

Study on the Interfacial Properties and Particle Size Distribution of Asphaltene Solution with Different Mass Concentrations

Na Xiao¹, Meiqin Lin²

¹School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan Hubei

²Research Institute of Enhanced Oil Recovery, China University of Petroleum, Beijing

Email: xiaonacup@163.com

Received: Nov. 10th, 2015; accepted: Jan. 8th, 2016; published: Jun. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors, Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Asphaltene was an active component in crude oil, it played an important role in maintaining the emulsion stability of crude oil. The simulated oil synthesized by asphaltene components from Well A7 of SZ36-1 Oilfield in Bohai Area was simulated by using interfacial tension meter and SVR-S interfacial viscoelastic meter. The distribution shape of the asphaltene particle in different densities was measured by nano particle analyzer. Results showed that with the increase of asphaltene mass concentration, the interfacial tension of asphaltene simulated oil-water system was reduced gradually. With the increase of asphaltene mass concentration, the interfacial shear viscosity was raised gradually when the concentration of asphaltene was between 1 - 5 mg/L, it was reduced gradually when the concentration of asphaltene was between 10 - 30 mg/L and changed little when the concentration of asphaltene was between 30 - 100 mg/L. When the mass concentration of asphaltene was lower than 20 mg/L, it presented uniform particle size distribution in xylene/kerosene solution. The average particle diameter increased with the increase of mass concentration of asphaltene. The asphaltene shows multiple peaks and wide particles distribution in xylene/kerosene solution when the mass concentration of asphaltene is above 20 mg/L. It shows the associated distribution status of the asphaltene particles. The result is favorable for studying the influential mechanism of asphaltene on the stabilization of emulsion.

Keywords

Asphaltene, Interfacial Tension, Interfacial Shear Viscosity, Particle Size Distribution

不同质量浓度沥青质溶液界面性质及粒径分布研究

肖娜¹, 林梅钦²

¹长江大学石油工程学院, 湖北 武汉

²中国石油大学(北京)提高采收率研究院, 北京

作者简介: 肖娜(1984-), 女, 讲师, 硕士, 现主要从事油田化学、提高采收率方面的教学与研究工作。

Email: xiaonacup@163.com

收稿日期: 2015年11月10日; 录用日期: 2016年1月8日; 发布日期: 2016年6月15日

摘要

沥青质是原油里面的一种活性组分, 对原油乳状液稳定性起着重要作用。采用界面张力仪、表面黏弹性仪研究了从渤海SZ36-1油田A7井原油中提取的沥青质组分配制成的模拟油与A7井模拟水间的界面张力、界面剪切黏度, 并利用纳米粒度分析仪测定了不同质量浓度沥青质溶液的粒径分布形态。研究表明, 沥青质模拟油 - 模拟水体系界面张力随沥青质质量浓度增加而逐渐降低; 沥青质质量浓度为1、3、5 mg/L时, 沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而增加; 沥青质质量浓度介于10~30 mg/L时, 沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而减小; 沥青质质量浓度介于30~100 mg/L时, 沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加变化不大。沥青质质量浓度低于20 mg/L时, 沥青质在二甲苯 - 煤油体系中粒径分布均一, 且随着沥青质质量浓度增加, 沥青质分散粒径增大; 沥青质质量浓度高于20 mg/L时, 沥青质在二甲苯 - 煤油体系中粒径分布范围较宽, 且出现多个峰值, 沥青质分子呈缔合分布状态。该研究成果有助于沥青质对原油乳状液稳定性影响机理的研究, 对油田采出液进行破乳分离具有一定的指导意义。

关键词

沥青质, 界面张力, 界面剪切黏度, 粒径分布

1. 引言

沥青质不溶于低级正构烷烃(C₅~C₈), 能溶于苯或甲苯等芳香烃, 较原油中其他组分相对分子量大、极性高。沥青质是原油中的一种天然乳化剂, 对原油乳状液的稳定性起着重要作用。许多研究表明, 对于大多数原油来说, 沥青质都属于原油中乳化能力最强的组分, 对乳化起着重要作用, 无论以何种分散状态存在, 沥青质作为天然的乳化剂都能使原油乳状液形成稳定的乳状液。沥青质的相对分子质量大, 其中杂原子含量高, 极性基团多, 沥青质分子极易吸附在油水界面形成界面膜, 这种界面膜不仅排列致密且机械强度高, 能阻止水滴聚并, 增加乳状液稳定性[1]。沥青质分子很容易发生缔合, 通常以聚集体的形式存在于原油中, 并且在原油中容易形成空间网状结构, 可以形成一定强度的保护性薄膜, 提高乳状液的稳定性。当溶液中油水两相共存时, 由于沥青质分子极性高, 油相中沥青质分子会向油水界面移动并吸附, 吸附在油水界面上的沥青质分子首先形成单分子膜层, 浓度较高时形成次层, 从而构成稳定的界面膜, 稳定 W/O 乳状液[2]。

乳状液体系稳定性主要通过 2 种测试手段来评价: 一是测定油水体系界面张力; 二是测定油水体系界面剪切黏度[3]。界面张力的大小主要取决于聚集在油水界面上活性组分浓度的大小。界面张力越低, 乳状液越稳定。界面剪切黏度的大小取决于油水界面是否有稳定的膜结构形成, 以及成膜分子排列的紧密程度和成膜分子间相互作用力的大小。界面剪切黏度的大小是反映油水界面膜强度的一项指标, 其值越高, 原油乳状液越稳定。

沥青质在乳状液中的分散状态也会影响其稳定性[4]。研究表明, 沥青质分子中杂原子含量越高, 其极性越大, 缔合性越强, 缔合数越高, 缔合体粒径越大。沥青质分子的缔合作用与溶剂类型相关, 不同溶剂中沥青质分子缔合程度不同, 粒径分布不同。

笔者通过测定沥青质模拟油与模拟水间界面张力、界面剪切黏度来考察沥青质在油水界面的聚集程度, 测定沥青质在二甲苯-煤油体系中的粒径分布状态来考察沥青质在油相中的分散缔合状态, 进而分析沥青质对油水乳状液稳定性的影响。

2. 试验部分

2.1. 试验材料与仪器

原油(渤海 SZ36-1 油田 A7 井原油), 煤油(燕山石化公司炼油厂生产), 二甲苯、氯化钠、碳酸钠、硫酸钠、氯化镁、碳酸氢钠和无水氯化钙(分析纯)。

模拟水组分及质量浓度: NaCl 为 7536.6 mg/L, NaHCO_3 为 808.6 mg/L, Na_2CO_3 为 154.8 mg/L, CaCl_2 为 95.3 mg/L, Na_2SO_4 为 197.4 mg/L, MgCl_2 为 397.1 mg/L。

采用德国 DCAT-21 型表面张力和接触角仪测定油水界面张力, 日本协和 SVR-S 型界面黏弹性仪测定油水界面剪切黏度, 英国 Zetasizer Nano-ZS 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测定沥青质体系粒径分布。

2.2. 沥青质的提取

沥青质的提取方法按《石油沥青组分测定法》(SH/T 0509-92)执行。首先将 10 g 原油和 500 mL 正庚烷进行混合, 搅拌 24 h, 过滤; 然后将滤纸、沉淀一起放入索氏抽提器中用正庚烷反复抽提; 再用甲苯抽提滤纸至抽提液接近无色; 最后将抽提液蒸馏去除甲苯后, 放入真空干燥箱中干燥, 即得到沥青质。

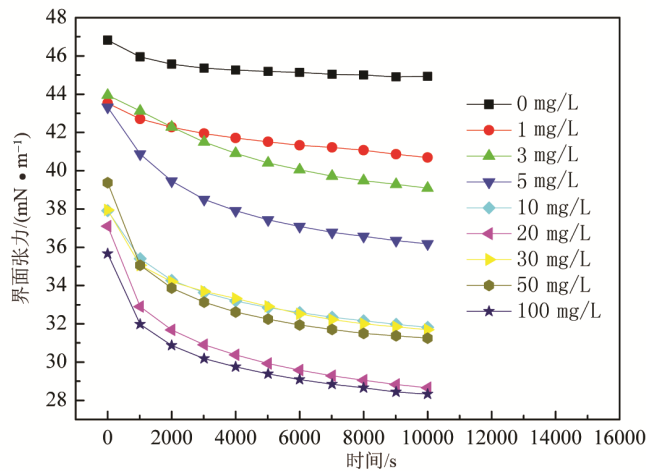
2.3. 模拟油的配制

由于沥青质不溶于低级正构烷烃而溶于苯或甲苯类溶剂, 为了使沥青质分散程度较好, 试验准确度较高, 选取体积比为 2:8 的二甲苯和煤油的混合溶液作为溶剂。试验所需沥青质模拟油配制方法如下: 称取一定质量的沥青质并将其溶解于体积比为 2:8 的二甲苯和煤油的混合溶液中, 配制成沥青质模拟油, 摇匀, 并用超声波仪超声 10 min, 使其完全溶解。

3. 结果与讨论

3.1. 不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面张力

界面张力的大小是评价乳状液稳定性的指标之一, 油水界面张力越小, 乳状液越稳定。测定了不同质量浓度(0~100 mg/L)沥青质模拟油和模拟水之间的界面张力。图 1 为不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面张力随时间的变化关系图。可以看出, 随着沥青质在模拟油中质量浓度的增加, 体系界面张力由 46 mN/m 逐渐降低到 28 mN/m。降低界面张力的能力随沥青质在模拟油中质量浓度的增加而增强。与不含沥青质的二甲苯-煤油溶液相比, 沥青质质量浓度低于 5 mg/L 的体系界面张力降低较小, 这是由于沥青质质量浓度较低, 在油水界面上的吸附量较少, 从而使油水界面张力降低程度较小。沥青质质量



注：油相为不同质量浓度沥青质模拟油，水相为模拟水，测定温度为 30℃。下同。

Figure 1. Interfacial tension of asphaltene simulated oil with different mass concentrations-formation water

图 1. 不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面张力

浓度大于 5 mg/L 时，油水界面张力明显降低，即沥青质质量浓度越高时，吸附到界面处的界面活性组分越高，体系界面张力越低[5]-[7]。界面张力测定的结果表明，油相中沥青质质量浓度的增加有助于油水乳状液体系的稳定。

3.2. 不同质量浓度沥青质模拟油-模拟水体系界面剪切黏度

界面剪切黏度的大小取决于油水界面是否有稳定的膜结构形成，以及成膜分子排列的紧密程度和成膜分子间相互作用力的大小。界面剪切黏度的大小可以反映油水界面膜的强度大小，界面剪切黏度越高，原油乳状液越稳定。

试验测定了不同质量浓度(1~100 mg/L)沥青质溶液与模拟水之间的界面剪切黏度。沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度随时间的变化关系如图 2 所示。随着沥青质质量浓度的增加，界面剪切黏度表现出先增加而后减小的趋势。即沥青质质量浓度为 1~5 mg/L 时，随沥青质质量浓度增加，油水界面剪切黏度增大；沥青质质量浓度为 5~100 mg/L 时，随沥青质质量浓度的增加，油水界面剪切黏度降低；沥青质质量浓度为 5 mg/L 时界面剪切黏度最大。沥青质质量浓度为 30、50、100 mg/L 时，油水界面剪切黏度均随时间的延长而增加，并且这 3 种质量浓度下油水界面剪切黏度相差不大，3 条曲线近似重合。当沥青质质量浓度大于 1 mg/L 时，油水界面剪切黏度随时间的延长而增加，在试验测定的时间内未达到平衡；当沥青质质量浓度为 1 mg/L 时，在同样的转速下界面剪切黏度最小，但是很快达到平衡。

因此，低质量浓度体系(1~5 mg/L)和较高质量浓度体系(10~100 mg/L)沥青质溶液与模拟水间的界面剪切黏度变化规律不同，这与其在溶液及界面上的存在形态不同有关。当沥青质质量浓度为 1 mg/L 时，油水界面剪切黏度很快达到平衡，这说明沥青质中活性组分很快在油水界面处达到吸附平衡；沥青质质量浓度继续增加到 3 mg/L 和 5 mg/L 时，油水界面剪切黏度随剪切时间延长而增大，但一直难以平衡到某一固定值，这说明沥青质中活性组分一直在油水界面处吸附并参与界面膜的形成；沥青质质量浓度介于 1~5 mg/L 时，油水界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而增加，形成界面膜强度逐渐增强。沥青质质量浓度介于 10~30 mg/L 时，油水界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而减小，这是由于沥青质质量浓度增加到一定程度时，分子间形成缔合现象，参与形成界面膜的活性组分减少，界面剪切黏度减小，界面膜强度减小；当沥青质质量浓度介于 30~100 mg/L 时，随沥青质质量浓度增加，油水界面剪切黏度变化

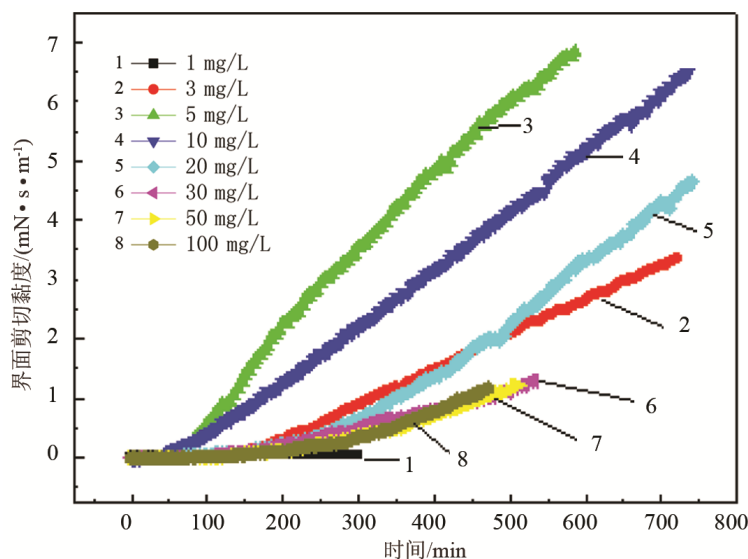


Figure 2. Interfacial shear viscosity of asphaltene simulated oil with different mass concentrations-formation water

图 2. 不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度

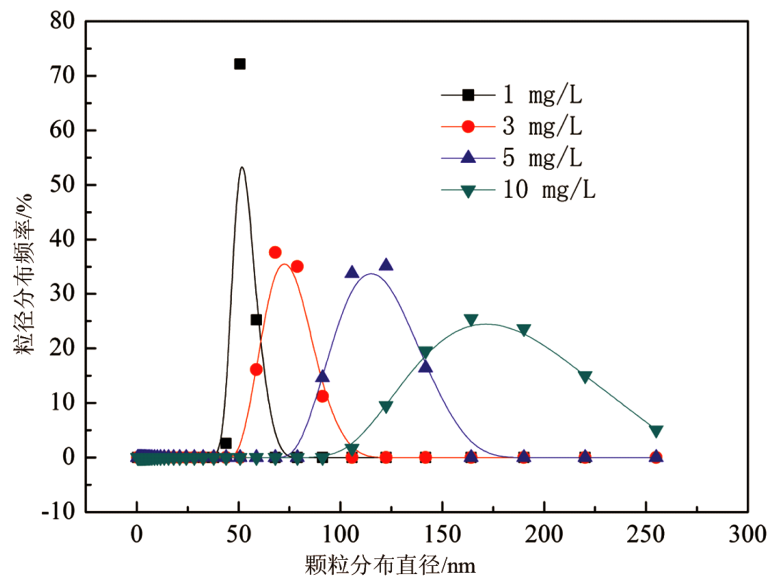
不大, 这是由于此时沥青质溶液中分子间缔合达到饱和, 有足够的沥青质分子参与界面膜的形成, 构成了稳定的界面膜[8]-[11]。

3.3. 不同质量浓度沥青质模拟油体系粒径分布

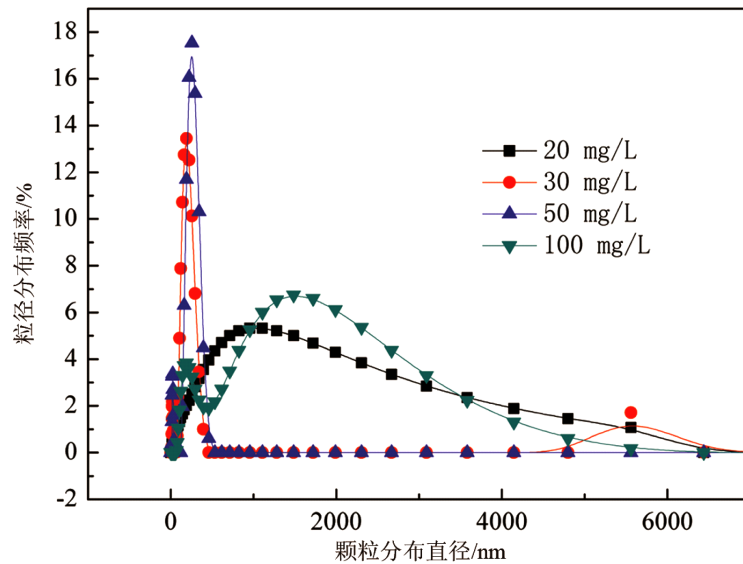
采用纳米粒度分析仪测定了不同质量浓度沥青质在二甲苯 - 煤油体系中的粒径分布形态, 测定出的粒径分布如图 3(a)和图 3(b)所示。由图 3(a)可以看出, 沥青质质量浓度为 1、3、5、10 mg/L 时, 沥青质粒径分布为单峰形式, 且强度较大, 说明在对应质量浓度下沥青质溶液中的分子粒径主要集中在对应的峰值范围内, 沥青质粒径分布均一, 此时吸附在油水界面上的沥青质分子的排列方式为有序排列。沥青质质量浓度较低(1 mg/L 和 3 mg/L)时, 油水界面上吸附的沥青质分子少, 沥青质分子在油水界面上排列疏松, 界面膜强度低, 界面剪切黏度较小; 沥青质质量浓度增加到 5、10 mg/L 时, 吸附到油水界面上的沥青质分子增加, 沥青质分子在油水界面上排列致密, 形成的界面膜强度增加, 界面剪切黏度也较高。由图 3(b)可以看出, 沥青质质量浓度大于 10 mg/L 时, 沥青质粒径分布为双峰形式, 且沥青质质量浓度越高, 沥青质粒径尺寸越大, 粒径分布范围越宽。这是由于沥青质质量浓度增加时, 沥青质分子缔合成由一定数量的类似于胶束颗粒的缔合体, 沥青质质量浓度越大, 缔合体尺寸也越大, 缔合体在界面上的吸附排列不如质量浓度为 5 mg/L 时有序紧密, 因此其界面剪切黏度低于质量浓度为 5 mg/L 沥青质溶液与模拟水间的界面剪切黏度。而且随沥青质质量浓度增加, 缔合体尺寸变大, 缔合体在界面上的排列不紧密, 导致油水界面剪切黏度降低。当沥青质质量浓度大到一定程度(大于 20 mg/L)时, 沥青质在油水界面处的吸附达到饱和, 随沥青质质量浓度增加, 油水界面剪切黏度变化较小, 即质量浓度为 30、50、100 mg/L 的沥青质模拟油与模拟水间的界面剪切黏度随测定时间的延长其增加的趋势相一致。粒径分布测定出的结果能很好地解释界面剪切黏度的试验现象[12] [13]。

4. 结论与认识

1) 不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面张力的变化: 随油相中沥青质质量浓度增加, 油水界面张力降低。



(a) 沥青质质量浓度为1~10mg/L



(b) 沥青质质量浓度为20~100mg/L

Figure 3. Particle size distribution of asphaltene solution oil with different mass concentrations

图 3. 不同质量浓度沥青质溶液粒径分布图

2) 不同质量浓度沥青质模拟油 - 模拟水体系界面剪切黏度的变化: 油相中沥青质质量浓度介于 1~5 mg/L 时, 油水界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而增加; 油相中沥青质质量浓度介于 10~30 mg/L 时, 油水界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加而减小; 油相中沥青质质量浓度介于 30~100 mg/L 时, 油水界面剪切黏度随沥青质质量浓度增加变化不大。

3) 不同质量浓度沥青质模拟油体系中, 沥青质颗粒的粒径分布呈现 2 种分布形态: 沥青质质量浓度低于 20 mg/L 时, 粒径分布形态为单峰, 沥青质粒径分布均一, 且沥青质质量浓度增加, 沥青质颗粒粒径增大; 沥青质质量浓度高于 20 mg/L 时, 粒径分布形态为多峰, 且分布范围变宽, 沥青质在油相中呈现分子缔合分布状态。

基金项目

中国石油科技创新基金研究项目(2015D-5006-0206)。

参考文献 (References)

- [1] 赵晓非, 刘艳敏, 刘远, 等. 沥青质对原油乳状液稳定性影响的分析[J]. 化工科技, 2014, 22(1): 12-15.
- [2] 陈玉祥, 陈军, 潘成松, 等. 沥青质/胶质影响稠油乳状液稳定性的研究[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 194-196.
- [3] 徐明进, 李明远, 彭勃, 等. 沙特原油活性组分的结构对油水界面性质的影响[J]. 精细化工, 2007, 24(5): 462-465.
- [4] 张庆, 邓文安, 李传, 等. 稠油沥青质的基本化学组成结构与缩合性研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(6): 20-24.
- [5] 封钦亚, 董平川, 丁志文, 等. 注 CO₂ 开发引起的沥青质沉淀及抑制方法[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 455-460.
- [6] 林楠曦, 陈武, 肖瑞. 胶质与沥青质相互作用及对原油乳状液的影响研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(3): 65-66.
- [7] 邹小勇, 赵如松, 慕朝, 等. 含沥青质模拟油/水乳状液稳定性与界面性质关系 I 界面张力和 Zeta 电位的影响[J]. 精细化工, 2013, 30(2): 193-197.
- [8] 杨鹏. 原油沥青质沉积堵塞预测与防治技术研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2014.
- [9] 刘立新, 刘顺平, 王丹丹, 等. 沥青质和胶质对辽河稠油乳状液破乳的影响[J]. 化工科技, 2013, 21(2): 8-12.
- [10] 唐文, 何凤友, 杜彦民, 等. 原油沥青质分子结构与乳化特性的关联研究[J]. 当代化工, 2013, 42(2): 141-147.
- [11] 徐明进, 李明远, 彭勃, 等. 油包水乳状液中胶质和沥青质的界面剪切黏度和乳状液稳定性的关系[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(3): 107-110.
- [12] 李英峰, 卢贵武, 孙为, 等. 石油沥青质缩合体的分子动力学研究[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(4): 25-31.
- [13] 董喜贵, 雷群芳, 俞庆森. 石油沥青质的 NMR 测定及其模型分子推测[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(6): 668-671.

再次投稿您将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>