

原油/碱水相互作用热力学

崔正刚 徐文俊

(化学与化学工程系)

摘要 从化学平衡、相平衡原理和Gouy-Chapman扩散双电层理论建立了原油/碱水体系表面活性剂的吸附等温式和界面张力及界面电势方程。测定了大港油田羊三木原油与碱水的界面张力和Zeta电位。结果表明,原油/碱水界面表面活性剂的吸附量虽随水相中NaOH和NaCl浓度而变化,但本质上取决于水相中就地生成的表面活性剂的吸附自由能和表面活性阴离子与其反离子的活度积。碱水中加入NaCl可在低碱浓度时大大促进界面吸附但使界面电势显著下降。理论预测结果与实验结果较为符合。

关键词 热力学;碱水驱;界面张力;界面电势

0 前言

提高石油采收率(EOR)是当今国内外研究的重大课题。化学驱油被认为是具有巨大潜力但可能也是最为复杂的一类EOR技术^[1]。碱水驱具有成本低、实施方便等优点,是较早引起人们注意的一种化学驱油方法。70年代以来,碱水驱的研究较为活跃。国外不仅进行了广泛深入的基础研究,而且进行过矿场试验^[2,3]。国内80年代以来也已开展了针对大港、胜利、辽河等油田的碱水驱室内研究。关于碱水驱的机理,迄今已提出多种^[2-4],如乳化夹带、乳化捕获、乳化聚结、润湿性改变及转换等,但其实质是碱与原油中的活性组分相互作用就地生成了表面活性剂,导致界面性质变化进而改变了残余相构型使采收率得到提高。然而实际的碱水驱过程是相当复杂的,至今成功的碱水驱实例仍不多。因此,碱水驱的室内研究还需进一步深入。另一方面,为达到最佳的化学驱效果,近年来又开展了碱、表面活性剂、聚合物等共驱的研究,因此,研究碱与原油的相互作用仍具有重要的现实意义。

一些研究表明,原油中能与碱反应的活性组分主要是羧酸及其酯类衍生物^[5-12]。原油与碱水的界面张力(IFT)随NaOH浓度的增加而下降,但过高的碱浓度又导致IFT上升。碱水中加入NaCl可降低达到最低IFT所需的NaOH浓度,但过多的NaCl亦导致IFT上升^[13-20]。对这些现象,Dezabala^[21]和Chan^[18]等从化学平衡原理给予了定性的解释。Sharma^[19]从化学平衡和相平衡原理给予了定量的描述。Ramakrishnan^[20]等从化学平衡和Gibbs吸附等温式及Gouy-Chapman扩散双电层理论建立了IFT和界面电势方程,得到了令人满意的结果。其化学模型较为成功,但由Gibbs公式所导出的工作方程较为复杂,不便于求解和直观分析。本文试图借助于其化学模型,从化学平衡和相平衡原理及Gouy-Chapman扩散双电层理论导出较为简洁的吸附等温式和IFT及界面电势方程,定量地描述原油碱水IFT和界面电势的变化规律和影响因素并予以实验验证。

1 理 论

1.1 水相中的表面活性剂浓度

按照Ramakrishnan^[20]的化学模型, 将原油中能与碱反应的活性组分视为一种酸, 以HA表示。HA与NaOH反应生成皂NaA, 在水相中NaA电离形成的A⁻具有表面活性, 但其浓度远低于临界胶束浓度, 因此不考虑水相中胶束的形成。图1表明了原油/碱水反应及各-

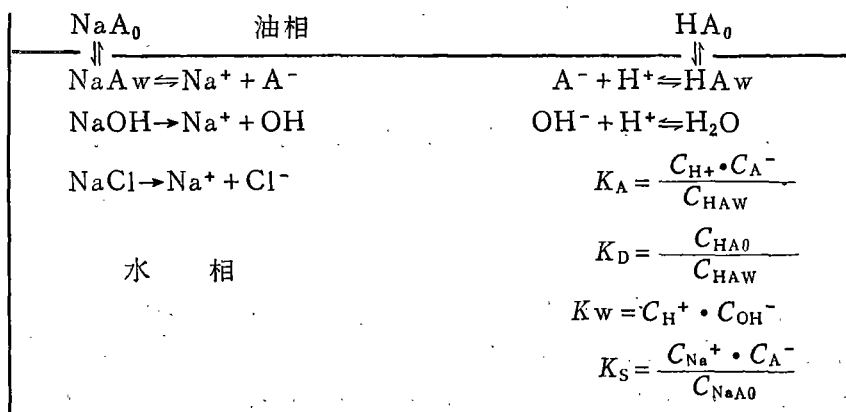


图1 原油/碱水反应及各种平衡示意图

种平衡。当体系达到平衡时, 从A⁻的物料衡算就可导得一组计算水相中表面活性剂浓度C_{A⁻}的方程式:

$$C_{\text{A}^-} \approx \frac{C_{\text{HA}_0}^0}{\frac{V_w}{V_0} + \frac{K_D K_W}{K_A C_{\text{OH}^-}} + \frac{C_{\text{Na}^+}}{K_S}} \quad [\text{mol/l}] \quad (1)$$

$$C_{\text{Na}^+} \approx \frac{C_{\text{NaOH}} + C_{\text{NaCl}}}{1 + \frac{V_0}{V_w} \frac{C_{\text{A}^-}}{K_S}} \quad [\text{mol/l}] \quad (2)$$

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{Na}^+} - C_{\text{NaCl}} - C_{\text{A}^-} \quad [\text{mol/l}] \quad (3)$$

式中C_{Na⁺}、C_{OH⁻}分别为水相中Na⁺和OH⁻的浓度, C_{HA₀}⁰为原油中酸的原始浓度, V_w/V₀为水/油体积比, K_D为酸在原油和中性水中的分配系数, K_A和K_S分别为酸和皂的电离常数, K_W为水的离子积, C_{NaOH}和C_{NaCl}分别为水相中NaOH和NaCl的原始浓度。对于给定的C_{NaOH}和C_{NaCl}, 用迭代法即可计算出C_{A⁻}、C_{Na⁺}和C_{OH⁻}。若体系不含NaCl, 只要令式(2)和(3)中的C_{NaCl}=0即可。

1.2 吸附等温式和界面张力方程

图2是体系的油相、水相和界面相组成的示意图。图中HA₀和NaA₀分别表示以分子态存在于油相中的酸和皂。在油相和水相(体相)各组分是均匀分布的, 但在界面相, 沿界面的法线方向各组分呈非均匀分布。

油相	油, $\text{HA}_0\text{Na}_0\text{A}_0$
界面相	油, A^- , OH^- H_2O , Na^+ , Cl^-
水相 (体相)	H_2O , A^- , OH^- Na^+ , Cl^-

图2 体系各相组成示意图

设*i*组分在体相和界面相的化学位分别为 μ_i 和 μ_i^s ,则其数值可分别用下二式表示:^[19,22,23]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i x_i \quad (4)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{0,s} + RT \ln f_i^s x_i^s - \gamma A_i^s \quad (5)$$

式中 μ_i^0 和 $\mu_i^{0,s}$ 分别为*i*组分在体相和界面相的标准化学位, f_i 和 f_i^s 分别为*i*组分在两相中的活度系数, x_i 和 x_i^s 为相应的摩尔分数, γ 为界面张力, A_i^s 为*i*组分在界面相的偏摩尔面积。

对离子型组分(*jk*), Sharma^[19]等从式(1)、(2)和电中性基础上的相平衡条件($\mu_j + \mu_k = (\mu_j^s + \mu_k^s)$)导出了下列表达式:

$$a_{jk} = \frac{f_j x_j f_k x_k}{f_j^s x_j^s f_k^s x_k^s} \exp \left[\frac{2(\gamma - \gamma_0)}{RT \Gamma^\infty} \right] \quad (6)$$

式中 γ_0 为纯溶剂水时的界面张力, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, Γ^∞ 为所有组分的总饱和和吸附量。从式(6)可知 a_{jk} 的物理意义是无限稀释时电解质(*jk*)在体相和界面相的分配系数,其值在一定温度下是一常数^[19],而 $\ln a_{jk}$ 则为电解质(*jk*)的摩尔吸附自由能^[19,22],应用于体系中存在的三种电解质分别有^[19]:

$$a_{\text{NaA}} = \frac{f_{\text{Na}^+} x_{\text{Na}^+} f_{\text{A}^-} x_{\text{A}^-}}{f_{\text{Na}^+}^s x_{\text{Na}^+}^s f_{\text{A}^-}^s x_{\text{A}^-}^s} \exp \left[\frac{2(\gamma - \gamma_0)}{RT \Gamma^\infty} \right] \quad (7)$$

$$a_{\text{NaOH}} = \frac{f_{\text{Na}^+} x_{\text{Na}^+} f_{\text{OH}^-} x_{\text{OH}^-}}{f_{\text{Na}^+}^s x_{\text{Na}^+}^s f_{\text{OH}^-}^s x_{\text{OH}^-}^s} \exp \left[\frac{2(\gamma - \gamma_0)}{RT \Gamma^\infty} \right] \quad (8)$$

$$a_{\text{NaCl}} = \frac{f_{\text{Na}^+} x_{\text{Na}^+} f_{\text{Cl}^-} x_{\text{Cl}^-}}{f_{\text{Na}^+}^s x_{\text{Na}^+}^s f_{\text{Cl}^-}^s x_{\text{Cl}^-}^s} \exp \left[\frac{2(\gamma - \gamma_0)}{RT \Gamma^\infty} \right] \quad (9)$$

Sharma^[19]从式(7)–(9)消去界面相的摩尔分数得到了IFT方程,但由于其摩尔分数的定义中不包括水,因而未能得到吸附等温式和界面电势方程。为了建立吸附等温式,需在摩尔分数的定义中加进水的摩尔分数 x_1 ,即定义:

$$x_1 + x_{\text{A}^-} + x_{\text{OH}^-} + x_{\text{Cl}^-} + x_{\text{Na}^+} = 1 \quad (10)$$

$$x_1^s + x_{\text{A}^-}^s + x_{\text{OH}^-}^s + x_{\text{Cl}^-}^s + x_{\text{Na}^+}^s = 1 \quad (11)$$

式中组分1代表水,其化学位可表为:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln f_1 x_1 \quad (12)$$

$$\mu_1^s = \mu_1^{0,s} + RT \ln f_1^s x_1^s - \gamma A_1^s \quad (13)$$

达到相平衡时, $\mu_1 = \mu_1^s$, 类似于电解质可得到:

$$a_1 = \frac{f_1 x_1}{f_1^s x_1^s} \exp \left[\frac{\gamma - \gamma_0}{RT \Gamma^\infty} \right] \quad (14)$$

当无溶质即纯组分 1 时, 式(12)和式(13)变为:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln f_1^0 x_1^0 \quad (15)$$

$$\mu_1^s = \mu_1^{0,s} + RT \ln f_1^{0,s} x_1^{0,s} - \gamma_0 A_1^s \quad (16)$$

式中 $f_1^{0,s}$ 和 $x_1^{0,s}$ 分别为纯水时水在界面相的活度系数和摩尔分数, f_1^0 和 x_1^0 为纯水时水在体相的活度系数和摩尔分数。类似地可得到

$$a_1 = \frac{1}{f_1^{0,s}} \quad (17)$$

显然 $f_1^0 = x_1^0 = x_1^{0,s} = 1$ 。当体相中加入电解质后, 若浓度不很高, 可认为水的活度基本不变, 即近似认为:

$$f_1 x_1 \approx f_1^0 x_1^0 = f_1^0 = 1 \quad (18)$$

再由电中性原理可得:

$$x_{Na}^+ = x_{A^-} + x_{OH^-} + x_{Cl^-} \quad (19)$$

$$x_{Na}^s = x_{A^-}^s + x_{OH^-}^s + x_{Cl^-}^s \quad (20)$$

将式(7)~(9), 式(14), 式(17)~(18), 以及式(11)、式(20)相结合, 消去界面相的摩尔分数并整理得:

$$\gamma_0 - \gamma = RT \Gamma^\infty \ln \left[2 \sqrt{\frac{f_{Na}^+ f_{A^-} x_{Na}^+ x_{A^-}}{f_{Na}^s f_{A^-}^s x_{Na}^s x_{A^-}^s} + \frac{f_{Na}^+ f_{OH^-} x_{Na}^+ x_{OH^-}}{f_{Na}^s f_{OH^-}^s x_{Na}^s x_{OH^-}^s} + \frac{f_{Na}^+ f_{Cl^-} x_{Na}^+ x_{Cl^-}}{f_{Na}^s f_{Cl^-}^s x_{Na}^s x_{Cl^-}^s}} + \frac{f_1^{0,s}}{f_1^s} \right] \quad (21)$$

将式(12)~(13)、式(15)~(16)和式(18)相结合消去 μ_1^0 和 $\mu_1^{0,s}$ 则得到:

$$\gamma_0 - \gamma = RT \Gamma^\infty \left[\ln \frac{1}{x_1^s} + \ln \frac{f_1^{0,s}}{f_1^s} \right] \quad (22)$$

为了得到简洁的工作方程式, 需对式(21)和式(22)进行简化并确定活度系数。

定义

$$x_i^s = \frac{\Gamma_i}{\Gamma^\infty} \quad (23)$$

式中 Γ_i 为 i 组分在界面相的吸附量(绝对浓度而非 Gibbs 过剩量), 代入式(11)和式(20)得

$$x_1^s = 1 - \frac{2(\Gamma_{A^-} + \Gamma_{OH^-} - \Gamma_{Cl^-})}{\Gamma^\infty} \quad (24)$$

由于NaOH和NaCl是非表面活性物质,单独存在时其Gibbs过剩量为负值且绝对值很小,因此,与表面活性负离子相比,其阴离子在界面相的浓度可忽略^[22],即有:

$$\Gamma_{A^-} + \Gamma_{OH^-} + \Gamma_{Cl^-} \approx \Gamma_{A^-} \quad (25)$$

$$\Gamma_A^\infty \approx (\Gamma_{A^-} + \Gamma_{Na^+})^\infty \approx 2\Gamma_{A^-}^\infty \quad (26)$$

另一方面,由 a_{jk} 或 $RT \ln a_{jk}$ 的物理意义可知, a_{NaOH} 和 a_{NaCl} 较 a_{NaA} 大得多,分别约为 1×10^{-3} 和 0.8×10^{-3} 及 10^{-10} 数量级^[19,23],因此,当NaOH和NaCl浓度不是很高时,式(21)根号下第2、第3项可忽略不计。

精确估算界面相各组分的活度系数是较为困难的。Lucassen-Reyders^[22,23]等表明,界面的非理想性系表面活性剂分子亲油基间的相互作用所致。在油/水界面,亲油基被油分子完全隔开,相互作用较水-空气界面大大减弱,形成理想界面。而离子型表面活性剂由于离子头的静电排斥作用增大了分子间的距离进一步减弱了非理想性^[22,23]。关于皂类在原油/碱水界面是否形成理想界面尚未有详细研究,但可以认为原油/碱水界面类似于油/水界面,即视其为理想界面,于是有

$$f_{Na^+}^s \approx f_{A^-}^s \approx 1 \quad (27)$$

体相中表面活性剂的活度可用平均离子活度系数 $f_{\pm}$ 代替,其值由Debye-Huckel公式^[22]求出:

$$\log f_{\pm} = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + d \cdot B\sqrt{I}} \quad (28)$$

式中 A 、 $d \cdot B$ 为常数,25℃时取 $A = 0.509$, $d \cdot B = 1.58$, I 为离子强度:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{Na^+} + C_{OH^-} + C_{Cl^-} + C_{A^-}) = C_{Na^+} \quad (29)$$

式中 Z_i 为 i 离子的价数。显然这种计算只是近似的,在离子强度较大时,计算的活度系数可能偏差较大。

最后再作近似:

$$\frac{f_1^{0,s}}{f_1^s} = 1 \quad (30)$$

于是式(21)和式(22)简化为:

$$\gamma_0 - \gamma = 2RT \Gamma_{A^-}^\infty \ln \left[2f_{\pm} \left(\frac{x_{Na^+} x_{A^-}}{a_{NaA}} \right)^{1/2} + 1 \right] \quad ([mN/m]) \quad (31)$$

$$\gamma_0 - \gamma = -2RT \Gamma_{A^-}^\infty \ln \left(1 - \frac{\Gamma_{A^-}}{\Gamma_{A^-}^\infty} \right) \quad ([mN/m]) \quad (32)$$

式(31)和式(32)结合又得到

$$\Gamma_{A^-} = \Gamma_{A^-}^\infty \left(\frac{2f_{\pm} \left(\frac{x_{Na^+} x_{A^-}}{a_{NaA}} \right)^{1/2}}{1 + 2f_{\pm} \left(\frac{x_{Na^+} x_{A^-}}{a_{NaA}} \right)^{1/2}} \right) \quad ([mol/cm^2]) \quad (33)$$

式中 x_i 由下式计算:

$$x_i = \frac{C_i}{55.51 + \sum C_i} = \frac{C_i}{55.51 + 2C_{Na^+}} \quad (34)$$

式(31)~(33)即为所需的界面张力方程和吸附等温式。

1.3 界面电势方程

Gouy-Chapman扩散双电层理论^[22]常被用来处理离子型表面活性剂体系^[20]。在本体系中, 假定表面活性剂在界面的吸附是单分子层的, 则按照扩散双电层模型, 界面电势 ψ_0 的大小为:

$$\psi_0 = \frac{2kT}{\varepsilon} \sinh^{-1} \left[\left(\frac{1000\pi}{2DRTC} \right)^{1/2} \Gamma_{A^-} Z_{A^-} N \varepsilon \right] \quad (35)$$

式中 k 为Boltzman常数, T 为绝对温度, ε 为电子电荷, π 为圆周率, D 为体相介质的介电常数, R 为通用气体常数, C 为体相电解质浓度, $Z_{A^-} = -1$ 为表面活性阴离子 A^- 的价数, N 为Avogadro常数。代入25℃时的有关常数即得界面电势方程:

$$\psi_0 = 51.39 \sinh^{-1} \left[\frac{-8.2058 \times 10^9 \Gamma_{A^-}}{\sqrt{C}} \right] \quad ([mV]) \quad (36)$$

从体相中电解质浓度 $C = C_{NaOH} + C_{NaCl}$ 和由式(34)计算的 Γ_{A^-} , 即可由式(36)计算出界面电势。

2 实 验

2.1 试剂、样品和仪器

NaOH 分析纯, 有效浓度96.3%。

NaCl 分析纯。

正十二烷 正庚烷, 分析纯。

纯水 电导率 $<1 \times 10^{-6} \mu\Omega/cm$

原油样品 大港油田羊三木上油组(羊上)原油和羊三木下油组(羊下)原油, 酸值分别为2.23和4.06。用正十二烷与正庚烷的混合物稀释一倍, 以便使用微量注射器能抽取。

稀释后的原油试样有关参数为:

	密度(g/cm ³)	C_{HA0}^0 (mol/l)
羊上原油试样	0.8231	1.639×10^{-2}
羊下原油试样	0.8177	2.964×10^{-2}

全部试验都采用稀释油样。

弯式毛细管 内直径0.06cm。

SITEO4旋转液滴低界面张力仪 西德产。

Zeta电位测定仪 误差 $<10\%$, 上海产。

2.2 IFT测定

2.2.1 高IFT 弯管滴体积法。先确定校正因子曲线。用弯管分别测定甲苯、正辛烷、正己烷、正辛醇、异戊醇和正丁醇在水中的滴体积 v , 根据已知的界面张力 γ 按下式计算相应的校正因子 f_c :

$$f_c = \frac{v \Delta \rho g}{2\pi R \gamma}$$

式中 $\Delta\rho$ 为两相的密度差, g 为重力加速度, π 为圆周率, R 为弯式毛细管内半径。已知 f_c 是 $R/V^{1/3}$ 或 V/R^3 的函数, 用拉格朗日插值公式计算各实验点之间的 f_c 值, 作出 $f_c-R/V^{1/3}$ 曲线备用。

将10ml原油试样与50ml碱水混合, 充分摇动使之预平衡36h以上, 再于 $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ 下测定原油在碱水中的滴体积, 计算出 $R/V^{1/3}$, 查出 f_c , 计算出IFT。所需 f_c 值全部落在已校正的 f_c 区间内。

2.2.2 低IFT 用SITEO4旋转液滴低界面张力仪测定1mN/m以下的IFT。记下不同时间下的油滴直径, 至不再变化(通常需1—2h)即认为已达到平衡, 计算出IFT。测定温度 $25\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

2.3 Zeta电位测定

将5ml原油试样与25ml碱水放入50ml柱形分液漏斗中, 充分摇动使其乳化。静置1h后取下层O/W型乳状液少许用相应的碱水稀释至适当浓度, 于室温下用Zeta电位测定仪测出油珠的电泳速度, 计算出Zeta电位并校正到 25°C 时的值。

3 结果和讨论

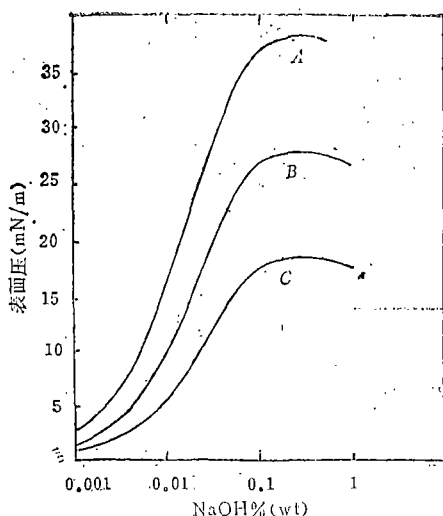
当原油与中性水接触时, 界面张力 γ_0 很高, 表明原油中的活性组分HA在中性水中几乎不溶。当原油与碱水接触时, HA与NaOH反应就地生成水溶性皂类表面活性剂 Na^+A^- 而转移到水相。表面活性阴离子 A^- 在界面的吸附导致IFT下降并形成扩散双电层。从式(1)、(3)和式(31—34)可以很方便地考察影响IFT和界面电势的因素。

3.1 界面张力降低

IFT降低是碱水驱成功的必要条件。成功的碱水驱要求IFT降至 10^{-2}mN/m 以下^[14]。Cook^[24]等表明, 尚未发现IFT大于2mN/m而碱水驱成功的实例。从式(31)可知, 影响IFT的主要因素包括原油活性组分和水相性质两部分。

3.1.1 原油的活性组分 IFT降低依赖于碱与原油中的活性组分反应生成表面活性剂。因此原油须具有一定酸值, 一般若考虑碱水驱, 原油酸值须大于0.2^[25]。但许多研究表明, IFT降低与原油酸值大小不成正比^[15, 17, 24], 通过空气氧化人为地提高原油酸值也不能成功地进行碱水驱^[24]。式(32)表明IFT降低取决于表面活性剂的吸附量 Γ_{A^-} , 而式(33)又表明 Γ_{A^-} 主要取决于体相中表面活性阴离子与其反离子的活度积以及常数 a_{NaA} 。水相中表面活性剂的浓度 C_{A^-} 与原油含酸量 C_{HAc}^0 或原油酸值成正比, 而从 a_{NaA} 与吸附自由能 ΔG (油/水界面约为3380J/molCH₂)^[20]的关系 $\Delta G = -RT\ln a_{\text{NaA}}$ ^{[19][22]}可知 a_{NaA} 随酸链长增加而减小。原油中的有机酸是强油溶性的, 其 K_{D} 很大而 K_{A} 很小, 分别约为 10^4 和 $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{mol/l}$ 数量级^[20]。它们与碱反应生成的皂亦非强电解质, 其 K_{S} 约为 10^{-4}mol/l 左右, 当体相反离子浓度较高时, 易生成中性皂而转回油相。有研究表明, 亲油基链长为 $\text{C}_{10}\text{—C}_{16}$ 的离子型表面活性剂, 其饱和吸附量几乎不随链长而变化, 约为 $4\times 10^{-10}\text{mol/cm}^2$ 。本体系中所生成的皂是典型的阴离子表面活性剂, 因此取 $\Gamma_{\text{A}^-}^\infty = 4\times 10^{-10}\text{mol/cm}^2$, 再代入其它参数即可由式(1)—(3)和式(31)—(34)来分析考察酸的链长以及原油含酸量对IFT的影响。结果如图3、图4所示。

为了避免确定 γ_0 , 式中纵坐标以表面压 $(\gamma_0 - \gamma)$ 表示。从图3和图4可见, 酸链长增加一个CH₂比酸含量或酸值增加一倍所引起的表面压增加要大得多。因此可以说, IFT降低与原油酸值



$$\frac{K_A}{K_D} = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/l}$$

$$K_S = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

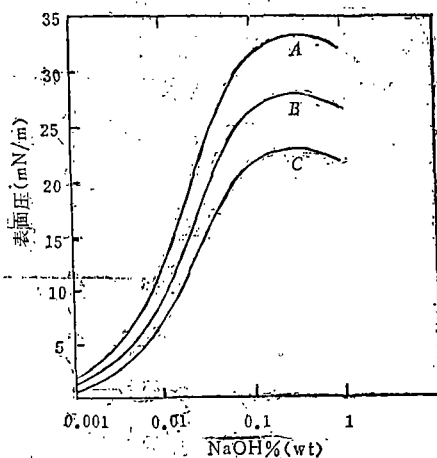
$$C^0_{\text{HA0}} = 0.02 \text{ mol/l}$$

$$A \quad a_{\text{NaA}} = 8.8 \times 10^{-11} (C_{11})$$

$$B \quad a_{\text{NaA}} = 3.2 \times 10^{-10} (C_{16})$$

$$C \quad a_{\text{NaA}} = 1.3 \times 10^{-9} (C_{15})$$

图3 酸链长对表面压的影响



$$\frac{K_A}{K_D} = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/l}$$

$$K_S = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$a_{\text{NaA}} = 3.2 \times 10^{-10}$$

$$A \quad C^0_{\text{HA0}} = 0.04 \text{ mol/l}$$

$$B \quad C^0_{\text{HA0}} = 0.02 \text{ mol/l}$$

$$C \quad C^0_{\text{HA0}} = 0.01 \text{ mol/l}$$

图4 原油含酸量对表面压的影响

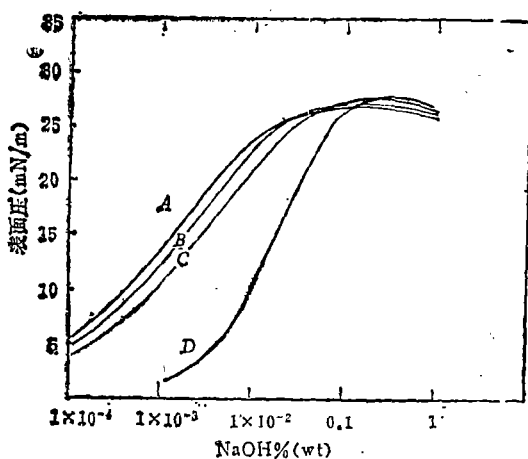
大小有关,但主要取决于酸的链长即所生成的表面活性剂的吸附自由能。这与 Ramakrishnan^[20]所得结果完全相同。

3.1.2 水相的性质 即使由原油活性组分与碱所生成的表面活性剂有很强的吸附能力,尚需适当的水相条件才能使IFT下降至很低。图5表明了表面压随NaOH和NaCl浓度的变化规律。体相中无NaCl存在时,表面压随NaOH浓度的增加而增加,达到一最大值后开始下降。体相中加入NaCl在低碱浓度时使表面压大大增加,但却导致表面压在更低的碱浓度即开始下降。为了进一步检验图5结果的正确性,测定了大港油田羊三木上油组和下油原油与不同性质碱水的界面张力,并与理论预测结果进行比较,两原油的 γ_0 分别为30.85mN/m和20.41mN/m,结果如图6—图9所示。计算中取 $V_w/V_0 = 20$ (V_w/V_0 在3—250范围内对IFT并无影响^[20]);其它参数参照文献值并经曲线拟合确定。实验发现,在最佳碱浓度区,两原油与碱水的IFT都可降至 10^{-2} mN/m以下并发生自发乳化。羊三木下油组原油较上油组原油具有较宽、较高的最佳碱浓度范围,即具有较高的耐盐能力,这对碱水驱是很有利的。其原因可能是活性组分的结构存在差异。图6—图9表明,低碱浓度时IFT随碱浓度增加而降低,但过高的碱浓度导致IFT上升。体相中加入1%NaCl,降低了达到最低IFT所需的碱浓度。这与已报道的结果完全一致^{[14-15][18-20][24]}。从图6—图9可见,理论预测的IFT的变化趋势与实验结果完全符合。考虑到原油特别是活性组分组成的复杂性,可以认为理论模型是成功的。

过高的NaOH浓度或NaCl浓度引起IFT上升是原油/碱水体系的普遍现象^[14-15,18-20,24] Chan^[18]等发现,在高 Na^+ 浓度时,无论是加入NaOH还是NaCl,其作用完全相同。因此对这

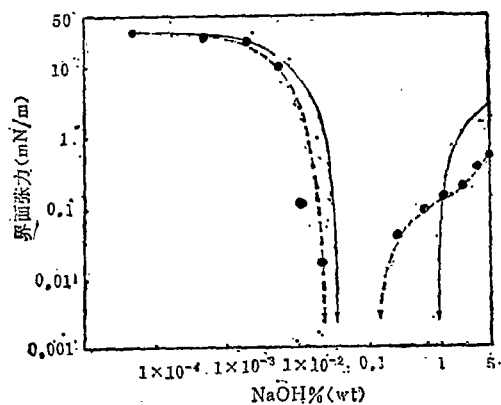
一现象的一致解释是高NaOH或高NaCl浓度影响的实质是高Na⁺浓度导致了中性皂的生成从而降低了体相表面活性剂浓度。为了进一步表明NaOH和NaCl的作用机理,根据本理论模型计算了羊上原油/碱水体系体相和界面相表面活性剂浓度随NaOH和NaCl浓度的变化规律,结果如图10所示。当体相中无NaCl存在时,在低碱浓度区, C_{Na^+} 很小,式(1)简化为

$$C_{A^-} = \frac{C_{HA0}^0}{\frac{V_w}{V_0} + \frac{K_D K_W}{K_A C_{OH^-}}}$$



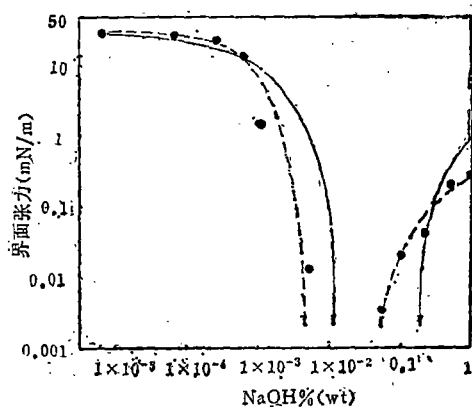
$$\begin{aligned} \frac{K_A}{K_D} &= 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l} & A & C_{NaCl} = 1.0\% \\ K_S &= 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} & B & C_{NaCl} = 0.5\% \\ a_{NaA} &= 3.2 \times 10^{-10} & C & C_{NaCl} = 0.25\% \\ C_{HA0}^0 &= 0.02 \text{ mol/l} & D & C_{NaCl} = 0 \end{aligned}$$

图5 NaOH和NaCl浓度对表面压的影响



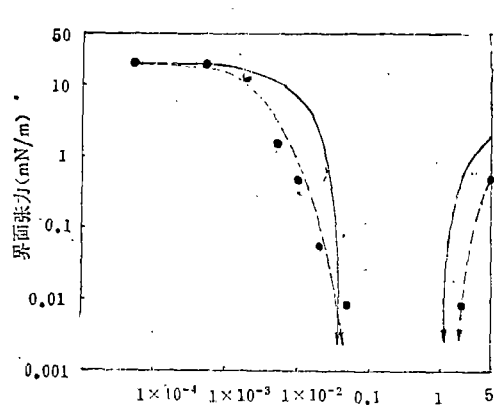
$$\begin{aligned} \text{羊上原油} & \quad \frac{K_A}{K_D} = 6 \times 10^{-14} \text{ mol/l} \\ C_{NaCl} = 0 & \quad K_S = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \text{---实验值} & \quad a_{NaA} = 7.9 \times 10^{-11} \\ \text{---理论值} & \quad C_{HA0}^0 = 1.639 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

图6 无NaCl时羊上原油的界面张力

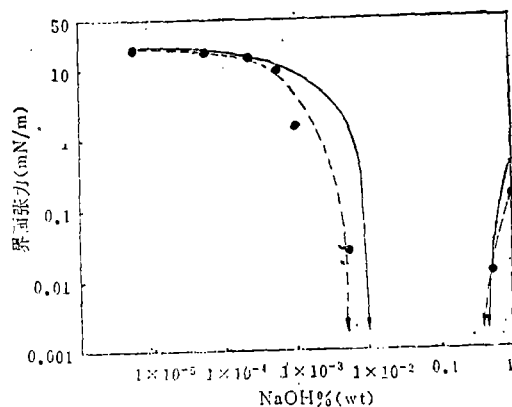


$$\begin{aligned} \text{羊上原油} & \quad \frac{K_A}{K_D} = 6 \times 10^{-14} \text{ mol/l} \\ C_{NaCl} = 1\% & \quad K_S = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \\ \text{---实验值} & \quad a_{NaA} = 7.9 \times 10^{-11} \\ \text{---理论值} & \quad C_{HA0}^0 = 1.639 \times 10^{-2} \text{ mol/l} \end{aligned}$$

图7 1%NaCl时羊上原油的界面张力



NaOH%(wt)



NaOH%(wt)

羊下原油 $\frac{K_A}{K_D} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol/l}$
 $C_{\text{NaCl}} = 0$ $K_S = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
 ----实验值 $a_{\text{NaA}} = 9.9 \times 10^{-10}$
 ——理论值 $C_{\text{HA}0}^0 = 2.964 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

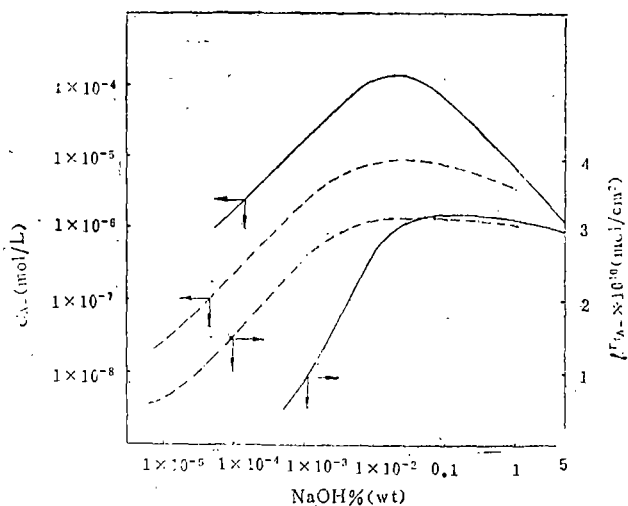
图8 无NaCl时羊下原油的界面张力

羊下原油 $\frac{K_A}{K_D} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol/l}$
 $C_{\text{NaCl}} = 1\%$ $K_S = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
 ----实验值 $a_{\text{NaA}} = 9.9 \times 10^{-10}$
 ——理论值 $C_{\text{HA}0}^0 = 2.964 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

图9 1%NaCl时羊下原油的界面张力

这即是Sharma^[19]的公式,表明 C_A -随 NaOH 浓度增加而增加。从式(1)可见,不论有无 NaCl存在,当 C_{OH^-} -增至

$$C_{\text{OH}^-} = \left(\frac{K_S K_D K_W}{K_A} \right)^{1/2}$$



—— $C_{\text{NaCl}} = 0$ ---- $C_{\text{NaCl}} = 1\%$

图10 体相和界面相的表面活性剂浓度(羊上原油)

时, C_A -达到最大值, 随之下降。因为高 Na^+ 浓度导致了中性皂的生成。当体相加入 NaCl 时, 在低碱浓度区, C_{Na^+} 亦已较大, 不可忽略, 因此使 C_A -减小。当 C_{NaOH} 或 C_{NaCl} 很高时, OH^- 和 Na^+ 的消耗可忽略不计, 式(1)简化为:

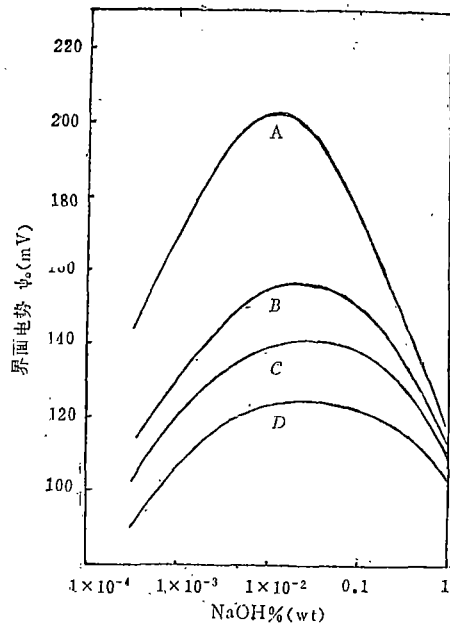
$$C_A \approx \frac{K_S C_{HA0}^0}{C_{Na^+}} \approx \frac{K_S C_{HA0}^0}{C_{NaOH} + C_{NaCl}}$$

这表明, 无论加入NaOH还是NaCl, 都导致 C_A 下降。式(33)表明, 表面活性剂在界面相的浓度即吸附量 Γ_A 取决于活度积 $f^{\pm} x_A \cdot x_{Na^+}$ 。图10表明, 加入NaCl并不使 C_A 增加, 但使 Γ_A 在低碱浓度时显著增加, 式(33)很清楚地表明了这一点, 即由于 x_{Na^+} 较大而使活度积大大增加。其实质是体相中 Na^+ 的增加改变了表面活性剂在体相的化学位, 促使更多的表面活性剂吸附到界面, 以达到新的相平衡。但图10亦表明, 加入NaCl并不能使 Γ_A 的最大值进一步增加, 因此也不能使IFT最低值进一步下降。当NaOH或NaCl浓度很高时, C_A 有显著下降, 但 Γ_A 只有少量下降, 理论模型表明, 这时 $x_A \cdot x_{Na^+}$ 几乎是一个常数, 但高电解质浓度导致活度系数显著下降。这表明中性皂的生成虽然降低了体相表面活性剂的浓度, 但不是导致界面张力上升的唯一因素, 而高电解质浓度导致体相表面活性剂活度的显著下降则是一个重要因素。对一般的阴离子表面活性剂体系, x_A 与 x_{Na^+} 相等, 式(31)和式(33)仍然适用且还原为Szyszkowski-Langmuir方程^[23]。而碱水驱体系中即使无NaCl存在, x_{Na^+} 也大大高于 x_A , 因此只需很低的表面活性剂浓度就可使IFT降至很低。这是碱水驱体系的一个显著特点。

3.2 界面电势

图11表明了界面电势 ψ_0 与NaOH和NaCl浓度的关系。从式(36)可知, ψ_0 取决于 Γ_A 和体相中电解质浓度 C 。当体相无NaCl存在时, C 较小因而 ψ_0 较大。体相中加入NaCl使 C 大大增加, 虽然 Γ_A 也有增加, 但 C 的影响更大, 因而导致 ψ_0 显著下降。当NaOH浓度很高时, 其对 ψ_0 的影响与NaCl完全相同。即由于反离子 Na^+ 大量吸附于界面, 中和了界面电荷, 压缩了双电层。图12和图13是测定的羊三木原油与碱水的Zeta电势 ζ 与计算的界面电势的比较。根据扩散双电层模型, 带电微粒在电场下运动时总是带着少量反离子一起运动, 即其滑动面不是在界面而是双电层中的一个面, 因此 $\zeta < \psi_0$ 。但两者之间应有平行关系^[26], 即两者的变化规律基本相同。图12和图13表明这种平行关系是令人满意的, 特别是羊三木下油组原油。这也进一步说明了理论模型的可行性。与图7和图9比较还发现产生最低IFT和最高 ψ_0 或 ζ 的碱浓度正好相对应。Wasan^[27]等亦得到类似结果。体相中加入NaCl虽然在低碱浓度时能大大促进界面吸附, 但由于使界面电势显著下降可能导致形成的O/W型乳状液不稳定。

以上讨论了原油/碱水相互作用热力学, 表明了NaOH和NaCl与原油活性组分的作用机理。而广泛存在于岩石和地层水中的 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等多价离子对该体系的影响则更大, 更复杂, 也更关键, 还需进一步深入研究。



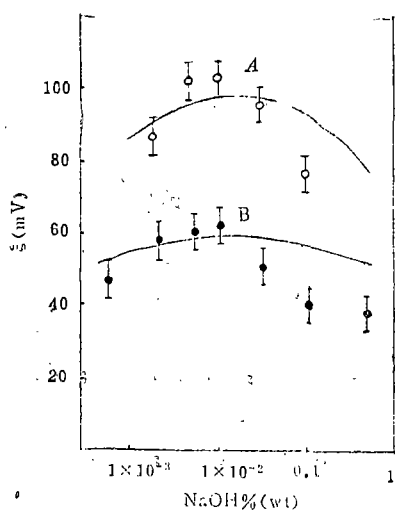
$$\frac{K_A}{K_D} = 1 \times 10^{-14} \text{ mol/l} \quad A \quad C_{NaCl} = 0$$

$$K_S = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l} \quad B \quad C_{NaCl} = 0.25\%$$

$$a_{NaA} = 3.2 \times 10^{-10} \quad C \quad C_{NaCl} = 0.5\%$$

$$C_{HA0}^0 = 0.02 \text{ mol/l} \quad D \quad C_{NaCl} = 1.0\%$$

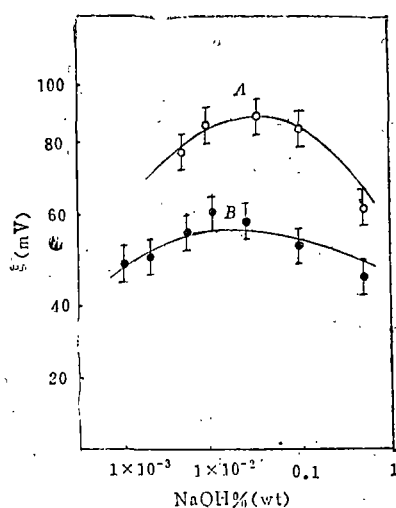
图11 界面电势与NaOH和NaCl浓度的关系



$$A \left\{ \begin{array}{l} \zeta \text{ 测定值} \\ \psi_0 \times \frac{1}{1.68} \end{array} \right. C_{\text{NaCl}} = 0.25\%$$

$$B \left\{ \begin{array}{l} \zeta \text{ 测定值} \\ \psi_0 \times \frac{1}{2.2} \end{array} \right. C_{\text{NaCl}} = 1.0\%$$

图12 羊上原油 ζ 电位测定值与界面电势理论值 ψ_0 的比较



$$A \left\{ \begin{array}{l} \zeta \text{ 测定值} \\ \psi_0 \times \frac{1}{1.68} \end{array} \right. C_{\text{NaCl}} = 0.25\%$$

$$B \left\{ \begin{array}{l} \zeta \text{ 测定值} \\ \psi_0 \times \frac{1}{2} \end{array} \right. C_{\text{NaCl}} = 1.0\%$$

图13 羊下原油 ζ 电位测定值与界面电势理论值的比较

4 结 论

a. 从化学平衡、相平衡和扩散双电层理论导出了原油/碱水体系表面活性剂的吸附等温式和界面张力及界面电势方程并予以实验验证。理论预测结果与实验结果较为符合。

b. 原油/碱水体系就地生成的表面活性剂在界面的吸附量和界面张力下降与原测酸值和体相中NaOH和NaCl浓度有关, 但本质上取决于所生成的表面活性剂的吸附自由能和体相中表面活性阴离子与其反离子的活度积。

c. 碱水中大量 Na^+ 的存在使碱水驱体系只需很低的表面活性剂浓度即可使界面张力降至很低。碱水中加入NaCl在低碱浓度时大大促进了界面吸附但使界面电势显著下降。

d. 羊三木原油与碱水的界面张力可降至 10^{-2} mN/m 以下并自发乳化。其中下油组原油具有较高的耐盐能力, 是较为理想的碱水驱油源。

致 谢

衷心谢兰州化物所陈汝熙同志提供了原油样品。

参 考 文 献

- 1 Taber J J. Pure Appl Chem, 1980; 52(5): 1323—47
- 2 Castor T P, et al. Surf Phenom. Enhanced Oil Recovery, New York N Y: Plenum, 1981; 249—91

- 3 Johnson C E. J Pet Technol, 1976; 85—92
- 4 Mayer E H, et al. J Pet Technol, 1983; 35(1): 209—21
- 5 陈汝熙等. 碱水驱原油中乳化活性组分的研究. 全国提高石油采收率和三次采油技术研讨会论文, 1987
- 6 Farmanian P A, et al. ACS Symp Ser. Chem Oil Recovery, 1979; 91 103—14
- 7 Pasquarelli C H and Wasan D T. Surf Phenom. Enhanced Oil Recovery, New York N Y: Plenum, 1981; 237—48
- 8 Runnels J H and Engel C J. SPEJ Soc Pet Eng J, 1981; 21(4): 493—9
- 9 Jang L K, et al. AIChE Symp Ser, 1982; 78(212): 97—104
- 10 Seifert W K and Howells W G. Anal Chem, 1969; 41(4): 554—62
- 11 Seifert W K. Anal Chem, 1969; 41(4): 562 8
- 12 Seifert W K and Teeter R M. Anal Chem, 1969; 41(6): 786—95
- 13 黄亚铎, 杨普华. 油田化学, 1984; 1(2): 189—95
- 14 Jennings H Y Jr, et al. J Pet Technol, 1974; 1344—52
- 15 Jennings H Y Jr, SPEJ Soc Pet Eng J, 1975; 15(3): 197—202
- 16 Bansal V K, et al. J Cdn Pet Technol, 1978; 69—72
- 17 Trujillo E M. SPEJ Soc Pet Eng J, 1983; 23(4): 645—56
- 18 Chan M and Yen T F. Can J Chem Eng, 1982; 60(2): 305—8
- 19 Sharma M M and Yen T F. SPEJ Soc Pet Eng J, 1983; 23(1): 125—34
- 20 Ramakrishnan T S and Wasan D T. SPEJ Soc Pet Eng J, 1983; 23(4): 602—12
- 21 Dezabala E F, et al. SPEJ Soc Pet Eng J, 1982; 22(2): 245—58
- 22 Chattoraj D K and BI Bjrdi K S. Adsorption and Gibbs Surface Excess, New York and London: Plenum Press, 1984
- 23 Lucassen-Reynders E H. J Phys Chem, 1966; 70(6): 1777—851
- 24 Cook C E Jr, et al. J Pet Technol, 1974; 1365—74
- 25 Van Poolen H K, 唐羊吾等译. 提高石油采收率的原理. 224
- 26 Becher P; 北京大学化学系胶体化学教研室译. 乳状液(理论与实践). 123
- 27 Wasan D T, et al. ACS Symp Ser. Chem Oil Recovery, 1979; 91115—40

The Thermodynamics of Crude Oil/Alkaline Solution Interaction

Cui Zhenggang Xu Wenjun
(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract An adsorption isotherm and the interfacial tension and interfacial potential equations at the interface of crude Oil/alkaline solution are established based on chemical and phase equilibrium principles and Gouy-chapman theory of the diffuse double layer. The interfacial tension and Zeta potential between Dagang Oil Field Yangsanmu crude oil and alkaline solution are measured. The results show that the surfactant adsorption varies with NaOH and NaCl concentrations in aqueous solution and essentially depends on the adsorption molar free energy of surfactant in situ produced and the activity product of surface active anion and its counterion. By adding NaCl to the alkaline solution, the adsorption at lower NaOH concentration is promoted greatly but the interfacial potential is decreased evidently. Fair agreements are obtained between theoretically predicted and experimentally measured results.

Keywords Thermodynamics, Alkaline flooding, Interfacial tension, Interfacial potential