

矿粉微粒制备 Pickering 乳液降低原油乳状液黏度的研究

朱志强, 杨敬一*, 徐心茹

(绿色能源化工国际联合研究中心, 华东理工大学, 上海 200237)

摘要:采用一种价廉易得的 S115 型矿渣微粉和羧乙基纤维素、十二烷基苯磺酸钠协同稳定航煤-水乳状液, 制备水包油型 Pickering 乳状液, 室温下 30 d 后乳化指数大于 95%, 表明其具有很好的稳定性。采用粒度分析、Zeta 电位、界面张力及流变性测试等方法对稳定机理进行了研究, 结果表明, 矿渣颗粒吸附于油水界面与十二烷基苯磺酸钠协同形成单层或多层颗粒膜, 增加了 Zeta 电位和黏弹性, 降低了油水界面张力, 导致其稳定性增加。将制备的 Pickering 乳状液用于稠油乳状液的降黏, 结果比不含固体颗粒的普通乳状液具有更好的降黏效果。

关键词:矿渣; 纤维素; 十二烷基苯磺酸钠; Pickering 乳状液; 原油降黏

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0141-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.031

Study on reducing viscosity of crude oil emulsions by Pickering emulsion from mineral powder

ZHU Zhi-qiang, YANG Jing-yi*, XU Xin-ru

(International Joint Research Center of Green Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: An oil-in-water Pickering emulsion is prepared by synergistic stabilization of S115 slag powder, carboxyethyl cellulose and sodium dodecylbenzene sulfonate. The emulsion index of prepared Pickering emulsion exceeds 95% after 30 days at room temperature, showing a good stability. The stabilization mechanism of Pickering emulsion is studied by particle size analysis, Zeta potential, interfacial tension and rheological property test. The results show that slag particles are adsorbed on oil-water interface, and cooperated with sodium dodecylbenzene sulfonate to form single or multi-layer granular films, which increases Zeta potential and viscoelasticity but decreases oil-water interfacial tension, resulting in an increased stability. The Pickering emulsion exhibits better viscosity reduction effect than ordinary emulsion without solid particles.

Key words: slag; cellulose; sodium dodecylbenzene sulfonate; Pickering emulsion; crude oil viscosity reduction

Pickering 乳状液是一种由固体颗粒稳定的乳液^[1-5], 与传统表面活性剂稳定乳液相比, 具有对人体的毒害作用小、环境友好、乳液稳定性强等优点^[6-8]; 采用廉价易得固体颗粒作乳化剂可大大节约成本。

Saha 等^[9]以纳米二氧化硅为固体颗粒, 在纤维素的共同作用下制备 Pickering 乳液, 室内研究表明, 这种 Pickering 乳状液可提高原油采收率 18.44%~20.82%。陈浩等^[10]以凹凸棒为乳化剂制备橄榄油-水 Pickering 乳状液, 凹凸棒颗粒主要以聚集体网状结构的方式吸附在油-水界面, 从而起到稳定乳液的效果。Tushar Sharma 等^[11]制备了以 SiO₂、黏土为固体颗粒, 协同聚丙烯酰胺、十二烷基硫酸钠共同稳定的 Pickering 乳状液, 结果表明, 固

体颗粒的加入使表面活性剂-聚合物热稳定性显著提高。

笔者以一种价廉易得的 S115 型矿渣微粉作为稳定乳状液的颗粒, 加入少量羧乙基纤维素和十二烷基苯磺酸钠制备 Pickering 乳状液, 并对其稳定机理进行研究。将制备的乳状液用于稠油乳化降黏, 以期稠油的开采、集输探索一种新型廉价的乳化剂。

1 实验材料与仪器

S115 矿粉取自上海宝田新型建材有限公司, 粒径为 15~20 μm 的白色粉末, 成分如表 1 所示; 航空煤油取自中石化上海高桥石化有限公司, 25℃ 时密度为 0.779 g/cm³、黏度为 4.3 mPa·s。十二烷基苯

收稿日期: 2018-12-21; 修回日期: 2019-08-19

作者简介: 朱志强(1992-), 男, 硕士研究生, 从事油田化学方向的研究, 798386995@qq.com; 杨敬一(1970-), 男, 博士, 副研究员, 从事油田化学方面的研究, 通讯联系人, jyyang@ecust.edu.cn。

磺酸钠、羧甲基纤维素,均为分析纯,购自上海泰坦科技股份有限公司;新疆稠油取自中石油乌鲁木齐石化公司,原油性质如表 2 所示。

表 1 S115 矿粉化学组成

成分	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
质量分数/%	33.66	39.81	8.43	14.76
成分	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	MnO
质量分数/%	1.74	0.58	0.09	0.43

表 2 新疆稠油性质

密度 (20℃)/ (g·mL ⁻¹)	黏度 (50℃)/ (mPa·s)	酸值/ [mg(KOH)· g ⁻¹]	w(胶 质)/%	w(沥 青质)/ %	w(饱 和分)/ %	w(芳 香分)/ %
0.953	1259	7.90	23.94	11.43	41.49	23.14

TRE-200 型实验室均质搅拌机,上海韬越机械科技有限公司生产;JY-82B 型接触角测量仪,河北承德市科承试验机有限公司生产;马尔文 ZS90 型激光粒度-Zeta 电位分析仪,马尔文帕纳科公司生产;HAAKE MARS 60 型流变仪,HAAKE Company 生产;JK896 型界面张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司生产;NDJ-8S 型旋转黏度计,天津塞力斯自动化科技有限公司生产。

2 实验方法

2.1 Pickering 乳状液的制备

在室温下配置羧甲基纤维素质量浓度 5 000 mg/L、十二烷基苯磺酸钠质量浓度 1 000 mg/L 的水溶液。取上述制备的水溶液 25 mL,加入一定量的 S115 矿粉,用 TRE-200 均质搅拌机以 10 000 r/min 的速度搅拌 1 min,然后再加入 25 mL 航空煤油,继续搅拌 2 min,制得 Pickering 乳状液。

2.2 乳化指数测定

Pickering 乳状液的稳定性采用乳化指数(CI)来定义^[13]。CI 越大表示 Pickering 乳状液的稳定性越好。

$$CI = (H_1/H) \times 100\%$$

式中:H₁ 为未分层乳液的高度,cm;H 为溶液的总高度,cm。

2.3 接触角测定

在 25℃ 下用 JY-82B 型接触角测量仪测量矿粉-水和矿粉-航煤之间的接触角。

2.4 粒度分析及 Zeta 电位测定

在 25℃ 下用马尔文 ZS90 型激光粒度-Zeta 电

位分析仪测量 Pickering 乳状液的粒度分布和 Zeta 电位。

2.5 界面张力测定

在 25℃ 下用 JK896 型界面张力仪测定不同固含量水溶液与航煤之间的界面张力。

2.6 流变性测试

在 30℃ 条件下,用 HAAKE MARS 60 型高温旋转流变仪测量 Pickering 乳状液的流变性,角频率(ω)从 1 rad/s 变化到 100 rad/s,应变 5%。

2.7 原油乳状液黏度的测定

用 NDJ-8S 型旋转黏度计测量 Pickering 乳状液对原油水混合液的降黏效果。

3 结果与讨论

3.1 矿渣颗粒对 Pickering 乳状液稳定性的影响

矿渣颗粒在羧甲基纤维素和十二烷基苯磺酸钠协同作用下制备的航煤-水 Pickering 乳状液为水包油型乳状液,其稳定性用乳化指数(CI)来表示,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,无矿渣颗粒存在,在实验条件下制备的乳状液有较好的稳定性,1 d 后 CI 为 90%;但在室温下,随着静置时间的增加逐渐出现分层现象,30 d 后 CI 下降到 80%。而加入矿渣颗粒 S115 形成的 Pickering 乳状液 1 d 后 CI 为 100%,表明无分层现象;30 d 后 CI 仍保持在 95% 以上。由此可见,加入 S115 矿渣颗粒形成的 Pickering 乳状液的稳定性显著优于没有加矿渣颗粒的普通油乳状液。

表 3 Pickering 乳状液稳定性乳化指数

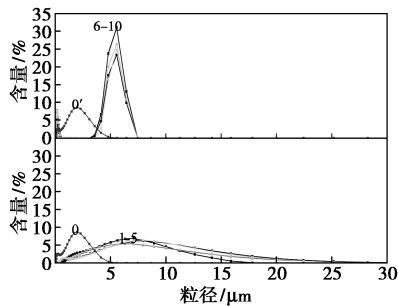
固含量/(g·L ⁻¹)	1 d	7 d	20 d	30 d
0	90%	85%	80%	80%
0.5	100%	99%	98%	97%
1.0	100%	99%	98%	96%
1.5	100%	98%	97%	95%
2.0	100%	98%	97%	96%
2.5	100%	99%	98%	97%

3.2 Pickering 乳状液稳定机理的研究

3.2.1 粒径分布对 Pickering 乳状液稳定性的影响

25℃ 下不同质量浓度乳状液的粒径分布如图 1 和图 2 所示。由图 1、图 2 可以看出,加入固体颗粒后乳状液粒径分布明显变宽,且平均粒径有所增加,随着质量浓度的增加,乳状液平均粒径也略有增加。静置 30 d 后,无固体颗粒的普通乳状液平均粒径及粒径分布基本不变,这是由于阴离子表面活性剂十

二烷基苯磺酸钠作用的结果。而乳状液中含有固体颗粒后,在其与十二烷基苯磺酸钠协同作用下,乳状液的粒径反而有所下降,因此室温长时间静置后 Pickering 乳状液能保持较好的稳定性。



0—1 d后不含固体颗粒的航煤-水乳状液;0'—30 d后不含固体颗粒的航煤-水乳状液;1~5—1 d后质量浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g/L的 Pickering 乳状液;6~10—30 d后质量浓度分别为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 g/L的 Pickering 乳状液

图1 不同固体颗粒质量浓度的乳状液油滴粒径分布

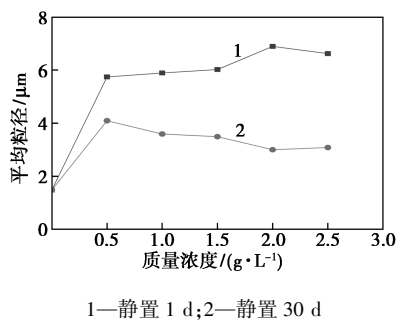


图2 不同固体颗粒质量浓度乳状液油滴平均粒径

3.2.2 界面张力对 Pickering 乳状液稳定性的影响

25℃时, Pickering 乳状液航煤与水溶液(1 000 mg/L 十二烷基苯磺酸钠、5 000 mg/L 羧乙基纤维素)之间的界面张力为 6.43 mN/m,当水溶液中有矿渣颗粒后,油水界面张力下降,且随着水中矿渣颗粒质量浓度的增加,界面张力下降,如图3所示。这是由于矿渣与水的接触角为 60°,与航煤的接触角为 5.7°,表现为亲水疏油。且矿渣颗粒粒径小,具

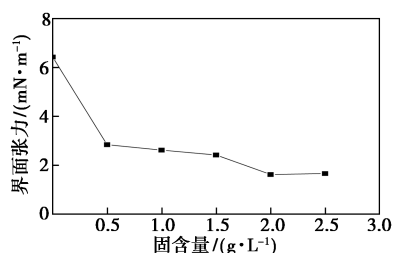


图3 不同固体颗粒质量浓度航煤-水界面张力

有较大的比表面积,分散在水中后,易于吸附到油水界面与十二烷基苯磺酸钠协同作用,使得油水界面降低。油水界面张力降低,意味着体系的界面能减小,体系变得稳定。

3.2.3 Zeta 电位对 Pickering 乳状液稳定性的影响

Pickering 乳状液的 Zeta 电位如图4所示。由图4可以看出,未加矿渣颗粒时,油滴表面的 Zeta 电位呈负,仅为 15.5 mV;加入矿渣颗粒后, Pickering 乳状液的 Zeta 电位增加至 20 mV 以上,当矿渣颗粒质量浓度增加到 2.5 g/L 时, Zeta 电位达到 -25.5 mV。随着矿渣颗粒质量浓度的增加,部分颗粒在溶液中发生团聚,导致吸附到油水界面的颗粒稳定在一定范围内,因此在固体颗粒质量浓度为 0.5~2.0 g/L 时,油滴表面 Zeta 电位变化不大;当固体颗粒质量浓度进一步增加, Zeta 电位才有明显的变化。油滴表面 Zeta 电位增加,使其与周围带相同负电荷的油滴之间的排斥力增加,油滴之间不易相互碰撞,合并成大油滴从而发生分层。因此 Zeta 电位的增加有利于提高乳状液稳定性。

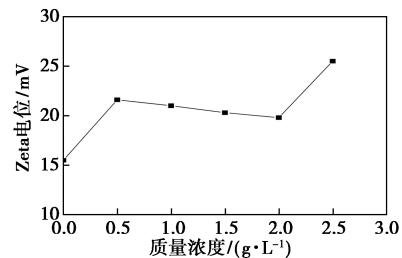


图4 不同固体颗粒质量浓度乳状液油滴表面 Zeta 电位

3.2.4 Pickering 乳状液体系的流变学测试

在 30℃ 条件下,测试了不同质量浓度 Pickering 乳状液的流变性,其中弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'') 随角频率 ω 的变化情况如图5所示。由图5可以看出,不含固体颗粒的普通乳状液,随着角频率增加, G' 和 G'' 都逐渐增加,当角频率小于 40 rad/s 时, $G' < G''$; 当角频率大于 40 rad/s 时, $G' > G''$; 但在整个实验范围内, G' 和 G'' 两者相差不大。而含有固体颗粒的 Pickering 乳状液在质量浓度 0.5~2.5 g/L 范围内,随着角频率的增加, G' 和 G'' 都逐渐增加且存在 $G' < G''$, 即 Pickering 乳状液的黏性起主导作用。在低于 40 rad/s 的角频率下,两者之间的差值变化不大,基本保持恒定;当角频率进一步增大时, G' 和 G'' 的差值减小。这是由于弹性较弱流体产生的 Gap Loading Limit 现象。质量浓度增加, Zeta 电位增加, 双电层厚度增加,此时悬浮的油滴小球显示出“软

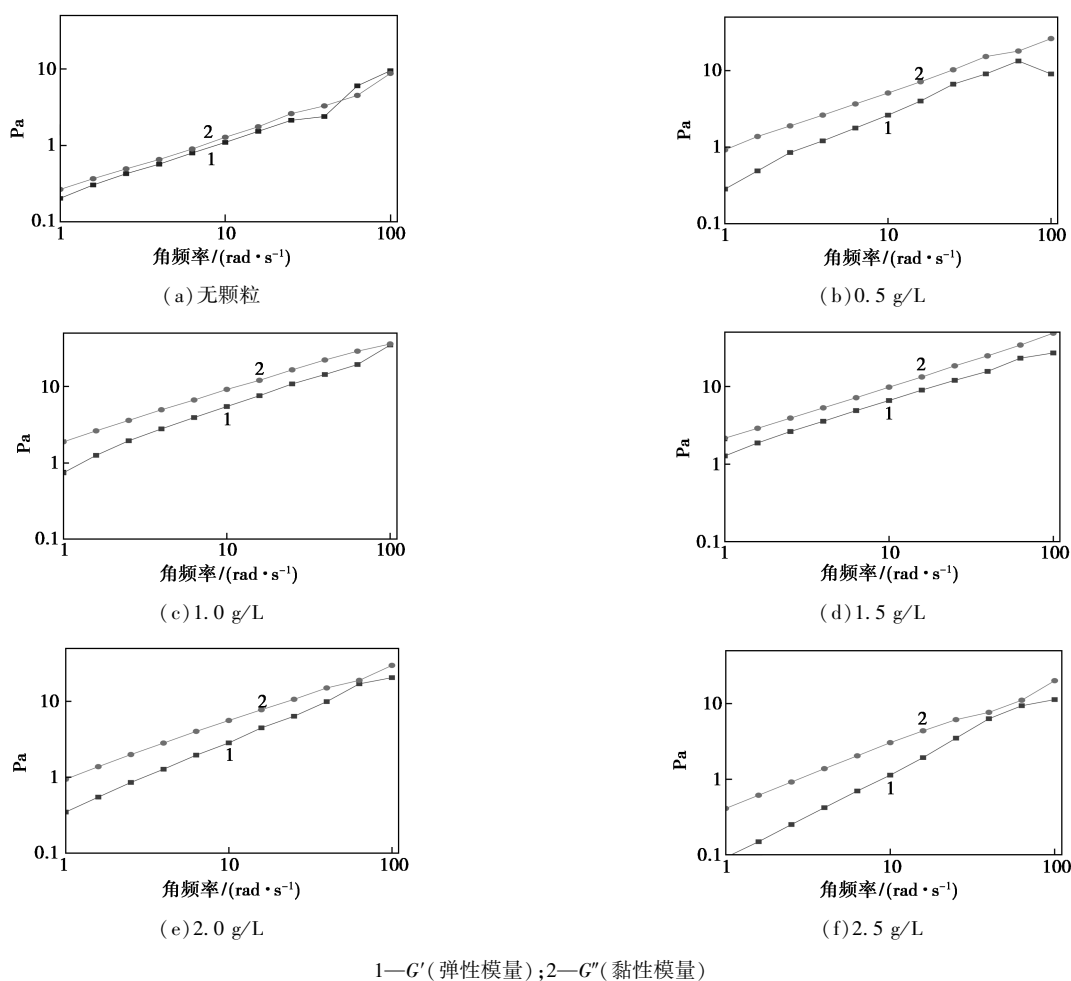


图 5 不同固体颗粒质量浓度乳状液流变曲线

球”类型的相互作用, G' 和 G'' 相对较大; 当不含固体颗粒时, Zeta 电位较低, 双电层厚度减小, 此时悬浮的油滴小球显示出“硬球”类型的相互作用, G' 和 G'' 相对较小。因此固体颗粒的加入, 提高了 Pickering 乳状液的黏性模量和弹性模量, 有利于乳状液的稳定。

综上所述, 由矿渣微粒和羧乙基纤维素、十二烷基苯磺酸钠协同稳定的 Pickering 乳状液是一种水包油型乳状液, 固体颗粒吸附于油水界面形成单层或多层颗粒膜, 增加了 Zeta 电位和黏弹性, 降低了油水界面张力, 导致其稳定性增加。

3.3 Pickering 乳状液对原油降黏效果的影响

在 60℃ 条件下, 制备了新疆稠油乳状液(原油-矿化水体积比为 3:7), 分别加入相同量的 Pickering 乳状液(质量浓度为 1.5 g/L)、航煤-水溶液(含羧乙基纤维素和十二烷基苯磺酸钠)、航煤-水溶液, 测定他们对新疆稠油乳状液黏度的影响, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 在相同质量分数的情况下, Pickering 乳状液的降黏效果最好, 当质量分数

为 10% 时, 降黏率可达到 86.8%, 航煤-水溶液(含羧乙基纤维素和十二烷基苯磺酸钠)降黏效果次之, 航煤-水溶液降黏效果最差。

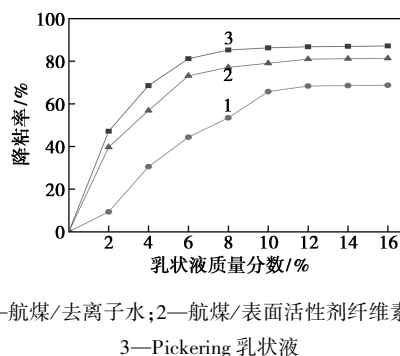
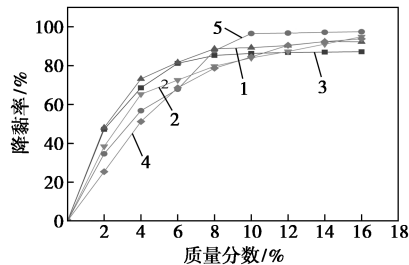


图 6 不同乳状液质量分数对原油-水体系降黏率的影响

新疆稠油乳状液加入航煤-水溶液后, 航煤和水分别起到稀释降黏的作用, 所以使稠油乳液的黏度降低; 加入航煤-水溶液(含羧乙基纤维素和十二烷基苯磺酸钠)以后, 除了航煤和水的稀释降黏作用外, 其中含有的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺

酸钠也起到了乳化降黏的作用,因此降黏效果优于航煤-水。当加入含有矿渣颗粒的 Pickering 乳状液时,由于固体颗粒使乳状液界面张力降低,乳化稳定性改善,更有利于原油的乳化降黏,降黏效果更好。

制备新疆稠油乳状液(原油-矿化水体积比为3:7),加入相同量的 Pickering 乳状液(质量浓度为1.5 g/L),测定新疆稠油乳状液在40、50、60、70、80℃下的黏度变化,结果如图7所示,由图7可以看出,在不同温度下, Pickering 乳状液对新疆稠油乳状液都能起到很好降黏效果,当质量分数达到10%时,降黏率可达到85%以上。因此该 Pickering 在稠油冷采过程中能降低稠油的黏度,提高原油采收率。



1—40℃;2—50℃;3—60℃;4—70℃;5—80℃

图7 Pickering 乳状液对不同温度稠油-水体系黏度的影响

4 结论

(1)由 S115 型矿渣颗粒和羧乙基纤维素、十二烷基苯磺酸钠协同稳定的航煤-水乳状液是一种水包油型 Pickering 乳状液,具有很好的稳定性。

(2)矿渣颗粒吸附于油水界面与十二烷基苯磺酸钠协同形成单层或多层颗粒膜,增加 Zeta 电位和黏弹性,降低油水界面张力导致其稳定性增加。

(3)针对稠油乳状液的降黏,制备的 Pickering 乳状液具有好的降黏效果,当质量分数达到10%时,在40~80℃范围内,降黏率可达到86%以上,比普通乳状液的降黏效果好。

参考文献

- [1] 魏思宝,李嘉诚,刘艳凤,等.海藻酸辛酰胺协同纳米二氧化硅稳定 Pickering 乳液[J].精细化工,2015,5:560-564.
- [2] 杨飞,王君,蓝强,等.Pickering 乳状液的研究进展[J].化学进展,2009,21(7/8):1418-1426.
- [3] 周君.Fe₃O₄ 纳米颗粒稳定的磁性 Pickering 乳状液的制备与稳定性研究[D].上海:上海交通大学,2011.
- [4] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions[J]. Proc Roy Soc, 1903, 72: 156-164.
- [5] Pickering S U. Emulsions[J]. J Chem Soc Trans, 1907, 91: 2001-2021.
- [6] Binks B P. Colloidal particles at liquid interfaces [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9(48): 6298-6299.
- [7] Schulman J H, Leja J. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. emulsions stabilized by solid particles (BaSO₄) [J]. Transactions of the Faraday Society, 1954, 50: 598-605.
- [8] 易成林,杨逸群,江金强,等.颗粒乳化剂的研究及应用[J].化学进展,2011,23(1):65-79.
- [9] Rahul Saha, Ramgopal V S. Uppaluri, and Pankaj Tiwari. Silica nanoparticle assisted polymer flooding of heavy crude oil: Emulsification, rheology, and wettability alteration characteristics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 6364-6376.
- [10] 陈浩,张晓优,徐樟浩,等.凹凸棒颗粒稳定的 Pickering 乳状液的制备条件及形成机理研究[J].非金属矿,2013,5:13-17.
- [11] Tushar Sharma, G. Suresh Kumar A, Bo Hyun Chon, et al. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 22: 324-334. ■
- [12] 氧化深度处理制药二级生化出水[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2399-2405.
- [13] 朱秋实,陈进富,姜海洋,等.臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J].化工进展,2014,33(4):1010-1014,1034.
- [14] 孙志忠,马军,赵雷,等.水中内分泌干扰物二苯甲酮的臭氧/蜂窝陶瓷氧化降解效能的研究[J].黑龙江大学自然科学学报,2005(4):428-432,437.
- [15] Levent M, Kaya Ö, Kocakerim M, et al. Optimization of desulphurization of Artvin-Yusufeli lignite with acidic hydrogen peroxide solutions[J]. Fuel, 2007, 86(7): 983-992.
- [16] 于凤丽,王睿.有机-无机型杂多酸相转移催化氧化脱硫性能研究[J].化学学报,2013,72(1):105-113.
- [17] Dai B, Wu P, Zhu W, et al. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. RSC Advances, 2016, 6(1): 140-147. ■
- [14] Li C, Li D, Zou S, et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2013, 15(10): 2793-2799.
- [15] Li Z, Xu J, Li D, et al. Extraction process of sulfur compounds from fuels with protic ionic liquids[J]. RSC Adv, 2015, 5(21): 15892-15897.
- [16] 郭宁,杨冲,刘振学,等.活性炭负载 S₂O₈²⁻/ZrO₂ 催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能[J].石油学报(石油加工),2015,31(6):1416-1424.
- [17] 王永红,焦纬洲,刘有智,等.RPB-Mn²⁺/H₂O₂/O₃ 处理硝基苯废水[J].现代化工,2016,36(11):98-101,103.
- [18] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe⁺ and UVA light[J]. Appl. Catal. B: Environ., 2001, 29(2): 135-145.
- [19] 杨文玲,郜子兴,吴超,等. CuO-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃/H₂O₂/O₃ 催化

(上接第140页)