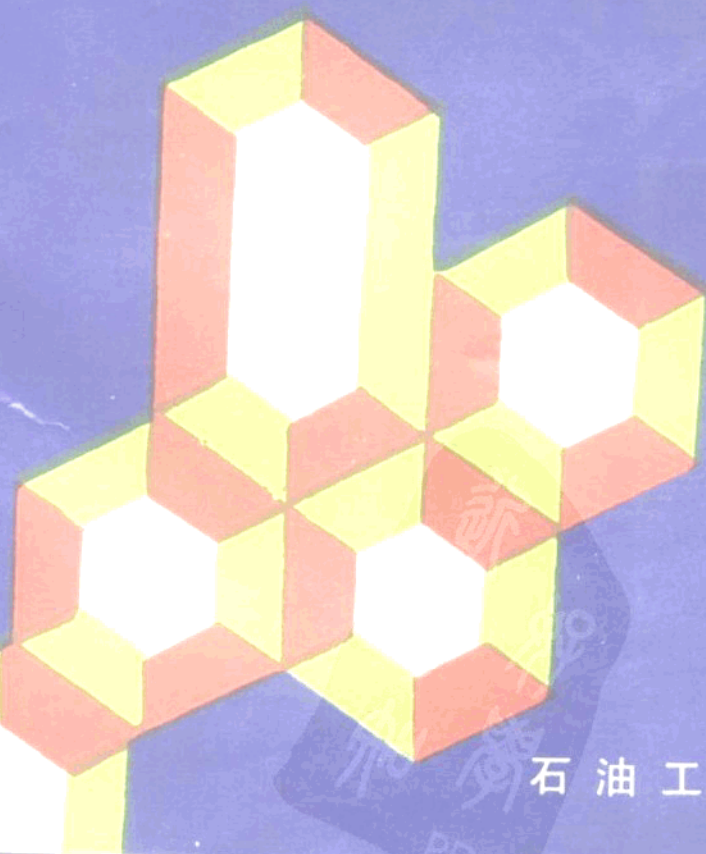




增效碱驱(复合驱)

提高石油采收率译文集

杨普华 等 译



石油工业出版社

TE357-53/001

· 080302

增效碱驱(复合驱)提高 石油采收率译文集

杨普华 等 译



200421766



00768191

石油工业出版社

(京)新登字082号

内 容 提 要

本译文集收集了80年代中后期及90年代初国际石油会议及杂志上发表的有关增效碱驱(碱/聚合物,碱/表面活性剂/聚合物复合驱)论文34篇。包括了复合驱配方设计、碱型选择、驱油机理的实验室研究和数值模拟研究,同时也收集了增效碱驱矿场试验应考虑的重要问题如碱耗、结垢、界面流变性等,以及两个有代表性的矿场试验。覆盖了增效碱驱所需考虑的重要领域,既照顾了实用性,也具有理论价值。

本论文集适合于从事提高采收率、界面胶体化学研究人员使用,也可作为高等院校应用化学、开发、采油专业教师的参考书。

734/30

增效碱驱(复合驱)提高 石油采收率译文集

杨普华 等 译

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京密云华都印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 33¹/₄印张 840千字 印1—1,500

1993年12月北京第1版 1993年12月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0886-6/TE·828

定价: 25.00元

目 录

1. 助表面活性剂增效碱驱	(1)
2. 表面活性剂增效的低pH碱驱	(15)
3. 碱—助表面活性剂—聚合物驱提高酸性原油的采收率	(26)
4. 表面活性剂、聚合物和碱在化学驱过程中的相互作用	(36)
5. 用注胶束/碱/聚合物的方法提高化学驱效率	(49)
6. 用高pH值化学剂改善胶束/聚合物驱	(71)
7. 表面活性剂增效碱驱：在中等 pH值下缓冲	(89)
8. 碱、聚合物溶液混合于单一段塞提高石油采收率	(109)
9. 表面活性剂驱Ⅰ：碱性添加剂对界面张力，表面活性剂吸附和采收率的影响	(122)
10. 表面活性剂驱Ⅱ：碱添加剂对渗透率和波及效率的影响	(140)
11. 表面活性剂和碱剂复合驱提高“J”砂层原油采收率	(154)
12. 碱水开采重油的添加剂	(170)
13. 用于提高采收率的碱、表面活性剂和聚合物溶液的粘度特性	(183)
14. 碱驱的流度控制	(201)
15. 碱水驱油的机理	(215)
16. 交联聚合物和碱/聚合物驱的实验室评价	(220)
17. 碱驱配方的设计与最优化	(240)
18. 各种碱性化学剂对表面活性剂/盐水/油混合物相态特性的影响	(256)
19. 原油—碱界面的瞬时界面张力特性	(269)
20. 表面活性剂增效碱驱中的动态界面张力	(286)
21. 碱驱中酸性原油—苛性碱体系界面活性模型	(297)
22. 碱段塞在油藏砂岩中的运移	(315)
23. 碱溶液中二氧化硅的溶解/凝聚动力学	(336)
24. 硅酸盐增效稀表面活性剂低张力驱中的滞留机理	(358)
25. 聚并现象和界面流变性在提高石油采收率中的作用综述	(372)
26. 利用Berea和油层岩心驱替实验进行碱/聚合物驱方案设计	(387)
27. 在径向岩心中用碱、表面活性剂和聚合物的段塞开采水驱残余油	(406)
28. Dome石油公司David碱/聚合物驱的设计依据	(428)
29. 碱水驱油中垢的形成	(439)
30. 助表面活性剂/聚合物增效碱驱数值模拟	(452)
31. 高pH值化学驱数值模拟	(473)
32. 利用化学驱组分模型模拟高pH值化学驱岩心驱替试验	(490)
33. 碱/表面活性剂/聚合物驱油体系在西Kiehl油田的应用及设计	(506)
34. 怀俄明州Sublette地区Isenhour开发单元聚合物增效碱驱截止1987年的动态资料	(516)

1. 助表面活性剂增效碱驱

R.C.Nelson, J.B.Lawson

D.R.Thigpen和G.L.Stegemeier

(壳牌石油开发公司)

摘 要

许多依靠碱驱开采出来的原油,在很低的碱浓度下才产生最低的界面张力。由岩石引起的碱耗,使稀的碱溶液通过油层的传播受到抑制而减缓。在碱里加入助表面活性剂就可以使其驱油效率达到最高(最低界面张力)并获得满意的驱替速度。适当选择低浓度的助表面活性剂提高了达到最低界面张力所必需的电解质浓度,从而使碱浓度高到足以使其段塞达到满意传播的程度。这就是一种与化学驱一样的,可用于提高碱驱“含盐需求量”的助表面活性剂。

活性图,与化学驱的“含盐量需求图”类似,对于研制配方和理解助表面活性剂增效碱驱的结果都是有用的。

用本文讨论的方法配制的碱驱体系,在室内岩心驱替中,采出了与精心配制的化学驱体系同样多的油。

一、前 言

Johnson^[1]提出了四种碱驱提高采收率的机理:(1)“乳化和携带”机理,即原油就地乳化,并被碱水溶液携带出去;(2)“润湿性翻转(油湿变水湿)”机理,即伴随润湿性的改变使渗透率向有利方向转变,从而提高油的产量;(3)“润湿性翻转(水湿变油湿)”机理,通过低的界面张力和形成粘性的油包水乳状液共同作用,产生高的粘滞力/毛细管力数值,降低残余油饱和度;和(4)“乳化和捕集”机理,通过乳化油滴堵塞较小孔隙喉道的作用提高扫及效率。Castor等人^[5]提出了第五种机理,“乳化和聚并”,即在碱溶液中自发形成不稳定的油包水乳状液,然后破裂,聚并形成局部的高油饱和度区,从而提高油相渗透率。由于壳牌石油公司的碱驱研究先于表面活性剂驱研究,并且在其早期碱驱研究中提出了低界面张力的粘滞力/毛细管力机理,我们通常把就地形成的表面活性剂驱和外加的表面活性剂驱都看作是相同过程的特殊情况。即把碱驱视作是化学驱的一种类型,只不过是**通过碱把原油中的石油酸转化成皂而就地形成表面活性剂**。

本文的目的是应用近年来研究化学驱提出的基本原理,达到提高碱驱经济效益的目的。与化学驱一样,高的驱油效率取决于达到的维持“最佳含盐度”的条件。当单纯调节含盐量而又不能达到最佳含盐度时,就使用助表面活性剂,正如化学驱那样。为了与化学驱的术语保持一致,把碱驱过程中形成的石油酸皂称作“主表面活性剂”,而把任何外加的合成表面活性剂叫做“助表面活性剂”。因此,在注入前把合成的表面活性剂加到碱段塞中去补充完善的碱驱称为“助表面活性剂增效碱驱”。

本文介绍了“活性图”的构成,该图有助于研制配方和理解岩心驱替中碱段塞的驱油过程,在这方面,活性图具有与化学驱中含盐度需求图同样的作用^[3]。这两类图反映的都是样品管中测定的相态。

用合成的表面活性剂补充碱驱过程中就地形成的表面活性剂的想法并不新颖。在约30年前,Reisberg和Doscher^[4]就把非离子型表面活性剂加到碱中,提高了室内岩心驱替的采收率。后来,Reisberg^[5]和Chiu^[6]发现,如果采油渣用碱预处理,它可以是普通化学驱的有效助表面活性剂。在其引导下,Redke^[7]最近发现,把采油渣加入碱中可提高碱驱的采收率。本文在论述碱驱中加入合成表面活性剂的原理方面,不如论述提高碱驱驱油效率方法上那么多,此方法是以对化学驱的理解和配制技术为基础的。

上述四种碱驱机理究竟哪些方面符合最佳含盐度呢?乳化和携带机理是处于低于最佳含盐度的一例,但为了使下相微乳液中的油自由地通过孔隙喉道,要求充分地接近最佳含盐度。润湿性翻转(油湿变水湿)要求低于最佳含盐条件。润湿性翻转(水湿变油湿)又必须高于最佳含盐条件。若形成油包水的乳状液,固然需要高于最佳含盐条件,但如果体系高于最佳含盐度太多,界面张力就不会低到足以产生高毛细管数的程度了。乳化捕集比乳化携带要求更加低于最佳含盐条件,因为需要较粗的水包油乳状液以便发挥这种机理的作用。乳化和聚并则要求稍微高于最佳条件以产生油包水乳状液,但体系不要高于最佳条件太远,高的界面张力会妨碍乳状液自发形成。

润湿性翻转(水湿变油湿)和乳化聚并机理看来最接近最佳含盐度驱替。然而还没有证据说明,在驱替中润湿特性是否发生改变,或乳状液的聚并速度是否是影响驱替效果的重要因素。但已经有了这样的实例,在没有聚物流度控制的情况下,可能由于固有的粘稠相或在岩心内部形成乳状液,而使得助表面活性剂连续增效碱驱获得异常高的采收率(水驱残余油饱和度的85%~90%)。

尽管我们想根据单一机理讨论室内岩心驱替的效果,实际上可能要求有类似条件的两个机理同时起作用。可能不止一种采油机理同时发挥作用,也就是在整个驱替过程中不一定要求同一采油机理起主导作用。比如,假若在驱替的某个点丧失了最佳含盐条件,如果另外一个机理发挥作用,其采油量就不会突然减少。

二、实 验

1. 活性图

如果给定一个油藏,那么温度、原油组成和残余饱和度就固定了,能够控制的变量有五个:碱的类型、碱的浓度、助表面活性剂的类型和浓度,以及含盐度。不能控制的变量是与碱接触时转化成皂的石油酸类型和数量。需要的助表面活性剂类型和数量以及含盐度的多少都取决于驱替时就地产生石油皂的类型和数量。活性图就描绘了估计的最大驱油活性的区域随这两个变量变化的关系。

一类活性图给出的是当碱型、碱浓度,助表面活性剂类型及浓度,油的类型和温度固定时,活性区域随石油皂浓度和含盐度变化的情况。由于碱浓度一般比把油中全部石油酸转化成皂所需浓度高得多,那么石油皂的浓度(即样品管中每毫升总液体的石油皂毫克当量数)可以由酸值和样品管中油的重量计算出来。本文给出的所有活性图都属于这一类。其它类型的

活性图,譬如,表示活性区域随表面活性剂类型(比如说,对于不同碳数的烯基磺酸盐,可以用同系物的平均当量表示)和助表面活性剂浓度变化的活性图,还可以提供更多的有用信息,但其它类型的活性图已超出本研究的范围。

2. 乳状液筛选实验

在做活性图时我们应用“乳状液筛选实验”,即在油层温度下通过玻璃样品管中的相态确定活性区域。这个实验是1960年G.L.Stegemeier为壳牌石油公司于1962年要在Dune Ridge油田(科罗拉多州)进行碱驱而进行设计工作时提出的。后来,在实验室内由H.J.Hill, J.B.Lawson, D.R.Thigpen以及其他人在进行碱驱和化学驱的研究和开发中应用并加以改进。

由乳状液筛选实验资料做活性图的方法与做相体积图^[8]和含盐度需求图所用的方法类似。即让装有油、碱水溶液和空气的玻璃试管在几天内周期振荡,使其在实验温度下平衡。多数体系在一天或两天之内达到平衡,而有些要相对长些。含盐度由水溶液相中的总钠离子浓度表示。一般石油体积百分数为5%、15%、25%和37%下进行含盐度扫描。除了碱所提供的含盐度外,其它部分以0.5%氯化钠的间隔递增。做一个活性图,通常用50个试管就足够了。如果使保持固定的一个变量变化(比如,助表面活性剂浓度发生改变)还需要另一套试管。

低于和高于最佳含盐区域的试管一般都很容易确定。平衡时,处于低于最佳含盐度的试管都呈现相同的下相微乳液,正如在低于最佳含盐度的化学驱体系的情况那样^[9,10]。在摇动时,低于最佳含盐度的体系易于形成泡沫,油滴分散于水相中(水包油型乳状液)。若用原油实验,一个强的低于最佳含盐度体系,在摇动中一直保持黑色,即使摇动时颜色变浅,停止摇动后它也马上变暗。对于一个轻微的低于最佳含盐度体系则呈棕褐色,在摇动中,有时呈淡灰色,停止摇动后并仍能保持一段时间。

与高于最佳含盐度的化学驱体系一样,平衡时高于最佳含盐度的试管呈现为相同的上相微乳液。过剩盐水相是清澈透明的。在摇动时,绝大多数高于最佳含盐度体系,不会形成很多泡沫,即使形成了泡沫,通常也会很快破掉。在高于最佳含盐度体系中,油是连续相。在使用原油时,一个强的高于最佳含盐度体系在摇动时通常颜色相当暗。而一个轻微的高于最佳含盐度的体系在摇动时呈银棕色,但停止摇动后迅速变暗。当形成粘稠的油包水乳状液时是个例外。这种乳状液是在高于最佳含盐度条件下形成的,但它们高的粘度使其破乳缓慢,因而保持淡的颜色。

在低于最佳含盐度和高于最佳含盐度之间为最佳“活性”区域。在平衡时常常呈现中相微乳液,但可能由于总的表面活性剂浓度很低,助表面活性剂增效碱驱体系的相态特性不像化学驱体系那样清晰鲜明。在摇动下,一个好的最佳体系使油分散得非常好,即使通过低倍放大镜在乳状液中也几乎看不到什么结构。在使用黑色原油时,形成亮棕色或米黄色乳状液;停止摇动后这个颜色会保持相当长的时间。

在进行乳状液筛选实验时,低于最佳,最佳和高于最佳含盐度的某些直观特征汇总于表1中。

虽然确定活性区域的准确边界带有一定的主观性,对于制作实际的活性图来说,这个乳状液筛选实验还是相当严谨的。事实上,并不存在一个体系突然从活性变为非活性这样准确的边界。

3. 助表面活性剂增效碱驱

应用三种岩心进行了室内驱替实验:

(1) $5.1 \times 5.1 \times 25.4\text{cm}$ 或 $5.1 \times 5.1 \times 111.8\text{cm}$ 的 Berea 岩心, 盐水渗透率约为 $600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 孔隙度约为 21%;

表1 用原油进行乳状液筛选实验时样品试管的外观

高于最佳含盐度	形成粘稠的油性水乳状液 摇动时呈黑色, 油相湿润试管壁 摇动时颜色变浅, 停止摇动后很快转暗 试管倒置时, 油相和水相各自沿试管壁下流
最佳含盐度	形成浅色稳定的乳状液。摇动时可能显示银色光泽。即使有, 也只有极少量的未被增溶的油或水 形成最淡而明亮的, 最稳定的乳状液, 没有未能增溶的油或水 形成浅色稳定的乳状液, 只有痕迹量的未增溶油
低于最佳含盐度	摇动时颜色变浅, 停止摇动缓慢褪色 倒置试管时, 油滴沿管壁向下流, 这里通常形成最稳定的泡沫 摇动时颜色变浅, 停止摇动后很快褪色, 有一些被增溶的油。试管倒置时, 余下的小油滴被拉长, 沿管壁向下流 摇动时呈黑色, 油以大的球滴形式分散

(2) $5.1 \times 5.1 \times 27.9\text{cm}$ 的 Berea 岩心, 具有相同的初始渗透率和孔隙度, 经过煅烧以降低它们的水驱残余油饱和度;

(3) 直径 5.1cm , 长 30.5cm , 渗透率 $4 \sim 5 \mu\text{m}^2$ 的填砂模型, 使其仍有较低的水驱残余油饱和度。实验时, 未煅烧的 Berea 岩心水平放置; 煅烧的 Berea 岩心和填充模型则垂直放置。流速用 Ruska 泵控制。为每天 0.3m (单相前缘速度)。

本文报告了两种原油的助表面活性剂增效碱驱结果, 这两种原油标以油 G 和油 S。这两种油都是取自墨西哥湾岸区的油藏, 为酸值大约等于 1 的地面脱气原油。实验温度, 75.6°C 和 68.3°C 相应于这两个原油各自的油藏温度, 除非在别处另加说明, 所有活性图和全部驱替实验都是针对油 G 的。

在多数驱替中用的碱都是 1.55% 重量浓度的偏硅酸钠 (Na_2O 和 SiO_2 重量比为 1)。助表面活性剂或是脂肪醇乙氧基硫酸盐 (NEODOL[®] 25-3S, 壳牌化学公司的一种产品), 或是壳牌化学公司生产的烯烃磺酸盐。应用的脂肪醇乙氧基硫酸盐的有效浓度为 0.12%; 烯烃磺酸盐的有效浓度为 0.30% 和 0.41%。加入氯化钠调节所需要的含盐度。

除非另加说明, 驱替都是连续的、并不用聚合物作流度控制。所有驱替都在水驱残余油饱和度处开始。水驱盐水是区去离子水中加入所要求浓度的氯化钠, 此浓度与碱段塞中钠离子浓度相匹配。

三、讨论和结果

1. 碱驱中的困境

许多研究人员都发现, 原油和碱的最低界面张力常常都处于很低的碱浓度上。Reisberg 和 Doscher^[4] 似乎是第一个报告这个发现的。其他人还有 Jennings^[11], McCaffery^[12],

Radke和Somerton^[13]和Lieu, Miller及Staphanos^[14]。这就产生了一个困难:如果让碱段塞能够以一个经济上容许的速度在油藏中传播,油藏内引起的碱耗就要求碱浓度高于产生最低界面张力时的浓度,这样,人们显然必须在最高的驱油效率(最低的界面张力)和满意的传播速度之间进行选择。Lieu等人^[14]曾描述过这个矛盾;

“最初,人们曾认为”界面张力窗“应当决定适宜的浓度。这个窗是地层盐水中碱浓度的一个范围,在此范围内可以获得与油之间极低的界面张力,因而得到所要求的提高采收率的效果。浓度低于和高于这个窗都不会得到极低的界面张力。一般来说这个浓度范围是氢氧化钠是0.2%左右。然而,在所研究的砂岩中,只要在油藏中停留一段可观的时间,这样的浓度就不复存在了……”

我们发现,这个矛盾可应用化学驱的助表面活性剂设计原理来解决。

2. 解决办法

当碱浓度超过最低界面张力所需要的浓度时,体系就高于最佳含盐度条件。过剩的碱起着与过剩盐相同的作用。在碱水驱中这个问题可以象化学驱一样,通过加入一种对盐水和油的相对溶解度(即盐水的溶解度与油中溶解度之比,也就是其亲水性)大于石油皂的助表面活性剂增加碱水驱体系所需要的含盐度。

NEODOL 25-3S就是这样一种助表面活性剂。图1.1示出了75.6°C(168°F)下以0、0.1%、0.2%浓度的NEODOL 25-3S作助表面活性剂,1.55%偏硅酸钠与油G的三个活性图的综合结果。由这张图可以看到,不加助表面活性剂这个体系的活性区位于碱所提供的钠离子浓度的下面。然而加入0.1%和0.2%的NEODOL 25-3S(60%活性),活性区则位于碱所提供的钠离子浓度的上面,因此,若达到最佳含盐度还必须外加钠离子。

在助表面活性剂存在下产生如图1.1所示的活性区形状,在这类活性图中是常见的。由于助表面活性剂浓度固定,在图上从右向左移动就增大了助表面活性剂与石油皂之比。随着石油皂浓度走向零,活性区就升高到助表面活性剂所要求的含盐度——对NEODOL 25-3S来说,接近20%的氯化钠。这个特点是这类活性图与含盐度需求图间的主要差别。在含盐度需求图中助表面活性剂与主表面活性剂之比在图上始终是不变的。

3. 由活性图研制配方

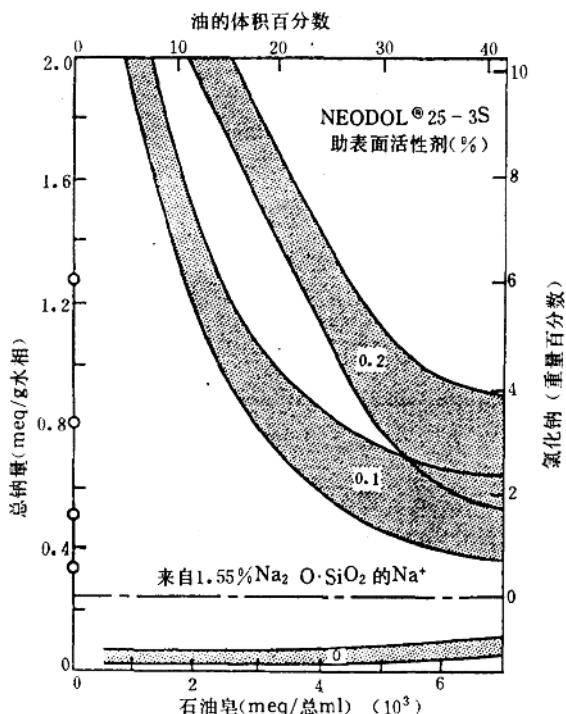


图1.1 1.55% Na_2SiO_2 和0,0.1%,0.2%NEODOL 25-3S与墨西哥湾岸原油的活性图(75.6°C)

作图时，活性图的横坐标由乳化液筛选实验样品管中的体积分数和油的酸值来控制。这样作的活性图，当把横坐标上的“油的体积分数”用“水驱残余油饱和度”代替，就可以转化为对研制配方有用的图了。图1.2为图1.1中0.2%NEODOL25-3S活性图改变横坐标定义后的情况。在图上示出了12个助表面活性剂增效碱驱的结果。

天然Berea岩心水驱残余油饱和度落在35%到39%的范围内。四个天然Berea岩心驱替在图中用圆圈来代表。每个圆的中心点代表岩心中的水驱残余油饱和度和这次驱替的段塞含盐度。每个圆里面上边和下边的数值，分别为助表面活性剂增效碱水段塞连续驱替一倍和两倍孔隙体积后采出残余油的百分数。

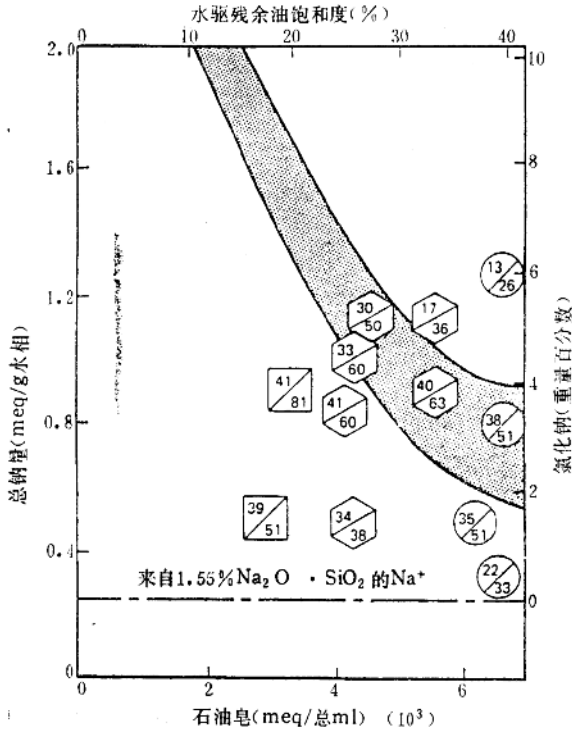


图1.2 在0.2%NEODOL25-3S活性图上随碱段塞位置而变化的采收率

A. 驱替1Vp 后来出水驱残余油的百分数
B. 驱替2Vp 后来出水驱残余油的百分数

四个天然 Berea 岩心的驱替表明，随着段塞的含盐度从 0.5% NaCl 增加到 1.50%，再到 3.28%，6.00%，采收率增加，然后又降低。段塞中具有 0.5% 氯化钠的体系明显地低于最佳含盐度，因而它位于图 1.2 所示活性区的下面。相应地，表面活性剂突破时间和表面活性剂突破后产出相组成都表现出低于最佳含盐度驱替的特征。表面活性剂过早突破——在大约注入 26% 孔隙体积的段塞后突破。表面活性剂突破后，产出的水相被表面活性剂和一些分散的油严重染色。

与此相反，段塞中具有 6.00% 氯化钠的驱替，表面活性剂突破的时间和突破后产出的相组成，都有高于最佳含盐度驱替的特点。表面活性剂突破得晚——大约在注入 45% 孔隙体积的段塞之后。表面活性剂突破后，由于没有增溶的油，产出水相染色比较浅。

分别含有 1.5% 和 3.28% 氯化钠的助表面活性剂增效碱水段塞采出了大致数量相同的油，这两个驱替都比另两个驱替好。具有 1.5% 氯化钠的段塞正好在图 1.2 活性区的下面，具有 3.28% 氯化钠的段塞位于图 1.2 活性区的里面，在低于和高于最佳含盐度边界之间大约四分之三的地方。与活性图上它们的位置相对应，具有 1.5% 氯化钠的段塞在驱替时表面活性剂在大约 35% 孔隙体积时突破；具有 3.28% 氯化钠的段塞在大约 45% 孔隙体积时突破。

一般说来，段塞若在活性图的低于最佳/最佳含盐度边界附近配制，含盐度不变的连续驱替会得到最好的采油效果。并且，随含盐度增加使体系变为高于最佳含盐度的采油量，通

常比含盐度降低使体系低于最佳含盐度下降得更快。采油效率的这种不对称性可从两方面进行解释。首先,与化学驱一样,高于最佳含盐度,类型II(+)体系在岩心中表面活性剂的损失比低于最佳含盐度类型II(-)的多^[10,15]。这一点对连续驱替不象一定孔隙体积的段塞驱替那样重要。其次,一个低于最佳含盐度的段塞,除非低得太多,它在前缘混合带会变成最佳含盐度,当然,预洗盐水的含盐量比段塞小得多时除外。

为了说明在前缘混合带一个低于最佳含盐度的段塞变成最佳的情况,我们来考察前缘混合带中段塞与地层盐水,或预洗盐水以等比例混合的一点。如忽略表面活性剂的吸附,碱耗前缘延迟等等,助表面活性剂在这一点浓度为段塞本体浓度的一半。但由于段塞中的碱浓度要比把原油中全部石油酸都转化为皂所需的浓度高得多,在前缘混合带的这一点石油皂的浓度是足够高的。我们要讨论的0.2%NEODOL25-3S的驱替在这点的活性图看来就与图1.1中0.1%NEODOL25-3S的图形一样。在前缘混合带这一点再向外,活性图上的活性区还要继续下移,因而在前缘混合带的某个点,会达到最佳含盐度,尽管段塞总体是一个低于最佳含盐度的体系。

然而,对于段塞总体是一个高于最佳含盐度的体系,除非地层盐水或预洗盐水的含盐度远低于段塞的含盐度,一般说来在前缘混合带它会使之变得更加高于最佳含盐度。如果在一个含盐度不变的驱替过程中,一个高于最佳含盐度的段塞果真变成了最佳情况,只有当与新鲜段塞接触的油中,大部分石油酸通过以前与碱段塞接触的途径,已经转化成石油皂后,这种情况才会发生。

采用象化学驱所建议的含盐度梯度的驱替办法^[16,8,17],降低风险和增加助表面活性剂增效碱驱采油量的构想超出了本文讨论的范围;但在上一节,已经涉及到了一个恒定含盐度的助表面活性剂增效碱驱,会产生自己的活性梯度的事实。在前缘混合带,充足的石油酸皂浓度在助表面活性剂浓度降低情况下,使体系移向高于最佳含盐度。在驱替段塞后部而又在后缘混合带的前面,在石油皂浓度降低情况下,充足的助表面活性剂浓度又使体系移向低于最佳的含盐度。这个活性梯度方向是我们所希望的,在助表面活性剂增效碱驱中它是自动形成的。

现在返回到图1.2所示的显著低于最佳含盐度的驱替情况(碱段塞中含有0.5%氯化钠),并且略去0.2%NEODOL25-3S助表面活性剂的影响。根据图1.1,具有0.2%NEODOL25-3S的段塞,0.5%氯化钠明显低于最佳含盐度,但对于段塞中不含助表面活性剂的情况,它又明显地高于最佳含盐度。对于段塞中没有助表面活性剂的驱替,在注入一倍或两倍孔隙体积的段塞之后,采收率分别为16%和24%,与之相比的具有0.2%的NEODOL25-3S段塞则为22%和33%,且前者的表面活性剂突破时间为大约50%孔隙体积,产出水相具有淡淡的颜色,这些都是高于最佳含盐度驱替的特征。

以0.2%NEODOL25-3S作助表面活性剂体系的活性图(图1.2)表明,随着水驱残余油饱和度的降低,这个体系的最佳含盐度急剧增高。为了研究这个问题,我们在煅烧的Berea岩心上用1.55%偏硅酸钠,0.2%NEODOL25-3S的段塞,仅仅调节段塞和预洗液中的含盐度就进行了六次驱替实验。让Berea岩心在371°C和454°C的温度范围内煅烧过滤,来改变岩石性质,使水驱油G的残余油饱和度落在26%和32%的范围内。由于煅烧的Berea岩心和天然Berea岩心的材料不同,以及我们对煅烧的Berea岩心进行垂直驱替,因此对它们的采收率不应相互进行比较,但可以在煅烧岩心驱替结果间相互比较。活性图(图1.2)上的六角形位置

给出了段塞的含盐度和煅烧Berea岩心驱替的水驱残余油饱和度。此外，六角形中的数字，分别给出了连续助表面活性剂增效碱驱一倍和两倍孔隙体积之后的水驱残余油采收率。

正如用天然Berea岩心的驱替一样，对于煅烧的Berea岩心用靠近活性区的低于最佳/最佳含盐度边界所配制的段塞驱替，绝大多数的油都被采出了。这里给出了几个驱替实例，其水驱残余油饱和度百分数和段塞中氯化钠百分数分别为33和5.2，33和3.8，28和5.2。这三个例子中的第一个是高于最佳含盐度的，在一倍和两倍孔隙体积之后，其采收率仅为水驱残余油的17%和36%。通过降低含盐度或降低水驱残余油饱和度使体系移动到活性区，其采收率明显提高——降低含盐度时，采收率提高到40%和63%，降低水驱残余油饱和度时，提高到30%和50%。

正如图1.2所示的活性图上两个方形所指明的，填砂模型的水驱残余油饱和度比煅烧Berea岩心的还要低。填砂模型的驱替结果同样不应与岩心驱替结果相比较，但填砂模型上的两个助表面活性剂增效的碱驱，相互是可以比较的。与具有较高水驱残余油饱和度的天然的和煅烧的Berea岩心一样，随着含盐度增加，使体系移动靠近活性图上的活性区，填砂模型的采收率也增高。

为什么一个活性图，简单地用水驱残余油饱和度代替所用的样品管中油体积分数，作图时，就可以用做研制配方的指南问题还不完全清楚。在最大界面活性点上，过程的富油带中的油饱和度不一定与水驱残余油饱和度相一致。尽管如此，我们还是考察了200多个驱替，其配方靠近低于最佳/最佳含盐度边界的最大采油量，这200多个驱替包括8种不同酸值（从0.5到3.7）的原油，4种不同的碱，15种不同的助表面活性剂，温度从52°C至76°C，还包括油藏压力（19MPa）以及常压等情况。

4. pH值对表面活性剂滞留的影响

助表面活性剂增效碱驱的一个最令人满意的特点是仅用很少量的助表面活性剂就能起到大幅度提高采收率的作用。人们会想到，即使它们可以使活性图上的活性区有效地提高到允许的含盐度上来，但由于表面活性剂被岩心的滞留，这么低的浓度不会使岩心驱替结果改变多少。当然，由碱形成的石油皂可以满足岩石对吸附的一些需求，但阴离子助表面活性剂在低浓度下仍然有效更重要的原因是高pH值下表面活性剂吸附本身就比较小。

为使这个观点定量化，以两种方法在中性和碱性条件下测定了无油时Berea砂岩吸附NEODOL25-3S的数量：（1）分析静态瓶罐实验中碾碎岩样上面的上层清液，（2）测定岩心驱替中表面活性剂前缘的延迟。碱是偏硅酸钠和氢氧化钠，二者的pH值都为12.7。虽然表2的结果在静态瓶罐实验和岩心驱替测定之间表现出一些差别，但这两种方法都表明助表面活性剂自碱溶液的吸附比自中性溶液少得多。

在有油存在的助表面活性剂增效碱驱中，每100g岩石损失了大约0.01至0.02毫克当量的助表面活性剂。与之相比的一个好的中性的化学驱，每100g岩石损失了0.06至0.10毫克当量^[15,18]。显然，在高pH值下，岩石上较高的负电荷减少了带负电荷（阴离子）的助表面活性剂和石油皂的吸附量。

5. 其他助表面活性剂

本文列出的结果说明，乙氧基硫酸盐可能是碱驱有效的助表面活性剂。但乙氧基硫酸盐类的化合物受温度影响，易于水解，因而如果它们必须在油藏内存在几年，象NEODOL25-3S这样的助表面活性剂就不应在温度超过71°C的情况下应用。实际上对于碱驱来说，寻找一个

有效的，对水解稳定的助表面活性剂并不象通常的化学驱那样困难，因为在高pH值下，助表面活性剂不必再耐受高浓度的多价阳离子(水的硬度)。我们已成功地应用了许多各种不同的助表面活性剂来增效碱驱，包括石油磺酸盐、烷基芳基的合成磺酸盐、烯基磺酸盐、环烷酸、环烷酸、聚氧乙烯醇和聚氧乙烯烷基酚醚。

表2 NEODOL25-3S在Berea砂岩上的吸附 (71°C)

条 件	每100g岩石吸附表面活性剂的毫克当量		
	中 性	碱	
		硅 酸 钠	氢 氧 化 钠
静态瓶罐实验	0.064	0.005	0.015
岩心驱替	0.026	0.006	0.007

图1.3是在为与图1.1和图1.2相同的原油—温度条件下，但用0.3%的混合烯基磺酸盐作助表面活性剂的活性图。烯基磺酸盐对水解是稳定的。它们的盐需求量低于硫酸盐，或相同碳数的乙氧基硫酸盐。较低的盐需求量使活性区比较平，也就是说，其活性区对残余油饱和度不太敏感，对实际油藏的配方研制来说这是一个优点。正如图1.3所示，用烯基磺酸盐体系，天然Berea岩心驱替的采收率比图1.2的乙氧基硫酸盐体系的稍微高些。

通过应用对盐需求量较低的助表面活性剂使得活性区对残余油饱和度不太敏感，这一方法的代价是为了把碱体系的需求量提高到希望的水平，这要求有较高的助表面活性剂浓度。在图1.3的两次驱替中，应用的烯基磺酸盐有效浓度为0.30%，与之相比，在图1.2的12次驱替中，脂肪醇乙氧基硫酸盐的有效浓度为0.12%。

在油藏温度下(我们的情况是76°C)，具有驱油性的阴离子表面活性剂中乙氧基硫酸盐是独一无二的。并在地面室温下使碱段塞保持单相。其它助表面活性剂，包括烯基磺酸盐

在内，如果这个段塞不能混合和加热保存，则可能需要加入“增溶剂”。许多起增溶剂作用的化合物都会降低采收率，尽管可以调节体系的组成以抵消增溶剂对活性区的影响。在段塞中

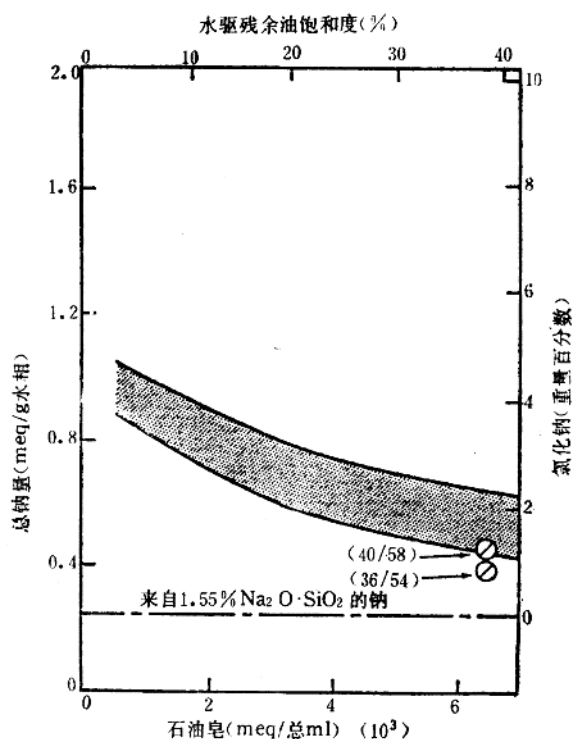


图1.3 1.55% $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 和0.3%烯基磺酸盐与墨西哥湾岸原油的活性图(76°C)

采用0.30%的浓度时[●]，最好的增溶剂也使图1.3所示的两个驱替，即注入一倍和两倍孔隙体积段塞时的采收率分别从36/54降到35/51和从40/58降到35/54。

6. 流度控制

至此讨论的全部驱替都是在没有流度控制的情况下进行的。重力使其在底部流动是很普遍的。驱替后平均具有15%至20%残余油饱和度的岩心，在其扫及带（底部流动部分）具有5%至10%的残余油。因此，把聚合物加到助表面活性剂增效碱驱段塞中降低它的流度，能显著地提高采收率。比如把2800ppm的聚丙烯酰胺（Dow PUSHER 700E）加到段塞中，这个段塞在未加聚丙烯酰胺时，用天然Berea岩心在注入一倍和两倍孔隙体积之后，采出了35%和51%的水驱残余油（图1.2），加入后使采收率增加到79%和82%。在刚刚连续驱替第一倍孔隙体积时这个岩心的残余饱和度就从37%降到8%孔隙体积。

在段塞和后驱液中都含有聚合物，进行的一个注入25%孔隙体积段塞的驱替中，我们在68°C下从111.8cm的Berea岩心中驱出了油S。除了聚合物之外，段塞还含有1.55%偏硅酸钠，1.0%氯化钠和0.41%的烯基磺酸盐。在注入一倍和两倍孔隙体积的段塞和后驱水之后，分别采出了86%和90%的水驱残余油，岩心中的残余油饱和度分别降至5%和3%。助表面活性剂因岩心的损失等于0.019meq/100g岩石。这个采收率与精心设计的化学驱所预期的数值一样高；并且，虽然包括了石油皂的滞留，表面活性剂在岩心上的损失，比具有相同驱油效率的中性化学驱明显减少。

在这个段塞和后驱水中含有聚合物的驱替里，段塞和后驱水的粘度分别定为10和12.5mPa·s，以使富油带和段塞、段塞和后驱水计算的最低流度间形成0.8的流度比，既然流速保持在0.3m/d，加入聚合物不仅能够提高扫及效率，由于增加了粘滞力/毛细管力的比值它也提高驱油效率。然而我们认为，即使没有聚合物，由于超低界面张力的作用，在这些驱替中粘滞力/毛细管力的比值已经提高了。上面谈到的在没有聚合物的驱替中，岩心底部流动部分残余油饱和度很低证实了这个观点。

对于适当碱驱的聚合物来说，我们担心在碱性条件下进一步水解会使部分水解聚丙烯酰胺变得不适宜。我们发现确实出现了继续水解，但在没有多价阴离子的时候聚合物进一步水解并不是有害的。

与化学驱一样，对流度控制的聚合物必须加以保护，防止氧化—热降解，这样才使其能成功地用于中温油藏和高温油藏（我们认为，高pH值的碱驱体系消除了中性化学驱体系的微生物攻击问题）。在中性条件下推荐的保护聚合物的绝大多数抑制剂^[19]在碱性条件下都是不适用的。在以后的文章里本实验室的J.G.Southwick将讨论他为碱性条件下应用而开发的新的抑制剂体系。

7. 碱的选择

在文献中曾讨论过常规碱驱的各种碱的优劣^[20-22]。在我们的助表面活性剂增效碱驱研究中，发现只要配方合适，氢氧化钠、硅酸钠、碳酸钠和氨（氢氧化铵）用来驱替墨西哥海湾岸区原油同样有效。在68°C下，应用没有聚合物的烯基磺酸盐在Berea岩心上进行连续碱驱的典型结果示于表3中，每个碱体系都用乳状液筛选实验进行优化，然后进行岩心驱替，每个驱替的助表面活性剂平均当量、助表面活性剂、碱和氯化钠的浓度都不相同。

● 原文误为0.03%——译者注。

碱的选择取决于当地的价格和供应量,所要求的能把石油酸充分转化为皂所需要的pH值大小、油层的温度和矿物以及配制水的组成。配制水的组成对碱剂选择的影响如下。在所讨论的四种碱中,对每摩尔有用碱度来说,碳酸钠提供的钠最多,氨提供的最少。如果配制水为软化的淡水,为了减少另外购买氯化钠的数量可以选择碳酸钠。反之,如果配制水是软化的海水,它已经有了3%以上的氯化钠,为了减少使体系的盐需求量提高到段塞盐水有效含盐度而需要的助表面活性剂量,则可以选择氨。

表3 不同碱剂的典型结果

助表面活性剂增效 碱驱中的碱	没有流量控制的连续驱替采出的水驱残余油百分数	
	1倍孔隙体积	2倍孔隙体积
硅酸钠	51	78
碳酸钠	56	78
氢氧化铵	52	72

8. 最佳性能

上一节为读者提供了另一种选择最佳含盐度的途径,因此,最佳的采收率可能仅仅取决于经济和上述的其它限制。遗憾的是,象化学驱一样,在最佳含盐度下某些配方比其它配方更好一些——不仅采收率比较高,其采收率对偏离最佳条件的敏感性方面也比较优越,即具有较宽的活性区。我们早些时候曾指出,活性图表示了活性区与两个变量的依赖关系,同时大约还有六个变量保持不变。换句话说,整个活性区在多维空间中呈现某个高深莫测的形状。活性图仅仅是通过那个空间的二维“切片”,因此对这个切片的最大活性不一定是这个体系的最大活性。况且,对各种体系其绝对最大活性是不相同的。

为了进一步说明,考察一个由乳状液筛选实验确定为明显高于最佳含盐度的体系。假定温度、油的数量和类型、油中石油酸的浓度和组成保持不变,这个体系可以通过(1)降低含盐度、(2)增加助表面活性剂浓度,或(3)变为更加水溶的助表面活性剂移向最佳条件。在这个三个方法中改变其中任何一个或任何组合都会起作用,但通过变化使之在允许的含盐度下最大幅度的提高采收率将针对具体情况而改变。

9. 矿场应用应解决的问题

一个实际油藏的助表面活性剂增效碱驱成功与否,将取决于内部产生的主表面活性剂(石油皂)和外加助表面活性剂协同作用的好坏,和维持多久,能否象预期的那样。我们已经论述了达到此种目的的一个天然机理:如果石油皂富集带位于助表面活性剂带的前面,体系在这点就成为高于最佳含盐度的、高于最佳含盐条件使石油皂分配到缓慢移动或被捕集的油中,它在那里等待,直到移动较快的水相中的助表面活性剂追赶上来,把体系移向最佳含盐条件。“表面活性剂等待”现象在化学驱中曾经论述过^[16]。

与此类似,超过碱性段塞的助表面活性剂应经受较大的吸附,以后当pH值增加时它再部分脱附。然而,除非驱替前的含盐度比碱段塞的还要高,碱段塞前面的助表面活性剂,当其浓度高于增加了的吸附量时,它将继续在盐水相中向前运动,其对采收率的贡献不会高于它们处于低于最佳含盐度的驱替情况。

在实验室岩心驱替中,可以很好地实现石油皂和助表面活性剂富集带的同时传播。图1.4

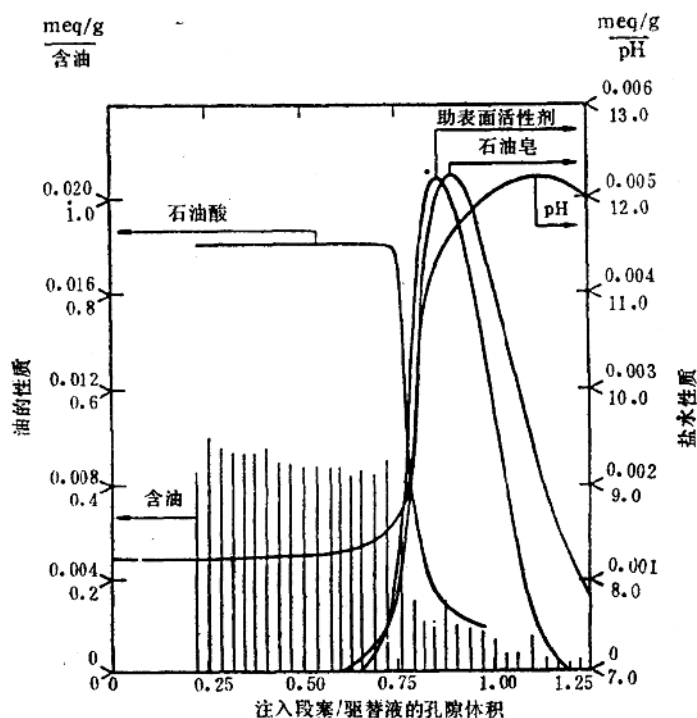


图1.4 助表面活性剂增效碱驱产出液的组成(*)助表面活性剂峰值浓度为注入浓度的45%

示出了固定段塞尺寸(25%PV)助表面活性剂增效碱驱中产出液的组成,这个驱替在“流度控制”一节中曾讨论过。段塞和驱动液中都含有聚合物。这个图说明,大部分油都以富油带形式产出,富油带中的油保持其原来的酸值。在这个“性能良好”的驱替中石油皂和助表面活性剂在产出盐水中的浓度大约同时到达峰值。与此相应,在产出盐水中助表面活性剂和石油皂的最大浓度也几乎相同。

在某些驱替中,在碱突破后,而在助表面活性剂浓度明显升高前——上面所述的高于最佳含盐度条件下,已在产出油中检测到了石油皂。

四、结 论

要使碱驱效果达到最佳,必须要在使界面张力最低和使碱浓度足够高(使碱段塞以允许速度传播)之间取舍的难题,可以通过助表面活性剂增效碱驱的原理来解决,即使体系含盐需求量。

活性图可以指导助表面活性剂增效碱驱配方的研制,它与研制化学驱配方中所用的含盐量需求图相类似。

本文讨论的方法是通过使用高pH值的碱,如氢氧化钠和硅酸钠和低pH值的碱,如碳酸钠和氢氧化铵来提高采收率。

适当地用助表面活性剂增效可以使流度控制的碱驱采出了与精心配制的化学驱同样多的油。

参 考 文 献

1. Johnson, C.E. Jr.: "Status of Caustic and Emulsion Methods," SPE 5561, presented at the 50th Annual SPE Technical Conference and Exhibition, Dallas, Sept. 28-Oct. 1, 1975.
2. Castor, T.P., et al: "Recovery Mechanisms of Alkaline Flooding," Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, D.O. Shah (ed.), Plenum Press, NY (1981).
3. Nelson, R.C.: "The Salinity Requirement Diagram-A Useful Tool in Chemical Flooding Research and Development," Soc. Pet. Eng. J. (April 1982) 259-270; Trans., AIME, Vol. 273.
4. Reisberg, J. and Doscher, T.M.: "Interfacial Phenomena in Crude Oil-Water Systems," Producers Monthly (November 1956) 43-50.
5. Reisberg, J.: "Secondary Recovery Method," U.S. Patent 3, 330, 344 (1967).
6. Chiu, Y.C.: "Tall Oil Pitch in Chemical Recovery," Soc. Pet. Eng. J., (December 1980) 439-449.
7. Radke, C.J.: "Additives for Alkaline Recovery of Heavy Oil," DOE Contract No. 7405-ENG-48.
8. Nelson, R.C.: "Further Studies on Phase Relationships in Chemical Flooding," Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery, D.O. Shah (ed.), Plenum Press, NY (1981).
9. Healy, R.N., Reed, R.L. and Stenmark, D.G.: "Multiphase Microemulsion Systems," Soc. Pet. Eng. J. (June 1976) 147-160; Trans., AIME, Vol. 261.
10. Nelson, R.C. and Pope, G.A.: "Phase Relationships in Chemical Flooding," Soc. Pet. Eng. J. (October 1978) 325-338; Trans., AIME, Vol. 265.
11. Jennings, H.Y. Jr.: "A Study of Caustic Solution-Crude Oil Interfacial Tensions," Soc. Pet. Eng. J. (June 1975) 197-202.
12. McCaffery, F.G.: "Interfacial Tensions and Aging Behavior of Some Crude Oils Against Caustic Solutions," J. Can. Pet. Tech. (July-September 1976) 71-74.
13. Radke, C.J. and Somerton, W.H.: "Enhanced Recovery with Mobility and Reactive Tension Agents," Fourth Annual DOE Symposium on Enhanced Oil and Gas Recovery and Improved Drilling Methods, Tulsa, Vol. 1, p. B-5 (1977).