

# 应用报告

## 超低界面张力提高石油采收率

应用报告编号: AR273e  
行业: 提高石油采收率  
作者: DF  
日期: 2014



方法: 

旋转滴 SITE100

## 超低界面张力提高石油采收率 (EOR)

关键词: 提高石油采收率(EOR), 超低界面张力, 表面活性剂, 化学驱 (S, SP, ASP, micellar), 原油, 微乳液, 乳液, 盐水

### 摘要

不断增加的能源需求需要改进方法来提高石油采收 (EOR)。化学 EOR 方法最有希望实现石油的最大采收量, 但迄今为止, 由于化学品的成本高和对环境的考虑, 这些方法势必受到限制。因此, 对于优化化学 EOR 程序有极大的兴趣, 该程序可以最大程度上减少所需的化学品的数量并依靠天然化合物, 从而降低成本和环境压力。

在本应用报告中, 我们回顾了如何使用旋转滴张力测量法来优化液体成分以提高采收率。使用旋转滴张力仪 SITE100 可以可靠地测量原油与含有不同成分的水溶液之间的界面张力 (IFT), 张力值低至  $5 \cdot 10^{-5}$  mN/m。在如此低的 IFT 值下, 容易形成微乳化, 可大大增加了残余石油的采收率。

### 背景

在采油方面, 常规方法包括利用储油层的天然压力 (初级) 和注入水或气体 (二级) 将原油推到地表。然而, 众所周知, 在采用常规方法后, 储油层平均仍含有原始油位 (OOIP) 的三分之二左右, 因此约有  $2 \cdot 10^{12}$  桶石油仍未采收[1]。为了获得这些剩余石油, 已经在开发三级技术 (即所谓的增强石油回收 (EOR) 方法方面投入了大量精力。这些方法是利用热量或含有明确成分来采集剩余石油

### EOR 方法

引入广泛的 EOR 方法, 其中一些已在现场项目中进行了测试。EOR 方法概述可在 S. Thomas 的评论中找到[1]。

到目前为止, 由于高成本和环境顾虑, EOR 只占石油总产量的一小部分。然而, 由于供应紧张和能源需求旺盛, 技术进步及油价上涨将促进三次采油量。

### 化学 EOR

在所有已报道的方法中, 化学 EOR (含有化学添加剂的化学驱) 通常被认为最有希望的方法, 它将最大限度地回收留在地下的  $2 \cdot 10^{12}$  桶石油[1]。将含有活化石油的驱动剂注入储油层, 并驱出那些初级和二级技术无法开采的剩余石油。这些化学驱可能含有表面活性剂 (S)、碱 (A)、聚合物 (P) 或它们的组合 (AP-、SP-、ASP-) 以及其他 (表面活性) 辅助物质, 如醇。

高分子聚合物，如部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）增加注入流体的粘度，并阻止其绕过可采油区域，这个过程称为“粘性指进”。

EOR 中经常会用到表面活性剂，能有效降低原油和驱动液体之间的界面张力至  $10^{-3}$  mN/m，降低 IFT 是提高毛细常数  $N_c$ ，从而降低残余石油饱和度的适当方法，以下将更详细讨论。

碱也通过原位形成表面活性剂来影响 IFT。原油中含有酸性成分，如石脑酸和通过碱化处理（如氢氧化钠、碳酸钠或硅酸钠）后，本身作为表面活性剂并降低 IFT。碱性驱油也称为碱水驱油。

### 界面张力 IFT 和毛细常数 $N_c$

针对 EOR 方法，一个重要的参数就是毛细常数 ( $N_c$ ):

$$N_c = \frac{v \cdot \mu}{\gamma} \quad (\text{Eq. 1})$$

$N_c$  表示粘性力与毛细管（界面）力的比率， $v$  代表间隙速度 [m/s]、 $\mu$  代表驱动液粘度 [Pa·s]、 $\gamma$  是原油和驱动液的界面张力 [mN/m = dynes/cm]。高毛细常数  $N_c$  对应低残余油饱和度 (Fig. 1)。

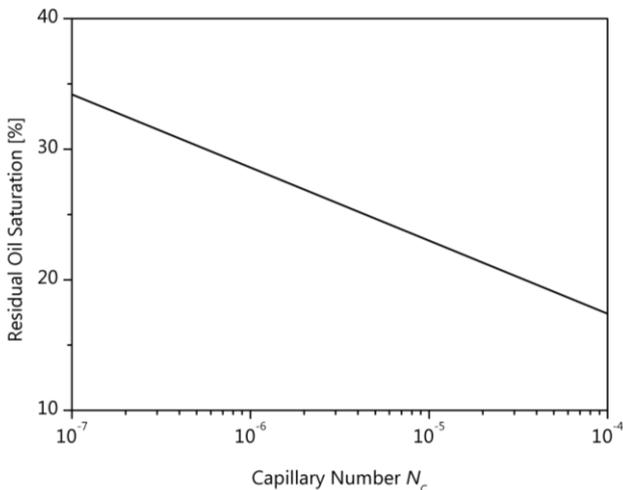


Fig. 1: 残余油饱和度作为毛细管数  $N_c$  的函数。降低驱动流体和原油之间的 IFT 会增加  $N_c$ ，最终降低残余油饱和度。图片摘自 Ref. [1].

对于成熟的水相驱动工艺， $N_c$  的范围在  $10^{-7}$  to  $10^{-6}$  之间，然而对于完全混合系统， $N_c$  可以趋于无限值因为界面张力 IFT 可以趋近 0 mN/m。在 EOR 中， $N_c$  受制于温度和注入液体的成分。这两种参数都有助于降低残余和注入流体之间的界面张力，从而提高毛细常数，对石油的采集产生积极影响。

### 储油层条件的影响

由降低加入了化学剂的注入液和石油之间的界面张力来提高石油采收率，在实验室已显示出了可喜的效果，然而，只有在中国，通过化学手段回收了大量的石油。要弄明白为什么会出现这种情况，以及油田项目中可能会出现哪些具体问题，必须考虑储油层中的相互作用和条件。

世界各地的原油在化学成分和物理性质上有所不同。根据原油中酸性化合物的分布情况，经碱性处理的原位表面活性剂对回收率的影响可能不同。此外，如果与其他表面活性剂相结合，原位表面活性剂可能表现出协同效应，如另一份申请报告中更详细地描述的那样[2]。储油层显示单个温度曲线，化学 EOR 就必须考虑这些温度曲线，因为这些温度曲线对 IFT 值有较大影响。

化合物（聚合物、表面活性剂）吸附到储油层壁上，吸附的程度由单个储油层材料（岩石、粘土）决定。从界面张力数值角度，驱动液的盐度也会强烈影响化学 EOR。最后，如果要使用化学驱 EOR，需要考虑每个储油层和相应残油的单独属性。

### 化学 EOR 的优化

与其他 EOR 方法相比，化学方法的主要缺点是化合物的成本较高。因此，人们在廉价和天然表面活性剂的研究上投入了大量精力。在本应用报告中，将陈述这个问题，即如何将化学驱 EOR 过程的成本和对环境的损害减少到最低水平。为此，我们来说明和讨论张等人[3]最近发表的论文。特别是，用 SITE100 旋转滴法测量原油与改性自然表面活性剂水溶液的界面张力。研究了表面活性剂、表面活性剂浓度、不同碱类、碱浓度和不同醇的化学改性的影响。SITE100 能测定低至  $10^{-6}$  mN/m 的界面张力，对于自然形成的稳定的油水微乳液来讲已经足够低了。在这些条件下，大量的油可以溶解在注入的流体中，而这些微乳液显示出有利的毛细管流动特性，整体上大大提高了采油率。

### 实验部分

腐殖酸（腐殖质）是动植物残留物化学和生物降解的天然有机产物。将它们应用于 EOR 意味着最大限度地利用自然资源，对环境的影响最小。腐殖酸通过化学手段进行改性，以增加其界面活性。通过测量原油对其水溶液之间的界面张力 IFT，来检查化学改性腐殖酸的活性。研究了添加碱和酒精等化合物在进一步降低 IFT 中的协同效应。旋转滴测量法用于优化表面活性剂溶液的组成，以产生超低 IFT 值。

更多实验方法和相关结果的详细描述可以参考张等人[3]发表的原版文献。

### 表面活性剂

通过碱性处理和进一步纯化，从褐煤样品（中国武彩湾煤矿）提取了腐殖酸。根据 Fig. 2，这些纯化腐殖酸经过疏水改性。

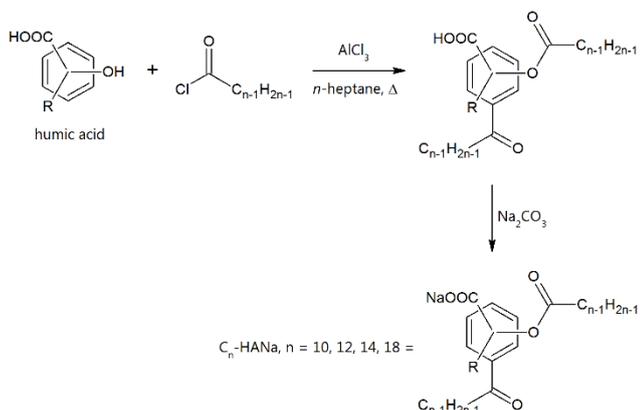


Fig. 2: 腐植酸化学改性和腐植酸钠疏水改性结构。摘自 Ref.[3]

### 油

中国大港油田供应的原油酸量为每克原油含有 1.05 毫克 KOH，密度为 0.91g/mL。

### 仪器和方法

使用 SITE100 旋转滴法测量原油和表面活性剂溶液的界面张力。

旋转滴张仪能提供可行可靠的低表面张力测试，可低至  $10^{-6}$  mN/m。Fig.3 描述了用于旋转滴张仪的毛细管原理图。

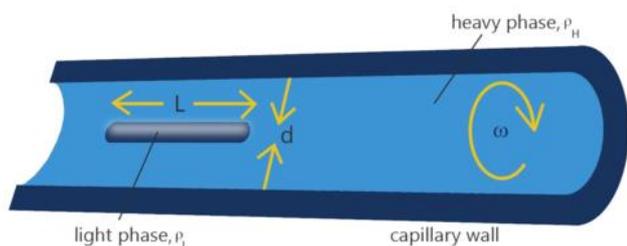


Fig. 3: SDT 的玻璃毛细管原理图

将重相（表面活性剂/盐溶液）填充在水平放置的玻璃毛细管内，并加入单滴轻相（原油）。毛细管以旋转方式运行，轻相液滴由离心力拉长。离心力有利于其拉长，IFT 趋于最小化。在平衡条件下，通过相机图像的自动像素分析来测量被拉伸液滴的直径，并根据方程 Eq 2 计算 IFT。

$$\gamma = \frac{d^3 \cdot \omega^2 \cdot \Delta\rho}{32} \quad (\text{Eq. 2})$$

$\gamma$  是 IFT,  $d$  是液滴直径,  $\omega$  是转速  $\Delta\rho$  是轻相与重相的密度差[4]

为了模拟储油层的条件，测量温度调整为 45°C, SITE100 很容易将毛细管的环绕温度设定在需要的温度。

### 测试过程和结果

通过引入 C10 基团，腐植酸可以被疏水改性成 C<sub>10</sub>-HANa。不同浓度的 C<sub>10</sub>-HANa 溶液与原油的界面张力 IFT 参见下图 Fig. 4。

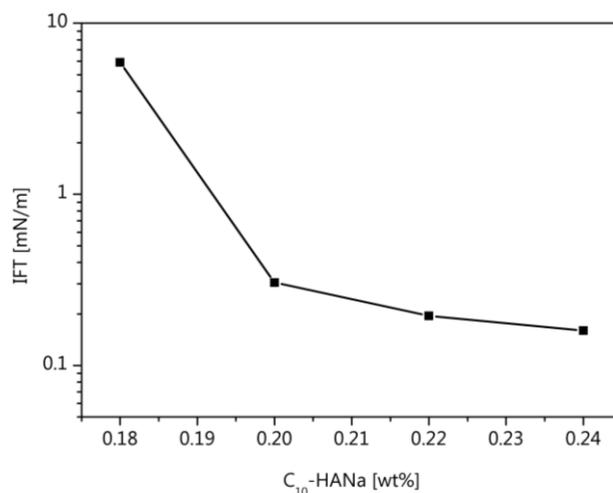


Fig. 4: C<sub>10</sub>-HANa 溶液与原油的界面张力 IFT，图像摘自 Ref. [3]。数据由 KRUSS SITE100 测得。

当加入浓度高达 0.20%的 C<sub>10</sub>-HANa 时，IFT 会骤然下降，而当浓度超过 0.20%时，它只会稍微下降。这证明，改性腐植酸能够降低原油和水溶液之间的 IFT。然而，在值大于 0.1 mN/m 的情况下，IFT 不够低，不足以形成微乳化并最终提高残油采收率。

为进一步提高改性天然表面活性剂在将 IFT 降低至小于  $10^{-3}$  mN/m 的超低值方面的效益，还研究了不同类型的碱 (Tab. 1)。

磷酸钠在降低 IFT 方面效果最好。如前所述，碱通过脱去原油的某些成分而引起原位变化，与普通表面活性剂溶液相比，原位表面活性剂和性腐殖酸的协同效应大大降低了 IFT 值。

Tab. 1: 不同碱成分对降低 IFT 的测试[3]，数据取自 KRÜSS SITE100.

Compositional formulation	IFT /10-3 mN/m
NaOH (0.1 %), C10-HANa (0.12 %)	6.78
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.2 %), C10-HANa (0.08 %)	9.70
KOH (0.1 %), C10-HANa (0.08 %)	4.53
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O (0.15 %), C10-HANa (0.12 %)	0.48

所有经测试的碱都因为去质子化使得表面活性剂原位变化，但它们显示了不同的 IFT 值，范围从  $1 \cdot 10^{-2}$  到  $5 \cdot 10^{-4}$  mN/m。这可以通过碱离子与表面活性分子在油水界面上的单独相互作用来解释。有关详细信息，请参阅 Ref. [2]

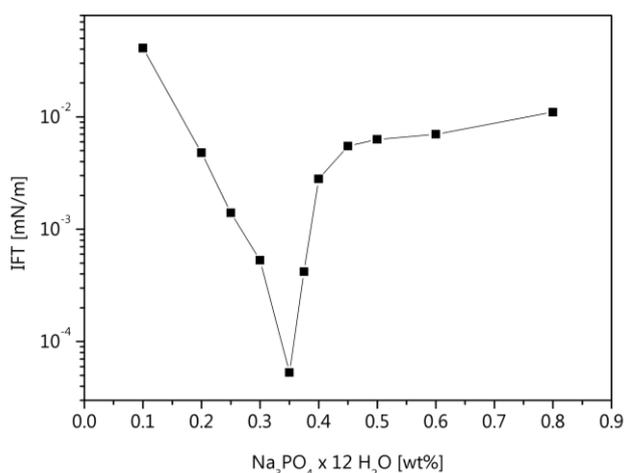


Fig. 5: 化学改性腐殖酸 (0.12% C<sub>12</sub>-HANa) 和酒精 (4% 正丙醇) 对不同碱浓度的 IFT 的影响。图形摘自 Ref. [3]. 数据取自于 KRÜSS SITE100.

IFT 由表面活性剂、电解质和其他活性化合物的排列和分布决定。许多醇类本身显示出表面活性剂的功能，有助于优化表面活性剂在界面上的分布，从而最小化 IFT。测试了四种常见醇类 (乙醇、正丙醇、异丙醇和正丁醇) 在进一步降低 IFT 值以提高采油率的能力。在所调查的所有醇类中，张等人测试结果显示，在正丙醇的浓度为 4% 时是值最低的 (见 Fig. 5,  $5.3 \cdot 10^{-5}$  mN/m)。

我们预期的低值会大大提高化学驱 EOR 工艺中的石油采收率。与纯水和原油系统相比，IFT 通常从 20 到 40 mN/m 不等，这是  $10^5$  到  $10^6$  倍的降幅。根据 Eq1，不考虑粘性力的影响，这将使得  $N_c$  增加  $10^5$  倍，从而大大提高了采油率。由于这些低 IFT 值是通过使用天然表面

活性剂和低成本附加化合物实现的，因此可以优化化学驱 EOR 过程。

## 总结

化学驱 EOR 有望成为最大回收剩余油的最有效方法。由于全球储油层条件和原油成分各不相同，因此必须设计定制表面活性剂的解决方案。旋转滴式张力计 - SITE100 支持快速筛选驱动剂的最佳化学组合，以实现化学驱动剂和原油之间的超低 IFT，可达到和可靠地测量  $5 \cdot 10^{-5}$  mN/m 的 IFT。这有助于诱导和控制油水表面活性微乳液的形成，从而大大提高了采油效率。

## Ref.(参考)

- [1] S. Thomas, Enhanced Oil Recovery – An Overview, *Oil Gas Sci Technol* **2008**, *63*, 9-19.
- [2] C. Rulison, Synergistic Aspects Of Surfactant Mixtures, *Krüss Application Report AR 204* **1996**.
- [3] J. Zhang, G. Li, F. Yang, N. Xu, H. Fan, T. Yuan, L. Chen, Hydrophobically modified sodium humate surfactant: Ultra-low interfacial tension at the oil/water interface, *Appl Surf Sci* **2012**, *259*, 774-779.
- [4] B. Vonnegut, Rotating Bubble Method for the Determination of Surface and Interfacial Tensions, *Rev Sci Instrum* **1942**, *13*, 6-9.

您可以从以下链接找到更多您感兴趣的应用报告

<https://www.kruss.de/services/education-theory/literature/application-reports/>