

表面活性剂及其复配体系在三次采油中的应用

张逢玉 卢艳 韩建彬

(大庆石油学院华星公司)

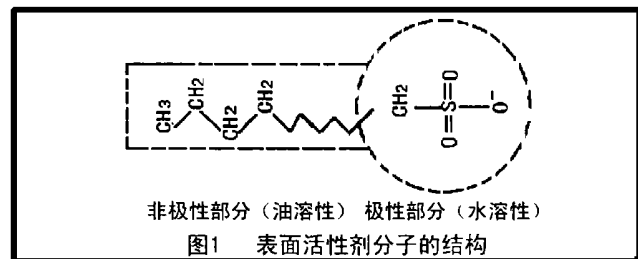
摘要 介绍了表面活性剂结构、三采用表面活性剂种类,并对表面活性剂驱油机理作了详细叙述。研究了三元复合驱的技术特点,指出选择合适的表面活性剂复合体系可在低表面活性剂浓度下,获得超低界面张力。

关键词 表面活性剂 界面张力 磺酸盐 三元复合驱

三次采油提高采收率主要是靠化学驱油技术,其中,表面活性剂是提高采收率幅度较大、适用较广、具有发展潜力的一种化学驱油剂。采用表面活性剂驱油为进一步开发利用现有原油储量展示了广阔的前景。然而,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。因此,近年来先后开发了表面活性剂-聚合物、表面活性剂-碱以及聚合物-碱等二元驱油技术。最近提出的表面活性剂-碱-聚合物三元复合驱技术,已在国内外许多油田试验区的矿场试验研究中取得显著效果。

1 表面活性剂的结构、分类

表面活性剂单体是由一个非极性的亲油基和一个极性的亲水基构成。亲油基一般由长烃链组成。表面活性化合物的表面性质受制于其亲油和亲水特性的平衡。如果表面活性剂中的烃链少于12个碳原子,则该表面活性剂为水溶性的,因为极性端基团把全分子拉入水中。然而,当烃链长度大于14个碳原子时,则这种化合物称为水不溶性(油溶性)的表面活性剂。图1为表面活性剂分子结构图。



表面活性剂的分子结构不仅造成表面活性剂在表面的集中并降低溶剂的表面张力,而且也影响分子在表面的排列方向,其亲油基在溶剂中,而亲水基部分的取向则要离开溶剂。亲水基是离子型的或高度极化

的。根据极性基团的性质可以把表面活性剂分为阴离子型、阳离子型、两性的或非离子型。在这些类型的表面活性剂中,与其它类型相比,由于阴离子型表面活性剂在油藏岩石表面的吸附少,故它广泛用于提高原油采收率的工艺技术中。

2 三采中常用的表面活性剂

三采中广泛应用的阴离子表面活性剂是磺酸盐类,常用的有石油磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、烯基磺酸盐和木质素磺酸盐。近年来,国内外还开发了石油羧酸及其盐类的新型表面活性剂,并用于提高原油采收率试验,取得了良好效果。

3 表面活性剂驱油机理

3.1 毛管数理论

在注水开发的末期,残余油是以静止的球状分布于藏油岩石的孔隙中,作用于这些静止的球珠上的两种主要力是毛细管力和粘滞力。粘滞力与毛细管力之比就是毛细管数,即: $N_c = \frac{\mu_w \phi q}{\tau_{o/w}}$ 式中: N_c -毛细管数; μ_w -水的粘度; q -通过单体截面积水的流量; $\tau_{o/w}$ -油水界面张力; ϕ -油层孔隙度。

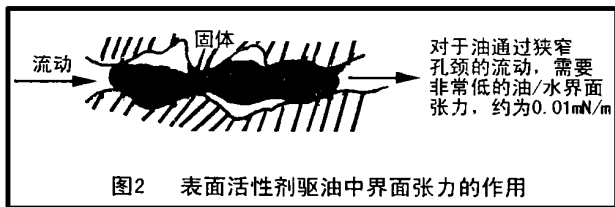
在注水开发末期,毛细管数在 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 范围内。随毛细管数增加,驱油效率也增加。据报道,要达到100%驱油效率,毛细管数必需增加四个数量级,即最大临界毛细管数量值为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 。毛细管数的增加,可以通过提高水相粘度和流量,或减小油水界面张力来实现。这些参数中,只有减小界面张力能使毛细管数有3~4个数量级的变化。油水表(界)面张力一般在 $20 \sim 30 \text{ mN/m}$ 范围内。若使用合适的表面活性剂,界面张力可降至 10^{-3} 或 10^{-4} mN/m 。

3.2 界面现象

原油采收率受原油和盐之间的超低界面张力的影响。界面张力与其他界面参数如界面电荷、界面粘度和润湿性有关。

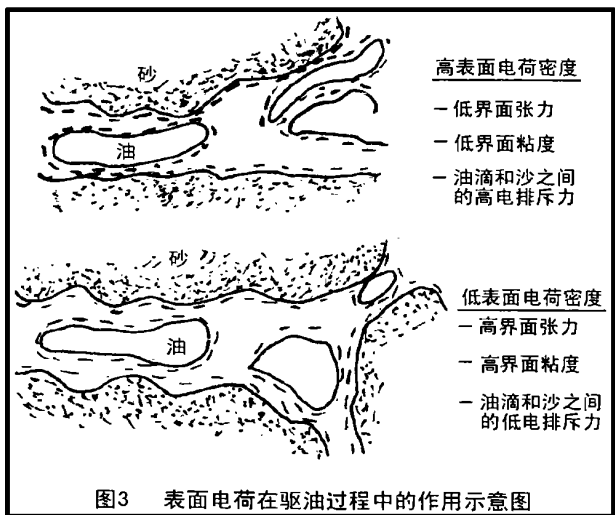
3.2.1 界面张力

图2是圈闭的油滴或残余油滴通过狭窄孔颈的流动示意图。要使圈闭油易于流动,就应当在原油和盐水相之间达到 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 的超低界面张力,这样才能减小油滴通过狭窄孔颈时的形变功。试验证明,低浓度石油磺酸盐表面活性剂就能使石油和盐水相间产生 10^{-2} mN/m的超低界面张力,并且石油磺酸盐当量分布范围越窄,效果越好。



3.2.2 界面电荷

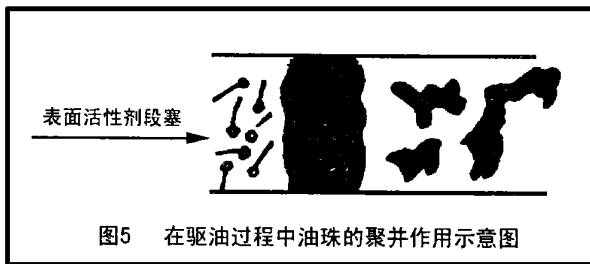
界面电荷是存在于油藏岩石矿物和粘土上的表面电荷,其符号和大小将对表面活性剂在油藏矿物和粘土上的吸附产生影响。图3为表面电荷在驱油过程中的作用示意图。低表面电荷密度造成高界面张力、高界面粘度以及在油珠和砂粒之间的低电性排斥。添加合适的表面活性剂可以增加界面电荷密度,造成界面张力和界面粘度降低,油珠和砂粒之间电性排斥力增大,使油不再粘于砂粒表面,促使油珠通过孔道流动。



3.2.3 界面粘度

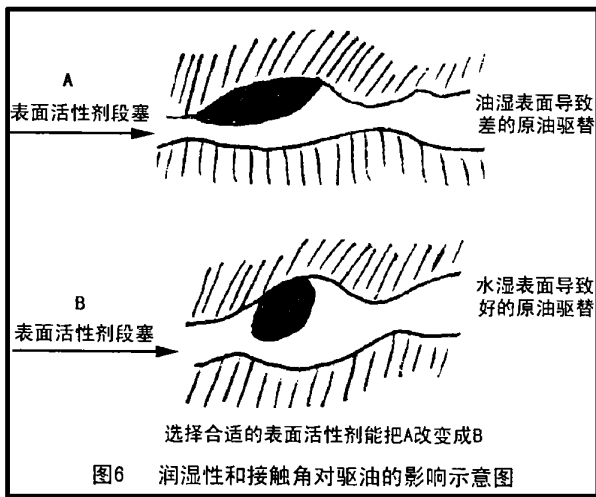
图4为驱油过程中界面粘度作用示意图,要想有效采油,就需有较低的界面粘度,使油珠聚并成油墙,油墙又和更多的油珠合并促使残余油向生产井进一步

驱替。图5为注表面活性剂期间油墙的运动情况。



3.2.4 润湿性

图6为固体表面润湿性对驱油作用示意图。油湿表面驱油效率差,水湿表面驱油效率好。选择合适的表面活性剂,能选择性地改变岩石对油和水的润湿性,并能产生良好的条件以提高驱油效率。研究表明,表面活性剂对岩石表面润湿性的改变与降低油水之间界面张力也是密切相关的。



综上所述,不论是毛管数理论,还是界面现象,要想提高原油采收率,必需一个低的油-水界面张力,这个低界面张力都是通过加入合适的表面活性剂实现的。

4 三元复合驱及复配表面活性剂协同效应

4.1 三元复合驱技术

三元复合驱即表面活性剂-碱-聚合物联合驱替

技术。该技术具有活性剂用量少,驱油效率高等特点。1994~1995年,大庆油田在两个试验区进行了三元复合驱矿场试验,三元复合体系分别为:1. 25% Na₂CO₃+0.3% B-100+1200mg/l 1257A, 0.3% ORS-41+1.2% NaOH+1200mg/l 1257A, 其中B-100和ORS-41是磺酸盐表面活性剂,1257A是聚合物。试验结果表明三元复合驱可大幅度提高油层的驱油效率。

与其它驱替技术相比,三元复合驱的原油含水量下降幅度很大,这说明整个驱油过程中驱油体系始终保持低张力。根据毛管数的原理,即增加注水的粘度和速度,都是很有限制的,而降低油水之间的界面张力,其变化范围可达10⁻³~10⁻⁴数量级,是很有潜力的。同时,由于碱和表面活性剂的加入,改变了油层的润湿性和pH值,也逐渐剥离油膜,活化残余油滴,在运移过程中聚并和流动,象“滚雪球”一样,逐渐形成油墙,从而提高了驱油效率。

另外,三元复合驱表面活性剂的浓度很低,且形成低张力的表面活性剂浓度范围宽。对于表面活性剂ORS-41和B-100,浓度在0.025%~0.5%都能与大庆原油形成超低界面张力。因此,在设计三元复合驱配方时,可以大大降低表面活性剂用量,从而提高复合驱的经济效益。

4.2 复配表面活性剂的协同效应

合适的表面活性剂的复配体系,不仅能产生很好的协同效应,进一步降低体系的界面张力,而且能降低主表面活性剂吸附损失量,降低复合驱成本。

4.2.1 木质素磺酸盐与石油磺酸盐复配体系的研究

在木质素磺酸盐与ORS-41的混合比为3:2时,活性剂总浓度为0.4%~0.75%,NaOH含量为1.0%时,界面张力可达10⁻⁴mN/m。木质素磺酸盐与B-100以2:3比例混合在NaOH浓度为1.0%,活性剂总浓度为0.3%~0.75%时,也达到了10⁻⁴mN/m的超低界面张力。研究表明,木质素磺酸盐的加入,使体系的界面张力进一步降低,并且低张力区范围加宽了。

4.2.2 石油羧酸盐与ORS-41和B-100复配体系的研究

石油羧酸盐与ORS-41复配,复配比为5:1,在表面活性剂总浓度为0.06%~0.72%,NaOH为1.0%条件下,与大庆原油可以产生10⁻²~10⁻³mN/m的低界面张力(见图7)。

石油羧酸盐与B-100复配,复配比为5:1,在表面活性剂总浓度为0.075%~0.72%,NaOH为1.0%的条件下,与大庆原油可以产生10⁻²~10⁻³mN/m的低界面张力(见图8)。研究表明,石油羧酸盐的加入,使体系可在较低浓度的表面活性剂下,产生较宽范围

的低张力区。

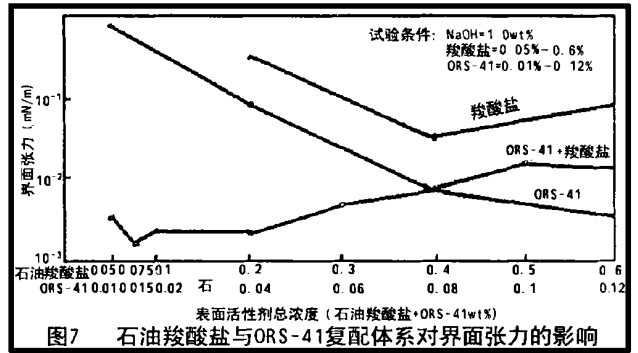


图7 石油羧酸盐与ORS-41复配体系对界面张力的影响

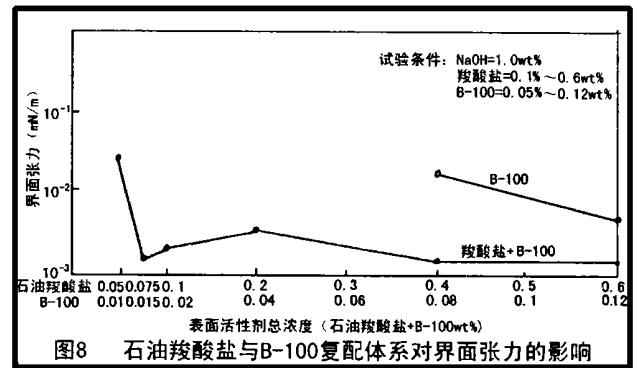


图8 石油羧酸盐与B-100复配体系对界面张力的影响

5 结 语

三元复合驱技术是提高三采收率的关键技术。复合体系的匹配很重要,适当选择复合体系,用低浓度表面活性剂体系,得到高采收率。适当采用复配表面活性剂,应用复配表面活性剂的协同效应,降低主表面活性剂的用量,从而降低复合驱成本,提高经济效益。

参 考 文 献

- [美]E.C.唐纳森等主编,提高原油采收率第二分册,石油工业出版社,1992,183-190
- 袁红,杨承志.油田化学,1990,7(4):373
- 大庆油田三次采油技术.大庆石油管理局勘探开发研究院,1996:20~33

作 者 简 介

张逢玉:1959年生,硕士,讲师。1982年毕业于大庆石油学院化学专业。现从事化学建材方面的研究,已发表的论文有20余篇。

卢艳:1968年生,工程师。1991年7月毕业于大庆石油学院石油加工专业。现在大庆石油学院华星公司化工分公司工作,已发表的论文有7篇。

收稿日期:1998-06-05

收修改稿:1998-07-29

编辑:冯学军

gas total sulfur includes acid sulfur, organic sulfur and element sulfur. They are three key factors. Any one may cause overtaking standard of SO₂ emission. In order to ensure reaching standard of SO₂ emission, every key factor must be controlled. We will understand a tail gas treating technology or a unit from a new point of view.

SUBJECT HEADINGS: tail gas total sulfur in sulfur recovery unit, acid sulfur, organic sulfur, element sulfur, reaching standard of SO₂ emission

Wang Youshao, Han Shuhua, et al. (*Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University*): **Study on Temperature Resistance of Fluid Loss Additives—Differential Thermal Analysis (DTA) and Inherent Viscosity.** CEOG, 1999, 28(2): 119~ 122

ABSTRACT: The temperature resistance of 10 kinds of domestic and overseas fluid loss additives is systematically researched by use of DTA and inherent viscosity of additives in aqueous solution after aging. The order of temperature resistance and decomposition temperature of fluid loss additives is obtained. The results show that the order of temperature resistance of these additives in aqueous solution is roughly consistent with that in drilling fluids, but the decomposition temperature tested by DTA is much higher than that in drilling fluids, the decomposition temperature measured with inherent viscosity is on the low side. In addition, the decomposition mechanism is discussed in this paper.

SUBJECT HEADINGS: fluid loss additive, temperature resistance, differential thermal analysis, inherent viscosity

Wang Renfang, Xie Heyi, et al. (*Jiaghan Petroleum Institute*); Huang Yuanqing (*Jiaghan Petrochemical Plant*): **The Synthesis and Application of A New Type Emulsifier JSR for Heavy Oil.** CEOG, 1999, 28(2): 123~ 125

ABSTRACT: The synthesis condition and properties of a new type emulsifier JSR for heavy oil have been studied. The results show that: (i) the production method of JSR is easy and application is convenient; (ii) the stability of emulsified heavy oil from JSR is superior to that from LEN; (iii) the energy saving effect of JSR is almost the same as that of LEN.

SUBJECT HEADING: fuel oil, emulsified heavy oil, emulsifier, energy saving

Wang Zhonghua (*The Drilling Mud Technology Research Institute of Zhongyuan Oil Exploration Bureau*): **Synthesis and Properties of PAMS₆₀₁ Filtrate Reducer for Drilling Fluid.** CEOG, 1999, 28(2): 126~ 127

ABSTRACT: The acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid copolymer filtrate reducer PAMS₆₀₁ was synthesized by redox initiation. The structure and thermal stability of the copolymer were identified by IR and DTA-TG. The mud properties of the PAMS₆₀₁ was evaluated in laboratory. The experimental results showed that the PAMS₆₀₁ has good thermal stability, and when used as drilling fluid filtrate reducer, it has very good capacities of depressing the filter loss, temperature resistance and salt tolerance.

SUBJECT HEADINGS: AMPS/AM copolymer, drilling fluids, filtrate reducer, temperature resistance and salt tolerance, synthesis

Lin Peizi, Huang Shiyu, et al. (*Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences*): **The Effect of Temperatures on Calcium Carbonate Scale Formation.** CEOG, 1999, 28(2): 128~ 129

ABSTRACT: Consideration of scale deposition is important for the crude oil recovery. The formation of crystal nucleus, the growing rate of grain and the activation energy in the formation of calcium carbonate scale at different temperature are studied when chemical drive, which includes polypropenylamide, surfactant and sodium carbonate is used in combined drive. The effect of the polypropenylamide exits on the scale deposition was studied also.

SUBJECT HEADINGS: scale, calcium carbonate, polypropenylamide

Lu Yan, Zhang fengyu, et al. (*Daqing Petroleum Institute Sino-Star Co.*): **The Use of Surfactants and Its Combination System in Tertiary Oil Recovery.** CEOG, 1999, 28(2): 130~ 132

ABSTRACT: This paper introduces the structure of the surfactant and the types of surfactants used in tertiary oil recovery, and the oil-driving principle of the surfactant is described. The technology characteristics of the Tribasic combined drive are studied. It is suggested that the super low interfacial tension can be obtained with a low concentration of the surfactants by selection of a proper combination system of surfactants.