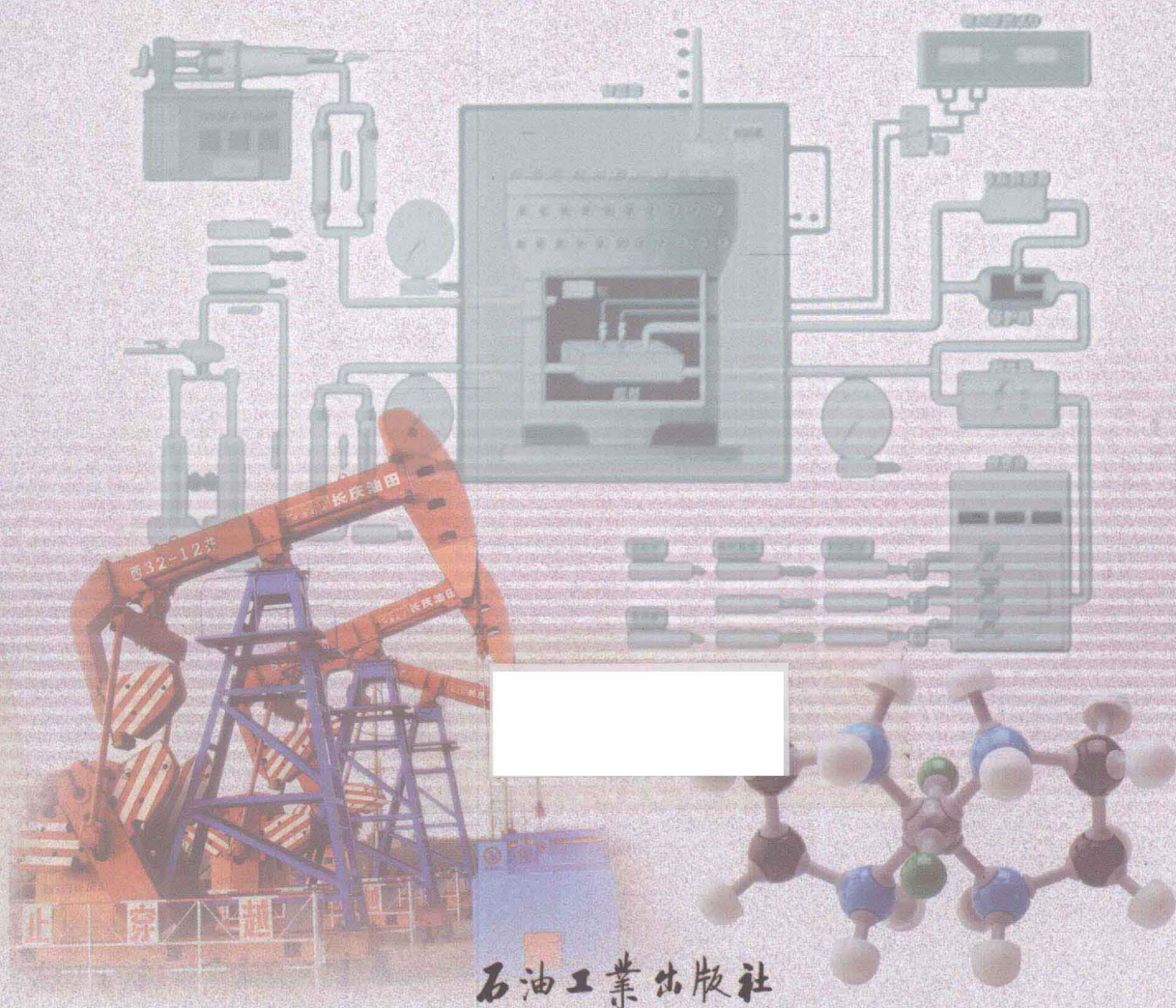


FUNDAMENTAL STUDY ON ENHANCED OIL RECOVERY BY
CHEMICAL FLOODING AND MICROBIAL FLOODING

化学驱和微生物驱提高 石油采收率的基础研究

袁士义◎主编



石油工业出版社

化学驱和微生物驱提高 石油采收率的基础研究

袁士义 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本论文集共收录论文 38 篇,从分子设计理论及驱油剂合成、化学驱油和破乳机理、物理化学复杂渗流理论、剩余油分布数字化定量描述、精细物理模拟和数值模拟方法、微生物驱油机理及菌种培育等方面,汇集了三次采油研究方面的最新进展。

本书可供从事三次采油,特别是化学驱和微生物驱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

化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究/袁士义主编.
北京:石油工业出版社,2010.8
ISBN 978-7-5021-7511-5

I. 化…

II. 袁…

III. ①化学驱油-采收率(油气开采)-研究

②微生物-驱油-采收率(油气开采)-研究

IV. TE357.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 230634 号

化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究

袁士义 主编

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.com.cn

编辑部:(010)64523536 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技有限公司

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2010 年 8 月第 1 版 2010 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:17.75

字数:446 千字 印数:1—1000 册

定价:70.00 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

《化学驱和微生物驱提高 石油采收率的基础研究》

编 委 会

主 任：袁士义

副主任：沈平平

委 员：王毅琳 罗平亚 李秀生 刘明新 程杰成
贾爱林 吴晓磊 钟太贤 王红庄 罗 凯
朱 斌

前 言

根据我国油藏特点,经过对注水开发油田提高石油采收率的两次潜力分析,确定了化学驱为我国油田提高石油采收率的主攻方向。经过 40 多年的努力,我国化学驱提高石油采收率技术取得了重大进展,特别是聚合物驱提高石油采收率技术已经从简单的探索试验进入到了大规模工业性应用的阶段。为加强化学驱基础研究,中国石油天然气集团公司和中国科学院共同承担了国家 973 项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”(1999—2004 年)。历经 5 年的研究,在强碱驱油剂体系研制、油藏精细描述、渗流机理和模拟研究等方面取得了重大突破,同时研究成果在油田矿场先导试验中得到了应用和验证,取得了令人鼓舞的效果,复合驱工业化矿场试验相继展开。

为进一步解决现场应用中存在的重大基础问题,2005 年,中国石油天然气集团公司、中国科学院、中国石油大庆油田公司等又承担了国家 973 项目“化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究”(以下简称项目)。针对化学驱分子设计理论及高效、廉价、低(无)储层伤害驱油剂合成,化学驱油和破乳机理及物理化学复杂渗流理论,剩余油分布数字化定量描述及精细模拟方法,微生物驱油机理及适宜菌种生物工程培育方法 4 个科学问题开展基础与应用基础研究,目标是发展量化分子设计和物理化学渗流两个理论,合成出低(无)储层伤害表面活性剂,以及适合中、低渗透率储层的和耐高温、高盐的两类高效聚合物化学驱油剂,建立剩余油分布数字化定量描述、化学驱精细模拟及复杂产出液高效分离三种新方法,同时探索微生物提高石油采收率的新方法,为形成大幅度提高石油采收率技术提供理论基础和科学依据,并在应用地区提高石油采收率 5%~15%。

2007 年 12 月,项目通过科技部专家组的中评估,得到高度认可和好评。项目进入良性发展阶段,全面完成了前三年的计划任务并有所超前和扩展,为圆满完成项目 5 年任务、实现最终目标打下了坚实的基础。为了系统总结项目三年多来取得的主要成果,更好地和国内外三次采油同行进行充分的学术交流,我们汇编了本文集。

本论文集共收录论文 38 篇,由各课题负责人和科研骨干编写。本文集分别从分子设计理论及驱油剂合成、化学驱油和破乳机理、物理化学复杂渗流理论、剩余油分布数字化定量描述、精细物理模拟和数值模拟方法、微生物驱油机理及菌种培育等方面,汇集了三次采油研究方面的最新进展,可供从事三次采油,特别是化学驱和微生物驱工作的技术人员及有关院校师生参考。

本文集涉及的学科多、专业广,由于时间仓促,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。

本文集得到国家 973 计划(G2005CB221300)和“提高石油采收率国家重点实验室”(中国石油勘探开发研究院)资助,在此一并表示感谢!

目 录

化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究	袁士义	王红庄(1)
表面活性剂界面张力的 QSPR 研究	张 群 黄 旭	王毅琳(13)
超低界面张力形成机理及表面活性剂结构设计的探索	李宗石	乔卫红(24)
驱油用表面活性剂结构与性能关系研究	王红庄 王 哲 沈平平	韩 冬(27)
驱油用烷基醇醚硫酸盐合成及界面活性研究	朱友益 杨常青 侯庆锋 王 哲 宁张磊	(35)
驱油用磺酸盐表面活性剂的研究进展	宁张磊 范慧俐 朱友益 侯庆锋	(39)
石油羧酸盐复配体系在弱碱、无碱条件下的界面活性及应用前景	黄宏度 何 归 陈 勇 陈友猛 张 群	(44)
驱油用新型耐盐聚合物的溶解速度测定方法研究	罗文利 韩 冬 韦 莉 林庆霞 樊 剑	(53)
辫状梳形聚合物室内研究	罗健辉 朱怀江 王平美 白凤鸾 刘玉章	(60)
疏水缔合聚丙烯酰胺特性黏数测定的影响因素研究	冯茹森 郭拥军 罗平亚	(68)
后水解法生产聚丙烯酰胺的关键技术研究	罗健辉 卜若颖 白凤鸾 王平美 刘玉章	(73)
低渗透油藏 GL-45 耐盐功能性聚合物的制备及性能评价研究	朱卓岩 欧阳坚 李景岩 韩永华 唐 生 王贵江	(78)
抗盐碱星形聚合物的合成和性能评价	罗文利 韩 冬 韦 莉 林庆霞 樊 剑	(82)
应用星形抗温耐盐聚合物的可动凝胶配方室内研究	罗文利 马德胜 韦 莉 林庆霞 樊 剑 侯庆峰 朱友益	(93)
溶胀胶团法测定新型耐盐水溶性高分子溶解速度的应用	罗文利 韩 冬 韦 莉 林庆霞 樊 剑	(100)
碱与大庆原油作用对油水界面性质的影响	林梅钦 徐学芹 李明远 张 维 董朝霞	(104)
ASP 强碱体系对原油的乳化特性研究	张立娟 岳湘安 郭振杰 李先杰	(110)
ASP 体系与原油乳状液形成及稳定机理探讨	赵凤兰 岳湘安 侯吉瑞 李 凯	(117)
化学驱水溶液—原油—岩石三相系统中的接触角研究	袁 红 翁 蕊 朱友益 韩 冬 王红庄	(123)
新型弱(无)碱驱油用聚合表面活性剂的研究进展	张 群 朱友益 马德胜 宋新民	(132)

碱对超低界面张力形成及界面膜扩张流变性的影响	马 丽	侯吉瑞	赵凤兰	(140)			
在多孔介质中运移时乳状液粒径变化及其影响因素	李先杰	岳湘安	杨东东	丛 娟	张立娟	(147)	
乳状液在多孔介质中的运移特征及对波及效率的影响	岳湘安	李先杰	杨东东	张立娟	(153)		
弹性对驱油效率作用的室内实验研究	姜海峰	王德民	夏惠芬	(160)			
复合驱非线性渗流试井理论研究	廖新维	梁光跃	廖红梅	(166)			
三元复合驱采出液用破乳剂	张付生	张雅琴	汪 芳	(173)			
复合驱采出污水中 HPAM 的分析和表征	刘国良	仪晓玲	赵振兴	马自俊	(178)		
密井网区三角洲分流河道单砂体精细解剖	程立华	贾爱林	杨会东	黄 勇	(184)		
谱分解技术在河流三角洲相砂体预测中的应用研究	胡水清	刘文岭	王玉学	王经荣	(193)		
高含水油田发展油藏地球物理技术的思考与实践	刘文岭	韩大匡	胡水清	王大兴	朱文春	李树庆	(200)
数字化精细油藏描述程序方法探讨	贾爱林	程立华	郭建林	(208)			
三元复合驱化学剂浓度变化的实验研究	王家禄	袁士义	石法顺	贾 旭	(217)		
复合体系与多孔介质耦合渗透率模型	曹仁义	程林松	郝炳英	(228)			
三元复合驱乳化作用对驱油效率和波及效率影响	雷征东	袁士义	宋 杰	(234)			
耗散粒子动力学方法及其在化学驱中的应用	李小波	刘曰武	周济福	王凤屏	(241)		
应用 CT 技术研究岩石非均质性与渗流特征	王家禄	高 建	刘 莉	(246)			
油藏条件下强碱与矿物间溶解—沉淀反应研究	朱 斌	袁士义	(254)				
阻碍微生物提高采收率技术发展的几个关键问题及解决方法初探	吴晓磊	余素林	屈 睿	王亚南	汤岳琴	王兴彪	(262)

化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究

袁士义¹ 王红庄²

(¹ 中国石油天然气集团公司科技管理部,² 中国石油勘探开发研究院)

摘 要 国家 973 项目“化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究”紧密围绕化学驱和微生物驱的关键科学问题,在前期 973 项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”的基础上,经过三年多的研究,取得全面进展。化学驱油剂分子设计理论和物理化学渗流理论研究进展顺利;强碱烷基苯磺酸盐驱油体系进一步完善,南五区和北一段东现场试验预计最终提高采收率 20%;弱碱石油磺酸盐产品性能得到进一步改善,已进入现场先导试验,展示了很好的苗头;无碱甜菜碱表面活性剂得到千克级样品,初步具备了开展先导性试验的条件;新型耐温抗盐聚合物研制合成了 5 种新单体,研制了 5 种新型聚合物,得到了室内、中试样品,部分聚合物在现场应用取得显著效果;剩余油分布数字化定量描述首次建立了数字化精细油藏描述程序方法,建立了解剖区储层三维地质模型和物性参数分布模型;化学驱精细模拟方法研制了全新的三维油藏物理模拟系统,数值模拟方法初步研制出考虑物理化学渗流的化学驱数值模拟软件并用物理模拟进行了验证;复杂产出液高效分离方法研制出破乳剂和采出水水质稳定剂,现场试验见到好的效果;微生物提高采收率方法获得了具有较好分散降黏效果的微生物配伍方案,高温调剖菌 GW1-3.0 室内物理模拟能够使采收率提高 8.04%。研究成果为化学驱和微生物驱提高采收率技术应用奠定了坚实的理论基础。

关键词 提高石油采收率 化学驱 微生物驱 基础研究

1 油田开发对提高采收率的需求

我国陆上油田多数为陆相沉积,含油层系多、油层多,油藏非均质严重,原油黏度较高,天然能量不足,油藏类型复杂,开发技术难度大。我国多数油田主要采用注水保持油层压力驱油的方式开采(称水驱),取得了巨大的成功。但已注水开发油田经过多年开采,多数已进入高含水、高采出程度的阶段,注水驱油效率降低,油田稳产形势严峻。已探明未动用储量的油气藏类型复杂,利用现有技术开发难度很大。因此,我国迫切需要发展新的开采技术,接替水驱油田的开采及使未动用的储量投入开发,大幅度提高老油田的采收率和已探明资源的利用率,以满足国民经济发展和国家石油安全的需要。

中国油田的地质特点决定了油田的开发过程。我国绝大多数油田都采用早期注水、保持油藏压力下进行开发,油田自投入开发至今一直是在注水方式下进行生产,目前大都陆续进入高含水期采油阶段。目前我国已开发油田平均采收率仅为 32%,有 68% 的地质储量依靠常规开发技术难以采出,但这也给三次采油提高石油采收率新技术提供了巨大的潜力空间。

1987—1990 年和 1996—1999 年,中国石油天然气总公司先后对我国陆上注水开发油田进行了两次提高石油采收率潜力评价及发展战略研究,为我国三次采油发展规划和应用提供了科学依据。第二次对 17 个油区 $101.4 \times 10^8 \text{t}$ 已开发地质储量进行了三次采油潜力评价^[1,2],占全国当时已开发储量的 72.6%。根据评价结果,化学驱适宜储量为 $50.02 \times 10^8 \text{t}$ (其

中聚合物驱 $19 \times 10^8 \text{t}$ 、碱—表面活性剂—聚合物复合化学驱 $31 \times 10^8 \text{t}$), 占评价适合三次采油总储量的 77.1%, 可增加可采储量 $7.85 \times 10^8 \text{t}$, 占总增加可采储量的 76.6%。2003 年, 中国石油天然气股份有限公司(以下简称中油股份公司)微生物驱潜力预测结果表明, 中油股份公司适宜微生物驱的石油储量为 $55.09 \times 10^8 \text{t}$ (扣除与化学驱重叠的适宜储量后, 适合微生物驱的地质储量仍有 $22.97 \times 10^8 \text{t}$), 潜力巨大。此外, 微生物驱有可能成为化学驱后进一步提高石油采收率的有效方法。因此, 化学驱和微生物驱是我国注水开发油田的主要提高石油采收率方法。

化学驱、微生物驱潜力巨大, 但由于高效、廉价、无储层伤害驱油剂体系的研制、驱油机理、结垢伤害、乳化及破乳机理、物理化学渗流、油藏剩余油定量化精细描述、油藏精细模拟方法、适宜微生物菌种培育方法等许多基础科学问题没有解决, 严重制约着这些方法的应用和油田的深化开发, 要形成现实生产力尚需进行大量的基础研究工作。因而必须针对化学驱、微生物驱提高石油采收率所存在的根本问题, 加深基础理论研究, 以研发出大幅度提高石油采收率新方法。

2 化学驱基础研究已取得的主要成果

为了加强化学驱提高石油采收率的基础研究, 1999 年, 国家 973 项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”正式立项。历经 5 年的研究, 基础理论研究取得重大进展, 研制出了具有自主知识产权的重烷基苯磺酸盐表面活性剂和梳形抗盐聚合物, 通过“产—学—研”一体化的研究模式, 使研究成果在油田生产实践中得到了应用和验证, 取得了令人鼓舞的效果, 为大幅度提高石油采收率提供了可靠的理论依据和物质基础, 为大庆三元复合驱的工业化应用作出了重要贡献^[3]。

2.1 应用基础理论和机理

从分子水平上掌握了烷基苯磺酸盐结构与性能的关系^[4], 首次提出了驱油用表面活性剂分子设计的基本准则, 设计出了以增强聚合物分子链刚性的梳形抗盐聚合物。

系统地研究和建立了化学复合体系色谱机理和预测模型^[5]、化学驱动态孔隙网络模型和软件、低张力油水体系的相对渗透率曲线测定方法和预测模型^[6]。

应用露头、油田密井网和实验室沉积模拟对我国主要储层类型——河流三角洲和辫状河沉积原型地质规律进行了总结, 建立了储层原型模型和定量地质知识库^[7,8]。

改善了描述化学驱复杂物理化学现象的数学模型和相应软件, 首次实现了化学驱数值模拟软件的并行化及百万节点大规模模拟计算, 开展了化学驱前缘动态网格追踪数值模拟研究^[9]。

2.2 实用技术研发

通过合成工艺的优化研究, 研制成功高效、廉价、安全的烷基苯磺酸盐及新型耐温抗盐梳形聚合物工业化产品, 使我国拥有了具有自主知识产权的驱油用表面活性剂及聚合物产品, 产品性能在国内外同类产品中处于领先水平。

在高分辨率层序地层学基础上, 将地震、测井、露头研究以及地质知识库信息相结合, 合成一个综合各种信息在内的变差函数模型, 形成了一套油田开发后期储层精细建模的方法和技术^[10], 使我国复杂非均质地质体油藏描述精度大幅度提高。

自主研发出三维油藏物理模拟饱和度测量探针以及全自动高温、高压油气水三相测量系统,物理模拟水平大幅度提高^[11],初步揭示了三元复合驱大幅度提高石油采收率的复杂渗流机理。

2.3 矿场应用

在大庆杏二区开展的化学复合驱矿场试验(250m 井距、45 口试验井),截至 2006 年 10 月,中心井区累计产油 208543t,累计增油 141440t,阶段提高石油采收率已达 13%,目前试验区仍处于见效期,预计最终提高采收率 20% 以上。强碱烷基苯磺酸盐三元复合驱具备了工业化应用条件,具有广阔的应用前景。

3 化学驱和微生物驱基础研究的最新进展

化学驱虽然已经取得重大进展,但还存在强碱体系对地层及井筒的结垢伤害、产出液乳化严重破乳困难、物理化学渗流机理复杂等难题,仍然有许多基础科学问题没有解决,制约着化学驱方法的实际应用。因此,必须针对化学驱存在的关键科学问题加深基础研究,以研发出大幅度提高石油采收率新方法。2005 年,973 项目“化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究”正式立项。本次 973 项目主要从 3 个层次继承、发展上个 973 项目的研究成果:一是解决上个 973 项目中存在的强碱体系对地层伤害和产出液破乳问题;二是研究弱碱(无)碱体系的驱油理论和新型驱油剂;三是考虑到油田经化学驱后仍然有 40% ~ 60% 的原油留在地下,需要超前探索化学驱后微生物采油新方法。

本项目主要解决如下 4 个方面的关键科学问题:(1)分子设计理论及高效廉价低(无)储层伤害驱油剂合成;(2)化学驱油和破乳机理及物理化学复杂渗流理论;(3)剩余油分布数字化定量描述及精细模拟方法;(4)微生物驱油机理及适宜菌种生物工程培育方法。

项目预期目标为:(1)围绕一个目标:提高石油采收率,在应用地区提高 5% ~ 15%。(2)发展两个理论:定量化分子设计理论、物理化学渗流理论。(3)研制两类驱油剂:低(无)伤害的表面活性剂,耐高温、高盐聚合物。(4)建立及探索 4 个方法:建立剩余油分布数字化定量描述方法、化学驱精细模拟方法、复杂产出液高效分离方法,探索微生物驱油新方法。

目前项目研究工作已顺利展开,在 3 个方面取得了重要进展。

3.1 化学驱油剂分子设计理论和物理化学渗流理论研究

3.1.1 驱油用表面活性剂分子设计理论

表面活性剂分子设计主要建立在表面活性剂结构与界面性能关系研究的基础上,目前主要有 3 种研究表面活性剂分子设计的方法。

(1)表面活性剂在油水界面排列理论。基本假定为表面活性剂在油水界面以单分子层排列,几何排列参数 $p = V_H / l_c a_0$ (其中 V_H 为亲油基团体积, l_c 为亲油基团长度, a_0 为亲水基团平均占有面积)。研究发现,当表面活性剂或者其混合物的几何排列参数接近 1 时,可以获得超低界面张力。对正构癸烷 C10,地层水条件下,得到了最小界面张力与几何排列参数之间的线性关系式: $\lg \gamma_{\min} = 4.24 |1 - P| - 2.09$,如图 1 所示^[12]。

一般表面活性剂的几何排列参数在 0.3 ~ 0.5 左右,欲想增强表面活性剂活性(调整几何排列参数趋近 1),可以采取的措施有增加表面活性剂中亲油基碳数、缩短疏水基长度(双链或支链),以及减小亲水基面积(两性离子基团)。更多定量关系正在研究之中。

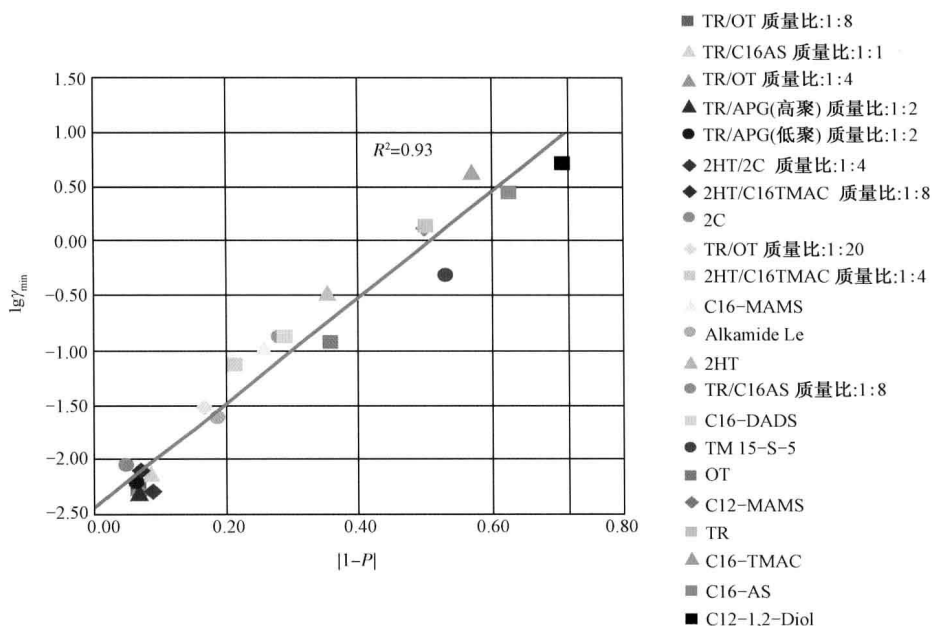


图1 表面活性剂溶液与 C10 的最小界面张力与几何排列参数的关系

(2) QSPR (Quantitative Structure – Property Relationship) 方法。这是一种在分子微观结构和宏观性能之间建立数学模型的理论工具。研究了表面活性剂在庚烷—水界面和十六烷—水界面的界面张力, 分别得到了相关性显著的三参数线性模型和相关性较好的五参数线性模型, 如图 2 所示。参数包括: 拓扑描述符 (L – AIC2)、几何描述符 (IC)、静电描述符 (HA, MPCH), 以及量子化学描述符 (MASEC, LUMO + 1, MEECH, AVC)。这些参数直接代表了与界面吸附行为相关的表面活性剂分子中的结构因素, 也反映了氢键和分子间相互作用对界面张力的影响。结果表明, 建立的界面张力与表面活性剂结构之间的量化数学模型能对今后表面活性剂的分子设计具有指导意义。

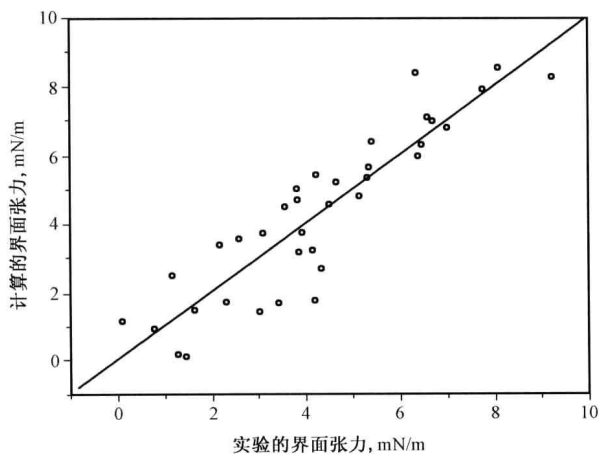


图2 39 种表面活性剂在庚烷—水界面的界面张力

(3)HLB 修正方法。经过一系列单一结构、纯的长链烷基苯磺酸盐的合成,以及结构和界面性能的研究,可以将传统的 HLB 公式修改为: $6 \sim 8 = \sum \text{亲水基团数} - (0.475m - 7) + C$ 。其中 $6 \sim 8$ 是适用于驱油的表面活性剂的亲油—亲水平衡参数, m 为碳原子数, C 是与油相相关的参数,由实验来确定。

3.1.2 新型聚合物分子设计理论

线型水溶性高分子聚合物研究和实践表明,通过计算机辅助分子设计方法和模拟计算技术可用于设计三次采油用聚合物,如图 3 所示。缔合聚合物溶液黏弹性与溶液结构参数关系的数学模型已经初步建立,获得较好的结果,正在进行实验验证。

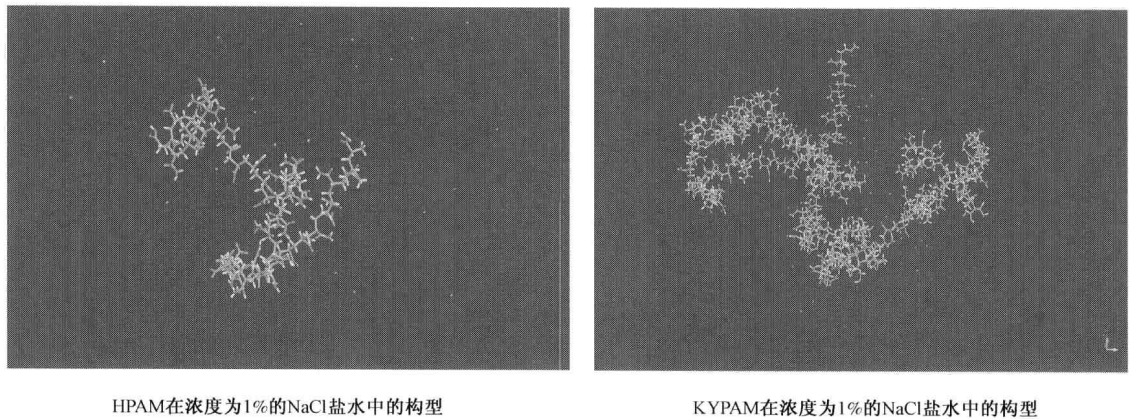


图3 常规聚合物和梳形抗盐聚合物在浓度为 1% 的盐水中的构型

3.1.3 物理化学渗流理论

研究了黏弹性聚合物溶液对残余油膜作用,提出了微观力的观点,研究了微观力对残余油变形的作用机理。在流动过程中,微观力的产生有两种情况,一种是由于流速的改变所产生的微观力,另一种是水平应力差的变化产生的微观力。在宏观力保持不变条件下,黏弹性聚合物溶液所产生的微观力远大于幂律流体和牛顿流体的,所增加的微观力将作用在这些残余油团的突出部位,会使突出部位变形或向前移动并与主残余油团分离,产生一个新的、可以向前运移的油滴,如图 4 所示(图中 W_e 为韦森博格数。计算条件为:压力梯度 0.02MPa/m ,流道尺寸 $6\mu\text{m}$,油膜厚度 $3\mu\text{m}$,驱替液黏度 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$)。

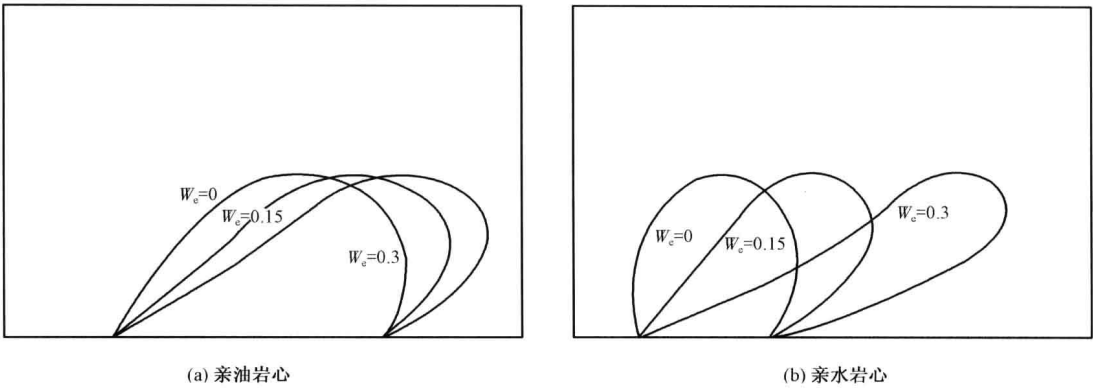


图4 不同弹性流体驱替下的油膜变形

3.2 低(无)储层伤害表面活性剂和新型聚合物的合成

3.2.1 强碱烷基苯磺酸盐的质量稳定性进一步改善

针对强碱三元复合驱现场试验用重烷基苯磺酸盐工业产品质量不稳定的问题,从合成原料和合成工艺两方面进行了改进。通过对原料分析和优化研究,将重烷基苯产率由 5% 增加到 7%,并对 7% 产率重烷基苯原料进行了分段切割方案优化研究,同时将合成工艺改为分段磺化,将磺化后的物料进行混配得到最终产品。这样获得的重烷基苯磺酸盐产品,其质量和稳定性均得到明显提高(图 5)。

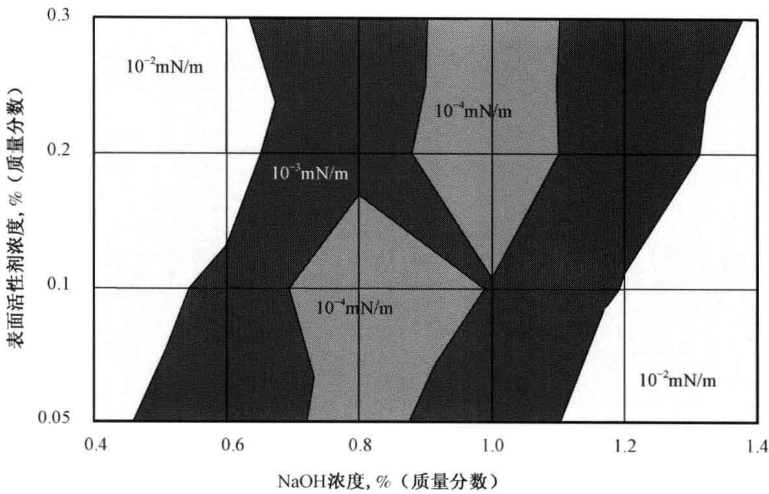


图 5 分段切割、分段磺化的合成产品界面活性图

3.2.2 弱碱石油磺酸盐研制取得突破,现场试验显示了很好的苗头

通过对合成石油磺酸盐的各种原料进行组成分析,表明反序脱蜡油、糠醛抽出油和减压渣油的芳烃含量较高,见表 1 和表 2。

表 1 中国石油大庆炼化公司所产反序脱蜡油组成

名 称	组成,%			
	链烷烃	环烷烃	芳烃	胶质
反序脱蜡油	16.1	42.2	37.9	3.8

表 2 中国石油大连石化公司所产糠醛抽出油组成

名 称	组成,%			
	饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
减压二线糠醛抽出油	12.12	84.74	2.25	0.89
减压三线糠醛抽出油	9.79	82.04	8.05	0.12

由于糠醛抽出油的黏度大,目前还没有合适的磺化装置可以单独合成这种原料。比较而言,反序脱蜡油作为合成石油磺酸盐的原料具有芳烃含量高、原料生产工艺简单、可行的特点,因而作为合成石油磺酸盐的主要原料,工业化原料中芳烃含量应控制在 35% ~ 38%

之间。糠醛抽出油的芳烃含量最高,虽然单独作为合成原料目前磺化难以进行,但可以作为辅助原料进入到反序脱蜡油原料中,以提高合成产品的活性物含量。

在目前的各种磺化工艺中,釜式反应容易引起过磺化,副反应产物较多,磺化效率低,反应工艺落后,不适合大规模驱油用石油磺酸盐的生产。由于原料黏度大,膜式磺化反应也不适应。采用喷射式磺化工艺和湍流高压膜式反应工艺是否能有效磺化反序脱蜡油原料,还有待实验考察。采用复合瞬态磺化工艺,经过多次实验,可以满足石油磺酸盐工业化生产的要求。

采用中国石油大连石化公司所产反序脱蜡油和中国石油大庆炼化公司所产反序脱蜡油为原料,利用复合瞬态磺化中试放大装置进行了石油磺酸盐中试放大试验。界面张力活性图见图6。测试结果表明,在弱碱 Na_2CO_3 浓度 0.4% ~ 1.4% 范围内、表面活性剂浓度 0.05% ~ 0.3% 范围内,界面张力均达到了超低,体现出了很好的界面性能。

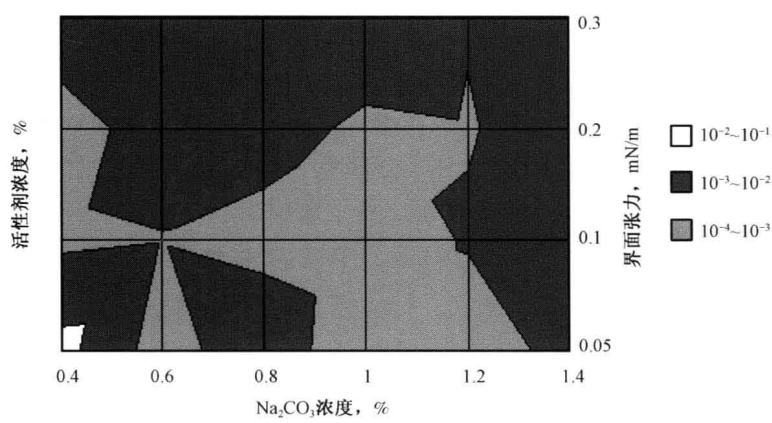
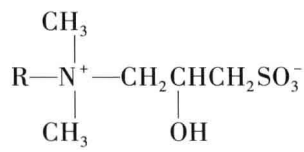


图6 放大样品对中国石油大庆油田公司采油四厂油水的界面张力活性图

3.2.3 设计出新型无碱表面活性剂,室内得到稳定的千克级样品

设计并合成了新型甜菜碱型表面活性剂:



其中 R—是具有特殊烷基、芳基碳骨架结构的亲油基;亲油基的大小经过精心的调整;特殊的亲油基与亲水基相连后形成具有特殊性能的表面活性剂。室内得到了稳定的产品,可以和大庆原油在无碱条件下达到超低界面张力,见图7。

为进一步降低成本,对原料与合成工艺进行了优化。首先针对不同的原油性质,通过增加芳基亲油基结构的分子量并与碳链较短且廉价的亲油基结构优化组合,最终使得中间产物成本大大降低;其次采用新型可循环使用的催化剂进一步降低生产工艺成本。两项技术的改进可使得最终产品的成本下降 20% 以上,基本接近于目前现场试验所用活性剂的成本。

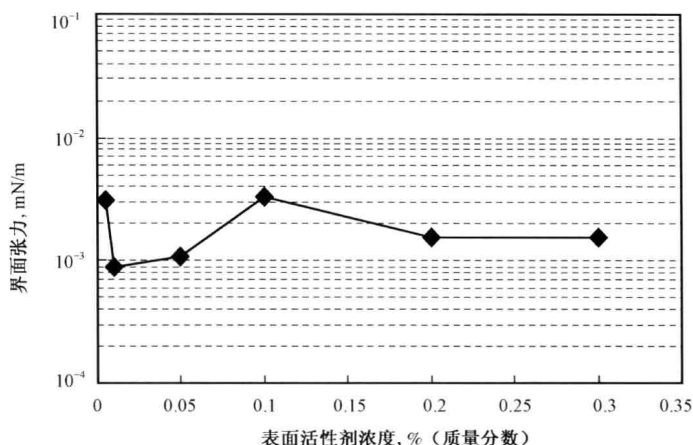


图7 无碱条件下与中国石油大庆油田公司采油三厂原油的界面张力

3.2.4 研制了5种耐温抗盐新型聚合物,得到了室内或中试样品

通过进一步增大聚合物分子链的刚性,使聚合物分子链的卷曲更困难,分子链旋转的水力学半径更大,同时合理增加双梳形侧链功能单体的离子基团,并优化分布,提高分子结构的规整性。按照上述思路,室内合成出复合驱用抗盐抗碱聚合物 KYPAM—F1,相对分子质量在 1400×10^4 左右,在碱性条件下溶解速度与聚丙烯酰胺相当,用量比采用国产 HPAM 降低 35%^[13,14] (图8)。

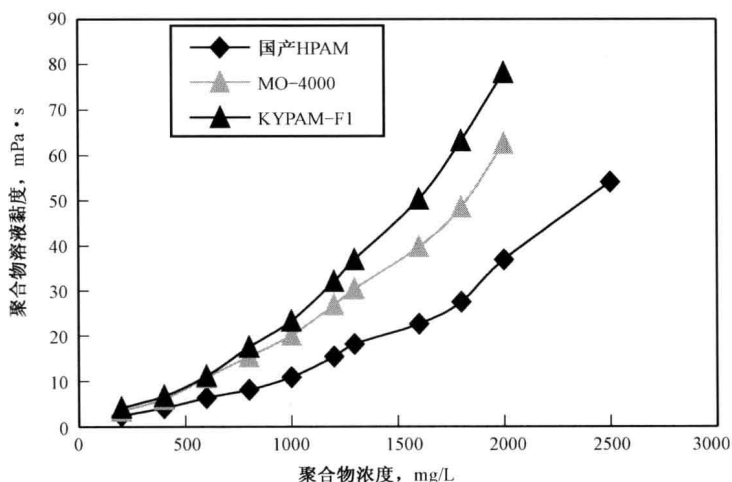


图8 聚合物在模拟大庆油田复合驱水中的增稠性能

研究及试验表明,在部分水解聚丙烯酰胺分子链上引入带有支链构型的位阻基团和强极性水化基团的功能性单体有利于提高分子链刚性及降低溶液中盐离子及其强(弱)碱对聚合物溶液的影响。按照优化的聚合工艺及条件,工业化生产出增强分子链刚性的耐盐抗碱聚合物 GL 系列,性能见表3。可以应用于中、低渗透率的二类储层。采用 GL-45 聚合物在大庆高台子油田试验区(有效渗透率 113mD)开展了现场试验。截至 2009 年 6 月,阶段提高石油采收率达 9.19%,吨聚合物增油 79.9t。预计最终提高石油采收率 10% 以上。

表 3 GL-45 聚合物的理化性能

项 目	GL-45	GL-45-2	超高 HPAM (3500×10^4)	HPAM (2200×10^4)
相对分子质量, 10^4	1821	857	3648	2237
表观黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (大庆模拟污水, 45°C , 1000mg/L)	53.5	52.2	51.3	31.6
溶解时间,h	<2	<2	<3	<2
水不溶物,%	0.11	0.15	0.17	0.10

研制出适用于大庆油田二类油藏聚合物驱和复合驱疏水缔合聚合物 HNT,其浓度 1000mg/L ,温度 50°C ,矿化度 5000mg/L 时溶液黏度不小于 $40\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。完成了中试,为工业化生产做好了准备。单独聚合物体系及三元条件下,疏水缔合聚合物较线性聚合物具有更为明显的黏度优势,达到 $40\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的黏度指标,三元体系聚合物用量减少近 50%。

采用聚合物分子主链星形化和在星形化的聚合物分子主链上引入长支链或树枝状支链进一步有效增大聚合物分子链的刚性和分子结构的规整性,使得聚合物分子链的卷曲更加困难。按照此思路设计并合成了适用于大庆中、低渗透率储层复合驱用中分子量抗盐碱新型水溶性高分子——星形聚合物 S8630。在聚合物的相对分子质量减小(2400×10^4 降为 1400×10^4)的条件下,分子链旋转的水力学半径得到保持或进一步增大,增黏性,抗碱、抗盐能力得到保持或有一定的提高。

研制出系列抗温 $85 \sim 120^\circ\text{C}$ 、抗盐达 100000mg/L 的驱油用疏水缔合聚合物样品,其中抗温 85°C 、抗盐达 32000mg/L 聚合物完成吨级放大试验,已具备工业化生产条件。

3.3 建立和探索 4 种新方法

3.3.1 复杂产出液高效分离方法

明确了复杂采出液性能稳定的机理,研究了离心沉降、超声波聚结预处理和微波辐照预处理对强碱体系三元复合驱采出液的油水分离效果,确定离心沉降适用于三元复合驱采出液的游离水脱除;研制出适合北一区断东试验区 and 南五试验区强碱体系三元复合驱采出液的破乳剂 SP1008 和 SP1009/SP1010,现场试验取得了成功,初步建立了复杂产出液高效分离方法,解决了产出液预处理难题(表 4)。

表 4 破乳剂 SP1010 在南五试验区的应用效果

监测项目	最大值	最小值	平均	控制指标
采出液水相聚合物含量, mg/L	948	890	912	
采出液水相表面活性剂含量, mg/L	101	41	70	
采出液水相 pH 值	10.28	10.02	10.09	
破乳剂加药量, mg/L	99	61	85	
游离水脱除器放水含油量, mg/L	12024	78	1960	
沉降罐放水含油量, mg/L	224	19	53	≤ 3000
游离水脱除器出油含水量,%	12.4	0.2	3.1	≤ 30
电脱水器出油含水量,%	0.16	0.02	0.08	≤ 0.3

3.3.2 剩余油分布数字化定量描述方法

首次建立了数字化精细油藏描述程序方法,规范了数字化精细油藏描述的工作程序。大庆油田杏二中解剖区精细研究通过对典型单砂体进行精细解剖,刻画砂体内部结构特征,形成了系统化的单砂体内部结构研究思路方法;在沉积微相分析、点坝砂体精细解剖的基础上,通过综合总结,归类提取,建立了杏北地区储层地质知识库,为地质模型的建立奠定了基础;以地质知识库为指导,采取确定性建模的思路方法,建立解剖区储层三维地质模型和物性参数分布模型。对地质模型进行分层粗化,利用数值模拟软件,初步建立了剩余油分布模型(图9)。

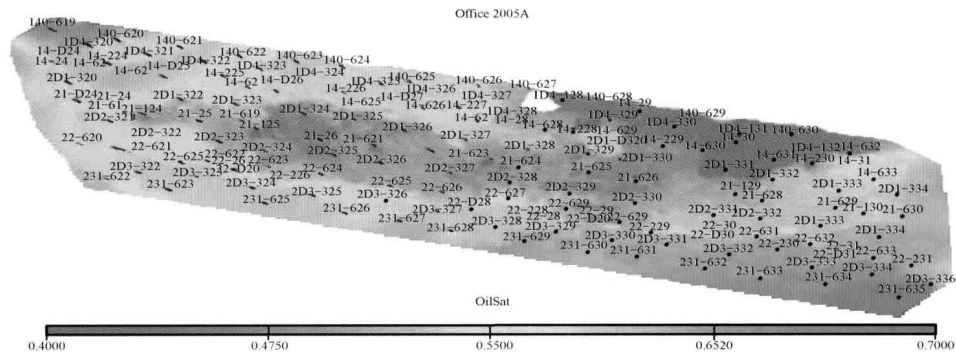


图9 大庆油田杏二中解剖区含油饱和度模型

3.3.3 化学驱精细模拟方法

研制了测量三维饱和度变化的饱和度探针,建立了全新的三维油藏物理模拟系统,进行了化学复合驱三维油藏物理模拟实验。实验表明,对于纵向非均质油藏,在三元复合剂的协同作用下,不仅驱替出高渗透率层,即主流线上的残余油,而且通过提高波及范围,驱替出了中、低渗透率层,即非主流线上的剩余油,深化了对化学驱机理的认识(图10)。

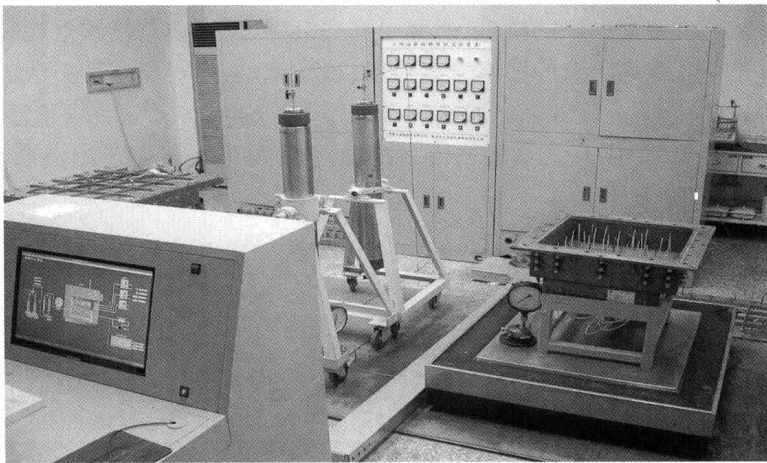


图10 三维物理模拟模型(50cm×50cm×15cm 方形槽,围压4MPa)

数值模拟方法建立了描述碱垢和乳状液复杂物理化学现象的数学模型,提出了适合化学驱的大型稀疏矩阵方程组高效求解方法,初步研制出考虑物理化学渗流的化学驱数值模拟软件;利用三维填砂物理模拟实验对自主研发的化学驱数值模拟软件进行了验证,实际填砂模型与拟合模型计算结果符合良好(图11)。