

三次采油用聚合物和表面活性剂

牟建海

(山东大学胶体与界面化学研究所, 山东济南 250100)

摘要 本文概述了在三次采油中使用的聚合物和表面活性剂的发展现状, 分析了它们的发展趋势以及今后应重点解决的问题。

关键词 三次采油 聚合物 表面活性剂

Abstract The general description of the polymers and surfactants used in enhanced oil recovery were reviewed, and their development trend in recent years and some problems that should be resolved as soon as possible were also discussed.

Keywords enhanced oil recovery polymer surfactant

1 前言

石油开采可分为三个阶段。一次采油是依靠地层能量进行自喷开采, 产量约占蕴藏量的 5% ~ 20%。在地层能量释放以后用人工注水或注气的方法, 增补油藏能量, 维持地层压力, 使原油得到连续开采, 称之为二次采油, 其采收率约为 15% ~ 20%。当二次采油开展几十年后, 剩余油以不连续的油块被圈捕在油藏砂岩孔隙中, 此时采出液中含水 85% ~ 90%, 有的甚至高达 98%, 这时开采已没有经济效益。为此约有 60% ~ 70% 的原油只能依靠其它物理和化学方法进行开采, 这样的开采称之为三次采油, 国外亦称 EOR (Enhanced Oil Recovery) 技术^[1]。近十年来, 我国石油消费年均递增 4% 以上, 而同期石油产量年均增长率仅为 1.8%, 从而导致石油出口量不断下降, 进口量大幅增加, 于 1993 年重新变为石油净进口国。进入 21 世纪, 我国国民经济仍将以前年均约 8% 速度增长, 石油消费增长率约为 4.5%。到 2005 年我国原油需求量将达到 230 ~ 250 Mt, 2010 年将达到 300 Mt, 而我国石油产量年均增长率仅能达到 1.3% 左右, 国内石油资源严重不足, 面临着日益短缺的局面。如何不断发现新储量、最大限度地开采已探明储量成为石油工业的重要任务, 而三次采油驱油剂的选择和开发成为完成这一任务的重要手段。

驱油剂是指为了提高原油采收率而从油田的注入井中注入油层从而将油驱至采油井的物质。一次采油不注驱油剂; 二次采油是以注水、气(一般流体)为特征, 所注的水、气就属于驱油剂; 三次采油是以注入特种流体为特征, 不同的特种流体, 构成不同的驱油方法, 不同的驱油方法使用不同的化学剂。目前国内外三次采油的发展主要是聚合物驱油体系和碱/表面活性剂/聚合物组成的 ASP 三元复合驱油体

系, 而使用的采油助剂主要就是聚合物和表面活性剂。

2 三次采油用聚合物

聚合物驱油技术是一种经济有效的提高原油采收率的方法, 其主剂是聚合物, 它通过提高水的波及系数提高原油采收率。最近报道, 聚合物驱还能通过聚合物溶液的粘弹性提高岩心的微观驱油效率^[2]。在油藏地质条件一定时, 聚合物驱油的效果主要取决于驱油用水溶性聚合物的性能。目前聚合物驱用的聚合物主要是部分水解的聚丙烯酰胺 (HPAM) 及其改性聚合物, 还有生物聚合物黄胞胶 (XC) 以及羟乙基纤维素 (HEC) 和一些正在开发的交联共聚物。

以部分水解的聚丙烯酰胺为主剂的三次采油技术已经在大庆、胜利等低温、低盐油田应用并取得良好效果, 但在研究和应用中发现, HPAM 作为驱油剂存在一定的局限性和技术弱点, 影响到聚合物技术的应用规模和范围, 限制了其应用经济效益的进一步提高, 具体体现在以下几个方面:

(1) 聚合物产品结构参数单一, 与油藏的匹配关系仍需进一步筛选和优化。HPAM 的相对分子量较高(一般大于 1×10^7), 水解度较大(25% ~ 28%), 虽然具有较好的增粘性, 在降低流度比、减少聚合物用量方面起到积极作用, 但不具备普适性, 容易出现聚合物相对分子量与岩石渗透率不匹配以及聚合物水解度与油藏温度不匹配等问题。

(2) 高水解度的 HPAM 的长期稳定性较差。由于高温水解作用造成聚合物溶液的粘度保留率较低, 粘度下降很快, 降低了聚合物驱的实际控制程度, 严重影响了聚合物驱油技术的使用效果。

(3) HPAM 的耐温性能差。在高温条件下, HPAM 会发生明显的热氧降解和水解作用, 使溶液



粘度降低,驱油效果变差^[3,4]。一般认为,HPAM 在实际油藏可使用的最高温度为 75℃,而高于此温度的油藏不能用 HPAM 聚合物驱油。因此,解决聚合物的耐温性能,扩大 HPAM 的应用领域是迫切需要解决的技术难题。

(4)HPAM 的耐盐性能差。众所周知,HPAM 具有明显的盐敏效应,在高矿化度特别是高价金属离子含量高的油藏,其粘度会大幅度下降,甚至产生沉淀,从而导致其在矿化度较高的油藏不能使用,也不能用污水配制聚合物溶液。

根据以上分析,三次采油用 HPAM 的发展方向主要应该是提高它的耐温耐盐能力。如可以通过共聚的方法,在结构中引入带环的链节来提高耐温能力,或者引入强亲水基团的链节来提高耐盐性。若通过共聚引入有疏水缔合结构的链节,则共聚物同时具有耐温耐盐性能^[5]。归纳起来,目前主要有以下几类 HPAM 改性聚合物:

(1)低度交联 AMPS 共聚物。交联聚合物驱油技术是在聚合物驱和凝胶堵水技术基础上发展起来的一种新兴驱油技术,并因原材料成本低、提高采收率效果明显、适应性强等特点而成为一种提高原油采收率的最有效的手段之一。它可以大幅度降低聚合物用量,扩大聚合物驱油技术的应用范围,使用温度可以提高到 95℃,耐矿化度达 105 mg/L,并且可以用污水配制,目前在中原油田已经开始使用。它主要利用分子设计原理,从新单体合成出发,与丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)等含磺酸单体共聚合成^[6,7]。AMPS 共聚物交联体系的热稳定性主要由聚合物分子结构和交联剂种类决定,体系的凝胶时间对温度、pH 值等因素的影响较为敏感。

(2)疏水缔合型聚丙烯酰胺。使用两亲表面活性剂单体与丙烯酰胺共聚合成疏水缔合型聚丙烯酰胺^[8],在一定程度上提高了耐温耐盐性能,在高温、高盐、高二价金属离子的条件下有良好的增粘性。两亲表面活性剂单体的引入使合成聚合物在一定条件范围内具有良好的无机盐增粘性能和温度增粘性能,同时还具有良好的溶解性能,可用现场回注污水直接配制。

(3)其它耐温耐盐新型聚合物。把耐盐、不易水解又能抑制酰胺基团水解的大的侧基引入到 HPAM 分子链上,合成出二元、三元甚至四元共聚物,提高 HPAM 的耐温抗盐性能。如磺化聚合物(AM/AMPS、AM/AA/AMPS、磺化苯乙烯/马来酸酐/AM)、AM/VP(乙烯基吡咯烷酮)、水溶性疏水聚合物等。

聚合物驱油技术已经成为解决油田后期开发减缓、产量递减的主导技术,稳定、优化与提高 HPAM 产品的性能具有重大的理论意义和实际价值。在小于 75℃条件下,根据实际油藏地质特性,优化 HPAM 的结构参数,选用高相对分子量的同时,应重视水解度对 HPAM 性能的影响。研制、开发和应用新型聚合物和低度交联 HPAM 技术,能够大幅度提高 HPAM 的耐温抗盐性能,扩大 HPAM 的应用范围。

3 三次采油用表面活性剂

三次采油技术目前除了聚合物驱油,研究和应用相对比较的是 ASP 复合驱油,即由碱、聚合物、表面活性剂共同组成的驱油体系。复合驱通常比单一组分驱动的采收率更高,主要是由于其中的组分之间存在协同效应^[9]。而表面活性剂在复合驱中处于主要地位。它主要通过降低油水界面张力和提高毛管数(一个无因次准数,为驱动液的粘度与驱动速度的乘积除以油与驱动液间界面张力所得的数)来提高原油采收率^[10]。由于岩砂地层表面通常带负电,所以驱油用的表面活性剂主要为阴离子型表面活性剂,一般可以分为两类:

(1)磺酸盐型表面活性剂。

将芳香烃含量高的石油或石油馏分用三氧化硫磺化再用碱中和制成的石油磺酸盐^[11],价廉易得,但不抗盐,特别是高价金属离子在水中含量超过 500 mg/L(总矿化度 3×10^4 mg/L)时,石油磺酸盐会沉淀或转至油相,失去界面活性。

将烷烃、烷基苯、烷基甲苯等磺化后可以得到合成磺酸盐(如烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐等)。其中, α -烯烃磺酸盐特别抗盐,具有抗高价金属离子的特点。 $C_{10} \sim C_{30}$ 的 α -烯烃磺酸盐可在总矿化度高达 8×10^4 mg/L(其中高价金属离子达 4×10^3 mg/L)的条件下使用。

造纸废料制得的木质素磺酸盐因其成本低、来源广、结构多样、可适用不同地层,越来越引起人们重视。木质素磺酸盐中的酚基丙烷单元,通过醚键和碳碳键组成复杂的结构。针对地层表面和地层流体的特点化学改性后可得到氧化木质素磺酸盐、氯化木质素磺酸盐和羧甲基木质素磺酸盐等。木质素磺酸盐也常作为助表面活性剂整合高价金属离子或通过竞争吸附减少主表面活性剂的损失。

(2)羧酸盐型表面活性剂。

石油羧酸盐属于这一类表面活性剂,它由芳香烃含量低的石油或石油馏分,用氧化法制得^[12]。由油脂下脚料得到的天然混合羧酸盐也属于这一类表面活性剂^[13]。

石油羧酸盐可在较宽的活性剂含量及矿化度范围产生超低界面张力。对于原油 EACN 值较高及油藏水矿化度较低的油田,它的应用局限可以通过和磺酸盐复配加以解决。石油羧酸盐和各种磺酸盐有良好的复配性能。复配体系产生超低界面张力所需的表面活性剂含量及碱度范围比仅用磺酸盐的体系大为拓宽。由于石油羧酸盐价廉且原料易得,复配体系中石油羧酸盐占主要质量分数,因此具有很大的经济价值和应用意义。而且,石油羧酸盐和磺酸盐复配体系可以较快地达到初始超低界面张力,对驱油有利。

由山东大学李干佐教授领导的科研小组从油脂下脚料研制成功的天然混合羧酸盐 SDC 系列驱油剂,成本低,生产过程无污染,具有很高的表面活性和较强的抗钙镁能力,先后应用于大庆油田、胜利油田、新疆油田的室内驱油配方确定,并在中原油田、吉林油田开展现场试验,经济效益十分明显。天然油脂为可再生资源,我国的天然油脂(包括植物油脂和动物油脂)产量很大,据初步统计,油脂下脚料每年 2.5 Mt,亟需进行综合利用的研究和开发^[14]。从天然油脂下脚料制成的天然混合羧酸盐 SDC,脂肪酸含量为 55%~65%,还含有各种极性有机物,其中有些化合物可称之为隐酸,起助表面活性剂作用,在界面活性方面与脂肪酸盐之间有显著的协同效应,为此在使用时该产品有效成份按 100% 计算。SDC 作为驱油用表面活性剂,为了适应不同特性的原油,已形成了系列。由不同种类的油脂下脚料按不同比例搭配制得的天然混合羧酸盐,所含脂肪酸的组成有所不同,性能各有特点,对不同油藏条件、不同特性原油和不同水质均能筛选出最佳配方。天然混合羧酸盐 SDC 能大大降低油水之间的界面张力,选择合适的 SDC 产品得到的 ASP 复合驱油体系,一般能使原油与体系间的界面张力达到 1×10^{-3} mN/m 以下。室内模拟驱油试验显示,由 SDC 组成的驱油体系一般可以提高采收率 20% 以上^[15]。天然混合羧酸盐具有较强的抗钙镁离子的能力。以往人们认为烷基羧酸盐抗钙镁离子沉淀能力较差,近年来我们的研究结果使这一认识发生了变化,即单一品种的烷基羧酸盐的抗钙镁离子能力较差,但由油脂下脚料制成的天然混合羧酸盐 SDC 具有较强的抗钙镁离子能力。在钙镁离子浓度小于 350 mg/L 时,SDC 驱油体系的油水界面张力均能达到超低,这可以使 SDC 能适用于大多数油田。对于高矿化度和高二价离子浓度的水质,需要复配磺基甜菜碱(DSB)。例如,在中原油田,加入极少量 DSB 后,SDC 驱油体系

可以抗耐的钙镁离子浓度达 5000 mg/L,水的总矿化度高达 15%。另外,天然混合羧酸盐 SDC 具有很好的耐温效果,研究表明,在温度低于 250℃ 时,SDC 能够正常发挥作用。由于天然混合羧酸盐价格低廉,各项性能优越,目前已经越来越受到国内外的广泛关注。

根据非离子表面活性剂含有聚氧乙烯基团,具有抗盐、抗多价金属离子的特点,将阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂复配,可以满足耐高温和高矿化度的条件。非离子组分一般选择脂肪醇、烷基、烷基芳基或硫醇的聚氧乙烯醚。但是阴离子和非离子表面活性剂在地层运移过程中可能发生严重的“色谱分离”现象,导致复配失效,解决方法是将非离子和阴离子基团设计在同一个表面活性剂中。目前的阴离子-非离子结合型表面活性剂主要有:非离子-磷酸酯盐(AEP)、硫酸酯盐(AES)、羧酸盐(AEC)和磺酸盐(AESO)。这类表面活性剂的抗盐性随聚氧乙烯数的增加而增强,一般可在矿化度 1×10^5 mg/L、高价金属离子含量 2×10^4 mg/L 的条件下使用,抗盐能力顺序为: AESO > AES > AEC > AEP。

另外,由于提高阴离子表面活性剂的分子量可以改善抗矿盐能力,从而促进了聚合型阴离子表面活性剂发展和在三次采油中的应用。如磷酸酯共聚物、萘磺酸甲醛缩合物等,具有较高的抗二价金属离子能力和较低的油水界面张力。以裂解轻油为原料先磺化再缩合制得石油磺酸盐甲醛缩合物,由于缩合物中含有多个亲水磺酸根,增强了抗钙镁能力,而且可以使油水界面张力达 10^{-2} mN/m 数量级。由此可见,聚合是提高阴离子表面活性剂抗矿盐能力的重要途径。

除了以上几类阴离子表面活性剂,磺基甜菜碱类的两性表面活性剂在三次采油中的应用也逐渐受到关注。由于油藏中的间隙水含有大量多价金属离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,这些金属离子一般可以与磺酸盐或羧酸盐类的阴离子表面活性剂发生作用,生成沉淀,从而使其失去表面活性。许多美国专利报道了磺基甜菜碱在三次采油中的应用^[16]。这种表面活性剂在二价金属离子含量大的高盐水基介质中,对于降低油/水界面张力很有效,而且还有良好的乳化和增溶性质。更重要的是,磺基甜菜碱分子结构中既具有强酸根基团,又有季胺盐阳离子极性基,它们与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂都具有良好的相容性,而且有很好的协同效应。可以认为,磺基甜菜碱是三次采油用表面活性剂发展的一个新方向。



二甲基亚砜的生产与消费

梁轶

(山西焦化股份有限公司技术中心,山西洪洞 041606)

摘要 分析了国内外二甲基亚砜的消费市场情况,介绍了二甲基亚砜的生产工艺,对国内发展二甲基亚砜生产技术提出了合理建议。

关键词 二甲基亚砜 市场 生产

Abstract The domestic and foreign consumption market of dimethylsulfoxide was analyzed. The production processes of dimethylsulfoxide were introduced. Reasonable suggestions on development of dimethylsulfoxide in China were presented.

Keywords dimethylsulfoxide market production

1 产品概述

二甲基亚砜(DMSO)是一种非质子极性溶剂。由于它对化学反应具有特殊溶媒效应对许多物质的溶解特性,一向被称为“万能溶媒”。它具有消炎、止痛、利尿、镇静和促进伤口愈合的功能,对肌体具有很强的渗透能力和对其他药物的携带、增效作用。因此,DMSO在石油、化工、医药、电子、合成纤维、塑料、印染等行业中广泛用作溶剂。特别是随着医药行业中氟哌酸、氟嗪酸等喹诺酮类新型抗菌素药物及中间体氟氯苯胺等生产的发展,对DMSO的需求量在逐年增长。近些年来,由于国外第三代喹诺酮

类抗菌药物的发展,加之DMSO应用领域的不断扩展,使其市场需求量也在逐年增长。特别是印度、韩国、日本等亚洲国家DMSO需求量的增长,给我国DMSO出口带来生机。前几年亚洲DMSO市场基本由法国和美国产品占据,由于我国DMSO产品质量的提高以及产品价格及地理位置上的优势,完全有占领亚洲市场的可能性。特别是“9·11”事件之后,美国斥资10亿美元采购杀菌药物,用于杀灭炭疽菌,使得环丙沙星等含氟药品畅销一时,作为含氟药物合成的重要溶剂二甲基亚砜也成为国际市场上的畅销产品。

4 结束语

近年来,国家、油田以及许多高等院校和研究所都投入大量的人力、物力和财力研制开发适用于三次采油的聚合物和表面活性剂,其发展表现为以下趋势:

(1)发展在苛刻条件下使用的三次采油用化学品,特别是耐温耐盐和抗高价金属离子的试剂。

(2)扩大产品原料来源,尤其使用天然可再生、可重复利用或环境友好的原料。

(3)注重化学品之间的协同效应,使复配驱油剂的效果大于单一驱油剂。

(4)发挥三次采油用聚合物和表面活性剂的多重效用,拓宽它们的应用范围,使其能在调剖堵水、降粘、破乳等多方面发挥作用。

只要能在聚合物和表面活性剂的开发上取得成功,我国的三次采油事业就一定可以创造辉煌!

参考文献

- [1] 李干佐,郭荣等.微乳液理论及其应用.北京:石油工业出版社.1985.207
- [2] 王德民等.石油学报.2000,21(5):45
- [3] 孔柏岭等.石油勘探与开发.1998,25(6):67
- [4] 孔柏岭.西南石油学院学报.2000,22(1):66
- [5] 罗开富等.油田化学.1999,16(3):283
- [6] 王中华.陕西化工.1998,27(2):19
- [7] 王中华.杭州化工.1998,28(2):9
- [8] 周晖等.油田化学.1997,14(3):252
- [9] Krumrine PH et al.SPE 11778,1983
- [10] 牟建海等.化工科技市场.2000,23(7):17
- [11] 姚福林等.化学工程师.1989,(1):4
- [12] 黄宏度等.油田化学.1991,8(3):235
- [13] 李干佐等.油田化学.1999,16(1):57
- [14] 常致成.油基表面活性剂.北京:中国轻工业出版社.1998
- [15] Li GZ et al.Colloids Surf.A 2000,173:219
- [16] USP 4216097,USP4193452,USP4259191

收稿日期:2001-12-11

【作者简介】牟建海,男,1975年生,山东大学在读博士研究生,主要从事表面活性剂缔合结构和三次采油研究,发表论文20余篇。联系电话:0531-8564750。