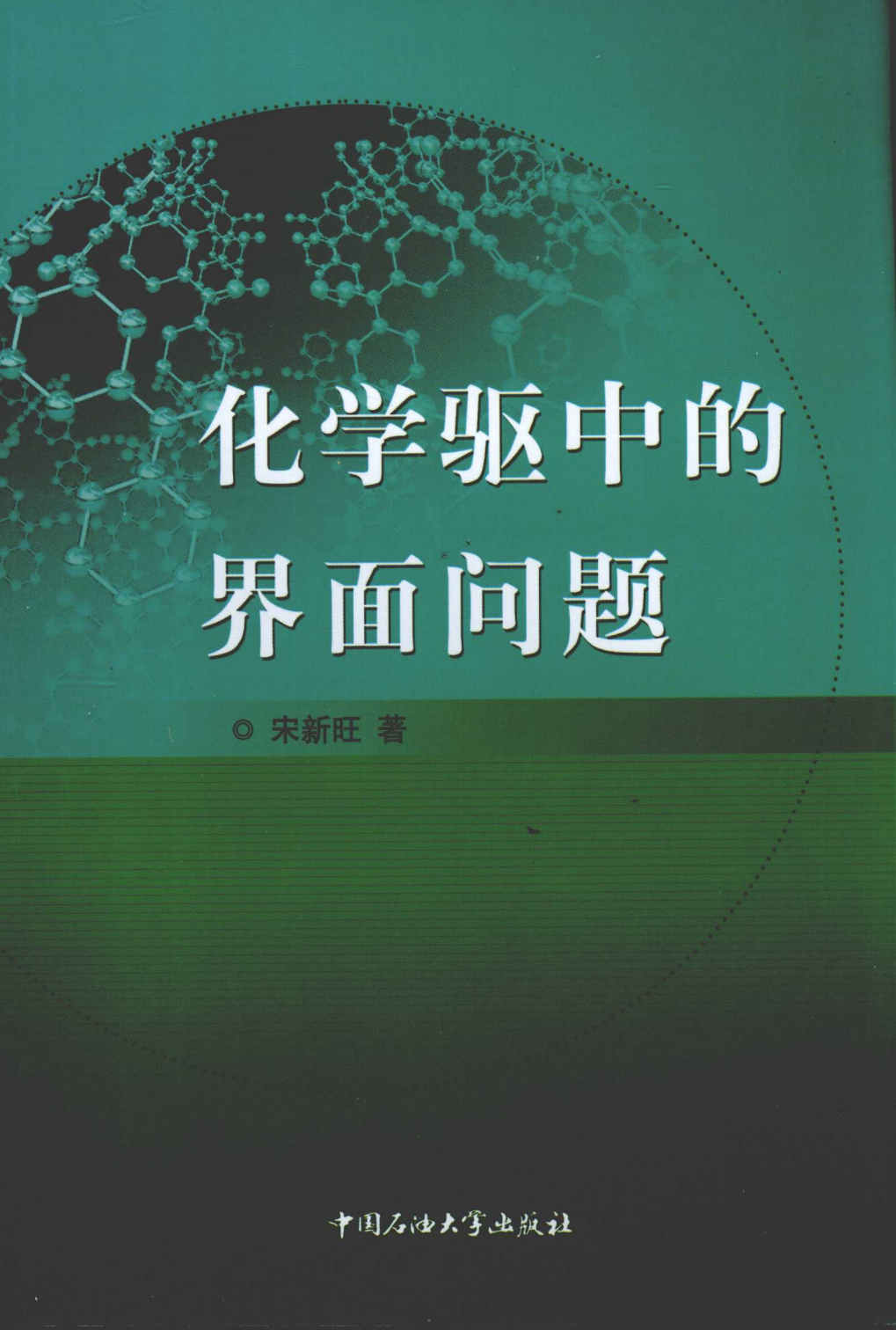


The background of the cover features a complex molecular structure, likely a polymer or a large organic molecule, rendered in a light blue/green color against a dark green background. The structure is composed of numerous interconnected spheres (atoms) and lines (bonds), forming a dense, three-dimensional network. The overall design is scientific and modern.

化学驱中的 界面问题

◎ 宋新旺 著

中国石油大学出版社

化学驱中的界面问题

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学驱中的界面问题/宋新旺著. —东营:中国石油大学出版社, 2009. 5

ISBN 978-7-5636-2313-6

I. 化… II. 宋… III. 化学驱油—界面—研究
IV. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 066709 号

书 名: 化学驱中的界面问题
作 者: 宋新旺

责任编辑: 付晓云 (电话 0532—86981530)

封面设计: 赵志勇

出 版 者: 中国石油大学出版社 (山东 东营, 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: suzhijiaoyu1935@163.com

印 刷 者: 东营石大博雅印务有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社 (电话 0546—8391809)

开 本: 140×202 印张: 8.75 字数: 230 千字

版 次: 2009 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 28.80 元

前言 PREFACE



我国目前面临着能源短缺与大量石油资源未能高效开发的突出问题,据预测,到 2010~2020 年,我国每年石油缺口将达到(1.6~2.7)亿吨,进口依存度达 47%~60%,但是由于技术水平的制约,目前平均原油采收率不到 35%。化学驱是大幅度提高采收率的有效措施,我国自 20 世纪 60 年代就开始化学驱油技术的室内研究,历经多年探索,特别是经过国家攀登 B 计划“复合驱强化采油中重大基础性研究”和 973 项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”的攻关,在国产化学剂研制、驱油机理认识、油藏精细描述、渗流规律和数学物理模拟、矿场先导试验等方面取得了重大进展,近年来大庆油田化学驱年产量一直在 1 200 万吨左右,胜利油田化学驱年产量也在 350 万吨以上,为国民经济的发展做出了巨大贡献。

界面现象是化学驱研究的关键问题。降低油水界面张力是化学复合驱的主要机理,界面膜性质对驱油效果的影响也日益受到关注,驱油剂在岩石表面的吸附损失和润湿性对驱油过程也有重要影响,泡沫驱中涉及的发泡、运移、消泡、再生等过程又与气-液

界面研究密不可分。可以说,对界面现象的认识程度直接影响到化学驱的效果。

本书以复合驱中涉及的界面现象为主要内容,共分为五章,第一章油水超低界面张力形成机理研究,第二章界面粘弹效应研究,第三章储层润湿性对渗流及驱油的影响机理,第四章表面活性剂在岩石表面的吸附损耗,第五章泡沫在孔隙介质中的产生、稳定、运移及再生。本书可供油田开发、油田化学和提高采收率研究的科学工作者、工程技术人员、管理人员以及高等院校石油工程专业师生参考。

本书的编写完成得益于许多人的帮助,中国石油大学(北京)侯吉瑞、张立娟教授和山东大学化学化工学院李英教授提供了部分研究成果,在此向他们表示衷心的感谢,同时也向在本书编写过程中提供支持与其他同志表示谢意。

由于时间仓促,书中难免存在疏漏和不当之处,敬请广大读者批评指正。

作者

2009年3月

目 录

CONTENTS

第一章 油水超低界面张力形成机理研究	1
第一节 表(界)面张力基础	1
一、表面活性剂在界面上的吸附	1
二、表(界)面张力的降低	5
第二节 表面活性剂在水相中的扩散和吸附行为	13
一、实验部分	13
二、表面活性剂在水相中的扩散和吸附理论	15
三、表面活性剂在水相中的动态行为	17
第三节 磺酸盐及其复配体系的表面动态行为	20
一、AS 与 LS 混合体系 cmc 及相互作用参数	21
二、SDBS 及复配体系的平衡态表面活性	22
三、SDBS 及复配体系的动态表面活性	26
第四节 磺酸盐与复配体系的界面活性及油相适	
应性	27
一、实验条件	28
二、磺酸盐对饱和烷烃的界面适应性	28
三、磺酸盐对芳烃的界面适应性	30
四、SDBS 与 Tween-80 复配体系的界面活性	31
五、SDBS 与 SLS 复配体系的界面活性	32
六、OAS 与 SDBS、SLS 复配体系的界面活性	33
七、四氢萘、蒽等多环芳烃对油—水界面张力的	
影响	34

八、盐度对表面活性剂界面活性的影响	35
九、饱和烷烃碳数对界面张力的影响	36
第二章 界面粘弹效应研究	37
第一节 界面扩张流变性质研究的实验手段和 理论基础	38
一、界面扩张粘弹性的测量	41
二、流体界面弛豫过程	51
第二节 烷基苯磺酸盐结构对油水界面扩张粘 弹性的影响	57
一、实验部分	57
二、浓度对不同结构烷基苯磺酸钠界面扩张模量 的影响	58
三、浓度对不同结构烷基苯磺酸钠界面扩张相角 的影响	59
四、不同结构烷基苯磺酸钠的界面弛豫过程	61
第三节 驱油体系化学剂间及其与有机活性物质 相互作用对界面扩张性质的影响	63
一、电解质对表面活性剂界面扩张性质的影响	64
二、聚合物对表面活性剂界面扩张性质的影响	67
三、表面活性有机物对表面活性剂界面扩张性质 的影响	79
第四节 二元复合驱现场体系界面扩张性质研究	80
一、原油的界面扩张流变性质	80
二、表面活性剂对原油界面扩张流变性质的影 响	80
三、聚合物对原油界面扩张流变性质的影响	82
第三章 储层润湿性对渗流及驱油的影响机理	84
第一节 润湿性基础	85
一、润湿性相关基本概念	85
二、油藏润湿性对油水渗流的影响研究	91

三、改变润湿性的方法	93
四、润湿性的评价方法	99
五、改变润湿性提高采收率机理研究	107
第二节 油水在微孔隙中流动特性研究	109
一、实验部分	110
二、水在微管中的流动特性	112
三、油在微管中的流动特性	114
四、机理探讨	115
第三节 油水在不同润湿性岩心中的渗流规律	
研究	117
一、岩心润湿性测量	117
二、强亲水岩心的渗流规律研究	119
三、中等润湿性岩心的渗流规律研究	121
四、强亲油岩心的渗流规律研究	125
第四节 不同润湿性岩心中的水驱油特性研究	129
一、实验材料与实验步骤	129
二、强亲水岩心的水驱油特性	130
三、中等润湿性岩心的水驱油特性	131
四、亲油岩心的水驱油特性	132
第四章 表面活性剂在岩石表面的吸附损耗	134
第一节 吸附作用概述	135
一、吸附的分类	135
二、表面活性剂在固—液界面吸附的研究方法	136
三、表面活性剂在固—液界面的吸附规律	144
第二节 阴离子表面活性剂在固—液界面吸附规律	
研究	148
一、实验部分	149
二、SDBS 在高岭土上的吸附	152
三、SDBS 在蒙脱土上的吸附	159
四、SDBS 在石英砂上的吸附	164

第三节 非离子表面活性剂在固—液界面吸附规律	
研究	169
一、实验部分	170
二、TX-100 在高岭土上的吸附规律研究	172
三、TX-100 在蒙脱土上的吸附规律研究	173
四、TX-100 在石英砂上的吸附规律研究	173
五、TX-100 在固液界面吸附的影响因素研究	174
第四节 表面活性剂在固—液界面的吸附动力学	
研究	179
一、实验部分	180
二、纯水中三种表面活性剂的吸附动力学曲线	181
三、矿化水中三种表面活性剂的吸附动力学曲线	182
四、吸附动力学参数的估算	185
第五节 聚合物对表面活性剂在固体表面吸附的影响	
影响	188
一、HPAM 在石英砂上的吸附	188
二、聚合物对 SDBS 在固体表面吸附的影响	189
三、聚合物对 TX-100 在固体表面吸附的影响	192
四、SLS 在固—液界面的吸附规律研究及聚合物对吸附的影响	194
第六节 表面活性剂在固—液界面吸附模型的建立	197
一、概述	197
二、非均匀表面两阶段吸附模型	201
三、改进后的两阶段吸附模型	205
第五章 泡沫在孔隙介质中的产生、稳定、运移及再生	
再生	208
第一节 泡沫的稳定	209
一、稳态泡沫的稳定性及影响因素	212
二、多孔介质中流动泡沫的稳定性	218

三、泡沫剂的动态参数与泡沫的动态稳定性	222
第二节 孔隙介质中泡沫的产生	226
一、表面活性剂种类和分子结构与泡沫产生 的关系	229
二、介质孔隙大小与泡沫产生的关系	230
三、表面活性剂浓度对泡沫产生的影响	231
四、气体注入速度对泡沫产生的影响	232
五、聚合物对泡沫产生的影响	233
第三节 孔隙介质中泡沫运移的影响因素	234
一、表面活性剂种类及分子结构与泡沫运移 的关系	234
二、介质孔隙大小对泡沫运移的影响	241
三、表面活性剂浓度对泡沫运移的影响	244
四、聚合物对泡沫运移的影响	245
五、气体注入速率对泡沫运移的影响	247
第四节 泡沫的再生	249
一、单一表面活性剂的起泡能力、抗稀释能力和 低浓度封堵能力	249
二、聚合物强化泡沫剂的起泡能力、低浓度封堵 能力	251
第五节 聚合物和表面活性剂的相互作用对泡沫 性能的影响	252
一、HPAM 和表面活性剂混合溶液的动态表面 张力	253
二、聚合物对泡沫剂起泡能力的影响	254
三、聚合物对泡沫的表现粘度的影响	255
四、HPAM 对泡沫析液的影响	256
五、HPAM 与表面活性剂的相互作用对泡沫稳定性 的影响	257
参考文献	260

第一章 | Chapter One

油水超低界面张力形成机理研究

理论研究和现场实践均表明,尽管影响复合驱油效果的因素很多,但在油藏条件确定的情况下,复合驱配方的选择是最关键的问题。根据 20 多年的研究经验,使油水界面张力降到 10^{-3} mN/m 以下成为筛选复合驱配方最重要的指标。人们的研究大多集中在开发可使体系界面张力降低到 10^{-3} mN/m 的化学剂和驱油体系,但关于表面活性剂致效机理的理论研究相对缺乏,使得驱油配方的筛选缺乏必要的理论指导。随着研究的深入,迫切需要从分子水平出发研究构效关系,从微观角度认识致效过程,深入研究原油和表面活性剂及表面活性剂之间的相互作用,指导新型驱油剂的研制和驱油配方设计。

第一节 表(界)面张力基础

一、表面活性剂在界面上的吸附

表面活性剂是一种两亲物质,它溶于水后,具有疏水性的亲油

链将表面活性剂分子拉向溶液的表面,产生定向吸附,亲油链朝向气相,亲水头浸没于水相中(图 1-1)。表面活性剂的这种向表面“富集”的结果,改变了表面性质,导致气—液表面张力下降以及易于发泡和消泡;如果“富集”发生在液—液界面上,则使液—液界面张力下降以及易于发生乳化和破乳;如果“富集”发生在液—固界面上,则易于发生润湿与反润湿、分散与絮凝等。总之,上述这些作用都是表面活性剂分子在表面或界面上吸附的结果,而且吸附量与溶液浓度、表面或界面张力之间符合 Gibbs 吸附公式:

$$\Gamma = - \frac{1}{2.3RT} (d\gamma/d\lg a) \quad (1-1)$$

式中: γ ——表面(或界面)张力;

a ——吸附平衡时表面活性剂的活度;

Γ ——溶质的表面过剩,也叫表面浓度或吸附量, mol/cm^2 ;

R ——摩尔气体常数,其值为 $8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——绝对温度。

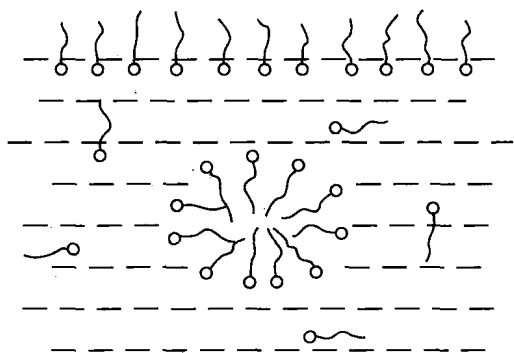


图 1-1 表面活性剂在溶液表面的定向吸附和在溶液内部形成胶团

此式表明,若 $d\gamma/d\lg a$ 为负,即溶液的 γ 随溶质浓度的增加而下降,则溶质的表面过剩是正的,也就是说表面层的溶质浓度大于溶液内部,即溶质在表面上富集。反之,若 $d\gamma/d\lg a$ 为正,则溶质的表面过剩是负的,即表面层的溶质浓度小于溶液内部,发生负

吸附。在计算吸附量时,首先通过实验求得 $\gamma - \lg a$ 的关系曲线,然后在确定的 a 下作 $\gamma - \lg a$ 曲线的切线,其斜率为 $d\gamma/d\lg a$,代入式 (1-1) 即可计算出表面活性剂在一定温度时的吸附量,在 $\gamma - \lg a$ 曲线上的拐点即为表面活性剂的临界胶团浓度 cmc (图 1-2)。

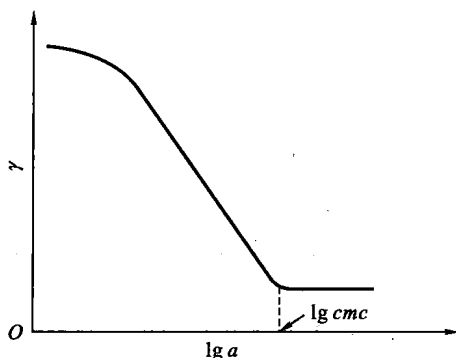


图 1-2 $\gamma - \lg a$ 图

在油—水界面也产生类似气—水界面的吸附,由于“油”相相对密度大于“气”相,在平衡溶液状态下,表面活性剂的烷基链更易于进入“油”相而被吸附,即表面浓度较大;在浓溶液情况下,即接近饱和吸附的情况下,“油”相分子可能插入吸附的表面活性剂分子烷基链之间,而使表面吸附量减少。

对于离子型表面活性剂在溶液表面的吸附, Gibbs 吸附公式写作:

$$\Gamma_{\max} = - \frac{1}{2 \times 2.3RT} [d\gamma/d(\lg c + \lg f_{\pm})] \quad (1-2)$$

式中, $f_{\pm}$ 为平均活度系数,可根据 Debye-Hückel 强电解质理论进行计算:

$$\lg f_{\pm} = -B |z_+ z_-| I^{1/2} / (1 + 0.33aI^{1/2}) \quad (1-3)$$

式中, I 为溶液的离子强度 ($I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$); z 为离子电荷; a 是离子间的平均距离,以 $10^{-10} \text{ m} (\text{\AA})$ 为单位,通常对于小离子,如

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ 等, a 取 0.3, 对表面活性剂离子, a 取 0.6; B 是与温度和溶剂性质有关的常数, 在 25 °C 的水溶液中 B 为 0.509, 40 °C 时 B 取 0.526。式(1-3)中的 $\lg f_{\pm} = (\lg f_+ + \lg f_-)/2$ 。

对于 1-1 型阴离子表面活性剂 $\text{R}^- \text{X}^+$, 在过量无机电解质存在时, $\Gamma_{\max}$ 可由下式得到:

$$\Gamma_{\text{R}^-, \max} = - \frac{1}{2.3RT} [\text{d}\gamma/\text{d}(\lg c_{\text{R}^-} + \lg f_{\pm})] \quad (1-4)$$

影响离子型表面活性剂表面吸附量的因素很多, 如表面活性剂的结构、无机电解质、温度等。

(1) 离子型表面活性剂结构对其溶液表面吸附的影响: 主要体现在亲水基之间的电性排斥和表面活性剂分子尺寸的影响。由于电性排斥作用, 离子型表面活性剂的极限吸附量小于分子尺寸相近的非离子型表面活性剂; 在所带电荷相同的情况下, 分子截面积大的极限吸附量较小, 亲水基和疏水的尾链都有可能决定分子截面积的大小, 而直链疏水基的长度对吸附量的影响较小。

(2) 无机电解质的影响: 离子型表面活性剂无机电解质的加入通常使吸附量增加。一方面是改变了溶液的离子强度, 因而改变了表面活性剂离子的活度, 吸附作为一种平衡性质, 必然随吸附物活度的改变而改变。另一方面是增加了反离子的浓度而有利于反离子与表面活性离子结合, 进而削弱了它们在吸附层中的电性排斥, 导致吸附量增加。

(3) 温度的影响: 对于离子型表面活性剂, 一般的规律是, 温度上升, 极限吸附量减少。主要是因为电性排斥不会因温度上升而减弱, 但分子热运动会随温度上升而增强, 使得吸附量有所下降。对于聚氧乙烯类的非离子型表面活性剂, 升高温度对极限吸附量的影响不大, 但在低浓度时, 非离子型表面活性剂的吸附量往往随温度上升而增加, 这可能是由于升高温度使聚氧乙烯链水合程度降低, 定向吸附分子所占面积减小。

二、表(界)面张力的降低

表面活性剂在溶液中使溶剂(一般为水)的表面张力(或油—水界面张力)降低,是其表面活性的标志,也是表面活性剂的最重要的性质之一。溶液表面张力的降低,可作为表面活性剂表面活性的量度。根据大量实验结果的分析、归纳,表面张力降低的量度可分为两种:一是降低溶剂表面张力至一定值时所需表面活性剂的浓度,二是表面张力降低所能达到的最大程度(即溶液表面张力达到的最低值,而不是表面活性剂的浓度)。前一种量度称为表面活性剂表(界)面张力降低的效率,后一种则称为表面活性剂表(界)面张力降低的能力,效率与能力不一定平行。例如,对于表面活性剂同系物水溶液, γ_{cmc} 值都基本上相同,但 cmc 随疏水链碳原子数增加而降低,即表面活性剂表面张力降低的效率增大而表面张力降低的能力不变。以 $C_n H_{2n+1} SO_4 Na$ 系列($n=8\sim 12$)为例, cmc 随 n 增加 1 而减小一半,而溶液的 γ_{cmc} 基本不变(约 40 mN/m)。又如, $C_{12} H_{25} SO_4 Na$ 的 cmc 约为 8 mmol/L, γ_{cmc} 约为 39 mN/m; $C_8 H_{17} SOCH_3$ 的 cmc 约为 27 mmol/L, γ_{cmc} 约为 26 mN/m。这就表明,虽然 $C_{12} H_{25} SO_4 Na$ 的降低表面张力的效率较好,但其降低表面张力的能力却比 $C_8 H_{17} SOCH_3$ 差。下面我们对降低表(界)面张力的效率和能力作进一步具体的讨论。

1. 表面活性剂表(界)面张力降低的效率

根据表面吸附的 Gibbs 定理,表面张力降低即表示表面发生正吸附,表面上的溶剂分子被表面活性剂分子所取代,产生“表面过剩”。

自表面过剩(Γ)的定义,可以近似地得出:

$$C_{2s} = \frac{1}{d} \frac{000\Gamma}{d} + C_2 \quad (1-5)$$

式中, C_{2s} 及 C_2 分别表示表面浓度及内部浓度, mol/L; d 为表面相(区域)的厚度, cm; Γ 以 mol/cm² 表示。对于表面活性剂,一般有:

$$\Gamma \approx (2 \sim 5) \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

$$d \approx (2 \sim 5) \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$C_2 \leq 0.1 \text{ mol/L}$$

于是 $C_2 \approx 1000 \Gamma/d$, 而 $C_{2s}/C_2 \approx 1000 \Gamma/(dC_2)$ 。

在一般情形下,当表面张力降低 20 mN/m 时, Γ 即接近最大值(Γ_m)。此时,对大多数表面活性剂而言,其疏水链在表面上可以说是或多或少地处于定向直立或倾斜状态。若假设表面区域厚度 d 取决于表面活性剂分子在表面的高度,则 d 与每个吸附分子的平均面积 A^2 成反比: A^2 越大,则分子越倾斜; A^2 越小,则分子在表面越接近于直立状态。亦即:

$$A^2 = \frac{K}{\Gamma} = K' \frac{1}{d} \quad (1-6)$$

K 与 K' 皆为常数,于是 Γ/d 即为一常数,则有:

$$\frac{C_{2s}}{C_2} = \left(\frac{K_s}{C_2} \right)_{\pi=20} \quad (1-7)$$

式中, $K_s = 1000 \Gamma/d = 1000 K/K'$ 。此关系表明,降低 20 mN/m 表(界)面张力所需表面活性剂的浓度,可以作为表(界)面张力降低的效率的量度。由此式看出,所需浓度越低,效率越高。

可以近似地用热力学函数自由能(G)表示这种关系:

$$\frac{C_{2s}}{C_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1-8)$$

ΔG 为将一表面活性剂分子自溶液内部迁移至表面相的自由能变化。在 $\pi=20$ 时,有:

$$\lg \frac{C_{2s}}{C_2} = \lg \left(\frac{K_s}{C_2} \right)_{\pi=20} = -\frac{\Delta G}{2.3RT} \quad (1-9)$$

此时可写为:

$$pC_{20} = \lg \left(\frac{1}{C_2} \right) = -\frac{\Delta G}{2.3RT} - \lg K_s \quad (1-10)$$

pC_{20} 即 $-\lg(C_2)_{\pi=20}$ 。 pC_{20} 值越大,表示降低表面张力的效率越高。

对于有直链结构的表面活性剂,如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{W}$ (W 表示亲水基), ΔG 可分解为 $\Delta G(\text{CH}_3)$, $\Delta G(\text{CH}_2)$ 及 $\Delta G(\text{W})$ 。于是:

$$\Delta G = n\Delta G(\text{CH}_2) + \Delta G(\text{W}) + [\Delta G(\text{CH}_3) - \Delta G(\text{CH}_2)] \quad (1-11)$$

式中, $[\Delta G(\text{CH}_3) - \Delta G(\text{CH}_2)]$ 为恒值(常数)。

将式(1-11)代入(1-10)式,得:

$$pC_{20} = n \frac{-\Delta G(\text{CH}_2)}{2.3RT} + \frac{-\Delta G(\text{W})}{2.3RT} + K_1 \quad (1-12)$$

式中, $K_1 = \frac{\Delta G(\text{CH}_2) - \Delta G(\text{CH}_3)}{2.3RT} - \lg K_s$ 。

对于直链表面活性剂同系物,即有相同亲水基者,在温度相同时, $\Delta G(\text{W})$ 近似相等,故得:

$$pC_{20} = \frac{-\Delta G(\text{CH}_2)}{2.3RT} n + K_2 \quad (1-13)$$

常数 K_2 反映亲水基迁移至表面的自由能增加, K_2 一般为负值,其值越大,表示亲水基迁移至表面的自由能越多。

在水溶液中,表面活性剂的效率随其疏水性增强而增加。效率因子 pC_{20} 是直链疏水基中碳原子数的线性函数。图 1-3 即表明一些表面活性剂同系物的 pC_{20} 与直链疏水基中碳原子数的关系。经验表明,疏水基中的一个苯环($-\text{C}_6\text{H}_4-$)约相当于 3.5 个 CH_2 基。疏水链有分支或双键时,表面活性剂降低表面张力的效率变小;与同碳原子数的直链相比,带有分支的链所起的作用大致等于同碳原子数直链的 2/3。例如,已知某物质结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2-$  $-\text{SO}_3\text{HNa}$, 它降低表面张力的效率在正十烷基苯磺酸钠与正十二烷基苯磺酸钠之间。若将 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 作为支链,则其效率即相当于直链的 2/3。当亲水基不在疏水链端点位置时,实际上疏水链即有分支存在。例如,对位正十二烷基 6-苯磺酸钠 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})-$  $-\text{SO}_3\text{HNa}$ 其表面张力降低