

胜利油田胜坨原油乳化特性研究

崔正刚 沈晓勤

(化学与化学工程系)

摘要 研究了胜利油田胜坨原油以及从中分离出的沥青、胶质和烷烃的乳化特性及其协同效应。结果表明,胜坨原油经稀释后能与酸性水、中性水及碱性水乳化形成超高含水量($>90\%$)w/o 型乳状液。分散在烷烃中的沥青以及水相中存在的高价电解质对乳状液具有重要的稳定作用。在酸性尤其是碱性水中,胶质及沥青中所含的极性组分能与水相中的碱或酸反应生成少量低表面活性的水溶性表面活性剂,但不足以使 w/o 型乳状液破乳或转为 o/w 型。胶质与碱水之间的动态最低界面张力可达 10^{-2}mN/m ,与碱水乳化时,胶质和沥青之间存在最强的协同效应。

关键词 原油乳状液;乳化;界面张力

0 前 言

一般原油中或多或少存在一些天然乳化剂和稳定剂^[1],在适当条件下能使原油乳化形成 w/o 或 o/w 型乳状液。在注水采油阶段,往往形成不期望的 w/o 型乳状液;为使原油含水量降至原油加工所需的要求,需设法使其破乳。另一方面,通过使原油形成稳定的 o/w 型乳状液,可以通过降低稠油粘度,乳化夹带,乳化捕集,润湿性翻转^[2]等机理提高原油采收率;而通过注入或就地形成不稳定 w/o 型乳状液亦能通过油墙的形成提高原油的采收速度和采收率^[2~4]。所以研究原油的乳化具有重要的现实意义。

由于原油性质和地层环境的不同,原油乳化特性显示出极强的个性特征,但亦遵循其固有的基本规律。一些酸性原油能与碱水自发乳化或剪切乳化形成 o/w 型乳状液。通常认为长链羧酸类及其酯类衍生物是这类原油的乳化活性组分,它们与碱反应形成水溶性皂类表面活性剂并能使原油/碱水界面张力降至超低^[2,5~7]。我国大港油田羊三木原油即为其典型代表^[7]。另一类原油也具有一定的酸价,但不能与碱水产生低界面张力,亦不能形成 o/w 型乳状液^[8~10]。如我国胜利油田胜坨原油在适当条件下形成超高含水量 w/o 型乳状液。国内对此类原油乳化特性的研究尚不多。本文试图通过对胜坨原油乳化特性的研究,揭示原油中另一类乳化活性组分沥青,胶质以及烷烃类的乳化作用及其协同效应。

1 实 验

1.1 试剂、样品和仪器

正戊烷,正己烷,正辛烷 分析纯。

正十二烷 化学纯。

NaOH 分析纯。

盐酸(36.5%) 分析纯。

NaCl, CaCl₂ 分析纯。

层析硅胶 60~325 筛孔。

胜利油田胜坨原油,常温下为膏体。

50 ml 容量柱形具塞分液器。

索氏抽提器。

弯式毛细管,内直径 0.1cm。

SITE-04 旋转液滴低界面张力仪。西德产

1.2 原油酸价测定

准确称取 10g 左右原油,加 20ml 正己烷溶解,移入 250ml 分液漏斗中。加入 50ml 0.1molKOH 溶液,再加水 10ml,摇动使充分反应。静置分层,放出下层清液 10ml,以酚酞作指示剂用标准盐酸溶液滴定。同时取 10mlKOH 溶液作空白试验,按下式计算酸价:

$$\text{原油酸价} = \frac{(5V_2 - 6V_1)\text{mol} \times 56}{W}$$

式中 W 为原油样品重量(g), V_1 为滴定 10ml 清液所耗标准盐酸毫升数, V_2 为滴定 10ml 空白 KOH 溶液所耗标准盐酸毫升数,mol 为标准盐酸溶液的摩尔浓度。重复测定两次,取平均值。结果原油酸价为 0.76。

1.3 乳化试验

1.3.1 乳化方法 将原油用溶剂稀释。将一定量稀释原油放入 50ml 柱形具塞分液器中,缓缓加入水相,边加水边剧烈振荡,使之乳化。若往水相中加入油相或往油相中快速加入大量水相,则得不到较好的乳化效果。

1.3.2 乳状液类型鉴别 将所形成的乳状液滴入水相(去离子水)和油相(如正己烷)中。若乳液液滴在油相中分散而在水相中不分散,则乳液为 w/o 型。反之为 o/w 型。若用此种方法尚不能确定,再用其它方法如电导,粘度法等。

1.3.3 乳化性能的评价

(1) 乳化能力 往水中缓缓加入水,边加边剧烈振荡,若静置片刻立即分层,称为不乳化,反之称为可乳化。对所得 w/o 型乳状液,水含量越高,称乳化能力越强。

(2) 稳定性 乳状液静置一定时间后分出的内相体积数越少越稳定。

1.4 界面张力测定

1.4.1 高界面张力测定 采用弯管滴体积法 先确定校正因子曲线,然后用弯管测出油相在水相中的滴体积,计算出界面张力^[7]。测定温度 $30^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1.4.2 低界面张力测定 采用 SITE-04 旋转液滴低界面张力仪。由于界面张力随时间而变化,先降低后升高至超出仪器测定范围,所以只测得最低界面张力。测定温度 $30^\circ \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 原油的乳化性能

2.1.1 原油乳化的溶剂效应 由于原油在常温下为粘稠膏体,直接与水混合难以分散而不能乳化。为此考虑加入适量溶剂稀释。

按每 g 原油加 2ml 溶剂将原油稀释,取稀释原油 3ml 与去离子水作乳化试验,直至加入的水不能被乳化即出现明显的水层或转相为止。经鉴别所得乳液为 w/o 型。其可乳化的水的最大相体积和静置 4h 后的水的相体积如表 1 所示。

表 1 的结果表明,常温下不能与水直接乳化的原油经稀释后能乳化形成超高含水量的 w/o 型乳状液。原油乳化能力及乳状液稳定性与所用溶剂有关。在烷烃类溶剂中,乳状能

表 1 溶剂对原油乳化性能的影响

溶剂	乳状液 类型	可达含水量		4h 后含水量	
		(ml)	相体积 (%)	(ml)	相体积 (%)
正戊烷	w/o	15	83.3	5	62.5
石油醚	w/o	30	90.9	9	75
正己烷	w/o	45	93.8	15	83.3
正十二烷	w/o	55	94.8	17	85
苯	w/o	17	85	1.6	34.8
无溶剂	不乳化				

力及稳定性随溶剂碳原子数升高而增强;在芳烃溶 剂中乳化能力特别是稳定性明显下降。

对用正己烷和苯作溶剂的稀释原油制备不同含水量的乳状液,其乳化状况及乳液稳定性如表 2 所示。

从表 2 可见,用正己烷作溶剂,可得含水量超过 90%而不发生相转变的较稳定 w/o 型乳状液。而用苯作溶剂时,含水量低于 75%可得 w/o 型乳状液,但稳定性较差,当含水量增

表 2 不同溶剂稀释时水相体积与乳状液稳定性关系

溶 剂	油相体积	加水量 (ml)	相体积 %	乳状液 类型	稳定性
正 己 烷	3.15	12	79.2	w/o	静置 4h 后,只析出少量水
	3.15	20	86.4	w/o	同上
	3.15	30	90.5	w/o	同上
	3.15	40	92.7	w/o	很快膜破裂,析出大量水
苯	3.15	3.15	50	w/o	静置 4h 后,分为油, w/o 乳液两层
	3.15	8.17	70	w/o	很快分层,析出大量水
	3.15	9.45	75	w/o	同上
	3.15	20	90.5	w/o $\Rightarrow$ o/w	发生转相, o/w 型乳液很快分层

至 90.5%,发生了相转变,变成不稳定的 o/w 型乳状液。

图 1 为正己烷作溶剂时乳状液的显微照片。照片显示如此超高含水量的 w/o 型乳状液是一个多分散体系,其中的水珠很大。表明界面膜的强度是乳状液稳定性的决定因素。在

芳烃溶剂中原油的乳化能力特别是稳定性明显下降可能是芳烃溶解了原油中的沥青。沥青虽不具备很强的界面活性,但具有极强的成膜性质^[11],尤其在烃类溶剂中,它以分散的固体颗粒形式存在,易于聚集于油/水界面形成坚韧的界面膜,因此是 w/o 型原油乳状液中极重要的稳定剂。随着烷烃溶剂分子量的增加,界面膜的韧性可能进一步增强而不易破裂。在芳烃溶剂中,沥青被溶解导致其成膜能力显著下降。将原油脱去沥青再作乳化试验,同样以正己烷为溶剂,含水量只能达到 77% 且稳定性下降。因此可以说,沥青在烷烃中的分散状态在胜坨原油乳化中起重要作用。

2.1.2 水相性质对原油乳化性能的影响
将用正己烷稀释的原油分别与含有酸、碱和盐的水相作乳化试验,结果如表 3 所示。

从表 3 可见,水相中含有 CaCl_2 时,乳状液最稳定。 CaCl_2 能增强乳化剂的亲油性,对 o/w 型乳液能使其转为 w/o 型,对 w/o 型则进一步增加其稳定性。 CaCl 虽也有类似性质,但其能力较 CaCl_2 差得多。水相中加入无机酸或碱,形成的 w/o 型乳状液仍较稳定。但实验中发现乳状液的粘壁现象减弱,表明体系中可能生成了水溶性表面活性剂。通过测定界面张力发现原油/酸性水的界面张力明显降低(原油/中性水的界面张力为 24.24mN/m),而原油/碱水最低界面张力可达 10^{-2}mN/m 数量级。这说明原油中存在一定量有机碱和有机酸。该原油具有酸价 0.76,与碱水形成超低界面张力是不足为奇的,但实验发现原油/碱水动态界面张力随时间而变化,在达到最低后立即回升。这可能是所形成的表面活性剂表面活性较差,水溶性极好而很快扩散进入水相,以至无论从量还是从质上所生成的水溶性表面活性剂都不足以使 w/o 型乳状液完全破乳或转为 o/w 型。

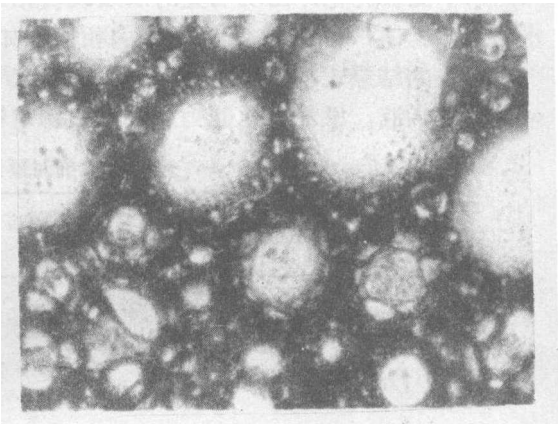


图 1 中性水/原油乳状液显微照片

表 3 水相性质对原油乳化性能的影响

水相性质	可达含水量 (ml)	相体积(%)	乳状液类型	稳定性	界面张力 (mN/m)	其它现象
0.1molHCl	40	93	w/o	静置分层	12.92	乳状液不粘壁
0.1%NaOH	30	90.9	w/o	静置 5h 部分破乳	0.18	同上
0.3%NaOH	30	90.9	w/o	同上	0.0602	同上
1%NaOH	30	90.9	w/o	同上		同上
0.1%NaCl	21	87.5	w/o	静置 2h 后析出大量水	24.48	
1%NaCl	35	92.1	w/o	20min 后析出大量水	23.73	
0.1%CaCl ₂	30	90.9	w/o	静置 17h 后析出少量水	24.66	
1%CaCl ₂	30	90.9	w/o	同上	22.44	

为了进一步证明水溶性表面活性剂的存在,分别取正己烷稀释原油和苯稀释原油 3ml 与 0.3%NaOH 水溶液 50ml 振荡,静置后再振荡下层可出现不稳定的 o/w 型乳状液,以苯为溶

剂的稳定性稍好。待分层后取下层水相测定其与苯的界面张力,结果列入表 4。已知 20℃

表 4 乳液的水相与苯的界面张力

稀释用溶剂	界面张力 (mN/m)
苯	21.95
正己烷	30.55

时苯/水界面张力为 35mN/m,表 4 表明两者水相中均有水溶性表面活性剂,尤以苯为溶剂时水相中表面活性剂浓度较高。由于沥青中含有极性树脂,而树脂以及原油胶质中含有高分子羧酸、酯类等极性物质,当沥青溶解后它们与碱充分反应形成了水溶性表面活性剂。而在烷烃类溶剂中由于

沥青不能完全溶解,其极强的成膜性阻碍了酸性物质与碱的进一步反应^[11]。

2.2 原油主要组分的分离及其乳化性能

2.2.1 原油主要组分的分离 为了进一步揭示乳化机理,将原油分成润滑油(主要为烷烃),沥青和胶质三组分以进一步研究其乳化特性及协同效应。

由于沥青不溶于正戊烷而润滑油和胶质都能溶于正戊烷,因此先将原油脱沥青。取 8g 原油溶于 400ml 正戊烷中,充分搅拌后静置,然后抽虑并用正戊烷淋洗滤渣至淋洗液接近无色,得干硬的黑色沥青 0.62g。

合并滤液及淋洗液,蒸去溶剂即得去沥青油 7.45g(含少量溶剂)。取去沥青油 4.4g 溶于 25ml 正戊烷中,用活化过的硅胶 25g 处理后包入滤纸中装入索氏抽提器用溶剂抽提。由于润滑油和胶质在硅胶上的吸附能力不同,先用正戊烷抽提润滑油,抽提液为淡黄色。当颜色接近无色时再用苯:无水乙醇=1:1 的混合液抽提胶质,抽提液为棕黑色。分别蒸去溶剂得到润滑油 2.78g,余下为胶质。各组分百分含量大致为沥青 7.8%,润滑油 58.3%,胶质 33.9%。

2.2.2 各组分的乳化性能及协同效应 将分离所得各组分用溶剂配制成油相。沥青:1%苯溶液;胶质:2%正戊烷液;润滑油:10%正己烷溶液。分别与中性水、酸性水和碱水作乳化试验,结果如表 5 所示。

表 5 单组分油相的乳化性能

油相 (2ml)	水相 性质	水相量 (ml)	乳化状况	乳液 类型	稳定性
润滑油	水	5	振荡不乳化		
	0.3%NaOH	5	振荡微分散		随即分层
	0.1mol HCl	10	振荡微分散		随即分层
胶质	水	5	振荡乳化	w/o	静置分层,很不稳定
	0.3%NaOH	5	振荡乳化	w/o	静置分层,不稳定
	0.1mol HCl	10	振荡乳化	w/o	静置分层,不稳定
沥青	水	5	振荡乳化,少量油珠分散于水中	w/o	静置分层,极不稳定
	0.3%NaOH	5	振荡乳化	o/w $\Rightarrow$ w/o	静置分层,很不稳定
	1mol HCl	10	振荡乳化	w/o	静置分层,很不稳定

表 5 的结果表明,无论水相性质如何,润滑油单独都不能乳化。胶质能振荡乳化形成 w/o 型乳状液,但不稳定,又以在中性水中最不稳定。而沥青在中性、酸性水中形成不稳定 w/o 型乳状液,在碱性水中则开始似乎形成 o/w 型乳状液但很快转为 w/o 型。所有乳液静置后都很快分层。显然任何单一组分都不能形成稳定的乳状液。

表 6 复配油相的乳化性能

名称	油 相 (ml)	水 相 性质 (ml)	乳化状况	乳液 类型	稳定性
胶质-润滑油	2+2	水 10	振荡乳化	w/o	随即分层
胶质-润滑油	2+2	0.3%NaOH 10	振荡乳化	w/o	静置后很快分层
沥青-润滑油	2+2	水 10	部分乳化	w/o	随即分层
沥青-润滑油	2+2	0.3%NaOH 10	振荡乳化	w/o	静置分层,液珠较小
胶质-沥青	2+2	水 10	乳化不明显		
胶质-沥青	2+2	0.3%NaOH 10	振荡乳化	w/o	较稳定
胶质-沥青-润滑油	2+2	水 15	振荡乳化	w/o	静置分层,乳化效果较原油差
胶质-沥青-润滑油	2+2	0.3%NaOH 15	振荡乳化	w/o	较稳定,但较胶质-沥青稍差

表 6 为各油相复配后与中性水和碱性水的乳化性能。与中性水乳化时,以三组分复配体系的乳化效果最好,但形成的 w/o 型乳状液稳定性较原油的为差。而任何二组分复配体系的乳化效果都很差。这表明烷烃类与胶质、沥青的协同作用在与中性水的乳化中具有重要地位。在与碱水乳化时,乳化效果较与中性水时为好,尤以胶质-沥青二组分复配体系的乳化效果最好,三组分复配体系次之。静置 40h 后乳状液含水量如表 7 所示,结果表明稳定性亦以该二组分复配体系为最好。这说明与碱水乳化时胶质和沥青之间存在最强的协同效应。

表 7 复配油相与碱水的乳状液的稳定性

复配油相	总加水量 (ml)	分出水量 (ml)	乳液含 水量(ml)	水相体积 (%)
润滑油-胶质	10	9.3	0.7	14.9
润滑油-沥青	10	7.4	2.6	39.4
润滑油-胶质-沥青	15	10.3	4.7	43.9
胶质-沥青	10	3.6	6.4	61.5

各油相与不同水相的界面张力如表 8 所示。虽然界面张力降低与乳液稳定性并不成正相关性,但低界面张力无疑有利于乳液的形成。在相同外力作用下,低界面张力体系可得到高分散度乳状液,而高分散度有利于乳状液的稳定。各油相与中性水的界面张力都较高,其中又以润滑油与中性水的界面张力最高。胶质与碱水的动态最低界面张力可达超低,这有利于形成高分散度乳状液。而沥青须在较高浓度下,润滑油须在较高碱浓度下才能与碱水产生较低的界面张力。实验表明,沥青对乳液的稳定性具有重要作用。沥青由于其强成膜性质,加上胶质与碱水之间能产生低界面张力,使该二组分与碱水乳化时显示出很强的协同效应,可以认为是该原油与碱水乳化时的主要乳化活性组分。三组分复配体系与碱水乳化时乳液不如上述二组分体系的稳定,可能是沥青和胶质的浓度相对较低所致。但与中性水乳化时,三组分复配体系大大优于任何二组分复配体系。这表明与中性水乳化时烷烃的存在是十分重要的。

以上对胜坨原油的乳化特性作了初步的研究。由于原油组分的复杂性,分离成三个组分是远远不够的。彻底搞清原油的乳化机理尚需更深入地研究。

表 8 各油相与不同水相的界面张力

油 相	水 相	界面张力(mN/m)
沥青(1%)	水	23.33
	0.1%NaOH	6.37
	0.3%NaOH	4.37
	1%NaOH	0.43
沥青(5%)	水	18.96
	0.1%NaOH	0.27
	0.3%NaOH	0.19
	1%NaOH	0.34
润滑油(10%)	水	30.19
	0.1%NaOH	16.45
	0.3%NaOH	0.34
	1%NaOH	0.23
胶质(3%)	水	25.39
	0.01%NaOH	0.13
	0.1%NaOH	0.017
	0.3%NaOH	0.018
	1%NaOH	0.054

3 结 论

- (1) 研究了胜利油田胜坨原油及从中分离出的沥青、胶质、润滑油与不同性质水相的乳化特性及协同效应。
- (2) 胜坨原油经稀释后能与酸性水、中性水和碱性水乳化形成超高含水量(>90%)的 w/o 型乳状液。
- (3) 在中性水中,胜坨原油的乳化能力及乳液稳定性与所用溶剂有关。以烷烃作溶剂使沥青分散在烷烃中以及在水相中加入高价电解质有利于乳状液的稳定。
- (4) 在酸性特别是碱性水中,沥青特别是胶质中含有的有机酸和有机碱能反应生成少量低表面活性的水溶性表面活性剂,但不足以使所形成的 w/o 型乳状液破乳或转为 o/w 型。
- (5) 胶质和碱水的动态最低界面张力可达 10^{-2} mN/m 数量级。与碱水乳化时胶质与沥青之间显示出最强的协同效应。

致 谢

衷心感谢兰州化物所陈汝熙同志给予指导并提供原油样品。

参 考 文 献

- 1 C H 波波夫著, 北京石油学院译. 石油化学. 石油工业出版社, 1957
- 2 Castor T P et al. Surf Phenom in Enhanced Oil Recovery, (Proc Symp) New York N Y, 1981; 249~91
- 3 Farouq Ali S M et al. J Cdn Pet. Technol, 1979; 53~9
- 4 Brauer P R, Wasan D T. ACS Symp. Ser, 1982; 194(Soluble Solic), 215~26
- 5 Johnson C E Jr. J Pet. Technol, 1976; 85~92
- 6 Mayer E H et al. J Pet. Technol, 1983; 35(1); 209~21
- 7 崔正刚, 徐文俊. 原油/碱水相互作用热力学. 无锡轻工业学院学报, 1990; 4
- 8 Cook C E, Jr et al. J Pet. Technol, 1974; 1365~74
- 9 Jenning H Y. Jr. SPEJ, Soc Pet Eng J, 1975; 15(3); 197~202
- 10 Trujillo E M. SPEJ, Soc Pet Eng J, 1983; 23(4); 645~56
- 11 Pasquarelli C H, Wsan D T. Surf Phenom. in Enhanced Oil Recovery, (Proc Symp) New York N Y, 1981; 237~48

A Study on the Emulsifiable Characteristics of Shengtuo Crude Oil of Shengli Oil Field

Cui Zhenggang Shen Xiaogin

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.)

Abstract The emulsifiable characteristics of Shengtuo crude oil of Shengli oil field are studied. The individual emulsibility of asphalt, colloid matter and paraffin separated from the crude oil and the synergistic actions among them are also studied. The results show that the diluted crude oil can be emulsified to form water-in-oil emulsion with superhigh water phase volume (higher than 90%) though the water phase is acidic, neutral, or caustic. The asphalt dispersed in liquid hydrocarbons and the polyvalent electrolyte present in water phase are responsible for the emulsion stability. The polar component in the colloid matter as well as in the asphalt can react with both alkali and acid in water phase to produce some water-soluble surfactants whose concentration and interfacial activity are not high enough to break down the water-in-oil emulsion or to cause its phase inversion. The lowest dynamic interfacial tension between the colloid matter and the caustic solution can be as low as 10^{-2} mN/m and the strongest synergistic action appears between the colloid matter and the asphalt in the case of emulsifying with caustic solution.

Key words Crude oil emulsion; Emulsification; Interfacial tension