

破乳剂对预交联颗粒凝胶界面扩张流变的影响

王 锋^{1,2}

(1. 中国石化胜利油田分公司, 山东东营 257015; 2. 中国石油大学石油工程学院, 北京 102249)

摘要:利用界面扩张流变方法研究星型(PES)、梳型(PEC)和支链型(PEB)非离子聚醚类破乳剂以及阳离子反相破乳剂(HY01)对预交联颗粒凝胶(PPG)界面膜性质的影响。结果表明:聚醚类非离子破乳剂通过竞争吸附,顶替界面上的PPG分子,能够降低界面扩张模量,破坏界面膜强度;星型的分子结构对界面层结构的影响效果最强;反相破乳剂通过静电相互作用影响PPG界面膜的性质,在适宜浓度形成界面复合物,界面膜强度较大,而高浓度的反相破乳剂仍然对界面膜产生破坏作用。

关键词:预交联颗粒凝胶;破乳剂;界面;扩张流变;胜利原油

中图分类号:O 647 **文献标志码:**A

引用格式:王锋. 破乳剂对预交联颗粒凝胶界面扩张流变的影响[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(1):163-168.

WANG Feng. Effect of demulsifiers on interfacial dilational rheological properties of performed particle gel[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(1):163-168.

Effect of demulsifiers on interfacial dilational rheological properties of performed particle gel

WANG Feng^{1,2}

(1. Shengli Oilfield Company Limited, SINOPEC, Dongying 257015, China;

2. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The effects of nonionic polyether demulsifiers with star-type (PES), comb-type (PEB), branched structure (PEB) and cationic reverse emulsifier (HY01) on interfacial film of preformed particle gel (PPG) were studied by interfacial dilational method. The experimental results show that the nonionic polyether demulsifiers displace PPG molecules at the interface by competitive adsorption, which decreases the interfacial dilational modulus and weakens the film strength. The star-typed demulsifier has significant effect on the interfacial structure. The reverse demulsifier influences the PPG interfacial film properties through the electrostatic interaction, which leads to the higher interfacial film strength due to the formation of interfacial complexes at certain concentration. However, reverse demulsifier with high concentration could also destroy the interfacial film.

Keywords: preformed particle gel; demulsifier; interface; dilational rheology; Shengli crude oil

超高相对分子质量的部分水解聚丙烯酰胺在三次采油中作为水溶液增黏剂,但在高温高盐等苛刻的油藏环境下易发生高分子链断裂,失去增黏效果。对聚丙烯酰胺进行改性成为驱油聚合物研究的热点^[1-3]。预交联颗粒凝胶(PPG)是一种新型结构的聚丙烯酰胺类衍生物,它是部分支化、部分交联的聚丙烯酰胺,具有星形或网络结构。PPG独特的结构使其溶于水能够吸水溶胀,且溶胀后能够提供较

高的黏度、较好的耐温耐盐性能和优越的耐剪切性能,因此 PPG 体系驱油性能研究越来越引起关注^[4-9]。在三次采油过程中,驱油体系的理化性质,如界面张力、体相黏度、界面黏弹性能等对驱油效率均有影响,高黏弹性的驱替液有较好地驱扫盲端残余油的能力^[10-11]。在驱油过程中起到决定性作用的是驱替液水溶液与原油形成的流体界面的性质,因此驱油体系界面流变性能与驱油效率密切相关。

收稿日期:2014-06-22

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05011-004)

作者简介:王锋(1973-),男,高级工程师,博士,从事油田开发科研管理和技术研究工作。E-mail:wangfeng755.slyt@sinopec.com。

同时原油是以复杂乳状液的形式从地下被开采出来的,PPG 优良的驱油性能也可能形成机械强度较高的油水界面膜,导致原油乳状液过于稳定,增加了处理的难度。笔者通过界面扩张流变研究手段,研究不同结构破乳剂对 PPG-原油界面膜性质的影响。

1 实验

1.1 实验样品及试剂

实验用破乳剂 HY01 是季铵盐类阳离子破乳剂,相对分子质量约 6000,固含量约 35%;其他破乳剂为聚醚类非离子表面活性剂,平均相对分子质量均在 5000 左右,EO(乙氧基):PO(丙氧基)=1:2.3。3 种聚醚类非离子破乳剂的结构式见图 1,其中 PEB 是支状聚醚类非离子破乳剂,属于多乙烯多胺聚氧乙烯聚氧丙烯醚型破乳剂,PEC 是梳型聚醚类非离子破乳剂,属于酚醛树脂聚氧乙烯聚氧丙烯醚型破乳剂,PES 是星型聚醚类非离子破乳剂,属于酚胺醛树脂聚氧乙烯聚氧丙烯醚型破乳剂。

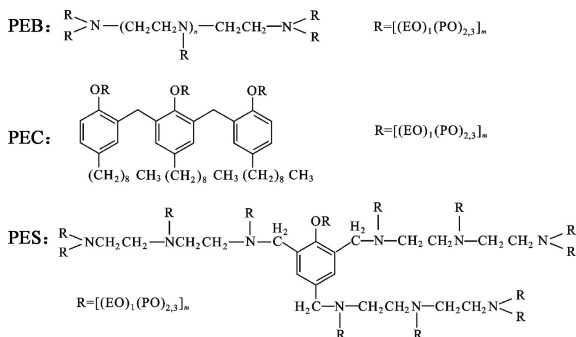


图 1 聚醚类非离子破乳剂的结构式

Fig.1 Structures of nonionic polyether demulsifiers

PPG 颗粒粒径为 50 ~ 150 μm,其结构见文献[9]。使用时取适量溶于蒸馏水中,搅拌静置,充分溶胀后制得母液,稀释后配得所需浓度溶液。原油为胜利油田孤岛原油,酸值 1.38,航空煤油经硅胶层析处理后用作稀释原油,30 ℃ 时与去离子水的界面张力约为 43.5 mN · m⁻¹。

1.2 界面张力及界面扩张流变性质

采用 IT-CONCEPT 公司 TRACKER 扩张流变仪,通过对悬挂液滴的振荡,利用滴外形分析方法测定界面张力、界面扩张模量和相角^[12-13]。界面通过毛细管末端的液滴与容器中的另一种液体接触得到。通过与毛细管相连的马达控制的活塞运动,使液滴发生变化,改变界面的面积。为确保实验的精确度,每次实验时都是新形成 1 个液滴,在液滴形成 20 s 后,开始对液滴的面积施加频率为 0.1 Hz 的正弦扰动,摄像机能摄取到液滴面积的瞬间变化。通

过相应软件处理,可以得到整个吸附过程的界面张力和扩张模量的变化,直到界面张力和扩张模量达到完全平衡为止。然后,改变振荡频率,继续测得不同频率条件下的扩张模量和相角。

实验温度均控制在 (30.0 ± 0.1) ℃,扩张形变为 10%。水相为重蒸后的去离子水,油相为航空煤油配制的稀释胜利原油。

2 结果分析

2.1 破乳剂对 PPG-稀释原油界面张力的影响

化学破乳剂通过在界面上的吸附,破坏原有的牢固的油水界面膜,从而达到破坏乳状液稳定性的目的。图 2 为 3 种聚醚类非离子破乳剂和阳离子反相破乳剂与煤油的界面张力随质量浓度的变化。可以看出,3 种聚醚类破乳剂具有较强的吸附、降低油水界面张力的能力,其中星型破乳剂降低界面张力能力最强,这是因为星型破乳剂分子尺寸较为规整,在界面上排列较为紧密造成的。阳离子破乳剂主要通过电荷中和作用发挥破乳功能,其自身的界面活性稍弱。

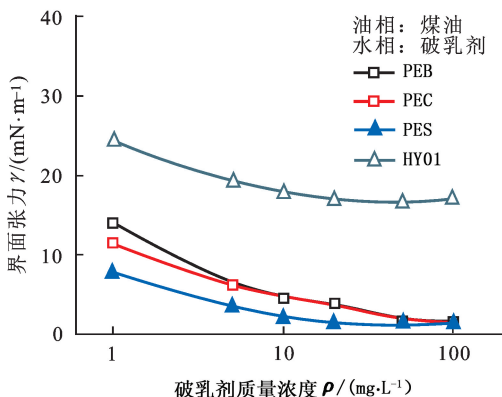


图 2 破乳剂对煤油平衡界面张力的影响

Fig.2 Effect of demulsifiers on equilibrium interfacial tensions of kerosene

PPG 是分子结构中含有疏水基团、且带部分负电荷的两亲分子,能够在油水界面上吸附,从而降低界面张力。实验测得煤油的界面张力为 43.5 mN · m⁻¹,1000 mg · L⁻¹ PPG 能将其界面张力降低至 26.7 mN · m⁻¹。不同结构破乳剂对 PPG-稀释原油间界面张力的影响见图 3。可以看出,1000 mg · L⁻¹ PPG 能将 5% 稀释原油的界面张力降低至 17.8 mN · m⁻¹,说明原油中的活性物质与 PPG 在界面上混合吸附,进一步降低了界面张力。3 种聚醚类非离子破乳剂与 PPG 分子和原油活性组分分子发生竞争吸附,油水界面张力随破乳剂质量浓度增大而逐渐

降低,在 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到 $3\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 的平台值。从图 3 还可以看出,非离子破乳剂的结构对稀释原油的界面张力影响不大。

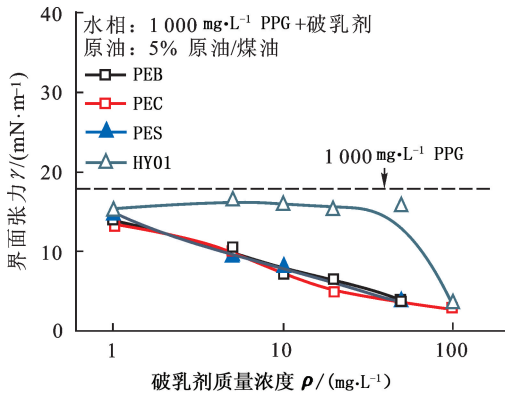


图 3 破乳剂对 PPG-稀释原油平衡界面张力的影响

Fig. 3 Effect of demulsifiers on equilibrium interfacial tensions of PPG-diluted crude oil

阳离子破乳剂对原油界面张力的影响呈现独特的规律,但其质量浓度低于 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,界面张力始终处于一个略低于单独 $1000\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PPG 界面张力的平台值,说明此时 HY01 分子主要与溶液中的 PPG 分子发生作用,只有少量的 HY01 与界面上的 PPG 分子发生作用;但质量浓度达到 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, HY01 分子在界面上与带负电荷的 PPG 分子混合吸附,造成界面张力明显降低。在较宽的中间质量浓度范围内,界面张力保持不变,意味着此时界面上 HY01 分子已经饱和,这与反电荷的聚电解质与表面活性剂相互作用的普遍结果是一致的^[14]。

2.2 破乳剂对 PPG-稀释原油界面扩张流变性质的影响

2.2.1 频率

在界面流变过程中,界面响应强烈依赖于扰动的快慢,因此频率是界面扩张流变的重要参数。4 种破乳剂的扩张模量和相角随频率的变化趋势较一致,用 PES 体系作为代表,实验结果见图 4。

频率对两亲分子界面扩张流变的影响规律较一致。对于吸附膜,由于存在吸附分子在界面与体相间的交换,扩张模量由弹性部分和黏性部分组成,表现为一定的相角数值,相角越大,吸附膜的黏性越强。随着频率增大,外力对界面膜的扰动变得难以耗散,模量增大,相角减小。但对于铺展膜,由于组成界面的分子不溶于体相,界面膜呈现纯弹性,相角接近 0° ^[15]。从图 4 看出,体系是典型的吸附膜体系,表现出一般吸附膜的频率变化特征。

扩张模量和频率的双对数曲线 ($\lg|\varepsilon|-\lg\omega$) 均

呈很好的线性关系,其斜率的数值可以定量表征模量随频率的变化幅度,因而可以体现吸附膜的黏弹特性。斜率越小,吸附膜的弹性越强。4 种破乳剂作用下,PPG-稀释原油界面膜扩张模量与频率双对数曲线的斜率见图 5。

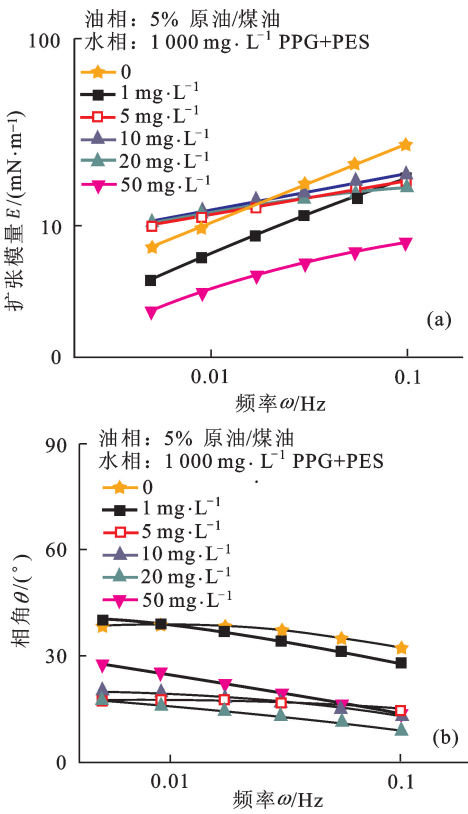


图 4 不同频率条件下 PES 对 PPG-稀释原油界面扩张模量和相角的影响

Fig. 4 Effect of PES on dilational modulus and phase angle of PPG-diluted crude oil interface at different frequencies

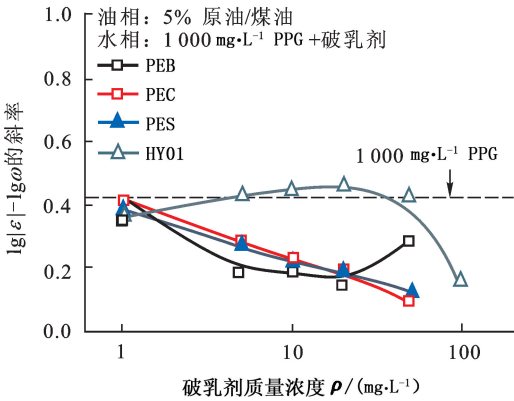


图 5 破乳剂对 PPG-稀释原油的 $\lg|\varepsilon|-\lg\omega$ 曲线斜率的影响

Fig. 5 Effect of demulsifiers on slopes of $\lg|\varepsilon|-\lg\omega$ curve of PPG-diluted crude oil

从图 5 看出,破乳剂结构对界面膜性质影响很大,3 种非离子破乳剂对界面张力的影响趋势几乎相同,而对于界面膜黏弹特性的影响则有所不同。对于支链破乳剂 PEB 和梳型破乳剂 PEC,破乳剂分子在界面上的竞争吸附造成斜率逐渐减低,膜的弹性增强;而星型破乳剂存在条件下,界面混合吸附膜的斜率随破乳剂的浓度增大通过一个最低值,意味着弹性通过一个极大值。

PPG-稀释原油界面膜的弹性较低,是由于小分子的原油活性物质在界面与体相间快速的扩散交换造成的;随着较大相对分子质量的破乳剂的吸附,界面分子与体相分子间的扩散交换变慢,膜的弹性增强。PES 是 3 种非离子破乳剂中分子尺寸最小的,其扩散交换相对较快,因而在高浓度时出现弹性降低的现象。

阳离子破乳剂对斜率的影响趋势也与界面张力变化趋势不同,随着质量浓度的增大,斜率通过一个较为缓慢的极大值。

2.2.2 破乳剂质量浓度的影响

破乳剂质量浓度对其性能有重要影响,考察 4 种破乳剂的浓度对界面扩张流变参数的影响,结果见图 6。可以看出,在整个质量浓度范围内,3 种非离子破乳剂均能有效降低 PPG-稀释原油体系的模量,体现出破坏界面膜强度的效果,且当破乳剂质量浓度大于 10 mg/L 时,模量随质量浓度的增大明显降低。而对于阳离子破乳剂,界面扩张模量随质量浓度增大有一个明显的极大值,只有当质量浓度高达 100 mg/L 时,才能有效降低界面膜的强度。由于图 5 中的斜率数值和图 6 中的相角均反映界面膜的黏弹特性,因此相角的变化趋势与斜率的变化趋势十分吻合。

结合界面张力、模量随频率变化幅度($\lg|\varepsilon| - \lg\omega$ 的斜率)以及质量浓度的影响趋势,可以推测不同类型破乳剂对 PPG 界面膜的作用机制,见图 7(为简化处理,未展示原油活性组分分子)。

从图 7 看出,以 PES 为代表的聚醚型非离子破乳剂具有较强的界面活性,随着质量浓度的增大,PES 在界面上的吸附量逐渐增大,不断顶替 PPG 分子,因此,界面张力逐渐减低,界面模量逐渐减小。

对于 HY01 体系,界面层结构较为复杂,包括界面层和界面亚层。当 HY01 质量浓度较低时,少量破乳剂分子通过静电作用与界面上的 PPG 分子形成复合物,界面张力略有降低;同时,界面扩张模量明显降低。这是由于界面扩张模量对于界面膜的变

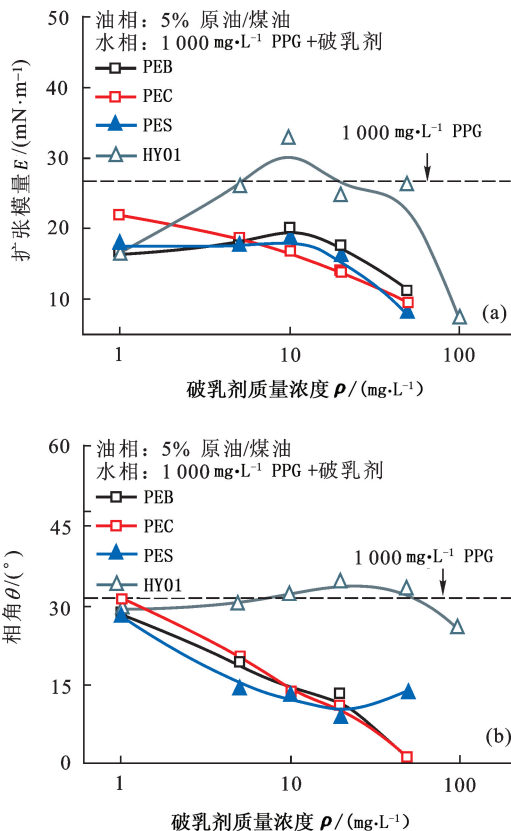


图 6 破乳剂质量浓度对 0.1 Hz 时 PPG-稀释原油界面扩张模量和相角的影响

Fig. 6 Effect of demulsifier concentration on dilational modulus and phase angle of PPG-diluted crude oil interface at 0.1 Hz

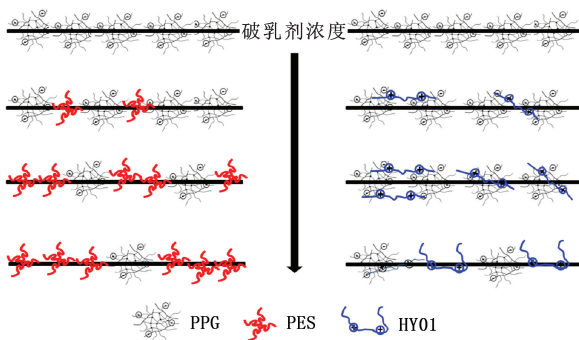


图 7 不同类型破乳剂影响 PPG 界面膜的机制示意图
Fig. 7 Schematic mechanism responsible for effect of different type emulsifiers on interfacial PPG films

化比界面张力更为敏感^[16-17]。随着破乳剂质量浓度的增大, HY01 分子继续通过静电作用与界面亚层的 PPG 分子作用,此种作用并不改变界面张力,却对界面膜的结构有贡献,因此界面扩张模量逐渐增大^[18-19];进一步增大破乳剂质量浓度,部分 PPG 分子被顶替,界面上形成混合吸附膜,界面张力较低,同时膜内分子排列变得不规整,界面膜强度大大

降低。

2.2.3 PPG 质量浓度的影响

考察了固定破乳剂质量浓度为 10 mg/L 时,不同质量浓度 PPG-稀释原油界面膜的扩张流变性质,结果见图 8。可以看出,对于不同质量浓度的 PPG 界面膜,10 mg/L 的 3 种非离子破乳剂均能大幅度降低扩张模量,有效地破坏界面膜强度,星型聚合物 PES 对于高质量浓度的 PPG 界面膜效果更佳,这与 PES 超强的顶替能力有关。对于反相破乳剂 HY01,当 PPG 质量浓度较低时,由于无法形成亚层结构,HY01 对模量具有一定的降低效果,当 PPG 质量浓度较高时,对于高模量、高强度的界面膜,HY01 分子与 PPG 分子形成的界面亚层反而对模量和膜强度具有增效作用。PPG 质量浓度的影响趋势也可以通过图 7 所示的机制加以解释。

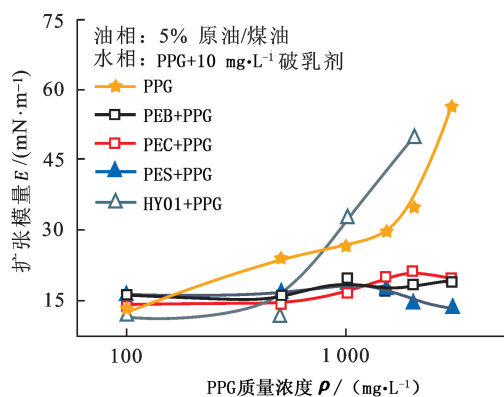


图 8 破乳剂对 0.1 Hz 时不同质量浓度 PPG-稀释原油界面扩张模量的影响

Fig. 8 Effect of demulsifier on dilational modulus of different concentration PPG-diluted crude oil interfaces at 0.1 Hz

3 结 论

(1) 聚醚类非离子破乳剂具有较强的在界面上吸附、降低油水界面张力的能力,其中星型破乳剂吸附能力最强;阳离子破乳剂主要通过电荷中和作用发挥破乳功能,其自身的界面活性稍弱。

(2) 星型、支链、梳型非离子破乳剂均能通过顶替机制有效破坏油水界面膜的强度,降低扩张模量,其中星型破乳剂具有最强的破坏作用,对于高质量浓度的 PPG 界面膜作用更为明显。

(3) 阳离子破乳剂通过静电相互作用影响 PPG 界面膜的性质,其作用机制与质量浓度密切相关:低质量浓度时形成界面复合物,在一定程度上降低张力和模量;中间质量浓度范围内形成界面亚层,界面

张力不变,模量增大;较高质量浓度范围内形成松散的混合吸附膜,明显降低界面张力和模量,破坏界面膜强度。

参考文献:

- [1] QIAO R, ZHANG R, ZHU W G, et al. Lab simulation of profile modification and enhanced oil recovery with a quaternary ammonium cationic polymer [J]. J Ind Eng Chem, 2012, 18(1): 111-115.
- [2] LIU X J, JIANG W C, GOU S H, et al. Synthesis and evaluation of a water-soluble acrylamide binary sulfonates copolymer on MMT crystalline interspace and EOR [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2): 1252-1260.
- [3] FANG S, ZHANG L, DUAN M, et al. Preparation of hydrophobically-modified acrylamide copolymers using poly (ethylene imine) as a photoinitiator and its performance evaluation in Bohaioilfield [J]. Polymer Science, Series B, 2012, 54(1/2): 79-87.
- [4] 张莉, 崔晓红, 任韶然. 聚合物驱后油藏提高采收率技术研究 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(2): 144-147.
- ZHANG LI, CUI Xiaohong, REN Shaoran. The study on enhance oil recovery technology in reservoirs after polymer-flooding [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2010, 39(2): 144-147.
- [5] 崔晓红, 朴佳锐, 李明远, 等. 预交联聚合物凝胶颗粒分散体系的流变性能 [J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(4): 415-419.
- CUI Xiaohong, PIAO Jiarui, LI Mingyuan, et al. The rheological properties of preformed particle gel dispersion system [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2008, 24(4): 415-419.
- [6] 崔晓红. 新型非均相复合驱油方法 [J]. 石油学报, 2011, 32(1): 122-126.
- CUI Xiaohong. A study on the heterogeneous combine flooding system [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(1): 122-126.
- [7] 陈晓彦. 非均相驱油剂应用方法研究 [J]. 石油钻采工艺, 2009, 31(5): 85-88.
- CHEN Xiaoyan. Method study for application of heterogeneous oil displacement agent [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2009, 31(5): 85-88.
- [8] ELSHARAFI M O, BAI B. Effect of weak preformed particle gel on unswept oil zones/areas during conformance control treatments [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(35): 11547-11554.
- [9] 唐黎, 罗澜, 方洪波, 等. 弛豫法研究预交联颗粒凝

- 胶的界面扩张流变性质[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(6): 1434-1440.
- TANG Li, LUO Lan, FANG Hongbo, et al. Dilational-rheology properties of branch-performed particle gel by relaxation measurements[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(6): 1434-1440.
- [10] 夏惠芬, 王德民, 刘中春, 等. 黏弹性聚合物溶液提高微观驱油效率的机制研究[J]. 石油学报, 2001, 22(4): 60-65.
- XIA Huifen, WANG Demin, LIU Zhongchun, et al. Study on the mechanism of polymer solution with viscoelastic behavior increasing microscopic oil displacement efficiency[J]. Oilfield Chemistry, 2001, 22(4): 60-65.
- [11] 夏惠芬, 刘春泽, 侯吉瑞, 等. 三元复合驱油体系黏弹性及界面活性对驱油效率的影响[J]. 油田化学, 2003, 20(1): 61-64.
- XIA Huifen, LIU Chunze, HOU Jirui, et al. Effect of viscoelastic behavior and interfacial activity of ASP combinational flooding solution on oil displacement efficiency[J]. Oilfield Chemistry, 2003, 20(1): 61-64.
- [12] 方洪波, 王磊, 宗华, 等. 胜利原油各组分对界面膜扩张流变性的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(5): 746-752.
- FANG Hongbo, WANG Lei, ZONG Hua, et al. Effect of Shengli crude oil fractions on dilational rheological properties of interfacial films[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(5): 746-752.
- [13] 司友华, 靳志强, 丰杰, 等. 大庆原油含氮组分的界面扩张黏弹性质[J]. 石油学报: 石油加工, 2011, 27(5): 737-745.
- SI Youhua, JIN Zhiqiang, FENG Jie, et al. Interfacial dilational viscoelasticity of nitrogen containing components of Daqing crude oil[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2011, 27(5): 737-745.
- [14] FANG H B. Dilational viscoelasticity of anionic polyelectrolyte/surfactant adsorption films at the water-octane interface[J]. Colloid and Polymer Science, 2009, 287(10): 1131-1137.
- [15] LIGGIERI L, FERRARI M, MONDELLI D, et al. Surface rheology as a tool for the investigation of processes internal to surfactant adsorption layers[J]. Faraday Discussions, 2005, 129: 125-140.
- [16] 黄玉萍, 张磊, 罗澜, 等. 羟基取代烷基苯磺酸盐界面扩张粘弹性质研究[J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 12-15.
- HUANG Yuping, ZHANG Lei, LUO Lan, et al. Dynamic interfacial dilational properties of hydroxy-substituted alkyl benzene sulfonates[J]. Acta Physical-Chemica Sinica, 2007, 23(1): 12-15.
- [17] FENG J, LIU X P, ZHANG L, et al. Dilational properties of anionic gemini surfactants with polyoxyethylenespacers at water-air and water-decane interfaces[J]. Langmuir, 2010, 26(14): 11907-11914.
- [18] NOSKOV B A. Dynamic surface elasticity of polymer solutions[J]. Colloid and Polymer Science, 1995, 273(3): 263-270.
- [19] NOSKOV B A, LOGLIO G, MILLER R. Dilational surface visco-elasticity of polyelectrolyte/surfactant solutions: formation of heterogeneous adsorption layers[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 168(1): 179-197.

(编辑 刘为清)