

Study the Formulation of Alkaline/Surfactant/Polymer Flooding System for the Gaotaizi second Reservoir

ABSTRACT

Alkaline/surfactant/polymer(ASP) flooding system is appear at the 80's as one new method of EOR. The essential of the method: it uses alkaline,the price is cheap, partly or entirely substitute surfactant, the price is expensive, to decrease the surfactant be used in chemical flooding. In addition, the join of Alkaline also can reduce the loss of surfactant and polymer which be adsorbed and retained. Alkaline reacted with the organic acid component of the oil to bear oil acid soap. The synergism of the oil acid soap and the join's surfactant: the synergism of the alkaline and the surfactant and the fluid mobility control of the polymer, the above three factor not only improving oil recovery, but also enhance the swept volume.

The following several aspects are further studied in this paper: Through laboratory experiment, this paper studies the interfacial tension of oil and ASP compound system, discusses the effecting factors of interfacial tension in ASP flooding, maked the curve chart of interfacial tension, discusses the relationship of all kinds of chemical and interfacial tension. Through study the effect of combined surfactant on the interfacial tension, analyze the synergism of combined system, researches the stability of compound system and select the system which can keep ultra low interfacial tension for a long time. The absorption of surfactant is studed, and finds efficiency method for reduce absorption . The estimate study of oil displacement effect of ASP flood, through the laboratory physical simulation experiment and digital analogy, it discusses the effect of the chemical consistence and the size of slug on the oil displacement effect of the system, selects the final injection manner and the size of slug.

Through study, conclusions can be drawn as follows: the ASP combination flooding formula for second oil reservoir is Alkali (A)1.2%+ the combined Surfactant(S)0.2% +Polymer(P) 1300mg/L, When the surfactant consistence range from 0.05% to 0.3%,the alkaline consistence range from 0.6% to 1.2%, the system can form ultra low tension which can improving oil recovery in a big amplitude. The system stability is good, when it is laid aside three months, interfacial tension generally not changes, the compatibility is stronger, the combined surfactant system have the good synergism, in the alkyl sulfonate and its combined systems with petroleum carboxylate, petroleum carboxylat of compound surfactant play the sacrificial agent role.have reduce the loss of main surfactant alkyl sulfonate, lows the cost.According the laboratory physical simulation experiment and digital analogy, determines the ASP formula, injection process and slug size in the pilot test.

Keywords: Alkaline/Surfactant/Polymer Flooding System; Enhanced Oil recovery ;Affecting factors; Interfacial tension; Oil displacement Experiment

第 1 章 绪论

1.1 本文研究工作的意义

石油的开采过程分为三个阶段：利用地层天然能量的开采过程称为一次采油，如溶解气驱、气顶气驱，采收率通常为 10%左右；利用注气或注水维持地层能量的开采方法称为二次采油；二次采油后仍有 60%~70%的原油残留在地下，需要用物理、化学以及其它技术方法采出，称为三次采油。国际上也把三次采油称为强化采油(Enhanced Oil recovery, 即 EOR)，把一次采油后包括二次采油在内的所有提高油层采收率的方法统称为 IOR (Improved Oil Recovery)。在概念上，IOR 包括 BOR^[1]。近年来，又提出了利用向地层注入微生物采油的办法，微生物采油法通常指向油藏注入合适的菌种及营养物，使菌株在油藏中繁殖，代谢石油，产生气体或活性物质，可以降低油水界面张力，把地下残余油采出以提高石油采收率^[2]。主要的三次采油方法包括：化学驱、气体混相驱、热力采油、微生物采油等方法。根据我国提高采收率方法的筛选、潜力分析及发展战略研究结果，我国注水开发油田(其储量及产量占全国的 80%以上)提高采收率的方法主要为化学驱方法，覆盖地质储量达 $60 \times 10^8 \text{t}$ 以上，可增加可采储量 $10 \times 10^8 \text{t}$ ，为各种提高采收率方法潜力的 76%，是我国三次采油提高采收率研究的主攻方向^[3]。

复合驱是一种非常重要的化学驱强化采油技术。按其不同组成可分为碱/聚合物驱(AP)、碱/表面活性剂驱(AS)、表面活性剂/聚合物驱(SP)以及碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱(ASP)等。三元复合驱技术产生于 20 世纪 80 年代初，来源于单一以及二元化学驱。三元复合驱以三种驱替剂的协同效应为基础，综合发挥了化学剂作用，充分提高了化学剂的利用效率，并大幅度降低了化学剂尤其是表面活性剂的用量。与聚合物驱相比，它在扩大波及体积的基础上，能够进一步提高驱油效率，该项技术有望成为继聚合物驱后的又一大幅度提高原油采收率的新技术。

通过国家重点科技攻关，大庆油田三元复合驱技术取得了突破性的进展。先后在不同井网、井距、不同性质的油层进行了五个先导性矿场试验，结果表明：三元复合驱可比水驱提高采收率 20%OOIP 左右，取得了较好的增油降水效果，目前已进入工业性矿场试验阶段。我国的胜利油田、克拉玛依油田、辽河油田也进行过复合驱室内研究和先导性矿场试验，都取得了较好的效果。从试验的规模、数量及整体研究水平来看，国内三元复合驱技术处于世界领先地位。

1.2 国内外复合驱技术发展概述

1.2.1 发展历程

三元复合驱是由碱、表面活性剂和聚合物组成的复合体系驱油方法,它是在碱驱、表面活性剂驱和聚合物驱的基础上发展起来的一项大幅度提高原油采收率的新技术。该技术综合了碱驱和表面活性剂/聚合物驱的优点,不仅能扩大波及体积、提高驱油效率,而且又能较大幅度地降低表面活性剂的用量,使其具有较好的技术经济可行性。

早在1917年, F. Squired 就认识到:在注入水中加入廉价的碱剂能够使水驱后的残余油被驱替出来,从而提高采收率^[4]。人们意识到碱水能够提高采收率的原因是与原油中的酸性组分形成了天然的表面活性物质,该物质起到了乳化残余油,使孔隙中水驱不出来的油被启动的作用。可是实际的矿场实验结果表明,碱驱的采收率一般增加到29.6%左右。碱驱的缺点是可以和地层岩石反应,既消耗了碱,使碱剂的用量大大增加,又使设备结垢。而且碱驱不能改变水的流度,使注入液沿高渗透层指进,波及体积小,采收率提高不大。

60年代初,针对碱驱的缺点,人们开始研究在碱水中加入聚合物,来调整驱油剂的流度,提高驱油剂的波及体积,称为聚合物增效碱驱或碱增效聚合物驱。即在聚合物中加入碱剂,综合二者的优势于一体, Tiorco 公司曾在 Isenhour 油田进行过先导实验,石油采收率增加值达到26.4%^[5],主要是聚合物使驱油体系的流度降低,碱剂不但可以同原油中有机物作用生成表面活性剂,降低油/水界面张力,而且可以显著降低聚合物驱替过程的损失。

为了保证碱驱过程中能始终保持最佳含盐度和最佳碱度的条件,必须在注入设计时调节含盐量和碱量,但调节过程是十分困难的。R.C.Neson、S.M.Saleem、D.A.Peru^[6]等人的研究提出,在碱水中加入合成表面活性剂以补偿在驱油过程由于“最佳含盐度”和“最佳碱度”破坏而造成的界面张力升高的问题,有人将加入的合成表面活性剂称做助表面活性剂,故称为助表面活性剂增效碱驱,助表面活性剂与就地形成的石油酸皂之间的协同效应拓宽了最低界面张力的碱度范围,碱剂避免了二价离子与表面活性剂的反应,二者起到了互补的作用^[7~11]。

实际上,早在上世纪20年代, M. De Groot^[12]申请应用表面活性剂水溶液采油的专利中所使用的表面活性剂就是一种混合物,可以使表面活性剂浓度在250~1000mg/L范围内对采油有效,在以后的研究中发现,各种不同的盐类同表面活性剂联合使用,可以使油水界面张力降到最低值;同时,溶液中的各种添加剂可以减少化学剂在地层的吸附,这些不同组分的试剂的混合使用导致了降低油水界面张力的表面活性剂驱过程的产生。早期 Jr. C. Mblair^[13]等人提出透明溶液体系(即微乳状液、胶束分散体系)。后来 W. B. Gogarty 等人提出并发展了 Maraflood^[14]驱,即表面活性剂浓度在5%以上的驱油体系中,都加入了助表

表面活性剂(如各种低碳醇),并使其处于一个适当的含盐度。表面活性剂驱油发展过程中,出现了两个观点:一种是使用稀的表面活性剂浓度(<1%)体系,注如大孔隙体积(15%~60%或更大的孔隙体积倍数)驱替残余油;另一种观点是使用浓的表面活性剂浓度(>5%)体系,注入小孔隙体积(约3%~20%)驱替残余油。不管哪种驱油体系都是由表面活性剂、助表面活性剂、电解质等多种组分构成^[15-17]在注入方式上,为了减少在驱替过程中化学剂的损失,在胶束-聚合物驱的基础上,有人提出在注入主段塞前,注入碱水预冲洗段塞,为防止后续注入水对主段塞的稀释作用,往往在主段塞后加一个聚合物溶液段塞,用来保护主段塞。这样主段塞的前沿存在碱与活性剂的作用,后沿存在表面活性剂与聚合物的作用^[18]。这在某种意义上说,也是复合驱。有人称为碱-表面活性剂-聚合物驱(ASP驱)。P.J.Schuler^[19]等人提出的先注入胶束分散体系,然后注入碱/聚合物段塞,称为胶束/碱/聚合物驱。

这些方法在技术上日趋完善,室内实验的结果表明几乎可以将水驱后的残余油全部开采出来。但是,化学剂的价格使开采石油的成本大大增加,制约了这些方法的应用。最早由 Dome^[20]等几个石油公司开发的碱/表面活性剂/聚合物驱油体系一开始出现就受到了普遍的重视,在稀浓度的表面活性剂溶液中(浓度低于0.5wt%)加入适当类型和浓度的碱剂,并配以适当浓度的聚合物以保证体系足够的粘度,采用该体系几乎可以得到与MP或AP相同的采收率,化学剂的用量则降至十分之一或几分之一。Terra^[21]能源公司最先在美国怀俄明州的 Kiehl 油田进行了 ASP 驱先导实验,采收率提高15%,而且每吨油的采出成本大幅度降低。

1.2.2 研究现状

复合驱用表面活性剂,表面活性剂的性能和价格是影响复合驱技术经济效果的关键,也是限制该技术工业化应用的重要技术瓶颈。因此,驱油用表面活性剂的研制显得尤为重要。国外早在20世纪50年代就已开始驱油用表面活性剂的研制工作。根据岩石表面电性、与油藏条件的匹配性、不同种类活性剂自身的特性以及环保等方面的要求,一般采用阴离子表面活性剂用于复合驱。目前,国外三次采油用表面活性剂工业产品主要有两大类:一是石油磺酸盐为主的表面活性剂,二是烷基苯磺酸盐为主的表面活性剂。美国三次采油用石油磺酸盐产量在 10×10^4 t/a以上,有代表性的商业产品有Witco公司的TRS系列、Stepan公司的Petrostep系列以及阿莫古公司的Sulfonate系列。重烷基苯磺酸盐表面活性剂的研制始于20世纪90年代初,该产品的原料为十二烷基苯的副产品,来源较广,转化率高,无副产品且产品质量较稳定,所以在世界范围被迅速推广使用。美国各大化学品公司相继研制出各自的产品,如ORS41(SCI公司)、B100(Stepan公司)。

“八五”以来,国内驱油用表面活性剂的研制取得了较大进展。除以上两种国际上采用的主流活性剂外,还开发研制了石油羧酸盐、改性木质素磺酸盐、生物表面活性剂、烷基萘磺酸盐等多种驱油用表面活性剂。这些产品与主表面活性剂复配后,能够形成超低界面张力,从而替代30%~50%的主表面活性剂用量,价格便宜的还可用作驱油体系的牺牲

剂,以减少活性剂的吸附损失。针对芳烃含量较高的克拉玛依原油、大港羊三木原油,克拉玛依炼油厂和天津红岩炼油厂成功研制了石油磺酸盐,前者还建成了年产2000t的工业化生产装置,其产品已用于克拉玛依油田复合驱矿场试验,并取得了较好效果。大庆油田采用抚顺洗化厂的重烷基苯成功研制了驱油用重烷基苯磺酸盐,实现了工业化生产,并应用到杏二中三元复合驱工业性矿场试验,目前已见到较好的增油降水效果,显示出良好的应用前景。在此基础上,大庆油田正在开展原料组分相对单一的烷基苯磺酸盐精细化合成研究,初步评价结果已显示出良好的界面活性和驱油效果。此种新型的、组分相对单一的烷基苯磺酸盐如能成功工业化生产应用,势必很大程度地解决多组分、宽分布表面活性剂体系所带来的活性剂自身色谱分离问题,进一步提高该类表面活性剂的驱油效能。

超低界面张力机理研究。油水间界面张力是复合体系配方筛选及评价的一项非常重要的参数,它决定着复合驱的驱油效率。在复合驱中,活性剂的使用浓度较低,只有千分之几,此时,界面张力的降低机理是基于表面活性剂能够在油水界面吸附而形成活性剂的吸附膜,从而使油水界面发生改变,进而降低界面张力。随着研究的深入,对于超低界面张力成因的理论解释由最初Cayias等人的油相EACN^[22]、水相 n_{min} 值,以及Chang和Shah的分子作用机理逐步发展为Winsor提出并由Bourel等人补充完善的考察界面区域内不同分子间内聚能大小的R值理论^[23,24],它综合考察了油相性质、水相性质以及表面活性剂的亲水、亲油能力。这些理论的统一发展及完善将作为我们今后工作的理论基础。

表面活性剂性质对界面张力的影响,表面活性剂的组成和结构是影响体系界面张力最主要的因素^[25]。国内外研究结果表明,只有当表面活性剂的平均当量大小及其分布与原油相匹配时,才有可能在较大的区域内形成超低界面张力:混合表面活性剂的平均当量与它的 n_{min} 值之间有线性对应关系。因此,对于复合驱油用表面活性剂来说,不但要求适宜的平均当量而且应尽量具有较宽的当量分布。

对于烷基苯磺酸盐类表面活性剂,烷基碳数大小、烷基链支化程度、苯环在烷基链上的位置以及苯环上取代基的大小、位置对体系界面张力都有显著的影响^[26]。大庆油田最新研究结果表明,对于组成相对单一的表面活性剂,选择合适的结构,同样具有较好的界面张力性质,同时,该活性剂体系对不同区块的原油具有较好的适应性。由此可见,表面活性剂组成结构对界面张力性质具有决定性的影响。

1.2.3 发展方向

大幅度提高石油采收率是缓解我国油气资源紧张状况的有效途径。复合驱技术以化学复合驱油技术为重点,以研制廉价、高效、环保的驱油剂为突破口,力求在基础理论方面取得重大突破,使化学复合驱形成生产力,得以大规模应用,从而大幅度提高石油采收率,创造巨大的经济效益和社会效益。化学复合驱油技术的驱油机理、物化现象及影响因素等异常复杂,许多基础理论问题尚未解决,因此距工业化应用仍有一定的差距。在配方方面,选择更低廉的驱油效果好的表面活性剂、配制更稳定的三元体系,减少化学剂的损失是我

们追求的目标^[27]。

复合驱油技术重点研究四个关键科学问题,即驱油体系的物理化学基础、驱油体系与油藏物理化学环境的相互作用、油层物理及油藏精细描述以及驱油体系在油层中的物化渗流与数值模拟的研究。大庆油田三元复合驱近几年主要对以下几个方面进行了研究。

1、表面活性剂的研制

表面活性剂的各项性能决定于其组成结构,进一步深入开展活性剂结构与性能的关系研究,从本质上揭示活性剂结构与形成超低界面张力的关系,并据此进行分子设计以获得界面活性更为高效、对原油的适应性更为宽泛的表面活性剂,同时,准确地阐述活性剂结构与性能的关系也可避免研究工作的盲目性,从而为复合驱的工业化应用提供物质基础和技术保证。

2、驱油效率影响因素研究

研究表明,油水间超低界面张力只是启动水驱后残余油提高驱油效率的一个充分而非必要的条件,而且关于平衡界面张力及动态界面张力何者与复合驱采收率提高幅度更具相关性尚在讨论中,TAYLOR 等人的实验结果已使得动态界面张力在复合驱过程中的作用得到越来越多的关注^[29]。另外,关于乳化、聚并及油层润湿性对采收率的影响尚需做进一步的详细研究,以充分阐明复合驱驱油效率的影响因素。

3、降低三元复合驱成本研究

目前,三元复合驱虽然已取得了技术上的成功,但是其较高的化学剂成本和地面设备投资是限制该技术工业化应用的一个重要因素,降低复合驱成本是工业化应用必须要面对和解决的主要问题之一。

(1) 复合体系弱碱化及无碱化

体系碱性的降低及无碱化不但减小了结垢及地层伤害所带来的系列问题,对于大幅度降低聚合物用量,减少化学剂成本,简化配制工艺都具有重要的作用,而这从根本上取决于活性剂性能的改善及提高。

(2) 中等相对分子质量耐盐聚合物的研制

聚合物驱已在大庆油田一类油层大面积推广,今后三元复合驱工业化应用的主要对象是剩余的二类油层,因此应开展中等相对分子质量耐盐聚合物的研制,以大幅度降低复合驱体系配方中的聚合物用量,减少复合体系化学剂成本。

(3) 注入方式优化

通过优化注入方式,例如可以考虑聚合物/碱—表面活性剂二元体系交替注入,能够最大限度地发挥聚合物的扩大波及体积作用和碱—表面活性剂高效洗油效率的作用,从而适当降低化学剂用量,同时,可充分利用现有聚驱地面设备,简化工艺降低投资。

(4) 地面工艺降低成本

目前,复合驱矿场试验采用的地面工艺多为目的液流程,该工艺储罐多、投资大,且化学剂浓度不可调。复合驱工业化推广应用后,井组间油藏条件必然存在一定差异,因此应开展点滴流程和与其相适应的其它工艺,以降低地面投资。

1.3 室内配方筛选及矿场试验研究

室内配方筛选及矿场试验研究^[29-36], 通过多年的室内研究, 大庆油田已逐步建立了复合体系综合性能评价方法并已初步形成了较为全面的体系参数评价标准。通过物理模拟及数值模拟, 可为复合体系配方筛选、方案编制及指标预测提供系统的评价依据。复合驱由于其复杂的机理, 对油藏条件的高针对性以及风险高、投资大等原因, 国际上自 1986 年以来一直呈下降趋势, 在低油价的情况下, 世界上其他国家基本处于停滞状态。美国在 WestKiehl 和 Cambridge 油田进行了小型矿场试验, 并取得了一定效果。但是由于该技术的“高成本、高风险”问题使其无法工业化应用而停止, 转向深度调剖和二氧化碳混相驱发展。美国对于复合驱技术的支持只限于基础理论研究和驱油用表面活性剂及聚合物的开发研制方面^[37]。国内复合驱技术, 经过“八五”、“九五”期间的不懈努力, 在大量室内研究工作的基础上, 在多个油田开展了多项先导性矿场试验, 并取得了技术上的成功与突破, 目前该技术在油田已进入系统完善配套技术的工业性矿场试验阶段。我国的复合驱技术在室内研究、方案设计、不同类型油田试验技术配套、现场试验数量及效果等方面已走在世界前列。

(1) 三元复合驱可比水驱提高采收率 20%OOIP

大庆油田先导性矿场试验的结果表明, 三元复合驱可比水驱提高采收率 20%OOIP 左右, 矿场试验的实际效果都好于数值模拟预测结果, 即使在特高含水(含水 100%)情况下, 三元复合驱油技术仍具有很好的提高采收率效果。

(2) 三元复合驱可大幅度降低含水率, 在扩大波及体积的基础上提高了驱油效率

各矿场试验表明, 三元复合驱中心井含水大幅度下降, 最低值一般在 40%~60%之间, 其中杏二区西部三元复合驱矿场试验在水驱处于残余油条件下, 中心井含水由 100%下降到最低时的 50.7%, 下降了 49.3%, 充分说明三元复合驱是一种驱油效率很高的三次采油方法。同时, 采出水中氯离子含量的明显升高、注入井吸水剖面及采出井测井剖面以及原油物性及族组成分析结果都表明, 复合驱扩大了波及体积, 提高了驱油效率, 采出了水驱无法开采的原油。

(3) 三元复合驱采油速度高于聚合物驱

虽然三元复合驱矿场试验出现了乳化和结垢现象, 使试验区产液能力下降幅度较大, 但由于该阶段综合含水很低, 因而采油速度保持了较高水平, 平均年采油速度在 4.4%~17.3%之间, 高于聚合物驱。

1.4 本文研究的主要内容

通过物理模拟实验,可为复合体系配方筛选、方案编制及指标预测提供系统的评价依据。以大庆油田采油一厂高台子二类油藏环境特点为背景,通过驱油体系组分分析、界面张力分析、表面活性剂复配作用及其协同效应的研究、吸附研究、驱油模拟实验研究,建立优化驱油体系的理论基础,选择优化配方。本论文从以下几个方面对三元复合体系驱油效果进行系统研究:各种化学剂对界面张力的影响,表面活性剂复配对界面张力的影响,碱剂复配对界面张力的影响,表面活性剂复配对吸附的影响,注入速度与段塞设计对驱油效果的影响,筛选出适合目的油层的三元复合驱配方。

第2章 三元复合驱提高采收率原理

原油采收率是指采出原油量与原油地质储量的百分比,原油采收率由驱油效率和波及效率决定,驱油效率是指驱替液接触到的那部分岩石中驱出的原油的体积占这部分岩石总含油量体积的百分比,它表示出了微观孔隙尺寸范围内原油被洗脱的程度;波及效率是指被注入驱替液所波及到的孔隙体积占油藏总体积的百分数,表示出了油藏宏观范围内原油被驱扫的程度,因此从理论上来说,采收率取决于驱油效率(E_D)和波及效率(E_V)。采收率的定义式为^[38]:

$$E_R = E_D \cdot E_V$$

式中 E_R —原油采收率;

E_D —驱油效率;

E_V —波及效率。

驱油效率 E_D 又称微观驱替效率,可由下式表示为:

$$E_D = 1 - \frac{\bar{S}_o}{S_{oi}}$$

式中 \bar{S}_o —储油孔隙中现存平均含油饱和度;

S_{oi} —储油孔隙中原始含油饱和度。

由于驱油效率 E_D 与原油在岩石孔隙中分布状态有关,在油水两相存在时岩石孔隙体积中又存在油—水、油—岩石、水—岩石的复杂界面现象,为描述岩石中滞留的油在驱替液驱替过程中的运动,Foster 等人(1973)提出了毛细管准数的概念,定义如下:

$$N_c = \frac{\mu_w V}{\gamma_{ow}}$$

式中 N_c —毛管准数,无量纲;

V —驱替液驱替速度, ml/s;

μ_w —驱替液的粘度, mPa·s;

γ_{ow} —油水界面张力, mN/m。

波及效率 E_v 可以表示为纵向和横向波及效率的乘积

$$E_v = E_A \times E_l$$

式中 E_A —驱替剂波及到的面积与注入井和生产井之间控制的含油面积之比;

E_l —驱油剂在垂直向上波及的厚度与油层总厚度之比。

在决定油田石油采收率的众多因素中, 驱油剂的波及效率和洗油效率是最重要的参数。ASP 三元复合驱油技术通过同时注入界面张力降低剂和流度控制剂来提高采收率。注入流体中聚合物的加入可以改善流度比, 减少了粘性指进, 由于水相的相对渗透率的降低导致流体转向, 扩大了波及系数(E_v), 碱和表面活性剂联合作用的主要机理是降低界面张力, 界面张力的降低增加了毛细管数, 从而提高了洗油效率(E_D)。结果 ASP 复合驱同时增加了原油采收率方程中的两个系数 E_D 和 E_v 。以达到最大的增采油量。油田矿场试验证实^[39]复合驱产出原油中重质组分明显增加, 轻质组分明显减少, 说明其采出了水驱难以采出部分原油。

化学复合驱综合发挥了碱、聚合物和表面活性剂等化学剂的作用, 特别是利用了原油中的天然表面活性剂与加入的表面活性剂、聚合物间的协同效应, 可望大幅度提高石油采收率。化学复合驱在大庆油田的先导性试验已获得成功。据有关专家预计, 化学复合驱如果得以较大规模地推广应用, 成为生产力的话, 可望提高采收率 5%—10%(全国采收率提高 1%, 相当增加全国 1 年的石油产量, 增加产值 1500 亿元左右)。

尽管化学复合驱具有十分广阔的前景, 但由于其成本较高, 目前国际上尚处于应用的低潮期。究其原因, 主要是由于化学复合驱油技术的机理、物化现象及影响因素异常复杂, 许多基础理论问题尚未解决, 距工业化应用有一定的差距。因此, 必须研制出高效、廉价、无环境污染的表面活性剂和驱油体系, 大大降低成本, 化学复合驱才能推广应用, 从而产生巨大的经济效益和社会效益。

结合我国油田的特点, 分析国内外的研究状况, 我们在化学复合驱方面可以得出如下的一些基本认识和看法:

- (1) 高效、廉价、无环境污染的驱油体系及其在油藏中的适应性是实施提高采收率方法的关键。目前的主要问题在于驱油剂和驱油体系的研制, 驱油体系与油藏流体及岩石间作用的分析等。
- (2) 通过油藏精细描述研究, 搞清储层和水驱剩余油分布是实施提高采收率方法的地质基础。目前研究的重点和难点在于井间储层非均质和剩余油分布的准确精细描述。
- (3) 发展完善地下流体渗流理论和物理模拟、数值模拟方法是将室内研究成果成功推广应用于油田矿场的重要手段。目前的主要难点在于如何进一步发展和创新非线性复杂渗流理论和包含有大量物理—化学现象的驱油过程的合理描述和正确模拟方法。

化学驱是向注入水中加入化学剂提高采收率的一种采油方法, 这些添加的化学剂常称之为驱油剂。驱油剂通过提高注入水的粘度、降低油水界面张力、改变部分油层的渗透率等, 要么提高波及系数, 要么提高洗油效率, 最终达到提高采收率的目的。化学驱油技术主要有以下几种方法。

2.1 碱水驱

加碱的化学驱过程与其它三次采油过程有着很大区别,加入化学剂后,该过程产生强烈的化学反应,主要有如下几方面的化学反应。

对于原油和碱反应对采收率的影响,许多人有着不同的看法,大多数研究人员都认为至少有一个共同机理,即原油中的酸组分与注入碱之间的反应产生的表面活性剂盐类是提高原油采收率的主要机理。其酸组分通常用酸值来表达,但由于酸值并不能区分其中哪些酸可产生活性组分,哪些酸产生的是非活性组分。因此,酸值越高,并不能代表碱驱效果越好;反之,酸值很低,并不能说明碱驱效果不好。分析从碱驱所产生的表面活性剂中分离出的原油酸组分发现活性组分主要为:羧酸(Carboxylic acids)、羧基(苯)酚(Carboxy phenols)、卟啉(Porphyrine)、胶质(Resin)、沥青质组分(Asphaltene)。这些在原油中对碱敏感的组分扩散出来到界面上,并在那里与碱反应生成表面活性物质。这种表面活性物质吸附在界面上降低界面张力(IFT),或者扩散出来进入整体水相。这种物质的扩散运移、反应及扩散运移的顺序导致产生有意义的界面张力的最大和最小值,其过程每一步受相应的化学反应动力学所支配。Seffert, Yen 以及 Wasen 等人在分离和鉴别界面上存在的表面活性组分方面进行了尝试,他们发现界面区主要由长链羧酸组成,有较宽的分子量范围(300~400)和不同的化学结构。尽管所发现的大多数长链羧酸是饱和脂肪酸,但也发现了一些未饱和的被取代的脂肪酸、芳香族酸和二价酸,还发现了在界面上浓集的氮和硫杂原子。Dunnig 等人的研究表明卟啉和卟啉金属螯合物表现出了强的界面活性和成膜特性,其它金属如铜、锌、镍等在原油中以卟啉-金属螯合物可溶形式存在,使得 Dodd 等人推测的界面膜是被树脂、卟啉、卟啉环氧化物以及卟啉-金属盐类所稳定。这些复杂化合物通常以不同沸点下的不同馏分形式影响动态界面张力特性。

碱水驱油机理主要有以下几个方面:

(1) 降低油水界面张力

碱在水中可离解出 OH^- , 当碱性水与原油中的有机酸混合时就会生成表面活性剂并吸附在油水界面上,降低油水界面张力。

(2) 油层岩石的润湿性反转,碱水驱中生成的表面活性剂除吸附在油水界面外,也可以吸附在岩石表面,改变岩石表面的润湿性。

(3) 乳化夹带和乳化捕集作用^[40,41]

当碱水驱中生成的表面活性剂使油水界面张力降低到一定程度时,残余油将被乳化形成水包油乳状液。在流动过程中若遇到比乳状液小的孔隙喉道,乳状液滴将被捕获,从而产生阻塞效应,抑制了水驱油时的粘性指进,提高了洗油效率和波及体积,这就是乳化捕集作用。当乳状液滴的平均尺寸小于岩石的平均孔隙直径时,这些乳状液滴被携带着进入连续流动的碱性水相中,残余油以细小的乳状液滴随水一起流出,这就是乳化夹带作用。

(4) 乳化聚并^[42],即在碱溶液中自发形成不稳定的水包油乳状液,然后破裂,聚并形成局部的高油饱和度区,使碱水驱的驱替效率更高。

(5) 溶解坚硬的界面薄膜

由于水和一些油滴界面处存在坚硬的薄膜结构,沥青质、卟啉、石蜡等被认为是形成坚硬薄膜的原油成分。坚硬的界面膜可以限制原油通过孔隙喉道流动,而碱性化学剂能溶解这些坚硬的界面膜,从而提高原油产量。

2.2 表面活性剂驱

表面活性剂驱就是在注入水中加入表面活性剂,形成一定浓度的表面活性剂溶液并注入一个段塞进入油层的采油技术。用表面活性剂驱油是从肥皂水清洗油污的过程中得到启发而提出的,早在上世纪二十年代,人们就提出了用活性水驱来提高采收率的设想^[43]。根据注入液中表面活性剂浓度的大小,表面活性剂驱又可分为活性水驱、胶束溶液驱和微乳液驱。表面活性剂驱能够提高采收率的原因可归纳为以下几方面。

(1) 降低油水界面张力,使残余油变为可流动油

大量的试验证明,当油水界面张力降低时,油滴容易变形,油滴通过孔隙喉道时阻力减小,这样在亲水岩石中处于高度分散状态的残余油就会被驱替出来,形成流动油。表面活性剂能够降低油水界面张力,使毛细管数增大,提高驱油效率。一般情况下,毛细管数的数量级为 10^{-6} ;在一定条件下,胶束溶液和微乳液均可与油之间产生 10^{-3} mN/m数量级的超低界面张力,从而使毛细管数增至 10^{-2} 数量级,可以极大地提高驱油效率。

(2) 改变岩石表面的润湿性

在亲油岩石中,部分残余油以薄膜状态吸附在岩石表面;表面活性剂在岩石上的吸附可使岩石的润湿性由亲油变为亲水。这样,岩石表面的油膜将脱离岩石表面而被驱替出来。

(3) 增加原油在水中的分散作用

由于界面张力的降低,原油可以分散在活性水中,形成O/W型乳状液,同时,由于表面活性剂在油滴表面的吸附而使油滴带有负电荷,这样油滴就不易再粘回到岩石表面。

(4) 胶束、微乳液对油或水具有较强的增溶性,一定程度上消除驱替液与被驱替原油之间的界面,达到混相驱油的效果。

(5) 利用胶束、微乳液的正异常液特性,缓解油层剖面、平面、结构上的非均质对波及系数的影响。胶束和微乳液驱替液在油层孔隙中流动时所表现的粘度(达西粘度)值与流动速度有关,即在一定条件下与流动速度成正比;在地层中,驱替液先进入高渗透层,当流速增大,粘度也随之增大,迫使驱替液进入低渗透层驱油,从而提高波及系数。

2.3 聚合物驱

聚合物溶液驱就是把聚合物添加到注入水中,提高注入水的粘度,降低水相流度的一种驱油方法。对常规水驱来说,由于油层的非均质性和较高的水油流度比,水相窜流和指进现象严重,波及系数较小。聚合物驱提高原油采收率主要有以下几方面原因:

(1) 提高注入水的粘度。驱油用聚合物分子量很高,一般都在一千万以上,其水溶液的粘度很高;在注入水中加入少量的聚合物(浓度为1000ppm左右),就能够提高水相粘度从而降低水油流度比,扩大水相的驱替体积。

(2) 降低水相渗透率。聚合物溶液流经多孔油层时,由于孔隙介质的吸附和捕集引起聚合物分子的滞留,被滞留的聚合物分子与水分子间的作用较强,对水的阻力很大^[44],对油的阻力甚微,从而导致水相渗透率的降低,因而提高了波及系数。

(3) 聚合物的加入提高了注入水的粘度、降低了水相渗透率,使得油层吸水剖面得到调整、平面非均质性得到改善、水洗厚度增加,扩大了水相的波及体积^[45]。在水相流度控制中聚合物降低水相渗透率所起的作用,有时要比它的增粘性所起的作用大^[46,47]。

(4) 聚合物驱不但能够提高波及系数,也能改善洗油效率。聚合物驱会使原油富集而形成油墙,这可以从聚合物驱出现产水量大幅度下降,产油量大幅度提高的现象得到证实。

2.4 碱-表面活性剂-聚合物(ASP)三元复合驱

碱水驱是化学驱提高原油采收率方法中研究最早的方法之一,早在1917年美国的Squire就提出了“向注入水中加入碱可以提高原油采收率”的观点,十年后Atkinson在美国申请了碱水驱的第一项专利。此后,许多人对碱水驱进行研究,并在一些油田实施了先导性试验,但是均没有成功的先例。后来,Doll^[48]等人在聚合物驱的基础上提出了碱强化聚合物驱,以扩大碱水的波及体积;为了充分发挥碱水的驱油机理,又有人提出了表面活性剂强化碱水驱的方法;这些方法都在一定程度上改善了碱水驱的驱油效率。Holm.L.W^[49]等人在公认的高效率的胶束驱油的基础上提出了胶束-碱-聚合物驱和用高pH值化学剂改善胶束-聚合物驱的方法,他们的研究结果表明胶束-碱-聚合物驱比常规的胶束-聚合物驱使用的表面活性剂数量少,但可以得到相近的原油采收率,同碱-聚合物驱相比则得到更高的原油采收率。

碱水驱、表面活性剂驱、聚合物驱适用于不同的油藏条件和地质条件,在应用中各有利弊。人们希望它们的结合能产生协同效应,提高驱油效率并降低成本,因而发展了碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱。研究表明碱-表面活性剂-聚合物复合驱不仅因体系中含有聚合物,可以降低驱替相的流度,改善油水流度比,提高波及体积;而且更主要的是利用碱和原油中的酸性物质作用生成的表面活性剂与加入的表面活性剂之间的协同作用产生超低界面张力;另外,由于碱剂的加入增加了注入液的pH值,降低了价格昂贵的表面活性剂的吸附滞留损失,从而可以在表面活性剂用量很少的情况下形成油水间的超低界面张力,提高了洗油效率。由此可见,碱-表面活性剂-聚合物复合驱不仅在技术上可行,而且大幅度降低了驱油剂的成本,使化学驱能够在经济上过关。

2.5 表面活性剂在固-液界面上吸附的物理化学特征

进行化学驱时,凡是有表面活性剂的驱油体系,人们感到最难解决的问题之一,是在驱替过程中表面活性剂在油藏中大量损失。引起表面活性剂滞留损失的物理-化学机理有几种,其中最重要的是,表面活性剂在固-液界面上的吸附,不利的相行为引起表面活性剂在不可动油相中的捕集,以及表面活性剂在油藏盐水中溶解性差,而引起的沉淀。表面活性剂在储层岩石上吸附的高低是直接影响表面活性剂驱经济上可行性的主要因素之一。吸附可以导致段塞中表面活性剂过量的损耗,降低驱油效果。同时表面活性剂中的各组分被选择性吸附还可以造成表面活性剂的色谱分离。对提高采收率最优化的配方来说,表面活性剂段塞中含有不同分子量分布的表面活性剂分子,色谱分离的结果将会降低溶液体系的稳定性,影响它的驱油效率。过去的吸附研究侧重于吸附机理和大量过程参数^[50]。

进行三元复合驱时,除了考虑石油磺酸盐各组分在油层中色谱分离外,还要防止表面活性剂、碱、聚合物的浓度在油层内部运移过程中是否同步降低的问题。如果表面活性剂或碱降低比较快,会使驱油体系与油间的界面张力升高而跳出 10^{-3} mN/m数量级的超低界面张力区域,结果降低了驱油效率^[51]。

第 3 章 ASP 三元复合体系配方研究

3.1 实验情况

3.1.1 实验仪器

表 3-1 实验仪器表

Tab. 3-1 Table of experimental apparatus

仪器名称	型号	产地	仪器名称	型号	产地
旋转滴界面张力仪	TEXAS500	美国德克萨斯大学	天平精度 0.01g	EB-330S-A	日本
立式搅拌器	JB50-D	上海标本模型厂	天平精度 0.0001g	RC210P	德国
岩心驱替装置	DY-I	江苏海安华达石油 仪器厂	流变仪	HAAKE150L	德国
恒温箱	80-B2	江苏省无锡市石油 仪器设备厂	磁力搅拌器	JL	辽阳
布氏粘度计	LVDV-II ⁺	美国			

3.1.2 实验药品

第一采油厂井口脱水原油, 粘度 20.8mPa·s(哈克流变仪)

第四采油厂井口脱水原油, 粘度 16.17mPa·s(哈克流变仪)

第一、第四采油厂井口采出污水

碱 NaOH、Na₂CO₃, 表面活性剂为大庆东昊助剂厂生产弱碱型烷基苯磺酸盐, 强碱型烷基苯磺酸盐和石油羧酸盐, 聚合物为大庆炼化公司生产的 1200 万相对分子质量的 HPAM。

其它试剂: 石油醚、无水乙醇

3.1.3 聚合物样品配制

聚合物溶液的配制采用称重法, 步骤如下: 用电子天平称取所需种类和数量的聚合物, 用过滤纸装盛聚合物粉末; 首先将盛有溶液的量筒放置在立式搅拌器的下方, 调节转子高度使转子侵入到量筒中, 接近底部, 上紧转子, 打开搅拌器, 将转速调至 500r/min, 将称好的聚合物均匀分散倒入在搅起的旋涡中, 投放位置应在旋涡中心到器壁的 2/3 处。将转速调至 800-1000r/min, 避免因高转速造成的聚合物机械降解。搅拌 1 小时以上, 待聚合物充分分散后、静置 10 小时以上。根据实验方案要求, 加入一定量的其它化学试剂, 测量前再进行适当的搅拌。

3.2 三元复合体系界面张力的影响因素研究

针对大庆低酸值原油,分别论述了原油族组成、复合驱化学剂和水质对三元复合体系形成超低界面张力的影响。

3.2.1 原油族组成对界面张力的影响

1、大庆油田不同地区原油族组成分析

表 3-2 是大庆长垣各油田的原油族组成对照表。表 3-3 是纯油区原油族组成表。

表 3-2 大庆长垣原油族组成表

Tab. 3-2 Table of crude oil from changyuan in Daqing

地区	饱和烃	芳烃	总烃	非烃+沥青质
喇嘛甸	57.1	24.8	81.9	18.1
萨尔图	62.6	16.2	78.8	21.2
杏树岗	66.3	18.5	84.8	15.2
高台子	71.6	15.5	87.1	12.9
葡萄花	70.1	18.9	89.0	11.0

表 3-3 大庆纯油区原油族组成表

Tab. 3-3 Table of crude oil from different factory in Daqing

厂号	饱和烃	芳烃	总烃	沥青质+胶质
一厂	69.12	12.71	81.83	18.17
二厂	69.86	16.90	86.76	13.24
三厂	64.84	12.13	76.97	23.03
四厂	70.25	13.78	84.03	15.97
七厂	70.1	18.9	89.0	11.5

大庆油田不同地区原油族组成分析结果表明,大庆油田长垣地区从南到北原油中的胶质和沥青质含量逐渐升高,二厂除外,见表 3-3。

2、原油族组成对界面张力的影响

对于萨南纯油区原油经分离后得到的饱和烃、芳烃、沥青质、胶质组分。分别评价其与复合体系间的界面张力,发现降低界面张力能力的依次顺序为胶质>沥青>芳烃>饱和烃,见图 3-1。另外,胶质沥青质含量不同的各厂原油与三元体系间的界面张力也存在差别,胶质沥青质含量越高,界面张力越低,见图 3-2。

3.2.2 表面活性剂对界面张力的影响

1、表面活性剂平均分子量对界面张力的影响

图 3-3 是一种窄当量直链烷基苯磺酸盐与四厂油水的界面张力曲线,由图可见,其界面张力都在 10^{-1} mN/m 左右。不能形成超低界面张力的原因是虽然表面活性剂与原油的平

均分子量相近,但烷基苯磺酸盐碳数分布较窄,与原油的碳数分布不匹配。混合不同当量烷基苯磺酸钠发现,在适当的混合比例下,平均分子量在 415 左右,都得到了很低的界面张力,见图 3-4。

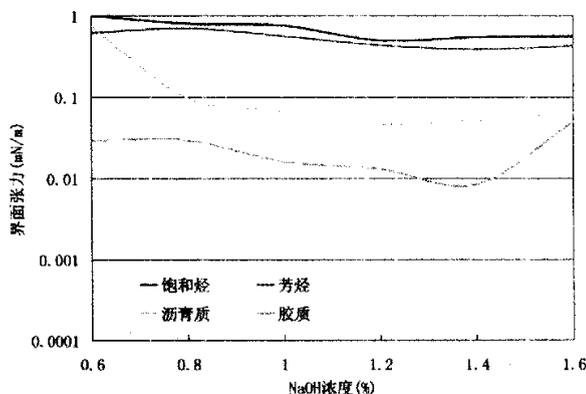


图 3-1 萨南纯油区各组分的界面张力曲线

Fig. 3-1 The interfacial tension curve of each component of SaNan net pay

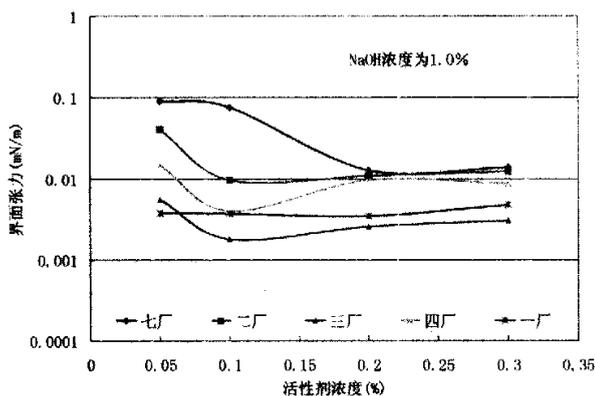


图 3-2 不同纯油区原油的界面张力曲线

Fig.3-2 The interfacial tension curve of different net pay

2、表面活性剂当量分布对界面张力的影响

为了研究不同分子量分布对界面张力的影响,用 340、400、430、460 任意两种复配来得到平均分子量为 415 的混合体系。研究表明:即使表面活性剂的平均分子量相等,但其中的分子量分布组成不同,使最终的界面张力结果也将不同,这与油中的碳数分布组成有一定的联系。原油是由不同碳数的烃构成的混合物,改变油的碳链长度,所得界面张力也将不同,因为表面活性剂在油中的分配系数随油中的碳链长度所改变,从而影响界面张力的改变。当表面活性剂当量分布与原油分子量分布趋势一致时才能得到超低界面张力,见图 3-5。

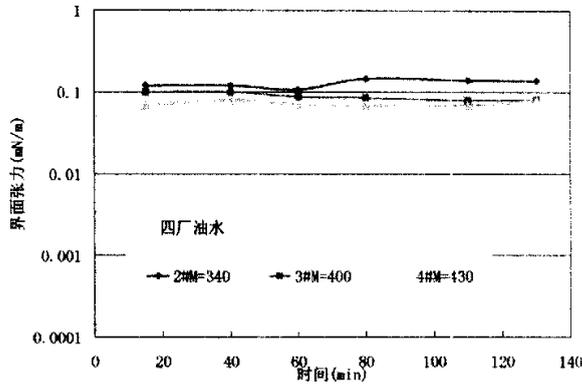


图 3-3 窄当量烷基苯磺酸盐的界面张力曲线

Fig. 3-3 The interfacial tension curve of narrow valent weight alkylbenzene sulphonate

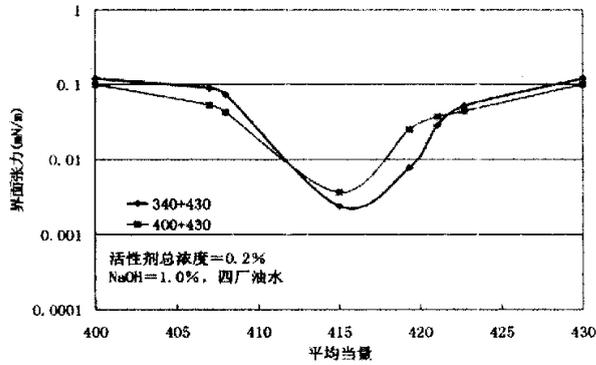


图 3-4 直链烷基苯磺酸盐平均当量与界面张力关系

Fig. 3-4 The relationship of the interfacial tension and mean valent weight of linear alkylbenzene sulphonate

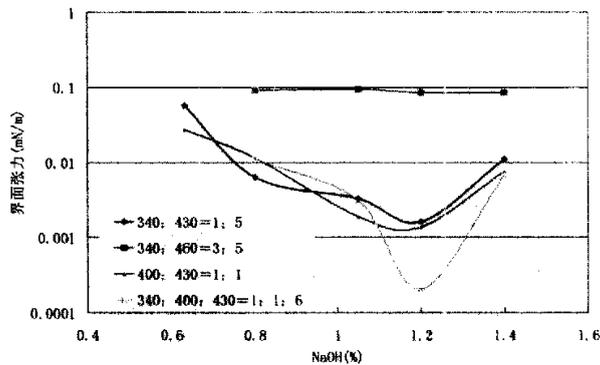


图 3-5 平均当量为 415 烷基苯磺酸盐的界面张力曲线

Fig. 3-5 The interfacial tension curve of the alkylbenzene sulphonate of which mean valent weight is 415

3、表面活性剂平均当量与碱匹配关系对界面张力的影响

当表面活性剂当量分布相同,而平均当量不同时,其界面性能也有差别,不同当量烷基苯磺酸盐与碱浓度的界面张力关系见图 3-6,用两种不同当量的烷基苯磺酸盐进行混合,当平均分子量变化时,界面张力随 NaOH 浓度变化而改变,即平均分子量增大,则界面张力曲线向低碱方向移动,平均分子量减小,则界面张力曲线向高碱方向移动。这是因为低当量的烷基苯磺酸盐亲水性较强,需要更高的碱浓度或离子强度才能使之更匹配。

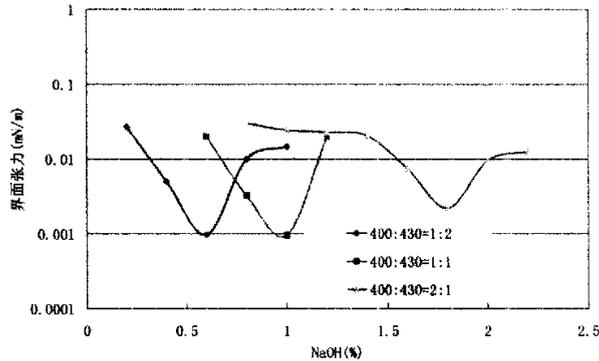


图 3-6 相同分布不同当量的烷基苯磺酸盐的界面张力曲线

Fig. 3-6 The interfacial tension curve of alkylbenzene sulphonates of which same distribution but different mean valent weight

3.2.3 碱对界面张力的影响

单纯的弱碱水溶液与原油间很难形成 10^{-3} mN/m 数量级超低界面张力,必须加入一定的碱才能形成超低值。说明大庆石蜡基原油中可与碱反应就地形成表面活性剂的酸性组分含量极少。对石蜡基原油,碱在降低表面活性剂复合体系与原油间的界面张力中的作用机理有两种观点:一种认为体系的高 PH 值可以激发体系的表面活性,在降低界面张力值中起主要作用;另一观点认为体系的含盐度,即通过调整离子强度来调节表面活性剂分子在油水相的平衡分布。当表面活性剂在油相与水相的分配比接近一定临界值时,油水界面张力值最低。强碱的加入使体系达到高 PH 值,从而形成超低界面张力,但强碱会对地层造成一定的伤害,因此通过碱的复配既可保持一定的 PH 值,又有一定的矿化度,还可以降低对油层的伤害。

图 3-7、3-8 考察了复配碱(Na_2CO_3 与 NaOH 复配)对体系界面张力的改善。由图 3-7 可以看出复配碱的加入可拓宽形成超低界面张力的活性剂浓度范围。由图 3-8 看出复配碱具有较宽的比例范围,两种碱的复配比为 7:1 时界面张力最低。

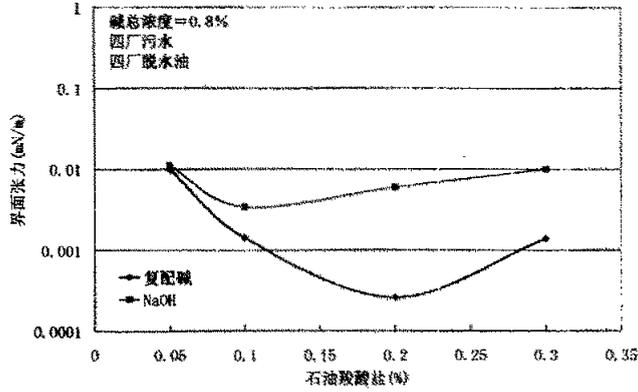


图 3-7 复配碱的界面张力曲线

Fig. 3-7 The interfacial tension curve of compound alkali

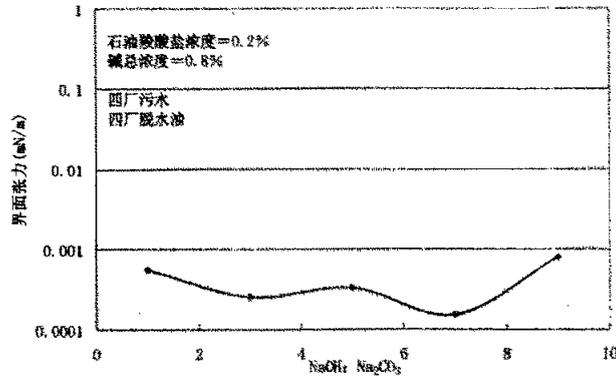


图 3-8 NaOH 与 Na₂CO₃ 复配比对界面张力的影响

Fig. 3-8 The influence of ratio of NaOH and Na₂CO₃ to the interfacial tension

3.2.4 水质对界面张力的影响

表 3-4 污水无机离子分析结果

Tab. 3-4 Analysis result of inorganic ion in sewage

内容	单位	一厂	二厂	三厂	四厂
Cl ⁻	Mg/l	545.93	939.43	567.20	584.93
Ca ²⁺	Mg/l	11.6232	17.2344	16.032	31.6632
Mg ²⁺	Mg/l	6.5637	7.7792	6.8068	16.0446
SO ₄ ²⁻	Mg/l	27.86	13.45	20.17	69.17
CO ₃ ²⁻	Mg/l	223.24	154.53	105.92	71.71
HCO ₃	Mg/l	1915.71	2263.47	1873.01	1696.08
Na ⁺ &K ⁺	Mg/l	1234.56	1552.52	1133.18	10.3983
Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 总量	Mg/l	18.1869	25.0136	22.8388	47.7078
总矿化度	Mg/l	3965	4948	3722	3509

过去在对界面张力影响因素的研究中,考虑原油和表面活性剂因素较多,但实验中发现,大庆油田不同区块注入污水对体系界面张力存在较显著的影响,其影响程度依次为二厂、一厂、三厂、四厂,图 3-9。开展水质对界面张力的影响研究是对界面张力认识的深入,从而拓宽了认识范围。

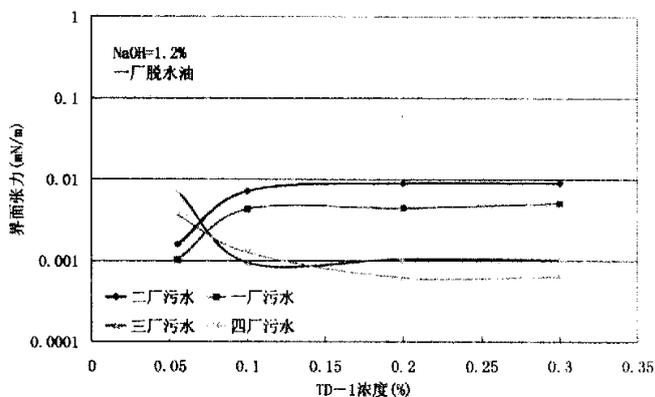


图 3-9 不同区块污水对界面张力的影响

Fig. 3-9 The influence of sewage in different tract to the interfacial tension

1、矿化度对界面张力的影响

测试不同矿化度配制水的界面张力行为可以看出,矿化度对于体系界面张力有一定程度的影响,但并不显著,这说明污水中对界面张力影响的主要因素不是无机离子,见图 3-10。

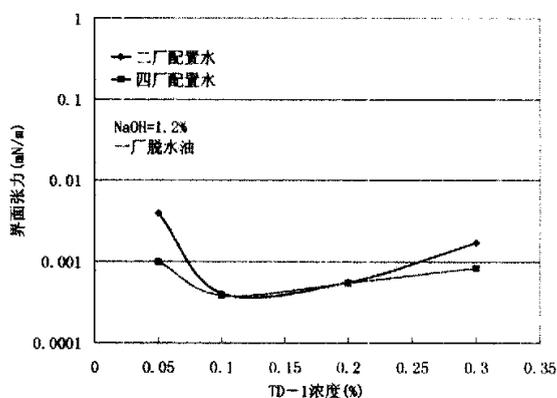


图 3-10 配置水对界面张力的影响

Fig. 3-10 The influence of different compound water to the interfacial tension

图 3-11 考察了矿化度变化对两种复合体系界面张力的影响。从图中可以看出随矿化度的增加，体系界面张力略有上升，但在一定的矿化度变化范围内，体系界面张力可保持在超低界面张力数量级以内。

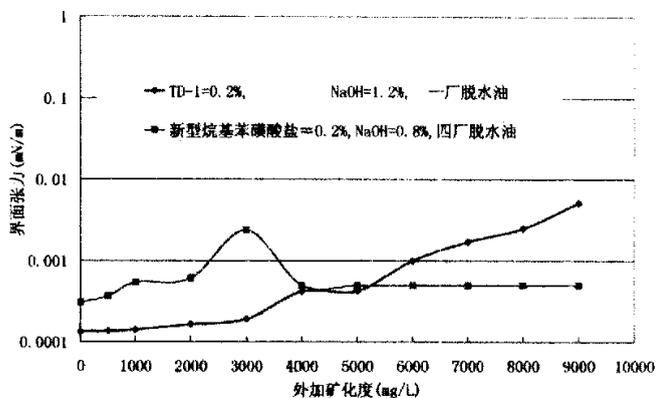


图 3-11 矿化度对界面张力的影响

Fig. 3-11 The influence of saltiness to the interfacial tension

2、微生物对界面张力的影响

通过污水高温灭菌前后界面张力的对比实验，单项考查了细菌的存在是否对体系界面张力产生影响，结果表明，灭菌前后界面张力无明显差异。这说明污水中的细菌存在与否对体系界面张力没有显著影响，细菌对体系界面张力的影响只能是通过消耗污水中的其它成分(有机组分或矿物质)，从而在一定的条件下，在一定的时间后改变污水成分，进而对界面张力产生影响，见图 3-12。

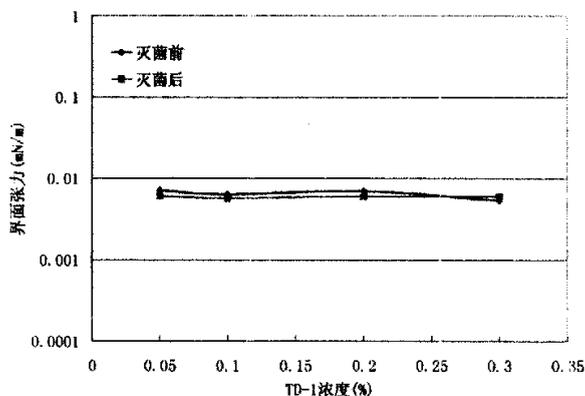


图 3-12 污水灭菌前后界面张力曲线

Fig. 3-12 The interfacial tension curve of before and after of sterilization in sewage

3、悬浮颗粒对界面张力的影响

测定污水离心前后界面张力,结果表明悬浮颗粒对于体系界面张力没有显著影响,见图 3-13。

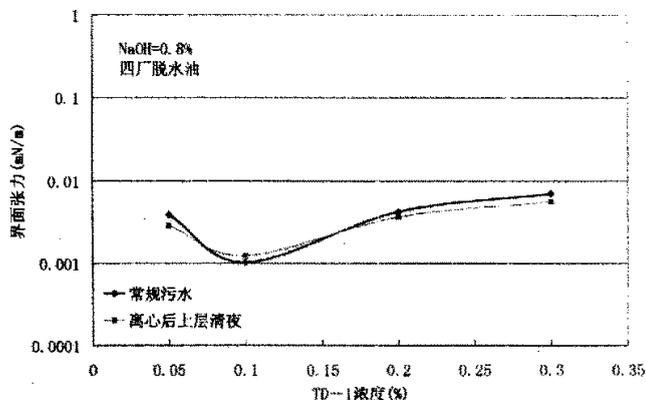


图 3-13 污水离心前后界面张力曲线

Fig. 3-13 The interfacial tension curve of before and after of centrifugal for sewage

3.2.5 聚合物对界面张力的影响

一般来讲,聚合物的加入对体系的超低界面张力并没有太大的影响,只是延缓了体系达到该超低界面张力的时间,这是由于增加体相粘度减缓了活性剂分子的界面扩散速度所致。有些聚合物中加入了乳化剂、乳液稳定剂等活性剂组分,如复合驱油体系中加入该类聚合物就会引起体系的界面张力进一步降低。但在三元体系界面张力评价中发现,多数表面活性剂-碱-聚合物三元体系的界面张力比其与碱的二元体系的界面张力高半到一个数量级。但少量表面活性剂的二元体系的界面张力不受聚合物加入的影响。因此聚合物对界面张力的影响有可能是因为表面活性剂本身的组成和性质,也有可能是因为聚合物产品中的添加剂。

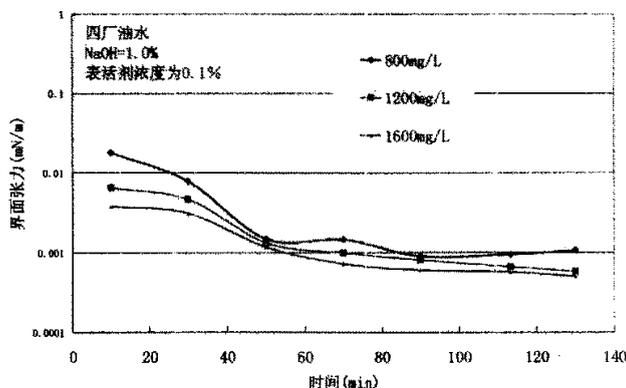


图 3-14 聚合物对界面张力的影响

Fig. 3-14 The influence of polymer to the interfacial tension

由图 3-14 可见,对于脱气原油,界面张力虽随聚合物质量浓度的增加而下降,但浓度的影响并不明显,可以认为聚合物溶液的粘度对三元体系界面张力影响不大。由此进一步证明,脱气原油与三元复合体系间的界面张力差异,原因不在于它们间的粘度差,而在于它们的化学组成。

本实验结论:

1. 通过对原油的族组成分离及复合体系界面张力评价得出,原油族组成对形成复合体系低界面张力作用顺序为胶质>沥青质>芳烃>饱和烃。

2. 活性剂的分子量及其分布直接影响溶解度,也影响其它性质,特别是对低界面张力性质有很大的影响。表面活性剂的烷基链越长,分子量越高,油溶性越强。从增溶油或水的特点看,有一个比较合适的分子量范围。表面活性剂当量分布及平均当量与原油越匹配,则界面张力值越低。

3. 单纯的弱碱(Na_2CO_3)难以使活性剂与大庆原油形成理想的超低界面张力,但通过强碱(NaOH)与弱碱(Na_2CO_3)按一定比例复配,可以得到比较理想的效果。

4. 三元复合体系中聚合物的质量浓度大小对界面张力影响不大。

3.3 石油羧酸盐和烷基苯磺酸盐复配进一步改善三元体系界面张力性质研究

研究了石油羧酸盐与不同烷基苯磺酸盐的复配体系的界面活性。结果表明,复配体系的界面活性优于单一的烷基苯磺酸盐体系。将烷基苯磺酸盐与石油羧酸盐复配,可使体系达到超低界面张力,碱度范围大为拓宽,达到超低界面张力值所需的时间大为缩短,初始界面张力变低。复配体系的这些特点对提高驱油效率很有利。

由于烷基苯原料的波动,使产品的界面张力性质变差,为此进行石油羧酸盐和磺酸盐复配研究,提出了适合目前实验要求的新型配方,将强碱型表面活性剂和弱碱型表面活性剂分别和羧酸盐复配,对体系产生的界面张力进行研究。我们的研究表明:石油羧酸盐和各种磺酸盐有着很好的协同效应,石油羧酸盐和磺酸盐复配体系无论在性能上和效益上均优于单独使用石油羧酸盐或磺酸盐。上述研究结果可提高产品的合格率,改变产品性能。

3.3.1 实验部分

仪器与试剂

用 Texas-500 型旋转滴界面张力仪测量动态界面张力;

试剂: Na_2CO_3 、 NaOH 均为分析纯;大庆东昊助剂厂生产表面活性剂石油羧酸盐;烷基苯磺酸盐两种:一种记为 QS 适合于强碱体系,一种记为 RS 适合于弱碱体系;大庆炼化公司生产分子量 1200 万聚丙烯酰胺(HPAM)。

实验用油为大庆采油一厂井口原油,水为一厂注水站注入水;实验温度为 45°C 。试验中聚合物浓度均为 1300mg/L 。

3.3.2 结果讨论

1、复配比的筛选

以烷基苯磺酸盐 QS 为主剂，选择石油羧酸盐与其复配，对复配体系的配伍性、界面张力等进行研究。由图 3-15 中的界面张力曲线可以得出结论，随着羧酸盐含量的增大界面张力逐渐降低，当羧酸盐含量在 20%~30%时三元复合驱复配体系界面张力最低，但当羧酸盐含量继续增加时，界面张力也随之增加，说明羧酸盐在合适的含量条件下，复配体系才能达到最好效果，说明在这个含量下，界面张力的油水适应性强，配比效果好，界面张力低，这个含量换算成两种表面活性剂羧酸盐和烷基苯磺酸盐的比值为 1: 3。

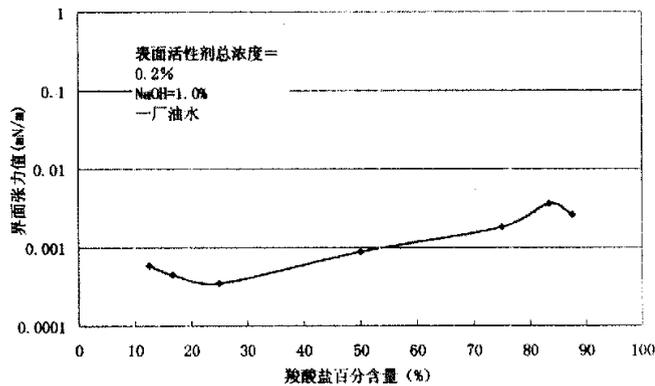


图 3-15 羧酸盐所占比例与界面张力关系图

Fig. 3-15 The relation figure of carboxylate's mass percent and interfacial tension

2、石油羧酸盐与烷基苯磺酸盐 QS 复配三元体系的研究

图 3-16 为单一表面活性剂烷基苯磺酸盐 QS 三元复合体系界面张力和复配体系界面张力曲线图，通过比较可以得出，单一磺酸盐三元体系界面张力范围窄，而石油羧酸盐与烷基苯磺酸盐 QS 复配后，复配比为 1: 3 时，在表面活性剂总浓度为 0.2%，NaOH 浓度为 0.6%~1.2%条件下，与大庆原油可以产生 10^{-2} ~ 10^{-3} mN/m 的低界面张力。体系的界面性质有所改善。在碱浓度为 0.9%~1.1%时界面张力可达 10^{-4} mN/m。复配曲线与单独的磺酸盐的 IFT 曲线趋势基本吻合。它们在碱的质量分数同为约 1.0%时，界面张力达到最低点，并随着碱浓度的增加逐渐上升，复合体系上升的幅度小，这说明复配体系的界面张力性能较磺酸盐体系效果好。我们还可以看到石油羧酸盐在较高的碱度范围内形成低界面张力，而烷基苯磺酸盐 QS 强碱体系能在较低碱度范围内形成超低界面张力，所以从图 3-16、3-17 看出将石油羧酸盐和 Q 型烷基苯磺酸盐复配后，在某些区段内产生了协同效应，产生了更低的油水界面张力，复配后表面活性剂浓度拓宽，提高了表面活性剂的适应性，这说明石油羧酸盐表面活性剂和烷基苯磺酸盐表面活性剂复配在一起，界面性能得到了进一步的改善，说明改性石油羧酸盐能够和烷基苯磺酸盐复配进行三次采油。

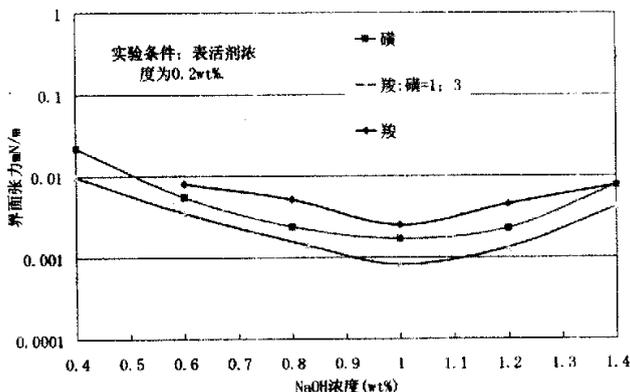


图 3-16 石油羧酸盐和烷基苯磺酸盐 QS 的复配体系对界面张力的影响

Fig. 3-16 The influence to the interfacial tention of combine of petroleum carboxylate and alkyl sulfonate QS

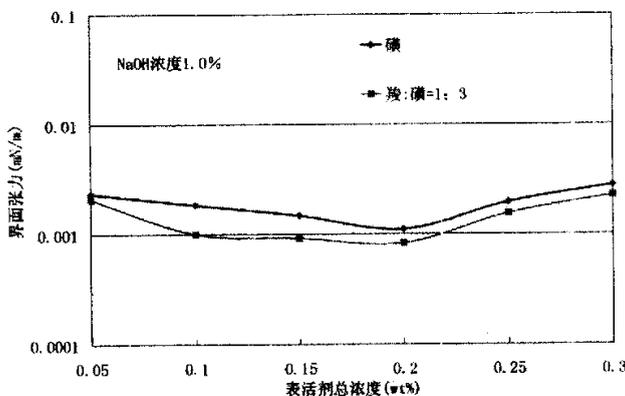


图 3-17 石油羧酸盐和烷基苯磺酸盐 QS 复配对界面张力的影响

Fig. 3-17 The influence to the interfacial tention of combine of petroleum carboxylate and alkyl sulfonate QS

图 3-17 是碱浓度不变，表面活性剂浓度变化条件下的复配前后体系界面张力曲线，可以得出同样的结论，当强碱 NaOH 的浓度为 1.0% 时，表面活性剂浓度在 0.05%~0.3% 时复配体系界面张力均小于单一烷基苯磺酸盐三元体系的界面张力值，都能达到 10^{-2} ~ 10^{-3} mN/m。当表面活性剂总浓度在约为 0.10%~0.2% 时均能达到超低界面张力，由此可以看出：石油羧酸盐的加入，使体系可在较低浓度的表面活性剂下，产生较宽范围的低张力区。

3、石油羧酸盐与烷基苯磺酸盐 RS 复配三元体系研究

通过图 3-18 分析，单一 RS 型烷基苯磺酸盐三元体系界面张力区范围小，而石油羧酸盐与烷基苯磺酸盐复配后，复配比为 1:7 时，在表面活性剂总浓度为 0.2%， Na_2CO_3 为 0.4%~1.6% 条件下，与大庆原油可以产生 10^{-2} ~ 10^{-3} mN/m 的低界面张力。而且复配后能达到超低界面张力的碱浓度降低了，单一烷基苯磺酸盐在碱为 0.4% 时不能形成超低界面张力，但复配体系能达到，就是说复配体系将超低界面张力引向低碱区，复配体系界面张力区较单一磺酸盐要宽，界面张力值普遍降低，界面活性得到改善，可以看出复配体系可以拓宽磺酸盐的适用范围。

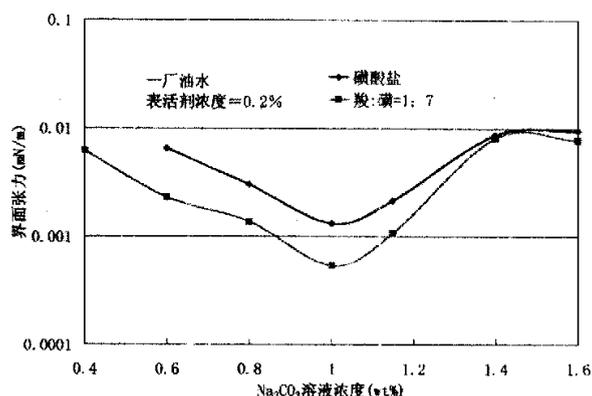


图 3-18 石油羧酸盐与烷基苯磺酸盐 RS 复配对界面张力的影响

Fig. 3-18 The influence to the interfacial tension of combine of petroleum carboxylate and alkyl sulfonate RS

本实验结论:

1. 经复配的烷基苯磺酸盐具有较高的表面和界面活性, 与石油羧酸盐复配可产生较好的协同效应, 界面张力较复配前的降低很多。

2. 实验中发现复配体系中, 表面活性剂的总浓度越高, 达到最低界面张力所需时间越短; 太高的碱浓度不利于界面张力的降低。

3. 复配体系使最佳碱度降低; 也降低了达到超低界面张力的表活剂浓度, 得到了较宽的界面张力区。

3.4 高台子二类油层三元复合驱配方研究

针对采油一厂采出井口原油进行三元复合体系研究, 通过对油水界面张力大小以及变化的研究, 对各种化学剂进行筛选。

实验部分

实验用水: 采油一厂, 三厂, 四厂注入污水,

实验用油: 采油一厂井口脱水原油; 采油三厂脱水油; 采油四厂脱水油。

表面活性剂: 弱碱烷基苯磺酸盐(RS)、强碱烷基苯磺酸盐(QS)、石油羧酸盐。

碱剂: NaOH、Na₂CO₃、NaHCO₃ 和 Na₃PO₄, 均为市售分析纯试剂;

聚合物: 部分水解聚丙烯酰胺类聚合物 1700 万分子量、1400 万分子量和 1200 万分子量

HPAM 分别为北京朝阳水处理剂厂、大庆油田助剂厂和大庆油田炼化公司生产。

实验仪器: Texas500 型旋转滴界面张力仪、Brookfield 粘度计。

实验方法: 用混合指示剂两相滴定法测定表面活性剂浓度^[52]; 用酸碱滴定法测定碱浓度

3.4.1 表面活性剂筛选

通过表面活性剂复配研究得出了最佳的选项,由第二节的研究,可以得出表面活性剂的组成,为石油羧酸盐和烷基苯磺酸盐 RS 的复配比为 1:7,选择表面活性剂后,对其油水性进行评价,图 3-19 是弱碱复配三元体系对一厂、四厂和三厂油水的适应性,由图可以看出复配的弱碱三元体系和三个厂的油水在一定的碱浓度范围内都达到了超低界面张力,只是达到的程度不一样,说明此三元体系的油水适应性强,能和各种不同成分油水,区块不同的油水形成超低界面张力。

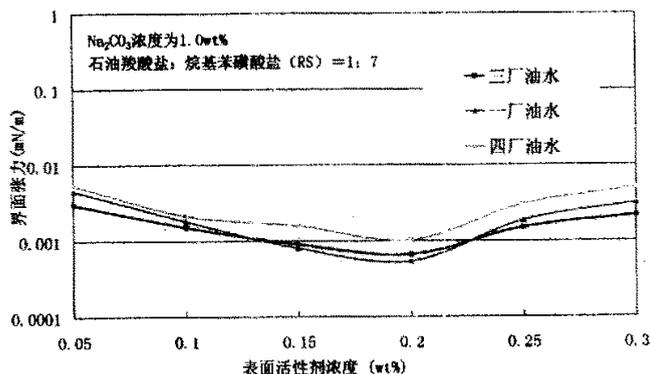


图 3-19 复配体系的油水适应性

Fig. 3-19 The adaptability of the compound system to the oil and water

3.4.2 碱剂的筛选

由图 3-20 可以看出,在较宽的碱浓度范围(0.2%~1.5%),弱碱烷基苯磺酸盐/ Na_2CO_3 和弱碱烷基苯磺酸盐/ NaOH 复合体系均可将界面张力降至超低范围,前者界面张力低于后者, NaHCO_3 和 Na_3PO_4 复合体系只有在高碱浓度范围内才能将界面张力降到超低范围。鉴于 NaOH 腐蚀性较强,且会带来井底结垢等问题,故最佳碱剂确定为 Na_2CO_3 。

3.4.3 聚合物的筛选

大量研究结果表明,部分水解聚丙烯酰胺浓度为 200~1500mg/L,对三元复合体系界面张力性质影响不大。因此,在使用一厂注入污水条件下,仅研究几种聚合物的增粘性以及 Na_2CO_3 对聚合物溶液增粘性的影响。由图 3-21 可见,国产聚合物的增粘性基本相同,质量稳定。从降低运输成本角度出发,推荐使用大庆炼化公司生产的 1200 万分子量聚合物。

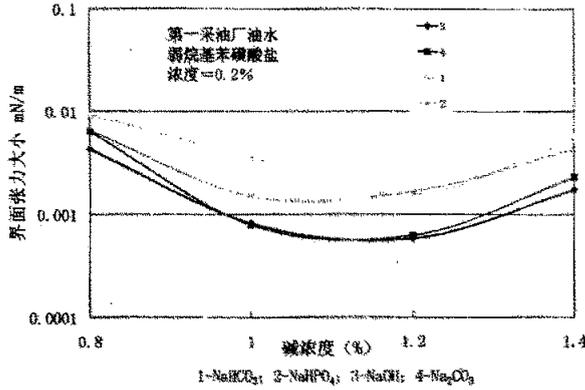


图 3-20 不同的碱剂对界面张力的影响

Fig. 3-20 The influence to the interfacial tension of different alkali

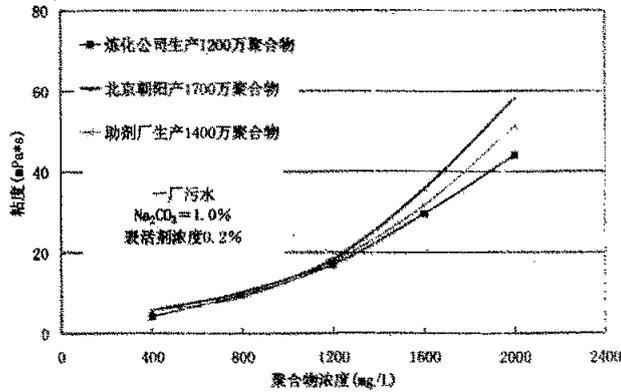


图 3-21 不同聚合物粘浓曲线

Fig. 3-21 The curve between viscosity and concentration of different polymer

本实验结论:

筛选出了三元复合驱配方中各种化学剂的种类,实验证明弱碱烷基苯磺酸盐与石油羧酸盐复配体系有很好的油水适应性,能与不同厂原油和水形成超低界面张力,由于 NaOH 的腐蚀性强,碱剂选择为 Na₂CO₃; 根据增粘性和经济性原则,选择了大庆炼化公司生产的 1200 万分子量聚合物。

第4章 三元复合体系稳定性和复配表面活性剂吸附研究

4.1 三元复合体系稳定性实验研究

在45℃条件下,三元体系的长期稳定性是一个关键的问题,对体系进行了三个月的考查,实验结果表明该产品三元复合体系具有较好的界面张力稳定性。

要检验的三元体系是经过配方筛选出来的0.175wt%(有效)弱碱烷基苯磺酸盐表面活性剂+0.025wt%石油羧酸盐+1.0wt% Na_2CO_3 +1300mg/L聚合物,将该三元复合体系溶液装入50mL安培瓶密封,45℃恒温箱放置。观测瓶内的变化情况,并定期检测粘度、界面张力大小。

实验结果表明,对于三元复合体系来说,0~90 d内,没有发生相分离及沉淀现象,溶液始终为淡黄色透明液体,体系放置60 d后,溶液里有微量乳白絮凝物出现,经轻微摇动可迅速溶于溶液中,体系粘度及界面张力未因此而有大改变。考虑到地层中注入液处于流动状态,三元体系在油藏中不会产生絮凝物,再根据以下粘度和界面张力的实验数据,我们认为推荐的三元复合体系具有良好的长期稳定性。

4.1.1 三元复合体系界面张力稳定性

从图4-1可以看出随着时间的变化,界面张力大小有所浮动,但是总的趋势是界面张力变大,最后界面张力仍在超低界面张力范围内,变化范围也在20%之内;从图4-2可以看出放置时间不等的三元复合体系其动态界面张力变化不大,所以可以认为界面张力稳定性良好。

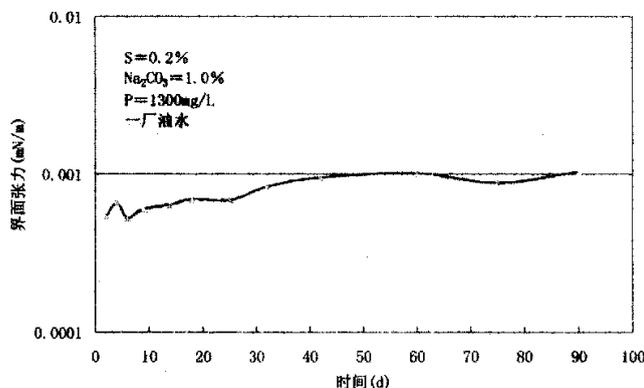


图 4-1 三元复合体系界面张力稳定性

Fig. 4-1 Stability of the interfacial tension of ASP compound system

4.1.2 三元复合体系粘度稳定性

依据以往的研究结果, 聚合物溶液粘度随温度、水质矿化度升高而降低, 45℃恒温放置 20 天, 粘度下降 20%~35%左右。温度升高, 无论是聚合物溶液还是三元体系粘度必定会受到影响, 检测发现粘度在高温时下降。在 45℃恒温条件下, 三元体系粘度随放置时间的延长没有下降反而略有升高(上升 10%左右), 见图 4-3。这是由三元复合体系组分的相互影响造成的。

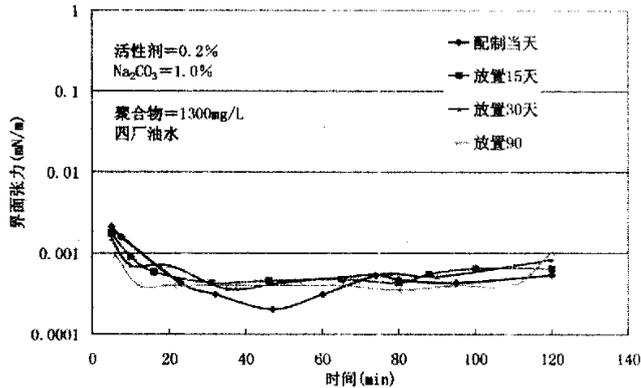


图 4-2 三元复合体系动态界面张力稳定性

Fig. 4-2 Dynamic stability of the interfacial tension of ASP compound system

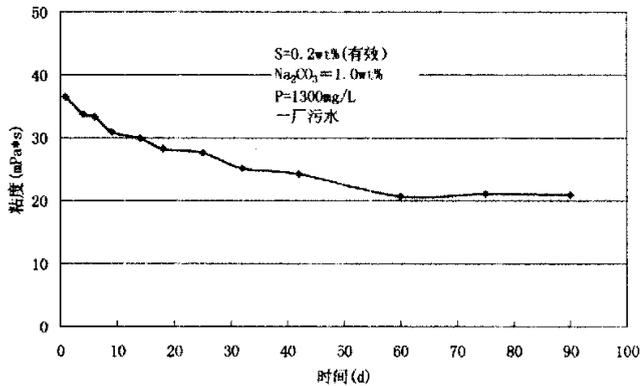


图 4-3 三元复合体系粘度稳定性

Fig. 4-3 Stability of viscosity of ASP compound system

4.2 复配表面活性剂吸附研究

对石油羧酸盐评价表明：它单独作为驱油剂并不理想，但和磺酸盐类表面活性剂复配后，体系的各项性能指标有较大的提高。石油羧酸盐作为一种驱油用的表面活性剂，与磺酸盐相比，其成本低廉，同时具有较低的界面张力。但其抗干扰 Ca^{+} 和 Mg^{+} 离子能力差，而且在油砂表面上的吸附量比磺酸盐的大，在油砂上的吸附规律和磺酸盐相似。

表面活性剂在各种粘土矿物及贝雷岩芯上的吸附，国内外有相关报道，而对于表活剂复配在具体油藏油砂上的吸附研究则相对较少。影响表面活性剂在岩石矿物上吸附的因素很多，主要有三个方面，表面活性剂分子的性质，包括分子量的大小、分布、直链、支链；岩芯物性，岩石表面粘土覆盖程度，岩石表面零电荷点；表面活性剂溶液 pH 值、醇、聚合物浓度、离子强度大小以及与溶液相接触的油，水相性质。所以三元复合体系中表面活性剂在油砂吸附，要考虑多种因素对表面活性剂吸附的影响。表面活性剂在油藏岩石矿物上的吸附，主要被粘土吸附，砂岩表面很少吸附表面活性剂，本章研究了表面活性剂在大庆油砂的静态吸附。测量了不同表活剂下吸附等温线。确定单一表面活性剂和复配表活剂在油砂上的吸附量。研究了石油羧酸盐作为牺牲剂对降低表面活性剂吸附损失的作用。以下是实验部分：

1) 化学试剂及仪器

岩心砂：大庆天然岩心经粉碎、未筛选。

表面活性剂：大庆东昊助剂厂油田提供，弱碱烷基苯磺酸盐和石油羧酸盐，弱碱烷基苯磺酸盐有效含量 50%。

实验仪器：恒温箱，天平，吸管，带塞的磨口锥形瓶，滴定管，烧瓶，烧杯，微量滴定管。

实验用水：采油四厂深度处理污水。

2) 静态吸附量的计算

静态吸附量按以下公式进行计算：

$$\Gamma = V(C_0 - C_e) / (m \times 1000)$$

式中： Γ —静态吸附量(mg/g)

V —驱油剂溶液的体积(mL)

C_0 —驱油剂的初始浓度(mg/L)

C_e —驱油剂的平衡浓度(mg/L)

m —吸附剂的质量(g)

1000—单位换算因子

3) 表面活性剂浓度计算方法

表面活性剂的浓度按以下公式计算：

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2} \times 420 \times 1000$$

式中： C_2 —表面活性剂的浓度(mg/L)

C_1 —CTMAB 滴定液的浓度(mol/L)

V_1 —耗用的 CTMAB 的体积(mL)

V_2 —抽取检测液的体积(mL)

420—表面活性剂的平均摩尔质量(g/mol)

1000—单位换算因子

4) 实验步骤

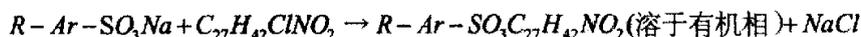
- (1) 用大庆采油四厂处理污水配制一系列烷基苯磺酸盐和石油羧酸盐复配的溶液，依次测量各个溶液中驱油剂的浓度。这些浓度就是吸附前的初始浓度，记为 C_0 。
- (2) 将吸附剂和驱油剂溶液按一定的固液比 1:10 加入带塞的磨口锥形瓶中，振摇混匀后盖好瓶塞。
- (3) 将锥形瓶置于 $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (大庆油层温度) 的恒温箱中的振荡器上，振荡 24 小时，使吸附剂与溶液充分接触。
- (4) 一天后取出锥形瓶，将其中的溶液振摇均匀后倒入离心管中，在 3000-4000 转/分的转速下离心分离约 20 分钟。
- (5) 取出离心管中上层清液，混匀后测定清液中驱油剂的浓度。这个浓度就是吸附达到平衡时的平衡浓度，记为 C_c 。

4.2.1 混合溶液中石油羧酸盐和烷基苯磺酸盐含量的浓度检测

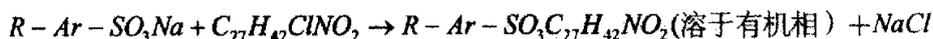
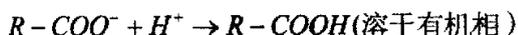
驱油用表面活性剂主要有石油磺酸盐、石油磺酸盐和石油羧酸盐复配体系等，石油磺酸盐的主要成分为烷基苯磺酸盐，是一种阴离子表面活性剂，常用的定量测定方法有比色法、紫外吸收光谱法、两相滴定法、选择性电极法和高效液相色谱法等。但是混合溶液中各表面活性剂的浓度检测方法，应根据石油羧酸盐与石油磺酸盐在一定的碱性条件和酸性条件下有着不同的存在形式，通过研究它们的存在形式及条件，采用分步滴定的方法，即溴甲酚绿碱性分相滴定法和百里酚蓝一次甲基蓝酸性分相滴定法，快速、简便地定量测定复配体系中的两种阴离子表面活性剂。实际上是分步分相滴定法测定羧酸盐和磺酸盐浓度。

1、方法原理：

第一步：在碱性条件下，复配体系中石油羧酸盐和石油磺酸盐两种表面活性剂均以盐的形式存在，都能与阳离子表面活性剂反应，此时用溴甲酚绿碱性分相滴定法可测得两种表面活性剂的总含量。化学反应过程为：



第二步：当PH小于2~3时，羧酸盐转变为有机羧酸而从水相中游离出来，溶于有机相二氯甲烷中，几乎不与阳离子表面活性剂反应，此时用百里酚蓝一次甲基蓝酸性分相滴定法测得的是磺酸盐的含量，从总量中扣除磺酸盐的量得到羧酸盐的量。化学反应过程为：



2、滴定实验中所用试剂

- (1) CTMBAB(十六烷基三甲基溴化铵)滴定液：用分析天平称取0.233gCTMBAB，加水定容至1000mL，配成0.001mol/L的溶液。
- (2) 溴甲酚绿指示剂：0.006%水溶液。
- (3) 磷酸缓冲溶液：0.065mol/L的磷酸氢二钠300mL和0.065mol/L的磷酸钠100mL混合水溶液。
- (4) TB(百里酚蓝)贮藏液：0.050gTB溶于50mL20%乙醇中，溶解后过滤，滤液用水稀释到500mL。
- (5) MB(次甲基蓝)贮藏液：每升水溶液中含有0.036gMB。
- (6) TB+MB混合指示剂：混合225mLTB贮藏液和30mLMB贮藏液，用水稀释到500mL。
- (7) 硫酸钠酸性溶液：每升水溶液中含有100g无水硫酸钠和12.6mL浓硫酸。
- (8) 实验中所用二氯甲烷、乙醇、氢氧化钠、硫酸钠、浓硫酸、磷酸钠、磷酸二氢钠均为分析纯。
- (9) 氢氧化钠溶液：每升水溶液中含有100gNaOH。配制50mL即可。

3、滴定程序

第一步：用移液管取待测表面活性剂5mL于100mL具塞量筒中，加0.4mL苛性碱和2.5mL乙醇，混匀后加24mL缓冲溶液和0.4mL溴甲酚绿指示剂和20mL二氯甲烷，摇匀后用季铵盐类阳离子表面活性剂海明滴至有机相变为蓝绿色，水相变无色时为滴定终点。

第二步：再取上述试样于100mL具塞量筒中，加入5mL混合指示剂和5mL硫酸钠酸性溶液(若检测液中碱度较大，硫酸钠溶液可适量多加)，加水使水相体积保持30mL，再加入15mL二氯甲烷，振摇均匀后，在微量滴定管中(刻度0.05mL)用浓度为0.001mol/L的CTMAB滴定液滴定，下相(二氯甲烷相)由浅紫灰色变为明亮的黄绿色即为终点，在临近终点前，上相(水相)的粉红色逐渐变浅，最后几乎无色。临近终点时，要一滴一滴的加入，每次加入一滴后摇动具塞量筒约30秒，静置分层后观察下相颜色，直到终点。为确保测量结果更加准确，可作空白滴定。

4、滴定过程中可能发生的反应

通过观察实验现象、研究滴定过程，作者认为可用下列反应式表示滴定过程中可能发生的反应。

(1) 溴甲酚绿碱性分相滴定

滴定前： $In_1^- + S_1^- + S_2^-$ (溶于水相，呈蓝绿色)

滴定过程中: $In_1^- + S_1^- + S_2^- + S^+ \rightarrow In_1^- + S^+S_1^- + S^+S_2^-$ (溶于水相, 呈蓝绿色)

终点时: $In_1^- + S^+ \rightarrow In_1^-S^+$ (溶于有机相, 呈蓝绿色)

(2) 百里酚蓝 次甲基蓝酸性分相滴定

滴定前: $In^+ + S_2^- \rightarrow In^+S_2^-$ (溶于有机相, 呈浅蓝色)

滴定过程中: $S^+ + S_2^- \rightarrow S^+S_2^-$ (溶于水相, 无色)

终点时: $In_2^- + S^+ \rightarrow In_2^-S^+$ (溶于有机相, 呈黄色):

$In_2^-S^+$ 的黄色与 $In^+S_2^-$ 的浅蓝色形成了黄绿色的终点。式中: In_1^- 代表溴甲酚绿指示剂的发色基团, In_2^- 代表百里酚蓝的发色基团, In^+ 为次甲基蓝的发色基团, S_1^- 、 S_2^- 分别为羧酸盐和磷酸盐的阴离子部分, S^+ 为 CTMAB 的阳离子部分。

4.2.2 表面活性剂复配后的静态吸附研究

表面活性剂的有效成分是烷基苯磺酸盐和羧酸盐的混合溶液, 以下所指的表面活性剂的浓度均为其商品浓度: 用阳离子表面活性剂 CTMAB 进行滴定时, 将 5% 的表面活性剂溶液分别稀释成 0.025%, 0.05%, 0.075%, 0.1%, 0.125%, 0.15%, 0.175%, 0.2%, 0.225%, 0.25%, 0.3%, 0.35% 的一系列溶液, 用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)标准液准确滴定其浓度, 此浓度就是吸附前表面活性剂溶液的初始浓度。

表 4-1 烷基苯磺酸盐在大庆天然岩心砂上的吸附量

Tab. 4-1 The alkylbenzene sulphonates adsorbance on natural core in Daqing

编号	1	2	3	4	5	6
配置浓度(mg/L)	250	500	750	1000	1250	1500
检测体积(mL)	5	5	5	5	5	5
消耗 CTMAB 的体积(mL)	2.2	3.5	5	7	8	9.6
初始浓度(mmol/L)	0.44	0.7	1	1.4	1.6	1.92
吸附后消耗 CTMAB 的体积(mL)	1.8	2.3	3.5	4.6	5.9	7.6
平衡浓度(mmol/L)	0.36	0.46	0.7	0.92	1.18	1.52
吸附量(μ mol/L)	1.3	1.9	3	3.9	4.4	4
编号	7	8	9	10	11	
配置浓度(mg/L)	1750	2000	2250	2500	2750	
检测体积(mL)	5	5	5	5	5	
消耗 CTMAB 的体积(mL)	11	12.6	14.4	16	17.5	
初始浓度(mmol/L)	2.2	2.52	2.88	3.2	3.5	
吸附后消耗 CTMAB 的体积(mL)	9	10.6	12.6	14.2	15.8	
平衡浓度(mmol/L)	0.4	0.4	0.36	0.36	0.34	
吸附量(μ mol/L)	4	3.8	3.6	3.6	3.4	

表 4-2 烷基苯磺酸盐和石油羧酸盐复配后的吸附量

Tab. 4-2 The adsorbance after the combine of petroleum carboxylate and alkyl sulfonate

编号	1	2	3	4	5	6
配置浓度(mg/L)	400	1000	1400	2000	2400	3000
检测体积(mL)	5	5	5	5	5	5
消耗 CTMAB 的体积(mL)	3	5.1	7	10.1	11.6	15.1
初始浓度(mmol/L)	0.6	1.02	1.4	2.02	2.32	3.02
吸附后消耗 CTMAB 的体积(mL)	2.3	3.3	5	8.4	9.6	13.3
平衡浓度(mmol/L)	0.3	0.65	0.98	1.66	1.88	2.64
吸附量($\mu\text{mol/L}$)	1.6	2.6	4	3.4	3.5	3.4
编号	7	8	9	10		
配置浓度(mg/L)	3400	4000	5000	6000		
检测体积(mL)	5	5	5	5		
消耗 CTMAB 的体积(mL)	17.3	20.2	24	29		
初始浓度(mmol/L)	3.46	4.04	4.8	5.8		
吸附后消耗 CTMAB 的体积(mL)	15.2	18.6	22.8	28.2		
平衡浓度(mmol/L)	2.9	3.62	4.1	5.52		
吸附量($\mu\text{mol/L}$)	3.4	3.2	2.4	1.6		

4.2.3 实验结果与讨论

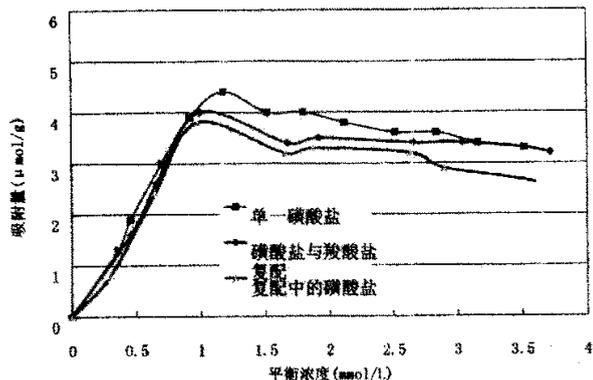


图 4-4 石油磺酸盐和羧酸盐复配前后在油砂上的吸附等温线(45℃)

Fig. 4-4 The adsorbed isotherm fore-and-after combine of petroleum carboxylate and alkyl sulfonate

由图 4-4 可见,单独烷基苯磺酸盐在油砂上达到最大吸附时,其平衡浓度为 1.18×10^{-3} mol/L,而复配后的混合溶液,在油砂上达到最大吸附时,其平衡浓度为 1.0×10^{-3} mol/L,复配混合液中磺酸盐相对于单独磺酸盐吸附量有明显下降,当平衡浓度很低时,吸附量减少量不明显,当平衡浓度超过 1.0×10^{-3} mol/L 后,吸附量降低值明显增大,这说明复配体系中羧酸盐在吸附中起到了牺牲剂的作用,部分的代替了磺酸盐的吸附。在最大吸附量处羧酸盐可以降低磺酸盐吸附损失约为 $0.6 \mu\text{mol/g}$,大约降低 13.6% 的吸附量。

第 5 章 三元复合驱油效果实验研究

5.1 物理驱油模拟实验研究

为了验证和确认 ASP 配方提高采收率可靠性和准确性,在大庆油田(油、水、温度)条件下,用二维纵向非均质物理模型进行了物理模拟实验。

5.1.1 实验材料

实验模型为二维纵向非均质正韵律模型,尺寸为 $30\text{cm} \times 4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm}$,由石英砂和环氧树脂胶结而成,并模拟大庆油田主力油层的地质特征,渗透率变异系数为 0.65。实验温度均为 $(45 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。模拟水采用蒸馏水配制。模拟地层水的矿化度以大庆油田萨中地区地层水矿化度为准,为 6778mg/L ,驱替水的矿化度以大庆油田试验区用水的矿化度为准,为 3700mg/L 。实验用油取自大庆油田采油一厂井口脱气脱水原油。化学试剂有大庆炼化公司生产聚丙烯酰胺,相对分子质量 1200×10^4 ;表面活性剂为大庆助剂厂生产新型弱碱烷基苯磺酸盐,有效成分约 50%;试剂:碱剂 Na_2CO_3 及其他无机盐。

主要设备包括平流泵、中间容器、压力传感器、物理模型和部分样品收集器等。除平流泵和部分收集器外,其它设备置于 45°C 的恒温箱中。

5.1.2 实验步骤

在驱油实验中,整个驱油过程如下:

1. 将浇铸好的岩心抽空 4-5 小时,饱和模拟地层水,测量其孔隙体积;
2. 岩心在 45°C 条件下恒温 12 小时;
3. 在 45°C 条件下用模拟地层水测其渗透率;
4. 将岩心饱和原油,岩心竖直放好,自上向下用油驱水,至岩心出口不见水为止,计算原始含油饱和度和束缚水饱和度;
5. 水驱油至岩心出口含水率达 98% 时结束,计算水驱采收率;
6. 注入 0.3 倍孔隙体积的三元复合驱油体系;
7. 水驱至岩心出口含水率达到 98% 时结束,计算复合驱阶段采收率和最终采收率。

5.1.3 岩芯驱替实验

实验方案

1. 水驱后注入单一表面活性剂弱碱烷基苯磺酸盐 0.3PV(弱碱表面活性剂 0.2% + Na_2CO_3 1.0% + HPAM1300mg/L) + 0.2PV 保护段塞。
2. 水驱后注入复配表面活性剂 0.3PV(弱碱表面活性剂 0.175% + 石油羧酸盐 0.025% +

Na_2CO_3 1.0%+HPAM1300mg/L)+0.2PV 保护段塞。

为了综合考查表面活性剂复配的三元复合体系驱油效率,在人造岩心上进行了物理模拟驱油实验,主段塞 0.3PV、保护段塞 0.2PV,考察了单一及复配表面活性剂对驱油效果的影响,结果表明,复配弱碱表面活性剂三元复合体系(活性剂总浓度=0.2%, Na_2CO_3 =1.0%,聚合物=1300mg/L)可比水驱提高 18%以上(OOIP)(见表 5-1),从表 5-1 可看出,使用复配活性剂体系驱油效率明显增加,表明表面活性剂复配后,洗油能力增加,采出了一部分难以采出的原油。因此,最佳 ASP 三元复合驱配方为(弱碱烷基苯磺酸盐 0.175%+石油酸盐 0.25%+ Na_2CO_3 1.0%+HPAM1300mg/L)。

表 5-1 三元复合体系驱油实验结果

Tab. 5-1 Experimental result of oil displacement of ASP compound system

配方	序号	模型编号	气测渗透率($\times 10^{-3} \mu \text{m}^2$)	含油饱和度 (%)	水驱采收率 (%)	复合驱采收率 (%)	总采收率 (%)
配方一	1	05-10-3	1056	69.2	46.4	17.9	64.3
	2	05-10-4	1892	75.5	48.4	17.0	65.4
	3	05-10-5	1435	78.0	46.6	17.5	64.1
	4	05-10-6	1638	72.5	47.8	18.7	66.5
配方二	5	05-10-9	1123	71.6	44.9	19.0	63.9
	6	05-10-10	1056	71.6	47.6	22.6	70.2
	7	05-10-11	1270	72.0	41.7	19.0	60.7
	8	05-10-12	1199	67.6	55.0	18.8	73.8

配方 1: 三元体系段塞: 弱碱烷基苯磺酸盐 0.175%+ Na_2CO_3 1.0%+HPAM 1300mg/L

配方 2: 三元体系段塞: 弱碱表面活性剂 0.175%+石油酸盐 0.025%+ Na_2CO_3 1.0% + HPAM 1300mg/L。

5.2 三元体系中聚合物类型和浓度的确定

大量的物理模拟实验研究表明,流度比的大小直接影响着注入体系的波及系数,进而影响原油的采收率,要提高采收率必须要合理控制流度比,而流度比与粘度成反比。当注入液粘度与原油粘度比从 1:1 增加到 3:1 时,采收率增幅较大,3:1 以后增加幅度减缓。但当注入液粘度与原油粘度比达 2:1 时体学驱提高采收率就可达 20.6%。试验区原油粘度为 $8.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,因此,三元复合体系地下有效工作粘度为 $19.0 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 25.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 比较合适。由于试验目的层为二类油层,油层的厚度较薄、渗透率较低,发育差,为保证油层的注入能力三元体系注入粘度不应高于 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,但注入粘度太低又影响三元复合驱效果,综合研究确定三元复合驱体系粘度在 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右较为合适。

本次实验配方中用的碱为弱碱,弱碱对于聚合物的降粘作用低于强碱,为减少对地层的伤害,不易选用高分子量抗盐聚合物,综合分析认为本次实验在聚合物分子量的选择上应优先考虑分子量适中的聚合物,以保证低渗透油层的三元复合体系的注入能力。从图可以看出,1200 万分子量的聚合物若使三元体系年度达到 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上,聚合物浓度需要用 1600 mg/L 。聚合物前置段塞及保护段塞中由于没有碱,所需聚合物浓度就相对低些,

当 1200 万分子量聚合物浓度在 1200mg/L 时，粘度就可以达到 30mPa·s。

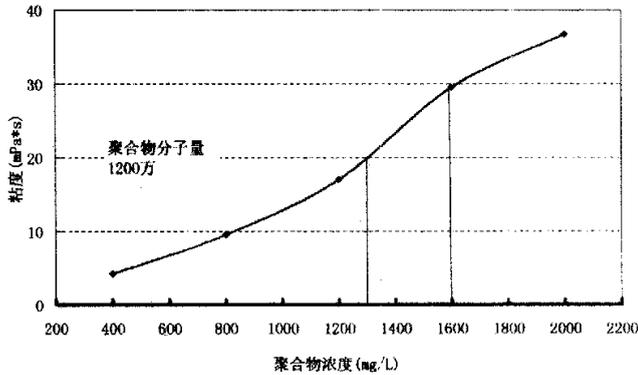


图 5-1 聚合物浓度和粘度的关系曲线

Fig. 5-1 The curve between viscosity and concentration of polymer

5.3 数值模拟实验研究

5.3.1 地质模型

地质模型纵向上将目的层分为 7 个模拟层。根据室内研究结果，结合试验区油水井测井解释数据等实际资料，建立了节点数为 $25 \times 22 \times 2 = 1100$ 的试验区地质模型。

5.3.2 化学驱参数

经过系统的室内实验和精心筛选，得到的体系 0.2%(S)+1.0% (Na_2CO_3) + 1600 mg/L (p)。实验结果表明，在表面活性剂浓度为 0.05%~0.3%和 Na_2CO_3 浓度为 0.6%~1.2%时，界面张力达到了 10^{-3} mN/m 数量级的超低值。天然岩心驱油试验结果表明，可比水驱提高采收 20%OOIP。数值模拟主要参数如表面活性剂、化学剂的吸附滞留量、体系的工作粘度、残余阻力系数以及相对渗透率曲线等均由室内实验测得。

5.3.3 驱油方案优化结果

应用典型注采模型，按年注采速度 1.8PV/a 对不同注入方案进行了敏感性分析，三元基本配方依据初步方案为 $[1.2\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)+0.2\%(\text{S})+1600\text{mg/L}(\text{P})] \times 0.35\text{PV}$ ，基本注入程序为水驱+0.0375PV 聚合物(浓度 1200 mg/L)的前置段塞+0.35PV 三元主段塞 $[1.2\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)+0.2\%(\text{S})+1600\text{mg/L}(\text{P})]+0.15\text{PV}$ 三元副段塞 $[1.2\%(\text{Na}_2\text{CO}_3)+0.1(\text{S})+1600\text{mg/L}(\text{P})]+0.2\text{PV}$ 聚合物(浓度 1200mg/L)的后续聚合物保护段塞+水驱到含水 98%。

1. 主段塞对驱油效果的影响

(1) 主段塞中碱浓度对驱油效果的影响

主段塞中碱(Na_2CO_3)浓度从0~2.0wt%的三元复合体系对驱油效果影响的预测结果见表5-2和图5-2,从图5-2中可以看出,在碱浓度0.8wt%之前,采收率提高值上升幅度较大。碱浓度在1.2wt%处出现了一个峰值,之后出现缓慢下降。因此结合室内研究结果,综合考虑确定碱浓度为1.2wt%。

表5-2 主段塞中碱浓度对驱油效果的影响

Tab. 5-2 The influence to oil displacement of alkali concentration in main slug

1200mg/L 聚合物前置 段塞(PV)	0.35PV(0.2%表面活性剂+碱+ 1600 mg/L 聚合物) 碱浓度(%)	1200mg/L 聚合物 保护段塞(PV)	提高采收率值(%)
0.0375	0	0.2	16.76
0.0375	0.4	0.2	18.78
0.0375	0.8	0.2	20.56
0.0375	1.2	0.2	20.76
0.0375	1.6	0.2	20.39
0.0375	2	0.2	20.04

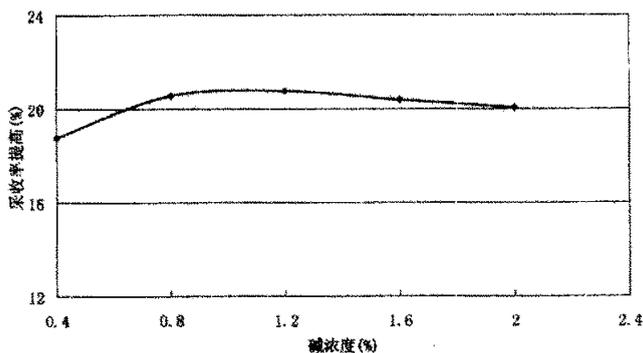


图5-2 主段塞中碱浓度对驱油效果的影响

Fig. 5-2 The influence to oil displacement of alkali concentration in main slug

(2) 主段塞中表面活性剂对驱油效果的影响

主段塞中表面活性剂浓度从0.05~0.4wt%的三元体系对驱油效果影响的预测结果见表5-3、图5-3,从图5-3可以看出,增加三元体系中的表面活性剂浓度采收率的提高值也相应增大,当表面活性剂的浓度增加到0.2wt%时,曲线的变化趋势减缓。表面活性剂浓度从0.1wt%到0.2wt%,提高采收率值从19.6%到20.58%,从数值模拟研究结果及室内岩心驱油实验评价情况(表面活性剂浓度用0.2wt%做的实验)考虑表面活性剂浓度应选0.2wt%。

表 5-3 主段塞中表面活性剂浓度对驱油效果的影响

Tab. 5-3 The influence to oil displacement of surfactant concentration in main slug

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	0.35PV(表面活性剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物) 表面活性剂浓度(%)	1200mg/L 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值 (%)
0.0375	0.05	0.2	17.15
0.0375	0.1	0.2	19.6
0.0375	0.2	0.2	20.58
0.0375	0.3	0.2	20.68
0.0375	0.4	0.2	20.87

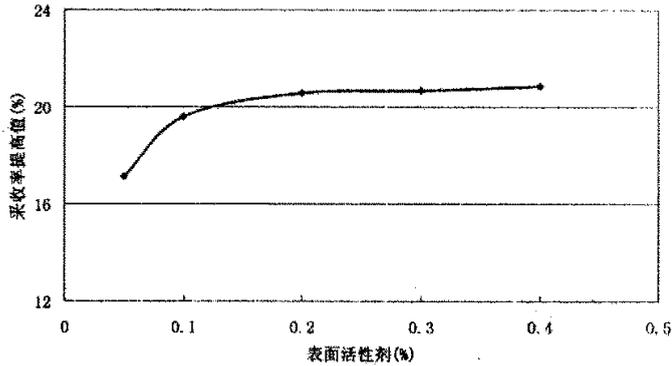


图 5-3 主段塞中表面活性剂浓度对驱油效果的影响

Fig. 5-3 The influence to oil displacement of surfactant concentration in main slug

(3) 主段塞聚合物浓度对驱油效果的影响

主段塞中聚合物浓度从0~2400mg/L的三元体系对驱油效果影响的预测结果见表5-4, 图5-4, 从预测结果可以看出, 增加三元体系中的聚合物浓度, 能显著的提高三元复合驱的驱油效果, 当聚合物的浓度在1600mg/L之前时对驱油效果的影响最大, 之后, 聚合物浓度对驱油效果的影响逐渐变小。

表 5-4 主段塞聚合物浓度对驱油效果的影响

Tab. 5-4 The influence to oil displacement of polymer concentration in main slug

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	0.35PV(0.2%表面活性剂+1.2%碱+聚合物) 聚合物浓度(mg/L)	1200mg/L 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值 (%)
0.0375	0	0.2	13.15
0.0375	400	0.2	15.03
0.0375	800	0.2	17.06
0.0375	1200	0.2	19.16
0.0375	1600	0.2	21.17
0.0375	2000	0.2	22.67
0.0375	2400	0.2	23.70

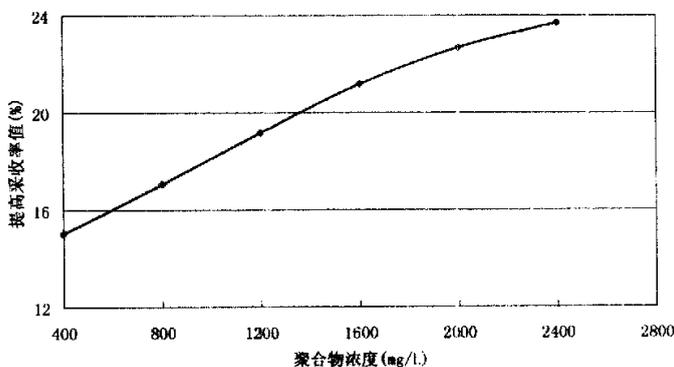


图 5-4 主段塞聚合物浓度对驱油效果的影响

Fig.5-4 The influence to oil displacement of polymer concentration in main slug

(4) 主段塞大小对驱油效果的影响

主段塞大小对驱油效果的影响的预测结果见表 5-5、图 5-5，预测结果表明，增大主段塞注入的 PV 数，驱油效果明显的提高，在注入段塞 0.35PV 之前，采收率都保持较好的增势，但从 0.35PV 以后增幅逐渐减慢。因此数值模拟初步确定主段塞大小为 0.35PV。

表 5-5 主段塞大小对驱油效果的影响

Tab. 5-5 The influence to oil displacement of big and small main slug

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	(0.2%表面活性剂+1.2%碱+1600 mg/L 聚合物)(PV)	1200mg/L 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值(%)
0.0375	0	0.2	6.52
0.0375	0.1	0.2	11.71
0.0375	0.2	0.2	16.33
0.0375	0.3	0.2	19.43
0.0375	0.35	0.2	20.58
0.0375	0.4	0.2	21.72
0.0375	0.5	0.2	23.30
0.0375	0.6	0.2	23.89

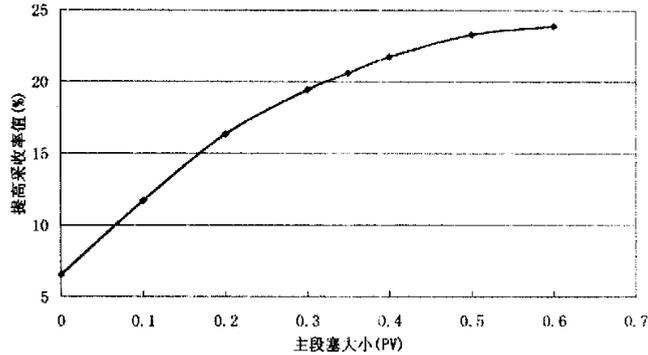


图 5-5 主段塞大小对驱油效果的影响

Fig. 5-5 The influence to oil displacement of big and small main slug

2. 前置聚合物段塞对驱油效果的影响

在三元复合驱主段塞为 $[1.2\%(\text{Na}_2\text{CO}_3) + 0.2\%(\text{S}) + 1600\text{mg/L}(\text{P})] \times 0.35\text{PV}$ 、后置 0.2PV 聚合物浓度为 $1200\text{mg/L}(\text{P})$ 的保护段塞的基础上，增加前置聚合物段塞对驱油效果影响的数值模拟预测结果如下：

(1) 前置聚合物段塞浓度对驱油效果的影响

注入 0.0375PV 不同浓度的聚合物前置段塞对三元复合驱驱油效果影响的预测结果见表 5-6、图 5-6，预测结果表明，随聚合物浓度的增大，驱油效果逐渐变好，但变化幅度很小，从 $400\text{mg/L} \sim 1600\text{mg/L}$ 采收率值只提高了 0.65% ，表明聚合物浓度对驱油效果影响不大。当聚合物浓度大于 1200mg/L 后，增幅减缓，可选择 1200mg/L 。

表 5-6 前置聚合物段塞浓度对驱油效果的影响

Tab. 5-6 The influence to oil displacement efficiency of prepositive polymer slug concentration

0.0375PV 聚合物前置段塞聚合物浓度(%)	0.2%表活剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物(PV)	1200mg/L 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值(%)
0	0.35	0.2	19.7
400	0.35	0.2	20.13
600	0.35	0.2	20.31
800	0.35	0.2	20.45
1000	0.35	0.2	20.57
1200	0.35	0.2	20.66
1400	0.35	0.2	20.72
1600	0.35	0.2	20.78

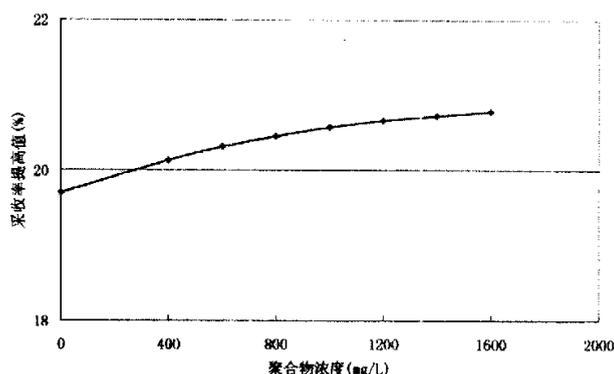


图 5-6 前置聚合物段塞浓度对驱油效果的影响

Fig. 5-6 The influence to oil displacement efficiency of prepositive polymer slug concentration

(2) 聚合物前置段塞大小对驱油效果的影响

注入浓度为 1200mg/L, 段塞大小从 0~0.15PV 的聚合物前置段塞对三元复合驱驱油效果影响的预测结果见表 5-7、图 5-7。从预测结果可以看出, 随注入段塞的增大, 驱油效果也相应增大, 当前置段塞大小增加到 0.05PV 以后, 采收率的增幅减缓。考虑到本次实验目的层为二类油层, 厚度较小, 因此前置段塞大小应小于 0.05PV。

表 5-7 前置聚合物段塞大小对驱油效果的影响

Tab.5-7 The influence to oil displacement efficiency of big or small of prepositive polymer slug

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	0.2%表活剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物(PV)	1200mg/L 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值(%)
0	0.35	0.2	19.7
0.01	0.35	0.2	19.95
0.025	0.35	0.2	20.29
0.05	0.35	0.2	20.72
0.075	0.35	0.2	20.9
0.1	0.35	0.2	21.04
0.125	0.35	0.2	21.1
0.150	0.35	0.2	21.17

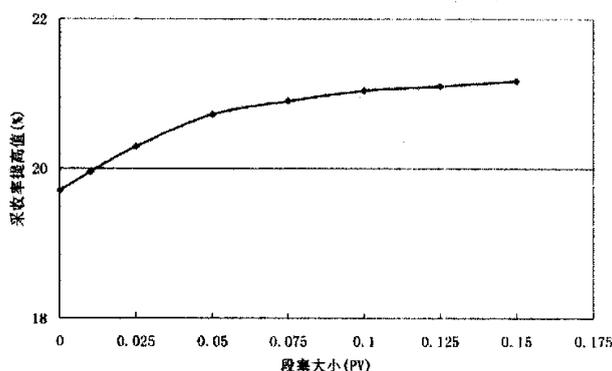


图 5-7 前置聚合物段塞大小对驱油效果的影响

Fig. 5-7 The influence to oil displacement efficiency of big or small of prepositive polymer slug

3. 聚合物后置段塞对驱油效果的影响

(1) 聚合物后置段塞浓度对驱油效果的影响

聚合物浓度从 0~1600mg/L 的后置聚合物段塞对驱油效果影响的预测结果见表 5-8、图 5-8。计算结果表明, 后置聚合物段塞浓度对提高三元复合驱的驱油效果影响显著, 随着聚合物浓度的增大, 采收率的提高值也逐渐增大, 从曲线变化趋势看, 其后置聚合物段塞的浓度在 1200mg/L 以后采收率的提高值逐渐减缓, 后置聚合物段塞的浓度在 1200mg/L 左右选择是相对合理的。

表 5-8 聚合物后置段塞浓度对驱油效果的影响

Tab. 5-8 The influence to oil displacement efficiency of postpositional polymer slug concentration

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	0.2%表面活性剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物(PV)	0.2PV 聚合物保护段塞聚合物浓度(%)	提高采收率值(%)
0.0375	0.35	0	17.77
0.0375	0.35	400	18.88
0.0375	0.35	600	19.41
0.0375	0.35	800	19.9
0.0375	0.35	1000	20.33
0.0375	0.35	1200	20.68
0.0375	0.35	1400	20.92
0.0375	0.35	1600	21.09

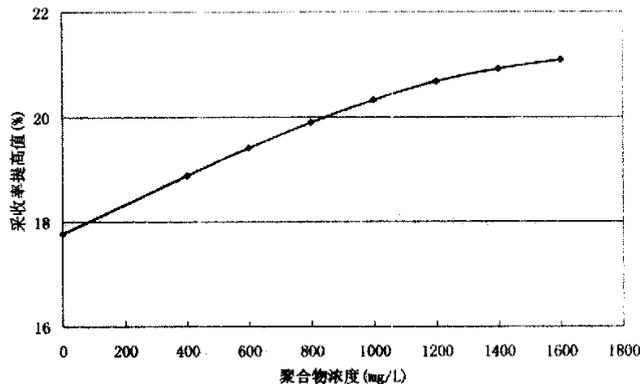


图 5-8 聚合物后置段塞浓度对驱油效果的影响

Fig. 5-8 The influence to oil displacement efficiency of postpositional polymer slug concentration

(2) 聚合物后置段塞大小对驱油效果的影响

后置 0~0.3PV 的聚合物段塞对驱油效果影响的预测结果见表 5-9、图 5-9, 从图中可以看出, 后置聚合物段塞在 0.2PV 前, 采收率提高值的增幅较大, 后置聚合物段塞为 0.2PV 时, 采收率提高值为 20.87%, 当后置段塞继续增加时, 采收率随段塞大小的增幅变小。考虑段塞太小后续水易突破, 因此数值模拟初步确定聚合物后置段塞大小 0.2PV。

表 5-9 聚合物后置段塞大小对驱油效果的影响

Tab. 5-9 The influence to oil displacement efficiency of big or small of postpositional polymer slug

1200mg/L 聚合物前置段塞(PV)	0.2%表活剂+1.2%碱+1600 mg/L 聚合物(PV)	0.2PV 聚合物保护段塞(PV)	提高采收率值 (%)
0.0375	0.35	0	17.77
0.0375	0.35	0.05	18.71
0.0375	0.35	0.10	19.65
0.0375	0.35	0.15	20.34
0.0375	0.35	0.20	20.87
0.0375	0.35	0.25	21.30
0.0375	0.35	0.3	21.54

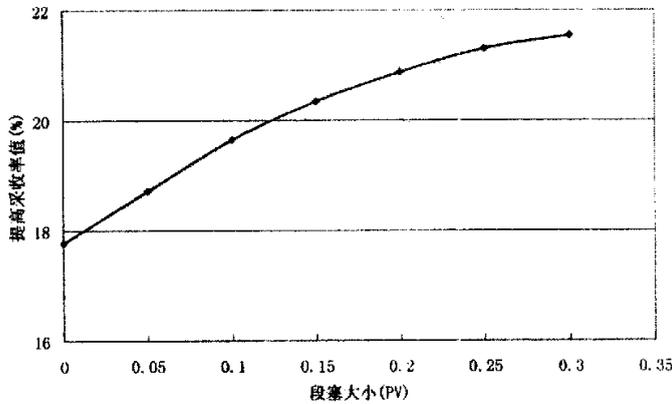


图 5-9 聚合物后置段塞大小对驱油效果的影响

Fig. 5-9 The influence to oil displacement efficiency of big or small of postpositional polymer slug

4. 副段塞对驱油效果的影响

在三元主段塞 0.30PV、0.35PV 的基础上增加不同大小的三元副段塞的预测结果见表 5-10、见图 5-10，从图中可以看出，当主段塞为 0.35PV 时，表活剂浓度在 0.1%和 0.2% 两种条件下，当副段塞增加到 0.10PV 后，采收率提高值的增幅均减缓，因此，从采收率的提高值来看，在保持三元主段塞 0.35PV，选择 0.1PV 的副段塞较为合适。当主段塞为 0.30PV 时，表活剂浓度在 0.1%和 0.2%两种条件下，当副段塞增加到 0.15PV 后，采收率提高值的增幅均减缓，因此，在保持三元主段塞 0.30PV 情况下，选择 0.15PV 的副段塞较为合适。而从采收率提高值来看，副段塞中表活剂浓度为 0.1%、0.2%对结果影响不大。因此，推荐副段塞中表活剂浓度为 0.1%较为合理。

表 5-10 三元副段塞大小对驱油效果影响

Tab.5-10 The influence to oil displacement efficiency of big or small of assistant polymer slug

0.35PV 主段塞(0.2%表面活性剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物)					0.30PV 主段塞(0.2%表面活性剂+1.2%碱+1600mg/L 聚合物)				
提高采收率 (%)	副段塞大小 0.1wt% (s) (PV)	提高采收率 (%)	副段塞大小 0.2wt% (s) (PV)	提高采收率 (%)	提高采收率 (%)	副段塞大小 0.1wt% (s) (PV)	提高采收率 (%)	副段塞大小 0.2wt% (s) (PV)	提高采收率 (%)
20.58	0	20.58	0	20.58	19.43	0	19.43	0	19.43
20.58	0.05	21.56	0.05	21.65	19.43	0.05	19.96	0.05	20.01
20.58	0.075	21.99	0.075	22.16	19.43	0.075	20.17	0.075	20.66
20.58	0.1	22.31	0.1	22.72	19.43	0.1	20.44	0.1	21.39
20.58	0.125	22.4	0.125	22.92	19.43	0.125	20.89	0.125	21.85
20.58	0.15	22.51	0.15	23.03	19.43	0.15	21.89	0.15	22.16
20.58	0.175	22.56	0.175	23.08	19.43	0.175	22.36	0.175	22.26
20.58	0.2	22.60	0.2	23.11	19.43	0.2	22.65	0.2	22.34

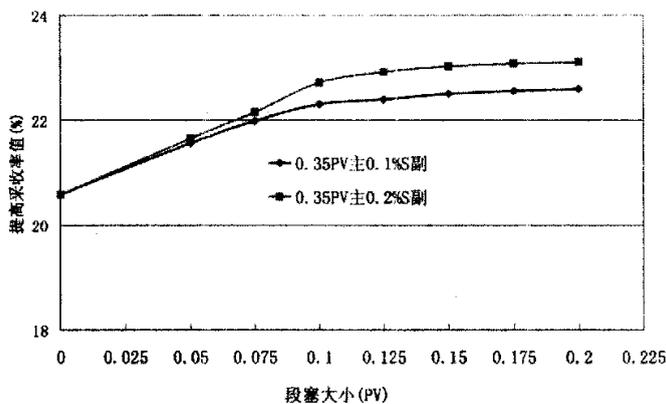


图 5-10 三元副段塞大小对驱油效果影响

Fig. 5-10 The influence to oil displacement efficiency of big or small of assistant polymer slug

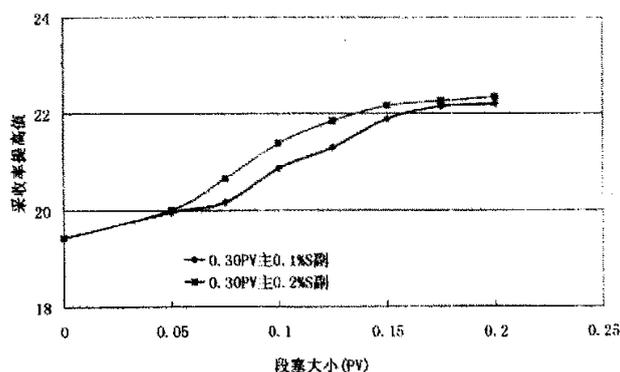


图 5-11 三元副段塞大小对驱油效果影响

Fig. 5-11 The influence to oil displacement efficiency of big or small of assistant polymer slug

根据以上数值模拟计算结果和物理模拟驱油实验结果,结合室内研究结果,初步确定三元体系配方、注入程序和段塞大小为:

- (1) 前置聚合物段塞: $0.0375PV \times 1200mg/L(P)$ 。
- (2) 三元主段塞: $0.35PV$ 配方 $1.2\%(Na_2CO_3) + 0.2\%(S) + 1600mg/L(P)$ 。
- (3) 三元副段塞: $0.10PV$ 配方 $1.2\%(Na_2CO_3) + 0.1\%(S) + 1600mg/L(P)$ 。
- (4) 后续聚合物保护段塞: $0.2PV \times 1200mg/L(P)$ 。
- (5) 后续水驱至中心井区综合含水 98%时结束。

本实验结论:

通过对大庆油田高台子二类油层三元复合驱注入程序及段塞优化设计,得到如下认识:

- (1) 复合驱体系具有碱、表面活性剂、聚合物浓度配比和段塞尺寸最佳值。注入时三元复合驱主段塞的注入量选择 $0.35PV$ 。
- (2) 具有前置牺牲段塞和后置保护段塞的三段塞注入方式优于单一段塞注入方式。
- (3) 基本注入程序为水驱 + $0.0375PV$ 聚合物(浓度 $1200mg/L$)的前置段塞 + $0.35PV$ 三元主段塞 [$1.2\%(Na_2CO_3) + 0.2\%(S) + 1600mg/L(P)$] + $0.15PV$ 三元副段塞 [$1.2\%(Na_2CO_3) + 0.1\%(S) + 1600mg/L(P)$] + $0.2PV$ 聚合物(浓度 $1200mg/L$)的后续聚合物保护段塞 + 水驱到含水 98%。
- (4) 在大庆油层非均质性条件下,进一步提高 ASP 驱油效果的主要途径是:开展 ASP 驱之前,注入较小的聚合物前置段塞;增大驱油体系粘度以提高 ASP 体系在油层中的波及体积;增注低表面活性剂浓度的 ASP(但仍为超低界面张力)副段塞以保证在驱油效率不变的条件下进一步降低化学剂费用,提高原油的最终采出程度。由此,采收率可由未优化时的 20%OOIP,提高到 30%OOIP 左右,进一步提高三元复合驱的技术经济效果。
- (5) 大庆油田三元复合驱后续聚合物保护段塞注入量为 $0.20PV$ 。

结 论

- (1) 通过对原油的族组成分离及复合体系界面张力评价, 得出原油族组成对形成复合体系低界面张力作用顺序为胶质>沥青质>芳烃>饱和烃。
- (2) 活性剂的分子量及其分布直接影响其溶解度, 也影响其它性质, 特别是对低界面张力性质有很大的影响。表面活性剂的烷基链越长, 分子量越高, 油溶性越强。从增溶油或水的特点看, 有一个比较合适的分子量范围。表面活性剂当量分布及平均当量与原油匹配越好, 则界面张力值越低。
- (3) 单纯的弱碱(Na_2CO_3)难以使活性剂与大庆原油形成理想的超低界面张力, 但通过强碱(NaOH)与弱碱(Na_2CO_3)按一定比例复配, 可以得到比较理想的效果。
- (4) 三元复合体系中聚合物的质量浓度大小对界面张力影响不大; 盐度在一定范围内增大, 能够降低最低界面张力值。
- (5) 经复配的烷基苯磺酸盐具有较高的界面活性, 与石油羧酸盐复配可产生较好的协同效应, 界面张力较复配前的降低很多。
- (6) 复配体系中, 表面活性剂的总浓度越高, 复配体系使最佳碱度降低越多; 也降低了达到超低界面张力的表活剂浓度值, 得到了较宽的界面张力区。
- (7) 筛选出了三元复合驱配方中各种化学剂的种类, 实验证明弱碱烷基苯磺酸盐与石油羧酸盐复配体系有很好的油水适应性, 能与不同厂原油和水形成超低界面张力, 由于 NaOH 的腐蚀性强, 碱剂选择为 Na_2CO_3 ; 根据增粘性和经济性原则, 选择了大庆炼化公司生产的1200万分子量聚合物。
- (8) 复配三元复合体系中磺酸盐相对于单独磺酸盐吸附量有明显下降, 复配体系中羧酸盐在吸附中起到了牺牲剂的作用, 部分的代替了磺酸盐的吸附。在最大吸附量处羧酸盐可以降低磺酸盐吸附损失约为 $0.6\mu\text{mol/g}$, 大约降低13.6%的吸附量。
- (9) 复合驱体系具有碱、表面活性剂、聚合物浓度配比和段塞尺寸最佳值。注入时三元复合驱主段塞的注入量0.35PV, 具有前置牺牲段塞和后置保护段塞的三段塞注入方式优于单一段塞注入方式。
- (10) 基本注入程序为水驱+0.0375PV 聚合物(浓度1200mg/L)的前置段塞+0.35PV 三元主段塞[1.2%(Na_2CO_3)+0.2%(S)+1600mg/L(P)]+0.15PV 三元副段塞[1.2%(Na_2CO_3)+0.1(S)+1600mg/L(P)]+0.2PV 聚合物(浓度1200mg/L)的后续聚合物保护段塞+后续0.1(S)+1600mg/L(P)]+0.2PV 聚合物(浓度1200mg/L)的后续聚合物保护段塞+后续水驱。

致 谢

本论文是在导师王克亮老师和杨振宇主任的悉心指导下完成的。从论文的选题到论文的撰写完成老师都给予了足够的重视和认真的指导，王老师和蔼可亲，平易近人的人格魅力以及关心学生的认真负责的态度使我受益匪浅，终生受益；杨主任的严格要求和严肃的科学精神给了我很大启示，在此真心地感谢两位导师在论文的完成过程中给予的帮助和指导。

在毕业设计的过程中还得到勘探开发研究院采收率二室么世春、周淑华、周昊和田燕春等师傅的帮助，在此一并表示诚挚的谢意。

参考文献

- [1] George J Stosur. EOR:Past, Present and What the Next 25 Years May Bring[C]. SPE 84864
- [2] 刘继德, 牛亚斌. 油田化学品. 中国物资出版社. 2001,10: 90-91
- [3] 沈平平, 俞稼埔. 大幅度提高原油采收率的基础研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001
- [4] Kim Y. H. Wasan D.T.. Effect of demulsifier portioning on the demulsification of water-in- crude oil emulsions. *Ind.eng .chem. res.* 1996,(35):63
- [5] 康万利, 董喜贵. 三次采油化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社. 1997:109~119
- [6] 张艳红, 李丽. 提高注入井聚丙烯酰胺粘度的研究. 黑龙江大学自然科学学报,1999, 16(4):27
- [7] 聂小斌, 刘娟. 油田水中聚丙烯酰胺的凝胶色谱法分析. 大庆石油地质与开发, 1997, 16 (3):11
- [8] 付美龙, 赵林. 碱/聚合物复合驱溶液中聚丙烯酰胺的稳定性. 武汉化工学院学报,2000, 22 (3) :23
- [9] 何勤功, 古大治. 油田开发用高分子材料[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990: 58
- [10] Li G B, Brooks B W. Prediction of average number of radicals per particle for emulsion polymerization[J]. *Polym SciPart A: Polym Chem*, 1993, 31: 2397
- [11] Nomura m, Kubo M. Kinetics of emulsion copolymerization. (III).Prediction of the average numer of radical perparticlein an emulsion copolymerization system [J]. *ApplPolySci*, 1983, 28: 2767~2776
- [12] 伍晓林, 张国印. 石油羧酸盐的研究及其在三次采油中的应用. 油气地质与采收率,2001, 8(1): 30
- [13] 郭志, 吴燕飏. 化学驱油中浊度法测定 HPAM 浓度的准确性.油田化学.1999, 16 (2) :24~27
- [14] 陆林伟.聚丙烯酰胺的应用与市场需求分析[J].精细石油化工进展, 2000, 1(4):17~19
- [15] 李季, 吕茂森. 驱油用耐温抗盐型三共聚物 ZYS 性能评价[J]. 化学工业与工程. 1999, 16(6) :15~18
- [16] 韩冬, 沈平平. 表面活性剂驱油原理及应用[M]. 石油工业出版社. 2001:121~123 215~219
- [17] 罗健辉, 卜若颖. 部分水解聚丙烯酰胺过滤因子研究[J].油田化学, 1998, 15 (3):

- 18~19
- [18] 张清林, 张宝军. 驱油用高相对分子量聚丙烯酰胺的制备. 化学工业与工程. 1999, 16 (5):32~35
- [19] 叶坚, 乔丽艳. 三次采油用聚丙烯酰胺相对分子质量的测定. 油气田地面工程, 2002, 21(3):17~18
- [20] 付美龙, 周克厚. 聚合物驱溶液中溶解氧对聚合物稳定性的影响. 西南石油学院学报, 1999, 21 (1):20~21
- [21] 高树棠, 苏树林译. 聚合物提高石油采收率[M]. 北京:石油工业出版社, 1996:38~40
- [22] Cayias J L, Schechater R S, Wade W H. Soc. Pet. Eng. J, 1976, Dec, 351.
- [23] Winsor P A. Solvent Properties of Amphiphile Compounds[C]. But-terworth, London, 1954.
- [24] Bourrel M, Chambu C. Soc. Pet. Eng. J, 1983, 23:327.
- [25] Doe P H, Schechter R S, Wade W H J. Colloid Interface Sci, 1977, 59:31
- [26] 李道山, 徐正顺, 郑凤萍. 葡北低渗透油田三元复合驱室内实验研究[J]. 大庆石油地质与开发. 2000. 18(6) :80~82
- [27] 杨振宇, 陈广宇. 国内外复合驱技术研究现状及发展方向[J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23 (5):94~95
- [28] 李建路, 何先华, 鹿守亮等. 三元复合驱注入段塞组合物理模拟实验研究[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(4):127~128
- [29] 郭万奎, 程杰成, 廖广志. 大庆油田三次采油技术研究现状及发展方向[J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21 (3):1~6
- [30] Cayias J L, Schechater R S, Wade W H. Soc. Pet. Eng. J, 1976, Dec, 351
- [31] Winsor P A. Solvent Properties of Amphiphile Compounds[C]. But-terworth, London, 1954
- [32] Bourrel M, Chambu C. Soc. Pet. Eng. J, 1983, 23:327
- [33] Doe P H, Schechter R S, Wade W H J. Colloid Interface Sci., 1977, 59:31
- [34] 韩冬, 程杰成, 廖广志等. 大庆油田三元复合驱矿厂试验综述. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(2):46
- [35] 陈广宇. 油田污水中有机物对复合体系界面张力的影响[J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21 (3):65~67
- [36] WANG DE MIN, CHENG JIECHENG. Summary of ASP Polots in Daqing Oilfield [C]. SPE 57288

- [37] 杨普华. 提高采收率研究的现状及近期发展方向[J]. 油气采收率技术, 1999, 6 (4)
- [38] 陈铁龙. 三次采油概论[M]. 北京: 石油工业出版社 2000: 15~16
- [39] 宋万超, 张以根等. 孤东油田碱-表面活性剂-聚合物复合驱油先导试验效果及动态特点[J]. 提高采收率技术, 1994, 1(2):8~12
- [40] P. Subkow, U.S. Patent No. 2288857 (July, 1972)
- [41] H.Y Jennings, Jr. C.E. Johnson, Jr., and C.D, McAuliffe, J. Pet. Tech., 1344 (December, 1974)
- [42] Castor, P.: "Recovery Mechanisms of Alkaline Flooding", Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, Plenum Press, NY, 1981
- [43] Martin F D, Oxely J C, Lin H. Enhanced recovery of a J/ sand crude oil with a combination of surfactant and alka-line chemicals [C]. SPE 14293, 1985
- [44] Gao Shutang, Li Huabin, Li Hongfu. Laboratory investigation of combination of alkaline/ surfactant/ polymer technology for Daqing enhanced oil recovery [C]. SPE, 27631, 1995
- [45] Gao Shutang, Li Huabin, Yang zhenyu, etal. The alka-line/ surfactant/ polymer pilot performance of saertu, west central, Daqing oil field[J]. SPE Reservoir Engineering, 1996, 11 (3) :181~188
- [46] 王云峰, 张春光, 侯万国. 表面活性剂及其在油气田中的应用, 北京:石油工业出版社, 1995
- [47] White, J.L, Philips, H.M, and Goddard J.E.J. Pet. Tech, Feb, 1973, 143~150
- [48] Doll, T.E.: Performance Data Through 1987 of the Isenhour Unit Sublette County, yomng, Polymer-Augmented Alkaline Flooding, Paper 17801 Prsented at the 1988 SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, May, 11~13
- [49] Holm, L. W., Robertson, S.D.: Polymer Flooding With high pH Chemicals, J. Pet. Tech., Jan. 1981, 161~172
- [50] Hong, S.A. Bae, J.H, Lewise, G. R., An evaluation of lignosulfonates as a sacrificial adsorbate in surfactant flooding. SPE Reservoir Engineering, 1987, 2: 17~25
- [51] 李道山, 廖广志等. 三元复合驱油液各组分在矿场试验中的滞留研究. 油田化学, 2001, 18(4): 362~366
- [52] 李之平, 巩效牧等. 用百里酚蓝-次甲基蓝混合指示剂测定阴离子表面活性剂[J]. 分析化学, 1984, 12(12): 1058~1061