

文章编号: 1000-0747(2013)01-0121-04

非牛顿原油包水乳状液的表观黏度预测

王玮, 王鹏宇, 李楷, 段纪淼, 武坤一, 宫敬

(中国石油大学(北京) 城市油气输配技术北京市重点实验室)

基金项目: 国家自然科学基金项目(51104167); 中国石油科技创新基金(2010D-5006-0604); 教育部博士点基金(20110007120008)

摘要: 基于有效介质理论, 在 Pal 等学者提出的经典黏度模型基础上, 对含沥青质、胶质等界面活性成分的原油包水乳状液黏度及流变特性进行预测。界面活性分子对连续相的吸附与夹带, 导致有效含水率的增加, 是乳状液具有非牛顿性的诱因。将促进与阻碍乳状液有效含水率增加的正反 2 种作用分开考虑, 并用含水率因子和颗粒雷诺数因子分别表征。含水率因子考虑了含水率及微观液滴分布对促进作用的影响; 颗粒雷诺数因子着重体现不同液滴微观分布时剪切的破坏作用。建立了考虑微观液滴分布、剪切速率、含水率等多因素影响的黏度预测模型, 油田现场原油、矿化水乳状液数据验证表明, 所建模型具有较好的预测精度, 预测结果的最大相对误差为 11.44%。图 3 表 1 参 18

关键词: 原油包水乳状液; 非牛顿性; 表观黏度; 液滴微观分布; 预测模型

中图分类号: TE863 文献标识码: A

Prediction of apparent viscosity of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions

Wang Wei, Wang Pengyu, Li Kai, Duan Jimiao, Wu Kunyi, Gong Jing

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

Abstract: On the basis of the effective medium theory and the classical viscosity prediction model proposed by Pal et al, the apparent viscosity and rheological properties of the water in crude oil emulsion with natural surface active components such as asphaltene and resin are predicted. The adsorption and entrainment of continuous phase by the surfactants molecular, which leads to the increment of effective water fraction, is the inducement of Non-Newtonian behavior in the bulk emulsion. The two actions of promoting and counteracting effects on the effective water fraction are considered separately and represented by Water Fraction Factor and Particle Reynolds Number Factor respectively. The Water Fraction Factor takes into account the positive effect of water fraction and drop size distribution in microscope, while the Particle Reynolds Number Factor reflects the negative effect of shear rate at different drop size. A new prediction model taking the influence of nearly all factors such as drop size distribution, shear rate, water fraction into consideration was built. Measured viscosity of emulsion of the crude oil and water from an oilfield was used to verify the predicted results of the model, which proves that the new model is high in accuracy with a maximum relative error of 11.44%.

Key words: water-in-crude oil emulsion; non-Newtonian property; apparent viscosity; drop size distribution; prediction model

0 引言

原油中因含有一定量的具有界面活性的成分(如沥青质、胶质等)而易与水形成较稳定的乳状液。乳状液广泛存在于原油开采、集输的各个环节, 这些乳状液表现出显著增大的表观黏度及剪切稀释的非牛顿性, 特别是由于乳状液内部微观结构的差异, 使准确预测乳状液的黏度及流变行为存在困难^[1-10]。

影响乳状液流变行为的因素很多, 如体积分数、分散及连续相黏度、剪切速率、温度、微观分布、乳化剂特性等, 且各影响因素之间相互作用。近年来, 乳状液内部液滴微观分布对其表观黏度的影响受到广泛关注。Otsubo、Pal 等人^[2, 11-14]研究了液滴直径对油

水乳状液表观黏度的影响, 发现乳状液表观黏度不仅与平均液滴直径有关, 更与液滴分布有关。然而, 合理描述液滴微观分布对表观黏度影响的理论模型仍较缺乏。本文在前人研究的基础上, 充分考虑液滴微观分布、剪切速率、含水率等多因素的共同影响, 建立改进的黏度预测模型。

1 表观黏度模型的建立

模型建立的思路是通过乳状液“有效含水率”与“真实含水率”的差异反映其非牛顿性^[11-12], 依据有效介质经典理论, 建立两者间的关联并表征其对乳状液表观黏度的影响。

沥青质和胶质等界面活性物质具有双亲特性, 易使一定量的油分子附着于水滴表面; 同时, 在范德华力的作用下, 微小的分散水滴有聚集形成絮凝物的趋势, 由此进一步夹带油相分子。将乳状液中的实际含水率称为“真实含水率”; 因吸附/絮凝作用而表现出的增大的含水率, 定义为“有效含水率”。当乳状液受到剪切时, 被吸附的油分子部分剥离, 并随剪切速率的增大最终全部释放, 对外表现为剪切稀释的非牛顿性^[15], 通过非牛顿系数 k_N 表征。

基于有效介质理论^[15-16], 可将作为分散相的水逐次加入到油中, 逐渐达到设计的乳状液真实含水率, 步骤如下: ①乳状液初始为纯油相, 逐次向其中加入有限体积的水 (ΔV_d); ②加入 i 次水后再加入有限体积的水, 达到第 $i+1$ 步; ③将第 i 到第 $i+1$ 步看作向连续相中加入少量分散相的过程, 结合 Talyor 方程^[16]知:

$$\eta_{i+1} = \eta_i \left(1 + \frac{\eta_i + 2.5\eta_d}{\eta_i + \eta_d} \frac{\Delta V_e}{V_{ti} + \Delta V_d} \right) \quad (1)$$

自第 i 步加水到第 $i+1$ 步, 增加的水相有效体积为 ΔV_e , 此时乳状液中水相的有效体积为 $V_{ei} + \Delta V_e$, 乳状液的总体积为 $V_{ti} + \Delta V_d$ 。

加入的 ΔV_d 体积的水将分散为新的水滴, 还将有部分原乳状液 (第 i 步) 中的油相被新水滴吸附。则从第 i 到第 $i+1$ 步, 乳状液有效含水率的改变量 Δf_{we} 为:

$$\Delta f_{we} = \frac{V_{ei} + \Delta V_e}{V_{ti} + \Delta V_d} - f_{wei} \quad (2)$$

将 $V_{ei} = f_{wei} V_{ti}$ 代入 (2) 式得:

$$\Delta f_{we} = \frac{f_{wei} V_{ti} + \Delta V_e - f_{wei} (V_{ti} + \Delta V_d)}{V_{ti} + \Delta V_d} \quad (3)$$

以 $V_{ti} + \Delta V_d \approx V_{ti} + \Delta V_e$ 代入 (3) 式分子, 得:

$$\frac{\Delta V_e}{V_{ti} + \Delta V_d} = \frac{\Delta f_{we}}{1 - f_{wei}} \quad (4)$$

将 (4) 式和 $k_N = f_{wei} / f_{wi}$ 代入 (1) 式, 并将差分方程微分化整理得:

$$\frac{d\eta}{df_w} = \frac{k_N \eta}{1 - k_N f_w} \frac{\eta + 2.5\eta_d}{\eta + \eta_d} \quad (5)$$

对 (5) 式积分并由边界条件 $f_w=0$ 时 $\eta=\eta_c$ 得,

$$\frac{\eta}{\eta_c} \left(\frac{\eta + 2.5\eta_d}{\eta_c + 2.5\eta_d} \right)^{1.5} = (1 - k_N f_w)^{-2.5} \quad (6)$$

或

$$\eta_r \left(\frac{\eta_r + 2.5k}{1 + 2.5k} \right)^{1.5} = (1 - k_N f_w)^{-2.5} \quad (7)$$

其中

$$\eta_r = \eta / \eta_c \quad k = \eta_d / \eta_c$$

对非牛顿系数的计算考虑含水率、剪切速率及微观液滴平均直径 3 个关键因素, 并引入无量纲颗粒雷诺数 $N_{Re,p}$ ($N_{Re,p} = \rho_c \gamma d_{32}^2 / 4\eta_c$):

$$k_N = K(f_w \gamma d_{32}) = K(f_w) K(N_{Re,p}) \quad (8)$$

最终黏度方程为:

$$(\eta_r)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{\eta_r + 2.5k}{1 + 2.5k} \right)^{\frac{3}{5}} = [1 - K(f_w) K(N_{Re,p}) f_w]^{-1} \quad (9)$$

2 非牛顿系数的计算

本文将促使有效含水率增大的作用与阻碍有效含水率增加的反作用分开考虑, 分别用含水率因子 $K(f_w)$ 和颗粒雷诺数因子 $K(N_{Re,p})$ 对 2 种作用进行表征。

2.1 含水率因子

用以表征使有效含水率增加的作用, 受体系含水率、微观分布等因素的影响。考虑被吸附的油分子数量与分散水滴的平均表面积 (A) 成正比, 吸附后的水滴平均体积 V_0 等于水滴的平均体积 V_1 加上被吸附油相的平均体积 V_2 :

$$V_0 = V_1 + V_2 = V_1 + \frac{A \Delta d_{32}}{2} \quad (10)$$

本文认为分散的水滴呈规则的球形, 则:

$$A = \frac{\sum_{j=1}^n \pi d_j^2}{n} = \frac{\sum_{j=1}^n \pi d_j^2}{\sum_{j=1}^n \frac{1}{6} \pi d_j^3} \frac{\sum_{j=1}^n \frac{1}{6} \pi d_j^3}{n} = \frac{6}{d_{32}} V_1 \quad (11)$$

含水率因子表示为:

$$K(f_w) = \frac{V_0}{V_1} = 1 + \frac{3 \Delta d_{32}}{d_{32}} \quad (12)$$

其中

$$d_{32} = \sum_{j=1}^n \pi d_j^2 / \sum_{j=1}^n \frac{1}{6} \pi d_j^3$$

对呈非牛顿性的致密乳状液体系, 近似认为吸附层厚度等于液滴间液膜厚度^[16-17], 表达式为:

$$\Delta d_{32} \approx a_m = \left[\left(\frac{f_{wm}}{f_w} \right)^{1/3} - 1 \right] d_{32} \quad (13)$$

2.2 颗粒雷诺数因子

颗粒雷诺数因子表征阻碍有效含水率增加的作用, 表现为乳状液体系受到外界剪切时有效含水率降

低的程度，该参数主要受到剪切速率和液滴微观分布的影响。因形成乳状液的原油之间差异较大，如原油组成及物性、界面活性物质种类及含量等，推荐以某一液滴直径下、不同剪切速率的两点实测数据为参考值，预测颗粒雷诺数因子。

图 1 为含水率为 40%、50%、60%条件下、预测得到的多个液滴直径下的颗粒雷诺数因子与实测结果的对比（依据 50 ℃时液滴平均直径为 4.68 μm 的乳状液在 10 s⁻¹ 和 100 s⁻¹ 剪切速率下的两点数据）。由图 1 可见，实测值与预测值吻合较好，说明该方法能够准确预测不同液滴直径、剪切速率下的乳状液颗粒雷诺数因子。

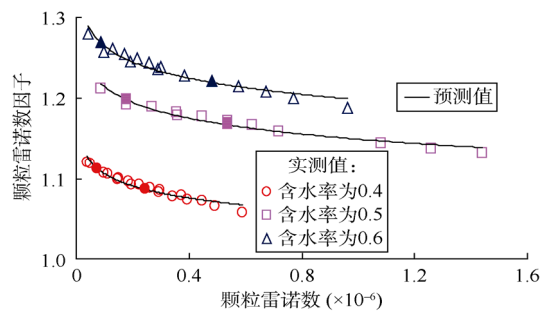


图 1 某原油包水乳状液颗粒雷诺数因子预测值与实测值的比较（实心点为用于预测的实测值）

3 模型的验证

本文所建模型考虑液滴微观分布、剪切速率、含水率等多因素对乳状液表观黏度的影响，更好地诠释

了乳状液黏度本构关系的物理内涵。结合现场采集的多种原油、地层水制备的乳状液数据，对该模型进行了验证^[18]，本文以其中一种原油制备的乳状液数据为例加以说明^[9]。50 ℃时，该原油的黏度为 475.12 mPa · s、密度为 954.16 kg/m³，地层水的黏度为 0.89 mPa · s、密度为 928.18 kg/m³。在 2 个搅拌转速、2 个温度条件下制备 4 个乳状液样品：1#，600 r/min、50 ℃；2#，600 r/min、60 ℃；3#，1 000 r/min、50 ℃；4#，1 000 r/min、60 ℃，样品在不同剪切速率下表观黏度测定结果见表 1，可见，该原油包水乳状液具有显著的剪切稀释性。图 2 给出了该乳状液在不同剪切速率下相对黏度的预测及实验结果。

表 1 1#—4#乳状液的表观黏度						
含水率/%	样品号	不同剪切速率下的表观黏度/(mPa · s)				
		20 s ⁻¹	30 s ⁻¹	40 s ⁻¹	60 s ⁻¹	80 s ⁻¹
40	1	1 867	1 829	1 801	1 758	1 720
	2	1 045	1 031	1 021	1 005	991
	3	1 891	1 862	1 834	1 796	1 767
	4	1 055	1 042	1 034	1 018	1 005
50	1	2 908	2 794	2 680	2 528	2 423
	2	1 715	1 657	1 609	1 534	1 472
	3	3 221	3 117	3 046	2 931	2 827
	4	1 809	1 718	1 662	1 590	1 542
60	1	5 260	4 889	4 632	4 214	3 867
	2	3 348	3 137	2 977	2 731	2 571
	3	6 533	6 101	5 782	5 217	5 055
	4	3 997	3 722	3 516	3 215	2 953

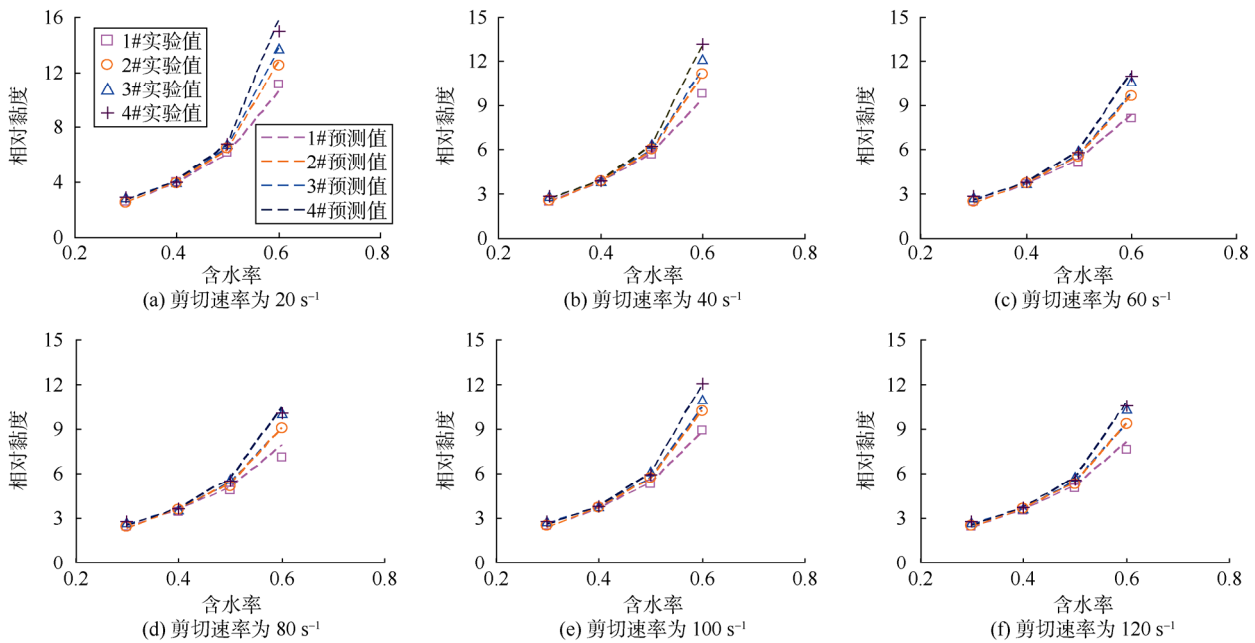


图 2 1#—4#油样黏度预测及实验结果比较

由图 2、图 3 可以看出,所建黏度模型具有较好的预测精度,预测结果的最大相对误差为 11.44%。

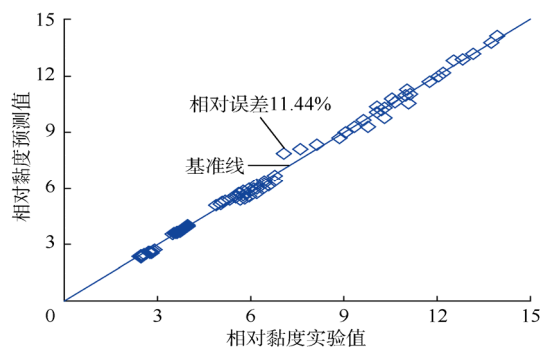


图 3 黏度模型预测值与实测值对比

4 结语

基于有效介质理论,提出了考虑液滴微观分布、剪切速率、含水率等多因素影响的非牛顿原油包水乳液黏度预测模型,该模型能够更好地诠释乳液黏度本构关系的物理内涵。

结合利用现场原油、矿化水制备的乳液液表观黏度数据,对所建黏度模型进行了验证。结果表明,所建模型具有较高的预测精度。

符号注释:

k_N ——非牛顿系数; f_{we} ——有效含水率,%; f_w ——真实含水率,%; η ——乳液黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; η_d ——分散相黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ΔV_e ——逐次加水后有效体积的增量, mL; V_t ——乳液总体积, mL; V_e ——乳液中水的有效体积, mL; ΔV_d ——逐次加入水的体积, mL; Δf_{we} ——有效含水率增量,%; η_c ——连续相黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; η_r ——乳液相对黏度; k ——分散相与连续相黏度比; γ ——剪切速率, s^{-1} ; ρ_c ——连续相密度, kg/m^3 ; $K(f_w)$ ——含水率因子; $K(N_{Re,p})$ ——颗粒雷诺数因子; d_j ——体系中第 j 个水滴的直径, μm ; n ——体系中水滴的总数量; d_{32} ——考虑液滴分布的 Sauter 统计直径, μm ; f_{wm} ——乳液液分散相的临界堆积分数,%; a_m ——液膜厚度, μm ; Δd_{32} ——液滴表面吸附层厚度, μm 。下标: i ——有限体积水的加入次数。

参考文献:

- [1] Pal R, Rhodes E. A novel viscosity correlation for non-Newtonian concentrated emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1985, 107(2): 301-307.
- [2] Otsubo Y, Prud'homme R K. Rheology of oil-in-water emulsions[J]. Rheologica Acta, 1994, 33(1): 29-37.
- [3] Farah M A, Oliveira R C, Caldas J N, et al. Viscosity of water-in-oil emulsions: Variation with temperature and water volume fraction[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 48(2): 169-184.
- [4] Santini E, Liggieri L, Sacca L, et al. Interfacial rheology of span 80 adsorbed layers at paraffin oil-water interface and correlation with the corresponding emulsion properties[J]. Colloids and Surface A, 2007, 309(1/2/3): 270-279.

- [5] Khalil A, Puel F, Chevalier Y, et al. Study of droplet size distribution during an emulsification process using in situ video probe coupled with an automatic image analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(3): 946-957.
- [6] 朱友益, 张翼, 牛佳玲, 等. 无碱表面活性剂-聚合物复合驱技术研究进展[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(3): 346-351.
Zhu Youyi, Zhang Yi, Niu Jialing, et al. The progress in the alkali-free surfactant-polymer combination flooding technique[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(3): 346-351.
- [7] 李兆敏, 鹿腾, 陶磊, 等. 超稠油水平井 CO_2 与降黏剂辅助蒸汽吞吐技术[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(5): 600-605.
Li Zhaomin, Lu Teng, Tao Lei, et al. CO_2 and viscosity breaker assisted steam huff and puff technology for horizontal wells in a super-heavy oil reservoir[J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(5): 600-605.
- [8] 许长福, 刘红现, 钱根宝, 等. 克拉玛依砾岩储集层微水驱油机理[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(6): 725-732.
Xu Changfu, Liu Hongxian, Qian Genbao, et al. Microcosmic mechanisms of water-oil displacement in conglomerate reservoirs in Karamay Oilfield, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(6): 725-732.
- [9] 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.
- [10] Wang W, Gong J, Angeli P. Investigation on heavy crude-water two phase flow and related flow characteristics[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2011, 37(9): 1156-1164.
- [11] Pal R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 225(2): 359-366.
- [12] Pal R. Viscosity behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 263(1): 296-305.
- [13] Johnsen E E, Rønningsen H P. Viscosity of 'live' water-in-crude-oil emulsions: Experimental work and validation of correlations[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 38(1/2): 23-36.
- [14] Dou Dan, Gong Jing. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 53(1/2): 113-122.
- [15] Starov V M, Zhdanov V G. Viscosity of emulsions: Influence of flocculation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 258(2): 404-414.
- [16] Becher P. Emulsions: Theory and practice[M]. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 2001: 243-288.
- [17] Elgebrandt R C, Romagnoli J A, Fletcher D F, et al. Analysis of shear-induced coagulation in an emulsion polymerization reactor using computational fluid dynamics[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(7): 2005-2015.
- [18] 王玮. 油水混合物物性及流动规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2009.
Wang Wei. Investigation of oil and water two phase flow and properties of water-in-crude oil emulsion[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2009.

第一作者简介: 王玮 (1982-), 男, 山西汾阳人, 博士, 中国石油大学(北京) 副教授, 主要从事油气水多相混输工艺的研究。地址: 北京市昌平区府学路 18 号, 中国石油大学(北京) 机械与储运工程学院, 邮政编码: 102249。E-mail: w.wang@cup.edu.cn

收稿日期: 2012-04-23 修回日期: 2012-10-24

(编辑 郭海莉 绘图 刘方方)