

单井化学示踪剂法测井技术

张萍 袁是高等编

单井化学示踪剂法 测井技术

石油

石油工业出版社

15
54

石油工业出版社

前 言

化学示踪剂法测井技术包括单井和双井两种方法。这项技术可用于测定残余油饱和度、束缚水饱和度、残余气饱和度、束缚水矿化度四种参数。

化学示踪剂法测井技术的发展初始于 60 年代后期,美国的 Cooke, C.E.Jr 首先建议将色谱效应用于测定残余油饱和度。他设想将溶解于盐水里的两种示踪剂注入到一口井里,在邻近的另一口井中采出盐水和示踪剂。因为在油和盐水中,这两种示踪剂具有不同的分配系数,它们从注入井流向采出井期间发生分离。Cooke 还证明了分离的距离与残余油饱和度有定量的关系,这相当于用色谱柱分离混合物而将两种示踪剂分开。

Cooke 提出的这种双井法,有三个主要缺点:第一,现有的两口井可能由于相距太远,造成示踪剂运动时间长得使测试不能进行;第二,由于示踪剂在两口井之间的平面流型的不同流线上滞留的时间不同,因此每一种示踪剂的回采都可能需要一段很长时间;第三,两口井之间地层渗透率的差别也可能造成示踪剂滞留时间长。由于这三种原因,双井法一直没有在实践中应用。

H.A.Deans 和 J.F.Tomich 等人提出了单井方法,1967 年 H.A.Deans 在室内试验取得成功,1968 年第一次现场试验,应用乙酸乙酯作第一示踪剂,其在油层条件下水解产生的乙醇,作为第二示踪剂,这就克服了在地面同时将两种示踪剂注入油层形成分离,回采期间又因可逆性而消失的弊端。1969 年在同一口井测试 3 次,获得令人满意的成功,1971 年埃克森生产研究公司获得该项技术的专利权,并交工业部门应用。从 1968 年到 1987 年,在美国、加拿大、委内瑞拉、北海等地共测出 153 口井的残余油饱和度。

到了 80 年代末,又提出了双井法,这种方法主要用于低压、低孔隙度、饱和气体的碳酸盐油藏,并在现场得到应用,测出了残余油饱和度。

其后,美国的科技人员又将这项技术进行修改,扩大到应用到测试开发初期的束缚水饱和度和测残余气饱和度及束缚水矿化度。

在国内,化学示踪剂测井方法过去是一项技术空白。胜利石油管理局于 1981 年立项研究单井化学示踪剂法测残余油饱和度,到 1987 年确定了室内和现场的测试技术和工艺流程,研制了一维和二维数值模拟程序,现场测试 17 井次,相继在新疆石油管理局、玉门石油管理局得到推广应用。截止 1992 年底,这两个局测残余油饱和度分别为 11 井次、7 井次。

1987 年以来,胜利石油管理局开始了对单井化学示踪剂法测束缚水饱和度的研究,1993 年 9 月在孤东采油厂成功地测出一层位的束缚水饱和度。

本书由张萍、袁是高、隋志强、韩仁功等四位同志编写,由李学成、王清臻、俞进桥等三位同志对本书进行了校核,另外参加本书编写工作的还有魏立春、刘伟利、张乃龙、戴家林、徐绍俊。

目 录

第一章 测残余油饱和度	(1)
第一节 理论基础	(1)
第二节 数学模型	(3)
一、单层模型	(3)
二、多层模型	(4)
三、漂移模型	(6)
第三节 室内测试	(7)
一、示踪剂的选择	(7)
二、室内测定 K_A	(10)
三、测定水解速度常数 E	(19)
第四节 现场测试	(20)
一、待测层的选择	(21)
二、现场测试设计	(21)
三、现场测试的实施	(23)
四、示踪剂浓度的分析	(26)
第五节 数值模拟确定残余油饱和度	(27)
一、建立数学模型	(27)
二、数学模型的选择	(29)
三、数值模拟步骤	(29)
四、测试结果	(30)
第六节 各种测残余油饱和度方法的评价与对比	(71)
一、测残余油饱和度方法	(71)
二、各种测定方法的对比与评价	(74)
第七节 结论	(75)
第二章 测束缚水饱和度	(77)
第一节 概述	(77)
第二节 理论基础	(77)
第三节 数学模型	(78)
第四节 示踪剂的选择及分析方法	(80)
一、示踪剂的选择	(80)
二、示踪剂浓度分析方法	(82)
第五节 室内测试	(84)
第六节 现场测试	(85)
一、选择待测层的依据	(85)
二、现场施工设计	(85)

三、现场测试的实施	(86)
第七节 数值模拟	(91)
一、输给计算机参数	(91)
二、模拟方法	(92)
三、测试结果及解释	(92)
第八节 结论	(93)
第三章 同时测束缚水饱和度和盐水矿化度	(94)
第一节 概述	(94)
第二节 理论	(95)
一、测试步骤	(95)
二、方法的数值模拟	(95)
三、三种组分的情况	(96)
四、四种组分的情况	(98)
五、回采特性的三种类型	(99)
第三节 数值模拟结果	(100)
第四节 试验	(101)
一、室内试验	(102)
二、现场试验	(103)
三、方法的扩展	(104)
四、几点说明	(104)
第五节 平衡状态方程	(105)
第四章 注入和采出盐水测定残余气饱和度	(107)
第一节 概述	(107)
第二节 理论基础	(107)
一、井附近的气、水两相流	(108)
二、局部压力效应	(110)
三、气体组分的影响	(111)
第三节 室内测试	(111)
第四节 矿场应用	(112)
一、测试层位	(112)
二、盐水的注水	(112)
三、回采和取样	(112)
四、试验结果及解释	(114)
第五节 结论	(117)
参考资料	(118)

第一章 测残余油饱和度

第一节 理论基础

单井化学示踪剂法测残余油饱和度 (以下简称为 SWT), 应用的是色谱原理, 并建立在以下 6 条假设的基础上: (1) 地层流体不可压缩; (2) 油层中油相不流动; (3) 化学反应仅发生在水相中; (4) 油层中各相已达平衡; (5) 示踪剂的质量流量相对于油层盐水的质量流量来说较小; (6) 油层为均质的, 即各方向同性。

假设第一示踪剂 A 分子在油层孔隙介质中的油水之间进行分配, 如果示踪剂分子在两相之间可以充分运动, 就能达到局部平衡, 因此,

$$\frac{C_{\text{油}}}{C_{\text{水}}} = K_A \quad (1-1)$$

式中 $C_{\text{油}}$ ——油相中示踪剂 A 浓度, %;

$C_{\text{水}}$ ——水相中示踪剂 A 浓度, %。

这一热力学平衡比或称示踪剂在油水之间的分配系数, 将取决于示踪剂 A 的性质、原油类型、盐水矿化度和温度诸因素。如果这些因素都能模拟实现, K 就可以在试验室内测定。

由于两种液相在油层孔隙中是相对流动的, 因此示踪剂 A 的分子将以特征速度运动。特征速度取决于示踪剂分子在每个液相中流过的时间比例。从定量上讲, 如果在水相中找到一个典型 A 分子概率是 P_A , 则 A 分子的预期的速度是:

$$v_A = P_A v_w + (1 - P_A) v_o \quad (1-2)$$

式中 v_w ——水相流动速度;

v_o ——油相流动速度。

由于 P_A 范围为 0~1, 故 v_A 必定介于 v_w 和 v_o 之间。

再假设, 油和水是在运动, 示踪剂 A 也处于局部平衡, 那么 P_A 在统计上与 Δx 单元中 A 的局部总数有关, 即:

$$\frac{1 - P_A}{P_A} = \frac{(n_A)_{\text{油}}}{(n_A)_{\text{水}}} \quad (1-3)$$

式中 $(n_A)_{\text{油}}$ ——油相中示踪剂 A 的分子个数, 个;

$(n_A)_{\text{水}}$ ——水相中示踪剂 A 的分子个数, 个。

两液相中 A 分子的个数与该两相的饱和度和浓度两者有关, 即:

$$\frac{(n_A)_{\text{油}}}{(n_A)_{\text{水}}} = \frac{(C_A)_{\text{油}} S_o}{(C_A)_{\text{水}} S_w} = \frac{K_A S_o}{S_w} \quad (1-4)$$

式中 S_o ——油相饱和度, %;

S_w ——水相饱和度, %;

K_A ——平衡分配系数。

联立公式 (1-4)、(1-3)、(1-2) 和 $S_w = 1 - S_o$, 可得出化学示踪剂法的基本公式:

$$v_A = \frac{(1 - S_o)v_w + K_A S_o v_o}{(1 - S_o) + K_A S_o} \quad (1-5)$$

残余油状态时, 油相流动速度 v_o 近似零, 含油饱和度为残余油饱和度 S_{or} , 则公式 (1-5) 变成:

$$v_A = \frac{(1 - S_{or})v_w}{(1 - S_{or}) + K_A S_{or}} \quad (1-6)$$

(1-6) 式分子分母同除以 $(1 - S_{or})$, 得:

$$v_A = \frac{v_w}{1 + K_A S_{or} / (1 - S_{or})} \quad (1-7)$$

令

$$\beta_A = \frac{K_A S_{or}}{1 - S_{or}} \quad (1-8)$$

则 (1-7) 式变成:

$$v_A = \frac{v_w}{1 + \beta_A} \quad (1-9)$$

称 β_A 为示踪剂 A 速度滞缓因子。变形 (1-8) 和 (1-9) 得:

$$S_{or} = \frac{\beta_A}{\beta_A + K_A} \quad (1-10)$$

选用的第一示踪剂 A 和第二示踪剂 B 要具备一定的条件, $K_A > 0$, 同时使示踪剂 B 的分配系数 $K_B \approx 0$, 则由 (1-4) 式:

$$\beta_B = \frac{K_B S_{or}}{1 - S_{or}} \approx 0$$

在工程上认为 $\beta_B=0$ ，由 (1-9) 式得示踪剂 B 的运动速度为：

$$v_B = \frac{v_w}{1 + \beta_B} = v_w \quad (1-11)$$

根据径向流动假设，在油层孔隙中水相流动速度 v_w 为：

$$v_w = \frac{q}{2\pi \cdot R \cdot H \cdot \phi \cdot (1 - S_{or})} \quad (1-12)$$

即：

$$v_B = \frac{q}{2\pi \cdot R \cdot H \cdot \phi \cdot (1 - S_{or})} \quad (1-13)$$

式中 q ——注入或采出液排量， m^3/d ；
 R ——局部孔隙到井眼中心的距离， m ；
 H ——待测油层厚度， m ；
 ϕ ——待测油层孔隙度，%。

从公式 (1-9)、(1-13) 可看出示踪剂 A、B 的流动速度均与残余油饱和度有直接的数学关系。室内测出分配系数 K_A ，现场测试录取上述参数及其他必要数据，就可以模拟现场回采曲线，从而确定残余油饱和度。

第二节 数学模型

一、单层模型

“理想”的单层数值模型建立的条件是示踪剂注入和采出均在同一层中，示踪剂流动完全是径向流动。第一示踪剂水解产生第二示踪剂，并用物质平衡示踪剂来观察注采过程中的物质平衡情况。反映在回采曲线图形上：第二示踪剂峰窄而且提前到达；第一示踪剂与第二示踪剂图形都呈“倒喇叭”形；当采出注入总体积量时，物质平衡示踪剂浓度约为注入浓度的二分之一。

油藏内三种示踪剂径向流运动方程如下：

$$\text{第一示踪剂:} \quad (1 + \beta_A) \frac{\partial C_A}{\partial t} + v(r) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} + E \cdot C_A = n(r) \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \quad (1-14)$$

$$\text{第二示踪剂:} \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} + v(r) \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r} - E \cdot C_A = D(r) \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} \quad (1-15)$$

物质平衡示踪剂：
$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + v(r) \frac{\partial C_C}{\partial r} = D(r) \frac{\partial^2 C_C}{\partial r^2} \quad (1-16)$$

上式中 $D(r) = \alpha \cdot v(r)$

$$\beta_A = K_A \cdot \frac{S_{or}}{1 - S_{or}}$$

式中 α ——示踪剂扩散系数。

径向流动速度 $v(r)$ 满足如下方程：

$$\frac{1}{r} \cdot [\partial(rv(r))/\partial r] = 0 \quad (1-17)$$

模型中三个参数 α 、 E 、 S_{or} 都对采出示踪剂图形有不同的影响： α 控制着示踪剂扩散程度； E 控制着第一示踪剂水解反应程度，即影响第二示踪剂峰值高度； S_{or} 控制第一示踪剂与第二示踪剂两个峰值之间距离。

把上述运动方程改写成线性方程组，用时间步长 ΔT 取代 ∂t ，距离步长 Δr 取代 ∂r ， ∂C_A 、 ∂C_B 、 ∂C_C 分别用有关参数取代，合并同样下标，用“追赶法”求解方程，即可编制一维单层模型程序，用于求解油藏残余油饱和度。

二、多层模型

当油层是非均质连续沉积形成时，上节中理想单层模型就不适用，需改用多层模型。多层模型是由互不影响、具有不同地层特性参数的若干层组成，没有串层，也没有薄层之间的互相影响。

多层模型中流体从井眼注入到各层，各层注入量占注入总量比例为 $f_i(t)$ ，回采时各层采出量占采出总量的比例为 $q_i(t)$ 。

$$\sum_{i=1}^{n_L} f_i = 1 \quad (1-18)$$

$$\sum_{i=1}^{n_L} q_i = 1 \quad (1-19)$$

式中 n_L ——多层模型中的层数。

一般假设在注入期间 $f_i(t)$ 不随时间变化，为一常量；在采出期间， $q_i(t)$ 也为常量；在关井浸泡期间，两者均为零。并假设各层的孔隙度与厚度乘积 $(h\phi)_i$ ，可从下式求得：

$$(h\phi)_i = q_i \cdot (h\phi)_{\text{总}} \quad (1-20)$$

如果对每个 i 层而言， f_i 均等于 q_i ，则该种流体流动为可逆流动，而多层与一个单层

一样。

在不可逆流动中，至少两个层的 f_i 不等于 q_i 。在注入时注到各层的示踪剂，回采时将在不同时间到达。如果不可逆流动大到一定程度，示踪剂的采出曲线将出现多峰。

假设多层模型中每一层都是理想层，则采出液中示踪剂浓度 $C_A(Q)$ 可表达成每层采出液中示踪剂浓度的加权和，即：

$$C_A(Q) = \sum_{i=1}^{n_L} q_i C_{Ai}(Q) \quad (1-21)$$

如果回采速度是一常数， Q 与 t 则是两个可互相简单转换的参数。

流动的不可逆性用 S_I 表示

$$S_I = \sum_{i=1}^{n_L} (f_i^2/q_i) \geq 1 \quad (1-22)$$

当 $S_I=1$ 时，表示可逆流动。 S_I 愈大，不可逆性愈强。

用不可逆流动的多层模型模拟单井化学示踪剂现场试验时，数据匹配过程中需模拟的参数有很多，有 α_i 、 f_i 、 q_i 、 S_{ori} ，另外还有一个水解速度常数 E 。显然，对 n 层模型，其模拟参数为 $4n-1$ 个。因此，需进行大量的模拟工作吻合现场试验数据。模拟所采用的基本公式如下：

$$(1 + \beta_A) \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + v_i(r) \cdot \frac{\partial C_{Ai}}{\partial r} + E \cdot C_{Ai} = D_i(r) \cdot \frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial r^2} \quad (1-23)$$

$$\frac{\partial C_{Bi}}{\partial t} + v_i(r) \cdot \frac{\partial C_{Bi}}{\partial r} - E \cdot C_{Ai} = D_i(r) \cdot \frac{\partial^2 C_{Bi}}{\partial r^2} \quad (1-24)$$

$$\frac{\partial C_{Ci}}{\partial t} + v_i(r) \cdot \frac{\partial C_{Ci}}{\partial r} = D_i(r) \cdot \frac{\partial^2 C_{Ci}}{\partial r^2} \quad (1-25)$$

采取时：

$$C_A(Q) = \sum_{i=1}^{n_L} q_i \cdot C_{Ai}(Q) \quad (1-26)$$

$$C_B(Q) = \sum_{i=1}^{n_L} q_i \cdot C_{Bi}(Q) \quad (1-27)$$

$$C_C(Q) = \sum_{i=1}^{n_L} q_i \cdot C_{Ci}(Q) \quad (1-28)$$

三、漂移模型

上述两种模型均属于理想模型，即流体在油层中的流动完全是径向的。在实际油层中，试验井井底附近因邻井注采，往往存在某一方向的压力梯度，驱使示踪剂液体向低压方向发生漂移，从而改变或严重改变了回采曲线图形。若用径向流模型拟合漂移量较大的试验，不可能得到正确的结果。为了解决漂移问题，我们采用柱坐标模型——漂移模型。假设在整个试验期间漂移速度 v_D 为一常量，在垂直方向上不发生窜流。

现取漂移方向为柱坐标 $Q=0$ ，则流体流动实际速度 $|v_w|$ 为径向流速 v_r 与漂移速度 v_D 的合速度。

$$v_r = \frac{Q}{2\pi r H \phi \cdot S_w} \quad (1-29)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} = -\frac{Q}{2\pi r^2 H \phi \cdot S_w} \quad (1-30)$$

$$v_D = A \quad (1-31)$$

$$\frac{\partial v_D}{\partial \theta} = 0 \quad (1-32)$$

$$|v_w| = \sqrt{v_r^2 + v_D^2 + 2v_r \cdot v_D \cdot \cos\theta} \quad (1-33)$$

$$\frac{\partial |v_w|}{\partial r} = \frac{(v_r + v_D \cdot \cos\theta)}{|v_w|} \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} \quad (1-34)$$

$$\frac{\partial |v_w|}{\partial \theta} = -\frac{v_r \cdot v_D \cdot \sin\theta}{|v_w|} \quad (1-35)$$

把公式 (1-29) 至 (1-35) 代入公式 (1-14) 至 (1-16)，可得下列公式：

$$\begin{aligned} (1+\beta) \frac{\partial C_A}{\partial t} + \left[v_r + v_D \cos\theta - \frac{\alpha |v_w|}{r} - \frac{\alpha (v_r + v_D \cos\theta)}{|v_w|} \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] \cdot \frac{\partial C_A}{\partial r} \\ + \left(\frac{v_D \cdot \sin\theta}{r} + \frac{\alpha \cdot v_r \cdot v_D \cdot \sin\theta}{r^2 |v_w|} \right) \cdot \frac{\partial C_A}{\partial \theta} - \alpha |v_w| \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} \\ - \frac{\alpha |v_w| r}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + E \cdot C_A = 0 \end{aligned} \quad (1-36)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \left[v_r + v_D \cos\theta - \frac{\alpha |v_w|}{r} - \frac{\alpha (v_r + v_D \cos\theta)}{|v_w|} \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} \right] \cdot \frac{\partial C_B}{\partial r}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{v_D \cdot \sin\theta}{r} + \frac{\alpha \cdot v_r \cdot v_D \cdot \sin\theta}{r^2 |v_w|} \right) \cdot \frac{\partial C_B}{\partial \theta} - \alpha |v_w| \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} \\
& - \frac{\alpha |v_w|}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 C_B}{\partial \theta^2} - E \cdot C_A = 0
\end{aligned} \tag{1-37}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial C_C}{\partial t} + \left[v_r + v_D \cos\theta - \frac{\partial |v_w|}{r} - \frac{\alpha(v_r + v_D \cos\theta)}{|v_w|} \right] \cdot \frac{\partial v_r}{\partial r} \cdot \frac{\partial C_C}{\partial r} \\
& + \left(\frac{v_D \cdot \sin\theta}{r} + \frac{\alpha \cdot v_r \cdot v_D \cdot \sin\theta}{r^2 |v_w|} \right) \cdot \frac{\partial C_C}{\partial \theta} - \alpha |v_w| \cdot \frac{\partial^2 Q}{\partial r^2} \\
& - \frac{\alpha |v_w|}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 C_C}{\partial \theta^2} = 0
\end{aligned} \tag{1-38}$$

同样，用差分法改变公式(1-36)至(1-38)，求解改变后的线性方程组，可解出所有节点的示踪剂浓度值，构成回采曲线，调试参数 α 、 E 、 S_{or} 、 v_D ，调整步长 Δt 、 ΔQ 、 Δr ，即可模拟吻合采出曲线。

第三节 室内测试

一、示踪剂的选择

化学示踪剂法测残余油饱和度遇到的一个重要的技术问题就是选择合适的示踪剂，利用示踪剂的某些特性，从而达到测定残余油的目的。所选用的示踪剂必须具备下列特性：

- (1) 第一示踪剂必须是亲油的，它在油水中的分配系数 K_A 应在2~10之间。
- (2) 示踪剂应具有不被油层岩石表面所吸附的特性，并且与岩石表面不发生化学反应。
- (3) 在油层条件下以一种合适的速度水解，生成另一种稳定的化合物作为第二示踪剂，反应式如下：



(4) 水解生成的第二示踪剂，还必须具有亲水不亲油的特性，它几乎全溶于水而不溶于油，分配系数 $K_B \approx 0$ ，以保证在回采过程中两种示踪剂发生分离。

(5) 第二示踪剂以外的低分子醇作物质平衡示踪剂，用于判断现场测试的进度和有“漂移”。

(6) 示踪剂必须经济、安全和使用方便，在低浓度时无腐蚀性，在原油—污水体系里无表面作用。

几种低分子的烷基酯，如甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯等都

能满足上述要求，可作第一示踪剂，其水解产生相应的醇是第二示踪剂。醇类，如甲醇、乙醇等可作物质平衡示踪剂。国外应用最多的是甲酸乙酯和乙酸乙酯。目前国内应用的也是这两种示踪剂。

笔者对常用的几种示踪剂作了特性试验，试验内容及数据如下所示。

1. 吸附试验

乙酸乙酯、乙醇、甲醇的吸附试验：

第一组试验：用砂岩、泥岩、灰岩三种岩心试验，彻底洗净岩心内原油，然后放入密闭容器内，再加一定量的示踪剂溶液，置于室温下进行吸附，定时取样分析浓度，数据见表 1-1。

表 1-1 吸附实验数据

示踪剂浓度 (mol/L)	示踪剂名称	灰岩			砂岩			泥岩		
		甲醇	乙醇	乙酸乙酯	甲醇	乙醇	乙酸乙酯	甲醇	乙醇	乙酸乙酯
0		0.11	0.072	0.048	0.11	0.072	0.048	0.11	0.072	0.048
96		0.094	0.06	0.045	0.100	0.063	0.049	0.094	0.06	0.045

第二组试验：用不同润湿性的岩心作了吸附试验。将 2-4-5 井沙二段 1² 层的油砂，用不同的溶剂抽提，使其润湿性不同，然后分别放入密闭容器内，加入一定量的示踪剂溶液，置于室温下吸附，30 小时后取样分析示踪剂溶液，数据见表 1-2。

表 1-2 吸附实验数据

示踪剂原始浓度 (mol/L)	示踪剂名称	亲油岩心		亲水岩心	
		第一次实验	第二次实验	第一次实验	第二次实验
0.113	甲醇	0.121	0.126	0.126	0.129
0.071	乙醇	0.079	0.081	0.080	0.083
0.074	乙酸乙酯	0.075	0.076	0.076	0.075

从以上两表数据可以看出：三种示踪剂在灰岩、砂岩、泥岩和亲油、亲水岩心中，随着吸附时间的延长，浓度基本不变，测出的浓度和原始浓度很接近，说明溶液中三种示踪剂未被岩心吸附。

2. 分配系数 K_A 值的范围

示踪剂在油水中的分配系数 K_A 为 2~10 时，示踪剂方可使用。因为 K_A 大于 10 亲油性过强，回采时油层水不容易将示踪剂从油中带上地面； K_A 小于 2，亲油性过弱，水中分配的相对多，回采时不易和第二示踪剂分开，这两种情况都得不到好的试验结果。

我们取不同井的油水样，在该井的条件下测定了乙酸乙酯的分配系数 K_A ，数据见表 1-3。

表 1-3 数据表明，乙酸乙酯在不同井的油水中，分配系数都在 2~10 之间，而且乙酸

乙酯在油层条件下,水解生成的乙醇是亲水的,分配系数几乎是零,说明乙酸乙酯可作第一示踪剂在胜利油田应用。综合上面吸附试验数据和 K_A 值范围,证明乙酸乙酯可作第一示踪剂。

表 1-3 乙酸乙酯 K_A 值

井 号	试验测出的 K_A 值
2-3-检 1502 井	2.90
孤中 27-5 井	4.81
2-5-211 井	3.43
胜五注污水	3.54

3. 水解试验

对甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯进行水解试验,甲酸乙酯、乙酸乙酯水解产生乙醇,甲酸丙酯、乙酸丙酯水解产生丙醇,乙酸甲酯水解产生甲醇。水解产生的甲醇、乙醇、丙醇是第二示踪剂。水解试验的温度选择 11~17℃、28℃、50℃、60℃ 四种温度,试验数据见表 1-4。

表 1-4 示踪剂水解数据

示踪剂浓度 (%)		11~17℃				28℃						50℃		60℃		
		0	1	2	4	6	0	1	2	3	5	8	0	1	0	2
甲酸乙酯	甲酸乙酯	2.04	1.53	0.97		0	2.01	0.36	0				95.90	2.01		
	乙醇	0	0.48	0.88		1.50	0.04	1.11	1.16				2.31	96.4		
甲酸丙酯	甲酸丙酯						92.70	24.9					93.00	1.70		
	丙醇						2.80	72.0					3.00	86.1		
乙酸甲酯	乙酸甲酯						2.01			2.08	1.93					
	甲醇						0.08			0.08	0.11					
乙酸乙酯	乙酸乙酯	2.01			1.95		2.14	1.86		1.90	2.01	1.90			4.27	0.59
	乙醇	0			0		0			0	0	0			0	0.06
乙酸丙酯	乙酸丙酯														3.47	0.12
	丙醇														0	0.07

从表中数据可以看出甲酸酯类在 28°C 或低于 28°C 的低温下即可发生水解，生成醇类，且温度高水解速度快；乙酸酯类在 28°C 以下的低温不发生水解，高温下才发生水解，生成醇类，甲酸酯的水解速度是乙酸酯的 50~80 倍。因此油层温度低于 50°C 时选用甲酸酯类作第一示踪剂，油层温度高于 50°C 时选用乙酸酯类作第一示踪剂。

目前国内生产的工业级的示踪剂能满足现场测试之用。甲酸乙酯生产厂家有：上海试剂一厂、武汉有机合成化工厂。甲酸丙酯生产厂家是河南省科学院新乡市化工试验厂。乙酸乙酯生产的厂家较多：北京化工三厂、上海试剂一厂、天津溶剂一厂、沈阳溶剂厂、苏州溶剂厂等。

选择示踪剂除了上述条件以外，还应该注意产品的纯度。有的产品含有比较高的合成第一示踪剂的醇（即第二示踪剂），这样的示踪剂现场应用时，会影响残余油饱和度的确定，使模拟出的油饱和度值偏低。如果在没有选择的情况下，用了含有第二示踪剂的第一示踪剂，应用模拟程序进行校正也是可行的。

二、室内测定 K_A

由式 (1-10) 可知，要求残余油饱和度 S_{or} ，首先要测定出第一示踪剂在油水相中的分配系数 K_A 。理论分析得到 β_A 的适合范围是：0.5 < β_A < 2，最优的 $\beta_A = 1$ 。实践证明 K_A 在 2~10 的范围内都可满足计算或模拟 S_{or} 的要求。

第一示踪剂的 K_A 随油层的压力、温度、盐水矿化度、原油性质、示踪剂浓度而变化，如图 1-1，温度升高， K_A 变大；矿化度增大， K_A 变小；示踪剂浓度增大， K_A 随之增大。因此，每测一个层位的残余油饱和度，都要在油层条件下测出 K_A 。

国外测 K_A 有静态法、动态法、卡卜尔法、再循环法四种方法。国内应用过固定法、循环法、常压法。下面分别介绍。

1. 静态法

图 1-2 介绍了一种简单的摇动平衡容器装置。已知平衡容器的容积 V_C ，首先向容器内注入含有浓度为 C_o 的示踪剂盐水 V_C （假设注入管线容积可以忽略），取样进行气相色谱分析，确定浓度 C_o 。容器在恒温箱中加热到油层温度，并用水银泵保持其模拟油层压力。而后经过阀门 7 将待测油层原油 V_o 注入到容器，同时盐水流经阀门 8 进量器计量体积，关闭阀门 7 和 8，摇动容器以达到平衡。然后取出样品，进行气相色谱分析，测定分配达到平衡时示踪剂的浓度 C_w 。

K_A 值的计算：

(1) 原油取代盐水体积 V_o 后，容器内示踪剂的摩尔 n_o 为：

$$n_o = (V_c - V_o)C_o = V_w C_o \quad (1-39)$$

式中 V_w —— 盐水相体积。

(2) 平衡时水相里示踪剂的摩尔数 n_1 是：

$$n_1 = V_w C_w \quad (1-40)$$

(3) 平衡时转移到油相里的摩尔数 \bar{n}_1 是：

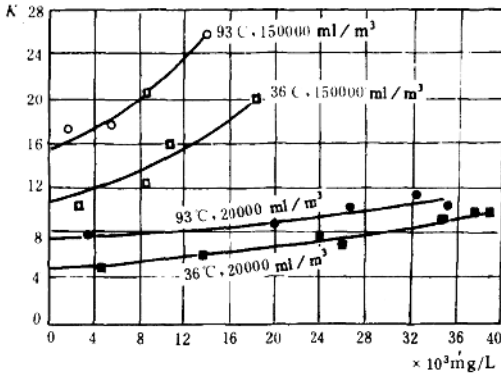


图 1—1 乙酸乙酯在油水系统中的平衡分配系数

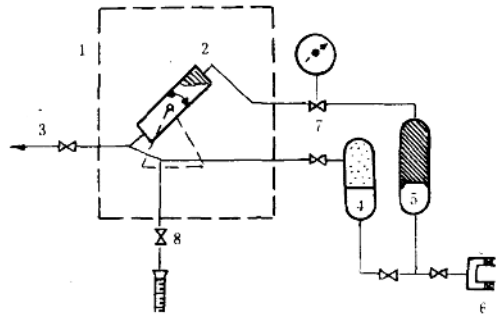


图 1—2 固定平衡容器法流程

1—恒温箱；2—摇动平衡容器；3—取样色谱仪；
4—盐水和示踪剂；5—原油；6—水银泵；7、8—阀门

$$n_1 = n_0 - n_1 = V_w(C_o - C_w) \quad (1-41)$$

而油相里示踪剂浓度 $C_{油}$ 是：

$$C_{油} = \frac{V_w(C_o - C_w)}{V_o} \quad (1-42)$$

(4) 分配系数 K_A 值为：

$$K_A = \frac{C_{油}}{C_w} = \frac{V_w(C_o - C_w)}{V_o} \quad (1-43)$$

这种方法忽略了在平衡期间，当 n_1 摩尔示踪剂离开水而进入油时，水和油的体积变化。如果测得示踪剂的摩尔体积，就可以修正其影响。

埃克森采油研究公司对这一方法进行了各种修改，许多 K_A 值就是用这些技术测得的。如果操作认真仔细，能得到重复的结果。但这种方法有下列缺点：

(1) 高压下，液体内含有溶解气体，气相色谱仪直接取样分析是很困难的。如果采用注射器取样，气体析出导致样品变化很大。

(2) 每次试验，只能测定一个 K_A 值。两次试验之间，需要卸开设备清洗干净，而且要安装的很紧密不漏渗也是困难的。

(3) 没有达到平衡的直接标志，必须不断地摇动设备和取样，直至测定的 C_w 保持不变。

2. 动态法

采用动态法或称圆柱流动法，可避免上述的一些缺点。设备和流程见图 1—3。动态法又分为动态法 A 和动态法 B 两种。

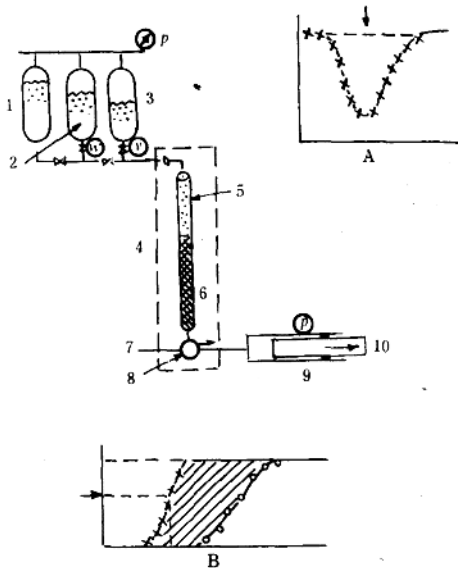


图 1—3 动态法流程

- 1—盐水；2—盐水和还原剂；3—原油；4—恒温浴浸泡箱；
5—收集的原油；6—填充圆筒；7—取样；8—支座；
9—计量泵；10—活塞

动态法 A：把含示踪剂浓度为 C_0 的盐水恒速注入进填充圆筒内，流速用泵出口处的移动活塞测量。在填充圆筒处取样，用气相色谱仪分析原始示踪剂浓度 C_0 后，关闭阀门 W，开启阀门 V，把已知体积 V_0 的原油压入圆筒中，油体积 V_0 是用计量泵 P 计量的。再把阀门恢复到原来位置，使含有示踪剂的盐水再次流动。

由于圆筒里的原油与示踪剂的接触，使部分示踪剂进入到原油中，盐水中的示踪剂浓度发生变化，浓度曲线见图 1—3 的方法 A。离开盐水进入油相的示踪剂摩尔数为：

$$\bar{n} = \int_0^{\infty} (C_0 - C) dV \quad (1-44)$$

油相中的示踪剂浓度：

$$C_{油} = \bar{n} / V_0 \quad (1-45)$$

K_A 值为：

$$K_A = \frac{C_{油}}{C_0} = \frac{\bar{n}}{C_0 V_0} \quad (1-46)$$

\bar{n} 实际上是图 1—3 的方法 A 中的曲线面积积分，因此 \bar{n} 可以容易的求出。

动态法 B：具有在一次注入油 V_0 体积后，在不同温度下求得不同浓度 C_0 的 K_A 值，是一种可取得较多数据而又相对简单的方法。

先向圆筒内注入已知的油量 V_0 ，然后使不含示踪剂的盐水流过圆筒，使盐水与原油先达到平衡，这时示踪剂的浓度 $C_0 = 0$ ，即示踪剂的基准线为零。转换三向阀 W，让含有 C_0 浓度的示踪剂和甲醇的盐水进入到圆筒里。

驱入 $V_1 = V_{筒} - V_0 = V_{水}$ 后，圆筒出口处见到物质平衡示踪剂甲醇，假设 $K_{甲醇} = 0$ ，即不溶于油，随水一起流出，而第一示踪剂由于在油相中的滞留，从而出现的较晚，进入油相的示踪剂摩尔数为：

$$\bar{n} = A_B = \int_0^{\infty} (C_{甲醇} - C_{酯}) dV \quad (1-47)$$

即是图 1—3 的方法 B 中虚线以下部分的面积。

因此

$$K_A = \frac{\bar{n}}{C_0 V_0} \quad (1-48)$$

这种改进的方法，虽然还是在高压下取样进行色谱分析，但每次测得的数据明显地看出接近平衡。

3. 卡卜尔法

这种方法是卡卜尔于1979年试验成功的。该方法基本工艺是在一个恒定体积系统里循环盐水，装在平衡容器里的不锈钢棉截留原油并提供一个油和示踪剂接触的场所，示踪剂浓度由安装在盐水循环回路上的光电比色仪定时测量，用一个具有定量取样环路的六孔阀把油和示踪剂加到循环回路中。卡卜尔流程图见图1—4。

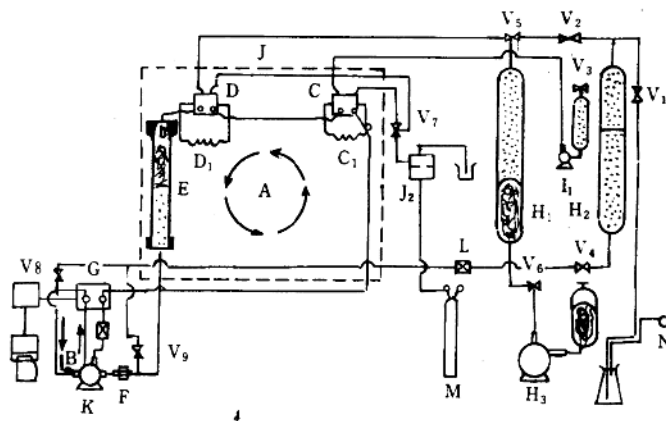


图1—4 循环盐水装置

K—双罐排液泵；C—六通阀；D—六通阀；E—固定圆筒；F—散热器；G—分光光度计；H—供料和压力平衡系统；I—第一示踪剂系统；J—加热炉；L—过滤器；M—氧气瓶；N—真空泵

1) 流程的主要部件及其作用

(1) 双缸排液循环泵 K：它使盐水在主循环回路 A 和参比循环回路 B 中单独循环。该泵具有一个玻璃活塞，其额定温度 71℃，额定压力 34.5MPa，通过调节泵冲程长度控制排量，泵的排量范围在 0.5~9.3ml/min。

(2) 高温高压六通阀 C：输送示踪剂进入主循环回路 A 中，该阀额定温度 121℃，额定压力 31.3MPa。

(3) 高温高压六通阀 D：输送油进入主循环回路中。

(4) 固定圆筒 E：外径为 1.27cm 的不锈钢圆筒，在 71℃ 时承受 68.9MPa，圆筒上部充填不锈钢棉用以截留原油。

(5) 散热器 F：将含有示踪剂的盐水在进入分析设备前冷却至室温，散热器是用 0.635cm 不锈钢管作外层，0.318cm 不锈钢管作内层，外管里水的流速 0.5L/min。

(6) SF770 型分光光度计 G：连续不断地测定比较在主循环回路 A 里含有示踪剂的盐水中光密度与参比循环回路 B 里的盐水中光密度。该仪器由发出 190~770nm 可调单色光的氘灯和光电倍增器组成，光被分成两束，并通过带有石英窗的两个不锈钢比色计，其中一束光照在主循环回路 A 上，另一束光照在参比回路 B 上。参比光束的波长可用单色光计调节，选择