

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2015.04.017

不同电解质浓度下沥青质分子的脱附机理

陈 婷¹, 王湘英¹, 杨 惠², 王金本²

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 中国科学院 化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用耗散型石英晶体微天平(QCM-D)原位研究了不同浓度NaCl溶液对沥青质的脱附效率, 并基于Voigt粘弹性模型对石英晶体表面的吸附质量变化进行了拟合。结合紫外可见光吸收光谱、原子力显微镜和接触角的测试结果, 比较了不同矿化度条件下沥青质的实际脱附效率以及解吸附前后的形貌和润湿性变化。研究表明, 1 000 mg/L NaCl溶液的加入, 使沥青质实现少量脱附; 而随后加入50 mg/L NaCl溶液, 促进了二氧化硅基底表面及吸附层油滴表面的双电层扩张, 使其电荷屏蔽作用增强, 增大了基底与油滴之间的斥力, 最终实现沥青质的大量脱附。

关键词: 石英晶体微天平; 低盐水驱; 双电层

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2015)04-0080-05

Desorption Mechanism of Asphaltene Molecules in Different Electrolyte Concentrations

Chen Ting¹, Wang Xiangying¹, Yang Hui², Wang Jinben²

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The effect of NaCl solutions of different concentrations on the asphaltene desorption was investigated by dissipative quartz crystal microbalance (QCM-D) in situ. The adsorbed mass on the silica surface was fitted by Voigt viscoelastic model. Combined with the test results of Ultraviolet (UV) spectroscopy, atomic force microscope and contact angle, the efficiency of asphaltene desorption as well as changes of morphology and wettability were analyzed under different salinity conditions. It showed that there was a slight desorption in the presence of NaCl 1000 mg/L aqueous solution; Whereas the amount of asphaltene desorption was increased after introducing NaCl 50 mg/L aqueous solution. The electrostatic repulsion among oil droplet and silica substrate was increased due to the expansion of double electrode layer, causing the desorption of asphaltenes.

Keywords: QCM-D; low-salinity flooding; double electrode layer

0 前言

石油作为一种不可再生能源, 其地下储藏量十分有限。在目前的水驱条件下, 石油的采收率很低, 仅为30%左右, 即一次、二次采油结束后, 仍有大量

的原油残留在地下^[1-2]。因此, 如何最大限度地开采出剩余的原油, 已成为油田开发和石油工业中亟待解决的课题。

沥青质分子作为油藏体系中分子量最大、极性最强的一个组分, 被定义为不溶于低级正构烷烃而

收稿日期: 2015-05-17

作者简介: 陈 婷(1989-), 女, 山东泰安人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为胶体界面, E-mail: chenting20131001@163.com

通信作者: 王湘英(1964-), 女, 湖南长沙人, 湖南工业大学教授, 硕士生导师, 主要从事精细化学品化学, 资源工程, 环境科学与化学等领域的研究工作, E-mail: 973661719@qq.com

溶于热苯等溶剂的一类物质,其含有杂原子N, O, S以及金属原子Ni, V等,由多个高度浓缩的聚芳环结构构成^[3-4]。在原油开采和运输过程中,由于原油的温度、压力等发生变化,沥青质会在岩石及孔隙表面发生沉积,导致储层孔喉的堵塞;同时,沥青质分子在岩石表面上的吸附会引起其润湿性从亲水向亲油方向的改变,从而造成储层岩石的油相相对渗透率下降,成为油藏开发中的一个主要难题^[5-6]。

低盐水驱通过扩张岩层表面与油滴表面的双电层,改变其油水界面张力,因此在油水分离以及驱油等领域具有良好的应用前景,近些年受到了广泛的关注与研究。但是,对于低盐溶液脱附沥青质的动态机理还鲜见报道^[7-8]。本文采用QCM-D (quartz crystal microbalance with dissipation, QCM-D)技术,对不同浓度的NaCl溶液脱附沥青质的动态机理进行了系统研究,并探究了其对油水体系双电层的影响^[9-10]。此外,本文还结合了紫外可见光吸收光谱、原子力显微镜以及接触角测试等测试手段,分析了不同矿化度条件下沥青质的脱附效率。

1 实验部分

1.1 实验与仪器

主要仪器:石英晶体微天平,瑞典百欧林Q-Sense公司;ESCAL ab220i-XL型光电子能谱仪,英国VG公司;UV2600型紫外可见光测量仪,日本岛津公司;NanoIII A型原子力显微镜,美国布鲁克公司;SL200B/K型接触角测量仪,美国科诺公司。

主要试剂:氯化钠、正庚烷、甲苯,北京化学试剂公司;本实验过程中使用的各种试剂和有机溶剂,未经特殊说明的均为分析纯。实验过程中使用的水均为三次蒸馏水。

1.2 沥青质提取

将加拿大油砂的脱水油样与正庚烷按体积比为1:50的比例在油浴条件下加热回流,得到沥青质沉淀;然后用正庚烷洗涤,去除杂质。样品冷却后,依次进行旋蒸、真空干燥,即可得到沥青质固体粉末^[11-12]。经计算,得到产率为75.3%。配制1.0 g/L的沥青质溶甲苯溶液,放于阴凉干燥处贮存备用。

1.3 石英晶体微天平

1.3.1 QCM-D原理

石英晶体微天平具有纳克级的质量响应灵敏度,通过测量频率的变化来反映质量、密度和黏度等信息的变化^[13-14]。本文研究的沥青质在不同电解质浓度条件下的脱附过程是在装配有标准液池的Q-Sense E1设备中进行的。石英晶体芯片购自Q-Sense公司,AT-切,基频5 MHz,灵敏常数 $17.7 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$,石

英晶体芯片表面均方粗糙度小于2 nm,测量温度为25 ℃。本实验中所有由噪音带来的不确定度小于 $2 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。当基底表面吸附一定量的物质,会引起石英晶体芯片频率及耗散的变化,通过Q-Tools软件即可得到 Δf 和 ΔD 随时间变化的曲线。 Δf 提供了芯片表面吸附量变化的信息,而 ΔD 则提供了吸附层黏弹性变化的性质。

当耗散值变化非常小时,说明此吸附层为均匀分布的刚性吸附层,此时频率的变化 Δf 与吸附量的变化 Δm 呈线性关系,即可采用Sauerbrey方程表示^[15]:

$$\Delta m = -\frac{\rho_q t_q \Delta f}{f_0 n} = -C \frac{\Delta f}{n} \quad (1)$$

式中: ρ_q 为石英晶体芯片密度, $2648 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; f_0 为基频; t_q 为石英晶体芯片厚度, $3.3 \times 10^{-4} \text{ m}$; n 为倍频数, $n=1, 3, 5, \dots, 13$,若 $n=1$, $f_0=5 \text{ MHz}$; C 为常数, $17.7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ 。

在液相的定量测量中,由于振动阻尼产生的能量消耗较大,会对最终定量的结果产生影响,因此定义 D 为能量储存和耗散的比值^[16]:

$$\Delta D = \frac{E_d}{2\pi E_s} = \frac{1}{\pi f \tau} \quad (2)$$

式中: E_d 和 E_s 表示每个振动周期中所储存和消耗的能量值; τ 为每个振动周期中振幅衰减的时间常数。

而当 $\Delta D/(\Delta f/3) > 2 \times 10^{-6}$ 时,石英晶体表面吸附一层黏弹性薄膜,频率和耗散的变化与溶液的黏度、密度的关系会发生变化,此时Sauerbrey方程不再适用。因此采用Voigt模型对黏弹性吸附层进行拟合,即 Δf 和 ΔD 分别由虚部和实部表示:^[17-18]

$$\Delta f = \text{Im}(\beta) / 2\pi t_q \rho_q, \quad (3)$$

$$\Delta D = -\text{Re}(\beta) / \pi f t_q \rho_q. \quad (4)$$

式(3)与(4)中: ρ_q 为石英晶体芯片密度; t_q 为石英晶体芯片厚度; β 取决于式(5)中的剪切弹性和剪切黏度 μ 和 η_0 。 β 由式(6)~(8)得到。

$$\beta = \zeta_1 \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f} \frac{1 - \alpha \exp(2\zeta_1 d_f)}{1 + \alpha \exp(2\zeta_1 d_f)}, \quad (5)$$

其中 α 定义为

$$\alpha = \frac{\zeta_1 \frac{2\pi f \eta_f - i\mu_f}{2\pi f} + 1}{\zeta_2 \frac{2\pi f \eta_1}{2\pi f} - 1}, \quad (6)$$

$$\zeta_1 = \sqrt{-\frac{(2\pi f)^2 \rho_f}{\mu_f + i2\pi f \eta_f}}, \quad (7)$$

$$\zeta_2 = \sqrt{i \frac{2\pi f \rho_l}{\eta_l}}. \quad (8)$$

以上各式中： d 为吸附层厚度；沥青质吸附层的密度近似于 $1\ 000\ \text{kg/m}^3$ 。

1.3.2 QCM-D 实验过程设计

实验前，先将石英晶体芯片进行预处理，即将其浸泡于质量分数为0.2%的SDS溶液中2 h，然后在紫外臭氧的条件下照射30 min以除去其表面的有机杂质^[19]。实验先通入纯甲苯溶剂，待频率随时间的变化曲线达到平衡时，将此平衡曲线定为基线；再通入沥青质溶液，直至吸附平衡，再次通入纯甲苯溶剂，以去除吸附不牢固的沥青质分子。随后，通入不同浓度的NaCl溶液，直到频率与耗散的变化再次达到平衡，记录此时的变化值 Δf 。

2 结果与讨论

2.1 沥青质元素分析

将所得产物进行元素分析，结合X射线光电子能谱手册，可得沥青质分子主要元素所占比例及其所对应的主要极性基团，分析结果见表1。表1所示结果表明，本文所提取沥青质的主要元素成分为C, N, O, S, Si，其对应的主要极性基团为羧基、羟基及吡啶、噻吩等芳香杂环。

表1 沥青质元素分析

Table 1 The Element Analysis of Asphaltenes

元素	元素质量分数/%	主要极性基团
C	76.22	$(\text{C}_5\text{H}_5)^-$, $(\text{C}_6\text{H}_6)^-$, $-\text{CH}_2$
N	1.07	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
O	17.20	$-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OSO}_3^-$
S	1.58	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, $-\text{OSO}_3^-$
Si	7.93	SiO_2

2.2 沥青质的吸附与解吸附过程

耗散型石英晶体微天平(QCM-D)可同时提供频率和耗散因子数据，从而感知晶体表面发生的质量及结构等方面的细微变化，同时能够进行反应动力学模拟。沥青质的动态吸附及其在不同浓度NaCl溶液下的动态解吸附过程如图1所示。

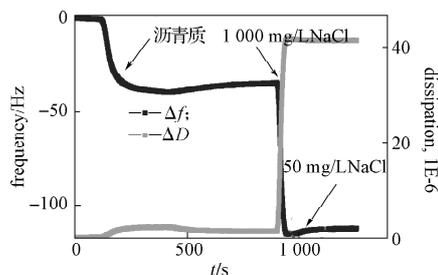


图1 沥青质吸附及不同浓度NaCl溶液对其解吸附的动态过程
Fig. 1 Asphaltene adsorption and its dynamic desorption after introducing different NaCl solutions

沥青质在硅基底的刚性吸附频率变化为 $-24.6\ \text{Hz}$,

对应的吸附量变化可由Sauerbrey公式计算得到，为 $435.4\ \text{ng/cm}^2$ 。达到吸附平衡后，通入 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的NaCl溶液，吸附频率发生了很大的变化，达到 $-115.5\ \text{Hz}$ 。主要原因是不同溶剂之间黏度和密度不同，引起了QCM内谐振频率产生较大的波动。当吸附再次达到平衡时，通入 $50\ \text{mg/L}$ 的NaCl水溶液，硅片的吸附质量反而下降，充分说明了沥青质进一步得到了脱附，脱附频率变化为 $3.1\ \text{Hz}$ ，对应脱附量的变化为 $54.9\ \text{ng/cm}^2$ 。

2.3 沥青质脱附效率研究

将QCM实验的流出液收集并用紫外光测量仪进行进一步的测量，得到不同时刻沥青的实际脱附量。通入不同浓度NaCl盐溶液，沥青质的脱附量由 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的 $0.023\ \text{g/L}$ 增至 $50\ \text{mg/L}$ 的 $0.047\ \text{g/L}$ 。

2.4 沥青质吸附及解吸附前后的润湿性变化

沥青质在二氧化硅基底表面吸附及其在不同浓度NaCl溶液的条件下脱附后的接触角变化如图2所示。

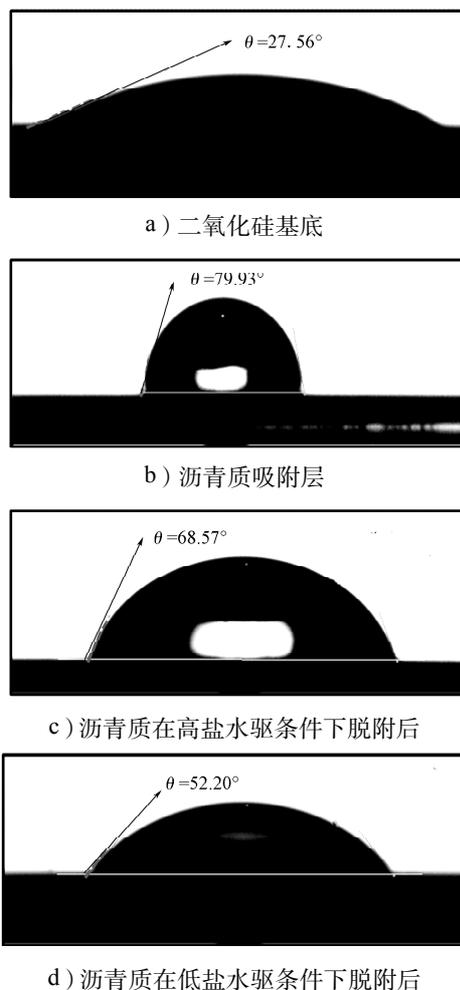


图2 沥青质吸附及其解吸附后的接触角对比图
Fig. 2 Comparison diagrams of contact angle after adsorption and desorption of asphaltenes.

图2a为没有经过任何处理的二氧化硅基底表面

接触角,其润湿角为 27.56° ;而当沥青质吸附达到饱和之后,润湿角增至 79.93° ,如图2b所示;当分别通入 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 和 $50\ \text{mg/L}$ NaCl溶液对沥青质进行解吸附后,其润湿角由 68.57° 降至 52.20° ,如图2c及图2d所示,充分说明沥青质发生了进一步的脱附。比较沥青质吸附及解吸附前后的接触角变化,可进一步验证 QCM-D 及紫外的测试结果。

2.5 沥青质吸附及解吸附前后的形貌变化

图3所示为沥青质吸附及解吸附前后的原子力形貌对比图。由图3a中可以看出,洁净的二氧化硅基底的光滑表面,粗糙度小于 $2.0\ \text{nm}$;当基底表面吸附一层沥青质,如图3b所示,其表面起伏度达到 $13.5\ \text{nm}$,此时表面为凹凸不平的亮斑;随着加入 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的 NaCl溶液对沥青质进行脱附,如图3c,基底表面粗糙度降低,可以看出表面亮斑数目明显减少,但亮斑面积增加。可推测,由于盐溶液对沥青质进行了解吸附作用,脱附的沥青质分子之间通过极性相互作用发生了粘附;而如图3d所示,通入 $50\ \text{mg/L}$ 的 NaCl溶液,基底粗糙度更为降低,且表面亮斑数目更为减少,充分说明了低浓度盐溶液对沥青质具有更强的脱附作用。

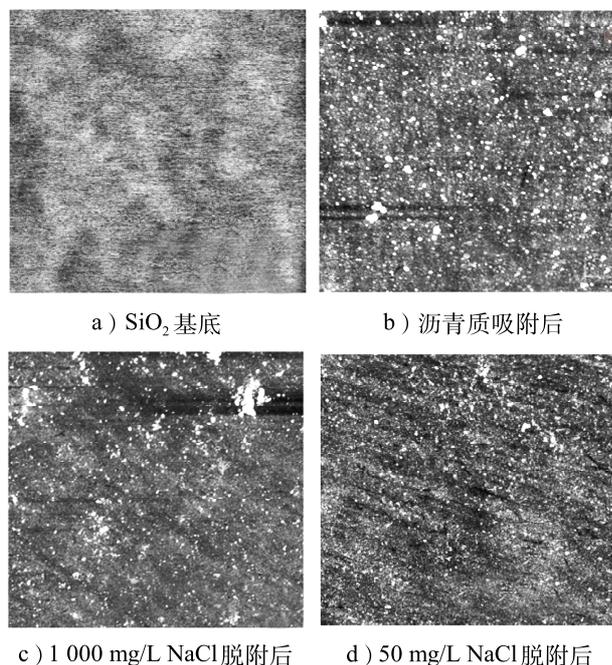


图3 沥青质吸附及其解吸附后的原子力形貌图

Fig. 3 Atomic force topography of asphaltene adsorpted and desorpted

2.6 沥青质脱附机理

由以上结果可推测沥青质吸附及低浓度 NaCl 盐溶液对沥青质解吸附的动态机理过程,如图4所示。沥青质分子通过极性基团,与基底间的硅醇键进行相互作用,使得沥青质发生不可逆吸附^[11]。而通入

NaCl溶液之后,沥青质分子中的极性基团以及硅醇分子都会发生电离,生成电负性离子,使得基底与沥青质分子之间产生电性斥力,促进了沥青质的脱附^[20-21]。

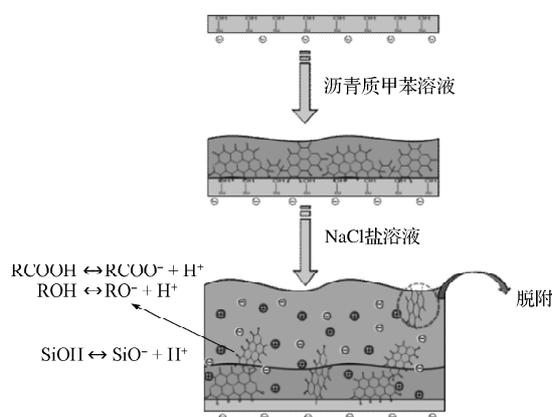


图4 沥青质脱附过程机理图

Fig. 4 Mechanism diagram of asphaltene desorption.

3 结论

1) QCM-D 及 XPS 测试表明,沥青质通过极性基团,不可逆地吸附在二氧化硅基底表面,吸附量达到 $435.4\ \text{ng/cm}^2$ 。而低浓度 NaCl 溶液的加入对沥青质有明显的脱附作用,相比于 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 的 NaCl 溶液,脱附量增加 $54.9\ \text{ng/cm}^2$ 。

2) 紫外可见分光光度计、原子力显微镜及接触角测试进一步验证了 NaCl 溶液浓度高低对于沥青质的脱附效果存在差异。结果表明, $50\ \text{mg/L}$ 的 NaCl 溶液解吸附后的基底表面接触角达到 52.20° ,表面粗糙度降低至 $5.7\ \text{nm}$,且沥青质的紫外脱附量达到了 $0.047\ \text{g/L}$ 。

3) 由沥青质吸附及解吸附动态机理过程图可得,沥青质吸附阶段,主要存在极性相互作用;而通入 NaCl 溶液后,二氧化硅基底的硅醇分子与沥青质分子中的极性基团均会发生电离,产生电负性离子,从而使基底与沥青质分子之间产生静电斥力,促进了沥青质的脱附;特别是盐浓度降低后,盐离子对于基底和沥青质分子的扩散双电层的屏蔽作用增加,使得静电斥力增加,从而促进了沥青质的脱附。

参考文献:

- [1] 葛际江,张贵才,蒋平,等.驱油用表面活性剂的发展[J].油田化学,2007,24(3):287-292.
Ge Jijiang, Zhang Guicai, Jiang Ping, et al. Development of Surfactants as Chemicals for EOR[J]. Oilfield Chemistry, 2007, 24(3): 287-292.
- [2] 康万利,刘永建.我国复合驱用表面活性剂研究进展[J].

- 日用化学工业, 2000, 30(4): 30-33.
- Kang Wanli, Liu Yongjian. The Progress of the Surfactants Used in Alkaline-Surfactant-Polymer Flood in China[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2000, 30(4): 30-33.
- [3] Ekholm P, Blomberg E, Claesson P, et al. A Quartz Crystal Microbalance Study of the Adsorption of Asphaltenes and Resins onto a Hydrophilic Surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 247(2): 342-350.
- [4] Marczewski A W, Szymula M. Adsorption of Asphaltenes from Toluene on Mineral Surface[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 208(1): 259-266.
- [5] 惠晓霞. 表面活性剂驱油[J]. 油田化学, 1984(1): 32-38. Hui Xiaoxia. Surfactant Flooding[J]. Oilfield Chemistry, 1984(1): 32-38.
- [6] 汤小燕, 蒲万芬, 罗杰. 表面活性剂在三次采油中的应用现状及展望[J]. 试采技术, 2006, 27(1): 55-58. Tang Xiaoyan, Pu Wanfen, Luo Jie. The Application Status and Prospect of Surfactants in Eor[J]. Well Testing and Production Technology, 2006, 27(1): 55-58.
- [7] Farooq U, Asif N, Tweheyo M T, et al. Effect of Low-Saline Aqueous Solutions and Ph on the Desorption of Crude Oil Fractions from Silica Surfaces[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(5): 2058-2064.
- [8] Hassenkam T, Mitchell A C, Pedersen C S, et al. The Low Salinity Effect Observed on Sandstone Model Surfaces [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 403(5): 79-86.
- [9] 陈睿. 新型阳离子双子表面活性剂的合成与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2010. Chen Rui. Synthesis and Surface-Active Properties of Novel Cationic Gemini Surfactants[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [10] 郭东红, 李森. 表面活性剂驱的驱油机理与应用[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(7): 36-41. Guo Donghong, Li Sen. Flooding Mechanism and Application of Surfactant Flooding[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2002, 3(7): 36-41.
- [11] Farooq U, Sjöblom J, Øye G. Desorption of Asphaltenes from Silica-Coated Quartz Crystal Surfaces in Low Saline Aqueous Solutions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011, 32(10): 1388-1395.
- [12] Tavakkoli M, Panuganti S R, Taghikhani V, et al. Asphaltene Deposition in Different Depositing Environments. Part 2. Real Oil[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(6): 3594-3603.
- [13] Bandey H L, Hillman A R, Brown M J, et al. Viscoelastic Characterization of Electroactive Polymer Films at the Electrode/Solution Interface[J]. Faraday Discussions, 1997, 107: 105-121.
- [14] Bruckenstein S, Shay M. Experimental Aspects of Use of the Quartz Crystal Microbalance in Solution[J]. Electrochimica Acta, 1985, 30(10): 1295-1300.
- [15] Kanazawa K K, Gordon J G. Frequency of a Quartz Microbalance in Contact with Liquid[J]. Analytical Chemistry, 1985, 57(8): 1770-1771.
- [16] Sauerbrey G. Use of Vibrating Quartz for Thin Film Weighing and Microweighing[J]. Z Physics, 1959, 155(2): 206-222.
- [17] Doliska A, Ribitsch V, Kleinschek K S, et al. Viscoelastic Properties of Fibrinogen Adsorbed onto Poly(Ethylene Terephthalate) Surfaces by QCM-D[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 93(1): 246-255.
- [18] Duner G, Thormann E, Dedinaitė A. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) Studies of the Viscoelastic Response from a Continuously Growing Grafted Polyelectrolyte Layer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 408: 229-234.
- [19] Wang S, Segin N, Wang K, et al. Wettability Control Mechanism of Highly Contaminated Hydrophilic Silica/Alumina Surfaces by Ethyl Cellulose[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(21): 10576-10587.
- [20] Nourani M, Tichelkamp T, Gawel B, et al. Method for Determining the Amount of Crude Oil Desorbed from Silica and Aluminosilica Surfaces upon Exposure to Combined Low-Salinity Water and Surfactant Solutions[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(3): 1884-1889.
- [21] Qi Z Y, Wang Y F, He H, et al. Wettability Alteration of the Quartz Surface in the Presence of Metal Cations[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(12): 7354-7359.

(责任编辑: 申剑)