

仲烷基磺酸盐水溶液产生低界面 张力驱油体系的研究

章元 张德根 夏纪鼎

(化工系)

摘 要

本文研究了仲烷基磺酸盐(SAS)水溶液与烷烃,大庆模拟油的低界面张力性能,考察了醇和无机盐的种类和用量对低界面张力性能的影响。在实验条件下获得油/水低界面张力为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 毫牛顿/米,这对三次采油的研究工作具有实际意义。
主题词:仲烷基磺酸钠;三次采油;低界面张力;表面活性剂与驱油;提高石油采收率;等效烷烃碳数

0 前 言

应用表面活性剂进行三次采油,国内外都在进行广泛的研究,多数人认为这是一种很有发展前途的采油新技术^[1,2,3]。前人研究指出,当油/水界面张力降低到0.07毫牛顿/米时,驱油剂就能明显地提高驱油效率,而当毛细管数降至 10^{-2} 或更低时,残余油饱和度趋近于零。所以在表面活性剂驱油技术中,油/水间的低界面张力是提高最终采收率的关键之一。

以往表面活性剂驱油的研究都集中在石油磺酸盐^[5,6]。这是由于石油磺酸盐的原料为原油或馏份油,价格较低,考虑到运输方便等问题,经济上可行性较大。但是我国原油大都以石蜡基为主,饱和烃占75%左右,芳烃含量仅为15%左右,用这样的原油直接加工制取石油磺酸盐是有困难的,而且芳基磺酸盐得率较低,大面积应用在经济上不一定能通过。石油磺酸盐成分复杂,在研究表面活性剂体系产生油/水超低界面张力的机理也较困难,本文旨在将一种常见的、合成工艺成熟的民用表面活性剂运用于三次采油,考察表面活性剂水溶液与烷烃、大庆模拟油产生超低界面张力的最佳条件,研究其合理利用的途径。

采用磺氧化法制取仲烷基磺酸盐(SAS),在生产上是比较成熟的,国外有高达年产3万吨的生产厂家,国内亦有厂家批量生产。价格虽比石油磺酸盐略高,但该产品所用原料来自原油中的柴油馏份,与我国石蜡基原油的情况相符合。SAS水溶性好,油/水界面张力低,耐 Ca^{++} 、 Mg^{++} 能力比石油磺酸盐强,成分远比石油磺酸盐单一,使用亦方便,是一种有发展前途的驱油剂。

1 实验条件

本试验测定油/水界面张力的仪器为西德KRUSS公司生产的旋转液滴界面张力仪, 旋转速度为3000转/分, 平衡时间为二小时左右, 温度控制45℃(大庆地下油层温度)。油相为大庆模拟油(EACN=10.5)^[1]及正癸烷。

试验中各溶液密度的测定均用比重瓶法。所用化学试剂均为化学纯以上, 详见附录。水为重蒸水, 电导小于 10^{-6} 欧姆/厘米。

2 实验结果及讨论

2.1 醇种类对界面张力的影响

表 1 醇种类对界面张力的影响

油 相 \ 醇 种 类 $\gamma(\text{mN/M})$	异 丁 醇	正 丁 醇	异 戊 醇	正 戊 醇	正 己 醇	正 辛 醇	异 壬 醇	月 桂 醇
正 辛 烷	0.50	0.35	0.32	0.16	5.2×10^{-2}	4.7×10^{-3}	6.4×10^{-3}	0.36
正 癸 烷	0.29	0.23	0.26	0.20	8.1×10^{-2}	4.5×10^{-3}	5.8×10^{-3}	1.5×10^{-3}
大 庆 模 拟 油	0.28	0.22	0.28	0.20	0.12	6.5×10^{-2}	0.12	3.0×10^{-2}

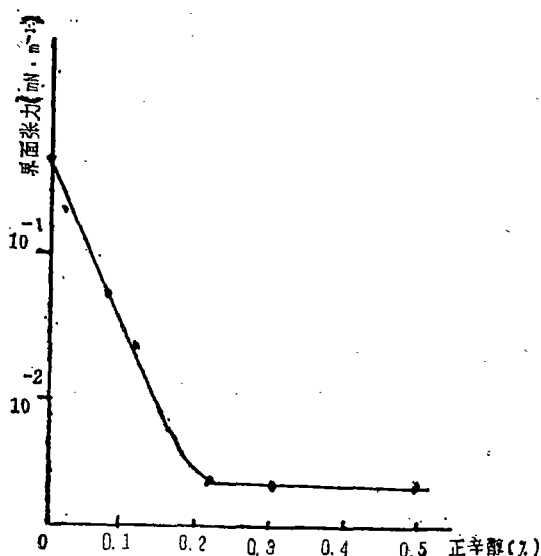


图 1 正辛醇含量对界面张力的影响

表 1 中SAS浓度为5g/l、 Na_2CO_3 5为g/l、各醇的加入量为5g/l。

结果表明: 正构醇比异构醇效果好; 对于每一油相, 其EACN不同, 要求相应的醇种类也不同, EACN愈大, 要求的正构醇碳数也较高。

2.2 醇含量对界面张力的影响

考虑到大庆原油的EACN为10~11, 本试验考察了正辛醇含量对SAS体系与正癸烷间的界面张力, 见图1。

本试验中, SAS浓度为5g/l, 矿化度为7g/l Na_2CO_3 , 当正辛醇含量达到0.2%时, 体系已达到饱和, 醇含量实际上已不能再增加, 多余醇从水中析出。

本试验结果表明: 在5g/l SAS、7g/l Na_2CO_3 的活性剂体系中, 加入0.2%或更低的正辛醇。对降低该体系与正癸烷之间的界面张力是有利的。

2.3 盐种类对于界面张力的影响

本试验考察在5g/l SAS、0.2%正辛醇的活性剂体系中, 加入7g/l(大庆地层水矿化度)的不同种类的盐后与正癸烷之间的界面张力, 见表2。

表2 盐种类对界面张力的影响

盐 (7g/l)	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	三聚磷酸钠
γ (mN/M)	1.95×10^{-2}	4.69×10^{-2}	24.52×10^{-2}	7.85×10^{-2}

试验结果表明: 在选用的各种盐中, 除NaCl外, 以 Na_2CO_3 的效果较好。

2.4 盐含量对于界面张力的影响

图2为不同浓度 Na_2CO_3 的活性剂体系与正癸烷之间的界面张力。体系: SAS 5g/l、 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 0.2%、油相: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{24}$

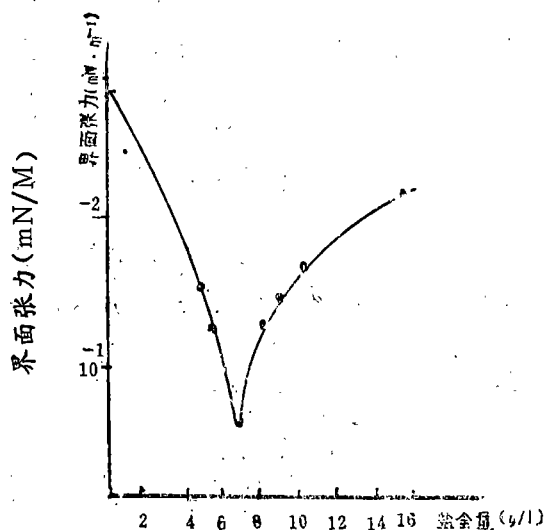


图2 盐含量对界面张力的影响

从图2可知该体系在低界面张力区域的盐宽度并不广, 尤其当界面张力为 10^{-3} 毫牛顿/米时, 盐宽度稍有变化就会使界面张力上升。如以达到界面张力小于 10^{-2} 毫牛顿/米为准, 则盐宽度可在1~20克/升范围内变动, 但当该体系中盐含量超过7克时, 正辛醇开始析出, 含盐量愈高, 析出的正辛醇也愈多。

2.5 活性剂浓度对界面张力的影响

表面活性剂的浓度对体系的界面张力有直接影响, 试验在1.5%以下的活性物浓度范围对界面张力进行扫描, 结果见图3。

体系: SAS(%)、7g/1Na₂CO₃、0.2%n—C₈H₁₇OH, 油相: 正癸烷或大庆模拟油。

结果表明: 对于正癸烷而言, 该体系SAS的最佳浓度为4克/升, 而对于大庆模拟油, 则要求SAS的浓度为7克/升。此时SAS活性水与正癸烷、大庆模拟油均能形成超低界面张力。

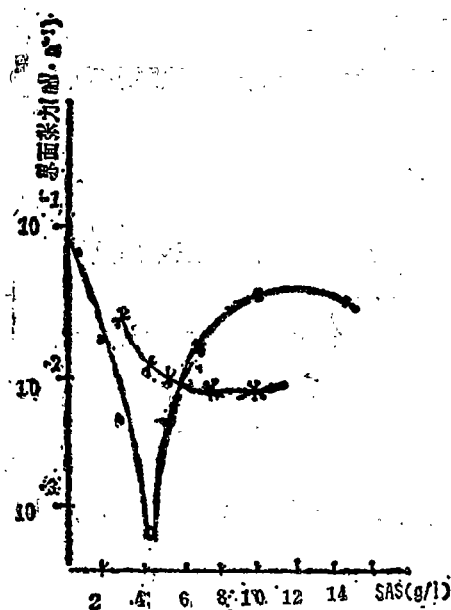


图3 表面活性剂浓度对界面张力的影响

×正癸烷 •模拟油

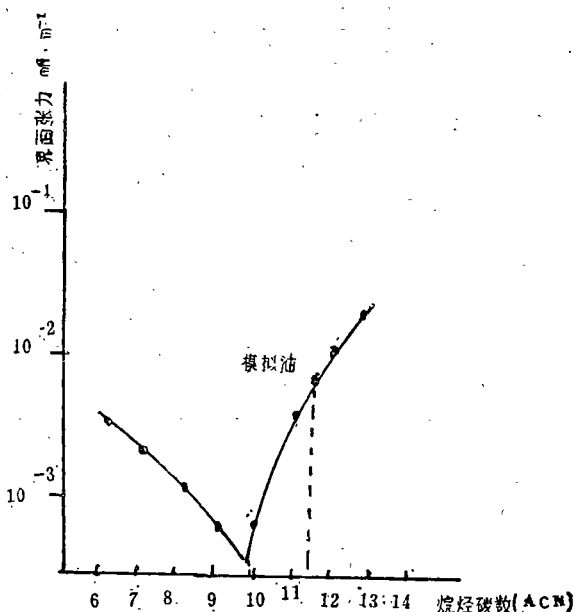


图4 烷烃碳原子数与界面张力的关系

2.6 体系 N_{min} 的确定和模拟油EACN的估算

体系: 4g/1SAS、0.2%n—C₈H₁₇OH、7g/1Na₂CO₃, 油相为不同碳数的正构烷烃及大庆模拟油。

经测定烷烃碳原子数与界面张力的关系如图4所示。从图可以看出本活性水体系的 N_{min} 为9.7, 大庆模拟油的等碳原子数EACN由本试验推估应为11.5左右。

3 低界面张力形成作用的探讨

表面活性剂可降低油/水界面张力, 这是为人所熟知的, 但是, 要将界面张力降至 10^{-2} 毫牛顿/米以下, 这确非易事, 某些表面活性剂之所以能在油/水界面形成低界面张力的机理, 至今还不很清楚, 但从实验结果, 可以得到几点解释: 如果体系是微乳状液, 可用增溶理论来阐明, 当为油溶胀的正常胶束和为水溶胀的反胶束同时连续产生, 就能使油/水界面张力降至很低^[8]。对低浓度的SAS来说由于亲水基处于烃链分子中部, 降低界面张力的效能要比直链结构大得多, 它在水相胶束中能构成流体或液晶的第三相, 或者说在油、盐水界面形成各向同性的单分子薄层相, 这样使得水与薄层及油与薄层之间界面张力得到进一步降低, 形成超低^[9], 另外我们从分子相互作用力来判断, 亲水基因在垂直方向同时受到水分子吸引

力与油分子排斥力两种力的作用。同样憎水基也受到二种力的作用。当亲水基所受外力之和与同水分子间的范德华引力相当, 憎水基所受外力之和与同油分子间的引力相当时, 油/水界面的界面自由能就很小, 产生低界面张力, 这里表面活性剂的HLB值是否与体系的油相水相匹配, 使该活性剂分子处于油/水界面上合适位置, 能最大限度地发挥该表面活性剂降低油/水界面张力的效能就十分重要, 而这种HLB的匹配取决于表面活性剂的分子结构、用量、油的类别与组成及其它辅表面活性剂的选用。

4 结 论

SAS 表面活性剂能在低浓度下, 在油/水界面上形成小于 10^{-2} 毫牛顿/米的低界面张力, 符合表面活性剂驱油的要求。

本试验筛选出SAS、正辛醇、最佳盐浓度的低界面张力三元配方。

本体系所得最低烷烃/水界面张力可达 2.6×10^{-4} 毫牛顿/米, 活性剂浓度可低达0.4~0.6%, 对大庆模拟油使用0.5~1.0%表面活性剂浓度, 可使界面张力保持 10^{-2} 毫牛顿/米以下, 这在经济上可以为油田大面积使用所接受。

试验所用表面活性剂已有工业产品, 来源尚便, 不用浓度较高的中相微乳液驱油, 而用浓度较低的活性水驱油。产品可用石蜡基烷烃为原料进行制造, 适合我国实际情况, 可进一步用于三次采油研究。

致 谢

本试验得到大庆油田勘探研究院采收率室高树棠工程师的大力协作, 在此深表感谢。

参考文献

- [1] Shah D O, Schechter R S. Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding. New York: Academic Press Inc. 1977, 101
- [2] Wade W H et al. Low Interfacial Tensions Involving Mixtures of Surfactants SPE, 1977, 122
- [3] 石油化工科学研究院. 三次采油化学驱替剂的选择. 1980
- [4] Doe P H et al. JAOCS, 1978
- [5] Wade W H. SPE, 1978, 242~252
- [6] Doe P H. ACS Symposium Series 91, 1978, 17~34
- [7] 该数据由大庆油田研究院提供
- [8] Rosen M J 教授来无锡轻工业学院讲学稿. 1982
- [9] Ted Davis H Seriven L E. SPE, 1980, 9278

A Research on Low Interfacial Tension Oil Flooding System Produced by Secondary Alkane Sulfonate(SAS)

Zhang Yan, Zhang Degeng, Xia Jiding

Abstract

Low interfacial tension behaviors between aqueous solutions of SAS and alkanes, including oil phase imitated to Daqing crude oil are studied. The effects of type and quantity of alcohols and inorganic salts on low interfacial tension are examined. The value of low interfacial tension obtained between oil and water ranged from 10^{-3} to 10^{-4} mN/m, which had a practical meaning for research work on tertiary oil recovery.

Subjectwords, secondary alkane sulfonate; tertiary oil recovery; low interfacial tension; surfactant flooding; enhanced oil recovery; EACN