

高效破乳剂的合成、性能研究和现场中试

王志锋¹, 吴仲崧^{1*}, 邓军¹, 皮蕾¹, 曾玉彬²

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉430070;

2. 武汉大学动力与机械学院水质工程系, 湖北武汉430072)

摘要:采用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术对新疆火烧山油田油井产出乳液中油水界面膜的稳定性进行了研究, 针对其稳定性特征设计并合成出一种高效的四元共聚破乳剂。通过分析破乳脱水率和破乳后的油中含水量评价破乳剂 WH-2 的破乳脱水效果, 并研究了其与现场使用的破乳剂 ZP-1 的配伍性。室内评价结果表明: 破乳剂 WH-2 能使采出液脱水率达到 67.93%, 高于现场使用的破乳剂 ZP-1 的脱水效果, 且破乳剂 WH-2 与 ZP-1 具有较好的配伍性。现场中试结果表明: 将该破乳剂与现场使用的破乳剂以质量比为 1:2、1:4、1:5 复配使用, 脱水率达到 98% 以上, 同时降低了加药成本, 并且能够降低管汇压力, 增加采出液的日液量。

关键词: Langmuir-Blodgett 技术; 四元共聚; 破乳剂; 复配破乳剂; 脱水率

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0116-04

Synthesis, characterization and site test of highly efficient demulsifier

WANG Zhi-feng¹, WU Zhong-kui^{1*}, DENG Jun¹, PI Lei¹, ZENG Yu-bin²

(1. College of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. College of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Langmuir-Blodgett (LB) technique is used to study the stability of oil-water interfacial films in crude emulsion of Mount Huoshao oil field in Xinjiang. WH-2, a highly efficient quadripolymer demulsifier, is designed and synthesized based on the oil-water interfacial stability characteristics of crude emulsion of Mount Huoshao oil field. The emulsification dehydration effect of WH-2 is evaluated by analyzing dehydration rate and water content in oil after demulsification. The compatibility of WH-2 with the field used demulsifier ZP-1 is also investigated. Laboratory comparative evaluation shows that the dehydration rate of produced fluid can reach 67.93% by using WH-2, which is higher than ZP-1. In addition, the new demulsifier WH-2 has a good compatibility with ZP-1. The site test results indicate that when WH-2 and ZP-1 is mixed with a mass ratio of 1:2, 1:4 and 1:5, the dehydration rate is up to 98%. The dosing costs and manifold pressure will be reduced. The daily volume of produced fluid will be increased at the same time.

Key words: Langmuir technology; quadripolymer; demulsifier; compound demulsifier; dehydration rate

随着强化采油技术的发展, 化学驱油技术逐渐成熟^[1-4], 其主要采用了碱驱、表面活性剂驱、聚合物驱或者上述二元或三元复合驱油等措施来增加原油的采收率。其中, 聚合物驱油技术已经成为解决油田后期开发减缓、产量递减的主导技术。但聚合物驱会使采出液的组成更加复杂和破乳脱水难度加大^[5], 影响了生产的正常进行。

研究人员对上述难题进行了相关研究。付亚荣等^[7]研制了由 3 种聚醚型破乳剂与氯化镁、氯化铵、氯化铁和氯化铝复配而成的复合破乳剂; 孙岩波等^[8]报道了一种生物破乳剂在处理含聚采出液后, 水中含油量有所降低; 周建成等^[9]对木素磺酸盐进行改性, 合成了一种对聚合物驱采出液具有良好清水作用的木素磺酸盐改性物; 梁泽生等^[10]提出采用分段滴加亲水单体和疏水单体可以得到亲水基和疏水基分布比较均匀的共聚物破乳剂。虽然

这些破乳剂针对于特定的油田采出液具有一定的效果, 但不一定能满足所有油田采出液的破乳脱水要求。因此, 笔者采用 Langmuir-Blodgett (LB) 技术研究新疆火烧山油田采出液的油水界面膜的稳定性。根据研究结果设计并合成四元共聚高分子破乳剂, 并通过室内评价和现场中试对其破乳脱水效果进行评价。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、苯乙烯 (St)、丙烯酸 (AA)、过硫酸铵 (引发剂)、十二烷基磺酸钠 (乳化剂)、正十二硫醇 (链转移剂)、对苯二酚 (链终止剂)、部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM)、甲苯, 均为分析纯。超纯水 (由超纯水器制得)、原油 (新疆火烧山油田现场取样)、破乳剂

收稿日期: 2014-05-14

作者简介: 王志锋 (1988-), 男, 硕士生, 主要从事高分子合成的研究, zhifengwang@whut.edu.cn; 吴仲崧 (1964-), 男, 博士, 教授, 从事聚合物材料的表面与界面的研究, 通讯联系人, zkww@whut.edu.cn。

ZP-1(火烧山现用破乳剂,现场取样)。芬兰 KSV 公司生产的 KSV50003 型双槽 LB 膜分析仪;美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus 470FT-IR 红外光谱仪。

1.2 利用 Langmuir-Blodgett 技术研究含聚采出液油水界面膜的稳定性

首先将 HPAM 溶于超纯水中配置质量浓度分别为 100、200、500 mg/L 的 HPAM 水溶液,作为研究油水界面膜稳定性的水相。

按照文献[11]所报道的方法清洗 Langmuir 槽,将上述制备好的 HPAM 水溶液加入到 Langmuir 槽中,然后用微量注射器将 100 μL 的原油-甲苯溶液(1.0 mg/mL)逐滴加在水相表面上,使原油-甲苯溶液铺满整个水相表面。15 min 后待溶剂完全挥发,启动滑杖以 10 mm/min 的速度压缩界面膜,即可得到一系列油水界面膜的 π -A 等温曲线。实验在 27 $^{\circ}\text{C}$ 下进行。

1.3 破乳剂 WH-2 的合成和红外光谱表征

破乳剂 WH-2 按照文献[12]所报道的方法进行合成和红外光谱表征。

1.4 破乳剂 WH-2 与现场用破乳剂 ZP-1 的复配比

将破乳剂 WH-2 与破乳剂 ZP-1 按照一定的质量比进行混合,复配比 $m(\text{WH-2}):m(\text{ZP-1})$ 分别为 5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5。

1.5 破乳剂的性能测试

2013年9月,在新疆火烧山油田一队26号计量站(含水率为53%)现场取得油井采出液。由于采出液由紊流态变为静态,放置一段时间发生了部分油水分离。采用上层未分离的含水油相进行室内评价,并对破乳后的油、水样的相关指标进行分析。所用破乳剂为 WH-2、ZP-1 和两者复配之后的破乳剂。

破乳效果评定按 SY/T 5281—2000 进行^[13],取 50 mL 原油加入 100 mL 的具塞刻度试管中,向其中加入一定量的破乳剂后,立刻水平振荡 200 次,振幅 >20 cm,充分混合均匀后,将具塞刻度试管置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴箱中。每隔一段时间观察并记录脱出水的体积、水色和油水界面情况,计算原油脱水率:

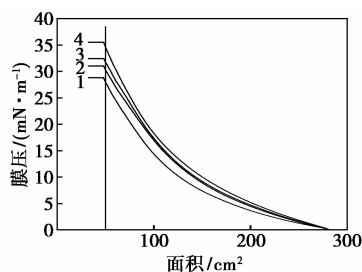
$$\text{原油脱水率} = (\text{脱出水的体积} / \text{原油含水体积}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 含聚产出液油水界面膜稳定性的研究

水相中不同质量浓度的 HPAM 的油水界面膜

π -A 等温线如图 1 所示。图 1 中,当水相中 HPAM 的质量浓度分别为 0、100、200、500 mg/L 时,界面膜压缩至 50 cm^2 处所对应的膜压分别为 28.01、30.31、31.75、34.66 mN/m。表明原油中表面活性物质(如沥青质、胶质等)能在油水界面上形成稳定的界面膜,而且随着水相中 HPAM 质量浓度的增加,界面膜膜压越高,其稳定性也越大。这是由于当 HPAM 质量浓度升高时,一方面,体系黏度增大,液珠间液膜排液速率降低,导致液珠聚并速率下降,难以破乳,稳定性增加;另一方面,界面上吸附的聚合物使界面膜的弹性和黏性增加,使乳状液稳定^[14]。由此可见,产出液中 HPAM 的引入会使油水界面膜的稳定性增大,从而导致破乳脱水的难度加大。

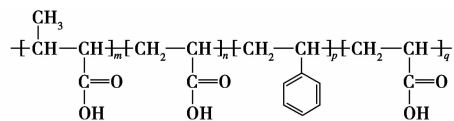


1—0 mg/L;2—100 mg/L;3—200 mg/L;4—500 mg/L

图 1 水相中不同质量浓度 HPAM 的油水界面膜 π -A 等温曲线

2.2 破乳剂结构表征

针对新疆火烧山油田含聚采出液中油水界面膜稳定性的特点,设计并合成了四元共聚破乳剂(WH-2),结构式如下:



结构式中, m,n,p,q 为正整数。由破乳剂 WH-2 的红外光谱可知。在 3 300 cm^{-1} 附近的吸收峰为羧酸中羟基的伸缩振动吸收峰;2 922 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 2 个强吸收峰归属于甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动;1 600 cm^{-1} 和 1 500 cm^{-1} 是苯环的特征峰;在 1 720 cm^{-1} 附近有表征酯的特征吸收峰,红外光谱说明了合成的聚合物为目标产物,与文献[15]报道类似。

2.3 WH-2 破乳脱水效果的评价

按 1.5 所述方法分别对破乳剂 WH-2 与现用破乳剂 ZP-1 破乳脱水效果进行评价。结果如表 1

所示。

表 1 WH-2 和 ZP-1 破乳脱水效果

破乳剂	加药量/ (mg·L ⁻¹)	t/ °C	不同时间脱水量/mL					脱水 率/%	界面	水相 颜色
			2 h	4 h	8 h	16 h	24 h			
空白样	30	30	0	0	0	0	0	0	无	黑
ZP-1	30	30	0.1	0.4	2.0	6.0	8.0	30.19	齐	清
WH-2	30	30	1.0	2.5	11.5	16.5	18.0	67.93	齐	清

由表 1 可知,在相同的加药质量浓度下,WH-2 的破乳脱水率比破乳剂 ZP-1 的高 37.74%。这是因为相对于聚醚型的破乳剂 ZP-1,WH-2 分子中引入了苯环支链。根据相似相容性原理可知,由于苯环的引入使得 WH-2 分子能部分穿过由沥青质、胶质等所形成的油水界面膜,降低了界面膜的稳定性,从而提高了破乳脱水的效果。

加入相同质量浓度的 2 种破乳剂后油水界面膜的 π -A 等温线如图 2 所示。油水界面膜的面积压缩至 50 cm² 时,加入破乳剂 WH-2、ZP-1 的膜压分别为 8.29、18.51 mN/m,对比图 1 可以看出,2 种破乳剂都能使油水界面膜的稳定性显著降低,但破乳剂 WH-2 对界面膜稳定性的影响要明显大于 ZP-1,进一步说明在破乳剂分子中引入苯环能更有效降低火烧山油田产出液油水界面膜的稳定性。

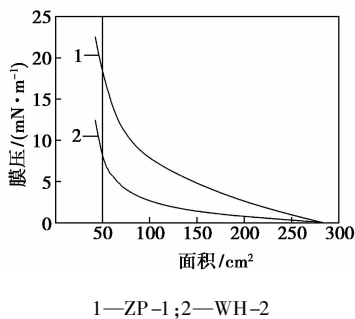


图 2 加入破乳剂后的油水界面膜 π -A 等温曲线

2.4 2 种破乳剂复配后破乳脱水效果的评价

按照 1.4 的方式将 2 种破乳剂 (WH-2、ZP-1) 进行复配,并按 1.5 所述方法对其破乳脱水效果进行评价。结果如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,2 种破乳剂无论以何种比例复配,破乳效果都比单一 ZP-1 破乳脱水效果好,表明 2 种破乳剂复配能够起到协同增效的作用。其中复配比为 1:5、1:4、1:2 时的破乳脱水率最佳。这表明 WH-2 和 ZP-1 2 种破乳剂有明显的协同增效作用。

表 2 不同复配比例的破乳剂对 26 号计量站采出液的破乳结果

m(WH-2): m(ZP-1)	加药量/ (mg·L ⁻¹)	t/°C	脱水率/%	界面	水相 颜色
单一 WH-2	30	30	67.93	齐	清
5:1	30	30	56.14	不齐	清
4:1	30	30	44.15	齐	清
3:1	30	30	32.08	齐	清
2:1	30	30	40.70	齐	清
1:1	30	30	41.51	齐	清
1:2	30	30	71.70	齐	清
1:3	30	30	54.72	不齐	清
1:4	30	30	55.28	齐	清
1:5	30	30	64.15	齐	清
单一 ZP-1	30	30	30.19	齐	清
空白样	30	30	0	无	空白

2.5 现场中试

采用室内研究的最佳配比,在火烧山油田进行了破乳脱水现场中试。

2.5.1 现场中试工艺流程

新疆火烧山油田的加药方式为端点加药,这样有利于破乳剂和采出液充分混合,并且通过延长破乳脱水时间来提高原油的脱水率。火烧山油田一队 30 号计量站中试工艺流程如图 3 所示。

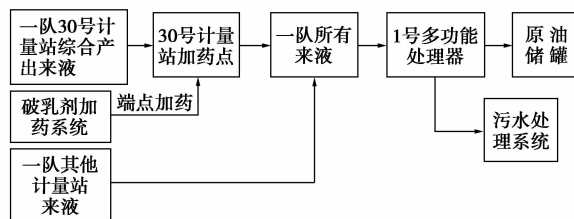


图 3 中试工艺流程图

2.5.2 现场中试结果

破乳剂 WH-2 和现用破乳剂 ZP-1 复配后在新疆火烧山油田一队 (采出液平均含水率 75%) 试用期间,平均破乳脱水率比中试前提高了 3% (由 95% 升至 98%)。管汇压力降到了 0.6 MPa 以下 (中试前为 0.6 MPa 以上),由于采用的是端点加药方式,管汇压力也就成为了衡量破乳剂破乳脱水效果的一项重要指标。管汇压力小,说明破乳剂的破乳作用有效地减小了管道内采出液的表现黏度,降低了采出液与管道的摩擦力,表明破乳剂破乳脱水效果好;否则,反之。破乳剂加入量比中试前下降了 13 mg/L

(由 30 mg/L 降至 17 mg/L),按复配的不同比例,可使加药成本降低 36.2% ~ 50.0% (中试前的各项数据均由新疆火烧山油田提供)。并且,中试期间各复配比例的破乳脱水效果和室内评价效果相符合。具体结果见表 3。

表 3 现场中试结果

$m(\text{WH-2})$: $m(\text{ZP-1})$	加药量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$t/^\circ\text{C}$	脱水率/ %	水中含油量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	管汇压力/ MPa
1:5	17	30	98.67	130.43	0.58
1:4	17	30	98.43	115.36	0.58
1:2	17	30	98.65	88.78	0.55

3 结论

(1) 利用 Langmuir-Blodgett 技术研究水相中 HPAM 质量浓度对新疆火烧山油田油水界面膜稳定性的影响。结果表明:随着水相中 HPAM 质量浓度的增加,油水界面膜的稳定性增大,乳状液越稳定。

(2) 根据火烧山油田含聚采出液稳定性的特点,设计并合成了四元共聚破乳剂 WH-2。室内研究表明;在相同条件下,破乳剂 WH-2 脱水率比破乳剂 ZP-1 提高 37.74%;但与现用破乳剂 ZP-1 具有良好的配伍性,复配后,能提高破乳剂 ZP-1 的破乳脱水效果,具有良好的协同增效作用。

(3) 现场中试结果表明,破乳剂 WH-2 与现用破乳剂 ZP-1 复配后,原油脱水率能达到 98% 以上,但加药量比中试前降低了 43.3%,使得加药成本降低了 36.2% ~ 50.0%;此外,使管汇压力降低至 0.6 MPa 以下,提高原油输送的能力,降低了能耗,增加了油井采出液的每天的来液量。具有明显的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 贾贺峰,申利春. 三次采油技术的研究现状[J]. 化工科技市场,2006,29(9):31-35.
- [2] 张毅. 三次采油技术的研究现状与未来发展[J]. 化学工程与装备,2011,4(9):110-120.
- [3] 杨志钢. 三次采油技术及进展[J]. 化工进展,2011,30(9):420-424.
- [4] Lazar I, Petrisor I G, Yen T E. Microbial enhanced oil recovery (MEOR) [J]. Petroleum Science and Technology, 2007, 25, (11/12):1353-1366.
- [5] 沈明欢,郭亚军,王金本,等. 渤海油田聚合物驱采出液的破乳研究[J]. 精细化工,2006,23(12):1190-1193.
- [6] Solovyev A, Zhang L Y, Xu Z H, et al. Langmuir films of bitumen at oil/water interfaces [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(4):1572-1578.
- [7] 付亚荣,陈宝新,蔡远红,等. 赵州桥油田聚驱原油破乳剂的研究[J]. 油田化学,2007,24(3):213-216.
- [8] 孙岩波,肖占利,陈娟,等. 注聚区采出液原油破乳及污水处理[J]. 油气田地面工程,2004,23(5):51.
- [9] 周建成,李忠正. 木素磺酸盐改性产物作聚合物驱采出液处理剂的研究[J]. 中国造纸学报,2003,18(增刊):481-485.
- [10] 梁泽生,徐伟,田云峰,等. 非聚醚型稠油破乳剂及其制备方法:中国,101255354A[P]. 2008-09-03.
- [11] Diaz M E, Montes F J, Galan M A. Langmuir films of bitumen and its fractions extracted from oil shales (Puertollano, Spain) [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(6):3455-3461.
- [12] 陈曦,曾玉彬,黄强,等. 四元共聚破乳剂合成及其破乳脱水效果评价[J]. 湖北大学学报:自然科学版,2013,35(2):205-208.
- [13] 国家石油和化学工业局. SY/T 5281—2000. 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [14] 夏立新. 油水界面膜与乳状液稳定性关系的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2003.
- [15] 张付生,张雅琴,谢慧专,等. BAHA 非聚醚型破乳剂的合成及破乳效果[J]. 石油天然气学报,2005,27(1):256-258. ■

中国成为全球油气领域技术研发主力

“油气易开采时代已结束,油气产业可持续发展越来越依靠技术创新。2012年,全球油气领域首次专利申请量达到顶峰,共计2.5807万件,以中国为优先权的专利申请占54%。中国已成为全球油气领域技术研发的主力。”2014年9月18日,国内最大的石油经济技术信息资源中心——中国石油经济技术研究院在北京发布《国外石油科技发展报告(2014)》(以下简称《报告》)。

《报告》分析,当今世界油气勘探生产面临着资源重质化、劣质化,开发条件复杂化及环保要求严格化等多重挑战。在待发现资源中,易开采的常规资源比例逐年缩小,陆上常规资源仅占11%,海上常规资源占4%,而非常规资源占比已超过一半,达52%。

为迎接未来极具挑战的资源机会,国际大石油公司争相在深水、北极、非常规及老油田提高采收率等领域展开技术创新。全球油气领域专利申请量明显增多。《报告》显示,2004年至2013年,全球油气领域平均每年申请4.7万件,与前10年相比,涨幅近1.4倍。在11个创新主力国家中,中国表现活跃,创新成果连年递增,掌握优先权的专利申请所占比例已由2003年的9%上升到2012年的54%,成为带动全球钻井、油气开采、炼油领域专利申请增长的主要力量。

发布会上,《报告》编制团队就国外老油田提高采收率技术、致密油开发关键技术、北极油气勘探开发技术、深水超深水勘探开发技术、世界重油加工技术等世界石油热点技术的最新进展,进行分析及预测。(张力)