

文章编号:1673-5005(2016)01-0146-09

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.01.021

# 三元组分对弱碱三元复合驱模拟乳状液 乳化稳定性的影响

王 俊, 宋 程, 李翠勤, 王鹏祥, 施伟光

(东北石油大学石油与天然气化工重点实验室, 黑龙江大庆 163318)

**摘要:**考察弱碱三元组分对大庆油田石油磺酸盐三元复合驱模拟乳状液的乳化稳定动力学参数、界面黏弹性、扩散双电层 Zeta 电位等稳定参数的影响,研究三元组分对弱碱石油磺酸盐三元复合驱模拟乳状液乳化稳定性的影响规律。结果表明:表面活性剂的两亲性使其吸附于油水界面,质量分数的增加使其形成的油水界面膜稳定性增强,当表面活性剂质量分数高于 0.1% 时,形成的模拟原油采出液稳定较高,破乳较难;弱碱碳酸钠在三元复合体系起着双重作用,当碳酸钠质量分数小于 0.8% 时,碳酸钠主要与原油中的酸性物质生成表面活性物质,增加油水界面膜的强度,提高模拟乳状液乳化的稳定性,当碳酸钠质量分数大于 0.8% 时,碳酸钠的主要作用是中和表面活性剂分子在油水界面膜上的表面电荷,压缩油水界面扩散双电层,降低模拟乳状液的稳定性;聚合物主要是改善油水界面膜的黏弹性,其质量浓度的增加可使吸附在油水界面的有效分子数增多,油水界面的黏弹性增大,从而增强模拟乳状液的稳定性。

**关键词:**三元复合驱; 稳定性; 动力学特性; 界面黏弹性; Zeta 电位

**中图分类号:**TE 39      **文献标志码:**A

**引用格式:**王俊,宋程,李翠勤,等.三元组分对弱碱三元复合驱模拟乳状液乳化稳定性的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(1):146-154.

WANG Jun, SONG Cheng, LI Cuiqin, et al. Effect of ASP composition on the emulsion-stabilizing properties of simulative produced liquid by ASP flooding[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(1): 146-154.

## Effect of ASP composition on the emulsion-stabilizing properties of simulative produced liquid by ASP flooding

WANG Jun, SONG Cheng, LI Cuiqin, WANG Pengxiang, SHI Weiguang

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology in Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** The influences of the ASP composition on the stability of weak base petroleum sulfonate simulation produced liquid by ASP flooding were studied, which were stable kinetic parameters, interface viscoelasticity and diffusion Zeta potential. And the influence mechanism of ASP composition on these parameters was investigated as well. The results show that the surfactant adsorbs at the oil-water interface due to its amphiphilic properties, and the stability of oil-water interfacial membrane increases with the increasing of surfactant mass fraction. When the concentration of surfactant is more than 0.1%, the stability of the crude oil emulsion is increased, and then the demulsification becomes difficult. Sodium carbonate plays a dual role in the ternary compound system. When the mass fraction of alkali is less than 0.8%, sodium carbonate reacts with the acidic substances in crude oil, and the surface active substances generates. The strength of oil-water interface membrane and the stability of the simulative produced liquid emulsion are increased because of the absorption of the surface active substances on the oil-water interface. When the mass fraction of alkali is more than 0.8%, the main function of sodium carbonate is neu-

收稿日期:2015-06-22

基金项目:大庆油田有限责任公司科技项目(40120162)

作者简介:王俊,(1965-),男,教授,博士,研究方向为精细化工及油田化学。E-mail:wangjun1965@yeah.net。

通讯作者:李翠勤,(1978-),女,博士研究生,副教授,研究方向为树枝状大分子及高分子材料。E-mail:dqpicuiqin@126.com。

tralizing the charge of the surfactant molecules in the membrane of oil-water interface. The diffused double layer of oil-water interface is compressed, and the stability of crude oil emulsion is decreased. The main role of polymer is increasing the viscoelasticity of oil-water interface. The effective numbers of molecules adsorbed on the oil-water interface increases with the increasing of polymer concentration. The viscoelasticity of oil-water interface is increased, and the stability of simulation produced liquid is enhanced.

**Keywords:** alkali/surfactant/polymer flooding; stability; dynamic characteristics; interface viscoelasticity; Zeta potential

在聚合物驱油<sup>[1-3]</sup>过程中,强碱烷基苯磺酸盐三元复合驱正在逐步工业化应用<sup>[4]</sup>,弱碱石油磺酸盐三元复合驱技术也取得了很好的效果。由于采用弱碱三元驱油化学剂,采出液乳化严重,油水分离困难<sup>[5]</sup>。目前研究较多的是强碱三元复合驱模拟乳状液乳化稳定性的影响因素以及油水快速分离等问题,其中,强碱三元复合采出液中油水界面张力随着氢氧化钠质量分数的增加出现了先降低后升高的变化规律<sup>[6]</sup>,在一定的浓度范围内重烷基苯磺酸盐具有优良的降低油水界面张力性质<sup>[7-8]</sup>,聚合物的特殊结构同样可以降低油水界面张力<sup>[9]</sup>,即强碱三元组分都能较明显地影响乳状液稳定性。对于弱碱三元组分对石油磺酸盐弱碱三元复合驱采出液稳定性的影响研究相对较少。2012年康万利等<sup>[10]</sup>从模拟原油乳状液稳定动力学和界面膜强度两个方面研究了弱碱三元组分对模拟原油乳状液稳定特性的影响,揭示了影响模拟原油乳状液稳定的影响因素以及三元组分对乳状液稳定动力学的影响规律。笔者通过乳化稳定动力学参数、界面黏弹性以及油水界面扩散双电层的Zeta电位随弱碱三元组分的变化,研究三元组分对弱碱石油磺酸盐三元复合驱模拟乳状液乳化稳定性的影响规律。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器与试剂

仪器:FA25型高速剪切分散乳化机(弗鲁克流体机械制造有限公司);Nikon80i型光学显微镜(北京冠普佳科技有限公司);BY81-CIR-100界面流变仪(英国Camtel公司);Zeta电位测定仪(美国Brookhaven公司)。

试剂:部分水解聚丙烯酰胺(相对分子质量为2500万,大庆炼化公司);石油磺酸盐(大庆炼化公司);Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(天津市津北化工有限责任公司);脱水原油(密度为0.860 g/mL,大庆油田采油三厂有限责任公司);注入污水(大庆油田矿化水按以下配制<sup>[8]</sup>:NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、NaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O的质量浓度分别为1523、2820、168.7、

10.5、56.9、35.5 mg/L,矿化度为4614.6 mg/L)。

### 1.2 弱碱三元复合驱模拟乳状液的制备

将一定量的三元组分加入到注入污水中,45℃下搅拌熟化12h,配置成弱碱三元复合驱油体系;将脱水原油和配置好的弱碱三元复合驱油水体系分别置于45℃恒温水浴中预热30min,采用FA25型高速剪切分散乳化机将预热后的注入污水在转速为10000 r/min下剪切1min,按水油比1:1边搅拌边将预热好的油样加入到水样中,45℃恒温条件下乳化剪切5min,配制一定驱油剂浓度的石油磺酸盐弱碱三元复合驱模拟乳状液。

### 1.3 乳化稳定动力学参数的测定

将上述制备的乳状液倒入具塞量筒中,采用瓶试法测定模拟乳状液45℃不同时间下的破乳率<sup>[11]</sup>:

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (1)$$

式中, $c_0$ 和 $c$ 分别为破乳前乳状液的油含量和破乳后水相油浓度。根据Civan等<sup>[12]</sup>提出的乳状液稳定模型,计算模拟乳状液的瞬时破乳速率常数 $k_d$ :

$$\frac{dx}{dt} = k_d(x_f - x)^n \quad (2)$$

式中, $x$ 代表 $t$ 时间模拟乳状液破乳率; $x_f$ 为模拟乳状液的最大破乳率; $n$ 为模拟乳状液破乳过程的反应级数,本实验中 $n=0.4$ <sup>[12]</sup>。初始状态定义为: $x=0, t=t_d$ ,恒温条件下可得到

$$(x_f - x)^{1-n} = x_f^{(1-n)} - (1-n)k_d(t - t_d) \quad (3)$$

式中, $t_d$ 为模拟乳状液开始破乳的延迟时间。 $x_f^{1-n} - (x_f - x)^{1-n}$ 与 $t - t_d$ 呈线性关系,斜率 $m$ 等于 $(1-n)k_d$ ,因此弱碱三元复合驱模拟乳状液破乳速率常数为

$$k_d = m / (1-n) \quad (4)$$

由式(3)和(4)可得到弱碱三元复合驱模拟乳状液破乳半衰期<sup>[12]</sup>为

$$(t - t_d)_{1/2} = \frac{x_f^{0.6} - (0.5x_f)^{0.6}}{0.6k_d} \quad (5)$$

根据不同三元组分浓度下模拟乳状液破乳速率常数以及破乳半衰期的变化,分析三元组分对模拟乳状液乳化稳定性的影响规律。

### 1.4 油水界面黏弹性的测定

采用BY81-CIR-100 界面流变仪,在45℃下使 Du Noüy 环在油水界面发生作用,测定模拟乳状液的油水界面剪切黏度和界面黏弹性。将 Du Noüy 环置于油水界面上,由驱动线圈施加一定频率的正弦交变扭矩给 Du Noüy 环,使其在界面上做小角度(偏转角 $\leq \pm 1^\circ$ )正弦交变震荡。Du Noüy 环的偏转角由位移传感器传送给测量控制系统。测量控制系统通过调节控制参数使 Du Noüy 环的振荡处于一定振幅下的相谐振状态(即偏转角的相位落后扭矩相位 $90^\circ$ )。在相谐振状态下可由扭矩振幅及仪器常数计算出界面剪切弹性模量和界面剪切黏度<sup>[13]</sup>。

### 1.5 油水界面扩散双电层 Zeta 电位的测定

将不同浓度的三元组分水样与脱水原油同时置于45℃水浴中60 min,采用FA25型高速剪切分散乳化机在20 000 r/min的转速下乳化5 min,配置含油量50%的油珠母液<sup>[14]</sup>。放于250 mL广口瓶中,振荡20次后制得初始模拟三元复合驱含油污水,沉降2 h后,从配方瓶底部抽取5~10 mL水样加入 Zeta 电位测定仪的测量皿中测定油水界面的 Zeta

电位<sup>[15]</sup>。

## 2 结果分析

### 2.1 三元组分对稳定动力学参数的影响

#### 2.1.1 表面活性剂质量分数

当碳酸钠质量分数为0.6%、聚合物质量浓度为1.0 g/L时,模拟乳状液显微镜照片见图1。

由图1看出,当表面活性剂质量分数为0.05%时,形成的多为W/O型乳状液,但随着表面活性剂石油磺酸盐质量分数的增加,乳状液中出现了部分复杂的O/W/O型及W/O/W型,模拟乳状液中乳状液滴浓度增加,且乳状液中液滴大小相对一致,分布相对均匀。从宏观现象也可以看出,随表面活性剂质量分数的增加,乳状液发生油水分离的时间延长。这主要是由于具有两亲结构分子石油磺酸盐在乳化形成的微液滴表面发生了吸附,形成了排列紧密、稳定性较好的界面膜,且随着表面活性剂质量分数的增加,液滴运动和聚并的阻力增大,油水界面强度增大,油滴聚并难度增加,乳化严重,乳状液稳定性增强<sup>[16]</sup>。

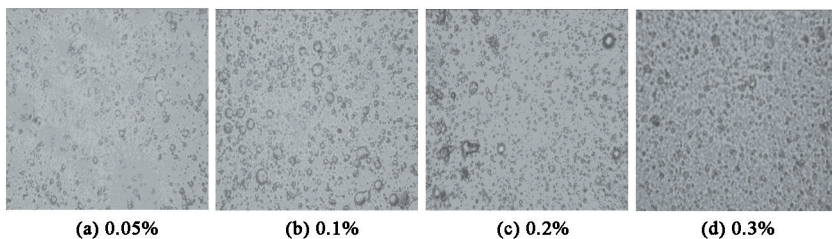


图1 不同表面活性剂质量分数下模拟乳状液显微镜照片

Fig.1 Micrographs of simulation produced fluid with different mass fraction of surfactant

图2为不同表面活性剂质量分数下模拟乳状液脱水率。可以看出,随着表面活性剂质量分数的增加,模拟乳状液脱水率降低,乳化液稳定性增强。通

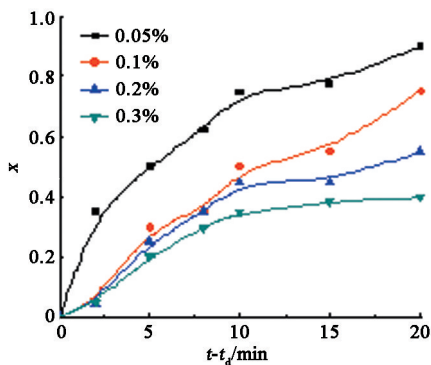


图2 表面活性剂质量分数对模拟乳状液脱水率的影响

Fig.2 Effect of mass fraction of surfactant on dehydration rate of simulation produced fluid

加,模拟乳状液脱水率降低,乳化液稳定性增强。通

过脱水率  $x$  计算出  $x_f^{(1-n)} - (x_f - x)^{1-n}$ ,进而得出表面活性剂质量分数对模拟乳状液动力学的影响(图3)。

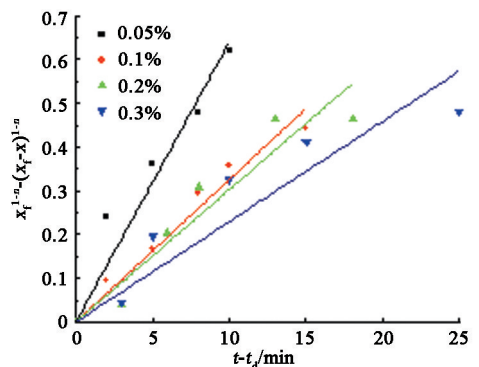


图3 表面活性剂质量分数对模拟乳状液动力学的影响

Fig.3 Effect of mass fraction of surfactant on dynamic characteristics of simulation produced fluid

由图3线性拟合得出弱碱石油磺酸盐三元复合



驱模拟乳状液分解速率  $k_d$ , 根据公式(4) 计算得出半衰期  $(t-t_d)_{1/2}$ , 结果见表1。

表1 表面活性剂质量分数对分解速率及半衰期影响

Table 1 Effect of mass fraction of surfactant on  $k_d$  and  $(t-t_d)_{1/2}$

质量分数/%	$(1-n)k_d$	$k_d/\text{min}^{-1}$	$(t-t_d)_{1/2}/\text{min}$
0.05	0.063 8	0.106	5.00
0.1	0.032 5	0.054	9.13
0.2	0.030 2	0.050	9.43
0.3	0.022 9	0.038	9.54

由表1 看出, 随表面活性剂质量分数的增加, 模拟乳状液的破乳速率常数降低, 半衰期延长, 稳定性增加。当表面活性剂质量分数增加到0.1% 时, 模

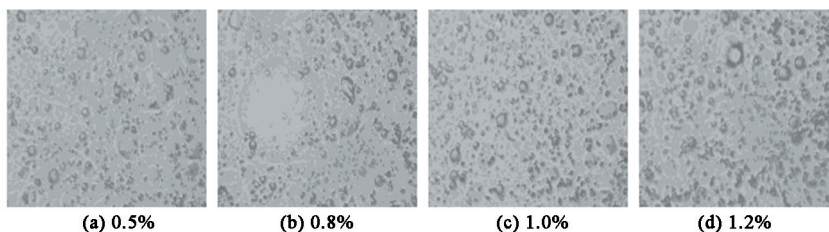


图4 不同碳酸钠质量分数下模拟乳状液显微镜照片

Fig. 4 Micrographs of different mass fraction of sodium carbonate simulation produced fluid

由图4 看出, 形成多为W/O/W 或O/W/O 型乳状液, 随着弱碱碳酸钠质量分数的增加, 模拟乳状液乳化油滴的密度增加, 但增加的程度较小。这可能是由于碳酸钠质量分数较低时, 主要作用是与原油中的酸性组分发生化学反应, 生成了具有表面活性的物质, 吸附在油水界面, 增强了油水界面膜的强度, 导致模拟乳状液稳定性增加; 当碳酸钠质量分数增加到一定值时,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在形成表面活性物质的同时, 使体系的离子强度增加, 扩散双电层厚度变薄, 模拟乳状液的稳定性下降; 碳酸盐的双重作用使得碳酸钠质量分数对模拟乳状液乳化液滴分布的影响较小。

图5 为不同碳酸钠质量分数下模拟乳状液脱水率。可以看出, 随着碳酸钠质量分数的增加, 模拟乳状液脱水率降低, 乳化液稳定性增强。通过脱水率  $x$  计算出  $x_f^{1-n} - (x_f - x)^{1-n}$ , 进而得出碳酸钠质量分数对模拟乳状液动力学的影响(图6)。

由图6 线性拟合得出不同碳酸钠质量分数下模拟乳状液的分解速率  $k_d$ , 根据公式(4) 计算出不同碳酸钠质量分数下模拟乳状液的半衰期  $(t-t_d)_{1/2}$ , 结果见表2。

由表2 看出, 当碳酸钠质量分数小于0.8% 时, 随着碳酸钠质量分数的增大, 模拟乳状液分解速率

拟乳状液的分解速率和半衰期变化较小, 这是由于表面活性剂分子在油水界面接近饱和和吸附, 形成致密的分子界面膜, 继续增加表面活性剂质量分数, 吸附在油水界面上的表面活性剂分子变化较小, 油水界面膜的性质基本不变, 因此, 模拟乳状液的稳定性变化较小。也即当表面活性剂质量分数为0.1% 时, 形成的模拟乳状液稳定较高, 破乳较难。

### 2.1.2 碳酸钠质量分数

当表面活性剂质量分数为0.1%、聚合物质量浓度为1.0 g/L 时, 不同碳酸钠质量分数下模拟乳状液显微镜照片图4。

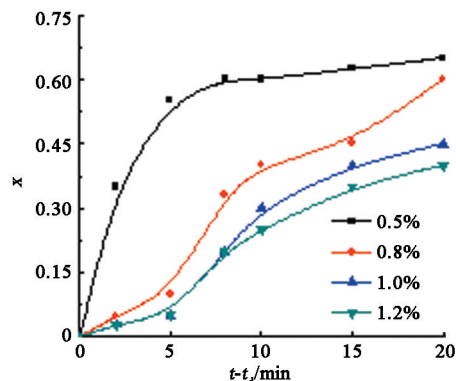


图5 碳酸钠质量分数对模拟乳状液脱水率的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of sodium carbonate on dehydration rate of simulation produced fluid

降低, 半衰期增大, 模拟乳状液的稳定性增加; 当碳酸钠质量分数大于0.8% 时, 模拟乳状液分解速率增大, 半衰期降低, 模拟乳状液的稳定性变差。这是因为随碳酸钠质量分数的增加, 碳酸钠与原油中的酸性物质生成亲水性强的表面活性物质, 降低油水界面张力使得油水乳化容易; 当碳酸钠质量分数继续增加时, 表面活性剂分子在油/水两相的平衡受到破坏, 油/水界面上的表面活性剂分子向油中溶解, 导致界面上的表面活性剂分子排列变得疏松, 乳状液稳定性增加。

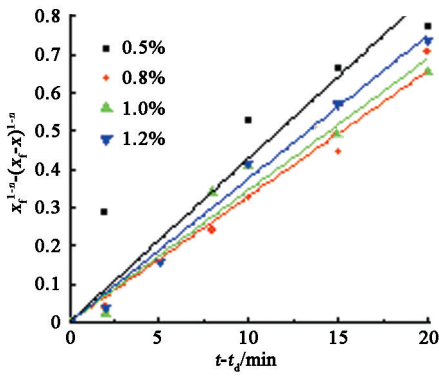


图6 碳酸钠质量分数对模拟乳状液动力学的影响

Fig.6 Effect of mass fraction of sodium carbonate on the dynamic characteristics of simulation produced fluid

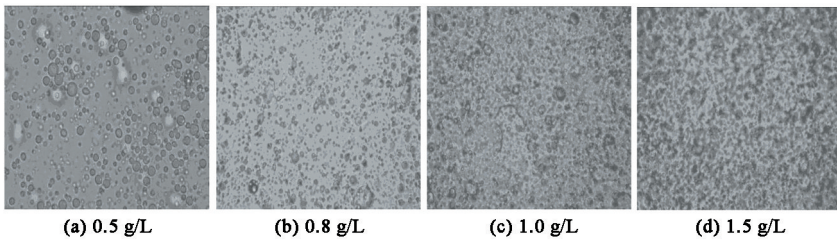


图7 不同聚合物浓度下模拟乳状液显微镜照片

Fig.7 Micrographs of different concentration of polymer simulation produced fluid

由图7看出,随着聚合物部分水解聚丙烯酰胺质量浓度的增加,形成的多为W/O/W或O/W/O型乳状液,平均粒径减少,乳化程度增加,模拟乳状液的稳定性增加。这可能是因为部分水解聚丙烯酰胺分子含有亲油性的高分子链和亲水性基团-CONH<sub>2</sub>和-COO<sup>-</sup>,部分水解聚丙烯酰胺在油水界面发生吸附<sup>[17]</sup>,随着聚合物质量浓度的增加,体相和界面黏度增加,吸附在油水界面上聚合物分子增加,且乳状液中液滴的平均粒径越小,分布越均匀,分子的布朗运动就会越剧烈,模拟乳状液的稳定性增加。图8为不同聚合物质量浓度下模拟乳状液脱水率,随着聚合物浓度的增加,模拟乳状液脱水率降低,乳化液稳定性增强。通过脱水率 $x$ 计算出 $x_f^{1-n} - (x_f - x)^{1-n}$ ,进而得出聚合物质量浓度对模拟乳状液动力学的影响,见图9。

由图9线性拟合得出不同聚合物浓度下模拟乳状液的分解速率 $k_d$ ,根据公式(4)计算出不同碳酸钠浓度下模拟乳状液的半衰期 $(t-t_d)_{1/2}$ ,结果见表3。

由表3看出,随聚合物质量浓度的增加,模拟乳状液分解速率减小,半衰期增加,模拟乳状液稳定性增加。这可能是由于聚合物虽不溶于油相,但能与形成界面膜的表面活性剂的亲水基团发生作用,增加了界面膜间的排斥力及空间阻力,使油膜强度增加。

表2 碳酸钠质量分数对分解速率及半衰期影响

Table 2 Effect of mass fraction of sodium carbonate on  $k_d$  and  $(t-t_d)_{1/2}$

质量分数/%	$(1-n)k_d$	$k_d/\text{min}^{-1}$	$(t-t_d)_{1/2}/\text{min}$
0.5	0.042 8	0.071 4	6.13
0.8	0.032 9	0.054 7	7.63
1.0	0.034 5	0.057 5	6.50
1.2	0.037 5	0.062 5	6.67

2.1.3 聚合物质量浓度

当碳酸钠质量分数为0.8%、表面活性剂质量分数为0.2%时,不同聚合物浓度下模拟乳状液显微镜照片见图7。

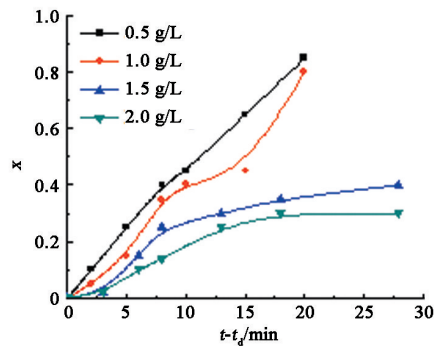


图8 聚合物质量浓度对模拟乳状液脱水率的影响

Fig.8 Effect of concentration of polymer on dehydration rate of simulation produced fluid

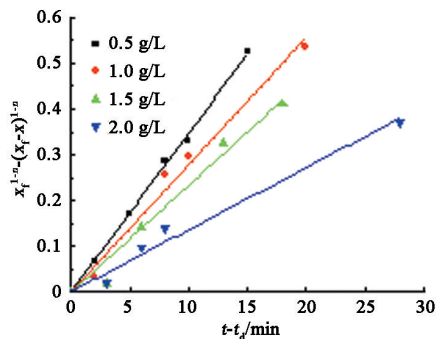


图9 聚合物质量浓度对模拟乳状液动力学的影响

Fig.9 Effect of concentration of polymer on dynamic characteristics of simulation produced fluid

表 3 聚合物质量浓度对分解速率及半衰期的影响

Table 3 Effect of concentration of polymer on  $k_d$  and  $(t-t_d)_{1/2}$

质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$(1-n)k_d$	$k_d/\text{min}^{-1}$	$(t-t_d)_{1/2}/\text{min}$
500	0.034 6	0.057 7	8.91
1 000	0.027 7	0.046 3	10.71
1 500	0.023 3	0.038 9	11.41
2 000	0.013 5	0.022 6	13.37

## 2.2 三元组分对油水界面黏弹性的影响

模拟乳状液界面剪切黏度取决于成膜分子排列

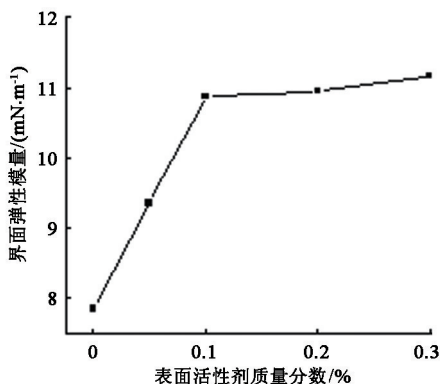
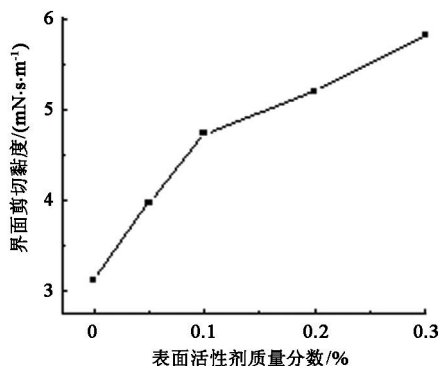


图 10 表面活性剂质量分数对模拟乳状液界面黏弹性的影响

Fig. 10 Effect of mass fraction of surfactant on interface viscoelasticity of simulation produced fluid

由图 10 看出,在低质量分数时,界面剪切黏度和界面弹性模量随表面活性剂质量分数增加有明显增加,但当质量分数大于 0.1% 时,界面剪切黏度和界面弹性模量增幅不明显。这可能是因为质量分数较低时,表面活性剂分子在界面上的吸附量较少,随着表面活性剂质量分数增加,界面上吸附的分子定向排列紧密,当界面膜局部受到外界剪切力作用时,附近的表面活性剂分子会在短时间内“自修复”,增加界面膜的抗剪切力<sup>[19]</sup>;当表面活性剂质量分数增

加到 0.1% 时,表面活性剂在油水界面吸附的有效分子数随质量分数的增加变少,即表面活性剂分子“自修复”能力的增加量变少,因此油水界面剪切黏度和弹性模量变化较小。

### 2.2.2 碳酸钠质量分数

当表面活性剂质量分数为 0.1%,聚合物质量浓度为 1.0 g/L 时,碳酸钠质量分数对模拟乳状液油水界面黏弹性的影响见图 11。

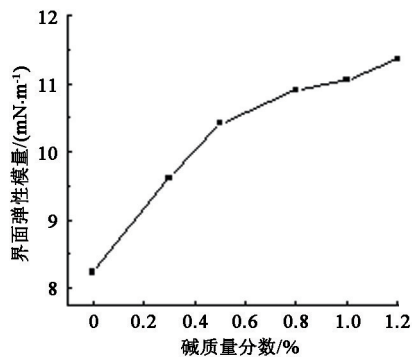
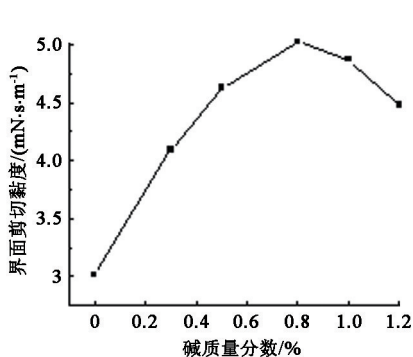


图 11 碳酸钠质量分数对模拟乳状液油水界面黏弹性的影响

Fig. 11 Effect of mass fraction of sodium carbonate on interface viscoelasticity of simulation produced fluid

由图 11 看出,随着碳酸钠质量分数的增加,界

面剪切黏度先增大后减小,当质量分数为 0.8% 时,



界面剪切黏度达到了最大值;界面弹性模量随着碳酸钠质量分数的增加持续增加,当质量分数低于0.8%时,增加的幅度比较明显。即当碳酸钠质量分数达到0.8%时,模拟乳状液稳定性最大。这是因为低质量分数时,碳酸钠的主要作用是与原油中的酸性物质作用形成表面活性物质,增加油水界面分子排列的紧密度,此时碳酸钠的加入有利于增加油水界面黏弹性;当碳酸钠质量分数增加到0.8%时,碳酸钠主要作用是中和表面活性剂分子在油水界面

膜上的表面电荷,界面上表面活性剂分子排列更为紧密,有效的聚合物分子数降低,受到外界力作用时,界面膜剪切黏度降低;而界面膜上表面活性剂分子的“自修复”增加度减少,使得油水界面双电层厚度降低,界面弹性模量增加量减少。

### 2.2.3 聚合物质量浓度

当碳酸钠质量分数为0.6%,表面活性剂质量分数为0.1%时,聚合物质量浓度对模拟乳状液油水界面黏弹性的影响见图12。

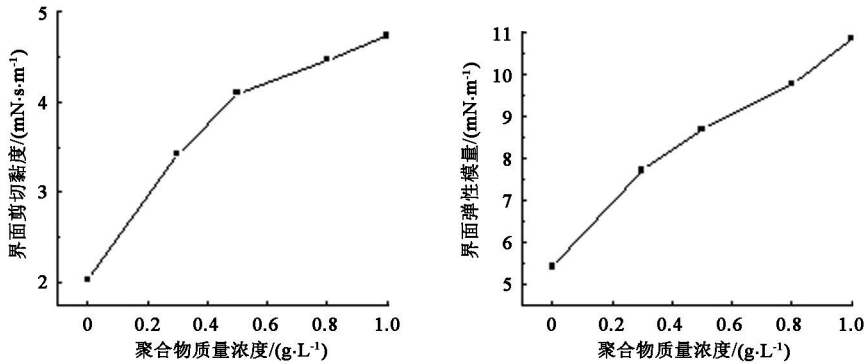


图12 聚合物质量浓度对模拟乳状液油水界面黏弹性的影响

Fig. 12 Effect of concentration of polymer on interface viscoelasticity of simulation produced fluid

由图12看出,随着聚合物质量浓度的增加,油水界面剪切黏度和界面弹性模量均增大,但是当聚合物质量浓度大于0.6 g/L时,油水界面剪切黏度随聚合物质量浓度的增加而上升的幅度较小,而界面弹性模量几乎呈线性增加。这是由于当聚合物质量浓度较低时,随着聚合物质量浓度的增加,分子吸附到油水界面上,通过疏水作用形成界面网络结构<sup>[20]</sup>,油水界面上有效的聚合物型黏弹性保护膜强度增加,当受到剪切力作用时,界面膜发生变形或破裂的几率减小,即界面膜黏弹性增加;当聚合物质量浓度增加到0.6 g/L时,聚合物分子在油水界面吸附几乎接近饱和,再增加聚合物的质量浓度,对油水界面黏度影响较小,但当受到外界力作用时,局部界面的聚合物分子减少,体相中的聚合物分子有效地

吸附到油水界面膜上,修复界面膜,即界面弹性增强。

### 2.3 三元组分对油水界面扩散双电层 Zeta 电位的影响

模拟乳状液油水界面扩散双电层 Zeta 电位的绝对值越大,说明油水界面膜所带负电性越强,液滴间的静电斥力作用就越强,液滴的聚并能力越差,模拟乳状液稳定性越强。

使碳酸钠质量分数为0.6%,表面活性剂质量分数为0.2%,聚合物质量浓度为0.5 g/L,分别保持两种物质的浓度不变,改变第3种物质的浓度测定三元组分对模拟乳状液油水界面扩散双电层 Zeta 电位的影响,结果见图13。

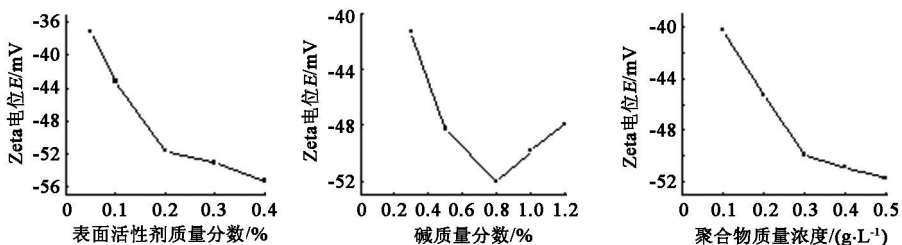


图13 三元组分对模拟乳状液 Zeta 电位的影响

Fig. 13 Effect of ASP on the Zeta potential of simulation produced fluid

由图 13 看出,表面活性剂和聚合物对油水界面扩散双电层 Zeta 电位的影响规律类似,随着二者浓度的增加,油水界面扩散双电层 Zeta 电位降低。这主要是由于吸附在油水界面的表面活性剂分子和聚合物分子均带负电荷,随着二者在体系中浓度的增加,电荷之间的斥力作用增强,使得聚合物在油水界面排列紧密,油滴聚并的能力下降,从而导致油水界面扩散双电层 Zeta 的绝对值增大;且表面活性剂的影响较大<sup>[21]</sup>。碳酸钠对油水界面扩散双电层 Zeta 电位的影响较为复杂,随着碳酸钠质量分数的增加,油水界面扩散双电层的 Zeta 电位先降低后略有回升。这可能是由于在低碱质量分数下,碳酸钠与原油中天然物质反应生成的阴离子表面活性剂使油水界面上的负电荷密度增大,油水界面扩散双电层的 Zeta 电位下降;在高碱质量分数下,压缩油水界面膜扩散双电层起主导作用,从而使油水界面扩散双电层的 Zeta 电位升高。

### 3 结 论

(1) 表面活性剂质量分数直接影响模拟乳状液形成的难易以及稳定性,随着弱碱三元体系中表面活性剂质量分数的增加,模拟乳状液的稳定性增加;当表面活性剂质量分数达到 0.1% 时,表面活性剂在油水界面形成稳定的、具有良好弹性和一定电荷的界面膜,从而导致形成的模拟乳状液具有较强的乳化稳定性。

(2) 碳酸钠质量分数对模拟乳状液形成及稳定性的影响较小。当碳酸钠质量分数小于 0.8% 时,碳酸钠的主要作用是与原油中的酸性物质生成表面活性物质,界面膜强度、界面黏弹性均增加;而当碳酸钠质量分数大于 0.8% 时,界面膜强度、剪切性能降低;当碳酸钠质量分数达到 0.8% 时,模拟乳状液稳定性最强。

(3) 聚合物质量浓度对模拟乳状液稳定性的影响程度略大于碳酸钠质量分数对其的影响程度。增加聚合物质量浓度可使吸附在油水界面有效分子数增多,界面黏弹性及 Zeta 电位绝对值均增大,模拟乳状液稳定性增加。

#### 参考文献:

[1] 杨志刚. 三次采油技术及进展[J]. 化工进展, 2011, 30:420-423.  
YANG Zhigang. Development of technology of tertiary of oil recovery[J]. Chinese Industry and Engineering Pro-

gress, 2011, 30:420-423.  
[2] WANG Biao, WU Tao, LI Yujiang, et al. The effects of oil displacement agents on the stability of water produced from ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379:121-126.  
[3] WANG Yan, LU Fengjuan, LI Yujiang, et al. Effects of Na-montmorillonite particles on the emulsification stability of polymer flooding produced water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 410: 125-129.  
[4] 卢祥国, 陈业生, 仲强, 等. 利用磷硅酸盐-表面活性剂-聚合物复合体系提高原油采收率[J]. 石油学报, 2007, 28(5):104-108.  
LU Xiangguo, CHEN Yesheng, ZHONG Qiang, et al. Phosphorus silicate-surfactant-polymer complex system applied to enhance oil recovery in chemical flooding[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(5):104-108.  
[5] WANG Zhihua, PANG Renshan, LE Xinpeng, et al. Survey on injection-production status and optimized surface process of ASP flooding in industrial pilot area[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 111:178-183.  
[6] 李国桥. Na<sup>+</sup>质量浓度对三元复合体系的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(5):840-843.  
LI Guoqiao. Influence of sodium ion mass concentration on ASP system[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(5):840-843.  
[7] IGLAUER S, WU Yongfu, SHULER P, et al. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 71:23-29.  
[8] 张越, 张高勇, 王佩维, 等. 重烷基苯磺酸盐的界面性质和驱油机制[J]. 物理化学学报, 2005, 21(2): 161-165.  
ZHANG Yue, ZHANG Gaoyong, WANG Peiwei, et al. The interface behavior and enhanced oil recovery mechanism of heavy alkylbenzene sulfonates [J]. Acta Phys Chim, 2005, 21(2):161-165.  
[9] 张红艳, 康万利, 孟令伟, 等. 一种驱油用疏水缔合聚丙烯酰胺的乳化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(4):628-634.  
ZHANG Hongyan, KANG Wanli, MENG Lingwei, et al. Emulsion characteristics of the hydrophobically associating polyacrylamid used for oil flooding[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2010, 26(4):628-634.  
[10] 康万利, 李媛, 单秀华, 等. 三元复合驱碱/表面活性



- 剂/聚合物模拟原油乳状液稳定动力学特性[J]. 应用化学, 2012, 29(4): 428-433.
- KANG Wanli, LI Yuan, SHAN Xiuhua, et al. Stability dynamic characteristics of alkali/surfactant/polymer flooding crude oil emulsion[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(4): 428-433.
- [11] LIU Jia, DAVID H X, LU Lijun, et al. Optimization of biodemulsifier production from *Alcaligenes sp* S-XJ-1 and its application in breaking crude oil emulsion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183: 466-473.
- [12] FARUK C, LUDY J A, SAMUEL E C. Laboratory confirmation of new emulsion stability model[J]. Pet Sci Eng, 2004, 43: 26-28.
- [13] MIGUEL W P, AMELIA T G, ANTONIO M R, et al. Bulk and interfacial viscoelasticity in concentrated emulsions; the role of the surfactant[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25: 677-686.
- [14] ACEDO C, ROSAS D, HERRERA U, et al. Zeta potential and drop growth of oil in water emulsions stabilized with mesquite gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 8(15): 327-336.
- [15] DUZYOL S, OZKAN A. Effect of contact angle, surface tension and zeta potential on oil agglomeration of celestite[J]. Minerals Engineering, 2014, 65: 74-78.
- [16] ISAO K, ZHANG Y, MARCOS A N, et al. Influence of electrolyte concentration on microchannel oil-in-water emulsification using differently charged surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 440: 79-86.
- [17] 祝仰文, 宋新旺, 罗澜, 等. 驱油体系化学剂间相互作用对界面吸附膜的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, 12(31): 2445-2452.
- ZHU Yangwen, SONG Xinwang, LUO Lan, et al. Effect of interactions among flooding chemicals on interfacial properties of adsorption film[J]. Chinese Journal of Chinese Universities, 2010, 12(31): 2445-2452.
- [18] 徐明进, 李明远, 彭勃, 等. 剪切与高温降解聚合物对水包油乳状液稳定性的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(4): 139-143.
- XU Mingjin, LI Mingyuan, PENG Bo, et al. Effect of shear degradation and oxidation degradation of polymer solution on oil-in-water emulsion stability[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(4): 139-143.
- [19] 朱艳艳, 徐桂英. 界面扩张流变方法研究大分子与表面活性剂的相互作用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 191-200.
- ZHU Yanyan, XU Guiying. Investigation of macromolecule/surfactant interaction by interfacial dilational rheology method[J]. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25(1): 191-200.
- [20] 曹绪龙, 李静, 杨勇, 等. 表面活性剂对驱油聚合物界面剪切流变性质的影响[J]. 物理化学学报, 2014, 30(5): 908-916.
- CAO Xulong, LI Jing, YANG Yong, et al. Effects of surfactants on interfacial shear rheological properties of polymers for enhanced oil recovery[J]. Acta Phys Chim Sin, 2014, 30(5): 908-916.
- [21] 徐明进, 李明远, 彭勃, 等. Zeta 电位和界面膜强度对水包油乳状液稳定性影响[J]. 应用化学, 2007, 24(6): 623-627.
- XU Mingjin, LI Mingyuan, PENG Bo, et al. Effects of strength of interfacial film and Zeta potential on oil-in-water emulsion stability[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(6): 623-627.

(编辑 刘为清)