

新型双磷酸盐型表面活性剂驱油可行性研究

陈刚¹,袁巍华¹,王鹏¹,许人军²,杨晓龙³

(1. 西安石油大学化学化工学院,陕西 西安 710065;2. 西安市轻工业研究所,陕西 西安 710060;3. 北京鸿威石油工程技术服务有限公司,北京 100002)

摘要:目前在高含水油藏开发中,常用驱油措施存在驱油效率低、采出液油水分离困难、污水处理成本高等问题。为此,对新型双磷酸盐型 HWSX-1 表面活性剂作为驱油剂的可行性进行研究,对其界面活性、稳定性、乳化性能和驱油性能进行实验分析。结果表明:HWSX-1 表面活性剂质量分数在 0.1% ~ 0.5% 范围内时界面张力在 10^{-2} mN/m 量级,界面张力最小为 0.010 9 mN/m,有利于通过降低界面张力提高驱油效率;该表面活性剂稳定性良好,长期放置界面张力不发生明显变化,可满足作为驱油剂在油藏中长时间运移的要求;其质量分数和水油比均对乳化性能有显著影响,乳化能力随其质量分数增加而增大;乳化能力强的同时,乳化液析水较快,破乳后析出水较为清澈且界面清晰,有利于表面活性剂驱油后的油水分离。驱油实验结果显示,0.2% 表面活性剂溶液可提高驱油效率 12.7%。

关键词:表面活性剂 驱油 界面张力 乳化

中图分类号:TE357 **文献标志码:**A

Feasibility study on a new type of phosphate surfactant as oil-displacing agent

CHEN Gang¹, YUAN Weihua¹, WANG Peng¹, XU Renjun², YANG Xiaolong³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China;

2. Xi'an Light Industry Research Institute, Xi'an 710060, China;

3. Beijing Hongwei Petroleum Engineering Technology Service Co., Ltd. Beijing 100002, China)

Abstract:For a new type of phosphate surfactant, named as HWSX - 1, as oil - displacing agent, it was carried out performance studies on interfacial activity, stability, emulsifying property and displacement performance. The results showed that when HWSX - 1 surfactant concentration is within the range of from 0.1% to 0.5%, the interfacial tension (IFT) is within the order of 10^{-2} mN/m, having the minimum IFT of 0.010 9 mN/m. And then the surfactant has good stability and no obvious change of IFT after long - term placement, which can benefit to enhanced oil recovery by reducing IFT. The surfactant concentration and the water - oil ratio both affect significantly the emulsion performance. The emulsifying capacity increases with an increase of the concentration. The water and oil - water interface after emulsion broken are clean and clear, which is benefit to oil - water separation after surfactant flooding. The displacement test results showed that an oil recovery rate of 12.7% can be enhanced by 0.2% concentration of surfactant solution.

Key words:surfactant; oil - displacing; interfacial tension; emulsion

我国油田先后进入了高注入水开采期,采出液含水率高,且新增探明储量增加缓慢,勘探难度和采收成本逐年增加。因此控制采出液含水率,提高原油采收率,可以有效提高油田的经济效益^[1~2]。我国各大油田经过多年注水开发,水驱后仍有 50% ~ 70% 的地质储量未被动用,高效开发油藏成为亟待解决的问题。目前的调驱、聚合物驱、二元驱等增产措施有许多难以解决的问题,因采出液中较高质量

分数的聚合物导致油水乳液的稳定性很高,油水分离困难,严重影响采出液的脱水和原油的运输,含有

收稿日期:2017-11-18;改回日期:2018-01-06。

第一作者简介:陈刚(1977—),教授,博士,研究方向为绿色油田化学。E-mail:gangchen@xsys.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(21306149);陕西省自然科学基金项目(2017JQ2041)。

高浓度聚合物的污水处理成本也很高^[3,4]。表面活性剂可以降低油水界面张力,增加岩石表面水润湿性,取代原油吸附在岩石表面,加强毛细作用,分散油滴,减弱原油组分间相互作用。同时在合理的浓度范围内,可实现较高的洗油效率和较低的乳化程度^[5-7]。因此,表面活性剂驱油成为低渗透油田提高驱油效率的重要方法^[8-11]。为了提高油井产量、进一步提高驱油效率,开展了表面活性剂驱的研究与应用工作。根据我国西部油田地质特点、原油物性,研发了用于提高驱油效率的新“双子型”磷酸盐表面活性剂。该表面活性剂适应范围广、活性高、无碱、耐盐、抗温、对地层无伤害;在低渗油藏内渗流效果优良,在渗透率为(0.1~1.0)×10⁻³ μm²的条件下,其透过率可达到99.5%;解决了传统表面活性剂在使用过程中岩石表面润湿性周期性反转的难题。

本工作以HWSX-1表面活性剂的界面张力以及乳化能力的评价展开,优选条件进行驱油模拟实验,为现场应用提供技术参数。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HW表面活性剂(HWSX-1北京某石油工程技术服务有限公司,工业级)、西部某油田原油及采出水、XZD-5型旋转液滴界面张力仪(北京哈科实验仪器厂)。HW系列表面活性剂基本结构如图1所示,其基本理化指标见表1。

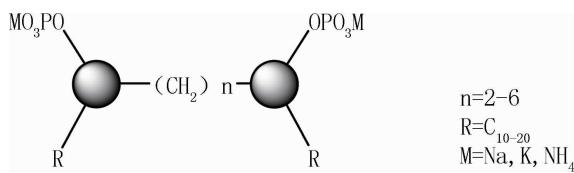


图1 HW系列表面活性剂基本结构

表1 HWSX-1表面活性剂基本理化指标

参数	指标
游离碱含量(1.0%溶液),mg/g	0.00
闪点,℃	>90
界面张力(0.2%溶液),mN/m	0.9×10 ⁻²
洗油效率(0.2%溶液),%	15
乳化综合指数,%	93
OP和NP含量	0.00

1.2 原油族组分分析

根据石油天然气行业标准SY/T 5119-1995《岩石可容有机物和原油族组成柱层析分析方法》

对实验用原油的族组分进行了分析^[12]。

1.3 界面张力测定方法

使用XZD-5型旋转液滴界面张力仪测定驱油剂的界面张力。在60℃恒温条件下将注好油滴的离心管装入仪器的旋转轴内,长轴(离心管轴向)直径记作L,短轴(离心管径向)直径记作D,调节转速观察液滴变化在L/D≥4时,记录D的数据并计算该溶液体系界面张力,公式如下^[13]:

$$\gamma = 1.22310^3(\rho_B - \rho_A)(KD)^3(60000/R)^{-2} \quad (1)$$

式中:K为放大系数,0.24;D为液滴直径,mm;R为仪器最终转速,r/min;ρ_B、ρ_A为液体A、B的密度,g/mL。

1.4 表面活性剂吸附实验

天然岩心砂粉碎后过100目筛,在105℃下干燥至恒重,待用。采用注入水配制一系列质量分数的表面活性剂溶液,将表面活性剂溶液和岩心砂按一定的固液比加入100 mL锥形瓶中,振匀后密封并置于60℃下恒温12 h后倒入离心管,在3 000 r/min的转速下离心10 min后取出离心管中上层清液按照1.3步骤测定其与原油样品的界面张力。

1.5 表面活性剂乳化和驱油能力评价

用50 mL的具塞量筒,将不同质量分数的驱油剂与原油分别以1:1、1:2、1:3、1:5、1:10、1:20体积比混合,上下震荡50下,60℃恒温下用秒表测定原油乳化液析水50%时所用时间。驱油实验参照文献报道方法进行^[13],所用人造均质岩心参数如表2所示。所用水油分别为西部某油田采出水和原油,注入表面活性剂溶液段塞为0.5 PV。

表2 驱油用人造均质岩心基本参数

编号	长度/cm	截面直径/cm	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)
1	25.1	2.5	112.4
2	25.1	2.5	115.3
3	25.1	2.5	108.5
4	25.1	2.5	113.7
5	25.1	2.5	109.8

2 结果与讨论

2.1 原油族组分分析

对本实验使用的三种原油进行了物性分析,显示该油区产出原油物性基本一致,饱和烃含量高,芳香烃和胶质含量中等,总量在30%左右,沥青质含量较低(见表3);密度和粘度都较高,属于稠油,流动性相对较差,不利于采出。

2.2 采出水离子分析

经过分析,本实验使用的三种采出水中离子含

量有明显差异,表4所示。

表3 实验用油样物性数据

油样	饱和烃/%	芳香烃/%	胶质/%	沥青质/%	粘度(60℃)/(mPa·s)	密度(60℃)/(g·mL ⁻¹)
AB-6	62.14	14.83	14.18	8.85	235.3	0.8149
AB-7	64.52	15.07	17.26	3.15	325.7	0.7903
B-41	63.76	9.63	21.36	5.25	321.3	0.7852

表4 实验用油田采出水离子分析

水样	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺ /K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	矿化度
AB-6	34.5	386.3	48 876.3	478.2	26 996.7	5 184.5	487.8	89 798.8
AB-7	211.8	1 483.0	124 487.4	1 098.6	65 680.3	8 218.5	185.0	197 998.4
B-41	149.2	1 368.5	4 561.1	165.7	5 787.6	638.9	49.8	19 284.5

2.3 表面活性剂的界面活性

水驱油藏原油的采收率是水驱波及系数与洗油效率的乘积。用注表面活性剂的方法可降低界面张力,以此降低残余油饱和度来提高微观驱油效率。采用不同原油对应的采出水配制质量分数为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%的HWSX-1表面活性剂溶液,测定与上述三种原油60℃(油藏温度)下油水界面张力,结果如图2所示。由图可见,质量分数在0.1%~0.5%时油水界面张力值稳定在10⁻² mN/m量级。随着质量分数的增加,HWSX-1表面活性剂溶液与AB-6井原油的界面张力呈现先减小后增大再减小的趋势,但整体变化不大,质量分数0.2%时界面张力最小,为0.0134 mN/m;HWSX-1表面活性剂溶液与AB-7井原油界面张力呈现先减小后增大的趋势,质量分数0.2%时界面张力最低,为0.0091 mN/m;B-41井原油界面张力呈现先增大后减小再增大的趋势,质量分数0.1%时界面张力最低,为0.0106 mN/m。随着油水界面张力的减小,粘附功将减小,易于水把油从岩石上剥离^[3],该表面活性剂溶液可以显著降低界面张力,且在较宽的质量分数范围界面张力值稳定于10⁻² mN/m量级,适宜作为驱油剂。

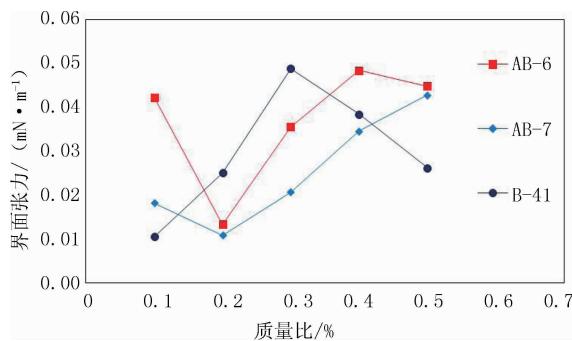


图2 HWSX-1表面活性剂质量分数对油水界面张力的影响

以上结果可见,表面活性剂溶液与不同原油的界面张力差异较大,这主要是由于原油组分的差异所引

起的。研究中所用的三种原油饱和烃含量都较高且含量接近,对界面张力的差异影响较小;芳香烃也是低极性组分,不具有极性官能团,对界面张力的差异影响较小;沥青质为散于原油中且不溶的成分,其含量都较低,对界面张力的差异影响也较小;而胶质是原油中分子量较大的含有氧、氮、硫等元素的多环芳香烃化合物,具有非极性的苯环、烷基等结构,也具有极性的羟基、巯基、氨基、羧基等结构,因此具有一定的表面活性,是原油中的天然表面活性剂,可以与水中的表面活性剂的极性基团通过氢键或者静电相互作用,从而影响界面张力。B-41原油中胶质含量最高,达到了21.36%,并且B-41原油与HWSX-1表面活性剂溶液的界面张力也达到了最低值,由此可见,原油中的胶质是影响界面张力的主要因素。

其次,不同油井采出水的离子含量也有明显差异,B-41井采出水矿化度、钠离子浓度、硬度均最小,AB-6次之,AB-7最大。如图2所示,随着离子浓度和表面活性剂质量分数的增加,油水界面张力呈现增大的趋势,但变化幅度不大,仍在10⁻² mN/m量级,由此可见,该表面活性剂对不同硬度和矿化度的水质均有较好的适应性。

2.4 表面活性剂的老化性能

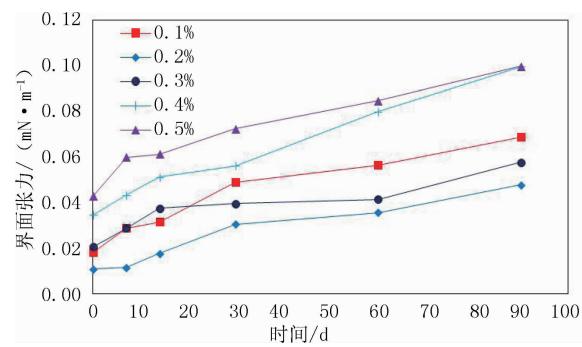


图3 HWSX-1表面活性剂的稳定性

由于表面活性剂驱油时,随水注入地层后将在地层长时间运移,因此需要具有一定的稳定性。将

配制好的质量分数为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%的驱油剂的水溶液放入安瓿瓶中密封,60℃下恒温保存,分别在新配好、第7天、14天、30天、60天、90天取出加入B-41原油,测定与B-41原油的界面张力,结果如图3所示:随着表面活性剂老化时间的延长,各质量分数表面活性剂水溶液的界面张力逐渐提高,但是变化不大,始终保持在 10^{-2} mN/m量级,表明该表面活性剂具有较好的稳定性。

表面活性剂在地层运移时要反复接触原油,因此考察了表面活性剂-原油混合体系老化后界面张力的变化。选取降低界面张力最优质量分数溶液,按照1:1(体积比)将油水置于安瓿瓶中密封,60℃下恒温保存,分别在新配制、第7天、14天、30天、60天、90天取出测定油水界面张力,结果如图4所示:表面活性剂溶液与不同原油的油水界面张力随老化时间的变化趋势与图3所示结果类似,整体呈现略有升高的趋势,但其中也有部分波动。对于三种原油,其界面张力值均在在初始时最小。

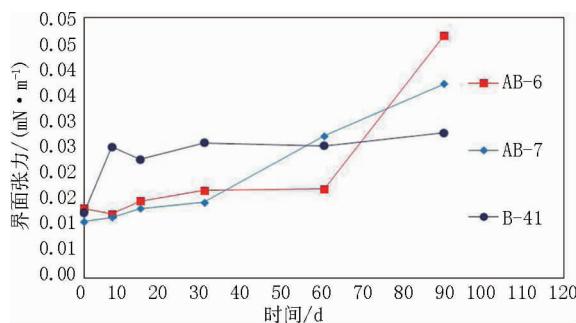


图4 HWSX-1表面活性剂与原油共同老化时界面张力的变化

2.5 表面活性剂在岩心上的吸附性

在60℃恒温下,表面活性剂溶液在岩心砂上吸附之后,测定其与B-41的界面张力,结果如图5所示:界面张力随着固液比的升高而升高,在低质量分数表面活性剂溶液中尤为突出,而在高质量分数溶液中界面张力虽有所上升,但幅度不大。质量分数在0.3%及以上时,在所实验范围内界面张力仍保持在 10^{-2} mN/m量级。由此可见,该表面活性剂在岩心砂上吸附较弱,用于驱油则在地层运移时吸附损失小,利于长效作用。

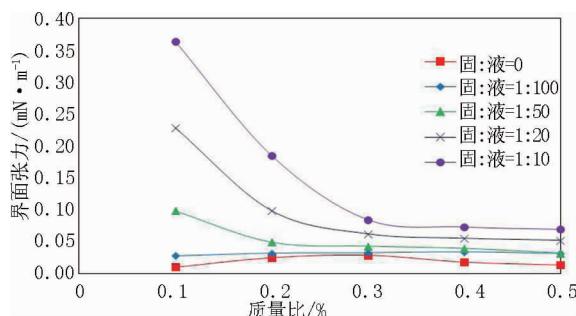


图5 HWSX-1表面活性剂溶液在岩心砂上吸附后界面张力变化

2.6 表面活性剂的乳化性能

用50 mL的具塞量筒,将不同质量分数的表面活性剂与三种原油分别以体积比1:1、1:2、1:3、1:5、1:10、1:20的比例混合,上下震荡50次,60℃恒温下用秒表测定原油乳化液析水50%的时间。结果显示0.1%~0.5%的HWSX-1表面活性剂均能与不同体积比的原油形成乳液,既具有较好的乳化能力,同时该乳液体系析水较快,因此考察了其质量分数和油水比例对原油乳化液析水50%时间的影响。对AB-6井原油的乳化液析水50%时间影响结果如图6所示,该体系的析水50%时间整体趋势随水油比和驱油剂质量分数变化的规律不明显,析水50%时间最长的是质量分数为0.4%、水油比为1:5,半衰期达到950.0 s。

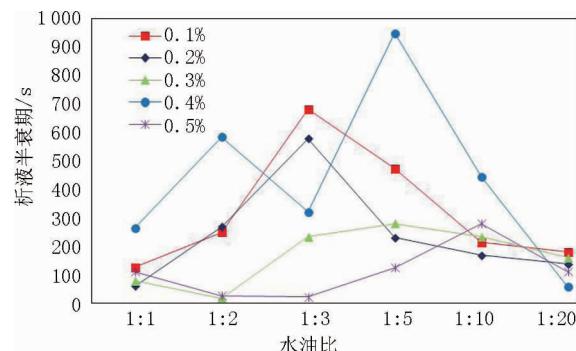


图6 表面活性剂质量分数和水油比对AB-6井原油析液半衰期影响

油样加入0.4%驱油剂,放置相同时间后的析水现象如图7所示,从左至右依次为水油比1:1至1:20。从图中明显看出,放置相同时间后乳化液析水50%时间长的油样,油水界面分层不明显,仍有大量絮状物存在。水油比越高,分离界面越清晰,水油比越低,分离界面越模糊并含有少量乳状物。



图7 0.4% HWSX-1表面活性剂与AB-6井原油乳化后析水结果

对 AB - 7 井原油的乳化液析水 50% 的时间影响结果如图 8 所示。表面活性剂质量分数为 0.3%、油样水油比 1:5 时, 析水时间最长, 达到 1 466.6 s。表面活性剂质量分数为 0.3%, 不同水油比震荡后放置相同时间后的析水现象如图 9 所示, 从左至右依次为水油比 1:1 至 1:20。从图中明显看出, 水油比越高, 分离界面越清晰, 水油比越低, 分离界面越模糊并含有少量乳状物。

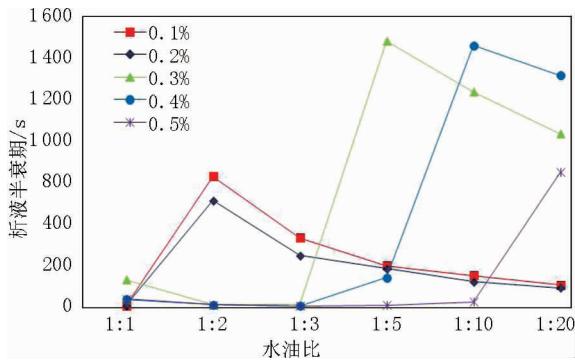


图 8 表面活性剂质量分数和水油比对 AB - 7 井原油析液半衰期影响



图 9 0.3% HWSX - 1 表面活性剂与 AB - 7 井原油乳化后析水结果

对 B - 41 井原油的乳化液析水 50% 的时间影响结果如图 10 所示。由图可看出, 表面活性剂质量分数为 0.5%、油样水油比 1:3 时, 析水时间最长, 达到 319.4 s。表面活性剂质量分数为 0.5%, 不同水油比震荡后放置相同时间后的析水现象如图 11 所示, 从左至右依次为水油比 1:1 至 1:20。从图中明显看出, 油水分离后界面清晰, 水中清澈。

由上乳化实验可见: HWSX - 1 表面活性剂对原油乳化能力强, 且乳液不稳定, 在较短时间内可恢复油水分离状态, 可见 HW 表面活性剂用于驱油后采出液容易破乳, 有利于生产中快速油水分离。

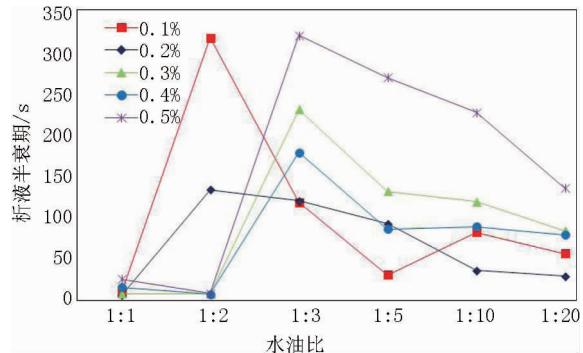


图 10 HWSX - 1 表面活性剂质量分数和水油比对 B - 41 井原油析液半衰期影响



图 11 0.5% HWSX - 1 表面活性剂与 B - 41 井原油乳化后析水结果

2.7 驱油实验

用采出水配制不同质量分数的 HWSX - 1 表面活性剂溶液, AB-7 井原油饱和岩心, 考察了表面活性剂质量分数对驱油效果的影响, 结果如表 5 所示: 增大表面活性剂质量分数可以提高驱油效率, 质量分数为 0.2% 时驱油效率达到了 12.7%, 进一步提高表面活性剂质量分数驱油效率仍有提高, 但是提高幅度不大, 考虑到地层水的稀释作用、驱油效果和药剂成本, 现场应用时驱油剂质量分数为 0.15% ~ 0.25% 为宜。

表 5 不同质量分数的 HWSX - 1 表面活性剂驱油效果 %

表面活性剂质量分数	驱油效率		
	水驱	化学驱	最终
0.1	52.3	6.7	59.0
0.2	53.1	12.7	65.8
0.3	53.4	12.8	66.2
0.4	51.5	12.8	64.3
0.5	50.6	13.1	63.7

3 结论

(1) HWSX-1 表面活性剂质量分数在 0.1% ~

0.5% 范围内时界面张力在 10^{-2} mN/m 量级, 最小为 0.0120 mN/m;

(2) HWSX-1 表面活性剂溶液 60℃下保存 90 天界面张力略有提高,但是其变化不大,始终保持在 10^{-2} mN/m 量级,表明该表面活性剂具有较好的稳定性,利于作为驱油剂在储层中长时间运移;

(3) HWSX-1 表面活性剂具有较好的乳化能力,且析水较快,驱油后采出液容易破乳,有利于生产中快速油水分离;

(4) HWSX - 1 表面活性剂溶液具有较强的驱油能力,质量分数为 0.2% 时驱油效率达到了 12.7%,综合考虑地层水的稀释作用、驱油效果和药剂成本等因素,现场应用时以 0.15% ~ 0.25% 的质量分数为宜。

参考文献：

- [1] 樊平天,许金良,陈刚,等.延长油田低效油藏高效开发技术的思考[J].石油化工应用,2012,31(6):76-80.
 - [2] 张明丽.关于鄂尔多斯盆地石油及油气开发的研究[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(7):193.
 - [3] 赵国玺,朱瑶.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版社,2003:356-382.

- [4] 曹绪龙,王得顺,李秀兰.孤岛油田西区复合驱界面张力研究[J].油气地质与收率,2001,8(1):64–66.
 - [5] 崔正刚,邹文华.重烷基苯磺酸盐的合成以及在提高石油采收率中的应用[J].华东理工大学学报,1999,25(4):339–346.
 - [6] 郭伟,胡星琪,文新华.新型表面活性剂Gemini研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(3):24–29.
 - [7] 肖啸,宋昭峰.低渗透油藏表面活性剂降压增注机理研究[J].应用化工,2012,41(10):1796–1798.
 - [8] 冯海柱,程武刚,陈刚,等.生物表面活性剂提高采收率技术室内研究[J].当代化工,2015,44(2):243–248.
 - [9] 肖啸.低渗透油田表面活性剂驱优化研究[J].精细与专用化学品,2013,21(6):8–10.
 - [10] 高峰,宋昭峰.低渗油田表面活性剂驱油机制[J].中国石油大学学报(自然科学版),2012,36(4):160–165.
 - [11] 李干佐,顾强,毛宏志.天然混合羧酸盐驱油剂在中原油田的应用[J].油田化学,2000,17(4):346–347.
 - [12] 地质矿产部石油地质中心实验室,石油勘探开发科学研究院实验中心.SY/T5119–1995岩石可容有机物和原油族组成柱层析分析方法[S].北京:中国石油天然气总公司,1995.
 - [13] 陈刚,宋莹盼,唐德尧,等.表面活性剂驱油性能评价及其在低渗透油田的应用[J].油田化学,2014,31(3):410–413.

(编辑 韩 枫)

(上接第 72 页)

- [3] 吴宝华,李庆章,刘广东,等.高一区薄互层鲕粒灰岩油藏二次开发方式探索[J].特种油气藏,2007,14(6):55-57.
 - [4] 熊斌,张红玲,何顺利,等.高一区驱油效率影响因素实验研究[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2011,13(1):17-18.
 - [5] 袁晓俊.低渗高凝油藏注水吞吐开发模式的应用[J].石油化工应用,2012,31(3):12-14.
 - [6] 胡雅初,郭和坤.低渗透油田吸渗驱油微观机理[J].特种油气藏,1998,5(4):16-20.
 - [7] 杨满平,李志平,王正茂.油气层渗透率变化影响因素研究[J].特种油气藏,2003,10(6):39-41.
 - [8] 尹洪军,何应付,王庆霞,等.运用摄动边界元法研究非均质油藏稳定渗流[J].特种油气藏,2004,11(1):37-40.
 - [9] 林承焰,谭丽娟,于翠玲.论油气分布的不均一性(I)[J].岩性油气藏,2007,19(2):16-21.
 - [10] 林承焰,谭丽娟,于翠玲.论油气分布的不均一性(II)[J].岩性油气藏,2007,19(3):14-22.
 - [11] 关利群,屈红军,胡春花,等.安塞油田H区块长6油层组储层非均质性与含油性关系研究[J].岩性油气藏,2010,22(3):26-30.
 - [12] 刘文超.码头庄油田储层非均质性及其与剩余油分布的关系[J].岩性油气藏,2012,24(2):111-116.
 - [13] 于天忠,张建国,叶双江,等.辽河油田曙光84块超稠油藏水平井热采开发技术研究[J].岩性油气藏,2011,23(2):11-15.

(6):114-118.

- [14] 张迎春,赵春明,刘歆,等. 水平分支井技术在渤海稠油油田开发中的应用[J]. 岩性油气藏,2011,23(1):118-122.
 - [15] 任芳祥,孙洪军,户昶昊. 辽河油田稠油开发技术与实践[J]. 特种油气藏,2012,19(1):39-41.
 - [16] YANG Liqiang, ZHOU Dasheng, SUN Yuhuan. SAGD as follow-up cyclic steam stimulation in a medium deep and extra heavy-oil reservoir[R]. SPE 104406, 2006.
 - [17] 张方礼,张鹰,曹光胜,等. 辽河油区热采稠油Ⅱ、Ⅲ类储量蒸汽驱、SAGD 长远规划及先导试验部署[J]. 特种油气藏, 2012,19(1):39-41.
 - [18] 余雷,薄岷. 辽河油田热采井套损防治新技术[J]. 石油勘探与开发,2005,32(1):108-114.
 - [19] 赵艳宁,马小丽,逯建华. 八面河油田套损原因浅析及防治对策[J]. 天然气与石油,2013,31(6):60-62.
 - [20] 黄祥峰,张光明,曹畅,等. 水泥环性质对套管强度影响的有限元分析[J]. 天然气与石油,2012,30(4):62-65.
 - [21] 杨平阁,付玉红. 辽河油田热采井套损机理分析与治理措施[J]. 石油钻采工艺,2003,25(增刊):72-74.
 - [22] 姜杰,宫汝祥,李敬松,等. 稠油水平井多元流体吞吐井间窜流规律研究[J]. 天然气与石油,2014,32(5):45-48.

(编辑 韩 枫)