

原油乳状液微观组构剖析

李 洋¹, 雷 群², 刘卫东², 萧汉敏², 周 浩³

1. 中国科学院渗流流体力学研究所, 河北廊坊 065007
2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北廊坊 065007
3. 中国石油大庆油田公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712

摘要 乳化作用对化学驱提高采收率影响很大,但因实验手段限制,对乳状液类型、粒径大小等组构特征如何影响采收率的问题尚未解决。本研究利用激光共聚焦逐层扫描三维重建技术研究乳状液组构,在对乳状液无损的条件下,分析化学驱矿场试验采出液中所产生的乳状液类型、粒径大小和黏度等特性,定性分析乳状液界面膜物质组成。依据采出乳状液的跟踪检测结果,以乳状液中原油物性和油水比为条件,以平均粒径和黏度为指标,使用反演法在实验室内模拟矿场试验采出乳状液。激光共聚焦扫描分析表明,与现场采出乳状液微观组构特征类似的乳状液能够通过反演法由室内实验准确制备;W/O 乳状液的液膜主要由饱和烃和沥青质构成,非烃和芳烃以不连续的形式填充于乳状液液滴中。

关键词 原油乳状液;激光共聚焦扫描显微镜;乳状液类型;粒径分布

中图分类号 TE34

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)04-0088-05

Microcosmic Composition of Crude Oil Emulsion

LI Yang¹, LEI Qun², LIU Weidong², XIAO Hanmin², ZHOU Hao³

1. Institute of Porous Flow and Fluid Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Langfang 065007, Hebei Province, China
2. Research Institute of Petroleum Exploitation and Development, China National Petroleum Corporation, Langfang 065007, Hebei Province, China
3. Daqing Oilfield Exploration and Development Institute, China National Petroleum Corporation, Daqing 163712, Heilongjiang Province, China

Abstract The emulsification influences the result of oil recovery to a great extent in the process of chemical flooding. However, the mechanisms of how the oil recovery is influenced by the type, size and composition characteristics of the emulsion remain a problem to be studied. Laser Confocal Scanning Microscope (LCSM) with its high amplification and high resolution is used in this paper for that purpose. The microstructure in depth of the sample can be observed accurately. Three - dimensional image can be rebuilt by serial layer scanning. Therefore, the type, size and other characteristics of the emulsion can be analyzed without damaging the crude oil emulsion. According to the tracking test results, including the oil composition, the oil-water ratio, average particle size and the viscosity of the produced emulsion from pilot fields, the simulated emulsion can be made under the laboratory conditions by inversion method and identified by LCSM. Results show that emulsion can be prepared precisely in laboratory by inversion method with similar microcosmic compositions of the crude oil emulsion from pilot fields. Liquid membrane of the W/O emulsion is shown to be mainly composed of saturated hydrocarbon and asphaltene, while the liquid drop is filled with nonhydrocarbon and aromatic hydrocarbon in discontinuous shape.

Keywords crude oil emulsion; Laser Confocal Scanning Microscope; emulsion type; size distribution

碱-表面活性剂-聚合物的三元复合驱技术,是在碱水驱和聚合物驱方法基础上发展起来的三次采油新技术,它可扩

大波及体积、提高驱油效率,作为一种高效强化采油技术,越来越受到重视。在大庆油田开展的三元复合驱先导性矿场试

收稿日期: 2009-11-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2005cb221305)

作者简介: 李洋,博士研究生,研究方向为低渗透油气田开发,电子信箱: liyang08@yahoo.cn; 刘卫东(通信作者),高级工程师,研究方向为渗流力学,电子信箱: lwd69@petrochina.com.cn

验比水驱提高原油采收率 20%以上^[1-3]。

三元复合驱驱油机理研究发现,乳化作用对大幅提高采收率影响较大。但室内实验尚未有量化评价乳化能力的指标,使得无法利用乳化指标优选配方,也很难确定采出液的乳化程度。矿场试验表明,有乳化和无乳化现象的油井均存在,出现乳化现象前后,油井的压力、含水和产液量等参数各不相同,即使不同试验区乳状液的特点也不完全一致。因此有必要对三元复合驱乳状液做进一步研究。

从已有研究看,罗澜等^[4]研究了大庆原油中酸性组分与碱水的乳化性能,认为由于大庆原油酸值极低,决定油水乳化状况的主要因素不是极少量的有机酸,而是原油中其他具有乳化活性的有机物。林梅钦等^[5-6]针对新疆原油(酸值高)开展了不同碱、盐体系与原油的乳化行为及大庆原油活性组分和相关界面性质研究。雷征东等^[7]研究了三元复合体系乳状液渗流对采收率的影响,但并未做进一步的机制分析。大庆油田研究院开展了三元复合驱乳化作用对提高采收率影响因素探索研究,考查了机械力、油水比和化学剂对原油乳化的影响,但该研究受实验装置限制,无法对乳状液的液膜组成进行分析,未能完全体现乳化的真实情况,也未考虑原油中族组成对乳化的影响,该研究制备乳状液的条件很难在地层中实现,制约了对三元复合驱乳化机制的认识。

激光共聚焦扫描显微镜(Laser Confocal Scanning Microscope, LCSM)分析技术是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一项光学显微测试方法,其集显微、高速激光扫描和图像处理技术为一体,弥补了光学显微镜与扫描电子显微镜的不足,具有放大倍数高、分辨率高的优点,能获得高清晰度、高分辨率的图像,对样品制备要求简单,可观察到深层次微细构造并能分层扫描,重建三维立体图像^[8-10]。LCSM 技术在医学和生物学研究领域有广泛应用,索丽敏等^[11]将该技术成功应用于油气地质、储层分析的研究中。

本研究利用激光共聚焦逐层扫描三维重建技术研究乳状液组构,在对乳状液无损的条件下,分析矿场试验中产生的乳状液类型、粒径大小和黏度等特性,定性分析乳状液界面膜物质组成。

1 激光共聚焦扫描显微技术原理

以往检测原油乳状液的主要仪器是扫描电镜和光学显微镜,样品制备过程中由于盖玻片的挤压必然对样品结构产生破坏,而且只能观测二维平面图像。激光共聚焦显微镜可避免对样品结构的破坏,同时可对样品进行多层深度扫描,经图像处理后可对样品进行三维显微成像。

1.1 激光共聚焦显微技术原理

普通光学显微镜用的是场光源,由于光散射作用,标本上每一点的图像都会受到临近点衍射光或散射光的干扰,使所观测到的是相干扰的图像,影响图像清晰度和分辨率。

激光共聚焦显微技术利用激光作为激发光源,在传统光学显微镜基础上采用共轭聚焦原理和装置,利用计算机对所

观察的对象进行数字图像处理,主要包括激光光源、自动显微装置、扫描模块(包括共聚焦光路通道和针孔、扫描镜、检测器)、数字信号处理器、计算机及图像输出设备等(图 1)。通过激光扫描共聚焦显微镜,可对观察样品进行断层扫描和成像,主要原理是利用激光扫描束通过光栅针孔形成点光源,在荧光标记本的焦平面上逐点扫描,采集点的光信号通过探测针孔到达光电倍增管,再经过信号处理,在显示器上形成图像。由于激光光源的光栅针孔和探测针孔对物镜焦平面是共轭的,焦平面上的点同时聚焦于光栅针孔和探测针孔,进行点扫描时,扫描点以外的点不会成像,经逐点扫描后才形成目标样本的光学切片,可无损观察和分析待测样品的三维空间结构。

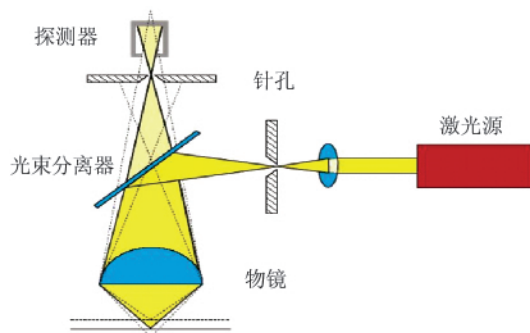


图 1 激光共聚焦扫描显微镜基本结构

Fig. 1 Fundamental structure of LCSM

1.2 乳状液三维重构

检测时,将激光聚焦于样品中的某一点,只有该点附近的区域有荧光,其他没有被激发的部位没有荧光。这一区域发出的荧光反射到光电倍增管,在光电倍增管前设有一个由计算机控制的可调节针孔,以保证只有被激发点发出的荧光才能到达光电管,而附近其他点所发出的荧光被挡在视野之外。利用固定波长的激光激发样品,使样品中不同的组分发射特定波长范围的荧光信号,把产生的荧光信号按照不同波长范围分别进行采集,在计算机上对荧光信号进行图像重建,即可获得清晰的三维图像。图 2、图 3 是完整乳状液及其剖面、俯视和侧视等不同角度的重构图像。

2 实验试剂、仪器及方法

2.1 试剂及仪器

所用表面活性剂为大庆油田炼化公司生产的烷基苯磺酸盐。NaCl、CaCl₂、MgCl₂、NaOH、Na₂CO₃ 均为北京试剂公司生产的分析纯试剂。聚合物 HPAM 的平均分子量为 2500 万,由大庆炼化公司生产。荧光素 C₂₀H₁₂O₅(resorcinolphthalein),分子量 332.31,分析纯。实验所用其他试剂均为分析纯。

原油为大庆油田采油三厂井口脱气脱水原油,黏度为 18.08mPa·s。水为井口采出污水,总矿化度 3752.88mg·L⁻¹,水的离子组成为:HCO₃⁻,2010.43mg·L⁻¹;Cl⁻,343.82mg·L⁻¹;SO₄²⁻,17.43mg·L⁻¹;CO₃²⁻,201.67mg·L⁻¹;Ca²⁺,11.02mg·L⁻¹;Mg²⁺,

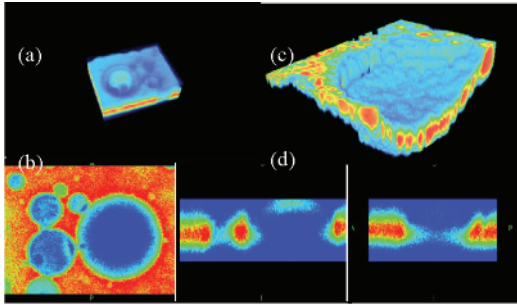


图2 乳状液在激光共聚焦显微镜下的荧光重构图像,完整的乳状液滴(a),乳状液滴剖面图(b),乳状液滴俯视图(c)和乳状液滴侧视图(d)

Fig. 2 Reconstructed image of emulsion under LCSM, whole view (a), section view (b), top view (c) and side view(d)

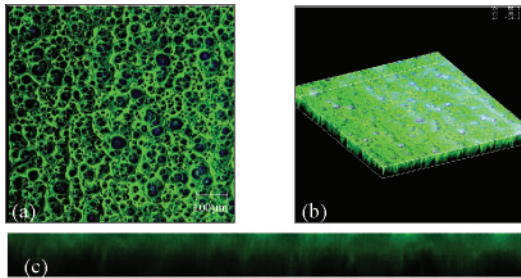


图3 乳状液在激光共聚焦显微镜下的俯视图(a),相同视域斜45°立体图像(b)和相同视域侧面图像(c)

图3 Emulsion under LCSM, top view (a), 45° tilted stereoscopic image (b) and side view (c)

$4.71\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; K^+ 和 Na^+ , $1163.80\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

主要设备包括激光共聚焦扫描显微镜, Leica TCS SP 型; 均化仪, Polytron homogenizer 等。

2.2 样品制备

矿场试验采出乳状液的准备: 将采出井所采出的稳定乳状液滴加到载玻片的凹槽内, 盖上盖玻片, 用胶水密封, 放置于 45°C 恒温箱待用。

配制荧光素乙醇溶液: 取一定浓度的荧光素乙醇溶液, 置于盛有试验用水溶液的烧杯中, 搅拌均匀后, 配制成荧光素浓度为 $3.28\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的水溶液, 将此溶液转入 1000mL 锥形瓶中, 在 45°C 恒温箱中放置 24h ; 将脱水原油置于 45°C 恒温箱中保持 24h 。

实验室内样品制备: 按指定的油水比, 分别量取浓度为 $3.28\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的荧光素水溶液和脱水原油置于具塞量筒中, 在均化仪中按指定转速剪切 2min , 乳化后转入 50mL 具塞试管内, 置于 45°C 恒温箱中保持 2h 。将实验室内制得的乳状液滴加到载玻片的凹槽内, 盖上盖玻片, 用胶水密封, 置于 45°C 恒温箱待用。

2.3 实验方法

根据原油的荧光特性, 采用波长为 514nm 的可见光对样

品进行扫描, 由于原油对激发光吸收产生大于 514nm 的荧光, 所以通过荧光接收, 使用软件还原出原油的三维图像, 对原油乳状液进行分析。

针对现场样品, 选择 514nm 波长的激光作为激发光源, 选择 $550\sim 650\text{nm}$ 波长作为接收波长, 观察原油的形态。

针对实验室制备样品, 选择 514nm 波长的激光作为激发光源, 选择 $550\sim 650\text{nm}$ 波长作为接收波长, 观察原油的形态; 选择 $400\sim 480\text{nm}$ 波长作为接收波长, 观察水的形态。

通过图像形态, 判别乳化类型, 包括油包水型 (W/O)、水包油型 (O/W)、油包水包油型 (O/W/O)。对乳状液进行粒径分析, 选择有代表性的视域, 一般一个视域内乳化液滴 $30\sim 50$ 个, 直径小于 $0.01\mu\text{m}$ 的液珠不计数。

单个乳化油液珠等效面积圆直径 D_i 为

$$D_i = 2\sqrt{A/\pi} \quad (1)$$

式中, A 为液珠面积, mm^2 。

平均乳化油液珠等效面积圆直径 $\overline{D}_r$ 为

$$\overline{D}_r = \left(\sum_{i=1}^n D_i \right) / n \quad (2)$$

式中, D_i 为第 i 个孔洞的等效面积, n 为液珠个数。

3 结果及讨论

3.1 乳状液制备

实际生产过程中油水的混合过程复杂多样, 很难将油水乳化的各个环节在实验室内一一再现。但可通过测量实际油水乳状液的黏度和平均粒径, 采用反演方法, 确定与该油水乳状液实际乳化程度相当的室内乳化条件, 并以此作为室内制备油水乳状液的依据。具体步骤如下。

- 1) 测量现场乳状液的黏度、平均粒径和含水率;
- 2) 按含水率分别称取相应的脱水原油和现场产出水;
- 3) 将上述油水分别加热到现场实际温度, 以不同搅拌条件将油水进行混合, 分别测试不同混合条件下油水乳状液的黏度和平均粒径;
- 4) 当测出的黏度、平均粒径与现场油水乳状液相当时, 所对应的搅拌条件即为与实际条件相当的室内制备油水乳状液的条件。

通过对小井距南井组三元复合驱矿场试验中采出乳状液的跟踪监测发现, 原油密度为 $860.58\text{kg}/\text{m}^3$, 黏度为 $18.98\text{mPa}\cdot\text{s}$, 凝固点为 24.29°C , 含蜡量为 21.28% , 含胶量为 17.44% 。分析得出该采出乳状液为 W/O 型乳状液 (图 4), 平均含水为 45.64% , 平均粒径为 $12.5\mu\text{m}$ (图 5), 平均黏度为 $165.56\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

根据矿场试验中采出乳状液的跟踪检测结果, 以矿场试验中采出乳状液的原油物性和油水比为条件, 以矿场试验中采出乳状液的平均粒径和黏度为指标, 确定乳状液的制备条件为 45°C 下用试验区脱水原油与蒸馏水按比例混合, 使用均化仪在转速 $11000\text{r}/\text{min}$ 下剪切 2min 。

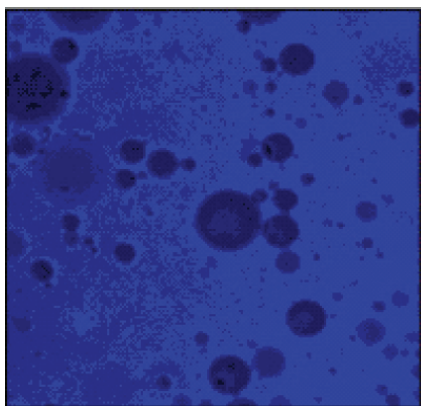


图 4 现场采出液的乳状液三维重建图像

Fig. 4 3D reconstructed image of emulsion from produced water

图 6、图 7 分别为实验配制的乳状液三维重建图像和粒径分布。由图 6、图 7 可看出,实验室内制备乳状液的微观特征与矿场试验中乳状液基本吻合,该制备方法准确有效。

3.2 乳状液的液膜结构

为了进一步分析乳状液的结构,将原油分离成非烃、饱和烃、芳烃、沥青质 4 种族组分,分别对这 4 种族组分进行激光光谱扫描(图 8)。由激光扫描曲线可看出,原油各族组分的

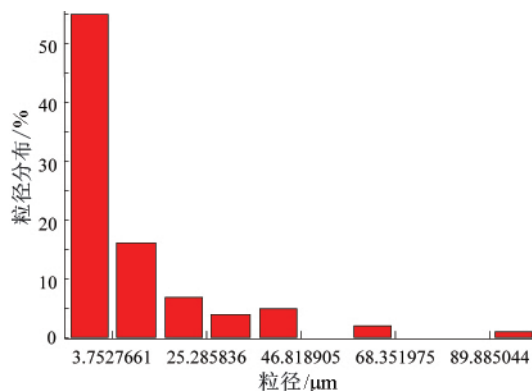


图 5 现场采出液乳化液滴粒径分布

Fig. 5 Size distribution of emulsion from produced water

波形形态各异,饱和烃在 500nm 处有 1 个强峰,并随 500nm 到 750nm 强度逐渐减弱,呈光滑曲线;沥青质扫描曲线在 525nm 和 540nm 有 2 处强峰,在 550~620nm 有 4 处弱峰,且强度渐弱;非烃和芳烃的波峰主要在 550~650nm。据此,选取典型的 W/O 乳状液液滴,以不同激光波段<550、550~650 和 650~750nm 对其进行扫描,结果见图 9。

由 LCSM 扫描结果可看出,W/O 乳状液的液膜主要由饱

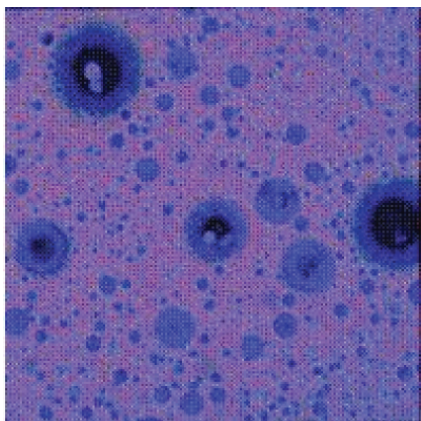


图 6 实验配制的乳状液三维重建图像

Fig. 6 3D reconstructed image of emulsion from lab

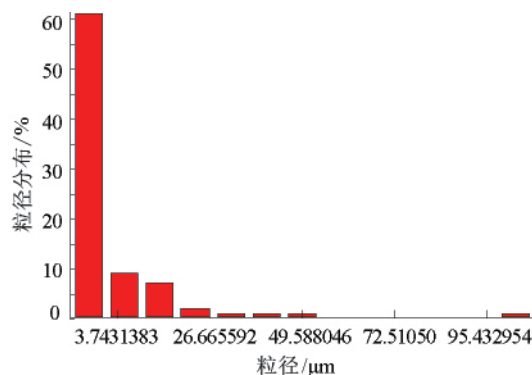


图 7 实验配制的乳状液粒径分布

Fig. 7 Size distribution of emulsion from lab

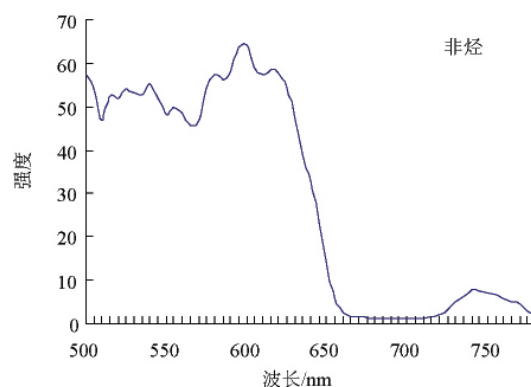
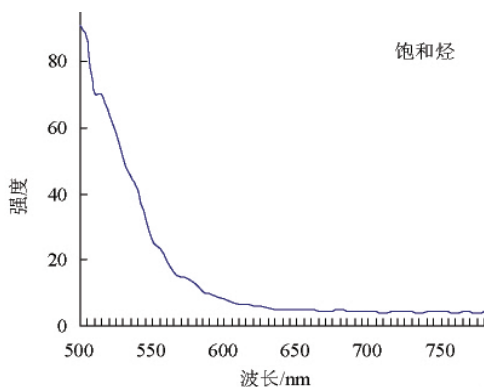


图 8 原油族组分激光扫描曲线

Fig. 8 Laser scanning curve of oil group composition

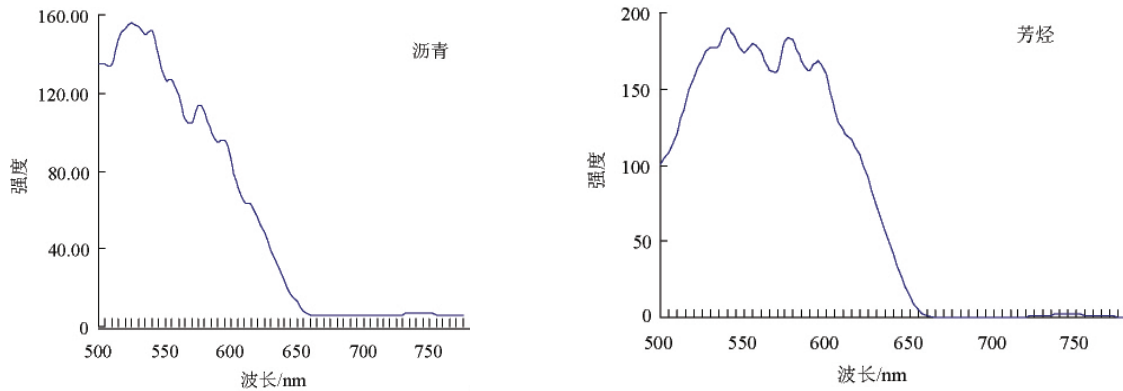


图 8 原油族组分激光扫描曲线(续)

Fig. 8 Laser scanning curve of oil group composition (continued)

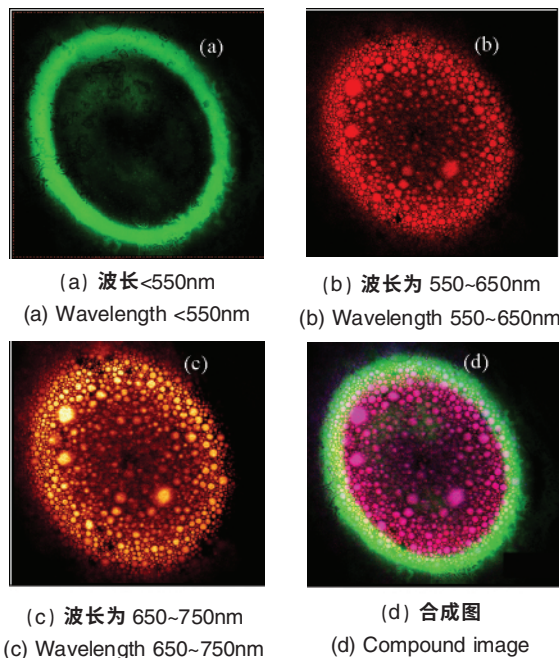


图 9 LCSM 扫描 W/O 乳状液滴形态

Fig. 9 LCSM scanning image of W/O emulsion

和烃和沥青质构成,非烃和芳烃以不连续的形式填充于乳状液液滴中。

4 结论

采用激光共聚焦逐层扫描三维重建技术可在无损条件下,分析矿场试验中产生的乳状液类型、粒径大小和黏度等特性,定性分析乳状液界面膜物质组成。反演法能准确地实验室内制备与现场采出乳状液的微观特征类似的乳状液,为进一步研究乳状液在驱替过程中的变化及其作用提供了新途径。研究表明,饱和烃和沥青质是构成 W/O 乳状液液膜的主要组分,而非烃和芳烃在乳状液液滴中以不连续的形式存在。

参考文献 (References)

- [1] 程杰成, 廖广志, 杨振宇, 等. 大庆油田三元复合驱矿场试验综述[J]. 大庆油田地质与开发, 2001, 20(2): 46-49.

- Cheng Jiecheng, Liao Guangzhi, Yang Zhenyu, et al. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2001, 20 (2): 46-49.
- [2] 程杰成, 王德民, 李群, 等. 大庆油田三元复合驱矿场试验动态特征[J]. 石油学报, 2002, 23(6): 37-40.
- Cheng Jiecheng, Wang Demin, Li Qun, et al. *Acta Petrolei Sinica*, 2002, 23(6): 37-40.
- [3] 李世军, 杨振宇, 宋考平, 等. 三元复合驱中乳化作用对提高采收率的影响[J]. 石油学报, 2003, 24(5): 71-73.
- Li Shijun, Yang Zhenyu, Song Kaoping, et al. *Acta Petrolei Sinica*, 2003, 24(5): 71-73.
- [4] 罗澜, 赵滩, 张路, 等. 大庆原油活性组分的分离、分析及界面活性[J]. 油田化学, 2000, 17 (2): 156-158.
- Luo Lan, Zhao Sui, Zhang Lu, et al. *Oilfield Chemistry*, 2000, 17(2): 156-158.
- [5] 林梅钦, 高树棠, 刘璞. 大庆原油中活性组分的分离与分析[J]. 油田化学, 1998, 15(1): 67-69.
- Lin Meiqin, Gao Shutang, Liu Pu. *Oilfield Chemistry*, 1998, 15(1): 67-69.
- [6] 林梅钦, 杨红生, 乔爱军, 等. 大庆原油活性组分及相关界面性质[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2003, 27(5): 92-95.
- Lin Meiqin, Yang Hongsheng, Qiao Aijun, et al. *Journal of the University of Petroleum, China: Natural Science*, 2003, 27(5): 92-95.
- [7] 雷征东, 袁士义, 宋杰. 三元复合体系乳状液渗流对采收率影响[J]. 辽宁工程技术大学学报: 自然科学版, 2009, 28(增刊): 76-78.
- Lei Zhengdong, Yuan Shiyi, Song Jie. *Journal of Liaoning Technical University: Natural Science*, 2009, 28(Suppl): 76-78.
- [8] 应凤祥, 杨式升, 张敏, 等. 激光扫描共聚焦显微镜研究储层孔隙结构[J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 75-77.
- Ying Fengxiang, Yang Shisheng, Zhang Min, et al. *Acta of Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 75-77.
- [9] 王存武, 邹华耀, 姜丽娜, 等. 激光扫描共聚焦显微镜精确测量有机包裹体气液比方法研究[J]. 现代科学仪器, 2008(1): 20-22.
- Wang Cunwu, Zou Huayao, Jiang Lina, et al. *Modern Scientific Instruments*, 2008(1): 20-22.
- [10] 李楠, 王黎明, 杨军. 激光共聚焦显微镜的原理和应用 [J]. 军医进修学院学报, 1996, 17(3): 232-234.
- Li Nan, Wang Liming, Yang Jun. *Academic Journal of Plan Postgraduate Medical School*, 1996, 17(3): 232-234.
- [11] 索丽敏, 孙先达, 张民志, 等. 激光共聚焦三维图像技术在油田中的应用[J]. 仪器仪表学报, 2005, 26(增刊 8): 614-616.
- Suo Limin, Sun Xianda, Zhang Minzhi, et al. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 26(Suppl 8): 614-616.

(责任编辑 陈广仁)