

应用领域

优秀原油破乳剂所具备的性能初探

杜玉海, 康仕芳

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:原油破乳剂是国内外油田矿场所必需的化学药剂,可在针对性的破乳剂性能选择上一直缺乏系统的理论支持。由于原油组成的复杂性,加上影响形成乳化原油的因素众多,给原油破乳剂的研究工作带来许多困难。本文从原油乳状液的形成机理入手,分析了乳状液的稳定性原因、破乳机理、破乳剂分子结构性能、物化性能与破乳效果,提出了优秀的原油破乳剂所应具备的性能。

关键词:原油破乳剂;乳状液;分子结构;机理;性能

1 原油乳状液的破乳机理

1.1 原油乳状液的形成

乳状液是一种液体分散于另一种不相溶液体形成的多分散体系,分散的液滴一般大于 100nm。通常把乳状液以液滴形式存在的一相称为分散相(不连续相),另一相称为分散介质(连续相)。油和水形成乳状液必须具备三个条件:

(1)存在两个不相溶的液体,即原油和水;

(2)要有乳化剂存在,以形成和稳定乳状液。形成乳状液的类型依赖于乳化剂。若乳化剂油溶性较强,有利于形成 W/O 型乳状液;水溶性较强,有利于形成 O/W 型乳状液;

(3)具有使油水混合物中一种液体分散到另一种液体充足的混合或搅拌。亿万年形成的原油在地层中是油水分离的,只有开采、集输过程中原油和水湍流运动时,强烈混合才形成不同稳定性的原油乳状液。

1.2 原油乳状液的稳定性原因

原油乳状液的稳定性主要取决于油水界面膜。原油中的天然乳化剂或开采时加入的表面活性剂吸附在油水界面,形成具有一定强度的粘弹性膜,给乳滴聚结造成了动力学障碍,使原油乳状液具有了稳定性^[1]。原油中的成膜物质主要有沥青质、胶质、树脂类物质、油溶性有机酸(如环烷酸)、晶态石蜡、微型碳酸盐、硅石、粘土等。这类物质含量越高,原油乳状液就越稳定。油水界面膜可按照受压缩时的流动性分为三类:

(1)固体刚性膜。这是相对的不溶膜,界面粘度较高,在酸性条件下强度高,中性条件下强度中等,碱性条件下强度弱或转变为流动膜。刚性膜主要是由沥青质构成的;

(2)液体流动膜。它受压易扭曲变形,压力消除后很快复原,界面粘度较低,在碱性条件下强度高。流动膜是由胶质构成的;

(3)过渡膜。这类膜不会扭曲变形,界面粘度低,在界面张力较低时出现。就界面膜的强度而论,沥青质膜大于胶质膜。含有适量胶质的沥青质膜,由于胶质和沥青质之间的相互作用,使膜变得比较致密,强度增大。研究发现,胶质和沥青质中具有羟基、芳香碳—碳双键的化合物对乳状液的稳定性有重要作用。原油中的固体颗粒物和蜡品吸附在油水界面,可以增加胶质、沥青质降低界面张力的能力,从而使原油乳状液更加稳定。

1.3 原油乳状液破乳机理

尽管存在许多稳定原油乳状液的因素,但是,从热力学观点看,乳状液是不稳定体系,即使最稳定的乳状液,其最终的平衡也应是两相分离,破乳是必然结果,只是方式和时间的差别而已。根据 Stokes 定律,对于 W/O 型原油乳状液,增大油水密度差或减小分散介质的粘度均有利于水滴沉降,而沉降速度与水滴半径的平方成正比^[2]。所以在原油脱水过程中要力图控制各因素,创造条件使微小的水滴聚结变大,加速水滴沉降的油水分离过程,例如,增大水滴尺寸和油水密度差、减小原油密度等。其主要方法有:加热乳状液(热处理)、加入破乳剂(化学处理)、施加电场(电处理)等,还有混合、振动、微波、超声、离心、过滤以及加入微生物等。原油破乳过程一般要同时采用上述两种或数种方法。

一般认为,乳状液的破坏需经历分油、絮凝、膜排水、聚结等过程。破乳剂加入后朝油水界面扩散,由于破乳剂的界面活性高于原油中成膜物质的界面活性,能在油水界面上吸附或部分置换界面上吸附的天然乳化剂,并且与原油中的成膜物质形成具有比原来界面膜强度更低的混合膜,导致界面膜破坏,将膜内包复的水释放出来,水滴互相聚结形成大水滴沉降到底部,油水两相发生分离,达到破乳的目的。还有一种观点认为,水溶性破乳剂是通过取代界面粗乳化剂,破坏乳液界面膜,或改变界面层的润湿性,产生界面非活性配合物而引起破乳。

根据研究结果,目前公认的破乳机理有以下几点^[3]:

(1)相转移-反向变形机理。加入破乳剂,发生了相转变,即能够生成与乳化剂形成的乳状液类型相反的表面活性剂可以作为破乳剂(反相破乳剂)。这类破乳剂与憎水的乳化剂作用生成络合物,从而使乳化剂失去了乳化性能;

(2)碰撞击破界面膜机理。在加热或搅拌的条件下,破乳剂有许多的机会碰撞乳状液的界面膜,或吸附在界面膜上,或排替部分表面活性物质,从而击破界面膜,使其稳定性大大降低,发生了絮凝、聚结而破乳;

(3)增溶机理。使用的破乳剂一个或少数几个分子即可形成胶束,这种高分子线团或胶束可增溶乳化剂分子,引起乳化原油破乳;

(4)褶皱变形机理。显微镜观察结果表明,W/O 型乳状液具有双层或多层水圈,两层水圈之间是油圈。液滴在加热搅拌和破乳剂的作用下,液滴内部各层水圈相互连通,使液滴凝聚而破乳。

2 原油破乳剂的性能与破乳效果

2.1 破乳剂的分子结构和性能

Bansbach 认为理想的破乳剂应具备的条件是:有较强的表面活性,且表面活性高于油-水界面上的乳化剂分子的表面活性,这样就可以吸附到油-水界面,取代原来的乳化剂分子;要有良好的润湿性,可以吸附到固体粒子表面,改变它们的润湿性能,使界面膜的强度降低;另外还要有足够的絮凝能力和较好的聚结效果等。可见,破乳剂的选择是从乳状液类型及应用效果来考虑的,如果最初采出的油是 W/O 型乳状液,则首先考虑选用 O/W 型乳化剂,所以最初用的破乳剂是盐型、酯盐型表面活性剂及低分子的亲水性稍强的非离子表面活性剂,对破乳剂分子的结构要求研究不多。

乳化剂和破乳剂一般多是表面活性剂,表面活性剂的分子是由亲水的极性基团和亲油的非极性基团两部分组成,加入少量即可显著降低溶剂的表面张力或溶液的界面张力。乳化剂的分子结构一般要求:对于一定的亲水基,亲油基应有一个适当长度的烃链,因为只有当亲水基和烃链取得一定的亲水亲油平衡时,才有利于活性剂在界面上的吸附;乳化剂分子的亲水基位于亲油基烃链的一端;非极性部分的烃链最好没有分支,以利于非极性部分的横向结合,形成强度较大的界面膜;非极性部分若有苯基,则苯基最好在烃基一端,若苯基上有烃基和亲水基,则最好处于对位;有 2 个或 2 个以上亲水基的活性剂不宜作乳化剂^[4]。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cn>
对照乳化剂分子结构的要求和破乳剂性能的要求,可以推知对于破乳剂分子的结构要求同乳化剂要求一样,亲水基与亲油基必须取得平衡,有利于吸附到油-水界面,顶替原来存在的保护膜乳化剂分子。

其它则与乳化剂的要求相反,亲水基可位于烃链中部,破乳剂分子的非极性部分若有苯基,则应在烃基的中部,若苯基上有烃基和亲水基,则它们最好处于邻位或间位;分子最好有 2 个或 2 个以上的亲水基。

分析常用破乳剂的分子结构可以证实上面推断。如国内以前常用的破乳剂 SP-169(聚氧乙烯-聚氧丙烯的嵌段共聚物),它可以强烈吸附到油-水界面,顶替原来的乳化剂分子;分子链上的亲水基聚氧乙烯基较多,而且分子链上有分支结构,在界面上吸附后分子间力不大,界面膜较薄、强度差,因而易于破乳。酚醛树脂是由苯酚与甲醛反应得到的,活性反应基团位于酚羟基的邻位。酚醛树脂类破乳剂在酚醛树脂上引入亲水基,一般为聚氧乙烯基。

2.2 原油破乳剂的物化性能与破乳效果

前文提到,原油乳状液的破乳效果主要受破乳剂的物化性能影响,而筛选破乳剂的首要指标也是应具有较好的破乳能力。因此,目前对原油破乳剂的物化性能与破乳效果的关系的研究方兴未艾,取得了许多有益的成果,概括起来主要有以下几点:

(1)破乳剂的分子结构与破乳效果的关系^[5]。破乳剂可分为油溶性和水溶性两种。油溶性破乳剂溶于外相原油后,通过分子扩散迁移到水滴界面,而水溶性破乳剂需要经历从水相到油相的再分配后才能扩散到水滴界面,这期间需要完成分子扩散和有向紊流扩散(或对流扩散)两个过程。因此,对于 W/O 型原油乳状液,油溶性破乳剂的破乳效果优于水溶性破乳剂。油溶性破乳剂按分子结构可分为线型和多支链型两种。多分支破乳剂有相对较好的润湿性能和渗透效应,可以迅速到达油水界面,在油水界面上占有的表面积大于线型破乳剂分子,因而用量少,破乳效果好。而且多分支链结构的分子容易形成微网络,可容纳落入的石蜡微晶,阻止其连接成网络结构,使油相的粘度和凝固点不致升高,破乳脱水过程较易进行。但用于高粘度稠油的破乳脱水时,多支链型破乳剂的效果并不比线型破乳剂好。

(2)破乳剂的组成与破乳效果的关系。原油破乳的关键是改变油水界面的性质,降低界面张力和膜的强度。界面活性越高、降低油水界面张力和膜强度能力越强的破乳剂,其破乳效果越好。针对目前国内多数使用的聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物,如果增加分子中 EO(环氧乙烷基团)含量,提高 HLB(亲水亲油平衡)值,原油脱水脱盐率会有一最佳值。若固定 HLB 值,增加 PO(环氧丙烷基团)含量,即增大破乳剂的相对分子量,脱水脱盐率也会有最佳值。这可能与破乳剂分子在界面吸附的形态有关。

(3)破乳剂的用量与破乳效果的关系。传统经验认为,破乳剂的使用浓度越大,破乳脱水效果越好。根据最近的研究成果,破乳剂的浓度达到临界聚集浓度(CAC)之前,破乳效果随破乳剂使用浓度增大而提高。超过 CAC 后,随破乳剂浓度增大会出现破乳效果下降或几乎不发生变化的情况。这是由于在较低浓度时,破乳剂分子以单体形式吸附在油水界面,吸附量与浓度成正比,此时油水界面张力随破乳剂浓度的增加而迅速下降,脱水率也逐渐增大。当破乳剂的浓度接近临界聚集浓度时,界面吸附趋于平衡,此时界面张力几乎不再下降,脱水率也基本达到最大。若再增大破乳剂的浓度,破乳剂分子开始聚集形成团簇或胶束,反而使界面张力有所上升,脱水率可能会下降^[6]。因此,对每种特定原油,破乳剂用量均有最佳值,即接近或等于临界聚集浓度。

(4)破乳剂复配与破乳效果的关系。由于单一的破乳剂普适性较差,很难适应复杂多样的原油乳状液的破乳,而多种破乳剂复配具有协同效应,可以起到单一破乳剂不能达到的良好效果,因此目前国内各油田和炼油厂一般采用破乳剂复配来进行破乳脱水。

3 结论

根据上述破乳剂的机理与性能分析,作者认为,一个理想的破乳剂必须具备下列条件:

(1)较强的表面活性。这是因为破乳剂有比较高的表面活性,就能保证它优先吸附在油水界面上,降低乳化液滴的表面张力和表面膜的强度;

(2)良好的润湿性能。破乳剂从原油向乳化水滴扩散、移动、渗透到粒子之间的中间保护层,吸附在粒子和水滴表面、沥青质-胶质颗粒表面、石蜡的结晶体表面上以及粘土等固体粒子表面上,以降低稳定剂粒子之间的内聚力,改变它们的润湿性能,从而破坏保护膜上各粒子之间的接触,其结果是保护膜的强

度剧烈降低。显然,如果破乳剂对这些物质没有足够的润湿性能是不可能完成这个任务的;

(3)足够的絮凝能力。破乳剂的絮凝能力是保证乳化液滴尽可能相互接近以增加碰撞和聚结机会;

(4)很高的聚结能力。乳化液滴的大小在很宽的范围内变化,它们的直径在几十微米范围内,乳化液表面膜破坏后,如果破乳剂没有足够的聚结能力,小水滴不能立即聚结成大水滴,那么在重力场的作用下仍然达不到沉降脱水的目的,因此,破乳剂的聚结能力也是破乳剂的一个重要性能指标。

总之,影响乳化原油稳定的不是单一因素,而是多种因素综合在一起的。因此,选择一种高效破乳剂时也不能用单一的指标来衡量。有针对性的高效原油破乳剂必须具备较强的表面活性、良好的润湿性能、足够的絮凝能力以及很好的聚结效果这四项基础条件。

参考文献:

[1] 杨小莉,徐婉珍. 油田化学,2000,15(1);87~96.
[2] 施宝昌,等. 化工进展,1997,17(1);61~63.
[3] P·贝歇尔(美). 乳状液理论与实践. 北京:科学出版社,1987,20~30.
[4] 王任芳,李克华. 石油炼制与化工,1999,30(1);60~63.
[5] 徐家业,等. 西北大学学报(自然科学版),1997,27(增刊);374~378.
[6] 陈志明,邵利. 精细石油化工,2001,18(5);1~4.

Study of Characters on Excellent Demulsifying Agent

DU Yu-hai, KANG Shi-fang

(Chemical Engineering Institute of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract:Demulsifying agent is a kind of necessities on oil gathering fields. Since the chemical composition of crude oil is complicated and many other factors affect the emulsion process, it is difficult to choose exact demulsifying agent for exact oil. This article starts with mechanism of crude oil emulsion, analyzes stability reasons, break theory, molecular structure and emulsion breaking performance, finally summaries the potential characters of excellent demulsifying agents.

Key words:Crude oil demulsifying agent; Emulsion; Molecular structure; Mechanism; Performance

更 正

刊登在 2006 年第 7 期(P10~16)的论文,“聚酸酐共聚物在药物缓控释领域中的研究进展”。基金编号现更正为 05YFJMJC11200。