

文章编号: 0253-2697(2013)04-0765-10 DOI:10.7623/syxb201304019

微观液滴分布对含蜡原油乳状液流变性的影响

黄启玉 王 蕾

(中国石油大学城市油气输配技术北京市重点实验室 北京 102249)

摘要:通过显微镜观察并拍摄原油乳状液的微观结构图像,研究了乳状液体系分散相液滴大小及分布规律,以及微观液滴分布对乳状液体系流变性的影响机理。W/O 型原油乳状液中含水率增加,引起内相液滴个数增多,小液滴所占的比例减小,相对大的液滴所占的比例增大;搅拌转速的增大,使体系内相液滴个数增多,平均液滴直径减小。通过测试在固定搅拌条件下制备的不同含水率的 3 种含蜡原油乳状液在原油凝点附近温度屈服特性和触变性等流变特性,可以发现随含水率的增大,乳状液体系屈服应力增大、触变性增强,且含水率越高,变化的趋势越明显。通过测试不同搅拌转速下制备的含水率为 30% 的原油乳状液在原油凝点附近温度的触变性,可以看出随搅拌转速的增大,体系经受同等剪切速率剪切时对应的剪切应力增大、触变性增强。进一步建立了屈服应力与测试温度、含水率之间的关系式,其平均相对误差为 9.83%。

关键词:含蜡原油;乳状液;液滴分布;屈服应力;触变性

中图分类号:TE866 文献标识码:A

Effect of droplet distribution on rheological properties of water-in-oil emulsion in waxy crude oils

HUANG Qiyu WANG Lei

(Beijing Key Laboratory of Urban Oil & Gas Distribution Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract:In order to investigate droplet size and distribution of dispersed phase of waxy crude oil with water-in-oil emulsion, and influence mechanism of micro droplet distribution on rheological property of emulsion system, microstructure images of crude oil emulsion were observed and captured by microscope. It is observed that dispersed droplet number increases with the increase of water cut, and among the droplets quantitative proportion of small droplets decrease in comparison to the increase of relatively large droplets. With the increase of stirring speed during preparation, dispersed droplet number increases while the Sauter mean diameter of droplets is decreased. Three different waxy crude emulsions were prepared with different water cuts at a constant stirring speed, and the rheological properties of yield characteristics and thixotropy near the gel points were measured. With the increase of water cut, yield stress and thixotropy of water-in-oil crude emulsions were increased. And this trend will be enhanced by the increasing water cut. In addition, experimental results regarding the thixotropy near the gel point for 30% water cut emulsion samples prepared at different stirring speeds show that, with the increase in stirring speed, shear stress of water-in-oil crude emulsions was increased under equivalent shear rate, and so does the thixotropy. Finally, a relations correlated the yield stress with the measured temperature and water content was established and with an average relative error of 9.83%.

Key words:waxy crude oil; emulsion; droplet distribution; yield stress; thixotropy

随着油田开采进入生产中后期,原油的含水量增高,由于集输系统采用油水混输工艺,原油中含有胶质、沥青质、蜡和固体颗粒等天然乳化剂,能够降低油水界面的界面张力^[1],并且相互联结形成三维网状

结构^[2]聚集在液滴表面,从而增强了界面的机械强度^[3-4]。含水原油在开采和集输的过程中容易形成稳定的油包水乳状液。而且随着石油开发向深海发展,油水混输将成为较长距离的海上油田集输管道的主要

基金项目:国家自然科学基金重点项目(No. 51134006)资助。

第一作者及通信作者:黄启玉,男,1969年9月生,1992年毕业于石油大学(华东)石油及天然气储运专业,2000年获石油大学(北京)油气储运专业博士学位,现为中国石油大学(北京)研究员、博士生导师,主要从事油气长距离管输工艺、原油流变性、原油蜡沉积等方面研究。Email: huang_qi_yu@sina.com

输送方式之一,原油乳状液也是原油和水在混输管道中的共存状态之一^[5]。因此,研究含蜡原油乳状液凝点附近温度的流变参数变得更加重要^[6]。

目前,国内外学者对原油乳状液进行的相关研究多集中在制备条件、含水率和微观分散相液滴大小对原油乳状液流变性的影响,以及油水界面特性等方面,而对于原油乳状液流变性的研究多数是以黏度为主,对于含蜡原油乳状液屈服应力^[7]、触变性方面的研究较少^[8-14]。由于在相同的测试温度下,原油乳状液的流变性质除了与分散相体积分数、连续相表观黏度等乳状液本身性质有关,还与乳状液形成的过程有关。不同的配制条件将影响乳状液体系分散相液滴的分布规律,从而影响乳状液的流变性质^[15-16]。为了更好地认识原油乳状液的流变学行为,需要对原油乳状液屈服应力、触变性等方面进行研究,从微观结构分析的角度去探究其对宏观流变性质的影响规律及机理,从而为油水混输管路安全运营提供理论依据。

1 实验仪器及方法

1.1 实验仪器及实验样品

原油乳状液凝点测试仪器为上海昌吉地质仪器厂 SYD-510 型石油产品凝点试验器;原油乳状液屈服应力、触变性测试实验仪器为奥地利产 Anton Paar 流变仪,配有 Julabo-F32 型水浴控温(精度为 0.1 °C);用于制备原油乳状液的搅拌器是由德国 IKA 公司生产的 RW20 型搅拌机,转速范围为 0~2 400 r/min;对原油乳状液微观液滴分布规律的观察使用 OP-TIPHOT2-POL 透射光偏光显微镜和 PE60 型冷热台(可实现-5~90 °C 范围内的控温)。

实验用 3 种含蜡原油的基础物性如表 1 所示。为保证实验数据的重复性与可比性,需要对油样进行预处理,以消除原油对热历史和剪切历史的“记忆”效应。具体方法为:将一批盛有油样的密封磨口瓶放入水浴中,静置加热至 80 °C,并恒温 2 h,使瓶内原油依靠分子的热运动达到均匀状态,然后静置自然冷却至室温,存放在环境温度波动较小的地方 48 h 以上,则认为该油样为构成状态相同的基础油样。

表 1 实验油样物性参数

Table 1 Physical parameters of oil samples

实验油样	析蜡点/°C	析蜡高峰温度/°C	含蜡量/%	凝点(加热温度)/°C
1#原油	27.4	13.9	6.59	17(50)
2#原油	28.0	11.5	8.73	18(50)
3#原油	47.9	20.5	21.63	34(50)

1.2 实验方法

不同的制备条件会引起乳状液体系分散相液滴分布的不同,从而引起乳状液流变性质的差异。实验中固定搅拌条件,即制备温度为 50 °C,搅拌转速为 1 000 r/min,搅拌时间为 10 min,研究不同含水率对含蜡原油乳状液屈服特性、触变性的影响。

Ronningsen^[17]的研究表明,延长搅拌时间或者增大搅拌转速,均导致分散相液滴直径的减小,使其分布更均匀,从而使得乳状液表观黏度增加。通过搅拌提供给体系的能量,决定着乳状液体系内相的分散程度,因此为了更深入地探究微观液滴分布对乳状液流变性的影响机理,笔者等还研究了不同搅拌转速对原油乳状液触变性的影响,实验中以 3#原油为实验油样,固定制备温度为 50 °C、搅拌时间为 10 min,分别以 1 000 r/min、1 500 r/min 和 1 800 r/min 制备原油乳状液,分析其微观结构对触变性的影响。

采用恒定剪切速率加载法测试乳状液的屈服应力(3 s⁻¹),采用恒定剪切速率加载法测试乳状液的触变性(3 s⁻¹、6 s⁻¹、9 s⁻¹和 12 s⁻¹),测试温度取凝点下 2 °C 到凝点上 2 °C 的 5 个温度点(每隔 1 °C 取一个点)。将制备好的原油乳状液装入在制备温度下预热好的流变仪测量筒内并恒温 5 min,然后以 0.5 °C/min 的降温速率冷却至测试温度,静置恒温 30 min 使其内部结构充分形成后进行屈服应力和触变性测试。同时,制备显微镜观察玻片,进行微观结构观察实验,并保证流变实验和显微观察实验油样的同一性。

2 实验结果分析

2.1 微观液滴分布规律

2.1.1 固定搅拌条件下液滴分布规律

通过显微镜对固定搅拌条件(制备温度为 50 °C,搅拌转速为 1 000 r/min,搅拌时间为 10 min)下不同含水率的 3 种 W/O 原油乳状液进行微观结构观察并拍摄图像(图 1)。

由图 1 可以看出,在搅拌转速为 1 000 r/min 时,不同含水率的原油乳状液体系内,既存在直径较小的液滴又存在直径较大的液滴,大、小液滴的分布位置无明显规律,随着含水率的增加,乳状液微观液滴个数增多,液滴与液滴间的距离减小。

运用 Image J 软件进行图像处理,提取统计目标,做到既能统计到较大粒径的液滴又不会忽略较小粒径的液滴,对 3 种原油乳状液微观结构分别进行分析。为保证统计结果的准确性与可靠性,取同一含水率、5 个测试温度的 10 张照片进行分析,取其参数的平均值。统计结果见表 2 和图 2。

用沙德平均直径 d_{32} 来表示液滴的平均液滴直径

$$d_{32} = \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^3 \left(\frac{dN}{dd} \right) dd}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^2 \left(\frac{dN}{dd} \right) dd} = \frac{\sum_{i=d_{\min}}^{d_{\max}} n_i d_i^3}{\sum_{i=d_{\min}}^{d_{\max}} n_i d_i^2} \quad (1)$$

式中: d_{32} 为沙德平均直径, μm ; d_{\max} 为最大液滴直径, μm ; d_{\min} 为最小液滴直径, μm ; d 为某一固定液滴直

径, μm ; N 为液滴总个数; n_i 为某一固定液滴直径对应的液滴个数。

由图 2 所示, 3 种原油在不同含水率的条件下, 其微观液滴的分布及大小并不是均匀的, 而是相对集中在一定的直径范围内呈现正态分布, 液滴粒径分布存在峰值, 且这一峰值都出现在粒径较小的液滴处。由统计结果表 2 可知, 随着含水率的增大, 平均液滴个数增多, 平均液滴直径增大。

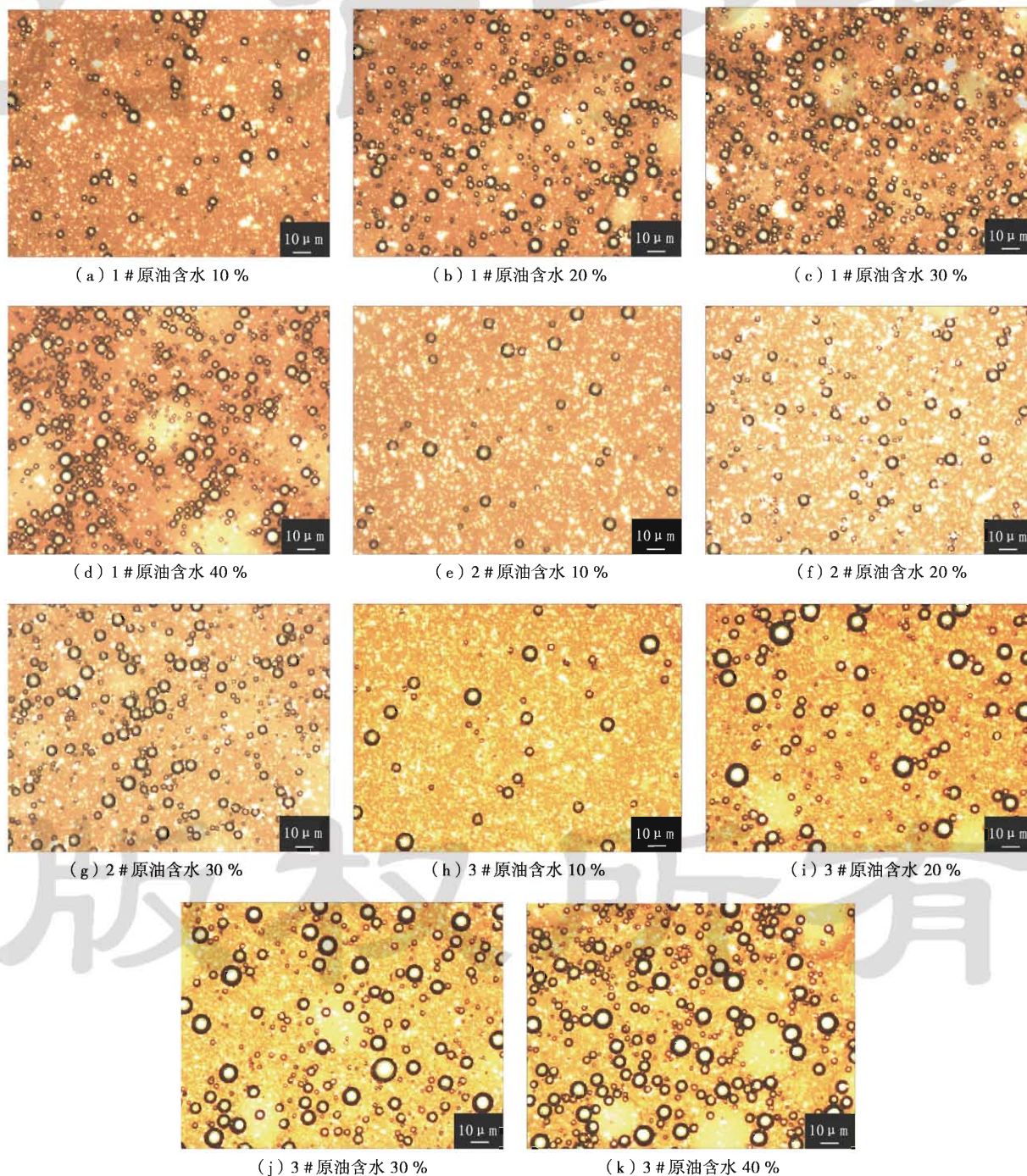


图 1 不同含水率下原油乳状液显微图像

Fig. 1 Micrographs of water-in-crude oil emulsion with different water cuts

表2 原油乳状液微观液滴分布参数

Table 2 Distributed parameters of water-in-crude oil emulsion with different water cuts

含水率/ %	平均液滴个数			沙德平均液滴直径 $d_{32}/\mu\text{m}$		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#
10	248	95	113	16.66	13.83	15.18
20	471	283	250	17.65	16.48	17.44
30	554	433	300	19.63	19.31	18.63
40	658	—	329	25.46	—	26.93

图3显示了微观液滴粒径的累计分布规律,其更加清楚地表明在相同的搅拌转速条件下,随着含水率的增大,分散相液滴中小液滴累计数量所占的比例减小。1#原油乳状液体系含水率由10%增加到40%,直径小于 $3\mu\text{m}$ 的液滴所占的比例由66%降至53%;2#原油乳状液体系含水率由10%增加到30%,直径小于 $3\mu\text{m}$ 的液滴所占比例由61%降至51%;3#原油乳状液体系含水率由10%增加到40%,直径小于

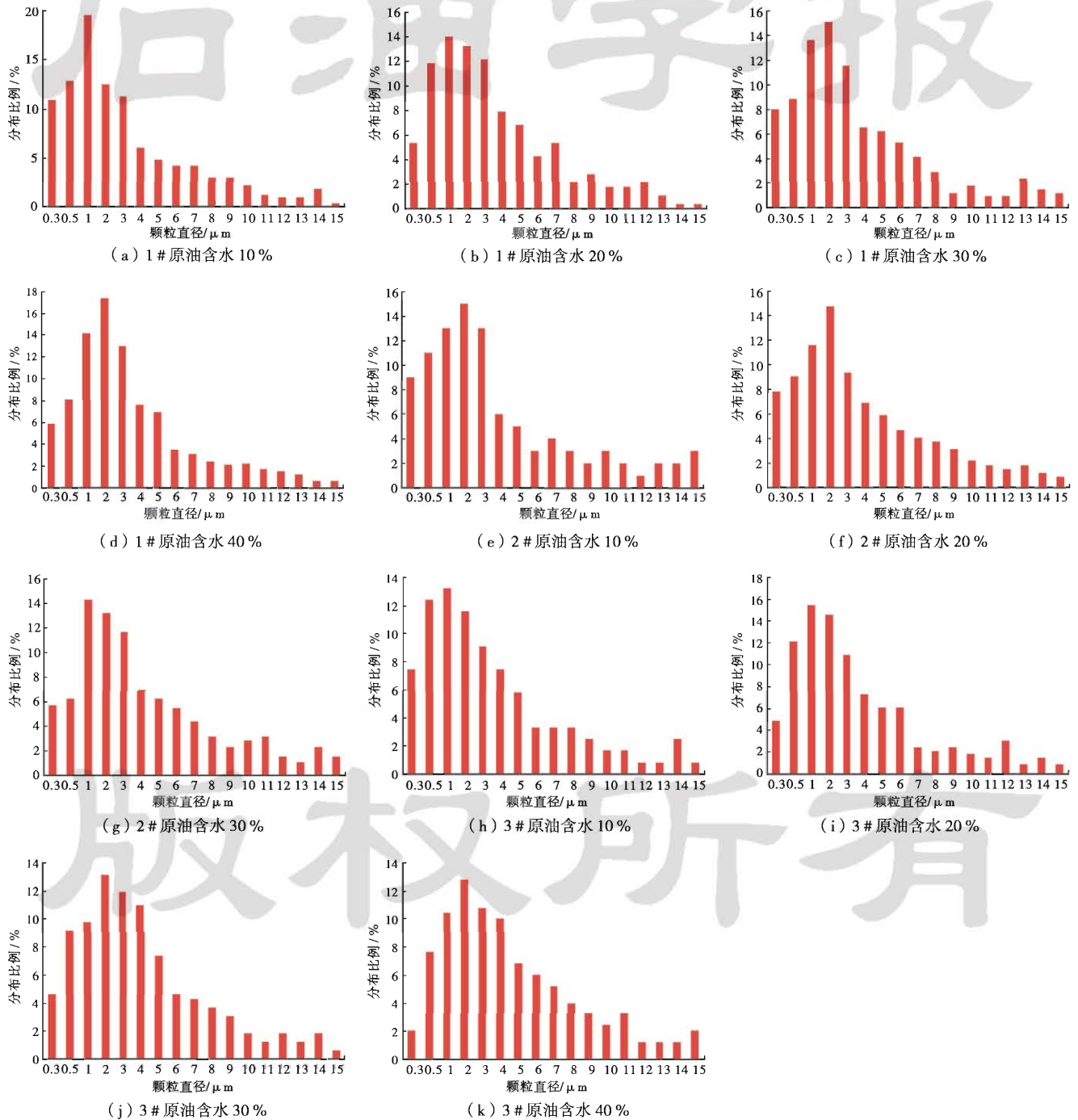


图2 不同含水率下原油乳状液微观液滴粒径分布

Fig. 2 Droplet size and distribution of water-in-crude oil emulsion with different water cuts

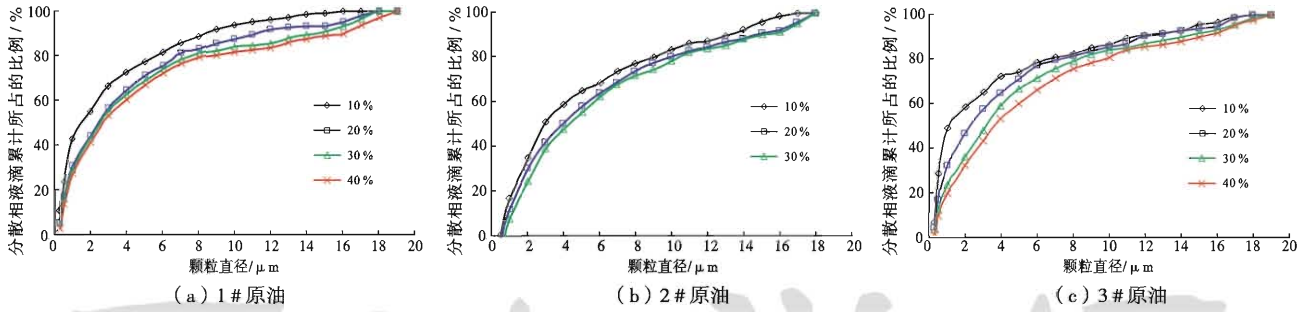


图 3 不同含水率下原油乳状液微观液滴粒径累计分布规律

Fig. 3 Cumulative distributions of water-in-crude oil emulsion with different water cuts

3 μm 的液滴所占比例由 65% 降至 43%。这是由于：
 ①在搅拌转速为 1000 r/min 的条件下，外界提供给油水两相体系的能量是恒定的，含水率增大，水相被分散成更小液滴的能量就相对下降，体系的分散度就比低含水率下的分散度低，大液滴累计数量所占的比例就增大。
 ②由于原油中的蜡组分含有极性基团^[18]，可以吸附在油水界面上，降低油水界面张力，形成机械屏障，能提高油水界面膜强度。含水率增大，也就是说体系内的油相减少，原油中的蜡含量减少，从而使界面膜的机械强度降低，液滴由于重力作用而聚并的作用增强，体系内大液滴所占的比例就增大。

2. 1. 2 不同搅拌转速下液滴分布规律

分析不同搅拌转速下液滴的分布规律(图 4 和表 3)可以看出，搅拌转速增加，液滴个数增多，平均液滴直径减小。由图 5 可以明显的看出，随着搅拌转速的增加，乳状液体系内小液滴所占的比例增加，相对大的液滴所占的比例减小。搅拌转速为 1000 r/min 时，直径小于 3 μm 的液滴所占的比例为 48%；搅拌转速增加至 1800 r/min 时，这一比例上升为 66%。搅拌转速越高，乳状液体系受到的搅动强度就越大，较强的搅拌剪切作用能够使分散相液滴继续分散，在含水率相同的条件下，液滴被分散成更小的液滴，分布更均匀。

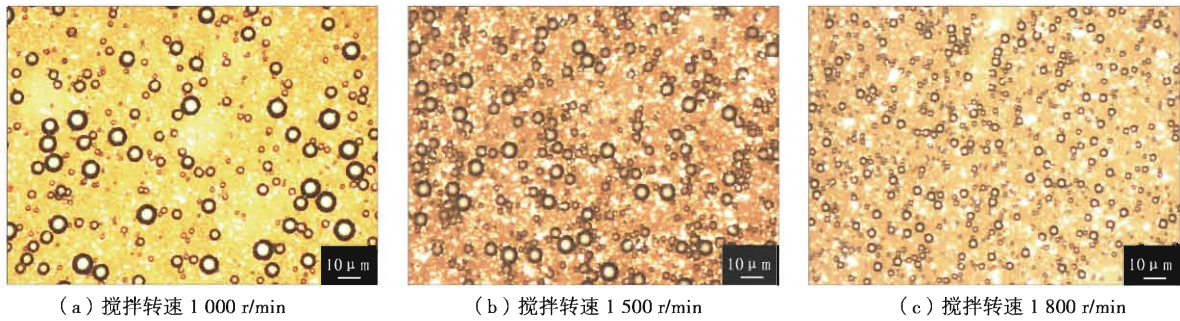


图 4 不同搅拌转速制备的含水 30% 的 3# 原油乳状液显微图像

Fig. 4 Micrographs of water-in-crude oil 3 emulsion with 30% water cut at different agitation speeds

表 3 不同搅拌转速制备的含水 30% 的 3# 原油乳状液微观液滴分布参数

Table 3 Distributed parameters of water-in-crude oil 3 emulsion with 30% water cut at different agitation speeds

搅拌转速/ (r·min ⁻¹)	参数平均值	
	平均液滴个数	沙德平均颗粒液滴直径 $d_{32}/\mu\text{m}$
1000	300	18.63
1500	655	13.61
1800	827	12.03

2. 2 原油乳状液的凝点

实验中凝点是一个重要的温度参数，加热温度为 50℃ 下，3 种原油不同含水率的乳状液凝点测试结果见表 4。

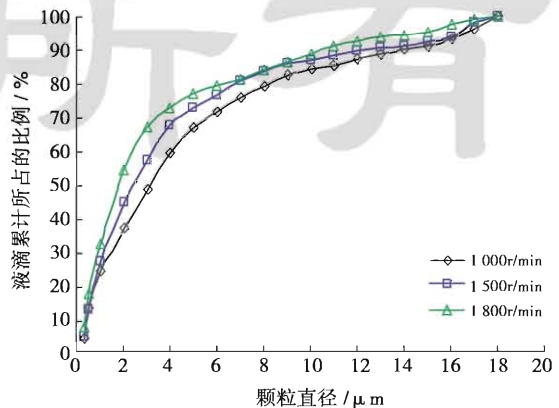


图 5 不同搅拌转速下原油乳状液微观液滴粒径累计分布规律
 Fig. 5 Cumulative frequency curves of water-in-crude oil emulsion with different agitation speeds

表4 不同含水率原油乳状液凝点测试结果

Table 4 Gel point test results of water-in-crude oil emulsion with different water cuts

含水率/%	凝点/°C		
	1#原油	2#原油	3#原油
0	17	18	34
10	18	19	34
20	19	20	35
30	19	20	36
40	20	—	37

含水率的增加使原油乳状液的凝点升高。含蜡原油的胶凝是由于随着温度的降低,原油中的蜡结晶析出,并相互连结形成三维网状结构,将液态的原油包裹在其中,从而使原油体系失去流动性。而原油乳状液在降温测试凝点的过程中,析出的蜡晶之间形成结构,同时由于蜡晶吸附在油水界面,增加了界面膜的机械强度,液滴自身具有了更强的抵抗变形能力,另外,含水率增大,体系内液滴的数目增多,液滴之间的距离减小,缩短的液滴间距带来液滴间范德华力增大,使得乳状液体系的结构增强,表现为凝点的升高。

2.3 原油乳状液的屈服应力

通过 Anton Paar 流变仪测试原油及其乳状液的屈服应力,测试结果见表5—表7。

表5 1#原油及其乳状液屈服应力测试结果

Table 5 Yield stress test results of crude oil 1 and emulsion

含水率/%	屈服应力/Pa		
	17°C	18°C	19°C
0	19.8	13.5	7.2
10	29.8	20.1	9.9
20	35.9	23.5	12.2
30	45.1	27.2	14.9
40	63.8	33.5	19.2

表6 2#原油及其乳状液屈服应力测试结果

Table 6 Yield stress test results of crude oil 2 and emulsion

含水率/%	屈服应力/Pa			
	16°C	17°C	18°C	19°C
0	20.8	15.8	12.4	7.4
10	31.0	18.2	15.6	8.1
20	40.6	24.7	18.7	11.7
30	51.1	33.1	28.7	18.1

由表5—表7的测试结果可以看出,原油及其乳状液的屈服应力随着温度的变化规律是一致的,即随着测试温度的升高屈服应力减小。另外,在同一测试温度下,原油乳状液的屈服应力随着含水率的增大而增大。同一测试温度下,含水率增大,使存在蜡晶间相互作用力和液滴颗粒间作用力的体系内致密、复

杂结构所占的比例增大,导致体系的结构强度增高,为使结构破坏,就需要更大的外力,表现出体系的屈服应力增大。

表7 3#原油及其乳状液屈服应力测试结果

Table 7 Yield stress test results of crude oil 3 and emulsion

含水率/%	屈服应力/Pa				
	32°C	33°C	34°C	35°C	36°C
0	42.0	23.0	10.7	6.9	3.4
10	51.2	28.7	15.3	8.4	3.8
20	56.2	37.7	17.8	10.4	5.2
30	61.8	41.8	21.3	14.1	9.2
40	80.2	56.4	36.6	24.7	20.1

对含水率、测试温度与屈服应力之间的关系进行拟合(图6),得出以下关系式:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \exp(a\Delta T + b\phi) \quad (\phi \leq 40\%) \quad (2)$$

式中: σ_y 为不同含水率原油乳状液的屈服应力,Pa; σ_{y0} 为不含水原油在凝点温度下的屈服应力,Pa; $\Delta T = T_c - T_G$,°C; T_c 为测试温度,°C; T_G 为原油的凝点,°C; ϕ 为原油乳状液的含水率; a 和 b 由实验数据拟合得到。

式(2)中拟合得到的参数值见表8。由式(2)计算可得到不同含水率、不同测试温度下原油乳状液的屈服应力,对比实验值和拟合值关系见图6。1#原油、2#原油、3#原油乳状液屈服应力最大相对误差分别是21.68%、19.57%和20.08%,平均相对误差分别是9.67%、8.87%和10.97%,因此式(2)可用于计算在凝点附近温度下不同含水率的原油乳状液屈服应力。

表8 式(2)参数值

Table 8 Parameter values adopted in Eq. 2

油样	测试温度/°C	a	b
1#原油	17	2.9901	0
	18	1.7127	-0.1622
	19	2.2164	-0.4599
2#原油	16	2.4990	-0.3332
	17	2.9906	-0.0847
	18	2.7472	0
	19	4.0388	-0.8334
3#原油	32	1.5362	-0.6939
	33	2.2179	-0.7852
	34	2.9975	0
	35	3.3179	-0.6814
	36	5.74	-0.8583

2.4 原油乳状液的触变性

2.4.1 固定搅拌条件下乳状液的触变性

采用恒定剪切速率加载方式测试含蜡原油乳状液的触变性。将同一测试温度、同一剪切速率下不同含水率的触变曲线绘制在一张图上,对比发现,测

试温度范围内,原油乳状液的触变趋势与不含水原油的相似,但剪切应力的衰减程度大于不含水原油。随含水率升高,乳状液体系经受相同剪切时对应的剪切应力增大。

以 3#原油为例,将同一测试温度、不同含水率下各阶不同剪切速率对应的剪切应力衰减曲线的实验数据,用 Houska^[19]模型进行拟合(具体结果见图 7,模型参数如表 9 所示):

$$\sigma = \sigma_{y(t)} + \lambda \sigma_{y1} + (K + \lambda \Delta K) \gamma \quad (3)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\lambda \gamma^m \quad (4)$$

式中: σ 为剪切应力,Pa; $\sigma_{y(t)}$ 为剩余屈服应力,Pa; σ_{y1} 为触变屈服应力,Pa; K 为稠度系数,Pa·sⁿ; λ 为剪切速率, s⁻¹; γ 为结构参数,其值为 0~1; ΔK 为稠度可触变部分系数,Pa·sⁿ; n 为流变特性指数; t 为剪切时间, s; a 为结构建立常数; b 和 m 为结构裂解常数。

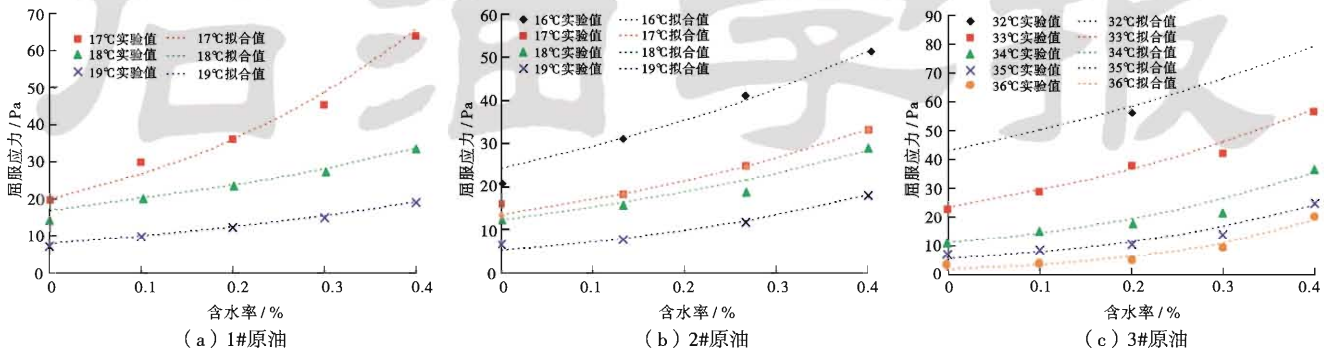


图 6 原油及其乳状液的屈服应力与含水率拟合关系

Fig. 6 Comparison between fitted and measured values of yield stress of crude oil and emulsion

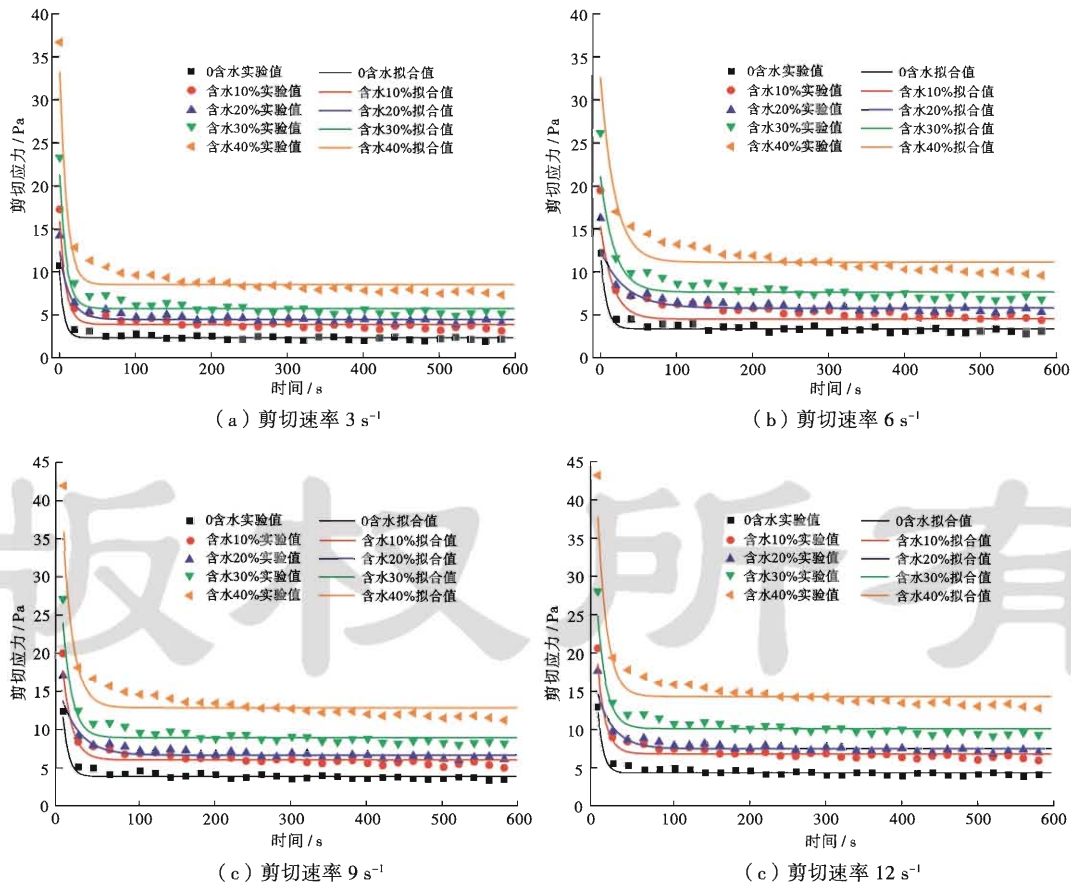


图 7 34°C 下不同含水率的 3#原油乳状液触变性实验数据与拟合值对比

Fig. 7 Comparison between fitted and measured values of thixotropic curves of crude oil 3 emulsion with different water cuts at 34°C

表 9 不同含水率下 Houska 模型参数值

Table 9 Parameter values adopted in Houska model at different water cuts

剪切速率/s ⁻¹	含水率/%	σ_{y0} /Pa	σ_{y1} /Pa	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	$\Delta K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	a	b	m
3	0	0.6062	3.9590	0.4737	2.0780	1.0000	0.0100	0.0589	0.6082
	10	0.7468	4.7098	0.5693	2.3100	0.9983	0.0127	0.0429	0.6015
	20	0.9934	5.2746	0.6513	2.7200	0.9145	0.0098	0.0178	0.9565
	30	1.4820	7.7711	0.9317	3.4586	0.7631	0.0089	0.0407	0.6377
	40	2.3388	11.6240	1.3448	5.0501	0.7437	0.0070	0.0423	0.6036
6	0	0.0093	4.3575	0.1739	2.0453	0.8751	0.0274	0.0207	0.7329
	10	0.1818	4.2046	0.2955	2.0788	0.7969	0.0147	0.0097	0.7920
	20	0.2628	5.0784	0.2489	2.4440	0.7638	0.0121	0.0043	0.7538
	30	1.4138	5.3697	0.8632	2.5820	0.6878	0.0081	0.0144	0.5881
	40	1.6992	8.2142	1.0031	3.7299	0.6379	0.0086	0.0144	0.5695
9	0	0.0091	3.6661	0.1664	1.8820	0.8583	0.0314	0.0143	0.7495
	10	0.2383	3.9566	0.2804	1.8896	0.7269	0.0196	0.0072	0.8779
	20	0.2618	4.7130	0.2881	2.2809	0.7227	0.0158	0.0042	0.7371
	30	0.5949	6.5542	0.4542	2.9400	0.6824	0.0210	0.0066	0.9340
	40	1.5455	6.9820	0.9334	3.2146	0.5962	0.0116	0.0151	0.5665
12	0	0.0234	3.7720	0.1733	1.8075	0.8267	0.0352	0.0126	0.7325
	10	0.3048	3.2828	0.2009	1.7387	0.7172	0.0253	0.0052	0.9351
	20	0.0841	4.6707	0.3090	2.2462	0.6973	0.0181	0.0039	0.7162
	30	0.5582	5.8943	0.4354	2.6970	0.6764	0.0227	0.0056	0.8607
	40	1.4343	6.3892	0.8756	2.9642	0.5823	0.0140	0.0136	0.5641

由表 9 中的模型参数可以看出, σ_{y0} 、 σ_{y1} 、 K 和 ΔK 均随着含水率的增大而增大, n 随着含水率的增大而减小, 表明乳状液体系的结构强度增大、非牛顿特性增强。在低速剪切作用下, 含水率越高, 乳状液体系结构裂降越明显。

与含蜡原油触变性不同, 原油乳状液体系在恒定的剪切速率作用下, 体系内部蜡晶间结构破坏, 剪切应力衰减, 且在低速剪切的作用下, 有利于分散相液滴的聚并, 小的液滴聚并成为较大的液滴, 液滴密度减小, 液滴间距离随之增大, 液滴间的作用减小, 乳状液体系的内部结构变得较为松散, 剪切应力衰减。且含水率越高, 这种结构可改变的程度越大, 剪切应力衰减的趋

势就越明显, 触变性越强。

2.4.2 不同搅拌转速下乳状液的触变性

以 3 井原油为实验油样, 改变搅拌转速制备含水率为 30% 的原油乳状液, 将不同搅拌转速下乳状液的触变曲线绘制在一张图上, 通过对比发现, 在测试温度范围内, 搅拌转速增大, 原油乳状液体系经受同等剪切速率的低速剪切时对应的剪切应力增大, 搅拌转速大的乳状液体系, 其剪切应力随剪切时间延长而下降的斜率更加明显, 表现出更强的触变性。将同一测试温度、不同搅拌转速的各阶不同剪切速率对应的剪切应力衰减曲线的实验数据, 用 Houska 模型进行拟合(图 8), 模型参数如表 10 所示。

表 10 不同搅拌转速下 Houska 模型参数值

Table 10 Parameter values adopted in Houska model at different agitation speeds

剪切速率/s ⁻¹	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	σ_{y0} /Pa	σ_{y1} /Pa	$K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	$\Delta K/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	n	a	b	m
3	1000	1.1558	8.8683	0.7701	3.8677	0.9981	0.0018	0.0639	0.6074
	1500	2.0745	9.6700	1.2491	3.9013	0.8197	0.0047	0.0221	0.6103
	1800	2.9756	15.1706	1.6699	6.4161	0.7556	0.0068	0.0395	0.5895
6	1000	0.7811	6.3501	0.8069	3.0203	0.9016	0.0097	0.0336	0.6164
	1500	1.3119	6.5013	0.8121	3.1022	0.8686	0.0050	0.0056	0.5730
	1800	1.9575	9.9979	1.1254	4.4417	0.7556	0.0069	0.0104	0.5548
9	1000	0.6766	5.6276	0.4986	2.6498	0.8596	0.0212	0.0103	0.9979
	1500	1.1402	7.3162	0.7243	3.2288	0.7666	0.0071	0.0053	0.5675
	1800	1.7607	8.4806	1.0294	3.7994	0.7491	0.0094	0.0122	0.5549
12	1000	0.3826	5.2515	0.3508	2.4981	0.8341	0.0283	0.0073	0.9999
	1500	1.0529	7.0729	0.6797	3.1282	0.7359	0.0087	0.0048	0.5642
	1800	1.5938	7.6012	0.9485	3.4375	0.7301	0.0109	0.0114	0.5546

由表 10 中的模型参数可以看出, σ_{y0} 、 σ_{y1} 、 K 和 ΔK 均随着搅拌转速的增大而增大, n 随着搅拌转速的增加而减小, 表明乳状液体系结构强度增大、非牛顿特性增强。在低速剪切作用下, 搅拌转速越高的乳状液体系结构裂降越明显。

原油乳状液体系微观液滴分布规律不同, 其将表现出不同的流变特性, 原油乳状液触变性同其内相液滴分散程度及内部结构的改变有关。由于搅拌转速增

大, 相同含水率的乳状液体系获得更多的搅动能量, 内相液滴被更大程度的分散, 形成更紧密的体系分散结构, 液滴个数增多, 液滴平均直径减小, 液滴之间互相接触的几率增加, 液滴间的作用力增强。在剪切作用下, 一部分分散相液滴相互聚并, 导致分散相结构的改变。较高搅拌转速条件下制备的乳状液体系, 液滴聚并导致的微观分散相结构改变的程度更大, 表现出更强的触变性。

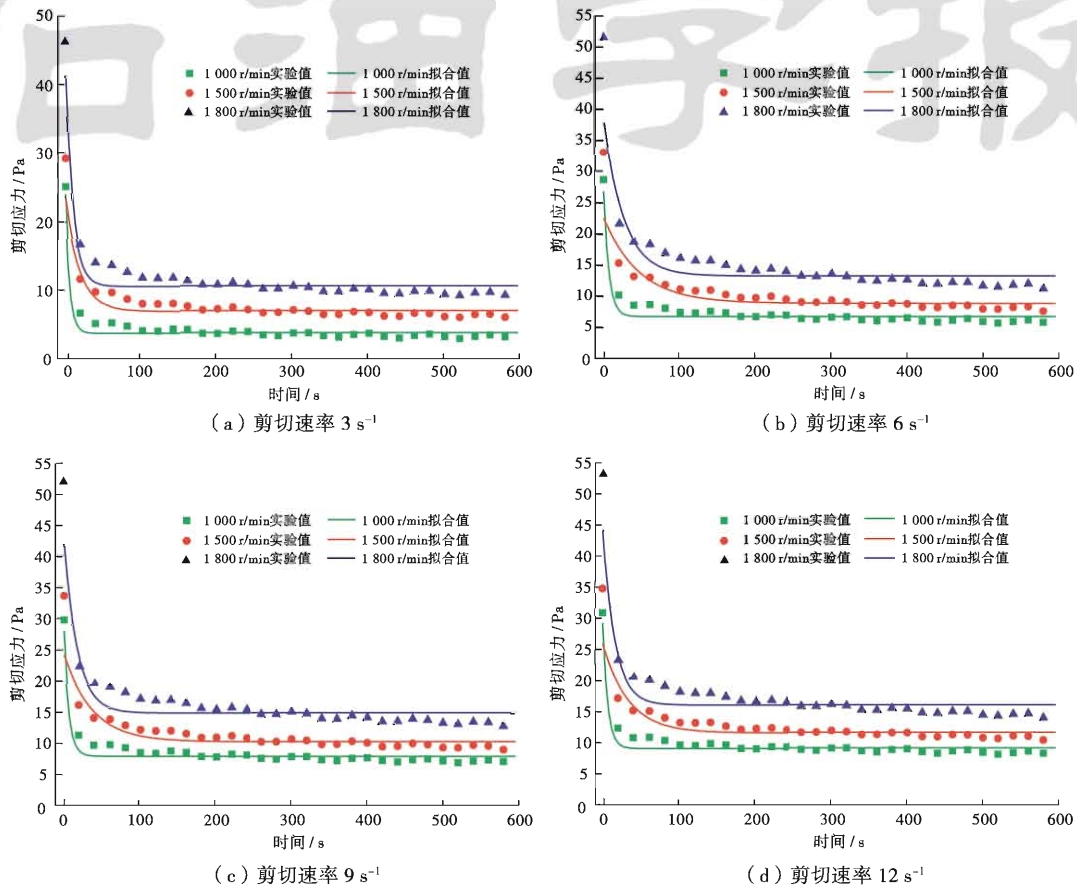


图 8 35°C 不同搅拌转速 3# 原油乳状液触变性实验数据与拟合值对比

Fig. 8 Comparison between fitted and measured values of thixotropic curves of crude oil 3 emulsion with different agitation speeds at 35°C

3 结 论

(1) 结合显微镜观察统计, 获得了含蜡原油乳状液的微观液滴直径及分布规律。在测试条件范围内, 对于 W/O 型原油乳状液, 含水率增大, 乳状液体系分散相液滴平均直径增大约 10 μm , 直径小于 3 μm 的液滴所占的比例减小约 15%; 搅拌转速由 1000 r/min 增大到 1800 r/min, 乳状液体系平均液滴直径减小约 6 μm , 直径小于 3 μm 的液滴所占的比例由 48% 上升至 66%。

(2) 含蜡原油乳状液分散相液滴分布的差异会带来体系凝点和屈服应力的不同。内相液滴个数增多,

液滴间作用力增强, 引起体系结构强度的增大, 体系的凝点升高、屈服应力增大。

(3) 建立了屈服应力与含水率、测试温度之间的量化关系式, 该关系式描述了含蜡原油乳状液在凝点附近温度处屈服应力随含水率和测试温度的变化关系, 平均相对误差为 9.83%。

(4) 低速剪切作用带来了体系内部液滴分布规律的再调整, 体系内相液滴数量减小, 平均液滴直径有所增大, 使得剪切过程中体系剪切应力逐渐衰减, 且这种结构的再调整的程度越大, 剪切应力衰减的程度就越大, 触变性越强。

参 考 文 献

- [1] Fingas M, Fieldhouse B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions; water resolution and rheology[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 333(1/2/3): 67-81.
- [2] 侯磊, 张劲军. 含蜡原油屈服特性的试验研究[J]. *石油天然气学报*, 2007, 29(6): 99-102.
Hou Lei, Zhang Jinjun. An experimental study on yield characteristics of waxy crude oil[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2007, 29(6): 99-102.
- [3] Czarnecki J. Stabilization of water in crude oil emulsions: part 2 [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1253-1257.
- [4] Dicharry C, Arla D, Sinquin A, et al. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2006, 297(2): 785-791.
- [5] 国丽萍. 含蜡原油及其乳液触变性研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2010.
Guo Liping. Study on thixotropic behaviors of waxy crude oil and its emulsions[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2010.
- [6] Visintin R F G, Lockhart P, Lapasin R, et al. Structure of waxy crude oil emulsion gels[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2008, 149(1/2/3): 34-39.
- [7] 国丽萍, 王磊, 宋宇波. W/O 型含蜡原油乳液屈服特性研究[J]. *科学技术与工程*, 2011, 11(18): 4372-4376.
Guo Liping, Wang Lei, Song Yubo. Study on yield behavior of water-in-oil emulsions of waxy crude oil[J]. *Science Technology and Engineering*, 2011, 11(18): 4372-4376.
- [8] 徐源, 黄海滨, 袁显伦, 等. 渤中稠油乳液的流变性实验研究[J]. *管道技术与设备*, 2007(3): 7-9.
Xu Yuan, Huang Haibin, Yuan Xiantuo, et al. Experimental research into rheological property of emulsion of Bozhong viscous oils[J]. *Pipeline Technique and Equipment*, 2007(3): 7-9.
- [9] Arhuoma M, Dong Mingzhe, Yang Daoyong, et al. Determination of water-in-oil emulsion viscosity in porous media[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(15): 7092-7102.
- [10] 杨飞, 李传宪, 林名桢, 等. 乳化条件对 O/W 稠油乳液流变性的影响[J]. *石油化工高等学校学报*, 2009, 22(3): 51-54.
Yang Fei, Li Chuanxian, Lin Mingzhen, et al. Effects of emulsification conditions on the rheological properties of heavy oil-in-water emulsions[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2009, 22(3): 51-54.
- [11] 刘雅慧. 原油凝点附近流变性研究[D]. 东营: 中国石油大学, 2009.
Liu Yahui. Rheology research of crude oil around the freezing point[D]. Dongying: China University of Petroleum, 2009.
- [12] de Oliveira M C, Carvalho R M, Carvalho A B, et al. Waxy crude oil emulsion gel; impact on flow assurance[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(4): 2287-2293.
- [13] Liu E H, Egger H, McGrath K M. Effect of oil on emulsion characteristics: manipulating the interfacial domain[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13332-13341.
- [14] 肖中华. 原油乳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.
Xiao Zhonghua. Demulsification mechanism of crude oil emulsion and its influential factors[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2008, 30(4): 165-168.
- [15] 王玮, 宫敬, 李晓平. 非牛顿稠油包水乳液的剪切稀释性[J]. *石油学报*, 2010, 31(6): 1024-1026.
Wang Wei, Gong Jing, Li Xiaoping. Shear thinning behaviors of non-Newtonian water-in-heavy-oil emulsions[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(6): 1024-1026.
- [16] Moradi M, Alvarado V, Huzurbazar S. Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution proxy[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 260-268.
- [17] Ronningsen H P. Correlations for predicting viscosity of W/O-E emulsions based on North Sea crude oils[R]. SPE 28968, 1995.
- [18] 李明远, 甄鹏, 纪淑玲, 等. 原油乳液稳定性研究: VII. 蜡晶对油水界面膜性质的影响[J]. *石油学报: 石油加工*, 1999, 15(5): 1-5.
Li Mingyuan, Zhen Peng, Ji Shuling, et al. A Study on stability of water-in-crude oil emulsions; VII. The Influence of wax particles on properties of interfacial film between oil and water[J]. *Acta Petrolei Sinica; Petroleum Processing Section*, 1999, 15(5): 1-5.
- [19] Houska M. Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids[D]. Prague: Czech Technical University of Prague, 1981.

(收稿日期 2013-01-28 改回日期 2013-05-12 编辑 王培玺)