

文章编号:1000-4092(2019)02-331-06

利用石英晶体微天平技术定量表征表面活性剂/ 聚合物二元体系吸附行为*

栾和鑫^{1,2},艾 婷³,陈权生^{1,2},关 丹^{1,2},阙庭丽^{1,2},唐文洁^{1,2},向湘兴^{1,2}

(1. 新疆油田分公司实验检测研究院,新疆 克拉玛依 834000;2. 新疆砾岩油藏实验室,新疆 克拉玛依 834000;
3. 中国石油大学(北京),北京 102204)

摘要:为了定量分析表面活性剂/聚合物二元体系(SP二元体系)在地下运移过程中色谱分离效应,利用石英晶体微天平技术研究聚合物、表面活性剂在固/液界面吸附行为。研究表明,随着表面活性剂的浓度增大,耗散因子 D (与吸附层的黏、弹性有关)值先增大后降低,吸附过程中存在一个尖峰型吸附向平缓吸附的过渡;先通入聚合物后通入表面活性剂时,共振频率 f (与吸附层的质量、流体浓度有关)快速减小, D 的第Ⅱ阶段吸附逐渐消失。对比表面活性剂溶液的 D 曲线,SP二元体系整体吸附量降低,SP二元体系有利于降低驱油体系化学剂吸附损失;对比先通入聚合物体系后通入表面活性剂的 D 曲线,SP二元体系平衡时的 D 更大,表面活性剂和聚合物协同作用增强,表面活性剂被包裹在聚合物网状结构中无法脱附。图14表4参14

关键词:石英晶体微量天平(QCM-D);固/液界面;二元复合驱;色谱分离

中图分类号:TE39;TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.027

表面活性剂/聚合物(SP)二元复合驱作为一种可大幅度提高采收率的技术^[1],可充分发挥聚合物和表面活性剂的作用,在提高洗油效率的同时,更好地实现流度控制和扩大波及体积的作用。但是,SP二元复合体系在地下运移时会发生不同程度的色谱分离,导致表面活性剂与聚合物的协同作用变差^[2-6],从而影响驱替效果。定量表征SP二元复合体系在固液表面的吸附作用,明确SP二元复合体系在地下运移过程中化学剂吸附作用的强弱,降低色谱分离对驱油效果造成的影响,可为后续SP二元段塞组合设计提供指导。关于SP二元复合体系的吸附问题,研究者们做了大量工作^[7-8],但这些工作主要是测定化学剂在油砂的静态吸附量或者物理模拟过程中的动态吸附量,通过测定吸附前后聚合物

和表面活性剂浓度变化或者界面张力变化等来计算最终的吸附量,无法分析表面活性剂和聚合物在固体表面吸附的强弱以及二者在固液吸附过程中的对色谱分离的贡献大小。本文利用石英晶体微量天平耗散动力学研究化学剂在固液界面上的实时耗散变化^[9-14],确定化学剂在固液界面的吸附层厚度变化及贡献大小,为后续化学驱段塞设计提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

表面活性剂金塔1号:有效含量20%,工业品,新疆金塔公司;聚合物HJ1500W:工业品,相对分子质量 1500×10^4 ,固含量90%,水解度25.6%,北京恒

* 收稿日期:2018-09-18;修回日期:2018-12-06。

基金项目:国家科技重大专项“化学驱提高采收率技术”(项目编号2016ZX05010-004)。

作者简介:栾和鑫(1982-),男,高级工程师,东北石油大学石油与天然气工程专业博士(2013),主要从事提高采收率技术研究,通讯地址:834000新疆克拉玛依市准格尔路29号新疆油田公司实验检测研究院1号楼313室,电话:0990-6880265;E-mail:luanhuoxin1982@163.com。

聚公司;污水:取自新疆克拉玛依油田公司81#处理站,经曝氧处理,矿化度11009.31 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L): HCO_3^- 1499.74、 Cl^- 5445.67、 SO_4^{2-} 49.64、 Ca^{2+} 114.18、 Mg^{2+} 14.29、 $\text{Na}^+\text{+K}^+$ 4252.77;去离子水:实验室自制。

Q-Sense E4 石英晶体微量天平(瑞士百欧林公司);芯片(二氧化硅金芯片);SQP型电子分析天平(德国赛多利斯公司),Texas 500型旋转滴界面张力仪(美国彪维公司)。

1.2 实验原理

石英晶体微量天平(QCM-D)是根据压电效应制成的。在石英晶体上施加交流电压时,如果电信号的频率与石英的固有谐振频率接近,石英晶体就会按其固有频率不断振荡。QCM-D可提供多个频率和耗散因子数据,其原理是一个石英晶体传感器夹在电极中间形成三明治结构,在电极两端加入一个交流电压,由于石英片的压电效应,芯片会在传感器的共振频率处引发一个小的剪切振动。传感器的共振频率依赖于芯片和芯片表面吸附层总的共振质量。当交流电压关闭后,石英的振动呈指数衰减,这个衰减被记录下来。通过同步检测得到共振频率(f)和耗散因子(D),系统软件可以对吸附层的质量,厚度,黏度和弹性进行定量分析。

$$m_f = -cf \quad (1)$$

$$D = E_d / 2\pi E_s \quad (2)$$

其中, m_f —晶体表面沉积物质质量,g; c —流体的浓度 mg/L; f —共振频率,Hz; D —耗散因子, E_d —储存能量, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$; E_s —耗损能量, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ 。

1.3 实验方法

(1) 聚合物溶液的配制

将 2.78 g 的聚合物 HJ1500W 加入 500 mL 的 81#处理站曝氧处理后水中,搅拌 2h,配制成质量浓度为 2500 mg/L 的聚合物母液,静置备用。将一定量的聚合物母液稀释,得到质量浓度分别为 300、500、1000、1500 和 2000 mg/L 的聚合物溶液,备用。

(2) 表面活性剂溶液的配制

将一定量的表面活性剂金塔 1 号加入 81#处理站曝氧处理后的水中,配制成质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% 的表面活性剂溶液,备用。

(3) 界面张力测定

采用 Texas 500 旋转滴界面张力仪,在 40℃、转

速 6000 r/min 下,测定质量分数 0.1%~0.4% 的表面活性剂溶液与原油间的界面张力,取吸附平衡值。

(4) 表面活性剂和聚合物在二氧化硅表面的吸附测试

采用石英晶体微量天平(QCM-D)分析表面活性剂和聚合物在二氧化硅表面的吸附耗散。QCM-D 测量芯片材质为二氧化硅,蠕动泵的流速为 0.1 uL/min,实验温度为 40℃,先空气基线走平,后去离子水吸附平衡,通入实验样品,吸附平衡后分别通蒸馏水,空气,最后处理共振频率(f)和耗散因子(D)拟合数据。

2 结果与讨论

2.1 水质对吸附耗散影响

污水在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线如图 1 所示。对比通入蒸馏水和 81#污水后的频率的改变值 f 和 D 发现,通入 81#污水的 f 在 10 Hz 范围内波动,而 D 在 5×10^{-6} 范围内波动,81#污水中的可溶有机物在二氧化硅芯片表面发生了吸附作用,其中钙离子、镁离子、钠离子和二氧化硅芯片的静电作用以及其它可溶性有机杂质等原因,使得污水比去离

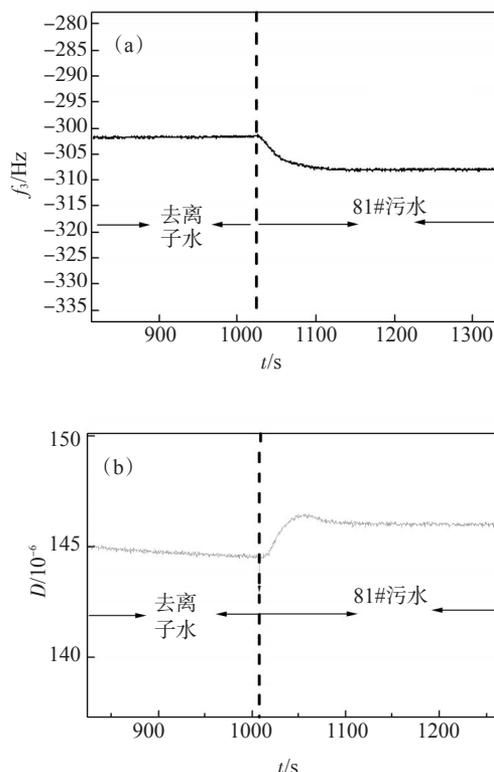


图1 污水在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线

子水形成膜的厚度更大,在石英晶体表面吸附量更大。

2.2 表面活性剂对吸附耗散影响

2.2.1 表面活性剂吸附耗散曲线

0.3%表面活性剂溶液在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线如图2所示。与水相比,0.3%表面活性剂溶液在二氧化硅芯片上的吸附变化更加明显。表面活性剂的吸附可以分为三个阶段:第 I 阶段, f 快速减小, D 快速增加,表面活性剂快速吸附在二氧化硅芯片表面;第 II 阶段, f 快速增加, D 快速减小;第 III 阶段, f 缓慢增加, D 缓慢减小,表面活性剂的吸附渐渐达到平衡。第一阶段吸附的表面活性剂会阻碍后续表面活性剂的吸附,且在有流速的液体剪切下,受到一定剪切力的表面活性剂分子容易脱附。另外,石油磺酸盐并非单一纯物质而是具有一定碳数分布的同系物,分子间的结构差异较大,在芯片表面排列不具有规律性,造成部分表面活性剂的吸附性能差异较大。

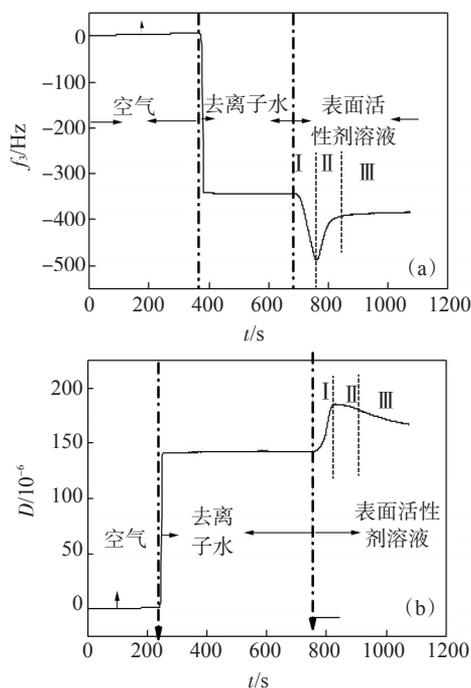
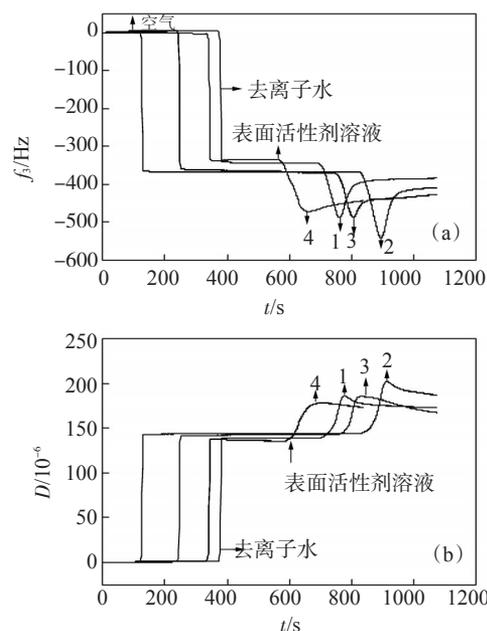


图2 0.3%表面活性剂溶液在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线

2.2.2 表面活性剂浓度对吸附耗散的影响

不同浓度的表面活性剂溶液在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线如图3所示,剪切模量和膜的厚度如表1所示。随着表面活性剂浓度的增大,表面

活性剂溶液在石英晶体表面吸附的 D 值先增大后减小,吸附曲线的第 II 阶段变得平缓,剪切模量和膜的厚度先增大后减小,在表面活性剂质量分数为0.2%时存在最大值。低浓度的表面活性剂分子在二氧化硅芯片表面快速吸附,但是由于表面活性剂并不是单纯物而是由系列同系物构成的混合物,其在界面吸附效能不同,一些吸附效能低的分子逐渐被吸附效能高的分子取代,吸附曲线呈尖峰型。随着表面活性剂浓度增大,尖峰型吸附曲线逐渐消失,这主要是因为高浓度时吸附效能高的分子可以快速在界面上吸附完全,吸附效能低的表面活性剂分子无法插入到界面。



1、2、3、4—金塔1号质量分数分别为0.1%、0.2%、0.3%和0.4%

图3 不同浓度的表面活性剂溶液在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线

表1 不同浓度表面活性剂在二氧化硅芯片上膜的厚度

表面活性剂质量分数/%	膜的厚度/nm
0.1	8.5×10^{-7}
0.2	6.4×10^{-6}
0.3	5.7×10^{-7}
0.4	8.7×10^{-7}

2.3 聚合物的固液界面吸附耗散影响

2.3.1 聚合物的固体吸附耗散曲线

浓度为1500 mg/L的聚合物溶液在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线如图4所示。聚合物溶液在二

氧化硅芯片表面的吸附耗散曲线可以分为两个阶段:第 I 阶段, D 快速上升, f 快速下降,聚合物快速吸附;第 II 阶段, D 缓慢下降, f 缓慢下降,聚合物在二氧化硅表面的吸附渐渐地达到平衡,剪切模量为 102536.2 Pa,膜的厚度为 7.5×10^{-6} nm。聚合物在溶液中是相互缠绕的,分子间作用力强。宏观上聚合物溶液的黏度越大,聚合物间的相互作用越强,流体对膜的剪切力也越大,因此聚合物也越脱容易发生脱附。

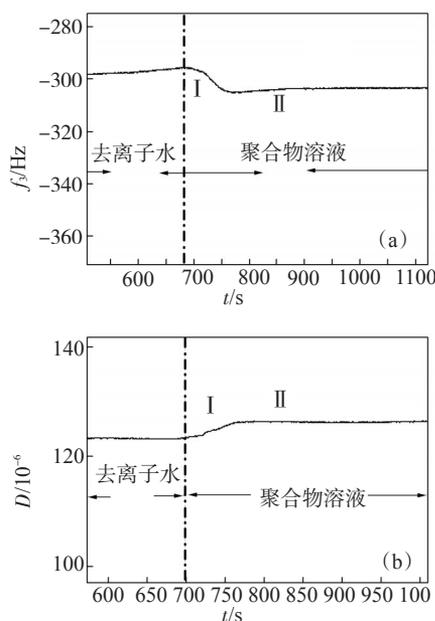


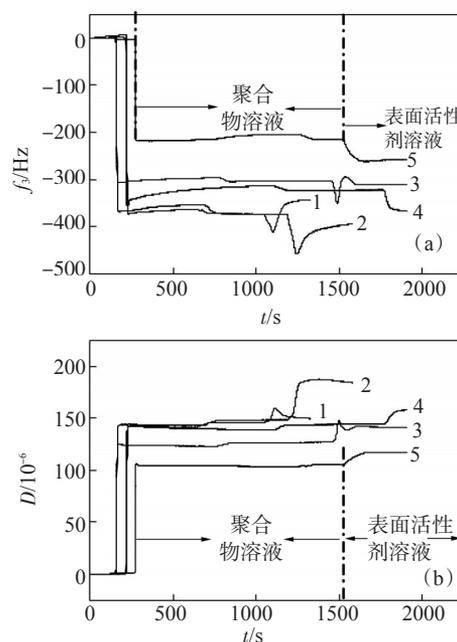
图4 聚合物在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线
(1500 mg/L)

2.3.2 聚合物浓度对吸附耗散的影响

不同质量分数的金塔1号表面活性剂溶液与原油的界面张力见表2。表面活性剂质量分数在0.2%~0.3%范围内,界面张力可达到超低数量级。因此选,固定表面活性剂质量分数为0.3%,改变聚合物浓度进行以下实验。先分别通入300、500、1000、1500和2000 mg/L 聚合物溶液,然后通入质量分数0.3%的表面活性剂溶液,聚合物和表面活性剂在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线如图5所示,聚合物和表面活性剂在二氧化硅芯片上膜的厚度和剪切模量见表3。不同聚合物浓度下表面活性剂分子分散在聚合物缠绕的网状结构中。聚合物溶液较高时,表面活性剂的吸附作用被聚合物的吸附作用掩盖,体系的吸附曲线和单独聚合物溶液的吸附曲线很类似。

表2 不同质量分数的金塔1号溶液与原油间的界面张力

表面活性剂质量分数/%	界面张力/(mN·m ⁻¹)
0.1	0.02175
0.2	0.00336
0.3	0.00425
0.4	0.00736



曲线参数1,2,3,4,5 聚合物浓度分别为300、500、1000、1500和2000 mg/L;表面活性剂质量分数为0.3%

图5 聚合物和表面活性剂在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线

表3 聚合物和表面活性剂二氧化硅芯片上膜的厚度

聚合物浓度/(mg·L ⁻¹)	膜的厚度/nm
300	4.9×10^{-5}
500	3.4×10^{-5}
1000	5.1×10^{-5}
1500	9.3×10^{-5}
2000	7.8×10^{-4}

先通过聚合物溶液时表面形成一层聚合物膜,再通过0.3%表面活性剂溶液时,表面活性剂分子会扩散和吸附到聚合物膜上,随着聚合物质量浓度的增加,聚合物膜上吸附的表面活性剂增多,表面活性剂脱附速率减小,当聚合物浓度高于1500 mg/L时,吸附耗散曲线中的第 II 阶段(f 快速增加, D 快速减小)消失。与单独的表面活性剂吸附耗散曲线相比,前置高浓度聚合物段塞可减少表面活性剂在固

液界面的吸附膜质量,降低表面活性剂的吸附损耗。

2.4 SP二元复合体系的吸附耗散影响

配方为 1500 mg/L 聚合物+0.3%表面活性剂的 SP 二元复合体系,在 40℃ 下的吸附耗散曲线见图 6。SP 二元复合体系的吸附耗散曲线和单独聚合物溶液的相似。对比通入表面活性剂体系的吸附耗散曲线可以发现,SP 二元复合体系吸附平衡时的 D 值更大,膜的厚度为 1.6×10^{-6} nm,说明表面活性剂和聚合物协同作用增大了固液表面吸附膜厚度。表面活性剂以胶束的形态分散在聚合物相互缠绕的网中,使得表面活性剂无法以游散状态脱离,即 SP 二元复合体系中聚合物在固体表面的吸附滞留量大于表面活性剂的吸附滞留,聚合物的固/液吸附影响大于表面活性剂的影响,此时主要表现为聚合物吸附曲线的特性。先通入聚合物后通入表面活性剂时,由于聚合物黏度较大,吸附滞留能力强,表面活性剂很难在芯片吸附,膜的厚度比 SP 二元复合体系的大,很难表现出表面活性剂吸附滞留作用,因此,在段塞设计时先注入高浓度聚合物段塞有利于降低表面活性剂吸附损耗。

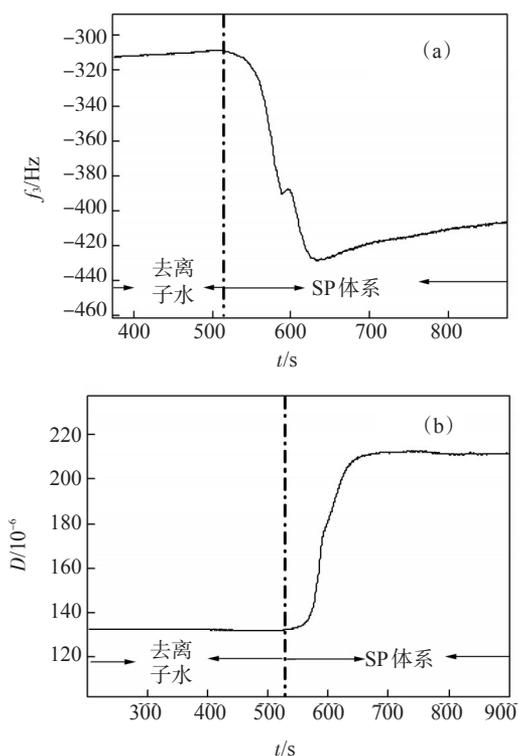


图6 SP二元复合体系在二氧化硅芯片上的吸附耗散曲线(40℃)

2.5 温度对SP二元体系的吸附耗散的影响

不同温度下,SP二元复合体系的吸附耗散曲线如图7所示,SP二元复合体系在二氧化硅芯片上膜的厚度和剪切模量见表4。随着温度的升高,表面活性剂和聚合物分子热运动增加,宏观上表现为 D 、 f 随测试时间波动较大,聚合物和表面活性剂分子在固液界面吸附、脱附作用更加明显。随着温度升高,剪切模量越小,膜的厚度减小。这是因为温度升高,体系的运动速率增快,体系的黏度减小,流体和聚合物之间的分子间作用力减小。

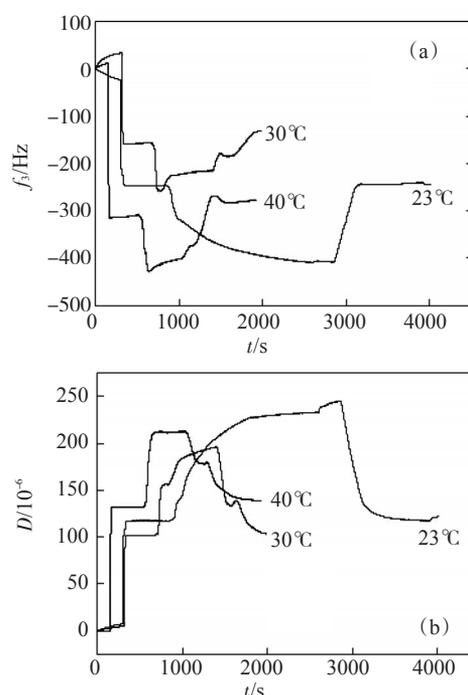


图7 不同温度下SP二元复合体系在二氧化硅芯片上的吸附曲线

表4 不同温度下SP二元复合体系在二氧化硅芯片上膜的厚度

温度/℃	膜的厚度/nm
23	1.60×10^{-6}
30	8.4×10^{-7}
40	6.5×10^{-7}

3 结论

利用石英晶体微天平技术可从分子吸附角度定量表征聚合物和表面活性剂在二氧化硅芯片表面的吸附滞留量,从而明确两者在固体表面吸附滞留影响。随着表面活性剂浓度的增大,石英晶体表面 D 值先增大后降低,存在一个尖峰型吸附向平缓

吸附的过渡;与单独的表面活性剂溶液相比,先通入聚合物后通入表面活性剂时, f 迅速增大, D 的第二阶段吸附消失。在前置使用一个高浓度聚合物段塞时可以减少表面活性剂在固液界面的吸附膜厚度,降低表面活性剂的吸附损耗。该研究结果可为SP二元复合驱段塞设计提供参考。本文结论仅仅局限于二氧化硅芯片的吸附结果,还需要做单矿物芯片表面的吸附滞留量的测试。

参考文献:

- [1] 范波伦, 萨贝特, 巴普蒂斯, 等. 唐养吾, 杨贵珍译. 提高原油采收率的原理[M]. 北京:石油工业出版社, 1983:125-128.
- [2] 张力, 李方涛, 赵云霄. 三元复合驱聚合物/表面活性剂滞留损耗研究[J]. 当代化工, 2018, 47(06):1243-1245.
- [3] 李龙, 黄强, 戚亚明, 等. 新疆油田三元复合驱碱液调配技术研究[J]. 油气田地面工程, 2018, 37(6):6-8.
- [4] 李永太, 孔柏岭, 李辰. 全过程调剖技术与三元复合驱协同效应的动态特征[J]. 石油学报, 2018, 39(6):697-702.
- [5] 斯绍雄, 宫兆波, 严忠, 等. 新疆油田三元复合驱采出液乳化及破乳影响因素[J]. 油田化学, 2018, 35(1):139-143.
- [6] 孙哲, 卢祥国, 孙学法, 等. 弱碱三元复合驱增油效果影响因素及其作用机理研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2018, 31(1):35-42.
- [7] 吴凡, 侯吉瑞, 汪志明, 等. 三元复合驱靶向输送提高采收率技术[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(2):305-311.
- [8] 唐善法, 田海, 岳泉, 等. 阴离子双子表面活性剂在油砂上吸附规律研究[J]. 石油天然学报, 2008, 30(6):313-317.
- [9] 杜滨阳, 范潇, 曹峥, 等. 石英晶体微天平在聚合物薄膜研究中的应用与展望[J]. 分析化学评述与进展, 2010, 38(5):752-759.
- [10] DENG Y, YU E X L, HU H B. A new analytical experimental setup combining quartz crystal micro balance with surface enhancement Raman spectroscopy and its application in determination of thrombin [J]. Micro Chem J, 2017(132):385-390.
- [11] YAMAMOTO H, KOZAWA T, TAGAWA S, et al. Study on dissolution behavior of polymer-bound and polymer-blended photo acid generator (PAG) resists by using quartz crystal micro balance (QCM) method [J]. Microelectron Eng, 2014 (129):65-69.
- [12] KIM T H, BAE J, LEE T H. Room-temperature hydrogen storage via two-dimensional potential well in mesoporous graphene oxide [J]. Nano Energy, 2016(27):402-411.
- [13] SHRIMALI K, YIN X H, WANG X M. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz [J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp, 2017 (522):642-651.
- [14] HASHEMIPOUR S, YAFTIAN M R, KALHOR H, et al. Investigation of bovine serum albumin/tropicamide interaction using a quartz crystal microbalance sensor [J]. J Iran Chem Soc, 2018, 15 (5):1191-1198.

Quantitative Characterization of Adsorption Behavior of Surfactant-polymer Binary Compound System by Quartz Crystal Microbalance Detector Technology

LUAN Huoxin^{1,2}, AI Ting³, CHEN Quansheng^{1,2}, GUAN Dan^{1,2}, QUE Tingli^{1,2}, TANG Wenjie^{1,2}, XIANG Xiangxing^{1,2}

(1. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Branch Company, Petrochina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Karamay 834000, P R of China; 3. China University of Petroleum(Beijing) 102204, P R of China)

Abstract: in order to analyze the chromatographic fractionation effect of the surfactant-polymer binary compound system during underground migration, the adsorption behavior of polymer, surfactant, and surfactant-polymer binary compound system in solid-liquid surface was characterized quantitatively by using quartz crystal microbalance detector technology. The results showed that with the surfactant concentration increased the dissipation factors D value, which was related to the viscosity and elasticity of the adsorption layer, increased first and then decreased, and there was a transition concentration from peak type adsorption to slow adsorption. Comparing the surfactant solution of D curve, when first injecting polymer solution and then injecting surfactant solution, the adsorption curve of the second stage of the D disappeared gradually and the resonance frequency f , which was related to the mass of the adsorption layer and the solution concentration, decreased rapidly. The adsorption of the surfactant-polymer binary compound system was reduced which was conducive to the design of the oil flooding system. It was found that the D value of the surfactant-polymer binary compound system was bigger compared to that when first injecting polymer solution and then injecting surfactant solution system, which indicated that There was a synergistic effect of the polymer and surfactant in the solid-liquid interface adsorption layer, inducing that the surfactant was wrapped and could not be detached from the polymer network structure.

Keywords: quartz crystal microbalance detector; solid/liquid interface; surfactant-polymer flooding; chromatographic separation; quantitative characterization