

文章编号:1000-4092(2022)03-510-09

胶质氧化程度调控对致密油乳状液界面活性的影响规律*

田宇轩^{1,2}, 戚亚明³, 韩洪晶^{1,2}, 罗新占³, 陈彦广^{1,2}, 张亚男^{1,2}, 张荣明^{1,2}

(1. 东北石油大学化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 黑龙江省石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 3. 中国石油(新疆)石油工程有限公司设计分公司, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:致密油采出液乳化稳定性强, 导致下一步破乳处理等成本较高。以吉木萨尔致密油为研究对象, 通过分析致密油组分组成, 探究胶质含量及其氧化程度调控对采出液界面稳定性的影响规律。结果表明, 吉木萨尔致密油中的胶质含量为16.83%、沥青质含量仅为0.3%, 胶质含量高可能是致密油乳状液稳定的主要原因之一。对胶质进行氧化处理后, 胶质中的氧含量增加, 并产生部分含有—COOH的物质, 使得胶质界面活性升高, 不利于破乳的进行。当以0.4% H₂O₂对胶质的氧化程度进行调控时, 可提高胶质芳香度, 降低其极性, 使得致密油与水的接触角变小, 界面张力变大, 进而降低致密油乳状液的储能模量和损耗模量, 降低界面膜强度, 有助于其破乳。在80℃下, 先以0.4% H₂O₂溶液轻度氧化预处理30 min, 再用现场用破乳剂破乳, 可使致密油乳状液脱水率由65.0%增至82.2%, 对现场致密油采出液高效破乳提供了理论支持。

关键词:致密油; 胶质; 乳状液; 氧化调控; 界面活性; 破乳

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.022

中图分类号: O648.2³:O647

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



随着我国国民经济的快速发展, 对石油等化石能源的需求不断增大, 但我国常规石油储量和开采量不断下降, 导致对国外原油的依赖接近65%, 因此致密油的开发和利用对于我国国家能源战略安全具有重要的意义。致密油是一种可以部分替代原油的资源, 由于其采出液流动性差、黏度高、破乳难等, 导致其输送和破乳等工序过程成本增高。致密油中胶质和沥青质等表面活性物质含量较高, 同时乳状液界面还存在无机机械杂质等固体颗粒物, 使得界面膜的强度较大, 导致其稳定性较高^[1-5]。由于致密油在国内处于开采初期, 对其采出液乳化性

质的研究较少。本文以新疆吉木萨尔致密油采出液为研究对象, 通过分析致密油组分组成, 探究不同胶质含量对采出液胶质组分界面活性的影响规律, 并对胶质进行氧化处理, 通过氧化程度调控降低界面活性, 从而实现降低致密油破乳难度的目的。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙酮, 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; 正庚烷, 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 过氧化氢, 30%, 辽宁泉瑞试剂有限公司; 非离子型破乳剂(2816-1)、致密

* 收稿日期: 2021-09-28; 修回日期: 2021-11-18。

基金项目: 中国石油集团工程股份有限公司科学研究与技术开发项目“致密油采出液高效破乳研究”(项目编号2019ZYGC-03-02), 黑龙江省中央支持地方高水平人才项目“木质素定向热解与精准脱氧耦合制高品质燃油技术研究”(项目编号2020GSP17)。

作者简介: 田宇轩(1994—), 男, 东北石油大学化学工程与技术专业在读博士研究生(2020—), 研究方向为破乳剂合成及致密油采出液高效破乳, E-mail: a1049459814@163.com。陈彦广(1977—), 男, 教授, 本文通讯联系人, 研究方向为破乳剂合成及致密油采出液高效破乳, 通讯地址: 163318 黑龙江省大庆市高新技术开发区发展路199号东北石油大学化学化工学院, E-mail: ygchen79310@126.com。

油、采出废水, 新疆吉木萨尔现场。

Vario EL III元素分析仪, 德国Elementar公司; Tensor 27型傅里叶红外光谱仪、Advance-III 400 MHz核磁共振波谱仪, 德国Bruker公司; Axio Lab. A1偏光显微镜, 德国Zeiss公司; JGW-360A接触角测定仪, 承德市世鹏检测设备有限公司; TX500D旋转滴超界面张力仪, 美国科诺工业有限公司; Discovery DHR扭矩流变仪, 美国TA仪器公司。

1.2 实验方法

(1) 胶质的提取及氧化处理

采用溶剂萃取法^[6]提取致密油中的胶质, 使得胶质和轻组分分离, 然后将一定量胶质与轻组分混合, 可得到不同胶质含量的致密油。在60℃下, 分别采用体积分数为0.4%和4.0%的H₂O₂溶液对胶质氧化30 min, 分别标记为轻度氧化和重度氧化, 并对不同氧化程度的胶质进行表征分析。

(2) 致密油乳状液的制备

将提取的胶质按体积分数为5%、10%、15%和20%的比例加入到轻组分中, 在60℃下搅拌2 h, 得到不同胶质含量的致密油, 用于探究胶质含量对致密油乳状液稳定性的影响。将经0.4%和4.0%的H₂O₂溶液氧化处理的胶质按体积分数为20%的比例加入到轻组分中, 得到含不同氧化程度胶质的致密油, 用于探究不同氧化程度胶质对致密油乳状液稳定性的影响。分别将制备的致密油与采出废水在60℃下预热10 min, 然后按油、水体积比6:4混合搅拌5 min, 转速为5000 r/min, 使得致密油乳状液含水量为40%。

(3) 致密油乳状液破乳实验

将致密油乳状液置于60℃恒温水浴中预热10 min, 然后加入200 mg/L破乳剂2816-1, 每隔一定时间记录脱水量并计算脱水率。

(4) 致密油乳状液氧化破乳实验

在60℃下, 用0.4% H₂O₂对致密油乳状液进行轻度氧化预处理30 min, 然后加入200 mg/L破乳剂, 每隔一定时间记录脱水量并计算脱水率。

(5) 测试与表征

采用元素分析仪测定不同氧化程度胶质的C、H、N、S含量, 其中O含量由差减法得到。采用傅里叶红外光谱仪, 通过溴化钾压片法对不同氧化程度胶质进行红外光谱分析。采用核磁共振波谱仪, 在

400 MHz频率下测定致密油中不同氧化程度胶质中的氢分布, 样品用氘代氯仿试剂溶解。采用偏光显微镜, 在10×20倍的放大率下观察致密油乳状液中水滴的分散程度。采用接触角测定仪测定不同氧化程度胶质、不同胶质含量致密油和含不同氧化程度胶质的致密油与水的接触角。采用旋转滴超界面张力仪测定不同胶质含量致密油和含不同氧化程度胶质的致密油与水的界面张力, 温度为60℃, 转速为13 000 r/min。根据石油天然气行业标准SY/T 7549—2000《原油黏温曲线的确定》, 采用扭矩流变仪测定致密油、轻质油和不同氧化程度胶质的黏温曲线^[7], 温度为60~80℃, 剪切速率为2.0 s⁻¹; 再在60℃下测定不同胶质含量致密油乳状液和含不同氧化程度胶质致密油乳状液的黏度, 剪切速率为0~10.0 s⁻¹。采用扭矩流变仪测定不同胶质含量致密油乳状液和含不同氧化程度胶质致密油乳状液的储能模量和损耗模量, 温度为60℃, 剪切速率为0~100 s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 致密油四组分及黏度分析

吉木萨尔致密油中的饱和分为61.02%、芳香分为21.85%、胶质为16.83%、沥青质为0.3%。本文只讨论胶质对致密油乳状液稳定性的影响。胶质是一种天然的表面活性剂, 其聚集在油水界面膜外部, 能增强油水乳状液的稳定性, 从而提高破乳难度。因此, 胶质含量较高可能是导致吉木萨尔致密油破乳困难的主要原因^[8]。此外, 致密油黏度较高, 油中水滴的聚并下沉速率较低, 乳状液稳定性较强, 不利于破乳的进行。50、60、70、80℃时, 致密油的黏度分别为88、65、47、42 mPa·s, 黏度随温度的升高而降低。为了提高破乳速度, 需要选择适合的破乳温度, 为了与现场操作参数一致, 本研究采用的破乳温度不低于60℃。

2.2 胶质氧化程度调控

不同氧化程度胶质中, C、H、O、N、S的元素含量如表1所示。0.4% H₂O₂氧化胶质较未氧化胶质的H/C和O/C物质的量之比(*n*)变化较小, 而4.0% H₂O₂氧化胶质的*n*(O/C)明显提高。

表1 不同氧化程度胶质的元素分析

测定项目	未氧化胶质	0.4% H ₂ O ₂ 氧化胶质	4.0% H ₂ O ₂ 氧化胶质
C质量分数/%	85.190	84.750	74.210
H质量分数/%	11.760	11.805	10.672
O质量分数/%	2.220	2.673	14.311
N质量分数/%	0.680	0.640	0.700
S质量分数/%	0.150	0.132	0.107
<i>n</i> (H/C)	1.657	1.672	1.726
<i>n</i> (O/C)	0.020	0.024	0.145

不同氧化程度胶质的红外光谱如图1所示。胶质在2922、2851 cm⁻¹处的吸收峰为饱和烷基—CH的伸缩振动、—CH₂的对称和反对称伸缩振动；1459、1372 cm⁻¹处的对称和反对称的弯曲振动归属于胶质分子侧链中的脂肪基团；3683 cm⁻¹处的吸收峰为醇酚的—OH基团。结合上述元素分析结果，未氧化胶质和0.4% H₂O₂氧化胶质的O含量较低，说明含有少量的—OH等含氧官能团；而4.0% H₂O₂氧化胶质的O含量显著升高，说明4.0% H₂O₂会将胶质中的—OH氧化成—COOH，这不仅提高了胶质分子的极性，增强其界面活性，还会使胶质分子间以氢键的形式聚集^[16]，同时胶质分子会与水分子形成氢键，增大油水界面膜强度^[17-18]。因此，氧化胶质应选择适当的氧化程度，否则会增强乳状液的稳定性，不利于破乳的进行。

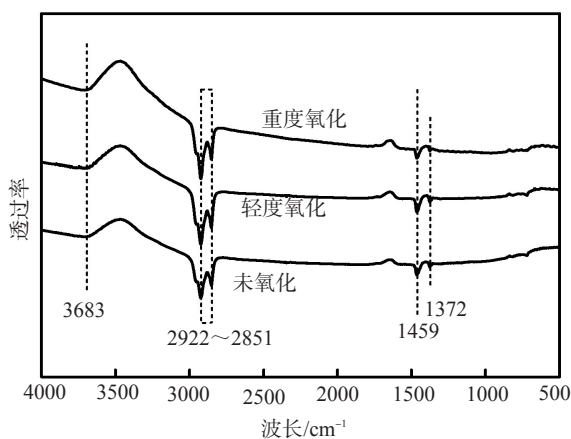
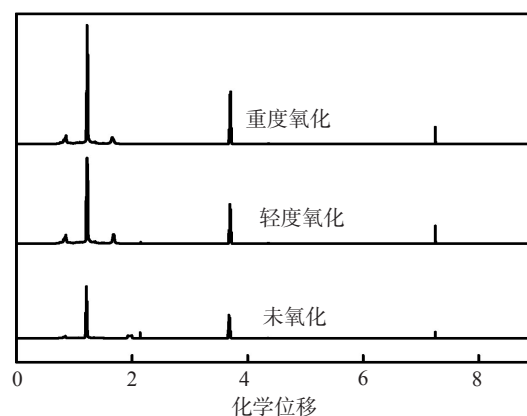


图1 不同氧化程度胶质的红外光谱

由图2可见，不同氧化程度胶质的核磁共振¹H-NMR谱图主要分为芳香烃、饱和烃和环烷烃的吸收区。不同氧化程度胶质分子中均含有稠环芳烃、甲基、亚甲基和次甲基等官能团。6.0~9.0处的吸收峰代表芳烃上的氢(H_A)；6.0~7.2处的吸收峰代表单环芳烃上的氢(H_{Ar, mono})；7.2~9.0处的吸收峰代表稠环芳烃上的氢(H_{Ar, poly})；3.4~5.0处的吸收峰代表与苯环α位连接(除甲基外)的外烷烃和环烷烃上的氢(H_{Par-Ar, Naph}^α)；1.9~3.4处的吸收峰代表苯环α位甲基上的氢(H_{Par-CH₃}^α)；1.0~1.9处的吸收峰代表与芳香环β位相连的—CH₂—或—CH—基团上的氢(H_{Par, Naph-CH₂, CH}^{β-Ar})；0.5~1.0处的吸收峰代表芳香环γ位和更远位置烷烃上的氢(H_{Par-CH₃}^{γ-Ar})^[19]。

图2 不同氧化程度胶质的¹H-NMR谱图

选择H_{Par-CH₃}^{γ-Ar}峰作为积分标准，计算出致密油中不同氧化程度胶质中各类氢含量和结构参数^[20]。由表2可见，吉木萨尔致密油胶质中没有单环芳香氢，只存在稠环芳香氢。通过计算不同氧化程度胶质的芳香度可知，0.4% H₂O₂氧化胶质的芳香度由14.95%提高到17.03%。

通过对胶质结构的研究，构建不同氧化程度胶质分子结构式，如图3所示。0.4% H₂O₂氧化胶质的芳香度增大，这可能是由于胶质分子中的环烷烃发生脱氢反应生成芳香结构^[20]，使分子对称性增强，从而降低分子的极性。而随着氧化程度的加强，胶质分子会产生大量的—COOH等极性官能团，一方面使分子极性再次增大，另一方面使胶质分子间的聚集更加紧密，同时与水分子形成氢键^[21]，增强油水界面膜强度，从而增强乳状液稳定性。

表 2 不同氧化程度胶质中各类氢的含量(%)及结构参数值

项目	未氧化胶质	0.4% H ₂ O ₂ 氧化胶质	4.0% H ₂ O ₂ 氧化胶质
H _A	0.79	1.22	1.18
H _{Ar, mono}	0	0	0
H _{Ar, poly}	0.79	1.22	1.18
H _{Par, Naph} ^{α-Ar}	23.08	18.25	15.53
H _{Par-CH₃} ^{α-Ar}	16.92	0.12	0.00
H _{Par, Naph-CH₂, CH} ^{β-Ar}	52.04	68.25	68.49
H _{Par-CH₃} ^{γ-Ar}	7.17	12.17	14.79
H ₀	59.21	80.42	83.28
N	13.84	8.12	6.68
f	6.21	6.03	5.93
C _s	72.45	70.32	62.53
C _A	12.74	14.43	11.68
f _A ^H	14.95	17.03	15.74

注: 胶质分子中芳香环上氢的质量分数: $w(H_1) = H_A/H_T \times w(H)$, $w(H)$ 为胶质分子中 H 的质量分数, $H_T = H_A + H_0 + H_f + H_N$; 胶质分子中 α 烷烃上氢的质量分数: $w(H_2) = H_{\alpha}/H_T \times w(H)$, $H_{\alpha} = H_{\text{Par, Naph}}^{\alpha-Ar} + H_{\text{Par-CH}_3}^{\alpha-Ar}$; 胶质分子中 β 、 γ 及其他位置氢的质量分数: $w(H_3) = (H_{\beta} + H_{\gamma})/H_T \times w(H)$, $H_{\beta} = H_{\text{Par, Naph-CH}_2, \text{CH}}^{\beta-Ar}$, $H_{\gamma} = H_{\text{Par-CH}_3}^{\gamma-Ar}$; 取代烷基中的平均碳数: $N = (H_{\alpha} + H_0)/H_{\gamma}$, $H_0 = H_{\beta} + H_{\gamma}$; 烷基的平均 C/H 质量比: $f = 12N / [(3-Z) \times N + Z]$, $Z = 1.15$; 烷基碳质量百分比: $C_s = f \times (H_2 + H_3)$; 芳香碳质量百分比: $C_A = C - C_s$, C 为胶质分子中 C 的质量分数; 芳香度: $f_A^H = C_A/C \times 100\%$ 。

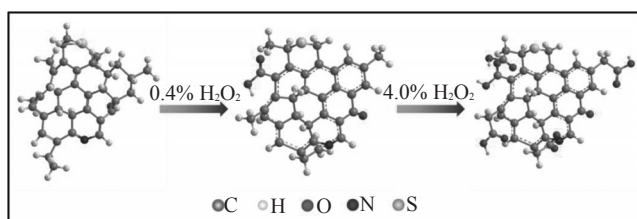


图 3 不同氧化程度胶质的分子结构片段

不同氧化程度胶质在水滴外部可能的分布情况如图 4 所示。与未氧化胶质相比, 0.4% H₂O₂ 氧化胶质在水滴外部的包裹程度低, 使水滴更容易实现聚并; 而 4.0% H₂O₂ 氧化胶质在水滴外部的包裹程度进一步提高, 说明氧化程度的控制对于乳状液的

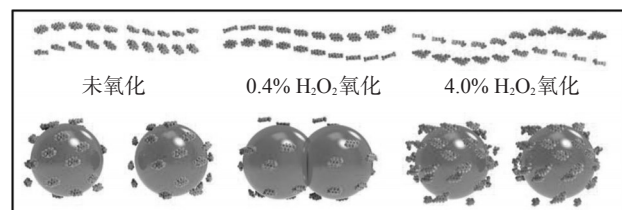


图 4 W/O 乳状液中水滴外部胶质分子可能的聚集状态

稳定性尤为重要。综上所述, 0.4% H₂O₂ 溶液对致密油中的胶质成分进行氧化处理, 可以降低致密油乳状液的稳定性, 从而降低破乳难度。

2.3 W/O 乳液分散状态分析

不同胶质含量和含不同氧化程度胶质(胶质含量 20%) 的致密油乳状液中水滴的分散情况如图 5 所示。6 组致密油乳状液均为 W/O 型。随着致密油中胶质含量的升高, 油中水滴尺寸变小且数量变多, 表明水滴的聚集程度变差, 乳状液的稳定性增强, 可见胶质能增大水滴在油中的分散程度^[22]。当含有 0.4% H₂O₂ 氧化胶质时, 油中水滴尺寸变大且数量变少, 说明用轻度氧化胶质可提高油中水滴的聚集程度, 降低乳状液的稳定性; 当含有 4.0% H₂O₂ (重度) 氧化胶质时, 油中水滴尺寸变小, 数量变多, 水滴分散程度增大, 乳状液稳定性增强, 不利于破乳的进行。

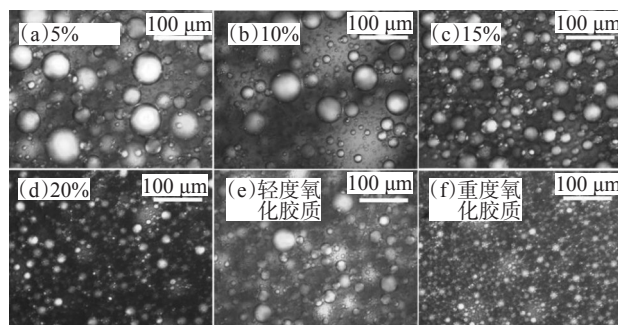


图 5 致密油乳状液的显微图像

2.4 致密油-水界面性质分析

2.4.1 接触角

油水接触角越大, 水滴越趋于球形, 油水界面势能越低, 乳状液稳定性越强。通过接触角的变化, 可以有效地分析胶质分子在油水界面上的吸附, 从而更好地了解胶质分子对致密油乳状液稳定性的作用机理^[23]。不同胶质含量致密油及含不同氧化程度胶质致密油的接触角如表 3 所示。致密油中胶质含量增大, 接触角随之增大, 油水界面势能降低, 说明致密油乳状液稳定性增加, 即胶质可以增强致密油乳状液的稳定性。用 0.4% H₂O₂ 氧化胶质后, 致密油的接触角减小, 油水界面势能增大, 乳状液的稳定性降低; 用 4.0% H₂O₂ 氧化胶质后, 致密油的接触角增大, 油水界面势能降低, 乳状液的稳定性增加。由此可知, 轻度氧化胶质可降低致密油乳状液的稳定性。

表3 不同胶质含量致密油及含不同氧化程度胶质致密油与水的接触角和界面张力

胶质体积分 数/%	氧化程度	接触角/ °	界面张力/ (mN·m ⁻¹)
5	未氧化	72.64	5.49
10	未氧化	84.62	5.38
15	未氧化	95.35	5.14
20	未氧化	100.01	4.09
20	轻度氧化	82.54	6.00
20	重度氧化	110.09	3.46

2.4.2 界面张力

致密油乳状液的稳定性可以通过油水界面张力来分析,油水界面张力越低,乳状液稳定性越强^[24]。不同胶质含量致密油及含不同氧化程度胶质致密油的油水界面张力如表3所示。随着致密油中胶质含量的增加,其与水的界面张力减小,说明胶质含量越高,乳状液稳定性越强。重度氧化胶质会大幅降低致密油与水的界面张力,不利于致密油乳状液稳定性的降低;而轻度氧化胶质可以增大致密油与水的界面张力,有效降低致密油乳状液的稳定性,降低破乳难度。

2.5 致密油组分和乳状液黏度分析

黏度是影响油水乳状液稳定性的重要因素,黏度越大,油中水滴的下落和碰撞速率越低,乳状液稳定性越强。致密油、致密油中提取的胶质和轻质油的黏温曲线如图6所示。胶质的黏度大于致密油的黏度,而提取出的轻组分黏度远低于胶质和致密油,可见胶质是增大致密油黏度的重要因素。60℃下不同胶质含量致密油乳状液的黏度如图7所示。随着胶质含量的增加,致密油乳状液的黏度增大。在60℃下,当剪切速率为10 s⁻¹、胶质含量为5%时,致密油乳状液的黏度为0.058 Pa·s;而胶质含量为20%时,致密油乳状液的黏度为0.107 Pa·s,并且此时致密油乳状液的黏度随剪切速率的升高变化缓慢,可见胶质不仅能提高乳状液的黏度,还能提高乳状液的抗剪切能力。

不同氧化程度胶质的黏温曲线如图8所示。重度氧化会增大胶质的黏度,不利于降低致密油乳状液的稳定性。轻度氧化可降低胶质的黏度,有利于降低致密油乳状液的稳定性。不同氧化程度胶质致密油乳状液的黏度如图9所示。在60℃条件下,

当剪切速率为10 s⁻¹时,重度氧化、轻度氧化和未氧化胶质的黏度分别为0.135、0.035和0.107 Pa·s。此外,重度氧化胶质致密油乳状液的黏度随剪切速率的提高变化较缓,说明其抗剪切能力更强。由此可知,重度氧化胶质会增强致密油乳状液的稳定性;轻度氧化胶质可以降低其致密油乳状液的黏度,减小水滴沉降阻力,提高水滴沉降和聚结速率,从而降低乳状液的稳定性。

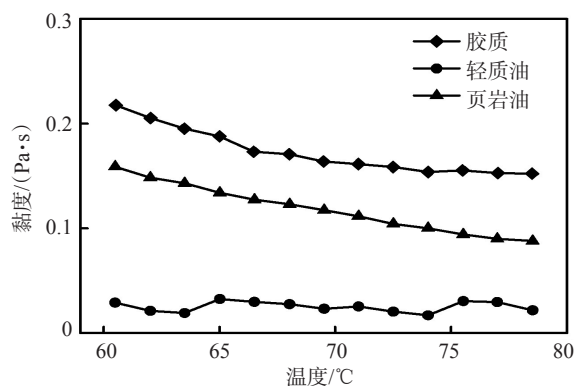


图6 致密油、胶质和轻质油的黏温曲线

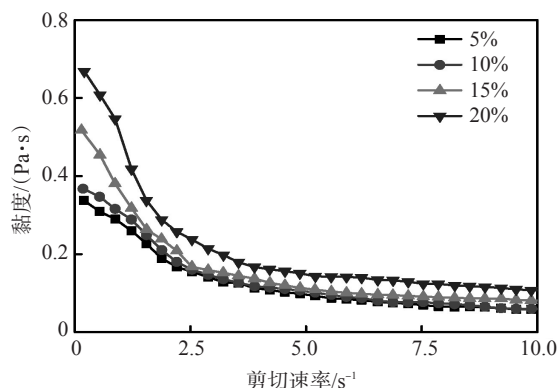


图7 不同胶质含量致密油乳状液的黏度

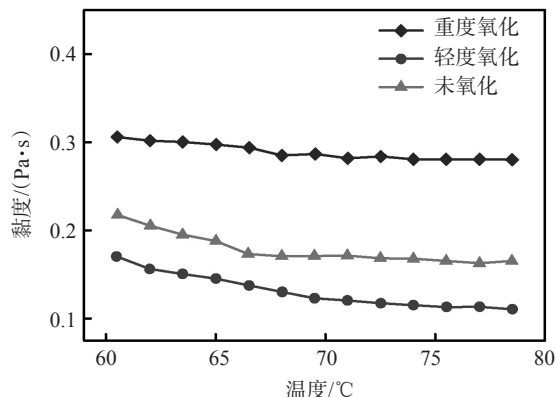


图8 不同氧化程度胶质的黏温曲线

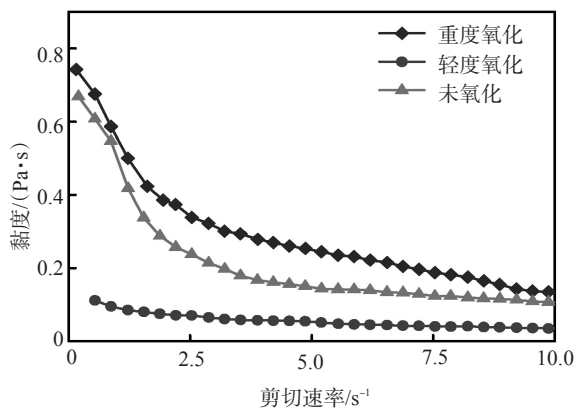


图9 不同氧化程度胶质致密油乳状液的黏度

2.6 乳状液界面流变学参数分析

乳状液水滴聚并之前,需要打开水滴外部的界面膜,因此界面膜的强度决定了水滴的结合程度^[25]。利用界面流变学参数可以判定油水乳状液的界面膜强度。储能模量又称弹性模量,反映界面膜的弹性。该值越高,达到一定弹性变形所需的应力越大,即界面膜的刚性越大,界面膜破裂越困难^[26]。损耗模量又称黏性模量,反映界面膜变形时的黏度损失。损耗模量与界面黏度成正比,也可以反映乳状液的界面膜强度,损耗模量越大,油水界面膜强度越大^[27]。

不同胶质含量致密油乳状液的储能模量和损耗模量如图 10 所示。随着胶质含量的增大,致密油乳状液的储能模量和损耗模量均增大,说明油水界面膜强度随胶质含量的提高而增大。在 60 °C 下,当剪切速率为 100 s⁻¹、胶质含量为 5% 时,致密油乳状液的储能模量和损耗模量分别为 2.071、2.588 Pa;而胶质含量为 20% 时,致密油乳状液的储能模量和损耗模量分别增至 4.042、4.570 Pa。由此可知,胶质是增大致密油乳状液界面膜强度的重要因素。

不同氧化程度胶质致密油乳状液的储能模量和损耗模量如图 11 所示。重度氧化胶质会使致密油乳状液的储能模量和损耗模量增大,油水界面膜强度增加,乳状液稳定性增强。在 60 °C 条件下,当剪切速率为 100 s⁻¹ 时,重度氧化、轻度氧化和未氧化胶质的储能模量分别为 4.217、2.760、4.042 Pa。而轻度氧化胶质可降低致密油乳状液的储能模量和损耗模量,即降低油水界面膜强度,从而有效降低乳状液稳定性,有利于破乳的进行。在 60 °C 条件

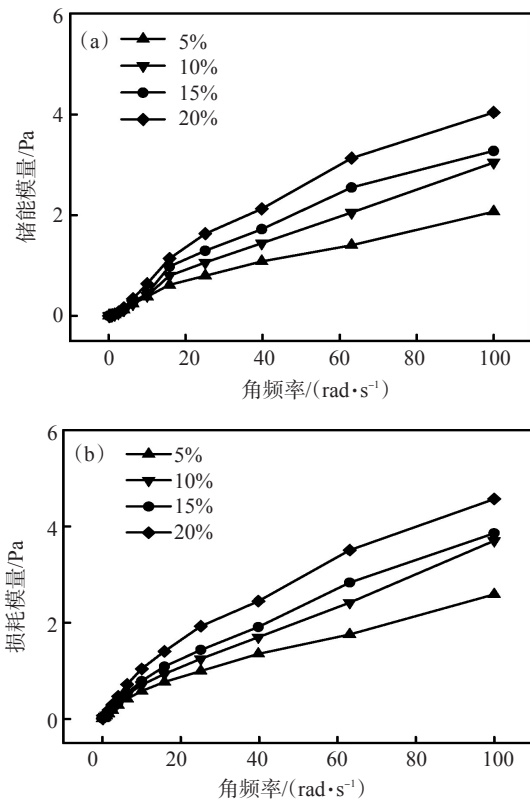


图 10 不同胶质含量致密油乳状液的储能模量(a)和损耗模量(b)

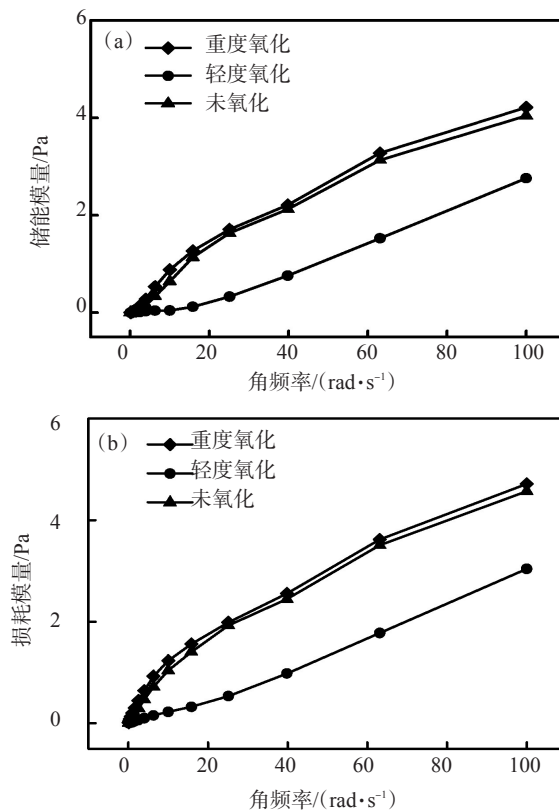


图 11 不同氧化程度胶质致密油乳状液的储能模量(a)和损耗模量(b)

下,当剪切速率为 100 s^{-1} 时,重度氧化、轻度氧化和未氧化胶质的损耗模量分别为4.712、3.041、4.570 Pa。轻度氧化胶质致密油乳状液储能模量降低了31.5%,损耗模量降低了33.5%。

2.7 胶质含量及氧化程度对破乳的影响

胶质和沥青质对油水乳状液的稳定性起重要作用,其自身具有一定的表面活性,且胶质可以通过溶剂化作用改善沥青质的分散状态,使沥青质更均匀地附着在油水界面膜外部,增强乳状液的稳定性^[9-13]。由于吉木萨尔致密油中的沥青质含量较低,其对致密油乳状液破乳的影响可以忽略不计。胶质含量为5%、10%、15%、20%的致密油在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下破乳60 min的脱水率分别为85%、80%、60%、50%。致密油的脱水率随胶质含量的升高明显降低,5%胶质含量致密油60 min脱水率可达85%,且油水界面平齐,而20%胶质含量致密油60 min脱水率仅为50%,且油水界面不平齐,可见胶质含量是影响致密油乳状液破乳的关键因素。

为降低胶质的乳化性能,对其进行了不同程度的氧化。重度氧化、轻度氧化、未氧化胶质致密油在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴条件下破乳60 min的脱水率分别为25%、85%、50%。轻度氧化胶质可提高破乳效果,且油水界面非常平齐;而重度氧化胶质反而降低了致密油脱水率,且油水界面不平齐。由此可知,通过调控氧化程度可有效降低胶质的乳化性能。

2.8 氧化预处理对破乳的促进作用

为提高致密油乳状液的脱水率,对其破乳温度进行了优化。由图12(a)可知,致密油乳状液的脱水率随温度的升高而提高,因此选择 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为吉木萨尔致密油的破乳温度。用0.4% H_2O_2 氧化胶质可以降低胶质分子极性,从而降低其界面活性。为了提高破乳效率,本实验先用0.4% H_2O_2 氧化致密油乳状液,以降低致密油中胶质的乳化性能,然后再加入破乳剂进行破乳。由图12(b)可知,用0.4% H_2O_2 对致密油乳状液轻度氧化后,其破乳效率显著提高,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的脱水率增至82.2%,且90 min即可达到破乳平衡,可为以后的工业应用提供参考。

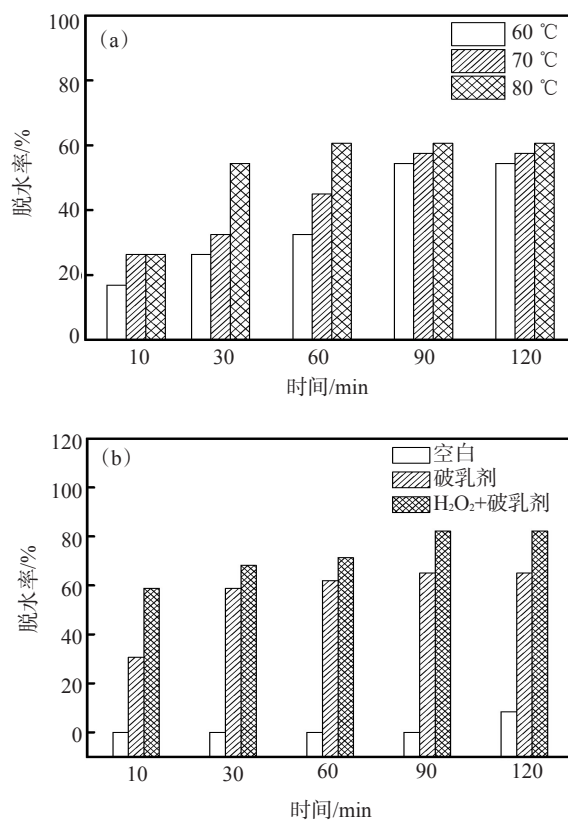


图12 温度(a)和氧化剂(b)对脱水率的影响

3 结论

通过分析吉木萨尔致密油的组分,发现胶质含量(16.93%)高为其破乳难度大的主要原因。吉木萨尔致密油黏度较大,且随温度的升高而降低,适宜的破乳温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过对胶质氧化程度的调控,可以降低致密油乳状液的稳定性。用0.4%和4.0%的 H_2O_2 溶液对提取出的胶质进行不同程度的氧化,当以0.4% H_2O_2 对胶质进行轻度氧化时,其芳香度由14.95%提高到17.03%,从而降低胶质极性和界面活性;致密油与水的接触角由 100.01° 降至 82.54° ,界面张力由 4.09 mN/m 增至 6.00 mN/m 。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,当剪切速率为 100 s^{-1} 时,致密油乳状液的储能模量降低了31.5%,损耗模量降低了33.5%,有效降低了破乳难度。对吉木萨尔致密油采出液进行轻度氧化预处理,再用200 mg/L现场用破乳剂在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 破乳90 min,可将致密油脱水率由65.0%提高到82.2%。

参考文献:

- [1] ZOLFAGHARI R, FAKHRU' L-RAZI A, ABDULLAH L C, et

- al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry [J]. *Sep Purif Technol*, 2016, 170: 377-407.
- [2] SHI C, ZHANG L, XIE L, et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM [J]. *Langmuir*, 2016, 32(10): 2302-2310.
- [3] KILPATRICK P K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions [J]. *Energ Fuel*, 2012, 26(7): 4017-4026.
- [4] DOMINIQUE L, JEAN-FRANCOIS A. Interfacial behavior of asphaltenes [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2016, 233: 83-93.
- [5] JIAN C Y, POOPARI M R, LIU Q X, et al. Reduction of water/oil interfacial tension by model asphaltenes: The governing role of surface concentration [J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(25): 5646-5654.
- [6] KLEMZ A C, WESCHENFELDER S E, NETO S, et al. Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A Review [J]. *J Pet Sci Eng*, 2021, 199: 108282.
- [7] CAO M, CHENG L S, HUANG S J, et al. Experimental study on the viscosity-temperature characteristics and rheological properties of offshore heavy oil [J]. *Int J Oil, Gas Coal Technol*, 2020, 24(4): 483-499.
- [8] 王鸿宇. 稠油乳化能力及稳定性影响因素研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2019: 4-5.
- [9] MCLEAN J D, KILPATRICK P K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 189(2): 242-253.
- [10] SPIECKER P M, GAWRYS K L, TRAIL C B, et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2003, 220(1): 9-27.
- [11] MUNOZ J A, ANCHEYTA J, CASTANEDA L C. Required viscosity values to ensure proper transportation of crude oil by pipeline [J]. *Energ Fuel*, 2016, 30(11): 8850-8854.
- [12] MOUSAVI M, ABDOLLAHI T, PAHLAVAN F, et al. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil [J]. *Fuel*, 2016, 183(1): 262-271.
- [13] LIU D W, LI C X, YANG F, et al. Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability [J]. *Fuel*, 2019, 252: 581-588.
- [14] WANG H N, MA Z Y, CHEN X, et al. Preparation process of bio-oil and bio-asphalt, their performance, and the application of bio-asphalt: A comprehensive review [J]. *J Traffic Transportation Eng (Eng Ed)*, 2020, 7(2): 137-151.
- [15] WANG D, YANG D L, HUANG C, et al. Stabilization mechanism and chemical demulsification of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry: A review [J]. *Fuel*, 2021, 286(3): 119390.
- [16] LIU D W, LI C X, ZHANG X P, et al. Polarity effects of asphaltene subfractions on the stability and interfacial properties of water-in-model oil emulsions [J]. *Fuel*, 2020, 269: 117450.
- [17] QUAN H P, XING L M. The effect of hydrogen bonds between flow improvers with asphaltene for heavy crude oil [J]. *Fuel*, 2019, 237(11): 276-282.
- [18] MA J, LI X G, ZHANG X Y, et al. A novel oxygen-containing demulsifier for efficient breaking of water-in-oil emulsions [J]. *Chem Eng J*, 2019, 385: 123826.
- [19] DANIEL M V, URIBE U N, MURGICH J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils [J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 185-192.
- [20] 张洋勇. 稠油中胶质和沥青质的低温氧化实验研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015: 30-41.
- [21] BI Y G, LI W S, LIU C C, et al. Star-shaped quaternary ammonium compounds with terminal amino groups for rapidly breaking oil-in-water emulsions [J]. *Fuel*, 2021, 304: 121366.
- [22] FAN M L, NIE C H, DU H, et al. An insight into the solar demulsification of highly emulsified water produced from oilfields by monitoring the viscosity, zeta potential, particle size and rheology [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2019, 575: 144-154.
- [23] 陶俊. 稠油乳状液破乳剂油水界面流变性对其破乳脱水性能的影响[D]. 成都: 西南石油大学, 2016: 45-48.
- [24] 郭睿, 徐康, 闫育蒙, 等. 新型树状大分子的制备及其破乳性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(6): 3363-3373.
- [25] DENG S B, BAI R B, CHEN J P, et al. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2002, 211(2): 275-284.
- [26] TAO J, SHI P, FANG S W, et al. Effect of rheology properties of oil-water interface on demulsification of crude oil emulsions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(17): 4851-4860.
- [27] 王帆. 石油磺酸盐/脂肽复配弱碱三元复合驱采出液乳化特性研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2016: 39-46.

Effect of Resin Oxidation Regulation on the Interfacial Activity of Tight Oil Emulsion

TIAN Yuxuan^{1,2}, QI Yaming³, HAN Hongjing^{1,2}, LUO Xinzhao³, CHEN Yanguang^{1,2}, ZHANG Yanan^{1,2}, ZHANG Rongming^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China; 2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China; 3. Design Branch of PetroChina (Xinjiang) Petroleum Engineering Company, Ltd, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: Tight oil has high cost of demulsification due to its strong emulsifying stability. Taking Jimusar tight oil as the research object, the effects of different resin content and oxidation degree on the interface stability of produced liquid were explored by analyzing the composition of tight oil. The results showed that the content of resin in Jimusar tight oil was 16.83%, while that of asphaltene was only 0.3%. The high content of resin might be one main reason for the stability of tight oil emulsion. After the oxidation of resin, the oxygen content in resin increased for the production of partial carboxyl substances, which increased the interface activity of the resin and thus was not conducive to demulsification. When the oxidation of resin was regulated by 0.4% H₂O₂ solution, the aromaticity increased while the polarity decreased. As a result, the contact angle between tight oil and water decreased, while the interfacial tension increased. Furthermore, the storage modulus and loss modulus of tight oil emulsion and the interfacial membrane strength decreased, which was beneficial to the demulsification. At the temperature of 80 °C, the demulsification rate of tight oil emulsion was increased from 65.0% to 82.2% by using demulsifier after the oxidation pretreatment 30 min with 0.4% H₂O₂ solution, which provided theoretical support for the efficient demulsification of produced liquid in tight oil on site.

Keywords: tight oil; resin; emulsion; oxidation regulation; interfacial activity; demulsification

(上接第465页。continued from p. 465)

Preparation and Performance Evaluation of Depressurization and Oil-displacing Agent in Low Permeability Reservoir

QU Huimin, SHANG Yan, ZHANG Guangzhong, WANG Haiyan, WEI Liangxia, DAI Qun

(Petroleum Engineering Technology Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China)

Abstract: There are some problems in water drive development of low permeability reservoirs, such as insufficient formation energy and difficult water injection. On the one hand, the water injection pressure is high and the under injection is serious. On the other hand, the formation pressure drop is large, the production capacity decreases rapidly. The oil production rate and recovery degree are low. There are still various forms of residual oil such as film or oil drop after water flooding. Aiming at such problems, the asymmetric Gemini surfactant was prepared from epichlorohydrin, dodecyl dimethyl amine and metronidazole. It was compounded with dehydrogenated rosin surfactant, cetyl alcohol and ethanol to obtain a functional injection increasing oil displacement agent. The emulsifying ability, wettability, anti-swelling, depressurization, injection increase and oil displacement effect of the agent were studied. Then it was applied on Bonan oilfield. The results showed that the functional injection increasing displacement agent could not only adsorb on the oil-water interface and reduce the oil-water interfacial tension, but also emulsify crude oil and remove the oil film. The cationic component took water as the transfer medium to form a molecular film on rock surface, which could stabilize clay, improve the wettability of rock surface, reduce injection pressure and improve water injection recovery. The functional injection increasing displacement agent had good anti swelling effect, depressurization, injection increasing and oil displacement effect when its concentration was low. In the field test of pressure flooding, the injection capacity of water injection wells and the oil production capacity of corresponding oil wells were significantly improved.

Keywords: oil displacement agent; emulsification; interfacial tension; wettability; pressure drive