

2008 年 第 2 期

主编 学术科技部

目 录

主办单位 石油工程学院研究生办公室
编辑出版 石油工程研究生会
审稿人 周伟、陈东明
史树彬、唐永亮
魏凯、毛剑
王勇、贺嘉
发行范围 公开发行
出版日期 2008 年 5 月出版
封面设计 毛剑

Oil Trailblazer

No.2;May,2008

Chief Editor: science and technology
department

Editor and publisher:

Graduate's Union of the School
of Petroleum Engineering

钻井工程及技术

- 偏磨套管抗挤压强度有限元分析.....魏 凯等 1
气体保护水射流数值模拟.....孙伟良等 3
油基钻井液降滤失流变性调节剂研究.....钟汉毅等 6
注空气提高采收率机理及实例分析.....牛保伦等 10

油藏工程与技术

- 非牛顿流体孔隙级渗流理论研究.....王晨晨等 14
稠油油藏蒸汽吞吐开采影响因素研究.....王立垒 20

采油工程技术

- 油相分率的测量.....刘晓成等 25
薄层稠油开采技术.....范 菲等 29
高能气体压裂对套管井壁的力学作用研究.....崔文昊等 32

油田化学与提高采收率研究

- 快速油水分离装置聚结构件优化研究.....王 磊 37
H₂S 对冻胶型堵剂影响的实验研究周 伟 41
驱油聚合物溶液黏度及其稳定性影响因素研究.....王增宝 44
单个表面活性剂在固/液界面上吸附的研究进展裴海华 50

偏磨套管抗挤压强度有限元分析

魏凯 韦节宏 王伟

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘要 本文在一些基本假设条件下,用6节点的三角形单元,按照平面应变理论对套管的抗挤压强度进行了分析,结果表明套管的抗挤压强度与套管的磨损程度基本成线性关系。同时,本文的结论是在没有考虑地层温度、套管弯曲以及地层应力各向应力的情况下得到的,计算结果存在一定误差。

关键词 套管 磨损 套管挤压强度 有限元分析

0 引言

在钻井过程中,随着施工的进行。需要下套管进行固井,而后还需继续加深钻进,而加深部分钻进速度慢,钻井时间长,套管要长期承受钻杆的旋转和纵向摩擦,钻杆与套管内壁磨损十分严重。钻杆可以更换,而套管却不能更换,内壁已磨损的套管还必须在井下继续使用。在深井、超深井钻井中,因技术套管磨损而被挤坏所导致的钻井事故屡有发生。因此,有必要对已磨损套管抗挤压强度进行深入探讨。

本文结合具体问题的求解,建立有限元分析的基本过程,问题描述如下:如图1a所示,外围为套管,中间为钻杆,钻杆外径为127mm,套管外径为177.8mm,壁厚为13.72mm,套管钢级为N80,屈服强度为551.6MPa,泊松比为0.3,杨氏弹性模量 $E=2.06 \times 10^{11}$ Pa,偏心距取为20mm。

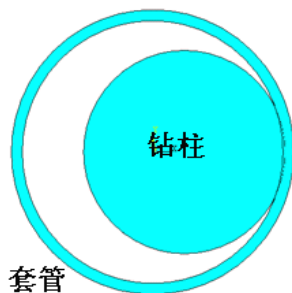


图1 套管与钻柱简化模型

1、基本假设

根据套管的结构特点以及工程要求,在建立有限元模型之前需要进行如下假设:

- 1) 套管的材料为各向同性的、均匀的弹性体;
- 2) 套管无限长,并且忽略残余应力的影响;
- 3) 磨损区域贯通整个套管长度;

2、有限元模型的选取与建立

目前主要的磨损套管模型主要有月牙型磨损模型、偏心筒模型和最小壁厚模型。如下图(2)所示:

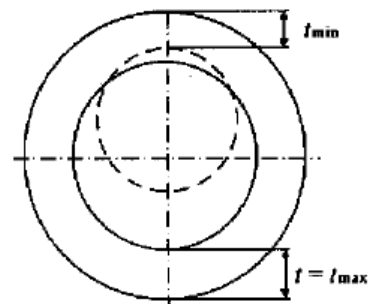


图2a 月牙型偏磨型

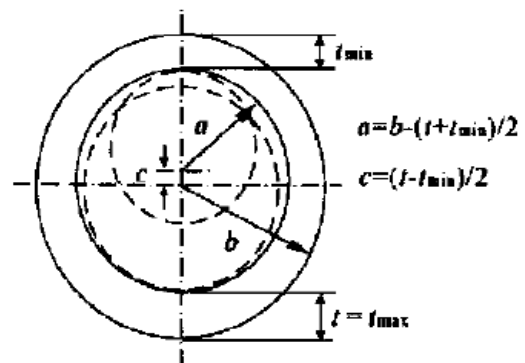


图2b 偏心筒偏磨模型

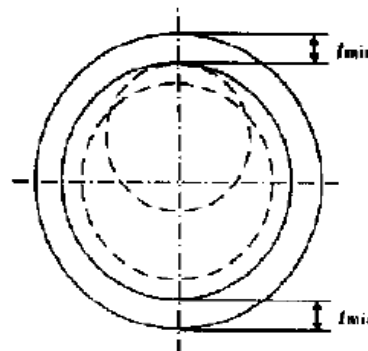


图2c 最小壁厚模型

文献[2]对月牙形磨损模型的有限元计算值与偏心筒模型的估算值进行比较,结果为月牙形磨损模型的有限元计算值低于偏心筒模型的估算值,而且误差随磨损量的增大而增大,50%磨损量时误差高达59.2%。所以,用偏心筒模型对磨损套管进行近似处理,磨损量较小时可以满足工程要求,而磨损量较大时将会带来较大误差。

文献[1]对牙形磨损套管抗挤强度的有限元计算值明显高于最小壁厚模型的公式计算值,而且误差随磨损量的增大而增大,50%磨损量时误差高达 66.9%。所以

用最小壁厚模型对磨损套管进行近似处理,将会过低地估计其剩余抗挤强度,尤其是在磨损量较大时差别更大,但结果偏于安全。也就是说,磨损后套管的剩余抗挤强度不会小于按最小壁厚得到的值。因此,本文选取月牙型偏磨模型进行有限元分析,即可满足工程需要。

根据基本假设条件,可以将问题视为平面应变问题,选择单元 PLANE2 对模型进行网格划分,建立相应的有限元模型,如图 3 所示:

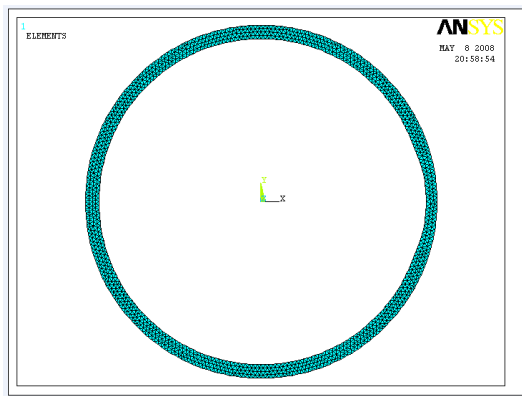


图 3 有限元模型

3、结果分析

3.1 抗挤压强度定义

根据 Mises 屈服条件 (第四强度理论),其应力强度

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2}{2}}$$

根据屈服强度,可以定义挤毁形式的套管抗挤压强度 P_c ,即:所谓的套管抗挤压强度是指套管中某一点的应力达到材料屈服强度 σ_s 时的外压力。

可以认为,当给定外径、壁厚、弹性模量、泊松比、偏心距以及外压时,在线弹性和小变形范围内,其最大应力强度 $\sigma_{i\max}$ 与外压 P 之比为一无量纲常数 k ,即

$$k = \frac{\sigma_{i\max}}{P}$$

根据套管的抗挤压强度定义可知,

$$P_c = \frac{\sigma_s}{k}$$

3.2 求解结果

对有限元模型进行求解,可以得到应力强度的等值图 (图 4) 以及套管变形情况 (图 5):

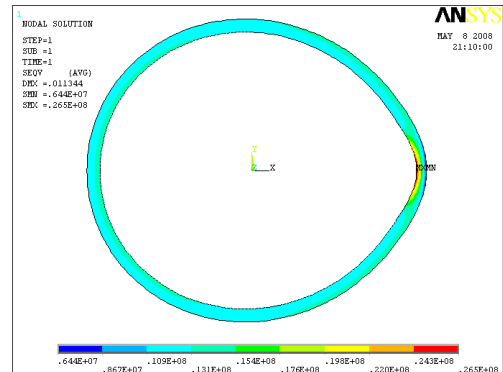


图 4 应力强度等值图

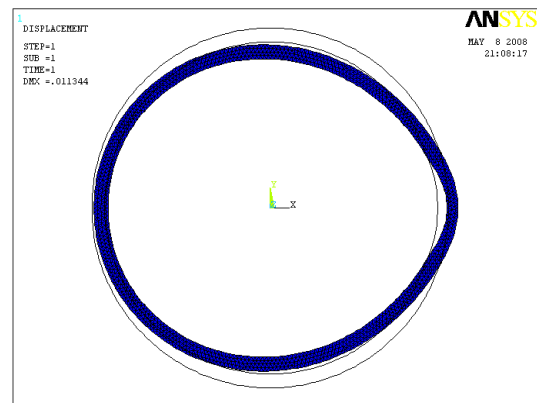


图 5 套管变形情况

从图中可以看出,当偏心距离为 20mm,外压为 1MPa 时,套管的最大应力强度为 26.514MPa,出现的位置如图中所示。

根据套管的抗挤压强度的有关定义可以求得:

$$P_c = 20.804 \text{ MPa}$$

3.3 结果分析

根据此算法,输入不同的偏心距可以得到不同偏心距情况下套管的抗挤压强度,如表 1 所示::

表 1 不同偏心距情况下套管的最大应力强度与抗挤压强度

偏心距离 /mm	最大应力强度 $\sigma_{i\max}$ /MPa	套管抗挤压强度 /MPa
19	17.2	32.070
19.5	21.5	25.656
20	26.5	20.804
20.5	32.1	17.184
21	37.8	14.593

根据这些值可以得到拟合得到套管的抗挤压强度与偏心距之间的关系,如图 5 所示

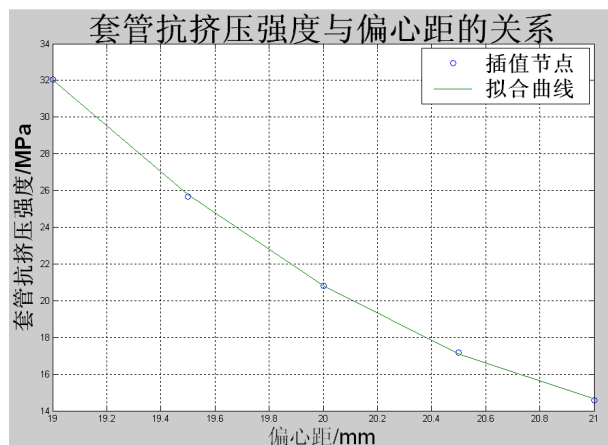


图5 套管抗挤压强度与偏心距的关系曲线

4 结论

1) 利用有限元软件 ANSYS 对偏磨套管的抗挤压强度是可行的, 这样可以节省大量的试验成本, 并且得到较多的有关数据;

2) 套管的抗挤压强度与偏心距基本成线性关系, 随着偏磨量的增加, 套管的抗挤压性能会下降;

3) 本文所用的模型没有考虑地层温度、套管弯曲以及地层的各向异性的影响, 这种假设与实际情况有较大差别, 但计算结果可以符合工程需要。

参考文献

- [1] 韩建华, 李中华, 张毅等. 磨损对套管抗挤强度影响的有限元分析[J]. 天然气工业, 2003, 23(5): 51~53
- [2] yukihiisa Kuriyama, yasushi Tsukano, Toshitaro Mimaki. effect of wear and bending on casing collapse strength. SPE paper 24597
- [3] 覃成锦, 徐秉业. 套管磨损后剩余强度的数值分析[J]. 钻采工艺, 2000, 22(1): 6~13

学术沙龙简讯

石油工程学院研究生学术沙龙活动——“探路者”丰富多彩

自开学以来, 石油工程研究生会首创的学术沙龙活动——“探路者”每周末都在讲堂群南堂如期举行。我们的学术沙龙活动的主要形式是请研究生自己为青岛校区的学生做学术报告。学术报告内容可以是自己研究过的课题, 也可以是一些课题当前的研究新进展。

学术沙龙活动旨在加强研究生之间的学术交流、学术讨论, 形成一种积极向上、求真务实的学术氛围。到目前为止, 我们一共举行了 16 场学术报告, 有 70 多位同学亲自登上讲台为同学们作报告。报告的内容涉及到钻井工程技术、采油工程技术及工艺、油藏数值模拟、采油化学研究与提高采收率技术、海洋石油工程技术及油藏采油软件的编制与应用。

学术沙龙活动带动了同学们学术交流的积极性, 在广大研究生之间形成了怀疑与探索的学术氛围。

石油工程学院简介

石油工程学院是中国石油大学主干院系之一, 曾先后称为石油钻采系、石油开发系, 石油工程系, 2001 年正式改建为学院。主要从事教学、科研、产品开发、技术服务及培训工作, 并努力做好社会服务工作。

机构设置

学院下属三级单位: 油气井工程系、采油工程系、油藏工程系、油田化学系、海洋工程及流体力学系、金刚石钻头研究室、高压水射流研究中心、学院办公室

科研机构: 油气井工程研究所、油气田开发工程研究所、油田化学研究所、海洋石油工程研究所

院属学科: 油气井工程学科、油气田开发学科、流体力学学科、海洋结构物学科

省部级研究机构: 山东省油气井工程重点实验室、中国石油天然气集团公司高压水射流研究中心、山东省高压水射流新技术研究推广中心、中国石油天然气集团公司采油工程软件开发与信息中心、中国石油化工股份有限公司提高油气采收率研究中心、山东省油田化学工程技术研究中心

学校研究机构: 中国石油大学天然气水合物研究中心、中国石油大学泡沫流体研究中心

气体保护水射流数值模拟

孙伟良 徐金超 李新辉

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 本文重点研究了气体保护水射流的流场特性。基于 FLUENT 分析软件, 利用多相流控制方程, 对气体保护射流流场进行了常压淹没和围压下的模拟仿真, 并对仿真结果进行了实验验证。仿真计算结果表明: 在淹没状态下, 气体保护能增大射流等速核的长度, 大大提高射流的有效喷距。实验结果表明, 在较大喷距下, 气体保护对射流的破岩效果有利。实验结果能与仿真模拟结果吻合, 证明了数值模拟的正确性。

关键词 气体保护 流场 FLUENT 数值模拟

0 引言

气体保护水射流是由内喷嘴产生水射流, 压缩气体通过外围的环形缝隙而形成气体射流, 由此形成气包水的轴对称射流。气体保护水射流大部分应用于淹没水射流场合。为了提高淹没水射流的射程, 在水射流与环境水体之间人为地用压缩气体隔开, 即是给水射流提供一个非淹没的环境, 水射流的密集性增强, 从而使淹没水射流的有效射程提高到非淹没水射流的有效射程。同时射流卷吸周围气体有助于产生空化射流^[1], 有助于提高破岩和下水清洗等的效率。

气体保护射流的研究重点为新型喷嘴的设计和射流流场特性分析。尽管国内外都对各种射流进行了数值模拟, 但对气体保护射流进行模拟的文献尚未发现。所以, 开展此项模拟研究将对今后气体保护射流的研究利用起到很大的促进作用。本文使用 CFD 软件 FLUENT 来模拟气体保护射流的流场特性。

1. 研究现状及目的

2000 年, 德国的 A. W. MOMBER 设计了气体保护水射流喷嘴, 并做了非淹没状态下的破岩实验。实验条件: 泵压 50MPa; 水的流量 75L/min; 喷嘴直径 1.5mm; 喷嘴至岩样的距离(喷距) 10mm。实验通过打开通气孔的数量来控制通气量的大小, 从图 2 可以看到, 空气罩对冲蚀孔的深度影响不大, 但是可以大大增加射流冲蚀岩石的体积, 通气量越大(打开通气孔的数量越多), 冲蚀岩石体积也越多^[2]。但是, 实验没有考虑空气罩对有效喷距的影响。

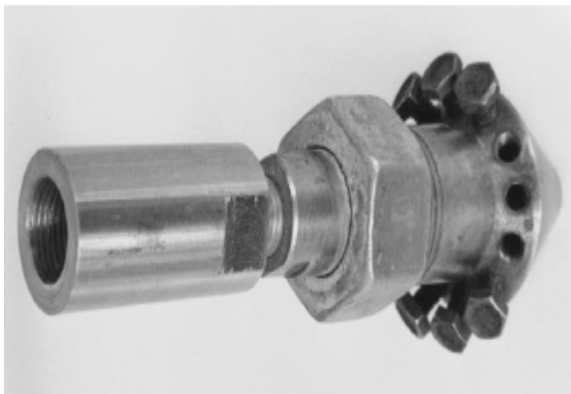


图 1 空气保护射流喷嘴外型

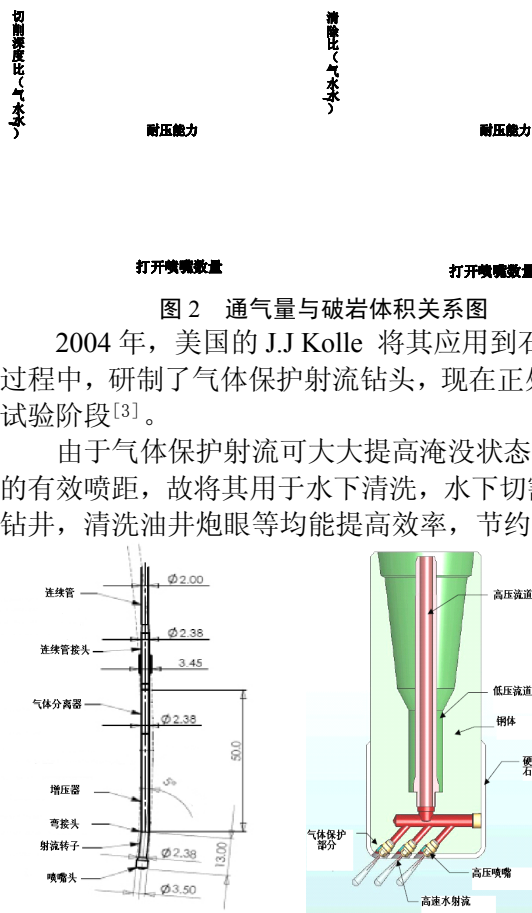


图 2 通气量与破岩体积关系图

2004 年, 美国的 J.J Kolle 将其应用到石油钻井过程中, 研制了气体保护射流钻头, 现在正处于现场试验阶段^[3]。

由于气体保护射流可大大提高淹没状态下射流的有效喷距, 故将其用于水下清洗, 水下切割, 喷射钻井, 清洗油井炮眼等均能提高效率, 节约成本。

图 3 Tempress 公司气体保护射流钻头示意图

2. 控制方程及紊流模型

本文采用标准 $k-\varepsilon$ 模型求解所计算的紊流场, 控制方程包括连续性方程、动量方程以及 k, ε 方程。模型中涉及到水、空气两相的混合流动, 水和空气连续相采用欧拉多相流中的 VOF 模型^{[4][5]}

流体相之间的界面跟踪是通过求解一个或者多个容积组分的连续性方程而实现的。 q 相的连续性方程为:

$$\frac{\partial \alpha_q}{\partial t} + \bar{v} \cdot \nabla \alpha_q = \frac{S_{\alpha_q}}{\rho_q}$$

一般情况下方程右边的源项是 0。容积组分方程对主要相是不求解的; 主要容积组分基于以下限

制条件计算：

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1$$

通常，对 n 相系统，容积比率平均密度采用如下形式：

$$\rho = \sum \alpha_q \rho_q$$

一个简单的动量方程在整域求解，得到速度场由这些相共享。动量方程取决于通过属性 ρ 和 μ 的所有相的的容积比率。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}') = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)] + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}$$

3. 仿真模拟

本文使用前处理软件 GAMBIT 进行几何建模和网格划分。设计的喷嘴结构如图 4 所示：

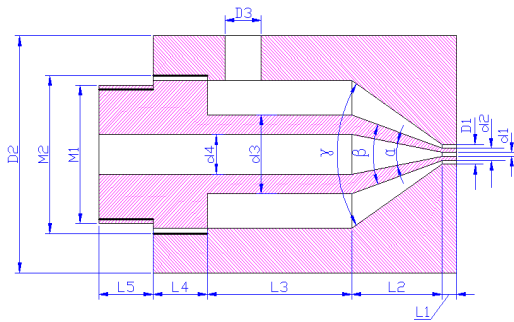


图 4 喷嘴结构图

因为圆喷嘴射流外部流场是轴对称的，所以可简化为二维模型。设 D 为水射流喷嘴出口直径，流场的计算域的长度为 40 倍的 D，宽度为 10 倍的 D。为了减小入口处边界条件对内场计算的影响，将计算范围向左边扩展了 1/2 倍的 D，喷嘴区域采用局部加密网格。最后得到完整的面网格如图 5 所示：

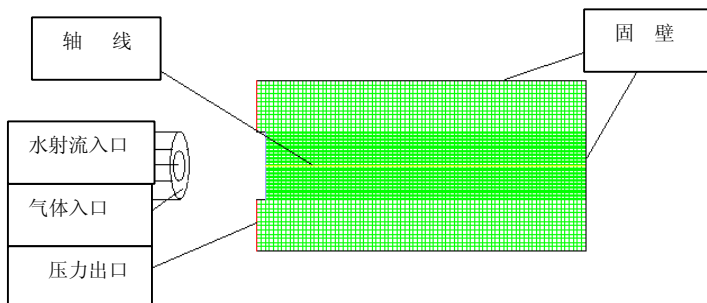


图 5 完整的面网格图

为了了解气体保护射流的流场详细特性、分析速度的衰减规律。文章模拟了不同通气压力下的速度等值线图，模拟结果如图 6、图 7。

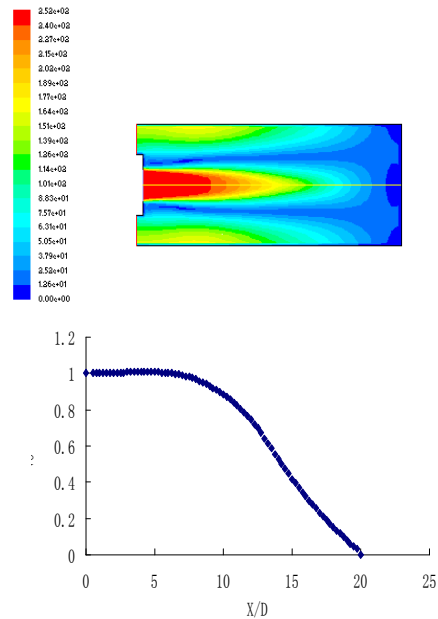


图 6 未通气时流场和轴线上的无因次速度变化

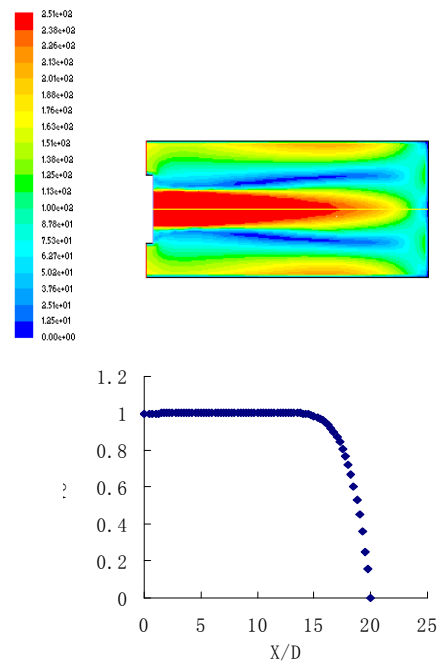


图 7 通气压力 0.117MPa 流场和轴线上的无因次速度变化

由以上对比可知，在淹没状态下，气体保护能有效增大射流等速核的长度，提高射流的有效喷距。

4. 实验验证

为了更详细和深入的认识气体保护射流在常压淹没条件下的破岩规律，对气体保护射流喷嘴的气体压力和喷距进行了常压淹没条件下破岩实验及分析。实验结果如图 8 所示：

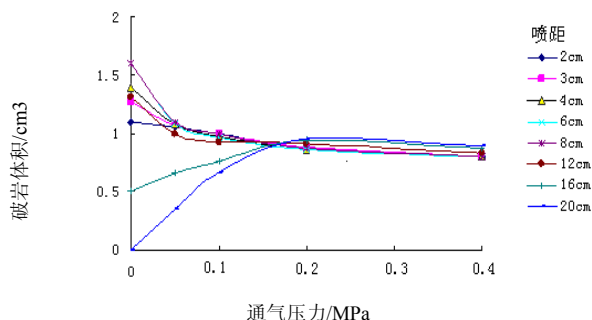


图 8 不同喷距下通气压力与破岩体积的关系

在低喷距情况下,破岩体积随着气体压力的增加先减小后逐渐稳定。这是因为射流周围的环形气体抑制了射流的发散和空化气泡(尤其是射流边界层上的自由空化气泡)的产生,气体压力越大,其抑制能力越强。而射流在大喷距下,其破岩体积随着气体压力的升高呈逐渐增加的趋势。这是由于无气体和低气体压力下,射流到达破碎面时能量已经很小,破岩能力很差;保护射流气体的压力大到一定值(0.2MPa)时,射流的能量随喷距的增加衰减缓慢,仍然能够很好地破碎岩石,图 9 是在喷距为 20cm,保护气体压力分别为 0MPa、0.1MPa 和 0.2MPa(由于管路摩擦等原因实验通气压力大于数模压力)时的冲蚀岩样图片。

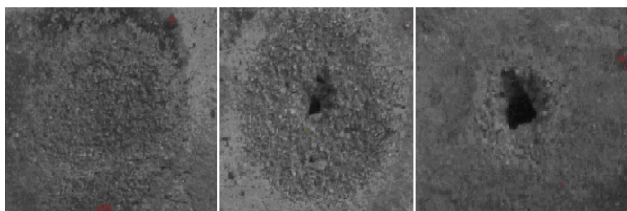


图 9 喷距为 20cm 时的冲蚀岩样图片

5. 结论

省部级科研机构简介

中国石油天然气集团公司高压水射流研究中心

2001 年,中石油科技发展部科技字[2001]1 号文批准成立“钻井工程重点实验室——石大(华东)射流研究室”,现称“中国石油天然气集团公司高压水射流研究中心”。

高压水射流是近三十年来发展起来的一门新技术,广泛应用于石油、煤炭、化工、冶金、机械、建筑、核能、航天、船舶、交通、市政、医疗等部门,主要用来切割、破岩、清洗、除垢、加工等。

中国石油大学从 1978 年开始,在沈忠厚院士的带领下,开展了高压水射流基础理论和应用技术研究,取得了丰硕成果。研究中心有专兼职研究人员 16 人,其中中国工程院院士 1 人,教授 4 人(博导 3 人),副教授、高工 4 人,工程师 4 人,实验人员 4 人。科技成果与奖励

承担国家自然科学基金、国家“863”计划、国家科技部、教育部、中石油、中石化、中海油、山东省及油田企业科研项目 40 多项,主要科技成果与奖励如下:国家科技进步二等奖 1 项,国家科技发明三等奖 1 项,省部级科技进步一等奖 4 项,二等奖 4 项,发表论文 100 多篇,其中国外刊物和国际学术会议 30 多篇,出版英文专著 1 部。

本文重点研究了气体保护对水射流的影响规律和喷嘴外的流场特性。基于 FLUENT 分析软件,利用湍流模型和多相流控制方程,对射流喷嘴外流场进行了模拟仿真,并对仿真结果进行了实验验证,取得了如下研究结果。

(1) 在 FLUENT 中,可以采用标准 $K-\epsilon$ 模型和 VOF 多相流控制方程对气体保护射流流场进行数值模拟,这表明了本文模型的合理性和算法的适用性;

(2) 气体保护能有效提高射流初始段的长度,延长喷距。气体保护射流减小了水射流周围环境的密度,从而减小摩阻和能量损失,提高水射流的射程^[7];

(3) 不同通气压力下射流等速核长度不同,随通气压力的增大射流等速核长度增大,当气体压力差 0.017MPa(即气体流速 170m/s 左右)时,等速核长度达最大值,进一步提高通气压力对等速核长度影响不大;

(4) 实验结果表明,在较大喷距下,气体保护射流比普通射流的破岩效果好。实验结果能与仿真模拟结果吻合,证明了数值模拟的正确性。

参考文献

- [1] 沈忠厚. 水射流理论与技术[M]. 北京:石油大学出版社, 2000.
- [2] J. Wang. Abrasive Waterjet Machining of Engineering Materials[M]. Trans Tech Publications, Switzerland, 2003.
- [3] J. Zeng. T. J. Kim. An erosion model of polycrystalline ceramics in abrasive waterjet cutting[J]. Wear. 1996, 193: 207-217.
- [4] 陈春, 聂松林, 吴正江, 李壮云. 高压水射流的 CFD 仿真及分析[J]. 机床与液压, 2006, 2:103-105.

油基钻井液降滤失流变性调节剂研究

钟汉毅 袁军 游艳平

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 为保证钻井液对重晶石、钻屑的携带与悬浮,以及提高机械钻速,钻井液应具有良好的流变性。本文在查阅大量文献的基础上,研制了一种油基钻井液降滤失流型调节剂,加入到油包水乳化钻井液中,能很好地起到增粘提切的作用。另外,为了优化有机土制备条件,探索了钙土钠化制备方法,得出了钙土钠化的优化条件。同时,本文对油基钻井液流变性及滤失控制机理进行了分析探讨。

关键词: 油基钻井液; 流变性; 降滤失流型调节剂; 钙土钠化

0 引 言

以油(通常使用柴油或矿物油)作为连续相,以水为分散相,在一定条件下形成的乳化钻井液均称为油包水钻井液。为保证钻井液在环空低剪切速率下有较高粘度以利于对重晶石、钻屑的悬浮与携带,以及在高剪切速率下有较低粘度以利于提高机械钻速,钻井液应具有良好的流变特性。油基钻井液的滤失液通常是油而不是水,漏失大量的油,将造成巨大的浪费,更重要的是油基钻井液的性能变差,要维护好须更大的花费,因此,油基钻井液的滤失量一般要求比较低通过本论文的研究,确定钙土钠化的实验条件,同时研制出一种降滤失流型调节剂。

1 钠基膨润土制备条件的优化

膨润土改性,是通过离子交换原理改变蒙脱石层间可交换阳离子种类,以达到改变膨润土物化性能的方法。蒙脱石晶体结构是由两层硅氧四面体夹一层铝(镁)氧(氢氧)八面体层,为 2:1 型层状粘土矿物。四面体层中 Al^{3+} 可取代 Si^{4+} , 八面体层中 Mg^{2+} 可替代 Al^{3+} , 这种晶格取代现象,使蒙脱石产生过剩的负电荷,它可在晶层表面吸附交换性阳离子来补偿电荷。交换性阳离子不同,蒙脱石的水化性质也不同。一般具有一价的交换性阳离子比具有二价或三价的水化性能好,故蒙脱石的钠化改性处理,可改善膨润土的物化和工艺性能。

(1) 钠化剂种类对钠化效果的影响

选用了 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、 $NaCl$ 、 NaF 等几种常见的钠化剂进行实验。

表 1-1 钠化剂种类对钠化效果的影响

钠化剂	Na_2CO_3	$NaOH$	$NaCl$	NaF
膨胀容	48	14	12	69
胶质价	>100	>100	78	>100

条件: 钠化剂用量为矿粉量的 3%, 70℃, 1.5h, 未调 pH 值

(膨胀容的单位为: mL/g, 胶质价的单位为: mL/15g)。

(2) 反应温度对钠化效果的影响

在不同的温度下,用碳酸钠对钙基土行钠化改性,结果如图 1 所示,

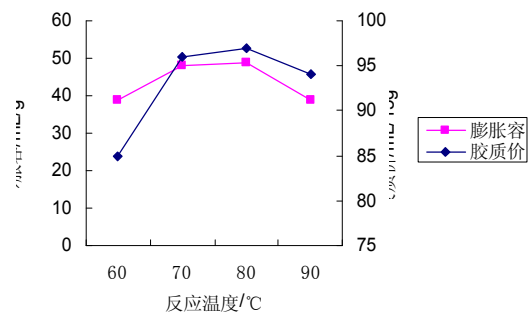


图 1 温度对钠化效果的影响

从图 1 可以看出,钠化效果与反应温度并不呈线性关系,当温度为 80℃ 时钠化效果最好,说明升高温度对钠化效果有促进作用,当温度达到一定值(80℃)后,钠离子与钙镁离子的交换达到平衡,温度继续升高,离子运动加剧,钠化效果反而有所下降;

如果考虑到生产中节能问题,可进一步做单因素实验,在较低温度下考查其钠化效果。

(3) 不同反应时间对钠化效果的影响

改变反应时间,用碳酸钠对钙基土进行钠化,得到结果如图 2。

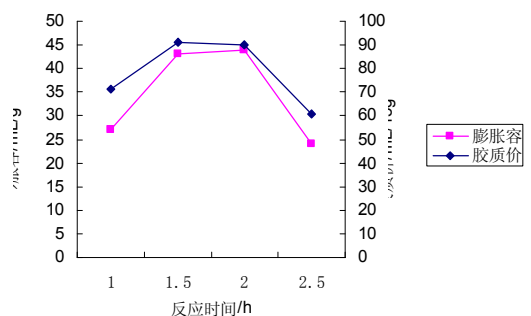


图 2 反应时间对钠化效果的影响

从图 1-2 可以看出,随着反应时间的延长,膨胀容、胶质价增大,说明反应越来越完全。当时间达到 2h 时,反应基本达到平衡,继续延长反应时间,离子交换平衡遭到破坏,膨胀容、胶质价减小,钠化效果降低。

(4) 钠化剂用量对钠化效果的影响

改变钠化剂的用量,对钙基土进行钠化得到结果如图 3 所示。

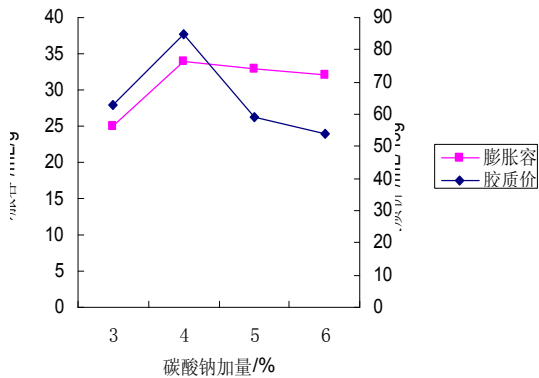


图 3 碳酸钠加量对钠化效果的影响

反应条件: 80℃, 1.5h, 未调 pH

由图 3 可以看出,人工钠化改型时碳酸钠加量越大,钠化效果越好,但钠离子浓度太大时,效果反而变差,这是因为,钠离子浓度过大,就会压缩双电层,影响钠化效果。根据实验结果和从经济角度考虑,针对本实验用的土粉,选用相当于 4%原矿粉质量的 Na_2CO_3 作为改型的用量最合适。

(5) pH 值对钠化效果的影响

进一步考虑溶液的酸碱性对钠化效果的影响,如图 4 所示。

由于碳酸钠溶液本身就呈碱性,在实际中用盐酸溶液调节体系的 pH 值。由图 4 可以看出,随着 pH 值的增加,膨胀容和胶质价都增大,可见当体系为弱碱性时,钠化效果最好。强酸或强碱条件下效果都不

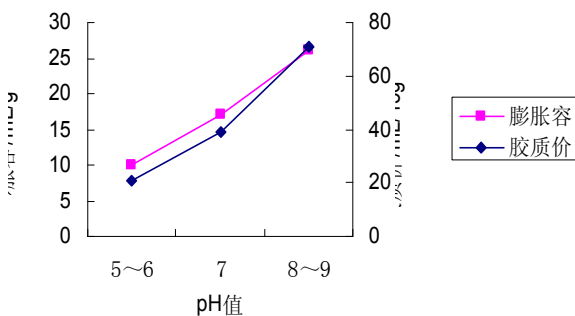


图 4 pH 值对钠化效果的影响

明显,而且反应后废液难以处理,易造成环境污染。

所以,选择弱碱性条件为钠化的最佳条件。

由于时间的关系,本文没有进一步讨论各因素对钠化效果的影响程度。从查阅的文献中发现,各因素对钠化效果的影响程度依次为:

体系的 pH 值 > 钠化剂的用量 > 反应时间 > 反应温度

可见,温度对钠化效果影响最不明显,所以在实际生产中,可采用较低的温度。

在最佳条件下对原土进行钠化改型验证实验,并与原矿粉进行对比。

表 1 改型后钠基土与原土的比较

	膨胀容	胶质价
原矿粉	8	12
改性土	27	73

2 降滤失流变性调节剂的研制及评价

钻井液流变性是指在外力作用下,钻井液发生流动和变形的特性,其中流动性是主要特性。该特性通常用钻井液的流变曲线以及塑性粘度、动切力、静切力、表观粘度等流变参数来进行描述。钻井液的流变性是钻井液的一项基本性能,它在解决下列钻井问题时起着十分重要的作用:(1)携带岩屑,保证井底和井眼的清洁;(2)悬浮岩屑与重晶石;(3)提高机械钻速;(4)保持井眼规则,保证井下安全。

塑性粘度 μ_p 是在层流情况下,钻井液中网架结构的破坏与恢复处于动平衡时,悬浮的固相颗粒之间、固相颗粒与液相之间以及连续液相内部的内摩擦作用的强弱。动切力(屈服值)是塑性流体流变曲线中的直线段在 τ 轴上的截距。它反映了钻井液在层流流动时,粘土颗粒之间及高分子聚合物分子之间相互作用的大小,即形成空间网架结构能力的强弱。塑性流体和假塑性流体的表观粘度随着剪切速率的增加而降低的特性称为剪切稀释性。这种剪切稀释特性是一种优质钻井液必须具有的性能,因为它既能充分发挥钻头的水马力,有利于提高钻速,而在环形空间又能很好地携带岩屑。在钻井液工艺中,常用动切力与塑性粘度的比值(简称动塑比)表示剪切稀释性的强弱。当在钻井液中加入处理剂使动切力 τ_0 增加时,钻井液的液相粘度也会相应有所增加(即 μ_p 值同时有所增大),但由于 τ_0 值的增幅往往要大得多,故有利于动塑比的提高,从而可解决携岩问题,增强钻井液的剪切稀释性能。但是,动切力值不能太大,太大会造成钻井过程中泵压升高,压耗增大,钻速降低。

与水基钻井液相比,油包水乳化钻井液存在以下

不足之处:塑性粘度较高,动切力较低,难以悬浮加重材料和岩屑,致使低剪切速率下的表观粘度偏低,因而在一定程度上影响机械钻速和井眼净化^[1]。

基于上述原因,本文以提高油基钻井液的动切力 τ_0 为目标,研制油基钻井液降滤失流型调节剂,希望得到增粘提切调节流型的同时又能降滤失的处理剂。

取一定量油溶性橡胶和白油配置成10%的聚合物溶液,搅拌并加热至一定温度,待橡胶完全溶解后,加入一定量的磺化剂,同时保持温度不变,继续搅拌反应30分钟,然后冷却至室温,即得不同条件下的产品。

取不同量的流型调节剂,加入到油基钻井液中,钻井液配方为:

360mL 白油+3%有机土+4%主乳化剂+0.8%ABS+40mL CaCl_2 盐水+5%降滤失剂+流型调节剂,老化条件为:热滚 $140^\circ\text{C}\times 16\text{h}$,测试温度: 40°C 。

分别测量老化前后钻井液的流变参数,计算出动切力,所得结果如下分析。

(1)在不同温度下选用磺化剂加量为1%合成流型调节剂,改变流型调节剂加量,并评价其性能。

从实验结果可以看出,磺化反应剂用量为1%时,随着流型调节剂加量的增加,滤失量逐渐降低,而动切力有所提高,老化后动切力一般在10Pa左右,但提切效果不够理想,同时动切力随反应温度变化规律也不明显。此外,当流型调节剂加量由0.5%变为1.5%时,提切效果也不明显。这可能是由于磺化剂加量偏少,导致橡胶磺化反应不完全,没有形成足够强度的网架结构。同时也看出,流型调节剂加入到钻井液中高速搅拌后溶解分散均匀,钻井液流动性较好。

(2)在不同温度下选择磺化剂加量为3%合成流型调节剂,调节剂加量为0.5%。

(3)在不同温度下选择磺化剂加量为5%合成流型调节剂,调节剂加量为0.5%。

从实验结果可以看出,当磺化剂加量为3%和5%时,于不同反应温度下生成的流型调节剂提切效果不是很明显,老化后一般不超过10Pa。滤失量随反应温度的变化规律也不明显。另外,从实验现象中也可观察出,进行磺化合成时,当磺化剂加量为3%或5%时,磺化后期胶液粘度增大,出现爬杆现象。这是由于磺化剂用量过多,磺酸基团发生交联,同时磺化反应副反应增多而导致的结果。合成的流型调节剂加入到钻井液中,高速搅拌30分钟后仍未均匀地溶解分散在钻井液中。这表明磺化剂加量过多,流型调节剂分子引入了过多亲水基团导致其亲油性变差。同

时温度升高后引发其它副反应,未能形成预期的分子结构。也正因为如此,没有进一步进行加量优选实验。

综合考虑以上实验结果,选用磺化剂加量为2%做合成实验并进行性能评价。

(4)在不同温度下选择磺化剂加量为2%合成流型调节剂,改变调节剂加量并评价其性能。

从实验结果可以看出,磺化剂加量为2%时,随着流型调节剂加量的增加,动切力有明显的提高,而滤失量也显著地减少。在加量上,动切力也表现出与前面一样的规律。当向钻井液中加入1.0%, 90°C 时合成流型调节剂时,流型调节剂溶解分散在钻井液中,钻井液均匀,流动性好。且老化后钻井液均匀不分层,滤失量为3.5mL,动切力提高到14Pa,提切效果明显。所以,磺化剂加量为2%,反应温度为 90°C 为流型调节剂最优合成条件,加量1.0%为其最优加量。

钻井液体系在流型调节剂添加前后性能对比如表2-11所示。可以看出,相对于不添加流型调节剂,加入流型调节剂后,老化后动切力由8Pa提高到14Pa,滤失量由6.6mL降低到3.5mL,效果非常明显。

3 结论

(1)通过上述对原矿粉进行钠化改型的实验,得出的最佳钠化条件为:将30g钙基土分散于300mL水中,配成约10%的溶液,加入4%碳酸钠,调节体系pH值为8~9, 80°C 下搅拌反应2h。钠化后的膨润土浆液从外观上看,粘稠,均匀,分散性非常好;膨胀容和胶质价较钠化前原土有较大的提高。膨胀容由原来的8mL/g提高到27mL/g,胶质价由原来的12mL/15g提高到73mL/15g。为进一步开展有机土的优化制备研究奠定了基础。

(2)磺化剂加量是流型调节剂性能影响主要因素,磺化剂用量为1%时,用量太少,对橡胶分子亲水化改造不充分,体现在动切应力增加不够大,并且当用量增加到1.5%时效果依然不明显。磺化剂用量3%和5%时,磺化剂用量又太大,使橡胶分子上连有过多亲水基,造成流型调节剂在油包水钻井液中溶解不完全,分散不均匀。搅拌30分钟后仍有较多不能溶解。而当磺化剂用量为2%时,合成的调节剂提切效果明显,接近80%,并且溶解充分,体现在搅拌后的基浆流动性好,没有不溶物沉积。

(3)磺化温度对调节剂性能影响比较小,但通过实验发现磺化温度控制在 90°C 左右为宜。同时通过加量优选实验可以看出,当加量从0.5%提高到1%时,提切效果显著,再提高到1.5%时,效果不是特

别明显, 推荐最优加量为 1%。

表 2 无流型调节剂与最优流型调节剂对比评价

流型调节剂加量		AV /mPa.s	PV /mPa.s	YP /Pa	API /mL	ES /V
0	老化前	33	28	5	3.4	2000
	老化后	32	24	8	6.6	2000
1.0%	老化前	38	31	7	3.6	2000
	老化后	53	39	14	3.5	2000

(4) 最优合成条件为磺化剂加量为 2%, 反应温度为 90℃, 所合成流型调节剂最优加量为 1.0%, 加入到钻井液中, 老化后动切力提高到 14Pa, 滤失量为 3.5mL。

参 考 文 献

- [1] 鄢捷年. 钻井液工艺学. 第一版. 东营: 石油大学出版社, 2001: 236~245.
- [2] 高海洋. 抗高温高密度油基钻井液体系研究: [硕士学位论文], 西南石油学院, 成都: 2001.
- [3] 罗春芝, 腾升光, 吕建奎, 等. 新型钻井液流型调节剂

的研制与应用. 河南石油, 2001, 15 (4):

30~34.

- [4] 侯莉, 易发成, 周佳荣. 对钙基膨润土钠化改型研究. 中国矿业, 2006, 12: 77~79.
- [5] 卢烁士. 赤峰高纯膨润土的性质和有机制备研究. [硕士学位论文], 东北大学, 沈阳: 2004.
- [6] O.H.Houwen,T.Geehan. . Rheology of Oil-Base Muds. SPE,15416,1986.
- [7] Patel. A,Salandanan. Thermally Stable Polymeric Gellant for Oil-BaseDrilling Fluids. SPE,13560,1985.

院士简介

金刚苏义脑院士

苏义脑: 中国工程院院士, 油气钻井工程专家, 中国石油勘探开发研究院钻井工艺研究所副所长, 教授级高级工程师、博士生导师

2004 年 12 月 27 日上午, 我校聘请中国工程院苏义脑院士为我校教授、博士生导师及《石油大学学报》(自然科学版) 顾问。

苏义脑院士长期从事油气钻井工程研究, 作为主要研究成员和专题组长连续参加了国家“七五”、“八五”、“九五”、“十五”有关重点科技项目的攻关。苏义脑现在还担任国家科技奖励地矿专业组评委、中国石油天然气集团公司科技委员会委员、中国振动工程学会理事、《石油学报》等七刊物编委, 是国家 863 计划 820 主题组专家。

苏义脑院士能够准确地把握钻井工程科研方向, 不断提出具有挑战性、创新性的研究课题, 始终在油气井工程高新技术领域进行开拓性工作, 为推动我国钻井技术跻身世界前列作出了重要贡献。他率先把工程控制论和航天制导技术引入钻井工程, 开拓“井眼轨道制导控制理论与技术研究”新领域并组织攻关, 取得重要进展, 获得“自动井斜角控制器”等多项国家专利。近期, 他主持国家经贸委“十五”重大装备研制课题“CGDS-1 型地质导向钻井系统研制”。该项钻井技术为当前国际钻井界的高新技术, 具有创新性很强、难度很高和独立自主开发的特点。

苏义脑院士负责主持的重点科技攻关项目获国家科技进步一等奖 2 项、二等奖 1 项, 获国家授权专利 18 项, 其中发明专利 4 项。他本人出版学术专著 6 部, 指导博士、硕士研究生和博士后研究人员 30 余名。他经常亲临实验现场, 与实验人员同甘共苦。他在工作中严于律己, 孜孜不倦, 为石油工业发展和石油科技进步无私奉献。

1991 年, 苏义脑院士被国家授予“作出突出贡献的中国博士学位获得者”称号, 1994 年, 获得全国首届吴氏博士后奖, 2004 年, 被国家人事部、国资委授予“中央企业劳动模范”的光荣称号。

注空气提高采收率机理及实例分析

牛保伦 罗云凤

(中国石油大学(华东)石油工程学院油气井 07-2 班)

摘要 注空气采油技术,尤其是对低温氧化反应过程,已经成为提高轻质油藏采收率的可靠技术。本文主要回顾了注空气过程的影响因素,包括氧气在氧化反应中的消耗,提高采收率的机理以及安全问题。而且描述了低温氧化反应的机理。为了筛选油藏和选择合适的注入参数,我们列举并分析了许多国内外注空气的现场实施项目。本文还讨论了注空气过程中重要的现场操作问题:安全和腐蚀的问题。总之,本文可以对注空气项目起到好的指导作用。

关键词: 注空气 提高采收率 机理 现场经验 影响因素

0 引言

多年来,我国低渗透油藏开发一直以注水为主,许多油田过早进入中、高含水期,产量已出现递减,因此发展提高采收率技术已成为保证石油工业产量持续稳定增长的战略性任务。

现在提高采收率的主要方法有化学驱油法,混相驱油法,热力采油法和微生物采油法。其中混相驱油法主要是采取注气的方法。注气又主要分为注二氧化碳、注氮气、注空气、泡沫复合驱及水气交替注入等。二氧化碳主要是 CO_2 溶于原油后使原油体积膨胀,从而改善原油的粘度和密度,但是二氧化碳的来源受到限制。氮气主要有混相驱、重力驱、非混相驱和近混相驱几种形式,但氮气在混相驱过程中需要的混相压力相对高一些。泡沫复合驱虽然可以较好的控制流度和降低界面张力,但泡沫复合驱的成本较高且泡沫存在时间较短。水气交替注入主要是为了降低驱替过程中的流度比,控制驱替前缘的不稳定性,但水气交替注入受到储层条件的影响较大。其中注空气有着来源广,成本低,而且适应于各种类型油藏,尤其为低渗透、轻质、稠油、非均质性的油藏提高原油采收率提供了独特的经济和技术机遇,是目前挖掘低渗透油藏剩余储量最有发展前景的三次采油方法之一。因此研究和应用经济有效地注空气提高采收率技术,不仅可解决目前注水开发中后期所出现的问题与矛盾,而且能大大提高其开发水平。

1 注空气提高采收率机理

1.1 原油氧化反应

注空气采油技术按照氧化反应产生的温度高低可分为两类:一类是高温氧化,适用于稠油油藏,被称之为火烧油层工程,简称火驱;另一类是低温氧化,适用于轻质油和中等重度油藏,被称之为低

温氧化反应采油技术,简称空气驱。注空气不但具有一般注气的作用,而且具有氧化产生的其他效果—低温氧化和烟道气驱。空气注入轻质油藏后,氧气和原油发生低温氧化反应,氧气被消耗,生成碳的氧化物,并且反应产生的热量使油层温度有所升高,促使轻质组分蒸发。因此,直接起驱替作用的并不是空气,而是在油层内生成的 CO 、 CO_2 、以及由 N_2 和轻烃组分等组成的烟道气。

1.2 轻质油藏注空气提高采收率的机理

1.2.1 氧化反应过程

轻质油藏注空气过程根据原油与氧气发生低温氧化的不同反应阶段,可以划分为 3 个区域,不同区域具有以下不同的特征:

(1)氧化反应后缘区:为注入井附近油藏带,该区被注入空气所驱替,部分原油被氧化,剩余油饱和度较低,并且不再耗氧;

(2)氧化反应前缘区:是一个较大的氧化带,在这里氧气与原油发生反应而被消耗,氧气的浓度从 21% 逐渐降至 0;

(3)氧气未波及区:是位于氧化带前方的一个较宽的烟道气驱带,为烟道气以及少量轻质油组分驱油的过程^{[1][2]}。

当空气注入油藏后,油藏中的原油饱和度很快降低,原油受到驱替,生成的二氧化碳气体与原油极快接触,使原油膨胀,导致油相密度降低,地层体积系数增大,粘度减小,流度增加。同时氮气、二氧化碳抽提原油中轻质组分,使之在燃烧前缘不远处冷凝,形成油墙,有混相驱作用。气体穿过油墙时形成很大的阻力同时推动油墙前进,从而提高了气体的波及效率。在这个低温氧化过程中,产量的增加不是来源于温度的升高,而是由于二氧化碳、氮气等气体的综合作用提高了驱油效率。总而言之,注空气驱油机制是烟道气溶胀驱动效应,主

要是降粘、原油轻组分萃取、混相驱作用以及热效应。

1.2.2 主要驱油机理

注空气驱油机理主要有以下几方面:

- (1)储层增压,提高油藏能量;
- (2)燃烧产生的热使原油产生热膨胀效应以及抽提效应;
- (3)在油藏温度下,若实现高温氧化,可实现间接的烟道气驱;
- (4)烟道气使原油膨胀。烟道气由 85% N_2 , 15% CO_2 , 在注入压力下,比较容易溶解于原油当中;
- (5)改进注入气、残余油和水之间的密度和粘度比度,可有效减少空气和氧化前缘超过油带而发生指进,通常是采取空气-泡沫驱减小流度比;
- (6)产生的 CO_2 溶于水产生弱酸,对碳酸盐岩层起酸化作用;
- (7)在油藏温度下,通过原油低温氧化把空气中的氧气消耗,至少可实现氮气驱;
- (8)陡峭倾斜油藏顶部注空气的双重驱替作用;
- (9)针对正韵律油藏依靠气体重力分异作用能改善顶部油层低渗透部位的开发效果^[3]。

2 实例分析:百色油区

(1)百色油藏简介:百色油藏位于百色盆地田东凹陷内,油田面积 1.8 平方千米,油层深度 1259.8~1354m,主油层为中三迭兰木组潜山顶面风化壳碳酸盐储层,油层内部被断层分割为东西两区,两区油水界面统一。油藏为半边背斜构造,地层倾角 6~24.5°。储集空间为溶洞-隙型、裂缝-隙型、单一裂缝型构造,油层孔隙度 4%,基质孔隙度 2.25%,裂缝系统的孔隙度为 1.75%,平均有效渗透率为 (13.41~450)毫达西。油藏无底水,边水体积较小。地面原油粘度 8.99mPa·s,密度 0.8327 g/cm³,凝固点 29~30℃,含蜡量 30%。地层水为 $NaHCO_3$ 型。

百色油藏于 1983 年投产,1991 年进行边外 2 边缘注水,先后经历弹性驱动、边水驱动及溶解气驱动过程,已处于溶解气驱动后期。曾进行酸化压裂等激产措施,使单井日产油量由十几吨上升到数百吨。1993 年底地层压力由初期的 8.2MPa 下降到 2.5MPa,油井产量迅速递减,到 1995 年区块产油量已下降到 1992 年的 16.7%。

(2)试验区油井生产简况:空气泡沫驱油试验在百色块西区进行。该区块共有油井 7 口。其中法 1、百色两口井 1987 年酸后日产油百吨以上,1994 年先

后变为干井。百色 29 井于 1992 年变为干井。百色 25 井原日产油 20~30 吨,1995 年 10 月变为干井,封闭油层,改采上部百岗气层,成为采气井。百色 26 井原日产油 50~80 吨,1995 年 9 月后日产量大幅度下降到 2 吨左右,1996 年 1~2 月共产油 58.8 吨,含水 73%~76%,1996 年 3 月变为干井。百色 24x 井 1996 年 1~8 月共产油 51.3 吨,含水 79%~95%,泡沫驱油试验前日产液 20 吨左右。百色 216x 井 1996 年 1~8 月共产油 15.8 吨,含水 83%~95%。

3 总结

3.1 油藏的筛选

通过对国内国外油田注空气开发的实例分析,我们可以看到注空气提高采收率的效果明显,开采成本较低等优点。因此我们总结了国内外适合注空气油藏的基本特点:

- (1)油层厚度最好大于 3m,如果储层有一定的倾角和低非均质性,这对注空气开发很有利;
- (2)油藏温度最好高于 80℃,对低粘油藏低限可为 60℃,因为当温度低于 80℃后,油藏的自然很难发生,滞燃期相对很长;
- (3)原油粘度在油藏状态下最好低于 20cp,如果粘度过高,应该用火烧油层方法即高温氧化的方法;
- (4)原油重度最好为 30~40 °API (比重 0.88~0.83),大于 20 °API (小于 0.934);
- (5)油藏渗透率最好大于 50 毫达西,如果渗透率过低,很难注入空气而且需要规格较大的压缩机;
- (6)油藏压力可为 20~35MPa,如果油藏压力过大,那么对压缩机及其他设备要求很高;
- (7)注气压力应根据地层压力、地面设备及油的性能确定。

3.2 注空气的影响因素

由于各个油田的情况不同,因此在注空气过程中要选择合适的参数。在注空气的过程中,其影响因素主要包括:

- (1)油层的横向和垂向延伸情况:产层中各砂层的连通性是注空气成功的最重要因素。
- (2)油层厚度、构造形态和地层倾斜:油层厚度是注空气的重要参数之一。最佳的产层厚度至少应为 1~2m,至多不超过 15.2m。进行注空气的油藏最好是由纵向遮挡隔开的多个小于 2.4m 的薄砂层组成。不但降低了向盖层的热损失,还有助于促进和维持燃烧模式。在倾斜的油藏中,合理的方法是,

注空气井位于构造上倾部位,生产井位于构造下倾部位,以便空气向下倾方向流动。尤其在很陡的油藏中,在构造顶部注空气,靠重力开采原油。

(3)盖层的遮挡能力:项目试验场地的产层必须具有充分和坚硬的盖层,能把注入的空气限制在产层中。油层盖层中的孔隙度或层状油藏层间密封层的渗透性能使流体漏失到盖层中。

(4)油藏温度:油藏温度的高低直接影响着空气的氧化速度。油藏温度升高,氧气与原油之间更易发生放热氧化反应,自然时间变短,采收率增加。

(5)渗透率:渗透率值对注空气的影响很小。在渗透率小于10毫达西的碳酸盐岩轻油油藏中已有成功的注空气项目。对渗透率的唯一要求是在盖层条件允许的压力下能将空气注入油层。

(6)含油饱和度:为了补偿注空气中消耗的燃料油,必须有一个最低含油量(饱和度和孔隙度的乘积)。简言之,油藏应含有足够的可采油量,包括提供注空气所需的能量和使注空气项目具有经济吸引力的产量。

(7)孔隙度:高孔隙度是理想的,因为它直接反映了岩石所能容纳的烃量。在美国,经济成功的注空气油藏的平均孔隙度范围为16%~38%。注空气项目的经济成功更依赖于实际原油饱和度与孔隙度的乘积,而不只是孔隙度。

(8)井距的影响:确定井距时,可能出现两类问题。若井距太小,燃烧前缘可能会过早地被气突破;但若井距过大,则产油速度太低,会延长项目期,失去经济吸引力。因此,井距有一个最佳范围。

(9)注空气速度:注空气速度是一个非常关键的因素。它能极大地影响着工艺的采油量和热性能。注入速度为年注入0.2倍孔隙体积分数为宜^[4]。

4 结 论

注空气采油技术能够很大程度的提高轻质油藏的采收率。根据研究的内容得到的结论和建议如下:

(1)注空气驱以其气源丰富、成本低廉的独特优势,成为注气提高采收率技术的发展趋势。空气驱不但具有一般注气的作用,而且具有氧化产生的其它效果—低温氧化和烟道气驱。

(2)在国外特别是美国注空气提高采收率有很多的应用实例,注空气工程基本上是成功的。而在国内这样的现场使用还不多,大部分还停留在室内实验阶段。因此注空气驱技术在我国的应用前景十分广阔。它不但可以解决我国储量丰富的低渗透油藏所面临的开发难题,而且可以进一步提高水驱后油藏的采收率。

(3)针对国内油田的具体情况,注空气驱技术今后的发展,必须建立一套完善的可行性评价体系,并采取水/空气交替驱、空气泡沫驱、空气/水同注等不同的驱替方式。

参 考 文 献

- [1] 张旭,刘建仪,易洋,等.注气提高采收率技术的挑战与发展——注空气低温氧化技术.特种油气藏,2006,13(1):6~9.
- [2] 张旭,刘建仪,孙良田,等.注空气低温氧化提高轻质油气藏采收率研究.天然气工业.2004:78~80.
- [3] T.Teramoto,H.Uematsu,K.Takabayashi. Air-injection EOR in Highly Water-Saturated Light-Oil Reservoir. SPE 100215,2006.
- [4] 杨占红,徐冰涛,刘滨,等.吐哈盆地鄯善油田轻质油藏注空气开发机理研究.油气地质与采收率.2005.

学术前沿

我国海域天然气水合物调查取得3大地质勘查成果

从10月13日中国地质调查局在广州组织召开的我国海域天然气水合物资源调查与评价专项技术专家组第二次会议上获悉,我国海域天然气水合物调查与评价专项执行五年来,发现了天然气水合物存在的多种证据,展示了南海北部陆坡区具有巨大的天然气水合物资源前景,划出天然气水合物分布范围,并在此基础上圈定出钻探目标区,圆满完成第一阶段工作。专家组评价,达到预期目标。

天然气水合物,又称“可燃冰”,被喻为21世纪可接替的新型能源。1999年开始,广州海洋地质调查局首次开展以天然气水合物为目的的高分辨率地震调查,首次在我国海域发现天然气水合物存在的地震标志——似海底反射(BSR)。2002年国家正式批准开展我国海域天然气水合物资源调查与评价,由中国地质调查局承担,广州海洋地质调查局负责实施,并联合国内其他相关单位开展了相应的研究工作。目前,在南海北部陆坡开展高分辨率多道地震、地质、地球化学、多波束、海底摄像和热流调查及资源评价,圈定天然气水合物分布范围的第一阶段任务已经完成,取得了3大地质勘查成果。

非牛顿流体孔隙级渗流理论研究

王晨晨 闫霞

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 文章在充分调研了非牛顿流体孔隙级渗流理论相关文献的基础上,总结了非牛顿流体的流变性。以剪切稀释性聚合物黄胞胶溶液为研究对象,建立了基于真实 Berea 砂岩的孔隙级网络模型。通过引入非牛顿流体的流变性,正确地预测单相非牛顿流体的渗流规律。随后,在多相牛顿流网络模型的基础上,将单流的流变参数作为输入建立了多相非牛顿流体孔隙级网络模型,研究了驱替和吸吮过程,对相关现象进行了很好的解释。本文从微观角度上利用孔隙级网络模型研究了单相和多相非牛顿流体的渗流规律,所得到的结论对于丰富孔隙级渗流理论具有重要的意义。

关键词 非牛顿 流变性 剪切稀释 孔隙级网络模型

0 引言

在油气生产过程的许多方面,理解多孔介质中非牛顿流体的流动情况是非常有意义的,这其中包括钻井和井建、油藏强化和生产。特别地,复合聚合物溶液在二次注水油藏中已被用来治水或提高石油采收率。由于高粘度和强稳定性,这些稠化聚合物溶液在提高石油采收率的应用中起到了有效控制流度的作用。

聚合物的粘度取决于剪切速率,在多孔介质中其表观粘度随流量的增加而减少,是典型的剪切稀释性流体。因此,本文主要研究了剪切稀释性溶液在多孔介质中的流动情况。

1 非牛顿流体流变性概述

1.1 流变模式

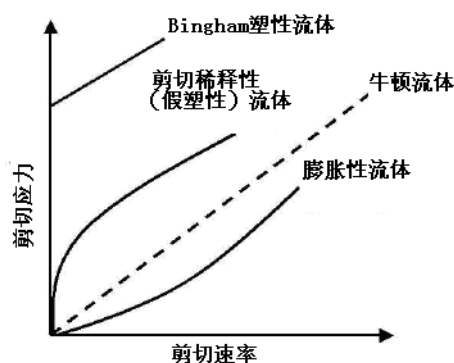


图1 非牛顿流体的 $\tau/\dot{\gamma}$ 关系曲线

流变性是指流体流动和变形的性质,这些性质主要由剪切应力和剪切速率表征。如图1所示,根据剪切应力和剪切速率的关系可将非牛顿流体分为:

1. 膨胀性流体: 流体粘度($\tau/\dot{\gamma}$ 曲线的斜率)随剪切速率增加而增加的流体。这种类型的流体常应用于钻井操作时的水泥浆。

2. Bingham 流体: 流体所受的剪切应力必须超过一定的数值时才开始流动的流体,这一能够使流体流动的最低剪切应力称为屈服值。用膨润土配制的钻井液的流变性一般符合 Bingham 模式。

3. 剪切稀释性流体: 其粘度随剪切速率的增加而减小。用聚合物配制的大多数聚合物溶液都是剪切稀释性流体。因此,本文主要研究了多孔介质中的剪切稀释性流体的流动特征。

1.2 剪切稀释性方程

许多剪切稀释性流体在低或高的剪切速率下都表现出牛顿下粘度保持不变的特征,如图所示。在幂率区域,有效粘度随剪切速率的变化关系可用幂率定律来表示,如下式[1]:

$$\mu_{eff} = C\dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (1)$$

式中 μ_{eff} ——有效粘度, $Pa \cdot s$;

C ——稠度系数, $Pa \cdot s^n$;

n ——流性指数,无因次。

但是幂率定律并不能描述幂率区域以外(低剪切速率和较高剪切速率)的流变特征。

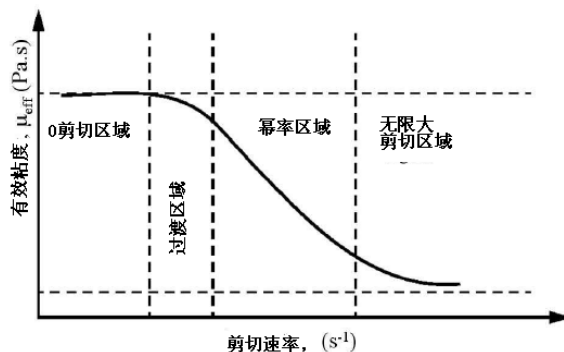


图2 剪切稀释性流体的流变特征

为此,我们定义了分段幂率定律(如图2):

$$\mu_{eff} = MAX\{\mu_{\infty}; MIN(C\dot{\gamma}^{(n-1)}; \mu_0)\} \quad (2)$$

式中 μ_{∞} ——无限大剪切速率下的粘度, $Pa \cdot s$;

μ_0 ——0 剪切速率下的粘度, $Pa \cdot s$ 。

2 非牛顿流体孔隙级网络模型的建立

将非牛顿流体的流变性引入孔隙级网络模型来预测非牛顿流体的流变特征。

2.1 非牛顿流体孔隙级网络模型的建立

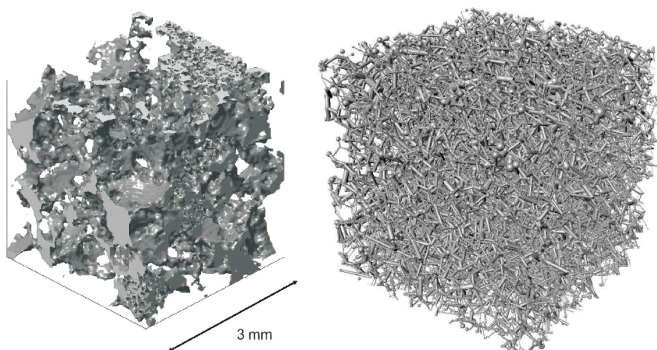


图 3 Berea 砂岩的三维孔隙空间描述和等价拓扑孔喉网络

首先,应用三维像素表示贝雷砂岩,如图 3。通过模拟颗粒及粘土沉积物的沉积、压实、和成岩作用,得到数字化岩石的孔隙图像。通过这个图像并从初始的三维像素描述中提取出其性质(半径、体积等),得到一个等价拓扑孔喉网络相关参数见附录[2,3]。

建立孔隙级网络模型时,必须考虑孔隙和孔喉的形状。由于真实孔隙和孔喉形状的复杂性,往往要把孔隙和孔喉简化为等截面且截面形状简单的几何体,如简化成正方形、圆形和任意三角形的毛细管。因此孔隙级网络模型中的孔隙和孔喉的形状不同于真实岩石中的孔隙孔喉形状。真实岩心具有极其复杂的孔隙空间,在建立孔隙级网络模型时难以完全反映其复杂性。所以必须引入形状因子这一概念。

形状因子 S 定义如下[4]:

$$S = \frac{A}{P^2} \quad (3)$$

式中 A ——孔隙孔喉截面面积, m^2 ;

P ——孔隙孔喉截面的周长, m 。

实际岩心孔隙和孔喉的截面形状不是固定不变的,其面积和周长沿着孔隙和孔喉的中轴线不断变化。在建立孔隙级网络模型时,沿实际岩心孔隙和孔喉中轴线统计不同位置处的周长和面积,对这些值取平均值后用上式计算得到孔隙级网络模型中对应孔隙和孔喉的形状因子。由此可见,形状因子是描述多孔介质孔隙空间形状性质的一个重要参数,它在构建

孔隙级网络模型是起着重要的作用。

2.2 分段幂率定律下的解析解

网络模型起初是用来研究牛顿流体多相流的,在这里将其应用到非牛顿流体中。本文所研究的聚合物为黄胞胶,其流变性可以用分段幂率定律进行很好的描述。根据分段幂率定律下可以推导出圆形毛细管单相非牛顿流中有有效粘度和压力降落的解析解。推导过程如下:

考虑圆形毛细管中不可压缩流体稳定状态下的流动情况。

由动量守恒,可得:

$$\tau_{rz} = -\mu_{eff} \frac{\partial v_z}{\partial r} = \frac{\Delta P}{2L} r \quad (4)$$

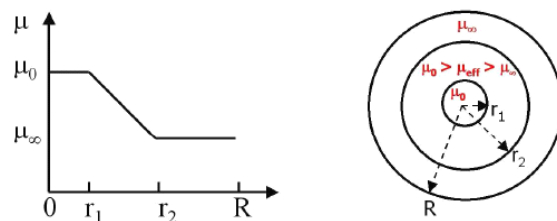


图 4 分段幂率定律下单个圆形毛细管中的粘度分布

2.3 网络模型的计算

上述给出了圆形毛细管中分段幂率流体流动时有效粘度和压力降的精确解析解。这个解取决于毛细管半径的大小和本体流变参数(C 和 n)。然而我们的网络模型主要由不规则的三角形孔喉组成的,为此我们引入等效半径 R_{equ} 来描述这种非圆形孔喉。

基于 Poiseuille 定律:

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 \mu_{eff} L} = \frac{G}{\mu_{eff}} \nabla P \quad (5)$$

将等效半径 R_{equ} 定义为:

$$R_{equ} = \left(\frac{8G}{\pi} \right)^{1/4} \quad (6)$$

考虑由一个喉道所连接的两个相邻的孔隙 i 和 j 。两孔隙间的流量可由下式确定:

$$Q_{ij} = \frac{G_{ij}}{\mu_{eff,ij} \cdot L_{ij}} (P_i - P_j) \quad (7)$$

式中 Q_{ij} ——两孔隙间的流量, m^3/s ;

G_{ij} ——两孔隙间的传导率, m^4 ;

$\mu_{eff,ij}$ ——两孔隙间有效粘度, $Pa \cdot s$;

L_{ij} ——两孔隙间有效长度, m ;

P_i 、 P_j ——孔隙 i、j 的压力, Pa。

两个孔隙之间的传导率由每个单元各自的传导率进行平均求得, 如下:

$$\frac{L_{ij}}{G_{ij}} = \frac{L_i}{G_i} + \frac{L_l}{G_l} + \frac{L_j}{G_j} \quad (8)$$

对于圆形截面的毛细管来说, 传导率 G 由 Poiseuille 定律式(5)给出。一般来说, 传导率:

$$G = \lambda A^2 S \quad (9)$$

式中 S ——形状因子, 无因次;

A ——孔喉单元的截面面积, m^2 ;

λ ——取决于网络中单元形状系数, 圆形取 1/2, 三角形取 3/5, 正方形取 0.5623。

一旦每个单元的传导率计算出来以后, 式(6)用来求解等效半径。进而得到相应的有效粘度。在网络模型里事先是不知道每一个孔喉的压力降 ΔP 的。因此, 计算流量和有效粘度时需要进行迭代[5]。先给网络中每一单元一个有效粘度初始值, 初始值的选定是任意的但是会影响迭代的收敛速度。一般情况下, 当一个流量值通过网络时, 初始粘度一般取 μ_0 (在低剪切速率下的粘度)。一旦每一个孔隙和喉道的有效粘度和传导率都确定以后, 每一个单元 i 的压降和流量关系可由下式确定:

$$Q_i = G_i \frac{\Delta P_i}{\mu_{eff,i} L_i} \quad (10)$$

根据定压下流入和流出每一个孔隙的体积是守恒的, 可以求出通过整个网络的压力场。这样在假设的初始有效粘度情况下, 我们求得了每一个网络单元的压力降。然后利用式(7)可将每一个孔喉的有效粘度进行更新并重新计算压力场。重复进行直到得出满意的收敛解。最后网络中每一个单元同时都达到收敛。

求出通过网络的总流量, 进而可得表观粘度, 如下:

$$\mu_{app} = \mu_N \frac{Q_N}{Q_T} \quad (11)$$

式中 μ_{app} ——网络模型中得到的表观粘度, $Pa \cdot s$;

μ_N ——固定牛顿流体下的粘度, $Pa \cdot s$;

Q_T ——网络的总流量, m^3/s ;

Q_N —— μ_N 条件下的网络总流量, m^3/s 。

达西速度可由下式确定:

$$q = Q_l / A \quad (12)$$

式中 A ——网络的截面面积, m^2 。

3 单相非牛顿流体渗流规律研究

3.1 Cannella 等人的实验结果预测

Cannella 等人研究了 1200ppm 黄胞胶在 Berea 砂岩中的流动实验[6]。

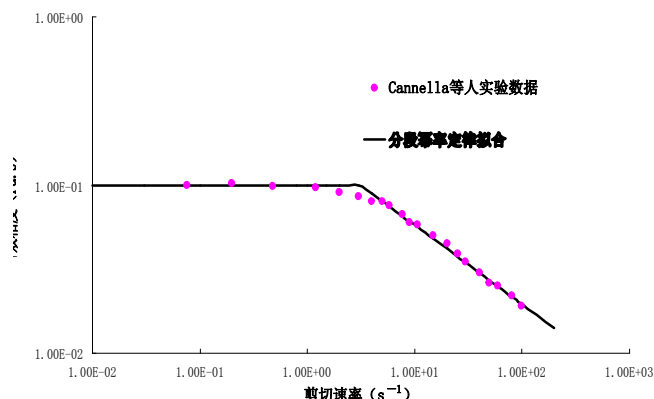


图 5 黄胞胶 (1200ppm) 的粘度与剪切速率关系曲线

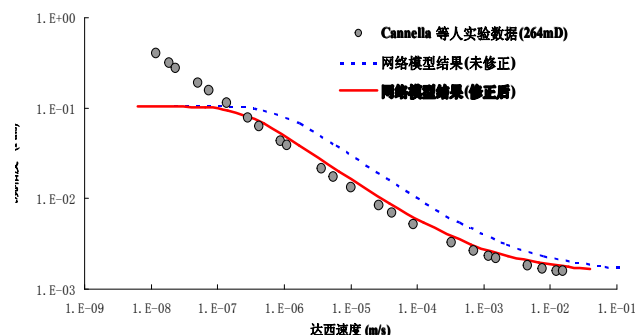


图 6 实验数据和网络模型预测结果对比

图 5 描述了 1200ppm 黄胞胶的粘度与剪切速率的关系, 通过分段幂率定律进行拟合我们可以得到相对应的流变性参数 C 、 n 、 μ_0 和 μ_∞ 。

输入到 Berea 网络模型中, 通过网络模型进行流动模拟, 可得出 1200ppm 黄胞胶在 Berea 砂岩中流动时, 在一系列流量条件下所对应的表观粘度, 预测所得的结果见图 4-2, 并在图中作出 Cannella 等人的实验结果。引入长度修正因子 $\sqrt{K^{\text{exp}} / K^{\text{net}}}$, 其中角标 exp 和 net 分别代表实验和网络。

修正后的网络模型和实验 Berea 砂岩是有着相同的渗透率, 其拓扑结构没有改变。再次进行网络模拟预测并将结果绘于图 6 中。有图可以看出, 修正后的网络模型结果很好的“移”向了实验结果, 其一致性是非常好的。这更加说明了在精确预测实验结果时,

正确的孔喉拓扑结构和孔隙级上的尺寸一致性都是非常重要的。

3.2 Fletcher 等人的实验结果预测

Fletcher 等人也研究了黄胞胶溶液在 Berea 砂岩中的流动情况[7]。实验测得的 500ppm 和 1000ppm 黄胞胶溶液的本体流变性参数通过分段幂率定律拟合实验数据,如图 7 所示,一致性非常好。

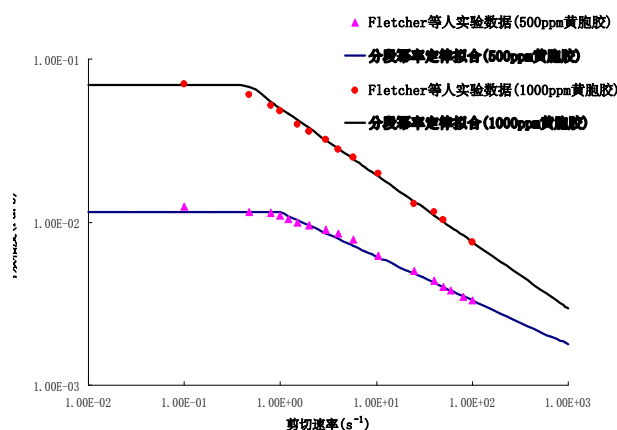


图 7 粘度与剪切速率关系曲线

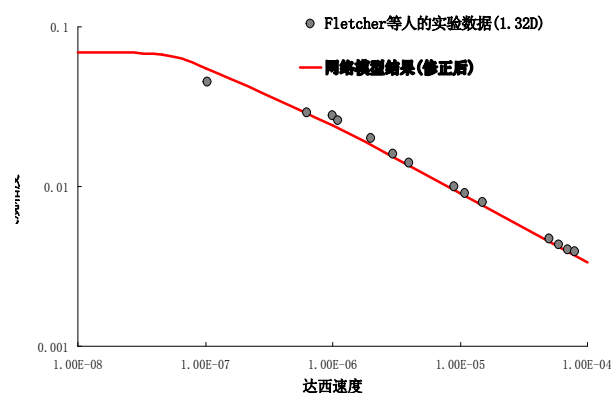


图 8 实验数据和网络模型预测结果对比

为了评估聚合物滞留现象对结果的影响,我们用 Berea 砂岩网络模型来预测 1000ppm 黄胞胶溶液在 Brent 砂岩(1.32D)中的流动实验结果。图 8 中给出了进行修正后的 Berea 网络模型预测结果。有图可以看出,网络预测和实验数据有着很好的一致性。一般来说,孔隙堵塞现象受平均孔隙的大小影响较大。例如本实验,渗透率越高,聚合物滞留越少。

4 多相非牛顿流体渗流规律研究

首先我们简单介绍一下牛顿多相流在网络模型中的流动特征[4]。

在进行流动模拟之前,模型中所有的孔隙和孔喉完全被水所饱和,在油驱水过程中,保持所有孔隙和

孔喉处水相的压力相同且不变。模型入口的孔喉和驱替流体相连通。计算所有与外部驱替相流体源相连的孔喉毛细管入口压力,并把它们的压力按照从大到小的顺序排列好。比较驱替相流体源的压力与相连孔喉的毛细管入口压力,所有毛细管入口压力小于外部驱替相流体源压力的孔喉都将被驱替相流体通过而使得流体进入下一个孔隙当中,并且越小者越先被驱替。流体流经这些孔喉时,会有一定的压力降。当驱替相流体通过孔喉进入与之相连的下一个孔隙中时,在按着毛细管入口压力的大小来确定驱替相流体能否通过孔隙继续进入与孔隙相连的孔喉中。这样一直比较下去,直到所有毛细管入口压力小于驱替相流体源压力的孔隙和孔喉都被驱替完达到平衡时为止。

当不再有孔隙和孔喉被驱替相驱替时,此时整个网络模型达到平衡,对应的模型出入口之间的压力差即为整个模型的毛管力,这也就完成了一个压力步的驱替过程。由于孔隙级网络模型中的孔隙和孔喉是一些简单的几何体,因此在每一个压力步内都可以很容易地计算出每个孔隙和孔喉中的流体分布状况,进而很容易地计算出各相流体特征。

油驱水完成后,截面带有角的孔隙通常都是孔隙中央含有非润湿相油,而角落则被润湿相水所占据。孔隙中靠近孔隙壁面的地方与油接触后,其润湿性可以发生改变,即由最初的亲水性变为亲油。润湿性的改变反映在孔隙级网络模型中就是孔隙和孔喉中油水界面间的接触角发生变化。在驱替过程中,孔隙和孔喉中主要发生的驱替为活塞式和孔隙体充填两种情况。

油驱水完成后,再在从入口处注入水,进行水驱油模拟,这一过程即为吸吮过程。

在多相牛顿流网络模型的基础上,将多相非牛顿流体流动特征引入网络中,重建网络模型并模拟了非牛顿流体多相流在驱替和吸吮过程中的相对渗透率随压力梯度变化特征。随着网络中所加压力梯度的增加,非牛顿相的相对渗透率在开始增加直至其牛顿极限值之前是逐渐减少的。通过分析网络中油存在和不存在时有效粘度的分布差异给出了解释。对于剪切稀释性溶液,相对渗透率的减少是较明显的,尤其对于低含水饱和度。同时发现,驱替和吸吮的情形是相似的。

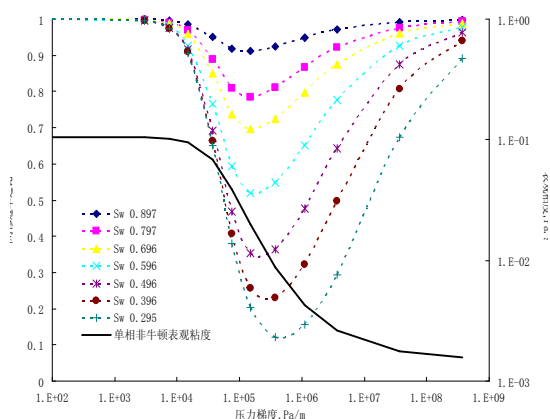


图 9 网络模拟中一次驱替下的相对渗透率比和单相表观粘度与压力梯度的关系

5 结论

聚合物溶液在二次注水油藏中已被用来治水或提高石油采收率。其多孔介质中其表观粘度随流量的增加而减少,是典型的剪切稀释性流体。本文主要研究了剪切稀释性溶液在多孔介质中的流动情况。

通过本文的研究,可以得到以下结论与认识:

1、在假设非牛顿相的有效粘度能够很好的符合分段幂率定律的前提下,并且忽略吸附、表面斥力和弹性现象。将非牛顿流体的流变性引入孔隙级网络模型。通过圆形毛细管推出分段幂率流体流动的解析解,使用迭代法,求解出通过网络的压力场并最终求得给定压力降情况下的总流量。进而求出不同达西速度下的表观粘度。

2、将单相非牛顿流体流变特征引入孔隙级 Berea 网络模型,通过长度修正因子对渗透率进行了修正,修正后的预测结果和实验数据有着很好的一致性。

网络模型的引入使得我们能够正确描述多孔介质的拓扑复杂性,在输入基本流变性参数的情况下,其他需要测量的数据都是可以得到的。

3、在多相牛顿流网络模型的基础上,将多相非牛顿流体流动特征引入网络中,重建网络模型并模拟了非牛顿流体多相流在驱替和吸吮过程中的相对渗透率随压力梯度变化特征。随着网络中所加压力梯度的增加,非牛顿相的相对渗透率在开始增加直至其牛顿极限值之前是逐渐减少的。通过分析网络中油存在和不存在时有效粘度的分布差异给出了解释。对于剪切稀释性溶液,相对渗透率的减少是较明显的,尤其对于低含水饱和度。同时发现,驱替和吸吮的情形是相似的。

参考文献

- [1]袁恩熙主编. 工程流体力学. 石油工业出版社, 1986: 7-8.
- [2] Oren, P. E., S. Bakke, Extending predictive capabilities to network models. SPE Journal, 1998, 3: 324-336.
- [3] Oren, P. E., S. Bakke, Process based reconstruction of sandstones and prediction of transport properties. Transport in Porous Media, 2002, 46: 311-343.
- [4] Valvatne, P. H. and M. J. Blunt, Predictive pore-scale modeling of two phase flow in mixed wet media. Water Resources Research, 2004.
- [5] Sorbie, K. S., P. J. Clifford, The rheology of pseudo-plastic fluids in porous media using network modeling. Journal of Colloid and Interface Science, 1989, 130(2): 508-534.
- [6] Cannella, W. J., C. Huh. Prediction of xanthan rheology in porous media. Proceedings of the 63rd SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas: 1988.
- [7] Fletcher, A. J. P, S. R. G. Flew. Measurements of polysaccharide polymer properties in porous media. SPE 21018, Proceedings of the International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, California: 1991.

附录

Berea 网络的性质

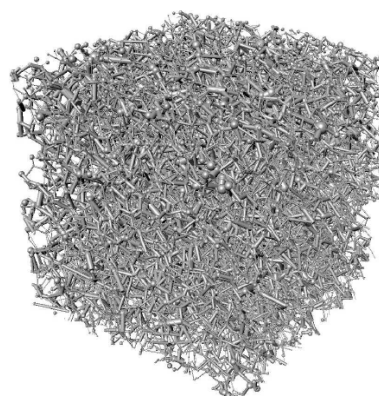


图 A.1 Berea 砂岩网络模型

稠油油藏蒸汽吞吐开采影响因素研究

王立奎

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 本文以陈 373 区块的油藏地质概况和本区块热采井组的资料为基础,采用油藏数值模拟建立了热采井组的地质模型,研究了油藏地质参数和注汽参数对蒸汽吞吐效果的影响规律。

关键词 稠油 蒸气吞吐 注汽参数

0 引 言

据统计,世界稠油、超稠油和天然沥青的地质储量约有 1000 亿吨;我国已经在 12 个盆地,70 多个油田发现稠油资源,其总量达 300 亿吨,占陆地石油总资源量的 20%。如何更加经济有效的开发稠油资源成为 21 世纪面临的重大技术问题。稠油蒸汽吞吐开发是目前稠油热采的主要方法之一。本文对影响蒸汽吞吐效果的油藏地质参数和注汽工艺参数进行规律研究和注汽参数的优化设计,目的是为了更好的认识和提高蒸汽吞吐开采稠油的开发效果,提高采收率 and 经济效益。

1 稠油开采技术方法简介

1.1 热力采油技术

热力采油是目前开采稠油的主要技术,根据加热油藏的方式和能量来源不同,常用的热力采油方法可以分为蒸汽吞吐、蒸汽驱、火烧油层、电磁加热和热化学方法。在开发实践中,蒸汽吞吐和蒸汽驱运用的最多,而且蒸汽吞吐和蒸汽驱是注蒸汽采油的两个有机过程,对于整个稠油油藏,有计划的实施蒸汽吞吐向蒸汽驱的转换,可以巧妙的避开蒸汽吞吐和蒸汽驱的低效期,保持稠油油藏的稳产^[1]。

1.2 稠油出砂冷采

冷采是指无供热条件下,利用某种施工技术和特殊的抽油设备积极开采稠油的方法。稠油出砂冷采技术有着投资少、日产油量高和开采成本低等特点,它通过诱导地层大量出砂和泡沫油的形成而获得高产油流。国外经验表明,该技术对大多数稠油油藏具有较广泛的适用性,只要油层胶结疏松,地层原油中含有一定的溶解气量,原油本身具有较强的携砂能力,均可适应出砂冷采技术的应用。

1.3 微生物开采和化学降粘技术

微生物开采稠油技术就是利用某些微生物细菌及其代谢产物的作用来降低稠油的粘度和凝固点,使原油组分发生变化,改善稠油的流动性能^[2]。目前微

生物单井吞吐主要用于中低含量的胶质、沥青质的普通稠油油藏。

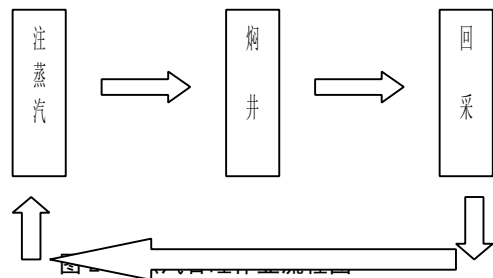
所谓化学降粘法就是将一定的化学药剂从油管与套管之间的环形空间注入井底,在井下泵的抽吸搅拌作用下,使药剂溶液与稠油混合,降低原油粘度后被采出。由于原油物性及所用药剂不尽相同,其原理也有所不同,大致可分为两大类:即乳化降粘法和润湿降阻法。

2 稠油蒸汽吞吐技术

2.1 蒸汽吞吐的概念及采油机理

蒸汽吞吐,也可称为周期性注汽或循环注蒸汽采油方法,是对稠油油井注入高温高压湿饱和蒸汽,将油层中一定范围内的原油加热降粘后,回采出来。^[3]其作业过程包括三个阶段:注汽、焖井和回采,其作业流程图如图 2-1

蒸汽吞吐的采油机理主要包括:加热降粘机理;热膨胀作用;蒸汽吞吐过程中的油层解堵作用;溶剂抽提作用;高温改善渗透特性等。



2.2 影响蒸汽吞吐开发效果的因素

总体而言,影响蒸汽吞吐开发效果的因素可以分为两大类,即油藏地质因素和注汽参数。

2.2.1 油藏地质因素

油藏适不适合进行蒸汽吞吐及蒸汽吞吐效果的好坏,油藏地质因素是客观的先决条件。这其中包括原油的粘度、油层的厚度、顶深、纯总厚度比、储层的渗透率、孔隙度、以及油藏的初始含油饱和度等。各个因素对蒸汽吞吐效果的影响规律及影响程度是有差别的。

2.2.2 注汽工艺参数。

即使稠油油藏地质参数比较好,但如果注汽工艺参数不合理,蒸汽吞吐效果仍将变差。注汽工艺参数包括蒸汽干度、注汽速度、周期注汽量、蒸汽压力及焖井时间等。每个因素的影响规律不同,实际方案设

计中更要将参数综合考虑,进行优化组合。

总之,油藏地质因数是客观的,很难改变的,通过研究它们对于稠油油藏蒸汽吞吐效果的影响规律,可以根据筛选标准初步确定实施蒸汽吞吐的可能性;而注汽参数是人为可以控制的因素,通过研究注汽参数的影响规律可以进一步确定合理的注汽参数的优化组合。

3 陈 373 热采井组地质模型建立

3.1 陈 373 区块的油藏地质概况

3.1.1 地质特征

陈 373 区块位于陈家庄镇境内,区域构造位置为济阳凹陷陈家庄凸起中部。含油层系为第三系 $\text{Ng}_{\text{F}}1-5$ 砂层组。陈 373 热采试验井组位于陈 373 块的中西部。

3.1.2 储层特征

储层岩性由下而上为细砾岩、砾状砂岩、中、细砂岩等,泥质含量 7%~10%。疏松砂岩大多为泥质胶结,而致密砂岩胶结物方解石含量高,可达 20% 以上。岩石结构分选性差—中等,次棱状,颗粒支撑,呈点—线接触,孔隙—接触式胶结。

经岩心样品分析统计得,平均孔隙度 32%,平均渗透率 2.5 达西,属于高孔、高渗储层。

3.1.3 地层流体性质

陈 373 块地面原油密度平均为 $1.0257\text{g}/\text{cm}^3$, 50℃ 时地面脱气原油粘度平均为 $35420\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

地层水氯离子含量平均 $9461\text{mg}/\text{L}$, 总矿化度 $13254\sim 16700\text{mg}/\text{L}$, 平均 $16006\text{mg}/\text{L}$, 水型: CaCl_2 。

3.1.4 地层温度和压力性质

根据陈 372 井试油压力资料, Ng_{F} 段位于 $1276.9\text{m}\sim 1287\text{m}$, 原始地层压力 12.9MPa , 压力系数 1.0, 属于正常压力。根据陈 311 的试油温度资料, 油层温度 66°C , 地温梯度 $4.1^\circ\text{C}/100\text{m}$, 属高温异常。

3.2 陈 373 热采井组地质模型的建立

采用油藏数值模拟软件,以两个主力含油小层为代表,建立了陈 373 热采井组的地质模型。横向 IJ 方向上分别划分为 31 个网格,井周围每个网格大小为 $15\text{m}\times 15\text{m}$, 其余网格为 $30\text{m}\times 30\text{m}$; 纵向上将每个含油小层划分为两层,加上隔层共 5 个小层,共 IJK $31\times 31\times 5$ 个网格,建立热采 373 井组地质模型。

3.2.1 构造模型

根据获取的地质资料,首先建立油藏的三维构造模型,其二维和三维的构造地质模型分别如图 3-1、3-2 所示。

3.2.2 储层模型

储层模型包括储层的砂厚,有效厚度,以及储层的孔隙度,渗透率和饱和度等参数,根据资料,利用模拟软件,建立储层数值模拟模型,其有效厚度如图 3-3。

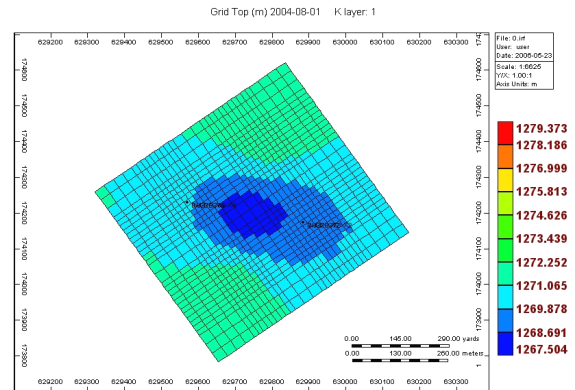


图 3-1 陈 373 热采井组二维构造地质模型

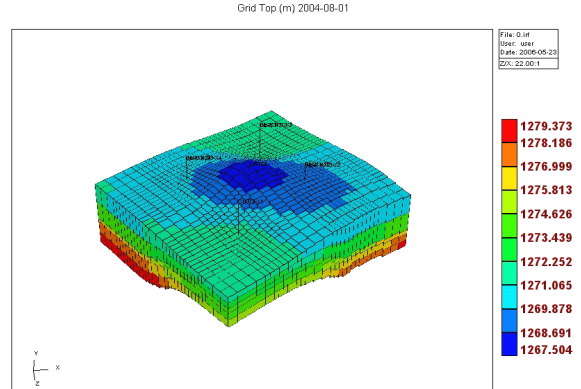


图 3-2 陈 373 热采井组三维构造图

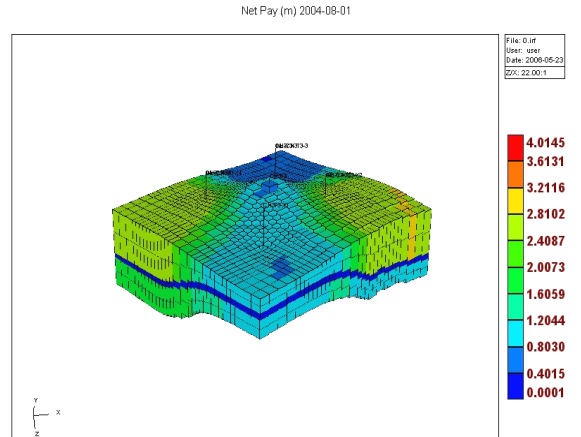


图 3-3 陈 373 热采井组三维储层有效厚度地质模型

3.3 热采井组历史拟合

根据热采井组 5 口井的生产数据,以及上报的地质储量,对所建立的地质模型进行历史拟合。陈 373 热采井组石油地质储量为 62 万吨,拟合结果为 61.174 万吨,误差约为 1.33%。根据五口井的生产数据进行日产油量和含水率的拟合,拟合结果基本符合油田的生产历史。

4 蒸汽吞吐影响因素研究

4.1 油藏地质参数影响规律研究

主要研究储层的孔隙度、渗透率和初始原油饱和度对蒸汽吞吐效果的影响规律。

4.1.1. 孔隙度的影响规律研究

保持其他因素不变, 改变储层的孔隙度分别为 0.2、0.25、0.3、0.35、0.4, 模拟单井的周期累计产油量, 结果如图 4-1 所示:

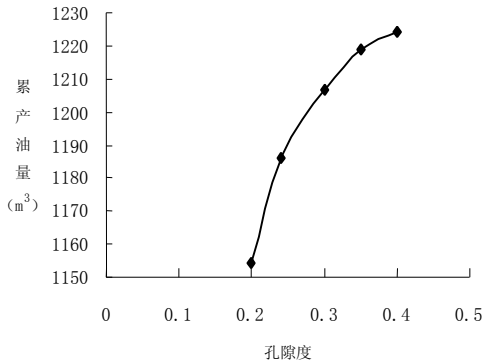


图 4-1 孔隙度对单井累产油量的影响

由此可知, 随着地层孔隙度的增加, 原油产量逐渐增加, 但增加的幅度会越来越小。

4.1.2 渗透率的影响规律研究

保持其他因素不变, 依次改变油藏的渗透率, 使其分别为 $600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、 $800 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、 $1000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、 $1200 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、 $1500 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 模拟单井的周期累产油量, 结果如图 4-2 所示。

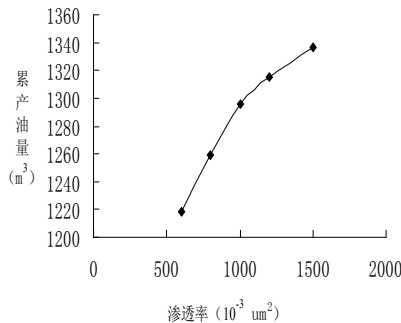


图 4-2 渗透率对单井累产油量的影响

由此可知, 随着渗透率的最大, 累计原油产量增加, 这是由于渗透率提高, 原油的流动性变好, 根据达西公式, 原油的流量增大, 地面原油的累产油量增加。

4.1.3 饱和度的影响规律研究

保持其他因素不变, 改变初始含油饱和度分别为 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8, 模拟单井的周期产量, 结果图 4-3 所示。

由图可知, 累计原油产量与初始含油饱和度几乎成线性关系, 初始含油饱和度增大, 累计产油量直线增加。这是由于初始含油饱和度增大, 原油的地质储量增大, 可采出的原油增多, 产量会相应的增加。

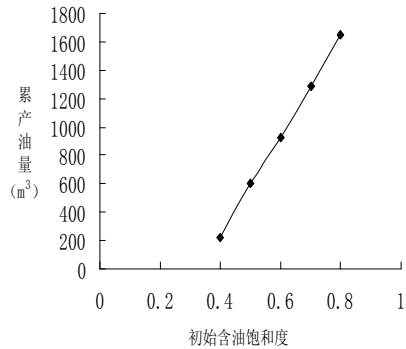


图 4-3 初始含油饱和度对单井累产油量的影响

4.2 注汽工艺参数的影响规律

根据建立的油藏的地质模型, 改变陈 373-X2 井的注汽工艺参数, 研究各个注汽工艺参数对蒸汽吞吐效果的影响规律。其中包括蒸汽干度、注汽速度、周期注汽量、注汽压力和焖井时间。

由理论和实际的数值模拟软件都可以得出, 随着蒸汽干度和周期注汽量的增加, 加热效果增强, 故原油的粘度降低明显, 故累产油量增加, 而注汽速度、注汽压力和焖井时间的影响则不是单向的。

4.2.1 注汽速度的影响

模拟注汽速度分别为 150t/d、200 t/d、240 t/d、300 t/d、400 t/d, 由于周期注汽量不变, 故相应的注汽天数分别为 8 天、6 天、5 天、4 天、3 天, 单井的周期累产油量如图 4-4。

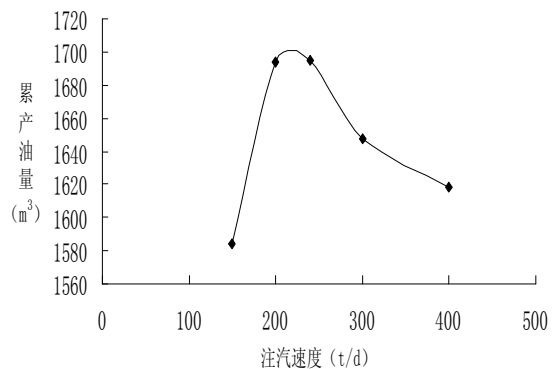


图 4-4 注汽速度对单井累产油量的影响

由模拟结果知, 在注汽速度较小的情况下, 随着注汽速度的增加, 产油量增加, 而当注汽速度达到 220t/d 左右时, 累产油量最大, 注汽速度再增加, 累产油量会随之下降。这是由于注汽速度增加, 可以减少蒸汽在井筒中的热损失, 保持其在井底的蒸汽干度和蒸汽热量值, 有利于提高蒸汽吞吐的效果, 但由于油层的吸汽速度是一定, 当注入速度超过此值以后, 注入的气体被地层的吸收量变小, 加热效果变差。

4.2.2 注汽压力的影响

保持其他注汽参数不变, 改变陈 373-X2 井底的最大注汽压力限制分别为 12MPa、14MPa、16MPa、18MPa 和 20MPa, 研究其对累产油量的影响。结果如图 4-5。

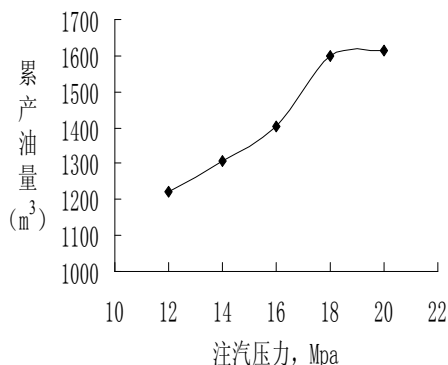


图 4-5 注汽压力对单井累产油量的影响

由图可知, 注汽压力增加, 累产油量增加, 这是由于注汽压力的增加, 在注汽速度不变的情况下, 周期注汽量增加。但当注汽压力增加到一定程度后, 累产油量不会增加, 这是因为井底的注汽压力超过了地层破裂压力, 发生气窜现象, 降低了开发效果。

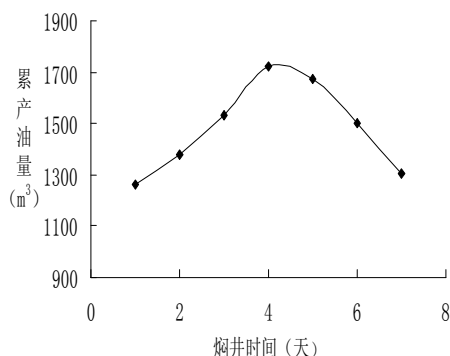


图 4-6 焖井时间对单井累产油量的影响

4.2.3 焖井时间的影响

保持其他注汽参数不变, 改变焖井时间分别为 1 天、2 天、3 天、4 天、5 天、6 天、7 天, 模拟结果如图 4-6。

由图可以看出, 随着焖井时间的增加, 累产油量先增加, 后减少, 这是因为焖井时间太短, 注入的蒸汽不能很好的和地层原油混合, 加热不充分; 焖井时间太长, 则蒸汽的热能损失严重, 能量浪费。进行数值模拟, 在当前的注汽工艺参数下, 本井的合理焖井时间为 4 天左右。

5 结论

(1) 蒸汽吞吐是热力法开采稠油的比较常用的方法, 包括注蒸汽、焖井和回采三个阶段, 存在以加热降粘为主的多种开采机理和采收率低、开采速度高等开采特征。

(2) 蒸汽吞吐效果的好坏主要受油层地质参数和注汽参数的影响。地质参数中的初始含水饱和度、孔隙度、渗透率等因素对蒸汽吞吐的效果影响很大。

(3) 蒸汽干度越高, 蒸汽的周期注入量越大, 相应的周期累产油量就越大。

(4) 注汽速度需要一个优化值, 过高过低都不好, 根据模拟结果, 本区块可选注汽速度在 200t/d~240t/d 之间, 吞吐效果比较好。

(5) 焖井时间的长短同样影响着蒸汽吞吐效果的好坏, 一般取 2-4 天, 此注汽量下的最佳焖井时间为 4 天;

参考文献

- [1] 刘慧卿等. 热力采油技术原理和方法. 第一版. 东营: 石油大学出版社, 2000: 2-3
- [2] 李牧等. 微生物吞吐开采稠油. 油田化学, 1999(2): 153-162
- [3] 刘文章. 热采稠油油藏开发模式. 第一版. 北京: 石油工业出版社, 1998: 85-86

科研机构简介

金刚石钻头研究室

金刚石钻头研究室是国内最早开展金刚石钻头研制的单位之一, 拥有雄厚的人才与技术优势。多年来集科研与产品开发为一体, 先后完成多项国家和省部级科研项目并开发出多种新型金刚石钻头。主要类型包括 FMP 系列 PDC 钻头、三角聚晶钻头、偏心钻头、定向井 PDC 钻头、取芯钻头和扩眼钻头等。

近几年来, 该研究室在 PDC 钻头破岩机理、钻头结构优化设计的理论和方法等研究领域已达到国内领先水平, 总体上接近国际先进水平。已开发出 PDC 钻头三维参数化设计系统, 建立了科学的生产和质量跟踪管理体系, 可根据生产实际的需要开发设计和生产各种特殊类型或特殊需要的钻头。

一九九二年九月, 我院成立石油大学(华东)华通新技术开发公司。目前, 该公司依托金刚石钻头研究室运行, 集科研、生产和产品销售为一体, 主要服务于石油与天然气勘探开发领域。

油相分率的测量

刘晓成、孙成龙

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 文介绍了国内外学者对油气水三相流的研究成果,着重论述了流型的分类及其影响因素。多相流流型的检测与识别方法可分为传统与智能识别两大类,传统的流型识别方法又有直接测量和间接测量两种,直接测量法包括目测法、高速摄影法、射线衰减法和接触探头法等;间接测量法包括概率密度函数法(PDF)和功率谱密度函数法(PSD)。流型的智能识别是一种新的流型识别法。目前常见的多相流相分率的测量方法主要有快关阀法、 γ 射线衰减法、 γ 射线散射法、电阻抗法、光纤探针法、微波法、脉冲中子法(PNA)。电导探针法是多相流测量中广泛使用的测量方法,试验研制了两种电容探针:单丝电容探针及针形电容探针。应用单丝电容探针对于水平管气水两相流的截面含水率进行测量,应用针形电容探针对于气水两相流的流型进行了测量。

关键词 油气水三相流 流型 相分率 电容探针 截面含水率

0 引言

相分率是多相流中的一个非常重要的参数。在多相流工艺计算中,需要已知多相流的相分率才能够进行流型识别、计算压力梯度、求得混合物平均密度、分析管内流动状况等。因此,准确预测和测量多相流中的相分率对于多相混输管线的流量测量、工艺计算和优化运行具有重要的作用。目前,测量相分率的方法很多,其测量精度也在不断提高。现介绍普遍采用或具有特殊优点的方法。

1 快关阀法

快关阀法是直接测量相分率的一种最常用的方法。它是在多相流的实验段的两端安装两个同时动作的快关阀,当混合物的流动达到稳定时,同时关闭这两个阀门,然后排出关在通道中的液相并测量其体积。由于通道的体积是已知的,于是通道平均相分率可求。这种测量方法具有良好的再现性,在空气和水的两相流系统中应用很多。使用快关阀技术的主要有两个问题:一是关闭阀门需要一定时间,此时通道内的流型会发生变化;二是每次测量都要切断系统,影响系统运行。3000 mg/kg,按常规处理方法进行填埋或焚烧,必将造成一定的环境污染和资源浪费。

2 γ 射线法

根据原理的不同, γ 射线法可以分为 γ 射线衰减法和 γ 射线散射法。

1、 γ 射线衰减法

γ 射线衰减法是以双能级能源 γ 射线衰减为基

表1 胜利油田含油污泥组成

含油污泥组成	水	原油	泥砂
质量含量(%)	2.0	50.1	47.9

本原型的,其原理是, γ 射线穿过多相流管道时能量衰减,相分率不同, γ 射线衰减程度也不同,而且不同能级的射线源通过相同的多相流体时,其衰减程度

表2 含油污泥原油烃类组成表 (%)

成分	烷烃	芳烃	非烃	胶质及沥青质
含量	45.01	21.35	17.89	14.75

也不同。

采用 γ 射线衰减法能够测量任何油水比的情况,并且可以实现在线实时非介入式测量。其缺点主要有两个:一是由于放射源的随机性,测量时间和测量精度有一定的冲突,要想提高其精确性,就需要用较长的时间进行测量,但容易导致瞬态响应变差。为了克服这一缺陷,需要增大能源能级,但这样就会降低操作的安全性;二是水中的盐分对测量的影响很大。由于双能级能源可以确定三相流的相分率,使用三能级能源就可以多确定一个参数,如含盐量的变化等,因此Scherrrs等^[1]学者提出采用三能级或多能级来解决这一问题。

2、 γ 射线散射法

γ 射线散射法的原理是 γ 射线通过气液混合物时要产生衰减,其中衰减的一部分能量是由康普顿散射引起的。根据康普顿散射理论,当 γ 射线与原子核中的电子作用时,将部分能量传递给电子,同时在与

入射 γ 射线成 θ 角的方向上产生一定能量的光子, 可以用光子检测器检测, 对散射光子的计数, 可以确定管道内部的空隙率。用这种方法可以实现管道中某一局部点处的相分率的非接触式测量。Kondic、Hahn 和 Lassahn 等人在这方面做了大量的工作。

Luggar 等^[12]人应用能量弥散 X-射线散射法 (EDXS) 测量油水比的方法。这种方法适合石油工业比较准确地测量在线油水比。其原理是通过测量来自乳状液的油水能量相对散射的不同来确定油水比, 来自油的衍射光谱最大而水的最小。其装置如图 2-1 所示。

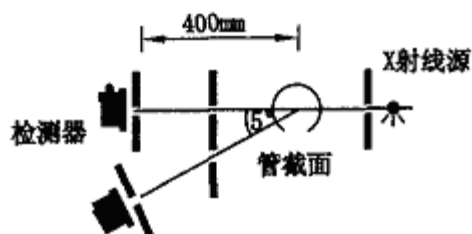


图 2-1 能量弥散 X 射线散射测量油水比装置

射线散射技术存在的问题是要得到较高的精确度需要较长的计数时间, 而时间越长流动条件越难以维持稳定, 还要考虑散射的自吸收问题。

3 电阻抗法

根据导电液体在低频 (10~100Hz) 下具有电阻性, 而在高频下具有电容性的性质, 阻抗法分为电导法和电容法。

电导探针法测量含水率的原理是: 在油、气、水三相混合物中, 油和气均为不良导体, 水的电导率则较大。因此, 可以利用水与油和气电导率的显著差别实现对油气水三相流截面含水率的测量。当电导探针与水接触时, 回路电流较大, 射极输出器输出高电平; 当电导探针与油和气接触时, 回路电流较小, 射极输出低电平。随着油气水三相流体交替流过电导探针端部, 射极输出器将输出随时间连续变化的电压信号。将信号经 A/D 转换器输入微型计算机进行采集和数字信号处理, 即可得到电导探针端部所在位置的局部截面含水率。

经比较, 环形探针具有很好的重复性和可用性, 线形探针比环形探针具有更好的灵敏度, 但其测量的不确定性比较大。Schlumberger 剑桥研究所研制的

高频电阻探针^[13]据介绍最适合油水相分率的测量。该探针的安装如图 3-1 所示

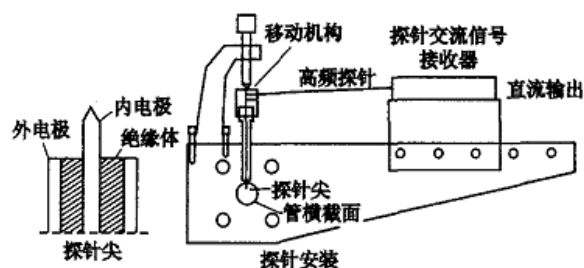


图 3-1 高频电阻探针安装实例

电容法测量空隙率的原理是: 浸在两相混合物的电极可视为一个电容器, 电容值的大小与混合物的介电常数有关, 而介电常数是气相介电常数、液相介电常数和空隙率的函数, 因此测量电极电容值的大小就可以得到混合物的空隙率。

电容探针也可用于非导电介质多相流的测量, 但是它通常需要更精确的仪器来耐心标定。实验测得, 在一定范围内, 电容值随含水量的增加而单调增加, 但当含水量增加到一定程度后, 水变成了连续相, 可能由于水离子电导, 使得电容值反应不灵敏。

利用电阻抗法测量相分率的一个最大的优点是能够进行瞬态测量, 另外, 电阻抗法结构简单, 价格低, 容易实现, 所以一直受到人们的普遍关注。但是, 该方法也有许多限制条件, 即要求被测介质的电导率小, 一般要采用高频电源, 测量值与多相流流型有关, 电导率与液体中的离子浓度有关, 测量段应该是电绝缘的。目前, 不断有人提出各种改进方法以解决测量中存在的问题。

文献[14]提到, Lucas 和 Simonian 等人研究了旋转场技术, 并应用了多电极电容传感器。研究结果表明, 该项技术将局部静电场灵敏度的值降低了 40%, 从而降低了流型影响。但是, 对于单电极而言, 这种传感器的动态响应较差。此外, 还可以利用旋转状的传感器来代替旋转场传感器。这种技术是利用空间的变化来降低流型影响的。尽管传感器的机械结构很复杂, 但气水、气油和油水的流动测试表明, 其测量结果受流型的影响很小。

4 光纤探针法

光纤探针法测量含气率的原理是：不同介质对光线有不同的折射率。当光纤探针与气相接触时，入射光在棱镜上发生全反射，经反射光纤投射到光电转换器上，光电转换器输出高电平；当光纤探针和水和油接触时，入射光在棱镜上被折射出去，进入被测介质，无足够强度的光线投射到光电转换器上，光电转换器输出低电平。随着油气水三相流体交替流过光纤探针，光电转换器将输出随时间连续变化的电压信号，将此信号经过 A/D 转换器输入微型计算机进行采集和数字信号处理，便可得到光纤探针所在位置的局部截面含气率。要想求得平均截面含气率必须在同一工况下测量多点的值，然后平均求得。

文献[15]介绍了在用光纤探针测得管道中心处的截面含气率 a_c 后，应用以下两式就可以算出平均截面含气率 $\langle a \rangle$ 。

$$\langle a \rangle = a_c \frac{2n^2}{(n+1)(2n+1)} \quad \text{和} \quad \frac{1}{n} = \left(\frac{1-a_c}{2} \right)^{A_1 a_c + A_2} \quad (4-1)$$

式中： $A_1 = -1.0958$, $A_2 = 1.6564$

5 微波法

在一定的微波频率下，可以通过测量混合流体介电性的变化、微波信号通过流体产生的相位移，来确定多相混合物的含气量、含水量。穿过油、水、气三相混合流体的微波信号的相位移和衰减值，可以近似地认为是微波信号通过油相及水相的相位移及衰减值（忽略气相变化）的函数。

David John Cracknell^[16]发明了一种利用微波确定多相混合物中含气量和含水量的新方法，并在此基础上，进一步研制出了微波海底原油分析仪。该方法基于微波和无线电射频的传播特性，可以进行在线实时测量，并且克服了油气水混合不均匀所带来的测量困难。

John D. Marelli^[17]也提出了一种利用微波测量油气水三相混合物中含气率和含水率的方法。该方法属于在线统计分析方法，先利用微波确定含气率后，再利用含气率进一步计算出准确的含水率。基于此方法开发的微波含水率检测仪应用十分广泛。该系统可以准确测量出油水混合物中的任意含水率值，即使在流体特

性发生改变或含水率高达 25% 时，也能够正常工作。该系统已被用于海洋管道的测量。但是该系统不适用于含气率太大的情况。

6 其他方法

脉冲中子法（PNA）：使用高能级的中子激活混和流体，被激活的流体产生 γ 射线，这种射线的波谱和多相流体的化学成分及相分率有关，利用一定函数关系，通过测量 γ 射线值得出相分率。脉冲中子法技术十分复杂，造价也过于昂贵，但此方法测量相分率时与流体流型无关，同时又可用于广泛的相分率范围，故其前景十分广阔。

Jonathan Stuart Lund^[18]发明了一个测量空隙率的装置，其原理如图 6-1 所示。

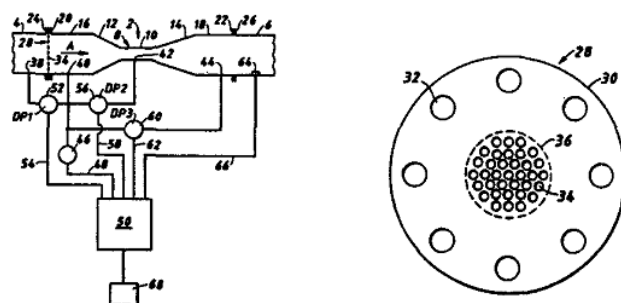


图 6-1 空隙率测试装置和流动调节装置

核磁共振法（NMR）：所谓核磁共振就是处在某个静磁场中的物质的原子核系统受到相应频率的电磁波作用时，在它们的磁能级之间发生的共振跃迁现象。Lynch 等利用核磁共振原理，通过测量两相流中液相部分的核磁共振吸收，来测量两相系统的空隙率。核磁共振法虽然已较广泛地运用于许多工业混和物分析之中，但在多相流方面的技术还不很成熟。与 PNA 技术很相似，NMR 也是一项技术复杂、费用昂贵的技术，但由于与流型无关，又可用于广泛的相分率范围，故受到工程人员的高度重视。

热学法：利用热线风速仪来测量气液两相混合物的空隙率，其原理是根据气相和液相的传热系数在大部分情况下有比较大的差异来测量的。

在上述几种方法中， γ 射线衰减法是一种现在比较广泛使用的多相流相分率测量方法，但它的测量结果受流型的影响滞后较大，只能用于中等相分率的测量。对于相分率较大或较低的场合，可以采用微波法。尽管电阻抗法与流型有关，但由于能够快速进行相分

率测量,因而倍受关注,正在得到不断的提高和完善,但是要真正解决相分率测量问题,还有待于进一步的研究。基于不同方法所开发的设备,其发展水平不仅取决于对多相流的认识程度,还受相关学科发展水平的制约。

参考文献

- [1] 冯叔初等,《油气集输与矿场加工》,中国石油大学出版社,2006
- [2] Stapelberg, H.H. et al: The pressure loss and slug frequency of liquid-liquid-gas slug in horizontal pipes, Int. J. Multiphase Flow, 1994 (2), P.285~303
- [3] Acikgoz M. et al, An experimental study of three-phase flow regimes, International Journal of Multiphase Flow, 1992(3), P.327-336
- [4] Lee, A.H. et al: Study of flow regime of transition of oil/water/gas mixtures in horizontal pipelines, Proc.3th Int. Offshore and Polar Eng Conf.(Singapore 6/6-11/93) 1993, P.159~164
- [5] 吴浩江等,水平管内油气水三相流流型的试验研究,油气田地面工程, VOL.18 No.4 1999
- [6] Bergles A.E., Electrical probes for study of two phase flows, 11th Nat. ASME/AICHE Heat transfer Conference, Minneapolis, 1969, P.70~81
- [7] Galaup J.P.Contribution al' Etude des M'ethodes de Heasre en Ecoulement Diphasique. the'se de docteur'ing'nieur, Univ. Sccentifique et Medical de Grennoble, Inst. National Polytechnique de Genoble.
- [8] Hubbard, M.G. & Dukler, A.E., The characterization of flow regimes for horizontal two-phase flow, Proc. 1966 Heat Transfer and Fluid Mechanics Institute (Edited by SAAD, M.A. & Moller, J.A.), P.100-121
- [9] 吴浩江,利用小波变换消除多相流型信号中的噪音,西安交通大学学报, Vol.33, No.11, Nov.1999
- [10] 吴浩江,分形理论在油气水多相流型识别中的应用,西安交通大学学报, Vol.33, No.9, Sep.1999
- [11] Scheers A M et al, Multiphase Flow Measurement Using Mul-Tiply Energy Gamma Ray Absorption (MEGAR) Composition Measurement, SPE36593.
- [12] Luggar R.D.et al, Energy diaspersive X-ray scatter for measurement of oil/water ratios,Nuclear Instruments and Methods in physics Research, A1999; 422: 938~941
- [13] Angeli P, Hewitt G.F.Flow structure in horizontal oil-water flow.Int.J.Multiphase Flow, 2000; 26: 1117~1140
- [14] 孙贺东等,油气水三相流测量技术的最新进展,油气储运, 2002, 21 (3)。
- [15] 唐人虎,用光纤探针测两相流截面含气率的理论和实验研究,西安交通大学硕士学位论文,1999
- [16] David John Cracknell: Microwave Determination of Gas and Water Content of Oil , UK Patent , GB 2262807.
- [17] John D Marrelli, Farhan Siddiqui: Method and Apparatus for Determining Water-cut Fraction and Gas Fraction in Three Phase Mixtures of Oil, Water and Gas, US Patent, US 5576974
- [18] Jonathan Stuart Lund, Measuring a Gas Mass Fraction, UK Patent, GB 2233668

学术前沿

我国即将钻探天然气水合物

中油网消息: 10月19日,国土资源部广州海洋地质调查局宣布对南海海域天然气水合物(又名可燃冰)调查取得重大突破。

此次长达5年的调查,初步摸清了可燃冰在南海北部陆坡区的分布范围及资源量,并划定了具体的钻探目标区。调查资料对我国石油、天然气替代能源的勘探开发具有深远意义。

据悉,广州海洋地质调查局已经在南海北部陆坡圈定出天然气水合物分布范围,并在此基础上圈定出钻探目标区,将于明年实施钻探工作,以实现天然气水合物资源调查的实质突破。

按照计划,我国将于明后两年在南海北部陆坡天然气水合物资源综合评价基础上,选取最有利的目标区块,进行深入细致的资源评价、地质评价、经济评价、风险评价等钻探目标评价与钻前预测,并在有利目标区选定井位实施钻探,以实现天然气水合物的战略突破。

薄层稠油开采技术

范菲、庞群利、赵善丽

(中国石油大学(华东) 石油工程学院)

摘 要 针对目前稠油开采技术中所存在的问题,运用系统工程理论和方法,结合对稠油资源开采所取得的成功经验,建立对薄层稠油经济有效的开采方法,从而达到弥补老井产量的递减,增加经济效益。通过文献调研和对现场数据的分析,了解稠油以及薄层稠油的研究现状和发展趋势;研究薄层稠油的各种开采方法,对比分析了各种方法的优缺点以及各自的适应条件;根据滨南油田的地质状况、结合其薄层稠油的开发数据,分析对滨南油田进行蒸汽热采出现的问题,寻求解决方法;进行薄层稠油开采配套工艺技术研究,如能量补充方式的选择、防砂工艺优化、井筒举升优化设计。

关键词 薄层稠油 蒸汽驱 防砂 工艺 井筒举升

1 前 言

1.1 薄层稠油开采技术研究的目的、意义

稠油在世界油气资源中占有很大的比例,稠油开采具有很大的潜力,而且随着轻质油开采储量的减少,21世纪开采稠油所占的比重将会不断增大。目前,稠油老区蒸汽吞吐开发进入高周期开发阶段,吞吐生产排水期增长,周期产量降低,汽窜、出砂、水淹严重,蒸汽驱技术要求高、风险大,整体开发效果变差。

但一些以前发现的薄层及特薄层稠油,由于断块面积小,探明地质储量低,油藏品位低,不能实现产能的有效接替,一直未投入开发。为了弥补老井产量的递减,增加可动用地质储量,我们对一些小断块、薄层及特薄层稠油进行重新分析评价,挖潜利用,并且取得了显著的经济效益。

1.2 稠油开采技术国内外研究现状

国外稠油开采方式主要以注蒸汽热采(蒸汽吞吐、蒸汽驱)和火烧油层为主,其中注蒸汽热采占稠油总产量的90%。①蒸汽驱加水驱:当蒸汽驱进入到后期,由成熟的蒸汽驱转入水驱可以延长蒸汽驱的经济开采期;

②水汽交替注入法(WASP):水汽交替注入可延缓或消除蒸汽突破,提高波及程度,前苏联一油田采用该方法后,产量每年增加25%~35%;

③蒸汽泡沫:蒸汽泡沫可以封堵汽窜通道,提高波及程度;

④蒸汽热采综合技术:针对蒸汽驱中的蒸汽超覆、指进、窜槽、波及效率低等情况,发展了集蒸汽吞吐、蒸汽驱、CO₂(降粘及膨胀作用)、泡沫调剖、聚合物表面活性剂、胶体系统调剖分流等综合技术为一体的综合稠油热采技术,

2 稠油开采技术

2.1 稠油定义及特点

联合国训练研究署推荐的统一定义是:油层温度条件下,黏度50~10000的原油称之为稠油。

稠油主要特点有:(1)原油中轻质馏分很少,胶质沥青含量多。而且随着胶质沥青含量增高,原油密度及同温度下的粘度也增加;(2)稠油粘度随密度增加而增加;(3)稠油对温度有一定的敏感性;(4)稠油中含硫量很低;(5)大多数稠油含蜡量较低,如辽河、新疆等油田,含蜡量在5%左右,凝固点很低。但有些油田,如大港的枣园油田、王官屯油田、沈家铺油田含蜡量在5%~20%左右,凝固点在16~56C左右

2.2 稠油开采技术

对于稠油油藏,常规的方法是很难开采出来的,因此要采取一些特殊的工艺措施,目前国内外开采稠油的工艺技术很多,如热力采油,化学方法采油,生物采油和一些组合方法等。

2.2.1 热力采油

稠油最大的特性是它对温度变化非常敏感,总的规律是随着温度升高,粘-温曲线呈下滑抛物线急剧降低。热力采油主要是通过一些工艺措施使油层温度升高,降低稠油粘度,使稠油易于流动,从而将稠油采出。其主要的方法有蒸汽吞吐、蒸汽驱、火烧油层、热水驱等

2.2.2 化学采油

化学驱油是提高原油采收率的方法,可达到80%~90%。其中表面活性剂驱油及微乳状液驱油又是效率最高的两种化学驱油方法。前者是将较低浓度的表面活性剂胶团溶液注入油井,后者则是用高浓度的表面活性剂,并且这种注入的浆液是由三种或更

多种组分构成的微乳液[12]。

2.2.3 利用微生物方法采油

利用微生物方法采油主要是利用微生物的各种特性进行采油,主要有两种方法,一种是生物表面活性剂技术,一种是微生物降解技术。

2.2.4 稠油出砂冷采技术

稠油冷采主要机理包括:大量出砂形成“蚯蚓洞网络,使油层孔隙度和渗透率”大幅度提高,极大改善了油层的渗透能力;稳定的泡沫油使原油密度变得很低,从而使粘度很大的稠油得以流动;由于油层中产出大量砂粒,使油层本身的强度降低,在上覆地层的作用下,油层将发生一定程度的压实作用,使孔隙压力升高,驱动能量增加;远距离的边底水可以提供一定的驱动能量。

2.3 薄层稠油开采技术

薄层稠油开采技术明显不同于稠油开采技术,其开采难度更大。

2.3.1 斜直井、斜直水平井开采技术

2.3.2 小井距密井网热采技术

这一技术主要是用于条带状且有边水侵入的稠油油藏。其关键技术:一是要确定开发井距油水边界的合理距离;二是要确定开发井距断层的合理位置;三是要选择合理的布井方式。根据油藏的地质特点,结合生产资源与数模结果确定上述的一系列指标。

2.3.3 水平压裂辅助蒸汽驱技术

采用高速注气的水平井压裂辅助蒸汽驱开采浅薄层稠油,在浅薄油层内实现了高速注汽,极大地减少了热损失,大幅度提高了稠油采收率

2.3.4 稠油油藏薄互层组合开采技术

所谓组合开采,就是对薄互层在纵向上采用厚度组合并逐层上返吞吐的开采技术

2.3.5 热采区块高周期吞吐井优化开采技术

优化开采技术主要包括:(1)加大注汽量增加波及面积和波及体积;(2)提高注汽速度减少热损失;(3)合理组合层系抑制汽窜发生;(4)开展小井距蒸汽驱试验;(5)对特-超稠油进行水平压裂辅助蒸汽驱;(6)对普通稠油进行出砂冷采辅助细菌采油;(7)对低周期吞吐井转冷采;(8)对高周期吞吐井转汽驱;(9)对难动用厚层打斜直井或水平井开采;(10)开展“交联聚合物驱”新技术试验等。

3 滨南油田开采效果评价

由于储层泥质含量高,导致储层强水敏。通过实

验,全区46块样品,模拟地层水渗透率只有气测渗透率的23.7%,蒸馏水渗透率保留率只有气测渗透率的12%,储层强水敏。郑365井区蒸馏水渗透率保留率只有气测渗透率的2.4%,极强水敏。由于郑365井区本身渗透率较低,敏感后储层以中、低渗为主

注水、注活性水、注热水、注热蒸汽(蒸汽吞吐和蒸汽驱)等开发方式都可应用于薄层稠油的开发。

鉴于该区块的强水敏性,注水、注活性水以及注热水开发方式都不适合于该区块的开发。只有注蒸汽开发该区块最为适宜,而且取得了较好的开发效果。

3.1 注蒸汽吞吐井开采效果评价

对热采开发效果的评价主要针对2004年黄河以北的33口热采方案井,包括郑36块热采井9口,郑41块热采井24口

3.1.1 郑36块吞吐井开发效果评价

郑36块的9口热采井中,5口井开发效果较好,4口井开发效果较差。较好的5口井生产时间均较长,从2004年开始吞吐热采,初产平均单井日产油能力15.4t/d,到2005年8月生产1.5年后,正常井平均单井日产油能力14.5t/d,单井累计采油达到了6000t以上,郑364井的累计采油达到了 1.8×10^4 t,达到方案设计吞吐初期日油能力13t/d。而热采开发效果差的4口井则一直未能投入正常开发,从2004年投产,截止目前累计采油均在3000t以下。

3.1.1.1 影响郑36块热采开发效果的主要因素

a. 注汽质量的影响

注汽质量是影响热采开发效果的主要因素。生产效果好的5口井注汽质量较高,生产效果较好。如郑364井,注汽压力15.8~18MPa,注汽干度68.2~73.1%,注汽量1297~2413t,注汽温度329~356℃,注汽速度9.8~10.5t/h,注汽质量较好。该井到目前已生产2.8年,累油1.8万吨,油气比7.67t/t,目前产量16.7t/d,含水8.7%。

b. 储层非均质性的影响

影响注汽质量差的原因是多方面的,但储层条件差无疑是影响注汽质量的一个主要因素。沙一段储层纵向非均质性强,为强水敏性薄互层稠油油藏;郑36-3-3井4层有效厚度只有9.8m,单层厚度均低于3m。层间吸气不均,加之地面注汽管网、工艺措施不配套,导致郑36-3-3等井注汽质量较差,热损失大,产能低。

3.1.1.2 改善薄互层油藏注汽效果的方法

对于薄互层稠油油藏,热采开发注汽困难是一个普遍的现象。据调研对该类油藏,通过分析油层组合方式、提高开发油层厚度纯总比、分层注汽、限流射孔等方式,可有效改善薄互层稠油油藏注汽质量。

3.1.2 郑41块吞吐井开发效果评价

其中13口井热采效果较好井,投产初期平均单井日油17.1t,截止2005年8月平均日油能力13.8t;热采效果较差的油井有11口,投产初期平均单井日产油6.6t,目前日产油4.2t。

3.2 开发效果综合评价

郑36块开采效果较好,达到各项指标。郑41块冷采效果较差,郑41井区热采井多数井达到指标。通过方案实施,综合认为本区强水敏油藏开发存在以下特点:

(1) 储层强水敏性

无论是从粘土矿物含量、敏感性机理研究、室内水敏评价,均表明沙一段油藏存在强水敏,其水敏程度要强于郑408块。

①郑408块粘土矿物含量平均13.1%,郑364井区平均13.8%,郑365、366井区平均22.8%。

②水敏试验表明,郑408块蒸馏水渗透率达到气测的25.3%,郑364井区平均14.1%,郑365等区平均7.7%。

③粘土矿物膨胀率50℃时达到305%,阳离子交换量达到10.1mmol/100g。

(2) 冷采井效果优,但后期仍应考虑热采

孤岛渤21块普通稠油油藏开发实践表明,水驱阶段含水98%时采收率15.7%;热采阶段预测采收率31.2%,热采可以明显改善开发效果。郑365井区方案为热采方案,不应走先注水后热采的老路。

(3) 部分井热采取得较好开发效果

郑36块热采开发效果好的5口井累计油汽比达到了4.8t/t;郑41块热采井平均油汽比目前也达到了0.48t/t,热采开发取得较好效果,分析热采开发取得初步成效的主要做法包括以下几个方面:

①目前针对储层存在的强水敏,加强了油层保护,提高了注汽质量,对改善开发效果起到明显的作用,配套工艺的改进相对掩盖了水敏的影响;

②目前热采效果好的井均未结束第一周期,油藏中由于储层亲油,初期注入的蒸汽可能接触不到岩石,水敏尚未完全体现,后期需要进一步跟踪评价;

③目前郑41块热采井的回采水率平均只有30%,由于尚未结束第一周期,周期末的回采水率需要进一步

跟踪分析(回采水率过低有可能导致后期水敏程度增强);

④2004方案取得初步成效,增强了强水敏油藏的开发信心,为本论文设计方案编制提供了依据。

4 结 论

通过研究分析得出如下结论:

(1)薄油层注蒸汽,由于蒸汽超覆作用小,因此可以全油层段注汽,尤其是当油层中存在小夹层时驱油效率更高;

(2)对于油层物性较好的薄油层,蒸汽吞吐仍可以获得高的油汽比值;对于薄互层、非均质严重,且油稠的井,热采效果差;

(3)对于滨南油田原油粘度小于5000的油井采用冷采开发方式进行投产,可以取得良好的开发效果;对于原油粘度在5000~10000之间的油井采用冷采开发方式生产,仍然可以达到开发指标,但采用热采工艺后可使单井生产能力得到大幅度的提高;而对于原油粘度大于10000的油井冷采效果较差,应采用注汽热采工艺进行生产;

(4)薄层特、超稠油油藏蒸汽吞吐进入高周期,地下存水量大,汽窜严重,系统热效率降低,吞吐产油量和油汽比明显变差,只有提高系统热效率,才能改善高周期吞吐效果;

(5)采用合理的注汽参数可有效地抑制汽窜,扩大波及体积;

(6)滨南油田采用有杆泵防偏磨抽稠配套工艺技术,采取防偏磨总成,即滑套扶正与抗磨副相结合,避免了杆管直接接触,能更好地解决斜井中杆管偏磨问题。

参 考 文 献

- [1] Doscher, T.M. "The Effect of Reservoir Thickness And Low Viscosity Fluid on The Steam Drag Process" SPE 9897.
- [2] Chieh Chu "State of the Art Review of Steamflood Field Projects" SPE 11733.
- [3] 梁玲,程林松,李春兰.利用CO₂改善韦5稠油油藏开采效果.新疆石油地质,2003,24(2):155-157.
- [4] 崔连训.3~5m特薄层超稠油油藏蒸汽吞吐厚度界限研究.河南石油,2003,17(1):31-34.
- [5] 马玉霞,崔连训,刘新福,等.稠油热采老区蒸汽吞吐井经济极限累计产量关系式研究.河南石油,2002,16(5):16-18.
- [6] 牛嘉玉,刘尚奇,门存贵,等.稠油资源地质与开发利用.第一版.北京:科学出版社,2002:243-244.
- [7] 顿铁军.中国稠油能源的开发与展望.西北地质,1995,16(1):32-35.

高能气体压裂对套管井壁的力学作用研究

崔文昊 吴波

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 本文针对高能气体压裂过程中, 容易造成套管破坏的问题, 分析了高能气体压裂对套管井壁的力学作用, 完善了套管在弹性变形和塑性变形时的数学模型; 将模型求解并编程, 利用程序可以计算在受内压条件下, 井壁周围的周向应力和径向应力以及径向位移情况, 从而可以确定合理的峰值压力, 进而可以确定高能气体压裂的其他工艺参数; 利用该数学模型和软件分析了套管强化系数、套管尺寸、油层深度对套管承压能力的影响规律, 该研究成果对高能气体压裂设计和套管完井设计具有一定的指导意义。

关键词 高能气体压裂; 套管抗内压强度; 应力; 峰值压力

0 引言

高能气体压裂(HEGF)是在爆炸压裂和聚能射孔的基础上发展起来的一种利用火药或火箭推进剂在井筒中高速燃烧产生大量的高温高压气体来压裂油气层的增产增注技术。高能气体压裂技术尚处在发展

期, 而目前对于受高强度内压作用的套管承压能力的研究相对较少, 关于高能气体压裂对井壁力学作用研究的发展空间很大。

1. 数学模型建立与求解

1.1 建立完善套管屈服时井筒内压计算模型

简化井壁结构, 对这种轴对称的二维问题, 在弹性力学中有现成的理论解:

$$\sigma_{ri} = \frac{A_i}{r^2} + C_i \quad (1)$$

$$\sigma_{\theta i} = -\frac{A_i}{r^2} + C_i \quad (2)$$

$$U_{ri} = L_i(M_i \frac{A_i}{r_i} + N_i C_i r) \quad (i=1, 2, 3) \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} L_i &= \frac{1-\mu_i^2}{E_i} \\ M_i &= -\frac{1}{1-\mu_i} \\ N_i &= \frac{1-2\mu_i}{1-\mu_i} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

由边界条件和不同材料交界面上连续条件可确定式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)中共有六个待定系数, 需要六个条件。

本模型的边界条件和连续条件为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{r1}|_{r=R1} &= -P \\ \sigma_{r1}|_{r=R2} &= \sigma_{r2}|_{r=R2} \\ U_{r1}|_{r=R2} &= U_{r2}|_{r=R2} \\ \sigma_{r2}|_{r=R3} &= \sigma_{r3}|_{r=R3} \\ U_{r2}|_{r=R3} &= U_{r3}|_{r=R3} \\ \sigma_{r1}|_{r=\infty} &= \sigma_0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中, P 为井筒压力, MPa; σ_0 为在油层段远离井筒处的地应力, MPa。

$$\sigma_0 = -\frac{\mu_3}{1-\mu_3}(0.23H - P_0) \quad (6)$$

$$\sigma_{\theta 1} - \sigma_{r1} = \sigma_s \quad (7)$$

式中, H 为油层深度, m; P_0 为地层孔隙压力, MPa。

1.2 建立完善套管破裂时井筒内压计算模型

套管破裂时, 其应力应变关系为: $\sigma = C\varepsilon^m$ ($C > 0, 0 < m < 1$) (8)

弹塑性分析有以下几个基本方程:

(1) 物理关系:

$$\epsilon_{ij} = \frac{2\bar{\epsilon}}{3\sigma} S_{ij} \quad (20)$$

(9)

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{\gamma_0}{3\tau_0} \left[\sigma_r - \frac{1}{2}(\sigma_\theta + \sigma_z) \right] \\ \epsilon_\theta &= \frac{\gamma_0}{3\tau_0} \left[\sigma_\theta - \frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_z) \right] \\ \epsilon_z &= \frac{\gamma_0}{3\tau_0} \left[\sigma_z - \frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_\theta) \right] \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(2) 几何关系:

$$\epsilon_r = \frac{dU_r}{dr},$$

$$\epsilon_\theta = \frac{U_r}{r}, \quad \epsilon_z = 0 \quad (11)$$

(3) 平衡条件:

$$\frac{d\sigma_r}{dr} - \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = 0 \quad (12)$$

$$p = \epsilon_r + \epsilon_\theta + \epsilon_z = 0 \quad (13)$$

$$\gamma_0 = \frac{2}{3} \sqrt{(\epsilon_r - \epsilon_\theta)^2 + (\epsilon_\theta - \epsilon_r)^2 + (\epsilon_z - \epsilon_r)^2} \quad (14)$$

把式(10)~式(14)联立, 可得径向位移、径向应力以及周向应力的分布关系式:

$$U_r = \frac{A}{r} \quad (15)$$

$$\sigma_r = -\int \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\tau_0}{\gamma_0} d\gamma_0 \quad (16)$$

$$\sigma_\theta = \sigma_r + \frac{4A\tau_0}{\gamma_0 r^2} \quad (17)$$

$$\tau_0 = T\gamma_0^m \quad (18)$$

将式(18)代入式(16)积分并利用式(17)可得径向位移、径向应力以及周向应力的简化式:

$$U_r = \frac{A}{r} \quad (19)$$

$$\sigma_r = \frac{1}{m} \frac{A_1}{r^{2m}} + C_1$$

$$\sigma_\theta = -\left(2 - \frac{1}{A}\right) \frac{A_1}{r^{2m}} + C_1 \quad (21)$$

$$A_1 = -\left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{m-1}{2}} 2^m T A^m \quad (22)$$

$$\sigma_r|_{r=R_1} = -P \quad (23)$$

$$\sigma_\theta|_{r=R_1} = \sigma_b \quad (24)$$

将式(20)代入式(23), 式(21)代入式(24)解得 A_1 和 C_1 。

$$A_1 = -\frac{1}{2} R_1^{2m} (\sigma_b + P) \quad (25)$$

$$C_1 = \frac{1}{2m} [\sigma_b + (1-2m)P] \quad (26)$$

$$\sigma_{r0} = \sigma_{r1}|_{r=R_2} = \frac{A_1}{mR_2^{2m}} + C_1 \quad (27)$$

$$U_{r0} = U_{r1}|_{r=R_2} = \frac{A}{R_2} \quad (28)$$

还有模型中还有四个未知数, 利用式(5)中剩余的条件可用来确定 A_2 、 C_2 、 A_3 和 C_3 。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{r2}|_{r=R2} &= \sigma_{r0} \\ U_{r2}|_{r=R2} &= U_{r0} \\ \sigma_{r2}|_{r=R3} &= \sigma_{r3}|_{r=R3} \\ U_{r2}|_{r=R2} &= U_{r3}|_{r=R3} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

还有一个条件用来判断式(23)和式(24)中的两式是否同时成立, 即:

$$\sigma_{r1}|_{r \rightarrow \infty} = \sigma_0 \quad (30)$$

1.3 数学模型求解

1.3.1 套管屈服时井筒内压方程的解

根据套管屈服时井筒内压的计算模型, 由边界条件和连续条件, 即式(5)代入到式(1)、式(2)、式(3)

中可得:

$$\frac{A_1}{R_1^2} + C_1 = -P \quad (34)$$

$$\frac{A_1}{R_2^2} + C_1 = \frac{A_2}{R_2^2} + C_2 \quad (35)$$

$$L_1(M_1 \frac{A_1}{R_2} + N_1 C_1 R_2) = L_2(M_2 \frac{A_2}{R_2} + N_2 C_2 R_2) \quad (36)$$

$$\frac{A_2}{R_3^2} + C_2 = \frac{A_3}{R_3^2} + C_3 \quad (37)$$

$$L_2(M_2 \frac{A_2}{R_3} + N_2 C_2 R_3) = L_3(M_3 \frac{A_3}{R_3} + N_3 C_3 R_3) \quad (38)$$

$$\frac{A_1}{\infty} + C_1 = \sigma_0 \quad (39)$$

由式 (39) 得: $C_1 = \sigma_0$ (40)

$$A_1 = -R_1^2 (P + \sigma_0) \quad (41)$$

将式 (40)、式 (41) 代入式 (35)、式 (36) 并联立, 解得 A_2 、 C_2 :

$$A_2 = \frac{\frac{L_1}{L_2} \left[M_1 A_1 + N_1 R_1^2 \sigma_0 \right] - N_2 A_1 - N_2 R_2^2 \sigma_0}{M_2 - N_2} \quad (42)$$

$$C_2 = \frac{A_1 - A_2}{R_2^2} + \sigma_0 \quad (43)$$

$$A_3 = \frac{\frac{L_2}{L_3} \left[M_2 A_2 + N_2 R_2^2 C_2 \right] - N_3 A_2 - N_3 R_3^2 C_2}{M_3 - N_3} \quad (44)$$

$$C_3 = \frac{A_2 - A_3}{R_3^2} + C_2 \quad (45)$$

将 A_1 、 C_1 、 A_2 、 C_2 、 A_3 、 C_3 代入到式 (1)、式 (2), 即可求得套管屈服时, 套管、水泥环、岩石中的径向应力、周向应力和径向位移, 式中的 L_i 、 M_i 、 N_i 由式

(4) 求得。

1.3.2 套管破裂时井筒内压方程的解

由水泥环和岩石的边界条件可知:

$$\frac{A_2}{R_2^2} + C_2 = \frac{A_1}{m R_2^{2m}} + C_1 \quad (46)$$

$$L_2(M_2 \frac{A_2}{R_2} + N_2 C_2 R_2) = \frac{A}{R_2} \quad (47)$$

$$\frac{A_2}{R_3^2} + C_2 = \frac{A_3}{R_3^2} + C_3 \quad (48)$$

$$L_2(M_2 \frac{A_2}{R_3} + N_2 C_2 R_3) = L_3(M_3 \frac{A_3}{R_3} + N_3 C_3 R_3) \quad (49)$$

$$A = \left(\frac{-A_1}{\frac{2^m C}{3^{m+1/2}}} \right)^{1/m} \quad (50)$$

将式 (46)、式 (47)、式 (50) 联立, 解得 A_2 、 C_2 :

$$A_2 = \frac{\frac{A}{L_2} - \frac{N_2 A_1}{m R_2^{2m-2}} - N_2 R_2^2 C_1}{M_2 - N_2} \quad (51)$$

$$C_2 = \frac{A_1}{m R_2^{2m}} - \frac{A_2}{R_2^2} + C_1 \quad (52)$$

$$A_3 = \frac{\frac{L_2}{L_3} \left[M_2 A_2 + N_2 R_2^2 C_2 \right] - N_3 A_2 - N_3 R_3^2 C_2}{M_3 - N_3} \quad (53)$$

$$C_3 = \frac{A_2 - A_3}{R_3^2} + C_2 \quad (54)$$

将 A_2 、 C_2 、 A_3 、 C_3 代入原方程, 求得水泥环、岩石中的径向应力、周向应力和径向位移。

2 软件概述

2.1 程序界面图

计算套管屈服时井筒内压界面 (如图 2-1):

套管破裂时井筒内压计算

请输入数据

井筒压力, MPa	200	井深, m	1000	地层孔隙压力, MPa	11
套管弹性模量, GPa	210	水泥环弹性模量, GPa	18	岩石弹性模量, GPa	26
套管泊松比, 小数	0.36	水泥环泊松比, 小数	0.18	岩石泊松比, 小数	0.25
套管内半径, mm	69.85	水泥环内半径, mm	74.85	水泥环外半径, mm	89.85
材料常数, 小数	278	强化系数, 小数	0.8	套管强度极限, MPa	1000

计算结果

套管径向应力, MPa		套管周向应力, MPa		套管径向位移, mm	
水泥环径向应力, MPa		水泥环周向应力, MPa		水泥环径向位移, mm	
岩石径向应力, MPa		岩石周向应力, MPa		岩石径向位移, mm	

校核套管破裂时的井筒内压

退出

图 2-1 算套管破裂时井筒内压界面

2.2 套管承压能力影响因素分析

2.2.1 应力沿径向的分布

当套管规格为 5.5in, 油层深度为 1000m, 材料强化系数为 0.8, 套管内峰值内压为 236MPa 时, 可绘制成井筒受内压时周向应力和径向应力沿井筒半径方向的分布(如图 2-2)。

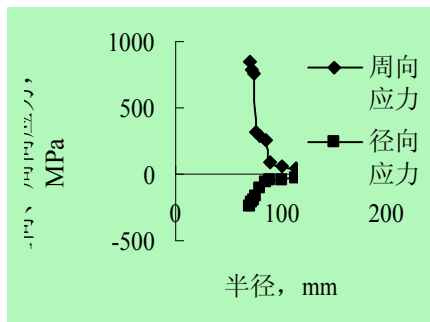


图 2-2 应力沿半径分布图

2.2.2 套管尺寸对其承压能力的影响

当油层深度 1000m, 材料强化系数为 0.8, 得到套管尺寸对套管承压能力影响(如图 2-3)。

2.2.3 强化系数对套管承压能力的影响

当油层深度为 1000m, 套管内径取 5.5in, 图 2-4 出了不同强化系数下套管的承压能力。

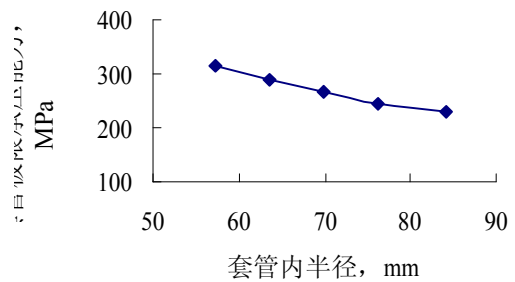


图 2-3 套管尺寸对其承压能力的影响

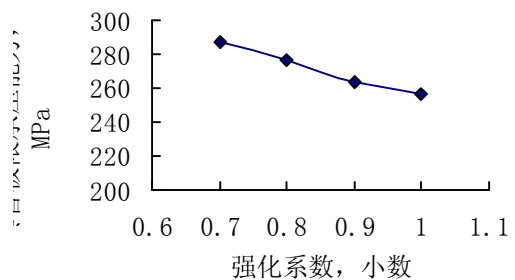


图 2-4 强化系数对套管承压能力的影响

3. 结论

(1)通过文献调研,分析了高能气体压裂的基本原理,根据屈瑞斯卡理论,分析了套管屈服条件下的井筒受内压情况,完善并计算了套管屈服时井筒内压的计算模型。

(2)对套管屈服和破坏时的井筒内压计算模型进行求解并编程,利用该软件可计算套管井径方向上的径向应力、周向应力以及径向位移,同时还可以校核套管屈服和破裂时的井筒内压值。

(3)利用该模型和软件,分析了套管规格、材料强化系数、油层深度三个参数对套管承压能力的影响规律,分析结果表明:套管尺寸越小、材料强化系数越小、油层深度越大对套管的承压能力越好。

参考文献

- [1] 薄其众等. 高能气体压裂与应用. 海洋石油, 2003, 23(3): 69-70.
- [2] 魏邦劳, 谢玉立, 刘晋仁. 高能气体压裂的研究. 文献综述, 1990, 5(1): 31-39.
- [3] 石崇兵, 李传乐. 高能气体压裂技术的发展趋势. 西安石油学院学报(自然科学版), 2000, 15(5): 17-22.
- [4] 李文魁. 高能气体压裂井下动态压力过程测试研究. 石油仪器, 1996, 10(3): 39-41.
- [5] 张玄奇. 地下燃爆条件下油水井井下温度与压力的计算. 兰州大学学报(自然科学版), 2004, 40(5): 93-95.

快速油水分离装置聚结构件优化研究

王磊

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘要 聚结构件是影响分离设备分离效果的关键构件。利用自行设计的油水分离实验装置,进行污水除油和原油脱水的实验研究,重点研究了聚结表面润湿性,粗糙度和板组几何构型对油水分离效果的影响。静态实验表明:对镀锌板聚油表面改性,改性后聚结板具有比其它聚结板更好的油水分离效果。原油脱水动态实验表明:波纹板空间构型是影响油水分离效果的关键因素。

关键词 油水分离;波纹板;表面改性;空间构型

0 引言

国内油田相继步入高含水开发阶段,采出液含水率普遍大于90%;而联合站采出液处理水含油浓度多数高于500mg/L。无论从集输、回注还是从节能与环保的角度出发,研究开发快速高效的油水分离设备极为必要。波纹板聚结分离技术以重力分离技术为基础,基于浅池原理和聚结机理实现油水分离。

在重力分离器中安装波纹板聚结构件,增大了油珠聚结面积;增加了湿周,减小了Re,起到了稳流作用,同时又能保持较大Fr数,有利于油水分离;另外,曲折的流道增加了油珠碰撞机率,加快了小油珠聚结上浮。聚结构件波纹板组的优化设计是提高分离器效率的关键。

1 聚结板表面性质对油水分离效果的影响

为准确评价聚结板表面性质对油水分离效果影响,设计制造了组装灵活的油水分离静态实验装置,重点研究了聚结板表面润湿性对油水分离效果的影响。

1.1 装置仪器与材料试剂

表 2-1 装置仪器和材料试剂

名称	型号规格	产地
单相微型自吸泵	DBZ5-20-0.75	淄博大元电机泵公司
电子天平	JB5374-91	梅特勒-托利多仪器厂
秒表	PC396	深圳市惠波工贸公司
紫外可见分光光度计	53WUV/VIS	上海光学仪器厂
柴油	0#	中国石油大学胜利化炼厂
石油醚	分析纯	天津化学试剂厂
盐酸	工业品	滨州化工厂

1.2 实验方法

聚结波纹板相互平行且与平面成45度角,板间距取10mm,整个板组置于长宽高为30cm×20cm×30cm

的透明箱体内。污水除油实验是在混合槽内配制3000mg/L的柴油水混合液,叶轮搅拌1min,将油水乳状液转入分离装置内,计时取样。对从装置底部采集的50ml水样用石油醚萃取在波长316nm处用紫外分光光度法测定柴油浓度。增大柴油体积分数至10%,其余条件相同,作进一步研究。

1.3 结果与分析

1.3.1 重力分离器安装聚结板前后油水分离效果比较

(1) 污水除油

进行了重力分离器安装聚结板组前后污水除油对比实验,结果见图2-1。可见:在重力分离器中加入亲油性PVC板组后,出水水质得到了大幅提高,出水含油浓度仅为重力分离器的50%左右,即分离效率提高了一倍。该实验验证了波纹板油水分离器较重力分离器的优势所在。

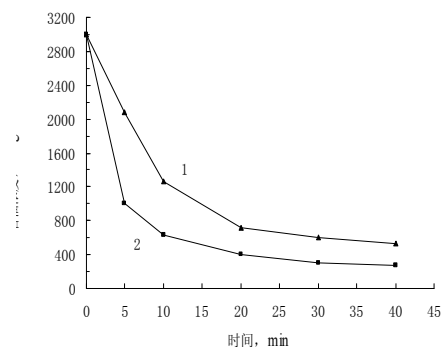


图 2-1 重力分离器安装聚结板前后
1—重力分离器 2—安装 PVC 板组

(2) 原油脱水

本课题旨在研究波纹板在原油脱水中的可行性。进行柴油体积分数为10%模拟实验,由图2-2显而易见:20分钟内重力分离器的出水含油浓度是后的10倍左右,到40分钟时仍保持4倍以上。在30分钟,安装PVC板组出水含油浓度已降到300mg/L以下。可见,

聚结波纹板应用于原油脱水是可行的。

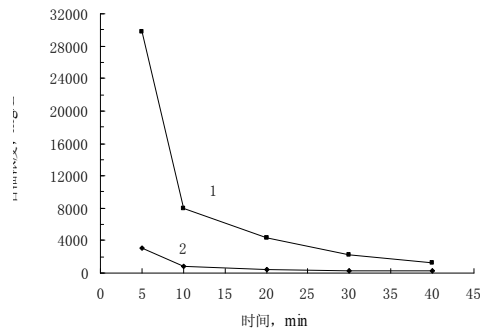


图 2-2 波纹板与重力分离器比较

1—重力分离器 2—安装 PVC 板组

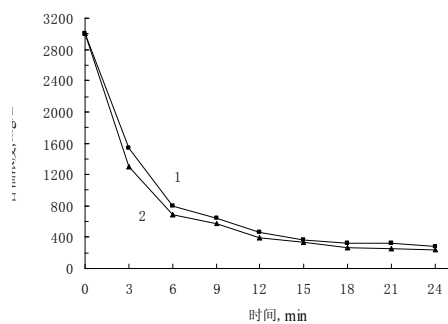


图2-3粗糙度对分离效果的影响

1—光滑面聚油 2—粗糙面聚油

1.3.2 聚结板表面粗糙度对油水分离效果的影响

制造了ABS波纹板组，ABS板一面光滑另一面粗糙，进行了粗糙面和光滑面为聚油表面的污水除油对比实验，结果见图2-3。可见：以粗糙面为聚结表面获得了更低的出水含油浓度。实验开始到9分钟的时间段内，两者的出水含油浓度差在100mg/L左右；24分钟，依然保持40mg/L的差距。可见，一定表面粗糙度能加快油水分离。这是因为表面粗糙对结构复杂的乳状液滴有吸附、破碎和聚结作用；另外凹凸表面可使油膜附着牢固从而保持连续性，促进油珠聚并融合。

1.3.3 表面润湿性对油水分离效果的影响

（1）污水除油

采用亲水性和亲油性的代表不锈钢板和PMMA板对比实验。由图2-4，6分钟前，PMMA板的分离速度大约是不锈钢板的两倍。随时间延长，两曲线逐渐接近并趋于平缓，但PMMA板的出水含油浓度仍保持70mg/L的优势。可见亲油性比亲水性聚结表面更有利于油水分离。这是因为开始较短时间，PMMA板亲油性聚油表面上的油珠以润湿聚结为主而不锈钢板亲水性聚油表面以碰撞聚结为主，而润湿聚结比碰撞聚结更容易进行。随时间增加，聚油表面上形成连续层流油膜，油珠与油膜的碰撞聚并融合成为油珠分离的

主要形式，两者的油水分离速度趋近。18分钟后，水中含油量降低，油膜逐渐变薄甚至破裂，由于PMMA板亲油性比不锈钢的强，其油膜完整性也更好，因而更有利于小粒径油珠的分离，出水含油浓度更低。

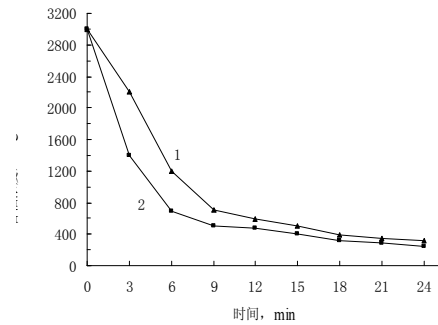


图 2-4 不锈钢板与 PMMA 板比较

1—不锈钢板 2—PMMA

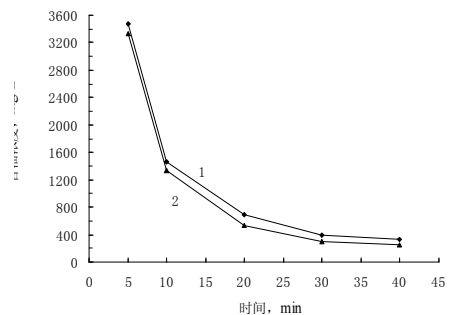


图 2-5 不锈钢板与 PMMA 板比较

1—不锈钢板组 2—PMMA 板组

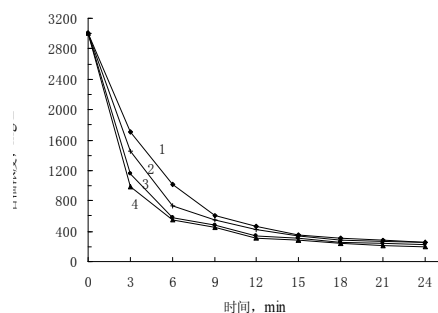


图 2-6 镀锌板改性前后比较

1—镀锌 2—PVC板 3—K板 4—L板

（2）原油脱水

不锈钢板和PMMA板组的原油脱水模拟实验结果见图2-5。可得：PMMA板较不锈钢板斜板组具有更好分离效果，这与（1）一致。从实验开始到40分钟，PMMA板组始终比不锈钢板组的出水含油浓度低80mg/L以上。虽然如此，但比较污水除油中两者差别，仍略显逊色。这是因为含油浓度较大，在很短的时间内即可聚油表面上形成层流油膜，进入油珠与油膜的碰撞聚并阶段，这使得亲油性差异的影响减弱，油膜

连续性成为影响分离速度的主要因素。不锈钢板亲油性不及PMMA板,因而其形成的油膜不如PMMA板均一,不锈钢板中油珠的聚结速度也就不如PMMA板。

1.3.4 聚结板表面改性及油水分离效果对比

基于板材强度,耐高温及酸碱腐蚀能力和经济性的考虑选择镀锌板进行了表面改性:

用亲油性涂料K和L对两组镀锌板的聚油表面进行单面改性,使其一面亲油一面亲水。L是在K中加入添加剂A制得的。两组改性聚结板与镀锌板和PVC板进行污水除油实验,结果见图2-6。改性板的出水含油浓度要明显低于镀锌板。3分钟左右,与镀锌板相比,K改性板的分离效率提高了30%上,比PVC板提高了20%;L改性板的分离效率则提高了40%,与PVC板相比提高了20%以上。说明强化聚油表面亲油性可加快油水分离,A的加入进一步提高了亲油能力。6到12分钟,改性板分离效率仍比镀锌板高25%,比PVC板高20%。两组改性板的分离效果逐渐趋近,出水含油浓度差减小到30mg/L。24分钟,四者出水浓度进一步趋近,与镀锌板和PVC板相比,K改性板出水含油浓度低35mg/L,而L改性板出水含油浓度则低达60mg/L以上,含油浓度低于200mg/L,优于实验所采用的任何聚结板组。

四者的出水含油浓度差值随时间由大变小。这反映了油珠聚结分离过程随时间而有所不同。3分钟内,以大油珠上浮及其在聚油表面润湿聚结及相互间碰撞聚结为主,因此具有优异亲油性的聚油表面可大幅提高油珠聚结速度。随实验进行,聚油表面形成油膜区带并最终形成连续油膜,油珠与油膜的碰撞聚并融合逐渐占了主导。由于镀锌板和PVC板亲油性不及K和L改性板,其连续层流油膜的形成延迟,油水分离速度较低;待四者的都形成稳定的连续层流油膜后,油水分离速度开始趋近,曲线趋于平行。随水中含油量降低,连续层流油膜厚度变薄甚至断带,由于K和L改性板较镀锌板和PVC板有更好亲油性,油膜在较薄状况下更易保持连续性,从而更有利于小油珠的聚结融合。这是L改性镀锌板出水含油浓度最低的原因。

2 空间几何构型对油水分离效果的影响

据浅池原理,板间距越小,油水分离越快;由聚结机理,曲折的流道可增加油珠碰撞聚结机率,又能起到稳流作用。利用自行设计组建的油水分离装置进行原油脱水实验,研究不同波纹板聚结构件空间几何构型对分离效果影响。

2.1 实验装置及材料试剂

表 3-1 仪器设备和材料试剂

名称	规格型号	产地
油水分离装置	L×B×H:120×20×30cm	自制
齿轮泵	KCB18.3	泊头市宏兴油泵厂
自吸泵	GP-125	淄博大元电机泵公司
转子流量计	LZB-25	中国红旗仪表厂
白油	32	山东临沂
原油分水器	180w	中国龙口先科仪器厂

2.2 实验方法

进行白油体积分数为10%的原油脱水动态模拟实验。采用80cm长的PP板组来确定本实验的适宜流速范围;选择适宜流速,采用PVC板板长40cm、50cm、60cm、70cm、80cm的优选最佳长度。在此基础上,进行五种自制的不同波纹板聚结构件空间构型分离效果对比实验。紫外分光光度法测出水含油浓度;控制油层厚度2cm,蒸馏法(GB/T8929-88)测油样含水率。实验装置见图3-1。

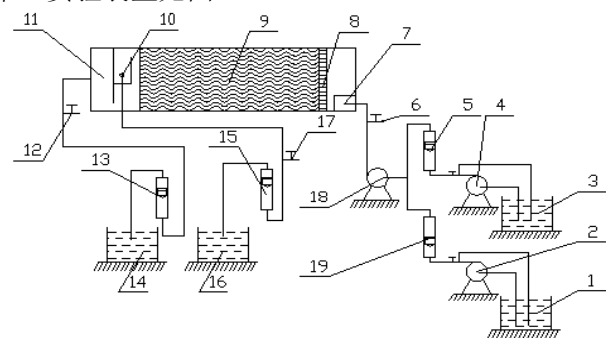


图 3-1 原油脱水实验装置

- 1—白油槽 2—齿轮泵 3—水槽 4—离心泵
5—流量计 6—处理液取样阀 7—下孔箱式入口构件
8—布液板 9—波纹板 10—集油槽 11—集水室
12—出水取样阀 13—流量计 14—分离水储罐
15—流量计 16—分离油储罐 17—出油取样阀
18—自吸泵 19—流量计

2.3 结果与分析

(1) 适宜流速范围的确定

PP板长80cm,改变处理液流速,分析出水含油浓度。由图3-2可见:随流速增加即处理量增大,出水含油浓度呈近似直线上升。认为小于7m/h是本实验适宜流速范围。

(2) 最佳板长的确定

流速5m/h,白油含量10%,改变PVC板板长,测出水含油浓度,结果见图3-3:开始,板长增加,出水含油浓度迅速下降,说明板长越长分离效果变好;

板长为70和80cm时,出水含油浓度相差无几。表明:流速5m/h, PVC板最佳板长为70到80cm。

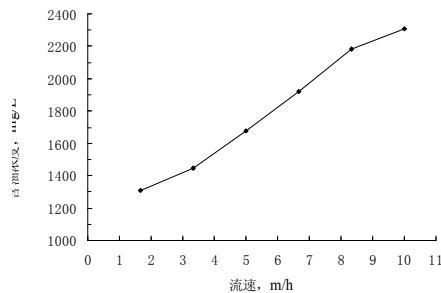


图3-2 不同流速下出水含油浓度

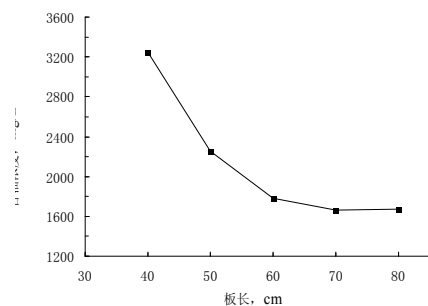


图3-3 板长对分离效果影响

图3-4 不同材质及空间构型比较

(3) 不同聚结板及空间构型对油水分离效果的影响

原油脱水实验结果见图3-4: 安装镀锌板后出水含油浓度降低了25%以上; 换装PP板、PVC板和250瓷板降低了35%; 125瓷板降幅最大, 达到45%, 油水分离效果最好。

保持油层厚度为2cm, 蒸馏法测油样含水率, 体积分数均小于2%。

镀锌板板间距大(2cm), 表面亲水, 故出水含油量较高。PP板和PVC板都是亲油材料, 故比镀锌板的效果好。另外平放的PP板和PVC板表面性质相似, 溢油方式相同, 故效果相近。两组瓷板均立放, 区别是瓷板250的板间距大于125, 瓷板属亲水材料, 油珠以碰撞聚结为主, 曲折通道起稳流作用同时增大了油珠碰撞机率, 另外粗糙表面和较高表面能对油珠有吸附作用并对形态复杂的油水乳状液有破碎和聚结作用,

促进了油珠聚结分离。立放的瓷板125结构紧凑, 板间距小, 故优于其它波纹板, 瓷板250疏松的空间结构使其不及瓷板125。可见波纹板聚结构件的规整性、空间构型和摆放形式是影响油水分离效率的重要因素。

3 结论和建议

3.1 结论

(1) 在重力分离器中安装波纹板后油水分离效果提高显著。

(2) 污水除油中, 聚油表面一定粗糙度可加快油水分离。

(3) 聚油表面亲油有利于加快油水分离, 随处理液含油浓度增大, 表面润湿性对分离效果影响程度减小。

(4) 聚油表面经亲油性涂料改性后分离速度明显提高, K中加入A制得L改性板组获得了更好的分离效果。

(5) 动态实验, 含油10%, 流速5m/h, PVC最佳板长80cm; 油层厚度2cm, 油样含水率小于2%; 波纹板的规整性、空间构型和摆放形式是影响油水分离效率关键因素。

3.2 建议

(1) 研究表征润湿性的参数, 为油水分离聚结材料润湿性选择提供参考数据。

(2) 进一步研究涂料L中A的添加量对亲油性的改变程度及其油水分离效果。

(4) 进行表面改性与空间构型优化搭配, 设计具有更好油水分离效果的波纹板构件。

参考文献

- [1] Water Meon, Eckhart Blass. Drop Coalescence on Inclined Plates in Liquids [J]. Chemical Engineering & Technology, 1991, 14(1): 11-19.
- [2] Gregory G. Aymong, Port Jefferson Station, N.Y. OIL-WATER SEPARATOR[P]. US4722800, 1988.
- [3] 王敏, 杨昌柱, 闫莉. 波纹板聚结油水分离器的研究[J]. 交通环保, 2004, 25 (1): 26-28.
- [4] 张鹏飞, 汪九山, 朱慧铭, 等. 高效复合聚结板油水分离器的开发[J]. 化学工程, 2004, 32 (2): 47-50.
- [5] 曹建树, 李卫清. 新型波纹板油水分离器的应用研究[J]. 流体机械, 2005, 33 (9): 1-3.

H₂S 对冻胶型堵剂影响的实验研究

周伟

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 针对高 H₂S 油气藏的堵水困难, 通过测定成冻时间和冻胶强度评价 H₂S 对常用冻胶的影响。结果表明: H₂S 对无机铬冻胶的影响较大, 随 H₂S 含量的增加, 成冻时间显著缩短, 但当 H₂S 含量增大到一定程度, 整体冻胶无法形成, 只形成小团胶状物; 而 H₂S 对有机铬冻胶和酚醛树脂冻胶的影响较小, 成冻时间有所延长, 冻胶强度略有降低。结合冻胶的成冻机理, 探讨了 H₂S 影响冻胶成冻的原因: 对无机铬冻胶, 随着 H₂S 含量的增加, Cr⁶⁺被还原成 Cr³⁺速度加快, 使成冻时间快速减小, 但当 H₂S 含量增大到一定程度, 还原后的 Cr³⁺ 直接与 H₂S 反应生成 Cr₂S₃ 沉淀, 无法产生 Cr³⁺交联离子; 对有机铬冻胶体系和酚醛树脂冻胶体系的影响主要是 H₂S 使体系 pH 值变小, Cr³⁺水解聚合和酰胺基的水解受到抑制。

关键词: 冻胶; 硫化氢; 成冻时间; 冻胶强度

1 引言

在高 H₂S 的油气田的开发中, 如果选用有效的堵水剂, 直接应用堵水技术, 那么对一些高 H₂S 出水气井, 不仅可以降低处理成本, 增加经济效益, 而且还避免了排水采气工艺中大量产出水的处理, 减轻了环境污染、地层出砂、管线腐蚀和结垢等现象。同样, 对于水驱的高 H₂S 油藏和气藏, 应用堵水技术, 不仅可以提高波及系数, 从而达到提高采收率的目的, 而且可以减少产出水的处理, 降低处理成本, 增加经济效益, 减轻了环境污染、地层出砂、管线腐蚀和结垢等现象。

2 实验部分

2.1 试验仪器和药品

聚丙烯酰胺 HPAM: 相对分子质量约 1.6×10^7 , 水解度约 24.38%, 固含量约 90.91%, 工业品;

无机铬交联剂: 重铬酸钠、亚硫酸钠、硫脲, 工业品, 山东东营宇光公司;

酚醛树脂交联剂: YG103, 酚醛树脂预缩聚物, 工业品, 山东东营宇光公司;

有机铬交联剂: YG107, 醋酸铬和乳酸铬复合体系, 工业品, 山东东营宇光公司;

硫化氢(工业品);

HCl 溶液, 对二甲氨基苯胺盐酸盐(分析纯), 三氯化铁(分析纯), 磷酸氢二铵(分析纯), 醋酸锌(分析纯)等。

BS423S 千分之一天平, ICPS-1000IV 高频等离子体发射光谱仪, 电动离心机 800, pH S-25 数显 pH 计, SX721 型数显分光光度计, 玻璃容器等。

2.2 试验方法

2.2.1 含 H₂S 模拟地层水的配制方法

由于 H₂S 浓度较小时便有很大的毒性, 不便于直接测量冻胶体系中的 H₂S 含量, 所以将 H₂S 溶于模

拟水中, 然后再加入到冻胶体系中, 同时采用亚甲蓝比色法检测 H₂S 含量。

(1) 在通风厨中, 用胶皮管将 H₂S 气瓶和盛有模拟水的锥形瓶连接在一起;

(2) 打开 H₂S 气瓶的阀门, 在模拟水中鼓泡;

(3) 鼓泡一段时间后, 关闭阀门, 用胶塞塞紧锥形瓶, 静置, 使 H₂S 达到溶解平衡;

(4) 采用亚甲蓝比色法^[1]检测水中的 H₂S 含量。

2.2.2 含 H₂S 冻胶的配制方法

(1) 用(不含 H₂S)让那若尔油田地层模拟水配制 0.6%HPAM 母液;

(2) 加入交联剂后, 向其中加入适量的含 H₂S 模拟水, 从而计算出冻胶体系中 H₂S 的含量;

(3) 倒入特制玻璃瓶(带螺纹和密封垫片)中, 轻轻摇动, 使之混合均匀;

(4) 放入恒温水浴中, 观察成冻。

2.2.3 成冻时间的测定方法

成冻时间或可泵时间一般指调剖剂的初凝时间, 室内大量瓶试试验时, 多采用目测代码法, 即通过观测堵剂体系状态确定初凝时间, 一般指体系由 A 变成 G(凝胶强度代码) 所经历的时间, 试验误差与观测间隔有关^[2]。

目测代码评价方法, 由 Sydansk 等人将调堵剂凝胶的强度(Gel Strength Codes 简称 GSC) 依据目测结果分为 10 等。

2.2.4 成冻强度的测定方法

交联聚合物冻胶强度的测试表征方法很多, 如目测代码法、黏度法、落球法、黏弹模量法、岩心封堵突破压力法等。室内大量瓶试配方筛选时多采用目测代码法, 定量评价时可以用突破真空度法^[3]。将装盛冻胶的比色管按图 2-1 顺序连接起来, 开动真空

泵,测定空气突破冻胶时真空表上真空度最大读数,即突破真空度,简称BV(break through vacuum)值。使用前用水和甘油校正,水的BV值为0.007MPa,甘油的BV值为0.028MPa。

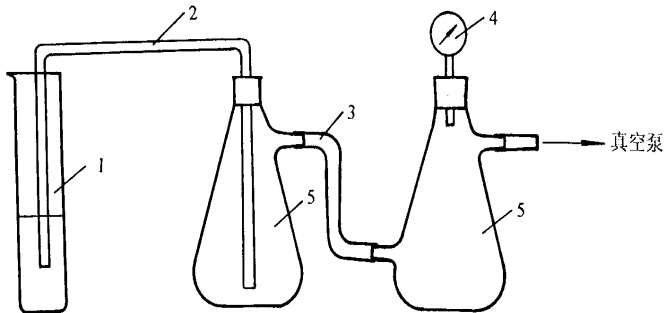


图 2-1 突破真空度测定装置图

1—比色管; 2—U型管; 3—橡皮管; 4—压力表; 5—抽滤瓶

3 结果与讨论

3.1 H_2S 对无机铬交联冻胶的影响

选用两种无机铬交联体系, 配方分别为:

1#: 0.5%HPAM+0.2% $Na_2Cr_2O_7$ +0.4% Na_2SO_3

2#: 0.5%HPAM+0.2% $Na_2Cr_2O_7$ +0.4%(NH₂)₂CS

用不同 H_2S 含量地层模拟水将质量百分浓度为 0.6% 的 HPAM 母液稀释为 0.5%, 加入相应的交联剂后放入 60℃ 水浴中成冻。然后采用目测代码评价方法确定冻胶成冻时间, 结果见图 3-1 和图 3-2。用突破真空度法测定冻胶强度, 结果见图 3-3。

从图 3-1、图 3-2 和图 3-3 中, 可以看出 H_2S 对无机铬交联冻胶的影响较大。随着 H_2S 含量的逐渐增加, 无机铬交联冻胶的成冻时间迅速降低, 降低幅度很大, 冻胶强度有所增加; 但当 H_2S 含量增加到一定程度 (1#体系超过 390mg·L⁻¹, 2#体系超过 420mg·L⁻¹), 体系在加 H_2S 时局部立即反应, 不能形成整体冻胶, 而是形成一小团浅蓝色胶状物。

1#铬交联体系和 2#铬交联体系中的还原剂 Na_2SO_3 和 (NH₂)₂CS^[4] 将 $Na_2Cr_2O_7$ 中的 Cr⁶⁺ 还原成 Cr³⁺。

虽然 Na_2SO_3 和 (NH₂)₂CS 均是还原剂, 但 Na_2SO_3 对 (NH₂)₂CS 具有稳定的作用^[5], 即 Na_2SO_3 的还原性要大于 (NH₂)₂CS。所以当不加 H_2S 时, 1#铬交联体系的成冻时间比 2#铬交联体系要明显的短。

考虑到 H_2S 具有较强的还原性, 且其还原性要大于 Na_2SO_3 和 (NH₂)₂CS。在 1#和 2#交联体系中加入 H_2S 后, H_2S 要优先与 $Na_2Cr_2O_7$ 发生反应, 且反应的速度要比 Na_2SO_3 和 (NH₂)₂CS 与 $Na_2Cr_2O_7$ 反应的速度要快, 因此 H_2S 的加入使得 1#和 2#交联体

系的成冻时间降低, 且由于 H_2S 的还原性远大于 (NH₂)₂CS, 所以 2#交联体系成冻时间降低的程度比 1#更为明显。

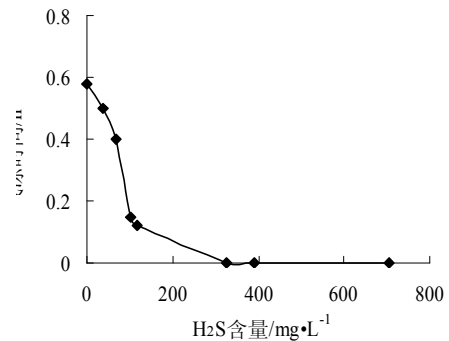


图 3-1 H_2S 对 1#交联体系成冻时间的影响

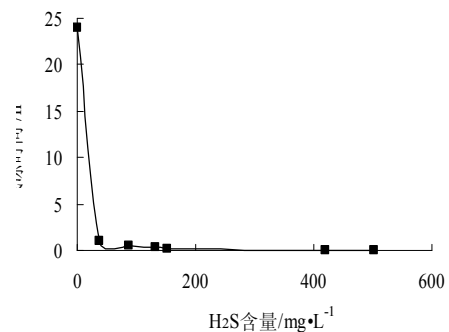


图 3-2 H_2S 对 2#交联体系成冻时间的影响

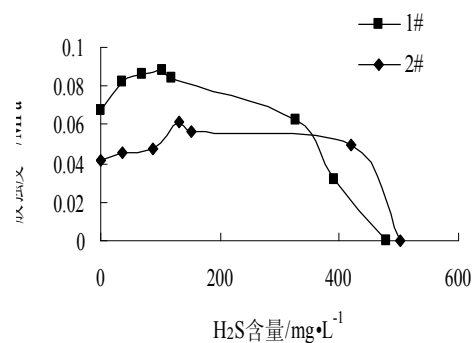


图 3-3 H_2S 对 1#和 2#交联体系强度影响

而当 1#和 2#交联体系中的 H_2S 含量增加到一定程度时, 交联体系内部迅速发生氧化还原反应, 生成的 Cr³⁺ 又直接与过量的 H_2S 反应生成 Cr₂S₃ 沉淀, 因此导致不能形成整体冻胶。上述反应可以使用不含 HPAM 的模拟水代替 HPAM 溶液进行试验验证。配制 H_2S 含量分别为 964 mg·L⁻¹ 和 1083 mg·L⁻¹ 的 0.2% $Na_2Cr_2O_7$ + 0.4% 还原剂两种体系, 发现均生成蓝色沉淀物。用离心法将沉淀和清液分开, 使用 ICPS 等离子发射光谱仪测定清液中总 Cr 和总 S 的含量, 发

现总 Cr 含量仅分别为 $5.75\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.0237\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；总 S 含量分别为 $1279\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和大于 $2164\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 均远小于按理论计算出的体系初始浓度，说明大量 Cr 和 S 确实已形成沉淀。由于成冻时间越短，冻胶强度越高，因而冻胶强度呈现图 4-3 所反映的规律。同时考虑到 H_2S 极易溶于水形成氢硫酸，会改变无机铬交联体系的 pH 值。根据交联机理， Cr^{3+} 离子交联 HPAM 主要经过三步^[6]（如上文所述）。

当无机铬交联体系中加入 H_2S 时， H_2S 溶于水形成氢硫酸，使体系的 pH 值减小，体系中的 H^+ 含量变大，结果：一方面抑制了 Cr^{3+} 的水解聚合，使体系中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 多核羟桥络离子含量减小，不利于冻胶的形成；另一方面体系 pH 值减小，抑制了酰胺基的水解，使交联点减少，延缓冻胶成冻。而实际上，无机铬交联体系的成冻时间明显减小，因此 H_2S 对无机铬冻胶的主要影响因素不是 pH 值，而是由于它的较强还原性。

3.2 H_2S 对有机铬交联冻胶的影响

有机铬交联体系选用 YG107 为交联剂，配方为：
3#：0.5%HPAM + 0.4%YG107

按照同样方法配制交联体系，置于 60°C 水浴中成冻，测定成冻时间（图 3-4）和冻胶强度（图 3-5）。

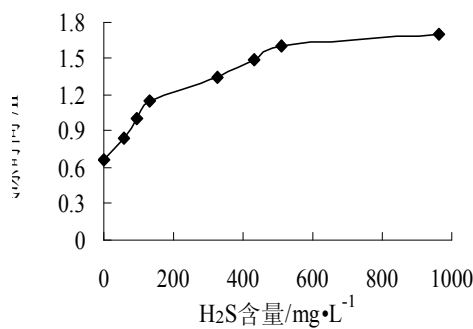


图 3-4 H_2S 对 3#交联体系成冻时间的影响

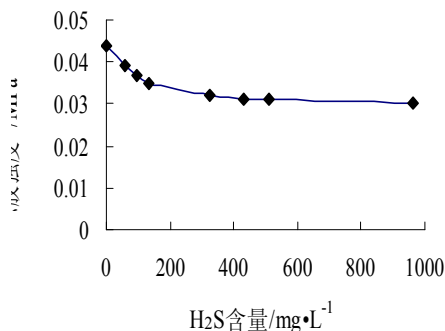


图 3-5 H_2S 对 3#交联体系强度影响

如图 3-4 和图 3-5 所示，随着 H_2S 含量的增加，有机铬冻胶的成冻时间延长，冻胶强度略微降低。

YG107 交联剂是醋酸铬和乳酸铬的复配体系，乳酸根和醋酸根（来自乳酸铬和醋酸铬的解离）对铬离子有络合和螯合作用，可以延缓铬离子与聚丙烯酰胺的交联反应。释放出的 Cr^{3+} 要先水解为 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，再通过羟桥作用和进一步水解和羟桥作用，生成铬的多核羟桥络离子，然后与 HPAM 的羧基发生交联反应。

由于 YG107 交联剂是醋酸铬和乳酸铬的复配体系，所以该体系不会与 H_2S 发生氧化还原反应，但有可能与 Cr^{3+} 反应生成沉淀。使用不含 HPAM 的模拟水代替 HPAM 溶液进行试验验证。配制 H_2S 含量为 $538\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有机铬冻胶体系，等待一段时间体系无沉淀生成，长时间放置后仍无变化。开瓶后有明显的 H_2S 气味，检测体系中 S 含量，发现 S 含量由 $538\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降为 $457\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，降幅较小（开瓶检测存在损失），说明 H_2S 未与有机铬交联剂反应生成沉淀。

考虑到 H_2S 极易溶于水形成氢硫酸，会改变有机铬交联体系的 pH 值。使用盐酸代替 H_2S 对比考察 pH 值对有机铬交联体系的影响，发现规律类似，即随着盐酸含量的增加，导致成冻时间延长，强度略有降低。这说明 H_2S 对有机铬交联体系的影响机理是改变体系的 pH 值。图 3-6 是 H_2S 对模拟水 pH 值的影响。

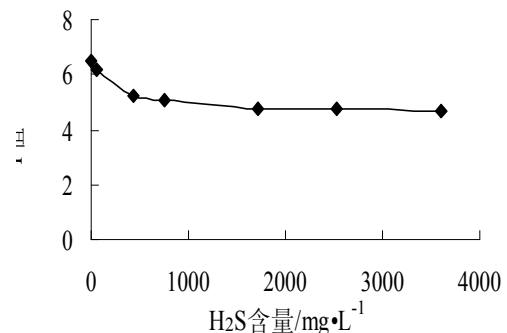


图 3-6 含 H_2S 的模拟水的 pH 值

如图 3-6 所示，随着 H_2S 含量升高，体系 pH 值降低；但当 H_2S 含量增加到一定程度之后，对体系 pH 值的影响程度逐步变小。因此， H_2S 浓度较低时，对 YG107 有机铬交联体系的成冻时间和冻胶强度影响较大，而 H_2S 含量超过一定值后对体系的影响较小。随着 H_2S 含量的增加，即随着 pH 值的减小，有机铬冻胶的成冻时间延长，冻胶强度略降低，这主要是因为：（1）pH 值越小，对 Cr^{3+} 水解聚合的抑制作用越强，铬的多核羟桥络离子减少，延缓冻胶成冻。（2）pH 值越小，越不利于酰胺基的水解，使聚丙烯酰胺交联点（ $-\text{COO}-$ ）减少，导致冻胶强度降低。

4.3 H₂S 对酚醛树脂交联冻胶的影响

酚醛树脂交联体系选用 YG103 为交联剂配方为 4#: 0.5 %HPAM+1.2 %YG103

按照同样方法配制冻胶, 置于 60℃ 水浴中成冻, 测定其成冻时间 (图 3-7) 和冻胶强度 (图 3-8)。

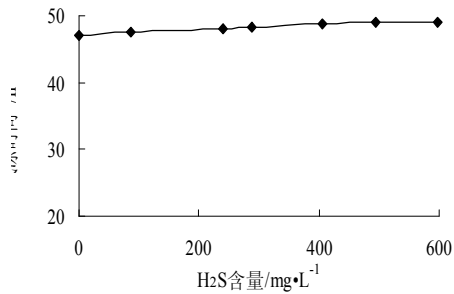


图 3-7 H₂S 对酚醛树脂交联体系成冻时间影响

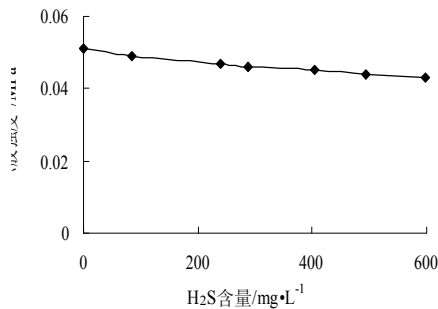
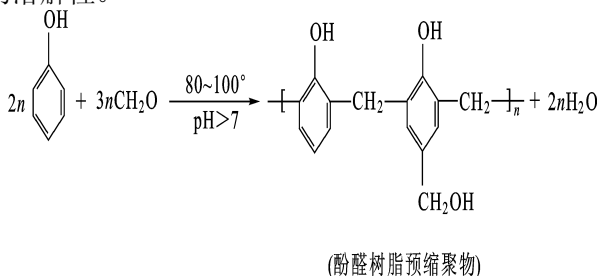


图 3-8 H₂S 对酚醛树脂交联体系冻胶强度影响

从图 3-7 和 3-8 中可以看出, H₂S 对酚醛树脂交联体系影响不大, 使其成冻时间延长, 冻胶强度略微降低。

酚醛树脂冻胶是聚丙烯酰胺与酚醛树脂交联产生。聚丙烯酰胺是通过其酰胺基与酚醛树脂的羟甲基反应形成交联链而成冻的。实验中所用的交联剂 YG103 是甲醛与苯酚在氢氧化钠催化下预缩聚形成的水溶性酚醛树脂, 又称为甲阶酚醛树脂, 其羟甲基官能团数量越多, 越有利于交联反应, 冻胶的成冻强度越高。氢氧化钠除了对酚醛的加成反应有强的催化作用外, 还使酚醛树脂预缩聚物在反应介质中有较好的溶解性。



由于 YG103 有羟甲基, 呈弱碱性, 且聚丙烯酰胺是通过其酰胺基与酚醛树脂的羟甲基反应形成交

联链而成冻的, 所以 H₂S 能通过影响酚醛树脂冻胶体系的 pH 值来降低交联反应速度。但同时酚醛树脂中的酚羟基对体系的 pH 变化有一定的缓冲作用, 因此 H₂S 对酚醛树脂交联体系的成冻时间和冻胶强度影响较小。

4 结 论

(1) H₂S 对无机铬交联冻胶的影响较大, 随着 H₂S 含量的增加, 成冻时间快速减小, 冻胶强度明显增强, 但当 H₂S 含量增大到一定程度, 整体冻胶无法形成, 只形成小团胶状物。

(2) 对于无机铬交联冻胶, H₂S 浓度低时, 加快 Cr⁶⁺ 被还原成 Cr³⁺ 的速度, 但当 H₂S 浓度增大到一定程度, 还原后的 Cr³⁺ 直接与过量的 H₂S 反应生成 Cr₂S₃ 沉淀, 从而延缓冻胶成冻, 使冻胶强度降低。

(3) H₂S 对有机铬交联冻胶和酚醛树脂冻胶的影响较小, 使成冻时间有所延长, 冻胶强度略微降低。

(4) 对有机铬冻胶体系, H₂S 使体系 pH 值变小, Cr³⁺ 水解聚合和酰胺基的水解受到抑制, 不利于冻胶形成; 酚醛树脂中的羟甲基和酚羟基对体系的 pH 变化有一定的缓冲作用, 所以 H₂S 对酚醛树脂冻胶的影响较小。

(5) 需要高强度冻胶型堵剂的高 H₂S 油气藏建议使用酚醛树脂冻胶, 强度要求不高的高 H₂S 油气藏可以选用有机铬冻胶并注入碱性前置段塞。

参 考 文 献

- [1] 中国石油天然气行业标准-碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法 SY/T 5329-94, 1995: 13-14.
- [2] 唐孝芬, 李红艳, 刘玉章等. 交联聚合物冻胶调堵剂性能评价指标及方法[J]. 石油钻采工艺, 2004, 26: 49-53.
- [3] 戴彩丽, 张贵才, 赵福麟. 影响醛冻胶成冻因素的研究[J]. 油田化学, 2001, 18: 24-26.
- [4] Thomas A Maxcy, G Paul Willhite, Don W. Green. A Kinetic Study of the Reduction of Chromium(VI) to Chromium(III) by Thiourea. Journal of Petroleum Science and Engineering 1998, 19: 53-60.
- [5] 柴立元, 闵小波. 亚硫酸钠对碱性硫脲稳定作用的构效关系[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33: 73-76.
- [6] 王鉴, 赵福麟. 高价金属离子与聚丙烯酰胺的交联机理[J]. 石油大学学报 (自然科学版), 1992, 16: 32-39.

驱油聚合物溶液黏度及其稳定性 影响因素研究

王增宝

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘要: 本文对影响驱油聚合物水溶液初始黏度及黏度稳定性的因素进行了室内实验研究。考察了金属阳离子、阴离子、pH值及温度等因素对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液初始黏度的影响,并对其影响程度进行了分析研究;探讨了金属阳离子、溶解氧等因素对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液黏度稳定性的影响;对影响部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液黏度及其稳定性的作用机理进行了分析。综合考虑影响部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液黏度及其稳定性的因素,室内初步研制出了黏度稳定剂的基本配方,并对其稳定黏度的效果进行了初步评价,研制出的黏度稳定剂具有较好的稳黏保黏效果。

关键词: 聚合物驱 黏度 影响因素 黏度稳定剂

1 引言

聚合物驱提高采收率技术在国内油田得到了较为广泛的应用,而聚合物溶液的黏度是重要的指标。探明影响驱油聚合物溶液黏度及其稳定性的因素,对于减少聚合物溶液黏度的损失、提高聚合物驱的效果、降低综合成本,具有重要的意义。因此,对聚合物溶液黏度及其稳定性的影响因素进行研究是非常必要的。

2 实验部分

2.1 试验仪器和药品

DV-III ULTRA黏度计(BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES INC);红外干燥烘箱101A-1E型(上海市宝验仪器总厂);JJ-1增力搅拌器(江苏省金坛市医疗仪器厂);电热恒温水浴锅(山东龙口市先科仪器厂);分析天平(北京塞多利斯仪器系统有限公司);各种常用玻璃仪器。

NaCl; KCl; 无水CaCl₂; MgCl₂·6H₂O; FeSO₄·7H₂O; FeCl₃·6H₂O; NaNO₃; Na₂SO₄; NaOH; 35%~38%浓盐酸,以上药品均为化学纯或分析纯。

恒聚HPAM(孤东油田提供);精密pH试纸;广泛pH试纸。

2.2 聚合物溶液黏度的测定

在本课题的试验中,如无特殊说明,聚合物溶液黏度的测定仪器是Brookfield DV-III ULTRA黏度计。测试条件是UL00号转子,6.0r/min转速,同时用黏度计所带恒温水浴锅将聚合物溶液控制在60℃。

2.3 黏度损失率计算

聚合物溶液的黏度损失率按下式计算:

$$\Delta\mu = (\mu_1 - \mu_2) / \mu_1 \quad (1)$$

式(1)中, $\Delta\mu$ —黏度损失率, %;

μ_1 —降解前聚合物溶液的黏度, mPa·s;

μ_2 —降解后聚合物溶液的黏度, mPa·s。

2.4 主要实验内容

(1) 驱油初聚合物水溶液始黏度影响因素研究
试验考察了金属阳离子、阴离子、酸碱度、温度等对聚合物溶液初始黏度的影响。

(2) 驱油聚合物水溶液黏度稳定性影响因素研究。

试验考察了金属阳离子、溶解氧等对聚合物溶液黏度稳定性的影响。

(3) 聚合物溶液黏度稳定剂基本配方研究

室内研制筛选出了驱油聚合物溶液黏度稳定剂的基本配方。

3 实验结果与讨论

3.1 金属阳离子对聚合物水溶液初始黏度的影响

(1) Na⁺、K⁺对聚合物溶液初始黏度的影响

将NaCl、KCl分别加入到聚合物溶液中,测定不同含量下聚合物溶液的黏度,实验结果如图1、图2所示:

由图1、图2可以看出,离子(Na⁺、K⁺)浓度较低时,随着含量的增加聚合物溶液黏度下降迅速;离子浓度较高时,聚合物溶液黏度下降缓慢,而且聚合物1与聚合物2黏度下降趋势一致。比较图1与图2,在Na⁺、K⁺浓度为3000~20000mg·L⁻¹时,含Na⁺的聚合物溶液黏度是含K⁺的聚合物溶液黏度的0.6~0.7倍。在Na⁺、K⁺浓度小于3000mg·L⁻¹时,随着离子浓度的降低,两者黏度之间的比值会越来越小。

(2) Ca²⁺、Mg²⁺对聚合物溶液初始黏度的影响

采用上述同样的方法测定了不同 CaCl_2 、 MgCl_2 含量下的聚合物溶液的黏度，实验结果如图3、图4所示：

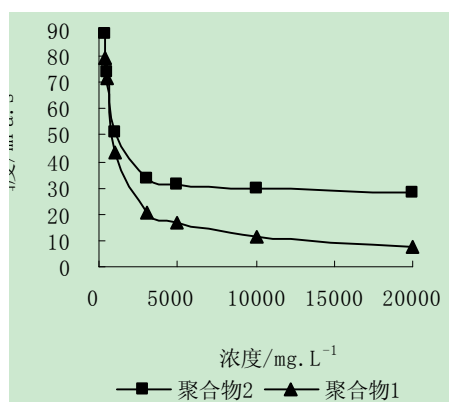


图1 Na^+ 对聚合物水溶液初始黏度的影响

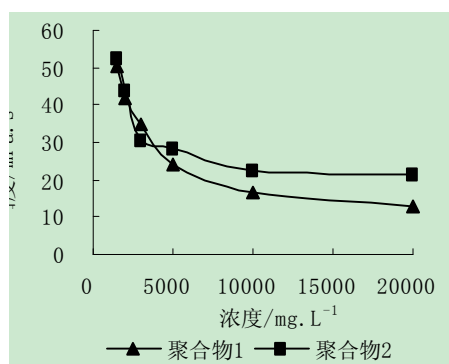


图2 K^+ 对聚合物水溶液初始黏度的影响

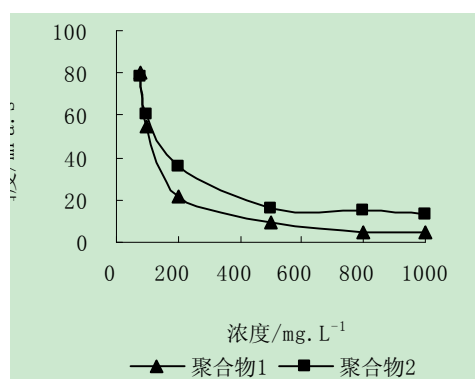


图3 Ca^{2+} 对聚合物初始黏度的影响

从图3、图4可以看出，离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）浓度较低时，聚合物溶液黏度下降迅速；离子浓度较高时，聚合物溶液黏度下降缓慢。因此，应控制 Ca^{2+} 浓度小于 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， Mg^{2+} 浓度小于 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。比较图3与图4，在离子浓度为 $100\sim 1000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，含 Ca^{2+} 的聚合物溶液黏度是含 Mg^{2+} 的聚合物溶液黏度的1~5.4倍。随 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度增加，聚合物溶液黏度之间的差别就越小。

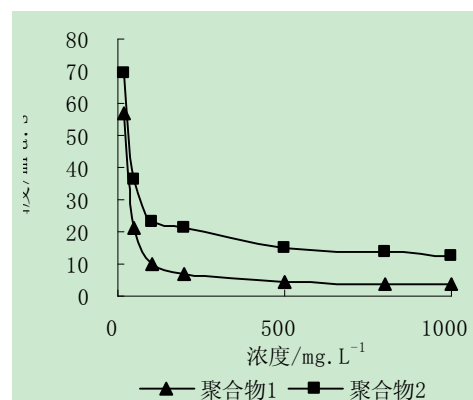


图4 Mg^{2+} 对聚合物水溶液初始黏度的影响

(3) Fe^{2+} 对聚合物溶液初始黏度的影响
不同 FeSO_4 含量下聚合物溶液粘度，实验结果如图5所示：

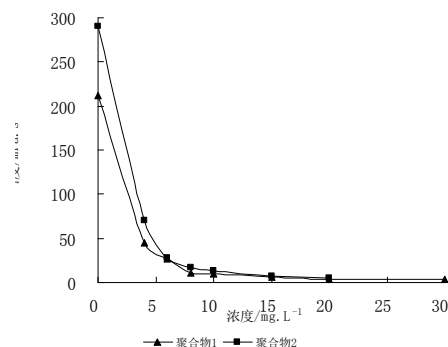


图5 Fe^{2+} 对聚合物水溶液初始黏度的影响

由图5可以看出， Fe^{2+} 浓度较低时，聚合物溶液黏度下降迅速； Fe^{2+} 浓度较高时，聚合物溶液黏度下降缓慢。 Fe^{2+} 浓度从 $0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，聚合物1与聚合物2黏度损失率可达95.1%、94.1%。因此，应严格控制 Fe^{2+} 的含量。

(6) Fe^{3+} 对聚合物初始黏度的影响

当 Fe^{3+} 浓度达到 $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，溶液中会产生絮凝物。而且 Fe^{3+} 浓度越大，产生的絮凝物就越多，絮凝物的体积也越大。0.5h后，絮凝物开始上浮， Fe^{3+} 浓度越大，絮凝物开始上浮的时间就越短，上浮速度就越快。90min后， Fe^{3+} 浓度大于 $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中的絮凝物都完全上浮。 Fe^{3+} 浓度小于 $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中无絮凝物产生。

综合分析以上试验可以看出：

①将金属离子对聚合物溶液初始黏度的影响关系曲线进行拟合，可以得出所有曲线都满足傅立叶函数式： $f(x) = ae^{bx} + ce^{dx}$ (2)
对于不同的离子对聚合物黏度的影响关系曲线或者同一种离子对不同聚合物的黏度的影响关系曲线，它

们都满足上式，但曲线所对应参数不同。

②金属阳离子所带的电荷抑制了聚合物溶液中羧基离子的电斥力，导致聚合物分子线团发生卷曲，部分金属离子（如 Fe^{3+} ）和聚合物产生凝聚，整个变化过程导致聚合物大分子间引力平衡被破坏，出现链断裂，产生聚合物碎片，聚合物黏度下降^[1]。

3.2 阴离子对聚合物水溶液初始黏度的影响

测定不同 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 NaNO_3 含量下聚合物溶液的粘度，实验结果如图6所示：

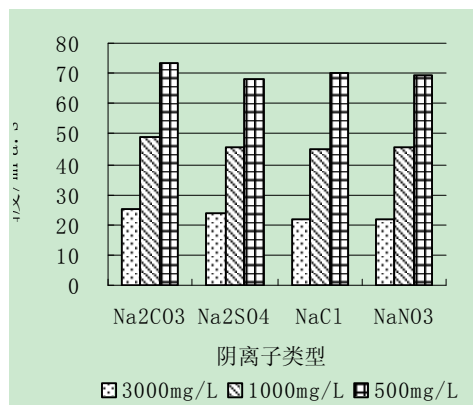


图6 阴离子对聚合物1溶液初始黏度的影响

分析图6可以看出， Cl^- 与 NO_3^- 对聚合物溶液初始黏度影响不大； CO_3^{2-} 对聚合物溶液初始黏度的影响小于 SO_4^{2-} 对聚合物溶液初始黏度的影响，这是因为 CO_3^{2-} 水解，产生 OH^- ，增加了聚合物溶液的水解度，并且影响分子形态，使分子结构伸展，从而增加了聚合物溶液的黏度。因此，在阴离子不水解的情况下，阴离子对聚合物溶液的黏度影响不大。

3.3 温度对聚合物水溶液初始黏度的影响

在不同温度下测定聚合物溶液的黏度，实验结果如图7所示：

从图7可以看出，温度对聚合物溶液的黏度有较大的影响。聚合物溶液的黏度随着温度的升高而降低，而且温度每升高 10°C ，聚合物溶液黏度降低10%~20%。这是因为随着温度的升高，聚合物分子运动加剧，大分子的缠结点松开，导致互相靠近的大分子无规则线团容易疏离，对流动的阻力降低，同时溶剂的扩散能力增强，分子内旋转的能量加强，使大分子线团更加卷曲，黏度降低。过高的温度甚至会导致聚合物分子发生降解，使得聚合物体系黏度下降更快。聚合物溶液具有较强的热敏性，在配制时应尽量选择较低的温度，在 $15\sim 30^\circ\text{C}$ 为宜^[2]。

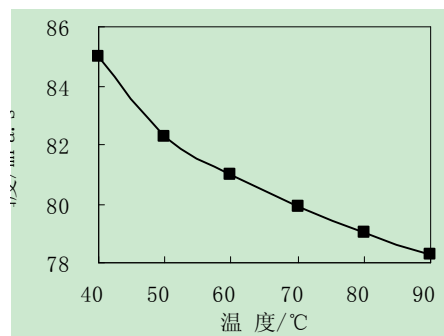


图7 温度对聚合物初始黏度的影响

3.4 pH值对聚合物水溶液初始黏度的影响

在不同酸碱度下测定聚合物溶液的黏度，实验结果如图8所示：

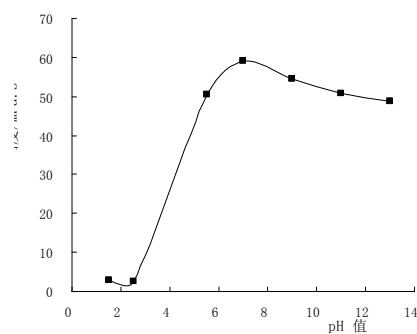


图8 pH值对聚合物水溶液初始黏度的影响

由图8可知，在酸性条件下，聚合物溶液黏度较低，随pH值的增加黏度增大，当pH值达到7~8时，聚合物溶液黏度达到最大值；pH值大于8以后，黏度呈现缓慢下降趋势。pH值为6~9时聚合物溶液具有较高的黏度值。因此，现场配置时，聚合物溶液的pH值应控制在6~9为宜。

当pH值较小时， H^+ 浓度较大，羧基离子 COO^- 与质子结合，由于静电排斥力的降低，聚合物链变成紧密卷曲，聚合物黏度降低。随着pH值的增加（pH值小于9），聚合物分子上的羧基之间的静电排斥力增加，聚合物分子变得分散、疏松，聚合物分子间相互纠缠的机会增加，聚合物溶液黏度增加^[3]。

3.5 金属阳离子对聚合物溶液黏度稳定性的影响

(1) Na^+ 、 K^+ 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

在不同 NaCl 、 KCl 加量下，聚合物溶液黏度随时间变化情况如图9、图10所示：

由图9和图10可以看出， Na^+ 使聚合物溶液黏度每天降低1%~6%； K^+ 使聚合物溶液黏度每天降低1%~2%。而且离子浓度不同时，聚合物溶液黏度下降趋势相同，随着时间增加，聚合物溶液黏度降低速度

减缓。比较图 9 和图 10 得出 Na^+ 对聚合物溶液黏度稳定性的影响程度大于 K^+ , Na^+ 对聚合物溶液黏度的影响幅度是 K^+ 的 1~3 倍。

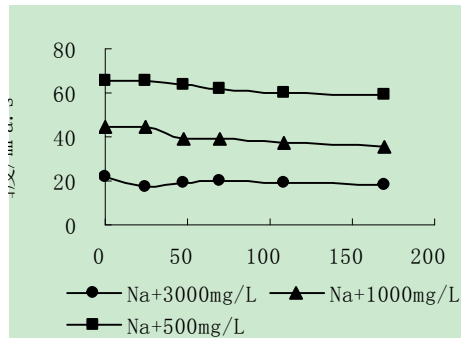


图 9 Na^+ 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

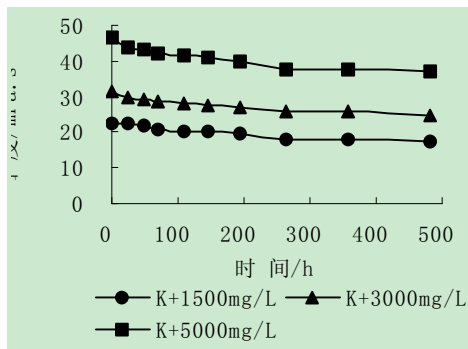


图 10 K^+ 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

(2) Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

在不同 CaCl_2 、 MgCl_2 加量下，聚合物溶液黏度随时间变化情况如图 11、图 12 所示：

由图 11 得出 Ca^{2+} 使聚合物溶液黏度每天降低 2%~4%。由图 12 得出 Mg^{2+} 使聚合物溶液的黏度每天降低 1%~2%。而且离子浓度不同时，聚合物溶液黏度下降趋势相同，随着时间增加，聚合物溶液黏度降低速度减缓。比较图 11 与图 12 得出 Ca^{2+} 对聚合物溶液黏度影响程度大于 Mg^{2+} ，而且 Ca^{2+} 对聚合物溶液黏度影响幅度是 Mg^{2+} 的 2 倍左右。

(3) Fe^{2+} 对聚合物溶液稳定性的影响

Fe^{2+} 浓度为 8、6、4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，聚合物溶液黏度随时间变化如图 13 所示：

在 Fe^{2+} 浓度为 8、6、4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，15 天后聚合物溶液黏度损失率达到 72.5%、50.5%、62.9%，黏度损失率很大。因此，应严格控制聚合物溶液中 Fe^{2+} 的浓度。

综合分析金属氧离子对聚合物溶液黏度稳定性的影响得出：

①不同浓度的离子对聚合物溶液黏度稳定性造成的下降趋势是相同的，随着时间的增加，黏度下降速度减缓。

② Na^+ 对聚合物黏度稳定性的影响程度大于 K^+ ； Ca^{2+} 对聚合物黏度稳定性的影响程度大于 Mg^{2+} ；二价金属离子对聚合物黏度稳定性的影响程度大于一价金属离子； Fe^{2+} 对聚合物黏度稳定性的影响程度最大。

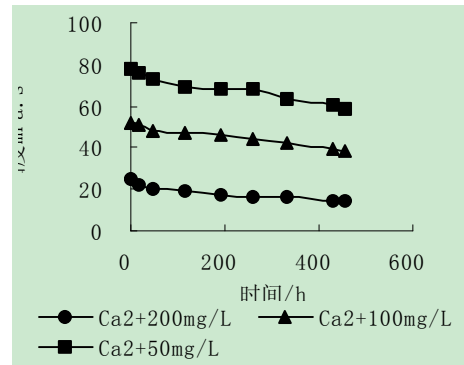


图 11 Ca^{2+} 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

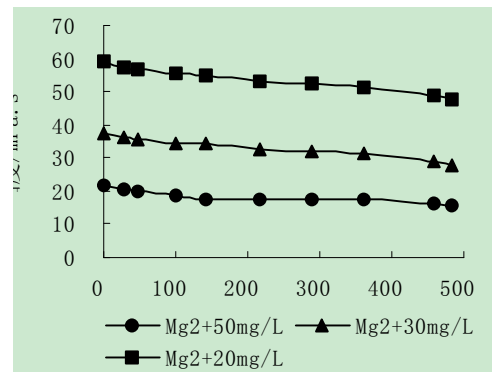


图 12 Mg^{2+} 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

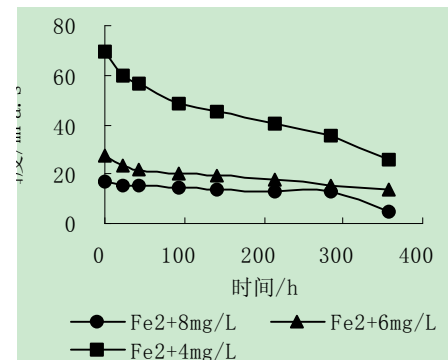


图 13 Fe^{2+} 对聚合物溶液黏度稳定性的影响

3.6 溶解氧对聚合物溶液稳定性的影响

用自来水配制浓度为 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HPAM 溶液，充分熟化后，将其分成三份，分别进行以下处理：

①正常配制后密封放置，②充氮气密封，③每天充一次空气。聚合物溶液的黏度随时间的变化情况如图 14 所示：

从图 14 可以看出溶解氧对聚合物黏度的降解有

很大的影响。充氮气密封的聚合物溶液，黏度降低缓慢（黏度降低幅度大约是1%），而且一直保持较高的黏度。配制后密封放置的聚合物溶液刚开始一阶段比每天冲一次空气的黏度要大，而且两种试样的黏度降低幅度大于冲氮气密封放置的试样（黏度降低幅度大约是2%）。但是随着时间的增加，两种试样的黏度差别很小，几乎趋于一致。

聚合物分子在温度较高的环境中，由于氧自由基的参与，会使其分子链发生断裂现象，从而相对分子质量减小，溶液的黏度降低^[4]。

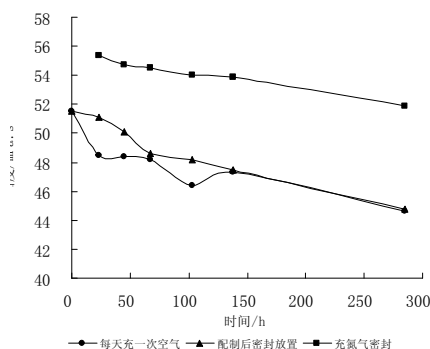


图14 氧气对聚合物溶液黏度稳定性的影响

3.7 聚合物溶液黏度稳定剂基本配方研制

聚合物驱常用的粘度调节剂有碘化物、EDTA、三聚磷酸钠、氯酰化合物、叠氮化合物、三乙烯三胺、烷氧化胺、三缩四乙二胺^[5-6]等。经过大量复配实验研究，最终确定聚合物溶液黏度稳定剂配方WF1、WF2、WF3具有很好的效果。配方的作用效果随时间变化如图15所示：

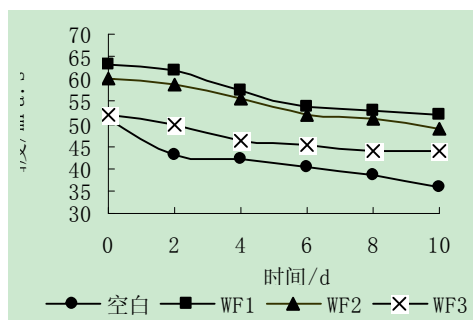


图15 配方WF1、WF2与WF3作用效果随时间的变化

由图15可以看出，配方WF1与WF2可以很好的提高聚合物溶液初始黏度，分别提高11.9mPa.s、8.9mPa.s，而且聚合物溶液黏度下降趋势明显变缓，使聚合物溶液的黏度稳定性提高；配方WF3对聚合物溶液初始黏度没有影响，但提高了聚合物溶液的稳定性。10天后测定黏度，与空白样品相比，加入WF1、

WF2与WF3能分别使聚合物溶液黏度高出15mPa.s、10mPa.s、8mPa.s；黏度保留率比空白样分别高出14.4%、7.2%、16.4%。

4 实验结论与认识

通过以上室内研究和分析，主要得出以下几点结论与认识：

(1) 一价和二价金属阳离子对聚合物初始黏度的影响关系曲线，满足傅立叶函数式 $f(x) = ae^{bx} + ce^{dx}$ 。不同的离子对同一种聚合物黏度的影响关系曲线或者同一种离子对不同聚合物的黏度的影响关系曲线都满足式3-1，但曲线所对应的参数a、b、c、d不同。

(2) 阴离子对聚合物溶液的初始黏度几乎没有影响。

(3) 聚合物溶液的黏度随着温度的升高而降低，而且温度每升高10℃，黏度降低10%~20%。

(4) 在酸性条件下，随着pH值的增加聚合物溶液的黏度也增加，pH值在7~8时，聚合物黏度达到最大值；pH值大于8以后，黏度呈现逐渐下降的趋势。pH值为6~9时聚合物溶液具有较高的黏度值。因此，现场配制聚合物溶液时，pH值应当控制在6~9为宜。

(5) 不同浓度的离子对聚合物溶液黏度稳定性的影响趋势是相同的，钠离子对聚合物溶液黏度影响幅度是钾离子的1~3倍，钙离子是镁离子的2倍左右。

(6) 配方WF1与WF2提高了聚合物溶液的初始黏度，配方WF3没有提高聚合物溶液的初始黏度；配方WF1、WF2与WF3都提高了聚合物溶液黏度稳定性。

参考文献

- [1] 孙红英, 陈红祥, 李金波, 等. 聚丙烯酰胺溶液粘度的影响因素. 精细化工石油进展, 2005: 1-3.
- [2] 孙希庆, 周海刚. 聚合物溶液粘度的主要影响因素分析. 试采技术, 2004, 25(3): 44-46.
- [3] 付美龙, 周克厚. 聚合物驱溶液中溶解氧对聚合物稳定性的影响. 西南石油学院学报, 1999, 17(1): 71-73.
- [4] 周江, 张怀文, 胡建江等. pH值对油田用聚合物黏度的影响. 新疆石油科技, 2003, 13(2): 18-21.
- [5] Worthington Paul F. Scale effects on the application of saturation-height functions petrofacies units. SPE73143. 2001.

单个表面活性剂在固/液界面上 吸附的研究进展

裴海华

(中国石油大学(华东)石油工程学院)

摘 要 文章从吸附自由能考察了表面活性剂在固/液界面的吸附性质,总结了吸附是由静电相互作用,化学相互作用,侧链-侧链关联作用,氢键以及吸附物质的去溶剂化的联合作用。进而考察了表面活性剂吸附机理是按照不同的力以及控制它们的因素。这里总结了单个表面活性剂(包括阴离子表面活性剂,阳离子表面活性剂,两性表面活性剂和双链表面活性剂)在固/液界面的吸附研究以及各自的机理。最后利用了双-阶段模型来解释和计算单个表面活性剂在固/液界面上的吸附。

关键词 表面活性剂 固/液界面 吸附 研究进展

0 引言

表面活性剂是具有两亲结构的一类特殊的物质,它可以在各种类型的界面上发生吸附,改变界面状态,从而实现或改善许多化学过程。表面活性剂在固体表面的吸附可以改变它们的疏水性,表面电荷和其他一些关键的性质,这些性质控制着界面过程,例如絮凝/分散,浮选,润湿,增溶,去污,提高采收率和防腐。

1 表面活性剂的吸附机理

1.1 标准吸附自由能

吸附可以看作吸附质在界面和体相中的分配,且在表面活性剂存在时在界面上比体相溶液中分配得更多。在 Stern 面上得吸附密度可以写成:

$$\Gamma_{\delta} = lC \exp \left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \right) \quad (1-1)$$

l 是链的有效长度, C 是表面活性剂的体相浓度, R 是气体常数, T 是绝对温度, $-\Delta G_{ads}^0$ 是标准吸附自由能。 $-\Delta G_{ads}^0$ 可以写成:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{elec}^0 + \Delta G_{chem}^0 + \Delta G_{c-c}^0 + \Delta G_{c-s}^0 + \Delta G_H^0 + \Delta G_{H_2O}^0 \quad (1-2)$$

其中 ΔG_{elec}^0 是静电引力能项, ΔG_{chem}^0 由于共价键的化学能项, ΔG_{c-c}^0 是烃链上甲基单元吸附获得的自由能项, ΔG_{c-s}^0 是由于烃链和固体上疏水面之间相互作用的自由能项, ΔG_H^0 是氢键项, $\Delta G_{H_2O}^0$ 是吸附质溶解或溶剂化或者任何由于吸附在界面上代替时产生的自由能项。而吸附的驱动力正是上述提到的各种作用力之和。

1.2 表面活性剂吸附的推动力

对每一个表面活性剂/固体系统,只有上述一些自由能项是有效的,这取决于固体和表面活性剂的类型,表面活性剂浓度,电解质, pH, 温度等。

1.2.1 静电作用 ΔG_{elec}^0

在离子表面活性剂和带电颗粒的固体系统中,静电作用在吸附过程中起着主要的作用。

$$\Delta G_{elec}^0 = -zF\psi_{\delta} \quad (1-3)$$

其中 z 为吸附质的化合价, F 是法拉第常数, ψ_{δ} 为在 δ 中的电势。颗粒表面带电由于表面物质氧化水解的结果,或者是由于晶格离子优先水解以及其后吸附的结果。从图 1-1 中显示阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠和阳离子表面活性剂十二烷基胺仅在带正电的方解石上吸收,结果产生浮选。

1.2.2 化学的相互作用 ΔG_{chem}^0

化学的相互作用是表面活性剂在固体颗粒上吸附的另一个推动力。对比于其他的推动力,这种作用产生于表面活性剂和固体间存在共价键的特定系统。例如,由红外研究得到,脂肪酸在氟石和赤铁矿上的吸附归因于表面活性剂和矿物表面的化学键。在许多情况下,当在界面上达到溶解极限时,表面活性剂就会产生沉淀从而形成多层吸附。因此图 1-2 中吸附量的急剧增加归因于水解的钙离子在表面上沉淀产生的化学吸附。

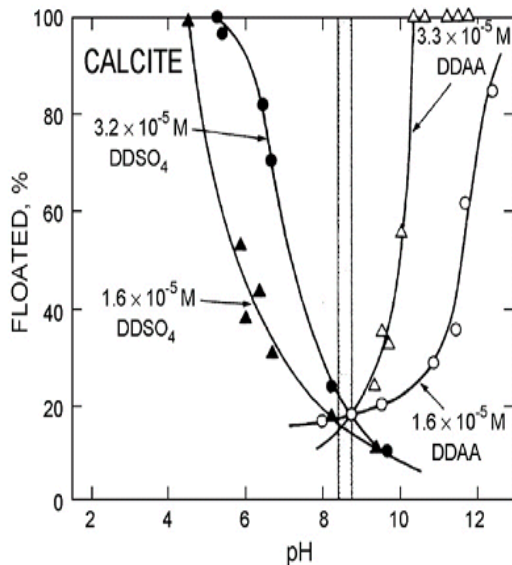


图 1-1 用十二烷基硫酸钠 DDSO4 和十二烷基胺 DDAA 对方解石浮选时与 pH 的函数关系

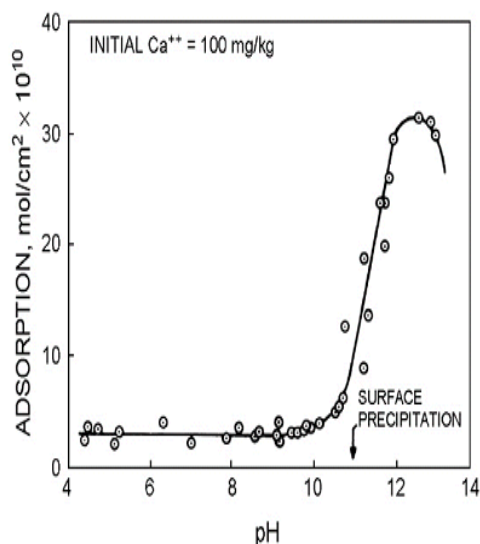


图 1-2 钙离子在石英上吸附与 pH 的关系曲线

1.2.3 疏水基横向的相互作用 ΔG_{c-c}^0

当浓度高于临界值时,在体相中会发生类似的聚集,表面活性剂分子在固/液界面上倾向于形成双尺寸层,造成吸附密度突然增加。这些聚集分子叫作“半胶束”或者,通常对表面胶体叫“半胶团”。

吸附的推动力 ΔG_{c-c}^0 来自于烃链从水相向胶团内部的亲油部分传递的自由能。 ΔG_{c-c}^0 可由每个 $-\text{CH}_2$ 单元的能量(ϕ)的线性函数来表示。

$$\Delta G_{c-c}^0 = -\frac{n(\text{CH}_2)\phi}{RT} \quad (1-4)$$

其中 $n(\text{CH}_2)$ 是烃链上的单元数目。

1.2.4 烃链和固体上疏水侧之间疏水的相互作用 ΔG_{c-s}^0

表面活性剂的烷基链和固体的疏水面之间的疏水间的相互作用 ΔG_{c-s}^0 是表面活性剂在亲油表面完全或部分地吸附的一个主要因素。在这种情况下,附着在亲油侧的表面活性剂分子在低浓度下烃链平行在表面上,在较高浓度下在表面变为正常。这样的吸附过程通常造成两步等温线。

1.2.5 氢键 ΔG_H^0

表面活性剂和固体表面物质形成氢键通常发生在含有羟基,苯酚,羧基和胺基的表面活性剂系统中。应该注意的是由于氢键的吸附发生在表面活性剂官能团和矿物质表面的化学键应该强于矿物和界面上水分子的化学键。

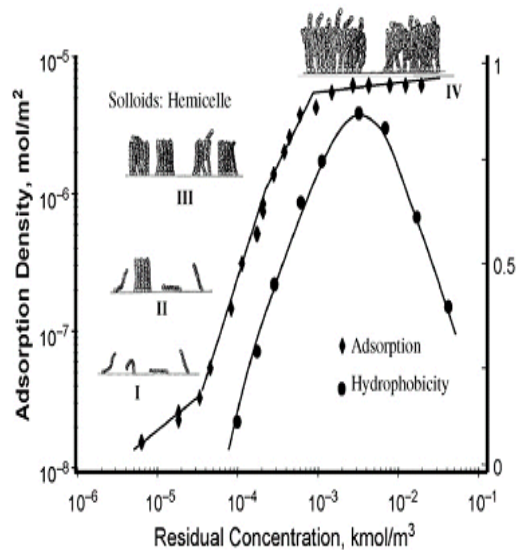
1.2.6 去溶剂化能量 ($\Delta G_{H_2O}^0$)

当表面活性剂的含水头部从体相向矿物-溶液界面区域传输时,部分水会从表面活性剂含水头部的第二层溶解外壳脱离。相比于其他的推动力,这样一个过程产生的能量对吸附过程是不利的。

2 单个表面活性剂的吸附

2.1 离子表面活性剂的吸附等温线

离子表面活性剂只在相反的带电表面上吸附,其吸附等温线叫“Somasundaran-Fuerstenau”等温线,绘制在双对数 log-log 坐标上,可以看出一般由 4 个区域构成。这种类型吸附等温线的主要特征可由图 2-1 的十二烷基硫酸钠在铝土矿上吸附曲线来解释说明。



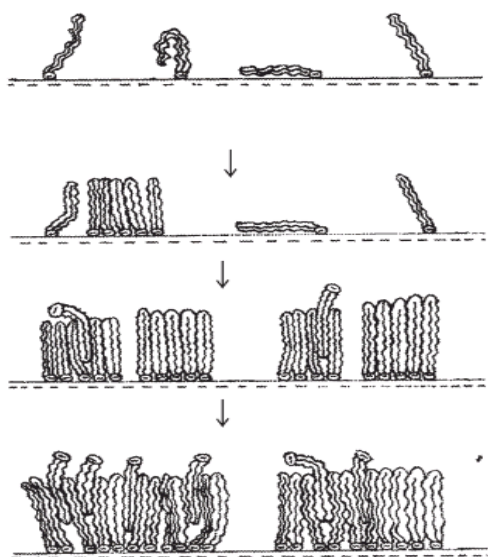


图 2-1 pH=6.5 时十二烷基硫酸钠的憎水部分在铝土矿上吸附等温线。附上的解释说明显示的是表面聚集的产生以及表面活性剂分子的定向。

区域 I：在低表面活性剂浓度时，吸附是由于个别带电的单体和带相反电荷固体表面之间的静电作用，吸附密度服从 Gouy–Chapman 方程且在离子强度不变时斜率为单位 1。

区域 II：在区域 II 开始时，表面活性剂物质开始在表面上形成聚集体，胶团（表面胶体），包括半胶束，全胶束等，这是由于烃链间侧向的相互作用。由于有附加的侧向间的结合作用以及静电作用仍然存在，使得在这个阶段吸附密度急剧上升。

区域 III：当固体表面的电性被吸附的表面活性剂离子中和时，静电作用力不再有效，吸附仅是由于侧向间的相互作用，从而斜率下降。

区域 IV：当表面活性剂浓度达到临界胶束浓度时，表面活性剂单体活度变为常数，任何浓度的增加只能促使胶束在溶液中的形成而吸附密度不会变化。在这个区域的吸附主要是通过烃链间侧向的相互作用。在区域 III 和 IV，表面活性剂分子以相反的方向吸附（头部面向体相溶液）从而导致在该区域颗粒的憎水性下降。

2.2 非离子表面活性剂的吸附

非离子表面活性剂的吸附一般是可逆的且滞后很小。大多数非离子表面活性剂含有极性基团和固体表面的羟基单元形成氢键。由于氢键作用比静电作用要弱，因此非离子表面活性剂在大多数固体上的吸附量低于离子表面活性剂的吸附量。非离子表面活性剂显示的吸附等温线与阳离子表面活性剂的

相似，不同的是由于没有静电作用在吸附等温线区域 III 上出现急剧增加。因此，这种表面活性剂的表面聚集方式主要为：在低表面活性剂浓度下通过氢键作用，而在高浓度下通过侧向结合作用。

2.3 两性和双子表面活性剂的吸附

两性表面活性剂的吸附机理，认为包含固/液表面的带电基团和两性离子之间的疏水作用和离子偶极作用。

Alami 和 Holmberg 总结了最近关于异型双子表面活性剂在二氧化硅/溶液界面上的吸附研究。光反射结果表明非离子—阴离子基团和聚冠甲基(乙二醇)表面活性剂在亲水的二氧化硅上的吸附量为在亲油的二氧化硅上的吸附量的两倍，但是由于异型双子表面活性剂的位阻障碍使得其吸附量低于它的同系物。另一方面，硫酸盐和聚氧乙烯型异型双子表面活性剂的吸附随乙氧基化的程度的增加而降低。然而，这种表面活性剂的包裹层没有非离子异型双子表面活性剂那么紧。

2.4 单个表面活性剂在固体上的吸附模型

吸附等温线从其形状基本上可以分为三种类型：Langmuir 型（L-型），S-型和“双平台”型（L-S 型）。L-型吸附可以由简单的 Langmuir 方程来描述，而 S-型和 L-S 型的机理较复杂。一般提出的热力学模型考虑把静电力和疏水侧向间的相互作用作为离子表面活性剂在带负电表面上吸附的主要推动力：

$$\begin{aligned}\Delta \overline{G}_{ads}^0 &= \Delta \overline{G}_{elec}^0 + \Delta \overline{G}_{c-c}^0 \\ &= -zF\psi_\delta / RT - n(CH_2)\phi / RT\end{aligned}\quad (2-1)$$

式中 ψ_δ 为在 δ 中的电位， ϕ 为每个 $-CH_2$ 传递的能量。这两个参数分别可以从 zeta 电位和临界胶团（半胶束）浓度（CSC）的测定中获得。这个特殊的模型可以模拟吸附等温线直到最大的吸附密度。

以上的模型要么非常复杂（输入有 4 个或更多参数的方程），要么仅局限于一种吸附等温线。相比于以上模型，顾惕人和朱步瑶提出了 L, S 和 L-S 等温线的二阶段模型，他们把吸附过程处理为空白部分和表面活性剂分子的反应。一个为“一阶段模型”，另一个为“二阶段模型”

在一阶段模型中，表面活性剂单体与活性部位反应形成胶团（半胶束），如下：



这个反应的平衡常数为：

$$k = a_{hm} / a_s a \quad (2-2)$$

式中 a_{hm} , a_s 和 a 分别为半胶束, 表面吸附位和表面活性剂分子的活度。应该注意的是在低浓度下 a 等于表面活性剂浓度 C 。活度通过质量作用定律可以转化成吸附密度 (Γ) , 则最后的方程为:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} = kC^n \quad (2-3)$$

式中 Γ_{∞} 为在高溶液浓度下最大吸附密度, C 为溶液中表面活性剂浓度, n 为聚集数。

二阶段模型修正了一阶段模型, 考虑吸附过程分两个阶段发生。在第一个阶段, 当浓度低于临界聚集浓度(cac)时表面活性剂单体吸附在固体表面, 这时没有形成聚集形式。

吸附位 + 单体 吸附单体

在第二阶段, 吸附的表面活性剂单体作为形成半胶束的活性中心:

($n-1$) 单体 + 吸附单体 半胶束

二阶段模型一般的表达式写成以下:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} k_1 C \left(\frac{1}{n} + k_2 C^{n-1} \right)}{1 + k_1 C (1 + k_2 C^{n-1})} \quad (2-4)$$

式中 k_1 和 k_2 分别为第一和第二反应的平衡常数。

3 结论

1) 表面活性剂在固/液界面上的吸附是一个复杂的过程。吸附的推动力是静电相互作用, 化学相互作用, 侧链-侧链关联作用, 氢键以及吸附物质的去溶

剂化的联合作用。

2) 离子表面活性剂在带相反电荷的固体上的吸附等温线通常服从“Somasundaran—Fuerstenau”类型, 这种类型以四个阶段机理为特征: 浓度低时单体通过静电相互作用; 高于临界聚集浓度时通过侧链-侧链关联作用形成表面聚集; 在中间浓度时表面活性剂分子以相反方向排列形成双层; 高于临界胶束浓度(CMC)时产生饱和吸附。

3) 非离子表面活性剂显示的吸附等温线与阳离子表面活性剂的相似, 不同的是由于没有静电作用在吸附等温线区域 III 上出现急剧增加。

4) 两性表面活性剂的吸附机理, 认为包含固/液表面的带电基团和两性离子之间的疏水作用和离子偶极作用。

5) 采用二阶段模型来描述单个表面活性剂在固/液界面上的吸附更符合实际, 并且使模型和计算都得到了简化。

参考文献

- [1] Rui Zhang, P. Somasundaran. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 123-126: 213 ~ 229.
- [2] 王月星, 鲁毅强, 韩冬等. Gemini 表面活性剂在固/液界面的吸附 2003, 16(3): 39~41
- [3] 王涛, 刘云. 表面活性剂的吸附等温线与表面活性 [J]. 北京日化, 2006, 3(1): 10~20
- [4] 王西明, 袁海东. 表面活性剂的力学性质和吸附作用 [J]. 科技论坛, 2007, 9: 75~7.

学术前沿

我国深水油气资源基础研究获成果

中油网消息: 由中国科学院南海海洋研究所和中海石油(中国)有限公司深圳分公司共同完成的国家自然科学基金重点项目“南海深水扇系统及油气资源”部分研究成果“南海北部深水白云凹陷形成演化和沉积充填研究”于5月9日通过专家鉴定。

金庆焕院士等专家审阅了研究报告及相关材料, 听取了课题组周蒂研究员的报告后认为, 深水油气田是十余年来国际石油产量和储量增长的主体。该成果是我国深水油气方面第一个基础研究项目所提交的部分成果, 首次对白云凹陷形成的中生代构造背景、地壳深部结构、断裂构造特征、长期沉降的机理、新近纪以来陆架坡折带的位置变化、凹陷沉积充填速率的时空变化等提供了详细的研究结果, 并被石油勘探部门采用, 为白云凹陷的油气资源评价和勘探部署提供了科学依据, 对开辟我国深水油气勘探新领域具有重要意义。

该成果共发表论文 22 篇, 其中 SCI 收录 4 篇、国际会议 7 篇、国内核心刊物 10 篇、国际论文集 1 篇。该成果内容丰富, 资料翔实, 思路清晰, 创新性强, 为解决我国南海北部深水油气勘探的相关基础科学问题做出了重要贡献, 总体上达到国际先进水平。