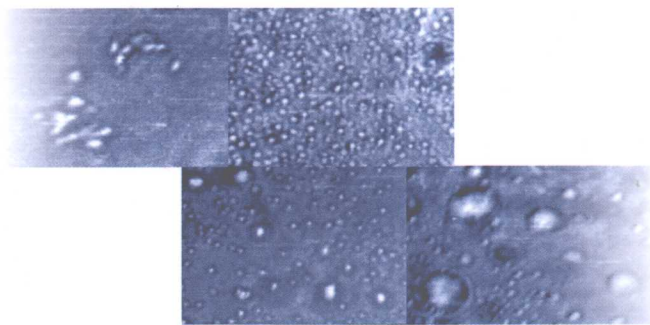


应用胶体科学系列

石油开采中的 胶体化学

李干佐 郑利强 徐桂英 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社

应用胶体科学系列

石油开采中的 胶体化学

李干佐 郑利强 徐桂英 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

石油开采中的胶体化学/李干佐, 郑利强, 徐桂英编著.

北京: 化学工业出版社, 2007.7

(应用胶体科学系列)

ISBN 978-7-5025-9657-6

I. 石… II. ①李…②郑…③徐… III. 石油开采-胶体化学 IV. TE31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 107454 号

责任编辑: 叶 露 傅四周 温建斌

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

850mm×1168mm 1/32 印张 11½ 字数 304 千字

2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

石油是工业的“血液”，是每个国家的战略物资。目前我国的主要油田（大庆、胜利、新疆、辽河等）已进入二次采油后期，其特点是产液中含水高、注水效率越来越低、石油产量自然递减、经济效益下降，但是老油田还有近百亿吨石油地质储量剩留在储层中。在当前新区勘探新增储量满足不了石油生产需要的情况下，挖掘老油田潜力，尽量增加可采储量，已成为我国石油工业发展的迫切需要。

本书系统全面地介绍石油的形成、物化环境，同时介绍石油开采的技术，特别是三次采油的新技术，如混相驱、聚合物驱和表面活性剂驱的基本原理和基本概念。本书作者长期承担国家重点科技攻关“七五”，“八五”，“九五”项目——提高石油采收率的驱油体系研究和实践，力争使本书成为有理论、有技术、有实践经验、内容丰实的采油技术书籍。

全书共分九章：第一、二、六、八章由李干佐编著；第四、五、七、九章由郑利强编著；第三章由徐桂英编著。全书由李干佐统稿审定。

本书打字、绘图和排版等方面，受惠于张晋、赵学艳、李娜等博士，刘杰、董彬、李欣玮等硕士的辛勤劳动和大力帮助。另外本书的编写得益于参考许多参考书籍和资料，主要参考资料已列于各章之末，限于篇幅恕不能尽数列出。作者在此对上述参考书籍和资料的原始编著者表示衷心感谢。

限于我们的水平，书中不妥之处在所难免，如蒙不吝指正，将十分感谢。

编者

2007年2月

目 录

1	石油成因、组成和性能	1
2	采油过程的物化环境	21
3	原油的乳化与破乳	47
4	水驱	99
5	混相驱	111
6	三次采油概况和基本原理	135
7	聚合物在三次采油中的应用	155
8	表面活性剂在三次采油中的应用 ...	201
9	三次采油技术及其矿场试验	305

1 石油成因、组成和性能

1.1 成因	2
1.1.1 无机成因观点	2
1.1.2 有机成因观点	3
1.2 石油组成和性质	6
1.2.1 石油的元素组成	6
1.2.2 石油的一般性质	7
1.2.3 石油的馏分组成	8
1.2.4 石油的分类	9
1.2.5 石油中的表面活性组分	10
1.2.6 石油中高分子化合物	12
1.2.7 地层石油的流变性质	16
参考文献	20

1.1 成因

研究石油成因可以指导石油勘探,预测石油储量,更好地了解石油的化学组成。但是关于石油成因,经长期争论也没有彻底搞清楚,其困难在于:第一,石油在地下是流动的,现在找到的油藏并非其生成地,可能是经过运移而聚集起来的。因此,目前得到的石油组成并不代表原始面貌。第二,石油的形成是漫长的历史演变过程,搞清这些问题,需要地质学、物理学、化学、生物学等学科的综合知识。

1.1.1 无机成因观点

生命成因于烃类,如甲烷和氮可以合成氨基酸,后者经热缩合过程也可生成为蛋白质。这说明远在生物出现之前,以烃类为主的石油就已存在了。

1876年,门捷列夫提出在地球形成时期,温度很高,使碳和铁变为液态,而形成碳化铁。它们密度大,埋藏在地球深处,后来由于地表水沿着地壳裂隙向下渗透,经下列反应



得到碳氢化合物($\text{C}_{3n}\text{H}_{8m}$),又沿着裂隙上升并冷凝,在孔隙性岩层中聚集而成原油和天然气。

1949 年前苏联学者库德梁采夫认为，碳和氢不仅存在于太阳和星球中，而且存在于地球的岩浆中。在高温高压下，碳和氢有可能形成各种烃类。由于存在石油，地球上才有可能产生生物。这说明石油不是来自有机物质，恰恰相反，有机物质来源于石油。

1.1.2 有机成因观点

有机成因观点认为，石油是地质时期中生物遗体在适当条件下生成的。早在古生代以前，地球上就出现了生物，在地壳沉积物的有机质中最重要的生物有四种：浮游植物、浮游动物、高等植物和动物。其中低等生物，繁殖迅速，产量巨大，而高等动物占的比例很小，如表 1-1 所示。这些生物死亡后，一部分作为他种生物的食料而被消耗，一部分与空气接触被氧化为 CO_2 而进入大气中，只有一小部分由于沉积在缺氧环境中被泥砂埋藏而保存下来，最后转化为石油。

(1) 各种生物中的生物化学组分 具体见表 1-2。

表 1-1 海洋盆地中有机体产量

有机体	年产量(干重)/ $10^3 \text{t} \cdot \text{km}^{-2}$	
	里海	南加州陆缘海
浮游植物	460	560
浮游动物	34	44
两栖生物	41	9
鱼类	2	1.3

表 1-2 生物体中各主要化合物组分 (质量分数/%)

生物名称	蛋 白 质	碳水化合物	类 脂	木 质 素
云杉木	1	66	4	29
针松叶	8	47	28	17
石松孢子	8	42	50	0
浮游植物	23	66	11	0
高等无脊椎动物	70	20	10	0
浮游动物	60	22	18	0
细菌	50~60	5~15	10~30	0

由表 1-2 可知, 浮游植物、动物和细菌中以及植物的某部分孢子、叶子中类脂含量较高, 有利于生成石油; 高等植物以木质素、纤维素为主, 有利于生成煤。总之, 生物体中所有生物组分都参与了石油的成因, 仅仅是贡献大小不同。

(2) 生油环境 温暖、潮湿的气候条件有利于生物的大量繁殖和生长, 另外还需隔绝空气的地理环境, 阻止有机体的腐烂分解。它们将与黏土、矿物质一起沉积并被埋藏起来, 并且还要求有长期稳定下沉的地壳运动背景, 随着沉积盆地不断下沉, 沉积物越来越厚, 因此, 这种含有分散有机质的沉积岩称为生油岩。针对上述自然条件和地理环境, 一般认为浅海和内陆湖泊都是良好的生油区。

(3) 有机体的演化过程 当生油岩埋藏到一定深度并具有一定温度时, 有机质才有可能转变为石油烃。通常在沉积岩中分散的有机质包括两个部分, 即有机溶剂可抽提的沥青 (bitumen) 和不溶于有机溶剂的干酪根 (kerogen)。后者属于高分子聚合物, 占总有机物的 80%~90%。具体见图 1-1。

干酪根受热分解, 不断演化成熟为石油烃。Tissot 和 Duand 根据 H/C 和 O/C (原子比) 将干酪根划分成 I 型、II 型、III 型。随着演化程度的深化, 颜色变深, 缩聚程度增加, 也引起 H/C、O/C 的降低, 其示意如图 1-2 所示。

比较 I 型、II 型、III 型干酪根可以得到这样的认识, 其脂肪族成分依次减少, 而缩合芳核和杂原子官能团含量则依次增加,

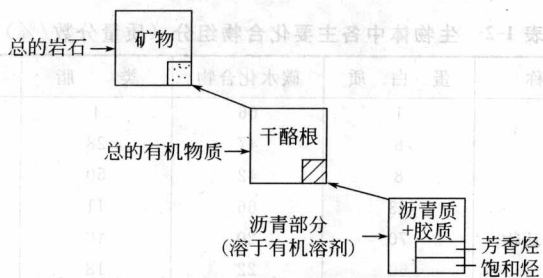


图 1-1 古代沉积岩中分散有机物质的组成

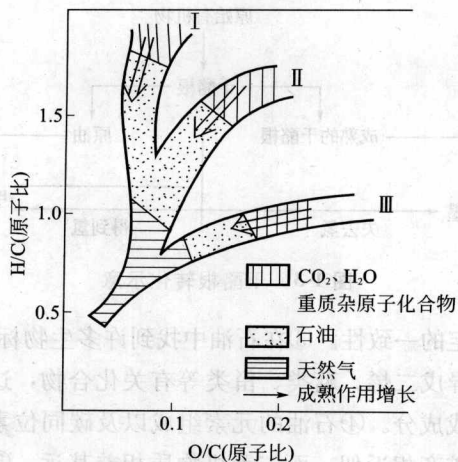


图 1-2 干酪根类型及其演化图解

其结构变化是脂肪族侧链减少，缩聚程度增加，片状体的直径尺寸变大，层间距缩小，结构逐渐向有序化石墨靠近。

另外，干酪根演化生油，矿物质起着重要作用。其影响表现为催化和吸附作用。生油岩中大量存在的岩土矿物即蒙脱石是很好的催化剂，使干酪根骨架发生重排，形成以支链烃为主的烃类。黏土矿物的吸附作用，阻止沥青的运移，使其进一步催化裂解为低分子量烃类。水分子的存在会严重降低催化剂的活性，因此，沉积岩中的黏土矿物一般只能起到低效催化剂的作用。

总之，干酪根在石油、天然气生成的催化过程中，实际上是向得氢和失氢两极方向转化的过程：得氢方向形成石油和天然气；失氢方向形成富碳残余物，最终成为石墨。图 1-3 为干酪根转化示意。

(4) 石油有机成因学说的根源 一百余年来，在有机成因学说指导下，人们发现成千上万个油矿、气矿，这一切都证明有机成因的正确性。总之有机成因学说可归纳为下列几点：①世界上已发现的油矿、气矿，均分布在沉积岩中，其中包括海上沉积和陆相沉积。②石油的储量时代分布，与地质中煤、油页岩等矿物的

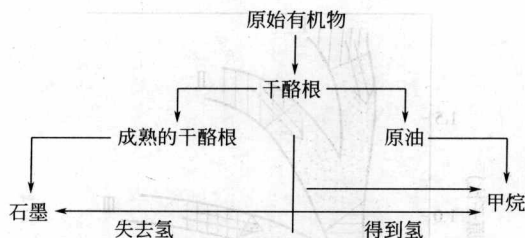


图 1-3 干酪根转化示意

时代分布有一定的一致性。③在石油中找到许多生物标志物，如卟啉、正构烷烃、类异戊二烯、萜类、甾类等有关化合物，这些化合物为生物所特有的组成成分。④石油的元素组成以及碳同位素化合物都与有机物质或有机矿产相近似，而与无机物质相差甚远。⑤天然石油普遍具有旋光性，通常只有从生物界获得这样的物质。

总之，关于生成石油原始物质问题，两大学派已论战一百多年。但是，到目前为止，赞成有机成因学说者为多数。

1.2 石油组成和性质

1.2.1 石油的元素组成

世界上各油田所产石油的性质虽然千差万别，但它们的元素组成是基本一致的。即主要由碳、氢、氮、氧、硫等五种元素组成，它们所占比例范围（质量分数）为：

C	83.0%~87.0%
H	10.0%~14.0%
N	0.02%~2.0%
O	0.05%~8.0%
S	0.05%~2.0%

对于石油中的含氧量都不是直接测定，而是用差减法估算出

来, 表 1-3 列出国内外部分油田产石油的元素组成, 由于含氧量数据不够准确, 在此没有列出。另外, 氢碳原子比, 是反映石油组成的一个重要参数, 通常在 1.6~1.9 之间。即在同碳原子数的烃类的 H/C 比值中, 正构烷烃比值最大, 环烷烃次之, 芳烃最小。因此, H/C 比值是能得到很有价值的平均结构信息。从表 1-3 中可知, 我国石油在元素组成上有如下特点: ①氢含量高; ②硫含量低; ③氮含量较高。

表 1-3 一些代表性石油的元素组成

石 油 产 地		元素组成(质量分数)/%				H/C (原子比)
		C	H	S	N	
国 内	大庆	85.87	13.73	0.10	0.16	1.90
	胜利	86.26	12.20	0.80	0.44	1.68
	孤岛	85.12	11.61	2.09	0.43	1.62
	辽河	85.86	12.65	0.18	0.31	1.75
	新疆	86.13	13.30	0.05	0.13	1.84
	华北	86.60	13.10	0.31	0.38	1.82
	大港	85.67	13.40	0.12	0.23	1.86
	欢喜岭	86.36	11.13	0.26	0.40	1.53
	江汉	83.00	12.81	2.09	0.47	1.84
国 外	伊朗(轻质)	85.14	13.13	1.35	0.17	1.84
	印度尼西亚(米纳斯)	86.24	13.61	0.10	0.10	1.88
	加拿大(阿萨巴斯卡)	83.44	10.45	4.19	0.48	1.49
	美国(堪萨斯)	84.20	13.00	1.90	0.45	1.84
	俄罗斯(格罗兹尼)	85.59	13.00	0.14	0.07	1.81
	委内瑞拉	82.50	10.40	5.70	0.60	1.51

1.2.2 石油的一般性质

石油是一种黄色、褐色、或黑色的可燃性黏稠液体, 是从 C_1 到 C_{52} 的烃类和非烃类的复杂混合物, 其沸点从常温到 500°C 以上, 相对分子质量从几十到数千。开采出来未经提炼的石油称为原油。蜡含量超过 10% 的称为高蜡原油, 如大庆原油。密度大于 $0.934\text{g}/\text{cm}^3$ 的称之重质原油, 如孤岛原油。表 1-4 中列出一些油田出产的原油的一般性质。

表 1-4 原油的一般性质

原油产地	密度(20℃) /g·cm ⁻³	运动黏度 (50℃) /mm ² ·s ⁻¹	凝点/℃	蜡含量 /%	胶质 (硅胶法) /%	庚烷溶 青质/%	残炭 /%	S/%
大庆	0.8554	20.19	30	26.2	15	0	2.9	0.10
胜利	0.9005	83.36	28	14.6	23.2	<1	6.4	0.80
孤岛	0.9495	333.7	2	4.9	24.8	2.9	7.4	2.09
华北	0.8837	57.1	36	22.8	23.2	<0.1	6.7	0.31
辽河	0.9204	109.0	21	9.5	11.9	0	6.8	0.24
新疆	0.8538	18.80	12	7.2	11.3	—	2.6	0.05
中原	0.8466	10.32	33	19.7	9.5	0	3.8	0.52
大港	0.8826	17.37	28	15.4	13.1	—	3.2	0.12
伊朗(轻质)	0.8566	4.9	-29	3.6	5.4	0.64	3.5	1.35
印度尼西亚 (米纳斯)	0.8456	13.4	34	43.4	5.9	0.28	3.1	0.10

注：表中各物质含量均为质量分数。

1.2.3 石油的馏分组成

石油是由数目众多的烃类和非烃类化合物组成的复杂混合物。无论对石油进行研究还是加以利用，都必须按其沸点的高低切割为各个馏分。一般从初馏点到 200℃ 称为汽油馏分；常压蒸馏 200~350℃ 称为柴油馏分，>350℃ 馏分称为常压重油（润滑油）馏分，>500℃ 为减压渣油。表 1-5 为一些原油的馏分组成。

表 1-5 一些原油的馏分组成（质量分数）

原油产地	馏分组成/%			
	初馏点~200℃	200~350℃	350~500℃	>500℃
大庆	11.5	19.7	26.0	42.8
胜利	7.5	17.6	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	7.3	21.1	32.4	39.2
中原	19.4	25.1	23.2	32.3
新疆	15.4	26.0	28.9	29.7
印度尼西亚(米纳斯)	11.9	30.2	24.8	33.1
伊朗(轻质)	24.9	25.7	24.6	24.8
加拿大(阿萨巴斯卡)	0	16.0	28.0	56.0

总之，我国原油馏分组成的特点是大于 500℃ 的减压渣油含量较高。

1.2.4 石油的分类

世界上各种石油的性质差别很大，主要是由于其化学组成和馏分组成不同所致。对于性质和组成不同的石油，在开采、储运和加工过程中要针对其特点采用相宜的方法，以达到合理利用资源、提高经济效益的目的。如何将石油分类是一个复杂问题，我国目前主要采用美国矿物局石油分类方法，同时附加硫含量指标。

美国矿物局 (U. S. Bureau of Mines) 的石油分类法，是把石油按两个关键馏分的密度来分类：① 轻关键馏分，在常压下石油在 250 ~ 275℃ 馏出组分；② 重关键馏分，它是在 5.33kPa (40mmHg) 压力下得到的 275 ~ 300℃ 馏分。美国以 API (美国石油学会) 度作为划分指标，我国可换算成相对密度 d_4^{20} 或 15.6℃ 时的相对密度 $d_{15.6}^{15.6}$ ，具体石油分类指标见表 1-6。

表 1-6 美国矿物局法石油分类指标

关键馏分	指 标	石 蜡 基	中 间 基	环 烷 基
轻	API 度	≥ 40	33.1 ~ 33.9	≤ 33
	$d_{15.6}^{15.6}$	≤ 0.8251	0.8256 ~ 0.8597	≥ 0.8602
	d_4^{20}	≤ 0.8212	0.8217 ~ 0.8559	≥ 0.8564
重	API 度	≥ 30	20.1 ~ 29.9	≤ 20
	$d_{15.6}^{15.6}$	≤ 0.8762	0.8767 ~ 0.9334	≥ 0.9340
	d_4^{20}	≤ 0.8715	0.8730 ~ 0.9299	≥ 0.9306

由于石油轻、重关键馏分的数据的多样性，它们搭配起来有 9 种可能。实际上只有 7 种，详见表 1-7。

对上述石油分类需补充三点。

① 欧美在商业习惯上用 API 度表示石油重度，它与相对密度关系是：

$$\text{API} = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \quad (1-1)$$

表 1-7 按美国矿物局划分石油类别

石油类别	轻关键馏分	重关键馏分
石蜡基	石蜡基	石蜡基
石蜡基~中间基	石蜡基	中间基
中间基~石蜡基	中间基	石蜡基
中间基	中间基	中间基
中间基~环烷基	中间基	环烷基
环烷基~中间基	环烷基	中间基
环烷基	环烷基	环烷基

其数值大，表示石油密度低。

② 关于重关键组分的条件，由于我国石油密度偏重，为防止高温裂解，所以把美国规定压力和温度 [5.33kPa (40mmHg) 的 275~300℃] 改为 1.33kPa (10mmHg) 的 240~265℃馏分。

③ 按硫含量分类 鉴于石油的硫含量对原油加工和应用有不利影响。在国际上又按硫含量的高低进行分类，把硫含量低于 0.5% (质量分数) 称为低硫石油，硫含量在 0.5%~2.0% 称为含硫石油，硫含量高于 2.0% 称为高硫石油。总之，按照我国对石油分类，大庆原油为低硫石蜡基，胜利原油为含硫中间基，孤岛原油为含硫环烷基~中间基。

1.2.5 石油中的表面活性组分

石油的表面活性是由石油中的极性化合物总含量所决定的。这些化合物都集中在石油的高分子、重质组分之中，其主要化合物有以下几种。

(1) 含氧化合物 人们从石油中可分离出饱和烷基羧酸 $C_nH_{2n+1}COOH$ 与环烷酸 $R-\text{C}_6\text{H}_4-(CH_2)_nCOOH$ ，通常以后者为主。一般文献报道，石油中有机酸含量从千分之几到 2% 左右。因此根据石油中活性物含量而分类 (见表 1-8)。

基△基甲，随因 表 1-8 根据烷基酸含量对石油分类

石 油	烷基酸含量/%	油水界面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	
		海水	地层水
非活性	0~0.06	25~35	25~35
低活性	0.10~0.25	14~25	7~8
活性	0.30~1.00	14~25	1~7
高活性	1.00~2.50	12~15	1

环烷酸钠是强乳化剂，容易使开采原油形成 W/O 乳状液，也易在原油-岩石矿物界面上吸附，一定程度地抑制沥青质的吸附。

石油中的含氧化合物可分为酸性和中性两类。酸性含氧化合物包括羧酸类（即环烷酸、脂肪酸和芳香酸等）和酚类。中性含氧化合物包括酮类、醚类和呋喃类等。

① 石油酸值 石油中酸性含氧化合物的含量，一般借助于非水滴定法测得其酸值，即用 1g 石油中消耗多少 KOH (mg) 表示。国内主要油田的石油酸值，见表 1-9。

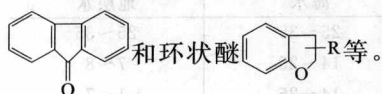
表 1-9 国内主要油田的石油酸值

石 油 产 地	酸值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	石 油 产 地	酸值 / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
大庆混合原油	0.04	辽河油田欢喜岭采油厂	2.52
胜利油田混合原油	0.93	高升采油厂	0.81
孤岛采油厂	1.55	曙光采油厂	1.00
孤东采油厂	3.12	兴隆台采油厂	0.24
单家寺原油	7.40	新疆油田	
玉门老君庙原油	0.19	克拉玛依 0 号站	0.08
河南油田井楼原油	3.28	克拉玛依 1 号站	1.02
大港羊三木原油	1.50	克拉玛依 2 号站	0.74
大明屯	0.03	克拉玛依 3 号站	1.3~1.8
		克拉玛依(9 区)	1.87

② 石油中含氧化合物的组成

- 石油羧酸 包含脂肪酸、环烷酸和芳香酸。
- 石油酚 包含苯酚、甲酚、三甲酚以及 3~6 个缩合酚芳香环类，其分子往往带有环烷基和烷基侧链。

③ 中性含氧化合物 从汽油馏分中鉴定出有丙酮、甲基乙基酮、甲基异丙基酮、乙基异丙基酮。在高馏分中得到环状酮



(2) 石油中硫存在形式 在石油中硫存在的形式是多种多样的,有元素硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等。同时还有含硫含氧化合物亚砷和砷类化合物,其含量从万分之几到百分之几。

由于硫化物对管道、设备有腐蚀作用,以及对石油裂解催化剂有中毒作用,通常在炼制前设法除去。

(3) 含氮化合物 石油中氮含量为 $0.05\% \sim 0.5\%$,随着石油馏分沸程的升高,其含量增加。约有 90% 的含氮化合物存在于减压渣油中。它们在石油中按其碱性或非碱性分为两大类。解离常数 $pK_a > 2$ 属于碱性含氮化合物,有胺类和吡啶类; $pK_a < 2$ 属于非碱性含氮化合物,有吡咯类和酰胺类。

总之,在石油中,含有酸值的氧化物,它们在碱性条件下形成石油酸皂,是一种天然表面活性剂。另外,中性氧化物和含硫、含氮极性有机物,可作为天然助表面活性剂,它们与天然表面活性剂存在协同效应,有利于降低原油和水之间界面张力,这些物质在三次采油中应充分利用,以降低驱油剂的成本。

1.2.6 石油中高分子化合物

在通常条件下,利用专门的方法能够从石油中分离出固体物质,它们属于高分子的烃类、胶质和沥青质。这些物质在石油中处于高度分散的状态,因此不会沉淀,并作为石油体系的分散相,而分散介质是液态烃和溶解于其中的天然气。若固体分散相的浓度大时,该石油体系成为非牛顿体系。

1.2.6.1 高分子石蜡

石油中的饱和烷烃,当其分子中含有 16 个碳原子以上时,称之为石蜡。从石油中分离出的石蜡是白色物质,其相对密度从