

关于酸性油/碱水体系界面性质的 一个改进的模型

刘 璞 董明哲 张履芳 朱亚杰

(华东石油学院北京研究生部)

引 言

碱水驱的方法简单,成本较低,但驱油机理复杂。迄今人们提出的机理不下八种^[1],各种解释都承认这一事实:原油中的某些组分和碱反应生成表面活性物质,它吸附于油/水界面,使界面张力显著降低;同时,使界面电势、界面粘度等性质发生变化。

已经公认,界面张力愈低,低张力区愈宽,则驱油效率愈佳。D. O. Shah等还认为^[2]:界面电势愈大,则驱油效率愈高。当碱浓度改变时,界面张力常出现一极小值(r_{min}),而界面电势存在一极大值(U_{max})。此二界面性质的变化规律随原油性质、温度、碱的类型和浓度、盐的类型和浓度等因素而异,在这方面,已有较多实验结果的报导^[3,4,5]。

对于给定的原油,在温度一定时,只有在某一合适的碱浓度及盐浓度范围内,才能获得较宽的低界面张力区及较大的界面电势。因之,在针对某油层进行碱水驱的方案设计之前,室内实验的重要内容之一是确定最佳的碱水驱配方,为此,需进行大量的筛选工作。

尽管一些界面性质的变化规律已是众所周知的,但是关于存在 r_{min} 的机理,观点不一。从Gibbs热力学的观点, r 的变化主要应决定于水相中表面活性离子的活度。近几年来,T.F. Yen^[6,7]、Radke^[1]、Wasan^[8]等分别提出了各自的化学模型,导出了平衡状态下各变量对水相中表面活性成分的关系式。但是,在他们的化学模型中,都假设所形成的活性物是强亲油的单一羧酸,忽略了水相中有胶束形成的可能。实际上原油中能与碱反应而生成活性物的品种是多种多样的,其钠盐从强亲水到强亲油的都可能有,因而其化学模型有一定的局限性。

本工作考虑了pH及盐浓度对胶束形成的效应,按照Ramakrishnan和Wasan^[8]的处理方法,引用Davies的荷电膜理论,提出了一个改进的数学模型。选用合适的参数,可以得出不同变量值时的 r 和 U 。

选择煤油(含油酸)/NaOH溶液(含NaCl)为模拟体系,实验测定了不同NaOH、NaCl及油酸浓度时平衡体系的界面张力和电泳淌度,并将计算结果和实测值作了比较。此外,测定了不同NaOH、NaCl浓度时油酸钠的临界胶束浓度(CMC),归纳出经验关系式,用之于模型计算中。

本工作的主要目的是:1)从机理上解释 r_{min} 及 U_{max} 的存在及各变量对极值位置变化的影响规律;2)为了减少筛选配方的工作量,希望建立一个基本合理的数学模型,可以用于预测最佳配方的组成;3)在选择合适的理化参数后,期望本模型可用于碱水驱的数值模拟中。

理 论 处 理

体系中的平衡关系如图(1)所示, 设油相中所含的酸为HA, 水相内含NaOH和NaCl。酸碱反应生成的皂为NaA。体系达到平衡后, 在油、水两相中存在酸的分配、皂的分配、酸的电离平衡等。图1中HA_o代表油相中的酸, HA_w代表水相中的酸。NaA_o代表分配于油相中的钠皂。A⁻是水相中以单体存在的皂负离子, 它是能够吸附于油/水界面的主要组分。承认在某离子强度下当皂在水相中达到某个浓度时会形成胶束(用M表示), 略去水和油的相互溶解, 不考虑可能产生的酸皂缔合物(如HA·NaA等)。

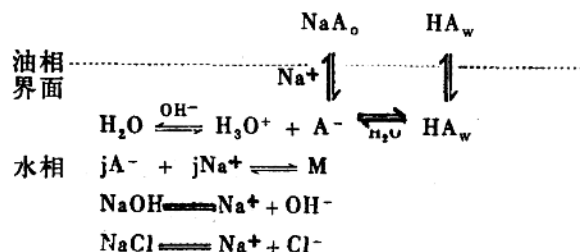


图 1 酸性油/碱水体系中的平衡关系

A⁻在水相中的浓度可从以下关系得出:

油酸在油、水两相中的分配平衡为:



分配系数

$$k_D = (\text{HA}_o) / (\text{HA}_w) \quad (1)$$

(HA_o) 为平衡油相中油酸的浓度, (HA_w) 为平衡水相中油酸的浓度。

油酸在水相中的电离平衡为:



电离平衡常数

$$k_A = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{A}^-) / (\text{HA}_w) \quad (2)$$

(A⁻) 为皂负离子在平衡水相中的单体浓度。

水的电离平衡常数

$$k_w = (\text{H}_3\text{O}^+)(\text{OH}^-) \quad (3)$$

油酸钠在煤油中溶解度极小^[9,10], 因此略去油相中的皂。

煤油中的油酸和 NaOH 反应生成表面活性剂(皂), 其浓度随着水相 pH 的升高而增加(对应某一油相酸浓度有一限度)。油酸钠是水溶性皂, 水相中又有 NaCl 和反应剩余的 NaOH 存在。因之, 当皂浓度大于此离子环境下的 CMC 时, 水相中就会有油酸钠的胶束出现。引用胶束形成的相分离模型, 此缔合平衡可表示为:



设油、水两相体积分别为 V_o、V_w, 油、水体积比 S = V_o/V_w。

A 的物料衡算方程为:

$$V_w(\text{HA}_w) + V_w(\text{A}^-) + jV_w(\text{M}) + V_o(\text{HA}_o) = V_o(\text{HA}_o)_o$$

式中 $(\text{HA}_o)_o$ 为油相中油酸的初始浓度, (M) 为胶束的摩尔浓度。比较各项的相对大小, (HA_w) 可以略去, 上式可简化为:

$$(\text{A}^-) + j(\text{M}) = S[(\text{HA}_o)_o - (\text{HA}_o)] \quad (4)$$

钠的物料平衡算方程为:

$$V_w(\text{Na}^+) + jV_w(\text{M}) = V_w(\text{C}_1 + \text{C}_2)$$

约去 V_w 得:

$$(\text{Na}^+) + j(\text{M}) = \text{C}_1 + \text{C}_2 \quad (5)$$

式中 C_1 和 C_2 分别是水相中 NaOH 和 NaCl 的初始浓度。

水相中的电平衡方程为:

$$(\text{H}^+) + (\text{Na}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{A}^-) + (\text{Cl}^-)$$

在高 pH ($\text{pH} > 9$) 时, $(\text{H}^+) \ll (\text{Na}^+)$, (H^+) 可以忽略不计。因 $(\text{Cl}^-) = \text{C}_2$, 故有:

$$(\text{Na}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{A}^-) + \text{C}_2 \quad (6)$$

将常数 k_D 、 k_A 和 k_W 合并, 令

$$k = k_W k_D / k_A = (\text{HA}_o)(\text{OH}^-) / (\text{A}^-) \quad (7)$$

当没有胶束形成时, $(\text{M}) = 0$, 联立方程 (4) — (7), 可化为下列方程组, 由之可得胶束形成之前水相中 A^- 的浓度:

$$\begin{cases} (\text{OH}^-) = \text{C}_1 - (\text{A}^-) \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} (\text{A}^-) = \frac{S(\text{HA}_o)_o}{1 + KS/(\text{OH}^-)} \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} \text{C} = \text{C}_1 + \text{C}_2 \end{cases} \quad (10)$$

C 为水相中电解质的总浓度, 由于各离子都是 1 价, 故 C 在数值上即等于离子强度 ($I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$)。

当有胶束存在时, $(\text{M}) \neq 0$, 联立以上各平衡关系式, 得下列方程组:

$$\begin{cases} (\text{OH}^-) = \frac{1}{2} [\text{C}_1 - S(\text{HA}_o)_o] + \sqrt{\frac{1}{4} [\text{C}_1 - S(\text{HA}_o)_o]^2 + SK(\text{A}^-)} \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} \lg(\text{A}^-) = f(\text{C}) \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \text{C} = \text{C}_2 + (\text{OH}^-) + (\text{A}^-) \end{cases} \quad (13)$$

(12) 式是油酸钠的 CMC 与离子强度的关系式, 由实验得出 (见下文)。

界面张力和界面电势的计算 活性离子 A^- 吸附于油/水界面上, 形成一带电的单分子膜。假设胶束不吸附, A^- 在界面上的吸附量依赖于它在体相中的单体浓度以及溶液中的离子强度。界面吸附量的计算采用 Davies 吸附等温方程式^[11],

$$n = \frac{(B_1/B_2)(\text{A}^-) \exp \{ (W - Ze\psi_{(o)}) / kT \}}{1 + (\text{A}^-) (B_1/B_2 n_o) \exp \{ (W - Ze\psi_{(o)}) / kT \}} \quad (14)$$

式中 B_1 、 B_2 分别是吸附、脱附速度常数, W 是每个活性分子的碳氢链在界面上的脱附能, n_o 为饱和吸附量。 $\psi_{(o)}$ 是 Gouy 电势, 它与界面吸附量和离子强度的关系可表示为^[12]:

$$\psi_{(o)} = - \frac{2kT}{e} \sinh^{-1} \left(\frac{neN^{\frac{1}{2}}}{Z^{\frac{1}{2}} (e, \epsilon_o)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (15)$$

设 r_o 为洁净界面的界面张力, 界面上存在单分子膜时的表面压为 π , 则油水界面张力降为^[13]:

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \quad (16)$$

根据Davies理论^[13], 荷电膜产生的表面压包括两部分: 一部分是分子在界面上的热运动对表面压的贡献, 用 π_k 表示; 一部分是离子“头”间的静电排斥对表面压的贡献, 用 π_E 表示。即

$$\pi = \pi_k + \pi_E \quad (17)$$

π_k 的计算采用Frumkin^[14]的状态方程:

$$\pi_k = RTn_0 \ln \left(\frac{n_0}{n_0 - n} \right) \quad (18)$$

π_E 等于单位面积双电层的自由能, 根据Gouy-Chapman理论, 由下式给出^[15,16]:

$$\pi_E = -\Delta G = \frac{4\sqrt{2}}{e} (kT)^{\frac{1}{2}} (N\epsilon_0\epsilon_r)^{\frac{1}{2}} C^{\frac{1}{2}} [\cos h \frac{e\psi(0)}{2kT} - 1] \quad (19)$$

药品和实验方法

实验中所用油酸为分析纯, $D_{20}^{20} = 0.9061$ 。氢氧化钠和氯化钠均为优级纯。油相用航空煤油, 为克拉玛依原油在常压下的 160—260℃馏分油, 烯烃痕量, $D_{20}^{20} = 0.7897$ 。紫外光谱分析表明, 煤油中芳烃含量为8.6%(重)。油酸钠用文献^[17]的方法制备。水为二次蒸馏水。

体系的配制和预平衡 配制NaOH浓度和NaCl浓度不同的一系列水溶液, 与含有一定浓度油酸的煤油在分液漏斗里预平衡。油、水体积比为 50ml/250ml, 平衡温度为 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。开始时, 温度高于 30°C , 并在恒温振荡水槽中振荡 4 小时, 降至测定温度静置10天, 分离出油、水两相待测。

界面张力的测定 界面张力用 Texas-500 型旋转滴张力仪测定, 测定时间从1~6小时不等, 以 γ 的变化在30分钟内不大于0.01dyne/cm为准。

电泳滴度的测定 用平衡后的油相和水相在匀浆机中制成油相含量为0.5% (v/v) 的乳状液, 在 30°C 下放置 1 天以上, 用界面移动法电泳仪测乳状液的电泳滴度。

不同离子环境下油酸钠的CMC用界面张力法测定, 从 γ -lgC曲线的拐点得到。

结果和讨论

1. 油酸钠CMC的测定结果

在化学模型中, 需引用不同NaCl、NaOH浓度时油酸钠的CMC的关系式(式20), 为此, 本文考察了(NaCl)和(NaOH)对油酸钠CMC的影响。

图2给出了NaOH和NaCl分别对油酸钠CMC的影响的测定结果。在双对数坐标系中, 油酸钠CMC和外加电解质浓度在实验范围内近似于直线关系:

水溶液中只含NaCl时

$$\lg \text{CMC} = -0.45 \lg (\text{NaCl}) - 3.5 \quad (20-1)$$

只含NaOH时

$$\lg \text{CMC} = -0.62 \lg (\text{NaOH}) - 4.3 \quad (20-2)$$

当同时含有NaCl及NaOH时, 得到如图3所示的结果, 由之得以下经验关系式:

$$\lg \text{CMC} = -0.19 \lg [(\text{NaOH}) + (\text{NaCl})] - 0.43 \lg (\text{NaOH}) - 4.3 \quad (20-3)$$

以上三式在下文用于模型计算中。

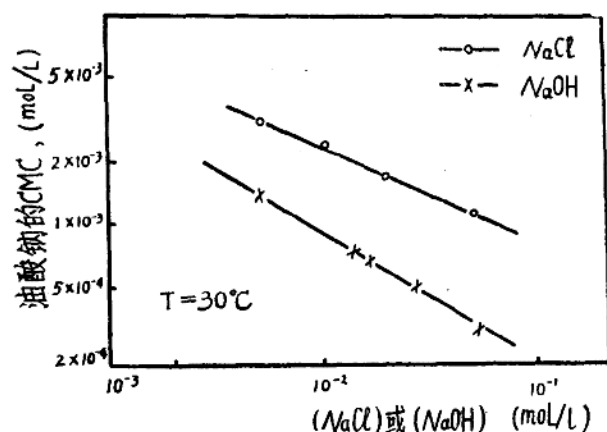


图2 油酸钠的CMC随NaCl浓度或NaOH浓度的变化

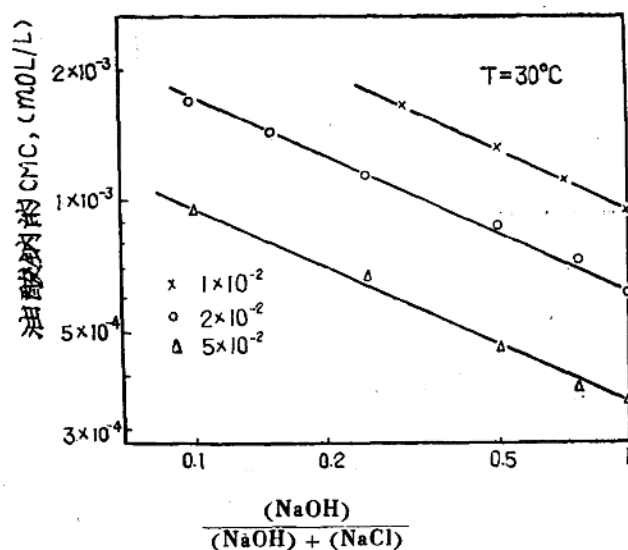


图3 油酸钠的CMC随NaOH的摩尔分数的变化

2. 模拟体系界面张力和界面电势的测定、计算结果及讨论

计算中选用的参数为: $k_w = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{m}^3$, $k_A = 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^3$ [18], $k_D = 10^3$ [1], $B_1/B_2 = 1.23 \times 10^{-9} \text{ m}$ [19], W 取44700J/mol, $n_0 = 3.46 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2$ [19,20]。30℃时, $\epsilon_r = 76.5$, $r_0 = 46.0 \text{ dynes/cm}$ (实测值)。

界面电性的测定结果以电泳滴度示出, 计算结果以界面电势示出。

NaCl浓度对界面张力和界面电势的影响 为了考察NaCl浓度对体系界面性质的影响, 本

文测定了油相油酸初始浓度一定，不同NaCl浓度（NaCl浓度不超过0.2%）时界面张力和电泳淌度随NaOH浓度的变化。结果见图4。模型计算结果见图5。

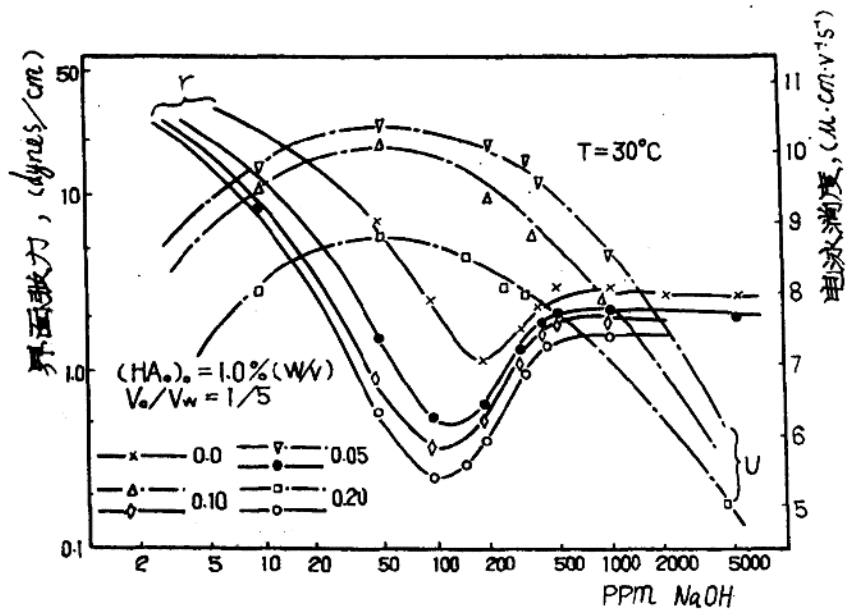


图4 不同NaCl浓度时界面张力和电泳淌度随NaOH浓度的变化曲线（实例）

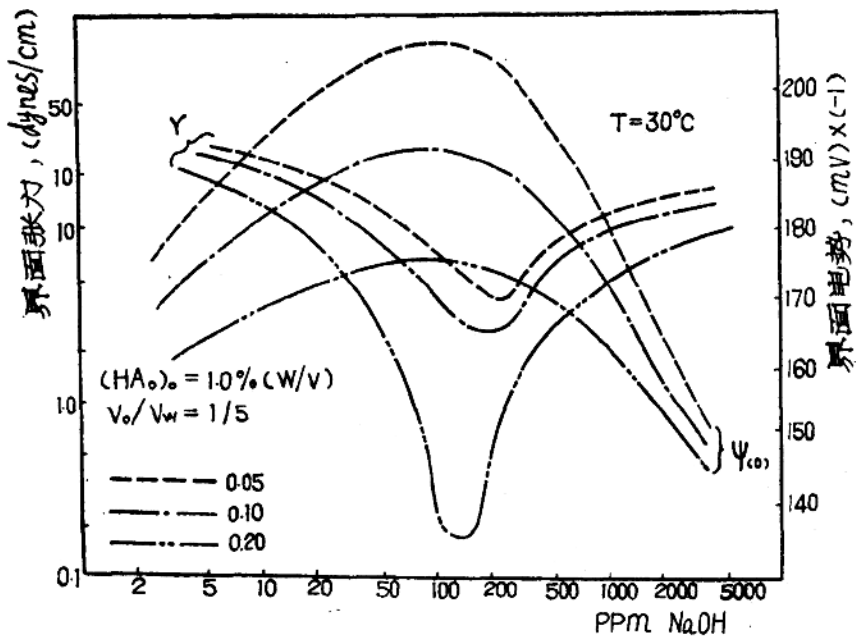


图5 不同NaCl浓度时，界面张力和界面电势随NaOH浓度的变化曲线（计算值）

从图4和图5中曲线可以看出,体系中增加NaCl浓度,界面电势明显下降,在极大值附近降低的幅度最大。体系中增加NaCl浓度,界面张力曲线和界面电势曲线向低碱区移动,与 r_{min} 对应的NaOH浓度减小。图6示出了油相初始酸浓度为1.0%, NaCl浓度不同时的 U_{max} 和 $\psi_{(o)max}$ 。图7示出了与 r_{min} 对应的NaOH浓度随体系中NaCl浓度的变化。模型计算和实验结果在趋势上有一致的变化规律。

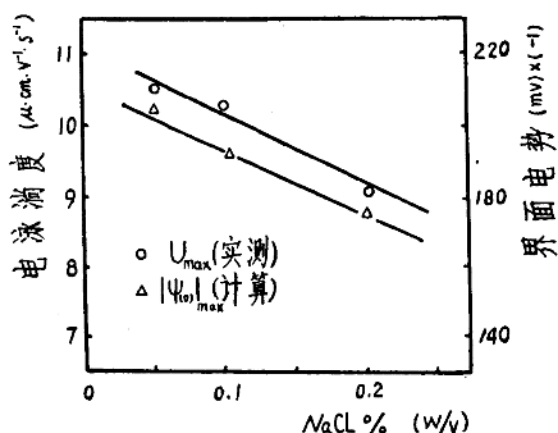


图6 U_{max} 和 $|\psi_{(o)max}|$ 随体系中NaCl浓度的变化
(HA_o)₀ = 1.0% (W/V)
 $V_o/V_w = 1/5$

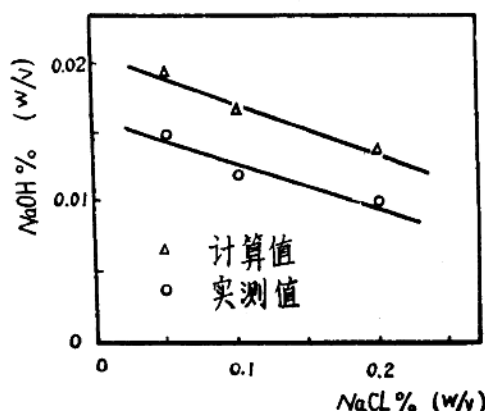


图7 与 r_{min} 对应的NaOH浓度随NaCl浓度的变化
(HA_o)₀ = 1.0% (W/V)
 $V_o/V_w = 1/5$

有较多的结果报导^[7,21,22],在酸性原油/碱水体系中,增加盐浓度,虽能使界面张力极值点的碱浓度减小,但界面张力上升,界面电势下降。但Chan^[23]给出的结果表明,在浓度不大时,加盐可使界面张力降低。本文详细考察了模拟体系盐浓度在0~0.2% (W/V)范围内的界面性质的变化。测定(图4)和计算(图5)结果表明,NaCl浓度在考察范围内,

$\gamma_{\min}$ 随其浓度的增加而降低, 低张力区的面积增大。此结果说明, 模拟体系中适当增加盐浓度, 可以获得较低的界面张力。若 Shah^[2] 提出的低界面张力和高表面电荷密度对驱油有利的观点符合实际, 则应有一最佳盐浓度, 在此盐浓度时, γ 最小, 而 U 下降不多。

油相酸浓度对界面性质的影响 为了考察酸浓度对界面性质的影响, 本文测定了 NaCl 浓度为 0.2%, 初始酸浓度分别为 1.0%、1.5%、2.0% 时, 不同 NaOH 浓度时的界面张力和界面电势, 结果见图 8。计算结果见图 9。

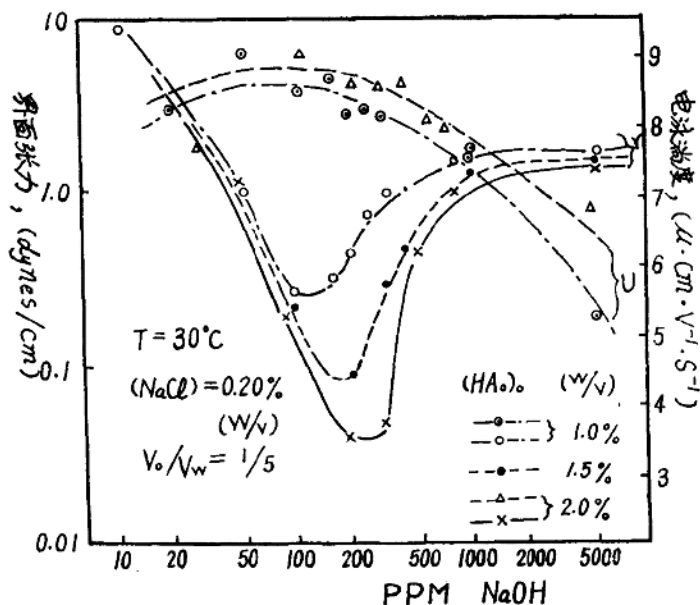


图 8 不同酸浓度时, 界面张力和电泳滴度随 NaOH 浓度的变化曲线 (实测)

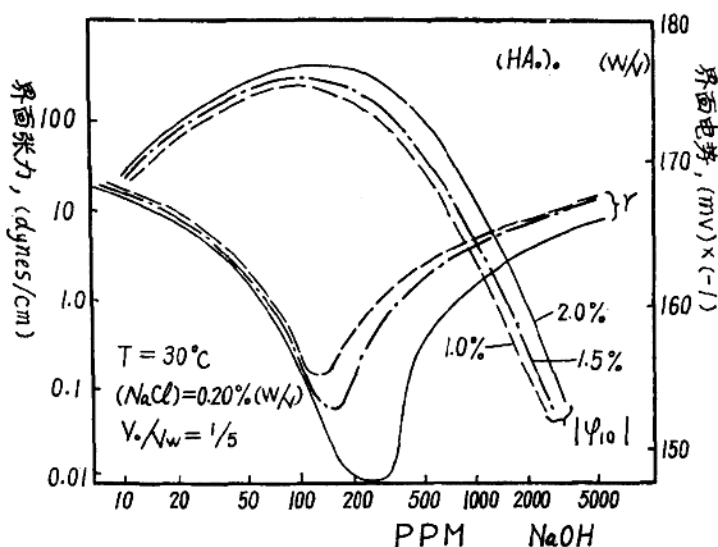


图 9 不同酸浓度时, 界面张力和界面电势随 NaOH 浓度的变化曲线 (计算值)

实测和计算的结果表明,油相酸浓度增大,界面张力下降,与 r_{min} 对应的NaOH浓度变大。图10是不同酸浓度下与 r_{min} 对应的NaOH浓度的比较。在实验范围内,理论计算和实测结果在趋势上一致,且NaOH浓度比较接近。

根据Jennings^[22]的定义,“碱系数”越大,表明低张力区面积越大,应用碱水驱的价值就越大。从模拟体系的测定结果看,酸浓度越大,碱系数越大。图11表明,计算结果与实测结果相当吻合。当然,对酸性原油来说,可比性差一些^[8],但一般情况下还是具有这样的趋势^[21]。

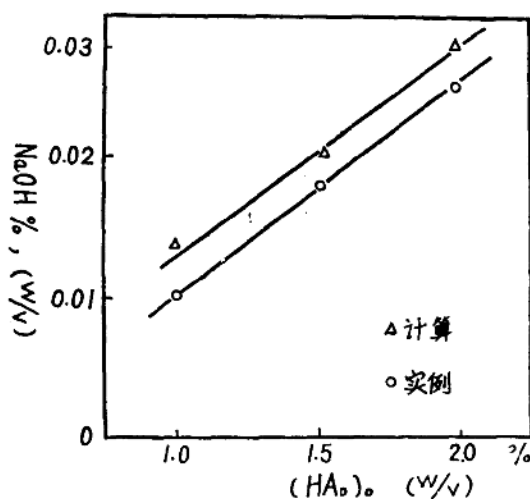


图10 不同酸浓度时与 r_{min} 对应的NaOH浓度的实测结果和计算结果的比较

NaCl % (W/V): 0.20 %

$V_o/V_w = 1/5$

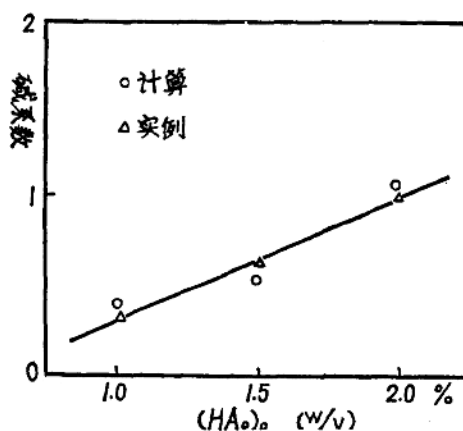


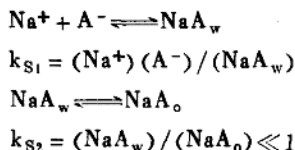
图11 不同酸浓度时碱系数的实测结果和计算结果的比较

NaCl % (W/V): 0.20 %

$V_o/V_w = 1/5$

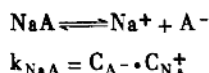
$r_{\min}$ 存在的机理解释 酸性油/碱水体系中, 界面张力随碱浓度的变化有一极小值。对这一事实, 现有的化学模型中, 引用了不同的平衡关系, 其数学模型计算可得到 $r_{\min}$ 。

在 Wasan 的模型中^[8], 假设了酸碱反应生成的钠盐是油溶性的, 考虑了下列平衡关系:



当水溶液中增加过量的 Na^+ , 就会有不解离的 NaA 形成而迁向油相中, 水相中 A^- 浓度减小, 而导致界面张力上升。对于生成的钠盐绝大部分是油溶性的体系, 这样考虑有一定的合理性。

T.F.Yen^[7,23] 认为, 此种体系界面张力上升, 主要是盐析作用引起的。过量碱的加入, 水相中 Na^+ 增加, 下列平衡向左移动:



且 K_{NaA} 很小, 因此, 使原有的 A^- 失去界面活性, C_{A^-} 减小, 界面张力上升。

实际上, 有效的碱水驱配方应在低张力区自发乳化, 形成 O/W 型乳状液。这表明所生成的钠盐是亲水性强的。

本模型中考虑了胶囊的形成, 并应用了实测的 CMC—C 经验关系式, 其计算结果与模拟体系的实测结果吻合较好。本文认为, 水相中过量碱的加入, 增大了离子强度, 压缩双电层, 减小 A^- 的单体浓度, 界面吸附量减小, 界面张力上升。Shah^[24] 和 Ruckenstein^[25] 认为, 当有无机盐存在时, $r_{\min}$ 出现在 CMC 处, 本工作支持此观点。

结 论

考虑了外加电解质对胶囊形成的效应, 改进了前人提出的酸性油/碱水体系界面性质的模型。模型计算所得的 $r_{\min}$ 和 $U_{\max}$ 随各变量的变化与实验结果在趋势上基本符合。选择合适的理化参数, 此模型可望用于碱水驱数值模拟及碱水配方的筛选工作中。

参 考 文 献

- [1] Dezabala, E. F., Vislocky, J. M., Rubin, E., and Radke, C. J., SPE 8997 (1980)
- [2] Shah, D.O., Chan, K.S., and Bansal, V.K., Paper Presented at the 83 rd National Meeting of AIChE, Houston, Texas, March 20—24, (1977)
- [3] Wasan, D.T., Shan, S.M., ACS Preprints, 23(2) 705 (1978)
- [4] Chiang, M.Y., Chah, K.S., and Shah, D.O., J. Can. Pet. Tech., 17(4), 1 (1978)
- [5] Shah, D.O., Chan, K.S., and Giordano, R.M., in "Solution Chemistry of Surfactants", Vol. I, pp. 391—406, K. L. Mittal, ed. Plenum Press, N. Y. (1977)
- [6] Yen, T.F., Chan, M., and Jang, L. K., Proceedings of the Annual Heavy Oil/EOR Contractor Presentations, Conf. 800750, 413 (1980)
- [7] Sharma, M.M., and Yen, T.F., Soc. Pet. Eng. J. 23 125 (1983)
- [8] Ramakrishnan, T. S., and Wasan, D. T., SPE/DOE 10716 (1982)

- [9] Palit, S. R., J. Am. Chem. Soc. 69 321 (1947)
- [10] 张发有, 张履芳, “测定特定体系中阴离子表面活性剂(油酸钠)在油、水两相中的分配”, 华东石油学院毕业论文(1981)
- [11] Davies, J. T., Proc. Roy. Soc. A 245 417 (1958)
- [12] Verwey, E. J. W., and Overbeek, J. Th. G., “Theory of the Stability of Lyophobic Colloids”, Elsevier Publishing Co., Inc. (1948)
- [13] Davies, J. T., and Rideal, E. K., “Interfacial Phenomena”, Academic Press(1963)
- [14] Frumkin, A., Zeitschr. f. physik Chemie 116 466 (1925)
- [15] Davies, J. T., Proc. Roy. Soc. A 208 224(1951)
- [16] Verwey, E. J. W., and Overbeek, J. Th. G., Ibid.
- [17] Flockhart, B. D., and Graham, H., J. of Colloid Sci. 8 105(1953)
- [18] Mansfield, W. W., Aus. J. of Sci. Res., phys. Chem. Sec. Ser. A 5 331(1952)
- [19] P. lecomte du Noüy, phil. Mag. 48 264(1924)
- [20] Griffin, E. L., J. Am. Chem. Soc. 45 1648(1923)
- [21] 俞家镛等, “碱水驱油最佳碱浓度与界面性质的研究”, 中国科学院感光化学研究所(1984.11) (内部交流)
- [22] Jennings, H. Y., Soc. Pet. Eng. J. 15 197(1975)
- [23] Chan, M., and Yen, T. F., Fuel, 60 552(1981)
- [24] Chah, K. S., and Shah, D. O., J. Dispersion Sci. and Technology 1, 55(1980)
- [25] Ruckenstein, E. and Beunen, J. A., J. Couoid and Interface Sci. 98(1) 55(1984)