文章编号:1000-4092(2022)03-529-07

结合核磁共振技术对不同含水率乳状液稳定性分析*

蒲万芬,贺 伟,鹿嘉悦,常家靖,李思颖

(西南石油大学石油与天然气工程学院,四川 成都 610500)

摘要:为了研究不同含水率乳状液的稳定性,通过分析不同含水率条件下原油和采出水的自乳化情况,同时与核磁共振技术(NMR)相结合,明确渤海A油藏的不同含水率乳状液稳定性特征。结果表明:在实验条件为65 ℃(地层温度)、转速为3000 r/min的条件下,含水率为40%和50%下原油与水完全乳化,形成油包水型乳状液(W/O),乳化效果最好,乳状液平均粒径分别1.905 μm和1.487 μm,界面张力值分别为23.93 mN/m和18.89 mN/m,乳状液最稳定。含水率为40%和50%下所形成乳状液的弛豫时间和自扩散系数最小;含水率为60%的乳状液的弛豫时间和自扩散系数次之;含水率为70%的乳状液的弛豫时间和自扩散系数最大。含水率在40%～50%时乳状液最稳定。结合核磁共振技术,乳状液平均粒径越小,黏度越大,界面张力值越低,水的驰豫时间和扩散系数越小,乳化效果越好。

关键词:稠油;界面张力;核磁共振;自乳化;稳定性
文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.025
中图分类号:TE357 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

0 前言

随着注水开发的进行,国内很多油田已经进入了“双高”即高含水、高采出程度阶段,地层中油与水主要以乳状液的形式存在。乳状液是由一种液体均匀地分散在另一种互不相溶的液体里形成的多相分散体系。常见的乳状液有两种,一种是以油为分散相、水为分散介质的水包油(O/W)型乳状液,另一种是以水为分散相、油为分散介质的油包水(W/O)型乳状液。一般W/O型乳状液的黏度较大,乳化液滴之间碰撞、合并,并逐步形成“油墙”,后续乳状液推动“油墙”运移,扩大波及面积,提高采收率[1-4]。近二十年来,核磁共振技术在石油工业中取得了巨大的发展。核磁共振流体分析仪可以对流体的氢含量、组成、黏度、氢指数(HI)、泥浆侵入、油气比、平均流速、速度分布等性质进行广泛而精确的勘探[5-7]。一直以来,关于原油乳状液的形成和稳定性还没有一个比较完整的理论。本文以渤海A油藏为研究背景,进行室内自乳化实验,结合核磁共振技术,测试乳状液的黏度、界面张力、粒径,找到几者与乳状液的稳定性之间的联系。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验用油为渤海A油藏脱水原油,黏度为66.96 mPa·s,密度为0.917 g/mL。实验用水为渤海A油藏采出水,矿化度为2315.38 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L):K^{+}+Na^{+} 721.28、Mg^{2+} 19.32、

* **收稿日期**:2021-06-30;**修回日期**:2021-09-16。
基金项目:国家自然科学基金“黏度可控的原位增黏体系构建及高效驱油机理研究”(项目编号U19B2010)。
作者简介:蒲万芬(1962—),女,教授,西南石油学院油田化学专业学士(1983),从事提高采收率、油田化学方面研究,E-mail:pwf58@163.com。贺伟(1997—),男,西南石油大学油气田开发工程在读硕士研究生(2020—),从事提高采收率方面研究,通讯地址:610050 四川省成都市新都区西南石油大学石油与天然气工程学院,E-mail:1159871402@qq.com。

Ca^{2+} 15.92、HCO_3^- 899.58、Cl^- 581.22、CO_3^{2-} 78.06，pH值为8.9。

安捷伦GC7890A液相色谱仪，美国Agilent公司；DV-III+Pro型旋转黏度计，美国Brookfield公司；DM LB2型显微镜，徕卡公司；DSA30R型全自动界面张力仪，德国克吕士公司，FJ-200-SH乳化机，浙江恒岳仪器有限公司；SPEC-RCI型多孔介质核磁渗流实验分析仪，北京斯派克科技发展有限公司。

1.2 实验方法

（1）自乳化实验

按含水率40%、50%、60%、70%将一定量的渤海A油藏脱水原油与渤海A油藏采出水混合，总体积为30 mL，然后放入65 ℃（地层温度）的水浴锅内，开启FJ-200-SH乳化机，在搅拌速率3000 r/min（剪切速率为282.3 s^{-1}）下搅拌30 min。

（2）乳状液黏度测定

采用旋转黏度计在温度65 ℃、剪切速率7.3 s^{-1}下测定所得乳状液的黏度。

（3）乳状液光学显微镜观察

将乳状液取样、涂片，采用徕卡显微镜观测乳状液的微观分布并判断其乳液类型，统计得到乳状液的粒径分布。

（4）乳状液稳定性实验

将乳状液在油藏条件（65 ℃）下密封放置，老化96 h，记录不同时间下乳状液的析水量，以评价乳状液的稳定性。

（5）界面张力测定

在65 ℃下，用全自动界面张力仪测定采出水与原油间以及不同含水率下所形成的乳状液的界面张力，取稳定值。

（6）核磁共振仪分析

采用核磁共振仪分别测定含水率50%的未搅拌油水混合液以及不同含水率的乳状液的T_1/T_2二维谱和D/T_2二维谱。

2 结果与讨论

2.1 黏度分析

在温度65 ℃，搅拌速率3000 r/min下，将渤海A油藏脱水原油与采出水开展含水率分别为40%～70%的原油自乳化实验，搅拌30 min后乳化情况见表1和表2。由表1可知，在含水率为40%、50%时，原油与采出水发生完全乳化，形成了W/O型乳状液；含水率为60%时基本乳化，为W/O型乳状液；含水率为70%时基本不乳化，但仍存在少量W/O型乳状液。不同含水率乳状液的黏度均明显高于脱水原油的（66.96 mPa·s）。当含水率小于50%时，随含水率的增大，水相增溶率增大，黏度增大；含水率为50%时，分散相体积达到最大，水相增溶率最高，黏度最高；含水率大于50%时，分散相体积变小，水相增溶率变小，黏度降低。

表1 实验条件及结果

含水率/%	黏度/(mPa·s)	乳状液类型	备注
40	433.90	W/O	完全乳化
50	986.40	W/O	完全乳化
60	264.50	W/O+W	未完全乳化
70	163.40	W/O+W	基本不乳化

表2 乳状液增溶水相体积

含水率/%	增溶水相体积/mL	增溶率/%
40	12	66.67
50	15	100.00
60	9	75.00
70	1	11.11

2.2 乳状液的微观分析

乳状液粒径特征描述的是乳状液液滴的形态，既可以在微观上看到组成特征，也可以从宏观上描述絮凝和聚结过程，其主要的参数为粒径和粒径分布[8-9]。根据乳状液基本理论，乳状液的平均粒径越小，粒径分布越均匀、越集中，随时间变化程度越小，相互融合的速度越慢，乳液越稳定[10-13]。不同含水率下原油与采出水所形成乳液的微观形貌及粒径分布如图1—图4所示。

在温度65 ℃、搅拌速率3000 r/min、搅拌时间30 min的情况下，当含水率为40%时，所形成乳状液主要以1 μm左右的小粒径液滴为主，有少量粒径在2 μm以上的液滴，平均粒径为1.905 μm，乳液内相衬度明显低于外相，因此判断乳液为油包水（W/O）型乳状液；当含水率为50%时，乳状液主要以1 μm左右的小液滴为主，并有少量粒径在2 μm以上的液滴，平均粒径为1.487 μm，乳液为油包水（W/O）型乳状液；当含水率为60%时，液滴数量明显减少，主要以2 μm左右大粒径液滴为主，平均粒径为2.04 μm，判断为油包水（W/O）型乳状液；当含水率为70%时，

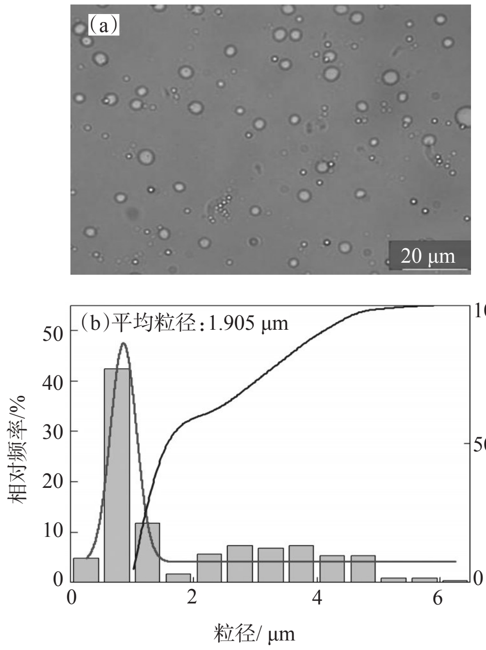


图1　含水率40%下所形成乳状液的微观形貌及粒径分布

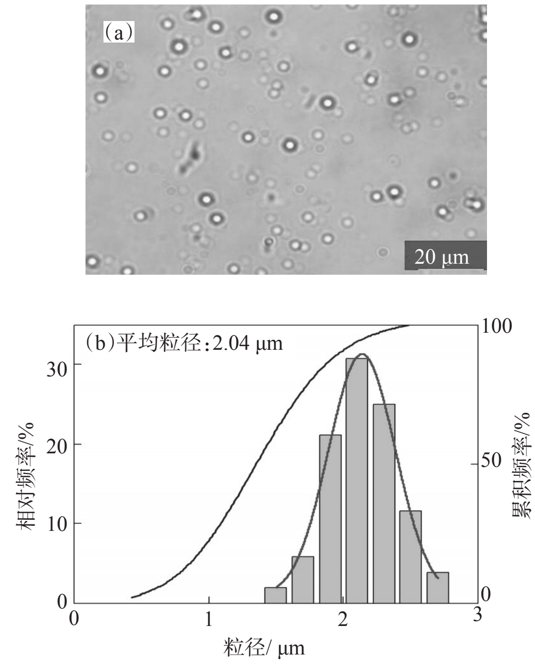


图3　含水率60%下所形成乳状液的微观形貌及粒径分布

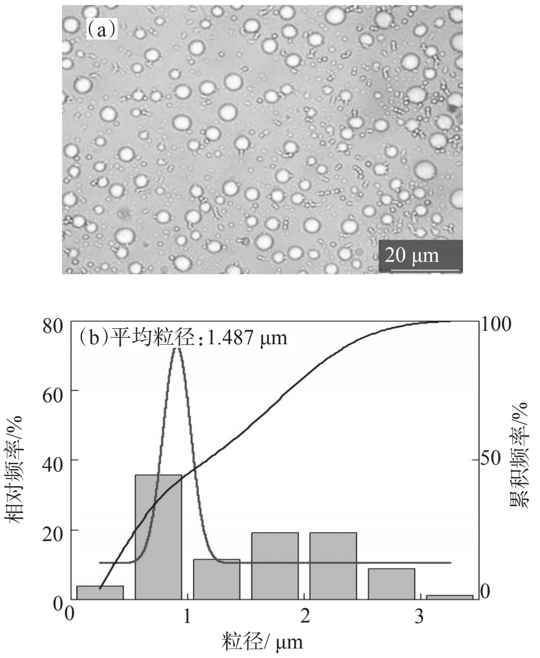


图2　含水率50%下所形成乳状液的微观形貌及粒径分布

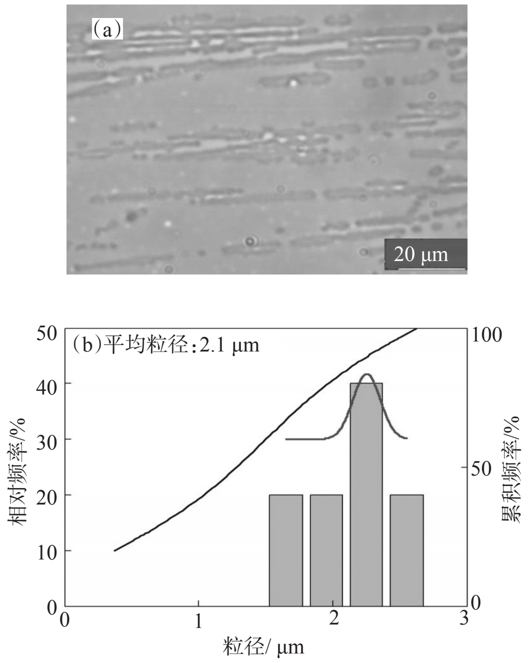


图4　含水率70%下所形成乳状液的微观形貌及粒径分布

显微镜下几乎看不见乳状液,乳状液液滴粒径大于2 μm。一般认为,平均粒径越小,粒度分布越均匀,乳状液越稳定[12-13]。由此得出,含水率为40%和50%下所形成的乳状液较为稳定,而含水率为70%下所形成的乳状液最不稳定。

2.3　界面张力分析

根据界面张力理论,乳状液稳定性影响因素之一为界面张力[14]。乳状液是一种热力学不平衡体系,液滴有自发并结以降低体系总界面能的倾向,为了减少其不稳定性,就要降低其界面张力,使体系的总能量降低[15]。原油与采出水的界面张力为56.56 mN/m,含水率40%、50%、60%、70%下所形成的乳状液的界面张力分别为23.90、318.89、34.31、58.52 mN/m。含水率50%下所形成的乳状液界面

张力最小，根据界面张力理论，初步判断含水率50%下所形成乳状液的稳定性最好，而含水率70%下所形成乳化液的稳定性最差。结合界面张力、黏度和粒径分布测试结果分析，含水率50%下所形成乳状液的界面张力降低的同时黏度增大，乳状液的平均粒径减小，乳状液的稳定性增大。

2.4　核磁共振分析

核磁共振信号主要来自于自旋的原子核，不同乳状液的核磁共振信号不相同，流体性质是影响这些特征的主要原因之一。流体的驰豫主要是由相邻自旋的随机运动引起局部磁场波动的结果[16-17]。在未搅拌的情况下，由于所测的是连续相的水，所以测试结果与含水率无关。在地层温度（65 ℃）下，对采出水+原油（50%未搅拌）进行核磁共振 D/T_2、T_1/T_2二维谱测试，结果见图5和图6。不同含水率下所形成的乳状液的 T_1/T_2二维谱见图7，D/T_2二维谱见图8。

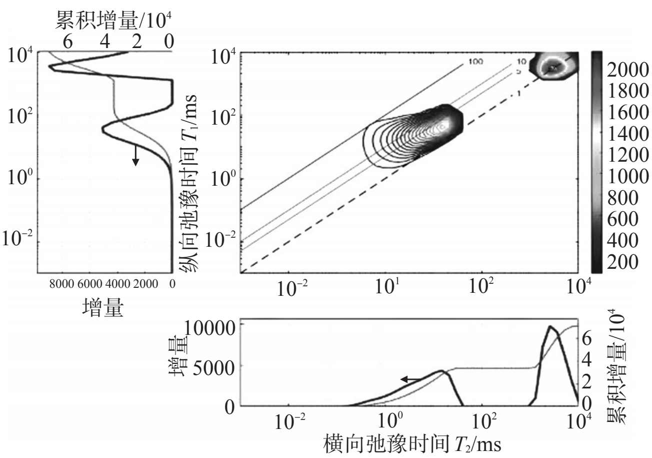


图5　采出水+原油（50%未搅拌）时的 T_1/T_2二维谱

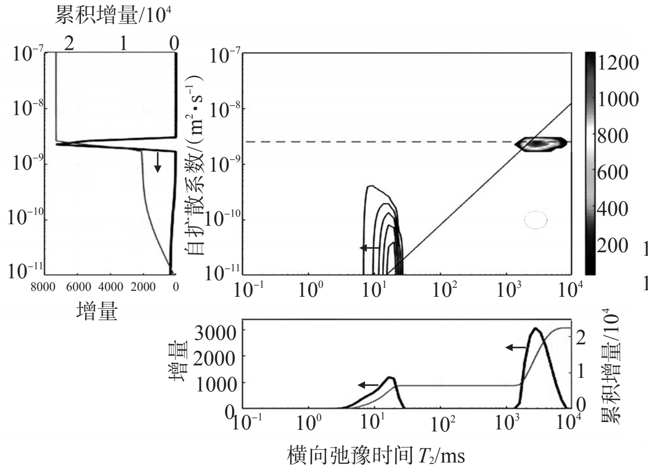
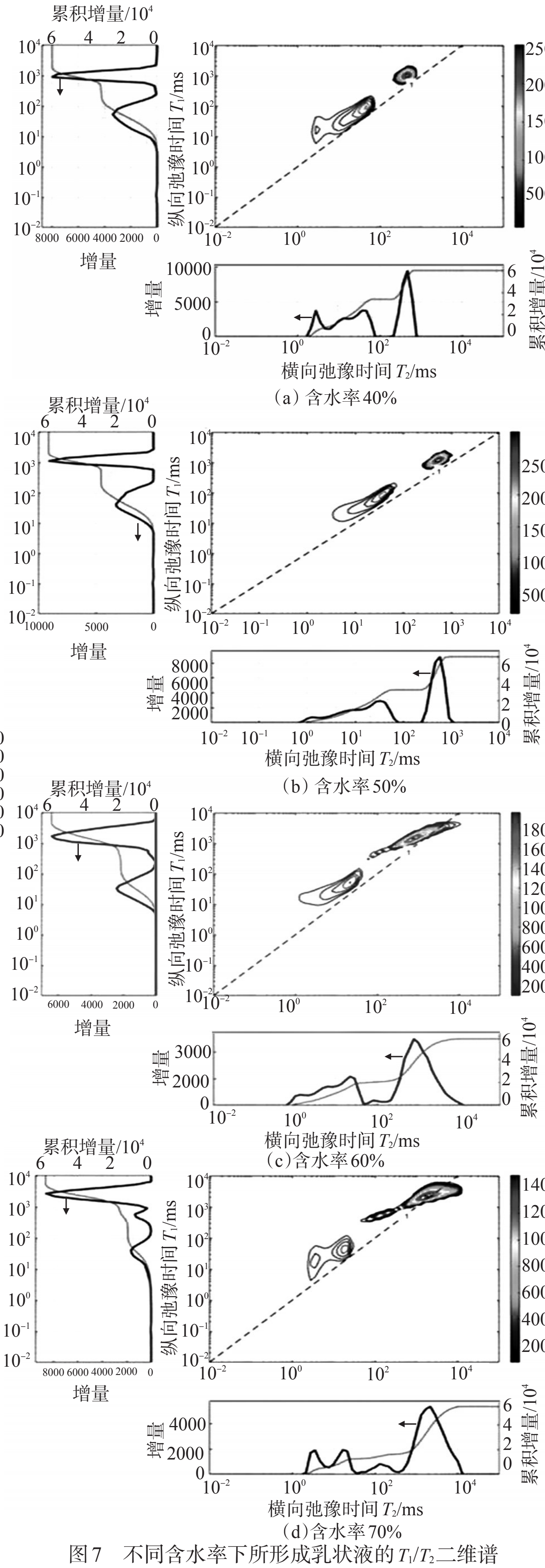


图6　采出水+原油（未搅拌50%）D/T_2二维谱



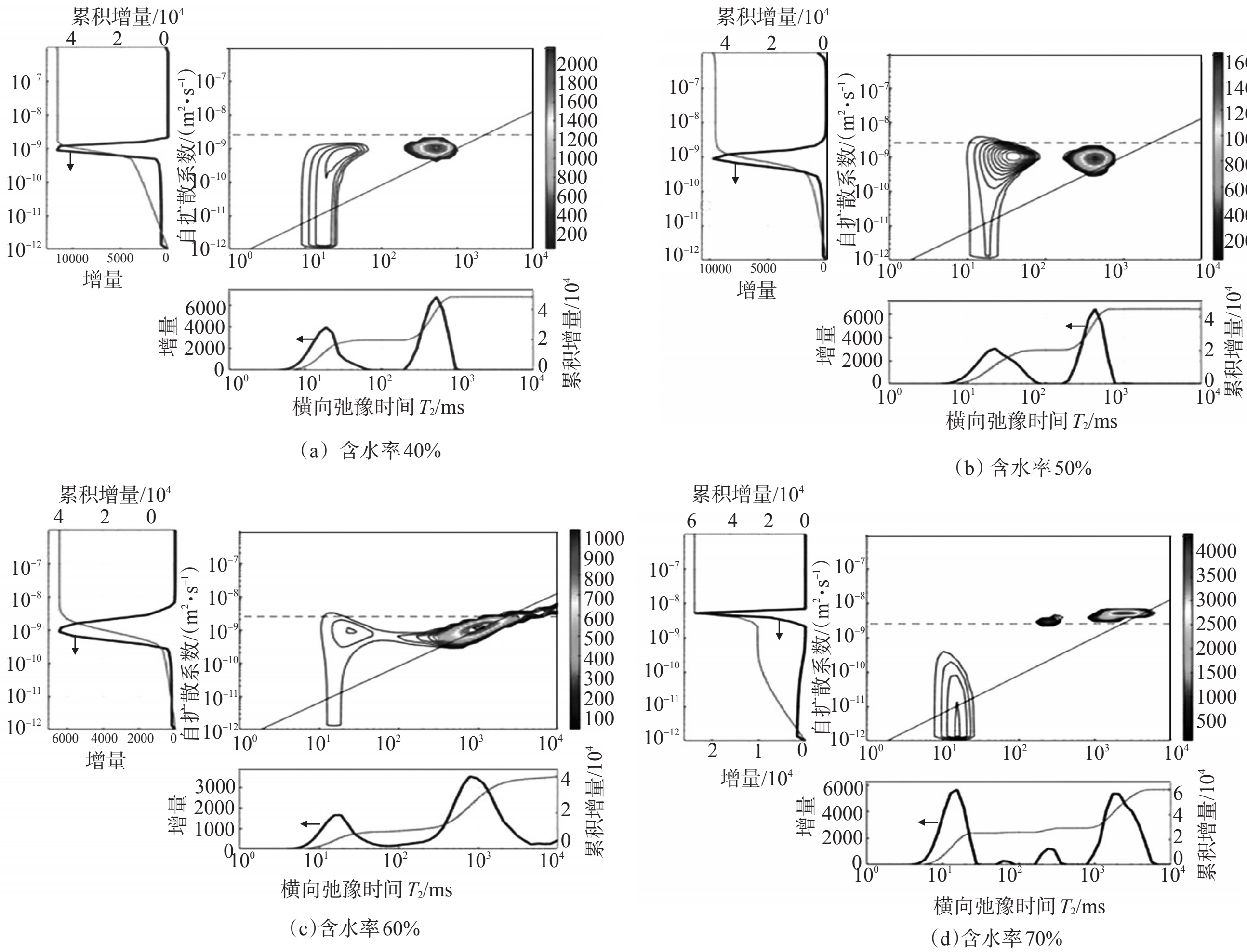
（a）含水率40%

（b）含水率50%

（c）含水率60%

（d）含水率70%

图7　不同含水率下所形成乳状液的 T_1/T_2二维谱



(a) 含水率40%

(b) 含水率50%

(c)含水率60%

(d)含水率70%

图8　不同含水率下所形成乳状液的D/T_2二维谱

由于未搅拌，所以测试的是连续相的水，由图5和图6可以得到，其纵向弛豫时间(T_1)约为3000 ms，横向弛豫时间(T_2)约为1500 ms，自扩散系数(D)约为$2×10^{-9}$ m^2/s。水作为乳化状态的"探针"，自扩散系数大、黏度低，较为活泼。

由图7可知，含水率为40%和50%下所形成乳状液的纵向弛豫时间(T_1)大致相同，约为1100 ms；含水率为60%、70%下所形成乳状液的T_1分别约为1700、3000 ms。含水率为40%、50%、60%、70%下所形成乳状液的横向弛豫时间(T_2)分别约为490、500、700、1000 ms。作T_1与T_2的比值等于1的直线，可以看出，非连续相水的T_2与T_1比值大于1(如图7a、b)，而连续相的水的T_2和T_1比值约等于1(图5和图7c、d)。综合微观分析得到，乳化使得水与原油接触面积变大，由于表面驰豫机制，水的驰豫时间变小，且驰豫时间越小乳状液粒径越小。

由图8可知，含水率为40%、50%、下所形成乳状液的自扩散系数(D)大致相同，约为$9×10^{-10}$ m^2/s；含水率为60%下所形成乳状液的自扩散系数(D)约为$1.1×10^{-9}$ m^2/s；而含水率为70%下所形成乳状液的自扩散系数(D)约为$5×10^{-9}$ m^2/s，各含水率的横向弛豫时间(T_2)数值与前文相同。由此得到，水作为乳化状态的"探针"，水自扩散系数越小，乳化效果越好，乳状液粒径越小，乳液越稳定。

2.5　乳状液的稳定性

将不同含水率下形成乳状液在65 ℃条件下密封放置老化96 h，不同时间下乳状液的析水量见表3。

含水率为40%和50%下所形成的乳状液的增溶水相体积分别为12、15 mL，老化过程中基本未发生明显的析水现象，保持良好的稳定性；含水率为60%下所形成的乳状液的增溶水相体积为9 mL，老化96 h后析出3.5 mL的水，乳状液的稳定性变差；

表3 乳状液老化过程

含水率/%	增溶水相体积/mL	不同时间(h)下的析水量/mL				
		12	24	48	72	96
40	12	0	0.5	0.8	0.8	1.0
50	15	0	0.5	1.2	1.2	1.2
60	9	0	1.5	3.0	3.5	3.5
70	1	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0

而含水率为70%的乳状液的增溶水相体积为1 mL，老化24 h后全部析出，乳状液稳定性很差。乳化液老化不是简单的析水、聚并和破乳的过程，而伴随的是水和油分子热运动，表面活性剂类型及浓度、油水质量比、乳状液体相黏度等因素会对乳状液稳定性产生影响[18]。

3 结论

乳化会使得水与油接触面积变大。乳状液平均粒径越小，黏度越大，界面张力值越低，水的弛豫时间和扩散系数越小，乳液越稳定，乳化效果越好。

分散相水相液滴由于扩散受到限制，表观自扩散系数将变小。乳状液粒径越小，受限越严重，自扩散系数较自由状态降低程度越大。

分散相水相液滴的表观自扩散系数与驰豫时间呈正相关，纵向弛豫时间(T_1)与横向弛豫时间(T_2)的比值与乳状液粒径有着负相关的关系，即比值越大，乳状液粒径越小，状态越稳定。

参考文献：

[1] 苑光宇. 化学驱乳化机理及乳化驱油新技术研究进展[J]. 日用化学工业，2019，49(1)：44-50.
[2] 杜玉海，康仕芳. 优秀原油破乳剂所具备的性能初探[J]. 高分子通报，2006(11)：92-95.
[3] 杜玉海. 高胶质沥青质稠油的特性破乳剂研究与筛选评价[D]. 天津：天津大学，2006.
[4] TORREY H C，KORRINGA J，SEEVERS D O. Magnetic spin pumping in fluids contained in porous media[J]. Phys Rev Lett，1959，3：418-419.
[5] 吴飞，范宜仁，李进，等. D-T_2二维核磁共振技术发展综述[J]. 测井技术，2015，39(3)：261-271.
[6] NMR fluid analyzer applying to petroleum industry[J]. Petrol Sci，2021，18(1)：54-91.
[7] SHI J F，DENG F，XIAO L Z，et al. A proposed NMR solution for multi-phase flow fluid detection[J]. Petrol Sci，2019，16(5)：212-222.
[8] 张连煜，宋文玲，潘静，等. 乳状液粒度分布影响因素研究[J]. 科学技术与工程，2010，10(30)：7516-7518.
[9] TAMBE D E，SHARMA M M. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions：III. Measurement of the rheological properties of colloid-laden interfaces[J]. J Colloid Interface Sci，1995，17(2)：456-462.
[10] 程航，黄翔峰，刘佳，等. 原油乳状液稳定性评价指标研究进展[C]// 上海市化学化工学会2009年度学术年会. 2009.
[11] 石静，于群，王红艳，等. 具有乳化降黏功能的新型稠油驱油剂的性能研究[C]// 中国化学会第十六届胶体与界面化学会议论文摘要集——第六分会：应用胶体与界面化学. 2017.
[12] 赵振环. 纳米二氧化钛颗粒稳定的反应型造纸施胶剂Pickering乳状液[D]. 济南：山东轻工业学院，2011.
[13] 李丽娟. 聚表剂驱采出液稳定及破乳机理[J]. 油气田地面工程，2012，31(9)：18-19.
[14] 白金美. 稠油组分及乳化剂对油水界面性质影响的研究[D]. 青岛：中国石油大学，2009.
[15] 梁保红. 耐盐的驱油用表面活性剂的研究[D]. 青岛：中国石油大学，2008.
[16] KLEINBERG R L，VINEGAR H J. NMR properties of reservoir fluids[J]. Log Analyst，1996，37(6)：20-32.
[17] CROWE M B，JASEK D E，VAN DALEN S C，et al. Measuring residual oil saturation in West Texas using NMR [C]// the SPWLA 38th Annual Logging Symposium. Houston，Texas，June 15，1997.
[18] 孙亚丹. 阴-非离子表面活性剂对稠油乳化的影响[J]. 辽宁石油化工大学学报，2020，40(2)：16-21.

Stability Analysis of Emulsions with Different Water Content Combined with Nuclear Magnetic Resonance Technology

PU Wanfen，HE Wei，LU Jiayue，CHANG Jiajing，LI Siying
(*School of Petroleum and Natural Gas Engineering*，*SouthWest Petroleum University*，*Chengdu*，*Sichuan 610050*，*P R of China*)

Abstract: In order to study the stability of emulsions with different water cut，the self-emulsification of crude oil and produced water with different water cut was analyzed，and combined with nuclear magnetic resonance (NMR)，the stability characteristics of emulsions with different water cut in Bohai Sea A reservoir was identified. The results show that under the conditions of 65 ℃

（formation temperature）and 3000 r/min rotation speed，the crude oil and water are completely emulsified at water cut of 40% and 50%，and water-in-oil emulsion（W/O）was formed，the average particle size of the emulsion was 1.905 μm and 1.487 μm，and the interfacial tension was 23.93 mN/m and 18.89 mN/m，respectively. The relaxation time and self-diffusion coefficient of the emulsion with 40% and 50% water content were the smallest，the relaxation time and self-diffusion coefficient of the emulsion with 60% water content was the second，while the relaxation time and self-diffusion coefficient of emulsion with 70% water content were the largest. When the moisture content was 40%—50%，the emulsion was the most stable. Combined with NMR technology，the smaller the average particle size of the emulsion，the higher the emulsion viscosity，the lower the interfacial tension，the smaller the relaxation time and self-diffusion coefficient，the better the emulsification effect.

Keywords: *thick oil*；*interfacial tension*；*nuclear magnetic resonance*；*self-emulsification*；*stability*

（上接第528页。continued from p.528）

Investigation of Hydrolysis Degree of HPAM in Chemical Combination Flooding System by Using HPLC

CHEN Quansheng[1,2,3]，LUAN Huoxing[1,2,3]，XU Chongjun[1,2,3]，GUAN Dan[1,2,3]，QUE Tingli[1,2,3]，MAIMAITI Patiguli[1,2,3]，SHAO Hongzhi[1,2,3]

（*1.Research Institute of Exploration and Detection，Xinjiang Oilfield Branch Company，PetroChina，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China；2. Key Laboratory of Conglomerate Reservoir Exploration and Development，CNPC，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China；3. Key Laboratory of Oilfield Chemistry Xinjiang Oilfield Sub-lab，CNPC，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China*）

Abstract: The amide groups in the polymer（partially hydrolyzed Polyacrylamide and its derivatives）used in chemical combination flooding are liable to be hydrolyzed and their properties changed，resulting in reducing the effect of chemical flooding. A rapid high-performance liquid chromatography method for the determination of the degree of hydrolysis of polymers in trace samples of chemical flooding systems was described. It was used to study the variations of polymer hydrolysis degree in chemical flooding system under different conditions. Experimental results showed that methods could be applied for determination of hydrolysis of polymers in trace sample of chemical flooding，hydrolysis of polymers in the environment of reservoir was affected by connate water，alkali type of chemical combination flooding system，temperature and other factors. The degree of hydrolysis of the polymer prepared with distilled water at 34 ℃ could be obviously detected，oilfield water of $NaHCO_3$ water-type could promote the hydrolysis of polymers. The rate of hydrolysis reaction in chemical flooding system was in turn：strong base（NaOH）systems ＞ weak base（Na_2CO_3）systems ＞ base free systems. The degree of hydrolysis of polymers in various systems increased continuously during the 90 days of experiment when the temperature was above 60 ℃，the degree of hydrolysis of polymers in strong base system was close to 60% after aged for 90 days.

Keywords: *high performance liquid chromatography*；*chemical combination flooding*；*polyacrylamide*；*hydrolysis degree*；*oilfield connate water*