

大 庆 油 田
三 元 复 合 驱 化 学 剂
作 用 机 理 研 究

康万利 著

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书在总结分析三元复合驱技术的发展历史和研究现状的基础上,结合大庆油田三元复合驱实际存在的问题,对碱/表面活性剂/聚合物相互作用、三元体系渗流特性和驱油机理、三元体系的乳化性、三元体系乳化液的破乳机理、烷醇酰胺表面活性剂合成及其三元体系性能等方面进行了系统深入研究。

本书可供三次采油技术人员、相关专业的科研人员及研究生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

大庆油田三元复合驱化学剂作用机理研究/康万利著.
北京:石油工业出版社,2001.4

ISBN 7-5021-

I. 大…

II. 康…

III.

IV.

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京密云红光印刷厂排版

河北徐水印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 5.5 印张 160 千字 印 1—1000

2001 年 4 月北京第 1 版 2001 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3364-X/TE·2523

定价: 17.00 元

前 言

三元复合驱 (Alkali/Surfactant/Polymer, ASP) 是 20 世纪 80 年代发展起来的三次采油新技术, 其特点是利用表面活性剂和碱间的协同作用, 使复合体系/原油形成超低界面张力。碱可以减小活性剂及聚合物在油藏中的吸附滞留损耗。聚合物主要起流度控制作用, 减小复合体系指进和扩大波及体积。国外已进行了一些矿场试验, 取得了较好的效果。三元复合驱在我国发展较快。经过“八五”和“九五”国家重点科技攻关, 我国的复合驱技术已走在世界前列。尤其是大庆油田已进行了多处三元复合驱矿场试验。室内和矿场研究表明: 三元复合驱采收率可以在水驱基础上提高 20% 以上, 展示了该技术的广阔应用前景。

三元复合驱技术还要进一步完善, 有关机理问题需深入研究。本书在总结分析 ASP 技术的发展历史和研究现状的基础上, 针对大庆油田三元复合驱主要化学剂作用机理问题在以下几方面进行了深入系统的研究。

复合驱 A/S/P 相互作用研究。采用膜天平和布儒斯特角显微镜研究了 A/S 及 A/S/P 在界面的相互作用。在碱性条件下, ASP 体系中表面活性剂可以在界面上形成单分子膜和分子聚集体堆积。分子量小的轻馏分与 ASP 体系的界面张力最低, 其次为含有大量胶质和沥青质的重组分。轻馏分中添加 10% 左右的重组分, 可以进一步降低界面张力。表面活性剂在水相中具有有限的溶解度是产生超低界面张力的必要条件之一。表面活性剂以分子聚集体形式分散在复合体系中, 其聚集体大小主要处于微小乳状液范畴。探讨了 ASP 的相容性和影响 ASP 的弹性因素。少量醇可以改变体系的相容性, 且对界面张力影响不大。聚合物溶液的弹性效应随体系中聚合物浓度的增大、含盐量的减少以及二

价离子的降低而增大。ASP 溶液零切速粘度 μ_0 可以较好地用 Flory—Huggins 方程描述。随聚合物浓度增加，Cross 模式参数 n 值呈线性增加； λ 呈幂指数规律增加； μ_0 呈幂律规律减小，ORS-41 对体系的流变特性影响不大。

ASP 体系渗流特性和驱油机理研究。ASP 的岩心渗流实验结果表明，随聚合物浓度的增加，分子量的增大、岩心渗透率的降低以及盐碱含量的减小，其体系流动的阻力增加。ORS-41 浓度对体系渗流特性影响不大。残余油的存在削弱了 ASP 体系渗流的弹性效应。建立了 ASP 在岩心中的渗流方程。讨论了描述多孔介质中 ASP 体系的非牛顿特征性的理论模式。随渗流速度的提高以及岩心渗透率的降低，多孔介质中 ASP 体系表观粘度损失加大。ASP 体系在长岩心中渗流达到稳定后，幂指数 n 在渗流方向上的变化不大，而稠度系数变化呈幂指数规律减小。验证了 ASP 的驱油机理。ASP 驱替过程中明显形成部分油墙和乳化液，随着油墙和乳化液规模的不断扩大，沿程各段压力升高。后续段塞中产生水包油型乳状液。ASP 体系的注入，改变了岩心相对渗透率的终点，降低了残余油饱和度，同时一定程度上提高了水相渗透率。地下乳化液的产生和发展有利于提高波及体积，从而提高采收率。

ASP 的乳化性研究。实验研究了 ASP 的乳化因素，如混合强度、油水比及化学剂。分析了聚合物、表面活性剂及聚合物对乳化液的形成影响和稳定机理。研究了现场 ASP 采出液乳化液的变化规律、粒径分布和流变性。聚合物对 W/O 型原油乳化液稳定性影响不大，主要通过聚合物与吸附剂膜亲水基相互作用而间接影响油膜强度。聚合物对 O/W 型原油乳化液稳定性影响较大，且聚合物水解度越高，对 O/W 型乳化液的稳定作用越强。碱与原油作用生成界面活性物质而使原油乳化液的稳定性增强。表面活性剂在界面强烈吸附而使原油乳化液稳定，但其在界面吸附受碱浓度影响较大。剪切力是影响原油乳化的重要参数。碱溶液易于形成油包水型乳化液；ASP 体系易于形成水包油型乳化

液。馏分油与 ASP 体系乳化液的稳定性随馏分油沸点升高和重组分含量的增加而增大。由水、低活性剂浓度的三元体系或 1.2% NaOH 水溶液形成的原油乳状液转型点为含水率 50%，由表面活性剂溶液、HPAM 溶液或 ASP 体系形成的原油乳状液转型点为 10%~30%。含水率是影响原油乳化类型和流变性的重要参数。在含水降至 40%~60% 范围内时，采出液是高粘 W/O 型乳化液，此时乳化液粘度最高。而之后随含水回升和化学剂的产出，转型为 O/W 型和多重型乳化液，粘度减小。乳化液平均粒径在 (1 μ m~10 μ m) 之间。

ASP 乳化液的破乳机理研究。建立了破乳剂与稳定剂间的相互作用方程。提出并验证了破乳剂对 ASP 乳化液的破乳机理。建立了界面吸附层上反映破乳剂的破乳性能的破乳剂分子与乳化剂分子相互作用参数 β_0 。导出了乳状液破乳的一级动力学方程。ASP-原油乳状液的破乳动力学受碱和表面活性剂影响较大。

烷醇酰胺表面活性剂的合成及其 ASP 性能。确立了烷醇酰胺表面活性剂的合成条件。对其 ASP 界面张力和驱油效果等性能进行了研究。用一定碳数分布的蓖麻油酸，通过对合成工艺研究，采用改进的一步法合成出了一种复合驱用蓖麻油醇酰胺表面活性剂。ASP 体系在非均质人造岩心和天然岩心上的驱油效果表明化学驱采收率达 20% 以上。

本书介绍了三元复合驱化学剂作用机理研究的最新研究成果。希望该书能对石油工作者理解和发展三元复合驱技术有所帮助，也衷心希望该书能起到抛砖引玉之效果。

由于时间仓促，书中不足甚至错误之处在所难免，许多问题尚需进行深入探讨，敬请从事三次采油研究方面的各位专家批评指正，以利著者今后不断改进、完善，在此表示衷心感谢！同时著者借此机会对指导、帮助、关心本研究工作的刘永建教授、王德民院士、同事和朋友们表示衷心感谢！

目 录

1	绪论	(1)
1.1	复合驱技术演化	(1)
1.2	复合驱用表面活性剂研究	(4)
1.2.1	石油磺酸盐	(5)
1.2.2	重烷基苯磺酸盐	(5)
1.2.3	羧酸盐	(6)
1.2.4	高分子表面活性剂	(7)
1.2.5	烷醇酰胺表面活性剂	(7)
1.3	ASP 体系相互作用研究	(8)
1.4	ASP 渗流特性和驱油机理	(13)
1.5	ASP 乳化液稳定和破乳机理	(15)
2	复合驱 A/S/P 相互作用研究	(18)
2.1	ASP 体系的界面张力与界面膜研究	(18)
2.1.1	实验部分	(18)
2.1.2	结果与讨论	(22)
2.2	ASP 体系的分散性	(29)
2.2.1	实验部分	(29)
2.2.2	结果与讨论	(29)
2.3	ASP 体系的相容性研究	(36)
2.3.1	实验部分	(37)
2.3.2	结果与讨论	(37)
2.4	ASP 体系流变性研究	(43)
2.4.1	实验部分	(43)
2.4.2	ASP 体系的流变模式	(44)
2.4.3	实验结果及讨论	(50)

2.5	ASP 体系的粘弹性	(55)
2.5.1	实验原理	(55)
2.5.2	实验方案	(56)
2.5.3	实验结果及讨论	(57)
3	ASP 体系渗流特性和驱油机理研究	(61)
3.1	ASP 体系的渗流特性	(61)
3.1.1	实验材料	(61)
3.1.2	实验仪器和设备	(62)
3.1.3	实验程序	(63)
3.1.4	结果及讨论	(64)
3.2	ASP 体系的渗流理论	(71)
3.2.1	ASP 体系在多孔介质中的粘弹性验证	(71)
3.2.2	ASP 体系的弹性压降	(74)
3.2.3	ASP 体系的粘弹性经验公式	(75)
3.2.4	ASP 体系参数 C 、 m 确定	(77)
3.2.5	岩心渗透率和渗流速度对 ASP 体系流变性的影响	(79)
3.2.6	ASP 体系渗流过程沿程流变参数的变化规律	(80)
3.3	ASP 的驱油机理	(82)
3.3.1	ASP 提高采收率原理	(82)
3.3.2	ASP 的驱油机理验证	(84)
4	ASP 乳化性研究	(96)
4.1	水驱原油乳化液稳定的基本理论	(96)
4.1.1	界面张力对乳化液稳定性的影响	(98)
4.1.2	界面膜性质对乳化液稳定性的影响	(98)
4.2	聚合物对原油乳化液的稳定机理	(99)
4.2.1	实验部分	(100)
4.2.2	结果与讨论	(101)
4.3	ASP 对原油乳化形成和稳定影响	(104)

4.3.1	实验	(104)
4.3.2	结果与讨论	(105)
4.4	三元复合驱室内及矿场采出液乳化规律	(113)
4.4.1	室内岩心驱替模拟条件下的乳化情况	(113)
4.4.2	复合驱矿场乳化液变化规律	(114)
4.4.3	三元复合驱原油乳化液的粒子大小及分布	(117)
4.4.4	ASP 原油乳化液的流变性	(118)
5	ASP 乳化液的破乳机理研究	(121)
5.1	界面层中破乳剂与乳化剂相互作用	(121)
5.1.1	界面层中破乳剂分子与乳化剂分子相互作用 方程的建立	(121)
5.1.2	破乳剂分子与乳化剂分子相互作用参数 的求解	(124)
5.2	ASP 乳化液的破乳机理和破乳动力学研究	(125)
5.2.1	实验部分	(125)
5.2.2	结果与讨论	(127)
6	烷醇酰胺表面活性剂合成及其 ASP 性能研究	(135)
6.1	烷醇酰胺合成研究	(135)
6.1.1	合成原理	(136)
6.1.2	合成方法	(137)
6.1.3	产物分析方法	(137)
6.1.4	合成工艺条件研究	(138)
6.2	结果与讨论	(139)
6.2.1	脂肪酸的筛选	(139)
6.2.2	投料比的影响	(139)
6.2.3	反应时间的影响	(141)
6.2.4	不同方法合成的产品性能比较	(141)
6.3	烷醇酰胺复合体系的界面张力研究	(143)
6.3.1	NOS 体系界面张力随时间的变化	(143)
6.3.2	NaOH 浓度对体系界面张力的影响	(144)

6.3.3	表面活性剂浓度对体系界面张力的影响	(144)
6.3.4	矿化度对体系界面张力的影响	(145)
6.3.5	聚合物对体系界面张力的影响	(145)
6.3.6	二厂南 II - 1 油与 NOS 活性剂的 界面张力	(147)
6.4	烷醇酰胺 ASP 体系驱油效果	(148)
6.4.1	驱油实验步骤	(148)
6.4.2	非均质物理模型驱油结果比较	(148)
6.4.3	NOS 用量对驱油效果的影响	(149)
6.4.4	三元复合驱在均质模型上的驱油结果	(149)
结论		(151)
参考文献		(154)

1 绪 论

三元复合驱是指碱 (Alkali)、表面活性剂 (Surfactant) 和聚合物 (Polymer) 三种化合物混合所构成的一种驱油技术, 缩写为 ASP。碱通常为无机碱, 如 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 等。表面活性剂一般为烷基苯磺酸盐。聚合物为部分水解聚丙烯酰胺或其它聚合物, 如生物聚合物黄原胶。

经过“八五”和“九五”国家重点科技攻关, 我国的三元复合驱技术 (以大庆油田为主) 已走在世界前列。然而, 由于注入体系中存在多种化学剂, 这些化学剂在地层内运移的过程中, 与原油、地层水、岩石不断发生相互作用, 其浓度和性质都在发生变化, 如何在现实井距条件下的地层内长距离地保持最佳状态, 是复合驱工业性试验成败和提高采收率效果好坏的关键。有关机理问题研究急需加强。如三元复合驱的化学剂间相互作用研究, 超低界面张力的形成机理研究, 各种化学剂之间的协同效应和相容性, 地层中各种化学剂与原油和多孔介质多次接触而发生的动态过程, 化学剂的吸附和滞留现象, 聚合物与活性剂之间的相分离现象, 体系的乳化性和破乳机理等。当然, 三元复合驱扩大工业性试验成功与否要看经济效益。必须寻找和研制来源多、价格低、用量少、适用范围广、效果好的表面活性剂, 才能保障工业化推广的进行。

1.1 复合驱技术演化

1926 年 Harkins 和 Zollman 首先发现在苯水体系中同时加入油酸钠、 NaCl 和 NaOH , 苯/水的界面张力可以降低到 0.04mN/m 。1927 年 Uren 和 Fahry^[1,2] 提出: 原油开采时水驱原

油的采收率与液体界面张力成反比。由于当时生产上尚无迫切要求，也没有好的测定低界面张力的方法。因此，这些现象得不到很好的解释，更无法深入研究。到了 20 世纪 40 年代，Vonnegut^[3] 发展了测定界面张力的旋滴法，20 世纪 60 年代应用此法成功地测定出低达 10^{-6} mN/m 数量级的超低界面张力，同时，提高原油采收率的迫切要求大大促进了对低界面张力现象的研究。为使注水采油后剩余油启动并被开采出来，必须使用适当的化学剂使原油/水体系的界面张力降达到 10^{-3} mN/m 甚至更低。这些化学剂主要是表面活性剂或能够与原油反应（如碱剂）后生成的表面活性剂的物质。这些技术逐渐导致产生低界面张力化学驱。并先后发展成两种驱油方法^[4,5]：大孔隙体积低浓度表面活性剂驱和小孔隙体积高浓度表面活性剂驱（胶束驱）。两种方法技术上都是成功的，但因经济成本过高而难于推广应用。

碱水驱是化学驱提高采收率方法中研究最早的方法之一，早在 1917 年美国的 Squire^[6] 就提出了“向注入水中加入碱可以提高原油采收率”的观点，10 年后 Atkinson^[7] 在美国申请了碱水驱的第一项专利。人们对碱水驱进行深入研究是因为碱剂要比表面活性剂便宜得多。然而，由于碱耗、粘性指进、结垢等原因，矿场试验几乎没有成功的先例。

一般认为，碱驱的基本原理是原油中的有机酸或其它有效的酸性组分与碱反应就地生成具有表面活性的物质，导致界面张力降低、乳化、润湿性反转，使地层孔隙中被捕集处于分散状态的油滴或油膜启动、聚并，形成可以连续流动的富油带而被采出。酸值较高的原油比重都比较大，粘性指进严重，所以流度控制显得十分重要，碱与聚合物复配后溶液的粘度增加，使水相中的碱性组分能与更多的油相接触，形成更多的表面活性剂，有利于降低油水界面张力，驱替出更多的残余油，同时也使驱替液所扫及的油层体积增加，所采出的剩余油比单独碱驱或聚合物驱更多，这种聚合物增效的碱驱（PAAF）通常有三种段塞设计方式。

①碱段塞在前，聚合物段塞在后。碱溶液使残余油流动，用

聚合物进行流度控制，提供较好的扫及效率。

②聚合物段塞在前，碱段塞在后，首先注入的聚合物堵塞储层的大孔道，增加这些通道的阻力，使驱替液能够进入低渗透率部分，减少碱溶液指进，使其前沿以边界形式推进，以增加最终采油量。

③碱和聚合物混合在一个段塞中注入。

其中的聚合物提供碱溶液所要求的流度，而碱溶液又保护了聚合物并帮助建立和维持它的粘度，二者相互增效、协同作用，在室内岩心驱油对比试验中，这种段塞设计方式的采收率不仅比单独碱驱、单独聚合物驱高，也比前两种方式高。因此，关于碱/聚合物二元复合体系的工作，主要集中在这种体系有关性质的系统研究上。

通常原油中酸性组分的含量都不高（酸值 $< 5.0\text{mgKOH/g}$ 原油），而且并非所有酸性组分与碱反应生成的物质都具有表面活性，因此碱驱现场产生的表面活性剂浓度不会高，驱油效率不可能很高。碱驱中获得超低界面张力的碱浓度一般都较低，经常不足 0.1% ，而且范围较窄。由于碱耗，注入井内的低浓度碱不能传播得很远，碱驱很快失效。若使用高碱浓度，体系矿化度又会超出碱驱的低界面张力范围。这些因素限制了碱驱和碱/聚合物二元复合驱的应用，也是矿场试验失败的主要原因。

由于胶束/聚合物法在驱扫过的地区几乎 100% 的原油被有效地驱替出来，所以，胶束/聚合物驱无论在实验室还是在矿场中都受到了人们的普遍重视。妨碍胶束/聚合物驱商业化的一个主要问题是驱替油层中残余油的表面活性剂和助剂的成本太高。因此，这种提高采收率的方法没有发展到商业规模。

三元复合体系是从二元复合体系（表面活性剂（胶束）/聚合物、碱/聚合物）发展而来的。20 世纪 80 年代初，碱/表面活性剂/聚合物（Alkali/Surfactant/Polymer, ASP）三元复合驱研究迅速兴起^[8~16]。在碱液中加入少量表面活性剂，原油的酸值不再是重要的考虑因素，碱驱的使用范围扩大，同时超低界面张

力的碱浓度范围扩大,可以使用高碱浓度以补偿碱耗。加入的聚合物有利于进行流度控制。而三元复合体系中表面活性剂的浓度仅为 0.2%~0.6%。大大地降低了化学驱的成本。

三元复合驱利用表面活性剂和碱间的协同作用,使复合体系/原油形成超低界面张力。碱可以大幅度降低价格昂贵的表面活性剂用量,它不仅可以部分替代表面活性剂,而且还可以减小活性剂及聚合物在油藏中的吸附损耗。聚合物主要起流度控制作用,减小复合体系指进和扩大波及体积。室内和矿场研究表明:三元复合体系采收率可以在水驱基础上提高 20% 以上^[17,18]。

截止目前,国外现场试验较少^[19,20]。我国已在胜利油田、大庆油田、新疆油田开展了三元复合驱的先导性矿场试验。经过“七五”、“八五”和“九五”国家重点科技攻关,我国的聚合物驱技术及复合驱技术已走在世界前列^[21~24]。

大庆原油属石蜡基原油,其特点是原油中只含有很少量的石油酸(小于 0.1mgKOH/g 原油),与碱液生成的“石油皂”不足以使原油/水的界面张力降到驱油所要求的超低程度,需要外加与“石油皂”有协同作用的表面活性剂。在 ASP 技术配方中,主表面活性剂的选择至关重要。价廉及供应量大的表面活性剂是复合驱技术工业应用急待解决的核心问题。表面活性剂在驱油中起着极为重要的作用,直接影响着驱油体系/原油间的界面张力、驱油效率及原油乳化和破乳等方面。因此,有关复合驱用表面活性剂的研究一直是较为活跃的研究领域。

1.2 复合驱用表面活性剂研究

大庆油田 ASP 已由先导性矿场试验进入扩大规模试验。配方中所用表面活性剂是从美国进口的 ORS-41 和 B-100。为降低成本,必须加快表面活性剂的国产化步伐,经国家“八五”和“九五”重点科技攻关,部分表面活性剂的研制已达到中试水平,开发了一些复合驱用表面活性剂。

1.2.1 石油磺酸盐

石油磺酸盐类表面活性剂是近年来室内研究和矿场试验应用较多的一类驱油用表面活性剂，国外产品 B-100、ORS-41^[25] 就是磺酸盐类表面活性剂混合物。研究证明，这两种表面活性剂性能较为理想，已经在复合驱先导性矿场试验中使用。新疆石油管理局于 1994 年率先在国内合成了复合驱专用工业表面活性剂 KPS 系列^[26]。据报道，该表面活性剂是由克拉玛依炼油厂稠油减二线馏分油和独山子炼油厂 0# 油、减二、减三、减四线脱蜡馏分油为原料经 SO_3 磺化反应制备的一种阴离子型表面活性剂。应用新疆油田原油所配制的复合体系适应范围广。

石油磺酸盐的化学性质是极其复杂的。由于石油原料中含有大量的各种化学结构的物质，而且没有任何一种结构可以表达出原料的性质，所以使用这样的原料进行磺化，必然产生各种各样的磺酸盐。室内研究表明，原油采收率与磺酸盐的平均分子量和分子量分布有着密切的关系。作为商品出售的石油磺酸盐的平均分子量变化范围在 400~500 左右。把分子量两端的两种产品混合起来，就可得到平均分子量的磺酸盐。因此，石油磺酸盐碳数的分布范围较宽。由于大庆原油为石蜡基，芳烃含量低，生产石油磺酸盐首先遇到原料困难。因此，必须应用其它原料生产大庆油田用的磺酸盐类表面活性剂。

1.2.2 重烷基苯磺酸盐

1991 年以来，我国三采研究人员陆续合成出一类结构与国外 ORS 类似的产品（如 HABS^[27]，HS-39^[28] 等），HABS 用于复合体系，取得了较好的效果。用重烷基苯和精重烷基苯为原料，采用膜式 SO_3 磺化装置（见图 1-1）^[29] 进行合成，避免了在喷嘴处， SO_3 气体与重烷基苯反应过分剧烈，从而消除了温度高峰，抑制了过磺化或其它副反应，实现了等温反应。中试放大已取得成功。磺酸盐类表面活性剂是目前国内三次采油研究及现

场应用最多的一种表面活性剂。

图 1 - 1 膜式 SO₃ 磺化试验装置流程图

1—烟酸储罐；2—烟酸定量泵；3—SO₃ 气提塔；4—气液分离器；5—
硅胶干燥；6—空压机；7—降膜式磺化器；8—气液分离器；9—有机
物定量泵；10—水泵；11—冷却循环水储罐

1.2.3 羧酸盐

20 世纪 90 年代初期，黄宏度等人^[30]参照美国宾州大学的做法，开展由烷烃汽相氧化法直接制备复合驱用表面活性剂石油羧酸盐。该表面活性剂的制备包括减二线馏分汽相氧化、与碱溶液皂化两个阶段。单程收率为 60% 左右。所得烃氧化物中有机酸占 20%，其余为三元、四元、五元环醚及烯烃和羧基化合物。由于汽相氧化法合成工艺难以控制，无法生产出稳定的产品，“九五”期间，他们又研究出液相氧化法并进行了中试生产，但该石油羧酸盐产品需要与磺酸盐类表面活性剂配合才能形成超低界面张力。

我国有丰富的天然油脂资源。天然羧酸盐就是将油脂下脚料水解、改性和皂化制得的。李干佐等^[31]研究出了复合驱用表面活性剂天然羧酸盐 SDC - 1 和 SDC - 3。据报道，该表面活性剂

的表面活性高，有较强的抗二价阳离子能力、价格便宜而且来源丰富，有广泛的应用前景。河南新乡某化工厂应用玉米油脂也研制出用于复合体系的植物羧酸盐并开展了中试生产^[32]。

此外，新疆石油管理局还研制出环烷酸盐 J2 - KPS2 复合驱用表面活性剂^[33]，但环烷酸盐复合体系只能用于油藏水矿化度较低、原油酸值较高、原油含蜡量低的区块。

王业飞等^[34]针对高温高矿化度油藏单独非离子或阴离子表面活性剂不能满足驱油要求，合成出了复合驱用表面活性剂醇醚羧酸盐 NPC - n，即羧甲基化聚氧乙烯壬基苯酚醚。将非离子基团和阴离子基团同时设计在一个表面活性剂分子结构中，避免发生不同表面活性剂复配产生的“色谱分离”。单独醇醚羧酸盐具有很好的抗钙性能。添加低分子量醇可以使复合体系的界面张力达到超低值。与石油磺酸盐复配还能大大改善石油磺酸盐的耐盐性能。加入碱可进一步增强醇醚羧酸盐/石油磺酸盐复配体系的界面张力协同效应，可用于高矿化度地层驱油。

1.2.4 高分子表面活性剂

通常认为高分子表面活性剂由于分子量高，分子缠结影响其在油/水界面上的吸附与排列，界面活性低。高分子表面活性剂与原油的界面张力难以降到超低值。近年来随着分子设计技术的发展，合成复合驱用高分子表面活性剂取得成功。杨金华等^[35]采用化学及超声波辐照方法合成了梳型和嵌段型高分子表面活性剂（丙烯酰胺系列高分子表面活性剂 AM - AOP₇ 及 AM - AOP₁₀，相对分子质量 $(1.0 \sim 2.0) \times 10^5$ ；羧甲基纤维素高分子表面活性剂 CMC - AR₁₂EO_n 相对分子质量 $(1.4 \sim 1.70) \times 10^5$)。

1.2.5 烷醇酰胺表面活性剂

脂肪酸烷醇酰胺型表面活性剂是一种具有广泛用途的非离子表面活性剂，如稳泡、增粘、织物柔软剂、洗发香波、金属清洗

剂等工业和日用品中。但其原料一般选用椰子油，因其碳数低及合成工艺限制不能用作复合驱用表面活性剂。以蓖麻油酸为原料合成的蓖麻油酸醇酰胺，其原料来源广且可以再生，合成工艺简单，活性剂使用浓度低，驱油效果好，可望成为一种复合驱油的表面活性剂^[36]。

总的来说，合成的复合驱用表面活性剂数量和质量还不能满足复合驱研究及应用的需要，中试产品性能仍需进一步提高，应加快中试合成研究步伐。

1.3 ASP 体系相互作用研究

很长一段时间内，对 ASP 体系相互作用研究主要集中在界面张力特性及碱和表面活性剂对 ASP 流变性影响等方面。这方面的研究都只限于根据各种表面活性剂的界面张力来进行比较筛选，有关驱油体系配制机理方面的理论研究显得十分薄弱，未形成系统的理论指导。

对于高石蜡基的大庆原油，童正新等^[37]研究了鼠李糖脂发酵液与 OP 类非离子表面活性剂复配体系，根据 HLB 值的可加合性和分子结构匹配性原理，筛选出具有较低油水界面张力的驱油体系：0.6% (wt) 发酵液 + 0.4% (v) OP - 5 + 1.0% (wt) NaOH，该体系 45℃ 恒温下与大庆脱气原油的界面张力小于 5×10^{-2} mN/m。崔正刚等^[38,39]用发烟硫酸磺化烷基苯厂的副产物重烷基苯，得到了平均分子量为 406 的重烷基苯磺酸钠，最佳配方时油/水界面张力可达 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mN/m 数量级。在无醇条件下，无论是使用提纯 HABS 或未提纯 HABS 单体，经过适当的配方，0.2% HABS 可使大庆原油/水界面张力降至 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ mN/m 数量级。吴军政等^[40]研究了助剂醇种类和含量以及碱类型和含量对中当量石油磺酸盐复合体系界面张力的影响。适当条件下，中当量石油磺酸盐复合体系可以和大庆原油形成 10^{-3} mN/m 数量级的超低界面张力。