

文章编号:1673-5005(2007)04-0139-05

剪切与高温降解聚合物对水包油乳状液稳定性的影响

徐明进, 李明远, 彭 勃, 吴肇亮, 林梅钦, 郭继香

(中国石油大学 提高采收率中心, 北京 102249)

摘要: 研究了聚合物 3530S 及其降解后的聚合物对水包油乳状液稳定性的影响, 用界面剪切粘度和 zeta 电位考察了水包油乳状液的稳定机理。研究发现, 热氧降解后聚合物的界面活性升高, 降解后的聚合物使乳状液的稳定性变差, 水包油乳状液的稳定性主要由界面膜强度和油珠表面的 zeta 电位决定。

关键词: 聚合物; 降解; 乳状液; 界面剪切粘度; zeta 电位

中图分类号: O 648.14 **文献标识码:** A

Effect of shear degradation and oxidation degradation of polymer solution on oil-in-water emulsion stability

XU Ming-jin, LI Ming-yuan, PENG Bo, WU Zhao-liang, LIN Mei-qin, GUO Ji-xiang

(Enhanced Oil Recovery Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The influences of polymer 3530S and degraded polymer on the stability of oil-in-water emulsion were studied. The stability mechanism of oil-in-water emulsion was investigated using interfacial shear viscosity and zeta potential value. The results indicate that interfacial activity of polymer increases after oxidation degradation, while the stability of emulsion is weakened by degraded polymer. It is also indicated that stability of oil-in-water emulsion is mainly affected by strength of the interfacial film and zeta potential value of the oil droplets.

Key words: polymer; degradation; emulsion; interfacial shear viscosity; zeta potential

在聚合物驱采油过程中, 采出水是一种复杂的含油污水体系, 其油含量、悬浮固体含量严重超标^[1,4]。笔者研究聚合物降解对水包油乳状液稳定性的影响, 为进一步研究聚合物驱采出液稳定机理提供理论指导。

1 实验

1.1 实验仪器和试剂

所用仪器有 SVR·S 型界面粘弹性仪(日本协和株式会社生产); zeta plus 电位分析仪(Brookhaven 公司生产); SCAT-21 型表面张力和接触角仪(德国 Ataphysics 公司生产)。

试剂包括部分水解聚丙烯酰胺(胜利油田提供的法国产 3530S); 剪切降解聚合物(在转速 6390 r/min 剪切 5 min 后得到); 氧化降解聚合物(在含氧

量 8 g/L、温度 90 ℃, 分别氧化 24 h 和 48 h 得到); 煤油(经过硅胶处理过的精制煤油); 十二烷基苯磺酸钠 DBAS(百灵威化学公司生产); OPE-100(北京化学试剂公司生产); 吐温 20(浙江省温州清明化工厂生产)。溶液全部用 5 mmol/L 氯化钠盐水配制。

1.2 实验方法

1.2.1 界面剪切粘度的测定

SVR·S 型界面粘弹性仪测试部分结构示意图见图 1。

界面剪切粘度是表征油水界面膜性质的重要参数, 它取决于成膜分子排列紧密程度、成膜分子间相互作用力及是否有结构形成。界面剪切粘度可以反映油水界面膜的强度。

实验用双锥摆旋转法测定界面剪切粘度(也称扭矩法)。当盛溶液的样品池转动时, 存在于样品

收稿日期: 2007-01-13

基金项目: 国家“973”项目(2005CB221300)

作者简介: 徐明进(1966-), 男(汉族), 山东青岛人, 工程师, 博士, 从事胶体与界面化学方面的研究。

池中的液体及样品池内壁与锥形测头之间的油水界面膜亦随样品池的转动而转动。当油水界面膜及样品池中液体对锥摆所施力矩与悬吊测头的钢丝的扭力矩平衡时,锥形测头的扭转角度可由安装在测头上的反光镜将光束反射到转角标尺上测出,实验测定的是样品池的转动角速度和锥形测头转角。界面剪切粘度 η_s 由下式计算:

$$\eta_s = K(\theta - \theta_0) \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) / (4\pi\omega) \quad (1)$$

式中, ω 为样品池转动角速度, $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$; K 为钢丝的扭力系数, $10.3090 \text{ g} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s})^{-2}$; θ_0 和 θ 分别为测定空白样品和加入待测样品后锥形测头的偏转角度; R_1 为锥形测头半径, 2.528 cm ; R_2 为样品池的内半径, 7.358 cm 。界面剪切粘度的单位为 $\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ 。测定温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

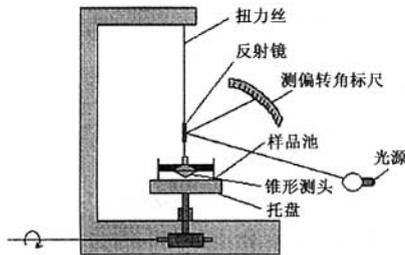


图1 SVR·S型界面粘弹性仪测试部分结构示意图

1.2.2 zeta 电位的测定

zeta 电位用 Zetasizer Nano-ZS 纳米粒度及 zeta 电位分析仪测定。由于带电粒子浓度过大时,带电粒子间的相互作用会影响粒子的电泳淌度测定值,因此在测定乳液中油滴的 zeta 电位时,配制乳液的油、水体积比为 1:100。测定温度均为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

将适量的油水混合物于 1200 r/min 的条件下剪切 1 min,然后放置 24 h 再取样测定(为了得到较稳定的体系),测定时为了防止取到上浮的油,取液面下 2 cm 处样品进行测定。

1.2.3 乳状液稳定性实验

在乳化器中加入 24 mL 水相,16 mL 煤油(其中在水相中聚合物的质量分数为 50×10^{-6} ,水包油型表面活性剂的质量分数为 300×10^{-6}),然后在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中预热 5 min 后在 1200 r/min 转速下搅拌乳化 3 min,将得到的水包油(O/W)乳状液(用染色法鉴别乳状液类型)倒入具塞试管中,在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中静置并开始计时,记录不同时间的浓相体积。根据 t 时刻各相体积的变化,由浓相体积 V_t 计

算浓相体积变化分数 $(V_t - V_0)/V_0$,得到其与时间 t 的关系曲线,其中 V_0 为加入试管中的煤油体积。 $(V_t - V_0)/V_0$ 最大值越大,说明水包油乳状液乳化体积越大; $(V_t - V_0)/V_0$ 值随时间下降得越快,水包油乳状液越不稳定;当 $(V_t - V_0)/V_0$ 值达到平衡时的值越大,形成的水包油乳状液越稳定。

2 实验结果分析

2.1 3530S 剪切和氧化降解后的粘度和界面张力

500 mg/L 的 3530S 在室温 $21 \text{ }^\circ\text{C}$ 下剪切 5 min,其粘度随剪切速率的变化见图 2,在不同氧含量、 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,其粘度随时间的变化见图 3。

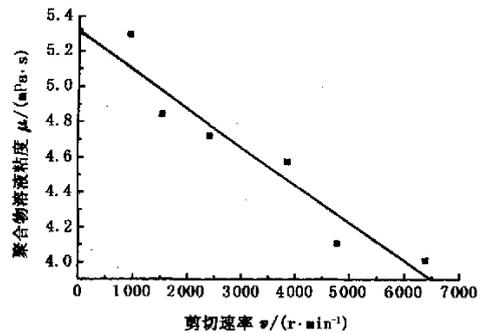


图2 3530S 溶液的粘度与剪切速率的关系

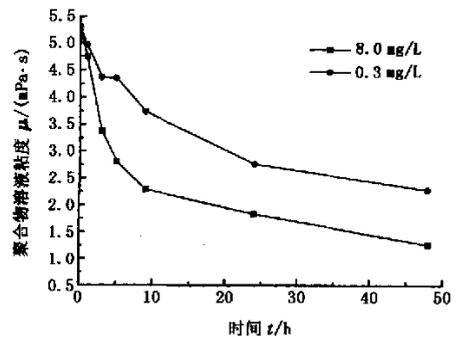


图3 3530S 溶液的粘度与降解时间的关系

从图 2 和图 3 可以看出,3530S 剪切和热氧降解后,其粘度下降。热氧降解,含氧量越高,粘度下降得越快。这主要是因为剪切能够使聚合物的分子发生断裂,变成较小的分子;而在溶液条件下,有氧存在时聚合物能发生自由基反应,从而使聚合物分子发生降解,同时还有水解反应,也会使聚合物发生降解。由图 2 可以看出,在剪切速率 6390 r/min 时,聚合物的粘度降低幅度较大,即此时其相对分子质量已经变得很小,由此已经能够确定剪切对聚合物性质的影响,因此 3530S 的剪切样品在此条件下制备。由图 3 可以看出, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、氧含量为 8.0 mg/L 、

氧化时间 48 h 条件下,聚合物的粘度已经大幅度降低,即此时其相对分子量已经变得很小,由此已经能够确定氧化对聚合物性质的影响,因此在此条件下制备 3530S 的氧化样品。

将质量分数为 500×10^{-6} 的 3530S 溶液在氧含量为 8.0 mg/L, 90 °C 下降解不同时间得到的溶液,稀释到 200×10^{-6} , 测其在 30 °C 下的界面张力。结果表明,当降解时间分别为 0, 5, 24, 48 h 时,溶液的界面张力分别为 34.554, 31.449, 29.608, 25.923 mN/m。同样浓度的聚合物 3530S 溶液在不同剪切速率下进行剪切,当剪切速率分别为 0, 1560, 3885, 6390 r/min 时,溶液的界面张力分别为 34.554, 34.545, 34.522, 32.685 mN/m。可以看出,热氧条件下,降解后的聚合物界面活性稍有提高,而剪切降解其活性基本不变。这主要是因为热氧存在下,聚

合物发生氧自由基反应^[5-6],使降解后的聚合物活性基团增加,从而使其界面活性提高,而剪切降解则不会使聚合物的活性提高。

2.2 不同体系的油水界面性质和乳状液稳定性

2.2.1 煤油与表面活性剂、3530S 氧化降解后的聚合物溶液体系

OPE-100 为乳化剂、降解不同时间得到的聚合物体系,其油水界面剪切粘度随剪切速率的变化及乳状液稳定性如图 4(a), (b) 所示,当氧化时间分别为 0, 24, 48 h 时, zeta 电位分别为 -18.4, -5.9, -7.1 mV; DBAS 为乳化剂时,油水界面剪切粘度随剪切速率的变化及乳状液稳定性如图 5(a), (b) 所示,当氧化时间分别为 0, 24, 48 h 时, zeta 电位分别为 -102.2, -93.7, -104.4 mV。

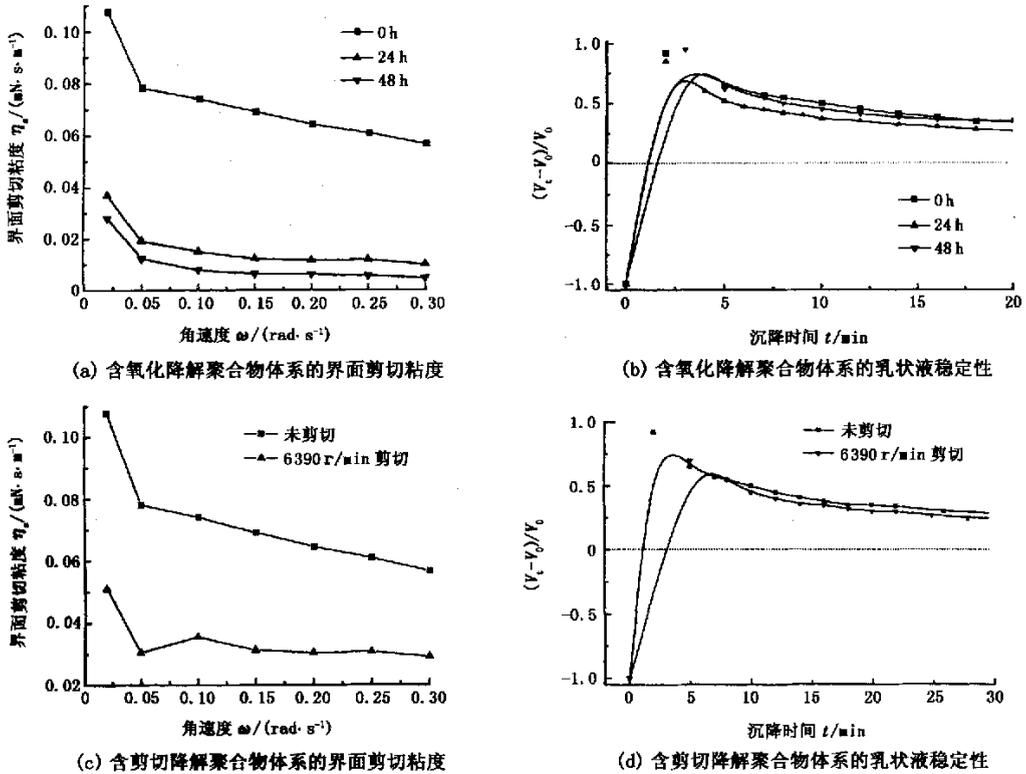


图 4 OPE-100 为乳化剂时的实验结果

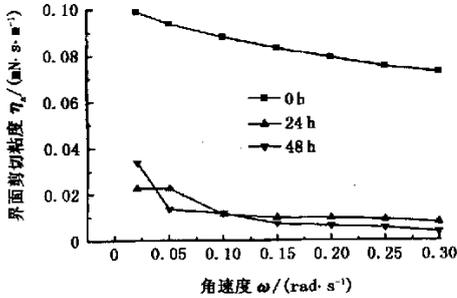
OPE-100 做乳化剂时,3530S 氧化降解前后聚合物的乳状液稳定性顺序依次为 3530S、氧化降解 48 h 聚合物、氧化降解 24 h 聚合物。氧化降解 48 h 后聚合物的界面剪切粘度比降解 24 h 后的小, 3530S 的则远远大于氧化降解后聚合物的,氧化降解后聚合物之间界面剪切粘度相差不大。3530S

的 zeta 电位绝对值最大,氧化降解后聚合物之间 zeta 电位相差不大,降解 48 h 后的 zeta 电位绝对值较大。但氧化降解 48 h 后聚合物的界面张力最小,其界面活性最高,并且粘度最小,因此更容易向界面扩散吸附。综上所述,界面膜强度和 zeta 电位对水包油乳状液的稳定性均有影响^[7],界面

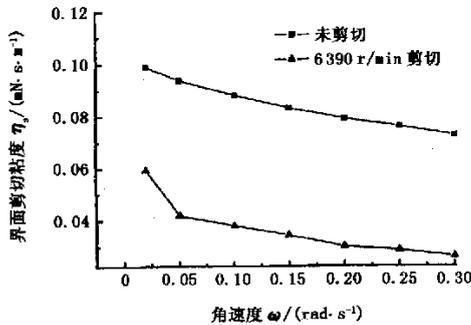
膜强度和 zeta 电位相差不大时,含界面活性高的、容易扩散吸附到界面上的氧化降解后聚合物形成的乳状液更稳定;界面膜强度和 zeta 电位都大者,其乳状液最稳定。

体系中含有乳化剂 DBAS 时,其规律和含有乳

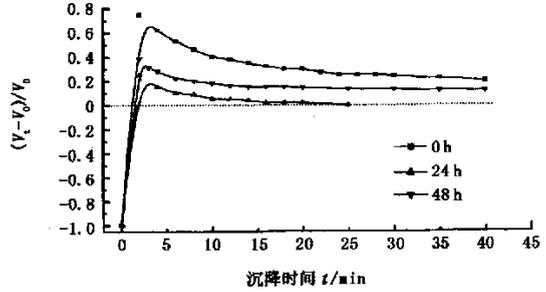
化剂 OPE-100 时类似,但含有 DBAS 时, zeta 电位绝对值更大,这是因为 DBAS 是离子型表面活性剂。其次含聚合物氧化 48 h 的体系和含未氧化聚合物体系的 zeta 电位相差不大,说明有更多的表面活性剂分子吸附到油水界面上。



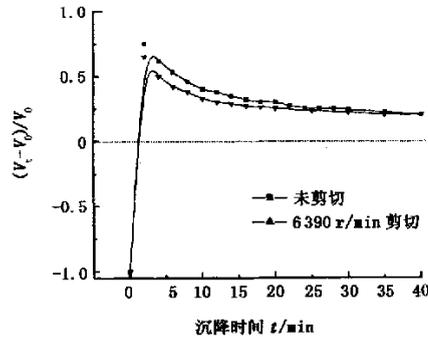
(a) 含氧化降解聚合物体系的界面剪切粘度



(c) 含剪切降解聚合物体系的界面剪切粘度



(b) 含氧化降解聚合物体系的乳状液稳定性



(d) 含剪切降解聚合物体系的乳状液稳定性

图5 DBAS 为乳化剂时的实验结果

2.2.2 煤油与表面活性剂、剪切降解后的聚合物溶液体系

不同剪切速率作用下得到的 3530S 溶液在煤油体系中, OPE-100 为乳化剂时, 油水界面剪切粘度随剪切速率的变化及乳状液稳定性如图 4(c), (d) 所示, 当剪切速率分别为 0, 6390 r/min 时, zeta 电位分别为 -18.4, -6.4 mV; DBAS 为乳化剂时, 油水界面剪切粘度随剪切速率的变化及乳状液稳定性如图 5(c), (d) 所示, 当剪切速率分别为 0, 6390 r/min 时, zeta 电位分别为 -102.2, -101.5 mV。

从图 4 和图 5 可以看出, 3530S 的界面剪切粘度和 zeta 电位绝对值均最大, 因而乳状液最稳定; 而在 6390 r/min 剪切条件下得到的聚合物界面剪切粘度小, zeta 电位绝对值小, 因而其稳定性差。含 3530S 剪切后体系的界面剪切粘度变小的原因是剪切后聚合物的相对分子质量变小^[89], 分子带的负电荷变少, 吸附到界面上后, 形成的界面膜较弱, zeta 电位的绝对值也较小。

乳化剂为 DBAS 时, 乳状液稳定性与乳化剂为 OPE-100 时有相似的规律, 只是 zeta 电位绝对值相差不大, 这是因为 DBAS 是阴离子型乳化剂, 因而乳状液滴的 zeta 电位主要由 DBAS 决定。

3 结论

(1) 部分水解聚丙烯酰胺容易发生氧化和剪切降解, 降解后聚合物相对分子质量变小, 溶液的粘度变小, 界面活性增加。

(2) 3530S 剪切降解聚合物对界面剪切粘度和 zeta 电位的影响较小, 而氧化降解聚合物的影响较大。

(3) 3530S 降解后的聚合物使煤油乳状液的稳定性变差, 氧化降解不同时间得到的聚合物其乳状液稳定性差别较大, 并且与其界面活性有关; 剪切降解聚合物对乳状液稳定性的影响较小。

(4) 水包油乳状液稳定性主要由 zeta 电位值和界面膜强度决定, zeta 电位绝对值和界面膜强度越

大,乳状液越稳定。

参考文献:

- [1] 顾文涛,王怀林,张延生. 浅析油田采出水的成分及所受影响[J]. 油气田地面工程, 1999, 18(6): 27-28.
GU Wen-tao, WANG Huai-lin, ZHANG Yan-sheng. Simple analysis of compounds in oilfield produced water and its effect[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 1999, 18(6): 27-28.
- [2] 李凌波,闫松,曾向东,等. 油田采出水中有机物组成分析[J]. 石油化工, 2002(6): 472-475.
LI Ling-bao, YAN Song, ZENG Xiang-dong, et al. Analysis of organic compounds in oilfield produced water[J]. Petrochemical Technology, 2002(6): 472-475.
- [3] 陈进富,李忠涛,李海平,等. 采油废水的有机组成及其COD的处理技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(1): 47-49.
CHEN Jin-fu, LI Zhong-tao, LI Hai-ping, et al. Organic composition & COD treatment process of oilfield waste water[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2001, 30(1): 47-49.
- [4] 王宝峰,许志赫,阚淑华,等. 渤海油田高温注水井欠注层伤害机理研究[J]. 钻井液与完井液, 2003, 20(3): 31-34.
WANG Bao-feng, XU Zhi-he, KAN Shu-hua, et al. The study on damage mechanism in high temperature water-injection wells of Bonan Oilfield[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2003, 20(3): 31-34.
- [5] RAHBARI R, SARAZIN D, FRANCOIS J K B, et al. Oilfield chemistry: enhanced oil recovery and production stimulation[R]. Washington D C: ACS Symp, 1988.
- [6] 朱麟勇,常志英,李妙贞,等. 部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解 I: 温度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1): 113-116.
ZHU Lin-yong, CHANG Zhi-ying, LI Miao-zhen, et al. Oxidative degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in aqueous solution I: influence of temperature[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2000, 16(1): 113-116.
- [7] 王慧云,李明远,吴肇亮,等. 石油磺酸盐、HPAM、pH值对蒙脱土 zeta 电位的影响[J]. 应用化学, 2005, 22(8): 915-917.
WANG Hui-yun, LI Ming-yuan, WU Zhao-ling, et al. Effects of petroleum sulfonate, HPAM and pH value on zeta potential of sodium montmorillonite suspensions[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(8): 915-917.
- [8] 沈平平,俞稼镛. 大幅度提高石油采收率的基础研究[M]. 北京:石油工业出版社, 2001: 48-55.
- [9] MAERKER J M. Mechanical degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide solution in unconsolidated porous media[R]. Soc Petro Eng J Aug, 1976: 172.

(编辑 刘为清)

磨料浆体旋转射流及其破岩钻孔技术达到国际先进水平

受山东省科技厅委托,东营市科技局组织有关专家,对中国石油大学(华东)完成的“磨料浆体旋转射流及其破岩钻孔技术”项目进行了科技成果鉴定。以苏义脑院士为主任委员的鉴定委员会一致认为,该项研究成果总体达到了国际先进水平,其中对磨料浆体射流结构特性的研究居国际领先水平,建议扩大推广应用。该项目系统研究了磨料浆体旋转射流的结构特性和破岩规律,研制了相应的水力钻进钻头,形成了水力破岩钻孔的新技术。首次建立了井筒空间内旋转射流的自相似理论模型,为水力破岩钻进实践提供了理论基础和指导;研究了磨料浆体旋转射流的固、液相速度,得到了射流固液二相之间的滑移速度分布;揭示了聚丙烯酰胺添加剂对磨料浆体旋转射流及其破岩的促进作用和规律,证实了磨料浆体旋转射流钻孔直径大、破岩效率高的优势。该项技术已成功地应用于4口(11个水平井眼)径向水平井钻井实践,成为老井改造和高效开发低渗透油藏的一项有效的钻进措施,并取得了显著的经济效益。

(焦念友 供稿)