

碱对复合驱油体系与原油乳化作用的影响

赵凤兰^{1,2} 岳湘安^{1,2} 侯吉瑞 李 凯^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京) 提高采收率研究中心, 北京 昌平 102249; 2. 石油工程教育部重点实验室(中国石油大学), 北京 昌平 102249)

摘 要:碱、表面活性剂和聚合物组成的 ASP 复合体系中, 加入的碱一方面能够使 ASP 复合体系与低酸值原油之间的界面张力降至很低水平, 同时对乳化也起到重要作用, 而碱的类型和加量直接影响该体系和原油形成界面张力的数量级及油水的乳化程度, 因此系统分析了碱对乳状液形成及其稳定性的影响规律, 有助于探讨碱在三元复合体系乳化过程中的作用机理。采用自行建立的乳化程度评价指标, 对比了不同碱加量下的乳化程度, 并采用析水率曲线评价了乳状液的稳定性。结果表明, 随着碱含量的增加乳化程度增强, 说明低界面张力有利于乳状液的形成; 同时 NaOH 的质量分数在 0.1%~0.3% 时, 复合体系与大庆油田原油形成的乳状液最稳定。

关键词:ASP 体系; 乳化; 乳状液; 碱; 机理

中图分类号:TE357.46 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2010)02-0062-05

ASP 三元复合驱油技术提高原油采收率的主要机理是, 它能够形成超低界面张力来增大驱油效率和通过聚合物的高黏度来增加波及体积, 而乳化携带和原油乳状液调整剖面的机理也受到越来越多的关注。矿场先导试验发现, 如果存在乳化现象, 则相应的采出程度较高; 反之, 如果没有明显的乳化, 则 ASP 体系提高采收率的效果相对较差。分析其原因, 一方面是该复合体系在油藏多孔介质中活化残余油, 使其更利于启动而形成油墙被乳化携带; 另一方面是油水形成的高黏乳状液在驱替过程中优先进入高渗层, 并产生封堵作用, 从而启动中、低渗透层, 调整层间、层内矛盾, 扩大波及体积。因此, 乳化作用在一定条件下有利于采收率的提高, 李世军、廖广志和刘奕等^[1-3]都进行了相关的研究和论述。

近年来复合驱方面的研究大多集中在超低界面张力形成机理、弱碱/无碱表面活性剂的研制以及复合体系与原油形成乳状液的稳定性评价方面^[4-11], 但对乳化作用中乳化能力相关规律的研究相对较少, 且缺乏碱的类型与加量对乳化作用的影响机理的系统研究, 特别是碱对乳状液形成的影响以及与界面张力之间的关系, 目前还没有统一的认识。因此, 笔者通过建立定量评价三元体系与原油乳化程度的指标和方法, 考察不同碱加量对应的具有不同数量级界面张力的驱油体系的乳化性能, 探讨乳化与界面张力之间的关系以及碱对乳状液形成的作用

机理; 另外, 研究不同碱加量的驱油体系与原油形成乳状液的类型和稳定性, 分析碱对乳状液稳定的影响机理, 这对于进一步全面认识 ASP 复合体系的驱油机理和指导体系优化具有现实意义。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验用油为大庆油田采油一厂低酸值脱气脱水原油(酸值小于 0.1 mg/L 的 KOH); 聚合物为部分水解聚丙烯酰胺(HPAM), 平均相对分子质量 400×10^4 ; 活性剂为重烷基苯磺酸盐(HABS, 中国石油勘探开发研究院提供, 活性组分为 62%)和石油磺酸盐(PS, 大庆炼化厂, 活性组分 42%); 试验用水为大庆油田采油一厂的模拟注入水(矿化度 3 851 mg/L); NaOH 及其他无机盐都是实验室常用的分析纯试剂。

收稿日期:2009-07-20; **改回日期:**2010-01-25

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目“化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究”(编号:2005CB221300)部分研究内容

作者简介:赵凤兰(1973—), 女, 山东商河人, 1997 年毕业于石油大学(华东)钻井工程专业, 2003 年获石油大学(北京)油气井工程专业博士学位, 副研究员, 主要从事油田化学和提高采收率方面的研究工作。

联系方式:(010)89733552, zhaoflan123@163.com

试验装置与仪器包括美国贝克曼库尔特激光粒度分析仪 COULTER counter LS130、德国蔡司 Axiostar Plus 显微镜、JJ-1 型电动调速搅拌器(自行改制为 R1300 式搅拌桨以实现有效剪切)、美国 Texas-500 型旋转滴界面张力仪、Cannon Powshot A70 数码相机以及磁力搅拌器、恒温箱等。

试验温度为 45 ℃(模拟大庆油田平均地层温度)。

1.2 试验方法

1) 乳化程度(乳状液形成难易程度)评价 采用自行建立的乳化时间和乳化率评价指标,来评价乳状液形成的难易程度。乳化时间的测定方法见文献[12]。乳化率采用 R1300 式搅拌桨(自行改制),在 3 000 r/min 速度下搅拌 1 min,观察油水界面,记录形成乳状液的体积,计算乳化率。

2) 乳状液类型判定 主要采用简单易行的稀释法,即根据乳状液能与其外相(分散介质)液体相混溶的原理进行判断,具体方法是将两滴乳状液分别滴在玻璃板上,向其中一滴乳状液中加一滴水,另一滴乳状液中加一滴油,轻轻搅拌,若加水滴的乳状液与水滴能很好地混合为一体,则为 O/W 型,反之则为 W/O 型;或者取一滴乳状液滴入水中,乳状液迅速铺开,则为 O/W 型,如果呈油滴状不铺开,则为 W/O 型。鉴于原油乳状液颜色较深不太容易观察,为了进一步确认乳状液的类型,辅助采用黏度法,主要原理是, W/O 乳状液的黏度是原油黏度的函数,且远远大于原油,而 O/W 型乳状液黏度是水黏度的函数,数值较小,因此可以根据测得的乳状液黏度的大小来判断乳状液的类型。

3) 乳状液稳定性评价 ASP 三元复合驱油体系与原油乳状液稳定性的评价指标为常用的析水率,记录不同时间乳状液析出的水量,计算析水率,绘制析水率随时间的变化曲线,以此表征和对比乳状液的稳定性,同时还应结合显微拍照等其他方法。

2 试验结果与分析

2.1 NaOH 质量分数对复合体系和大庆原油乳化程度的影响

为了明确 NaOH 对乳化程度的影响规律,设计 NaOH(一元 A 体系)、NaOH+HABS(二元 AS 体系)以及 ASP 三元体系,采用建立的乳化能力评价

方法以及乳化时间和乳化率两个评价指标,进行评价试验,结果如图 1 所示。

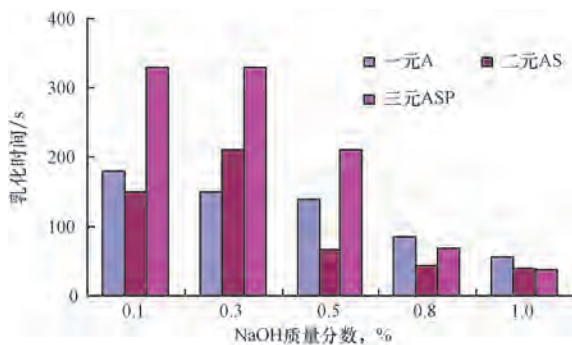


图 1 NaOH 质量分数对复合体系与原油乳化时间的影响

从图 1 可以看出:无论是 NaOH 体系还是三元体系,随 NaOH 质量分数的增大,乳化时间逐渐缩短,说明乳化能力随碱加量增大而增强,增大碱加量有利于乳化的形成,特别是当碱加量较高(0.8%和 1.0%)时,乳化时间甚至可缩短至 40 s 以下,乳化能力明显增强;对于碱与表面活性剂组成的二元 AS 体系,同样在 NaOH 质量分数增至 0.5%后,乳化时间明显缩短;另外,对比三种体系,在碱加量较低的情况下,三元体系的乳化时间明显比不加聚合物的 AS 体系的乳化时间要长,而在碱加量大的情况下乳化时间与无聚合物体系相当,说明在碱加量小的情况下聚合物对乳化起阻碍作用,即不利于乳化发生,而当碱的质量分数大于 0.8%后,聚合物的影响降低。这主要是因为,在碱加量小的情况下,聚合物分子链相对伸展,且体系黏度较大,水分子运动阻力较大,速度降低,从而阻碍油水界面膜的形成;在碱加量大的情况下,聚合物链发生卷曲,增黏能力下降,因此对乳化的影响降低。综合试验结果可以看出,增大碱加量利于乳化发生。

为进一步说明碱与乳化难易程度之间的关系,采用乳化率来表征复合体系乳化原油能力的强弱,乳化率即固定时间(1 min)内形成乳状液体积占总体积的比率。图 2 为不同 NaOH 质量分数下对应的 ASP 三元体系与大庆油田原油的乳化率。从图 2 可以看出:NaOH 质量分数从 0 增加到 1.0%过程中,乳化率不断增大,说明其油水界面逐渐降低,形成乳状液的量逐渐增加;当质量分数达到 0.8%及以上时,乳化率增加明显,分别接近 80%和 100%,最终完全乳化。说明随碱的质量分数增加,复合体系乳化原油的能力是逐渐增强的,这与乳化时间的评价结果是一致的。

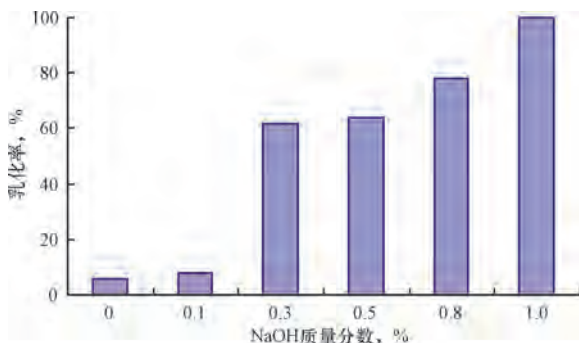


图 2 NaOH 质量分数对 ASP 三元体系与原油乳化率的影响

2.2 NaOH 质量分数对复合体系与原油乳状液稳定性的影响

考察一元 A、二元 AS 和 ASP 三元体系,油水比为 1 : 1,用 R1300 搅拌桨以 3 000 r/min 搅拌 5 min 后静置,用稀释法判定形成乳状液的类型,并绘制析水率曲线,对比乳状液的稳定性。

2.2.1 一元 A 体系

一元 A 体系与大庆油田原油形成黏度极高的 W/O 乳状液,稳定性非常好,7 d 内无水析出。

2.2.2 二元 AS 体系

二元 AS(NaOH+0.3% HABS)体系与大庆油田原油形成乳状液的类型为 O/W,稳定性相对较差,不同 NaOH 质量分数下的析水率曲线见图 3。

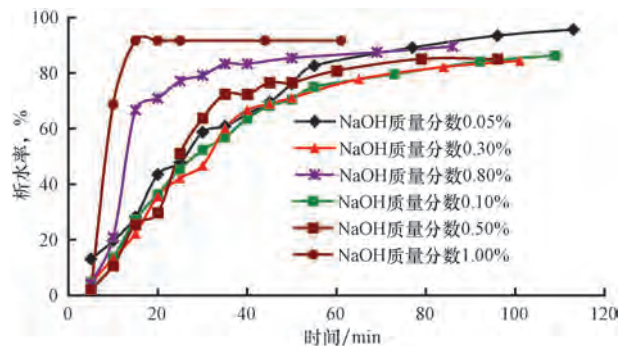


图 3 不同质量分数 NaOH 的 AS 体系形成乳状液的稳定性(3 000 r/min)

从图 3 可以看出,乳状液稳定性在碱的质量分数为 0.1%~0.3% 范围内相对较好,否则,乳状液稳定性变差,由此推测 NaOH 与原油就地生成的表面活性剂类(W/O 型)与外加活性剂 HABS(与大庆油田原油形成 O/W 乳状液)会在油水界面发生竞争吸附或者二者发生反应,特别是碱加量大的情况下,过高的 pH 值会使表面活性剂 HABS 在油水界面的分布发生变化,或者降低油滴表面的负电荷密

度,使其静电斥力减小,引起油滴聚并,最终导致油水分层和乳状液的破坏,因此存在某一碱的质量分数范围对应的乳状液稳定性最好。

2.2.3 ASP 三元体系

ASP 三元体系与大庆油田原油形成乳状液的析水率曲线如图 4 所示,其中 HABS 的质量分数为 0.3%,HPAM 的质量浓度为 1 000 mg/L。与二元 AS 体系相比,形成乳状液类型一致,均为 O/W 型,但乳状液的稳定性明显加强,100 min 内的析水率小于 60%,说明聚合物的加入能够增强乳状液稳定性。这主要是因为加入聚合物后,水相黏度增大,使油滴运动阻力增大,因此油滴聚并速度降低,相应地乳状液稳定性增强;而 NaOH 质量分数对乳状液稳定性的影响规律与二元 AS 体系基本相同,碱的质量分数在 0.1%~0.3% 范围内最稳定,随碱的质量分数增加,乳状液稳定性逐渐变差。

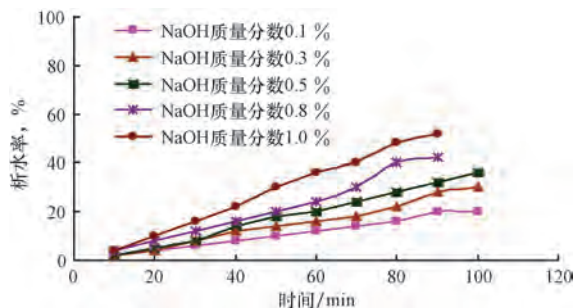


图 4 不同质量分数碱的三元体系形成乳状液的稳定性(3 000 r/min)

为了明确碱对乳状液稳定性的影响规律,对比一元 A 体系和一元 S 体系(表面活性剂溶液)与大庆油田原油形成乳状液的类型和稳定性发现,一元 A 体系形成的乳状液类型为 W/O,且稳定性极强,7 d 未见水析出,而一元 S 体系形成的乳状液类型为 O/W,稳定性较差,进一步证实了之前的推测,即就地生成的表面活性剂类与外加活性剂 HABS 在油水界面确实存在竞争吸附。

2.3 乳化与界面张力之间的关系探讨

2.3.1 乳化程度与界面张力的关系

以上试验说明,在考察的碱质量分数范围内,随 NaOH 质量分数的增大,乳化率增大,乳化时间缩短,而相应的界面张力是降低的(如图 5 所示),NaOH 质量分数从 0.3% 增大到 1.0%,对应的界面张力降低了一个数量级。说明随碱质量分数的增

大,体系的界面张力下降,对应体系的乳化能力增强,换句话说,界面张力的降低决定体系乳化原油的能力增大。

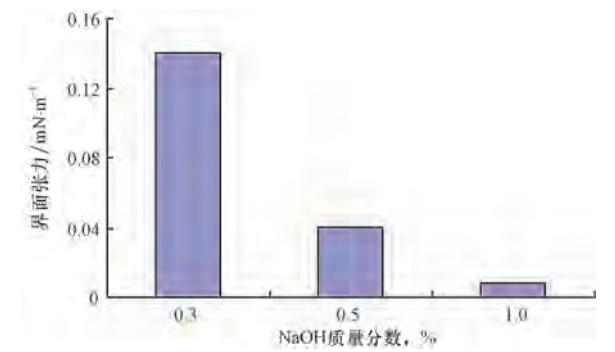


图 5 不同质量分数 NaOH 对二元 AS 体系界面张力的影响

为进一步明确乳状液形成与界面张力之间的对应关系,设计了 10^{-1} 、 10^{-2} 和 10^{-3} 三种数量级的界面张力体系(见表 1),对应的不同体系乳化原油的能力对比结果如图 6 所示。

表 1 大庆油田原油不同质量分数 NaOH 的 AS 二元体系界面张力				
体系	质量分数, %			界面张力, mN/m
	NaOH	NaCl	HABS	
1	0.3	0	0.2	0.140 000 000
2	0.5	0	0.2	0.040 800 000
3	1.0	0	0.2	0.008 295 000
4	0.3	0.8	0.2	0.001 575 286
5	0.3	1.0	0.2	0.003 034 751
6	0.5	1.5	0.2	0.007 396 092
7	0.6	0.2	0.2	0.008 308 383
8	0.6	0.8	0.2	0.003 272 351

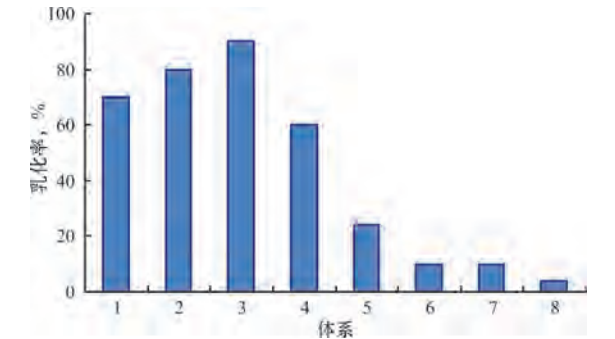


图 6 不同界面张力体系的乳化率

试验表明,对于 AS 体系(体系 1~3),随 NaOH 质量分数的增大,界面张力从 10^{-1} 降至 10^{-3} 数量级,对应的乳化率逐渐提高,表明体系对原油的乳化能力增强,进一步说明界面张力降低,有助于乳化形成。

对于体系 4~8,对应碱质量分数相对较小,加入一定量的 NaCl,可以通过盐的压缩双电层作用使

界面张力降至较低甚至很低水平。从图 6 可以看出,加盐体系界面张力虽然降为 10^{-3} 数量级,但乳化性能并没有增强,对应的乳化率远远低于不加盐体系。以上结果说明,界面张力的降低是影响乳化性能的一个主要因素,但不是决定因素。目前已有研究表明,水和油滴界面处存在坚硬的薄膜结构,而碱水溶液可溶解这些薄膜,促使原油乳化。因此,碱加量大的情况下乳化率高的原因,一方面是降低了油水界面张力,减小了油水排斥力,另一方面是形成了碱性环境,溶解了坚硬薄膜,促进了乳化。

2.3.2 乳状液稳定性与界面张力的关系

为了确定测试乳状液稳定性与界面张力之间的关系,对以上不同界面张力体系的乳状液稳定性进行了评价,如图 7 所示。

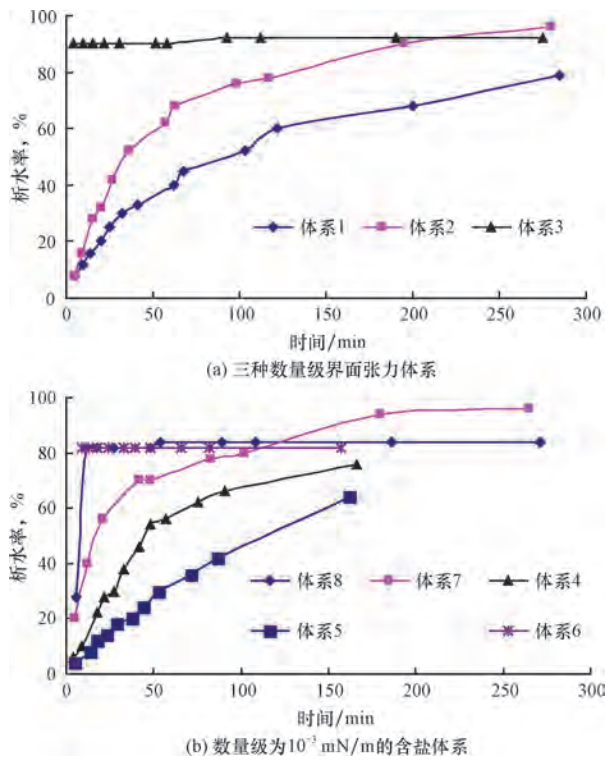


图 7 不同体系形成乳状液的稳定性

从图 7(a)可以看出, 10^{-3} 数量级的超低界面张力体系与原油形成的乳状液稳定性最差,其对应的 NaOH 质量分数为 1.0%,这与之前乳状液稳定性的规律相吻合。从图 7(b)的相同界面张力数量级的体系稳定性看,体系 4 和体系 5 与原油形成的乳状液稳定性好于其他体系,这两个体系的 NaOH 质量分数均为 0.3%,且 60 min 析水率都小于 60%,与不加盐的体系 1(NaOH 质量分数也是 0.3%)的析水率相当,说明含盐体系虽然增加了离子强度,压

缩了双电层,使界面张力降低,但碱的强度相对较低,乳状液保持一定的稳定性;当 NaOH 的质量分数进一步增大到 0.6% 时,体系 7 和体系 8 与原油所形成乳状液的稳定性明显变差,且与界面张力为 10^{-3} mN/m 的不加盐体系相当。以上结果表明,碱的加量是影响乳状液稳定性的主要因素。

3 结 论

1) 试验中可以采用乳化时间和乳化率的评价指标来表征复合体系与原油的乳化程度;NaOH 的加量与乳化能力密切相关,随着 NaOH 质量分数的增大,乳化时间缩短,乳化率升高,乳化能力明显增强。特别是碱加量大(质量分数 0.8% 和 1.0%)时,乳化能力很强,乳化更容易发生;界面张力从 10^{-1} 降至 10^{-3} 数量级,对应的乳化率逐渐增加,体系对原油的乳化能力增强,说明界面张力降低有助于乳化形成;另外,碱加量大的情况下乳化容易的另一主要原因是碱性环境的存在,溶解了油水界面坚硬的薄膜,从而促进了乳化。

2) 乳状液稳定性在碱质量分数为 0.1%~0.3% 范围内相对较好,随着碱质量分数增大,乳状液稳定性变差。在碱加量大的情况下,过高的 pH 值使表面活性剂 HABS 在油水界面的分布发生变化,降低油滴表面的负电荷密度,使其静电斥力减小,使油滴聚并,最终导致油水分层和乳状液的破坏。

3) 乳状液的形成和稳定机理,特别是碱的影响机理以及乳化与界面张力之间的关系,虽然进行了

大量的探索和试验,仍然还不确定,有待于进行更进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 李世军,杨振宇,宋考平,等.三元复合驱中乳化作用对提高采收率的影响[J].石油学报,2003,24(5):71-73.
- [2] 廖广志,刘奕,乐建军,等.利用三元复合驱乳化作用提高石油采收率的方法:中国,01135048[P].2006-01-18.
- [3] 刘奕,张子涵,廖广志,等.三元复合驱乳化作用对提高采收率影响研究[J].日用化学品科学,2000,23(增刊1):124-127.
- [4] 吴华,林梅钦,宗华,等.孤岛原油乳状液稳定性影响因素研究[J].应用化工,2005,34(1):15-18.
- [5] 张付生,张雅琴,谢慧专,等.碱/表面活性剂/聚合物对乳液稳定性的影响[J].石油天然气学报,2005,27(增刊1):925-927.
- [6] 林梅钦,吴肇亮.用乳状液稳定性实验考察化学驱中油滴聚并[J].石油学报:石油加工,2000,16(2):1-6.
- [7] Kang Wanli, Liu Yi, Qi Baoyan, et al. Interactions between alkali/surfactant/polymer and their effects on emulsion stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 175(1/2): 243-247.
- [8] 李明远,甄鹏,吴肇亮,等.原油乳状液稳定性研究Ⅵ:界面膜特性与原油乳状液稳定性[J].石油学报:石油加工,1998,14(3):1-5.
- [9] Briscoe B J, Lawrence C J, Mietus W G P. A review of immiscible fluid mixing[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 81(1): 1-17.
- [10] Becker J R. Crude oil waxes, emulsions, and asphaltenes[M]. Tulsa Oklahoma: PennWell Publishing Company, 1997: 109-111.
- [11] 王友启.胜利油田聚合物驱后三元复合驱油体系优化[J].石油钻探技术,2007,35(5):101-103.
- [12] 赵凤兰,岳湘安,侯吉瑞,等.ASP体系与大庆原油的乳化作用及影响因素[J].油气地质与采收率,2008,15(3):66-69.

[审稿 杨胜来]

Impact of Alkali on Emulsification of Compound Flooding System and Crude Oil

Zhao Fenglan^{1,2} Yue Xiang'an Hou Jirui Li Kai

(1. EOR Center, China University of Petroleum, Changping, Beijing, 102249, China; 2. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Changping, Beijing, 102249, China)

Abstract: For ASP system which consists of alkali, surfactant and polymer, alkali is not only to reduce the interfacial tension (IFT) between ASP and oil, but also to emulsify oil. The type and concentration of alkali impacts directly the magnitude of IFT and the degree of emulsification. Therefore, systematically investigating the impact of alkali on emulsion and its stability is helpful for understanding the mechanism of alkali on emulsification. Using the evaluation index developed for emulsification degree, the emulsification degree was compared under various alkali concentrations and the stability of emulsification was evaluated. It shows that lower IFT is helpful for forming emulsion and the degree of emulsion is increasing with the increase of alkali content. The emulsion formed by ASP and crude of Daqing oilfield is most stable with the NaOH weight concentration of 0.1%-0.3%.

Key words: ASP system; emulsifying; emulsion; alkali; mechanism