文章编号:1000-4092(2021)03-482-05

基于苯乙烯焦油的水包油乳状液驱油体系的研制与性能评价*

刘冬鑫[1,2],张贵才[1],裴海华[1],葛际江[1],蒋 平[1]

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 青岛 266580;2. 中国石油大庆油田有限责任公司采油工程研究院,黑龙江 大庆 163453)

摘要:苯乙烯焦油的产量多、价廉,但利用率不高,多用于燃烧,对环境有一定的污染。为了提升苯乙烯焦油的经济附加值,同时给油田开发提供一种低成本的原材料,将苯乙烯焦油制成水包油型乳状液,用于乳状液驱油中。以乳化不稳定系数为乳化剂的指标筛选表面活性剂,将其与苯乙烯焦油混合制得水包油型乳状液,对乳状液的稳定性、流变性和驱油效果进行评价。结果表明,苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液的驱油效果较好。当聚氧乙烯醚与醇醚硫酸钠复配质量比为1∶1、总加量为0.3%时,乳状液的稳定性最好。对于黏度为185 mPa·s的普通稠油,苯乙烯焦油制备的水包油乳状液可在水驱基础上提高采出程度16.7百分点。苯乙烯焦油乳状液可用于高含水油田后期开发,提高原油采收率。图6表2参23

关键词:苯乙烯焦油;水包油乳状液;表面活性剂;采收率

中图分类号:TE357:O648.2+3 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.018

近年来,化学驱油技术已经成为中高渗油藏提高原油采收率的重要方法[1-2]。其中,乳状液驱油是将乳化剂与原油在高速搅拌下形成的水包油型乳状液注入地层,驱替水驱后的残余油[3]。在乳化捕集和乳化携带作用下,乳状液驱油比普通水驱能获得更好的洗油效率和波及系数,有效减少残余油数量,提高原油采收率[4-5]。在高含水油田水驱开发与提高采收率中,乳状液驱已成为一个新的研究方向[6]。

已有许多学者开展了乳状液驱油的研究。Demikhova等[7]研究表明在高含水油层中,注入含有疏水化合物的乳状液段塞后,累积水油比下降,产油量增加。Karambeigi等[8]在对乳状液驱油效率的研究中表明矿化度、表面活性剂浓度是影响驱油效率的主要因素,乳状液的非牛顿性和界面电势是增大毛细管数和采收率的原因。葛际江等[9]采用纳米SiO_2和表面活性剂TA-13所制备的乳状液驱油,发现乳状液不仅可以降低岩心的渗透率,还对低渗透岩心有着更好的封堵能力,低的乳状液注入速度则更有利于提高原油采收率。周亚洲等[10]发现三管并联岩心驱替中乳状液驱同比水驱可提高采收率16.98%,由于贾敏效应的存在,乳状液在多孔介质中能产生较好的封堵作用,具有较好的流度控制能力,有效防止了高渗透层中的窜流现象。Wei等[11]的岩心驱替实验结果表明,由于分散相油相产生的贾敏效应,乳状液驱的注入压力比水驱高,提高采收率的效果与高匹配系数和乳状液稳定性有关。

苯乙烯焦油作为苯乙烯工业生产的废料,产量多、价格低廉,但利用率不高,多用于燃料燃烧[12-13]。国内对苯乙烯焦油的研究较少,仅作为防水油膏及

* **收稿日期:**2020-05-03;**修回日期:**2020-06-03。

基金项目:国家重点研发计划"稠油化学复合冷采基础研究与工业示范"(项目编号2018YFA0702400),山东省自然科学基金"纳米颗粒稳定乳状液在油藏孔隙介质中形成条件及流度控制机理研究"(项目编号ZR2019MEE085)。

作者简介:刘冬鑫(1995—),女,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业硕士(2020),研究方向为提高采收率与采油化学,E-mail:1667282324@qq.com。张贵才(1966—),男,教授,本文通讯联系人,通讯地址:266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)石油工程学院,E-mail:13706368080@vip.163.com。

道路沥青的添加剂材料使用[14]。因此,为了探寻苯乙烯焦油的新用途,提升苯乙烯焦油的经济附加值,同时为油田开发提供一种低成本的原材料,本文进行了苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液驱油研究,包括乳状液的配方筛选、乳状液稳定性及流变性评价和乳状液驱油效果评价,为苯乙烯焦油乳状液驱油在高含水后期的现场应用提供理论和实验依据。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

表面活性剂吐温20(Tween-20)、吐温40(Tween-40)、吐温60(Tween-60)、吐温80(Tween-80)、十二烷基磺酸钠(SLS),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;月桂醇醚硫酸钠(SLES),含量为70%,江苏省海安石油化工厂;聚氧乙烯醚MOE-20、聚氧乙烯醚MOE-30,含量均为98%,东营同琨石油技术有限责任公司;醇醚硫酸钠(AES),含量70%,自制;聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醇醚丙撑磺酸盐(9AS-4-4),含量92.4%,自制;质量浓度为20 g/L的NaCl溶液,自制;燕山石化苯乙烯焦油,50 ℃、7.34 s^{-1}下的黏度为22.7 mPa·s;胜利孤东东一联原油,60 ℃、7.34 s^{-1}下的黏度为184.55 mPa·s;人造柱状均质岩心,直径26 mm,长80 mm,气测渗透率2 μm^2。

HH-J2型数显搅拌水浴锅,常州申光仪器有限公司;DV-Ⅱ+Pro型旋转黏度计,美国Brookfield公司;岩心驱油装置,江苏海安石油科研仪器有限公司;ME802电子天平,瑞士Mettler Toledo公司;XS-2100型生物显微镜,南京Novel公司。

1.2　实验方法

(1)乳化剂的筛选。采用乳化不稳定系数(I_{US})为乳化剂的筛选指标。I_{US}越小,乳状液越稳定,乳化剂的乳化效果越好。I_{US}的定义式为:

$$I_{US}=\frac{\int_0^t V(t)}{t} \tag{1}$$

式中,$V(t)$—乳化体系分出水相体积与时间变化的函数;t—乳化体系静止时水相分离的时间,h。

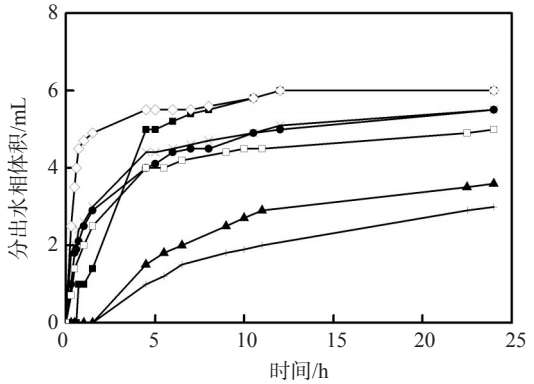
(2)乳状液的制备及性能评价。在室温下,将表面活性剂水溶液以500 r/min的速度搅拌,缓慢将苯乙烯焦油加入搅拌器中,再以900 r/min的速度搅拌4 h得到水包油型乳状液。乳状液的性能评价包括粒度分布、稳定性和流变性评价。采用电子显微镜和粒径采集软件测量乳状液的粒度分布情况;在室温下观察乳状液的油水分离情况,计算USI;采用旋转黏度计测量乳状液表观黏度随剪切速率的变化。

(3)岩心驱油实验。将岩心抽真空,饱和水、饱和油;进行一次水驱直至含水率达到98%以上时停止,计算一次水驱采收率;向岩心中注入0.5 PV的乳状液;再进行二次水驱直至含水率为98%以上时停止,计算二次水驱采收率。

2　结果与讨论

2.1　乳状液驱用表面活性剂的筛选

为了提高乳状液的耐温性及耐盐性,选用了阴、非离子型表面活性剂进行乳化剂的筛选实验。当表面活性剂质量分数为0.3%、水油体积比为5∶5、乳化温度为50 ℃时,其筛选结果如图1和图2所示。结果表明:非离子型表面活性剂MOE-20、MOE-30和阴离子型表面活性剂AES、9AS-4-4的乳化效果相对较好,形成的乳状液随时间变化分出的水相体积较少,乳化不稳定系数分别为2.2300、2.3782和3.9242、1.9017。采用稀释法判断乳状液类型,发现9AS-4-4形成的乳状液为W/O型乳状液。因此,选用AES和MOE-20及MOE-30进行表面活性剂的复配实验,乳化剂的筛选结果见表1。当MOE-20和AES按质量比1∶1复配时,二者的正协同效果最好,USI最小(1.1729)。综上,选用非离子型表面活性剂MOE-20和阴离子型表面活性剂AES作为苯乙烯焦油水包油型乳状液的复合乳化剂。



1,■,Tween-20;2,●,Tween-40;3,◇,Tween-60;4,×,Tween-80;5,□,SLES;6,+,MOE-20;7,▲,MOE-30。

图1　非离子型表面活性剂的乳化效果

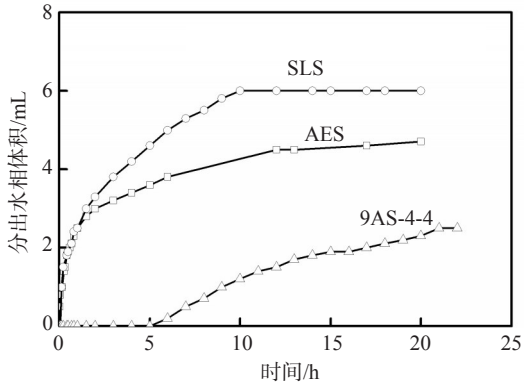


图2 阴离子型表面活性剂的乳化效果

表1 复配表面活性剂的乳化效果

表面活性剂	质量比	USI	表面活性剂	质量比	USI
MOE-20 +AES	1∶1	1.1729	MOE-30 +AES	1∶1	2.0043
	1∶2	1.7233		1∶2	1.7250
	1∶5	1.7446		1∶5	1.7328
	2∶1	3.3132		2∶1	3.0586

2.2 苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液基本性能

2.2.1 乳状液的粒径分布

采用放大倍数为10倍的生物显微镜观察苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液，结果如图3所示。苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液呈乳黄色。由于界面张力的原因，油滴在水中以球形的形式存在，乳化剂在分散相液滴周围形成了一定强度的油水界面膜。由粒径测定软件测得乳状液液滴的粒径为1～82 μm。

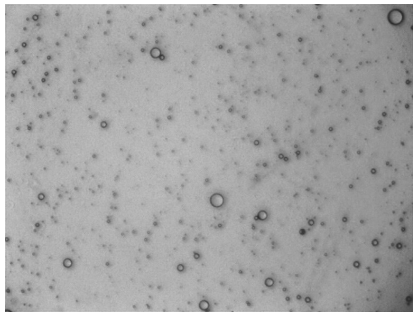


图3 苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液微观图像

2.2.2 乳状液的稳定性

在MOE-20与AES质量比为1∶1、水油体积比为5∶5、乳化强度为900 r/min的条件下常温乳化。复合乳化剂加量(0.1%～0.5%)对乳状液稳定性的影响如图4所示。当乳化剂质量分数为0.1%～0.3%时，随着乳化剂质量分数的增加，USI减小，乳状液稳定性增加。这是由于乳状液的稳定性与油水界面性质有关，特别是界面扩张黏弹性。界面扩张黏弹性反映了界面膜强度大小，界面扩张黏弹性越大，界面膜产生抵抗并恢复形变的能力越强[15]。随着乳化剂质量分数的增加，油水界面上的乳化剂含量增加，油水界面分子的相互作用增强，界面张力梯度及界面扩张模量增加，界面扩张黏弹性随之增强，油水界面膜强度增大，有利于阻碍两相液滴的聚并，同时油水界面张力下降，促使乳化体系破碎，液滴的直径变小、数目增多，使得所形成的乳状液的分散体系更加均匀，宏观表现为乳状液稳定性增加[16-17]。

当乳化剂的质量分数达到0.3%时，USI最小，乳状液的稳定性最高。继续增大乳化剂加量，USI增大。这是由于随着乳化剂质量分数的增加，阴离子型表面活性剂AES电离出的负离子对带正电荷的油滴双电层起到了压缩作用，促进小液滴聚并变成大液滴，引起乳状液分出的水相体积增多[18]。同时，在乳化剂加量较大时，随着其质量分数的增加，体相和界面之间的分子交换加快，表面活性剂分子会降低界面张力梯度，使得界面扩散模量随之下降，乳状液稳定性降低[19-20]。

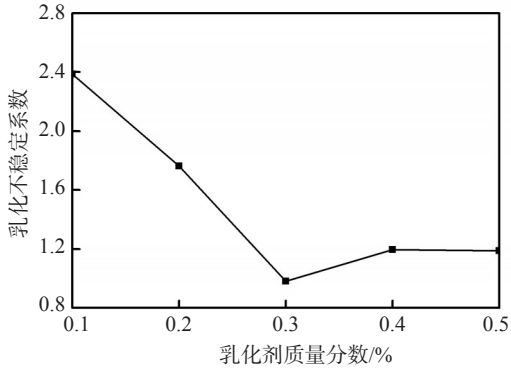


图4 乳化剂加量对乳状液稳定性的影响

2.2.3 乳状液的流变性

乳化条件为：乳化剂质量分数为0.3%，MOE-20与AES质量比为1∶1，水油体积比为5∶5，乳化强度为900 r/min。在40～70 ℃条件下，乳状液的流变性如图5所示。随着温度的升高，乳状液的黏度降低。一方面是由于温度升高，粒子间的运动加剧，

液滴间碰撞、合并的几率增大,同时吸附在油水界面上的表面活性剂分子逐渐分离出来,导致油水界面膜强度降低;另一方面由于油水界面电荷数的减少,液滴之间的静电排斥力减弱,也会使得液滴的聚并速率加快,导致了析出水相体积的增大,乳状液稳定性下降,表观黏度降低[21-22]。

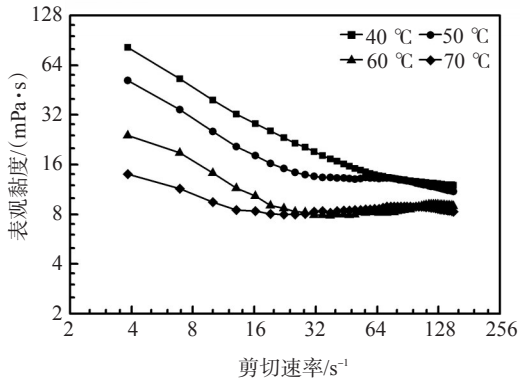


图5　不同温度下乳状液的表观黏度随剪切速率的变化

2.3　苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液驱油性能

在60 ℃下,用苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液在渗透率为2.0 μm²的岩心中进行驱油实验。驱替的原油黏度为185 mPa·s,复合表面活性剂质量分数为0.3%,水油体积比为5∶5,结果如图6所示。在初始水驱时,注入压力迅速上升达到一个小峰值,当注入水到达岩心出口端时,即水驱发生突破后,注入压力迅速下降至最小值,说明在岩心中形成了水驱通道,此时产出液含水率达到98%以上,结束初始水驱,此时水驱采出程度仅为35.7%。然后转注0.5 PV的水包油乳状液段塞,在注入0.2 PV乳状液后,注入压力开始上升,此时压力也达到一个峰值,这是由于水包油型乳状液可以通过贾敏效应封堵水流大通道[23],增加流动阻力,将后续注入乳状液转向未波及的区域,从而增大波及系数。当注入0.5 PV乳状液后,乳状液完全有效封堵了初始水驱形成的水流通道,使得后面的注入水进入未波及的区域,同时制备乳状液的苯乙烯焦油与前沿稠油相接触后,可溶解在稠油中,从而降低稠油黏度,提高稠油流度,使其他部分原油流动起来并被采出。由图可见,采出程度迅速提高且含水率出现下降。最终乳状液驱采出程度可在水驱的基础上提高16.7百分点,总采出程度可达52.4%。

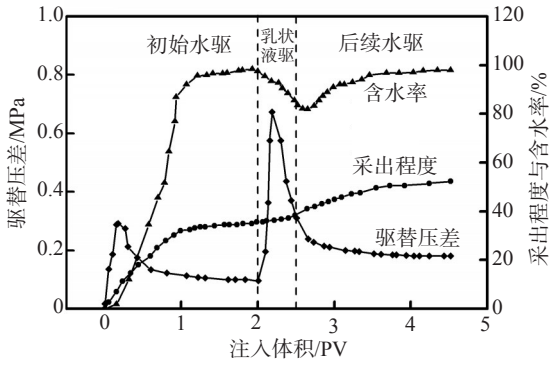


图6　乳状液驱岩心驱替曲线

其他实验条件不变,改变水油体积比进行乳状液驱油效果评价,结果如表2所示。随着水油体积比的增大,乳状液驱采出程度降低。这是由于注入乳状液时,乳状液首先在水流通道中流动,当流动受阻时,乳状液转向进入未波及区域。但乳状液的水相含量较多时,乳状液堵塞作用受到影响,乳状液驱替绕流能力下降,减小了波及系数,从而影响驱油效果。从经济因素考虑,随着水油体积比的增大,乳状液的制备材料成本降低。在综合考虑成本和乳状液驱油效果后,用苯乙烯焦油制备的水包油乳状液驱油的最优水油体积比为9∶1。

表2　水油体积比对乳状液驱油效果的影响

水油体积比	采出程度/%		
	水驱	乳状液驱	总
5∶5	35.7	16.7	52.4
7∶3	36.4	13.8	50.2
8∶2	36.1	12.1	48.2
9∶1	37.2	10.8	48.0

3　结论

为了提高化工副产物苯乙烯焦油的经济效益,将苯乙烯焦油应用于油田开发中,制成水包油型乳状液驱油剂。当非离子型表面活性剂MOE-20和阴离子型表面活性剂AES的质量分数为0.3%、MOE-20和AES复配质量比为1∶1时,所制得的乳状液最稳定。苯乙烯焦油制备的水包油型乳状液的驱油效果较好。针对黏度为185 mPa·s的普通稠油,在高含水后期的岩心驱油实验中,二次水驱后采出程度增值可达16.7百分点,为苯乙烯焦油乳状液驱油在现场的实际应用提供理论和实验支持。

参考文献：

[1] 廖广志，王强，王红庄，等. 化学驱开发现状与前景展望[J]. 石油学报，2017，38(2)：196-207.

[2] 王贵江，张杰，苑光宇，等. 中高矿化度聚表剂乳化性能及稳定乳状液驱油机理[J]. 特种油气藏，2019，26(4)：142-147.

[3] 史胜龙，汪庐山，靳彦欣，等. 乳状液体系在驱油和调剖堵水中的应用进展[J]. 油田化学，2014，31(1)：141-145.

[4] 裴海华，张贵才，葛际江，等. 化学驱提高普通稠油采收率的研究进展[J]. 油田化学，2010，27(3)：350-356.

[5] 栾和鑫，陈权生，陈静，等. 驱油体系乳化综合指数对提高采收率的影响[J]. 油田化学，2017，34(3)：528-531.

[6] RANENA V P，CARVALHO M S，ALVARADO V. Oil recovery modeling of macro-emulsion flooding at low capillary number [J]. J Pet Sci Eng，2014，119：112-122.

[7] DEMIKHOVA I I，LIKHANOVA N V，MOCTEZUMA A E，et al. Improved oil recovery potential by using emulsion flooding [C]// SPE Russian Oil and Gas Exploration and Production Technical Conference and Exhibition. Moscow，2014：1-13.

[8] KARAMBEIGI M S，ABBASSI R，ROAYAEI E，et al. Emulsion flooding for enhanced oil recovery：Interactive optimization of phase behavior，microvisual and core-flood experiments [J]. J Ind Eng Chem，2015，29：382-391.

[9] 葛际江，张强，王娜，等. 纳米SiO_2和表面活性剂协同稳定的水包油乳状液驱油性能研究[J]. 科学技术与工程，2015，15(26)：27-31.

[10] 周亚洲，殷代印，曹睿，等. 高含水后期乳状液的驱油效果与作用机理分析[J]. 油田化学，2016，33(2)：285-290.

[11] WEI Bing，NING Jian，SHANG Jing，et al. An experimental validation of a smart emulsion flooding for economic chemical EOR [C]//SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. Muscat，2018：1-11.

[12] 文卫东. 苯乙烯焦油的综合利用工艺开发[D]. 长春：吉林大学，2016：1-7.

[13] 关颖. 苯乙烯焦油的综合利用[J]. 化工科技，1994，2(2)：13-16.

[14] 杨运泉，段正康，刘文英. 苯乙烯蒸馏残焦油中粗品苯乙烯的回收工艺[J]. 化工环保，2001，21(2)：101-104.

[15] 蒲万芬，沈超，唐兴建，等. 化学驱体系油水界面扩张黏弹性研究进展[J]. 油田化学，2018，35(3)：562-570.

[16] 李传宪，杨飞，林名桢，等. 草桥稠油O/W乳状液的稳定性与流变性研究[J]. 高校化学工程学报，2008，22(5)：755-761.

[17] ABDURAHMAN N H，ROSLI Y M，AZHARI N H，et al. Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions [J]. J Pet Sci Eng，2012，90/91：139-144.

[18] 蒋华义，张兰新，孙娜娜，等. 稠油水包油型乳状液稳定性与流变性影响因素[J]. 油气储运，2018，37(10)：1121-1127.

[19] 李明，曹冲，熊可洁，等. 疏水链长对聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯界面扩张流变性质的影响[J]. 物理化学学报，2015，31(2)：322-328.

[20] ZHANG Qun，ZHOU Zhaohui，DONG Linfang，et al. Dilational rheological properties of sulphobetaines at the water-decane interface：Effect of hydrophobic group [J]. Colloids Surf A：Physicochem Eng Aspects，2014，455(1)：97-103.

[21] 冯建国，张小军，范腾飞，等. 体系pH值、乳化温度和电解质离子对异丙甲草胺水乳剂稳定性的影响[J]. 高等学校化学学报，2012，33(11)：2521-2525.

[22] 邹剑，曹哲哲，王秋霞，等. 海上稠油乳状液稳定性影响因素[J]. 油田化学，2019，36(1)：121-125.

[23] 王凤琴，曲志浩，孔令荣. 利用微观模型研究乳状液驱油机理[J]. 石油勘探与开发，2006，33(2)：221-224.

Preparation and Performance Evaluation of Oil-in-water Emulsion Oil Displacement System Based on Styrene Tar

LIU Dongxin[1,2]，ZHANG Guicai[1]，PEI Haihua[1]，GE Jijiang[1]，JIANG Ping[1]

(*1. College of Petroleum Engineering，Petroleum University of China，Qingdao，Shandong 266580，P R of China*；*2. Research Institute of Oil Production Engineering，Daqing Oilfield Company，Ltd，PetroChina，Daqing，Heilongjiang 163453，P R of China*)

Abstract: The production of styrene tar is high and the price is cheap. However，the utilization ratio of styrene tar is not high and the burning of styrene tar has pollution to environment. In order to enhance the economic value added of styrene tar and provide a kind of low-cost raw material for oilfield development，styrene tar was made into O/W emulsion used in oil displacement process. The emulsification instability coefficient was used as an emulsifier index to select surfactant. The stability，rheology behavior and oil displacement effect of O/W emulsion，that prepared by styrene tar and aqueous surfactant solution，were evaluated. The results showed that O/W emulsion prepared by styrene tar had a good oil displacement effect. The stability of the emulsion was the best when the emulsifier content was 0.3% and the mass ratio of polyoxyethylene ether to alcohol ether sodium sulfate was 1∶1. For the conventional heavy oil with viscosity of 185 mPa·s，O/W emulsion prepared by styrene tar could increase the degree of reserve recovery by 16.7 percentage points on the basis of water flooding. The emulsion prepared by styrene tar could enhance recovery at the later stage of oilfield development with high water cut.

Keywords: *styrene tar*；*O/W emulsion*；*surfactant*；*recovery factor*