



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

化学复合驱基础及进展

俞稼镛 宋万超 李之平 等著

中国石化出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

化学复合驱基础及进展

俞稼镛 宋万超 李之平 等著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是以国家工程技术中重大基础研究项目为基础,以作者的最新研究成果和进展为材料来源,经系统加工提高而编写成的学术著作。全书分4大部分共19章,涉及驱油体系与油藏原油、岩石矿物的相互作用,高效驱油剂及其多元组分的超加和效应、复合驱油藏工程。具有学术性、创新性、实用性,对提高石油采收率工程实践有较大的参考价值。

本书可供从事三次采油及相关专业科技人员阅读,亦可供胶体与界面化学、油藏工程、物理化学、分析化学、化学工程等专业的科技人员及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学复合驱基础及进展/俞稼镛、宋万超、李之平等著.
—北京:中国石化出版社,2001

ISBN 7-80164-106-X

I. 化… II. 俞… III. 化学驱油-研究 IV. TE357.46

中图版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 047760 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84289972

<http://www.sinopec--press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 18.75 印张 1 插页 501 千字 印 1—2000

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月第 1 次印刷

定价:40.00 元

前 言

石油是一种优质能源，也是重要的战略物资，它对一个国家的经济和国防有重大影响。因此，世界各强国都竞相控制石油资源，并十分重视石油开采和相关科技的发展。

在我国现行的能源结构中，石油是仅次于煤的第二大能源。随着国民经济的迅速发展，石油需求量日益增长，其供不应求的局面将会形成主流。今后石油矿藏的勘探主要集中在深海、高山、沙漠或冰封之地，除利用高新勘探技术增加探明储量之外，充分利用石油资源，发展三次采油技术，将注水开采后尚剩下的 65% 左右的矿藏石油进一步开发利用，是科技工作者面临的重大历史使命。

从我国的油藏资源特点来看，三次采油是我国强化采油的主要发展方向。经过 20 年左右的基础、应用和开发研究，我国三次采油技术获得了突破性的进展，并显示了良好的工业应用前景。

回顾三次采油化学驱技术的研究，已跨过了近 80 年历程。碱驱研究开展得最早，但由于碱耗和可操作碱浓度范围过窄，未形成规模生产能力。聚合物驱对我国油藏物化环境有较强的适应性，经多年研究，矿场试验取得了全面成功，至今该技术已基本完善配套，但它提高石油采收率幅度还不够高。而表面活性剂驱虽可大幅度提高石油采收率，但矿场试验表明，经济上难以过关。在 80 年代中期，从化学驱中脱颖而出的复合驱技术，利用了不同化学

剂及其与原油活性组分之间的协同效应，显著地降低了表面活性剂的用量和损耗，为进一步大幅度提高石油采收率和技术经济过关走出了新的路子。

但是，由于化学复合驱技术的驱油体系和驱油机理更为复杂，驱油化学剂研究难度更高，油藏研究涉及的面更广，为避免矿场试验以及工业推广应用的风险性，必须针对提高石油采收率所存在的关键问题，加深基础理论的研究，使复合驱技术日臻完善。

为此，国家科学技术部于 1994 年底将“复合驱强化采油技术中重大基础性研究”项目列入国家攀登计划(B)。经过中国科学院感光化学研究所、新疆化学研究所、大连化学物理研究所、兰州化学物理研究所、广州化学研究所、化学研究所、渗流力学研究所、武汉物理与数学研究所，中国石油天然气总公司石油勘探开发研究院、胜利石油管理局，山东大学、四川大学、西南石油学院等 13 个科研院所和大学的 250 余位科技人员 5 年的辛勤劳动，该项目于 1999 年底通过验收，取得了一批创新性成果和重大进展。这些成果和进展使我国复合驱强化采油技术的基础研究走在世界前列，对实现我国化学驱油剂的国产化和石油工业的可持续发展及技术战略储备具有重要的推动作用。上述研究中体现了化学、化工、物理、数学、油藏地质、油藏工程等多领域、多专业、多学科的交叉集成，促进了油藏化学及其工程学等前沿领域的发展。

本书以国家攀登计划(B)项目“复合驱强化采油技术中重大基础性研究”的成果为背景，比较系统地总结

和阐述了复合驱体系与油藏原油的相互作用、复合驱体系与岩石矿物的相互作用、驱油剂多元组分的超加和效应的机理以及复合驱油藏工程等方面的基础研究进展。

20年来,经过国内外科学工作者的不断研究,日益认识到化学驱多学科复杂性,这些复杂问题的解决途径仅初露端倪。因此,本书存在不足甚至错误之处在所难免,敬请广大读者不吝赐教,以利不断完善和提高,著者在此谨致谢忱。

本书是在国家攀登计划(B)项目成果基础上形成的。在此,谨对给予该项目大力支持和指导的国家科学技术部各级领导、中国科学院和中国石油天然气集团公司有关领导以及该项目专家委员会韩大匡、姜炳南、钱文藻、曾宪义、岗秦麟、沈平平、闫海科、陈邦林诸位先生深表感谢;对为该项目在立项、实施和本书出版给予鼎力支持和指导的侯祥麟院士、郭慕孙院士、张滂院士、张存浩院士、吴征铠院士深表感谢。

本书的出版得到了“国家科学技术学术著作出版基金”的资助。在此,谨对国家科学技术学术著作出版基金委员会和国家科学技术部主管出版基金的有关领导致以衷心的感谢。同时,对参加该攀登计划(B)项目的科技人员和关心、帮助、支持本书出版工作的各级领导、同事和朋友表示衷心感谢!

著 者

目 录

第一篇 驱油体系与油藏原油的相互作用

第一章 原油特性评价和乳化活性组分·····	(3)
第一节 不同特性原油对三元复合驱的适应性·····	(3)
第二节 原油中有机酸和非酸含氧化合物等乳化 活性组分割析·····	(6)
第三节 石油卟啉的分离和鉴定方法·····	(14)
第四节 石油卟啉的合成·····	(23)
第五节 石油卟啉的剖析和乳化活性研究·····	(42)
参考文献·····	(49)
第二章 驱油剂与原油活性组分间的协同效应·····	(53)
第一节 原油酸性活性组分的分离和分析·····	(54)
第二节 原油与碱水作用的物化条件·····	(58)
第三节 物化条件对原油与驱油体系间动态界面 张力的影响·····	(62)
第四节 原油与萃余油的比较·····	(67)
参考文献·····	(71)
第三章 超低界面张力形成机理与界面传质·····	(72)
第一节 超低界面张力的机理研究·····	(74)
第二节 表面活性剂的界面传质·····	(91)
第三节 原油-复合驱体系界面活性物理化学模型·····	(110)
参考文献·····	(116)
第四章 复合驱体系界面性质和油水界面膜·····	(117)
第一节 油水界面性质和油水界面膜结构·····	(117)
第二节 复合驱体系的界面性质及多参数表征·····	(121)

第三节	复合驱体系油水界面膜模拟研究·····	(130)
第四节	液膜中长程有序结构对乳状液稳定性 的影响·····	(138)
第五节	油水界面膜的其他现代研究手段·····	(140)
	参考文献·····	(144)
第五章	乳化、聚并破乳过程·····	(146)
第一节	复合驱中乳化、聚并破乳过程动态学·····	(146)
第二节	聚并动态数学模型·····	(153)
第三节	聚并速率与聚并动力学方程·····	(164)
	参考文献·····	(169)

第二篇 驱油体系与岩石矿物的相互作用

第六章	吸附损耗机理及色谱分离·····	(173)
第一节	以阴离子表面活性剂为主剂的复合驱油剂 的吸附损失·····	(173)
第二节	以阳离子表面活性剂为主剂的复合驱油剂 的吸附损失·····	(182)
第三节	复合驱油体系中天然羧酸盐在粘土矿物上 的吸附损耗·····	(187)
第四节	表面活性剂在模拟油藏岩石上的色谱分离·····	(198)
	参考文献·····	(206)
第七章	岩石表面性质和油膜性能·····	(209)
第一节	岩石表面性质的研究·····	(209)
第二节	驱油过程中模拟岩石上油膜的研究·····	(215)
第三节	硅胶与高岭土的表面润湿性及荧光和 驱油研究·····	(222)
	参考文献·····	(227)
第八章	新相生成的机理与结垢规律·····	(228)
第一节	结垢的一般规律·····	(228)

第二节	碳酸钙结垢动力学及聚合物的影响·····	(232)
第三节	激光电离飞行时间质谱研究碳酸钙团簇·····	(238)
第四节	化学复合驱中碱与岩石矿物组分的作用及 结垢规律·····	(239)
参考文献	·····	(243)

第三篇 高效驱油剂及其多元组分的超加和效应

第九章	廉价、高效表面活性剂的研制·····	(247)
第一节	木质素表面活性剂·····	(247)
第二节	纤维素表面活性剂·····	(272)
第三节	稠环芳烃和稠环芳基磺酸盐·····	(279)
参考文献	·····	(300)
第十章	复合驱中新型聚合物驱油剂及其性能·····	(302)
第一节	改性聚丙烯酰胺类驱油聚合物·····	(302)
第二节	半合成驱油聚合物·····	(309)
第三节	驱油聚合物的氧化降解和稳定作用·····	(311)
第四节	功能性驱油聚合物·····	(317)
参考文献	·····	(324)
第十一章	复合驱体系中多元组分的超加和效应·····	(326)
第一节	碱-聚合物二元复合驱体系的超加和效应·····	(327)
第二节	碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱体系 的超加和效应·····	(328)
参考文献	·····	(356)
第十二章	表面活性剂超分子结构的核磁共振研究·····	(358)
第一节	表面活性剂的自聚集过程·····	(359)
第二节	表面活性剂自聚集体中胶束核内碳氢链 的动态行为和堆积结构·····	(365)
第三节	非离子表面活性剂亲水链在胶束核外的	

排布	(371)
第四节 表面活性剂在聚丙烯酰胺水溶液中的自聚集	(377)
参考文献	(386)
第十三章 高效驱油剂配伍规律	(390)
第一节 石油磺酸盐中极性组分相行为的研究	(390)
第二节 复合驱中混相体系的研究	(395)
第三节 表面活性剂与聚合物的相互作用	(410)
参考文献	(421)

第四篇 复合驱油藏工程的基础研究

第十四章 多孔介质中的流变学	(427)
第一节 三元复合驱体系流变学性质的实验研究	(428)
第二节 三元复合驱体系在多孔介质中流动问题的数值模拟研究	(436)
参考文献	(447)
第十五章 物理化学渗流机理与规律	(449)
第一节 碱水驱油物理化学渗流机理	(449)
第二节 表面活性剂驱油物理化学渗流机理	(456)
第三节 聚合物驱油物理化学渗流机理	(461)
第四节 复合体系驱油物理化学渗流机理	(464)
第五节 物理化学渗流规律	(472)
第六节 复合驱物理化学渗流方程	(476)
参考文献	(479)
第十六章 多相物化渗流规律及相渗曲线测定方法	(481)
第一节 化学驱替剂在储层中的地质化学行为	(481)
第二节 三元复合驱体系在多孔介质中的流变性	(495)
第三节 ASP 三元复合驱相对渗透率曲线	(499)
参考文献	(505)

第十七章	高含水后期试验区精细油藏描述方法	(506)
第一节	随机建模方法概述	(507)
第二节	试验区随机建模	(508)
	参考文献	(513)
第十八章	高含水后期复合驱数值模拟及有关处理	
	技术	(514)
第一节	复合驱数学模型及物化现象描述	(514)
第二节	复合驱精细数值模拟计算	(523)
	参考文献	(545)
第十九章	注采液检测分析及处理方法	(547)
第一节	乳状液静态特征描述	(547)
第二节	乳状液流变性研究	(558)
第三节	化学剂浓度分析方法研究	(560)
第四节	采出液处理技术研究	(579)
	参考文献	(587)

第一篇
驱油体系与油藏
原油的相互作用

第一章 原油特性评价和乳化活性组分

第一节 不同特性原油对三元复合驱的适应性

为提高石油采收率，对于驱油机理的研究显得十分必要。就化学驱而言，经典的方法有聚合物驱油、表面活性剂驱油和碱水驱油等。聚合物驱油就是通过向井下注入高分子聚合物水溶液，控制和改善流度比(注入液流度与原油流度之比)，提高波及效率(注入液接触到的油层体积与油层总体积之比)以采出更多的原油。表面活性剂(包括稀体系和浓体系)驱油机理十分复杂。碱水驱油则是通过碱水与原油中的酸性活性组分相互作用，就地生成表面活性物质，使油水之间的界面张力大幅度降低，原油被乳化、富集，然后采出。从当前化学驱的发展趋势来看，已不是单纯的聚合物驱、表面活性剂驱和碱驱，而是彼此相互结合。多种化学剂(多元)复合可产生某种协同效应，使得界面张力在非常低的化学剂浓度下大幅度降低，从而大大降低残余油饱和度。这种协同效应的效果远远大于单元驱的效果。而这正是复合驱的最重要特征。

影响复合驱驱油效果的因素包括：地质因素(油藏非均质性)、物化参数(界面张力、残余油饱和度、碱耗及化学剂吸附、驱替液粘度等)、起始条件、操作参数等。其中，界面张力是影响驱油效果的最重要因素之一^[1]。

在复合驱强化采油的研究中，有关原油中活性组分的研究是一个十分重要的课题。国内外专家都对此进行了广泛的研究^[2]。从驱油机理的研究结果可以看出，原油中的酸性物质可以与复合驱中的碱发生相互作用，是主要的乳化活性组分。

闫芳、徐志成等对胜利油田孤岛原油的剖析结果表明，原油中具有乳化活性的酸性物质主要包括脂肪酸和邻苯二甲酸及其

酯,此外,沥青、胶质、酚类和硅氧化合物也具有一定的乳化活性^[3,4]。

人们在剖析石油时发现卟啉化合物的存在,对于这类化合物可能起的作用,其与化学驱所用的驱油剂有什么样的相互作用?有没有协同效应?至今仍没有一致的看法^[2],需要进行研究。

关于卟啉在界面的吸附行为研究,已经开始引起人们的注意^[5~7]。研究金属卟啉在液-液界面的吸附行为,对于了解液-液界面的分离过程和卟啉衍生物在液膜系统中的催化作用,具有重要的价值。

界面吸附行为常常通过测定界面张力来研究,但该方法不适合于测定溶解度很低的物质。为了更好地研究吸附在界面的物种,人们相继开发了其他几种光谱方法。

日本化学家 Watarai 等^[5]成功地运用全内反射荧光光谱(TIRF)研究了水溶性卟啉在界面的离子缔合吸附现象。四苯基卟啉四磺酸(TPPS)和四(*N*-甲基吡啶基)卟啉(TMPyP)都极易溶于中性水中,并分别离解为4价负离子和正离子,但它们不会被萃取到甲苯有机相中。在水相可以观测到卟啉发射的很强的荧光,而界面上无荧光。但是,当体系中分别加入 10^{-7} mol/L的三甲基十六烷基溴化铵(CTAB)和十六烷基磺酸钠(SHS)表面活性剂之后,界面出现很强的荧光,而有机相仍无荧光。这种界面荧光增强现象可解释为在液-液界面发生了离子缔合反应。离子型表面活性剂CTAB和SHS分别离解为其相应正离子和负离子,它们在界面能够选择性地吸引带相反电荷的卟啉,从而出现界面荧光增强现象。

Watarai 等^[6]提出的高速搅拌法,可以测定浓度很低的溶液,而且参与吸附的化学物种也可以被检测出来。卟啉化合物具有很强的Soret吸收峰,很适合用吸收光谱来研究。他利用高速搅拌法结合吸收光谱,研究证实了金属四苯基卟啉在十二烷-水界面

的吸附现象。

Watarai 研究小组^[7]还利用直角棱镜对吸收池进行了改装,并将外反射光谱法(ER)应用到界面吸附研究。该方法的优点是在测定界面物种吸收光谱时,不受有机溶剂的干扰。他研究了憎水性的四苯基卟啉在甲苯/水界面的吸收光谱,发现当水中加入4mol/L 硫酸时,卟啉在界面有明显的吸附。

从以上的研究可以看出,卟啉可以和溶液中的活性物质形成缔合物或络合物,吸附到界面上。为了探明卟啉的界面吸附行为对复合驱体系界面张力的影响,作者分别采用界面张力和吸收光谱法进行了研究。

对于碱水驱油的适应性,最早有人提出只适于酸值较高的油田,因为那时所发现的石油中具有乳化活性的成分主要是脂肪酸类。由此,当使用碱驱方法时,只把酸性油田作为矿场试验首选目标。后来,Morgan 提出一个观点^[8],酸值低的油田也可以使用碱驱的方法。辽河油田经过多年的开采后,酸值已几乎为零,采用碱驱后获得了成功^[9]。大庆油田的两个现场,酸值也很低,使用碱驱方法后也获得了成功。此实践结果表明,是否适合复合驱或碱驱,酸性并不是一个重要指标。有关实验结果表明,石油中的极性成分起了很大作用,乳化活性随馏分极性的增强而提高。

自研究石油的表面活性组分的工作开展以来,国内外几乎都把重点放在有机酸上,而忽视了石油中其他极性物质的作用。原因有两个:一是脂肪酸或其他有机酸确实是石油中的重要乳化活性组分,应作为重点之一进行研究;另一是分析有机酸的方法比较成熟和易行。而其他极性物质被忽视的一个重要原因恰恰是这些物质的成分复杂,分离剖析有很大困难。从目前实验中得到的极性与乳化活性间的关系来看,对于油田性质对复合驱的适用性这一课题,除了把重点放在脂肪酸、有乳化活性的微量成分的分析上外,还应在其他极性物质、沥青质及胶质等成分与碱的作

用,对乳化效果的影响等方面开展有关的研究。

第二节 原油中有机酸和非酸含氧化合物 等乳化活性组分割析

随着石油开采业的发展,人类对原油结构和性能的认识越来越显重要。为了更加有效地提高石油采收率,人们对原油组分,尤其是具有乳化活性的组分的研究更为重视。在这方面国外早有一些研究。近年来国内在这方面也开展了许多研究工作^[10~12]。研究表明,原油中或多或少地存在一些天然乳化剂^[13]。原油内的有机酸是引起原油碱水乳化的主要的乳化活性组分^[14],这是公认的结论。同时认为,沥青、胶质是原油中的另一类活性成分,对原油乳状液的乳化和稳定起重要作用^[15]。

孤岛原油各组分乳化性能研究结果表明,其乳化活性随着极性的增强而增强。脂肪有机酸是孤岛原油界面活性物质的主要成分;胶质、沥青都具有乳化活性,其中具有羰基、芳香碳—碳双键的化合物对乳状液的乳化和稳定性起重要作用。

一、原油组分分析方法

(一) 原油组分的分离和结构鉴定

实验原油是来自胜利油田的孤岛稠油,常温下为粘稠状液体。将 10g 原油用正己烷溶解后装入 60~200 目硅胶充填的色谱柱($\phi 5\text{mm} \times 60\text{cm}$ 柱),样品与硅胶的质量比为 1:10,依次用正己烷、甲苯和甲苯—甲醇混合液洗脱。依次收集馏分 I~V,然后用旋转挥发器除去溶剂,得到极性依次增强的馏分 I~V。用红外吸收光谱对各馏分进行结构分析。

(二) 原油及原油组分乳化实验

为了使各组分能够充分有效地乳化,不同的组分选用不同的有机溶剂作模拟油,把各馏分分别配成质量分数 1% 的模拟油。分别取 2mL 模拟油作为油相,用 20mL 0.5% Na_2CO_3 水溶液作水相(油/水=1/10)。在室温下乳化 10min 后静置,用紫外分光光