

文章编号:1000-4092(2022)04-753-08

酸化原油破乳脱水的影响因素与处理技术研究进展*

吕晓方^{1,2}, 杨 尊¹, 赵德银², 柳 扬¹, 马千里¹, 周诗崇¹, 李恩田¹, 董 亮¹

(1. 常州大学江苏省油气储运省重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为了探索酸化原油脱水困难的原因,通过回顾近几年开展的酸化原油脱水影响因素实验以及现有的酸化原油脱水工艺,总结了pH值、温度、固体颗粒影响原油破乳的机理,归纳不同破乳脱水工艺的适用性。热化学沉降法适合处理黏度、含水率不高的原油。超声波稠油破乳脱水的实际应用效果显著,可以作为热化学沉降工艺的辅助破乳。水洗法可去除部分固体颗粒和酸化淤渣,适用于重力沉降前预处理。高频脉冲电脱水法对酸化油、老化油脱水效果都较好,适用于精脱水处理。微波破乳仍处于研究阶段,需进一步研究破乳机理以及验证工业实用效果。最后对未来原油破乳和脱水工艺的研究提出了建议。

关键词:酸化压裂;破乳脱水;影响因素;处理技术;综述

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.029

中图分类号:TE357

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



据统计,稠油在目前世界已探明剩余油气资源占比高达70%,稠油主要集中在加拿大、美国、委内瑞拉、俄罗斯以及中国,中国是继美国、加拿大、委内瑞拉之后世界第四大稠油生产国。目前我国许多油田已经进入开采的中后期,油层含水量随开采年限逐步上升,渗透率逐步下降,稠油油田开采难度越来越大。为了提高稠油油藏的原油采收率,满足快速提升的石油需求量,一系列基于酸液的酸化压裂技术如普通酸压、深度酸压、特殊酸化工艺等得以开发。酸化压裂液对黏土等堵塞物具有良好的溶解性,同时对部分漏入储层的堵塞泥浆也有良好的溶解性^[1-4]。

尽管酸化压裂技术是老油田、稠油田增产的优良方法,但酸化压裂液的滤失量难以控制,大量酸化压裂液返排后易与原油混合形成具有强稳定性的乳状液,导致沉降罐油水分离效率低、破乳剂用量大、电脱水器过载等问题,因此众多研究学者对酸化返排液对原油破乳的影响因素和酸化原油脱

水处理技术进行了大量的研究。本文从酸化返排液的特性、酸化原油的破乳机理综述了酸化返排液对原油脱水的影响因素以及不同的破乳脱水工艺。

1 酸化返排液对原油脱水的影响

普通酸压是目前采用较多的酸化压裂技术,主要以盐酸为酸化压裂液的主剂,盐酸具有增压和酸化的作用。在酸化压裂的过程中,地层受盐酸增压作用开裂,因有盐酸的存在使得酸化返排液的pH值处于酸性,同时乳状液因地层岩石、胶结物等固体颗粒的存在造成破乳困难,原油乳状液黏度以及破乳剂的破乳性能也会因温度的不同而发生改变,以下分析酸化返排液的pH值、温度、固体颗粒对原油破乳的影响。

1.1 pH值对原油破乳的影响

目前研究原油破乳合理的pH值范围的方法主要有瓶试法、控制变量法等,研究者们普遍认为在酸化原油的pH为中性(pH值接近7)条件下最利于

* 收稿日期:2021-09-17;修回日期:2021-11-18。

作者简介:吕晓方(1989—),男,副教授,中国石油大学(北京)油气储运工程博士(2015),从事深水流动安全保障、天然气水合物风险防控与应用技术、混合气体分离方面的研究,通讯地址:213164 江苏省常州市武进区常州大学武进校区机械石油楼石油工程学院,电话:0519-86330800, E-mail:lvxiaofang5@cczu.edu.cn。

原油破乳。

范振中等^[5]通过瓶试法,分别将 25 mL 的不同 pH 值(1~6)的盐酸及 pH 值为 7 的纯水与 75 mL 的稠油(或非稠油)混合,并加入 100 mg/L 的破乳剂,在恒温 60 °C 加热进行破乳实验。研究发现,脱水量随着 pH 值的增大有所提升,pH 值为 7(纯水)时脱水量最高。以上实验结果表明,盐酸的存在加大了原油破乳脱水的难度,原因是原油中的环烷酸在低 pH 值时被激活,乳化剂数量增加,提高了乳化膜强度。随着 pH 值升高,氢离子浓度越小对原油破乳的影响越小。

范振中等探讨了 pH 值 ≤ 7 的情况下盐酸对原油破乳脱水的影响,但在 pH 值高于 7 的情况下,针对酸化返排液对原油破乳脱水影响的实验数据分析不够充分。万里平等^[6]同样采用瓶试法研究 pH 值偏碱性对原油破乳脱水的影响,分别把质量分数为 30%的盐酸和 20%的碳酸钠加入到含水体积为 50%的原油乳状液,进行破乳实验。当 pH 值=7 时,乳状液的脱水率最高;当 pH 值 > 7 时,乳状液的脱水率降低。随着乳状液 pH 值的升高,酸化返排液中含有的金属离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等在碱性环境中容易生成沉淀,造成原油破乳难度增加。

可加电压是原油电脱水器稳定脱水效果的关键因素。曹广胜等^[7]采用控制变量法,将 pH 值作为单一因素,在不同 pH 值下测量原油返排液的可加电压值。在 pH 值 < 7 时,随 pH 值的增加可加电压先略微降低后升高;在 pH=7 时可加电压最高;随着 pH 值继续升高可加电压随之下降。实验结果说明当 pH 值在较低数值(pH=2)时,酸化返排液中含有的 H^+ 较多,由于电场中 H^+ 的迁移速率远高于其他离子,使得导电能力增强可加电压下降。随着 pH 值的增大, H^+ 离子的浓度下降,含铁化合物增多,此时高价金属离子的导电能力比 H^+ 的强,但 H^+ 浓度仍然较高,在 H^+ 和高价金属离子的共同作用下,导电能力进一步增大但没有达到最大值,可加电压进一步下降。当 pH 值为 3~5 时,返排液由强酸性向弱碱性过渡, H^+ 含量降低,高价金属离子易发生水解反应形成较为稳定的氢氧化物颗粒,并包裹于油水界面上,形成稳定的油水界面膜,阻止了水滴靠拢合并,此时乳状液在电场作用下发生迁移使得电脱水器容易发生超载。当 pH 值为 7 左右时,返排液中所

含的 H^+ 和金属离子浓度都很低,导电能力最低,可加电压达到最大值。当 pH 值大于 7 时,碱化剂所含金属离子或返排液所含金属离子与 OH^- 作为强电解质使得返排液导电能力增强,可加电压随之下降。

将范振中的理论结果与万里平、曹广胜的理论结果相结合,得到以下结论:pH 值 < 7 时,原油中的环烷酸被激活, H^+ 离子和金属离子发生迁移增强导电能力,增加了破乳难度;pH 值 > 7 时,高价金属离子水解形成稳定氢氧化物同样增加了破乳难度;pH 值=7 时, H^+ 和金属离子浓度最低,导电能力弱,从而更容易破乳。

1.2 温度对原油破乳的影响

目前原油破乳脱水的加热方式主要有恒温水浴加热和骤变温度两种。恒温水浴加热时,随着温度的升高,原油乳状液的黏度降低,但原油乳状液的脱水率不一定随温度的增大而提高,脱水率提升幅度的大小取决于温度对破乳剂性能的影响以及破乳剂本身的性质。骤变温度通过加大温度变化的幅度以及环境温度冷热变化的频率提高稠油的脱水率。万里平等^[6]采用控制变量法考察温度对酸化原油乳状液黏度的影响,将两种酸化返排液与原油等比例混合后测量在不同恒温温度下原油乳状液的黏度,同时在相同实验条件下用不含酸化返排液的原油作为对照组。在恒温温度小于 40 °C 时,两种原油乳状液黏度均比原油黏度大,随着温度增至 60 °C,两种原油乳状液黏度与原油黏度相近。实验现象说明由于原油乳状液含有酸性返排液,导致黏度增大,在低于 40 °C 的恒温加热条件下酸性原油乳状液的黏度高而难以破乳,提高温度有利于降低原油乳状液黏度。恒温加热下原油乳状液黏度降低并不能客观反映恒温加热对原油乳状液破乳效果的影响程度。万里平等^[11]通过测量不同恒温温度下两种原油乳状液的脱水率来研究恒温加热对破乳的影响。研究发现,随着恒温温度的升高,这两种原油乳状液的脱水率提高且脱水率提高幅度较大。

张铜耀等^[8]也采用控制变量法在恒温加热下进行了原油乳状液的脱水实验。原油乳状液中原油与酸化返排液体积比为 2:3,在 30~50 °C 恒温水浴中加热,分别在 15、30、60、90、120 min 时测量脱水量。随着温度升高,原油乳状液脱水率仅由 0% 提

高到5%,说明提高恒温温度可以提高原油乳状液的脱水率但提升幅度很小。张铜耀等对于脱水率提升幅度不大的原因分析为该实验原油乳状液中沥青质、胶质含量过高,原油黏度过大,油水界面膜稳定性高而难以破乳脱水。

何亚其等^[9]用两种破乳剂研究温度(40~70℃)对破乳剂性能的影响。研究发现,随着温度的升高,1号破乳剂的脱水效果增强,2号破乳剂脱水效果在温度60℃最好,当温度超过60℃后破乳效果变差。温度对两种破乳剂脱水效果影响的实验证明温度是影响破乳剂脱水效果的因素,但脱水效果取决于破乳剂的种类以及破乳剂本身的性质。

对于万里平等^[6]和张铜耀等^[8]关于温度对原油脱水率影响的实验结果差异性,可以结合两位研究者实验所用原油的组成成分中胶质和沥青质含量来判定张铜耀提出原油中胶质沥青质含量对脱水率影响的理论正确与否:由于两种原油的组成成分中胶质和沥青质总含量均约为26%,因此不能认为沥青质和胶质含量影响了脱水率的提高。万里平和张铜耀两者实验中均未考虑到温度对破乳剂破乳效果的影响,通过结合何亚其等^[9]对破乳剂性能的研究,在恒温加热的条件下,随着温度的升高,原油乳状液的黏度下降,而原油乳状液脱水率的提高程度取决于破乳剂本身的性质以及温度对破乳剂破乳性能的影响。

宋志峰等^[10]针对稠油在恒温水浴中难以破乳的问题,提出了用骤变温度提高酸化稠油脱水率的方法,实验结果显示含酸稠油在骤变温度处理后脱水率比恒温加热处理高13倍,且脱水处理时间更短。对此实验现象给出的原理解释为:在变温条件下稠油与水的膨胀系数和热传导性差异较大,骤变温度降低了油水界面膜的稳定性,使得界面膜破裂,从而提高了破乳效率。结合恒温加热和骤变温度的破乳特点,可将热化学沉降原有的脱水工艺改进为前中后期3部分处理原油:前期骤冷温度破乳,中期骤热温度破乳,后期恒温加热破乳。

1.3 固体颗粒对原油破乳的影响

在酸液返排过程中,地层孔道中含有的堵塞物、难溶性固体颗粒也会随着酸液一起返排而对原油乳状液破乳脱水造成影响^[11]。罗伟等^[12]研究了固体颗粒对油水界面张力以及油水界面剪切黏度

的影响,在过滤前采出水、过滤后采出水以及过滤后采出水中加入模拟固体颗粒后测试了界面张力以及油水界面剪切黏度。过滤后的油水界面张力以及剪切黏度低于过滤前的油水界面张力以及剪切黏度,而过滤后加入模拟固体的油水界面张力以及剪切黏度比过滤后的油水界面张力以及剪切黏度高。这证明固体颗粒黏附于油水界面,使得油水界面吸附的界面活性物质减少,导致界面张力上升。亲水性固体颗粒增强O/W乳状液的稳定性,而亲油性固体颗粒趋于增强W/O乳状液的稳定性,使得油水界面剪切黏度增大,随着剪切速率的增大,界面膜破裂,界面剪切黏度随之下降直至平衡。

Zeta电位是表示胶体分散体系稳定性的重要指标。Zeta电位(正值或负值)越高,体系越稳定,溶解或分散可以抵抗聚集;反之,Zeta电位越低,则倾向于凝结或凝聚^[13]。张维等^[14]通过测定不同固体颗粒浓度下乳状液的Zeta电位变化情况判定固体颗粒对乳状液稳定性的影响。实验结果显示,随着固体颗粒浓度的增大,原油乳状液的Zeta电位负值增加。由于固体颗粒本身带有负电荷,随着固体颗粒浓度增大,吸附于油水界面膜的固体颗粒越多,使得含有固体颗粒的油水乳状液Zeta电位负值增大。

曹广胜等^[7]通过把不同质量浓度的酸化返排液携带的固体颗粒加入原油乳状液中,测量不同浓度的固体颗粒下可加电压的变化情况。结果显示由于固体颗粒会黏附于油水界面膜,阻止了水滴的聚集合并,随着固体颗粒浓度的增大,原油乳化程度加大,可加电压逐步下降,导致电脱水器发生过流。

固体颗粒是影响油水界面稳定性的因素之一,减少酸化返排液中的固体颗粒含量,改善固体表面湿润性是降低固体颗粒对原油破乳影响的关键。

2 酸化稠油破乳脱水方法

2.1 热化学沉降技术

热化学沉降技术是集重力沉降、化学破乳、加热以及电脱水于一体的稠油破乳方法。重力沉降是最简易的物理破乳法,其原理是利用油和水密度的不同以及油水互不相溶的特点,在重力的作用下实现油水分离^[15]。化学破乳是通过破乳剂作为表面活性物质添加到原油乳状液中,亲水性活性基团

朝向水相,亲油性活性基团朝向油相,使得油水界面乳化剂活性降低,促使油水分离。电脱水是通过交流或直流电场的作用,促使水滴在两极电场作用下发生聚结,原油乳状液界面破坏,水滴聚集,达到油水分离的目的^[16-17]。目前热化学沉降工艺研究的主要方向有:重力分离器结构、破乳剂的筛选和用量、脱水温度。

李巍等^[18]通过以内伸式、半开式两种入口形式进行多相流数值模拟研究重力分离器结构对原油破乳的影响。模拟结果说明,内伸式入口会降低引入液流对液面的影响,缩小入口影响区的范围,使得油水浓度分布较为均匀,但不利于水相分离,半开式入口会扩大入口影响范围,降低有效分离长度。

筛选最佳破乳剂是热化学沉降法提高油水分离效果的关键。孙海玲等^[19]针对老化油破乳难问题,用7种破乳剂进行破乳脱水实验,在恒温水浴加热90 min的情况下,H7的破乳效果最好,脱水率达95.24%,其余6种破乳剂的脱水率均低于80%。但是H7实际用于化学沉降流程后,油层含水率值为17.64%,仍达不到原油含水率0.5%的标准,说明单用化学破乳剂无法解决老化油破乳脱水问题。

破乳剂用量以及脱水温度关系到热化学沉降法处理成本的高低。张爱娟^[20]分别在温度为60℃、70℃以及破乳剂用量100、150 mg/L下进行静态沉降试验的脱水效果。60℃下恒温加热30 h,两种用药浓度下的原油含水率均降至21.05%,恒温加热大于30 h后脱水效果基本不变;70℃下恒温加热30 h,两种用药浓度下的原油含水率均降至2.44%,恒温加热30 h后,原油含水率基本不变。分析以上结果说明,原油脱水率和破乳剂浓度不成正比例关系,当用药量达到一定数值后,原油脱水率不再提高,随着温度的升高,乳化膜强度下降,使得原油乳状液更容易破乳脱水。提高用药浓度和脱水温度将加大能耗成本,因此在满足原油脱水标准后要尽量降低用药剂量和脱水温度。

通过优化重力分离器结构、筛选最佳破乳剂、选取合理脱水温度可以提高热化学沉降工艺的脱水效率。不过,尽管优化热化学沉降脱水工艺可以提高原油乳状液的脱水率,但是在处理高进油量、高黏度、高含水率的老化油时仍无法达到降低原油含水率至0.5%的标准。

2.2 超声波破乳技术

超声波是一种频率高于20 000 Hz的声波,具有方向性好、反射能力强、易于获得较集中的声能等优点^[21],超声波破乳主要是利用超声波的机械振动作用和热作用^[22]。超声波在乳状液传播的过程中,机械振动促使水滴在不同的振动速率下发生碰撞、聚集,使得水滴体积增大、质量加重,最终油水沉降分离;热作用使得油水界面膜温度升高,促进了界面膜的破裂,原油吸收掉的声能可转化为热能,热能提高了原油的温度,使得原油黏度降低。目前研究超声波破乳的方向主要有:超声波破乳与现有破乳技术脱水效果对比、超声波破乳的影响因素、超声波破乳实际应用的脱水效果。

Xu等^[23]对比了超声波破乳和化学-超声波联合破乳两种方法的脱水效果,发现这两种方法的脱水率随时间增加幅度不大,但是化学-超声波联合破乳达到最佳脱水率的处理时间比单独使用超声波的处理时间短,而且化学-超声波联合破乳的脱水效果比单独使用超声波破乳的好。这是由于超声波的振动作用,使得化学破乳剂能更加充分分布于油水界面,促进了油水界面破乳,使得脱水率提高。

谢鹏等^[24]通过处理时间、声强两个因素研究超声波对重污油脱水率的影响。结果显示在声强(0.150 W/cm²)较低时,脱水率提高;在适宜声强(0.225 W/cm²)时,脱水率先升高后下降;在较高声强(0.300 W/cm²)时,脱水率下降。声强越小,达到最佳脱水率用时越长,提高声强,达到最佳脱水率用时减小。这是由于在较低声强时,水滴在声波的振动作用下发生碰撞聚集并从原油中脱出,使得脱水率提高;当超过临界声强时,脱出水被振碎为小液滴,使得脱水率下降。

对于超声波实际应用效果的研究,杨伟等^[25]通过把超声波作用罐增设于沉降罐与净化油罐之间进行试验。在投运77 d后,净化油罐的中部油样含水合格率提升了19%,净化油罐的底部油样含水合格率提升了34.6%,脱水沉降时间平均降低了27 h,油罐底部乳状液重复处理量由原来的20~30 cm降低至0~13 cm,沉降后的脱出水水质由超声波使用前的黑水多转变为白水多。证明超声波对稠油处理具有显著效果。

结合以上研究说明,超声波破乳的关键因素是

处理时间与声强的最佳匹配,声强对破乳效果的影响大于处理时间。超声波振动作用促进水滴碰撞的特点表明超声波更适合处理含水率高的原油,但超声波不适合作为单独使用的破乳技术,作为化学破乳的辅助破乳可达到更好的破乳效果。

2.3 水洗技术

水洗技术是利用油田地层水对酸化油进行水洗,以去除掉酸化油油相中含有的酸化淤渣以及影响油水界面稳定性的活性物质。目前研究水洗技术的主要方向有:水洗技术提高破乳效果的作用机理、水洗技术的最佳油液质量比、水洗技术在油田的实际应用效果。

李建强^[26]通过研究水洗对酸化油破乳脱水的影响,发现经过水洗原油在比色管底部存在大量固体,水洗后的液体浑浊且油水界面有黑色絮状物。表明水洗可以将酸化油的酸化淤渣以及油水界面的活性剂去除掉,使得油水界面稳定性下降,降低破乳难度。

沈明欢等^[27]分别在 0、0.5、1.0、2.0、4.0 的水液质量比下进行水洗破乳效果的研究,发现水液质量比从 0 提升到 1.0 时,含水率下降 3.0%,而从 1 提升到 4.0 时,含水率只下降了 0.8%。随着水液质量比的提高,原油含水率下降,当水液质量比提高到一定程度后,原油含水率下降幅度很小,过大的水液质量比对降低原油含水率效果不明显,影响原油处理效率,同时会浪费大量的水资源,提高处理成本。

确定最佳水液质量比后,沈明欢等^[27]还研究了水洗技术在油田的实际应用效果。在现有热化学沉降工艺的处理流程前加入了混合阀和水洗罐,经过加热炉预热后采用油田地层水对酸化油进行水洗,酸化油未水洗沉降前原油的含水率为 6.25%,pH 值为 5.87,而酸化油水洗沉降后原油的含水率为 3.05%,pH 值为 7.73。此外,水洗技术可降低中和药剂的使用量,去除部分固体颗粒,促进原油破乳,为破乳剂提高破乳效果提供了稳定环境。

水洗技术的关键是选择最佳的水液质量比以保证原油预处理的有效性,初步去除掉原油中的固体杂质和酸化淤渣,可以减少破乳药剂使用量,为破乳剂提供良好的破乳环境,从而保证电脱水器的稳定运行。

2.4 高频脉冲电脱水技术

原油乳状液通过使用电脱水工艺进行脱水处理,由于原油乳状液中含有的水滴自身所带的电荷与电极相反,使得水滴朝向两个平行的电极运动,发生电泳现象。在高压直流或交流电场的作用下,相同正负极的水滴相互靠近,形成直线排列的“水链”,增大了水滴相互碰撞的概率,促进油水分离^[28]。

在直流电场中,水滴会在电场作用下发生偶极聚结和电泳聚结。偶极聚结指乳状液的水滴在正负两电极的作用下产生大小相等、方向相反的作用力从而发生聚结^[29]。电泳聚结指带有电荷的水滴在电场作用下相互碰撞聚集成大水滴,在重力作用下油水分离^[30]。在交流电场中,水滴在电场作用下会发生偶极聚结和振荡聚结作用。振荡聚结指水滴在变化的电场中周期性运动,水滴中正负离子往复运动使得水界面膜受到冲击甚至发生破裂,最终发生聚结沉降^[31]。高频脉冲电场就是将直流电场的电泳聚结和交流电场的振荡聚结相结合,同时又具有偶极聚结作用^[32]。目前对高频脉冲脱水的主要研究方向有:影响高频脉冲电脱水效果的因素、高频脉冲在油田中的实际应用效果。

房维等^[33]进行了高频脉冲电脱水影响因素的研究,发现合适的电场强度有利于增强水滴之间的极化作用,过大的电场强度会造成凝聚的水滴界面张力不能抵抗两级电场拉应力,导致大水滴分散成小水滴。合适的频率能促使水滴与电场产生共振,在共振作用下随着水滴的振动和变形达到聚集水滴的目的,过大或过小的频率都使得水滴无法较好地吸收电场极化能量。同样,过大或过小的脉宽比都会使得水滴无法较好地吸收电场极化能量。说明合理的电场强度、频率、脉宽比是高频脉冲电脱水有效性的关键因素。

张倩^[34]通过用塔河油田酸化油、老化油、酸化油和老化油等比例混合 3 种油样进行高频脉冲电脱水试验,检验高频脉冲电脱水法在油田的实际应用效果。酸化油的进液平均温度为 78 °C,进液最高温度与最低温度温差为 9 °C,平均进液含水率为 20.42%,最高进液含水率与最低进液含水率差值为 12.99%,经过高频脉冲处理后平均出油含水率在 0.5% 以下。老化油的进液平均温度为 80 °C,进液最高温度与最低温度温差为 8 °C,平均进液含水率

为35.24%，最高进液含水率与最低进液含水率差值为22.69%，经过高频脉冲处理后平均出油含水率在0.5%以下。酸化油和老化油等比例混合油样的进液平均温度为78℃，最高温度与最低温度的温差为7℃，平均进液含水率为20.23%，最高进液含水率和最低进液含水率差值为25.84%，经过处理后平均出油含水率也在0.5%以下。由此可见，高频脉冲电脱水技术具有良好的破乳脱水效果，进液含水率处理范围广，对老化油、酸化油的破乳处理效果好，脱水效率高。但高频脉冲电脱水技术的局限性是进油温度范围较小，温度过高会产生气泡，影响油水分离效果；此外，运行负荷不能过载，否则当处理量超出时脱出水原油含水率不能达标。

高频脉冲脱水工艺的脱水效果取决于电场强度、频率、脉宽比，进油温度要控制在不产生气泡的范围，对进油的种类与含水率要求不苛刻，具有进液含水率适应范围广的优点，适合作为原油精脱水处理技术，保证含水率达到输出油标准。

2.5 微波破乳技术

与传统破乳技术相比，微波破乳技术通过热效应和非热效应的共同作用下破乳，具有脱水效率高、节能环保、普适性强等优点^[35]。目前国内外对微波破乳的研究方向主要方向为：微波辐射原油乳状液破乳机理、影响微波辐射破乳脱水效果的因素。

Abdurahman等^[36]以油包水乳状液为实验对象，在不使用化学破乳剂的前提下，用微波破乳法与重力沉降法进行脱水率对比试验，发现微波辐射可以提高乳状液的温度，导致乳状液的黏度降低，破乳效果比重力沉降法显著提高。在微波破乳处理过程中，乳状液加热速率随温度升高降低，体积产热率在微波辐射前期提高，随着辐射时间延长而减小。加热速率随温度升高降低可能是由于介质损耗降低引起的。

孙娜娜等^[37]以水相为研究介质，结合德拜方程研究微波频率与介电常数的关系，发现随着微波辐射频率的增大，介电常数减小，而损耗因子先增大后减小。根据试验现象得出的理论解释是：在辐射频率较低时，随着微波辐射频率的增大，当偶极子极化慢于电场的变化时，能量会以热的形式消耗于介质中，介电常数减小，损耗因子增大；随微波辐射频率继续增大，电场的变化完全快于偶极子极化，

只会发生瞬时极化，使得介电常数很小，损耗降低。微波热效应通过介质损耗转变成热能，合适的频率范围促进利用热能降低乳状液界面膜强度。

付必伟等^[38]以微波辐射功率和辐射时间为变量研究微波对油样脱水率以及黏度的影响，发现随着微波功率的增大，油样脱水率逐步提高，微波功率在450W后脱水效果增幅不大；在相同功率下，辐射时间过短或过长的脱水效果都不明显；微波加热破乳可显著降低油样的黏度。微波功率在合理范围有利于脱水，过高功率提升脱水效果幅度很小。辐射时间过短时，油样升温幅度过小，水滴聚集困难；辐射时间过长时，油样温度偏高使得水滴汽化再次进入油相中，降低脱水率。微波通过非热效应显著降低油样黏度。

微波破乳法相对传统重力沉降破乳法具有更好的脱水效果，而且不需要加热化学破乳剂，通过选择合理的微波频率改变介电常数，使得介质把获得能量通过热效应促进破乳。目前的微波破乳没有进行油样在酸性返排液环境中的破乳试验，同时微波破乳国内目前缺少工业实际运用设备。

3 结束语

酸化返排液所处环境的pH值、温度变化、固体颗粒含量是影响原油乳状液破乳的关键因素。原油乳状液在偏向酸性或碱性的环境下都会因环烷酸和固体金属颗粒的存在增大破乳难度，pH值在中性条件下才最利于原油破乳。提高温度会降低原油黏度，恒温加热的破乳效果取决于破乳剂本身的性能和温度对破乳剂性能的影响，骤变温度的方法能更好地提高稠油乳状液脱水效果。固体颗粒黏附于油水界面膜，使得油水界面张力、油水界面剪切黏度增大，减少酸化返排液的固体颗粒含量，改善固体表面湿润性是降低固体颗粒对原油破乳影响的关键，可通过油田地层水水洗的方法降低黏附于油田界面膜的固体颗粒含量。

热化学沉降法、超声波破乳法、水洗法、高频脉冲电脱水法是目前常用的原油破乳脱水工艺，其中微波破乳是新型原油破乳脱水工艺，每种破乳方法都有适用范围。热化学沉降法适合处理黏度、含水率均不高的原油乳状液，处理酸化稠油时面临脱水效率较低、用药剂量过多、原油含水率过高的问

题。超声波稠油破乳脱水的实际应用效果显著,可以作为热化学沉降工艺的辅助破乳。水洗法可去除部分固体颗粒和酸化淤渣,具有减少药剂使用量、提高pH值促进原油分离从而保证电脱水器稳定运行的优点,适用于重力沉降前预处理。高频脉冲电脱水法对酸化油、老化油的脱水效果都较好,具有进油含水率适应范围广的优点,适用于精脱水处理。微波破乳仍处于研究阶段,需进一步研究破乳机理以及验证工业实用效果。根据酸化原油破乳的影响因素以及脱水工艺的研究进展,对未来主要的研究方向建议如下:

从微观层面研究pH对原油破乳的影响,探究环烷酸的种类、结构、相对分子质量等因素在pH值较低时影响乳状液稳定的机理,解决化学破乳剂效果低、沉降破乳效率慢等问题。

依据原油的基本组分以及酸化返排液的化学成分,对各种破乳工艺的适用性以及脱水效果进行客观分析,完善一套联合多种破乳方法的脱水工艺。

明确不同pH值情况下微波频率、辐射时间与破乳脱水率的关系,进而分析微波辐射对酸化原油破乳的效果。微波破乳的非热效应破乳机理尚未有定论,需要有进一步充足有力的实验证据支撑微波非热效应的破乳理论。增强微波辐射控制温度、压力、功率的精确度,这是微波辐射技术走向工业化的关键。

参考文献

- [1] 仇衍铭. 世界油气资源分布特征及战略分析[D]. 北京: 中国地质科学院, 2019:6-57.
- [2] 蒋琪, 游红娟, 潘竟军, 等. 稠油开采技术现状与发展方向初步探讨[J]. 特种油气藏, 2020, 27(6):31-32.
- [3] 刘聪. 油气田酸化压裂工艺的应用研究[J]. 化工管理, 2020: 185-186.
- [4] 许守亮. 酸化压裂技术在油气田开发的应用研究[J]. 工艺技术, 2019(1):214-215.
- [5] 范振中, 俞庆森. 残酸对原油脱水的影响及处理[J]. 浙江大学学报(理学版), 2005, 32(5):546-549.
- [6] 万里平, 孔斌, 朱利, 等. 酸化返排液/原油乳状液的破乳脱水研究[J]. 科技导报, 2015, 33(13):39-45.
- [7] 曹广胜, 李世宁, 马晓, 等. 酸化返排液电脱水效果影响因素分析[J]. 石油化工高等学校学报, 2018, 32(1):57-60.
- [8] 张铜耀, 陈科. 低渗透油田措施返排液对原油乳状液破乳效果的影响及对策[J]. 油气田地面工程, 2016, 35(2):4-7.
- [9] 何亚其, 冯爱焯, 孙超, 等. 浅析海上原油乳状液破乳影响因素[J]. 山东化工, 2021, 50(5):160-161.
- [10] 宋志峰, 张焯, 杨胜来, 等. 塔河油田含酸稠油破乳脱水工艺探讨[J]. 油田化学, 2012, 29(4):482-485.
- [11] 肖中华. 原油乳状液破乳机理及影响因素研究[J]. 石油天然气学报, 2008, 30(4):165-168.
- [12] 罗伟, 赵永鸿, 林美钦, 等. 固体颗粒对油水界面性质及乳状液稳定性的影响[J]. 应用化工, 2009, 38(4):483-493.
- [13] 刘明, 郭丽萍. 几种典型水溶液分散体系的Zeta电位及其稳定性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010:2-7.
- [14] 张维, 李明远, 姚春, 等. 固体颗粒对O/W乳状液稳定性的影响研究[J]. 大庆油田地址与开发, 2008, 27(4):103-105.
- [15] 张佳星, 马艳艳, 周敏, 等. 油水分离技术进展[J]. 净化技术, 2017, 36(12):50-54.
- [16] 王超, 薛婷, 赫曼求, 等. 原油破乳进展[J]. 当代化工, 2015, 44(8):2032-2035.
- [17] 陈春燕. 原油脱水技术研究进展[J]. 辽宁化工, 2019, 48(6): 546-547.
- [18] 李巍, 沈志恒, 刘超, 等. 重力式油水分离器入口形式对其内部流场影响的数值模拟研究[J]. 中国海洋平台, 2015, 30(1):48-52.
- [19] 孙海玲, 尹晓军, 王发森, 等. 老化油破乳工艺的实验研究[J]. 山东化工, 2016, 45(17):37-39.
- [20] 张爱娟, 辛艳萍, 张翠娟. 原油二段热化学沉降脱水工艺的优化[J]. 化工管理, 2016(14):217.
- [21] 冯若. 超声手册[M]. 南京: 南京大学出版社, 1999.
- [22] 郑彬彬. 超声波破乳技术适用性分析[J]. 化学工程与装备, 2017(1):71-72.
- [23] XU X Z, CAO D, LIU J, et al. Research on ultrasound-assisted demulsification/dehydration for crude oil [J]. Ultrason Sonochem, 2019, 57:185-192.
- [24] 谢鹏, 李彬, 万娱, 等. 炼油厂重污油的超声波破乳技术[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32(1):175-180.
- [25] 杨伟, 付秀勇. 超声波破乳脱水技术在塔河油田的应用[J]. 油气加工, 2014, 32(2):23-24.
- [26] 李建强. 新疆油田酸化油的处理方法[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(7):5-10.
- [27] 沈明欢, 王振宇, 于丽. 塔河油田酸化油破乳技术研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(4):1-5.
- [28] 国丽萍, 刘双. 电破乳微观机理及其影响因素分析进展[J]. 油田化学, 2018, 35(4):750-754.
- [29] 白志山, 汪华林, 唐良瑞. 原油脱盐脱水技术评述[J]. 化工机械, 2014, 40(7):384-387.
- [30] 马恒亮, 舒京辉. 炼制高酸原油存在的问题和对策[J]. 河南化工, 2015, 32(10):18-22.
- [31] 张艳玲. 典型高酸原油电脱盐工艺优化技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.
- [32] 杨志勇. 塔河油田劣化原油破乳脱水对策研究与应用[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.

- [33] 房维, 韩萍芳. 高频脉冲电脱水性能影响因素的实验研究[J]. 南京工业大学(自然科学版), 2017, 39(1):154-156.
- [34] 张倩, 赵毅, 周勇, 等. 塔河油田酸化油高频脉冲电脱水实验研究及现场应用[J]. 油气田地面工程, 2020, 39(5): 11-15.
- [35] 刘露, 商辉, 张文慧. 微波稠油减粘研究进展[J]. 真空电子技术, 2018(5):36-40.
- [36] ABDURAHMAN N H, YUNUS R M, AZHARI N H, et al. The potential of microwave heating in separating water-in-oil (W/O) emulsions[J]. Energy Procedia, 2017, 138:1023-1028.
- [37] 孙娜娜, 蒋华义, 王轩轩, 等. 微波辐射频率影响破乳机理分析[J]. 油气田地面工程, 2012, 31(12):48-49.
- [38] 付必伟, 艾志久, 胡坤, 等. 微波辐射稠油降粘脱水实验研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2015, 33(3):1-6.

Research Process of Influence Factors and Treatment Technology of Acidified Crude Oil Demulsification and Dehydration

LYU Xiaofang^{1,2}, YANG Zun¹, ZHAO Deyin², LIU Yang¹, MA Qianli¹, ZHOU Shidong¹, LI Entian¹, DONG Liang¹

(1. Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Storage and Transportation, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, P R of China; 2. China Petroleum & Chemical Corporation, Northwest Oilfield Branch Company, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In order to explore the reasons for the difficulty in the dehydration of acidified crude oil, through reviewing the experiments on the influence factors of acidified crude oil dehydration in recent years and the existing acidified crude oil dehydration technology, demulsification mechanism of crude oil affected by pH value, temperature and solid particles was summarized, the adaptability of the dehydration technology was concluded. The thermal chemical settlement method is suitable for treating crude oil with viscosity and low moisture content. The significant practical application effect of ultrasonic demulsification dehydration of thick oil shows that it can be used as an auxiliary of thermal chemical settlement process for demulsification. The water washing can remove some solid particles and acidified slag and is suitable for pre-treatment before gravity settlement. The high frequency pulse electrodesiccation is efficient in dehydration of acidified oil and aging oil, which is suitable for fine dehydration treatment. The microwave demulsification is still under research, thus the demulsification mechanism would be further studied and the industrial practical effect need to be verified. Suggestions for future research on demulsification and dehydration processes of crude oil are also provided.

Keywords: acid-fracturing; demulsification and dehydration; influence factors; treatment technology; review

(上接第744页。continued from p. 744)

- [64] JIANG G C, BAO M T, JI C F, et al. Study and application on the oil-film method used for reservoir protection drilling and completion fluid systems [J]. J Disper Sci Technol, 2010, 31(9): 1273-1277.
- [65] TAN S P, M'CLOUGHLIN P, O'SULLIVAN L, et al. Development of a novel antimicrobial seaweed extract-based hydrogel wound dressing[J]. Int J Pharmaceut, 2013, 456(1): 10-20.
- [66] 聂帅帅, 郑力会, 孟尚志, 等. 绒囊流体控制煤岩储层水力裂缝形态研究[J]. 钻井液与完井液, 2019, 36(5): 639-645.
- [67] 许洪星, 魏攀峰, 王祖文, 等. 无固相绒囊流体混合固相纤维的重复压裂暂堵技术[J]. 非常规油气, 2018, 5(4): 75-79.

Progress of Fabrications, Properties and Applications of Chemical Temporary Plugging Systems

MU Meng^{1,2}, TANG Xutao³, WANG Lushan², ZHANG Xing², LIU Heng², JIANG Mengzhe⁴, JIANG Dong², ZHANG Yongmin³

(1. Postdoctoral Scientific Research Working Station, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257100, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257100, P R of China; 3. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P R of China; 4. Sichuan Petroleum Branch, Sales Company, Ltd, Sinopec, Chengdu, Sichuan 610000, P R of China)

Abstract: Temporary plugging operation plays a crucial role in preventing leakoff during oil/gas exploitation. In comparison with mechanical shielding procedures such as temporary blocking ball, packer and coiled tubing, chemical temporary plugging have been more thoroughly explored and more commonly applied due to their the intrinsic merits such as easy operation, low cost and direct function in the reservoir crack. Chemical temporary plugging agents are usually categorized into particulate, fiber-pattern, gel-pattern, surfactant and even multi-complex temporary plugging systems, based on their distinct shapes, patterns and composition. This paper reviewed the progress, mechanisms, characteristics and applications of conventional chemical temporary plugging agents. Simultaneously, the demerits needed to be solved urgently and future prospects of plugging systems were also analyzed.

Keywords: temporary plugging operation; chemical temporary plugging; multi-complex systems; self-adaptive plugging; self-degradation; review