

化学复合驱原理及应用

化学复合驱 原理及应用

廖广志 王启民 王德民 著

EOR

石油工业出版社

357.66

07

石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

登录号	135153
分类号	TE 357.46
种次号	007

化学复合驱原理及应用

廖广志 王启民 王德民 著



石油大学0135095

石油工业出版社

内 容 提 要

我国自 80 年代中期开始进行三元复合驱研究以来,目前已初步形成了一套完整的化学复合驱油研究和矿场应用体系。本书作者根据多年的研究成果,从化学驱油机理的角度,利用现场进行的化学驱矿场试验结果,对化学复合驱相态、碱驱理论、示踪剂和凝胶处理方法以及化学复合驱数值模拟等方面进行了系统总结分析。

本书可供三次采油技术人员及相关专业的研究人员参考。

DP5264

图书在版编目 (CIP) 数据

化学复合驱原理及应用/廖广志、王启民、王德民著.
北京:石油工业出版社,1999.9
ISBN 7-5021-2810-7

I. 化…

II. 廖…

III. 高聚物-化学驱油

IV. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 62014 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
石油工业出版社印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

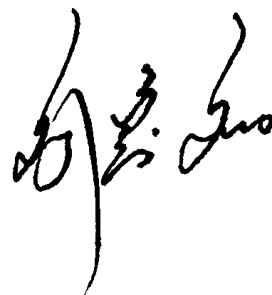
787×1092 毫米 16 开本 8 印张 190 千字 印 1—2000
1999 年 9 月北京第 1 版 1999 年 9 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5021-2810-7/TE·2198
定价: 18.00 元

序

早在 60 年代初，国外就开展了注胶束、碱和聚合物的一元化学驱，70 年代到 80 年代开展了二元化学剂及多元化学剂组合的化学驱油研究。我国自 80 年代中期开始进行三元复合驱研究以来，经过“七五”、“八五”和“九五”的初步攻关，已初步形成了一套完整的化学复合驱油研究和矿场应用体系，并在其机理研究、实验室配方段塞组合优选、一维线性物理模拟驱油实验、三维化学驱数值模拟研究、试验方案设计以及矿场一注四采和四注九采的先导性试验和扩大试验中取得了较大的进展，使得三元复合驱采收率比水驱提高达 17.0% 以上，显示了化学驱油技术在我国油田开发中的良好前景。

由廖广志、王启民和王德民三位同志编著的这本书，从化学驱油机理的角度，利用在油田所进行的化学驱矿场试验结果，对化学复合驱相态、碱驱理论、示踪剂和凝胶处理方法以及化学复合驱数值模拟等方面进行了系统总结分析，书中的许多认识是编著人员从事化学驱科研工作中的研究成果。相信该书的问世，将对我国正在进行的化学驱油技术提供一些有益的支持，衷心祝愿该书能在我国三次采油技术的人才培养、室内研究及矿场设计等方面做出应有贡献。

是为序！



1999 年 3 月

前 言

化学驱油技术是三次采油的重要技术之一，国外早在 60 年代就进行了碱驱、胶束驱的室内研究和矿场试验工作。70 年代初，我国在大庆油田率先开始了聚合物驱试验；进入 80 年代后我国聚合物驱的研究力度及工业应用力度得到大大加强，尤其大庆油田经过“七五”、“八五”的攻关，到“九五”期间聚合物驱产量达到 800 万吨左右，显示了良好的工业性应用前景。

尽管聚合物驱油技术可提高注入水粘度从而提高波及体积，但很难通过降低残余油饱和度来提高驱油效率（对此亦有新的认识，认为聚合物同样可提高驱油效率）；三元复合驱由于具备界面张力低、流度控制合理的双重特点，因此既能大幅度降低残余油饱和度、提高驱油效率，又能提高波及效率，使采收率大大提高。这从我国大庆油田“八五”和“九五”期间所开展的三元复合驱矿场试验结果得到了证实，中区西部和杏五区及杏二区西部三元复合驱矿场先导性试验取得了比水驱提高采收率 17%~22% (OOIP)，比聚合物驱提高采收率 10% (OOIP) 的良好效果，同样展示了该项技术的广阔应用前景。

由上述可见，以聚合物驱和三元复合驱为主的化学驱油技术已经逐渐成熟并将在我国油田开发中发挥重要工作。

本文在前人工作和近几年研究的基础上，针对化学复合驱中的相态规律、碱反应原理以及示踪剂和凝胶处理等方面进行了综合阐述，并就化学复合驱的数学模型、数值求解方法等进行了分析，同时将该数值模拟方法用于大庆油田的化学驱模拟研究和矿场试验方案设计中，相信本书的出版将对我国三次采油研究工作做出一定的贡献。

由于时间仓促，文中不足甚至错误之处在所难免，对许多工作尚需进行更加深入的研究，敬请各位从事提高采收率研究方面的专家不吝赐教，以利今后不断改进、完善，著者在此表示衷心感谢！同时著者借此机会对关心、帮助、支持本研究工作的各级领导、同事和朋友表示衷心感谢！

笔 者

1999 年 3 月

目 录

第一章 化学复合驱相态规律	(1)
第一节 相态理论.....	(1)
一、胶束、微乳液及其一般特性.....	(1)
二、表面活性剂、原油及盐水体系的相态.....	(6)
三、相态与超低界面张力的关系讨论.....	(11)
四、相态与驱油机理的关系讨论.....	(11)
第二节 碱、相态与超低界面张力的关系.....	(16)
一、相态对界面张力的影响.....	(16)
二、醇对相态的影响.....	(16)
三、碱对相态和超低界面张力的影响.....	(17)
四、物理模拟驱油实验.....	(17)
第二章 化学复合驱碱反应原理	(18)
第一节 碱驱基本理论.....	(18)
一、碱驱化学.....	(18)
二、化学热力学平衡过程.....	(28)
第二节 碱驱化学反应平衡过程的数学描述.....	(30)
一、基本假设.....	(30)
二、通用化学反应平衡模型.....	(30)
三、基本求解过程.....	(33)
四、物理化学及传质特征模拟的几点讨论.....	(33)
第三节 碱驱数值模拟研究.....	(34)
一、单碱数值模拟研究.....	(34)
二、复配碱数值模拟研究.....	(46)
第三章 化学复合驱示踪剂及凝胶处理方法	(59)
第一节 示踪剂模型.....	(59)
一、简述.....	(59)
二、示踪剂分类.....	(59)
三、示踪剂物化特征描述.....	(61)
第二节 凝胶模型处理.....	(63)
一、交联剂类型及相关机理.....	(63)
二、凝胶性质描述.....	(65)
三、凝胶调剖生产工艺模拟.....	(67)
第四章 化学复合驱数学模型描述及求解	(68)

第一节 基本假设·····	(68)
第二节 化学复合驱基本数学方程·····	(68)
一、质量守恒方程·····	(68)
二、能量守恒方程·····	(70)
三、压力方程·····	(70)
第三节 主要驱油机理的数学描述·····	(71)
一、吸附现象的表征·····	(71)
二、离子交换的表征·····	(72)
三、相态的表征·····	(73)
四、油藏物性的描述·····	(76)
五、聚合物表征·····	(83)
六、泡沫表征·····	(85)
第四节 模型数值求解方法分析·····	(89)
一、化学复合驱模型解法的选择·····	(89)
二、化学复合驱模型压力方程的形成及其求解·····	(90)
三、计算稳定性与时间步长选择·····	(91)
四、化学复合驱模型程序框图及求解过程·····	(92)
第五章 化学复合驱数值模拟研究·····	(95)
第一节 油藏地质模型的建立·····	(95)
一、岩心驱模型·····	(95)
二、部分井组模型·····	(95)
三、井组模型·····	(95)
四、区块模型·····	(96)
第二节 计算参数的评价及选择·····	(98)
一、油藏地质参数的评价及选择·····	(98)
二、物性参数的评价及选择·····	(100)
第三节 计算方案设计·····	(109)
第四节 计算结果分析·····	(111)
一、一元化学驱·····	(111)
二、二元化学驱·····	(112)
三、三元复合驱·····	(113)
四、泡沫复合驱·····	(115)
五、复配碱化学驱·····	(118)
参考文献·····	(120)

第一章 化学复合驱相态规律

第一节 相态理论

一、胶束、微乳液及其一般特性

1. 胶束与临界胶束浓度

如果一种阴离子表面活性剂溶解在水溶液中,活性剂将分解成一个单体和一个阳离子。如图 1.1 所示,表面活性剂在溶液中经历了四个过程:图 1.1(a)为极稀溶液,表面活性剂的亲油基受到水分子的排斥,使其趋向表面,亲油基伸向气相中,这时表面张力开始下降。图 1.1(b)表明随着表面活性剂浓度的增加,它们渐渐富集在水的表面,使空气与水直接接触的面积减少,表面张力按比例下降,相当于图 1.2(a)中的直线下降部分。相应水中的表面活性剂则两个或三个分子聚集在一起,它们的亲油基彼此靠近,减少水分子对它们的排斥力,这种结构即为通

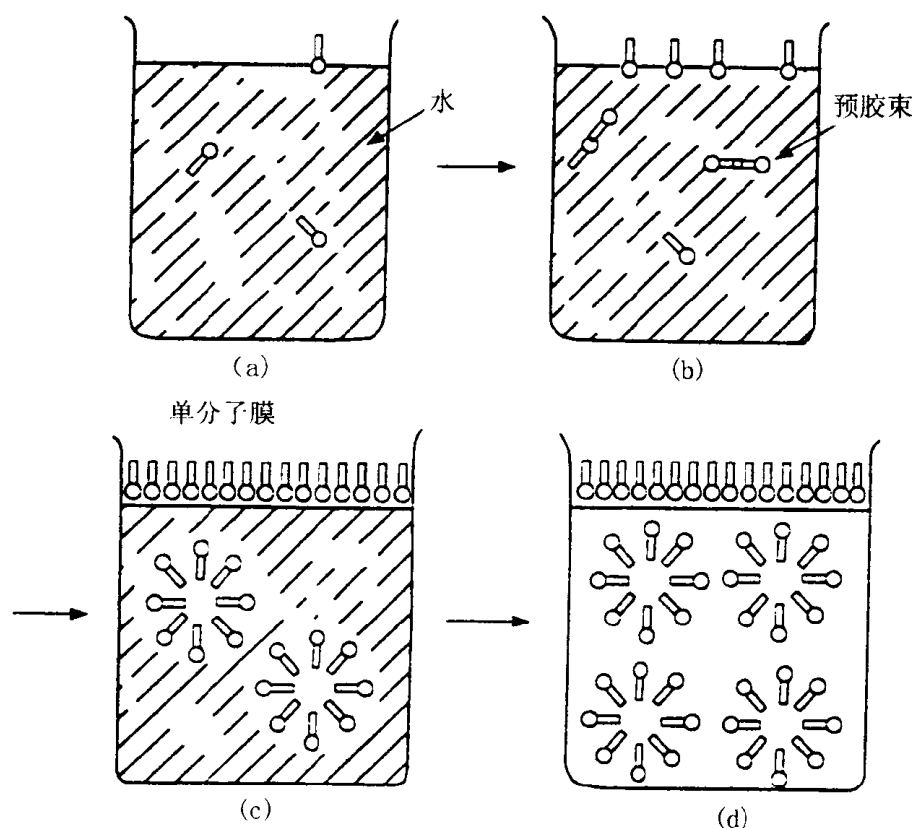


图 1.1 表面活性剂分子在溶液中的分布与其浓度的关系
(a)极稀溶液;(b)稀溶液;(c)CMC 浓度下的溶液;(d)大于 CMC 浓度的溶液

常的预胶束(图 1.1(b)所示)。当表面活性剂浓度进一步提高后,表面活性剂在水溶液的表面已紧密排列,达到饱和状态而形成单分子膜(图 1.1(c)所示),这种状态相当于图 1.2(a)的平

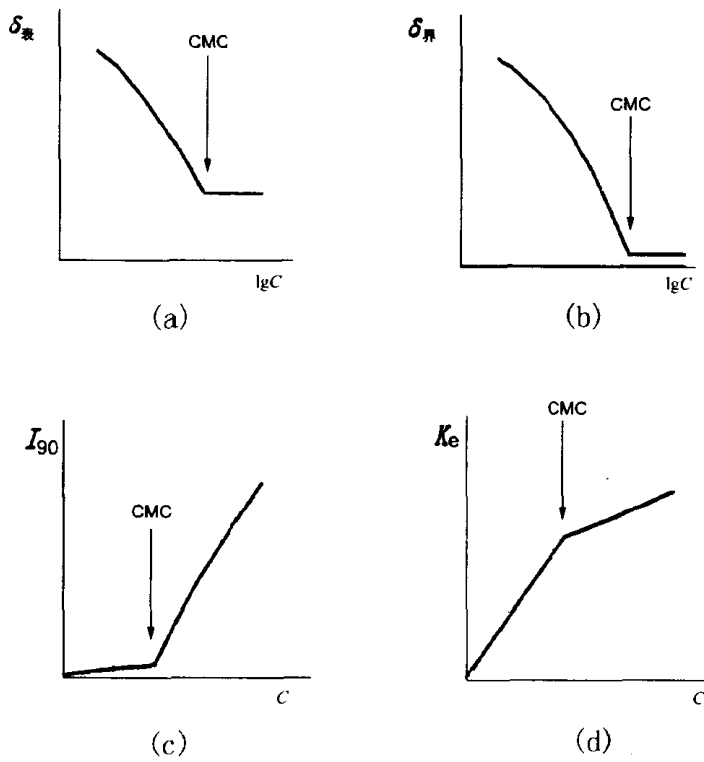


图 1.2 表面活性剂溶液性质与其浓度的关系
(a)溶液表面张力和浓度对数;(b)溶液界面张力和浓度对数;
(c)溶液的光散射强度 I_{90} 浓度;(d)溶液的电导率 K_e 和浓度

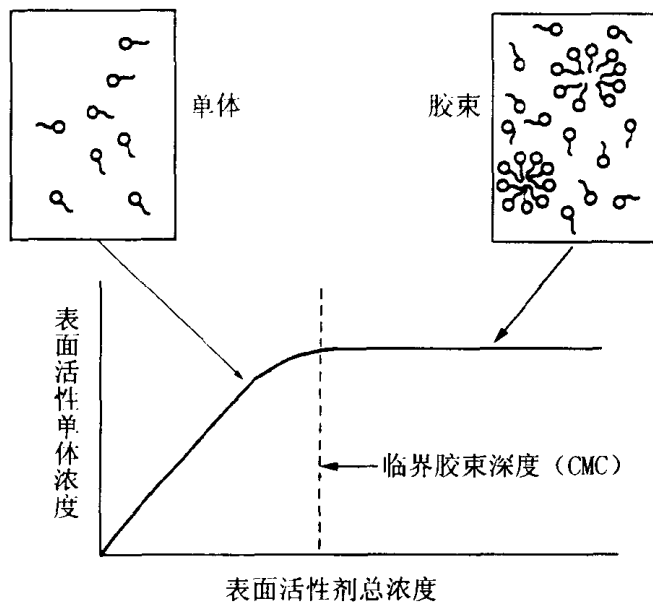


图 1.3 临界胶束浓度示意图

台状态。在溶液内部表面活性剂分子从数十个到数百个地聚集起来,它们的疏水基朝内,亲水基朝外呈球状胶束,此转折点所对应的浓度称为临界胶束浓度(CMC)。图 1.1(d)则表明表面活性剂浓度超过 CMC 后,溶液表面已达到饱和,不能再容纳更多的表面活性分子,只能在溶液内部增加胶束个数,表现为表面张力维持在一条直线上(如图 1.2(a)平台部分)。

图 1.3 则示出了表面活性剂临界胶束浓度的准确定义。从图中可见,活性剂亲水端将相互联结起来形成聚集体(即胶束),所形成的每一个聚集体包括若干个单体,活性剂单体的浓度与活性剂总浓度的对比曲线从原点开始以单位斜率单调递增,然后在临界胶束浓度(CMC)处变成水平状。在 CMC 以上,进一步增加浓度只能引起胶束浓度的增加,单体浓度将不再增加。考虑到通常情况下,当 CMC 值特别小时(10^{-4} 数量级),活性剂一般以胶束形式存在。

图 1.4 则示出了胶束的简单结构示意图,它由胶核、栅栏层、界面层和扩散双电层等四个部分组成,一般来说内核和栅栏层厚为 $1.0\text{nm}\sim 2.8\text{nm}$,界面层为 $0.2\text{nm}\sim 0.3\text{nm}$,扩散双电层约为几十个 nm 。因此,以 CMC 为界,除溶液的表面张力或界面张力发生质的变化以外,其它物理性质也会发生急剧变化,如光散射、电导率、密度、粘度、渗透压等等(见图 1.2)。通过测定溶液的这些物理性质的骤变点,就能测出其相应的临界胶束浓度,并且严格地讲,表面活性剂的临界胶束浓度不是一个值,而是有一定变化幅度的浓度范围。

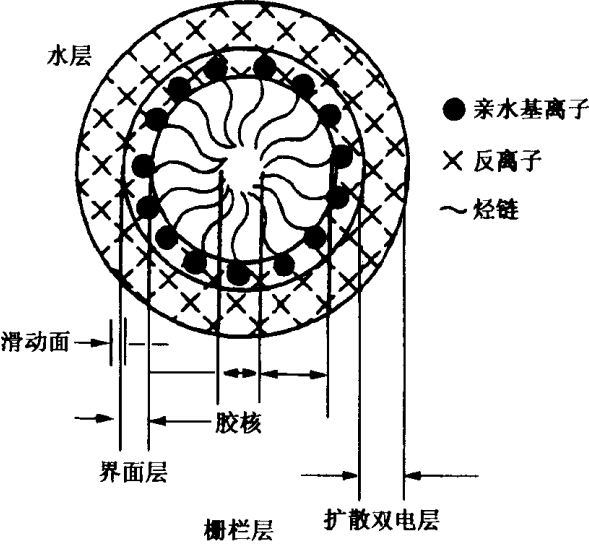


图 1.4 水包油型 O/W 胶束结构示意图

当然,如果取用不同的水配制表面活性剂溶液,对 CMC 也将产生不同的影响,表 1.1 为大庆油田不同水配制的表面活性剂溶液的临界胶束浓度。

表 1.1 大庆油田表面活性剂临界胶束浓度测定结果表

表面活性剂类型	条 件	采油二厂	采油四厂	备 注
ORS-41	清水	/	1.8×10^{-4}	/
	盐水	2.2×10^{-5}	6.0×10^{-6}	4600 mg/L
	加碱	1.15×10^{-5}	6.0×10^{-6}	1.0 % (质量浓度)
ORS-86	清水	/	/	/
	盐水	/	2.2×10^{-5}	4600 mg/L
	加碱	/	1.15×10^{-5}	1.0 % (质量浓度)
备注	①表面活性剂质量浓度为 50 % ②单位为 mol/mL			

2. 增溶作用与微乳液

在水溶液中,当表面活性剂浓度超过 CMC 时,溶液中一些不溶或微溶于水的物质,能自

发进入胶束的内部,使溶液变得清彻透明,这种过程称为胶束的增溶作用。这种增溶作用与溶解过程不同,物质的溶解,其溶液性质遵守依数性规则,即出现冰点下降、渗透压升高等现象。但增溶作用对溶液的依数性没有影响,这表明了被增溶物并不拆散成单个分子或离子,而是成簇地处在胶束之中。增溶作用是以表面活性剂 CMC 为起点,并随着表面活性剂浓度的增加,其增溶量大致呈直线增长。

上述不溶或微溶于水的物质,在油藏中主要为原油。当原油与表面活性剂溶液接触时,表面活性剂趋向于在界面上聚集,亲油的一半溶于油相,亲水的一半溶于水相。一般表面活性剂都愿意在表面上富集,而非形成胶束,但饱和界面上仅需要小量的表面活性剂,因为在界面上富集的表面活性剂使两相间表面张力降低。由此可见,原油基团有自动进入胶束中间的趋势,当这种作用程度很大时,即可形成透明或半透明的稳定体系,这种体系即为所谓的微乳液。它与乳状液和胶束均不相同,具有其特殊性,对体系界面特性、电性及其它性质都将产生很大影响。

表面活性剂的增溶方式,亦即被增溶物如原油在胶束中的位置有以下几种:

(a)增溶于胶束内核,被增溶物为非极性的烃类。

(b)增溶于胶束栅栏层,一般为极性有机物(如醇、酸、胺等)。它们的极性基插入表面活性剂的极性基之间,形成胶束混合膜,而它们的非极性部分则伸入胶束的栅栏层,一般这种情况下,在极性有机物浓度相当大时也可进入胶核之中。

(c)某些分子量较小的极性分子既不溶于水又不溶于油,只能吸附在胶束的表面。

(d)非离子型表面活性剂则与上述三种方式不同,因为这种表面活性剂的胶核是以烃链为内核,含有水化层的乙稀链构成外壳,此时的极性物质是增溶于外壳之中的。

上述四种增溶方式可由图 1.5 表示,实际增溶过程往往几种方式同时发生,一般增溶量(在一定浓度的表面活性剂溶液中,被增溶物达到饱和浓度时所需的量)按 $d > b > a > c$ 顺序递减。

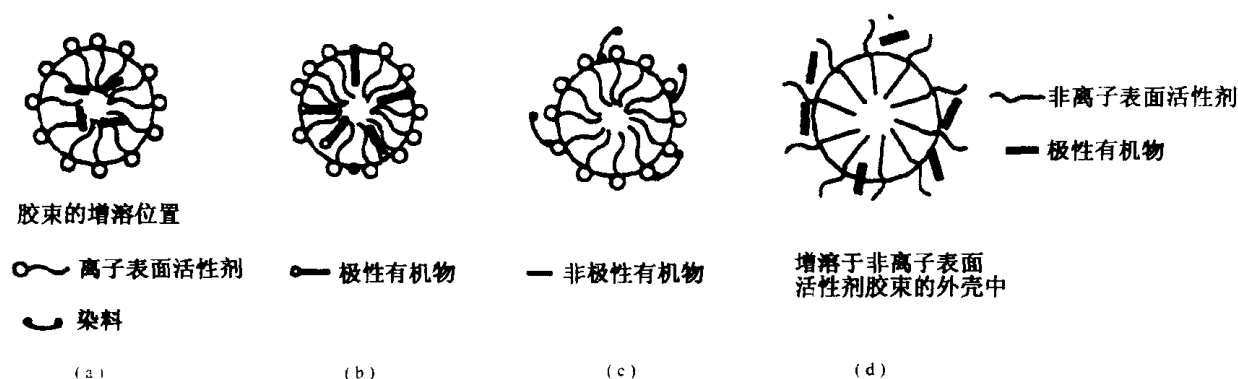


图 1.5 胶束的增溶位置

(a)增溶于胶束内核; (b)增溶于胶束栅栏层;

(c)增溶于胶束界面; (d)增溶于非离子表面活性剂胶束的外壳中

由上述可知,增溶作用所形成的溶液称为溶胀胶束或增溶化胶束溶液或者微乳液,1985年 Shah 对微乳液提出了严格定义:即微乳液为两种互不相溶的液体在表面活性剂分子界面的

膜作用下生成的热力学稳定的、各向同性的、透明的分散体系。

根据以上定义,有理由相信,当表面活性剂溶于水中达到 CMC 时,可形成胶束溶液;当原油分子溶于表面活性剂溶液时(表面活性剂浓度大于 CMC),这些极性分子将以上述的(a),(b),(c)方式进入胶束内核、栅栏层和胶束表面,从而使胶束溶胀,形成所谓的微乳液。考虑到目前所注表面活性剂量尽管较低(如大庆油田注入 ORS 表面活性剂量为 0.3%(质量浓度)),但还是高于其 CMC 值(见表 3.1 所示),因此油层中可能存在微乳液(第三章将作进一步分析)。

3. 胶束与微乳液的区别

一般而言,微乳液与胶束皆属缔合胶体,均无色透明,为各向同性、低粘度的热力学稳定体系。当然也存在明显差别:①从组成上看胶束仅由表面活性剂和水组成,而微乳液则由表面活性剂、助表面活性剂、油和水等组分组成;②在水体系中加入表面活性剂形成胶束时,其界面张力一般在 $1\sim 20\text{mN/m}$ 左右,在微乳液体系形成时,其界面张力可降低至超低值,达 $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{mN/m}$;③一般微乳液增溶量可达 60% 以上,而胶束基本不存在增溶问题;④胶束大小一般为 $1\sim 10\text{nm}$,是一种最小的缔合结构形式,而微乳液液滴大小一般为十至几百纳米,即介于胶束和乳状液之间。

4. 微乳液的结构及其基本性质

微乳液通常由表面活性剂、助表面活性剂(如醇)、油、水(或盐水)等组分在适当配比下自发生成,其结构主要有三种:油包水型(W/O)、水包油型(O/W)和油水双连续型(BC),三种结构示意图见图 1.6 所示。由图可知,W/O 型微乳液由油连续相、水核及界面膜三相组成;水核

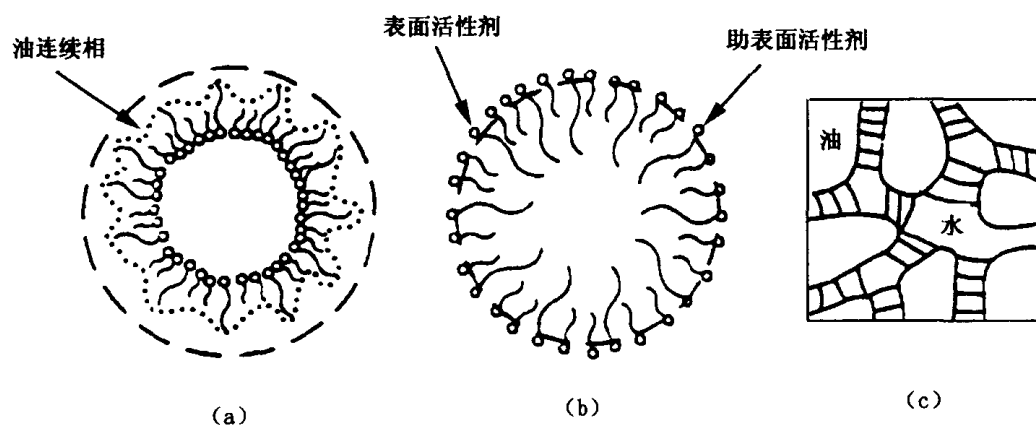


图 1.6 微乳液的三种结构示意图
(a)W/O; (b)O/W; (c)BC 双连续结构

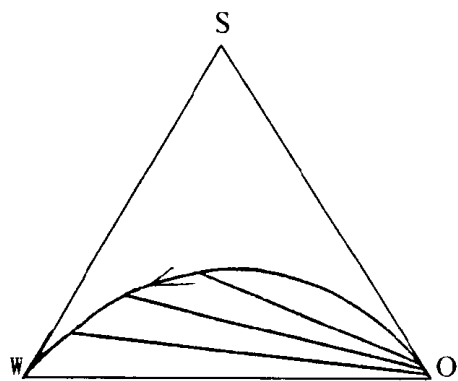
内含有少量助表面活性剂(一般为中等碳链长度的醇);油连续相内含有少量助表面活性剂与少量水;界面膜由表面活性剂与助表面活性剂组成,且体系中表面活性剂仅存在于界面膜上,界面膜上表面活性剂与助表面活性剂的极性基团朝向水核,二者分子数之比为 1:2。O/W 型微乳液由水连续相、油核和界面膜组成,界面膜上表面活性剂与助表面活性剂的极性基团朝向水连续相。BC 双连续结构中,油与水同时为连续相,体系中任一部分油在形成油滴被水连续相包围的同时,与其它部分的油滴一起组成油连续相,将介于油滴之间的水包围,同样体系中的水滴也组成水连续相,将介于水滴之间的油相包围,最终形成油、水双连续结构。它具有 W/O 和 O/W 型微乳液的综合特性,但其中水滴、油滴将不再呈球状,而是类似于水在油介质

中形成的网络。

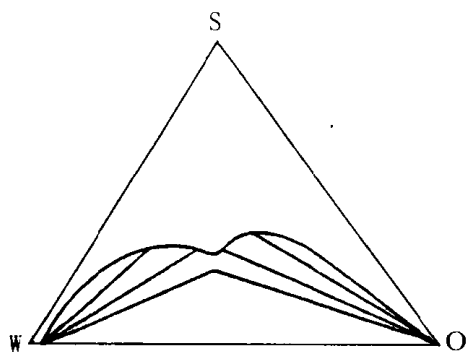
微乳液主要有以下几点基本性质：

(1) 超低界面张力

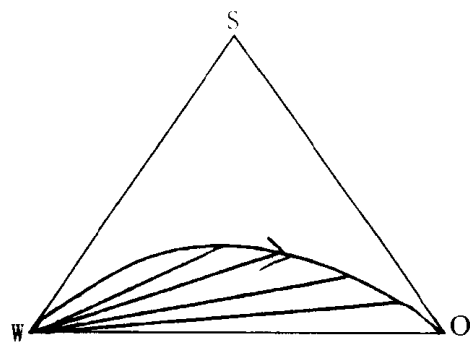
在水中加入表面活性剂，一般情况下界面张力可降到 $1 \sim 10^{-1} \text{ mN/m}$ 数量级。如果加入表面活性剂和助表面活性剂（一般表面活性剂中均含有醇类助表面活性剂，如 ORS 中乙二醇含量为 17.0%），与油水形成微乳液，其界面张力可达到超低值，为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mN/m}$ 数量级，甚至出现瞬间负值。此时在界面铺展，形成微小分散液滴，通常情况下宏观不稳定的乳状液的界面张力在 10^{-2} mN/m 数量级以上。微乳液的形成标志着界面张力达到超低水平。



(a)



(b)



(c)

图 1.7 微乳液相态

(a) I (或 II(-)) 型微乳液；(b) III 型微乳液；(c) II (或 II(+)) 型微乳液

级，甚至出现瞬间负值。此时在界面铺展，形成微小分散液滴，通常情况下宏观不稳定的乳状液的界面张力在 10^{-2} mN/m 数量级以上。微乳液的形成标志着界面张力达到超低水平。

(2) 界面曲率和熵

一般而言，微乳液液滴的形成与界面曲率有关。相应的在非常低的界面张力作用下，界面将自发弯曲，具有自发趋于最小能量状态的能力。

流动界面的热波动将使界面的熵增加，波动界面的熵可近似为油与水的混合熵，此种分散熵产生的自由能降低，往往超过由于乳化产生界面而引起的自由能增加，从而导致了乳状液的自发生成与稳定。

微乳液的其它性质在有关专著中有详细阐述，此处不再赘述。

二、表面活性剂、原油及盐水体系的相态

相态关系是表面活性剂、原油及盐水体系形成微乳液后的直接表现，通常可分为单相微乳液和多相微乳液。前者是一个均匀相体系，有三种结构，即 O/W 型微乳液、双连续型微乳液和 W/O 型微乳液。后者则是指微乳液存在于二相平衡或者三相平衡中，在一定条件下将发生 Winsor I 型 (II(-) 型) $\rightarrow$ Winsor III $\rightarrow$ Winsor II (II(+)) 型，即下相微乳液 (O/W 型) $\rightarrow$ 中相微乳液 (双连续型) $\rightarrow$ 上相微乳液 (W/O 型) 的变化。本部分将对此作简要介绍。

1. 单相体系

单相体系是指拟三元三角相图中两相区以外的体系，该体系具有均质、各向同性的完全混相特征。产生单相区的条件是很苛刻的，在实际中很难实现，因此本文不对作此做详细介绍。

2. 多相体系

习惯上可以用拟三元三角相图来表征表面活性剂、原油及盐水所组成体系的相态关系,正如前所述,这种多相体系一般分为如下三种相:Ⅱ(-),Ⅲ,Ⅱ(+).各相态中油水比例,表面活性剂及醇的类型、结构、浓度以及含盐量等对其相态有决定性的影响。图 1.7 示出了三种微乳液的相态分类,简要介绍如下。

(1) Ⅱ(-)型相态(即 Winsor I 型)

在低盐度下,表面活性剂表现为良好的水溶性和低油溶性,三元相图中靠近水—油界面的总组成将呈两种相态:富油相(基本上为纯油)和水外相微乳液(包括表面活性剂和一些溶解油)。此时原油占据溶液胶束中心而形成微乳液。两相区的联系具有负斜率,这种类型的相环境称为Ⅱ(-)型相态,其中Ⅱ表示仅两相组成,(-)表示连线斜率为负值。此系统的褶点 P_R 一般非常接近油相顶点,双节点曲线以上的所有区块均为单相区,如图 1.8 所示。

(2) Ⅱ(+)型相态(即 Winsor II 型)

在高矿化度下,静电引力使活性剂在水相中的溶解度急剧下降,而两相区的总组分将分成富盐水相和油外相微乳液相,且微乳液中含有大部分活性剂和部分被溶解的盐水,盐水通过溶胀胶束的反转而溶解,且处于胶束的中心,此类相环境称之为Ⅱ(+)型相态。此种情况下褶点 P_L 靠近盐水相顶点,且其斜率为正,如图 1.9 所示。

(3) Ⅲ型相态(即 Winsor III 型)

Ⅲ型相态具有以下特点:①上部由油相与微乳液相(Ⅱ(-)型)组成,下部由微乳液相与盐水相组成(Ⅱ(+)型);②该相态环境可同时增溶油和水;③它具有两个界面张力,在一定条件下这两个界面张力都能达到超低;④体系中的表面活性剂都集中在中间微乳液中,如图 1.10 所示。

根据不同水油比所作的相体积关系如图 1.11 所示,该图表明了不同水油比条件下油—微乳液—水的关系。根据矿化度不同所作的相同关系则如图 1.12 所示,随着含盐度的增加,相环境由Ⅱ(-)经Ⅲ向Ⅱ(-)型演化, C_{SEL} 和 C_{SEU} 间的区域为Ⅲ型区,此时微乳液相中的活性剂浓度达到最小值。在常数点 M 附近水油比变为 1,此时微乳液有最大增溶参数,与油、水有最低界面张力。

根据上述讨论,相态问题就是如何选取最佳相态,使其三相区顶点高度最低,活性剂体系增溶参数最高,而与油、水的界面张力最低(图 1.13 和图 1.14 所示)。

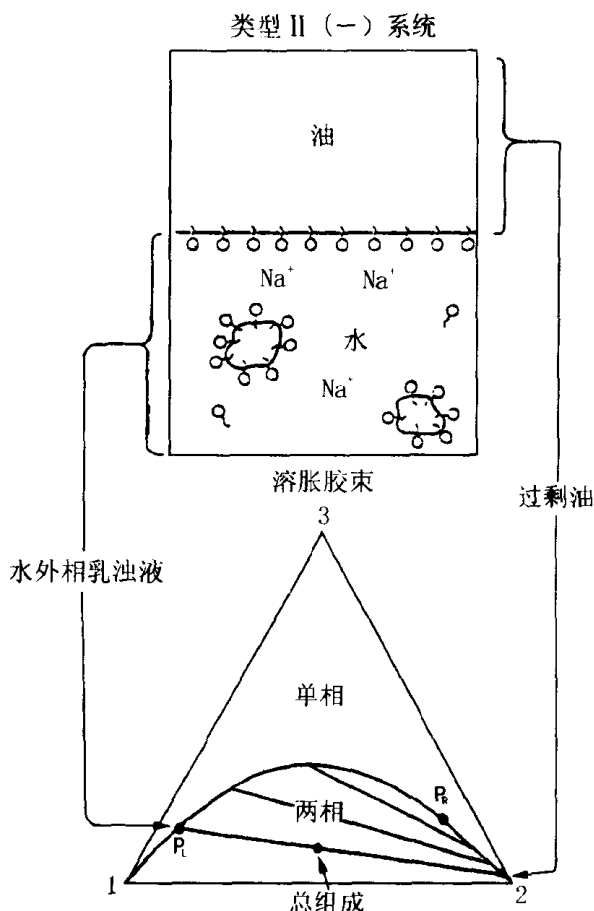


图 1.8 Ⅱ型系统的解释图 (Lake, 1984)

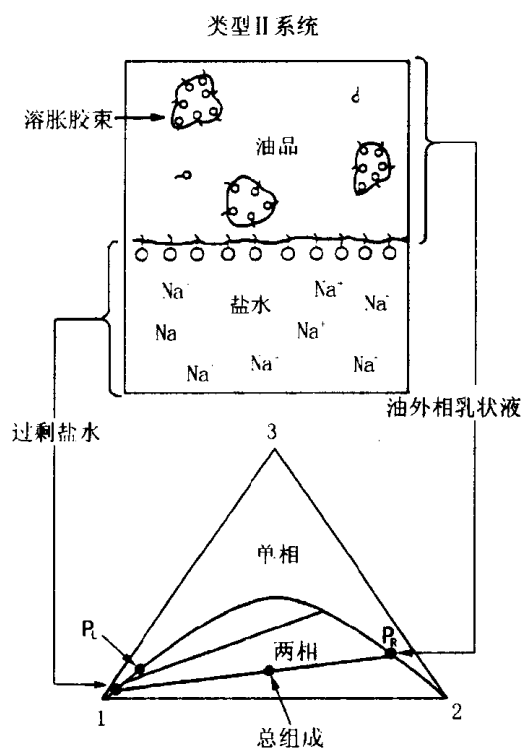


图 1.9 高矿化度 II (+) 型系统解释图(Lake,1984)

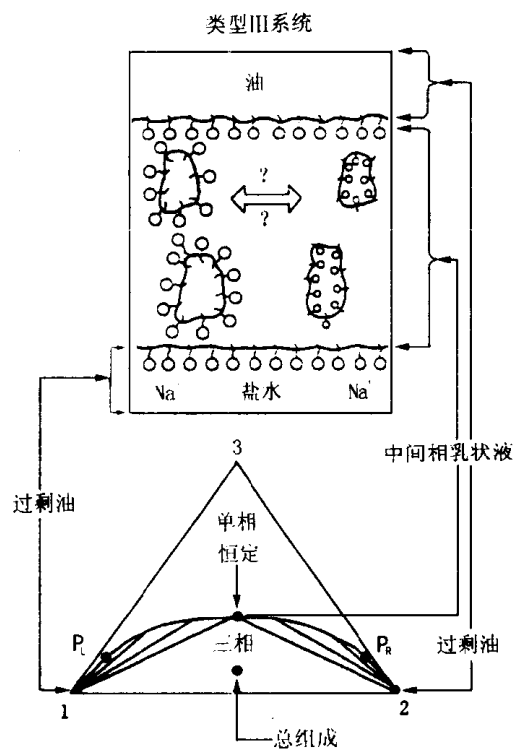


图 1.10 最优矿化度 III 型系统示意图

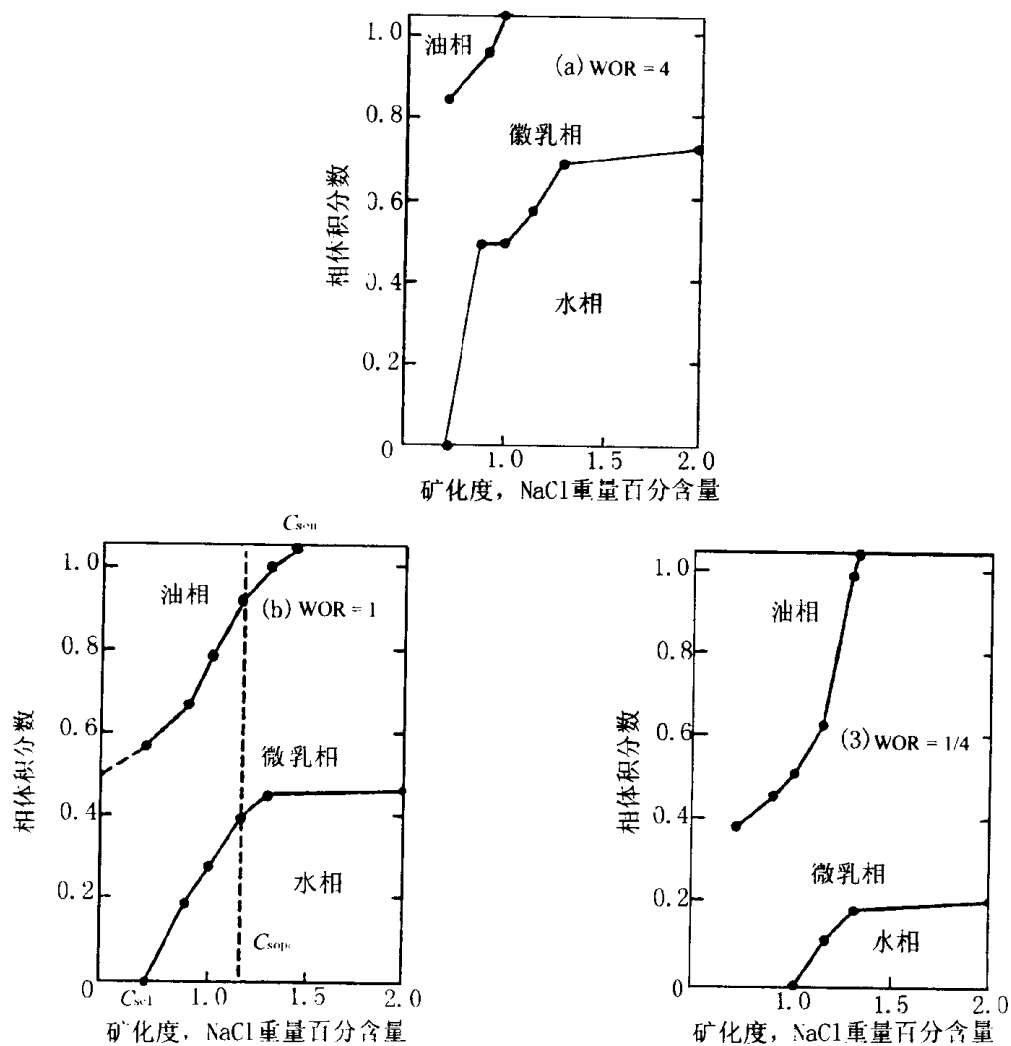


图 1.11 相体积示意图(在三个水—油比)(据 Englesen, 1981)

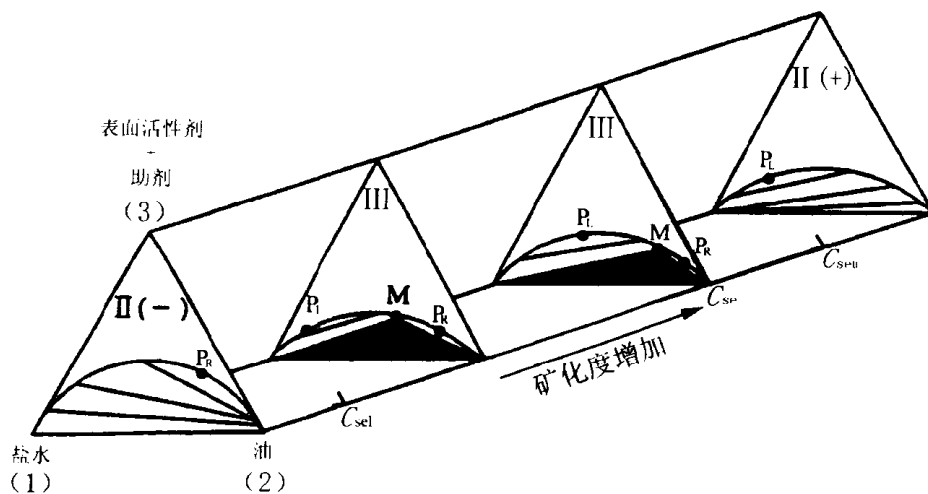


图 1.12 胶束—聚合物相态拟三元“帐状”图

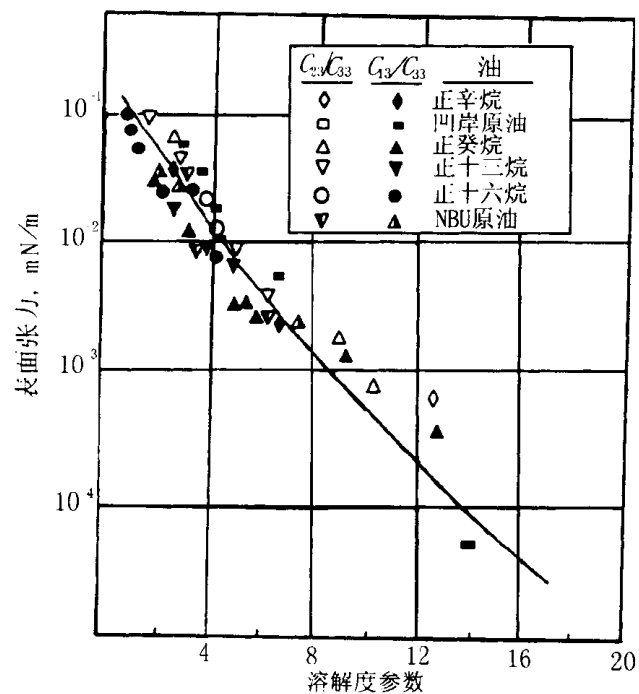


图 1.13 溶解度参数与界面张力的相关性 (据 Glinsmann, 1979)

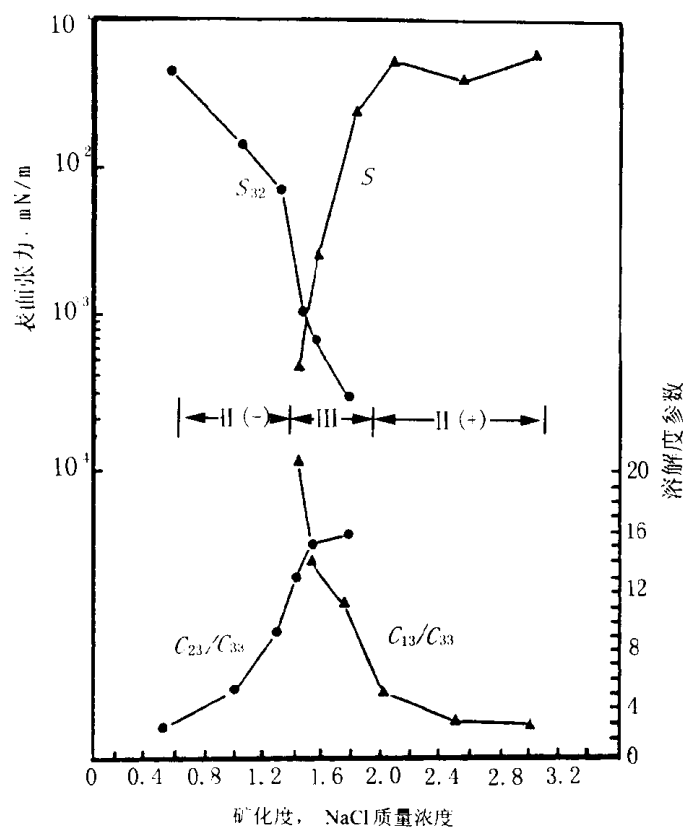


图 1.14 界面张力和溶解度参数 (据 Reed 和 Healy, 1997)