

弱碱三元复合体系性能研究

赵磊¹, 蒲万芬^{1*}, 刘锐¹, 闫召鹏¹, 李织宏², 辜炯益¹

(1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川成都610500;

2. 新疆油田公司实验检测研究院, 新疆克拉玛依834000)

摘要:模拟新疆油田采油二厂油藏条件,利用碳酸钠、石油磺酸盐(KPS)以及梳形聚合物(KYPAM)配制弱碱三元复合体系(ASP)。评价了弱碱ASP的增黏性、界面张力及其稳定性;利用流变仪评价弱碱ASP剪切性能;同时测量了弱碱ASP的水动力学尺度。物理模拟实验对比相同黏度SP体系和弱碱ASP体系在不同渗透率岩心下的注入性。结果表明,AP体系的黏度比相同浓度碱和聚合物的ASP体系的黏度低;AS体系界面张力比相同浓度碱与表面活性剂的ASP体系界面张力小;且ASP在老化过程中黏度略微升高而界面张力保持稳定;ASP剪切后黏度保持率大于90%,剪切对体系弹性模量损失严重;1.0% Na₂CO₃、0.3% KPS和0.1% P的ASP体系水动力学尺度为0.45~0.50 μm。岩心驱替实验表明,同黏度的ASP三元体系与AP二元体系,三元体系注入性明显较二元体系差。

关键词:弱碱三元复合体系;界面张力;水动力学尺度;注入性

中图分类号:TE357.46

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0122-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.030

Performances of alkalescent alkaline/surfactant/polymer system

ZHAO Lei¹, PU Wan-fen¹, LIU Rui¹, YAN Zhao-peng¹, LI Zhi-hong², GU Jiong-yi¹

(1. School of Petroleum and Gas Engineer, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. China Research Institute of Experiment and Detection, Karamay 834000, China)

Abstract: The alkalescent alkaline/surfactant/polymer (ASP) system is prepared by using Na₂CO₃, petroleum sulfonate and comb polymer as raw materials based on reservoir condition of the 2nd oil production plant in Xinjiang oilfield. The viscosity, interfacial tension and long-term stability of the alkalescent ASP are investigated. The shearing performance of the alkalescent ASP is measured. And the hydrodynamic scale of the ASP system is also investigated. Core displacement experiments are carried out to evaluate the injection ability of the same viscosity of SP and ASP system. The results show that the viscosity of AP system is lower than that of ASP system with the same concentration of polymer and surfactant. The interfacial tension of AS is lower than that of ASP with the same concentration of Na₂CO₃ and surfactant. The viscosity of ASP has increased slightly and the interfacial tension has remained stable during the aging process. The ASP viscosity retention rates are more than 90% after shearing. And the elastic modulus of ASP suffers substantial loss due to shearing action. The hydrodynamic scale of ASP including 1.0% Na₂CO₃, 0.3% KPS and 0.1% polymer, is 0.45-0.50 μm. Core displacement experiments demonstrate that the injection ability of the ASP is obviously worse than that of AP.

Key words: alkalescent alkaline/surfactant/polymer; interfacial tension; hydrodynamic scale; injection ability

三元复合驱技术是20世纪80年代发展起来的三次采油方法^[1]。由于其“高成本、高风险”问题,国外对三元复合驱技术的支持只限于基础理论研究和驱油用表面活性剂及聚合物的开发研制方面^[2-4]。而国内大庆油田等已经开始了矿场实验或者工业化应用^[5]。室内和矿场研究表明三元复合驱采收率可在水驱的基础上提高20%以上^[6]。

弱碱三元复合体系主要通过降低油层的渗透率和增加注入水的黏度改善油水流动度比,增大水驱波及体积,同时降低油水界面张力,提高洗油效率^[7-9]。目前,关于弱碱三元复合体系的研究已经有所报道^[10-13],但是关于弱碱ASP体系的适应性研究较少。笔者模拟新疆油田采油二厂油藏条件,

研究了弱碱ASP的增黏性、界面张力以及长期稳定性;评价了弱碱ASP的剪切性能;同时测量弱碱ASP的水动力学尺度。岩心驱替实验对比了相同黏度的二元体系和弱碱三元体系的注入性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:KYPAM,相对分子质量为1500万,有效固含量为91.39%,水解度为20%,北京恒聚化工集团有限公司生产;KPS,有效质量分数为35.03%,油田自制;碳酸钠、氯化钠,均为分析纯;实验用油为新疆油田采油二厂脱气原油,原油酸值为0.09 mg(KOH)/g;实验用水为新疆油田采油二厂注入水;实验用露头

收稿日期:2016-01-14

基金项目:“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室开放基金(PLN1417)

作者简介:赵磊(1991-),男,在读硕士生,主要从事化学驱提高采收率理论及技术研究,zl4290041991@163.com;蒲万芬(1961-),女,教授,从事化学驱提高采收率理论及技术研究,通讯联系人,pwf58@163.com。

岩心参数如表1所示。

表1 岩心参数

岩心编号	长/cm	直径/cm	孔隙度/%	渗透率/mD
1	7.046	3.794	16.75	856.83
2	6.992	3.782	16.80	830.29
3	7.032	3.722	15.29	932.74
4	7.012	3.814	17.10	868.68

仪器:DV-III型Brooker黏度计,美国Brookfield公司生产;JB-1A搅拌器,上海精密科学仪器有限公司生产;DGM-III驱替物理模拟装置,海安石油科研仪器公司生产;TX500TM旋转滴超低界面张力仪,美国科诺工业有限公司生产;HAAKE Mars-III流变仪,德国赛默飞世尔公司生产。

1.2 实验方法

参照中国石油行业标准SY/T 5862—20《驱油用聚合物技术要求》,于35℃测试黏度。按照石油行业标准SY/T 5370—1999《表面及界面张力测定方法》,采用TX-500TM旋转滴超低界面张力仪于35℃测试体系的界面张力。于35℃测定弱碱ASP剪切前后黏弹性能,设定应变为6%,在0.006~10 Hz范围对体系进行动态频率扫描。按照国标GB/T 29022—2012《动态光散射法》测量聚合物、AS体系、弱碱ASP体系的水动力学尺寸。

1.3 注入性实验

注入性实验流程如图1所示,实验温度为35℃。将饱和注入水的露头岩心放入岩心夹持器,以1 mL/min的速度注入水,压差稳定后,向岩心中注入弱碱ASP体系7PV,记录岩心两端压力。更换岩心及注入体系,重复以上步骤。

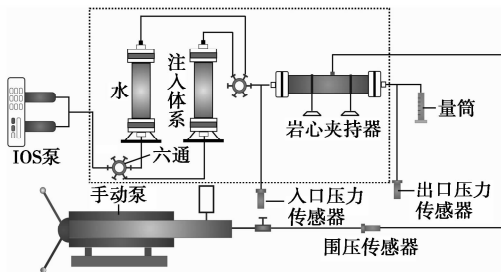


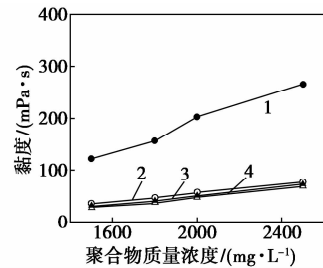
图1 体系注入性实验流程

2 结果与讨论

2.1 弱碱三元复合体系的增黏性

AP二元体系的增黏性如图2所示。由图2可知,加碱后聚合物黏度急剧降低,且碱的质量浓度越

大,聚合物增黏性越差,表明 Na_2CO_3 对聚合物增黏性影响巨大。2 000 mg/L聚合物溶液黏度约为200 mPa·s,加入0.8% Na_2CO_3 后,AP二元体系黏度约为50 mPa·s。此外,碱的质量浓度增加到10 000 mg/L和12 000 mg/L后,AP二元体系的黏度下降幅度不大。聚合物体系中加入 Na_2CO_3 相当于加入了一价离子(Na^+),由于KYPAM没有缔合基团,阳离子屏蔽了羧基,导致黏度急剧降低^[14]。

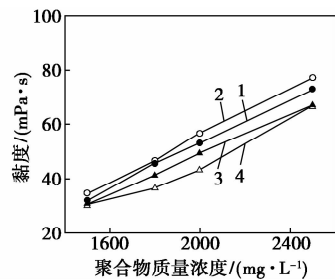


1—P;2—8 000 mg/L Na_2CO_3 AP;

3—10 000 mg/L Na_2CO_3 AP;4—12 000 mg/L Na_2CO_3 AP

图2 AP二元体系增黏性

AP二元体系中加入0.25% KPS后形成弱碱ASP三元体系,弱碱ASP的增黏性如图3所示。由图3可知,0.25% KPS的弱碱ASP的黏度较AP的黏度略有升高。由于弱碱和表面活性剂发生相互作用,弱化了碱对聚合物黏度的影响;同时表面活性剂在较高浓度下形成胶束,与聚合物存在超分子作用,宏观上表现为黏度的略有升高。



1—8 000 mg/L Na_2CO_3 AP;2—8 000 mg/L Na_2CO_3 ASP;

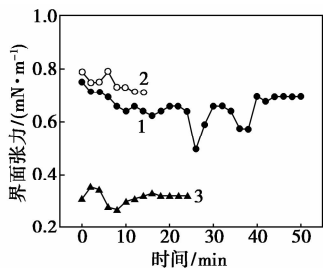
3—10 000 mg/L Na_2CO_3 ASP;4—12 000 mg/L Na_2CO_3 ASP

图3 弱碱ASP体系的增黏性

2.2 弱碱三元复合体系降低界面张力性能

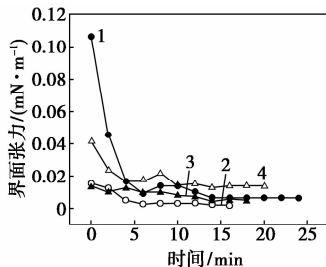
表面活性剂、AS和ASP与原油动态界面张力分别如图4~6所示。由图4、图5可以看出,KPS溶液与原油形成 10^{-1} mN/m的界面张力,1.0% Na_2CO_3 的AS与原油形成低界面张力(10^{-2} mN/m)和超低界面张力(10^{-3} mN/m)。表明KPS单剂与原油界面张力较高,而二元体系与原油能形成超低界面张力。表面活性剂与原油界面张力取决于表面

活性剂分子在油水界面上的排列,排列越规整,界面张力越低。原油酸值较低,二元体系与原油形成低界面张力是因为弱碱电离的钠离子压缩石油磺酸盐表面活性剂的极性头周围的双电子层,并插入离子型表面活性剂极性头之间,部分屏蔽极性头之间的电性排斥力,使表面活性剂的界面吸附趋势提高^[15]。



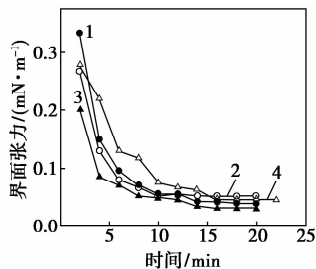
1—0.2% KPS;2—0.4% KPS;3—0.25% KPS

图 4 表面活性剂与原油动态界面张力



1—0.2% KPS,1.0% Na₂CO₃;2—0.25% KPS,1.0% Na₂CO₃;
3—0.3% KPS,1.0% Na₂CO₃;4—0.35% KPS,1.0% Na₂CO₃

图 5 AS 二元体系与原油动态界面张力



1—0.15% P,0.25% KPS,1.0% Na₂CO₃;
2—0.15% P,0.25% KPS,1.2% Na₂CO₃;
3—0.15% P,0.3% KPS,1.0% Na₂CO₃;
4—0.15% P,0.3% KPS,1.2% Na₂CO₃

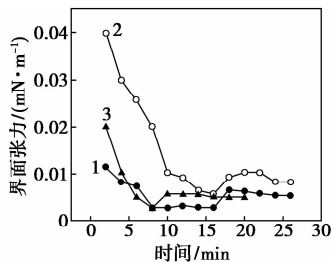
图 6 ASP 与原油动态界面张力

由图 5、图 6 可以看出,弱碱 ASP 与原油界面张力比 AS 与原油界面张力大。这是由于聚合物使溶液的黏度增大,阻碍 KPS 分子在油水界面上的扩散和吸附,使降低油水界面张力能力下降。

2.3 弱碱三元复合体系长期稳定性

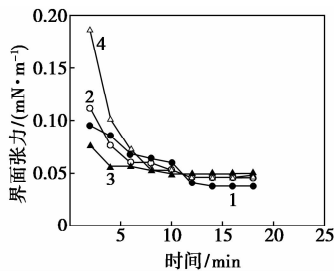
AS、ASP 老化 45 d 的油水界面张力分别如图

7、图 8 所示。由图 7 可知,二元体系老化 45 d 后,AS 与原油仍能形成低界面张力。由图 8 可知,弱碱 ASP 老化 45 d 后,界面张力仍保持较低水平(10⁻² ~ 10⁻¹ mN/m)。表明弱碱 ASP 具有保持降低油水界面张力性能长期稳定性。弱碱 ASP 降低界面张力具有长期稳定性是因为 AS 能够保持长期稳定性能。



1—0.25% KPS,1.0% Na₂CO₃;2—0.3% KPS,1.0% Na₂CO₃;
3—0.30% KPS,1.2% Na₂CO₃

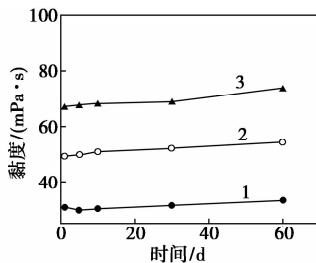
图 7 AS 老化 45 d 的油水界面张力



1—0.15% P,0.25% S,1.0% Na₂CO₃;
2—0.15% P,0.25% S,1.2% Na₂CO₃;
3—0.15% P,0.3% S,1.0% Na₂CO₃;
4—0.15% P,0.3% S,1.2% Na₂CO₃

图 8 ASP 老化 45 d 的油水界面张力

不同聚合物浓度弱碱 ASP 黏度变化情况如图 9 所示。由图 9 可以看出,弱碱 ASP 黏度随老化时间的增加而缓慢增加。这是因为在老化过程中,聚合物在碱性溶液中缓慢水解,微观上表现为流体力学



1—0.15% P,0.25% S,1.0% Na₂CO₃;
2—0.20% P,0.25% S,1.0% Na₂CO₃;
3—0.25% P,0.25% KPS,1.0% Na₂CO₃

图 9 弱碱三元复合体系老化过程黏度行为

体积增加,宏观上表现为体系黏度增加;聚合物与KPS发生缩合作用也会增加体系黏度。然而聚合物在水溶液中会发生氧化反应^[16],使分子链断裂,导致黏度降低。结果表明,弱碱ASP黏度主要受前2种因素影响,且表现出良好的黏度稳定性。

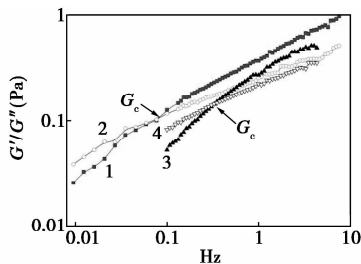
2.4 弱碱三元复合体系剪切性能

弱碱ASP经高速剪切后有较高的黏度是保证复合驱具有流度控制能力的关键。弱碱ASP在3500 r/min高速剪切2 min后的黏度如表2所示。由表2可以看出,弱碱三元复合体系的黏度保留率高达90%以上,表明其抗剪切性能良好。

表2 弱碱三元复合体系剪切前后的黏度

ρ (聚合物)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ (碱)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	原始黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	剪切黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	黏度保 留率/%
1500	10000	26.8	25.3	94.40
	12000	25.7	23.7	92.22
2000	10000	40.3	37.5	93.05
	12000	36.3	33.2	91.46
2500	10000	56.0	50.1	89.46
	12000	54.1	49.7	91.87

弹性模量(储能模量, G')表示体系的弹性能量, G' 具有剪切回复性;黏性模量(耗能模量, G'')表示体系的黏性能量, G'' 表现为一般小分子黏性行为。弹性模量与黏性模量的交点 G_c (交点模量), 定量地表征了复合体系的黏弹性能, G_c 对应的频率向低频靠近表明体系的黏弹性能越显著。剪切后复合体系的黏弹性明显降低, G_c 向高频区靠近, 在 G_c 以后, 剪切前后的黏性模量相当(与剪切前后体系的黏度保留率高度一致, 如表2所示), 而弹性模量出现明显地差异, 表明剪切对体系的弹性模量损失更严重。



1—剪切前 G' ; 2—剪切前 G'' ; 3—剪切后 G' ; 4—剪切后 G''

图10 频率对三元复合体系流变行为影响

2.5 弱碱三元复合体系的水动力学尺度

聚合物、AS、弱碱ASP的静态水动力学尺寸如图11~13所示。KPS在高于临界胶束浓度条件下

形成聚集体,其水动力学尺寸为0.1~0.2 μm , AS水动力学尺度为0.25~0.3 μm 。表明 Na_2CO_3 增加了体系的水动力学尺度。 Na_2CO_3 增加了KPS离子强度,压缩KPS分子的双电层,使分子排布更加紧密。单一聚合物水动力学尺度为0.75~0.8 μm ,弱碱ASP静态水力学尺度为0.5~0.55 μm 。弱碱ASP水动力学尺度小于单一聚合物。因为弱碱压缩聚合物分子链的水化电子层促使分子链蜷曲,使体系流体力学体积减小,并且表面活性剂形成胶束会屏蔽聚合物分子链的羧基,使溶液体系的分子尺度降低。

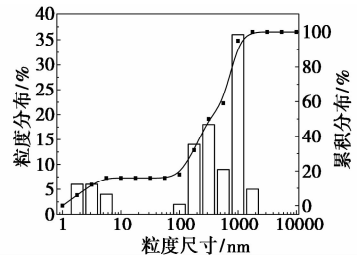


图11 聚合物静态水动力学尺度 (P 0.1%)

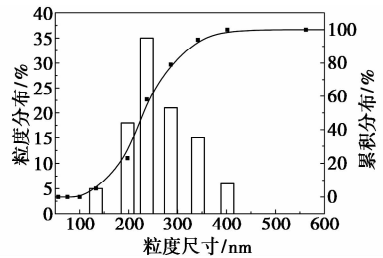


图12 AS静态水动力学尺度 (S 0.3% + 1.0% Na_2CO_3)

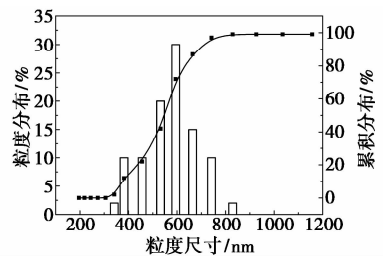


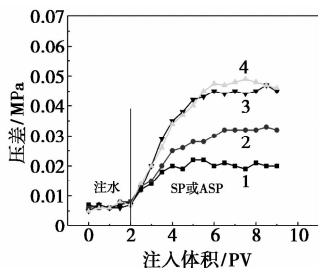
图13 ASP静态水动力学尺度 (P 0.10% + S 0.3% + 1.0% Na_2CO_3)

2.6 弱碱三元复合体系的注入性

为评价三元体系的注入性,用NaCl溶液配制SP与弱碱ASP体系,使SP黏度与弱碱ASP相当,消除黏度对注入性的影响,体系组成及黏度如表3所示。黏度相近的SP与弱碱ASP通过多孔介质时,在渗透率相近的岩心中的注入压差如图14所示。

表 3 体系组成及黏度

Na ₂ CO ₃ /NaCl	w(聚合物)/%	w(表面活性剂)/%	黏度/(mPa·s)
1.4% Na ₂ CO ₃	0.18	0.3	37.5
1.2% Na ₂ CO ₃ + 0.1% NaCl	0.18	0.3	37.8
1.0% Na ₂ CO ₃ + 0.2% NaCl	0.18	0.3	37.6
0.9% NaCl	0.18	0.3	37.6



1—0.18% P, 0.3% S; 2—0.18% P, 0.3% S, 1.0% Na₂CO₃;
3—0.18% P, 0.30% S, 1.2% Na₂CO₃;
4—0.18% P, 0.30% S, 1.4% Na₂CO₃

图 14 SP 二元体系及弱碱 ASP 三元体系的注入压差

由图 14 可知,水驱阶段,注入压差保持稳定;二元体系或弱碱 ASP 注入后,注入压差急剧增大。在注入前 4PV 内,弱碱 ASP 注入压差上升明显较 SP 快,且 1.2% 和 1.4% 弱碱质量分数的 ASP 注入压差大于 1.0% Na₂CO₃ 的 ASP,注入 4PV 二元体系或三元体系后,注入压差又开始保持稳定。这说明弱碱三元体系较二元体系的注入性差,1.2% 和 1.4% Na₂CO₃ 的 ASP 注入性相当,且其注入性明显差于 1.0% 弱碱质量分数的三元体系。这是因为,二元体系表观黏度较水大,且 SP 在注入过程中聚合物与表面活性剂分子会滞留在岩石表面,从而使其注入压差较注水阶段急剧上升,当滞留作用达到一定程度时,注入压差稳定下来。弱碱 ASP 不仅具有二元体系的性质,而且其中的碳酸根离子能与岩石矿物中的钙镁等二价阳离子反应生成垢并沉积在多孔介质表面,随着碱质量分数的增加,生成垢就越多,当碱质量分数达到 1.2% 时,成垢量达到最高值,碱耗也达到最大,使 1.2% 和 1.4% Na₂CO₃ 的 ASP 注入压差相差不多。

3 结论

(1) 弱碱降低了聚合物的增黏性,弱碱和表面活性剂分子相互作用及分子间的超分子作用,导致弱碱 ASP 黏度高于 AP。

(2) 弱碱 ASP 能达到超低界面张力,老化 45 d

后界面张力变化不大;弱碱 ASP 黏度在老化过程中会微弱增加。

(3) 弱碱 ASP 在 3 500 r/min 条件下剪切 2 min 后,黏度保留率达 90% 以上,剪切作用对体系弹性模量损失严重。

(4) 0.3% KPS 和 1.0% Na₂CO₃ 二元体系水动力学尺度为 0.25 ~ 0.30 μm,大于单一表面活性剂水动力学尺度;0.3% KPS、1.0% Na₂CO₃ 和 0.1% 聚合物弱碱 ASP 水动力学尺度为 0.50 ~ 0.55 μm,小于单一聚合物水动力学尺度。

(5) 相同黏度的 SP 和弱碱 ASP,弱碱 ASP 的注入性明显较 SP 差。

参考文献

- [1] 刘春林,杨清彦,李斌,等.三元复合驱波及系数和驱油效率的实验研究[J].大庆石油地质与开发,2007,2:108-111.
- [2] Philip D W, Jon T M. Thermal recovery methods. Tulsa oklahoma: Penn well books, division of penn well publishing company [C]. 1983:15-16.
- [3] H. k. van Pollen and Associates. Fundamentals of enhanced oil recovery. Tulsa, oklahoma: Penn well books, division of penn well publishing company [C]. 1981:3-36.
- [4] Holmberg K, Jonson B, Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solution [M]. New York: Wiley, 2003.
- [5] 黄志双.弱碱三元复合体系性质及其影响因素[J].大庆石油学院学报,2008,3:18-21+134.
- [6] 程杰成,吴军政,胡俊卿.三元复合驱提高原油采收率关键理论与技术[J].石油学报,2014,2:310-318.
- [7] 吴赞校,石志成,侯晓,等.应用阻力系数优化聚合物驱参数[J].油气地质与采收率,2006,1:92-94+112.
- [8] 丁伟,李安军,于涛,等.烷基芳基磺酸盐结构对原油-表面活性剂-碱体系油-水界面张力的影响[J].石油学报(石油加工),2010,1:36-40.
- [9] 张晓华.阻力系数对聚合物驱油效果的影响[J].特种油气藏,2011,3:81-83+139.
- [10] 赵长久,赵群,么世椿.弱碱三元复合驱与强碱三元复合驱的对比[J].新疆石油地质,2006,6:728-730.
- [11] 陈国福,卢祥国,赵兰兰,等.弱碱三元复合驱矿场动态特征及结垢问题[J].油田化学,2009,3:320-324.
- [12] 周志军,王婷,姚振杰,等.萨尔图油田三类油层弱碱三元复合体系性质参数在不同注入阶段的变化规律[J].油田化学,2013,3:420-424.
- [13] 夏惠芬,吕江艳,冯海潮,等.弱碱对三元复合体系/油界面扩张黏弹性影响[J].实验技术与管理,2013,10:34-37.
- [14] 李道山.三元复合驱表面活性剂吸附及碱的作用机理研究[D].大庆:大庆石油学院,2003.
- [15] 刘德新,黄宏度,岳湘安.石油羧酸盐/重烷基苯磺酸盐/碱复配体系的界面活性及吸附特性[J].油田化学,2004,21(4):365-367.
- [16] 朱麟勇,常志英,李妙贞,等.部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解 I.温度的影响[J].高分子材料科学与工程,2000,1:113-116. ■