

文章编号:1000-4092(2019)02-250-06

大庆原油组分在界面的扩张流变性质*

胡嵩霜¹, 司友华², 张磊², 张路²

(1. 中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院, 北京 102500; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要:利用悬挂滴的方法系统研究了大庆原油中四种活性组分在煤油-水间界面扩张流变性质,并深入探讨了振荡频率和质量分数的影响。结果表明,实验所用大庆原油中的四种活性组分表现出较强的界面活性,其降低界面张力能力的顺序为:胶质>沥青质>芳香分>饱和分。随着振荡频率增大,这四种活性组分的扩张模量均增大,而相角均降低。此外,随质量分数增大,实验所用大庆原油中的沥青质的扩张模量线性增加,最大值高达50 mN/m,明显高于其它三种活性组分,也比一般原油中组分的扩张模量高。与此同时,这四种大庆原油活性组分的相角随质量分数增加虽然略有加大,但数值仍然较低,其界面吸附膜表现出较强的弹性行为。图12表1参26

关键词:大庆原油;四组分分离方法;原油组分;界面扩张流变

中图分类号:TE39 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.012

目前我国在石油开采过程中加入的化学剂尤其是表面活性物质,在稳定油水乳状液方面起了重要作用。除外加表面活性物质,原油中的天然活性组分,例如饱和分、芳香分、胶质、沥青质和酸性组分等,也能在油-水界面上吸附^[1-2],形成能够阻止油水分离或聚并的界面吸附膜,从而对原油乳化和破乳产生影响。因此,研究原油活性组分在界面上的吸附行为对石油工业有重要意义。

界面流变性质是流体的特性之一,通过对体系界面流变的研究,不仅可以获得分子在界面上的排布、界面及体相间的扩散交换行为的信息,也可以了解分子在吸附过程中产生的取向变化、重排等微观过程^[3-4],对活性分子的界面行为研究有特殊意义。Verruto^[5]通过剪切流变的方法研究了pH值和电解质浓度对沥青质膜的界面流变性能,结果表明当pH≤7时,随溶液中电解质浓度增加,沥青质在界面上的相互作用逐渐增强,进而使得界面扩张模量增大。司友华等^[6]研究了含氮组分对油水界面的

扩张流变性质的影响,发现含氮组分的界面活性随氮杂环含量增加而增强。Alvarez等^[7]通过对重油组分的流变性能研究,发现胶质与沥青质相互作用形成的混合聚集体有利于界面膜的稳定。

原油的组成十分复杂,随着地质构造、生成条件以及年代不同,原油的组成和物化性质差别很大,这就造成不同地区,甚至是同一地区不同采油层位,原油的组成和性质都可能出现差别。性质和组成不同的原油,其开采以及后期加工等方案不同。为有效制定不同区块原油的开采以及加工方案,研究不同地区原油的性质十分必要。大庆油田作为国内的大型油田,近年来已有一些关于大庆原油及其活性组分的界面性质方面的研究成果^[8-13],但主要集中在界面张力性质的研究,对界面扩张流变性质的研究较少。本文通过悬挂滴法系统研究了大庆原油中的四种活性组分的界面扩张流变性质,为进一步理解原油界面膜的特性提供参考。

* 收稿日期:2018-09-23;修回日期:2018-12-15。

基金项目 国家科技重大专项“高温高盐油田化学驱提高采收率技术”(项目编号2016ZX05011-003)。

作者简介:胡嵩霜(1989-),女,工程师,中国科学院理化技术研究所物理化学专业博士(2016),目前研究方向为 α 烯烃技术开发与综合利用,电话:010-80344810, E-mail: hussh8.bjhy@sinopec.com。张路(1969-),男,博士,副研究员,本文通讯联系人,研究方向为胶体与界面化学,通讯地址:102500北京市房山区燕山凤凰亭路15号8500楼217室,电话:010-82543589, E-mail: luyiqiao@hotmail.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验用原油: 大庆油田采出原油; 航空煤油: 北京化学试剂公司, 油水界面张力约为 40 mN/m; 实验用水: 重蒸的去离子水。

SY2000 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; Vario EL 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; TRACKER 型界面扩张流变仪, 法国 TECLIS 公司。

1.2 原油活性组分分离

原油四组分的分离方法参考文献^[14]。

采用 Vario EL 元素分析仪对实验所用大庆原油中各组分的元素含量进行测定, 结果如表 1 所示。

表 1 大庆原油中各组分含量及元素分析结果

组分	含量/%	w_N /%	w_C /%	w_H /%	n_H/n_C
饱和分	73.10	<0.3	85.70	13.64	1.910
芳香分	8.32	<0.3	86.97	11.38	1.570
胶质	18.42	0.63	86.93	11.04	1.525
沥青质	0.16	0.70	87.03	10.19	1.405

1.3 界面扩张流变性测定

使用 TRACKER 流变仪在 30.0 ± 0.1 °C 条件下测量油水界面扩张流变参数^[15], 水相为实验用水, 油相为航空煤油配制的含有分离得到的大庆原油活性组分的模拟油。

该流变仪的工作原理是: 在针尖末端形成液滴并与容器中的另一种不相溶液体接触获得新鲜界面, 通过电脑控制系统设定振荡频率, 使针尖末端的液滴大小发生变化, 液滴面积的瞬间变化图像由摄像机拍摄, 然后经过软件处理, 从而获取界面张力和扩张流变参数在整个吸附过程的变化信息。当测量得到的界面张力数值达到平衡后, 改变振荡频率, 继续拍摄液滴面积在新条件下的图像, 进而分析得到相应界面扩张参数。实验中相关理论基础以及具体操作过程参见文献^[16]。

2 结果与讨论

2.1 原油组分的降低界面张力的能力

界面活性物质的基本共性是降低界面张力, 大庆原油中的四种活性组分作为天然活性物质, 其不同质量分数条件下对煤油-水界面张力(γ)的影响

如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着质量分数增加, 四种活性组分均可明显降低油水界面张力, 降低油水界面张力能力的顺序为: 胶质 > 沥青质 > 芳香分 > 饱和分。上述顺序与文献报道一致^[17], 体现出原油组分的共性。

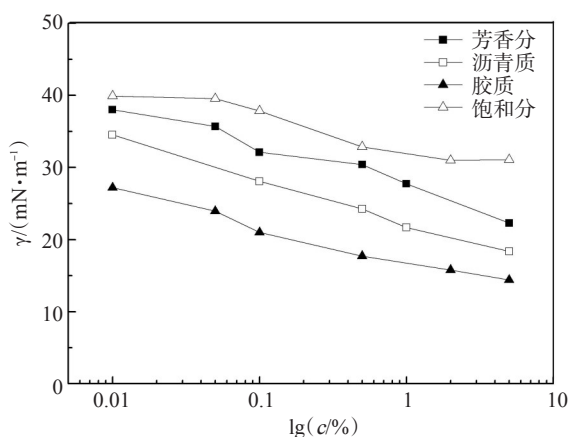


图 1 大庆原油组分的煤油模拟油与水间的界面张力稳态值随组分质量分数对数的变化

2.2 原油组分的油-水界面动态扩张流变

在乳状液形成或破乳过程中, 油-水界面的变化往往是动态过程, 因此用于表征吸附平衡状态的界面张力并没有办法完全反映界面的动态变化。事实上, 即使对于吸附平衡的界面膜也存在膜内分子与体相间的扩散交换等弛豫过程, 因此研究原油组分在非平衡情况下的油水界面性质和规律显得更为重要^[18]。

界面扩张流变是在有外界扰动的情况下进行扩张流变参数的测定, 扩张流变参数主要用于表征界面膜上分子间相互作用的强弱以及膜内分子与体相间的扩散交换的快慢等情况^[19-21]。不同原油活性组分的扩张流变性能随时间变化规律较为一致, 以沥青质为代表, 不同质量分数沥青质的油-水界面扩张模量和相角随时间变化见图 2。刚形成界面时, 扩张模量较低, 说明沥青质分子在新鲜界面上的吸附较少, 吸附分子间有较大的空隙, 因而相互作用弱; 随着吸附时间的延长, 越来越多的沥青质分子吸附在界面上, 界面膜上吸附分子间存在的空隙减小, 分子间作用力增强, 扩张模量也随之增大。

值得注意的是, 相角随时间增加并没有明显改变(图 2(b))。相角主要用于表征扩张模量中黏性部分与弹性部分的比值^[22]。扩张模量中的弹性模量 ϵ 的大小与吸附膜内分子间相互作用强弱有关,

而扩张模量中的黏性模量 ε_i 的大小则与对抗界面形变,使界面膜重新恢复平衡的各种弛豫过程快慢有关。分子间相互作用越强,扩散交换越慢,相角越小,而分子间相互作用越弱,扩散交换越快,相角越大。

对于大庆原油中沥青质而言,随着吸附时间的延长,分子吸附量的增加不仅增强了分子间相互作用,也使扩散交换等过程更加频繁。沥青质的扩张模量随时间增长明显增加,而相角随时间增加没有明显改变,这表明含大庆原油沥青质的油水界面膜的强度随着沥青质分子吸附量的增加而增大,但其黏弹特性变化不大。

除相角以外,扩张模量(ε)随界面压(π)的变化曲线及其斜率也能够定量的说明界面膜的扩张黏弹性:当扩张模量的增加仅取决于分子吸附量和分子间相互作用时,相同体系在不同浓度下的扩张模量数据大致在一个 ε - π 曲线上。对于理想体系, ε 随 π 的变化曲线的斜率等于1;当吸附分子间相互作用较强时,为非理想吸附状态, ε - π 曲线的斜率大于1^[23]。四种大庆原油活性组分的界面扩张模量(ε)随界面压(π)的变化见图3。

对于蛋白质分子或者一些具有特殊结构的表面活性剂分子来说^[23-24],其在界面上是不可逆吸附,即分子吸附在界面上后,与体相分子之间不存在扩

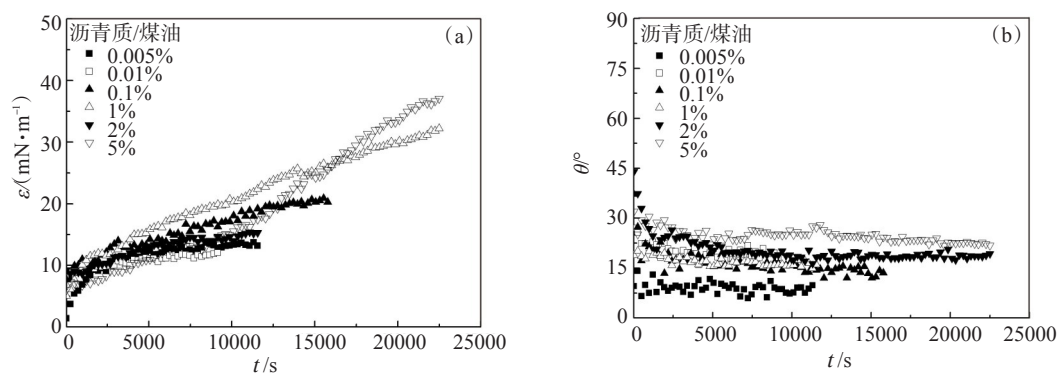


图2 大庆原油沥青质组分的动态扩张模量(a)和相角(b)(振荡频率0.1Hz)

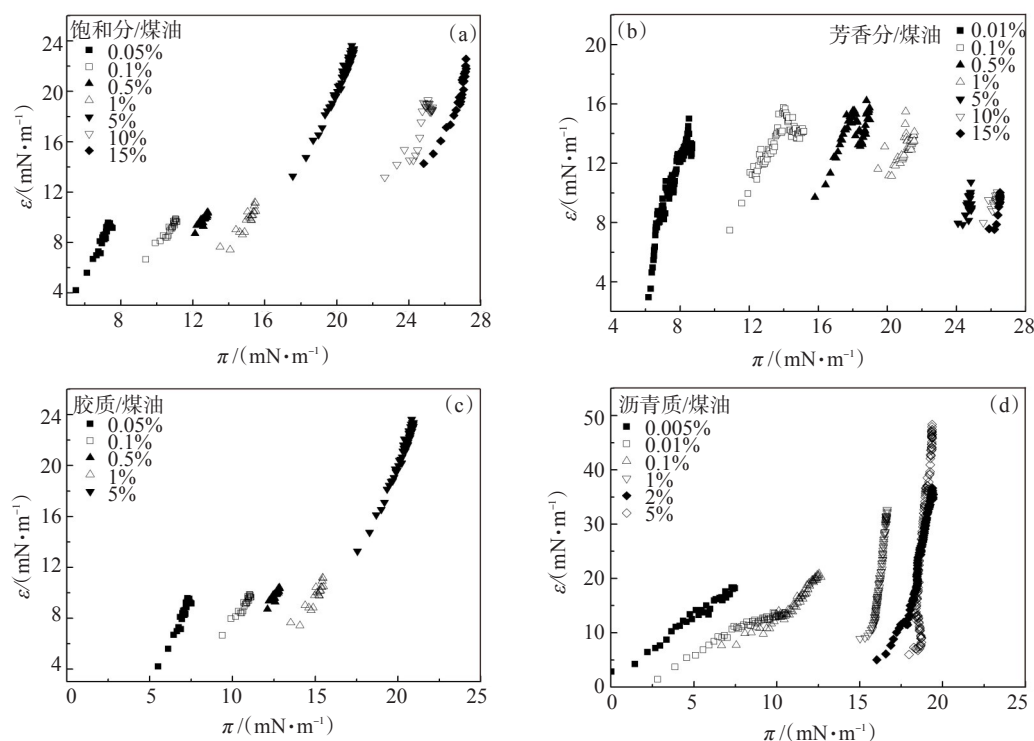


图3 大庆原油组分动态扩张模量随界面压的变化(振荡频率0.1 Hz)

散交换作用, 因此, 其不同浓度条件下的 ε - π 曲线几乎为同一条。但是从图 3 可以看出, 四种原油组分在不同浓度下的 ε - π 曲线均呈分散状态, 说明这四种组分在油水界面上吸附时存在明显的扩散交换过程。

2.3 振荡频率对原油活性组分界面扩张流变性质的影响

界面扩张参数是在外界扰动的作用下获得, 在扰动过程中, 界面膜会通过吸附分子扩散交换等过程来对抗扰动, 回到平衡状态。在界面上吸附的分子由于结构不同, 其所形成的吸附膜对抗扰动、恢复平衡的能力不同, 通过研究不同扰动条件下扩张参数的变化规律可以得到界面膜的相关性质。不同原油活性组分的界面扩张模量随振荡频率 (ω) 的变化规律较为一致, 以沥青质为代表, 不同质量分数沥青质的界面扩张模量 ε 和相角 θ 随振荡频率 ω 变化见图 4。从图 4 可以看出, 大庆原油中沥青质的界面扩张模量 ε 随 ω 增大线性增加, 而相角 θ 随 ω 增大却略有降低。这可能是因为: 当以较低的频率扰动界面时, 界面吸附膜以较慢的速度发生变化, 因此有足够的时间让沥青质分子通过扩散交换等弛豫过程来修复由扰动带来的界面面积以及界面张力的变化, 因此扩张模量较小。随着振荡频率增大, 界面膜发生形变的速度加快, 没有足够的时间让被扰动的界面膜通过弛豫过程来重新恢复平衡状态, 故扩张模量逐渐变大^[14]; 此外, 随着振荡频率增大, 弛豫过程作用时间逐渐变短, 由弛豫过程贡献的黏性模量在扩张模量中所占比例就会逐渐减少, 相角降低。

一般而言, 在一定的振荡频率下, $\lg|\varepsilon|$ - $\lg\omega$ 曲线呈线性关系, 曲线的斜率越小表明界面吸附膜的弹

性部分在扩张模量中所占比例越大^[25]。图 5 为大庆原油中 4 种活性组分所测的 $\lg|\varepsilon|$ - $\lg\omega$ 曲线斜率随其质量分数对数的变化。从图 5 可以看出, 随 4 种原油组分质量分数对数的增大, $\lg|\varepsilon|$ - $\lg\omega$ 曲线斜率增加, 但是斜率值均小于 0.4。随着 4 种原油组分质量分数的增大, 体相与界面内分子的扩散交换变得频繁, 因而界面膜的黏性部分所占比例有所增加, 而弹性部分随之减弱。 $\lg|\varepsilon|$ - $\lg\omega$ 曲线斜率虽然随着质量分数有所增加, 但是其值仍较低, 这表明由大庆原油四种活性组分所形成的界面吸附膜以弹性为主。

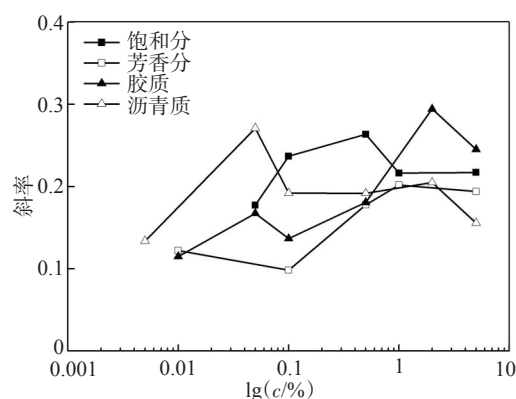


图 5 大庆原油组分的 $\lg|\varepsilon|$ - $\lg\omega$ 曲线斜率随其质量分数对数的变化

2.4 原油活性组分质量分数对其界面扩张流变性质的影响

由前文可知, 原油组分在界面膜上的吸附量增多, 不仅能增强分子间相互作用, 也会使扩散交换等变得更加频繁。而油-水体系中活性分子的浓度在一定程度上决定了界面膜上的分子吸附量。4 种大庆原油活性组分的扩张模量和相角在振荡频率 0.1 Hz 条件下随质量分数的变化见图 6。从图 6(a)

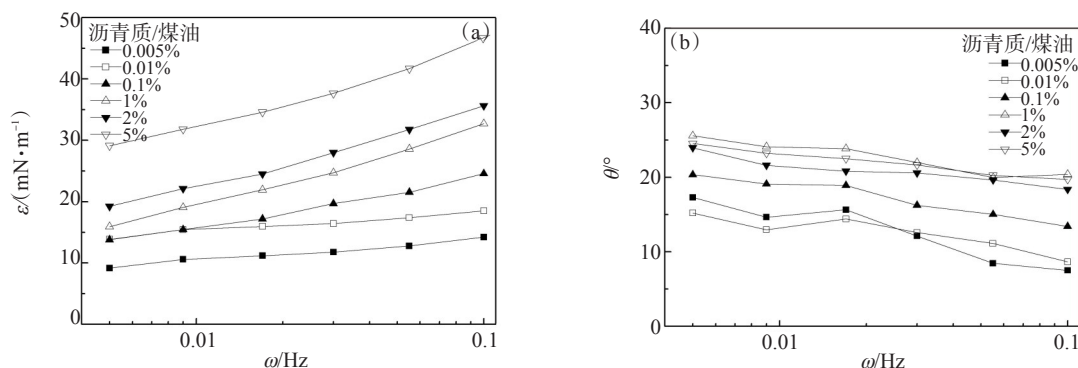


图 4 大庆原油沥青质组分的扩张模量 ε (a) 和相角 θ (b) 随振荡频率的变化

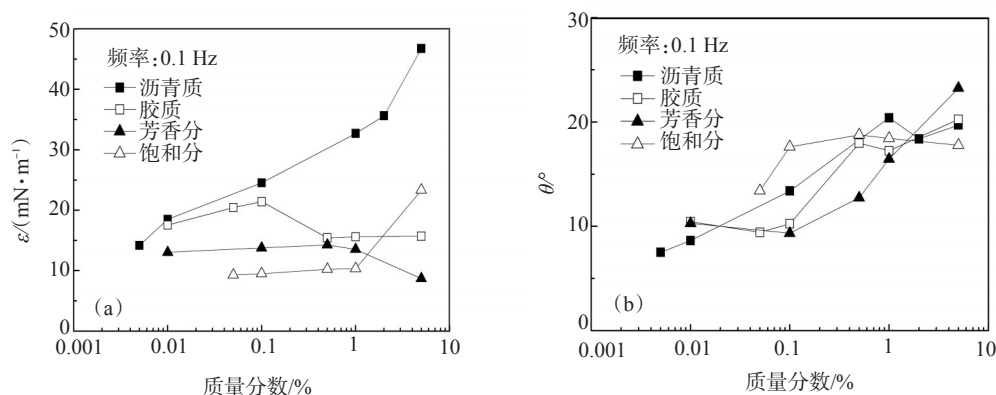


图6 大庆原油各组分在0.1 Hz时扩张模量(a)和相角(b)随质量分数的变化

可以看出,大庆原油活性组分中的胶质和芳香分的界面扩张模量随活性组分质量分数增大先增后减小,而沥青质和饱和分的界面扩张模量随活性组分质量分数增大而增加,在实验浓度范围内并未出现极大值。对于常规表面活性剂而言,当扩张模量随体相质量分数增加出现先增后减的现象时,说明在表面活性剂的质量分数较低时只有少量的表面活性分子在界面上吸附;当质量分数增加时,界面上表面活性剂分子的吸附量随之增加,吸附分子之间的相互作用增强,油-水界面张力梯度增大,因此扩张模量增加;但当表面活性剂质量分数增加到一定程度时,界面上表面活性剂分子与体相中表面活性剂分子之间的扩散交换过程显著加快,快速的扩散交换过程能够抵消界面分子吸附量增加造成的界面张力梯度,因此扩张模量降低^[5,7]。原油中的活性组分属于天然活性物质,因此同样会出现类似表面活性剂的界面现象。

从图6(b)可以看出,随质量分数增加,四种大庆原油组分的相角均增加,然而其值却较低,仅在5~20°之间变化,表明这四种大庆原油组分形成的界面吸附膜表现较强的弹性行为,与前面实验结果一致。

随质量分数增加,实验所用的大庆原油中沥青质的扩张模量在实验范围内不仅没有出现极值,并且其最大值接近50 mN/m,远高于实验所用大庆原油中的其它三种活性组分,同时也高于文献报道的国内其它地区原油组分^[17,26]。由于沥青质是一种混合物,因此不同的组成成分会影响界面吸附特征。例如,文献所报道的郑王稠油^[14],其原油中的沥青质含有大量连接羟基、氨基的稠环芳烃化合物,能

在吸附过程中通过氢键作用形成牢固的界面吸附膜,使得扩张模量增加。由此可推测,大庆原油沥青质中的界面活性物质在界面上吸附形成特殊的聚集体结构,不仅能加强界面吸附膜的强度,而且在一定程度上减弱界面吸附膜中分子与体相中分子的扩散交换,造成大庆原油沥青质具有高于文献值的扩张模量,同时在相对高的浓度时未出现极值。

3 结论

(1)实验所用的大庆原油中四种活性组分在原油中的含量从饱和分、胶质、芳香分到沥青质依次减少,且都具界面活性,其中胶质的油水界面张力值随质量分数增加降低的最明显,说明胶质在这四种活性组分中的界面活性最强。

(2)扩张模量与界面分子吸附量相关,四种大庆原油组分的动态界面扩张模量随时间的增长而增加,但是当界面上分子吸附量增加到一定程度后,界面分子与体相之间的扩散交换也随之加快,黏性部分增加,因此相角随时间增长基本不变。

(3)随振荡频率的增大,大庆原油中四种活性组分的扩张模量都增大,相角都减小。另外,在实验浓度范围内相角及 $\log|\epsilon'| - \log\omega$ 曲线斜率均较低,大庆原油中四种组分模拟油形成的界面吸附膜表现出较强的弹性行为。

(4)随着质量分数增大,实验所用大庆原油组分中的胶质和芳香分的扩张模量先增后降,出现极值,而沥青质和饱和分的扩张模量在实验范围内并未出现极值。其中沥青质扩张模量的最大值能达到50 mN/m左右,高于实验中其它三种原油组分,也比一般原油中组分的模量高。

参考文献:

- [1] SUN T L, PENG B, XU Z M, et al. Dilational viscoelasticity of interfacial film formed by active components of crude oil at oil/water interface[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2002, 18 (2): 161-165.
- [2] ALIMF, ALQAM M H, The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields [J]. *Fuel*, 2000, 79 (11): 1309-1316.
- [3] RANE J P, PAUCHARD V, COUZIS A, et al. Interfacial rheology of asphaltenes at oil-water interfaces and interpretation of the equation of state [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (15): 4750-4759.
- [4] DAN A, WUSTNECK R, KRAGEL J, et al. Adsorption and dilational rheology of mixed beta-casein/DoTAB layers formed by sequential and simultaneous adsorption at the water/hexane interface [J]. *Langmuir*, 2013, 29 (7): 2233-2241.
- [5] VERRUTO V J, LE R K, KILPATRICK P K, et al. Adsorption and molecular rearrangement of amphoteric species at oil-water interfaces [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113 (42): 13788-13799.
- [6] 司友华, 靳志强, 丰杰, 等. 大庆原油含氮组分的界面扩张黏弹性性质 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27 (5): 737-745.
- [7] ALVAREZ G, POTEAU S, ARGILLIER J F, et al. Heavy oil-water interfacial properties and emulsion stability: influence of dilution [J]. *Energy Fuel*, 2009, 23 (1): 294-299.
- [8] 严方, 谢永杰. 大庆原油四组分分析及界面性质研究 [J]. *化学分析计量*, 2009, 18(4): 20-24.
- [9] 刘立伟, 侯吉瑞, 岳湘安. 大庆原油中活性物质对界面张力的影响 [J]. *油气地质与采收率*, 2011, 18(2): 58-61.
- [10] 孙刚, 刘子威, 林梅钦, 等. Na_2CO_3 溶液与大庆原油作用对油水界面性质及乳状液稳定性的影响 [J]. *东北石油大学学报*, 2013, 37(5): 73-77.
- [11] 林梅钦, 杨红生, 乔爱军, 等. 大庆原油活性组分及相关界面性质 [J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 2003, 27(5): 92-95.
- [12] 罗澜, 赵滩, 张路, 等. 大庆原油活性组分的分离、分析及界面活性 [J]. *油田化学*, 2000, 17(2): 156-158.
- [13] 鹿守亮, 田燕春, 王明宏, 等. 原油组分对驱油体系界面性质影响的研究 [J]. *大庆石油地质与开发*, 2005, 24(6): 82-83.
- [14] 尹志刚, 李美蓉, 蒲铭, 等. 郑王稠油四组分组成和油-水界面膜黏弹性的关系 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2014, 30(3): 536-541.
- [15] HANNISDAL A, ORR R, SJOBLUM J, et al. Viscoelastic properties of crude oil components at oil-water interfaces. 1. the effect of dilution [J]. *Disper Sci Technol*, 2007, 28 (1): 81-93.
- [16] 王宜阳, 张路, 孙涛奎, 等. 不同结构破乳剂油水界面扩张黏弹性研究 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(4): 297-301.
- [17] 方洪波, 王磊, 宗华, 等. 胜利原油各组分对界面膜扩张流变性的影响 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(5): 746-752.
- [18] 张磊, 王晓春, 宫清涛, 等. 空气/水界面 2,5-二丙基-4-十一烷基苯磺酸钠的表面动态扩张流变性质 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23 (10): 1652-1656.
- [19] MAESTRO A, KOTSMAR C, JAVADI A, et al. Adsorption of beta-casein-surfactant mixed layers at the air-water interface evaluated by interfacial rheology [J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116 (16): 4898-4907.
- [20] SHARIPOVA A, AIDAROVA S, MUCIC N, et al. Dilational rheology of polymer/surfactant mixtures at water/hexane interface [J]. *Colloid Surf A Physicochem Eng Asp*, 2011, 391 (1-3): 130-134.
- [21] HU S Sh, ZHANG L, CAO X L, et al. Influence of crude oil components on interfacial dilational properties of hydrophobically modified polyacrylamide [J]. *Energy Fuel*, 2015, 29 (3): 1564-1573.
- [22] LUCASSEN J, VAN DEN TEMPEL M, Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface [J]. *Chem Eng Sci*, 1972, 27 (6): 1283-1291.
- [23] 万芝力. 大豆蛋白-甜菊糖苷相互作用及对界面主导食品体系的调控研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [24] BOS M A, VAN VLIET T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, 91 (3): 437-471.
- [25] 张磊. 驱油表面活性剂分子结构与界面扩张流变性能关系研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(理化技术研究所), 2008.
- [26] 郑玉飞. 化学驱体系油水界面扩张流变性质研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.

Interfacial Dilational Rheology of Daqing Crude Oil Fractions

HU Songshuang¹, SI Youhua², ZHANG Lei², ZHANG Lu²

(1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 102500, P R of China; 2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P R of China)

Abstract: The interfacial dilational rheological properties of the four components of Daqing crude oil at the kerosene-water system were investigated by means of oscillating drop method. The effects of the oscillating frequency and the bulk mass fraction were detected. The experimental results showed that all of the four crude oil components had interfacial active and the order of reducing interfacial tension was as follows, resins > asphaltenes > aromatics > saturates. The dilational modulus of all crude oil fractions increased with increasing frequency while phase angle decreased. With the increase of mass fraction, the dilational modulus of asphaltenes increased linearly, and the maximum dilational modulus could reach about 50 mN/m, which was not only higher than that of the others but also higher than the crude oil fractions in other regions. The phase angle of all crude oil fractions increased with increasing mass fraction and the values were lower, appearing strongly elastic nature.

Keywords: crude oil of Daqing; SARA; crude oil fractions; interface dilational rheology