

# 三元复合驱碱/表面活性剂/聚合物模拟 原油乳状液稳定动力学特性

康万利\* 李 媛 单秀华 范海明 崔文洪 张 鑫

(中国石油大学(华东)提高采收率研究中心 青岛 266555)

**摘 要** 基于两相分离的乳状液稳定模型,研究了三元复合驱模拟原油乳状液稳定动力学特性;通过液膜强度和油水界面张力探讨了碱/表面活性剂/聚合物对模拟原油乳状液稳定动力学特性的影响机理。结果表明,乳状液稳定模型可以很好的评价乳状液的稳定性,并得到乳状液的稳定动力学特性;碱浓度小于900 mg/L有利于乳状液的稳定,碱浓度大于900 mg/L不利于乳状液的稳定;表面活性剂和聚合物浓度的增加使得形成的模拟原油乳状液更加稳定;模拟原油乳状液的稳定作用主要是通过碱、表面活性剂降低油水界面张力并增加油水界面膜强度,聚合物通过提高界面膜强度实现的,三者存在协同效应。

**关键词** 三元复合驱,原油乳状液,动力学特性,油水界面张力,液膜强度,稳定

中图分类号:O648.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)04-0428-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00262

三元复合驱是三次采油的一种重要方法,它是采用碱(A)、表面活性剂(S)和聚合物(P)3种化合物混合构成驱油剂的一种驱油技术,具有表面活性剂驱和聚合物驱共同的优点,既能提高驱油效率,又能扩大波及体积,并且能较大幅度地降低表面活性剂的用量,采收率可比水驱提高20%以上。近年来,大庆油田通过矿场性试验,取得了显著的效果<sup>[1]</sup>,但存在破乳脱水困难的问题,主要原因是采出液中的驱油剂增加了采出乳状液的稳定性。随着三元复合驱技术在油田大面积推广应用,这一问题将日益突出,成为制约三元复合驱推广应用的重要因素。因此,研究三元驱剂对采出液稳定作用具有重要意义<sup>[2]</sup>。河南油田也已开展三元复合驱技术的试验研究,三元驱剂对采出液乳化情况的影响和机理尚不清楚,需进一步研究。

关于三元复合驱剂对乳状液稳定作用大多通过瓶试法测定驱油剂对乳状液析水率的影响来研究驱油剂对乳状液的稳定作用,而有关乳状液稳定动力学特性的研究相对较少。本研究针对河南油田三元复合驱碱/表面活性剂/聚合物(ASP)配方,研究了三元复合驱模拟原油乳状液稳定动力学特性,并通过油水界面性质研究探索三元复合驱剂稳定乳状液的微观机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料和仪器

原油:河南油田双河联合站脱水脱气原油(含水率<1%),酸值为1.8 mg/g;模拟水:根据河南油田双河地区的地层水配制的模拟地层水,离子组成见表1;Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:分析纯;表面活性剂:主要成分为石油磺酸盐,活性物浓度50%;聚合物:部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量为 $1.2 \times 10^7$ ,水解度30%,均由河南油田勘察设计研究院提供。

FM-200型乳化机(弗鲁克流体机械制造有限公司);TX-500C型界面张力仪(美国彪维工业公司)。

2011-06-17收稿,2011-08-22修回

国家自然科学基金资助项目(20873181);山东省自然科学基金资助项目(Y2008F20);山东省“泰山学者”建设工程项目(ts20070704)

通讯联系人:康万利,教授;Tel/Fax:0532-86981196;E-mail:kangwanli@126.com;研究方向:提高采收率及油田化学

表 1 模拟水样配方  
Table 1 Simulated water formula

Ion type	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Degree of mineralization
Concentrationm/(mg·L <sup>-1</sup> )	1 689.8	1 689.8	17.7	1 496.4	58.6	1 921.7	5 184.2

1.2 模拟原油乳状液的配制

采用乳化机对原油-含一定质量浓度碱、表面活性剂、聚合物的模拟水(质量比 1:1)混合液进行乳化,乳化温度为 55 ℃,搅拌速度为 11000 r/min,时间为 10 min,得到稳定的 W/O 型原油乳状液。

1.3 模拟原油乳状液的动力学表达式

Civan 等<sup>[3]</sup>提出了基于两相分离的乳状液稳定模型;根据模型有如下关系:

$$(X_f - X)^{1-n} = X_f^{1-n} - (1 - n)k_d(t - t_d)$$
 (1)

式中, $X$  为乳状液的  $t$  时间内的析水率, $X_f$  为乳状液破坏的最大量, $n$  为反应级数, $t$  为时间, $k_d$  为分解速率常数, $t_d$  为乳状液开始破坏的延迟时间。

$[X_f^{1-n} - (X_f - X)^{1-n}]$  与开始时间或延迟时间呈线性关系,用最小二乘法拟合曲线,斜率  $m$  相当于  $(1 - n)k_d$ ,得到分解速率常数  $k_d$ :

$$k_d = \frac{m}{1 - n}$$
 (2)

对于本实验, $n = 0.4$ , $X_f = 1$ ,初始条件定义为  $X = 0, t = t_d$ <sup>[3]</sup>。

得到

$$(1 - X)^{1-n} = 1 - (1 - n)k_d(t - t_d)$$
 (3)

将瓶试法获得的模拟乳状液析水率数据,代入上式可以得到驱油剂对模拟原油乳状液动力学影响曲线,再通过线性回归得出曲线的斜率即  $k_d$ 。

1.4 油水界面膜强度测定

采用单滴法考察三元复合驱剂对油水界面膜强度的影响,图 1 为实验装置示意图。首先用针管在玻璃管的上端滴入配制好的水相液体,等油水界面上出现 W/O 型液滴时开始计时,测量液滴消失的时间,每一组滴 40 滴水相。做出  $N/N_0-t$  的关系曲线, $N$  是在某一时间段内破裂的水滴数, $N_0$  是液滴总数<sup>[4]</sup>。W/O 型乳状液滴破坏包括 2 个阶段,首先是油相在液滴与界面间排泄出来,液滴要破裂但是还没有破裂,此阶段为排液过程,这段时间称为初始排液时间,即  $t_D$ ;第二阶段是液膜发生破裂,液滴消失。根据 Cockbain 等的理论,破裂阶段的实验曲线可以用下式表示:

$$\ln \frac{N}{N_0} = kt + C$$
 (4)

液滴的稳定性用半衰期  $t_{1/2}$ ,即一半的液滴消失所用的时间。由式(4)可以得到:

$$t_{1/2} = t_D + \ln \frac{2}{k}$$
 (5)

由式(5)可以得出  $k$ :

$$k = \ln \frac{2}{t_{1/2} - t_D}$$
 (6)

可以通过比较乳状液液膜的破裂速率常数  $k$ 、半衰期  $t_{1/2}$  和排液时间  $t_D$  以定性分析油膜强度<sup>[5]</sup>。

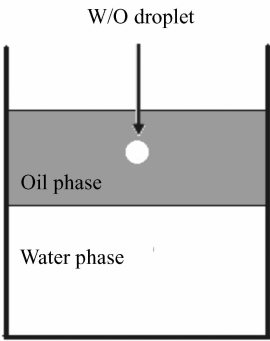


图 1 单滴法测定油水界面膜强度实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of device measuring oil water interface film strength by single drop method

1.5 界面张力测定

测定 55 ℃ 时三元复合驱模拟水溶液与原油间的界面张力(达到平衡时的界面张力值)。原油/模拟水的界面张力为 48 mN/m。

2 结果与讨论

2.1 碱浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力学的影响

在表面活性剂和聚合物浓度为 300 mg/L 时,碱浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力学的影响见图 2。根据图 2 拟合出直线的斜率即分解速率常数  $k_d$  见表 2。由图 2 和表 2 可知,碱浓度小于 900 mg/L 时,随着碱浓度的增大,曲线的斜率变小,即乳状液的分解速率变小,模拟原油乳状液稳定性增加;碱浓度在 900 ~ 1500 mg/L 时,曲线的斜率增大,乳状液的分解速率增大,模拟原油乳状液稳定性变差。

表 2 碱浓度对乳状液的分解速率常数  $k_d$  的影响  
Table 2 Effect of alkali concentration on  $k_d$

Alkali concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	300	600	900	1 200	1 500
Decomposition rate constant/ $\text{s}^{-1}$	0.011 08	0.009 46	0.007 81	0.008 6	0.009 24

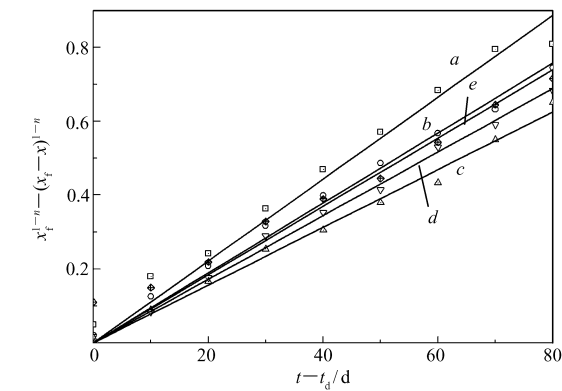


图 2 碱浓度对模拟原油乳状液动力学的影响  
Fig.2 Effect of alkali concentration on the dynamic characteristics of crude oil emulsion  
 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. 300; b. 600; c. 900; d. 1 200; e. 1 500

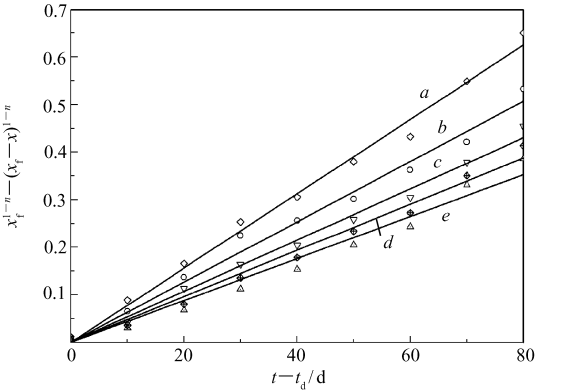


图 3 表面活性剂浓度对模拟原油乳状液动力学的影响  
Fig.3 Effect of surfactant concentration on the dynamic characteristics of crude oil emulsion  
 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ : a. 300; b. 600; c. 900; d. 1 200; e. 1 500

2.2 表面活性剂浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力学的影响

在碱、聚合物浓度分别为 900 和 300 mg/L 时,表面活性剂浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力学的影响见图 3,根据图 3 拟合出直线的斜率即分解速率常数  $k_d$  见表 3。由图 3 和表 3 可知,随表面活性剂浓度增大,曲线斜率减小,即分解速率常数  $k_d$  减小,模拟原油乳状液稳定性增加。

表 3 表面活性剂浓度对乳状液的分解速率常数  $k_d$  的影响  
Table 3 Effect of surfactant concentration on  $k_d$

Surfactant concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	300	600	900	1 200	1 500
Decomposition rate constant/ $\text{s}^{-1}$	0.007 81	0.006 34	0.005 38	0.004 84	0.004 41

2.3 聚合物浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力学的影响

在碱、表面活性剂浓度分别为 900 和 300 mg/L 时,聚合物浓度对三元复合驱模拟原油乳状液动力

表 4 聚合物浓度对乳状液的分解速率常数  $k_d$  的影响  
Table 4 Effect of polymer concentration on  $k_d$

Polymer concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	300	600	900	1 200	1 500
Decomposition rate constant/ $\text{s}^{-1}$	0.007 81	0.007 14	0.006 62	0.006 04	0.005 65

学的影响见图4。由图4拟合出直线的斜率即分解速率常数 $k_d$ 见表4。由表4可知,随着聚合物浓度的增加,乳状液分解速率常数 $k_d$ 减小,模拟原油乳状液稳定性增加。

2.4 驱油剂影响模拟原油乳状液动力学特性的微观机理

原油乳状液的稳定动力学与许多因素有关,如两相组成与比例、粒径大小及分布、温度、界面张力、界面黏度以及界面膜的性质等,其中界面性质包括界面张力与界面膜强度对乳状液的稳定起着至关重要的作用<sup>[6-8]</sup>。

2.4.1 驱油剂对油水界面膜的影响 1)碱浓度对油水界面膜的影响:由表5可知,碱浓度小于900 mg/L时,随着碱浓度的增加排液时间和半衰期均增加,破裂速率常数减小;当碱浓度大于900 mg/L时,排液时间和半衰期均随着碱浓度的增大而减小,破裂速率常数增大。低浓度的碱使液膜强度增加,高浓度的碱使液膜强度降低。这是由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 与原油中的有机酸发生反应生成的天然表面活性剂石油皂,而石油皂的存在可提高界面膜的强度,但是当 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度增加至900 mg/L时,原油中的有机酸已经被反应完,此时多余的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 起压缩油水界面形成的扩散双电层的作用,液珠间的斥力降低,界面膜强度减小。

表5 碱浓度对油水界面膜的影响( $\rho(\text{S})=300\text{ mg/L},\rho(\text{P})=300\text{ mg/L}$ )

Table 5 Effect of alkali concentration on interfacial film

Alkali concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Liquid film discharge time $t_D/\text{s}$	Half life $t_{1/2}/\text{s}$	Rupture rate constant $k/\text{s}^{-1}$
300	5.4	14.5	0.076 17
600	7.0	18.0	0.063 01
900	8.0	19.1	0.062 45
1 200	7.6	18.2	0.065 39
1 500	6.5	16.5	0.069 32

2)表面活性剂浓度对油水界面膜的影响:由表6可知,随着表面活性剂浓度的增加排液时间和半衰期增大,破裂速率常数减小,表明表面活性剂的增大提高了模拟原油乳状液的油水界面膜强度。这是由于表面活性剂浓度增大时,油水界面吸附的表面活性剂浓度升高,它在油水界面排列越来越紧密,导致界面膜强度升高。

表6 表面活性剂浓度对油水界面膜的影响( $\rho(\text{A})=900\text{ mg/L},\rho(\text{P})=300\text{ mg/L}$ )

Table 6 Effect of surfactant concentration on interfacial film

Alkali concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Liquid film discharge time $t_D/\text{s}$	Half life $t_{1/2}/\text{s}$	Rupture rate constant $k/\text{s}^{-1}$
300	8.0	19.1	0.062 45
600	11.8	23.2	0.060 80
900	14.4	26.5	0.057 29
1 200	16.0	28.4	0.055 90
1 500	17.6	31.6	0.049 51

3)聚合物浓度对油水界面膜的影响:由表7可知,随着聚合物浓度的增加排液时间和半衰期增大,破裂速率常数减小,表明聚合物浓度越大,油水界面膜强度越高。这是由于部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)浓度增大时,在油水界面上聚合物分子间的相互作用力增强,聚合物在溶液和油相界面上吸附和定向排列,形成排列紧密的油水界面膜,增加了油水界面膜粘弹性<sup>[9]</sup>,从而提高了液膜的强度。

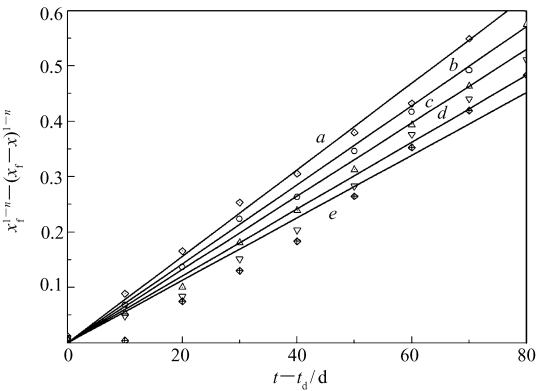


图4 聚合物浓度对模拟原油乳状液动力学的影响

Fig.4 Effect of polymer concentration on the dynamic characteristics of crude oil emulsion

$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ :a. 300; b. 600; c. 900; d. 1 200; e. 1 500

表 7 聚合物浓度对油水界面膜的影响( $\rho(A)=900\text{ mg/L},\rho(S)=300\text{ mg/L}$ )  
Table 7 Effect of polymer concentration on interfacial film

Polymer concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}$ )	Liquid film discharge time $t_D/\text{s}$	Half life $t_{1/2}/\text{s}$	Rupture rate constant $k/\text{s}^{-1}$
300	8.0	19.1	0.062 45
600	9.2	20.4	0.061 89
900	10.5	22.7	0.056 82
1 200	11.0	23.5	0.055 45
1 500	11.8	25.0	0.052 51

2.4.2 驱油剂对油水界面张力的影响 从热力学观点看,乳状液具有很大的油水界面积,属于热力学不稳定体系,界面张力反映了活性物质在界面上的吸附程度<sup>[10]</sup>。因此通过研究油水界面张力可以解释驱油剂对油水界面膜的影响,进一步探讨模拟原油乳状液的动力学特性。

从图 5 可知,在表面活性剂和聚合物浓度一定的情况下,当 $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)<900\text{ mg/L}$ 时油水界面张力急剧降低;当 $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)>900\text{ mg/L}$ 时,界面张力变化幅度很小。这是由于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 能与原油中的酸性物质反应生成界面活性物质;当 $\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)>900\text{ mg/L}$ 时,原油中的酸性物质基本被反应完,继续增加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的浓度,界面张力变化不大。

在碱和聚合物浓度一定的情况下,当表面活性剂浓度小于 $900\text{ mg/L}$ 时界面张力急剧降低;继续增加表面活性剂浓度,界面张力缓慢降低。这是由于当表面活性剂浓度大于 $900\text{ mg/L}$ ,表面活性剂在油水界面吸附饱和,进一步增加表面活性剂浓度,表面活性剂在水溶液中形成大量的胶束,此时界面张力变化不大。

在碱和表面活性剂浓度一定的情况下,三元复合驱体系与原油间的界面张力随聚合物浓度基本不变,说明三元复合驱体系与原油间的界面张力基本不受 HPAM 浓度变化的影响。而稳定乳液机理主要是聚合物增强膜强度。

3 结 论

- 1) 模拟原油乳状液动力学特性符合基于两相分离的乳状液稳定模型,通过研究乳状液的动力学特性可以评价乳状液的稳定性。
- 2) 模拟原油乳状液动力学特性与油水界面性质密切相关。当碱浓度 $<900\text{ mg/L}$ 时,随着碱浓度的增大,油水界面膜强度升高,乳状液分解速率常数 $k_d$ 减小,乳状液稳定性增加;碱浓度 $>900\text{ mg/L}$ 时,随着碱浓度的增大油水界面膜强度降低,乳状液分解速率常数 $k_d$ 增大,乳状液稳定性降低;表面活性剂和聚合物浓度增大,油水界面膜强度升高,乳状液分解速率常数减小,乳状液稳定性增加。
- 3) 三元复合驱剂稳定原油乳状液的机理为:碱与原油反应生成的石油皂及表面活性剂可以吸附到油水界面,降低油水界面张力也增加了油水界面膜强度,聚合物只通过增加油水界面膜粘弹性提高界面膜强度。

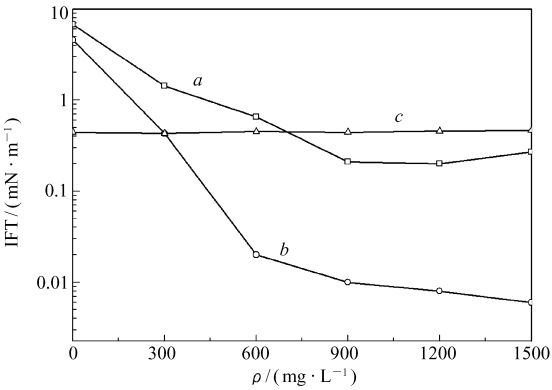


图 5 驱油剂对三元复合驱体系与原油界面张力的影响

Fig. 5 Effect of flooding agent on interfacial tension between ASP flooding system and crude oil

a. A + 300 mg/L S + 300 mg/L P; b. S + 900 mg/L A + 300 mg/L P; c. P + 300 mg/L S + 900 mg/L A

参 考 文 献

[1] WANG Dong, LI Jiexun, WEI Lixin. The Factors of ASP Flooding Produced Liquid to Effect Emulsion Stability[J]. Oil-Gasfield Surf Eng, 2007, 27(3): 44-45 (in Chinese).  
王东, 李杰训, 魏立新. 三元复合驱采液影响乳状液稳定的因素[J]. 油气田地面工程, 2007, 27(3): 44-45.

- [2] ZHANG Fusheng, ZHANG Yaqin, XIE Huizhuan. The Influence Law of the Oil Displacement Agents on Demulsification [J]. *Adv Fine Petrochem*, 2005, **6**(10):1 (in Chinese).  
张付生, 张雅琴, 谢慧专. 驱油剂对三元复合驱采出液破乳脱水的影响[J]. 精细石油化工进展, 2005, **6**(10):1.
- [3] Faruk Civan, Ludy J Alarcon, Samuel E Campbell. Laboratory Confirmation of New Emulsion Stability Model [J]. *Pet Sci Eng*, 2004, **43**:26-28.
- [4] YANG Fulin, CHEN Qinghai, LI Jungang, *et al.* Strength of Water Film of the ASP-Flooded Producing Sewage Influenced by Chemical Agent [J]. *Chem Eng Oil Gas*, 2002, **31**(2):93-94 (in Chinese).  
杨付林, 陈庆海, 李俊刚, 等. ASP 三元复合驱污水中三元组分对液膜强度的影响[J]. 石油与天然气化工, 2002, **31**(2):93-94.
- [5] KANG Wanli, YUE Xiangnan, HU Jingbang. The Stability of Polymer Effect on Emulsion and Liquid Membrane [J]. *Acta Pet Sin*, 1997, **18**(4):123 (in Chinese).  
康万利, 岳湘安, 胡靖邦. 聚合物对乳状液及液膜的稳定性[J]. 石油学报, 1997, **18**(4):123.
- [6] Miller C M, Venkatesan J, Silebi C A, *et al.* Characterization of Miniemulsion Droplet Size and Stability Using Capillary Hydrodynamic Fractionation [J]. *J Colloids Interface Sci*, 1994, **162**:11-18.
- [7] Parbhakar K, Lewandowski J, Dao L H. Simulation Model for Ostwald Ripening Liquids [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, **174**:142-147.
- [8] LI Xinxue, LIN Ruisen. Effect of Water/Oil Interfacial Behavior on Demulsification of Crude Oil Emulsions [J]. *Deterg Cosmet*, 2001, **12**(6):14 (in Chinese).  
李新学, 林瑞森. 油水界面行为对原油乳状液破乳的影响[J]. 日用化学工业, 2001, **12**(6):14.
- [9] YANG Erlong, SONG Kaoping, XIE Yuanyang, *et al.* Laboratory Investigation of Interfacial Rheology Properties of Polymer Solution/Crude Oil System [J]. *Daqing Pet Inst*, 2006, **30**(2):35-39 (in Chinese).  
杨二龙, 宋考平, 谢远洋, 等. 聚合物溶液与原油界面流变性的实验[J]. 大庆石油学院学报, 2006, **30**(2):35-39.
- [10] Johansen E J, Skjarvo I M, Lund T, *et al.* Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf [J]. *Colloid Surf*, 1989, **34**:353.

## Stability Dynamic Characteristics of Alkali/surfactant/ polymer Flooding Crude Oil Emulsion

KANG Wanli\*, LI Yuan, SHAN Xiuhua, FAN Haiming, CUI Wenhong, ZHANG Xin  
(EOR Center, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

**Abstract** Stability dynamic characteristics of alkali/surfactant/polymer (ASP) flooding crude oil emulsion was studied using emulsion stability model based on two-phase separation. Effect of alkali/surfactant/polymer on dynamic characteristics of ASP flooding crude oil emulsion was also studied by analyzing oil film strength qualitatively and measuring oil-water interfacial tension. The results showed that Civan model was suitable to evaluate the stability of ASP flooding crude oil emulsion and thus the stability dynamic characteristics were obtained. The crude oil emulsions became more stable with the increase of alkali concentration firstly at low alkali concentration (<900 mg/L) and then less stable with the increasing alkali concentration at high alkali concentration (>900 mg/L). The stabilities of crude oil emulsions were improved with the increase of the concentrations of surfactant and polymer. The stability mechanism of ASP flooding W/O emulsion could be ascribed to the decrease of oil-water interfacial tensions when alkali and surfactant were used and increase of the oil-water interfacial strength when the polymer was added to the system. Therefore alkali, surfactant and polymer have synergistic effect.

**Keywords** alkali/surfactant/polymer flooding, crude oil emulsion, dynamic characteristics, interfacial tension, oil film strength, stability