂溶液(50~800 $\mu\text{g/g}$)与油样的界面张力进行了测量,其结果如图 1 所示.结果表明,当只有表面活性剂存在时,含 50 $\mu\text{g/g}$ CS460 的油水体系的界面张力值较高(3.9 mN/m),将其浓度升至 100 $\mu\text{g/g}$,界面张力降至 1.3 mN/m .继续升高其浓度,界面张力变化不大.因此在本文中,采用表面活性剂的浓度为 100 $\mu\text{g/g}$ 时来考察表面活性剂和碱的协同作用。

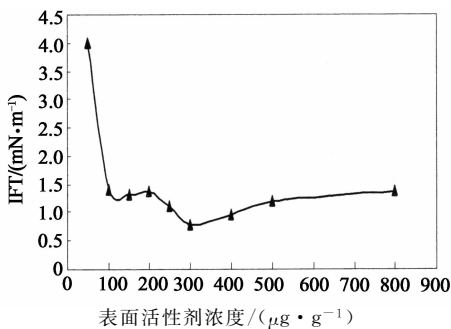


图 1 表面活性剂水溶液和油样间的界面张力
Fig. 1 DIFT_{\min} of oil/surfactant solution under different surfactant concentration

由于油碱体系的界面张力值动态变化趋势非常明显,且在不同的水相组成时,界面张力在出现最小之后上升的程度不一.有研究表明,体系的动态界面张力最小值对驱油效果的影响十分显著^[4,16],因此本文中的界面张力值采用的是动态界面张力的最小值(DIFT_{\min}).不同 NaOH 浓度下,油/水(含剂和不含剂)体系的界面张力值如图 2 所示.通过对比图 2 中数据发现,当碱浓度在 0.01%~0.08% 间变化时,碱浓度(或 pH 值)对 O/A 与 O/AS 体系界面张

力的影响是不同的.对于 O/A 体系, DIFT_{\min} 随着碱浓度(或 pH 值)的升高,先降低后增加,并在碱浓度为 0.03% 达到最小值.而对于 O/AS 体系, DIFT_{\min} 随着碱浓度(或 pH 值)的升高逐渐降低.对比 O/A 和 O/AS 体系,发现当碱浓度较低时,加入表面活性剂后 DIFT_{\min} 升高,而在较高碱浓度时(本文中高于 0.05%),O/AS 体系的界面张力显著低于 O/A 体系.上述数据表明,碱和表面活性剂之间的确存在协同作用,并且碱的量在其协同作用起重要作用。

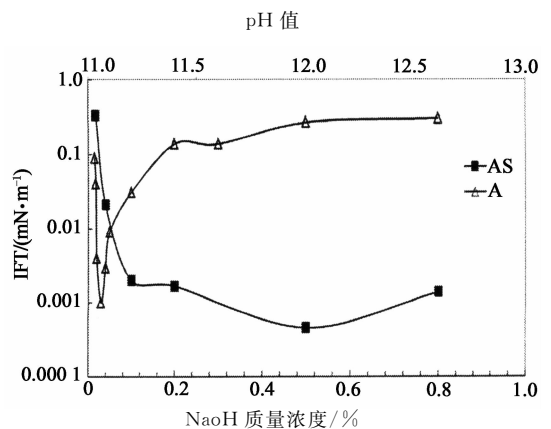


图 2 油/碱(O/A)和油/碱-剂(O/AS)体系的 DIFT_{\min} 与碱浓度(pH 值)的关系
Fig. 2 DIFT_{\min} of O/A and O/AS under different alkaline concentration

对于 O/A 体系随着碱浓度的变化 DIFT_{\min} 出现最小值的现象,有研究^[9]认为是由于 Na^+ 与生成原位表面活性剂结合成了难以分解的皂类物质,导致油水界面上的界面活性物质浓度降低.而对于 O/AS 体系,加入表面活性剂后,由于碱和表面活性剂的竞争吸附,需要较高的 OH^- 来有效降低油水界面张力,导致界面上 OH^- 浓度降低,没有足够的 OH^- 来进行反应,因此碱浓度升高,O/AS 体系的界面张力降低.然而根据该理论,并不能解释为何同样 Na^+ 浓度增加,但是 O/AS 体系的 DIFT_{\min} 在较高碱浓度下的界面张力较低的现象。

为了进一步确认是否由于 Na^+ 浓度的增加造成了油水界面张力的升高,分别向含 NaOH 0.02% 的溶液加入了不同量的 NaCl,使其离子浓度分别与一定浓度的 NaOH 相同,其组成见表 2.含有相同离子浓度的 NaOH 溶液及 NaOH-NaCl 混合溶液与重油的界面张力如图 3 所示(横坐标为与 NaOH-NaCl 具有相同离子浓度的 NaOH 溶液的浓度)。

表2 具有相同离子强度的NaOH和NaOH-NaCl溶液组成

Tab.2 Composition of NaOH and NaOH-NaCl having same ionic concentration %

NaOH 质量浓度	(NaOH + NaCl)质量浓度
0.02	0.02+0.00
0.04	0.02+0.03
0.10	0.02+0.12
0.20	0.02+0.26
0.30	0.02+0.41
0.50	0.02+0.70
0.80	0.02+1.14

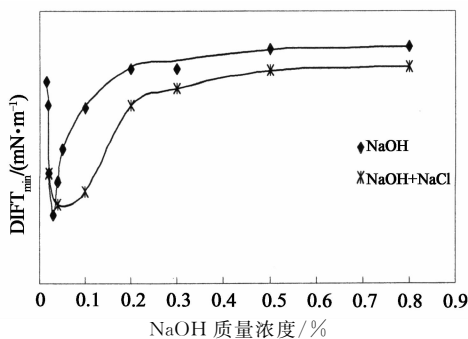


图3 相同离子浓度的NaOH

及NaOH-NaCl溶液与油样的DIFT_{min}
Fig.3 DIFT_{min} between oil and NaOH or NaOH-NaCl with same total ion concentration

从图3中可以看出,对于NaOH溶液和NaOH-NaCl混合溶液,当离子浓度相同时,两种溶液中的Na⁺浓度也相同,但是界面张力随整体离子浓度变化的趋势是不一样的.当溶液中只有NaOH时,相同的离子浓度下,其界面张力较高,当碱浓度超过了获得最小界面张力的碱浓度时,NaOH造成的界面张力的增加更为明显.上述现象表明,在高碱浓度下,界面张力在达到最小值后的升高不主要是由于溶液中增加的Na⁺与生成的界面活性物质生成皂类^[9]造成的,过量的OH⁻会造成油水界面张力的增加.

2.2 对油水动态界面张力的影响

为了进一步的研究碱和表面活性剂在油水界面上的相互作用,对O/A和O/AS体系的动态界面张力进行了研究.不同碱浓度下,O/A和O/AS体系的动态界面张力见图4和图5.

从图4中可以看出,当NaOH浓度为0.018%时,油/碱的瞬时界面张力(DIFT)迅速降至最低值0.04 mN/m;随着时间的延长,DIFT逐渐升高至0.1 mN/m;碱浓度升至0.02%和0.03%,其DIFT

比碱浓度0.018%时明显降低,且达到最低界面张力值的时间延长,界面张力在达到最低值后的升高趋势也不明显;继续升高碱浓度至0.05%~0.10%时,界面张力降至最低值,并维持在此水平基本不变;当碱浓度在0.1%~0.8%的范围内时,O/A体系界面张力的动态变化趋势大幅减弱.而对于O/AS体系(见图5),则当碱浓度较高时(0.1%~0.8%),体系界面张力仍然呈现显著的动态变化趋势.

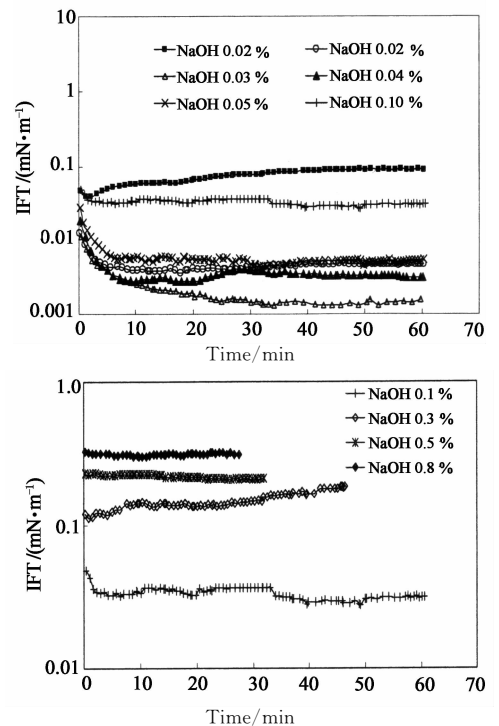


图4 O/A体系不同碱浓度下的动态界面张力
Fig.4 Dynamic interfacial tension of O/A under different alkali concentration

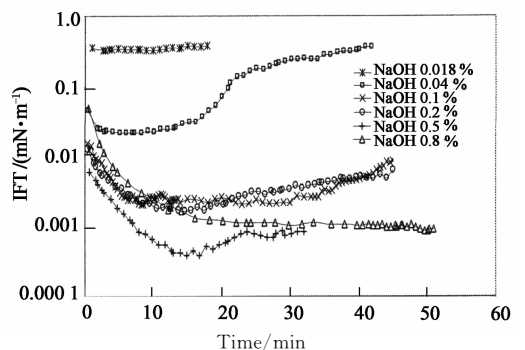


图5 O/AS体系不同碱浓度下的动态界面张力
Fig.5 Dynamic interfacial tension of O/AS under different alkaline concentration

界面张力的动态变化是由于界面活性物质在油水界面上的扩散引起的.因此根据上述现象可以推断,对于O/A体系,高的碱浓度抑制了原位生成的

界面活性物质在油水界面的扩散,导致界面张力的动态变化趋势不明显,而加入表面活性剂后,减弱了高碱浓度下对界面活性物质扩散的抑制作用,因此高碱浓度下,O/AS体系界面张力的动态变化趋势比O/A体系要明显得多。

2.3 油相中物质在界面的扩散

此外,在测量界面张力的过程中发现当水溶液中只含有NaOH时,随旋转时间的延长,油滴被拉长,但是油滴周围仅有较少的组分逐渐从油相扩散到水相;而加入100 μg/g的表面活性剂后,在油滴被拉长的过程中,看到深色组分从油相扩散到水相,且当油相中的组分扩散离开油水界面后,出现油滴收缩的现象。为了进一步研究外加的表面活性剂与碱的协同作用,对油样与NaOH和NaOH-表面活性剂溶液分别作用后水相的有机碳总含量(TOC)进行了分析(图6)。通过比较A和AS的TOC曲线发现,存在一最佳碱浓度使得水相TOC的增加值达到最大。加入表面活性剂后,最佳碱浓度的值由0.04%升至0.10%。超过最佳碱浓度后,TOC的增加值随着碱浓度的增加而降低。但是AS体系TOC增量的降低幅度比A体系的要小。与前面针对动态界面张力的分析结果一致,即在高碱浓度下,过量的OH⁻抑制了原位表面活性剂的扩散,而加入表面活性剂促进了油中界面活性物质向水相的扩散。

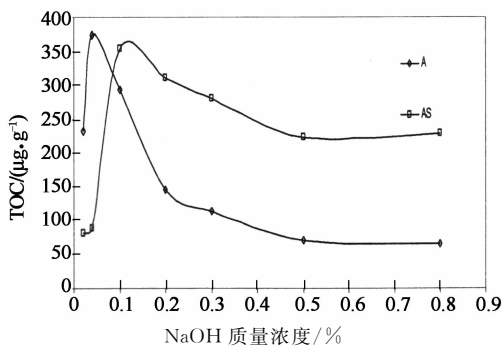


图 6 不同碱质量浓度下,油/碱和油/碱-剂体系中水相中 TOC

Fig. 6 TOC of aqueous phase of O/A and O/AS systems under different alkaline concentration

综合考虑上述实验现象可以推论出,碱与表面活性剂在油水界面上的协同作用机理为:NaOH在油水界面上与原油中潜在的界面活性物质作用,生成原位表面活性物质,进而降低油水界面张力。但是随着碱浓度的增加,Na⁺和OH⁻离子的量都增加,

一方面Na⁺可以与生成的表面活性物质作用生成皂类进而造成界面张力的升高,这一现象与之前的研究结果类似^[9,15];除此作用以外,另一方面过多的OH⁻的存在,造成了原位生成的表面活性物质难以离开油水表面,进而阻碍了OH⁻与原油中更多潜在的界面活性物质反应生成原位表面活性剂以降低油水界面张力。因此,在高碱浓度下,O/A体系的界面张力升高。

当碱和表面活性剂在油水界面上协同作用时,外加的表面活性剂会取代原位表面活性剂在油水界面上发生吸附,促进原位界面活性物质离开油水表面,使得原油中潜在的界面活性物质得以与原油反应,生成更多的原位界面活性物质从而降低油水界面张力。而且随着反应的进行,生成的原位界面活性物质的相对分子质量越来越大,其在油水界面的吸附对碱与油样中的潜在界面活性物质的反应造成的阻力越来越大,此时,外加表面活性剂将其取代后对降低界面张力的作用尤其明显。因此,在高碱浓度时,碱和表面活性剂的协同作用尤为明显。

3 结 论

本文通过对比不同条件下O/A和O/AS体系的动态界面张力及其扩散,并通过对比相同离子浓度下NaOH与NaOH-NaCl溶液与油的界面张力发现,高碱浓度下OH⁻离子对油水界面张力的升高起着重要作用。综合分析,认为油水界面上碱和表面活性剂的协同作用机理为碱与油相中的物质作用生成原位界面活性物质,而随着碱浓度的升高,过多的OH⁻会抑制界面活性物质的扩散,而表面活性剂可以取代原位界面活性物质吸附在界面上,促进原油中更多的界面活性物质得以与碱反应生成原位界面活性物质,从而显著降低油水界面张力。

参 考 文 献

- [1] KUMAR R, DAO E, MOHANTY K. Emulsion flooding of heavy oil[C]//SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 2010:1-13.
- [2] KUMAR R, DAO E, MOHANTY K. Heavy oil recovery by insitu emulsion formation[J]. SPE Journal, 2012, 17: 326-334.
- [3] DONG M, LIU Q, LI A. Displacement mechanisms of enhanced heavy oil recovery by alkaline flooding in a micromodel

- [J]. *Particuology*, 2012(10): 298–305.
- [4] ZHANG H, DONG M, ZHAO S. Which one is important in chemical flooding for enhanced court heavy oil recovery, lower interfacial tension or reducing water mobility[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(3): 1829–1836.
- [5] LIU Q, DONG M, MA S, *et al.* Surfactant enhanced alkaline flooding for Western Canadian heavy oil recovery[J]. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 2007(293): 63–71.
- [6] 马丽, 侯吉瑞, 赵凤兰, 等. 碱对超低界面张力形成及界面膜扩张流变性的影响[J]. *大庆石油地质与开发*, 2010, 29(6): 149–154.
- MA Li, HOU Ji-rui, ZHAO Feng-lan, *et al.* The effect of alkali on the formation of ultra low interfacial tension and disintention rheology behavior of interfacial film[J]. *Petroleum Geology & Oil Field Development in Daqing*, 2010, 29(6): 149–154. (In Chinese)
- [7] AUSTAD T, SHARIATPANAH S, STRAND S, *et al.* Low salinity EOR effects in limestone reservoir cores containing anhydrite: a discussion of the chemical mechanism[J]. *Energy and Fuels*, 2015(29): 6903–6911.
- [8] AKSULU H, HÅMSØ D, STRAND S, *et al.* Evaluation of low-salinity enhanced oil recovery effects in sandstone: effects of the temperature and pH gradient[J]. *Energy and Fuels*, 2012(26): 3497–3503.
- [9] TOUHAMI Y, HORN OF D, RANA V, *et al.* Effects of added surfactant on the dynamic interfacial tension behavior of acidic oil/alkaline systems[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2001, 239: 226–229.
- [10] PEI H, ZHANG G, GE J, *et al.* Study on the variation of dynamic interfacial tension in the process of alkaline flooding for heavy oil[J]. *Fuel*, 2013, 104: 372–378.
- [11] 蒋平, 葛际江, 张贵才, 等. 稠油油藏化学驱采收率的影响因素[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2011, 35(2): 166–171.
- JIANG Ping, GE Ji-jiang, ZHANG Gui-cai, *et al.* Influence factor on oil recovery efficiency for chemical flooding of heavy oil reservoir[J]. *Journal of China University of Petroleum: Natural Science*, 2011, 35(2): 166–171. (In Chinese)
- [12] ZHANG H, DONG M, ZHAO S. Experimental of the interaction between NaOH, surfactant and polymer in reducing heavy oil/brine interfacial tension[J]. *Energy & Fuels*, 2012(26): 3644–3655.
- [13] GUO J, LIU Q, LI M, *et al.* The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions[J]. *Colloid Surface A*, 2005, 273(13): 213–218.
- [14] 蒋平, 张贵才, 葛际江, 等. 碳酸钠体系提高稠油油藏采收率机理[J]. *大庆石油地质与开发*, 2010, 29(5): 146–150.
- JIANG Ping, ZHANG Gui-cai, GE Ji-jiang, *et al.* The mechanism of enhance oil recovery by Na₂CO₃ system[J]. *Petroleum Geology & Oil Field Development in Daqing*, 2010, 29(5): 146–150 (In Chinese)
- [15] LIU Qiang, DONG Ming-zhe, YUE Xiang-an, *et al.* Synergy of alkali and surfactant in emulsification of heavy oil in brine[J]. *Colloid Surface A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 273: 219–228.
- [16] 李华斌, 陈中华. 界面张力特征对三元复合驱油效率影响的实验研究[J]. *石油学报*, 2006, 27(5): 96–98.
- LI Hua-bin, CHEN Zhong-hua. Characteristics of interfacial tension and oil displacement efficiency with Alkaline surfactant polymer flooding technology[J]. *Acta Petroleum*, 2006, 27(5): 96–98 (In Chinese)