文章编号：1000-4092(2021)03-487-05

# 两种石油酸对二元驱油体系关键性能的影响*

王 雨[1,2]，吴永花[1,2]，林莉莉[1,2]，于文芳[1,2]

（1. 新疆砾岩油藏实验室，新疆 克拉玛依 834000；2. 新疆油田公司实验检测研究院，新疆 克拉玛依 834000）

**摘要**：为明确原油中石油酸对复合驱油体系界面张力和乳化性能的作用规律，以复合驱试验区原油为原料分离出两种石油酸和除酸油，分析了两种石油酸的结构和碳数分布，研究了其对二元驱油体系动态界面张力和乳状液稳定性的影响。结果表明，1#石油酸和2#石油酸的相对分子质量分别为242和312，其碳数分布分别为10～15和10～25。700 mg/L的2#石油酸可使油水平衡界面张力($IFT_{eq}$)降为0.021 mN/m，而同浓度的1#石油酸仅能使$IFT_{eq}$降为0.095 mN/m。混合酸对降低界面张力有正向协同作用，两种石油酸复配可使二元驱油体系的油水界面张力达到超低。含酸体系的乳液稳定性与油水动态界面张力相关联，含2#石油酸的油水乳状液体系的$IFT_{eq}$较低，乳液的最终稳定性较高。通过对二元驱油体系性能与原料物性参数的分析，指出可以提高原料油石油酸含量来合成二元驱用磺酸盐，以增加二元驱油体系的乳化性能，获得较好的降低油水界面张力效果。图9表3参12

**关键词**：石油酸；二元驱；界面张力；乳化；原料油

**中图分类号**：TE357.46：TE39 **文献标识码**：A **DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.019

原油性质和特殊组分（胶质、沥青质和石油酸）含量往往对复合驱体系的界面张力和乳化性能产生较大影响[1-4]。三元复合驱油体系中外加碱的作用主要与碱和石油酸反应生成石油酸皂有关，因此以往的研究集中在含碱三元驱油体系，并重点关注活性组分的界面特性以及活性组分和碱的乳化性能等方面的规律探讨[5-8]。由于二元复合驱油体系没有外加碱，因此酸-碱反应及其产物对二元驱体系性能影响的研究报道甚少[9]，鲜见有深入探讨不同分子量石油酸降低界面张力的作用规律以及石油酸和磺酸盐之间的协同作用效果研究。笔者在前期研究工作中，发现对于克拉玛依油田不同区块原油，微量的石油酸对界面张力产生着独特的作用效果[10]，但需要进一步深入研究石油酸分子量大小对二元驱体系性能的影响。因此，笔者提取了两种不同分子量的石油酸，探讨其对二元驱体系界面张力和乳状液稳定性的影响，并分析了生产不同批次石油磺酸盐的原料油性能差异，指出合成石油磺酸盐原料油的选择方向，为寻找高乳化二元驱配方体系乃至驱油剂的合成提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

石油磺酸盐（KPS），活性物含量>30%，克拉玛依石化公司炼化院；聚丙烯酰胺类抗盐聚合物（HPAM），相对分子质量$2000\times10^4$，水解度26.8%，北京恒聚聚合物厂；乙醇、氢氧化钠，分析纯，天津福臣化学试剂厂；石油酸、脱酸馏分油、精制煤油，工业级，克拉玛依石化公司；六九区配液污水，取自试验区配液站，矿化度2708.01 mg/L，pH值为7.31，离子组成（单位mg/L）：$CO_3^{2-}$ 78、$HCO_3^-$ 762.75、$Cl^-$ 1063.59、$SO_4^{2-}$ 114.1、$Ca^{2+}$ 28.06、$Mg^{2+}$ 19.30、$Na^++K^+$ 1023.27；二元驱试验区地层水，矿化度9099.88 mg/L，pH值为7.63，离子组成（单位mg/L）：$HCO_3^-$

* **收稿日期**：2020-06-09；**修回日期**：2020-07-01。

**基金项目**：国家科技重大专项“化学驱提高采收率技术”（项目编号2016ZX05010-004）。

**作者简介**：王雨（1968—），男，高级工程师，中国石油大学（北京）化学工程专业博士（2007），从事提高采收率方向的研究，通讯地址：834000 新疆克拉玛依市准噶尔路29号新疆油田公司实验检测研究院，电话：0990-6868779，E-mail：wy88@petrochina.com.cn。

3091.69、$Cl^-$ 3809.84、$SO_4^{2-}$ 42.80、$Ca^{2+}$ 154.81、$Mg^{2+}$ 36.95、$Na^+$+$K^+$ 3410.05；七中区复合驱试验区原油，由试验区5口油井原油等体积混合而成，酸值为0.18 mg KOH/g，含饱和烃71.72%、芳香烃9.67%、胶质+沥青质12.37%，40 ℃下的密度为0.8642 kg/m³、黏度为20.29 mPa·s；试验区某中心井井口脱水原油，酸值为0.09 mg KOH/g，含饱和烃71.08%、芳香烃18.68%、胶质+沥青质10.62%，40 ℃下的密度为0.8405 kg/m³、黏度为15.8 mPa·s；制备KPS的3批次原料油，环烷基馏分油，克拉玛依石化公司炼化院。

K7000蒸气压渗透仪，德国Knauer公司；NEXUS 670 FT-IR红外光谱仪，美国Nicolet公司；7890A-5977A气相色谱/质谱仪，美国安捷伦公司；TX500C界面张力仪，美国盛维公司；DDS-11A+电导率仪，成都方舟科技公司；RYS963825吴茵搅拌器，北京瑞亿斯科技有限公司；Axiolab 5光学显微镜，德国蔡司公司。

### 1.2 实验方法

（1）石油酸的分离和分子量测定

以七中区复合驱试验区原油为原料分离石油酸，分离方法与文献[11]的方法相同，得到1#酸、2#酸和除酸油，用以界面张力测定和乳化性能测定。两种石油酸的质量比为3∶1，占原油质量的0.08%。用饱和蒸气压法（VPO）和气相色谱-质谱法测定相对分子质量。在电喷雾质谱图中，按照主组分分析法[9]，统计相对丰度大于10%的所有峰的质荷比，按式(1)计算酸性活性物的平均相对分子质量，并可以解析出含氧化合物、含氮化合物及含氮氧化合物等多种分子类型，通过归一化计算各类石油酸的碳数分布。

$$\overline{M}=\sum_{i=a}^{b}M_i\frac{A_i}{\sum\limits_{i=a}^{b}A_i} \tag{1}$$

式中，$M_i$—某一特定离子的荷质比$m/z$；$A_i$—对应$M_i$离子的相对丰度。

（2）增比电导法测定乳液稳定性

乳状液的不稳定表现为乳状液放置时分为富水相和富油相两层，富水相含水较多沉于底部。用电导率仪测定富水相的电导率，即为增比电导$k_r$，具体实验步骤和计算参见文献[12]。对二元复合驱体系，很少出现像三元复合驱中的复杂相态，但由于原油的黏度较大，很容易黏附于电极上增大实验误差，故用煤油作油相来测试增比电导，由增比电导数据判定乳状液的稳定性。

（3）界面张力的测定

40 ℃下，用界面张力仪测定油水动态界面张力，如非特别说明，水相均为二元驱油体系（0.3% KPS + 0.12% HPAM，六九区污水配液，测试前将驱油体系在1000 r/min下剪切5 min），油相为试验区某中心井井口脱水原油或加入不同浓度的石油酸。取油、水相接触1 min时的界面张力为初始界面张力（$IFT_{ini}$），油、水相接触120 min时的界面张力为平衡界面张力（$IFT_{eq}$），整个测试过程中达到的最低界面张力为界面张力最低值（$IFT_{min}$）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种石油酸的主要结构

红外光谱（见图1）中，1#和2#酸中有明显的酸性组分，活性成分得到富集。1711、3300 cm⁻¹左右的大喇叭口为酸组分特征峰，而且有明显的—OH缔合；2924、2857 cm⁻¹处的峰说明有烷烃链存在，指纹区未见芳烃的特征峰，是原油中芳烃含量较低所致。

使用蒸气压渗透仪测得1#和2#酸的相对分子量分别为242和312。根据质谱图（见图2）判定中性氮化合物和酸性化合物的分布特征。两种酸性组分主要为$C_nH_{2n}O_2$型组分，即饱和的有机酸，$C_nH_{2n-2}O_2$等不饱和的环烷酸含量很低，两种石油酸的结构类型也与该区块中间基原油特性相符。1#酸碳数分布多在10～15之间，2#酸碳数分布多在10～25之间，与VPO法测得的相对分子质量并无显著性差异。

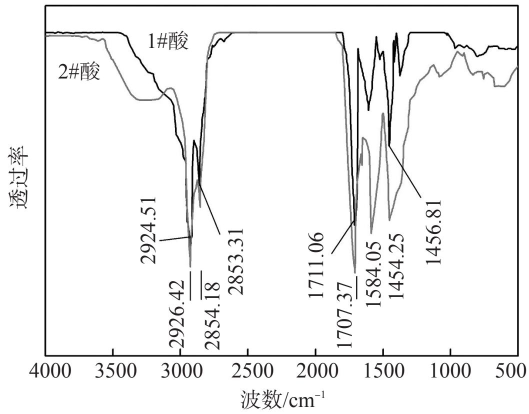



图1 提取酸的红外光谱图

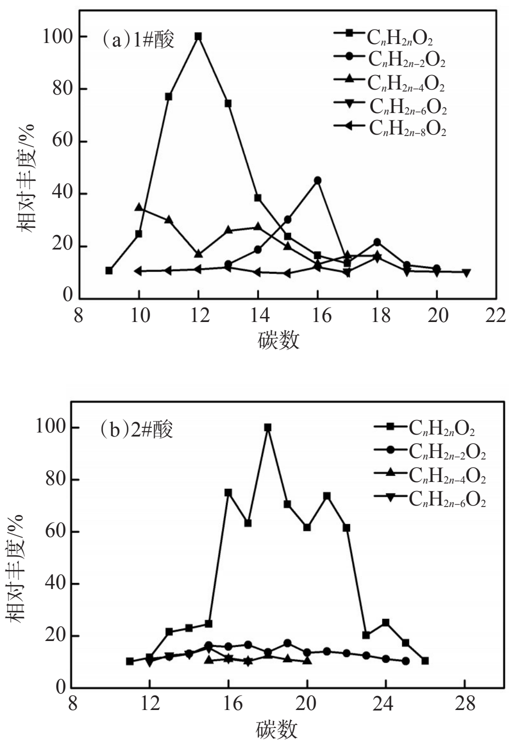



图2　石油酸的碳数分布

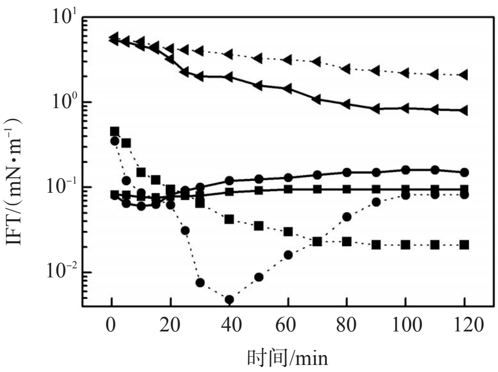
### 2.2　两种石油酸对油水界面张力的影响

在除酸油中加入不同浓度的两种石油酸，测定驱油体系油水界面张力的动态变化，考察石油酸浓度对二元体系$IFT_{ini}$、$IFT_{eq}$和$IFT_{min}$的影响，结果如表1所示。固定油相中石油酸的质量浓度为700 mg/L，改变配液水的矿化度（污水和地层水混合，用1.0% NaOH溶液调节pH值不大于8.5），在弱碱性水质条件下考察两种石油酸对二元体系油水界面张力的贡献，结果如图3、图4所示。

**表1　不同含量石油酸对二元体系油水界面张力的影响**

| 界面张力/($mN\cdot m^{-1}$) | 除酸油 | 未除酸油 | 1#酸油加量/($mg\cdot L^{-1}$) | | | 2#酸油加量/($mg\cdot L^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 300 | 500 | 700 | 300 | 500 | 700 |
| $IFT_{ini}$ | 1.32 | 0.430 | 0.085 | 0.083 | 0.082 | 0.600 | 0.550 | 0.450 |
| $IFT_{eq}$ | 0.15 | 0.026 | 0.120 | 0.110 | 0.095 | 0.044 | 0.038 | 0.021 |
| $IFT_{min}$ | 0.15 | 0.026 | 0.080 | 0.078 | 0.076 | 0.042 | 0.038 | 0.021 |

从表1可知，未除酸油的动态界面张力$IFT_{ini}$、$IFT_{eq}$和$IFT_{min}$分别为0.43、0.026、0.026 mN/m，比除酸油的动态界面张力低一个数量级。以未除酸油界面张力作为参考基准，从界面张力降低的速率来看，两种石油酸降低界面张力的机理明显不同，1#酸对降低$IFT_{ini}$有利，2#酸对降低$IFT_{eq}$有利，这与笔者前期研究的结果相符[11]。更有意义的是，当1#酸加量在300～700 mg/L时，$IFT_{min}$比未除酸的高，而2#酸加量在300～700 mg/L时，$IFT_{ini}$比未除酸的高，说明不同分子量的石油酸单独作用时，对降低界面张力都有不足之处。混合酸则有一定的协同作用效果，欲使二元驱油体系达到较好的降低界面张力效果，两种石油酸缺一不可。




实线—1#酸；虚线—2#酸；1，■，污水，pH=7.31；2，●，地层水，pH=7.63；3，◀，蒸馏水，pH=6.90。

图3　石油酸在不同矿化度和pH值下对动态油水界面张力的影响

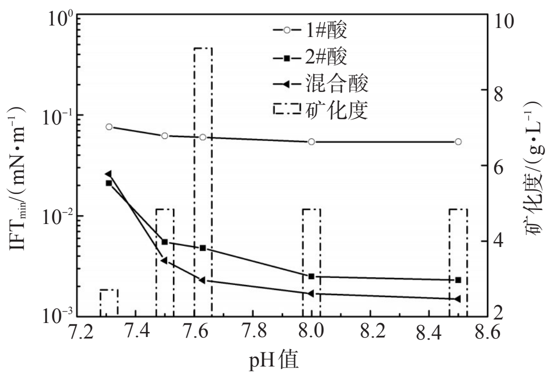



图4　石油酸在不同矿化度和pH值下对界面张力最低值的影响

二元驱油体系在地层运移时，驱油体系中各组分必然与原油和地层水相互作用，从而影响油水界面张力的大小[4]。由图3、图4可知，用蒸馏水配制驱油体系时，由于矿化度和碱性不足，石油酸和KPS的相互作用仅能将油水界面张力降至1 mN/m数量级。当矿化度和碱性同时提高时，石油酸在弱碱性水的作用下形成具有界面活性的石油酸皂，并与KPS产生协同作用将油水界面张力降至超低。当pH值从7.3增至7.6、矿化度从2700 mg/L增至9000 mg/L时，2#酸和混合酸的界面张力显著降

低。当进一步增大pH值,即使适度降低矿化度,界面张力仍可以进一步降低,因此可以在矿化度(3～9 g/L)和pH值(7.6～8.5)之间进行调节。此外,无论是地层水配液或污水配液,2#石油酸降低$IFT_{min}$的能力强于1#石油酸,但都不及混合酸的作用效果。混合酸是两种石油酸的复配,说明只要石油酸皂满足一定的分子量分布,即能和外加表面活性剂产生降低界面张力的协同效应。

### 2.3 两种石油酸对乳化性能的影响

将1#酸和2#酸分别加入脱酸原油和精制煤油(油和酸质量比为9∶1)中,得到4种模拟油。将原油模拟油与二元体系按体积比1∶1混合,记录40 ℃下的分水情况(见表2);再将各20 mL的煤油模拟油和二元体系混合振摇50次后转入电导率测量器中,计算增比电导,结果如图5所示。

表2 模拟油和二元体系混合后在不同时间下的分水率

| 油相组成 | 在不同时间(min)下的分水率/% | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 30 | 60 | 90 | 120 | 240 | 360 |
| 未脱酸油 | 1.0 | 15.0 | 40.5 | 41.5 | 50.6 | 73.2 | 84.4 |
| 脱酸油 | 10.0 | 28.2 | 50.4 | 66.6 | 78.2 | 95.5 | 100.0 |
| 脱酸油+1#酸 | 0.5 | 12.2 | 33.6 | 42.0 | 52.8 | 73.6 | 85.0 |
| 脱酸油+2#酸 | 2.0 | 18.4 | 38.5 | 46.5 | 48.0 | 58.5 | 75.2 |

由表2可见,对于脱去活性物的除酸油,其乳化能力较未除酸油的乳化能力大大降低,360 min时脱酸油体系的脱水率已达100%,而未除酸油脱水率则仅为84.4%。当将酸反加入脱酸油后,加入2#酸的体系在360 min时的脱水率只有75.2%,这与对应的油水界面张力大小一致,$IFT_{eq}$较低的则乳液更稳定。

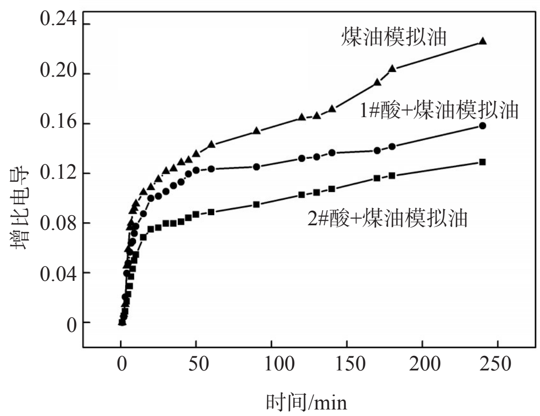



图5 不同石油酸对二元体系乳状液增比电导的影响

由图5中的曲线斜率和截距可以判定乳液稳定性大小。在乳液分层的初始阶段,增比电导率曲线的斜率越小,则乳液越稳定;在分层的中间过程,增比电导率曲线的截距越低,乳液越稳定。随乳液放置时间增加,1#酸和2#酸对模拟油的乳化稳定性差别愈加明显。由于二者对$IFT_{ini}$和$IFT_{eq}$的贡献不同,且2#酸的相对分子质量更大,$IFT_{eq}$较1#酸更低,故其乳化能力更强。由图6可见,1#酸溶液和煤油乳化后形成水包油乳液,而2#酸溶液和煤油乳化后形成混合形态乳状液。

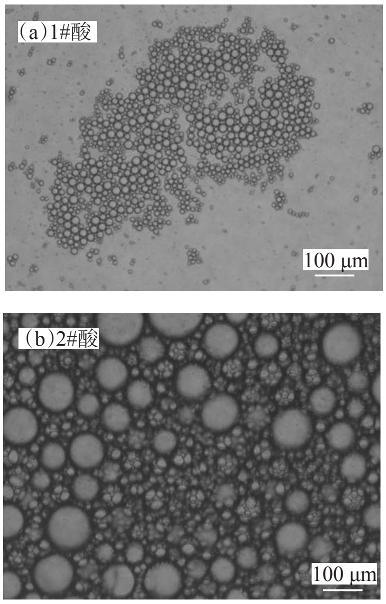



图6 提取酸(1.0%)和煤油乳化后的显微镜照片

### 2.4 合成KPS原料油酸值对乳化性能的影响

通过测试由不同批次原料油制得KPS产品的乳化性能,发现第1批次原料油制得的KPS的乳化能力远高于第2批次和第3批次。基于逆向分析,溯源了3批次样品原料油的质控参数,结果如表3所示。3批次原料油都是环烷基原料油,密度和馏程差别都不大,KPS乳化能力的差异可以归结于原料中酸值、胶质和沥青质的差别。第1批原料油中胶质和沥青质含量高达8%,而后两批却不到1%(后两批原料油为加氢脱酸后的馏分油),前者酸值为0.35 mg KOH/g,后两批却测不出酸值。参考石油酸对乳化和界面张力的影响规律,为增加二元驱油体系的乳化和界面活性,可以考虑筛选有一定酸值的原料油来实现这一思路。因此,向某批次不含酸原料油中添加一定量的工业级石油酸,使原料油酸

值在0.1～0.2 mg KOH/g之间,用发烟硫酸磺化,合成了3个室内小样。将地层水和污水按体积比2∶1混合后用作二元驱体系的配液水,并在40 ℃下进行相关性能评价。3个室内合成样品的油水界面张力(见图7)均达到$10^{-3}$ mN/m数量级,而且样品在120 min时的$k_r$均小于0.10,具有较高的乳化能力。

**表3　不同批次KPS的原料油性能对比**

| 控制项目 | 第1批原料A | 第2批原料B | 第3批原料C |
|---|---|---|---|
| 馏程范围/℃ | 310～430 | 331～421 | 352～438 |
| 40 ℃黏度/($mm^2·s^{-1}$) | 51.77～58.56 | 43.86 | 54.53 |
| 20 ℃密度/($kg·m^{-3}$) | 900.5～918.8 | 901.3 | 903.7 |
| 饱和烃含量/% | 76.7 | 82.26 | 75.78 |
| 芳烃含量/% | 15.3 | 16.88 | 23.93 |
| 胶质+沥青质含量/% | 8.00 | 0.86 | 0.29 |
| 酸值/($mg KOH·g^{-1}$) | 0.35 | 测不出 | 测不出 |

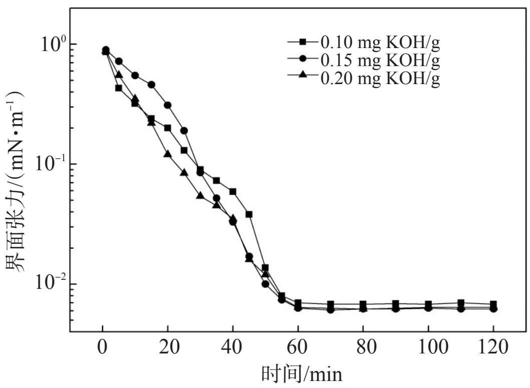



图7　不同酸值含酸原料油磺化后的油水界面张力

## 3　结论

原油中的酸组分对二元驱配方体系的油水界面张力有较大影响。相对分子质量不同的石油酸单独作用时,对降低油水界面张力都有不足之处,混合酸则有一定的协同作用效果。只要石油酸皂满足一定的分子量分布,和驱油剂KPS共同作用可产生降低界面张力的协同效应。

脱去活性物的除酸油的乳化能力降低。在油水分离的初始阶段,1#酸体系的稳定性大于2#酸体系,而在油水分离的最终阶段,二者稳定性相反。这与其动态界面张力的变化规律一致:平衡界面张力值较低者最终形成的乳液更稳定。

向原料油中加入工业级石油酸,使原料油酸值在0.1～0.2 mg KOH/g之间,再用发烟硫酸磺化,可以制备乳化性能和界面张力满足二元驱要求的表面活性剂。

**参考文献:**


[1] 廖广志, 杨振宇, 刘奕. 三元复合驱中超低界面张力影响因素研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(1): 40-42.

[2] 徐志成, 安静仪, 张路, 等. 胜利原油酸性组分的结构与界面活性[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(6): 1-4.

[3] 鹿守亮, 田燕春, 王明宏, 等. 原油组分对驱油体系界面性质影响的研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2005, 24(6): 82-83.

[4] 郭立志, 王业飞, 戴彩丽, 等. 孤东原油组分对油/石油磺酸盐最优配方低界面张力的影响[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27 (6): 49-52.

[5] 严方, 谢永杰. 大庆原油四组分分析及界面性质研究[J]. 化学分析计量, 2009, 18(4): 20-24.

[6] 罗澜, 赵濉, 张璐, 等. 大庆原油活性组分的分离、分析及界面活性[J]. 油田化学, 2000, 17(2): 156-158.

[7] 林梅钦, 杨红生, 乔爱军, 等. 大庆原油活性组分及相关界面性质[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(5): 92-95.

[8] 林梅钦, 杨红生, 纪淑玲, 等. 克拉玛依原油中各组分的乳化性质[J]. 石油学报(石油加工), 2002, 18(3): 65-69.

[9] 王立诚, 于涛, 郭丽娜, 等. 原油中石油酸、石油碱的分离、表征与界面活性研究[J]. 石油化工应用, 2019, 38(11): 92-96.

[10] 郭伟. 驱油剂与克拉玛依原油活性组分间的协同效应研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017: 35-38.

[11] 王雨, 李新功, 张国山, 等. 油相组成对无碱二元驱体系界面性质的影响[J]. 油田化学, 2010,27(4): 403-404.

[12] 陈贻建, 张志庆, 苑世领, 等. 电导法研究煤油/水乳状液的稳定性[J]. 山东大学学报(理学版), 2003, 38(4): 88-91.


(下转第503页。to be continued on p.503)

## Surfactant Gradient Concentration Reduction in Weak Base ASP Flooding

LIU Chuntian，LU Yi，TIAN Yanchun，LI Xing，WANG Ying，SONG Zhirui，LI Xinxin

（*Exploration and Development Research Institute*，*Daqing Oilfield Company Limited*，*National Energy Continental Sandstone Old Oilfield Sustainable Development Research and Development Center*，*Daqing*，*Heilongjiang 163712*，*P R of China*）

**Abstract:** In Daqing oilfield，physical properties of reservoir become worse and adsorption loss of surfactant increases，research on surfactant concentration optimization was carried out to improve the technical and economic effect of composite flooding. Two static adsorption experimental methods were used to analyze chemical agent loss at different positions of the slug. One method was to change sand without changing liquid，the other was to change liquid without changing sand. Combined with dynamic adsorption and physical simulation experiment，the reasonable variation mode of surfactant concentration was determined. The result showed that，surfactant adsorption at the front of slug displacement was serious，and surfactant concentration should be increased. Adsorption capacity of oil sand flowing through leading edge was weakened，the concentration of subsequent slugs should be reduced appropriately. The adsorbed surfactant could desorb and compensate subsequent slug. According to the law of chemical agent loss，a gradient injection method of surfactant was proposed，which could enlarge action distance of ultra-low interfacial tension with same chemical dosage. Compared with conventional injection method，EOR could be further improved by 0.91% using the gradient injection method.

**Keywords:** *ASP flooding*；*surfactant*；*chemical concentration*；*oil recovery*；*gradient concentration*

（上接第491页。continued from p.491）

## Influence of Two Petroleum Acids on the Key Performance of Binary Oil Displacement System

WANG Yu[1,2]，WU Yonghua[1,2]，LIN Lili[1,2]，YU Wenfang[1,2]

（*1. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate*，*Karamay*，*Xinjiang 834000*，*P R of China*；*2. Research Institute of Experiment and Detection*，*Xinjiang Oilfield Company*，*Karamay*，*Xinjiang 834000*，*P R of China*）

**Abstract:** In order to clarify the law of petroleum acid on the interfacial tension and emulsifying performance of binary oil displacement system（SP），two kinds of petroleum acids and oil with acid removed were separated from crude oil in compound flooding test area. The carbon number distribution and structure of two petroleum acids were tested，and the influence on dynamic interfacial tension and emulsion stability of SP were studied. The results showed that the relative molecular mass 1# and 2# petroleum acid was 242 and 312，while the carbon number distribution was distributed between 10—15 and 10—25，respectively. The 2# petroleum acid with mass concentration of 700 mg/L could reduce the equilibrium interfacial tension（$IFT_{eq}$）between oil and water to 0.021 mN/m，while 1# petroleum acid with the same concentration could only reduce $IFT_{eq}$ to 0.095 mN/m. The mixed acid had a positive synergistic effect on reducing interfacial tension. The combination of two petroleum acids could achieve ultra-low oil-water interfacial tension in SP. The stability of acid-containing emulsion system was related to the dynamic interfacial tension. The final stability of the oil-water emulsion system containing 2# petroleum acid was higher due to the low $IFT_{eq}$. Through the reverse analysis from the performance to raw materials of SP，it was pointed out that the sulfonate should be prepared by adding petroleum acid to raw oil，which increased the emulsification performance of SP and obtained a better effect of reducing interfacial tension.

**Keywords:** *petroleum acid*；*binary displacement system*；*interfacial tension*；*emulsification*；*raw oil*