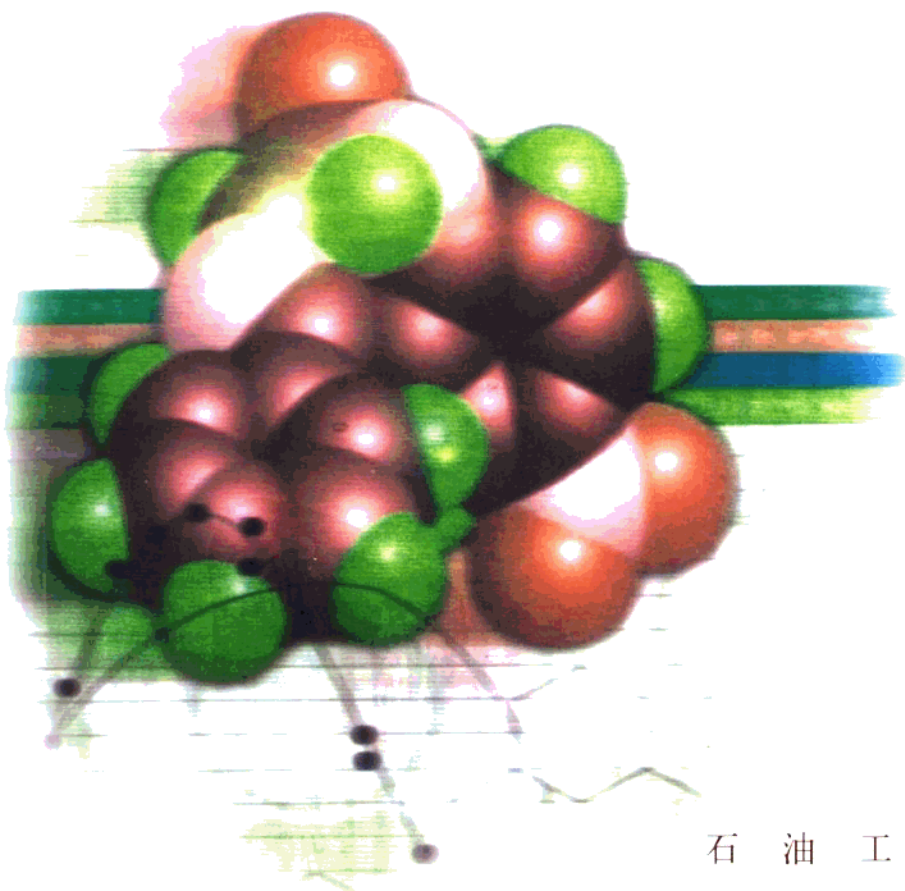


大幅度

提高石油采收率的 基础研究

沈平平 俞稼铺 主编

(2003—2004年)



石油工业出版社

大幅度提高石油采收率的 基础研究

(2003—2004 年)

沈平平 俞稼镛 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书为国家重点基础研究发展规划项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”2003年至2004年的部分研究成果,共收录论文28篇,其主要内容包括:驱油用表面活性剂的合成以及超分子结构研究、新型聚合物合成及溶液特性研究、驱油体系与原油组分的协同效应研究、化学剂在多孔介质内色谱分离研究、辫状河储层露头特征、油藏精细描述研究、复合驱物理模拟技术、复合驱数值模拟技术等。

本书可供从事提高石油采收率研究工作的技术人员及有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

大幅度提高石油采收率的基础研究(2003—2004年)/沈平平,俞稼镛主编.
北京:石油工业出版社,2004.9

ISBN 7-5021-4799-3

I. 大…

II. ①沈…②俞…

III. 采收率(油气开采) - 研究

IV. TE357

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099269 号

大幅度提高石油采收率的基础研究(2003—2004年)

沈平平 俞稼镛

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.cn

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技排版中心排版

印 刷:石油工业出版社印刷厂印刷

2004年9月第1版 2004年9月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:12.75

字数:326千字 印数:1-600册

定价:40.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《大幅度提高石油采收率的基础研究》

编委会

主 任：沈平平

副 主 任：俞稼镛

委 员：刘新厚 罗平亚 李妙贞 李明远

杨普华 贾爱林 颜捷先 李秀生

刘明新 袁士义 王红庄 赵 滩

前 言

“大幅度提高石油采收率的基础研究”是1999年批准立项的国家重点基础研究发展规划项目,在国家科技部2001年对34个项目的中期评估中,本项目得到了国家科技部及专家评估组的充分肯定和好评。按照中评估专家组的要求,本项目分为驱油体系、驱油体系与油藏的相互作用、油藏精细描述、物化渗流与数值模拟4个课题群。在首席科学家的主持下,以满足国家重大需求为项目研究的根本目的和目标,紧紧抓住“重大”、“基础”两个基本点,突出重点,交叉综合,充分发挥多领域、多专业、多学科的优势,通过交叉集成、综合研究,目前已经取得了重要进展。在廉价、高效驱油表面活性剂研究方面,提出了表面活性剂分子设计的总体思路,改变了过去完全靠经验摸索选择表面活性剂的方法;新型耐温抗盐聚合物的研制合成出了耐温抗盐的新型聚合物,改进了溶解性和稳定性,油田现场应用取得了明显的经济效益;油藏精细描述研究提出了充分利用地震、测井、露头研究以及地质知识库信息的油藏地质模型研究新思路,使得油藏描述基本达到了“厘米级 \times 10米级”的预期目标;高温、高压复杂驱动体系三维物理模拟技术以及油藏数值模拟并行计算技术为复合驱技术的应用提供了试验和模拟的手段。

为了更好地完成“大幅度提高石油采收率的基础研究”项目研究任务,同时也为了和国内提高采收率同行进行充分的学术交流,我们汇编了此论文集。

本次收录的论文都是项目中2003—2004年各课题的部分最新研究成果,均未在国内外公开刊物上发表。论文集共收录论文28篇,由各课题负责人和科研骨干编写,从驱油体系、驱油体系与油藏的相互作用、油藏精细描述、物化渗流与数值模拟4个方面,汇集了提高采收率研究方面的最新进展,可供从事提高石油采收率工作的技术人员及有关院校师生参考。

本书涉及的学科多、专业广,由于编写时间仓促,难免有不当或错误之处,敬请读者批评指正,并提出宝贵意见。

目 录

弱碱复合驱用烷基苯磺酸盐的研制·····	朱友益 沈平平 韩冬 王红庄 王哲(1)
石油羧酸盐复配体系中羧酸盐与磺酸盐相对吸附量的研究 ·····	黄宏度 何涛 吴一慧 万安(6)
原油组成对表面活性剂界面张力的影响 ·····	朱友益 魏国华 杨常青(10)
双子表面活性剂的粘度行为 ·····	韩利娟 陈洪 罗平亚(15)
TS-45型耐温抗盐聚合物的溶液特性研究·····	欧阳坚 王贵江 朱卓岩 孙广华(21)
疏水改性聚丙烯酰胺的增粘机理研究 ·····	陈洪 韩利娟 徐鹏 罗平亚(25)
疏水缔合羟乙基纤维素溶液性质及超分子聚集体结构研究 ·····	叶林 戴姗姗 黄荣华 代华(32)
苜蓿树枝体与丙烯酸杂化嵌段共聚物在水溶液中自聚集的 NMR 研究 ···	毛诗珍 望天志 缪希茹 方晓文 袁汉珍 杜有如 朱麟勇 李妙贞 王尔鉴(43)
稳态和动态荧光研究疏水缔合共聚物 P(AM/POEA)的自缔合行为和聚集体 ·····	戴玉华 吴飞鹏 李妙贞 王尔鉴(50)
中相微乳液微观结构动态变化过程的研究 ·····	靳志强 王涵慧 俞稼镛(59)
物化条件对短取代烷基萘磺酸盐与胜利原油界面张力的影响 ·····	楚艳苹 罗澜 张路 赵滩 李之平 俞稼镛(67)
油酸甲酯与表面活性剂协同效应机理研究 ·····	楚艳苹 罗澜 张路 王琳 赵滩 俞稼镛(71)
原油中界面活性组分与表面活性剂在油水界面的相互作用 ·····	彭勃 李明远 李鸿雁 赵锁奇 Harald Hoiland(79)
新型疏水缔合共聚物的油水界面扩张粘弹性研究 ·····	王宜阳 戴玉华 罗澜 张路 赵滩 李妙贞 王尔鉴 俞稼镛(88)
化学驱油体系通过孔隙介质流动色谱分离的预测模型 ·····	杨普华 翁蕊 张禹贞 王金勳 罗幼松(100)
辫状河储层露头剖面特征与规律——以山西大同露头剖面为例 ·····	贾爱林 何东博 于兴河(110)
成熟开发油田随机建模的地质约束与实现的优选原则 ·····	吕晓光 张永庆 潘懋 陈舒薇(117)
油田开发后期的相控建模·····	吕晓光 张永庆 陈兵 陈舒薇(124)
利用高分辨率地震信息建立密井网区储层骨架模型的新方法 ·····	郭燕华 袁士义 宋新民(130)
孤东七区西馆上段河流相高分辨率层序地层学研究 ·····	董春梅 林承焰 冯伟光 赵海朋(137)

流体流动单元条件约束下的测井储层参数求取方法	林承焰	赵海朋	袁新涛	车京虎(143)		
基于油藏数值模拟研究的地质模型评价方法	于金彪	宋道万	秦学杰	袁庆(149)		
油藏精细数值模拟及剩余油分布研究.....	宋道万	隋淑玲	于金彪	郭燕华(154)		
油藏开发流体动力地质作用——以胜坨油田二区为例	宋万超	孙焕泉	孙国	(161)		
三元复合驱提高石油采收率的三维物理模拟研究	王家禄	沈平平	陈永忠	贾旭	张祖波	田玉玲(167)
高温高压复杂驱动体系三维物理模拟系统研制	沈平平	秦积舜	王家禄	张祖波	徐晖	(177)
油藏数值模拟并行计算技术.....	宋杰	袁士义	邓宝荣	(183)		
孔隙网络的连通性对化学驱过程的影响.....	刘庆杰	沈平平	(192)			

弱碱复合驱用烷基苯磺酸盐的研制

朱友益 沈平平 韩冬 王红庄 王哲

(中国石油勘探开发研究院)

摘要 采用重烷基苯为主要原料,通过分段切割、分段磺化,然后混配的方法,研制出适合大庆油田弱碱复合驱用烷基苯磺酸盐主剂,将重烷基苯磺酸盐主剂与支链烷基苯磺酸盐或二甲基烷基苯磺酸盐复配可进一步扩大超低界面张力的碱浓度范围。合成的烷基苯磺酸盐表面活性剂抗稀释性好,与聚合物的配伍性良好,室内岩心驱油试验表明,弱碱 ASP 复合体系驱油效率比水驱驱油效率提高 20% 以上。

主题词 复合驱 表面活性剂 烷基苯磺酸盐 合成 界面张力

引言

三元复合驱是大幅度提高我国陆地老油田原油采收率的主要方法之一,目前制约三元复合驱推广应用的主要问题之一是缺乏性能优良的廉价驱油用表面活性剂。为了满足大庆油田三元复合驱对表面活性剂的需要,加快驱油剂开发速度,我国在“八五”、“九五”期间已投入大量的人力物力来加强复合驱用表面活性剂的研究,现已取得了很大进展。大庆油田采用国产烷基苯磺酸盐表面活性剂用以强碱体系三元复合驱现场试验已取得了良好效果。但试验研究中又不断出现一些新的问题,如矿场试验用配方体系均使用了较高浓度的强碱,在一些试验区发现油井结垢严重,检泵周期缩短,从而增加了采油的技术难度和附加成本,甚至直接影响油井的正常生产;其次,由于碱浓度高对三元体系粘度有较大影响,为了达到设计的流度控制能力,不得不增大了配方体系中聚合物的浓度,从而增加了驱油剂的成本;此外,采用的重烷基苯原料结构组成变化对产品性能的影响较大,以及表面活性剂对不同油水的适应性等。因此,有必要继续进行深入研究,研究适合低碱、弱碱驱油体系的系列主剂产品,且产品能适应不同类型的油藏特点,从而为复合驱在油田推广应用打下坚实基础。

一、原料、合成工艺及测试仪器

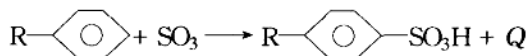
1. 原料

合成烷基苯磺酸盐主剂原料采用抚顺产的重烷基苯原料。重烷基苯价格便宜,原料来源广,重烷基苯的沸程大致在 300~450℃ 范围内。

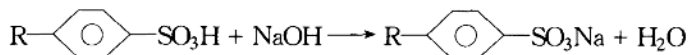
合成支链烷基苯磺酸盐原料是由锦州提供的丙烯齐聚支链烷基苯,合成二甲基烷基苯磺酸盐原料采用抚顺提供的重 α - 烯烃,经与二甲苯烷基化后制得的二甲基烷基苯。

2. 合成工艺

本研究采用三氧化硫(SO_3)作磺化剂,并采取膜式磺化反应技术。烷基苯磺化反应为:



磺化合成的磺酸用氢氧化钠进行中和得到烷基苯磺酸钠。中和反应为:



采用 SO_3 膜式磺化反应合成磺酸盐具有以下特点:生产效率高;无副产物;成本低;传热传质效果好;易实现工业化。

3. 测试仪器

界面张力测试采用 TEXAS-500 旋滴界面张力仪,测试温度为油田地层温度(对大庆原油 45°C),活性剂溶液配制用水为大庆采油厂注入污水,原油为大庆油田采油厂的电脱水原油。界面张力均指稳定 2h 的界面张力平衡值。

二、原料切割方案和合成试验

对抚顺产重烷基苯原料质谱场解析分析结果表明,重烷基苯相对分子质量分布较宽,平均相对分子质量约 400, R 基为 C_{13} 以上,主要在 $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{22}$ 左右。R 基主要为直链烷基,还有部分支链烷基、多烷基、烷基萘及苯环与环烷相连的烷基化合物茛满、萘满等。

由于抚顺产烷基苯的主产品是洗涤剂用十二烷基苯,为了提高主产品的质量,生产工艺条件会随产品需求作适当的调整,这种调整引起副产物重烷基苯的组成发生变化,重烷基苯原料组成的波动直接影响到合成的重烷基苯磺酸盐产品质量。为了避免原料组成变化对合成驱油用烷基苯磺酸盐产品性能的变化,借鉴工业表面活性剂大化工生产的做法,按照“原料精细化、多样化,产品系列化”的原则,提出了对抚顺产重烷基苯原料采取分段切割,分段磺化合成,然后混配的技术思路。这样不仅解决了重烷基苯原料波动对产品性能的影响,而且可根据不同的油水性质,合成出不同性质的烷基苯磺酸盐表面活性剂,以适应油水性质的变化。

根据重烷基苯原料特点,将原料按沸点不同切割成 4 个馏分,由于 IV 号馏分富集了茛满、萘满等重组分,这部分原料磺化时由于粘度大,非常容易发生副反应,合成产物溶解性差,界面活性很差,试验最终确定将该馏分去掉,只采用 I + II + III 段烷基苯分段磺化后根据原油性质进行混配。试验确定的原料切割方案和各切割馏分产率见表 1。切割馏分合成的烷基苯磺酸盐经适当混配后,对大庆采油三厂油水的界面张力测试结果列于表 2。表中数据可见,经分段切割、分段磺化和混配后,可在弱碱 Na_2CO_3 浓度 0.8%~1.2% 范围内使大庆采油三厂油水界面张力达到超低。

表 1 重烷基苯原料切割馏分

组分	馏点	产率, %	含量, %
I	263~360 $^\circ\text{C}$	30.63	30.63
II	360~380 $^\circ\text{C}$	59.24	28.61
III	380~400 $^\circ\text{C}$	74.78	15.54

表2 切割烷基苯磺酸盐按不同比例混配后界面张力随碱浓度变化

碱浓度, %	0.6	0.8	1.0	1.2
	界面张力, mN/m			
1	3.41×10^{-2}	5.56×10^{-3}	4.63×10^{-3}	3.22×10^{-2}
2	5.21×10^{-2}	6.65×10^{-3}	3.58×10^{-3}	2.88×10^{-2}
3	7.88×10^{-2}	2.15×10^{-2}	5.54×10^{-3}	2.67×10^{-3}
4	6.55×10^{-2}	3.61×10^{-2}	4.22×10^{-3}	4.72×10^{-3}
5	1.25×10^{-2}	9.55×10^{-3}	3.21×10^{-3}	5.78×10^{-3}

三、表面活性剂的复配

上述合成的重烷基苯磺酸盐主剂产品能使大庆油水在一定碱浓度范围内达到超低界面张力,但碱浓度范围还不够宽。为此,进行了支链烷基苯磺酸盐和二甲基烷基苯磺酸盐的合成和复配。重烷基苯磺酸盐主剂与支链烷基苯磺酸盐复配后对大庆采油三厂油水的界面张力列于表3,重烷基苯磺酸盐主剂与二甲基烷基苯磺酸盐复配后对大庆采油三厂油水的界面张力列于表4。表中数据可见,表面活性剂复配后,超低界面张力碱浓度范围得以拓宽,且产品性能稳定性得到提高。

表3 重烷基苯磺酸盐与支链烷基苯磺酸盐复配后的界面张力

序号	支链加入量, %	0.6	0.8	1.0	1.2
		界面张力, mN/m			
1	10	1.45×10^{-2}	3.98×10^{-3}	4.35×10^{-3}	7.65×10^{-3}
2	20	1.75×10^{-2}	3.66×10^{-3}	2.36×10^{-3}	6.13×10^{-3}
3	30	1.26×10^{-2}	4.56×10^{-3}	3.63×10^{-3}	7.57×10^{-3}

表4 重烷基苯磺酸盐与二甲基烷基苯磺酸盐复配后的界面张力

Na ₂ CO ₃ 浓度, %	0.6	0.8	1.0	1.2
	界面张力, mN/m			
1	6.98×10^{-3}	3.86×10^{-3}	5.01×10^{-3}	4.46×10^{-3}
2	6.52×10^{-3}	2.22×10^{-3}	7.60×10^{-3}	6.96×10^{-3}

试验最终确定重烷基苯磺酸盐产品与二甲基烷基苯磺酸盐产品复配得到了适合大庆采油三厂油水性质的弱碱复合驱表面活性剂配方,命名为WA-01,测定了与大庆采油三厂北三西井口油的界面张力活性图,如图1所示。图中数据可知,弱碱烷基苯磺酸盐WA-01与大庆采油三厂原油可以在较宽的范围内到达超低界面张力。在Na₂CO₃浓度为0.6%~1.2%,表面活性剂浓度0.05%~0.3%之间时界面张力可以达到 10^{-3} mN/m;在Na₂CO₃浓度0.8%~1.0%,表面活性剂浓度0.15%~0.25%之间时界面张力可以达到 10^{-4} mN/m;在Na₂CO₃浓度0.3%~1.4%,表面活性剂浓度0.05%~0.35%之间时界面张力可以达到 10^{-2} mN/m。

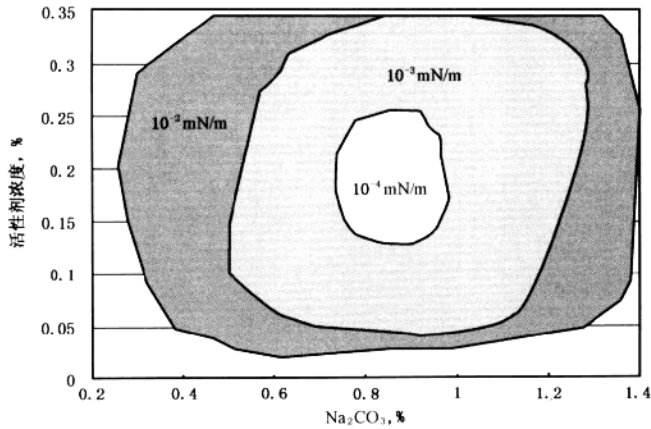


图1 与大庆采油三厂原油界面张力等值图

图2为弱碱烷基苯磺酸盐WA-01样品的界面活性长期稳定性实验,弱碱 Na_2CO_3 浓度1.2%,聚合物为大庆超高分子量HPAM(2200万),浓度1200mg/L,表面活性剂浓度0.2%。地层温度下放置3个月,复合体系界面张力稳定维持在超低界面张力。

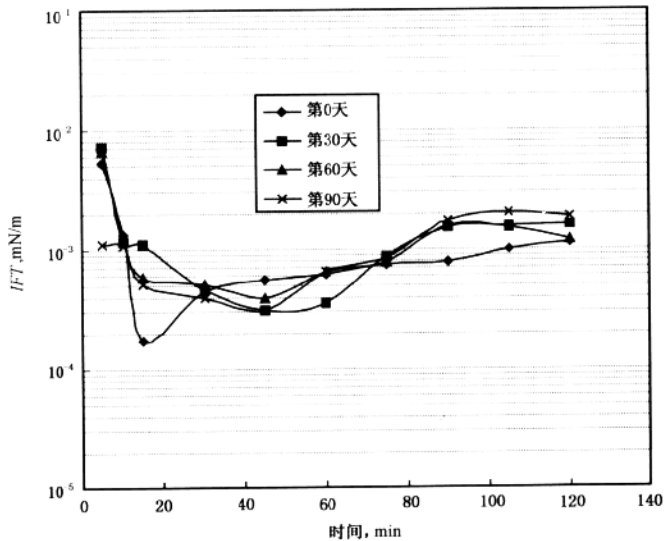


图2 界面张力随时间的变化
(活性剂0.2% + Na_2CO_3 1.2% + 1200mg/L HPAM)

四、驱油效率实验

为了评价弱碱驱油剂的驱油效果,使用大庆天然岩心研究了弱碱烷基苯磺酸盐配方体系的驱油效率,弱碱ASP体系配方为1.2% Na_2CO_3 + 0.2%表面活性剂 + 0.16%HPAM,注入方案为:0.3倍孔隙体积三元复合驱段塞,后续0.2倍孔隙体积聚合物保护段塞(0.12%)。实验

结果见表5。从驱油效率实验结果看,研制的弱碱烷基苯磺酸盐复合驱驱油效率比水驱提高22%~23%左右。驱油过程中也出现了乳化现象,但没有强碱体系明显。

表5 驱油效率试验结果

岩心编号		205—4	205—3
岩心参数	岩心直径,cm	3.83	3.83
	岩心长度,cm	7.10	7.25
	孔隙度,%	18.1	18.0
	空气渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$	1275	1290
	水相渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$	1120	1090
	含油饱和度,%	60.5	61.5
段塞组成和性质	主段塞组成	0.2% WA—01 1.2% Na_2CO_3 0.16% HPAM	0.2% WA—01 1.2% Na_2CO_3 0.16% HPAM
	界面张力(120min),mN/m	6.7×10^{-3}	6.7×10^{-3}
	主段塞粘度,mPa·s	23.6	23.6
	主段塞注入量,孔隙体积倍数	0.3	0.3
	保护段塞组成	0.12% HPAM	0.12% HPAM
	保护段塞注入量,孔隙体积倍数	0.2	0.2
	水驱采收率,%(原始原油储量)	41.6	42.1
	化学驱提高采收率,%(原始原油储量)	22.7	23.2
	总采收率,%(原始原油储量)	64.3	65.3
乳化现象	较明显	较明显	

五、结 论

(1)采用重烷基苯为原料, SO_3 磺化合成工艺,通过分段切割、分段磺化合成,然后混配的技术思路,合成的烷基苯磺酸盐主剂能使大庆采油三厂油、水界面张力在 Na_2CO_3 浓度0.8%~1.2%范围达到超低。

(2)重烷基苯磺酸盐主剂与支链烷基苯磺酸盐或二甲基烷基苯磺酸盐复配后可进一步拓宽降低油水界面张力的碱浓度范围。最终复配得到的弱碱复合驱用烷基苯磺酸盐产品界面性能优良,超低界面张力碱浓度范围宽,抗稀释性好,体系界面活性稳定性好。

(3)岩心驱油试验结果表明,研制的烷基苯磺酸盐表面活性剂弱碱 ASP 复合体驱油效率比水驱驱油效率提高20%以上。

参 考 文 献

- [1] 杨承志,韩大匡等著. 化学驱油理论与实践. 北京:石油工业出版社,1996
- [2] 韩冬,沈平平编著. 表面活性剂驱油原理及应用. 北京:石油工业出版社,2001
- [3] 姚蒙正,程倡伯,王家儒编著. 精细化工产品合成原理. 北京:中国石化出版社,1992

石油羧酸盐复配体系中羧酸盐与磺酸盐相对吸附量的研究

黄宏度 何涛 吴一慧 万安

(江汉石油学院)

摘要 用静吸附和动吸附的方法研究了石油羧酸盐和重烷基苯磺酸盐复配体系中各组分的吸附量,计算出羧酸盐和磺酸盐在吸附后的浓度比。结果表明,在接近实际驱油过程的液固比范围,上述复配体系在吸附后石油羧酸盐和重烷基苯磺酸盐浓度比均能大致保持不变。

主题词 复配体系 石油羧酸盐 重烷基苯磺酸盐 吸附 色谱分离

我们近年来的研究表明:石油羧酸盐和重烷基苯磺酸盐的复配体系不但在强碱体系下有很好的界面活性,而且不用NaOH,甚至不用任何碱的情况下均可以得到很好的界面活性。石油羧酸盐的廉价及其与重烷基苯磺酸盐的优良复配性能^[1]可能带来巨大的应用潜力,引起了人们的关注。然而,一个好的表面活性剂体系不仅要有好的初始界面活性,而且要在进入地层即吸附后仍能保持较好的界面活性。对于石油羧酸盐和重烷基苯磺酸盐的复配体系,重要的是这两种表面活性剂在吸附后能保持它们的配比大致不变,不会因为色谱分离而使活性下降,这就需要进行复配体系的吸附研究。

本文分别用静吸附和动吸附的方法研究了石油羧酸盐复配体系中羧酸盐和磺酸盐的吸附量,计算出它们在吸附后的浓度比。结果表明:在接近实际驱油过程的液固比范围,吸附后复配体系中羧酸盐和磺酸盐的浓度比均能大致保持不变。

一、实验部分

1. 实验材料

石油羧酸盐 O126 为实验室自制,石油羧酸盐 IC0435 产自大庆,有效浓度均为 20% 左右。重烷基苯磺酸盐 ORS-41 为美国 Witco 公司出品的石油磺酸盐,有效浓度为 50% 左右。重烷基苯磺酸盐 WGN 产自大庆,有效浓度为 50% 左右。文中表面活性剂在体系中的浓度均指商品浓度。

NaOH、NaCl、Na₂CO₃ 均为化学纯试剂。

所有溶液均用大庆采油四厂净化水配制,水的总矿化度 4328.32mg/L,其中 Ca²⁺ 20.04mg/L, Mg²⁺ 1.22mg/L, Na⁺ 1361.6mg/L, CO₃²⁻ 150.05mg/L, HCO₃⁻ 1988.15mg/L, Cl⁻ 797.85mg/L, SO₄²⁻ 14.41mg/L。

大庆油砂由大庆储层岩心经有机溶剂抽提、烘干、粉碎而得;人造岩心由刚玉砂和胶结剂磷酸铝烧结压制而成,江汉油田研究院产品。

2. 实验方法

通常的吸附研究均把岩心饱和吸附时的吸附量作为评价表面活性剂吸附损失的标准,此时液固比数值很大,往往高达 40~60 以上^[2,3]。然而,饱和吸附量仅能反映地层岩石吸附表面活性剂的极限情况,与实际驱油过程中表面活性剂的吸附损失相差甚远,所以我们在研究中计算了和实际驱油过程相近的液固比范围,并据此进行吸附实验。经过计算,液固比应为 1:3~1:4,较接近驱油实际情况,本工作试验中液固比范围定为 1:8~8:1。选定液固比之后,在具塞量筒中称取相应质量的岩心粉,加入大庆采油四厂的模拟水预饱和并分出上层清液后,将配入电解质的表面活性剂溶液(体积比由液固比确定)加入,吸附后移出上层液体测定其羧酸盐和磺酸盐的浓度,由吸附前后的浓度差分别计算羧酸盐和磺酸盐的吸附量。

二、结果与讨论

1. 石油羧酸盐复配体系中羧酸盐和磺酸盐相对吸附量的研究

1) 用人造岩心粉进行石油羧酸盐复配体系相对吸附量的研究

配置表面活性剂复配体系,石油羧酸盐(OI26)商品浓度为 0.24%,重烷基苯磺酸盐(WGN)商品浓度为 0.06%。上述表面活性剂复配体系中配入不同电解质:(1)NaOH 0.9%;(2)NaCl 0.9%;(3)NaCl 0.75%,Na₂CO₃ 0.15%;(4)Na₂CO₃ 0.9%;(5)不加电解质。

图 1 和图 2 分别为上述复配体系在不同液固比下磺酸盐和羧酸盐的吸附量。我们看到:加入电解质后,无论是羧酸盐还是磺酸盐的吸附量均增高。加入的几种电解质中,Na₂CO₃ 的吸附量最低,这是因为 CO₃²⁻ 有较大的水化体积,使水结构的刚性降低较多,表面活性剂的溶解度相应较高^[4]。图 3 比较了在不同液固比下该复配体系吸附前后的羧酸盐与磺酸盐浓度比,它表明在接近实际驱油过程的液固比范围,吸附前后羧酸盐和磺酸盐的比例大致接近。

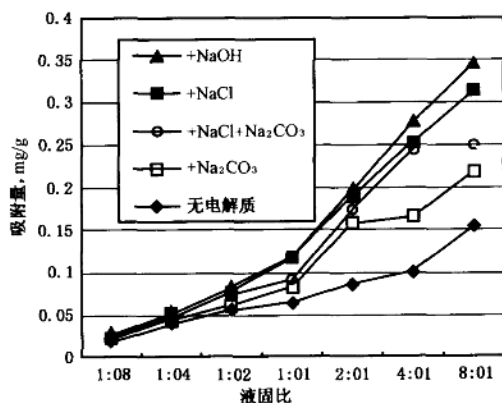


图 1 石油羧酸盐(OI26)与重烷基苯磺酸盐复配体系含不同电解质体系的羧酸盐吸附量

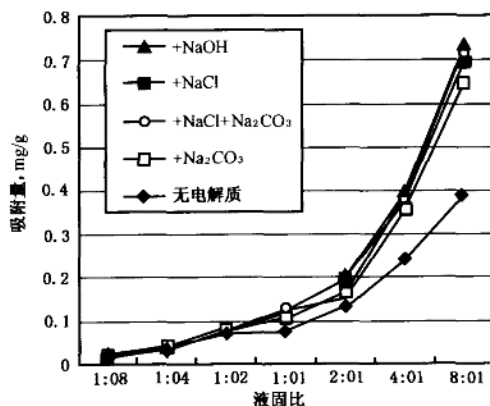


图 2 石油羧酸盐(OI26)与重烷基苯磺酸盐复配体系含不同电解质体系的磺酸盐吸附量

2) 用大庆油砂进行石油羧酸盐复配体系相对吸附量的研究

在大庆进行石油羧酸盐工业生产装置试运后,我们用大庆油砂对石油羧酸盐工业产品与重烷基苯磺酸盐(WGN)的复配体系进行了相对吸附量的研究。由于 NaOH 存在于三元复合

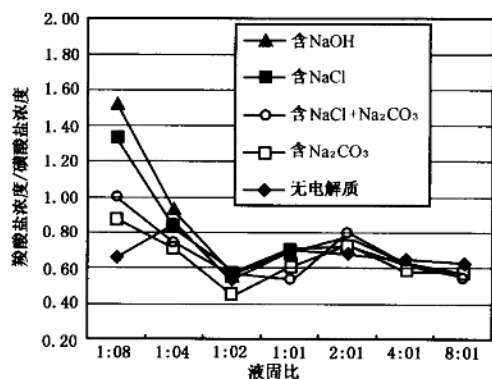


图3 石油羧酸盐(OI26)与重烷基苯磺酸盐复配体系吸附前后羧酸盐/磺酸盐浓度比(羧酸盐/磺酸盐初始摩尔浓度比0.7971)

驱油体系造成了严重的地层伤害,用 Na_2CO_3 这类碱性较弱的碱代替 NaOH 进行复合驱是今后的必然之路,所以这次着重做了 Na_2CO_3 作为碱剂的吸附试验,复配体系中石油羧酸盐商品浓度为 0.533%,重烷基苯磺酸盐(WGN)的商品浓度为 0.067%, Na_2CO_3 浓度为 1.0%。

表1为该体系在不同液固比下羧酸盐和磺酸盐的吸附量及吸附后羧酸盐和磺酸盐的浓度比。用大庆油砂作复配体系的吸附试验,在接近实际驱油过程的液固比范围,吸附后羧酸盐和磺酸盐的比例仍能大致保持不变。由于吸附前后复配体系各组分相对含量的变化程度和色谱分离的程度紧密相关,上述实验结果表明石油羧酸盐和重烷基苯磺酸盐的复配体系发生严重色谱分离的可能性较小。

表1 石油羧酸盐 IC0435 与重烷基苯磺酸盐复配体系的吸附量

(含 1.0% Na_2CO_3) 及吸附后二者浓度比

液固比	羧酸盐吸附量, mg/g	磺酸盐吸附量, mg/g	$c_{\text{羧酸盐}}/c_{\text{磺酸盐}}, (\text{mmol/L})/(\text{mmol/L})$
1:8	0.0248	0.0225	0.6896
1:4	0.0400	0.042	0.9063
1:2	0.0713	0.072	0.8684
1:1	0.1339	0.140	0.8974
2:1	0.2506	0.256	0.8809
4:1	0.4147	0.464	0.9333
8:1	0.6221	0.864	1.0213

注:羧酸盐和磺酸盐的初始摩尔浓度比值为 0.8919。

2. 用人造岩心驱油试验驱出液研究驱油过程中羧酸盐和磺酸盐的相对吸附量

表2是室内岩心驱替试验中,不同驱出液体积(孔隙体积倍数)时,驱出液活性剂含量及其与原始浓度的比值(驱油前体系中石油羧酸盐与磺酸盐 ORS-41 浓度分别为 0.077%, 0.082%)。图4是活性剂吸附后与吸附前浓度比 c/c_0 随驱出液体积(孔隙体积倍数)变化的曲线。

表2 室内岩心试验驱出液中活性剂含量及 c/c_0 值

	1	2	3	4	5	6
羧酸盐浓度, $10^{-3}\%$	0.00	0.00	6.52	4.32	2.08	0.98
磺酸盐浓度, $10^{-3}\%$	0.00	0.20	6.42	5.04	3.07	1.48
驱出液体积, 孔隙体积倍数	0.31	0.69	1.41	2.07	2.76	3.49
羧酸盐吸附后与吸附前浓度比 c/c_0	0	0	0.085	0.056	0.027	0.013
磺酸盐吸附后与吸附前浓度比 c/c_0	0	0.002	0.078	0.061	0.037	0.018

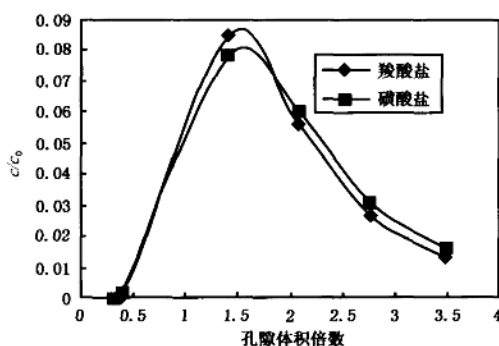


图4 活性剂吸附后与吸附前浓度比 c/c_0 随驱出液体体积变化的曲线

从表2及图4可以看出,羧酸盐 c/c_0 的变化趋势与磺酸盐的 c/c_0 基本一致,这说明在和岩心接触后表面活性剂复配体系中的羧酸盐和磺酸盐的比例基本保持不变,没有发生明显的色谱分离现象^[5],因此能够保持较好的界面活性并具有较好的驱油能力(该次实验三元复合驱提高采收率21.23%原始原油储量)。

参 考 文 献

- [1] 黄宏度,吴一慧,王尤富等.石油羧酸盐和磺酸盐复配体系的界面活性.油田化学,2000,17(1):69~72
- [2] 侯吉瑞,康万利,吴文祥等.石油羧酸盐表面活性剂在油砂上的静吸附研究.大庆石油地质与开发,1995,14(1):44~47
- [3] 侯吉瑞,康万利,吴文祥等.石油羧酸盐在高岭土上静吸附规律的实验研究.油田化学,1994,11(4):340~344
- [4] T. G. Arf et al. Enhanced Oil Recovery Using Penn State Surfactant. SPE12308, 1983
- [5] J. H. Harwell. Surfactant Chromatographic Movement: An Experimental Study. AIChE, 1985,31(3):415~427

原油组成对表面活性剂界面张力的影响

朱友益¹ 魏国华² 杨常青²

(¹ 中国石油勘探开发研究院, ² 北京科技大学)

摘要 对原油进行了馏分分离和化学族组成分离,采用烷基苯磺酸钠表面活性剂对分离得到的原油馏分和活性组分进行了界面张力测试。结果表明原油馏分和活性组分对表面活性剂界面张力影响显著,其中高沸点馏分和高沸点烃类的化学结构对烷基苯磺酸盐降低油水界面张力影响最大。

关键词 原油馏分 活性组分 烷基苯磺酸盐 表面活性剂 界面张力

引言

原油是一种组分极其复杂的混合物,主要由烃类和有机非烃类衍生物所组成的。原油组成可以从三方面考虑:一是元素组成;二是馏分组成,即指各个不同沸点范围的馏分在原油以及产品中的含量;三是化学组成,即指原油及其产品中烃类及非烃类的化合物的含量。原油中的有机非烃类化合物主要是含氧、硫、氮的有机化合物、胶质、沥青状物质和少量的金属有机化合物,其存在于原油的各个馏分中,但主要集中在重馏分和渣油中。多年来的研究和实践过程中,人们已经认识到原油中所含的非烃类物质,特别是胶质和沥青状物质对油水界面性质具有显著的影响。由于不同油田、不同区块原油性质不同,甚至同一油田同一区块在不同的开采阶段原油组成也发生变化,因而研究原油组成对界面活性的影响有助于我们找出原油中对油水界面张力影响的主要因素,这样有助于我们针对不同性质的油水优化不同的化学驱用表面活性剂配方。

一、原油组分分离和实验药剂

1. 原油组分分离

采用实沸点蒸馏先将大庆油田原油切割成具有不同沸点范围的馏分油,接着对中、高沸点馏分和减压渣油进行化学族组分分离。从而得到具有不同平均相对分子质量的胶质组分、石蜡组分和具有不同化学组成和结构的烃类组分(图1)。

原油组分分离制备步骤为:

(1)使用实沸点蒸馏装置将原油样品分别切割为:初溜~200℃,200~350℃,350~400℃,400~500℃,以及大于500℃减压渣油五段馏分,各馏分分离结果列于表1。