

脂肽复配型弱碱三元复合驱界面流变性质研究在实验教学中的设计与探索

鲁聪颖, 刘杰文, 沈威, 任世越, 唐龙, 高清河*

大庆师范学院, 黑龙江省油田应用化学与技术重点实验室, 黑龙江 大庆 163712

摘要: 采用悬滴法通过对界面面积变化及动态界面张力变化的测试, 研究脂肽复配型弱碱三元复合驱界面张力以及扩张模量随时间、浓度的变化, 并采用 SPSS 软件对实验数据进行非线性拟合, 得到三因素的扩张模量预测模型, 分析界面流变性质。该实验操作简单, 实验体系设计灵活, 同时与油田现场科研项目联系紧密, 不仅丰富了物理化学实验有关界面化学实验课程设计, 还可以引导学生关注实际生产, 激发学生学习兴趣, 训练学生软件应用能力及数据分析能力, 符合应用型本科培养要求。通过科教融合的培养模式, 提升学生处理实际问题的综合能力。

关键词: 界面流变; 脂肽; 扩张模量; 物理化学实验

中图分类号: G64; O6

Design and Exploration of the Interfacial Rheological Properties of Lipopeptide Composite Weak Base ASP Flooding in Experimental Teaching

Congying Lu, Jiewen Liu, Wei Shen, Shiyue Ren, Long Tang, Qinghe Gao *

Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oilfield Applied Chemistry and Technology, Daqing Normal University, Daqing 163712, Heilongjiang Province, China.

Abstract: In this experiment, the changes in the interfacial area and dynamic interfacial tension were measured using a hanging drop method, and the changes in the interfacial tension and expansion modulus with time and concentration were investigated. SPSS software was used to fit the experimental data non-linearly. A three-factor prediction model of the expansion modulus was obtained and the rheological properties of the interface were analyzed. The experiment is simple to perform, has a flexible system design, and is closely related to research projects in this field. It not only enriches the curriculum design of the interface chemistry experiment, but also guides students to pay attention to the actual production, stimulating the students interest for learning, and develops student software application and data analysis abilities, meeting the requirements of application-oriented undergraduate education. This types of a training mode involving the integration of science and education is expected to improve the student ability to deal with practical problems.

Key Words: Interfacial rheology; Lipopeptide complex; Dilatation modulus; Physical chemistry experiments

1 引言

物理化学实验是基础化学实验中重要的组成部分。传统的物理化学实验中, 很多实验均以理论

收稿: 2021-07-28; 录用: 2021-09-07; 网络发表: 2021-10-22

*通讯作者, Email: gao5510113@163.com

基金资助: 2021 年校级大学生创新创业训练计划项目(2021xj041)

验证、数据分析为主,较少与最新的科研项目或现代技术结合,使得现有的物理化学实验课程内容过于陈旧,无法与时俱进,也无法真正培养学生解决实际问题的能力。因此,有必要设计一个具有科研价值又紧贴实际的特色创新性实验,更新目前的课程体系,提高学生学习兴趣和创新能力。

近年来,有关新型三元复合驱体系的研究越来越多。为了克服传统三元复合驱中结垢严重、破乳困难、成本过高^[1]等问题,目前已开发出脂肽/石油磺酸盐复配型弱碱三元复合驱。该复合驱体系具有腐蚀性弱、结垢轻、对油藏伤害小等特点,已开始在油田部分区块投入使用。

其中脂肽生物表面活性剂具有降低油、水界面张力的特性,该体系是保证弱碱三元复合驱开发效果的有效途径之一^[2,3]。

本实验主要研究单因素对三元体系界面流变性质的影响,涉及到溶液的配制,界面扩张粘弹性测试仪的调试和使用,以及SPSS软件的数据分析。实验使用的药品无毒无腐蚀性,均来自油田现场,易取易用,实验操作简单,易于上手,适合本科教学。测试仪器可直接观看液滴振荡效果,清晰直观,易于激发学生的学习兴趣。实验后的数据处理还可以培养学生数学统计和数据处理的能力。该实验配制三元体系需0.5 h,测试各体系数据,需2.5 h,共计3 h,可以保证4学时的实验时间。同时,可以进一步对实验体系进行适当调整,例如增加频率、温度等因素对扩张参数的影响测试,全面分析各因素对界面流变性质的影响,或采用界面张力驰豫的测试模式,研究体系微观的驰豫过程,由此实验设计为6–8学时的综合实验,根据实验容量和实验难度满足不同教学层次所需的课时要求。

2 实验部分

2.1 实验原理

(1) 本实验采用Langmuir槽法中小幅低频振荡模式测量界面扩张相关性质,弯曲界面如图1所示。

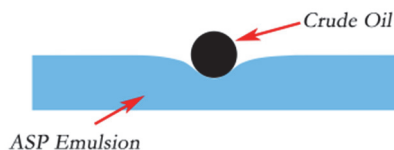


图1 本实验体系弯曲界面示意图

(2) 采用悬滴法测量振荡过程中液滴大小引起的界面面积的变化和动态界面张力,测试坐标轴如图2,其中 R_1 和 R_2 是振荡时液滴大小变化时的两个主要曲率半径。当 x 轴与原点相切,且垂直于对称轴时,坐标轴等式为:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \Phi}{x} \right) = 2 \frac{1}{R_0} \pm \Delta \rho g z \quad (1)$$

其中 R_0 为原点处曲率半径, Φ 为在 (x, z) 处的切线与水平面的夹角, γ 为界面张力($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$), $\Delta \rho$ 为流体间的密度差($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), g 为重力加速度($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$),悬滴法中数值为负, z 为参考面上方的垂直高度。

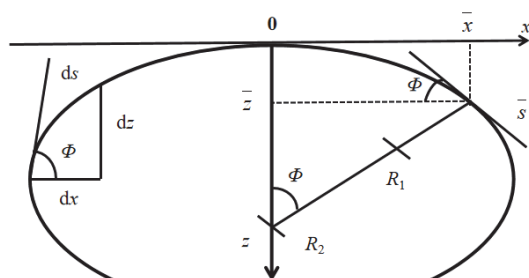


图2 液滴拟合图形坐标轴图示

对(1)式进行参数化和无量纲处理, 得到一阶微分方程及三个边界条件, 即(2)、(3)、(4)、(5)方程组, 公式如下:

$$\frac{dx}{ds} = \cos \Phi \quad (2)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \Phi \quad (3)$$

$$\frac{d\Phi}{ds} = \frac{2}{R} \pm Z - \frac{\sin \Phi}{x} \quad (4)$$

$$X(0) = Z(0) = \Phi(0) \quad (5)$$

液滴在不同大小界面张力和重力作用下呈球形或下拉形态, 如图3(a)所示。通过对(2)、(3)、(4)方程进行积分, 并将理论轮廓线与实验轮廓线进行匹配如图3(b)所示。其中绿色曲线为根据方程拟合的理论轮廓线, 黄色曲线为实验轮廓线, 两者重叠效果良好, 所测数据准确性较高。

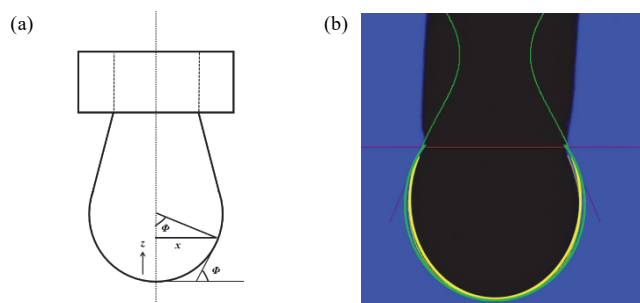


图3 悬滴法测界面张力液滴图像

(a) 几何图像; (b) 实时拟合图像

电子版为彩图

从数学分析角度, Laplace方程对半圆弧形可以直接积分, 因此仪器设计了相关数值计算程序, 当轮廓线形成最佳匹配后, 分别得到左侧和右侧界面张力, 平均值即为所测界面张力数值。对于一般不规则的半圆弧形, 数学分析较困难, 因此对液滴曲线平滑度有一定要求。

本实验的计算程序中, 采用基于Young-Laplace方程的阿莎算法, 减小了轴对称性对测试误差的影响, 使实验数据有一定的准确性。

(3) 扩张模量为界面张力变化相对于相对界面面积变化的比值, 公式如下:

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad (6)$$

其中, ε 为扩张模量, γ 为动态界面张力, A 为界面面积。

根据振荡模式下测试的界面张力与界面面积的变化数值, 代入(6)公式计算扩张模量。还可以根据界面张力的周期性变化与界面面积周期性变化之间存在一定的相位差, 即相角 θ , 来计算扩张弹性和扩展粘度, 如(7)和(8)公式:

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \theta \quad (7)$$

$$\eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \sin \theta \quad (8)$$

其中, ω 是界面面积正弦变化的频率, ε_d 为界面扩张弹性和 η_d 为界面扩张粘度。

2.2 实验试剂

无水 Na_2CO_3 (分析纯), 采购于天津市科密欧化学试剂有限公司, 脂肽、石油磺酸盐、聚合物(分

子量为1200万的部分水解聚丙烯酰胺),均来自油田现场。

2.3 实验仪器

S312数显恒速搅拌器(上海申生科技有限公司),光学接触角仪/界面张力仪(美国科诺工业有限公司),如图4、图5^[4]。实验采用三元体系作为水相,处理后原油作为油相。测试前调节光源、注射器及摄像机成一水平线,液滴效果可以在电脑展示出来。通过设置软件振荡参数,使悬滴在正弦振荡模式下,产生界面面积变化,进而获得相关实验数据。

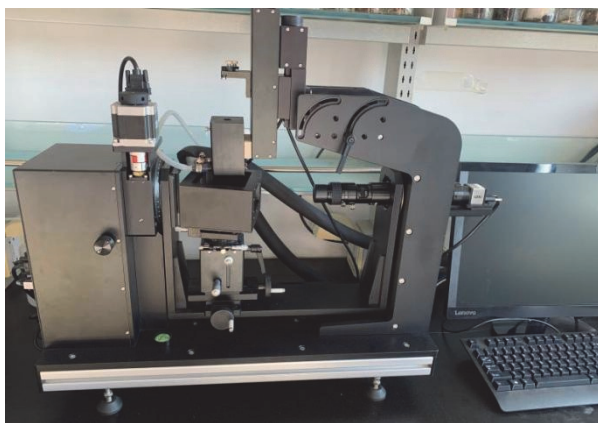
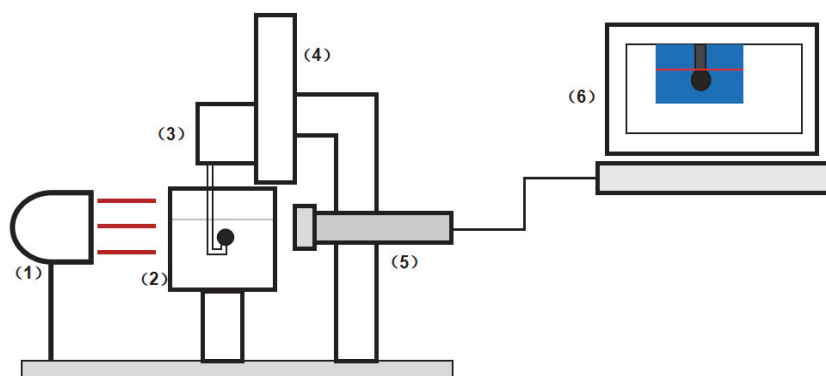


图4 界面张力仪仪器装置实物图



1-光源; 2-恒温槽; 3-振荡腔(内部有注射器); 4-可调节控制轴; 5-摄像机; 6-电脑

图5 界面张力仪仪器装置示意图

2.4 实验步骤

- (1) 量取10 mL原油,实验前放置在45 °C水浴中,作为实验用原油。
- (2) 按体积比1 : 1分别称取适量的脂肽与石油磺酸盐配制成复配表面活性剂质量浓度为0.01 g·L⁻¹的表面活性剂母液。
- (3) 按表1列举的各体系组分浓度配制成相应的三元体系各200 mL,以400 r·min⁻¹转速搅拌30 min,其中聚合物溶液为经24 h熟化后的浓度为5000 mg·L⁻¹聚合物母液。
- (4) 抽取1 mL准备好的原油,并量取50–80 mL三元体系,调试仪器,并调整相机焦距。
- (5) 测试各体系的动态界面张力,每组测3 min,共2组。
- (6) 采用小幅震荡模式测试各个体系的界面张力等数据的变化情况,每组2.5 min,共2组。

表1 脂肪/石油磺酸盐复配型弱碱三元体系溶液

实验 体系	w(Na ₂ CO ₃)/ (g·L ⁻¹)	w(表面活性剂)/ (g·L ⁻¹)	w(聚合物)/ (g·L ⁻¹)	实验 体系	w(Na ₂ CO ₃)/ (g·L ⁻¹)	w(表面活性剂)/ (g·L ⁻¹)	w(聚合物)/ (g·L ⁻¹)
T-1	0.50	0.03	0.60	T-9	1.50	0.05	0.60
T-2	1.00	0.03	0.60	T-10	1.50	0.06	0.60
T-3	1.50	0.03	0.60	T-11	1.50	0.03	0.20
T-4	2.00	0.03	0.60	T-12	1.50	0.03	0.40
T-5	2.50	0.03	0.60	T-13	1.50	0.03	0.80
T-6	1.50	0.01	0.60	T-14	1.50	0.03	1.00
T-7	1.50	0.02	0.60	T-15	1.50	0.03	1.20
T-8	1.50	0.04	0.60				

3 结果与讨论

本实验采用单因素法对油田新型三元复合驱的界面流变性质进行了测试。考察了一定时间内,在不同浓度的各因素影响下,界面张力随时间的变化,同时采用小幅振荡模式,测试了不同浓度下,各因素对界面张力及扩张模量的影响。同时,为了对各因素的影响效果有更直观的比较,还使用SPSS软件,对扩张模量数据进行拟合,进一步分析各因素的相互作用对新型三元复合驱界面流变性质的影响。

3.1 动态界面张力随时间的变化

3.1.1 不同Na₂CO₃浓度下的动态界面张力

不同Na₂CO₃浓度下的动态界面张力如图6所示。由图6可知,随着时间的增加,Na₂CO₃对界面张力均有明显的影响,即整体均呈下降的趋势,当达到一定数值后趋于稳定。其中当Na₂CO₃质量浓度为0.50%时,动态界面张力变化较明显,说明Na₂CO₃浓度较小时,其他因素同样对界面张力有影响,综合作用下使界面张力由开始的33.37 mN·m⁻¹下降到26.51 mN·m⁻¹。当Na₂CO₃质量浓度逐渐增加后,界面张力也下降的更加明显,当达到2.5%时,界面张力已经下降到11.53 mN·m⁻¹并最终达到平衡。由此可见,弱碱对三元复合驱界面张力的影响比较明显,主要是由于具有弱碱性的Na₂CO₃与原油中的酸性物质作用,使界面活性增加,促进界面张力的下降。

3.1.2 不同表面活性剂浓度下的动态界面张力

不同表面活性剂浓度下的动态界面张力如图7所示。由图7可知,在表面活性剂的作用下,一定时间内界面张力均呈现下降的趋势,与弱碱作用相比,表面活性剂对界面活性的影响更大,作用速度快,达到平衡的时间较短。通过界面张力数值的变化趋势可以看出,表面活性剂聚集后,界面张力在短时间内下降明显。例如,当表面活性剂质量浓度增加至0.06%时,约在40 s左右,界面张力在16.40 mN·m⁻¹左右稳定,即达到了界面平衡。

3.1.3 不同聚合物浓度下的动态界面张力

不同表面活性剂浓度下的动态界面张力如图8所示。由图8可知,不同于碱和表面活性剂的界面张力的动态变化,聚合物对动态界面张力的影响较为缓慢,并呈稳定的下降趋势。当趋于稳定后,界面张力数值较为稳定,没有明显的变化。聚合物浓度较高时,达到平衡所用的时间较长。当聚合物质量浓度为1.20%时,约在120 s达到平衡,此时界面张力稳定在25.28 mN·m⁻¹,所用时间最长。

由各因素动态界面张力可以看出,界面张力均随时间而有所下降,不同因素不同浓度改变的速率不同,变化的程度也不同。学生可以通过对比各因素不同的界面张力变化,直观清晰地了解三元复合驱界面张力时间变化,并根据变化趋势和平衡时间判断不同组分对于三元复合驱乳状液稳定性的影响程度。

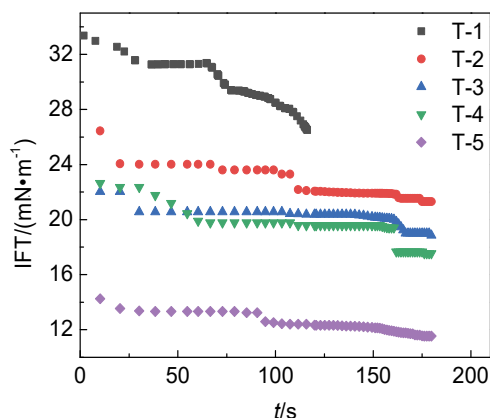
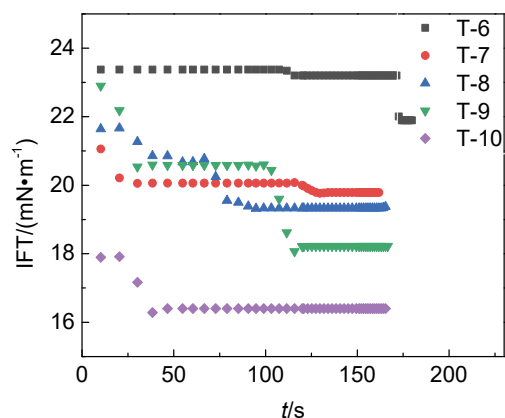
图6 不同 Na_2CO_3 浓度下的动态界面张力

图7 不同表面活性剂浓度下的动态界面张力

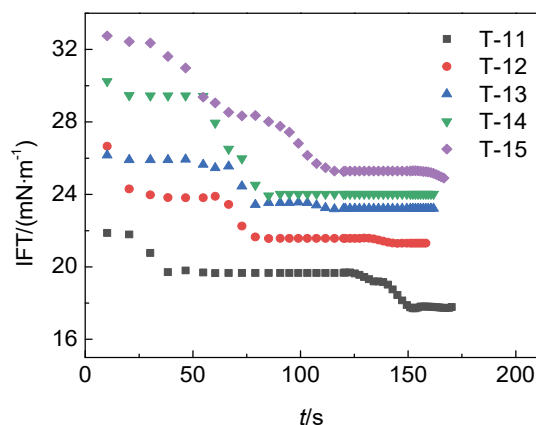
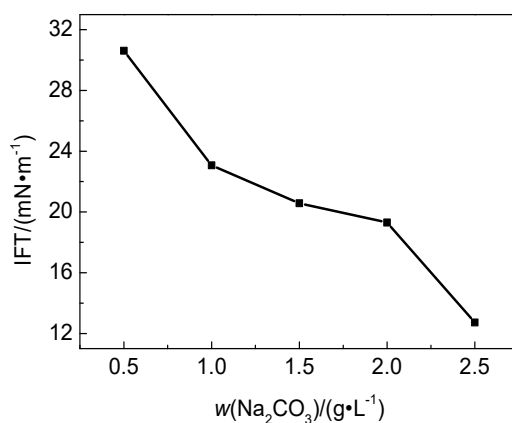


图8 不同聚合物浓度下的动态界面张力

3.2 浓度对界面张力的影响

3.2.1 Na_2CO_3 浓度对界面张力的影响

Na_2CO_3 浓度对界面张力的影响如图9所示。由图9可知，随着碱浓度的增加，界面张力由 $30.62 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 下降至 $12.72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。主要是因为原油中含有大量极性结构物质，这类极性物质在碱剂的作用下极性增强形成非离子类的表面活性剂，这就导致了界面张力的下降^[4]。同时， Na_2CO_3 浓度增加后，随着 Na^+ 离子浓度增加，三元体系的矿化度增加，也会使界面张力呈下降趋势。

图9 Na_2CO_3 浓度对界面张力的影响

3.2.2 表面活性剂对界面张力的影响

表面活性剂浓度对界面张力的影响如图10所示。由图10可知，界面张力随表面活性剂浓度的增加而下降，由 $24.71 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 下降至 $15.84 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。石油磺酸盐具有较好的界面活性，当与脂肽复配后，脂肽的生物特性与石油磺酸盐相互配合，共同作用到油水界面之间，是复配后的表面活性剂具有较好的亲水和亲油特性，分子可以更好地排列在两相之间，增加界面活性，进而降低界面张力^[5]。由于本实验表面活性剂的浓度设置是以油田采出液表面活性剂浓度为参考，因此浓度较低，如本着实验教学因素探索的目的，可适当增加表面活性剂浓度，可以得到更加明显的界面张力变化趋势，使实验数据更具有教学效果。

3.2.3 聚合物浓度对界面张力的影响

聚合物浓度对界面张力的影响如图11所示。由图11可知，由于聚合物浓度增加后，粘度也增加，导致三元体系具有更强的乳化效果，碱和表面活性剂对于界面的作用下降，界面活性大大降低，使界面张力随之增加^[6]。界面张力由 $15.33 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 上升至 $26.19 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，可见聚合物对于界面张力的影响效果明显。

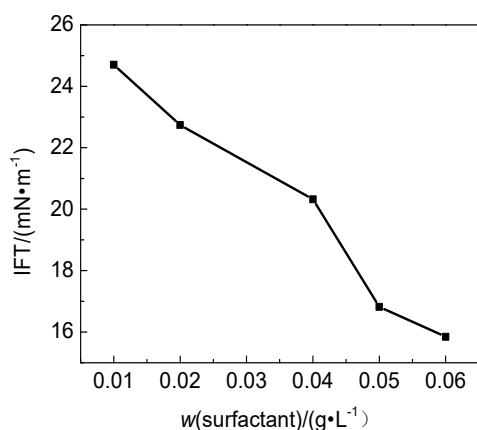


图10 表面活性剂浓度对界面张力的影响

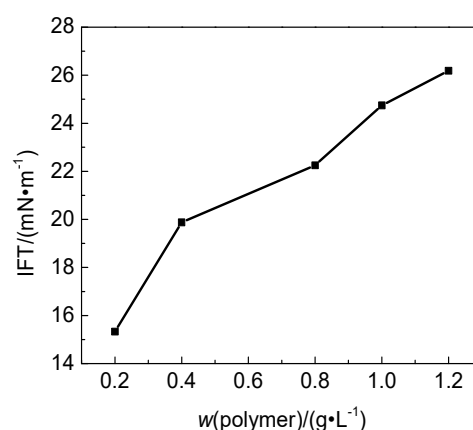


图11 聚合物浓度对界面张力的影响

本实验使用的聚合物为分子量为1200万聚丙烯酰胺，可以根据教学要求，结合物理化学课程中乳液部分内容，选择其他具有代表性的聚合物，对相应体系的界面张力进行测定，进一步研究不同聚合物对界面张力的影响，引导启发学生设计实验，结合理论知识分析问题。

本实验部分主要是通过对三因素不同浓度的界面张力测试数据的比较，研究各因素的浓度对界面张力的影响，引导学生从机理上理解界面张力的影响因素作用机理，并可以通过各因素界面张力改变量比较界面张力影响因素的界面活性。此部分实验方案的设计较灵活，可以根据教学目的调整各因素的浓度大小和范围，进而达到以物理化学理论为基础的实验数据。

3.3 浓度对扩张模量的影响

3.3.1 Na_2CO_3 浓度对扩张模量的影响

Na_2CO_3 浓度对扩张模量的影响如图12所示。由于 Na_2CO_3 在水相电离，使 Na^+ 可以更好地在油水界面发生作用。当 Na_2CO_3 浓度增加时，由于 Na^+ 浓度较高时，部分阳离子电荷会被表面活性剂或聚合物屏蔽，影响界面扩张性质，从而降低扩张模量，使扩张模量由 $137.52 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 降低至 $57.25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，下降幅度明显。如想继续探索扩张模量的下降趋势及最终达到平衡时 Na_2CO_3 的浓度，可以调整实验方案，将 Na_2CO_3 浓度增加，进而测试分析扩张模量变化的极值。

3.3.2 表面活性剂浓度对扩张模量的影响

表面活性剂浓度对扩张模量的影响如图13所示。在本实验设定的浓度范围内，表面活性剂的扩张模量随浓度增加呈下降趋势。说明当脂肽和石油磺酸盐浓度增加，使聚集在界面的分子数增加，

分子体积增加, 导致扩散交换过程变慢^[7]。如想根据教学要求探索一定范围内扩张模量是否出现极值, 可以适当调整两种表面活性剂的配比或浓度。

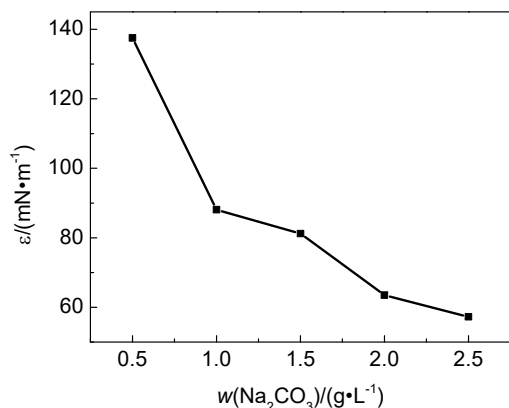


图12 Na_2CO_3 浓度对扩张模量的影响

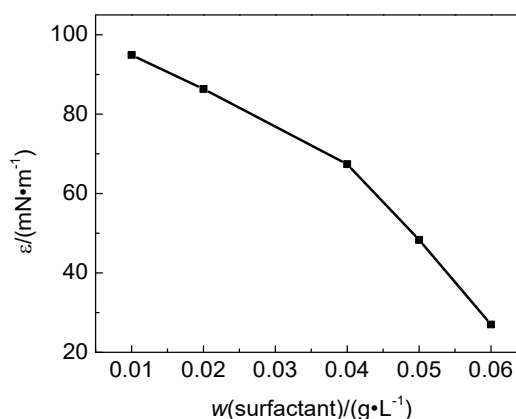


图13 表面活性剂浓度对扩张模量的影响

3.3.3 聚合物浓度对界面张力的影响

聚合物浓度对扩张模量的影响如图14所示。根据聚合物对界面张力的影响, 可以看出聚合物浓度增加导致油水界面活性降低, 同时, 大量聚合物分子形成胶束后, 同样使界面敏感性降低, 导致油水分子很难扩散, 因而, 在界面张力增加的同时, 随着聚合物浓度的增加, 扩张模量逐渐降低。

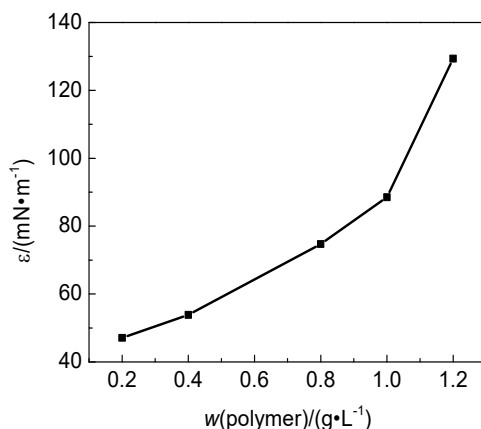


图14 聚合物浓度对扩张模量的影响

本部分实验主要通过数据拟合处理, 研究了基本的界面流变参数扩张模量的规律性。除此之外, 还可以增加相角、扩张粘弹性等相关扩张参数的数据分析, 增加实验内容, 培养学生的综合实践能力。

3.4 扩张参数的预测模型

为了培养学生数据分析能力, 在实验处理部分还增加了统计学软件拟合曲线的部分。将扩张模量设为因变量 Y , Na_2CO_3 、表面活性剂、聚合物浓度分别为自变量 X_1 , X_2 , X_3 。考虑到各因素之间的相互作用, 使用SPSS软件对15组数据进行非线性拟合, 预测模型如下:

$$Y = 26.26 \times X_1 \times X_1 - 3748.596 \times X_2 \times X_2 + 30.645 \times X_3 \times X_3 - 3587.384 \times X_1 \times X_2 - 127.216 \times X_1 \times X_3 + 1618.921 \times X_2 \times X_3 + 3785.685 \times X_1 \times X_2 \times X_3 + 148.575$$

预测方程的 R^2 为0.942, 均方根误差(RMSE)为7.175, 具有较好的拟合效果, 可以用来分析三因素对扩张模量的影响。

本部分的实验数据分析还可以引导学生尝试其他拟合方程对所得数据拟合, 培养学生运用统计

数学思维解决实际问题,达到实验培养综合能力的教学目的。

3.5 讨论

与传统最大气泡法测溶液的表面张力相比,本实验从测试仪器、实验原理和实验设计等方面均做了调整和优化,使基础实验更具创新性和科研性,提高学生的综合能力。

3.5.1 仪器的更新

本实验采用光学接触角仪/界面张力仪直接测量体系的界面张力,与传统仪器不同的地方在于此仪器有液滴振荡模式,直观清晰地展示了由于界面面积变化对界面张力的影响。操作简单,仪器调试时间短,测试误差小,界面面积、界面张力等数据可直接获得,节约实验课堂时间,可以有更多时间和模式探索多种不同组成的乳状液或溶液性质。

3.5.2 实验设计方案的创新

本实验在单一考察表面活性剂浓度变化的基础上,以生产中的实际体系为主,增加了其他组分的浓度变化,通过对多因素的相互作用和对体系界面张力的影响,进一步研究界面张力及界面流变参数的影响因素。实验方案的调整使本实验更具综合性,同时体系设计灵活,可启发学生自行建立其他探索性实验体系。

3.5.3 数据分析方法的创新

在如今大数据的时代背景下,学生的数据处理能力需要进一步加强,因此教学方法也要不断更新。基于此,本实验引入了统计学软件SPSS,培养学生处理复杂数据的综合能力,同时可以引导学生采用多种不同的分析方法(比如,对比线性分析和非线性分析拟合模型的准确度),探索不同模型对分析准确性的影响,体现了实验的综合性。

3.5.4 注意事项

由于实验选用的表面活性剂具有地方特色,在推广过程中可能会存在实验药品难以获得、体系难以复制的问题。介于实验设计的灵活性,其他院校可以根据各自培养目标的侧重点,适当调整表面活性剂及三元体系的组成,根据不同教学层次设计二元体系或三元以上体系。实验中的原油也可以用煤油或正庚烷等代替。

4 结语

本实验根据目前油田的新型三元复合驱室内研究进展,参考油田采出液中 Na_2CO_3 、表面活性剂、聚合物浓度设计了单因素15组三元体系界面张力测试。其中包括动态界面张力,浓度对界面张力的影响,浓度对扩张模量的影响,多方面考察了三元体系界面张力的影响因素及规律性。同时,引入SPSS软件使用,引导学生使用统计学软件对实验数据进行分析总结,采用非线性拟合的方式拟合三因素对扩张模量影响的相关拟合模型,进一步了解单因素及各因素之间的相互作用对体系界面流变性质的影响,具有一定的创新性和可推广性。

其中数据分析部分,可以根据培养目标要求及实验教学设计,增加其他测试模式以及扩张参数的数据分析。SPSS统计软件部分,也可以根据不同的数据特点,选择准确率较高的拟合方式,对数据进行数学统计分析。

参 考 文 献

- [1] Liu, Z. X.; Liang, Y.; Wang, Q.; Guo, Y. J.; Liu, W. L. *J. Petrol. Sci. Eng.* **2020**, *193*, 107449.
- [2] 王帆. 石油磺酸盐/脂肪复配弱碱三元复合驱采出液乳化特性研究[硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2016.
- [3] 陈金凤. 大庆石油地质与开发, **2020**, *39* (5), 91.
- [4] Fromyr, T.; Hansen, F. K.; Kotzev, A.; Laschewsky, A. *J. Geophys. Res.* **2001**, *17* (17), 5256.
- [5] 刘学鹏, 丰杰, 张路, 赵滩, 俞稼镛. 物理化学学报, **2010**, *26* (5), 1277.
- [6] 于嘉. 高浓度聚合物粘弹性作用评价研究[硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2012.
- [7] 孙涛垒, 彭勃, 许志明, 张路, 赵滩, 李明远, 俞稼镛. 物理化学学报, **2002**, *18* (2), 1615.