

杨承志 等著

化学驱提高石油采收率

(修订版)



石油工业出版社

化学驱提高石油采收率

(修订版)

杨承志 等著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是一部系统、全面论述化学驱法提高石油采收率的著作。介绍了提高石油采收率的储集层物理基础、驱油机理、方法筛选和应用原则以及矿场实施的风险分析理论；重点论述了化学驱油的理论基础，对驱油体系的界面性质、多相体系的胶体化学原理、相平衡原理、表面活性剂及其溶液性质、化学剂的协同效应和相互作用、高分子化合物及其水溶液性质等进行了完整的理论阐述；分别论述了各种化学驱油方法的原理；最后阐述了化学驱油的物理模拟、数学模拟、相似理论和实验研究技术等。

本书适合用作科学研究人员、工程技术人员和高等学校教学人员的科研、生产和教学参考书，同时也可作为培养石油高级技术人才的教科书。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学驱提高石油采收率/杨承志等著. —修订本.

北京：石油工业出版社，2007. 10

ISBN 978 - 7 - 5021 - 6150 - 7

I. 化…

II. 杨…

III. 化学驱油 - 采收率 (油气开采) - 文集

IV. TE 357 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 096842 号

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

总 机：(010) 64262233 发行部：(010) 64523620

经 销：全国新华书店

印 刷：石油工业出版社印刷厂

2007 年 10 月第 2 版 2007 年 10 月第 2 次印刷

787×1092 毫米 开本：1/16 印张：28. 5

字数：726 千字 印数：2001—4000 册

定价：98. 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

《化学驱提高石油采收率》序

在油田开发后期，在满足经济效益的前提下，尽可能地提高石油采收率，最大限度地开采水驱剩余油，充分挖掘油田潜力，是油田经营者普遍关注的极为重要的任务。

在我国，为了满足日益发展的社会主义经济建设对能源的需求，不断提高油田开发的效益，就必须十分重视提高石油采收率这一关键性的技术方向问题。

为此，我国油田、科研院所和院校进行了多年的化学驱提高石油采收率的研究、开发和现场实施。经过长期的工作，我国在此方面已积累了大量的资料、研究成果和丰富的经验。从理论、技术、方法、工艺等方面及理论与实践的结合上系统地总结这方面的进展，对提高石油采收率的科学研究、技术和工艺开发、现场应用和推广等都是很有必要的。《化学驱提高石油采收率》一书是系统地论述并总结这方面经验的专著。它的出版丰富了提高石油采收率理论和技术的知识宝库。必将对我国石油可采储量的提高、原油稳产和长期高产、生产效益的提高以及提高石油采收率方面的科研开发和人才培养做出贡献。

本书著者杨承志教授等人长期从事提高石油采收率的研究工作，在理论和实践上有丰富的积累，取得了许多高水平的研究成果，特别是在化学驱油剂溶液理论、液—液和液—固界面科学、化学驱油机理等方面做出了新的贡献。他和他的研究组长期同国外合作，共同取得的研究成果受到了国际同行的普遍关注。他和他的同事们共同撰写的《化学驱提高石油采收率》一书将国内外的经验和他们自己的研究成果融会贯通，内容丰富，是一本实用性很强的论著。有关科研、工程技术人员、油田管理和经营者以及高等学校教师、研究生和高年级本科生等读者都可以从中得到提高石油采收率方面的有益知识。

中国科学院院士

郭 书 平

《化学驱提高石油采收率》前言

石油是不可再生的能源。经济有效地开采已经发现的油田是油田开发过程中的永恒课题。利用油田天然能量和注水开采石油是迄今为止最为经济有效的采油技术。但是,据统计水驱石油采收率只采出石油地质储量的三分之一到五分之二左右,即大约多半的石油地质储量难以用注水的方法开采。自20世纪初,人们就开始探索开采水驱剩余油的技术。科学工作者们历经了漫长而艰难的道路,开展了卓越而有成效的研究工作。将这种技术概括为强化采油(Enhanced Oil Recovery, EOR)或改善石油采收率(Improved Oil Recovery, IOR)。包括混相驱、化学驱和热力驱等。这些技术是向油层中注入气体、化学剂或热能等,使水驱后剩余的油向油井流动而增加油井的产量。注入气体和热能基本上是利用物理的方法采油,而注入化学剂则是利用化学或物理—化学的方法采油。本书所论述的是注入化学剂即化学驱油提高石油采收率。

水是最廉价的驱油剂,然而,造成水驱石油采收率不高的原因:一是水的黏度低于石油的黏度,造成驱动过程中水的“指进”;二是油层的非均质引起水的“突进”;三是水动力学压力不足以克服毛细管力而形成油的“捕集”(或“圈捕”)等。化学驱油的研究内容就是在水中加入适当的化学剂,以改善水的“指进”、“突进”和油的“捕集”(或“圈捕”),揭示流体(驱油剂、油等)在多孔介质中的流动及流体同油层岩石间的相互作用规律。基于对化学驱油原理的认识,开发出了聚合物驱油、碱水驱油、表面活性剂驱油、多元组分复合驱油及泡沫驱油等提高石油采收率技术。

该书在系统论述化学驱油理论和技术的基础上,以更多的笔墨综述了中国油田的石油地质和开发特点及化学驱油技术的新的发展,新的成果和新的技术。从石油地质学,油层物理学和油田开发工程学的观点讲述了胶体和界面科学,渗流力学和流变学,展示了化学驱油的内涵及其基本规律。归根结底,化学驱是一种应用科学技术方法,因此,本书还以相当的篇幅论述了化学驱油的油田工程方法和数学模拟方法。

本书共分六章,第一章提高石油采收率的油田地质基础;第二章提高石油采收率的方法与应用的基本程序;第三章聚合物驱提高石油采收率;第四章多元组分复合驱提高石油采收率;第五章化学驱数值模拟;第六章化学驱油剂的检测。

本书第一章由何劲松、王德辰、载志坚、杨承志撰写;第二章由哈斯、杨振宇、廖广志、杨承志撰写;第三章、第四章由杨承志、李和全、童正新撰写;第五章由廖广志撰写;第六章由杨承志、梁蓓兰撰写。全书由杨承志统编统审。

本书在撰写过程中,得到了北京石油勘探开发科学研究院采收率所、大庆石油管理局研究院、玉门石油管理局研究院、河南石油勘探局研究院等的大力支持;郭尚平院士、韩大匡教授、张朝琛教授、陈立滇教授等进行了具体的指导,提出了宝贵的意见;李延琴高级工程师对全书文字、图表进行了校订。表面化学研究室的所有同事以及近百位实习的大学生们、研究生们为本书所述研究成果作出了重要贡献。许多同事提供了宝贵的研究资料和图表。作者们对以上单位和个人表示衷心的感谢。由于作者水平所限,书中错误在所难免,热切希望读者批评指正。

作者

1995年5月

《化学驱提高石油采收率（修订版）》前言

本书自出版发行以来受到了许多读者的关心和爱戴，他们或者作为案头书、或者作为教材、或者作为博士和博士后考试用书，作者对此深感欣慰。但是，随着科学技术和石油工业的发展，重新审读这本书，作者深感有许多遗憾和不足之处，许多读者朋友和使用单位也提出了不少宝贵意见和建议。为此，作者应读者和一些单位的要求对本书进行了全面修订和补充。

作者在修订版中本着既要适合科学研究人员、工程技术人员和学校教学人员用作参考书，又要满足培养高级人才作为教科书的原则对第一版进行修订。修订版着重加强了基础理论的论述，并结合近年来胶体与界面科学和提高石油采收率技术的最新发展，收录了已经臻于完善的相关理论和技术。修订版在保持第一版基本框架的基础上，力求完整地、系统地对化学驱提高石油采收率进行论述，使读者在掌握相关基础理论的基础上，能够全面地了解化学驱提高石油采收率的知识。为此，修订版修订和增加了如下内容：（1）化学驱油体系的界面性质；（2）表面活性剂的溶液性质；（3）聚合物水溶液的性质；（4）化学驱油的数值模拟；（5）相似理论和方法；（6）化学驱油的物理模拟和实验技术等。在原书总共六章的基础上增加为八章，为了强调基础理论知识，添加了“化学驱提高石油采收率的理论基础”一章；为了便于深入论述表面活性剂驱油和碱水驱油，将第一版的第三章分作“表面活性剂驱提高石油采收率”（第五章）和“碱水驱油提高石油采收率”（第六章）。近年来发展起来的化学复合驱提高石油采收率由于其基础理论没有重大的变化，没有列为专章进行论述，只在第五章中作为一节进行讨论。由于化学驱油是一项实验科学，因此，在第八章中增加了相似理论和物理模拟内容。

本书在修订过程中，韩大匡、沈平平、吴肇亮等人提出了宝贵的建议，同时得到了于连成、王洪庄、袁红、王强等人的帮助，他们提供了相关的资料。中国石油勘探开发科学研究院博士点和博士后流动站给予了大力的支持。对此，作者致以衷心的感谢！

李延琴自始至终参与了本书的修订和技术审查工作，做出了卓有成效的贡献，作者深感荣幸！

由于作者水平有限，修订版中的错误仍在所难免，衷心希望读者提出宝贵意见！

作者

2006年秋于望都家园

目 录

1 提高石油采收率的油田地质基础	1
1.1 油藏流体物理化学性质.....	1
1.2 储集层物理化学性质	15
1.3 剩余油分布与监测方法	34
2 提高石油采收率的方法与应用	44
2.1 油田开发阶段	47
2.2 提高石油采收率的基本原理	49
2.3 提高石油采收率方法概述	56
2.4 提高石油采收率方法筛选	58
2.5 提高石油采收率方法应用的基本程序	63
3 化学驱提高石油采收率的理论基础	73
3.1 化学驱油体系的界面性质	73
3.2 表面活性剂溶液性质.....	116
3.3 水溶性高分子聚合物的物理化学性质.....	178
4 聚合物驱提高石油采收率	208
4.1 概述.....	208
4.2 聚合物驱油的基本原理.....	209
4.3 聚合物溶液在多孔介质中的性质.....	210
4.4 聚合物溶液驱油.....	219
5 表面活性剂驱油提高石油采收率	236
5.1 概述.....	236
5.2 表面活性剂驱油机理.....	239
5.3 表面活性剂驱油体系的相态平衡.....	240
5.4 化学驱油过程中表面活性剂损失及抑制途径.....	261
5.5 表面活性剂驱油.....	278
5.6 化学复合剂驱油.....	287
5.7 泡沫驱油.....	300
6 碱水驱油提高石油采收率	317
6.1 概述.....	317
6.2 碱水驱的基本原理.....	318
6.3 碱水—原油界面的化学动力学.....	320
6.4 碱同岩石的相互作用.....	322
6.5 碱水驱过程中垢的沉积.....	326
7 化学驱油的数值模拟	327
7.1 聚合物驱油的数值模拟.....	327

7.2	化学复合驱油的数值模拟	334
8	化学驱油实验研究技术	357
8.1	物理模拟基础理论	357
8.2	化学复合驱油物理模拟相似准则的确定方法	370
8.3	聚合物驱油物理模拟相似准数的确定方法	376
8.4	化学驱油物理模拟实验	380
8.5	表面活性剂的检测方法	382
8.6	聚合物的检测方法	393
	参考文献	403
	附录	410

1 提高石油采收率的油田地质基础

1.1 油藏流体物理化学性质

油藏中储藏着各种不同的流体，包括：原油、天然气、地层水（束缚水、边水或低水）等，天然气以游离或在原油中溶解的状态存在，在油藏投入开发之前，油藏中的各种流体处于相对平衡状态。

1.1.1 原油

1.1.1.1 原油的化学组成

石油主要由碳和氢元素组成，还含有少量的氧、硫、氮及其他金属元素。石油是烃类、非烃类及其各种衍生物的混合物，其主要族组成为：饱和烷烃（包括正构、异构烷烃和环烷烃）、芳香烃（包括纯芳香烃、环烷—芳香族烃及环状的含硫化物）和胶质及沥青质（主要指含氮、硫、氧的各种稠环化合物），一般而言，据统计，在可正常生产的原油中，其化学组成为：饱和烃约占 57.2%，芳香烃约占 28.6%，胶质和沥青质约占 14.2%。以中国大庆油田为例，其原油的族组成见表 1-1-1。

表 1-1-1 大庆油田原油族组成

油 田	总烃,%	饱和烃,%	芳烃,%	胶质,%	沥青质,%
喇嘛甸	81.9	57.1	24.8	17.3	0.8
萨尔图	78.8	62.6	16.2	20	1.2
杏树岗	84.8	66.3	18.5	14.3	0.9
高台子	87.1	71.6	15.5	11.7	1.2
葡萄花	89.0	70.1	18.9	10.5	0.5

1.1.1.1.1 饱和烷烃

饱和烷烃包括正构和异构链（即支链）烷烃及其各种同分异构体。 $C_1 \sim C_4$ 烷烃为气体， $C_5 \sim C_{11}$ 为汽油馏分， $C_{12} \sim C_{20}$ 为煤油、柴油馏分， $C_{20} \sim C_{36}$ 为润滑油馏分。 C_{16+} 的正构烷烃通常以溶解状态存在于石油中，当温度降低至凝固点（或倾点），以结晶状态析出称为石蜡，石蜡值（量）是衡量原油中石蜡含量的参数，石蜡值大于 60 的原油为石蜡基原油，例如：大庆、沈阳、齐古、吐哈、彩南和柯克亚油田的原油为石蜡基原油，总体上讲，中国油田大都发现于陆相沉积地层，原油大都以石蜡基为主。支链烷烃多存在于 C_{10+} ，常见的有姥鲛（四甲基十五烷）和植烷（四甲基十六烷）等，表 1-1-2 列举了中国一些油田原油的馏分组成。

环烷烃是环状结构的烷烃，其通式为 $C_n H_{2n}$ ，通常有五碳、六碳环烷烃及其衍生物，单环及多环（双环、三环）共存。低级环烷烃和卤素起加成反应，而环戊烷、环己烷的环烷烃较稳定，但易发生取代作用，也会产生异构化、脱氢反应而转化成芳香烃。

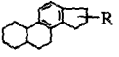
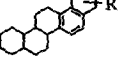
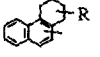
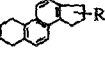
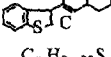
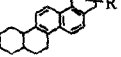
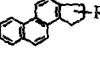
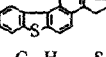
表 1-1-2 中国一些油田原油馏分组成

原油馏分组成 (质量分数), % 油 田	初馏点, °C	- 200	200~350	350~500	>500
大庆		11.5	19.7	26.0	42.8
胜利		2.5	12.6	27.5	47.4
孤岛		6.1	14.9	27.2	51.8
辽河		12.3	24.3	29.9	33.5
华北		2.3	21.1	32.4	39.2
中原		19.4	25.1	23.2	32.3
克拉玛依		15.4	26.9	28.9	29.7
单家寺		1.7	11.5	21.2	65.6
欢喜岭		3.7	20.6	35.4	40.3
克拉玛依九区		1.7	18.3	23.7	51.3
井楼		0.3	2.1	33.2	57.4

1.1.1.1.2 芳香烃

石油中的芳香烃是一个非常复杂的族类，常见的芳香烃包括芳香烃、环烷芳香烃，它们的各种衍生物列于表 1-1-3 中。芳香烃一般有烷基苯、烷基萘等化合物；环烷芳香烃

表 1-1-3 芳香烃的多种衍生物 (据 Tissot 和 Welte, 1979)

分 子 式	单 芳 环 烃	双 芳 环 烃	三 芳 环 烃	硫化芳香分子	
$C_n H_{2n-6}$	 (烷基) 苯			 $C_n H_{2n-10} S$	苯并 噻吩 (硫茚)
$C_n H_{2n-8}$				 $C_n H_{2n-12} S$	
$C_n H_{2n-10}$				 $C_n H_{2n-14} S$	
$C_n H_{2n-12}$		 (烷基) 萘		 $C_n H_{2n-16} S$	二苯并 噻吩 (硫茚)
$C_n H_{2n-14}$				 $C_n H_{2n-18} S$	
$C_n H_{2n-16}$				 $C_n H_{2n-20} S$	
$C_n H_{2n-18}$			 (烷基) 菲	 $C_n H_{2n-22} S$	萘并 硫茚
$C_n H_{2n-20}$				 $C_n H_{2n-24} S$	

注：依据分子质量公式 $C_n H_{2n-p}$ ，芳香烃、环烷芳香烃和含硫芳香烃（噻吩）衍生物的例子在许多情况下可能有几种结构，图中所示仅为最常见的或最有可能的一种结构。

可以有多种结构形式和茚满、萘满及其甲基衍生物，三环四氯化菲及其衍生物也常见，四环、五环分子多为甾族化合物和三萜类化合物。通常苯环不易破裂，具有很强的稳定性，但环上的氢原子易被取代，如产生磺化、卤化、硝化反应，如在适当条件下同 SO_3 （或发烟硫酸、氯磺酸等）反应生成烷基苯基磺酸。这部分化合物是制造石油磺酸盐的基本成分。表 1-1-4、表 1-1-5 列举了几个中国油田 350~500℃ 馏程中芳烃的含量及族组成。根据芳香烃的含量及族组成，可以选择用于合成石油磺酸盐的原油。

表 1-1-4 350~500℃ 馏分族组成

油 田	链烷烃,%	环烷烃,%	总芳烃,%					胶质,%	酸 值 mgKOH/100ml
			单环芳	双环芳	三环芳	四环芳	五环芳		
大庆	52	34.6	7.60	3.4	1.5	0.6	0.1		
胜利	43.6	29.9	11.9	6.6	2.3	1.3	0.1	2.5	39~42
孤岛	13	48.7	13.5	12.4	6.1	2.5	0.1		14.9~211
克拉玛依	10~13	66~71	9~10	3.2~3.5	2.1~2.3	0.5	0.1	0	15~44
中原	50.7 30 (正构) 20.7 (异构)	29.7	10.1	5.0	2.5	1.0		2.0	
辽河	30.2	29.8	13.4	11.6	5.3	1.9	0.2	6.1	
锦十六块	7.5	48.0	12.6	11.4	7.1	3.5	0.8	5.9	

表 1-1-5 350~500℃ 馏分中单芳烃组成

组 成	克拉玛依	孤 岛	胜利混合油	大 庆
烷基苯,%	3.8	4.1	5.7	4.1
环烷基苯,%	3.3	4.6	3.4	2.0
二环烷基苯,%	3.5	4.8	2.8	1.5
总单芳烃,%	10.6	13.6	11.9	7.6

1.1.1.1.3 非烃化合物

非烃化合物主要指含硫、氮、氧的碳氢化合物，这些化合物主要存在于重质组分中，在低、中等相对分子质量组分中偶尔可见，有些化合物如 H_2S 存在于天然气中。

(1) 含硫化物。原油中的硫化物主要是以硫醇或硫醚形式存在的化合物，如表 1-1-6 所列。在中、轻馏分原油中的硫是同碳、氢结合的化合物，而在重馏分中往往同氮、硫、氧一起存在于稠环大分子化合物中。

(2) 含氮化合物。原油中的含氮化合物分为碱性氮化合物和非碱性氮化合物。碱性氮化合物主要是吡啶及其衍生物、喹啉及其衍生物、二苯并吡啶及苯胺等（见图 1-1-1）；非碱性氮化合物主要是吡咯系、吲哚系、咔唑系及卟啉等。通常用原油碱值（Alkali Number

表 1-1-6 石油中的含硫化合物

硫化物类型	结 构 式	硫化物类型	结 构 式
(元素硫)	(S)	环烷基硫醚	
(硫化氢)	(H ₂ S)	多环硫醚	
硫醇:	R-SH	二硫化物:	RSSR'
烷基硫醇	C ₄ H ₉ SH	烷基二硫化物	C ₂ H ₅ SSC ₂ H ₅
环烷基硫醇		噻吩	
芳基硫醇		苯并噻吩	
硫醚:	R-S-R	二苯并噻吩	
烷基硫醚	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	萘并噻吩	
环硫醚		沥青质	由结构复杂的胶粒组成, 相对分子质量为 37000~1000000*
烷基-环烷基硫醚	CH ₃ -S-		

* 沥青质的宏观结构是胶状颗粒, 简称“胶粒”, 这种胶粒是由无数个沥青分子构成的。“胶粒”的基本单位是稠环芳烃“薄片”, 由“薄片”结合成“微粒”, 又由“微粒”结合成“胶粒”, 而“胶粒”是由两个以上的“微粒”与卟啉金属有机化合物结合在一起构成的。

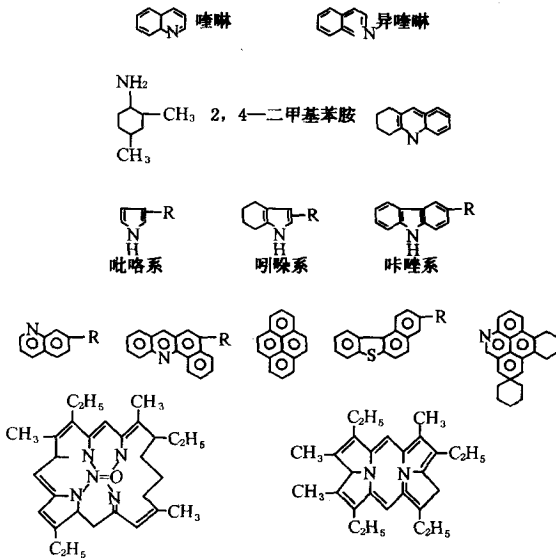


图 1-1-1 含氮化合物的结构

of Crude Oil) 表示, 原油碱值指原油中碱性氮化物的含量, 通常进行酸碱中和滴定确定, 以每克原油消耗 HCl (盐酸) 的毫克数表示, 即 mgHCl/g。原油中的碱性氮化物主要指吡啶及其衍生物、喹啉及其衍生物、二苯并吡啶和苯胺等。这些化合物 (包括非碱性含氮化合物) 对原油性质有重要影响, 同时, 它在岩石矿物表面上吸附后对岩石表面性质也产生重要影响。结构复杂的非碱性氮化合物主要存在于石油的沥青质和胶质中, 在减压渣油中氮化合物的含量较高, 表 1-1-7 列举了一些油田原油的减压渣油中氮化合物在不同族分中的含量。含氮化合物对原油的性质及其在岩石表面上吸附后对岩石表面性质产生重要的影响。

(3) 含氧化合物。这类化合物主要指羧酸、酚类、环烷酸等。表 1-1-8 中列举了石油中的各种典型含氧化合物。石油羧酸类化合物主要是: ①脂肪酸, 它是末端含羧基的线性或带侧支的 C₁~C₂₅ 化合物, 通式为 R-COOH; ②环烷酸, 其结构式如表 1-1-8 中所示, 在胶质含量高的原油中一般分布较多。通常用原油酸值 (Acid Value of Crude Oil) 表示原油中有机酸的含量, 通常进行酸碱中和滴定确定, 以每克原油消耗 KOH 的毫克数表示, 即 mgKOH/g。1874 年俄国人艾赫列尔首先从阿普歇伦半岛油田原油中分离出饱和脂肪酸, 通式为 C_nH_{n-1}COOH; 不久马尔科甫尼和奥格洛勃林又从巴库原油中发现了环烷

表 1-1-7 中国一些油田原油的减压渣油中氮化合物的分布

产 地	氮含量 (总 N, 质量分数), %					
	中芳烃	重芳烃	轻胶质	中胶质	重胶质	C ₅ —沥青
大庆	7.9	15.7	31.8	14.6	24.6	
华北	11.9	11.7	17.0	11.1	21.5	9.4
中原	16.9	10.2	17.7	12.5	30.5	20.2
胜利	6.0	11.1	22.1	13.5	24.5	25.1
孤岛	17.0	12.7	20.9	11.5	20.3	15.5
克拉玛依九区	0	6.3	23.0	9.4	22.1	14.8
井楼	10.8	13.1	23.1	16.0	32.7	9.5
古城	8.0	11.6	20.6	15.5	32.6	12.4
乌尔禾	6.7	9.2	16.9	12.9	34.1	20.1
欢喜岭	16.6	14.2	21.5	10.9	12.7	18.0

酸，其结构式如下表 1-1-8 所示。他们将这些物质命名为“石油羧酸-环烷酸”。通常大多分布在原油胶质中。许多原油中都或多或少地含有有机酸，表 1-1-9 是一些油田原油的酸值。一般重质原油的酸值比较高。

表 1-1-8 原油中的含氧化合物及环烷酸结构

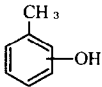
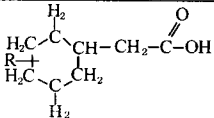
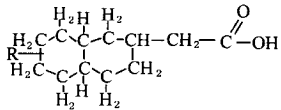
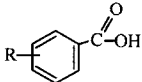
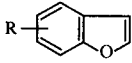
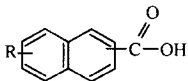
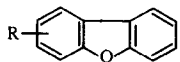
名 称	分 子 式	名 称	分 子 式
脂肪族羧酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$	多环芳羧酸	
带支链脂肪族羧酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{OH}$	甲酚	
单环环烷酸		酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
双环环烷酸		酰胺 酮	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}(\text{CH}_3)_n\text{CH}_3$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$
多环环烷酸芳羧		苯并呋喃	
双环芳羧		二苯并呋喃	

表 1-1-9 中国和世界其他国家油田原油的酸值列表

油田名称	密度, g/cm ³	胶质 + 沥青, %	酸值, mgKOH/g
大庆 (混合)	0.861 (萨尔图)	0.861 (萨尔图)	0.04
胜利 (混合)			0.93
孤岛	0.949	27.7	1.55
孤东			3.0
单家寺	0.948	26.82	7.4
欢喜岭			2.52
高升	0.944	47.6	0.81
曙光			1.60
兴隆台			0.24
大明屯			0.03
克拉玛依 (0 号)	0.769 (克可亚)	1.85 (克可亚)	0.08
克拉玛依 (1 号)			1.02
克拉玛依 (2 号)			0.74
克拉玛依 (3 号)			1.3~1.8
克拉玛依 (9 区)			4.87
老君庙	0.866	13.8	0.19
羊三木	0.949	22.2	>0.5
大港港西			
河南井楼			3.28
亚列格斯克	0.9446	33.08	0.68
科祖巴耶夫	0.8516	9.74	0.10
阿尔兰	0.8918	22.4	
切克马古舍夫	0.8981	29.7	
罗马什金	0.8626	10.64	0.14
穆汉诺沃	0.8462	9.74	0.65
克拉斯诺亚尔	0.9300	26.76	0.25
伏尔加河沿岸	0.8230	6.71	0.14
别什库利	0.8787	9.30	0.09
卡拉达格 (含拉油)	0.8483	5.13	16.81
油石头	0.8844	12.58	2.77
加兹林	0.8174	1.90	
切列肯	0.8740	13.91	3.70
捷达乌久克	0.9354	14.88	4.46
乌金	0.8419	10.7	0.09
乌斯季-巴雷克	0.8836	13.4	0.14

环烷酸皂是很好的乳化剂，沥青分子则是很好的乳化稳定剂，因此重质原油在碱水作用下形成的乳状液是很稳定的，一般破乳比较困难。中国和世界其他国家一些油田原油的酸值列于表 1-1-9 中。由表可见重质原油中的羧酸类化合物含量较高，这类化合物在碱作用下能够皂化，形成可溶于水的皂化物，具有表面活性，是一种表面活性物质。

1. 1. 1. 1. 4 胶质和沥青质

原油中的胶质 (Resin) 和沥青质 (Asphaltene) 是含有氧、硫、氮的复杂的稠环化合物，它们的分子结构十分复杂，美籍华人 T. F. Yen 根据 X 射线衍射、核磁共振、红光光谱得到的信息，曾经提出了一个沥青质的分子结构模型，如图 1-1-2 所示。他将胶质、沥青质的结构概括如下：

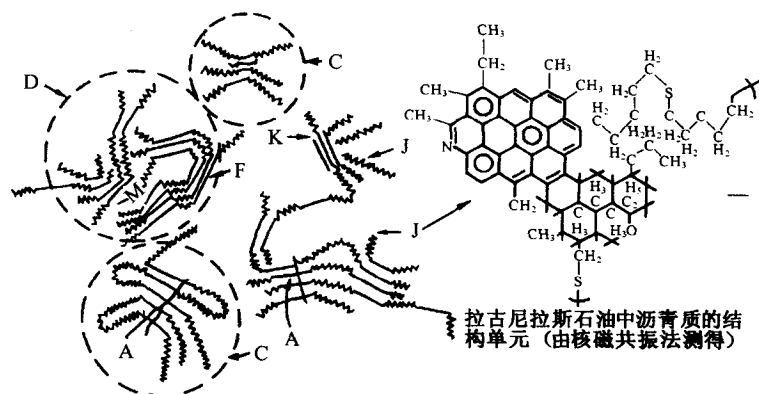


图 1-1-2 沥青的分子结构模型 (据 T. F. Yen)

(1) 沥青质基本单元是环状稠合的多芳环“层” (或“片”)，芳香环上大多带有甲基取代的基团。硫原子在苯并噻吩类结构中，氮原子在喹啉类结构中，氧原子在醚键上，它们都代表一芳香结构的一个缺位。

(2) 单个芳香层分子之间或分子内部缔合，层叠成“微粒”或“微晶” (约 5 层为一个单元)，分子的缔合是通过稠环的芳香层间的“ π ”键。

(3) n 个“微晶”形成大小不同的“聚集体”或“胶束”。“单层”的相对分子质量约为 500~1000，尺寸大小为 8~15Å^①；层叠的“微粒”的相对分子质量约为 1000~10000，厚度约为 15~20Å，“聚集体”或“胶束”的相对分子质量达 50000 以上，尺寸约为 40~50Å。

(4) 胶体的主体分子结构近似于沥青，但芳香度低，芳香核的数量和尺寸减少，含有酸类、酯类或醚类化合物。分离的胶质可能只包括一个单层，相对分子质量为 500~1200。

胶质和沥青质在原油中的宏观结构如图 1-1-3 所示，由图可见，在原油中，由于胶质的作用，沥青呈分散状。胶质和沥青之间通过氢键的键合作用，使其缔合，沥青“微粒”作为核心 (一个或几个沥青“分子”)，周围为与其作用的胶质，胶质“分子”又为芳香烃所包围并逐步过渡扩展到饱和烃为主的外围原油，Pfeiffer 和 Soal (1940) 将其命名为“胶束”型结构。这样，当原油中存在有足够量的胶质和芳香烃时，沥青质完全呈分散状态，相反，当原油中这些分子不足时，沥青质之间可能发生缔合，聚集成大的“聚集体”，形成一种胶状的结构。这些是使原油具有高的黏度并呈现出流变流体特性的根本原因。

① $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ 。



图 1-1-3 胶质和沥青质在原油中的胶束结构

胶质能被硅胶或氧化铝吸附，且能被苯和乙醇的混合溶液脱附，在丙烷中沉淀。沥青质能溶于二硫化碳、四氯化碳和苯中，但能被 $C_5 \sim C_7$ 烷烃分离，因此，通常将正庚烷沉淀出来的物质称沥青质。

1.1.1.1.5 金属络合物

原油中的金属离子通常是以卟族络合物的形式存在。它是由特莱布斯于 1934 年发现的。卟金属络合物是叶绿素和氯化血红素的生物化学残骸，分析表明主要为卟族钒络合物和卟族镍络合物，分布在胶质-沥青质中。卟族化合物是一种由甲川桥键结合的 4 个吡咯分子，含有羧基和羰基，因此具有表面活性。含有卟族金属络合物的原油使其呈暗黑色，含量越高黑色越浓。除了原油中的有机酸以外，卟族金属络合物能够使原油表现出强烈的表面活性，含量越高，则表面活性越高。在岩石中它首先吸附在岩石表面，同沥青质-胶质结合在一起形成异常原油油膜，并使岩石表面憎水化。

1.1.1.2 原油的物理化学性质

由于原油化学组成十分复杂，决定了原油物理-化学性质多变的特点。原油的颜色、黏度、流变性、凝点、密度等取决于原油的化学组成；它的相态特性，如饱和压力、体积系数、溶解气油比等不仅与原油的组成、天然气的含量及组成有关，还与环境条件，如压力、温度等有关。储存在油层中的原油通常总是同地层水、天然气接触，其界（表）面特性如界（表）面张力、界面黏度、界面电性等对于其在岩石多孔介质中的流动具有十分重要的影响。

1.1.1.2.1 原油的黏度及流变性

原油的黏度在很大程度上取决于原油中胶质和沥青质的含量，通常胶质和沥青质含量高，则原油的黏度高，且密度也高，反之，则黏度低，且密度也低。表 1-1-10 列出了中国一些油田的原油黏度、密度与胶质和沥青质含量的关系。根据原油的黏度、密度可以将原油分为轻质原油、中质原油、重质原油、特重原油和沥青五类，联合国培训研究署 (UNITAR) 提出了一个分类标准，该标准列于表 1-1-11 中。原油的黏度还受环境温度的影响，对地面原油黏度与温度的关系有如下经验公式：

$$\mu_{oD} = C \left[\lg \left(\frac{1.076}{\gamma_o} - 1 \right) + 2.1189 \right]^d \quad (1-1-1)$$

$$C = 205735 (5.625 \times 10^{-2} T + 1)^{-3.44} \quad (1-1-2)$$

$$d = 10.313 [\lg (5.625 \times 10^{-2} T + 1) + 1.5051] - 36.447 \quad (1-1-3)$$

式中 μ_{oD} ——地面原油黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;
 γ_o ——地面原油重度, $^{\circ}\text{API}$;
 T ——温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1-1-10 一些原油的黏度、密度与胶质和沥青质含量的关系

原油名称	密度 (20℃) g/cm ³	重 度 °API	运动黏度 (50℃) mm ² /s	沥青质 %	胶 质 %	沥青 + 胶质 %
大庆萨尔图	0.861	32	23.79	0.98	15.9	16.88
胜利孤岛	0.949	17	333.7	2.9	24.8	27.7
胜利单家寺	0.948	—	710.7	1.52	25.3	26.82
辽河高升	0.944	17.3	2435	—	—	47.6
华北坝县	0.839	36.4	6.25	—	—	4.8
新疆柯克亚	0.769	—	1.82	—	—	1.85
中原文留	0.832	37.7	7.27	—	—	5.4
大港羊三木	0.949	17.0	637.9	0	22.2	22.2
长庆混合油	0.845	35.0	6.7	—	—	5.7
青海冷湖	0.804	43.5	1.46	0	1.9	1.9
玉门老君庙	0.866	31.1	20.12	—	13.8	13.8
冀东混合油	0.865	—	12.7	0.24	5.1	5.34
渤海埕北	0.954	—	819.15	0	5.1	23.35
海南西部稠	0.772	—	1.72	0	0.90	0.90
塔里木轮南	0.839	—	7.30	—	0.38	6.85

表 1-1-11 原油按密度、黏度的分类标准*

分类名称	俗 称	动力黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$	相对密度 $d_4^{15.6}$	重度, $^{\circ}\text{API}$
轻质原油	普通原油	<20	<0.9000	>20
中质原油	中等稠油	20~50	0.9000~0.9340	>20
重质原油	稠油	>50, 100~10000	0.9340~1.000	10~20
特重原油	特重油	<10000	>1.000	<10
		>10000	<1.000	
沥青	天然沥青	>10000	>1.000	

* 引自刘志泉、李剑新等, 1996。

原油由于在油藏压力下溶解天然气, 因此, 通常比地面脱气原油的黏度低。油藏原油黏度与油藏温度的关系通常可以用如下经验公式推算:

$$\mu_o = A \cdot \mu_{oD}^B \tag{1-1-4}$$

$$A = (5.615 \times 10^{-2} \cdot R_s + 1)^{-0.515} \tag{1-1-5}$$

$$B = (3.7433 \times 10^{-2} \cdot R_s + 1)^{-0.338} \tag{1-1-6}$$