

含聚合物油泥对原油稳定性及油品性质的影响

侯春娟¹, 蒋庆哲¹, 宋昭峥¹, 檀国荣², 郑 帅¹

(1. 中国石油大学理学院, 北京 102249; 2. 中海油研究总院海洋石油高效开发重点实验室, 北京 100027)

摘要:以渤海油田某一区块为例,采用把油泥加入到脱水合格的外输原油中,通过海底管道输送回陆地的方法来解决海上油田含聚合物油泥处理问题,并验证此方法的可行性。利用测定乳状液颗粒粒径、Zeta 电位、电导率的方法以及自然沉降法确定含聚合物油泥在原油中的分散稳定性。对加入油泥之后原油以及主要加工产品的性质进行分析,考察油泥的加入对原油基础性质的影响。结果表明:外输原油中最大可加入质量分数为 0.5% 的含聚合物油泥,不会产生油泥沉降堵塞海底管道的问题;加入 0.5% 油泥之后的原油黏度降低,流动性增强;减压渣油收率增加 15%,15 °C 时延展度大于 150 cm,渣油抗低温性能增强,有利于生产抗低温型重交道路沥青。

关键词:含聚合物油泥; 海上油田; 原油品质; 稳定分散浓度值; 油泥处理

中图分类号:TE 81 **文献标志码:**A

引用格式:侯春娟,蒋庆哲,宋昭峥,等. 含聚合物油泥对原油稳定性及油品性质的影响[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(2):137-141.

HOU Chunjuan, JIANG Qingzhe, SONG Zhaozheng, et al. Effect of polymer-containing oil sludge on stability and properties of crude oil[J]. Journal of China University of Petroleum(Editon of Natural Science), 2015,39(2):137-141.

Effect of polymer-containing oil sludge on stability and properties of crude oil

HOU Chunjuan¹, JIANG Qingzhe¹, SONG Zhaozheng¹, TAN Guorong², ZHENG Shuai¹

(1. School of Science in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation in CNOOC Research Institute, Beijing 100027, China)

Abstract: The case of polymer-containing oil sludge in Bohai Oilfield was studied. The oil sludge was mixed with dehydrated crude oil, which was transported by submarine pipeline to land to investigate the issue of the oil sludge treatment. And the feasibility of this method was verified through experiments. The particle size, Zeta potential, and conductivity, as well as the natural precipitation of oil emulsion were determined to characterize the dispersion stability of polymer-containing oil sludge in crude oil. The effects of oil sludge on the properties of crude oil and the distillates were analyzed. The results indicate that the maximum permissible concentration of polymer-containing oil sludge is 0.5%, at which the oil sludge does not precipitate in transporting. The viscosity of crude oil reduces after oil sludge addition, through which the liquidity is enhanced. The yield of vacuum residue is increased by 15%. And the ductility of the residue at 15°C is longer than 150 cm, which means the low temperature performance is improved. And this favors producing heavy duty road asphalt using in low temperature areas.

Keywords: polymer-containing oil sludge; offshore oilfield; crude oil properties; dispersion stability concentration; oil sludge treatment

聚合物驱水处理中会产生大量的油泥^[1],海上平台存储空间有限,无法存放大量油泥。通常的

处理方法是把油泥掺到外输原油中,通过海管混输到陆地。油泥在加入原油后,混输过程中发生聚沉,造成海管堵塞,原油的性质也会受到影响。笔者以渤海油田某一含聚合物油泥为例,研究油泥在原油中的分散稳定性及油泥对油品性质的影响。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

主要实验药品:正庚烷、甲苯为分析纯试剂,用以溶解原油;聚合物为工业品,来自现场;含聚合物油泥及原油样品均来自油田现场。

实验仪器:测定分散颗粒带电性使用电导率仪(DDS-12A,上海康仪仪器有限公司);粒度仪(马尔文激光粒度仪 2000,英国马尔文仪器有限公司);Zeta 电位仪(JS94H2M,上海中晨数字技术设备有限公司);实沸点蒸馏仪(ASTM D2892,北京奥泰德炼化工程技术有限公司);热重分析仪(TGA/DSC1,美国 Mettler Toledo 公司)。

1.2 实验方法

研究含聚合物油泥对原油品质的影响,一是考察油泥加入原油之后的分散稳定性,二是考察加入油泥之后对原油基本性质及实沸点蒸馏馏分收率的影响。

配制不同浓度油泥含量的模拟原油时,由于油泥样品的状态(图 1)比较稳定,而且黏稠,需要先用外输原油将油泥按油泥/原油为 1/10 分散开,再配



图 1 含聚合物油泥

Fig. 1 Polymer-containing oil sludge

制含不同浓度的含油泥模拟原油。在配制过程中首先称量好所需原油样品,在 80 r/min 转速下搅拌原油,使原油出现漩涡,在漩涡的肩部缓慢加入稀释好的油泥,使油泥均匀地分散在原油中,加完后恒速搅拌 2 h,得到均匀分散的含油泥模拟原油。

含聚合物油泥样品中,大部分为水(77.2%,蒸

馏法)和原油(13.0%,溶剂法),聚合物含量为 4.3%(定氮法),无机物主要是采油过程中混入的泥沙等无机盐,含量为 4.8%(热重法)。

2 结果分析

2.1 模拟原油的稳定性

带电的胶体颗粒在电场作用下,固/液两相之间产生相对运动,使固相界面处的水化层有一个相对于液相的电位差(Zeta 电位)。影响原油稳定性的主要因素是沥青质的存在情况,以及沥青质与分散体系的界面电性情况^[2-5]。在测试模拟原油电性之前,先把模拟原油稀释,方法如下:配制稀释液甲苯与正庚烷按质量比 1:1 混合,然后用此稀释液按照质量比,油:稀释液为 1:100 稀释原油形成混合液;原油完全溶解后将混合液与水按照质量比 1:4 利用剪切乳化机,在 10000 r/min 转速下剪切 5 min 形成油水乳状液,取下层清液测定 15 h(现场条件)内油珠表面电性变化情况,判断乳状液的稳定性。

加入油泥前后模拟原油 Zeta 电位变化如图 2 所示,由于稀释后的模拟原油含水率较高,为 O/W 乳状液,油滴在水的分散体系中带有负电荷,使 Zeta 电位为负值,当 Zeta 电位的绝对值较大时,双电层对乳状液体系起主要稳定作用,Zeta 电位绝对值越大体系越稳定。可以看出:随着放置时间的增长,Zeta 电位值逐渐减少,这是由油滴聚集使带电颗粒减少所致;含油泥 0% 和 0.5% 的模拟原油变化值基本一致,含 1% 油泥的模拟原油电位值变化大,说明 15 h 内油滴聚集得较多,稳定性较差。

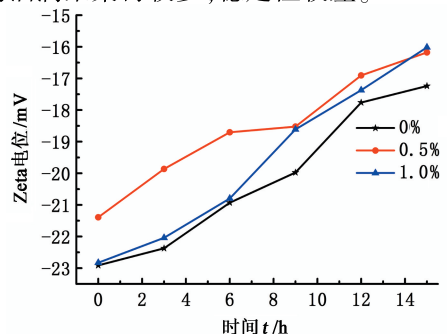


图 2 不同油泥含量原油的 Zeta 电位变化

Fig. 2 Zeta potential changes of different concentrations of sludge-containing crude oil

对 3 种稀释后的原油乳状液粒径分布进行测试,结果见图 3。可以看出,加入油泥之后粒径有变大的趋势,0% 油泥的体积平均粒径为 60.395 μm ,0.5% 油泥的体积平均粒径为 63.442 μm ,1% 油泥的体积平均粒径 81.055 μm 。粒径是影响乳状液稳

定性的一个重要因素,粒径越小,乳状液分散得越均匀,乳状液越稳定。加入0.5%油泥之后粒径变化微小,因此可以认为加入0.5%的油泥后,对乳状液稳定性没有影响。

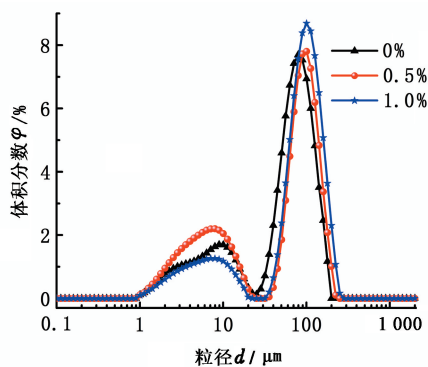


图3 不同含量油泥模拟原油稀释后的粒径分布

Fig.3 Dilute size distribution of sludge-containing crude oil in different concentrations

2.2 含油泥原油的稳定性

根据现场输送原油为平流匀速输送的情况,用静置法^[6-7]模拟现场条件,将油泥按照在原油中的质量分数为0.5%、0.75%、1%、2%、3%、5%配制,然后统一装入试管中恒温50℃,放置15h,观察是否有沉淀析出。在实验完成后将原油倒出的过程中发现:0.5%、0.75%和1%的原油没有沉淀;2%的原油有极少的沉淀,只能在倒出过程中观察到;3%的原油在底部能持续观察到沉淀物;5%的原油在底部能观察到大量的沉淀物。因此自然沉降法确定油泥的最大加入量为1%。

2.3 油泥在原油中分散的稳定性

石油及其馏分的电导率一般为 $10^{-20} \sim 10^{-8} \text{ S/m}$ 。在用正庚烷稀释原油的过程中,体系电导率均呈先升后降的趋势,其最大值是原油中沥青质析出达到平衡的最大值,此最大值对应的正庚烷用量越多说明原油体系越稳定^[8-12]。

首先称取一定质量的原油(9g)和正庚烷放入恒温槽中于25℃下恒温30min,然后在此恒温条件下向原油中加入正庚烷,每次加入5~10mL,同时搅拌,测试电导率的变化,结果如图5所示。可以看出:随着油泥的量增加,电导率达到最大值时正庚烷用量先增大后减小;0%的原油电导率达到最大值需要正庚烷60mL,1%的原油电导率达到最大值需要正庚烷65mL,3%的原油电导率达到最大需要正庚烷75mL,5%的原油电导率达到最大值需要正庚烷70mL。说明加入油泥之后原油稳定性都有所增加,但到一定程度稳定性会下降。电导率法测试结

果确定达到稳定的油泥最大含量值为3%。

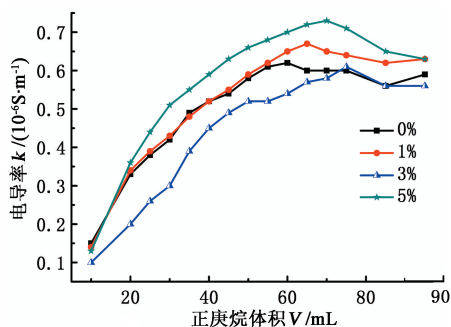


图4 含不同浓度油泥原油电导率变化情况

Fig.4 Electric conductivity changes of sludge-containing crude oil in different concentrations

2.4 油泥对原油性质的影响

配制含油泥0%、0.5%和1.0%的模拟原油进行测试。配制方法:在脱水后的原油中直接加入油泥,然后对均匀掺入油泥后的模拟原油进行性质测试及实沸点蒸馏,考察含聚合物油泥的加入对原油性质的影响。

2.4.1 原油基本性质

油泥加入后原油基本性质见表1。可以看出:加入油泥之后原油黏度变小,胶质含量变化较小,沥青质含量下降得较多。沥青质是原油中主要的增稠物质,因此沥青质的减少是模拟原油黏度降低的一个原因,在混匀油泥的过程中,搅拌的剪切作用也是使模拟原油黏度降低的因素,但原油黏度没有随着油泥量的增加继续减小,是因为油泥里含有聚合物,随着油泥含量增大,聚合物的含量也增大,由于聚合物的絮凝及架桥作用使模拟原油黏度有上升的趋势。

2.4.2 馏分油收率

从表2看出,随着油泥含量的增加,汽油和柴油收率在实验允许误差范围内,蜡油收率减少,减压渣油收率最多增加15%。这是由于油泥里含有的泥沙、聚合物及重组分留在了渣油中,使渣油收率增加,蜡油收率减少。

2.4.3 减压渣油性质

油泥加入后影响减压渣油的收率,对减压渣油性质进行分析,结果见表3。

分析减压渣油的数据来看,渣油组成变化不大,沥青质含量略有减少,黏度变化与原油的黏度变化有相同的规律。黏度越小,针入度越大,沥青越软,这些性质的变化都显示加入油泥之后沥青原料抗低温性能增强,抗高温性能减弱;25℃延展度都大于150cm,15℃时加入油泥的渣油显示出较好的延展度,特别是0.5%的渣油延展度更好。延展度变好

应该是有聚合物存在的原因,而加入 1.0% 之后油泥在原油中分散稳定性变差,聚合物没有均匀分散

在减压渣油中,因此延展度没有 0.5% 的减压渣油效果好。

表 1 加入油泥后原油的基本性质

Table 1 Properties of crude oil with sludge in different concentrations

油泥含量/%	密度(20℃) $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	API	水含量/%	运动黏度(50℃) $\gamma/(mm^2 \cdot s^{-1})$	蜡/%	胶质/%	沥青质/%	残炭/%
0	0.9690	14.0	<0.5	1271.13	2.69	14.62	4.89	10.51
0.5	0.9690	14.0	<0.5	956.31	3.43	14.61	4.21	10.48
1.0	0.9705	13.8	<0.5	1051.30	3.18	13.98	3.13	10.30

表 2 不同油泥含量的原油实沸点蒸馏各馏分收率

Table 2 True boiling point distillation fraction yield of different concentrations sludge-containing crude oil

油泥含量/%	石脑油/% (初馏点~180℃)	柴油/% (180~360℃)	蜡油/% (360~484℃)	常渣/% (>360℃)	减渣/% (>484℃)
0	1.57	20.65	30.56	77.78	47.22
0.5	1.87	18.46	24.90	79.67	54.76
1.0	1.69	18.78	26.67	79.53	52.87

表 3 油泥含量对减压渣油性质的影响

Table 3 Effect of sludge-containing crude oil on vacuum residuum properties

油泥含量/%	残炭/%	150℃动力黏度 /(mPa·s)	25℃针入度/ 0.1 mm	软化点 /℃	25℃延伸度 /cm	饱和分 /%	芳香分 /%	胶质 /%	沥青质 /%	15℃延伸度 /cm
0	23.49	616.6	24.43	63.45	>150	20.81	43.30	27.26	8.63	8.5
0.5	20.32	416.6	42.18	59.20	>150	20.99	43.05	28.35	7.16	>150
1.0	21.21	512.5	36.75	58.45	>150	21.04	44.30	28.48	6.18	31.5

2.5 热重分析结果

为探讨油泥中聚合物在实沸点蒸馏过程中的变化,以及确定聚合物能否留在减压渣油中,将驱油用聚合物 AP-P4 进行热重分析,结果见图 6。从聚合物热分解曲线看出,在 200~450℃ 时有吸热峰出现,证明聚合物开始发生分解,热重曲线也证明在这

蒸馏过程中部分分解,大部分留在了渣油中。

3 结论

(1) 自然沉降法表明油泥最大加入量为 1%; Zeta 电位法表明油泥最大加入量为 0.5%; 粒径分布也说明油泥的最大允许加入量为 0.5%; 电导率法表明能使原油达到稳定的加入油泥最大为 3%。由此确定原油可以加入的最大油泥量为 0.5%。

(2) 油泥对原油性质的影响主要体现在黏度上,这是由于油泥含有水以及掺入油泥过程中的剪切作用使原油黏度降低;由于油泥中含有泥沙及聚合物使渣油收率最多增加 15%。渣油收率的增加使交通道路沥青具有良好的性能,加入 0.5% 的油泥后,减压渣油抗低温性能加强,15℃ 时延展度大于 150 cm。

参考文献:

[1] 刘晓瑜,王文斌,尹先清,等. 含聚合物油泥处理技术及研究进展[J]. 中外能源,2013,18(9):86-91.
LIU Xiaoyu, WANG Wenbin, YIN Xianqing, et al. Polymer-containing oily sludge treatment technology and research progress[J]. Sino-global Energy, 2013, 18(9): 86-91.

[2] 张龙力,杨国华,阙国和. 中东常压渣油热反应样品 Zeta 电位的研究[J]. 燃料化学学报,2005,3(1):125-

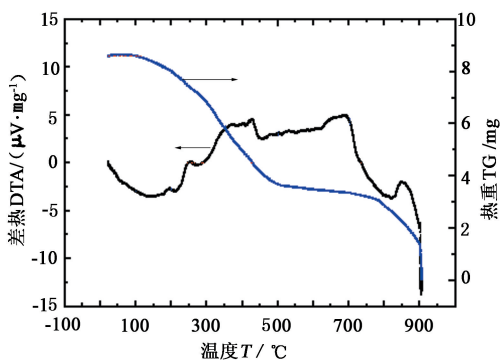


图 5 油泥中所含聚合物热分解曲线

Fig. 5 Different thermal analysis curves of polymer in oil sludge

个温度聚合物质量明显减少,判断聚合物有官能团缺失;450~650℃ 时不再吸热,质量也没有损失;在 700℃ 处又出现一次吸热峰,证明剩余的聚合物再次分解,质量也开始减少,直到 900℃ 时质量变为 0,聚合物彻底分解完全。原油实沸点蒸馏油温始终控制在低于 360℃,因此可以证明聚合物在实沸点

- 128.
- ZHANG Longli, YANG Guohua, QUE Guohe. Study on the Zeta potential of middle east atmospheric residue and thermal reaction samples [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, 33(1):125-128.
- [3] SALOU M, SIFFERT B, JADA A. Relationship between the chemical properties of bitumens and their colloidal properties in water[J]. *Fuel*, 1998, 77(4):339-341.
- [4] TAYLOR S E. The electrode position of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils [J]. *Fuel*, 1998, 77(8):821-828.
- [5] 彭勃, 李明远, 赵锁奇, 等. 原油减压渣油馏分的油水界面性质 (XII): 伊朗轻质减渣和大庆减渣乳状液的 Zeta 电位 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2006, 22(2): 103-108.
- PENG Bo, LI Mingyuan, ZHAO Suoqi et al. Oil-water interfacial properties of vacuum residue fractions from crude oil(XII): the Zeta potential of model emulsion of vacuum residua fractions from iranian light and Daqing crude oil [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2006, 22(2):103-108.
- [6] SATHER O. Video-enhanced microscopy investigation of emulsion droplets and size distributions, Norway [M]. New York: Marcel Dekker Ltd, 2001:349-360.
- [7] BARTHOLDY J, ANDERSEN S I. Changes in asphaltene stability during hydro treating [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(1):52-55.
- [8] MESBAH H A, YAHIA A, KHAYAT K H. Electrical conductivity method to assess static stability of self-consolidating concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(5):451-458.
- [9] STIG A G, ÆYSTEIN S, JOHAN S. Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 186(3):141-153.
- [10] VERICA J S, LIDIJA B P. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose-sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64(1):41-49.
- [11] FOTLAND P. Precipitation of asphaltenes at high pressures: experimental technique and results[J]. *Fuel Science & Technology International*, 1996, 14(1/2):313-325.
- [12] JOHNSEN E, FORDEDAL H, URDAHL O. A simplified experimental approach for measuring viscosity for water-in-crude-oil emulsions under flowing conditions [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2001, 22(1):33-39.

(编辑 刘为清)