

文章编号:1000-4092(2023)01-076-05

二元复合驱中表面活性剂的提采机理分析*

宋文玲,李强,曾志林

(提高采收率教育部重点实验室(东北石油大学),黑龙江大庆163318)

摘要:为了探究二元复合体系中表面活性剂的作用,将甜菜碱型(S1)、阴离子型(S2)、脂肽生物型(S3)、非离子-阴离子型表面活性剂(S4)4种表面活性剂分别与部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)组成二元复合体系,通过测定体系的黏度、油水界面张力、乳化性与岩心驱油实验,分析表面活性剂提高采收率的作用机理。结果表明,在二元复合驱中,表面活性剂对体系黏度有影响,但影响很小,最终决定体系黏度的是聚合物。4种类型的表面活性剂均具有双亲结构,可以降低油水界面张力至 10^{-3} mN/m,促进油水乳化。二元复合驱的采收率较单一聚合物驱采收率高。S4/HPAM二元体系可将油水界面张力降至 2.4×10^{-3} mN/m,形成的油水乳状液黏度最高,稳定性最强,提高采收率效果最好。

关键词:表面活性剂;部分水解聚丙烯酰胺;二元驱;界面张力;黏度;稳定性;采收率

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.01.013

中图分类号:TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



聚合物驱是在驱替剂中加入聚合物的一种化学驱替方式。聚合物分子在溶液中相互纠缠,使聚合物溶液的黏度大于水驱体系的黏度,提高了油水流量比。通过吸附在孔隙表面和捕集滞留在多孔介质中,减小了水的有效渗透率^[1],达到提高波及体积和采收率的目的。随着开发的不断深入,含水率不断提高,单一注聚合物开发已达不到所需的经济效益。聚合物/表面活性剂二元复合驱(以下简称SP二元复合驱)和单一聚合物驱相比,驱替剂中加入了表面活性剂。一般将油水界面张力降低超低界面张力作为评价表面活性剂的标准,实践经验表明达到超低界面张力并不意味着高采收率^[2]。表面活性剂对原油的乳化作用对二元驱提高采收率有着重要的作用。针对SP二元复合驱,通过驱替体系的黏度、界面张力和乳化性等参数对比及岩心驱油

实验,深入分析表面活性剂提高采收率的作用机理,为二元复合驱优选表面活性剂提供技术支持。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),数均相对分子质量为1455万,固含量88.3%,水解度27.47%,中国石油勘探开发研究院;甜菜碱型表面活性剂(S1),有效物含量30%,中国石油勘探开发研究院;离子型表面活性剂(S2),有效物含量38%,开普化工有限公司;生物表面活性剂(S3),有效物含量50%,大庆华理有限公司;非离子-阴离子型表面活性剂(简称HLX表面活性剂,S4),有效物含量50%,大庆炼化公司;大庆油田某区块处理污水,NaHCO₃型,矿化度为5516 mg/L;实验用油由该区块脱水原油和

* 收稿日期:2022-01-11;修回日期:2022-04-03。

基金项目:国家自然科学基金“原油对泡沫稳定性作用机理研究”(项目编号51374073)。

作者简介:宋文玲(1963—),女,教授,浙江大学化学专业硕士(2003),从事提高采收率研究,E-mail:wenling417@126.com。李强(1997—),男,本文通讯联系人,东北石油大学油气田开发专业在读硕士研究生(2020—),从事提高采收率研究,通讯地址:163318 黑龙江省大庆市东北石油大学石油工程学院310室,E-mail:2729303820@qq.com。

煤油配制而成,47.4℃下的黏度为10 mPa·s;人造三层非均质长方岩心,尺寸为45 mm×45 mm×300 mm,渗透率分别为 100×10^{-3} 、 $200\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。

DV-III型布氏黏度计,美国Brookfield公司;Model TX500C型旋转界面张力仪,美国彪威工业公司;Turbiscan Lab型稳定性分析仪,法国Formulation公司;T25型乳化机,德国IKA公司;MP61001型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;恒温箱、恒压恒速泵、高压中间容器、真空泵、压力表;IX73型微分干涉差生物倒置显微镜,上海普赫生物科技有限公司。

1.2 实验方法

(1) 驱替体系黏度的测定

用污水配制质量浓度为500~1200 mg/L的聚合物溶液。在47.4℃,剪切速率为 7.34 s^{-1} 的条件下,使用布氏黏度计测定聚合物溶液的黏度。在相同条件下测定二元复合体系的黏度,复合体系中表面活性剂分别为S1、S2、S3、S4,表面活性剂质量分数为0.3%。

(2) 油水界面张力的测定

通过旋转界面张力仪测定污水和原油的界面张力,温度设定为47.4℃,转速调至5000 r/min。用污水配制聚合物质量浓度为800 mg/L的聚合物溶液,测定聚合物溶液和原油的界面张力;配制聚合物质量浓度为800 mg/L、表面活性剂质量分数为0.3%的二元复合体系,测定二元复合体系与原油间的界面张力。

(3) 乳化实验

配制聚合物质量浓度为1000 mg/L、表面活性剂质量分数为0.3%的二元复合体系。在转速为2000 r/min、乳化时间为5 min的条件下,用乳化机将二元复合体系与原油按油水体积比1:1配制成乳状液。将乳状液装入25 mL的试管,置于47.4℃恒温箱中,记录由不同表面活性剂配制成的乳状液在120 min内的析水量,计算析水率。利用稳定性分析仪对乳状液体系进行扫描,扫描温度为47.4℃,每分钟扫描1次,测定乳状液的稳定指数。通过显微镜测定乳状液的粒径,用黏度计测定乳状液的黏度。

(4) 驱油实验

将岩心抽真空后饱和处理污水,计算岩心孔隙体积和孔隙度;饱和模拟油,计算含油饱和度;老化

24 h后进行水驱,驱替用水为处理污水,水驱至含水率达98%后转化学驱和后续水驱,后续水驱含水率达98%时停止驱替,记录采出液量,计算采收率。化学驱驱替剂为800 mg/L的聚合物溶液和聚合物质量浓度为800 mg/L、表面活性剂S1—S4加量为0.3%的二元复合体系。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对二元复合体系黏度的影响

聚合物溶于水后,单个分子在溶液中伸展呈长链状结构,产生结构黏度。分子间的相互缠绕使黏度进一步增大,因而聚合物溶液具有较高的表观黏度。由图1可见,聚合物溶液的黏度随着溶液浓度的增大而增大。在聚合物中加入表面活性剂配制不同的二元复合体系后,溶液黏度均有所增加。一方面,表面活性剂的加入增大了聚合物在溶液中的溶解度;另一方面,表面活性剂和聚合物之间相互作用形成络合物,增大了分子量^[3]。甜菜碱型表面活性剂S1为两性化合物,其季铵盐阳离子呈正电性,羧酸阴离子呈负电性,通过正负电荷的交相互作用形成网状结构,增大了二元复合体系溶液的黏度^[4]。离子型表面活性剂S2在溶液中电离出阳离子,与聚合物分子链上的羧基形成反离子对,使聚合物静电斥力减弱,分子由伸展趋于卷曲,减弱了表面活性剂的增黏效果^[5]。因此,S2的增黏幅度在4种表面活性剂中最小。在二元复合体系中,对体系黏度起决定性作用的是聚合物,表面活性剂对二元复合体系的增黏有一定效果。

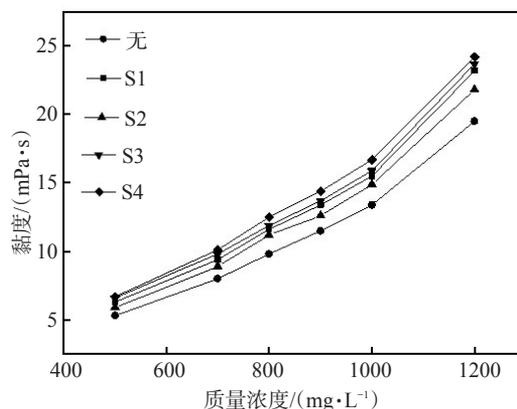


图1 表面活性剂对HPAM溶液黏度的影响

2.2 表面活性剂对二元复合体系界面张力的影响

由图2可见,污水与原油的油水界面张力稳定

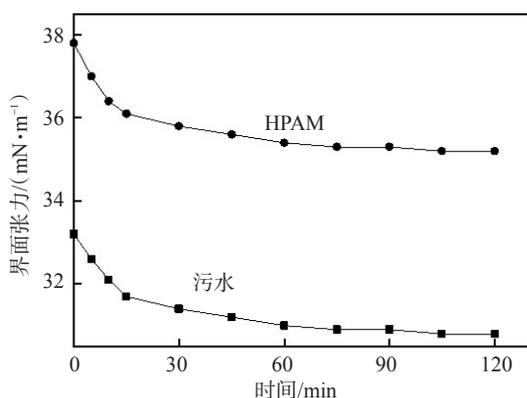


图2 污水与HPAM溶液分别与原油的界面张力随时间的变化

值约为30.8 mN/m, 聚合物溶液与原油的界面张力稳定值约为35.2 mN/m。由于聚合物无界面活性物质, 因此无法降低油水界面张力, 并且聚合物分子在油水界面吸附, 导致界面膜强度增加, 反而使得油水界面张力值增加^[6], 对驱替产生不利影响。

由图3可见, S1—S4与HPAM组成的二元复合体系与原油的界面张力明显低于聚合物/原油的界面张力。二元复合体系与原油的界面张力初值约为1 mN/m, 含S1、S2、S3、S4的二元体系与原油的界面张力稳定值分别为0.0098、0.0031、0.00029、0.0024 mN/m。

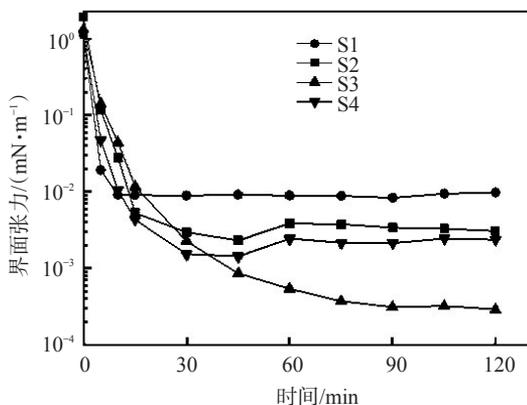


图3 不同表面活性剂/HPAM二元体系油水界面张力随时间的变化

4种表面活性剂的分子结构见图4。在甜菜碱型表面活性剂S1中, R为碳原子数不同的烷基, 常为非极性烃链, 具有疏水亲油的特性。其阴离子除羧酸基外, 还可以为磺酸基、硫酸酯基。羧酸基表现出亲水的特性。在磺酸盐型阴离子表面活性剂S2中, R₂一般为C₁₄~C₂₂的烷基, M为阳离子(一般为Na、K)。磺酸盐在水中电离为R₂-SO₃⁻和M⁺。

其疏水基为C₁₄~C₂₂的烷基, 亲水基为磺酸基。脂肽生物表面活性剂S3是从微生物中提取出的表面活性剂, 又名脂酰肽, 由脂肪酸和肽链以内酯键连接而成。其分子结构中, 由氨基酸组成的肽链为亲水基, 脂肪酸烃链为亲油基^[7]。HLX弱碱表面活性剂S4是以油脂为原料, 水解后加氢, 再与环氧乙烷、环氧丙烷有序加成聚合, 然后进行磺化反应而合成的非离子-阴离子型表面活性剂, 具有长碳直链R₃的亲油基和有序嵌段共聚醚亲水基结构的特点。

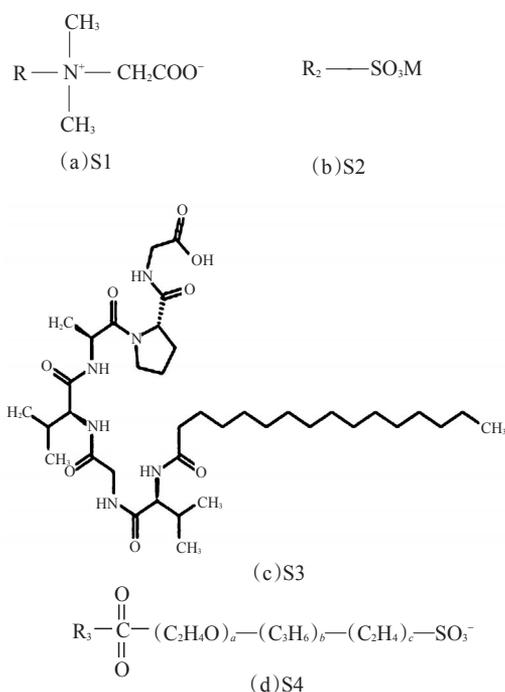


图4 4种表面活性剂的分子结构

尽管结构不同, 表面活性剂分子两端都具有极性的亲水基团和亲油基团。表面活性剂这两种亲水/油基团不仅能吸附在油水界面, 而且具有阻止油水互相排斥的作用, 从而降低界面能和油水界面张力^[8]。其中, 含S3的二元体系可将油水界面张力降至超低界面张力(10⁻³ mN/m以下)的水平。

2.3 表面活性剂的乳化效果

析水率等于某一时刻乳状液析出水的体积与乳状液的总体积之比。乳状液静置一段时间后, 析水率越大, 越不稳定。由图5可见, 乳状液的析水率随时间延长呈上升的趋势, 在120 min时, S3、S2、S1、S4与HPAM组成的二元体系乳状液的析水率分别为65.0%、26.0%、23.6%、12.9%。S3/HPAM二元

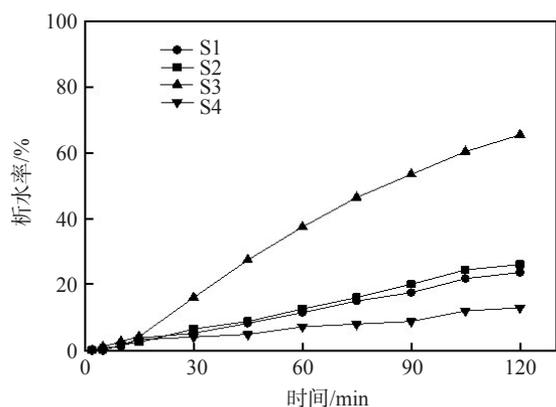


图5 不同表面活性剂/HPAM乳状液析水率随时间的变化曲线

体系乳状液的析水率最高。

通过稳定指数可以评价整个分散体系的稳定性,其数值越大,体系越不稳定^[9]。由图6可见,乳状液的稳定指数初期上升较快,随后趋于稳定,表明乳状液体系逐渐趋于稳定。在放置过程中,乳状液密度不同的两部分分离,密度小的油相部分上浮,而密度大的另一部分沉降,使乳状液中建立平衡的液滴浓度梯度^[10]。S3体系的乳状液稳定系数最终为6.2,S4体系的乳状液稳定指数为1.2,S1、S2体系的乳状液稳定指数为4.1和4.5。S3/HPAM二元体系乳状液的稳定指数最大。由析水率和稳定指数可见,乳状液稳定性最佳的为S4/HPAM体系,S1/HPAM体系次之,S3/HPAM体系的稳定性最差。

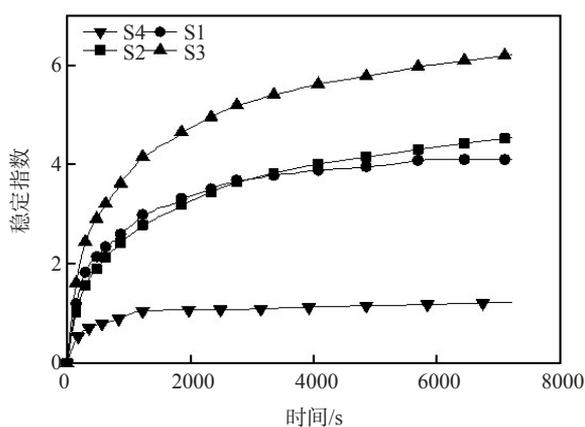


图6 乳状液稳定指数与时间的关系

用显微镜观察不同表面活性剂/HPAM二元体系的乳状液,放大倍数为200倍。由图7可见,4种乳状液的液滴粒径从大到小依次为S3>S1≈S2>S4。结合界面张力和乳化实验结果来看,S1、S2、S4与HPAM组成的二元体系乳化形成的乳状液有较

好的稳定性,且二元体系降低油水界面张力值能力越强,乳化越容易发生,所形成的乳状液也越稳定^[11]。乳状液的液滴频繁的发生碰撞,在碰撞的过程中界面膜如果发生破裂,两个液滴就会聚并成一个大液滴,此过程持续下去表现为乳状液析水量增加,稳定性变弱^[12]。由此可见,决定乳状液稳定性的主要因素为界面膜强度。

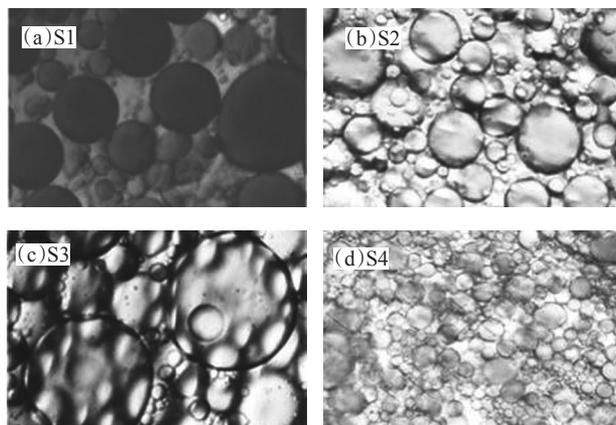


图7 不同表面活性剂/HPAM二元乳状液的显微图像

向乳状液中加入表面活性剂时,表面活性剂分子两端的亲水基和亲油基在分子力的作用下,在亲水基一侧形成水化层,在亲油基一侧形成油溶剂化层。液滴的表面定向排列单分子吸附层,油水界面张力越低,吸附层上的分子排列得越紧密,从而加强了界面膜的稳定性,减弱了液滴由于碰撞发生聚并,增强了乳状液的稳定作用^[13]。

S3/HPAM二元体系将界面张力降低到超低界面张力(10^{-3} mN/m以下)的水平,但该体系乳状液的稳定性较差。这说明超低界面张力与乳液稳定性呈非正相关性,甚至不利于乳液稳定。油水界面张力过低时,油水界面越易扩展,使界面上吸附层内表面活性剂分子的密度瞬时降低,减小了乳液间表面活性剂吸附层间的静电斥力,界面膜强度变小,使乳液容易聚并。超低界面张力使油滴容易发生变形,增加了油滴的碰撞几率^[14]。

在47.4℃下,用布氏黏度计测得S1、S2、S3、S4与HPAM配制的乳状液黏度分别为22.3、25.1、17.8、35.0 mPa·s。乳状液的黏度高于相同条件下的原油黏度(10 mPa·s)。当二元体系注入地层,由于表面活性剂的乳化作用,二元体系与原油形成乳状液,乳状液的黏度要高于原油和二元体系的黏度,界面

张力较低^[15],从而抑制了低黏度驱油体系的指进,对孔隙内部的残余油捕集能力较强,使得波及效果较好^[16]。

2.4 提高采收率效果

从驱油效果(表1)来看,100×10⁻³ μm²岩心聚合物驱的采收率增幅为10.59%,200×10⁻³ μm²岩心的采收率增幅为12.72%。二元复合体系的采收率增幅较单一的聚合物驱高。对比不同表面活性剂二元体系的提采效果,S3降低界面张力的效果最好,但由于稳定性最差,采收率增幅在二元体系中最低。S4二元体系降低界面张力的能力、稳定性和乳化性能均较好,形成的乳状液黏度大,因此采收率增幅最大。

表1 人造岩心驱油实验数据

| 岩心渗透率/ (10 ⁻³ μm ²) | 驱替剂 组成 | 体系 黏度/ (mPa·s) | 含油饱 和度/% | 采收率/% | | | |
|---|-----------|----------------------|-------------|-------|-------|----------|-------|
| | | | | 水驱 | 化学驱 | 后续 水驱 | 增幅 |
| 100 | HPAM | 9.8 | 75.44 | 42.27 | 8.46 | 2.13 | 10.59 |
| | S1/HPAM | 11.6 | 74.28 | 39.74 | 9.44 | 2.04 | 11.48 |
| | S2/HPAM | 11.2 | 74.15 | 39.66 | 9.56 | 2.17 | 11.73 |
| | S3/HPAM | 11.9 | 73.91 | 38.73 | 9.15 | 2.09 | 11.24 |
| | S4/HPAM | 12.5 | 73.49 | 39.42 | 9.9 | 2.31 | 12.21 |
| 200 | HPAM | 9.8 | 72.29 | 43.09 | 10.35 | 2.37 | 12.72 |
| | S1/HPAM | 11.6 | 74.15 | 42.26 | 11.08 | 2.73 | 13.81 |
| | S2/HPAM | 11.2 | 73.91 | 41.62 | 11.15 | 3.14 | 14.29 |
| | S3/HPAM | 11.9 | 74.28 | 42.06 | 10.83 | 2.61 | 13.44 |
| | S4/HPAM | 12.5 | 73.79 | 41.72 | 11.45 | 3.21 | 14.66 |

注:注入体积为0.9 PV。

3 结论

二元复合体系中,表面活性剂可以通过增溶和缔合对驱油体系黏度产生补偿作用^[17]。但表面活性剂对整个体系黏度的作用较小,主要决定因素为聚合物。二元复合体系中,表面活性剂可以降低油水界面张力至超低水平,但过低的界面张力会使表

面活性剂形成的乳状液稳定性变差。表面活性剂具有乳化性,能促进体系与原油形成乳状液,二元体系的采收率也高于聚合物驱。

参考文献:

- [1] 任佳维, 吴文祥, 张栋, 等. TADS-10复合体系驱油效果[J]. 石油化工高等学校学报, 2015, 28(3): 56-60.
- [2] 李杰瑞, 王连刚, 刘卫东, 等. 复合驱表面活性剂乳化研究现状[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 731-737.
- [3] 王后臣, 蒋晓慧, 周丽梅. NAE双子表面活性剂与SDBS/PAM/PAA的协同效应[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2012, 33(2): 170-175.
- [4] 潘逸平, 葛际江. 胜利油田无碱复合二元驱油体系的研制与性能评价[J]. 油田化学, 2019, 36(3): 428-433.
- [5] 罗莉涛, 廖广志, 严文瀚. 化学驱中聚合物水动力学尺寸及最优匹配注入研究[J]. 油田化学, 2016, 33(1): 125-130.
- [6] 张云, 卢祥国, 陈欣. 大庆油田不同区域原油与强碱三元复合体系作用研究[J]. 油田化学, 2014, 31(3): 424-428.
- [7] 宋淑静. 脂肽生物表面活性剂对三元体系黏度稳定性影响研究[J]. 化学工程与装备, 2022(1): 17-18.
- [8] 卢其昊. 大庆三类油层聚表二元驱实验研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2016: 16.
- [9] 宋文玲, 窦韦, 王玉星. 甜菜碱表面活性剂及其聚表二元体系性能评价[J]. 化学工程师, 2016, 30(8): 4-7.
- [10] 王玉星, 窦韦, 张晓琳, 等. 甜菜碱复配体系的优选[J]. 当代化工, 2017, 46(3): 438-440.
- [11] 袁琳. 聚合物表面活性剂的乳化特性及运移规律[J]. 油田化学, 2021, 38(2): 301-309.
- [12] 刘立新, 娄刚, 余庆龙. 一类非聚醚破乳剂的破乳效果与油水界面膜强度的关系[J]. 化工科技, 2014, 22(2): 29-33.
- [13] 王业飞, 仲东, 徐睿. 二元复合体系乳化性能及其对普通稠油的驱替效果[J]. 油气地质与采收率, 2019, 26(5): 79-85.
- [14] 孙娜娜. 微波对油水乳状液作用规律的数学模型研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2013: 56.
- [15] 曹绪龙, 赵海娜, 马骋. 阴阳离子表面活性剂混合体系对原油的乳化及增粘行为[J]. 物理化学学报, 2014, 30(7): 1297-1302.
- [16] 王顺, 宋文玲, 江晓智. 碱、表面活性剂对新疆稠油乳状液稳定性及流变性的影响[J]. 精细石油化工, 2018, 35(5): 15-20.
- [17] 栾和鑫, 阙庭丽, 云庆庆, 等. 二元复合驱油体系乳状液形成及运移规律研究[J]. 油田化学, 2021, 38(2): 324-331.

(下转第92页. to be continued on p. 92)

Effects of CO₂ on the Aggregation Behavior of Asphaltene Molecules in Heavy Oil

JIANG Huixin, YANG Hongxia, CUI Mengyu, ZHAO Wenjing, SUN Ruixue, JIN Yu, WANG Chuangye

(College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266000, P R of China)

Abstract: The aggregation behavior of asphaltenes significantly affects the viscosity of heavy oil. Studying the aggregation behavior of CO₂ on asphaltenes in heavy oil can further analyze the action mechanism of CO₂ in the process of displacement. Under different CO₂ pressures and conditions, CO₂ dissolution experiments were carried out on heavy oil and heavy oil containing CO₂ solubilizers (benzene or ethanol). After separating the four components, CO₂-treated asphaltenes were obtained. X-ray diffractometer, scanning electron microscope and transmission electron microscope were used to characterize the interlayer spacing, surface morphology and microstructure of asphaltene aggregates extracted under different experimental conditions. The influence mechanism of CO₂ on asphaltene aggregation behavior in heavy oil was analyzed. The results showed that the dissolution of CO₂ in heavy oil broadened the layer spacing of asphaltene accumulation and retarded the aggregation behavior of asphaltene molecules. Solubilizers increased the concentration of CO₂ in heavy oil. It played a synergistic role to further decline the aggregation probability of asphaltene molecules in heavy oil, decrease the aggregation rate of asphaltene and diminish the interaction with glial molecules, thus reducing the viscosity of heavy oil.

Keywords: asphaltene; CO₂; solubility; aggregation; layer spacing; heavy oil

(上接第 80 页。continued from p. 80)

Mechanism of Enhanced Oil Recovery by Surfactant in Polymer-surfactant Dual Composite Flooding

SONG Wenling, LI Qiang, ZENG Zhilin

(Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery (Ministry of Education), Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China)

Abstract: In order to explore the role of surfactant in dual composite system, four surfactants, such as betaine type (S1), anionic type (S2), lipopeptide biotype (S3) and nonionic-anion surfactant (S4) were combined with partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) to form a dual composite system, respectively. By measuring the viscosity, oil-water interfacial tension, emulsification and core flooding experiment of the system, the mechanism of enhancing oil recovery by surfactant was analyzed. The results showed that in dual composite flooding, surfactant had a very small influence on the viscosity of system, and the polymer ultimately determined the viscosity of system. All four types of surfactants had amphiphilic structure, which could reduce the interfacial tension between oil and water to 10⁻³ mN/m and promote oil-water emulsification. The recovery ratio of dual composite flooding was higher than that of single polymer flooding. S4/HPAM dual system could reduce the interfacial tension between oil and water to 2.4 × 10⁻³ mN/m. The formed oil-water emulsion had the highest viscosity, the strongest stability and the best effect of enhancing oil recovery.

Keywords: surfactant; partially hydrolyzed polyacrylamide; dual flooding; interfacial tension; viscosity; stability; recovery factor

(上接第 86 页。continued from p. 86)

oil and viscosity reduction by emulsification. In this work, a series of surfactants, i.e., 2#—4#, were prepared by reaction of hexadecyl trimethyl ammonium hydroxide(1#) with acetic acid and carbon dioxide. Besides, the surface activity and emulsifying ability of 1#—4# surfactant for dodecane, the interfacial tension between 1#—4# solution and heavy oil and the emulsifying behavior of heavy oil were studied comparatively. The results showed that the surface activity and emulsifying ability to dodecane of 2#—4# surfactant had little change with that of 1# surfactant. However, 1# surfactant had reverse emulsification for heavy oil, while 2#—4# surfactant had obvious viscosity reduction ability for heavy oil. In particular, when the reaction ratio of CO₂ was low, a “quasi-binary” surfactant (4#) could be formed with CTAOH, whose viscosity reduction rate was more than 98% and interfacial tension value could reach ultra low as 10⁻³ mN/m. Meanwhile, it was found that the synthetic surfactant was temperature-responsive and the dehydration rate was faster with temperature improving. The advantage could bring the better oil displacement effect and the easier treatment of produced liquid. The results show a prospective strategy for improving the enhanced oil recovery of carbon dioxide flooding.

Keywords: carbon dioxide; surfactant; emulsification; interfacial tension; oil-water separation