

'94 国际石油与石油
化工科技研讨会论文

化学驱中界面现象 对驱油效率的影响

朱怀江 杨普华 赵 刚

(石油勘探开发科学研究院)

1994 年 9 月 北京

化学驱中界面现象对驱油效率的影响

摘 要

本文通过一系列动态界面张力、界面剪切粘度测定及岩心驱替实验,研究了动态界面张力最低值、稳态值、界面剪切粘度的变化对驱油效率以及界面性质的影响。实验结果表明:动态界面张力稳态值的大小控制岩心驱替过程化学驱段塞提高采收率的能力。如果仅仅动态界面张力最低值达到超低(10^{-3}mN/m),将难以获得高的采收率。碱及其复合体系可显著降低油/水界面剪切粘度。在含有聚合物的复合驱中,由于协同效应的存在,启动残余油所需的界面张力值不必要达到 10^{-3}mN/m 。聚合物可以展宽复合驱配方筛选的范围。

前 言

在化学驱过程中,当不可混相的两种液体接触时,如果两相中的一相或两相含有表面活性物质或杂质,将对界面性质产生很大影响,使体系的界面张力和界面剪切粘度发生变化。

由于表面活性物质的吸附与扩散等因素的影响将产生动态界面张力(DIFT),即两相间的界面张力会随着时间不断变化直至达到一平衡值。在达到平衡的过程中,体系将经过一界面张力最低点,即动态界面张力最低值(简称为 DIFT 最低值),而把体系的平衡值称之为动态界面张力稳态值。表面活性剂与杂质在界面上的吸附同样影响界面剪切粘度,产生“内在的”流动阻力。

已有不少人对界面现象进行过研究^{[1]~[8]},然而却很少有人探讨过 DIFT 过程对残余油饱和度的影响。在驱油方案的筛选中,用动态界面张力最低值,还是用稳态值作为筛选指标,以及在不同驱油体系中界面张力应低至什么程度比较合适,将是驱油方案成功与否的关键。

在过去的化学驱方案筛选中,有人采用 DIFT 最低值作为筛选标准,也有人用某一规定时间的 DIFT 值作为筛选标准^{[8],[9]}。Kevin C. Talor 等人(1990)通过一些实验工作认为,DIFT 最低值与驱油效率的相关性更好,而动态界面张力稳态值并不重要^[10]。另外,在界面剪切粘度方面,目前已做的工作也很少。

本文通过一些实验研究,得到了一些不同的

结果和进一步的认识。

实 验

在 DIFT 实验中,使用了辽河油田兴 28 块原油和锦 16 块原油(见表 1)。在界面剪切粘度实验中,使用了大港孔店原油、新疆原油和玉门 L 层原油。实验中还使用了辛集化工厂生产的两种石油磺酸盐(化号为 L6 和 Cy-1,平均当量相近,约为 335—360),以及代号为 TRS 的石油磺酸盐,日本三井氰胺公司生产的部分水解聚丙烯酰胺(代号 AC530,分子量 1379×10^4 ,水解度 19.6%,固含量 86.7%)。其它化学剂为市售。实验采用兴 28 块地层水,总矿化度为 3011mg/L,水型为 NaHCO_3 ,所用注入水与兴 28 块地层水矿化度相同。

表 1 辽河油田原油性质表

参数项目	兴 28 块	锦 16 块
油藏温度/ $^{\circ}\text{C}$	58	56
地面脱气粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	24.02	80.57
地下粘度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	6.43	17.4
地面密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ (50°C)	0.9059	0.9391 (56°C)
地下密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.8174	0.8750
总酸值/ (mgKOH/g 油)	0.20	1.29

用德国 Kruss 公司 Site04 型旋转滴界面张力仪,分别在 56°C 和 58°C 下测定油/水界面张力,

用 PAAR DM45 型数字显示密度计测定密度。用阿贝折光仪测定折光指数。用深槽式界面剪切粘度计 (Deep channel interfacial shear viscometer)^[11] 测定界面剪切粘度。

驱油效率实验采用直径为 2.5cm, 长度约为 8cm 的石英砂烧结岩心, 岩心参数见表 2。实验步骤如下: 把岩心放入夹持器中加环压约 1.4-1.6MPa, 抽真空约 2.5-3.0h 后饱和地层水, 测水相绝对渗透率。然后在 0.879m/d (18cm³/h 的流量) 的达西速度下用油驱水, 至含油饱和度达到约 65%-68%。放置一夜使岩心内的原油均衡分布, 然后升温至地层温度, 恒温后用注入水以 0.879m/d (18cm³/h 的流量) 的达西速度驱油, 至含水 100%, 再以同样的速度转注表 2 所列的化学驱溶液至实验结束。记录实验过程的压力降、注入量、产油量、产液量及温度变化。在出现乳化现象 (水包油乳液) 的实验组中收集流出液, 在分液漏斗中静置至下相透明, 达到完全分相后分离油水两相, 测得油相体积, 合并驱出油量后计算化学驱采收率。

结果和讨论

1. 动态界面张力

通过对两种原油 (锦 16 块原油的地下粘度 17.4mPa·s, 酸值为 1.29mgKOH/g 油; 兴 28 块原油地下粘度 6.43mPa·s, 酸值为 0.20mgKOH/g 油) 与不同化学驱配方体系的 DIFT 测定研究得到了一些有意义的结果。

图 1 是锦 16 块原油的油/水界面张力变化与时间的关系曲线图, 由于锦 16 块原油的活性组分含量较高, 所以在较宽的碱浓度范围内出现界面张力降低。由图可见, 在 Na₂CO₃ 浓度仅为 0.1%~0.2% 时, DIFT 最低值便达到了 10⁻³mN/m, 但稳态值升高很快, 油/水接触不到 10min 就升高约 2 个数量级以上。可以认为, 若 DIFT 最低值起主要作用, 这种体系在驱油过程会明显降低残余油饱和度; 若其稳态值起主要作用, 将不会有明显的效果。在 2%Na₂CO₃ 溶液中加入少量表面活性剂 (0.1% 的 L6 或 0.4% 的 Cy-1) 之后, 油/水动态界面张力最低值和稳态值均达到 10⁻³mN/m, 对降低残余油饱和度都能起作用。

兴 28 块原油的特点是酸值较低。要达到相应的界面张力降低效果, 条件比较苛刻。实验证明,

兴 28 块原油在碱剂 (Na₂CO₃) 浓度达到 0.7% 以上才出现界面张力降低现象。由图 2 可见, 0.8% Na₂CO₃ + 0.04% BT (BT 是一种助表面活性剂) 体系的油/水 DIFT 最低值达到了 10⁻³mN/m, 而稳态值也升高约两个数量级; 在 2%Na₂CO₃ 溶液中加入少量石油磺酸盐 (0.1% Lps-6) 后, 体系的油/水 DIFT 最低值和稳态值亦达到 10⁻³mN/m。那么这两种体系对降低残余油饱和度所起的作用将与上述锦 16 块原油的有关体系类似。

2. 动态界面张力最低值、稳态值对驱油效率的影响

用锦 16 块原油和兴 28 块原油进行了一系列驱油效率实验。实验结果见表 2。由图 3 可见, 锦 16 块原油的粘度较高, 导致了水驱采收率较低, 约为 33.7%~37.6%。采用仅 DIFT 最低值达到超低的配方 0.2%Na₂CO₃ 进行化学驱实验, 采收率只提高了 7.73%, 而采用动态界面张力最低值和稳态值均达到超低的两种配方: 2%Na₂CO₃ + 0.4%Cy-1 和 2%Na₂CO₃ + 0.1%L6 进行化学驱的两组实验分别提高采收率约 23.7% 和 25.9%。在后两组实验注入化学剂溶液的后期, 产出液均出现严重的乳化现象。

由图 4 可见, 由于兴 28 块原油的粘度相对较低, 所以水驱采收率较高, 约为 51.0%-52.8%。化学驱中仅动态界面张力最低值达到超低的配方 (0.8%Na₂CO₃ + 0.04%BT) 只提高采收率 8.5% (OOIP), 产出液没有出现乳化现象; 而 DIFT 最低值和稳态值均达到超低的配方 (2%Na₂CO₃ + 0.1%L6) 的两组实验 (1) 和 (2) 各提高采收率 33.1% 和 30.3% (OOIP), 在化学剂溶液注入的中、后期, 产出液也出现严重的乳化现象。

实验结果说明, 碱驱和表活剂增强碱驱 DIFT 最低值对驱油效率有一定影响, 但稳态值却更重要, 对驱油体系是否可获得较高的采收率起主宰作用。这是因为如果化学驱油体系仅能使油/水 DIFT 最低值达到超低, 在油藏的孔道中的残余油在与化学驱溶液接触时, 只暂时产生油/水界面张力降低, 使毛管数增高, 启动油滴沿着孔道流动, 但不久后毛管数又降低至与水驱差不多, 被启动的残余油在运移一段距离之后, 由于毛管数又变小可能会再次被细小的孔道捕集而不易采出。当然也可能在运移中小油滴聚并, 逐渐形成易于采出的小油带。如果聚并速率不够快, 被启动的油滴也会再次被捕集, 使驱油效率变差。所以仅能

表 2 驱油效率实验结果^①

实验样品编号		1	2	3	4	5	6	7(a)	7(b) ^②	8(a)	8(b) ^③	9
岩心孔隙率/ 10^{-2}		27.92	27.50	27.28	26.14	26.93	27.40	28.43		27.23		
气测渗透率/ μm^2		1.695	1.670	1.816	1.546	1.682	1.589	1.587		1.541		
化学驱配方 组成 %	Na ₂ CO ₃	0.2	2.0	2.0	0.8	2.0	2.0	2.0	2.0	0		2.0
	表面活性剂(L6)	0	0.1	0.4(Cy-1)	0	0.1	0.1	0	0	0		0
	HPAM(AC530)	0	0	0	0	0	0	0.08		0.08		0
动态界面张力 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	最低值	5.49×10^{-3}	5.36×10^{-3}	4.03×10^{-3}	4.47×10^{-3}	6.17×10^{-3}	6.47×10^{-3}	1.82×10^{-2}		/		1.08×10^{-2}
	稳态值	1.053	6.65×10^{-3}	8.13×10^{-3}	0.498	7.31×10^{-3}	7.31×10^{-3}	6.50×10^{-2}		/		0.103
毛管数 ^①	N_d	9.3×10^{-4}	9.9×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	8.8×10^{-4}	8.8×10^{-4}	2.1×10^{-3}		2.6×10^{-6}		4.9×10^{-4}
	N_b	4.8×10^{-6}	8.0×10^{-4}	6.9×10^{-4}	1.0×10^{-5}	7.4×10^{-4}	7.4×10^{-4}	5.8×10^{-4}		2.6×10^{-6}		5.1×10^{-5}
水驱 V_p		15	15	15	10	10	10	10		10		
化学驱 V_p		10	7	7	10	10	10	0.6	4	0.6	4	
含油饱和度 %	初始	69.25	67.54	65.88	67.50	66.94	69.81	67.37		66.02		
	水驱之后	44.14	42.16	43.67	32.79	32.78	33.09	31.32		32.78		
	化学驱之后	38.78	24.66	28.07	27.04	12.47	9.97	23.27	17.50	29.55	27.24	
原油采收率 %	水驱	36.27	37.58	33.72	51.42	51.03	52.60	53.51		50.35		
	化学驱	7.73	25.91	23.67	8.52	30.31	33.11	11.95	20.52	4.90	8.39	
	累计采收率	44.00	63.49	57.39	59.94	81.34	85.71	65.46	74.03	55.25	58.74	

注:①驱替流量 $=0.3\text{mL}/\text{min}$,达西流速 $(v)=0.3/4.91 \times 60=1.018 \times 10^{-3}\text{cm}/\text{s}$;1、2、3组用锦 16 原油;4、5、6、7、8组用兴 28 原油。在 58℃下:地层水粘度 $=0.48\text{mPa} \cdot \text{s}$;碱/聚合物驱溶液粘度 $=3.68\text{mPa} \cdot \text{s}$,聚合物驱溶液粘度 $=7.69\text{mPa} \cdot \text{s}$;水驱毛管数 $=1.6 \times 10^{-7}$ 。

②7(b)和 8(b)组实验是在 7(a)和 8(a)组注入 0.6 倍孔隙体积化学剂溶液后水驱至含水 100%,再重新连接注入化学剂溶液 4.0 倍孔隙体积。

使油/水 DIFT 最低值达到超低(10^{-3} mN/m)的驱油体系的驱油效率将不会很高。如果配方的 DIFT 稳态值也达到超低,则在驱替的大部分过程里能保持较高的毛管数,获得较高的驱油效率。因此在复合驱配方设计中要求 DIFT 最低值和稳态值均达到超低,才能大幅度提高原油采收率。因此 Taylor K. C 等人认为,只要求动态界面张力最低值达到超低,而稳态值并不重要的观点有一定的片面性。

3. 界面剪切粘度及影响因素

用深槽式界面粘度计对几种原油/水溶液体系的界面粘度进行了初步探索。Boussinesq^[11]定义表面剪切粘度为,在不考虑扩张粘度的情况下,只研究剪切力作用于表面上引起的运动时,表面剪切粘度定义:单分子层表面面积元 $dxdy$ 以速度 $v(y)$ 在 xy 平面上沿 x 轴正向运动,所受的相邻分子层的阻力(F)为

$$F = \epsilon \cdot d^2v(y)/dy^2 \cdot dxdy$$

式中的 ϵ 即为表面剪切粘度,单位是表面泊(Surface poise)。

有人曾指出:界面剪切粘度是决定油滴聚并难易的主要因素。

在 26℃ 下测定了玉门模拟地层原油分别与碱、表面活性剂以及复合体系的界面剪切粘度。由图 5 可见,碱水具有显著降低油/水界面剪切粘度的能力。在界面老化时间达到 20h 左右后,界面剪切粘度才开始上升,并且升高幅度不大,比盐水/原油体系的界面剪切粘度至少下降两个数量级以上。此现象恰好印证了碱水驱的硬膜溶解机理。其原因可能是皂化产物的表面活性比成膜物质的更强,它的吸附排斥了成膜物质在界面上的吸附,使界面剪切粘度大幅度下降。随着皂化产物不断从界面上脱附、扩散进入水相,使部分成膜物质再吸附于界面上,引起界面剪切粘度上升。当表面活性剂和成膜物质在界面上的吸附达到动态平衡后(对于 0.45% NaCl + 0.8% NaOH 体系为 20h),界面剪切粘度趋于稳定。

在碱/表面活性剂复合体系中,界面膜也能迅速形成,且界面膜的界面剪切粘度高于用碱水或者单独活性水的情况,并随时间的增加而上升。这可能是石油磺酸盐表面活性剂和反应生成的天然表面活性剂在界面上混合吸附,互相“镶嵌”形成的复合膜具有较高的界面剪切粘度的缘故。

另外,对兴 28 块原油与地层水的界面剪切粘

度进行了测定,结果其值很低,超出仪器的检测下限。这也可能是辽河兴隆台油田水驱油效率很高的原因之一。我们对界面剪切粘度现象仅做了初步的研究,还有待进一步的探索。

4. 碱/聚合物体系的协同效应对驱油效率的影响

人们从理论和室内试验(如毛管减饱和度和(CDC)曲线)已证明:如果驱替液和被驱替液(原油)之间的界面张力小于 10^{-3} mN/m,由于毛管力作用,被陷留在较细的毛管内或喉道窄口处的二次残余油基本上都可以全部驱出。因此在许多化学驱方案筛选和数值模拟中均以油/水界面张力(或用水接触一定时间后的界面张力)达到 10^{-3} mN/m 作为启动残余油的筛选标准^{[12]、[13]、[8]}。然而在复合驱中加入聚合物可大幅度提高驱替液的粘度,所以在同样的达西速度下达到相同毛管数所需的界面张力值则不必低至 10^{-3} mN/m,同样可采出大量的二次残余油。

从图 2 兴 28 块原油的 DIFT 变化曲线可见碱/聚合物驱配方(2% Na₂CO₃ + 0.08% AC530)的 DIFT 最低值为 1.82×10^{-2} mN/m,稳态值为 6.50×10^{-2} mN/m;碱驱配方(2% Na₂CO₃)的 DIFT 最低值为 1.08×10^{-2} mN/m,稳态值为 1.03×10^{-1} mN/m;碱/聚合物驱配方的 DIFT 最低值虽比碱驱的略高,稳态值却低了许多。这证明了碱/聚合物之间具有一定的协同效应。

图 6 表示兴 28 块原油的另外两组驱油效率实验的结果。在水驱建立残余油后其中一组岩心注入了 0.6 倍孔隙体积(V_p)的碱/聚合物驱溶液,再接注地层水,提高采收率约 11.95%,至含水 100%之后,又连续注入碱/聚合物驱溶液至实验结束,最终采收率约为 20.52%(OOIP),驱替过程未出现严重乳化现象。另一组岩心在同样的注入条件下进行聚合物驱,提高采收率分别为 5%和 8.4%(OOIP)。显然碱/聚合物驱的效果比较好。从表 2 的动态界面张力与由 DIFT 稳态值计算得到的毛管数(N_{cb})的对比可见,碱/聚合物驱配方的 DIFT 稳态值未达到 10^{-3} mN/m,但由于水相粘度提高,对应的毛管数(N_{cb})与实验第 5、6 组表面活性剂/碱驱的为同一数量级。从相应条件的实验 7、8、9 组的毛管数(N_{cb})对比可见,碱/聚合物驱产生了既提高驱替液粘度又降低动态界面张力稳态值的协同效应。因此在添加聚合物的复合驱配方中达到启动二次残余油所需的毛管数的

界面张力值可比未添加聚合物的配方的界面张力值放宽一个数量级以上,即聚合物拓宽了化学驱配方的筛选范围。在实际油藏驱替中碱/聚合物驱还具有一维岩心实验不能反映的提高波及系数、改善微观驱油效率的优点。如果再考虑其化学剂成本低、不易出现乳化、使后处理工艺简化等因素,碱/聚合物驱应是最具有前景的提高采收率方法之一。

根据多组驱油效率实验的结果,用各组配方的 DIFT 最低值和稳态值计算得到两种毛管数(分别简称为 N_{dl} 和 N_{ds})分别对化学驱提高采收率作图,结果见图 7。由 DIFT 稳态值计算得到的毛管数 N_{ds} 与化学驱采收率(ER)的相关性较好,在毛管数约为 10^{-4} 左右曲线出现拐点,采收率值上升很快。这种 N_{ds} 和采收率的变化趋势与毛管数(N_d)和残余油饱和度(S_{or})关系曲线^{[14],[15]} 相类似。而由 DIFT 最低值计算所得的毛管数(N_{dl})与化学驱采收率作图,二者无明显的相关性。这也说明化学驱配方提高采收率的能力主要与 DIFT 稳态值有关。

结 论

(1)在化学驱中,油/水动态界面张力稳态值的高低决定化学驱段塞提高采收率的能力,如果仅仅是油/水动态界面张力最低值达到超低,将难以获得较高的采收率。

(2)在复合驱配方设计中,要求动态界面张力稳态值达到超低才能大幅度提高原油采收率。

(3)界面剪切粘度的研究证明:碱及其复合体系可大幅度降低油/水界面剪切粘度,碱对界面剪切粘度的影响更明显。

(4)在添加聚合物的复合驱配方中,由于驱替液粘度升高,达到启动二次残余油所需的毛管数的界面张力值不必太低,因此聚合物拓宽了化学驱配方的筛选范围。

(5)在碱/聚合物驱中,由于增加驱替液粘度,降低界面张力稳态值的协同效应提高了毛管数和波及系数,易于形成油墙等优点,碱/聚合物驱应是最有前途的提高采收率方法之一。

参 考 文 献

1 ENGLAND D C, BERG J C. Transfer of Surface-Active Agents Across a Liquid-Liquid Interface. *AIChE Journal*, 1971, 17 (2):313~322

- 2 MCCAFFERY F G. Interfacial Tensions and Aging Behaviours of Some Crude Oils Against Caustic Solutions. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 1976, 15 (3):71~74
- 3 RUBIN E and RADEK C J. Dynamic Interfacial Tension Minimization in Finite Systems. *Chemical Engineering Science*, 1980, 35:1129~1138
- 4 SHARMA M M, and YEN T F. A Thermodynamic Model for Low Interfacial tensions in Alkaline Flooding. *SPEJ*, 1983, 23(1):125~134
- 5 SHARMA M M, LANG L K, and YEN T F. Transient Interfacial Behaviour of Crude Oil Caustic Interfaces. SPE/DOE Paper 12669, SPE/DOE 4th Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 1984
- 6 TRUJILLO E F. The Static and Dynamic Interfacial Tensions Between Crude Oils and Caustic Solutions. *SPEJ*, 1983, 23(4):645~656
- 7 BORWANKAR, R P, and WASAN D T. Dynamic Interfacial Tensions in Acidic Crude Oil/Caustic Systems, Part 1: A Chemical Diffusion-Kinetic Model. *AIChE Journal*, 1986, 32(3):455~466
- 8 HUANG Y D, and YANG P H. A Study on the Dynamic Interfacial Tension of Acidic Crude Oil/Alkali (Alkali-Polymer) Systems. IN *SITU*, 1989, 13(4):259~274
- 9 MANJI K H, and STASIUK B W. Design Considerations for Dome's David Alkali/Polymer Flood. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1988, 27(3):49~65
- 10 KEVIN C TAYLOR, BLAINE F HAWKINS and RAFIQ ISLAM M. Dynamic Interfacial Tension in Surfactant Enhanced Alkaline Flooding; *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1990, 29(1):50~55
- 11 Boussinesq J C R. *Alod*, Sci, Paris, 1913, 156, 1124
- 12 PAUL G W, LAKE L W, and POPE G A. A Simplified Predictive Model for Micellar-Polymer Flooding. SPE Paper 1982, 10733
- 13 LAKE L W, STOCK L G and LAWSON J B. Screening Estimation of Recovery Efficiency and Chemical Requirements for Chemical Flooding. SPE Paper 7069 presented at SPE Fifth Symposium on Improved Methods for Oil Recovery, Tulsa, 1978
- 14 MELROSE J C, and BRANDNER C F. Role of Capillary Forces in Determining Microscopic Displacement Efficiency for Oil Recovery by Waterflooding. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1974, 13(4):54~62
- 15 DE LA CRUZ V, and SPANOS T J T. Mobilization of Oil Ganglia. *AIChE Journal*, 1983, 29(5):854

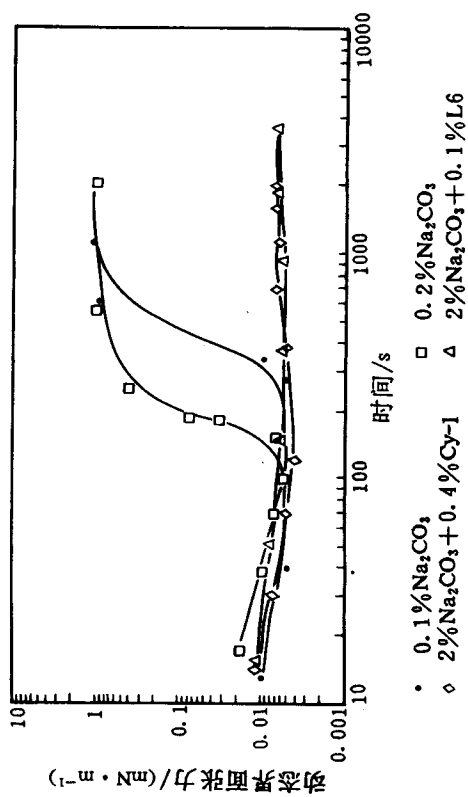


图 1 锦 16 块原油的油水界面张力变化与时间关系曲线图

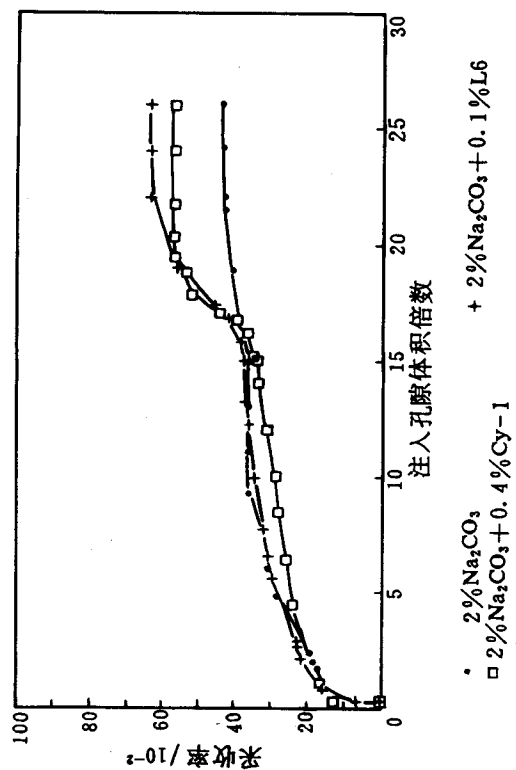


图 3 锦 16 块原油采收率曲线图

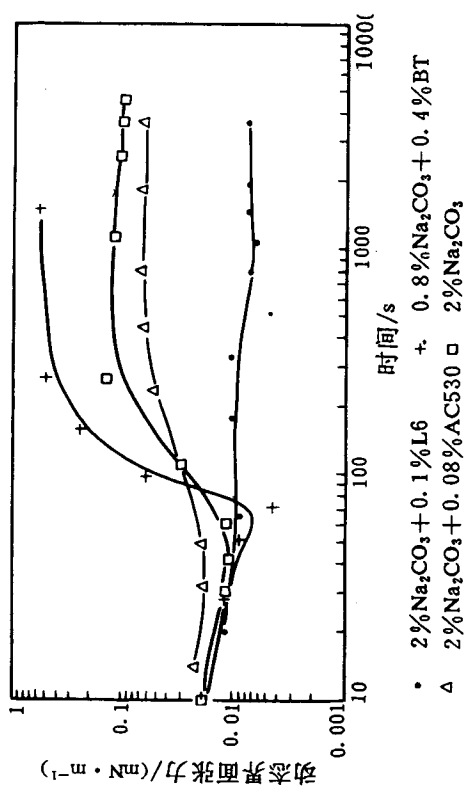


图 2 兴 28 块原油的油水界面张力变化与时间关系曲线图

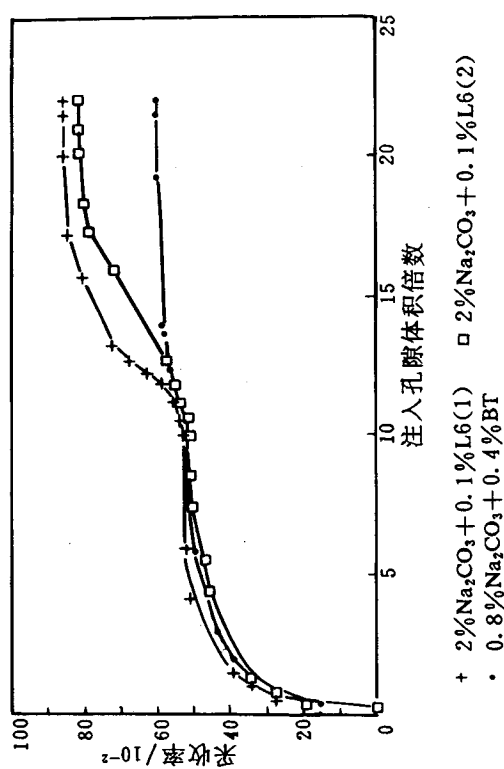


图 4 兴 28 块原油采收率曲线图

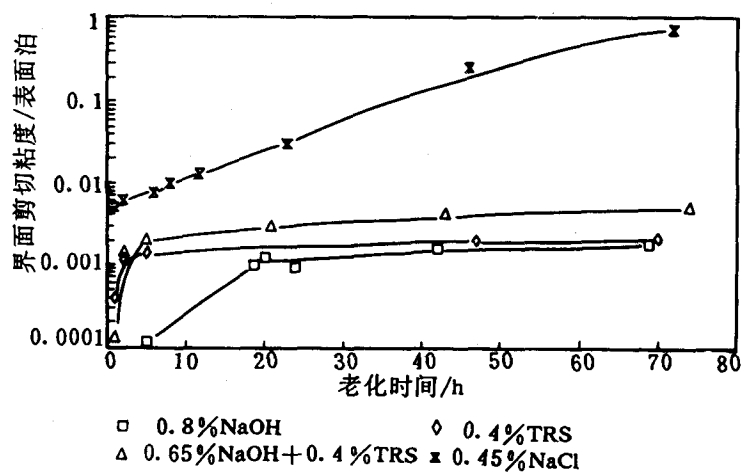


图5 玉门模拟原油与不同水溶液(0.45%NaCl+...)体系的界面剪切粘度与界面老化时间的关系(26℃)
图中曲线①0.45%NaCl;②0.8%NaOH;③0.4%TRS;④0.65%NaOH+0.4%TRS

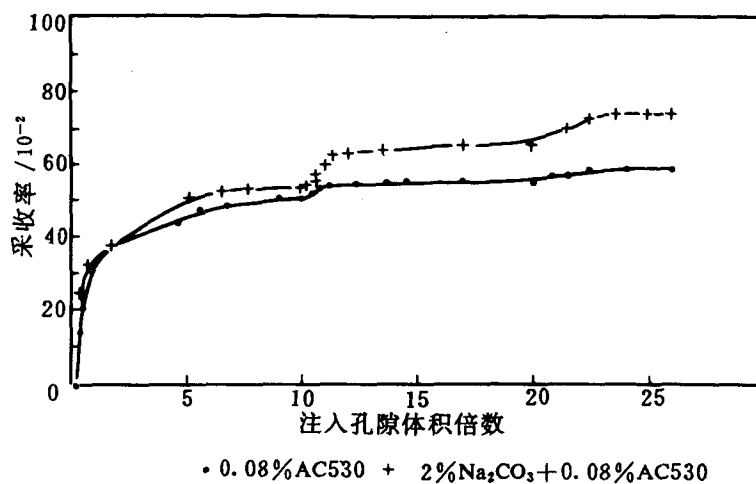


图6 兴28块原油采收率曲线图Ⅱ
图中曲线①0.08%AC530;②2%Na₂CO₃+0.08%AC530

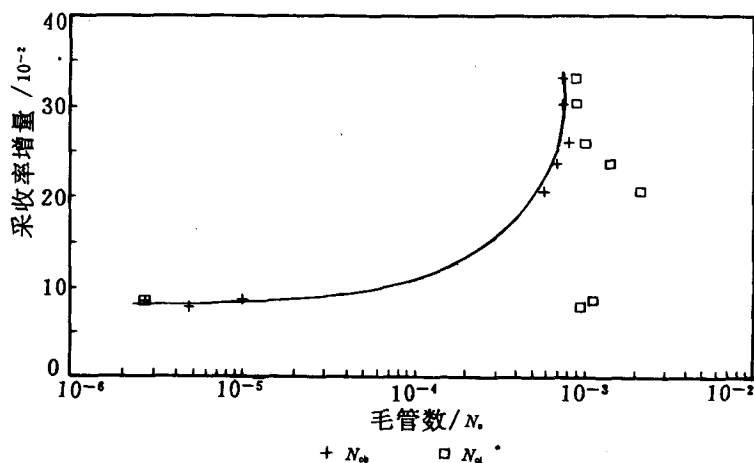


图7 化学驱提高采收率与由动态界面张力最低值或平衡值计算的两种毛管数的关系图
图中+号表示由DIFT稳态值计算的毛管数 N_{ch} ;□表示由DIFT最低值计算的毛管数 N_d

石油物探局制图印刷厂
照排印刷