

油酸 - 油酸钠水溶液 / 原油间的瞬时界面张力

刘木辛 徐桂英 李干佐 毛宏志 李 方
(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

关键词: 油酸, 皂化比, 瞬时界面张力, 水解聚丙烯酰胺

羧酸盐表面活性剂以其价格低廉、资源丰富和较高的界面活性而受到重视^[1]. 我们将廉价的天然羧酸盐复配体系用于提高采收率研究, 取得良好效果^[2]. 据最近报道^[3], 用瞬时界面张力(γ_t)评价驱油体系更符合实际采油过程. 本文应用试剂级油酸, 试图从理论上探讨不同因素对混合体系瞬时界面张力的影响规律, 为驱油体系配方的选择提供依据.

1 实验部分

1.1 试剂

油酸 ($R_{17}COOH$), 分析纯 (北京长城化学试剂厂产品).

水解聚丙烯酰胺 (HPAM), 平均分子量为 1.7×10^7 , 平均水解度为 20%, (美国辉瑞公司产品).

1.2 方法

按设计量在电子分析天平 (精度 0.0001g) 上称取所需试剂量, 配制成不同浓度的混合物水溶液, 恒温放置 24-48 小时; 开启 Texas-500 型旋滴界面张力仪, 调节至所需温度, 在测量管注满混合物溶液及 0.2 μ l 大庆原油, 立即安装于界面张力仪上, 测定油滴形状随时间变化, 按照给定方程计算不同时刻体系的界面张力 γ_t . 放置和测定温度均为 $45.0 \pm 0.5^\circ C$.

2 结果与讨论

2.1 皂化比对 γ_t 的影响

按 $NaOH/R_{17}COOH=0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.95, 1.00$ 的比例 (摩尔比), 分别配成不同皂化比 ($R_{17}COOH$ 被 $NaOH$ 中和的摩尔分数以 N.R. 示之), 不同浓度的水溶液, 测其与大庆原油间的界面张力. 结果表明, 皂化比是影响体系界面张力的重要因素之一. 在实验浓度范围内皂化比小于 0.65 或等于 1 者, 界面张力均大于 $1mN \cdot m^{-1}$, 超出本仪器的测定范围.

比较同一时间的数据可见皂化比小于 0.75 时, 界面张力随皂化比增大而降低; 大于 0.75 时则随皂化比增大而升高; 皂化比为 0.75 左右, 界面张力最低, 且时间效应最小. 以 $0.02mol \cdot L^{-1}$ 浓度时, 0.70, 0.75, 0.80, 0.90 和 0.95 皂化比试样 γ_t 变化为例, 示于图 1 中.

出现此现象的原因可能是油 / 水界面层的组成不同所致. 皂化比不同的体系中, $R_{17}COO^-$ 和 $R_{17}COOH$ 的比例不同. $R_{17}COO^-$ 和 $R_{17}COOH$ 均可吸附于界面形成混合吸附层, 而且, $R_{17}COOH$ 的存在使吸附层中 $R_{17}COO^-$ 之间的静电斥力降低, 则吸附层中分子排列得更加紧

1995-01-23 收到初稿, 1995-04-10 收到修改稿. 联系人: 徐桂英.

密, 吸附量增大, 所以界面张力降低. 但是, 界面张力的大小是由解离酸和非解离酸共同决定的^[3], 未解离酸和解离酸在界面吸附层中达到最佳配比时, 界面张力最低. 否则, 界面两侧的解离酸和未解离酸失去平衡, 界面张力就升高. 由此可见, 皂化比为 0.75 左右是界面吸附层的最佳状态.

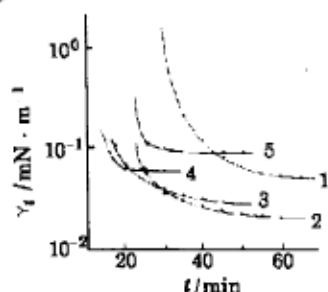


图 1 皂化比对 γ_t 的影响

Fig.1 The effects of neutralization ratio on γ_t

No.	1	2	3	4	5
N.R.	0.70	0.75	0.80	0.90	0.95

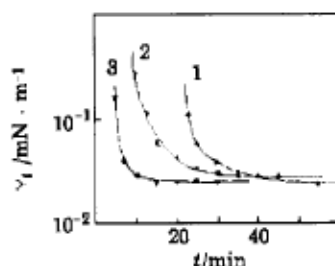


图 2 油酸浓度对 γ_t 的影响

Fig.2 The effects of oleic acid concentrations on γ_t

No.	1	2	3
$c_{saa}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.02	0.03	0.04

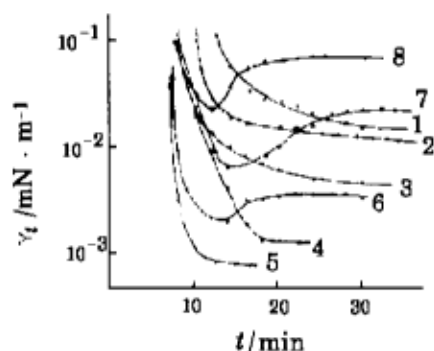


图 3 NaCl 浓度对 γ_t 的影响

Fig.3 The effects of c_{NaCl} on γ_t

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
$c_{\text{NaCl}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.20	0.50	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0

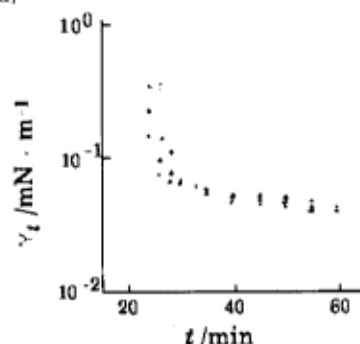


图 4 HPAM 浓度对 γ_t 的影响 ($c_{\text{NaCl}}=0$)

Fig.4 The effects of c_{HPAM} on γ_t ($c_{\text{NaCl}}=0$)

Symbol.	.	×	△	+
$c_{\text{HPAM}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.20	0.60	0.80	1.0

2.2 活性剂浓度对 γ_t 的影响

固定皂化比为 0.75, $R_{17}\text{COOH}$ 浓度 (c_{saa}) 0.02, 0.03 和 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其 γ_t 随时间的变化示于图 2 中. 由图 2 可见, 活性剂浓度增大, γ_t 达到最低值所需的时间缩短, 与活性剂在溶液表面的吸附速率规律相同^[4]. 一般认为, 吸附速率主要取决于活性剂分子自溶液内部到界面层的扩散. 溶液浓度越大, 溶液内部与界面层的浓度梯度越大, 则扩散速率越快, 因而吸附速率越大, 表现为界面张力的时间效应越小. 然而, 图 2 数据表明, 在所研究的浓度范围内, 平衡界面张力并未随浓度而发生明显改变. 这可能是所研究的浓度超过混合活性剂溶液的临界胶束浓度 (CMC_T) 所致. 已知单纯油酸钠水溶液的 $\text{CMC}^\circ = 1.02 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而含有部分油酸的油酸钠混合溶液, 其 CMC_T 必定小于 CMC° , 所以即使最小浓度 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 也远远大于 CMC_T , 足以使油/水界面达到饱和和吸附状态. 因而, 进一步增大活性剂浓度, 只是增加了水相中的胶束数目或增大胶束的聚集数, 对界面层的吸附状态并无显著影响, 所以平衡界面张力基本不变.

2.3 NaCl 浓度对 γ_t 的影响

图 3 示出了活性剂浓度为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 皂化比为 0.75 时, 体系的 NaCl 含量对 $\gamma_t \sim t$ 关系的影响. 结果表明, 界面张力随 NaCl 的变化存在一最佳浓度 ($4.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). $c_{\text{NaCl}} < 4.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, γ_t 随 c_{NaCl} 增大而减小, 且 γ_t 的时间效应也随 c_{NaCl} 增大而缩小; 但 $c_{\text{NaCl}} > 4.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, γ_t 却随 c_{NaCl} 增大而升高, γ_t 之时间效应也增大.

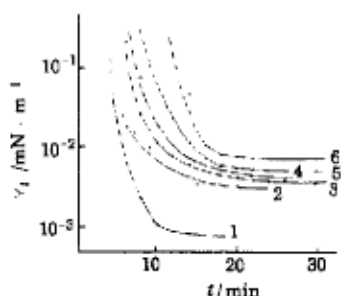


图 5 HPAM 浓度对 γ_t 的影响
($c_{\text{NaCl}}=4.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fig.5 The effects of c_{HPAM} on γ_t
($c_{\text{NaCl}}=4.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

No.	1	2	3	4	5	6
$c_{\text{HPAM}}/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0

在水相和油相的分配系数相等, 所以界面张力最低, γ_t 的时间效应最小. 此时的盐浓度常称为最佳盐度.

有趣的是, NaCl 浓度高于最佳盐度时, 不仅界面张力高, 时间效应大, 而且随时间增长, γ_t 出现回升趋势. 黄亚铎等人^[6]在研究碱水驱油体系与原油间的动态界面张力时也观察到相似的现象. 我们认为这种现象的出现可能与界面层中活性组分的脱附有关. 在开始阶段, 界面层的活性剂较少, 则主要以吸附为主, 吸附量随时间延长而增大, 直至吸附达饱和状态, 界面张力降至最低. 时间继续增长, 则脱附趋势增大. 当盐浓度大于最佳状态时, 活性剂分子亲油性增强, 进入油相的量增多, 这不仅破坏了水相与界面相的吸附平衡, 也破坏了油相与界面相的平衡, 这种作用随时间延长而增强, 则吸附量呈下降趋势, 所以 γ_t 随时间延长而有所回升. 对于盐度较小的体系, 只存在吸附与脱附的动态平衡, 当达平衡时 γ_t 达到一恒定值. 活性组分的亲水亲油特性并无明显改变, 所以观察不到 γ_t 回升现象.

2.4 HPAM 对 γ_t 的影响

HPAM 是目前应用最广泛的流度控制剂, 是提高采收率过程中不可缺少的组分. HPAM 对界面张力的影响早有报道^[7]. 但它对羧酸盐驱油体系的影响还未见报道. 我们考察了活性剂浓度为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 皂化比为 0.75, 含有和不含有 NaCl 时, HPAM 对体系 γ_t 的影响, 结果示于图 4 和图 5. 由此可见, HPAM 的加入导致 γ_t 的时间效应增大, 而且 γ_t 升高. 时间效应增大, 应归因于 HPAM 使体相粘度升高, 活性剂分子向界面层扩散的速率降低, 达到吸附饱和的时间延长. 而 γ_t 值升高, 则是由于 HPAM 与羧酸相互作用所致. 由于 HPAM 分子上的 $-\text{CONH}_2$ 可与羧酸的 $-\text{COOH}$ 发生氢键缔合, 而羧酸及其盐又往往以二聚体、预胶束或胶束的形式存在^[8]. 即水溶性极好的 HPAM 大分子争夺界面层的活性剂分子共同形成聚集体, 从而导

致界面层中活性剂分子减少, 则 γ_t 升高. 无 NaCl 存在时, HPAM 对 γ_t 影响较小的结果也证明了大分子与活性剂相互作用对 γ_t 影响的重要性. 因为 HPAM 的水溶性很强, 不易与活性剂分子发生疏水缔合^[7]. 通常水溶液中, HPAM 以舒展状态存在, 亲水基周围吸附大量水分子形成水化膜, 所以它与活性剂的氢键缔合也较弱. 但若体系中含有无机盐, 则可导致大分子去水化而卷曲, HPAM 和 $R_{15}COONa(H)$ 的疏水性增强, 有利于两者之间的疏水结合. 而且, 盐的存在, 使裸露在水相中的 $-CONH_2$ 和 $-COOH$ 周围水化膜变薄, 也有利于它们之间氢键的形成. 则大分子 / 活性剂聚集体易于形成, 因而 γ_t 随大分子加入而增大的趋势强于无盐体系.

3 结论

1) 含有适量油酸的油酸钠水溶液能使大庆原油的界面张力降至超低, 皂化比为 0.75 左右时, 界面张力最低, 且时间效应最小.

2) 油酸 - 油酸钠水溶液与原油的界面张力在 NaCl 浓度为 $4.0g \cdot L^{-1}$ 时, 瞬时界面张力最低且时间效应最小.

3) HPAM 与油酸的相互作用导致体系瞬时界面张力升高; 体相的粘度升高, 使活性剂由溶液内部向界面层扩散的速率减小, 从而导致界面张力的时间效应增大.

参 考 文 献

- 1 Shaw J E. *J. Am. Oil. Chem. S.*, 1984, 61:(8):1389; *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 107:(1):231
- 2 李千佐, 林元, 徐桂英等. 油田化学, 1994, 11:(1):61
- 3 Rudin J, Wasan D T. *SPE* (Society of Petroleum Engineers) 21027, 1991
- 4 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 1984, 89
- 5 Chan K S, Shah D O 著, 杨普华, 杨承志译. 化学驱油提高石油采收率, 石油工业出版社, 1988, 44
- 6 黄亚铎, 杨普华. 油田化学, 1988, 5(1):34
- 7 徐桂英, 曾利容, 竺和平等 (a). 油田化学, 1989, 6(4):332; (b) 物理化学学报, 1992, 8(3):352
- 8 徐桂英, 李千佐, 李方等. 化学学报, 待发表

The Transient Interfacial Tension between Oleic Acid-sodium Oleate Aqueous Solution and Crude Oil

Liu Muxin Xu Guiying Li Ganzuo Mao Hongzhi Li Fang

(Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The effects of oleic acid concentrations, neutralization ratio, added salts and partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM) on the transient interfacial tension between oleic acid-sodium oleate mixed aqueous solution and crude oil were studied by spinning drop method. The results indicated that the equilibrium time of interfacial tension decrease as the concentrations of surfactant increase. When polymer was added to the aqueous solution the equilibrium time became longer. The effect of NaCl concentration was relatively complicated. At the optimum salinity the time effect was the shortest.

Keywords: Oleic acid, Neutralization ratio, Transient interfacial tension, Partially hydrolyzed polyacrylamide