

应用报告

应用报告: AR276
行业: 采油
作者: IK, DF, RM, TW, MK
日期: 07/2015

方法:



关键词: 界面流变, 油包水乳液, 脱乳剂, 原油工艺, 腐蚀



Drop Shape Analyzer –
DSA30R

定制化脱乳剂的开发

原油乳液的界面流变测量

二次和三次采油过程导致油包水 (w/o) 乳液的形成。脱乳剂破坏这些乳液，从而使原油脱水和脱盐。为了节省加工原油所需的能源，避免炼油厂准备过程中的腐蚀问题，以及减少通过管道输送石油时的压力变化，脱水是必要的。

采用振荡滴法进行界面流变测量，以选择适合实际使用的脱乳剂。该方法预测了使用脱乳剂时的结构力学稳定性，以及乳液的衰减。优化脱乳剂在原油钻井场进行了实践测试，以期油中更低的盐度和降低泵压。

背景

石油生产过程导致油包水 (w/o) 乳液的形成。这些在随后的石油回收过程中基本上有两个主要缺点。

- 1) (w/o) 乳液比油本身更粘稠，其运输（例如从生产现场到炼油厂）需要高泵功率，从而增加能量需求并对泵寿命产生不利影响。
- 2) (w/o) 乳液的分散相是含氯化物的盐水，在炼油厂制备过程中会导致腐蚀问题。

原油中的沥青烯对稳定这种乳液做出了重大作用。沥青烯在油水相边界处形成“硬”分子网格时，可稳定乳液。这种界面膜具有粘弹性特性，且具有高存储模量（= 弹性模量）。因此，本研究重点在沥青烯对薄膜稳定性的影响上。使用脱乳剂，以避免因原油生产中形成 (w/o) 乳液而出现的问题。这些分离乳液，使脱水和脱盐的原油成为可能 [1]。

选择合适的脱乳剂系统以适应全球不同原油的成分以及涉及陆上或海上钻井的情况。因此，需要对脱乳剂系统进行广泛的优化，这取决于油价，往往使脱乳剂的使用变得不经济。

为了实现个性化的匹配，最初在实验室使用少量样品对脱乳剂进行分析。如果结果令人满意，就基于在真实环境中（即油田）进行更广泛的调查，仅对结果进行一次检查就足够了。储油层中脱乳剂的专属优化将耗费大量时间和成本。在这种情况下，界面流变学是一种在模型实验中研究和优化脱乳系统的合适方法。

下文阐述了界面流变学的方法论，并介绍了如何通过模型实验得出实际原油油田的最佳结果。模型实验中优化的脱乳剂 (OU-1 + CAPB) 与成熟的工业脱乳剂 (Pralt-11A) 进行了比较。此处显示，与 Pralt-11A 相比，优化的脱乳剂可改善脱水和脱盐，并降低泵压。

实验部分

使用振荡滴法进行界面流变测量

在液滴振荡时，动态界面张力的测量是确定界面的扩张流变特性的基础 [2, 3]。此时悬滴的体积会周期性地变化，界面张力结果根据光学检测的轮廓计算为时间函数。因响应液滴振荡的界面张力的特征在很大程度上对液边界上的脱乳剂很敏感。因此，对液滴振荡的研究能够对界面层

的厚度和强度做出判断。测量原理 Fig.1 所示。

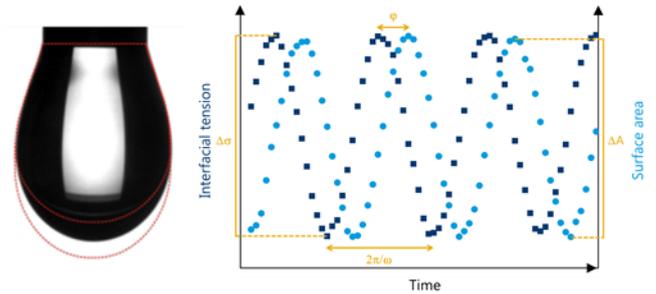


Fig. 1: 使用振荡液滴法测量界面粘弹性特性的原理图。悬挂液滴的轮廓显示在左侧。体积在固定振幅下周期性变化（由红线显示）。界面张力 ($\Delta\sigma$) 和表面积 (ΔA) 的正弦特征曲线与相移 (φ) 和振荡周期 ($2\pi/\omega$) 一起显示在右侧。

复数粘弹性模量 E^* 可以从滴表面积 (ΔA)、平均液滴表面积 (A_0) 和界面张力变化 ($\Delta\sigma$) 中计算

$$E^* = \frac{\Delta\sigma}{\Delta A/A_0}$$

粘弹性模量可以通过确定的相移 φ 将分为弹性模量 E' 和粘性模量 E'' :

$$E' = |E^*| \cos \varphi$$

$$E'' = |E^*| \sin \varphi$$

仪器和样品

使用滴形分析仪 - DSA 30 结合额外的界面流变模块（振荡滴模块，ODM）研究了不同界面的流变学特性。从原油中提取不同浓度的沥青烯的甲苯溶液被用作模型油相 [1]。模型油相液滴分散在水相中。在下一阶段，水相中也添加了各种脱乳剂。研究的脱乳剂物质在表 1 中给出。液滴振荡使用周期为 5 秒的正弦振荡。在振荡过程中，液滴表面积的变化为 $\Delta A_{max}/A_0 = 10 - 15\%$ [4]

Table 1: 使用的物质及其全名的缩写。

Abbreviation	Name of substance
OAPB	Oleyl amido propyl betaine
CAPB	Cocamidopropyl betaine
AB	Alkyl betaine
OAPDAO	Oleyl amido propyl dodecyl dimethylamine oxide
OAPTAC	Oleyl amido propyl trimethyl ammonium chloride
CTAC	Cetyltrimethylammonium chloride
OU-1	Oligourethane

结果

界面膜的流变特性

以下所有实验和结果摘自明加佐夫（俄罗斯喀山国立研究技术大学） 博士论文[1]。

第一步，借助界面流变测量，研究了溶解在甲苯和水中的沥青烯之间的界面形成稳定吸附膜的条件。在此过程中，有两个参数令人感兴趣：溶液中的沥青烯浓度和形成上述吸附膜的时间。

使用悬滴法研究了沥青烯-甲苯溶液和不同沥青烯浓度水溶液的界面张力变化 (Fig.2) 。

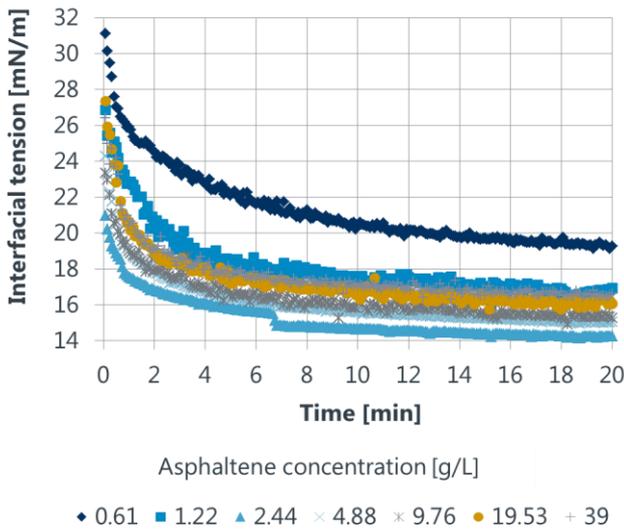


Fig. 2: 不同沥青烯浓度的甲苯溶液和水的界面张力随时间的变化。

对于所有浓度，界面张力会随时间而降低，15 分钟后，所有曲线都趋向于恒定平衡值。从确定的平衡值中，绘制了界面张力的等温线，以不同的沥青烯浓度 (图 3)。获得的等温线在 $c = 2.44$ g/L 处显示最小值，其方式与临界胶束浓度 (CMC) 类似，可能与溶液中沥青烯的聚合相关。

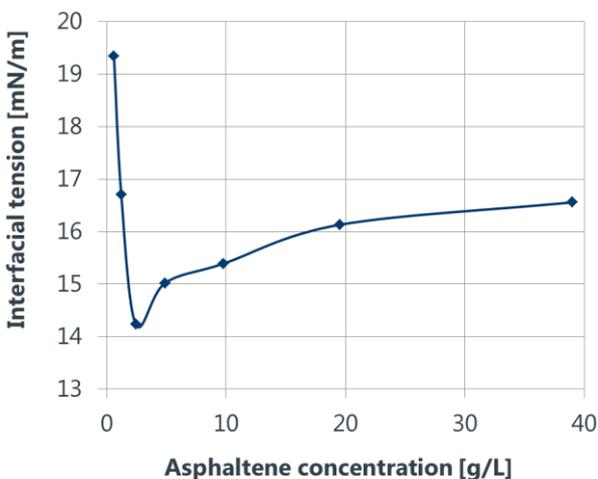


Fig. 3: 所研究的沥青烯溶液的平衡界面张力的等温线。

沥青烯浓度的界面膜的储能模量具有与 CMC [4] 类似的最大值。由于添加脱乳剂物质引起的界面流变变化可以证明在这种浓度下最敏感，因此对与 CMC 相对应的沥青烯溶液的浓度进行进一步研究。

Fig.4 显示了所调研究的不同脱乳剂物质相对于时间的变化。

由沥青烯组成的吸附层在 20 分钟内形成 (初始储能模量增加)。在进一步研究过程中 (长达 100 分钟)，沥青烯吸附层发生结构化，直到储能模量稳定为止。100 分钟后，在水相中加入不同的脱乳剂物质，并研究储能模量随时间的变化。Fig.4A 显示了离子脱乳剂和 Fig.4B 的特性，即基于低聚氨基甲酸酯的混合系统。

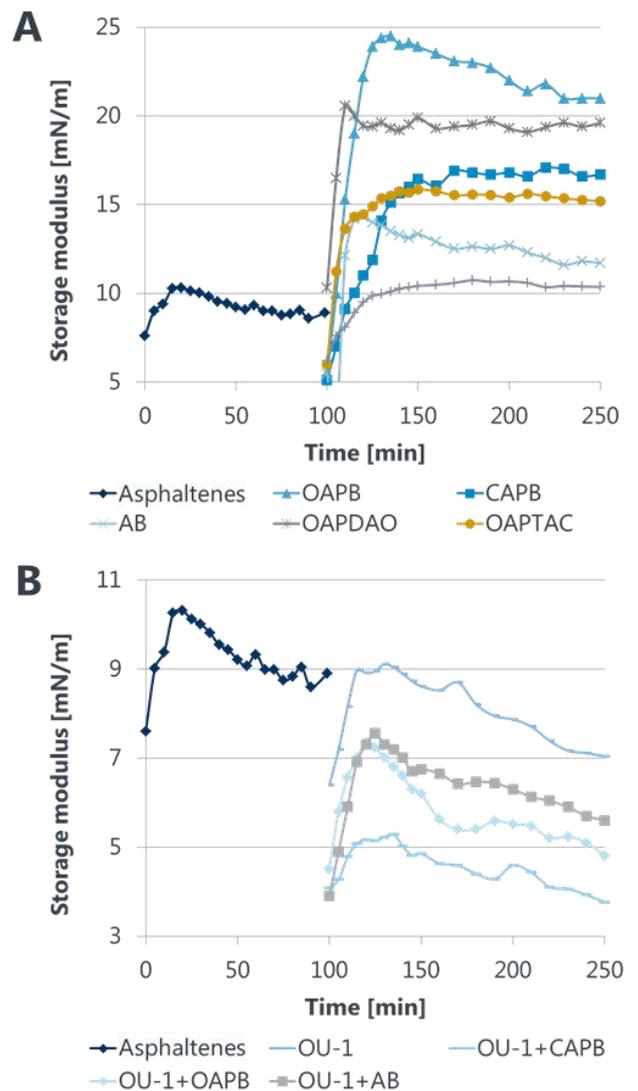


Fig. 4: 溶解在甲苯中的沥青烯和水之间的层膜存储模量变化，与时间相联，适用于以下脱乳系统：A) 离子脱乳剂；B) 基于低聚物 OU-1 脱乳剂的混合系统。

离子表面活性剂引入模型系统，导致储能模量增加 (Fig.4A)。在这里，OAPB 导致最大的测量增长。因此，离子表面活性剂不适合作为被研究系统的脱乳剂。与此相反，基于低聚物的混合系统会导致储能模量降低 (Fig.4B)

), 非常适合作为脱乳剂。混合系统 OU 1 + CAPB 显示储能模量的最低值。这与最低的机械强度相关, 并导致 (w/o) 乳液的衰减。

因此, 系统 OU-1 + CAPB 代表了一系列初步研究中的最佳脱乳器。

现场试验中两个脱乳剂的比较

由于初步实验而优化的寡聚氨酯和离子破乳剂 (OU-1 + CAPB) 的混合物导致乳液的结构机械强度降低。此优化的脱乳器系统随后在现场试验中进行了测试。

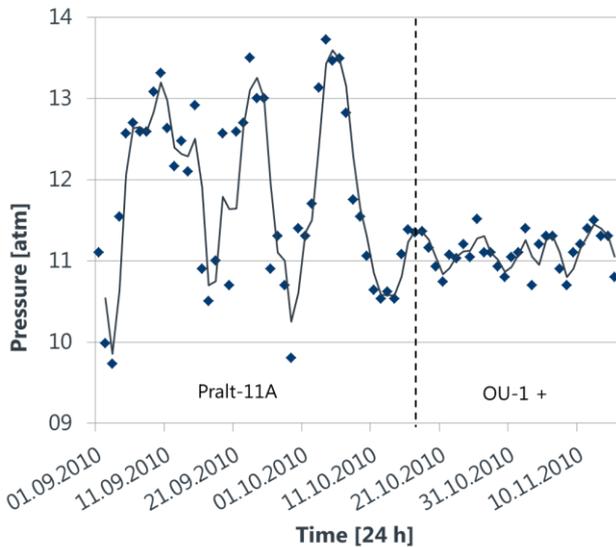


Fig. 5: 与参考脱乳剂相比, 使用优化的脱乳剂系统在泵处测得的压力增加。

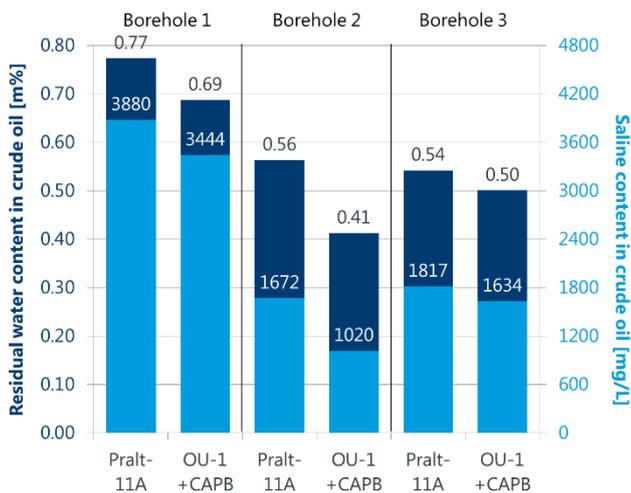


Fig. 6: 在 3 个不同的, 空间上分离的原油钻孔中测得的优化的脱乳剂系统和参比脱乳剂残余含水量 (以质量百分比 m% 表示) 和残留盐分。

OU-1 + CAPB 系统直接用于原油储油层。与工业用标准脱乳剂 (Pralt-11A) 相比, 输送油的泵压力降低, 压力变化减小 (Fig.5)。此外, 获得的原油产品含水和盐含量较低 (Fig.6)。因此, 通过简单的模型实验, 利用脱乳剂可以优化整个原油生产过程。

总结

采用振荡滴法研究了不同脱乳剂系统对沥青烯/甲苯水界面结构机械强度的影响。通过这些界面流变学实验确定的储能模组能够得出与 (w/o) 乳液稳定性相关的结论, 并在这里用于确定最佳脱乳系统。混合系统 OU-1 + CAPB, 导致最大的储能模量降低, 因此在实践中测试了对泵压力以及水和盐分含量的影响。与先前在这些原油勘探领域中使用的参比脱乳剂系统相比, 所选的脱乳剂系统导致较低的泵压并降低了原油中的水和盐分含量。因此, 这里提供的数据通过实例表明, 简单和具有成本效益的界面流变分析如何适用于优化原油行业的现场工艺。

引用

- [1] R. Mingazov, Compositions for destroying water-in-oil emulsions based on oligourethanes and ionogenic surface active substances, doctorate thesis, Kazan National Research Technical University (Russia), **2012**.
- [2] G. Loglio, R. Miller, A. Stortini, U. Tesei, N. Degli Innocenti, R. Cini, Non-equilibrium properties of fluid interfaces: aperiodic diffusion-controlled regime 2. Experiments, *Colloid Surface A* **1995**, 95, 63.
- [3] F. Thomsen, KRÜSS Application Report AR 246: Dehnübungen für Tropfen, **2005**.
- [4] D. M. Sztukowski, H. W. Yarranton, Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces, *Langmuir* **2005**, 21, 11651.

您可以从以下链接找到更多您感兴趣的应用报告

<https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>