



三次采油



化学原理

康万利 董喜贵 编

化学工业出版社

三次采油化学原理

康万利 董喜贵 编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

三次采油化学原理/康万利, 董喜贵编著. —北京:
化学工业出版社, 1997
ISBN 7-5025-1872-X

I. 三… II. ①康… ②董… III. 化学驱油
N. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 03999 号

三次采油化学原理

康万利 董喜贵 编

责任编辑: 张婉如 梁虹

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市通县京华印刷厂印刷

北京市通县京华印刷厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 9¼ 字数 214 千字

1997 年 3 月第 1 版 1997 年 3 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3500

ISBN 7-5025-1872-X/TQ·974

定价: 18.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

序

随着我国大部分油田进入高含水开发期，利用三次采油(EOR)技术稳定和提高原油产量，已成为石油工业急需解决的一项重要课题。为了促进三次采油技术的深入研究和广泛应用，满足广大采油工程师，学习和掌握三次采油理论和方法的需要，作者结合十几年三次采油教学和科研工作编著了这本书。

本书作者多年来一直从事三次采油技术的研究和表面化学的教学，具有深厚的化学理论基础和三次采油实践经验。书中作者应用了热力学、物理化学和油藏工程等学科的理论和方法，全面系统地总结了三次采油过程中所涉及到的界面现象和化学剂化学。详细论述了三次采油中的界面、表面活性剂、乳状液、泡沫、碱、聚合物及复合驱的化学原理。该书不仅介绍三次采油基础的化学知识，而且更注重阐述这些化学知识在三次采油技术中的应用。是目前为止最完整、系统地论述三次采油化学的著作。本书在乳状液液膜理论、原油乳状液破乳方法，复合驱等方面独具特点，反映了90年代三次采油技术的最新成果和先进水平，有较强的理论性和实用性。本书围绕三次采油对化学知识和理论由浅入深地加以论述，不仅有助于技术人员系统地学习和深入研究三次采油技术，而且也为石油工程专业的大学生们提供了一本有价值的参考书。

胡靖邦

1996年12月

前 言

三次采油技术在我国发展很快，其中聚合物驱油技术已在大庆油田实现工业化推广应用，复合驱油技术也已进行了先导性矿场试验。

目前国内外公开出版的三次采油书籍多侧重于油藏工程或工艺方面，且某些观点也已陈旧。本书从三次采油涉及的化学原理出发，在重点阐述基本概念和基本原理的同时，还注重应用问题。并在某些方面介绍了近年来国内外的最新研究成果。希望该书能对石油工作者深入理解三次采油技术有所帮助，也衷心希望出版该书能收到抛砖引玉之效果。

由于编写时间仓促，加之编者水平所限，不妥甚至于错误之处在所难免，敬请批评指正。

编者

1996年12月

目 录

第一章 界面	2
第一节 三次采油概述	2
第二节 界面张力与界面过剩自由能	4
一、界面张力的力学和能量定义	4
二、界面张力的热力学定义	5
三、界面张力与毛细管压差——Laplace 公式	7
四、界面张力的测量——旋滴法	8
五、内聚功和粘附功	11
第三节 润湿作用	12
第四节 界面电理论	16
一、双电层模型及其电荷分布	16
二、平面双电层内的电势分布	17
三、表面电荷密度	21
四、Stern 双电层模型	23
第二章 表面活性剂	27
第一节 表面活性与表面活性剂	27
第二节 表面活性剂的分类	28
第三节 表面活性剂水溶液性质	33
第四节 表面活性剂在液-气(汽)或液-液界面上吸附的 Gibbs 公式	36
第五节 表面活性剂在溶液界面上的吸附状态	40
第六节 表面活性剂的界面吸附层状态方程	43
第七节 表面活性剂在固/液界面上的吸附	48
一、吸附量的测定	49

二、吸附机理	51
三、表面活性剂石油羧酸盐在高岭土上吸附	52
第八节 表面活性剂的亲水亲油平衡值	58
第九节 表面活性剂溶液驱油机理	64
一、降低油水界面张力	64
二、减小原油在岩石表面的粘附力	66
三、影响原油-水(或岩石)间的界面膜	67
第十节 三次采油对表面活性剂的基本要求	67
第三章 乳状液	69
第一节 乳状液的类型	70
一、相体积理论	70
二、定向楔理论	71
三、乳化剂的溶解度	72
四、器壁性质	73
五、乳状液类型的鉴别	73
第二节 原油乳状液的性质	74
一、原油乳状液的类型	74
二、粒子大小及分布	74
三、粘度	75
四、原油乳状液的外观颜色	77
五、电性质	77
第三节 乳状液的稳定性	78
一、乳状液是热力学不稳定体系	78
二、界面张力的影响	80
三、界面膜的性质	81
四、乳状液液膜的性质	86
第四节 乳状液稳定性对原油采收率的影响	89
一、油滴-界面的聚并	90
二、滴-滴聚并	91
三、界面性质对聚并的影响	94

第五节 破乳	103
一、加表面活性剂	103
二、外加电场	104
三、其它方法	105
第六节 破乳的微观机理	106
一、液膜的排液	107
二、液膜的破裂	108
第七节 原油乳状液的动态破乳法	109
一、动态法原理	110
二、破乳作用	111
第八节 影响原油乳状液破乳的因素	115
一、原油乳状液的性质	115
二、原油破乳剂的性质	117
三、外界膜水条件	118
第九节 电破乳新技术	119
一、电破乳机理	119
二、脉冲电压与直(交)流电压联合法	122
三、脉冲电压与离心场联合法	125
四、脉冲电场与研磨联合法	126
第四章 泡沫	128
第一节 泡沫形成原因	128
第二节 泡沫的性质	129
一、泡液膜性质	129
二、泡沫是热力学不稳定体系	131
三、泡沫干度	131
四、气泡的大小及分布	132
第三节 泡沫的稳定性及影响因素	132
一、液膜的排液	133
二、表面粘度	135
三、液膜表面电荷	137

四、泡液膜透气性	138
五、黑膜	139
六、溶液粘度	140
七、表面活性剂的结构	141
第四节 泡沫起泡性及稳定性的测量	143
一、气流法	143
二、搅动法	144
三、单泡寿命法	144
第五节 消泡	145
一、消泡剂的作用机理	146
二、对消泡剂的要求	153
三、影响消泡剂效率的因素	155
第六节 消泡剂消泡效率的测定方法	159
一、直接测定法	160
二、间接测定法	161
第七节 泡沫驱提高原油采收率	163
一、气驱和蒸汽驱中的问题	163
二、蒸气泡沫驱提高重油采收率	164
三、二氧化碳泡沫驱提高轻质原油采收率	166
第八节 聚合物增强泡沫驱提高原油采收率	167
一、泡沫驱存在的主要问题	167
二、聚合物增强泡沫及特点	168
三、聚合物增强泡沫驱的室内研究	169
四、聚合物增强泡沫的应用前景	180
第五章 碱	182
第一节 碱的性质	182
一、氢氧化钠	182
二、碳酸钠	186
三、硅酸钠	187
第二节 碱与原油作用及后果	187

一、碱水-原油的界面膜性质	188
二、原油乳状液的形成	193
第三节 碱与岩石反应	193
第四节 碱水驱的室内设计	196
一、实验室设计	197
二、岩心驱替试验	199
三、油田应用	199
第六章 聚合物	201
第一节 聚丙烯酰胺	201
一、丙烯酰胺单体	202
二、水解聚丙烯酰胺	205
第二节 聚丙烯酰胺的性质	206
第三节 多糖(生物聚合物)	210
第四节 聚合物分子量	212
一、聚合物分子量的特点	213
二、数均分子量的测定	216
三、重均分子量的测量	224
四、粘均分子量的测定	228
第五节 分子量分布	232
一、分子量分布的意义	232
二、溶解度分级的原理和方法	234
三、凝胶渗透色谱法	238
四、分子量分布的表示方法	244
第六节 聚合物在多孔介质中的特性	247
一、流变性	247
二、粘弹性	251
三、注入能力	253
四、机械降解	254
五、滞留	255
第七章 复合驱	257

第一节 碱/聚合物二元复合体系	258
一、聚合物对碱-原油界面张力的影响	259
二、碱剂对聚合物粘度的影响	260
三、复配体系中碱耗及聚合物吸附滞留损失	260
四、碱/聚合物复配体系的驱油效率	261
第二节 表面活性剂/碱二元复合体系	263
一、表面活性剂对碱水-原油界面张力的影响	263
二、碱剂对表面活性剂溶液体系-大庆原油间界面张力的影响	264
三、碱对表面活性剂吸附的影响	266
四、表面活性剂/碱二元复合驱的现场试验	268
第三节 表面活性剂/聚合物二元复合体系	268
一、室内研究	269
二、表面活性剂/聚合物驱的先导试验	270
第四节 碱/表面活性剂/聚合物 (ASP) 三元复合体系	271
一、ASP 体系界面张力行为	272
二、ASP 体系的粘度行为	273
三、ASP 体系中化学剂在岩石上的吸附滞留	277
四、ASP 体系的驱油效果	279
五、三元复合驱先导性试验	279

第一章 界 面

“界面”，顾名思义就是不同相之间的边界面。

物质通常有三种状态。即气态 (G)、液态 (L) 和固态 (S)。三种状态构成的相中最多可以有五种界面，即 G/L、G/S、L/L、L/S 及 S/S。三次采油中几乎涉及到所有的界面。习惯上常将有气相参与的相界面叫做表面，其它叫做界面，本书不作严格区分，可以通用。由于界面非常薄，在许多场合下仅几个分子直径厚，故常常忽略其厚度而倾向将其想象为二维平面，但是三维空间也是很重要的。诚然，跨越界面的密度和组分的迅速变化是界面非常重要的性质；界面上作用于单位长度上的收缩力通常称为界面张力。界面张力是界面的一个基本性质。

当出现三相时，可能有三个不同的界面，每两个流体相就有一个界面。有时三个界面同时存在，其接合处形成一条曲线，称它为接触线，若其中一相为固体，沿着固体表面就是接触线。此时与固体表面形成的流体界面的夹角称为接触角，由它确定了液体对固体的润湿性质。因此，接触角便是界面现象中第二个重要的基本性质。

气/液、液/固及液/液界面上带有电荷，描述界面现象的电理论不仅在界面化学中占有重要地位，而且在三次采油中也具有很大实用价值。

表面活性剂是界面现象中的重要组成部分，表面活性剂在三次采油中占有相当重要的地位。第二章将专门介绍。

第一节 三次采油概述

三次采油（EOR 也叫强化采油）是指在二次采油后通过向油层注入非常规物质开采石油的方法。一次采油是由天然能量驱动采油，如溶解气驱、气顶驱。二次采油是利用维持地层压力的方式，如注气或注水。之所以要进行三次采油，是因为油层的采收率低。如用注水的方法开采，一般的采收率只能达到 30%~40%，大部分原油留在地下采不出来。油层采收率低的主要原因之一是油层的非均质性使驱油剂沿高渗透层段突入油井，而波及不到那些渗透性较小的层段。这里有一个波及系数的概念。所谓波及系数是指驱油剂波及到的油层容积与整个含油容量的比值。是否驱油剂波及到的地方，油就被冲洗下来？这要看油层的润湿性。例如当驱油剂是水时，水可以较好地將油从亲水油层冲洗下来。但在亲油油层就不能，因为在亲油油层中，油层被水冲洗过后，总有一层油膜残留在油层的岩石表面。由于油层岩石的孔隙面积很大，所以滞留在油层的油就很多。即使对亲水油层，冲洗下来的油还常由于毛细管力而滞留在油层采不出来。可见，即使驱油剂波及到的油层，由于油层表面的润湿性和毛细管效应的存在，原油也不一定能采出来，因而有一个洗油效率问题。所谓洗油效率是指驱油剂波及到的地方所采出的油量与这个地方储量的比值。根据波及系数和洗油效率的意义，显然可以得出

$$\text{原油采收率} = \text{波及系数} \times \text{洗油效率} \quad (1-1)$$

为此，提高原油采收率有以下两个途径。

1. 提高波及系数

提高波及系数主要的方法是减少驱油剂的流度。流度是流

体通过孔隙介质能力的一种量度，它的数值等于孔隙介质对流体的有效渗透率除以流体的粘度，即

$$\lambda = \frac{k}{\mu} \quad (1-2)$$

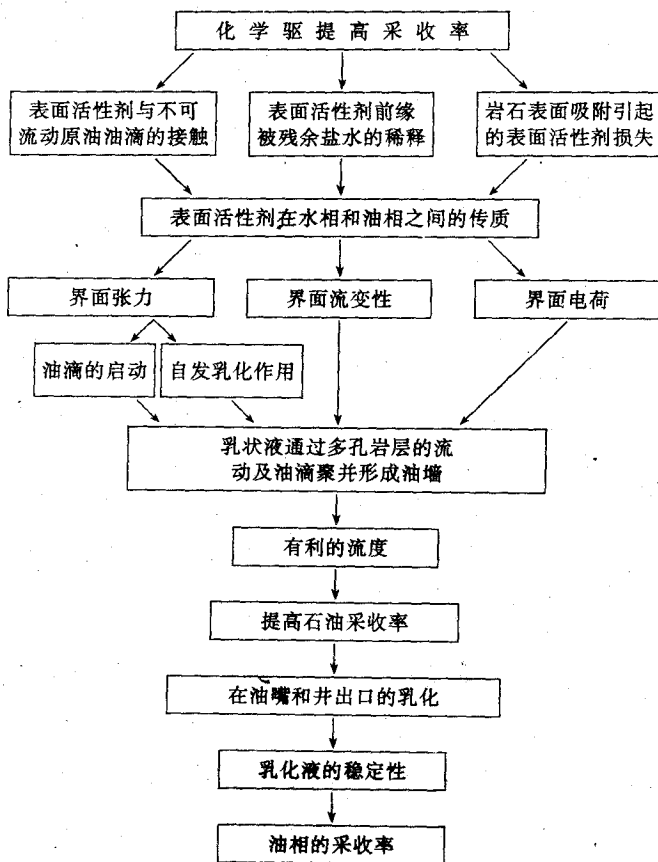


图 1-1 影响化学驱三次采油的重要因素

式中 λ ——流度；

k ——孔隙介质对流体的有效渗透率；

μ ——流体的粘度。

2. 提高洗油效率

主要的方法是改变岩石表面的润湿性和减少毛细管现象的不利影响。

每种三次采油技术都可归纳为四种不同类型的三次采油方法。

(1) 化学驱 它又可分为聚合物驱、表面活性剂驱、泡沫驱、碱驱及二元复合驱（碱/聚合物驱、聚合物/表面活性剂、碱/表面活性剂）和三元复合驱（碱/表面活性剂/聚合物）。

(2) 混相驱 如 CO_2 驱、烟道气驱、 N_2 驱等。

(3) 热采 蒸气驱、热水驱等。

(4) 微生物驱。

由于油藏条件不同，原油、水质、岩石的性质各异，所用的三次采油方法具有很强针对性。图 1-1 列出了影响三次采油化学驱的主要因素。本书重点介绍化学驱中涉及的一些主要化学基础应用，如界面化学（界面力、乳状液、泡沫等）、碱、表面活性剂，聚合物及复合驱油体系化学等。

第二节 界面张力与界面过剩自由能

一、界面张力的力学和能量定义

用金属丝弯成一方框，使其一边可以自由移动（图 1-2）。然后让其浸入肥皂水中，拉出后液体在此框上形成液膜（ABCD），其中 CD 为活动边，长为 l 。欲使体系平衡，必须于 CD 边上施

加一适当的力 F 。CD 同时受到与外力 F 大小相等，方向相反的力，即为表（界）面张力。对于一定的液体，在一定的物理状态下平衡时的 F 值与边长 l 成正比，即

$$F = 2 \times l \times \gamma \quad (1-3)$$

因液膜有两个表面，故乘以 2。由 (1-3) 式可知，界面张力可以看成是作用在单位长度液体界面上的收缩力，其单位通常以 N/m 或 mN/m 表示。

从另一角度来看 γ ，设图 1-2 中的肥皂水膜处于平衡状态，当增加一无限小的力于活动边 CD 上时，使其向外移动 dx 距离，所消耗的能量（力 $\times$ 距离）使膜的面积增加了 $dA = 2l dx$ ，因此，对体系所作的功为

$$W = F \cdot dx = \gamma \cdot 2l dx = \gamma \cdot dA \quad (1-4)$$

式 (1-4) 表示， γ 是使液体增加单位面积所需作的可逆功。若肥皂水膜收缩时就会对外界做功，当然就有自由能。因此， γ 又称为界面过剩自由能，其单位用 mJ/m^2 表示。

在自然界中，如果外力的影响不大时，液体总是趋于球形，如洒落在地面的水银珠。在体积一定的几何体中，球体的表面积最小。因此，一定量的液体由其它形状变为球形时，就伴随着表面积的缩小，这是与界面过剩自由能有关的过程。

二、界面张力的热力学定义

通常热力学讨论的体系往往忽略表面部分，但在多孔介质中因其比表面很大，则必须加以考虑。实际上体系的任一广延

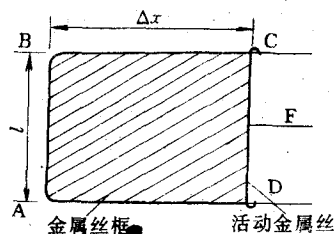


图 1-2 理想情况下界面张力

性质的数量 y (如内能, 自由能等) 都具有加和性

$$y = y^b + y^s \quad (1-5)$$

其中上角标 b 及 s 分别表示体相内部及界面。

对于一实际体系, 其内能的微小、可逆变化可用下式表示

$$dU = dU^b + dU^s \\ = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (1-6)$$

式中, T 为温度, S 为熵, P 为压力, V 为体积, μ_i 为组分 i 的化学势, n_i 为组分 i 的摩尔数, γ 为界面张力, A 为界面面积。当体系达平衡时, 界面和内部的 T 、 P 及 μ_i 皆相等。自式 (1-6) 界面张力可定义为

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} \quad (1-7)$$

其物理意义是在恒容、恒熵的封闭体系中, 增加单位面积, 体系内能的增值。

自赫尔姆霍茨 (Helmholtz) 功函数 (F) 和吉布斯 (Gibbs) 自由能 (G) 的定义, 用同样的方法可得

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (1-8)$$

仅考虑界面部分时, 则

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^s}{\partial A} \right)_{S^s, V^s, n_i^s} = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{T, V^s, n_i^s} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{T, P, n_i^s} \quad (1-9)$$

式 (1-8~1-9) 均可作为 γ 的热力学定义。

当仅考虑界面部分时, 式 (1-6) 变为

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (1-10)$$

若在恒 T 、 P 、 γ 条件下, 积分得

$$U^s = TS^s - PV^s + \sum \mu_i n_i^s + \gamma A \quad (1-11)$$

即

$$G^s = \sum \mu_i n_i^s + \gamma A \quad (1-12)$$