

'94 国际石油与石油
化工科技研讨会论文

碱—表面活性剂—聚合物三元复合 体系/大庆原油间界面张力的研究

吴文祥 张洪亮 胡靖帮
(大庆石油学院开发系)

高树堂 李华斌
(大庆勘探开发研究院)

1994 年 9 月 北京

碱—表面活性剂—聚合物三元复合体系/大庆原油间界面张力的研究

摘 要

本文讨论了 Na_2CO_3 体系和石油磺酸盐 B-100 体系与大庆原油间的界面张力等值图以及 Na_2CO_3 -3330S 聚合物对 B-100 体系/大庆原油间界面张力等值图的影响。同时还研究了表面活性剂类型和浓度,碱的类型和浓度及地层水矿化度等对碱—表面活性剂三元复合体系界面张力的影响。通过对 B-100- Na_2CO_3 体系及 B-100- Na_2CO_3 -3330S 体系界面张力等值图的研究,探讨了碱—表面活性剂二元复合体系及碱—表面活性剂—聚合物三元复合体系与大庆原油间形成超低界面张力的机理。研究结果在理论上为大庆油田开展三元复合驱提供了充实的实验依据。

前 言

目前,我国主要油田经过长期注水开发之后,含水上升很快。但还有相当储量的原油仍滞留在油层中。为了解决这一问题,必须寻求一种更有效的提高原油采收率的方法。

国内外有关专家学者,经过多方面的长期研究和探索,已先后提出了多种提高原油采收率的方法,而最具代表性的只有热力采油法、化学驱油法和混相驱油法。

其中热力采油法及混相驱油法发展较快。化学驱油法由于受各种因素的影响,发展较慢,但近年来在我国的发展却相对较快。其中聚合物驱油法,由于其具有技术比较简单,成本较低等优点,已在国内外许多油田中得到广泛的应用。聚合物驱油法提高原油采收率的主要机理是降低水相渗透率,有效的控制水的流动,改善和降低流度比,扩大驱替液的波及体积,提高驱油效率^[1,2]。然而,聚合物驱只能驱替油层中可流动的原油,聚合物驱后还有大量不流动的原油仍滞留在油层岩石孔隙介质中,因此,单独聚合物驱提高原油采收率幅度较小^[3]。这就需要我们进一步研究新的三次采油方法。

使用表面活性剂提高原油采收率的研究始于本世纪 20 年代末期到 30 年代初期。采用表面活性剂驱油为进一步开发利用现有油田原油储量展

示了广阔的前景。但单独使用表面活性剂驱油存在着活性剂波及系数低,驱油效率差,吸附损失较为严重,活性剂用量大、成本高等缺点^[4]。在这种情况下,人们又先后提出了表面活性剂—聚合物,表面活性剂—碱以及碱—聚合物联合驱替法,进而人们又提出了表面活性剂—碱—聚合物联合驱替的三元复合驱油法。

采用三元复合驱体系主要是加强碱水法,碱剂比表面活性剂便宜得多。其方法的本质是采用廉价的碱部分地或全部地代替高成本的表面活性剂,以降低有效化学驱中所需表面活性剂的用量。同时,碱的加入又降低了表面活性剂的吸附滞留损失。碱剂与原油中的有机酸反应生成石油酸皂,石油酸皂与加入的表面活性剂的协同效应,碱与表面活性剂的协同效应,以及聚合物的流度控制提高了原油的采收率。因此,该方法引起了国内外研究者的极大兴趣。

Schuler 等人(1986)认为表面活性剂—碱—聚合物三元复合驱能够改善驱油效率的原因之一就是三元复合驱替过程中,三元复合体系与原油间的界面张力降低到了 10^{-3}mN/m 左右,并且能保持较长的时间^[5]。因此,在三元复合驱研究过程中,界面特性的研究就显得尤为重要。特别是界面张力等值图的研究方法是近年来开展化学采油过程中研究界面特性的一种新方法。目前国外只有较少的实验室开始研究,国内的研究则刚刚开始^[6]。

实 验 部 分

1. 化学试剂等

表 1 表面活性剂及其组成表

序号	表面活性剂名称	平均当量	组成(重量%)				生产公司或原料油
			活性剂	矿物油	挥发分	无机盐	
1	PSD-2	427	57.69	30.29	4.1		大庆减二线原油
2	B-100 (pereostep)	417	58.62	28.71	11.7	0.8	stepan
3	SAS						湖南日化厂

碱剂: NaOH 化学纯 锦州化学试剂厂
 Na_2CO_3 化学纯 中国医药公司
 Na_4SiO_4 化学纯 中国医药公司
 NaHCO_3 化学纯 上海虹光化工厂

聚丙烯酰胺 3330S: 分子量 1000 万, 美国 pfizer 公司提供。

油相: 大庆脱气原油

人工合成盐水化学试剂组成 NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_3 , Na_2CO_3 均为化学纯。矿化度不同, 各种化学试剂含量相应改变。

2. 主要实验方法

低界面张力测定: 应用美国 Texas 500 型旋转滴界面张力仪测定, 测定温度 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$

密度测定: 应用日本 101-B 自动密度计测定, 测定温度 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

结 果 与 讨 论

图 1 给出的是 B-100 体系与大庆原油间界面张力等值图。从图中可以看到, 在较宽的矿化度范围内, 随着表面活性剂浓度的变化, B-100 体系/大庆原油间的界面张力值只有两个达到了 10^{-2}mN/m , 大多数只达到了 10^{-1}mN/m 。说明单独 B-100 体系在较宽的矿化度范围内不能与大庆原油形成超低界面张力区。

图 2 给出的是 Na_2CO_3 溶液与大庆原油间的界面张力等值图。从图中也可以看到, 只有较少的区域, 界面张力达到 10^{-1}mN/m 。大部分均大于 1mN/m 。这是由于大庆原油酸值较低 ($< 0.1\text{mgKOH/g}$ 原油)。碱与大庆原油间发生的化

学反应生成的表面活性物质(石油酸皂)很少, 还不足以形成超低界面张力。

因而, 无论从前人的实践还是我们所做的工作来看, 就界面张力来说, 对于大庆油田单独搞表面活性剂驱(当然是稀体系)或单独搞碱水驱, 都得不到超低界面张力, 也就达不到良好的驱油效果, 达不到提高原油采收率的目的。从而使我们想到把二者联合起来研究一下它们与大庆原油间的界面张力行为。

碱—表面活性剂与原油间的界面张力是多元变量的函数, 影响界面张力的主要参数有表面活性剂的结构、浓度, 碱的类型、浓度, 地层水的矿化度及油相的组成和性质等。图 3 给的是表面活性剂随 NaOH 浓度的变化, 其体系与大庆原油间的界面张力的变化情况。从图中可以看出, B-100, PSD-2 二种表面活性剂体系在 NaOH 浓度为 $0.7\%\text{wt} \sim 1.2\%\text{wt}$ 的范围内, 其与大庆原油间的界面张力值均达到了 10^{-3}mN/m 。而 SAS 体系与大庆原油间的界面张力值最低只达到 10^{-1}mN/m 。但随着 NaOH 浓度的增加, 三条曲线的变化趋势基本一致, 都出现一个最低值。这说明体系与大庆原油间低界面张力的形成存在一个最佳碱浓度的问题。

从图 4 给出的四种碱剂在不同浓度条件下对 PSD-2 体系界面张力影响的曲线中, 同样可以看到曲线中存在一个最低值现象。同时可以看出, 当体系中加入 Na_4SiO_4 后, 体系与大庆原油间的界面张力最低值只达到 10^{-1}mN/m 。而当体系中加入 NaHCO_3 后, 体系与大庆原油间的界面张力却达到了 10^{-3}mN/m 。但 NaHCO_3 的浓度较高, 且低张力的范围相对较窄。而当体系中加入 NaOH 或 Na_2CO_3 时, 体系与大庆原油间的界面张力在碱浓度较低时就达到了 10^{-3}mN/m , 且低张力的范围较宽。

图 5 给出的是表面活性剂浓度的变化对体系界面张力的影响。从图中可以看出, 随着表面活性剂浓度的增加, 二种表面活性剂体系与大庆原油间的界面张力均逐渐降低, 且在 B-100 = $0.1\%\text{wt}$, PSD-2 = $0.5\%\text{wt}$ 时, 界面张力值均达到 10^{-4}mN/m 。随后又都随着表面活性剂浓度的增加, 界面张力值不断上升, 然后逐渐稳定。这说明表面活性剂浓度对体系与大庆原油间的界面张力也有一定的影响, 存在最佳表面活性剂浓度的问题。

另外,从图 6 中还可以看出,矿化度对体系与大庆原油间的界面张力影响也较大。在合适的矿化度条件下,体系与大庆原油间的界面张力值都可达到 10^{-3}mN/m 。但矿化度过低或过高,都会使体系与大庆原油间的界面张力增加。

从上述分析讨论可以得出,碱—表面活性剂复合体系与大庆原油间是能够形成超低界面张力的。但是,表面活性剂类型不同,浓度不同对体系与大庆原油间的界面张力影响很大。同样,碱的类型和浓度,地层水矿化度对体系与大庆原油间的界面张力也产生一定的影响。下面我们就对碱—表面活性剂复合体系与大庆原油间能够形成低界面张力的机理进行讨论。

图 7 给出的是 $1.2\%\text{wt Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的加入对 B-100 体系/大庆原油间的界面张力影响的等值图。由图可以看出,在较宽的矿化度范围内,随着表面活性剂浓度的变化,出现了超低界面张力区,且低张力区的范围很宽,这说明了该体系适用性很强。我们认为超低界面张力区的形成是由于 Na_2NO_3 的加入增加了表面活性剂的反离子 (Na^+) 浓度,压缩了界面上的双电层,从而增强了表面活性剂的表面活性,增加了表面活性剂的表面自由能,因而使得 B-100— Na_2CO_3 体系与大庆原油间的界面张力降低。同时,尽管大庆原油酸值很低,但毕竟还会含有少量的有机酸,那么 B-100— Na_2CO_3 体系中的 Na_2CO_3 与原油中的有机酸反应生成石油酸皂,石油酸皂与 B-100 相互作用产生有利的协同效应,也使得 B-100— Na_2CO_3 体系与大庆原油间的界面张力降低。另外,大庆原油中含有相当数量的胶质,这种胶质多半是高分子杂环的氧、硫、氮的化合物,具有较高的界面活性,对界面张力有较大的影响。一些高分子羧酸、酯和卟啉等物质也会与 Na_2CO_3 发生反应,生成较强活性的表面活性物质,从而使体系与大庆原油间的界面张力进一步降低。因此, Na_2CO_3 加入之后,在 B-100— Na_2CO_3 体系与大庆原油间的界面张力等值图中出现了较大范围的低张力区。

前面我们已讨论了 B-100— Na_2CO_3 体系的界面张力情况。但正如我们前面提到的那样,单独表面活性剂—碱体系,虽然界面张力可以达到足够低,但体系的波及系数小,因而导致驱油效率低。所以,我们在 B-100— Na_2CO_3 体系的基础上加上一定量的 3330S 聚合物,用来改善体系的粘

度,提高体系的波及体积,那么,聚合物 3330S 的加入对 B-100— Na_2CO_3 体系与大庆原油间的界面张力能否产生不利的影响,这正是我们研究过程中所关心的一个非常重要的问题。

图 8 给出的是聚合物 3330S 的加入对 B-100— Na_2CO_3 体系界面张力的影响等值图。从图中可以看到,在矿化度较低时,聚合物的加入对该体系与大庆原油间的界面张力值影响不大,低张力区仍然很宽。当矿化度较高时,聚合物的加入还增加了体系与大庆原油间形成的低张力区域。同时可以看到,即使在表面活性剂浓度较低时,三元复合体系与大庆原油间的界面张力仍可维持在超低范围内。表面活性剂—碱—聚合物三元复合体系在油层孔隙渗流过程中,由于同原油、地层水和岩石的相互作用引起的碱耗,表面活性剂和聚合物的吸附滞留损失,化学剂的稀释作用引起浓度的降低以及地层水矿化度的变化,都会使所设计的复合体系的组成发生改变,使最终驱油效果变差。如果给定油层中地层水的矿化度和表面活性剂浓度的变化情况,我们就可以通过图 8 来预测该油层中三元复合体系与大庆原油间的界面张力的变化情况。因此,开展地层水的矿化度、表面活性剂浓度与界面张力之间关系的界面张力等值图的研究对解释驱油效果和渗流机理是十分有意义的。

结 论

(1) 单独 B-100 体系和 Na_2CO_3 体系在较宽矿化度范围内不能和大庆原油形成超低界面张力区。

(2) B-100— Na_2CO_3 体系在较宽的矿化度范围内可以和大庆原油间形成超低界面张力区。

(3) 3330S 聚合物的加入对 B-100— Na_2CO_3 体系与大庆原油间的低界面张力区影响不大。超低张力的范围仍然很宽,且矿化度较高时,低张力的范围还要增大。

(4) 表面活性剂—碱—聚合物三元复合体系界面张力等值图的研究对解释驱油效果和渗流机理是十分有意义的。

(5) 表面活性剂—碱二元复合体系的界面张力是表面活性剂类型、浓度,碱的类型和浓度,地层水矿化度及原油的组成和性质的函数。

参 考 文 献

- 1 Sandiford B B. Laboratory and Field studies of water-floods using polymer solutions to increase oil Recoveries, Trans. AIME, 1964, 231
- 2 Gogarty W B. Mobility control with polymer solutions, Soc. pet. Eng. J. June 1967
- 3 Martin F D, OXely J C and Lim H. Enhanced Recovery of a 'J' Sand Crude Oil with a combination of Sarsfactant and Alkaline chemicals, SPE14293, presented at both Annual Fall Meeting, Las Vegas, September 1985

- 4 袁红, 杨承志. 表面活性剂-碱-聚合物联合驱替与羧酸及其盐类表面活性剂在 EOR 中的应用. 油田化学, 1990, 373~379
- 5 Schuler P J Lerner R M and Kuehne D L. Improving chemical Flood Efficiency with Micellar /Alkaline/ polymer processes, paper SPE/DOE 14934 presented at the Fifth Symposium on Enhanced Oil Recovery of the Society of petroleum Engineers and the Department of Energy, Tulsa, April 1986
- 6 高树棠. 国外复合驱提高采收率研究综述, 第一版, 大庆石油管理局勘探开发研究院出版室, 1989

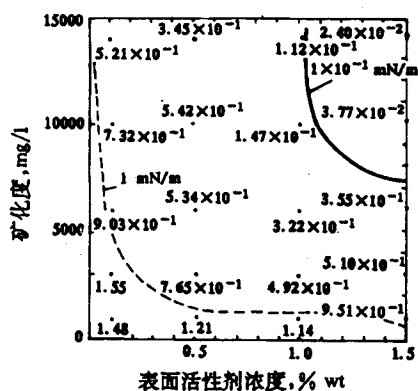


图 1 石油磺酸盐 B-100 体系界面张力等值图
注: 图中数据均为界面张力, 单位为 mN/m, 以下同。

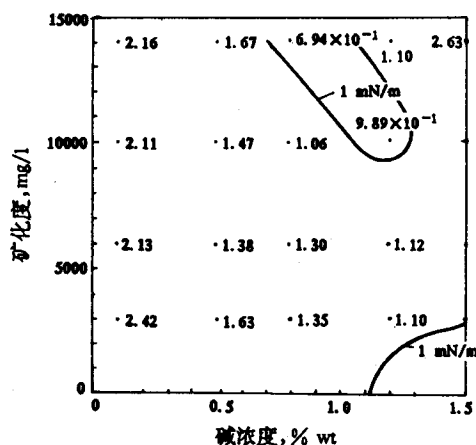


图 2 Na_2CO_3 界面张力等值图
油相: 大庆脱气原油, 温度: 45℃

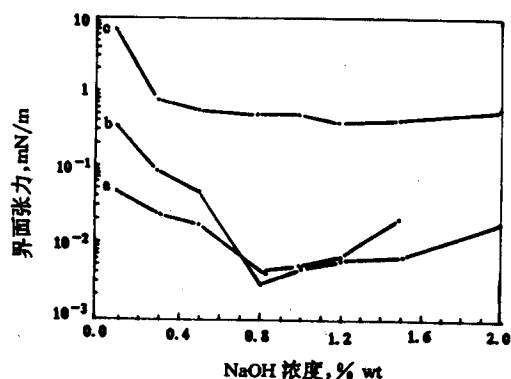


图 3 表面活性剂类型对体系界面张力的影响
表面活性剂浓度: 1.0% wt
矿化度 = 4456 mg/l
原油: 大庆脱气原油, 温度: 45℃
a: B-100 b: PSD-2 c: SAS

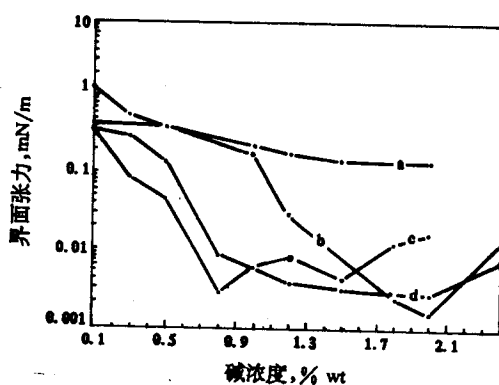


图 4 不同碱剂的浓度对界面张力的影响
表面活性剂浓度: PSD-2 = 1.0% wt
矿化度 = 4456 mg/l
油相: 大庆脱气原油, 温度: 45℃
a: Na_4SiO_4 b: NaHCO_3 c: NaOH d: Na_2CO_3

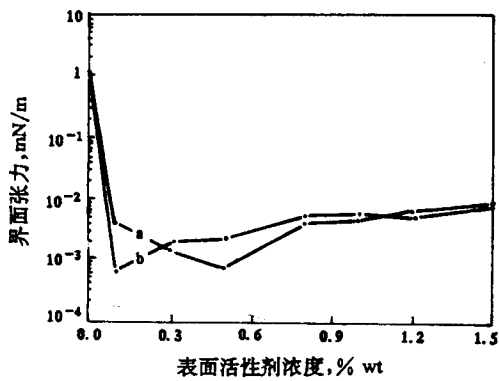


图5 表面活性剂浓度对体系界面张力的影响

a: 表面活性剂: PSD-2, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$
 b: 表面活性剂: B-100, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$
 原油: 大庆脱气原油, 矿化度 = 4456 mg/l
 温度: 45℃

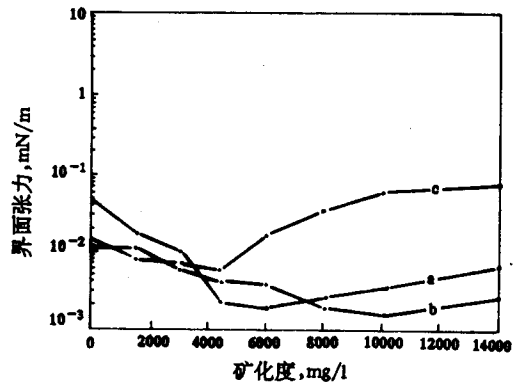


图6 在各种条件下, 矿化度对体系界面张力的影响

a: PSD-2 = 1.0% wt, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$
 b: B-100 = 1.0% wt, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$
 c: PSD-2 = 1.0% wt, $\text{NaOH} = 1.0\% \text{ wt}$
 原油: 大庆脱气原油, 温度: 45℃

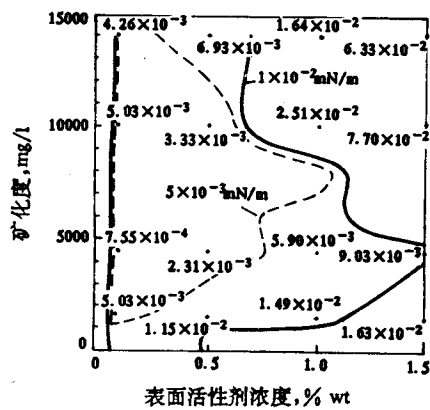


图7 B-100, Na_2CO_3 体系界面张力等值图

表面活性剂: B-100, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$
 油相: 大庆脱气原油, 温度: 45℃

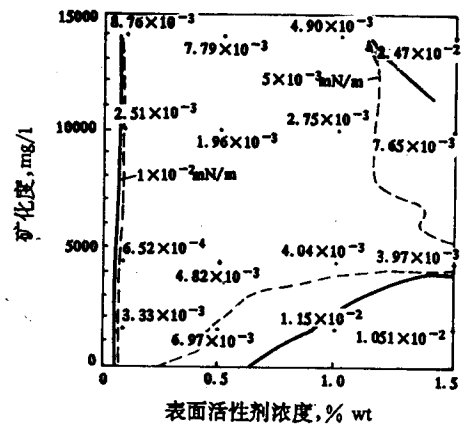


图8 B-100, Na_2CO_3 3330S 复合体系界面张力等值图

聚合物: 3330S, 1000 mg/l, 表面活性剂: B-100
 油相: 大庆脱气原油, 温度: 45℃, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1.2\% \text{ wt}$

石油物探局制图印刷厂
照排印刷