

文章编号:1000-4092(2022)03-461-05

压驱用增注驱油剂的制备和性能评价*

渠慧敏,尚岩,张广中,王海燕,韦良霞,戴群

(中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东 东营 257000)

摘要:低渗透油藏在水驱开发中存在地层能量不足和注水困难的问题。一方面注水压力高、欠注严重;另一方面地层压降大、产能递减快,采油速度和采出程度低,水驱过后依然存在膜状或油滴状等多种形态的残余油。针对上述问题,以环氧氯丙烷、十二烷基叔胺、甲硝唑等为原料制得甲硝唑不对称 Gemini 型表面活性剂,将其与脱氢松香型表面活性剂、鲸蜡醇、乙醇等复配制得功能型增注驱油剂。研究了功能型增注驱油剂的乳化能力、润湿性、防膨性、降压增注及驱油效果等,并在渤海油田进行了现场应用。结果表明,该功能型增注驱油剂不仅可以吸附在油水界面降低油水界面张力,还可以乳化原油、清除油膜,并且其中的阳离子组分以水为传递介质在岩石表面形成分子膜,稳定黏土,改善岩石表面润湿性,降低注入压力、提高注水采收率。功能型增注驱油剂在较低浓度时即有较好的防膨效果,其降压增注及驱油效果较好。在压驱现场试验中,注水井的注入能力和对应油井的产油能力显著提高。

关键词:驱油剂;乳化;界面张力;润湿性;压驱

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.014

中图分类号:TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



胜利油田已探明的低渗透油藏地质储量约 11.89 亿吨,目前已经动用地质储量约 8.22 亿吨,其中水驱动用地质储量占 94%。受储层物性、注水水质等影响,在低渗透油藏水驱开发中存在水井高压注不进、欠注水量高,油井能量保持度低、产能递减快、采油速度和采出程度低的问题。另一方面,水驱过后依然存在膜状、油滴状等多种形态的残余油,不仅直接降低了采收率,还通过降低水相渗流通道、降低注水能力来进一步降低水驱采收率。针对上述问题,宜采用压驱注水^[1-3],即通过水井在超高压、微破裂压力甚至破裂压力下高速、大排量注水以快速补充地层能量,同时伴注增注驱油剂达到提高洗油效率的目的。目前的驱油技术主要通过降低油水界面张力来提高采收率^[4-9]。降低油水界

面张力虽然有利于驱动孔喉中的油滴状残余油,但对于黏附在岩石壁面上的油膜并没有特殊作用。并且由于油水界面张力的降低,容易形成指进,尤其在压驱过程(高速、大排量注入水)中,更容易指进,不利于膜状黏附油的清除。

本工作合成了甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂,并和脱氢松香型表面活性剂、鲸蜡醇、乙醇等复配形成了功能型增注驱油剂。研究了功能型增注驱油剂的乳化能力、润湿性、防膨性、降压增注及驱油效果等,并在渤海油田进行了现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

环氧氯丙烷、乙腈、甲硝唑、十二烷基叔胺、丙

* 收稿日期:2021-09-28;修回日期:2021-11-16。

基金项目:中国石油化工集团有限公司重点科技攻关项目“压驱开发工艺技术研究”(项目编号 P21072-3)。

作者简介:渠慧敏(1980—),女,副研究员,中国石油大学(华东)化学工程专业工学博士(2009),从事低渗透油藏降压增注技术研究,通讯地址:257000 山东省东营市东营区西三路 306 号石油工程技术研究院,电话:0546-8701670, E-mail: quhuimin.slyt@sinopec.com。

酮、盐酸、乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;脱氢松香型表面活性剂,55%,自制;鲸蜡醇,99%,阿拉丁试剂(上海有限公司);钠基蒙脱土,浙江丰虹新材料股份有限公司;胜利油田某区块注入水,pH值为6.7,NaHCO₃型,矿化度4384 mg/L,离子组成(单位mg/L):K⁺+Na⁺ 1406、Ca²⁺ 79、Mg²⁺ 70、Cl⁻ 1870、SO₄²⁻ 572、HCO₃⁻ 362、CO₃²⁻ 21;同区块地层水,pH值为6.0,NaHCO₃型,矿化度6873 mg/L,离子组成(单位mg/L):K⁺+Na⁺ 2428、Ca²⁺ 92、Mg²⁺ 25、Cl⁻ 3497、SO₄²⁻ 6、HCO₃⁻ 825;胜利油田某区块原油,地面和地下原油密度分别为0.8606、0.6908 g/cm³,地面和地下原油黏度分别为8.4、0.84 mPa·s,含硫2.4%、蜡20.4%、胶质沥青质24.1%,凝固点为30℃;胜利油田某区块低渗透油藏天然岩心,油藏埋深3500 m,气测渗透率22.7×10⁻³ μm²、长度5.04 cm、直径2.49 cm、饱和水5.2 mL、饱和油3.7 mL。

Various ELIII 元素分析仪,德国 Elementar 公司;NEXUS FT-IR 傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司;AVANCE NEO 600M 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;DSA100 润湿角测量仪、K100 表面张力仪,德国 Krüss 公司;Sigma 低温高速离心机,德国 Sigma 公司;TX500 全自动旋转滴界面张力仪,美国 Kino 公司;100DX 型高压高温岩心驱替装置,美国 Teledyne Isco 公司。

1.2 实验方法

(1)甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的合成及表征

向装有滴液漏斗、冷凝回流装置和温度计的三口烧瓶中加入 70 g 环氧氯丙烷,启动电磁搅拌、并用滴液漏斗滴加 68 g 十二烷基叔胺,在 35℃ 下反应 24 h。将所得产物减压蒸馏,用无水乙醚洗涤,离心分离后放入真空干燥箱中于 20℃ 下真空干燥 12 h。将干燥后的固体加入 120 g 乙腈溶解,将 51 g 甲硝唑分 5 次加入,回流反应 12 h。将所得产物减压蒸馏,再用丙酮洗涤过滤至少 3 次,然后进行元素分析和核磁光谱表征。

(2)乳化能力评价实验

将甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂、脱氢松香型表面活性剂、鲸蜡醇、乙醇按一定比例混合制得功能型增注驱油剂。用注入水将驱油剂配制成不同质量浓度的溶液,将其与经脱水处理的胜利原油

按体积比 7:3 混合,然后在地层温度下按从低到高的转速搅拌乳化,记录原油在溶液中乳化分散所需的最小转速^[10]。

(3)吸附表征及稳定黏土实验

称取足量的蒙脱土,用一定浓度的功能型增注驱油剂样品配制成混合液,在摇床上震荡 24 h。离心后将分离所得固体沉降物涂抹在载玻片上,充分干燥。然后用傅里叶红外光谱仪测试红外光谱。按照中国石化企业标准 Q/SH 1020 2198—2013《注水用黏土稳定剂通用技术条件》测定稳定黏土的能力。

(4)接触角的测定

用砂纸将岩心薄片打磨至平整光滑。将岩心在真空容器中用功能型增注驱油剂溶液浸泡 24 h;然后以标准油作为油相、标准盐水为水相,在常温下使用润湿角测量仪测定岩心的初始润湿角和改性后的润湿角。

(5)表面张力的测定

用注入水配制不同质量浓度的功能型增注驱油剂溶液,参照石油天然气行业标准 SY/T 5370—1999《表面及界面张力测定方法》,分别用表面张力仪、旋转滴界面张力仪测定表面张力,测量温度分别为室温和 50℃。每个样品平行测量 3 次,取平均值。

(6)岩心驱油模拟实验

采用高压高温岩心驱替装置进行岩心驱油模拟实验。首先饱和地层水,然后用区块原油驱替地层水至不出水时结束,计算饱和油量。再用注入水驱油,至水驱无油时结束。然后注入一定量的功能型增注驱油剂,继续水驱,再次等到无油时结束实验。每隔一定时间记录注入压力、累积产油量和累积产液量,计算最终采收率。

2 结果与讨论

2.1 甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的结构

甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的元素分析结果如表 1 所示。该表面活性剂主要含有 C、N 和 H 3 种元素,实验测定值分别为 51.95%、10.60%、8.56%,和各元素理论值的相对误差 < 5%,与目标产物的元素比相符。

表 1 甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的元素分析结果

元素	实验值/%	理论值/%	相对误差/%
C	51.95	53.80	3.44
N	10.60	10.92	2.93
H	8.56	8.97	4.57

为了进一步验证产品结构,通过核磁共振氢谱图(图 1)对甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的功能基团进行结构解析。该表面活性剂 H 的化学位移分别为 7.96、4.42、3.82、3.10、2.41、1.17,和理论结果一致。综上所述,合成产物即为目标产物。

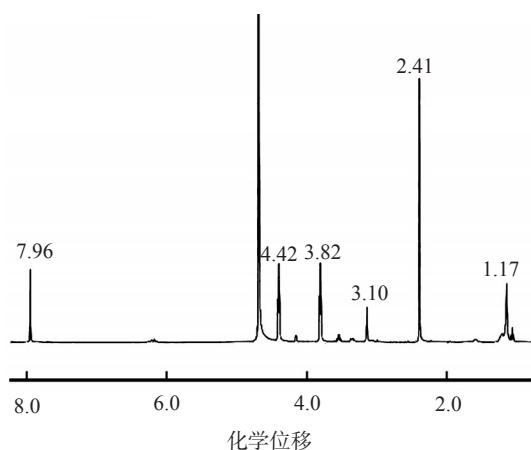


图 1 甲硝唑不对称 Gemini 表面活性剂的核磁共振氢谱图

2.2 功能型增注驱油剂的乳化能力

低渗透油藏平均采出程度不足 20%, 储层内赋存大量剩余油。剩余油存在形式多种多样、有油滴状、膜状等。降低油水界面张力虽然可以有效增加滴状原油的流动性,但对于贴敷在岩石壁面的膜状原油却作用不大。功能型增注驱油剂对原油有较好的乳化能力,水驱时伴注功能型增注驱油剂可以使贴敷在岩石壁面的膜状原油乳化、剥离岩石壁面,从而扩大流体流动通道。同时,由于贾敏效应可以起到微堵调作用,改善后续水驱渗流剖面、增加波及面积。在 90 °C 下,不同浓度功能型增注驱油剂与原油乳化的最小转速如图 2 所示。随着溶液中功能型增注驱油剂浓度的增加,原油乳化所需转速迅速降低,说明驱油剂浓度越高,乳化能力越强。当驱油剂质量浓度达到 3 g/L 后,乳化能力趋于稳定,此时原油乳化的最低转速为 375 r/min。

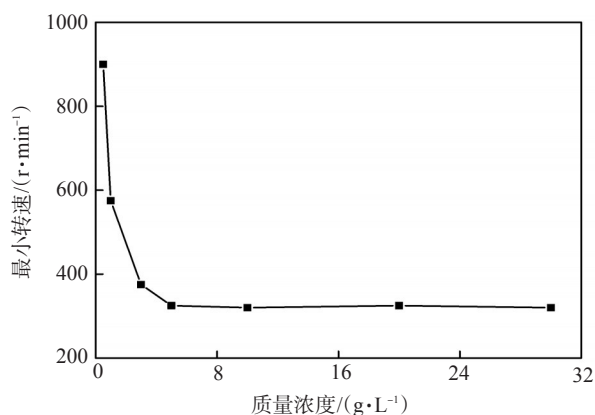


图 2 功能型增注驱油剂加量对原油乳化最小转速的影响

2.3 功能型增注驱油剂的吸附及相关性能

2.3.1 在矿物表面的吸附

Rytwo 和高芒来^[11]认为 Si—OH、O—H 吸收峰是蒙脱土的中性吸附位点。因此,为了验证功能型增注驱油剂在矿物表面的吸附为电荷吸附,对蒙脱土吸附驱油剂前后的 Si—OH、O—H 的红外吸收峰进行表征,结果如图 3 所示。吸附功能型增注驱油剂前后,蒙脱土在 3628 cm⁻¹ 处的 Si—OH 峰、796 cm⁻¹ 处的 O—H 弯曲振动峰并没有发生变化,说明功能型增注驱油剂分子并没有吸附在蒙脱土的中性位点上,而是通过静电作用吸附在蒙脱土的负电荷点上。

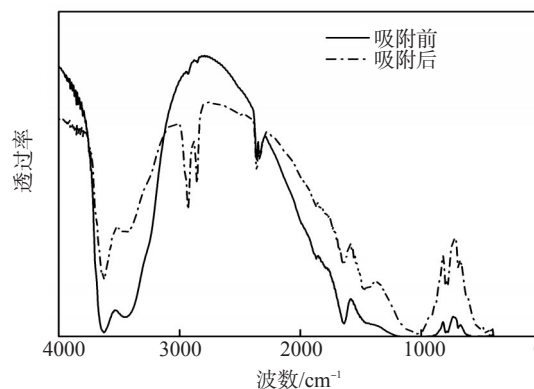


图 3 蒙脱土吸附驱油剂前后的红外谱图

2.3.2 润湿性能及边界层厚度

吸附功能型增注驱油剂后,岩石表面润湿性发生变化。若岩石表面初始润湿角为 45.3°, 吸附功能型增注驱油剂后变为 81.4°, 注水黏附功随之降低 28%; 若岩石表面初始润湿角为 119.27°, 吸附功能型增注驱油剂后变为 92.36°, 原油黏附功降低 40%。同时,由于润湿性改变,流体边界层变薄。不

同渗透率下亲水岩石表面边界层厚度和弱水湿表面边界层厚度如图4所示。岩心渗透率增加,边界层厚度先增加后略微降低。当岩石表面由亲水性变成弱水湿后,边界层厚度降低。当岩心渗透率为 $10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时,边界层厚度的降幅(20%)最大。

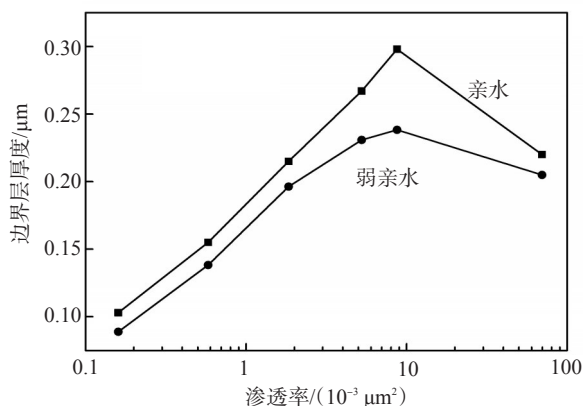


图4 不同润湿性时边界层厚度随渗透率的变化

2.3.3 防膨性能

功能型增注驱油剂加量对防膨性能的影响如图5所示。随驱油剂质量分数升高,防膨率升高。功能型增注驱油剂在较低使用浓度下即有较好的防膨效果,0.5%加量下的防膨率达到82.6%。在压驱伴注时,功能型增注驱油剂吸附在储层黏土矿物表面,有效阻止水分子的进一步入侵,防止黏土膨胀。

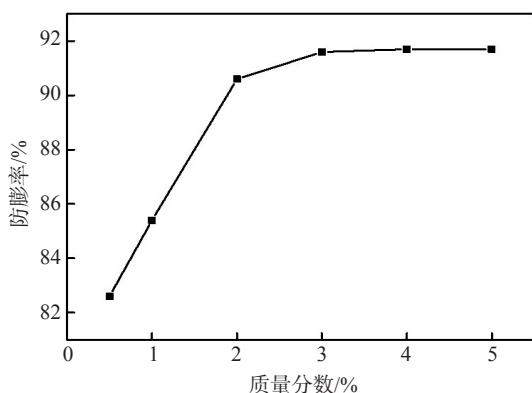


图5 功能型增注驱油剂加量对防膨性能的影响

2.4 功能型增注驱油剂的表界面张力

不同时间内油水界面张力随功能型增注驱油剂溶液浓度的变化如图6所示。随着驱油剂浓度的增加,油水界面张力逐渐降低,且达到最低界面张力值的时间缩短。当质量浓度超过3 g/L后,界面张力趋于稳定。这和功能型增注驱油剂乳化能力展

现的规律一致。此时表面张力也最低,为27.34 mN/m。通过计算,在改变润湿性及降低界面张力的协同作用下,滴状原油毛管力下降99%以上。

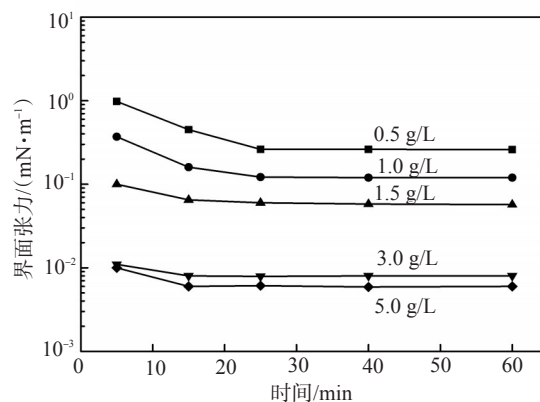


图6 功能型驱油剂加量对油水动态界面张力的影响

2.5 功能型增注驱油剂的降压增注及驱油效果

功能型增注驱油剂的降压增注及驱油效果如图7所示。注入驱油剂及后续水驱时,累计产油量持续上升,驱替压力比单独注水时降低。这是由于功能型增注驱油剂溶液能乳化原油、降低油水界面张力,使水驱不出来的原油进一步被驱替,注入水流动空间进一步增加。同时,由于增注驱油剂吸附在岩心表面后,把岩石表面改善成弱水湿,进一步降低了注入流体的流动阻力,使后续水驱时的注水压力持续下降。通过计算,第1阶段水驱采收率为34.6%,注入2 PV功能型增注驱油剂后采收率提高20.3个百分点,继续水驱采收率进一步提高14.9个百分点,总采收率为69.7%。第1阶段水驱注入压力稳定在1.035 MPa,注入驱油剂后压力最高为0.708 MPa,后续注水压力下降到0.642 MPa。注驱油剂后

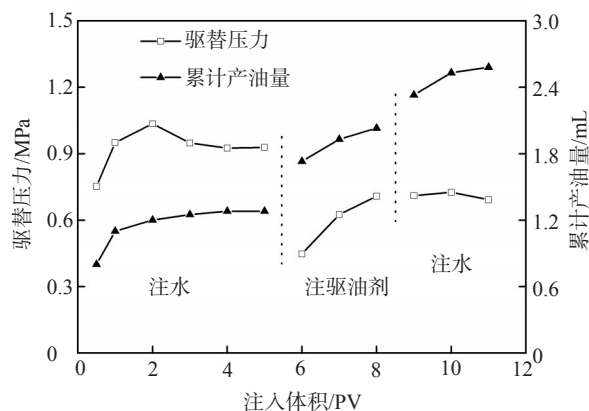


图7 注入压力和累计产油量与注入体积的关系

注入压力下降了31.6%,后续水驱注入压力进一步降低了9.3%。

2.6 现场应用

渤南油田义184区块目的层系沙四上3~4砂组,油藏埋深3500~4000 m,储层孔隙度8%~12%,气测渗透率 $4 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。储层胶结物中黏土矿物含量占9.8%,其中含33%伊/蒙混层、47.5%伊利石、17.7%高岭石、1.7%绿泥石,伊/蒙混层中膨胀层的比率为20.5%。层多且薄,油水关系复杂;地层压力系数1.45~1.68,属于异常高压油藏。该区块水井注水注不进;油井低产低液,区块平均单井液量为3.95 t/d、油量为2.8 t/d、综合含水率为29.2%,低效井占比高达1/3,整体效益差。在该区块X13井组实施活性压驱注水,压驱总注水量10 000 m^3 ,其中驱油剂注入体积3000 m^3 、注入量0.5%。压驱前后水井注水情况及对应油井的生产情况如图8和图9所示。由图8可见,X13水井压驱

前高压30 MPa注不进,压驱后油压降至27.5 MPa、日注水量约36 m^3 ,水井注入能力显著提高。由图9可见,对应油井开井2个月后见效,井组初期日增油13.4 t,5个月后日增油12.6 t。

3 结论

以环氧氯丙烷、十二烷基叔胺、甲硝唑等为原料制得甲硝唑不对称 Gemini 型表面活性剂。将其与脱氢松香型表面活性剂、鲸蜡醇、乙醇、水配制形成的功能型增注驱油剂可吸附在油水界面,起到乳化原油、降低油水界面的作用;还可吸附在岩石界面,改善润湿性、降低油水黏附功。功能型增注驱油剂在较低浓度时即有较好的防膨效果。功能型增注驱油剂降压增注及驱油效果较好。在渤南油田现场注入驱油剂后,注水井的注入能力和对应油井的产油能力显著提高。

参考文献:

- [1] 王静,蒋明,向洪,等. 鄯善油田三类油层压驱新工艺的研究与应用[J]. 石油工业技术监督, 2020, 36(12): 6-9.
- [2] 林发枝,谭畅,才辉. 压裂驱油新工艺在三类油层上的应用[J]. 化学工程与装备, 2019(1): 139-140.
- [3] 侯志东,曹鼎洪,李波,等. 葡萄花油田压裂驱油技术试验应用及前景探讨[J]. 中外能源, 2021, 26(3): 55-59.
- [4] 李长平,张金辉,陈浩宇,等. 耐温耐盐新型表面活性剂在降压增注开采中的研究和应用现状[J]. 应用化工, 2021, 50(4): 1136-1141.
- [5] 汤昌盛,王文珍,吴亚. 强化采油用耐温抗盐驱油剂的研究进展[J]. 石油化工应用, 2020, 39(11): 9-13.
- [6] 李玉杰,李曼平,许洪川,等. 超低渗透油藏降压驱油表面活性剂驱技术[J]. 辽宁化工, 2020, 49(7): 804-806.
- [7] 陈涛平,宋文玲,高明,等. 超低界面张力体系驱油方式与微观驱油效果[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(17): 4259-4262.
- [8] 陈涛平,蒲春生. 低渗透油层超低界面张力化学驱油方式研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2006(3): 30-33.
- [9] 卢广钦,王玉斗,陈月明,等. 低界面张力体系对相对渗透率影响实验研究[J]. 油田化学, 2003, 21(1): 54-57.
- [10] 刘京,刘彝,李良川,等. 冀东低渗透油藏降压增注剂的性能评价与应用[J]. 油田化学, 2019, 36(2): 271-276.
- [11] 林宝辉,高芒来. 一种二价季铵盐在粘土矿物上的吸附[J]. 物理化学学报, 2005, 21(7): 808-812.
- [12] 渠慧敏,罗杨,戴群,等. 低渗透砂岩油藏分子膜增注性能和机理研究[J]. 油田化学, 2013, 30(3): 354-357.

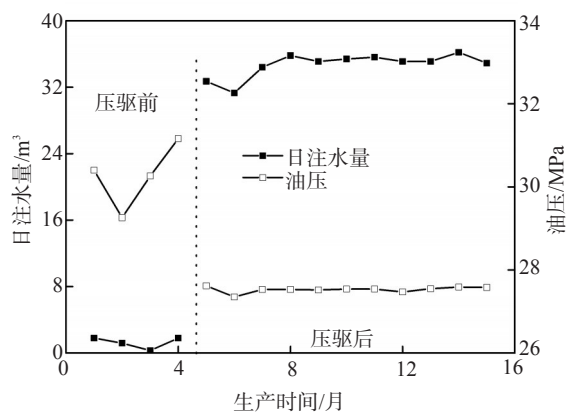


图8 压驱前后X13水井的注水曲线

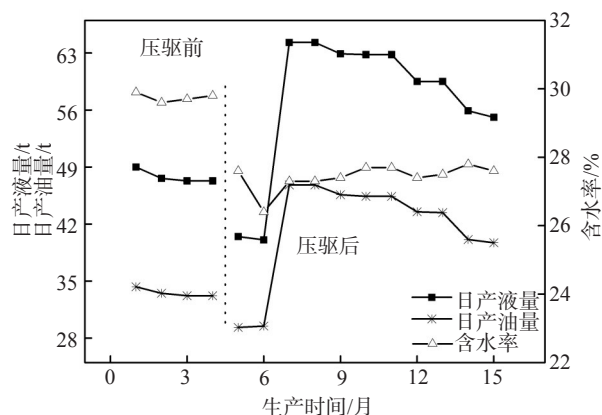


图9 压驱前后X13井组对应油井的生产曲线

(下转第518页。to be continued on p.518)

Effect of Resin Oxidation Regulation on the Interfacial Activity of Tight Oil Emulsion

TIAN Yuxuan^{1,2}, QI Yaming³, HAN Hongjing^{1,2}, LUO Xinzhao³, CHEN Yanguang^{1,2}, ZHANG Yanan^{1,2}, ZHANG Rongming^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China; 2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China; 3. Design Branch of PetroChina (Xinjiang) Petroleum Engineering Company, Ltd, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: Tight oil has high cost of demulsification due to its strong emulsifying stability. Taking Jimusar tight oil as the research object, the effects of different resin content and oxidation degree on the interface stability of produced liquid were explored by analyzing the composition of tight oil. The results showed that the content of resin in Jimusar tight oil was 16.83%, while that of asphaltene was only 0.3%. The high content of resin might be one main reason for the stability of tight oil emulsion. After the oxidation of resin, the oxygen content in resin increased for the production of partial carboxyl substances, which increased the interface activity of the resin and thus was not conducive to demulsification. When the oxidation of resin was regulated by 0.4% H₂O₂ solution, the aromaticity increased while the polarity decreased. As a result, the contact angle between tight oil and water decreased, while the interfacial tension increased. Furthermore, the storage modulus and loss modulus of tight oil emulsion and the interfacial membrane strength decreased, which was beneficial to the demulsification. At the temperature of 80 °C, the demulsification rate of tight oil emulsion was increased from 65.0% to 82.2% by using demulsifier after the oxidation pretreatment 30 min with 0.4% H₂O₂ solution, which provided theoretical support for the efficient demulsification of produced liquid in tight oil on site.

Keywords: tight oil; resin; emulsion; oxidation regulation; interfacial activity; demulsification

(上接第465页。continued from p. 465)

Preparation and Performance Evaluation of Depressurization and Oil-displacing Agent in Low Permeability Reservoir

QU Huimin, SHANG Yan, ZHANG Guangzhong, WANG Haiyan, WEI Liangxia, DAI Qun

(Petroleum Engineering Technology Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China)

Abstract: There are some problems in water drive development of low permeability reservoirs, such as insufficient formation energy and difficult water injection. On the one hand, the water injection pressure is high and the under injection is serious. On the other hand, the formation pressure drop is large, the production capacity decreases rapidly. The oil production rate and recovery degree are low. There are still various forms of residual oil such as film or oil drop after water flooding. Aiming at such problems, the asymmetric Gemini surfactant was prepared from epichlorohydrin, dodecyl dimethyl amine and metronidazole. It was compounded with dehydrogenated rosin surfactant, cetyl alcohol and ethanol to obtain a functional injection increasing oil displacement agent. The emulsifying ability, wettability, anti-swelling, depressurization, injection increase and oil displacement effect of the agent were studied. Then it was applied on Bonan oilfield. The results showed that the functional injection increasing displacement agent could not only adsorb on the oil-water interface and reduce the oil-water interfacial tension, but also emulsify crude oil and remove the oil film. The cationic component took water as the transfer medium to form a molecular film on rock surface, which could stabilize clay, improve the wettability of rock surface, reduce injection pressure and improve water injection recovery. The functional injection increasing displacement agent had good anti swelling effect, depressurization, injection increasing and oil displacement effect when its concentration was low. In the field test of pressure flooding, the injection capacity of water injection wells and the oil production capacity of corresponding oil wells were significantly improved.

Keywords: oil displacement agent; emulsification; interfacial tension; wettability; pressure drive