

# 新疆油田酸化油的处理方法

李建强

(东营职业学院, 山东 东营 257091)

**摘要:**针对西北局新疆油田增油上产需要,酸化压裂等增油上产作业不断增加,酸化压裂残液与原油形成酸化油,并且由于酸化油含有较多量的表面活性剂,细小泥沙杂质类颗粒,部分未反应的无机酸等问题,这些外侵物质使得油水形成更为稳定的乳状液,造成酸化油难于脱水,通过酸化油基本物理性质分析、离心分析得到酸化油处理困难的因素主要是酸化油中含有残余的无机酸及水相 pH 值、大量的表面活性剂、细小的固体颗粒状杂质、酸化淤渣等,并且通过中和及水洗预处理可以有效地消减这些因素. 根据酸化油处理机理以及酸化油处理实验,研究了一种有效的适合于新疆油田酸化油处理的方法,经处理后的新疆油田酸化油中杂质及无机酸含量会大大降低,原油含水可降至 2% 以下.

**关键词:**酸化油;中和处理;水洗处理

**中图分类号:**TE624.1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.07.002

## 0 引言

新疆油田酸压井、措施井在开采过程中加入大量的酸液、压裂液、清蜡剂或降粘剂等,这些作业残液与地层中含有的一些脂肪酸盐等表面活性物质,以及原油中的胶质、沥青质、树脂、石蜡等天然表面活性物质和水湿性颗粒相混合,使含水原油逐渐形成比较稳定的 W/O 型乳状液,导致原油破乳脱水困难;同时,很多新开井中由于泥浆漏失,开采出来的油往往含大量的泥浆、泥沙,泥浆、泥沙与原油混合后,泥砂颗粒加强了油水界面膜的强度,也增加了油水分离难度. 2008~2010 年,新疆油田酸化油产量逐年增加<sup>[1-2]</sup>,其中采油二厂 2010 年酸化油日产量平均为 506 t,据预测“十二五”末,酸化油年产量达到最高 261 528.7 t,日产量最高 792.5 t. 由于酸化油构成复杂,难以处理,而且如果处理不当,容易引发生产事故. 新疆油田采取了加入大量破乳剂后进行长时间高温沉降的方式进行处理,处理效果不理想<sup>[3]</sup>.

## 1 酸化油难于脱水的机理分析及处理方法分析

### 1.1 酸化油难于脱水的机理分析

酸化作业是利用酸液清除生产井、注入井井底附近的污染物,恢复地层的渗透率或者溶蚀地

层岩石胶结物,以提高地层渗透率的增产措施<sup>[4]</sup>. 作业用的酸化液由酸液、缓蚀剂、助排剂、铁稳定剂、防垢剂和酸化互溶剂等组成. 酸化施工之后,酸化残液中无机酸会进入原油体系,氢离子可以影响原油乳状液界面膜上作为乳化剂的有机酸的离子,能进一步稳定 W/O 乳状液,从而形成酸化油. 而且随残酸液进入,原油乳状液 pH 值的降低,油水界面张力变小. 胶质沥青质是原油中的天然乳化剂,它们是含有酸性或碱性基团的极性物质,因此乳液中水相的 pH 值对界面膜中物质的类型及量有很大的影响. 此外酸化施工使地层内产生微粒或生成沉淀物,均进入到酸化油中,它们对油水乳状液有很好的稳定作用. 据分析,在粘土微粒中直径小于 2  $\mu\text{m}$  的部分占有相当大的比例,同时表面活性剂(如缓蚀剂、互溶剂)可能使这些微粒一部分亲水,另一部分亲油,而使乳状液更为稳定.

当作业后的残酸液进入原油体系后,酸液与原油发生化学反应产生酸化淤渣<sup>[5-6]</sup>. 酸化淤渣是原油的胶体分散体系的动力稳定性、电力稳定性和空间稳定性被破坏后,胶质沥青质从原油中析出并与氢离子反应形成的. 研究表明,这种酸化反应使得分子量较小的胶质生成溶解性差的大分子沥青质,沥青质是原油中最主要的乳化剂,对原油乳状液的界面膜的稳定性和界面强度贡献最大. 随着酸化淤渣和大分子沥青质的增加及小分

收稿日期:2012-06-21

作者简介:李建强(1967-),男,山东利津人,副教授,硕士.研究方向:化学工程技术.

子组分的减少,酸化油含有的乳化剂比例越来越大,界面膜稳定性大大提高,酸化油脱水难度逐渐变大。

## 1.2 酸化油处理的方法分析

通过以上分析,酸化油处理的难点在如何消除影响酸化油脱水的因素即消除酸化油中含有的无机酸类、过量的各种表面活性剂、细小的颗粒状杂质、酸化淤渣等,将这些影响因素消除,就可以实现酸化油的快速高效的净化脱水。

中和预处理的方法可除去酸化油中的部分无机酸及有机酸,并实现酸化油水相 pH 值呈中性,可以消除无机酸及有机酸对酸化油处理的影响。

水洗预处理的方法可提高酸化油脱水率,其机理如下:

a. 酸化油乳状液中包含的细小的乳化水中溶解有大量的酸化及压裂等作业残液,这部分乳化水会导致表面活性剂的活性发生变化,油水界面膜变厚不易破裂,从而导致酸化油脱水困难。中和过程中酸化油水相可被较好的中和,部分乳化水也能被中和,由于加入中和剂混合不充分的原因,仍有一部分乳化水不能被中和,通过水洗的方式,可以使酸化油和水充分接触,可以使大部分乳化水与水洗水混合,降低乳化水中各种作业残液的浓度,降低其对界面膜的影响,从而降低酸化油的脱水难度。

b. 酸化油中存在大量的盐类、泥沙、泥浆等固体杂质,这些固体杂质和酸化油中的表面活性剂相结合,存在于油水界面中,严重影响了酸化油的脱水。通过水洗的方式,可以将酸化油中的泥沙、泥浆、盐类等颗粒细小的固体杂质部分洗涤出来,可以降低酸化油脱水难度。

c. 酸化油中存在酸与原油中的胶质和小分子沥青质发生反应生成的大分子的酸化油淤渣,酸化淤渣不溶于水,也不溶于原油,酸化淤渣的存在也会较为严重地影响酸化油的脱水,通过水洗的方式,可以将部分酸化淤渣洗涤出来,有利于酸化油的脱水。

## 2 实验部分

### 2.1 新疆油田酸化油基本物性分析

取新疆油田酸化油,分别进行密度、水相 pH 值测定,原油四组分测定分析等基本物性分析,原油密度测定执行标准:GB/T 1884-2000 原油和液体石油产品密度实验室测定法,四组分分析执行标准:NB/SH/T 0509-2010 石油沥青四组分测定

法,pH 值测定使用 pH 计型号 pHs-3D. 测定结果见表 1。

表 1 酸化油物性分析

Table 1 Analysis of acid oil physical properties

酸化油站	西南 环保中心	7-444	1210	1002
样品中 和情况	已加碱 中和	未加碱 中和	未加碱 中和	未加碱 中和
水相 pH 值	5.71	5.84	6.20	5.62
密度 $d_{20}/$ ( $g/cm^3$ )	0.945 1	0.936 4	0.924 5	0.948 2
饱和分/%	28.08	30.18	35.58	33.15
芳香分/%	19.74	20.83	26.69	21.99
沥青质/%	5.63	5.22	4.42	4.66
胶质/%	46.55	43.77	33.31	40.20

注:四组分分析委托中国石油大学重质油实验室进行。

根据上表中数据,四个酸化油站的酸化油水相 pH 值均在 5.0 以上,其中西南环保中心酸化油已经过加碱中和,但中和并不彻底。四个酸化油处理站原油密度均不超过 0.95,其中 1210 处理站原油密度仅 0.92 左右,均属于普通稠油。四个站酸化油的胶质含量较高,西南环保中心的酸化油胶质含量高达 52% 以上,胶质是形成酸化油的关键组分,原油中的胶质、沥青质在较强的酸性环境下易与铁离子发生反应生成酸化淤渣,酸化淤渣密度较大,呈细微片状结构,是一种很好的乳化剂,含有酸化淤渣的酸化油与原油接触后会继续乳化,造成原油脱水困难。

### 2.2 酸化油的离心分析

对所取的酸化油样品进行离心分析,以测定酸化油中杂质含量,含水量,中间层厚度等。实验结果见图 1。

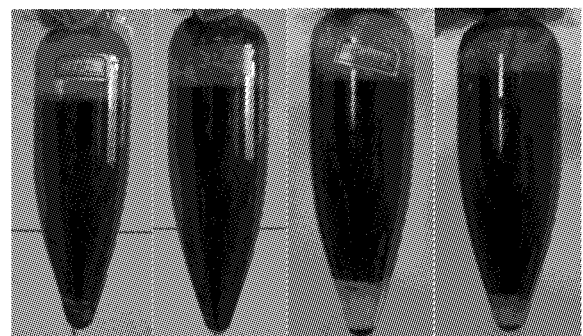


图 1 酸化油老化油离心分析图

Fig. 1 Centrifugal analysis of acid oil

注:自左至右依次为 1002 站酸化油、7-444 站酸化油、西南环保中心酸化油、1210 站酸化油。

将酸化油及老化油加热至 80 ℃,然后加入定量的溶剂油稀释后在 1 900 r/min 转速下离心 5 min,酸化油离心分离及脱水效果均不理想,酸化油脱出水颜色浅黄,经测定西南环保中铁元素含量高达 12.7 mg/L. 四种酸化油中均含有较多量的杂质,这也是造成酸化油脱水难的原因之一。

### 2.3 新疆油田酸化油处理实验

2.3.1 新疆油田混合酸化油的配制 根据调研,2010 年新疆油田各酸化油站年处理量分别为西南环保中心:36 404.23 t,1210 站: 83 507.03 t, 7-444 站 58 146.25 t,1002 站: 6 600 t. 各个酸化油站处理量比为西南环保中心:1210:7-444:1002=55:126:85:10,按照该比例,使用所取各站

酸化油配置混合酸化油样品,用以模拟新疆油田酸化油样品。

2.3.2 酸化油破乳剂的筛选 为了考查不同破乳剂对新疆油田酸化油的破乳脱水能力,分别选取 LE-1、1#、GP-1 等十二种破乳剂,囊括了聚醚类及非聚醚类破乳剂,与现场使用的破乳剂进行对比,考察破乳剂对酸化油及老化油的破乳脱水能力. 实验执行标准 SY/T 5281-2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法). 考虑到现场实际生产影响因素,实验温度选取 80 ℃,破乳剂加入浓度选取加入量 800 mg/L,实验结果见表 2 及图 2。

表 2 新疆油田酸化油破乳剂筛选实验数据

Table 2 Experiment date of Xinjiang Oilfield acid oil demulsifying agent selection

样品名称			新疆油田酸化油		执行标准		SY/T 5281 – 2000			
原油含水			45%		实验温度		80 ℃			
试样量			原油乳状液 80 mL							
序号	破乳剂	加入量/( mg/L)	不同时间沉降脱水率/%						油水界面	水色
			1 h	2 h	4 h	8 h	12 h	24 h		
1	现场	800	0.00	0.00	13.41	34.87	64.38	77.79	挂壁	黄
2	1#	800	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	挂壁	黄
3	2#	800	0.00	0.00	40.24	67.06	75.11	75.11	挂壁	黄
4	3#	800	13.41	13.41	42.92	67.06	75.11	77.79	挂壁	黄
5	4#	800	0.00	0.00	8.05	13.41	32.19	50.97	挂壁	黄
6	5#	800	0.00	0.00	0.00	0.00	32.19	37.55	挂壁	黄
7	LE – 1	800	0.00	0.00	5.36	21.46	37.55	59.01	挂壁	黄
8	LE – 06	800	0.00	0.00	0.00	16.09	42.92	50.97	挂壁	黄
9	LE – 18	800	0.00	0.00	0.00	8.05	26.82	77.79	挂壁	黄
10	LE – 21	800	0.00	0.00	0.00	13.41	26.82	61.70	挂壁	黄
11	LE – 28	800	0.00	0.00	0.00	5.36	21.46	53.65	挂壁	黄
12	LE – 71	800	0.00	0.00	0.00	13.41	34.87	61.70	挂壁	黄
13	GP – X	800	0.00	0.00	0.00	5.36	32.19	50.97	挂壁	黄

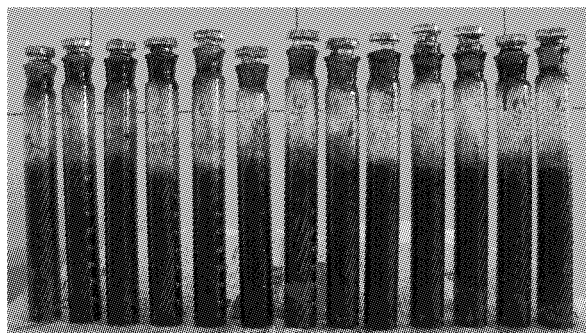


图 2 新疆油田酸化油破乳剂筛选实验

Fig. 2 Experiment of Xinjiang Oilfield acid oil demulsifying agent selection

根据图 2 及表 2 中实验数据,沉降温度为 80 ℃,破乳剂加入浓度为 800 mg/L,静置沉降 24 h,所选的十二种破乳剂及现场破乳剂对新疆油田酸化油均一定的破乳脱水效果,但处理效果较差.3#、LE-18 两种破乳剂脱水效果最好,因此选中该两种破乳剂作为以下实验用破乳剂。

#### 2.3.3 水相中和酸化油对破乳脱水影响

酸化油中水相 PH 值对酸化油脱水有一定影响,由于西南环保中心酸化油脱水难度最大,而且西南环保中心酸化油含酸量最高,经过中和后 pH 值为 5.71,因此以西南环保中心酸化油作为实验

对象.

实验方法:取同西南环保中心酸化油样品,分成两份,测定其水相 pH 值为 5.71,其中一份加入适量中和剂进行中和,中和后水相 pH 值为 6.97,

另一份不进行中和,使用 3#, LE-18 等两种破乳剂及现场用破乳剂进行静态沉降实验,沉降温度为 80℃,考察其脱水状况,确定中和前后对脱水影响大小.实验结果见表 3,表 4.

表 3 未加入中和剂的酸化油  
Table 3 Acid oil without neutralizer

取样地点			西南环保中心		执行标准		SY/T 5281－2000		
原油含水			39%		实验温度		80 ℃		
试样量			原油乳状液 80 mL						
序号	破乳剂	加入量/(mg/L)	不同时间沉降脱水率/%				油中残余水/%	油水界面	水色
			1 h	2 h	4 h	8 h			
1	西南	500	6.41	6.41	6.41	9.62	36.62	不齐	黄
2	LE－18	500	0.00	0.00	0.00	0.00	39.00	不齐	黄
3	3#	500	28.85	28.85	28.85	32.05	30.29	不齐	黄
4	西南	800	0.00	0.00	0.00	12.82	35.79	不齐	黄
5	LE－18	800	9.62	9.62	9.62	9.62	36.62	不齐	黄
6	3#	800	19.23	19.23	22.44	22.44	33.15	不齐	黄

表 4 加入中和剂的酸化油  
Table 4 Acid oil with neutralizer

取样地点			西南环保中心		执行标准		SY/T 5281－2000		
原油含水			39%		实验温度		80 ℃		
试样量			原油乳状液 80 mL						
序号	破乳剂	加入量/(mg/L)	不同时间沉降脱水率/%				油中残余水/%	油水界面	水色
			1 h	2 h	4 h	8 h			
1	西南	500	6.41	6.41	6.41	9.62	36.62	不齐	黄
3	LE－18	500	0.00	0.00	0.00	0.00	39.00	不齐	黄
5	3#	500	16.03	16.03	19.23	19.23	34.05	不齐	黄
6	西南	800	6.41	6.41	6.41	6.41	37.44	不齐	黄
8	LE－18	800	6.41	6.41	6.41	6.41	37.44	不齐	黄
10	3#	800	25.64	25.64	25.64	25.64	32.22	不齐	黄

根据表 4,表 5 中实验数据对比分析,对于西南环保中心酸化油,中和前水相 pH 值为 5.71,中和后水相 pH 值为 6.97,相同破乳剂加入量及相同沉降温度下,中和后破乳剂脱水效果要略好于中和前破乳脱水效果,但提高幅度不大,仍有大部分水不能脱出,实验数据说明,酸化油水相 pH 值会影响酸化油的脱水,但在酸性较小的情况下,水相 pH 值不是影响酸化油脱水的主要原因,主要原因是酸化油油相中残存的无各种表面活性剂,各种杂质及已形成的酸化淤渣,通过水洗的方式可

有效降低这些影响因素.

2.3.4 水洗对酸化油破乳脱水的影响 以西南环保中所取酸化油作为试样进行实验,实验中先在具塞带刻度比色管中加入 40 mL 配置好的自来水,再加入 40 mL 西南环保中心酸化油乳状液,进行静态沉降实验,实验使用现场破乳剂及 3#, LE-18 三种破乳剂,破乳剂加入量选择 500 mg/L,800 mg/L 两种质量浓度,实验温度 80℃,实验结果见表 5.



表 5 西南环保中心酸化油水洗实验数据

Table 5 Bath experiment date of Southwest Environment Center acid oil

取样地点			西南环保中心		执行标准			SY/T 5281 – 2000		
原油含水			42.5%		实验温度			80 ℃		
试样量			40 mL 水 + 40 mL 原油乳状液							
序号	破乳剂	加入量/( mg/L)	不同时间沉降脱水率/%					油中残余水/%	油水界面	水色
			1 h	2 h	4 h	8 h	12 h			
2	现场	500	97.06	97.06	97.06	97.06	97.06	2.13	挂壁	较清
3	现场	800	70.59	70.59	70.59	76.47	76.47	14.81	挂壁	较清
7	LE – 18	500	70.59	70.59	70.59	76.47	88.24	8.00	齐	较清
12	3#	500	58.82	58.82	58.82	76.47	82.35	11.54	挂壁	较清
13	3#	800	70.59	70.59	70.59	76.47	88.24	8.00	挂壁	较清
14	空白	/	58.82	58.82	58.82	58.82	58.82	23.33	挂壁	较清

根据表 5 中实验数据,西南环保中心酸化油通过水洗后脱水率大大提高,水洗的比色管底部明显有大量的固体杂质,水色变浑浊,油水界面存在黑色絮状物,实验表明水洗可将酸化油中的杂质、部分水溶性表面活性剂及部分酸化淤渣洗涤出来,酸化油脱水难度有较大降低,现场破乳剂加入量为 500 mg/L 时,80 ℃ 下静置沉降 1 h,西南环保中心酸化油脱水率就可以达到 97% 以上,证明该方法对处理新疆油田酸化油是一种较好的方法。

2.3.5 混合酸化油处理实验 上述实验表明,水相中和和水洗处理都有利于酸化油的脱水,而且水洗可大大提高酸化油脱水速度,因此使用水相中和及水洗的预处理方法对新疆油田酸化油进行处理实验,实验温度选取 80 ℃,破乳剂选取现场使用的两种破乳剂 WD-12 和 1002、3#、LE-18 等四种破乳剂。破乳剂加入量选取 500 mg/L、800 mg/L,实验结果见表 6 及图 3。

表 6 混合酸化油水洗实验数据

Table 6 Bath experiment date of complexed acid oil

取样地点			混合老化油		执行标准			SY/T 5281 - 2000		
原油含水			32.8		实验温度			80 ℃		
试样量			40 mL 水 + 40 mL 原油乳状液							
序号	破乳剂	加入量/(mg/L)	不同时间沉降脱水率/%					油中残余水/%	油水界面	水色
			1 h	2 h	4 h	6 h	8 h			
1	WD - 12	500	60.98	76.22	83.84	83.84	91.46	4.00	较齐	微黄
2	3#	500	0.00	45.73	76.22	99.09	99.09	0.44	较齐	微黄
3	LE - 18	500	99.09	99.09	99.09	99.09	99.09	0.44	较齐	微黄
4	1002	500	60.98	76.22	83.84	91.46	99.09	0.44	较齐	微黄
5	WD - 12	800	83.84	83.84	83.84	83.84	83.84	7.31	较齐	微黄
6	3#	800	68.60	76.22	76.22	83.84	91.46	4.00	较齐	微黄
7	LE - 18	800	76.22	91.46	91.46	91.46	91.46	4.00	较齐	微黄
8	1002	800	76.22	76.22	83.84	91.46	91.46	4.00	较齐	微黄
9	空白	/	0.00	22.87	60.98	83.84	83.84	7.31	较齐	微黄

根据表 6 中数据及图 3 分析,新疆油田混合酸化油经过中和剂水洗预处理后,加入破乳剂后 80 ℃ 下静置沉降 8 h,破乳剂加入量为 500 mg/L,原油脱水率约在 98% 以上,原油含水降至 1% 以下;当加药量是 800 mg/L 时,原油破乳脱水率出

现降低现象,说明由于酸化油所含化学物质复杂,各个化学药剂之间存在相互作用,当破乳剂用量较低时,不利影响较小;当破乳剂用量增大时,这种相互作用出现不调和不利影响增大,导致破乳脱水作用降低。

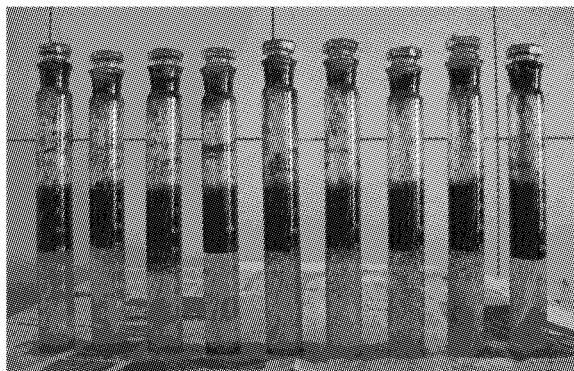


图 3 混合酸化油水洗实验

Fig. 3 Complexed acid oil bath experiment

### 3 结 语

a. 新疆油田酸化油密度均不超过 0.95, 属于普通稠油。酸化油的胶质含量较高, 西南环保中心的酸化油胶质含量高达 52% 以上, 原油中的胶质、沥青质在较强的酸性环境下易与铁离子发生反应生成酸化淤渣, 酸化淤渣是一种很好的乳化剂, 含有酸化淤渣的酸化油与原油接触后会继续乳化, 造成原油脱水困难。

b. 造成酸化油处理困难的因素主要是酸化油中含有残余的无机酸及水相 pH 值、大量的表面活性剂、细小的固体颗粒状杂质、酸化淤渣等, 通过中和及水洗预处理可有效地削减这些因素。

c. 对于新疆油田酸化油, 其水相 pH 值在 5.0 ~ 7.0 时, 水相 pH 值对酸化油脱水影响较小, 酸化油中大量的表面活性剂、细小的固体颗粒状杂质、酸化淤渣是影响其脱水的主要因素, 采取水洗的方法可有效降低新疆油田酸化油脱水难度。

d. 对于新疆油田酸化油, 经过中和剂水洗预处理后, 加入破乳剂 500 mg/L 后 80 °C 下静置沉降 8 h, 其脱水率可达 98% 以上, 含水降至 1% 以下。

### 参考文献:

- [1] 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, 42(5): 22 - 25.
- [2] 侯国新, 谢春, 张晨, 等. 沙南油田原油破乳剂研制[J]. 新疆石油科技, 2002, 19(4): 45 - 51.
- [3] 孙春柳, 曲延明, 刘卫东, 等. 不同结构破乳剂对原油乳状液的适用性研究[J]. 石油与天然气化工, 2009, 57(6): 22 - 27.
- [4] 王芳辉, 朱红, 王滨. 组合设计优化法筛选原油破乳剂[J]. 北京交通大学学报, 2005, 36(6): 15 - 19.
- [5] 娄燕敏, 贾辉, 郭明日, 等. 破乳剂 GP 的合成及配方优选[J]. 大庆石油学院学报, 2003, 21(4): 10 - 14.
- [6] 王湘萍. 油田含聚合物采出液的破乳研究分析[J]. 化学工程与装备, 2011, 45(6): 33 - 37.

## Approach of Xinjiang Oilfield acid oil

LI Jian - qiang

(Dongying Vocational College, Dongying 266042, China)

**Abstract:** To meet the Xinjiang Oilfield increasing oil production needs, the acid fracturing of increasing oil production operation is increasing and the acidizing and fracturing residues mixed with crude oil form the acid oil. Due to the acid oil contains a lot of surfactant, impure particles of fine sediment and part of the unreacted inorganic acid, oil and water can form more stable emulsions which result in the difficult dehydration to the acid oil. By the physical properties analysis and ultracentrifugal sedimentation analysis, we found that the main factors resulting in difficult treatment to the acid oil are remaining inorganic acid, water pH, large quantities of surfactant, fine solid granular impurity and acid sludge etc, and which can be effectively reduced by neutralization and water - washing pretreatment. We proposed an effective processing for Xinjiang Oilfield acid oil according to the acid oil treatment mechanism and treatment experiments. The results demonstrate that the impurities and the content of inorganic acid oil reduce greatly, and the water content of crude oil reduces to less than 2%.

**Key words:** acid oil; neutralization processing; water-washing treatment

本文编辑: 张 瑞