

孤东油田有机碱与原油相互作用 界面张力变化规律

郭兰磊^{1,2}

(1.中国石油大学(北京),北京 102249; 2.中国石化胜利油田分公司地质科学研究院,山东东营 257015)

摘要:为了深入认识碱与原油之间的作用规律,对酸值较高的孤东油田原油进行了研究,通过提取石油酸,切分原油组分,考察了碱的类型、pH值对不同原油组分模拟油界面张力的影响。实验结果表明:有机碱和无机碱分别与孤东油田原油作用,界面张力变化规律不同,随着溶液pH值的升高,无机碱溶液使孤东油田原油界面张力下降至最低值后不再变化,而有机碱溶液使原油的界面张力先降低后升高,界面张力最低值对应的有机碱质量分数为1.0%;有机碱与原油酸性组分作用生成活性物质,可降低界面张力,使动态界面张力曲线呈“V”形或“U”形;有机碱与原油中的胶质、沥青质组分作用均可产生活性物质,初始界面张力最低,后逐渐升高;有机碱与原油中饱和分、芳香分之间没有相互作用。

关键词:有机碱 无机碱 碳酸钠 原油相互作用 界面张力 孤东油田

中图分类号:TE357.433

文献标识码:A

文章编号:10096-9603(2013)04-0062-03

大庆油区和胜利油区的先导试验和扩大试验结果表明,ASP三元复合驱技术可以较大幅度地提高原油采收率^[1],其中碱的主要作用是与原油中的酸性组分发生反应生成活性物质,与体系中的表面活性剂产生协同作用。但矿场注入水中钙镁等二价离子的含量较高,无机碱三元体系由于结垢严重和乳化采出液处理难等问题导致难以大规模推广^[2-4]。

研究表明^[5],胜利油区孤东油田原油使用氢氧化钾溶液滴定平均酸值高达2.98 mg/g,比较适合开展三元复合驱,随着研究的深入和对驱油机理认识的不断提高^[6-8],希望寻求一种能够克服结垢和乳化的替代碱,以发挥三元复合驱的优势。2006年,Berger等使用有机碱对三元复合驱技术进行了改进^[9],2008年葛际江等研究了聚氧丙烯壬基酚醚硫酸酯盐与碱混合体系对界面张力的影响^[10],对有机碱的作用进行了初步探索。为进一步认识有机碱替代无机碱的可行性,笔者以孤东油田原油为研究对象,对比了碱性强弱相当的碳酸钠、小分子胺类和有机碱OA与原油的相互作用,并分析了有机碱水溶液与原油各组分模拟油之间界面张力的变化规律。

1 实验准备及方法

1.1 实验仪器与药品

实验仪器包括:402型电热真空干燥箱、ZFQ81型旋转蒸发仪、TX-500C型全量程旋转滴界面张力仪、原油族组分分离玻璃管柱等。实验所用药品包括:分析纯的正己烷、二氯甲烷、乙醇、苯、氯仿、盐酸、氢氧化钠、三甲胺、有机碱OA、碳酸钠,粒径为0.149~0.075 mm的中性氧化铝,粒径为0.177~0.149 mm的层析硅胶。

实验用原油取自胜利油区孤东油田3号联合站外输油,其在70℃下粘度为65 mPa·s,原油使用氢氧化钾溶液滴定酸值为3.00 mg/g。

1.2 实验方法

酸性组分分离 实验步骤包括:①将一定质量的孤东油田原油用正己烷稀释,加入含氢氧化钠的乙醇水溶液,搅拌后静置分层,分离出下层的醇碱溶液,用醇碱溶液对原油进行多次萃取;②用正己烷反萃取醇碱萃取液至正己烷层为无色,再用醇碱溶液萃取,在冰浴中用盐酸将醇碱萃取液的pH值调至1~2,常温下用二氯甲烷萃取浓缩的醇碱萃取

收稿日期:2013-05-23。

作者简介:郭兰磊,男,高级工程师,博士,从事化学驱油研究。联系电话:(0546)8715334,E-mail:gll110@126.com。

基金项目:国家科技重大专项“胜利油田特高含水期提高采收率技术”(2011ZX05011)。

液至二氯甲烷层为无色且水洗至中性,常压蒸馏将二氯甲烷去除,再在真空烘箱中烘至恒重,即得酸性组分。

族组分分离 称取定量孤东油田原油,参照SY/T 5119—2008^[11]中柱层析法将其分离,获得原油饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质4种组分。

界面张力测定 在实验温度为70℃,实验用水矿化度为9 675 mg/L,钙、镁离子质量浓度为311 mg/L的条件下,利用TX-500C型全量程旋转滴界面张力仪参照SY/T 5370—1999^[12]中旋转滴法测定界面张力。

2 实验结果分析

2.1 碱的类型及pH值对原油界面张力的影响

由不同pH值的碳酸钠、三甲胺、有机碱OA水溶液与孤东油田原油之间界面张力的关系(图1)可见,无机碱和有机碱均可使孤东油田原油界面张力降低。当碳酸钠溶液的pH值高于9时,其与原油的界面张力随着pH值的升高而降低;当碳酸钠溶液的pH值大于11时,其与原油的界面张力几乎不再变化;当三甲胺和有机碱OA水溶液的pH值分别达到10和10.5后,其与原油的界面张力随pH值升高先降低后升高,这是有机碱不同于无机碱的特点。

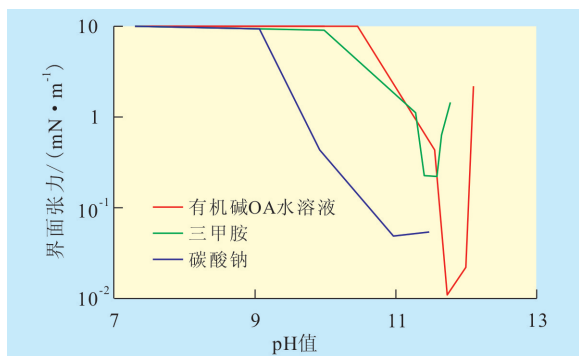


图1 不同碱溶液与孤东油田原油间界面张力随溶液pH值的变化

2.2 有机碱OA水溶液质量分数对原油界面张力的影响

由水溶性好且不易挥发的有机碱OA水溶液在不同质量分数时与孤东油田原油之间界面张力的关系(图2)可以看出,当有机碱OA水溶液质量分数为0.1%~1.0%时,界面张力随有机碱OA水溶液质量分数的增加迅速下降,当有机碱OA质量分数超过1.0%后,界面张力逐渐升高。表明有机碱OA水溶液与孤东油田原油作用可降低界面张力,且最佳的有机碱OA水溶液质量分数为1.0%。

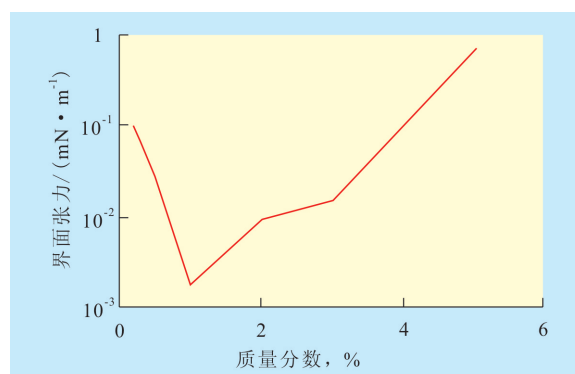


图2 不同质量分数有机碱OA水溶液与孤东油田原油间界面张力的变化

2.3 有机碱OA水溶液与酸性组分模拟油间动态界面张力

用航空煤油与醇碱溶液萃取的孤东油田原油酸性组分混合配制不同质量分数酸性组分的模拟油,考察了有机碱OA水溶液与酸性组分模拟油之间的动态界面张力。从实验结果(图3)可以看出,对于质量分数为1.0%的有机碱OA水溶液,酸性组分与有机碱反应形成较低的界面张力瞬时值及较高的稳态值;低界面张力持续时间随酸性组分质量分数的增大而增加。根据界面层反应模型,这是由于碱溶液与原油接触后,向油水界面扩散,然后在油水界面与原油中酸性组分反应生成活性物质,随着活性物质增加,界面张力逐渐降低,随后活性物质向油相扩散,该过程影响界面张力回升速度,界面张力逐步升高,使得整个界面张力动态变化类似“V”型或“U”型曲线。

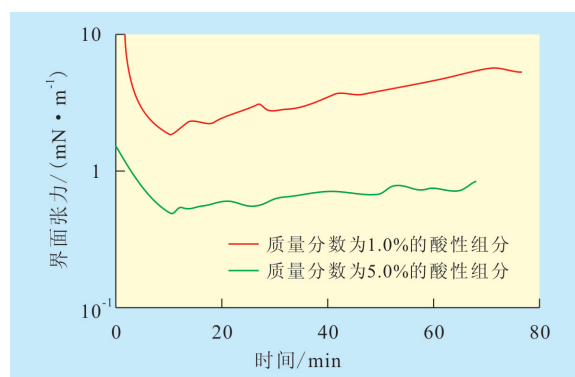


图3 不同酸性组分模拟油与1.0%有机碱OA水溶液间动态界面张力

2.4 有机碱OA水溶液与胶质组分模拟油间动态界面张力

使用航空煤油与孤东油田原油分离出的胶质组分配制成模拟油,测定不同质量分数胶质组分的模拟油与不同质量分数有机碱OA水溶液间的动态界面张力。从实验结果(图4)可以看出,有机碱OA

水溶液与孤东油田原油中的胶质组分发生作用,使有机碱OA水溶液与胶质组分模拟油间的界面张力初始值最低,而稳态值较高。当碱质量分数一定时,胶质组分质量分数为1.0%和5.0%时都可与碱产生足够多的活性物质,从而降低界面张力。

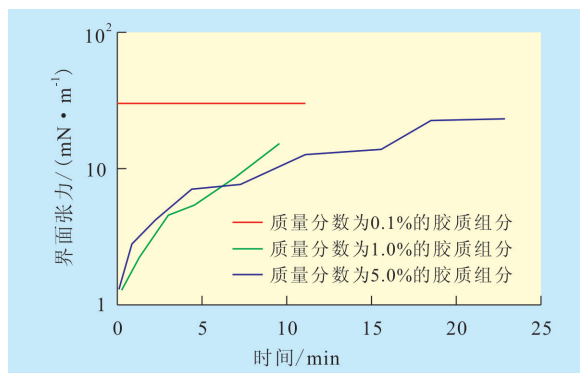


图4 不同胶质组分模拟油与1.0%有机碱OA水溶液间动态界面张力

2.5 有机碱OA水溶液与沥青质组分模拟油间动态界面张力

使用航空煤油与孤东油田原油分离出的沥青质组分配制成模拟油,测定其与不同质量分数有机碱OA水溶液间的界面张力。由结果(图5)可以看出,质量分数为1.0%的有机碱OA水溶液与质量分数为5.0%沥青质组分的模拟油间存在较低的界面张力瞬时值外,其他体系界面张力均较高,这表明沥青质组分中芳香酸含量较少,与有机碱作用比较微弱。

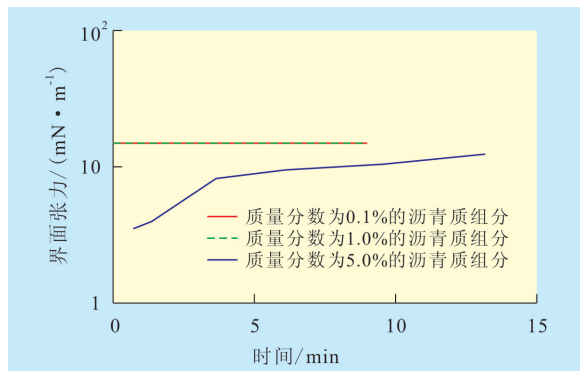


图5 不同沥青质组分模拟油与1.0%有机碱OA水溶液间动态界面张力

2.6 有机碱OA水溶液与原油饱和分、芳香分之间的相互作用

不同质量分数的原油饱和分、芳香分模拟油与不同pH值的有机碱OA水溶液的动态界面张力数值均较高,且无变化,表明有机碱与原油饱和分、芳

香分间无明显相互作用。

3 结束语

有机碱与原油的作用规律与无机碱与原油的作用规律不同,随着有机碱水溶液pH值升高,界面张力先下降后升高,而无机碱则下降达到最低值后不再变化。

有机碱可与原油中胶质组分、沥青质组分发生反应生成活性物质,初始界面张力值最低,随时间逐渐升高达到平衡。有机碱与孤东油田原油酸性组分模拟油作用的过程中,碱首先向油水界面富集,就地与酸性组分反应生成活性物质,使得界面张力逐渐降低,随后随着活性物质向油相扩散,界面张力升高,界面张力动态曲线呈“V”或“U”型。

有机碱与原油作用降低界面张力存在最佳质量分数,高质量分数有机碱与原油酸性组分之间作用规律有待深入研究。

参考文献:

- [1] 廖广志,牛金刚,王刚.大庆油田三元复合驱矿场试验效果评价方法分析[J].石油勘探与开发,1998,25(6):44-46.
- [2] 赵长久,李新峰,周淑华.大庆油区三元复合驱矿场结垢状况分析[J].油气地质与采收率,2006,13(4):93-95.
- [3] 张立娟,岳湘安,郭振杰.ASP体系与大港和大庆原油的乳化特性研究[J].油气地质与采收率,2010,17(3):74-76.
- [4] 丛娟,岳湘安,尤源,等.石油磺酸盐与原油乳化影响因素研究[J].油气地质与采收率,2010,17(5):46-49.
- [5] 张路,赵滩,罗澜,等.胜利孤东油田原油中酸性组分的分离、分析及界面活性[J].油田化学,1998,15(4):344-347.
- [6] 刘春天,李星.驱替体系的主要性质对驱油效率的影响[J].油气地质与采收率,2012,19(1):66-68.
- [7] 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.
- [8] 张同凯,李永环,赵凤兰.双河油田IV5-11层系复合驱油体系实验研究[J].油气地质与采收率,2012,19(1):62-65.
- [9] Berger P D, Lee C H.Improved ASP process using organic alkali [C].SPE99581,2006.
- [10] 葛际江,刘海涛,张贵才,等.聚丙烯烷基酚醚硫酸酯盐/碱体系与原油动态界面张力研究[J].西安石油大学学报:自然科学版,2008,23(5):70-74.
- [11] 石油地质勘探标准化委员会.SY/T 5119—2008 岩石中可溶有机物及原油族组分分析[S].国家发展和改革委员会,2008.
- [12] 油气田开发专业标准化委员会.SY/T 5370—1999 表面及界面张力测定方法[S].国家石油和化学工业局,1999.