

乙醇胺与胜坨油田坨28区块原油活性组分相互作用对动态界面张力的影响

张书栋

(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:为明确胜坨油田坨28区块原油中活性组分与有机碱乙醇胺间的相互作用对动态界面张力的影响,采用SARA四组分分离方法对坨28区块原油进行分离,获得饱和分、芳香分、胶质和沥青质等组分;利用醇碱萃取法获得酸性组分;通过旋转滴界面张力仪测定了乙醇胺与坨28区块原油活性组分模拟油间的动态界面张力。研究表明:酸性组分是原油的主要活性组分,其质量分数及结构对有机碱与原油间界面张力的行为具有关键性影响,体系动态界面张力的最低值可达 10^{-2} mN/m数量级;酸性组分质量分数越大,低界面张力维持时间越长。对于坨28区块原油,与乙醇胺作用的难易顺序为:酸性组分最强,胶质次之,沥青质、饱和分和芳香分与之作用比较微弱。

关键词:乙醇胺 pH值 活性组分 界面张力 胜坨油田 坨28区块

中图分类号 TE357.43

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2014)05-0101-03

随石油勘探开发程度的加深,中国注水开发油田主体已进入高含水、高采出程度开发阶段。随可采储量逐渐减少,急需开发水驱后接替技术。目前,三次采油已成为油田持续稳产的重要保障^[1-5]。

碱与原油中的有机酸类物质反应生成有机酸皂,可以有效降低油水界面张力和界面粘度。同时,碱可以减少表面活性剂和聚合物在油层孔隙中的吸附滞留,从而减少化学剂的损失。在碱—表面活性剂—聚合物(ASP)三元复合体系中,碱的加入还可减少表面活性剂的用量,且拓宽表面活性剂的活性范围^[6-7]。ASP三元复合驱已在胜利等油田进行了现场先导性试验,采收率提高20%以上^[8-9]。然而,无机碱的加入带来注采系统结垢,设备严重腐蚀,采出液乳化处理困难等一系列问题^[10-12]。利用有机碱替代无机碱,既能充分利用原油中的石油酸,又有望解决结垢等问题,因此,开展高效有机碱的研究具有非常重要的意义。笔者研究了有机碱乙醇胺与胜坨油田坨28区块原油活性组分模拟油间的界面张力,探索了有机碱与原油发生相互作用的机理,以期对有机碱的矿场应用提供指导。

1 实验试剂与方法

实验试剂包括胜坨油田坨28区块原油、乙醇胺

(分析纯)、油酸、石蜡油和航空煤油。其中,航空煤油经硅胶柱提纯后与二次去离子水的界面张力约为40 mN/m(30℃)。实验用水为蒸馏水配制的不同质量分数的乙醇胺溶液。油相分别为石蜡油配制的不同浓度油酸模拟油及航空煤油配制的原油活性组分模拟油。

原油活性组分分离方法是:采用SARA四组分分离方法得到饱和分、芳香分、胶质和沥青质;采用醇碱萃取法分离得到酸性组分;具体实验过程见文献[13]。界面张力的测定方法是:在油水体积比约为1:200,实验温度均为(70.0±0.5)℃的条件下,采用改进的XZD-1型全量程界面张力仪,利用旋转滴法测定乙醇胺溶液与石蜡油配制的油酸模拟油以及航空煤油配制的原油活性组分模拟油的动态界面张力;通过摄像机所获取的液滴形状,读取液滴的长度及宽度,然后通过相应公式^[14]计算得到界面张力,当界面张力数值在30 min内变化小于1%时为动态界面张力稳态值。

2 实验结果分析

2.1 乙醇胺对酸性组分模拟油界面张力的影响

2.1.1 乙醇胺对油酸模拟油界面张力的影响

原油中的石油酸是复杂的混合物,为确定有机

收稿日期:2014-07-31。

作者简介:张书栋,男,工程师,从事油田化学研究。联系电话:(0546)8715484, E-mail: slytzdong@163.com。

基金项目:国家科技重大专项“高温高盐油田化学驱提高采收率技术”(2011ZX05011-004)。

碱与酸性物质间相互作用对界面张力的影响,考察了石蜡油配制的不同浓度油酸模拟油与不同pH值乙醇胺溶液间的动态界面张力。由文献[7,15]可知,原油中的酸性物质与有机碱反应生成的石油酸皂具有界面活性,会明显降低油水界面张力;由于生成的石油酸皂具有较强的水溶性,随着时间变化它会由界面向水相转移,造成界面张力增大,因此,界面张力的动态特征取决于界面活性物质的生成速度及其解吸速度。由图1和图2可知,对于固定油酸浓度的模拟油,随着水相pH值增大至超过某一临界值,界面张力开始降低;同时,随着模拟油中油酸浓度增大,界面张力降低需要的pH值变小,并且低界面张力瞬时值维持的时间变长。

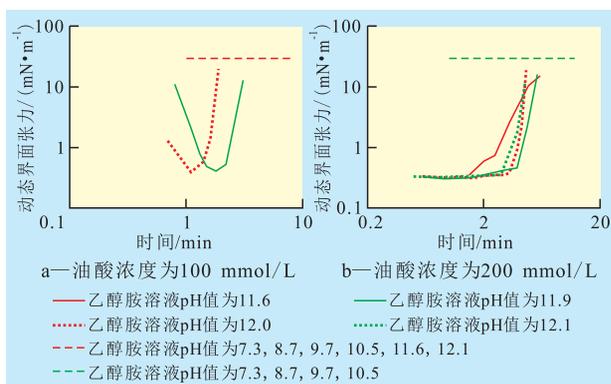


图1 不同pH值乙醇胺溶液与不同浓度油酸模拟油间动态界面张力

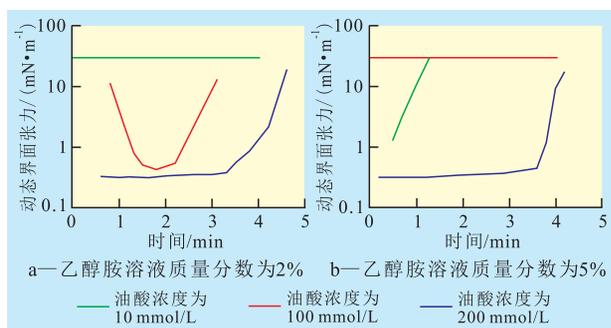


图2 不同浓度油酸模拟油与不同质量分数乙醇胺溶液间动态界面张力

2.1.2 乙醇胺对坨28区块原油酸性组分模拟油界面张力的影响

考察了航空煤油配制的坨28区块酸性组分模拟油与不同质量分数乙醇胺溶液间的动态界面张力。从实验结果(图3,图4)看出,乙醇胺对酸性组分模拟油界面张力的影响可分为2个区域:对于低质量分数的乙醇胺溶液,酸性组分与有机碱的反应造成较低的界面张力瞬时值,稳态值较高;低界面张力持续时间随酸性组分质量分数增大而延长,随乙醇胺质量分数增大而缩短。而对于高质量分数

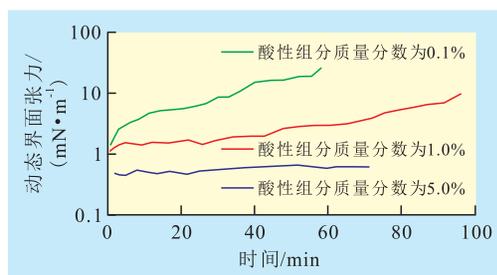


图3 坨28区块不同酸性组分模拟油与5%乙醇胺溶液间动态界面张力

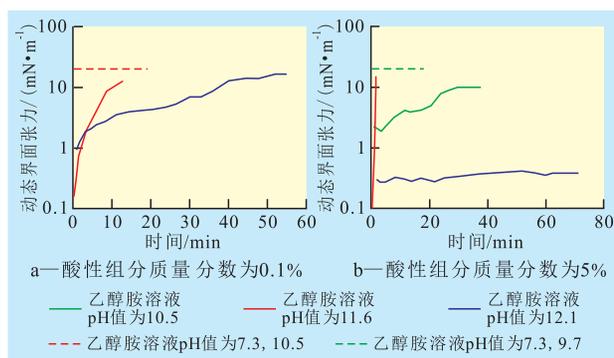


图4 不同pH值乙醇胺溶液与坨28区块酸性组分模拟油间动态界面张力

的乙醇胺溶液,如果模拟油中酸性组分达到一定质量分数,动态界面张力不再随时间出现极小值且稳态值较低。

Zhang L等曾对胜利油区孤东油田外输油中的酸性组分按相对分子质量和极性细分,研究发现:对于相对分子质量较低的脂肪酸,弱碱条件下就能够发生反应,大幅度降低界面张力瞬时值,但稳态值较高,动态界面张力曲线呈“V”型,油酸模拟油的动态界面张力特性就是典型代表;而对于相对分子质量较高、含稠环的芳香酸,则只能与强碱发生反应,生成的芳香酸皂水溶性较弱,倾向于吸附在界面上,因此,动态界面张力不再出现极小值^[7]。坨28区块原油的酸性组分是混合酸,其中不同结构的石油酸可能在不同pH值条件下分别起主导作用:低质量分数的乙醇胺溶液主要与低相对分子质量的脂肪酸作用,而高质量分数的乙醇胺溶液主要与高相对分子质量的芳香酸作用。

2.2 乙醇胺对胶质模拟油界面张力的影响

考察了航空煤油配制的坨28区块胶质模拟油与不同质量分数乙醇胺溶液间的动态界面张力。由实验结果(图5,图6)可以看出,由于胶质中富含酸性组分,其与高质量分数乙醇胺溶液作用和油酸模拟油类似,而和酸性组分模拟油截然不同,即能够大幅度降低界面张力的瞬时值,而稳态值较高;而酸性组分模拟油的动态界面张力随时间变化不

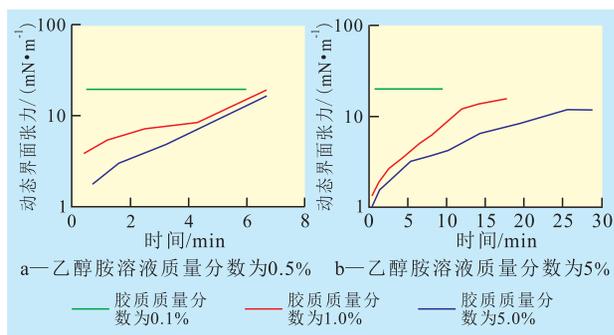


图5 坨28区块不同质量分数胶质模拟油与乙醇胺溶液间动态界面张力

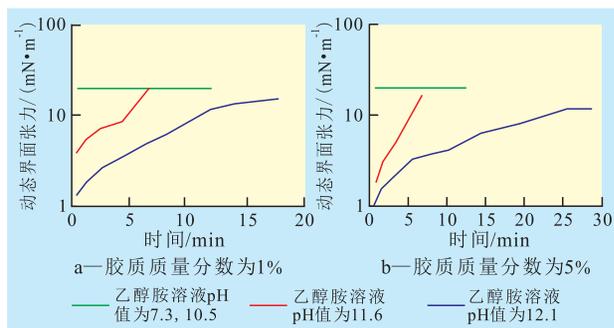


图6 不同pH值乙醇胺溶液与坨28区块胶质模拟油间动态界面张力

大,且稳态值较低。这是由胶质中的石油酸以低相对分子质量的脂肪酸为主造成的。

2.3 乙醇胺对沥青质、饱和分、芳香分模拟油界面张力的影响

测定了不同质量分数沥青质模拟油、饱和分模拟油和芳香分模拟油与不同pH值乙醇胺溶液的动态界面张力,其数值均较高。虽然沥青质中也含有石油酸,但与胶质不同,沥青质以较高相对分子质量的芳香酸为主。沥青质模拟油与乙醇胺作用不能有效降低油水界面张力,表明坨28区块沥青质模拟油中芳香酸含量较少,与有机碱作用较微弱。饱和分和芳香分是烃类化合物,与有机碱间无明显的相互作用,因此对油水界面张力的降低贡献较小。

2.4 乙醇胺与不同原油活性组分模拟油作用的比较

从乙醇胺溶液的pH值对不同质量分数坨28区块原油活性组分模拟油界面张力最低值的影响(图7)可看出,当活性组分质量分数为0.1%时,只有酸性组分与有机碱发生作用;当质量分数增大至5%时,胶质组分开始作用,而沥青质界面张力依旧较高。这可能是由于坨28区块原油沥青质中酸性组分含量过少造成的。因此,对于坨28区块原油,与乙醇胺作用的难易顺序为:酸性组分最强,胶质次之,沥青质、饱和分和芳香分与之作用比较微弱。

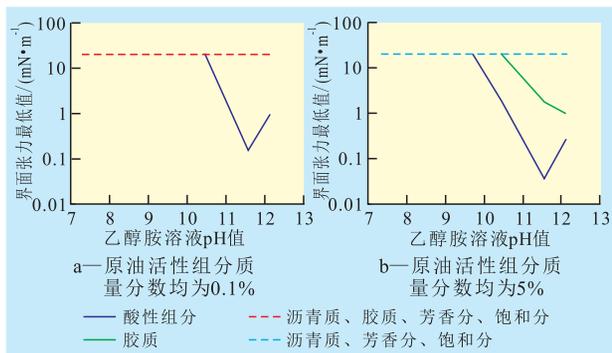


图7 乙醇胺溶液pH值对坨28区块原油活性组分模拟油界面张力最低值的影响

3 结论

考察了有机碱乙醇胺与胜坨油田坨28区块原油中酸性组分、胶质、沥青质、饱和分、芳香分等5类活性组分模拟油的动态界面张力,从研究结果可看出:①与无机碱类似,有机碱在界面上与原油中的石油酸反应,生成石油酸皂,可大幅度降低油水界面张力。②有机碱与坨28区块石油酸的作用可以分为2个区域:对于相对分子质量较低的脂肪酸,弱碱条件下就能够发生反应,大幅度降低界面张力瞬时值,但稳态值较高,动态界面张力曲线呈“V”型;而对于相对分子质量较高、含稠环的芳香酸,则只能与强碱发生反应,生成的芳香酸皂水溶性较弱,倾向于吸附在界面上,界面张力的动态效应不明显,稳态值较低。③有机碱主要与原油中的石油酸发生作用,对于坨28区块原油,与乙醇胺作用的难易顺序为:酸性组分最强,胶质次之,沥青质、饱和分和芳香分与之作用比较微弱。原油中石油酸的含量和结构,决定了它与有机碱的作用程度。

参考文献:

- [1] 王端平.对胜利油区提高原油采收率潜力及转变开发方式的思考[J].油气地质与采收率,2014,21(4):1-4.
- [2] 王友启.胜利油田聚合物驱后二元复合驱油体系优化[J].石油钻探技术,2007,35(5):101-103.
- [3] 张以根,王友启,屈智坚,等.孤东油田馆陶组油藏三元复合驱油矿场试验[J].油田化学,1994,11(2):143-148.
- [4] 王友启,周梅,聂俊.提高采收率技术应用状况及发展趋势[J].断块油气田,2010,17(5):628-631.
- [5] 陆雪皎,王友启,魏翠华,等.聚合物驱后二元复合驱油藏的层系调整——以孤东油田七区西为例[J].油气地质与采收率,2014,21(2):25-28.
- [6] 俞稼镛,宋万超,李之平,等.化学复合驱基础及进展[M].北京:中国石化出版社,2002:3.

(下转第106页)