

用黏度法确定原油乳状液的 合适破乳温度

朱红¹ 王芳辉² 王滨¹

(1. 北京交通大学理学院, 北京 100044; 2. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 使用旋转黏度计考察了油包水(W/O)型原油乳状液体系与原油乳状液加入破乳剂后的体系两者在表观黏度上的差别。分析了产生这些差别的原因, 对其中出现的特殊现象给出了合理的解释。通过对比发现 2 种体系的黏度差值与适宜破乳温度存在一定的关系, 并通过实验进一步验证了这种关系, 为原油生产中确定适宜破乳温度提供了新途径。

关键词: 乳状液; 破乳; 黏度; 黏度降

中图分类号: TE868

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)11-0040-03

Confirmation of proper demulsifying temperature of crude oil emulsions by viscometric method

ZHU Hong¹, WANG Fang-hui², WANG Bin¹

(1. College of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. School of Engineering of Chemical and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The difference between the crude water-in-oil emulsion and the emulsion added with demulsifier in the apparent viscosity was studied by with a rotary viscometer. The special phenomena in the process was analyzed and explained. The relationship between proper demulsification temperature and the difference of viscosity number between the two emulsions was found and verified by further experiments which gives a new way to confirm the proper demulsification temperature.

Key words: emulsion; demulsification; viscosity; viscosity fall

目前世界上开采出的原油有近 80% 以乳状液存在^[1], 不能直接应用, 因此在使用之前会面临破乳的问题。多年的探索研究出了多种有效的破乳方法, 主要有超声波^[2]、无机微孔膜法^[3]、微波辐射^[4]、研磨^[5]、涡旋电场^[6]、新型膜法^[7-10]和化学药剂^[11](破乳剂)破乳, 其中破乳剂破乳是目前使用最广泛的。用破乳剂破乳, 破乳温度是一个很关键的因素, 在破乳剂破乳的实验室研究中通常是使用瓶试法(按石油天然气行业标准 SY 5281-91/2000 的规定), 此方法的缺点是确定合适的破乳温度比较费时。笔者提出了一种新方法——黏度降法来确定合适的破乳温度, 可比瓶试法节约 2/3 的时间。

1 实验部分

1.1 实验主要仪器与试剂

旋转黏度计, NXS-11A 型, 成都仪器厂; 超级恒温器, 501 型, 上海实验仪器厂; 破乳剂 TE-371, 滨洲化工厂; 原油, 胜利油田提供的孤东油田东一联原油; 高速搅拌器, 上海市弗鲁克机电设备有限公司。

1.2 乳状液的制备

将孤东原油和自来水分别加热到 60℃。将加热后的原油和自来水按体积比 6:4 混合, 高速搅拌约 3 min, 制备出原油乳状液, 通过“稀释法”确定其为油包水(W/O)型乳状液。

收稿日期: 2003-07-05

作者简介: 朱红(1957-), 女, 博士, 教授, 博导, 主要从事纳米材料、燃料电池和原油破乳研究; 王芳辉(1978-), 男, 硕士生, 通讯联系人, 0516-3995653, wfl1225@163.net。

1.3 测定黏度

在 60、65、70、75℃ 下用旋转黏度计分别测定所制备的原油乳状液和加入破乳剂 TE-371(质量分数为 1×10^{-4}) 的破乳体系的表观黏度。这需要在加入破乳剂之后的 15 min 之内测量,因为根据经验,在 15 min 之内乳状液体系还不会有水脱出,而在 15 min 后若有水脱出,会对结果产生很大的影响。

1.4 破乳实验

将制备乳状液取同体积加入 3 只具塞试管中,使用破乳剂 TE-371(质量分数为 1×10^{-4}) 分别在 55、65 和 75℃ 下破乳。记录一定时间间隔的破乳率。

2 实验结果与讨论

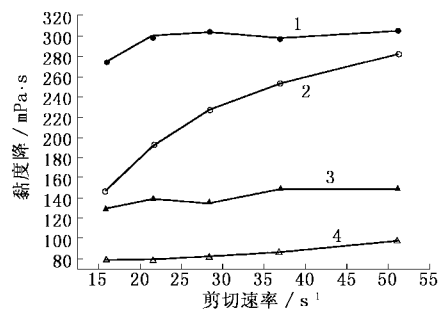
乳状液体系和破乳体系的表观黏度对比如表 1。将不同温度和不同剪切速率下两体系的黏度差值做曲线如图 1。

表 1 不同温度和不同剪切速率乳状液体系与破乳体系表观黏度对比

	剪切速率/s				
	15.89	21.57	28.38	36.89	51.08
60℃ 表观黏度/mPa·s					
乳状液	710.629	700.112	692.000	678.258	672.155
破乳体系	564.218	507.976	464.000	424.488	388.85
黏度差值	146.411	192.136	228.000	253.770	283.305
65℃ 表观黏度/mPa·s					
乳状液	678.490	673.792	658.000	632.118	616.605
破乳体系	403.523	373.744	352.000	333.746	309.969
黏度差值	274.967	300.048	306.000	298.372	306.636
70℃ 表观黏度/mPa·s					
乳状液	357.100	352.688	346.000	342.974	338.855
破乳体系	278.538	273.728	264.000	255.308	238.865
黏度差值	78.562	78.960	82.000	87.666	99.990
75℃ 表观黏度/mPa·s					
乳状液	289.251	276.36	268.00	266.074	251.086
破乳体系	160.695	136.864	132.000	116.888	99.990
黏度差值	128.556	139.496	136.000	149.186	151.096

从表 1 和图 1 可看出,使用同样的破乳剂浓度,在不同的温度下破乳剂发挥的降黏作用是不一样的。其中在 65℃ 时的降黏作用最为明显,在各剪切速率下黏度下降均在 300 mPa·s 左右。体系的表观黏度下降得越大,说明破乳剂破坏 W/O 乳状液的程度越大。在此温度点的破乳效果应该是最高的,因为 W/O 型乳状液是油相作为外相即连续相,如果连续相介质的黏度高,摩擦阻力大,较大程度上会阻止水

滴之间的相互碰撞聚结,减缓了水珠的下沉速度,因此降低原油黏度是破坏乳状液稳定性的方法之一。在 65℃ 时加入破乳剂后,体系的黏度降低很大,即连续相的黏度降低,从而有利于水珠的碰撞和聚集,能够提高破乳效率,说明破乳剂在 65℃ 时比较适合乳状液的破乳。



1—65℃;2—60℃;3—75℃;4—70℃

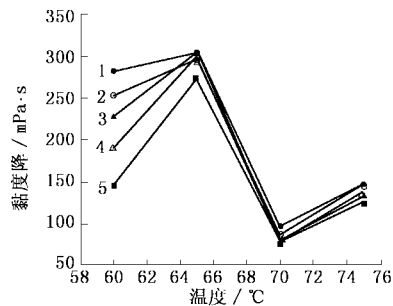
图 1 各剪切速率和温度下的黏度降图

使用破乳剂 TE-371(质量分数为 1×10^{-4}) 对孤东 W/O 原油乳状液在 55、65、75℃ 下进行破乳。所得实验数据如表 2,可以看出这与前一个实验结果刚好吻合,说明黏度降是原油破乳研究中的一个重要参数。通过表 1 的数据做一个在同剪切速率下不同温度时的黏度降曲线如图 2。

表 2 使用破乳剂 TE-371 在不同温度的破乳效果(脱水率) %

温度/℃	脱水时间/min					油水界面状况	脱出水色
	15	30	60	90	120		
55	0	3.23	45.16	67.74	74.19	齐	清
65	77.42	83.87	87.74	90.32	96.77	齐	清
75	22.58	80.65	80.10	90.32	95.48	齐	较清

注:TE-371 的质量分数为 1×10^{-4} 。



剪切速率/s⁻¹:1—51.08;2—36.89;3—28.38;4—21.57;5—15.89

图 2 不同温度下的黏度降曲线

从图 2 中可以看出在各个剪切速率下黏度随温度变化大体上呈现“N”字形。在 60℃ 和 65℃ 时,

破乳剂大大降低了外相的黏度,对原油乳状液体系造成了很严重的破坏作用,起到了较好的破乳作用。而在 70℃ 和 75℃ 时,外相的黏度降要比在 60℃ 和 65℃ 时的小得多。

在不同温度下相同量的破乳剂在同样的原油乳状液中黏度降作用相差很大。这是由于破乳剂加入到原油乳状液体系中,破乳剂取代了油水界面上的表面活性剂,可以降低乳状液的稳定性,所以温度在 60℃ 和 65℃ 时,破乳剂破坏乳状液的油水界面膜,水滴扩散到油相的扩散系数变大,增加了液滴间的相互碰撞频率与液滴间的聚结速率,增加了外相中的水含量,进而使得体系的黏度下降较大。而在 70℃、75℃ 时,温度升高使乳状液类型发生转变,从 W/O 型转变为 O/W 型,外相从油变成了水,这点可以从表 1 中可以看出。原油乳状液在 60℃ 的表观黏度在 650 mPa·s 以上,65℃ 时的表观黏度在 600 mPa·s 以上,但 70℃ 时,黏度下降到了 360~335 mPa·s,75℃ 时黏度则下降到了 290~250 mPa·s。升高温度是石油工业中比较常用的降低黏度的方法,通常的化学破乳过程常伴随加热过程,就是为了降低原油的黏度,增加化学破乳的效果^[12]。

现在主要还是采用瓶试法通过确定不同温度下的破乳率来确定乳状液的破乳温度。黏度降法与瓶试法相比,虽然两者操作都比较简单、方便,但是后者费时较长。瓶试法进行一次测定最少也要 1h,但

(上接第 39 页)

团,这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接,大大提高聚合物与片状硅酸盐间的界面相互作用;

③价廉易得,最好是现有的工业品。常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂等。

笔者选择甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为插层剂。表 1 是钠基蒙脱石与 3 种有机化蒙脱石通过 X 射线衍射分析计算出的层间距。

表 1 4 种蒙脱石的层间距

蒙脱石	Na-Mont	Org-Mont-I	Org-Mont-II	Org-Mont-III
层间距/nm	1.26	1.45	1.56	3.07

从表 1 可以看出,钠基蒙脱石经过有机化处理,其层间距都有增大,但由于 2 种插层剂对蒙脱石的相互作用不同,单独用插层剂 DMC 或 CTAB 有机化

是黏度降法却不到 15 min。

3 结语

提出了一种确定破乳温度的新方法——黏度降法。在相同条件下(同样的原油乳状液、同样的破乳浓度)选定几个可比的破乳温度点,测定原油乳状液体系和破乳体系的黏度,计算出黏度降。黏度降最大时的温度可以认为是破乳的适宜温度,省时并且操作简单。

参考文献

- [1] Bessler D U, Chilingarian G V. Surface operation in petroleum production I [M]. Dutch: Elsevier, 1987.
- [2] 孙宝江, 颜大椿等. [J]. 声学学报, 1999, 24(3): 327 - 331.
- [3] 倪邦庆, 马新胜, 等. [J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 641 - 643.
- [4] 傅大放, 吴海锁. [J]. 中国给水排水, 1998, (14): 4 - 6.
- [5] 褚莹, 宋友. [J]. 高等学校化学学报, 1996, 17(8): 1285 - 1288.
- [6] 李可彬. [J]. 环境科学学报, 1996, 16(4): 482 - 487.
- [7] 孙永. [J]. 现代化工, 2000, 20(3): 16 - 18.
- [8] 顾国兴, 郭毅力. [J]. 现代计量测试, 1997, 5(3): 47 - 50.
- [9] Hlavec M. [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 102: 1 - 7.
- [10] Srijaroonrat P, Julien E, Aurelle Y. [J]. J Membr Sci, 1999, 159: 11 - 20.
- [11] 赵国玺. 表面活性剂的物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [12] 王明光. [J]. 油气田地面工程, 1995, 14(1): 24 - 25. ■

后的蒙脱石层间距增大不明显,而采用二次插层法有机化后的蒙脱石,其层间距已增至 3.07 nm。蒙脱石层间距越大,越有利于有机分子的进入,形成新的蒙脱石有机复合物。另外插层剂 DMC 中的双键可以直接参与聚合反应,有利于蒙脱石的剥离和聚合物与蒙脱石的交联。

参考文献

- [1] 赵杏媛, 张有瑜. 黏土矿物与黏土矿物分析 [M]. 北京: 海洋出版社, 1990.
- [2] 任磊夫. 黏土矿物与黏土岩 [M]. 北京: 地质出版社, 1992.
- [3] Fetter G, et al. [J]. Clays and Clay Minerals, 1994, 42(2): 161 - 169.
- [4] 王胜杰, 李强, 王新宇, 等. [J]. 高分子学报, 1999, 2(4): 129 - 133.
- [5] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. [J]. 高分子学报, 2000, 1(2): 85 - 89.
- [6] 戈明亮, 姚 H 生, 徐卫兵. [J]. 现代塑料加工应用, 2001, 1(2): 11 - 14.
- [7] 林鸿福, 林峰, 袁慰顺. [J]. 化工新型材料, 2002, (4): 20 - 21. ■