

文章编号:1000-4092(2021)03-504-04

# 砾岩油藏复合驱过程中化学剂的吸附滞留规律\*

栾和鑫<sup>1,2,3,4</sup>,唐文洁<sup>1,2,3,4</sup>,陈艳萍<sup>5</sup>,陈权生<sup>1,2,3,4</sup>,关丹<sup>1,2,3,4</sup>,阙庭丽<sup>1,2,3,4</sup>,徐崇军<sup>1,2,3,4</sup>,  
云庆庆<sup>1,2,3,4</sup>,帕提古丽·麦麦提<sup>1,2,3,4</sup>,焦秋菊<sup>1,2,3,4</sup>,向湘兴<sup>1,2,3,4</sup>

(1. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院,新疆 克拉玛依 834000;2. 中国石油天然气集团公司砾岩油气藏勘探开发重点实验室,新疆 克拉玛依 834000;3. 新疆砾岩油藏实验室,新疆 克拉玛依 834000;4. 中国石油天然气集团公司油田化学重点实验室新疆油田分研究室,新疆 克拉玛依 834000;5. 新疆油田公司新港公司,新疆 克拉玛依 834000)

**摘要:**为研究砾岩油藏复合驱过程中化学剂在油藏运移过程中的吸附滞留规律,以不同液固比条件下研究复合驱油体系在砾岩油砂吸附后界面性能以及化学剂吸附损耗量。研究表明:不同液固比条件下,二元体系(0.2% KPS202+0.1% KYPAM2)/三元体系(0.3% KPS304+0.15% KYPAM1+1.2%碳酸钠)经过岩心砂4次吸附后界面张力未发生明显改变,平衡界面张力 $IFT_{120\text{mm}}$ 均达到超低界面张力( $10^{-3}\text{mN/m}$ )的指标要求;二元体系/三元体系经过岩心砂4次吸附后各化学剂含量均随着吸附次数增加而减少,随着岩心砂含量增加各化学剂浓度逐渐降低。化学剂浓度随吸附次数增加降低幅度大小排序为:ASP碱浓度>ASP表面活性剂浓度>SP表面活性剂浓度>ASP聚合物浓度~SP聚合物浓度。图4表2参11

**关键词:**吸附滞留;固/液界面;复合驱;色谱分离

**中图分类号:**TE 357.46 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.022

新疆油田稀油老区先后开展了弱碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱、表面活性剂/聚合物二元复合驱和聚合物驱,并取得了多项成熟配套技术。但也面临许多问题,例如注入流体在渗流过程中会发生吸附滞留及色谱分离现象<sup>[1-5]</sup>,主要是由于复合驱过程中驱油体系各组分的极性不同导致的化学剂分离,化学剂在油藏运移过程中由于吸附、脱附能力不同而导致的化学剂色谱分离会严重影响开发效果<sup>[5-10]</sup>。本文为研究驱油体系在油藏条件下运移规律,考察了二元复合驱油体系(0.2% KPS202+0.1% KYPAM2)和三元复合驱油体系(0.3% KPS304+0.15% KYPAM1+1.2%碳酸钠)在岩心砂表面的吸附规律以及在不同吸附条件下化学剂的色

谱分离情况,研究了不同液固比条件下二元/三元复合驱油体系在砾岩油砂/水界面的吸附滞留量,得出砾岩油藏二元/三元复合驱油体系中表面活性剂、聚合物的吸附递减速率方程,为二元/三元复合驱油配方体系化学剂浓度设计及驱油体系用量提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

表面活性剂KPS202,平均摩尔质量420 g/mol,有效物含量20%,新疆金塔公司;表面活性剂KPS304,平均摩尔质量450 g/mol,有效物含量15%,新疆金塔公司;抗盐聚合物KYPAM1,相对分

\* 收稿日期:2020-01-14;修回日期:2020-07-18。

**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),中国石油科技重大专项“新疆和吐哈油田勘探开发关键技术研究与应用”(项目编号2017E-04-06)。

**作者简介:**栾和鑫(1982—),男,高级工程师,东北石油大学石油与天然气工程专业博士(2013),从事提高采收率技术研究,通讯地址:834000 新疆克拉玛依市准格尔路29号新疆油田公司实验检测研究院1号楼313室,电话:0990-6865924, E-mail:luanhuoxin@petrochina.com.cn。

子量分别为  $2500 \times 10^4$ , 水解度 26.7%, 固含量 93.14%, 北京恒聚化工集团有限公司; KYPAM2, 相对分子质量  $1.0 \times 10^7$ , 水解度 24.9%, 固含量 91.3%, 北京恒聚化工集团有限公司;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 工业品, 含量 99%。三元复合驱油体系配液用水为清水, 矿化度 3400 mg/L, 主要离子质量浓度(单位 mg/L):  $\text{HCO}_3^-$  762.75、 $\text{Cl}^-$  1063.59、 $\text{SO}_4^{2-}$  114.1、 $\text{Ca}^{2+}$  28.06、 $\text{Mg}^{2+}$  19.3、 $\text{Na}^+$ + $\text{K}^+$  1023.27; 二元复合驱油体系的配液用水为克拉玛依油田 A 井区产出水, 矿化度 10260.8 mg/L, 主要离子质量浓度(单位 mg/L):  $\text{Na}^+$ + $\text{K}^+$  3438.8、 $\text{Mg}^{2+}$  17.48、 $\text{Ca}^{2+}$  16.47、 $\text{Cl}^-$  2941.78、 $\text{SO}_4^{2-}$  227、 $\text{HCO}_3^-$  3339.03、 $\text{CO}_3^{2-}$  280.32。实验油为七中区井区原油, 黏度  $6.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ( $40^\circ\text{C}$ ); 岩心砂: 由新疆油田岩心经过粉碎而得, 粒径(mm)级别:  $<0.25$ 、 $0.25\sim 0.45$ 、 $>0.45\sim 1.0$ 、 $>1.0\sim 1.25$ 、 $>1.25\sim 1.5$ 、 $>1.5$  分别占 11.86%、11.01%、23.27%、4.42%、5.42% 和 44.01%, 采用等体积比酒精/苯混合溶剂清洗去油。

TX500C 型界面张力仪, 美国彪维公司; KS 4000i CS25 型控温摇床, 德国 IKA 公司; Waters2695 型液相色谱仪, 美国 waters 公司。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 吸附实验

(1) 采用清水配制配方为 0.3% KPS304+0.15% KYPAM2+1.2% 碳酸钠的三元复合驱油体系, 采用克拉玛依油田 A 井区产出水配制配方为 0.2% KPS202+0.1% KYPAM1 的二元复合驱油体系, 测定体系中的碱、表面活性剂和聚合物的浓度, 即吸附前的初始浓度; (2) 按一定固液比(质量比)将粉碎后的岩心砂和二元/三元复合驱油体系(400 g)加入具塞的磨口锥形瓶中, 振荡混匀后盖好瓶塞, 密封保存后放入( $40\pm 0.5$ )  $^\circ\text{C}$  的震荡恒温箱中震荡恒温 48 h; (3) 取出锥形瓶, 静置分层, 取 20 mL 上层清液倒入离心管中, 在 10000 r/min 的转速下离心 15 min; (4) 取出离心管中上层清液, 测定清液与区块原油间的界面张力以及化学剂的浓度, 即吸附达到平衡时的化学剂浓度。

第二次~第四次吸附实验, 取上一次吸附后的上层清液与粉碎后的岩心砂按一定固液比混合后, 放入恒温振荡器中振荡 48 h, 测定吸附后驱油体系中化学剂的浓度以及驱油体系与原油间的界面张力。

### 1.2.2 测试与表征

#### (1) 聚合物、表面活性剂浓度测定

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 6576—2016《用于提高石油采收率的聚合物评价方法》方法, 采用液相色谱法分析检测表面活性剂、聚合物浓度。HPLC 色谱柱: KPS 阴离子交换填料; 流动相: 甲醇/水=60/40(A 液), 甲醇/0.2 mol/L  $\text{KNaH}_2\text{PO}_4$  溶液=60/40(B 液); 流速为 1.0 mL/min。

#### (2) 碱浓度测定

采用两相滴定法测定三元复合驱油体系中碱浓度。具体地, 取一定体积的样品溶液于 150 mL 的锥形瓶中, 加蒸馏水至体积约为 25 mL, 加 3 滴甲基橙指示剂, 用 HCl 标准液滴定至溶液由黄色突变为橙红色则达到终点, 记录所消耗的 HCl 标准液的体积。按式(1)和(2)分别计算 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}}V_1}{V_2} \times 40 \times 1000 \quad (1)$$

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{c_{\text{HCl}}V_3}{2V_4} \times 106 \times 1000 \quad (2)$$

式中:  $V_1$ 、 $V_2$ —滴定 NaOH 样品溶液时消耗 HCl 标准液的体积和取样体积, 单位 mL;  $V_3$ 、 $V_4$ —滴定  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  样品溶液时消耗 HCl 标准液的体积和取样体积, 单位 mL;  $c_{\text{HCl}}$ —HCl 标准液的浓度, 单位 0.1 mol/L。

#### (3) 界面张力测定

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 5370—2018《表面及界面张力测试方法》中含有黏弹性体系界面张力测试方法, 在  $40^\circ\text{C}$  下测定驱油体系与原油间的界面张力, 取 120 min 的平衡界面张力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始化学剂含量分析

吸附前二元/三元复合驱油体系分别与原油间的界面张力如图 1 所示。在二元/三元复合驱油体系中表面活性剂用量分别为 0.2% 和 0.3%, 因此展现出了很好的降低油水界面张力性能, 在 120 min 范围内界面张力均达到超低数量级( $10^{-3}$  mN/m)的技术指标要求。采用液相色谱法分析检测表面活性剂、聚合物浓度, 采用两相滴定法测定碱浓度, 经测试, 三元复合驱油体系中含碳酸钠 12.41 g/L、KPS304 3.01 g/L 和 KYPAM1 1.58 g/L, 二元复合驱

油体系中含KPS202 2.11 g/L、KYPAM2 1.01 g/L,所测定结果与配液浓度相差不大,说明检测化学剂浓度的方法行之有效。

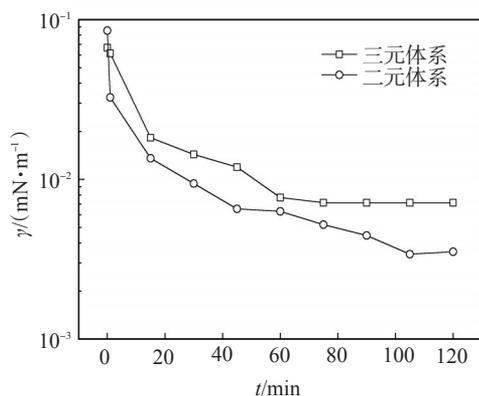


图1 吸附前二元/三元复合驱油体系与原油间的界面张力随测试时间变化

## 2.2 吸附次数对体系界面性能的影响

将二元/三元复合驱油体系与岩心砂分别按液固比9:1、7:3、5:5混合,在40℃下恒温摇床中震荡吸附48 h,吸附后上层清液与原油间的界面张力随测试时间变化如表1所示。实验结果表明不同固液比条件下,二元体系/三元体系经过岩心砂4次吸附后界面张力基本未发生改变,平衡界面张力 $IFT_{120\text{ min}}$ 均达到超低界面张力( $10^{-3}$  mN/m)的指标要求。

表1 不同吸附次数界面张力情况

| 驱油体系    | 液固比 | $IFT_{120\text{ min}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$ |                      |                      |                      |
|---------|-----|--|----------------------|----------------------|----------------------|
|         |     | 第一次吸附后   | 第二次吸附后               | 第三次吸附后               | 第四次吸附后               |
| ASP三元体系 | 9:1 | $7.78\times 10^{-3}$                                 | $2.68\times 10^{-3}$ | $1.21\times 10^{-3}$ | $9.03\times 10^{-4}$ |
|         | 7:3 | $6.73\times 10^{-3}$                                 | $7.45\times 10^{-3}$ | $7.45\times 10^{-3}$ | $7.45\times 10^{-3}$ |
|         | 5:5 | $5.72\times 10^{-3}$                                 | $2.61\times 10^{-3}$ | $8.68\times 10^{-3}$ | $7.66\times 10^{-3}$ |
| SP二元体系  | 9:1 | $3.97\times 10^{-3}$                                 | $4.62\times 10^{-3}$ | $8.45\times 10^{-3}$ | $7.47\times 10^{-3}$ |
|         | 7:3 | $5.52\times 10^{-3}$                                 | $4.80\times 10^{-3}$ | $3.26\times 10^{-3}$ | $1.05\times 10^{-2}$ |
|         | 5:5 | $4.62\times 10^{-3}$                                 | $5.44\times 10^{-3}$ | $7.66\times 10^{-3}$ | $1.06\times 10^{-2}$ |

## 2.3 不同吸附次数下的化学剂含量变化

二元/三元体系与岩心砂按不同液固比(9:1、7:3、5:5)混合后,在40℃下恒温摇床中震荡吸附48 h,不同吸附次数下化学剂浓度变化见图2。不同液固比条件下,二元体系/三元体系经过岩心砂4次吸附后各化学剂含量均随着吸附次数增加而减少,随着岩心砂含量增加各化学剂含量逐渐降低,整体上

碱浓度的吸附递减速率最大,吸附4次后含量损失了一半左右。

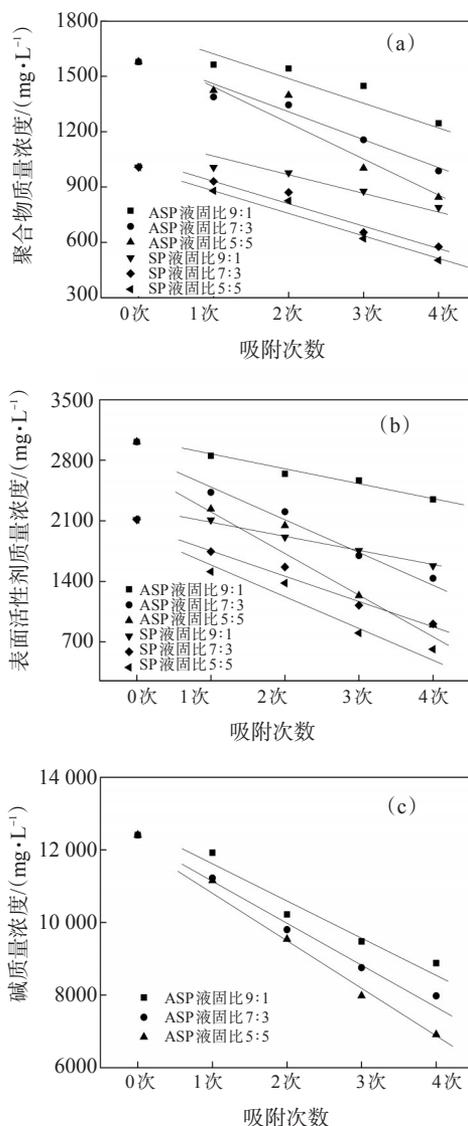


图2 不同固液比条件下二元体系/三元体系中化学剂浓度随吸附次数变化

对曲线进行拟合可以得出一定固液比条件下的化学剂浓度 $y$ 与吸附次数 $x$ 关系的拟合方程,具体如表2所示,其中 $x$ 的系数可表征化学剂浓度变化幅度。随着岩心砂含量增加,化学剂浓度变化幅度增大。化学剂浓度随吸附次数增加降低幅度大小排序为:ASP碱浓度>ASP表面活性剂浓度>SP表面活性剂浓度>ASP聚合物浓度 $\approx$ SP聚合物浓度。ASP三元体系中碱浓度随吸附次数降幅最大,为ASP表面活性剂浓度随吸附次数降幅的2倍,ASP三元体系中聚合物浓度随吸附次数的降幅比SP二

表 2 化学剂浓度与吸附次数关系拟合方程

| 驱油体系   | 液固比 | 聚合物浓度与吸附次数关系<br>拟合方程                | 表面活性剂浓度与吸附次数关系<br>拟合方程              | 碱浓度与吸附次数关系<br>拟合方程                    |
|--------|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ASP 体系 | 9:1 | $y=1631.11-77.834x$<br>$R^2=0.7288$ | $y=3007.58-161.74x$<br>$R^2=0.9804$ | $y=12482.41-950.59x$<br>$R^2=0.9504$  |
|        | 7:3 | $y=1574.03-141.44x$<br>$R^2=0.9649$ | $y=2933.26-388.72x$<br>$R^2=0.9740$ | $y=12299.42-1132.80x$<br>$R^2=0.9861$ |
|        | 5:5 | $y=1627.82-189.04x$<br>$R^2=0.9019$ | $y=2932.37-523.83x$<br>$R^2=0.9620$ | $y=12432.74-1416.77x$<br>$R^2=0.9944$ |
| SP 体系  | 9:1 | $y=110.37-75.04x$<br>$R^2=0.9384$   | $y=2275.23-174.53x$<br>$R^2=0.9997$ | -                                     |
|        | 7:3 | $y=1036.06-113.98x$<br>$R^2=0.9372$ | $y=2097.18-303.08x$<br>$R^2=0.9813$ | -                                     |
|        | 5:5 | $y=1021.22-126.8x$<br>$R^2=0.9656$  | $y=2026.09-370.77x$<br>$R^2=0.9489$ | -                                     |

元体系中聚合物浓度随吸附次数的降幅略大,这与碱存在时聚合物的水解度变化有关。SP 二元体系中表面活性剂浓度随吸附次数的降幅略低于 ASP 三元体系表面活性剂浓度随吸附次数的降幅。ASP 体系中碱在油砂上的吸附损耗速率最快、吸附量最大,利用碱的吸附特性复配体系中增大碱的含量可以有效降低表面活性剂和聚合物的吸附递减速率,在涉及 ASP 三元体系配方时,碱浓度一定要大于表面活性剂浓度的 2 倍以上。与 SP 二元体系相比,ASP 三元体系中表面活性剂的吸附速率比二元体系中的吸附速率略大,其主要原因是碱的加入增加了离子强度而导致表面活性剂的吸附量增加。

在驱油体系设计时应充分考虑碱在油藏中的吸附,由于吸附作用被“牺牲”的碱不能起到降低界面张力的作用。为充分发挥驱油体系扩大波及体积和洗油效率作用,建议驱油体系设计时按照“梯次降低碱浓度”的方法设计段塞,即前期注入高碱浓度的三元体系段塞,后期注入低碱浓度的三元体系段塞。

### 3 结论

二元体系/三元体系经过 4 次岩心砂吸附后界面张力未发生明显改变,平衡界面张力  $IFT_{120\text{ min}}$  均达到超低界面张力( $10^{-3}\text{ mN/m}$ )的指标要求。

二元体系/三元体系经过 4 次岩心砂吸附后,各化学剂附损耗量均随着吸附次数而增加,随着岩心砂含量增加各化学剂含量逐渐降低,碱的吸附损耗

量最大,吸附 4 次后碱浓度损失一半左右。各化学剂浓度与吸附次数关系基本满足线性吸附,化学剂浓度降低幅度大小排序为:ASP 碱浓度 > ASP 表面活性剂浓度 > SP 表面活性剂浓度 > ASP 聚合物浓度  $\approx$  SP 聚合物浓度。

#### 参考文献:

- [1] 舒炼. 聚表二元体系色谱分离特征[D]. 西南石油大学, 2011, 78-82.
- [2] ALASKA. SECCOMBE J, LAGER A, et al. Demonstration of low-salinity EOR at interwell scale, endicott field[C]//Improved Oil Recovery Symposim, Tulsa Oklahoma, USA, April 24-28, 2010.
- [3] ROBERTSON E P. Low-salinity water flooding to improve oil recovery-historical field evidence [C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, USA, November 11-14, 2007.
- [4] LAGER A, WEBB K J, COLLINS I R, et al. Evidence of enhanced oil recovery at the reservoir scale[C]// Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 20-23, 2008.
- [5] 吕建荣, 陈丽华, 霍进, 等. 砾岩油藏二元复合驱油体系各组分吸附规律[J]. 油田化学, 2018, 35(3):492-498.
- [6] 杨明庆. 弱碱三元复合驱表面活性剂的研制及碱的动态作用机理研究[D]. 长春:吉林大学, 2018, 66-67.
- [7] 刘春天, 罗庆, 杨勇, 等. 大庆油田强碱三元复合驱表面活性剂配方优化[J]. 油田化学, 2016, 33(4):705-709.
- [8] 杨剑, 黄战卫, 董小丽, 等. 安塞油田表面活性剂驱油体系室内研究[J]. 油田化学, 2015, 32(4): 559-563.
- [9] 王增宝, 赵修太, 白英睿, 等. 不同碱/表面活性剂二元复合驱油体系的性能对比[J]. 油田化学, 2015, 32(4): 564-569.

(下转第 514 页。to be continued on p.514)

## Controlling Electric-field Destabilization Using Charge Neutralization Method in the Separation of ASP Flooding Produced Liquid

BAI Yukun<sup>1</sup>, LI Qing<sup>2</sup>, WANG Zhihua<sup>3</sup>, MAO Guoliang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China; 2. Capital Construction Engineering Department, Dagang Oilfield Branch Company, PetroChina, Tianjin 300280, P R of China; 3. Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery (Ministry of Education), Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China)

**Abstract:** Alkali/surfactant/polymer (ASP) flooding produced liquid has high emulsification stability, which affects the stable operation and effective dehydration performance of crude oil electric dehydration process. In order to improve this problem, polyaluminium chloride (PAC) was used as a chemical regulator to control electric-field destabilization by charge neutralization mechanism. The results showed that PAC could reduce the electronegativity of the emulsified system, decrease the peak current of dehydration, shorten the duration of peak current of dehydration, improve the response performance of the electric-field, and increase dehydration rate in ASP flooding dehydration process. The dehydration rate of produced liquid increased from below 95% to above 97.5% after adding PAC. When the mass concentration of PAC was from 180 mg/L to 240 mg/L, both the response and mechanism of electric-field dehydration played a significant role during the operation, low current value with short duration and steady change of current were obtained. The water cut in crude oil and oil content in separated water was controlled within 0.30% and 100 mg/L respectively after experiencing dehydration process. Furthermore, the control effect at 60 °C was further improved due to the increased dehydration temperature. PAC could be used to improve the problem of electric-field instability in dehydration process for weak-base ASP flooding produced liquid. The electronegativity could be reduced, the oil-water interfacial film intensity could be weakened, and the electric-field destabilization performance could be improved by means of the potential mechanism of charge neutralization and electrostatic adsorption of PAC.

**Keywords:** produced liquid; electric dehydration; charge neutralization; weak-base ASP flooding

(上接第 507 页。continued from p.507)

- [10] 寇慧慧, 崔景盛, 侯冬冬, 等. 聚/表二元驱多级吸附特征实验研究[J]. 油田化学, 2013, 30(2): 231-234. [11] 曹绪龙. 复合驱油体系中化学剂的检测方法及其相互作用研究[D]. 北京: 中科院物理化学研究所, 2014, 53-84.

## Adsorption and Retention Law of Chemicals Agent in Process of Compound Flooding in Conglomerate Reservoir

LUAN Huoxing<sup>1,2,3,4</sup>, TANG Wenjie<sup>1,2,3,4</sup>, CHEN Yanping<sup>5</sup>, CHEN Quansheng<sup>1,2,3,4</sup>, GUAN Dan<sup>1,2,3,4</sup>, QUE Tingli<sup>1,2,3,4</sup>, XU Chongjun<sup>1,2,3,4</sup>, YUN Qingqing<sup>1,2,3,4</sup>, PATIGULI-Maimaiti<sup>1,2,3,4</sup>, JIAO Qiuju<sup>1,2,3,4</sup>, XIANG Xiangxing<sup>1,2,3,4</sup>

(1. Research Institute of Exploration and Detection, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. Key Laboratory of Conglomerate Reservoir Exploration and Development, CNPC, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 3. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 4. Key Laboratory of Oilfield Chemistry Xinjiang Oilfield Sub-lab., CNPC, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 5. Xingang Company of Xinjiang Oilfield Company, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

**Abstract:** In order to research the adsorption and retention law of chemicals agent in process of compound flooding in conglomerate reservoir, the interfacial property and the adsorption retention of chemical agents of the SP system/ASP system after conglomerate core sand adsorption at different liquid-solid ratios was investigated. The results showed that at different liquid-solid ratios, the interfacial tension between SP system/ASP system and the crude oil changed a little after four times of the conglomerate core sand adsorption, and the equilibrium interfacial tension ( $IFT_{120\text{min}}$ ) could reach the requirement of ultra-low interfacial tension, being of  $10^{-3}$  mN/m. After four times of conglomerate core sand adsorption, the concentration of the chemical agents in SP system/ASP system decreased with the increase of adsorption times. The reduction degree of the concentration of the chemical agents was arranged as follows, alkali concentration of ASP system > surfactant concentration of ASP system > surfactant concentration of SP system > polymer concentration of ASP system  $\approx$  polymer concentration of SP system.

**Keywords:** adsorption retention; solid/liquid interface; compound flooding; chromatographic separation