

三次采油基础参数分析

1 原油酸值的测定

1.1 引言

石油中含有大量的 S、O、N 杂原子，是石油中的活性组分。其中 S、O 含量与石油酸值成正比，在原油中 O 多以羧酸形式、S 多以硫醇形式显酸性；而 N 含量一般与碱值成正比。所以，测定石油酸值可以反映石油中活性物质的含量和活性状态。为驱油表面活性剂的选择提供依据。

原油酸值测定是将试样溶解在由甲苯、异丙醇、四氢呋喃和少量水组成的滴定溶剂中，采用 PH 玻璃电极作为指示电极，饱和甘汞作为参比电极，氢氧化钾异丙醇标准溶液作为滴定剂，采用自动电位滴定仪进行测定。以电位计读数对滴定剂体积做图，取曲线的突跃点为滴定终点，计算原油的酸值。

1.2 实验部分

1.2.1 实验药品

甲苯	分析纯
四氢呋喃	分析纯
异丙醇	分析纯
氢氧化钾	分析纯
氢氧化钡	分析纯

1.2.2 实验仪器 FJA-2

自动电位滴定仪	南京传滴仪器有限公司
PH 值玻璃电极	南京传滴仪器有限公司
Ag/AgCl 参比电极	南京传滴仪器有限公司

1.2.2 实验方法

(1) 滴定溶剂配制

将 500ml 甲苯，250ml 四氢呋喃，5ml 水加到 245ml 异丙醇中，混合均匀。滴定溶剂应在每天使用前测定空白值。

(2) 滴定剂配制

称取 6 g 氢氧化钾加到盛有 1L 异丙醇的烧瓶中，在不断搅拌下缓慢煮沸回流约 10 min，使氢氧化钾全部溶解。然后加入 2g-3 g 氢氧化钡，继续煮沸约 10 min。将溶液静置两天，滤出上层清液，滤液存放在耐化学腐蚀的瓶中，避免与

软木塞、橡胶或可皂化油脂接触。为了避免与空气中的二氧化碳接触，最好用装有碱石灰或碱石棉的防护管防护。滴定剂在使用前，用基准试剂邻苯二甲酸氢钾进行标定，KOH 浓度。

(3) 酸值滴定

量取空白溶剂，滴定空白酸值。记录消耗滴定液体积 V_0 (ml)。

称取 3.5g 左右的待测石油，精确到小数点后 3 位。记录石油质量 m (g)。

溶解于溶剂中。放入滴定仪，搅拌稳定 5 分钟后开始滴定。记录消耗滴定液体积 V_1 (ml)。计算原油酸值 h (mg/L)。

$$h = \frac{(v_1 - v_0)c}{m}$$

1.3 实验结果与讨论

1.3.1 空白值测定结果

滴定剂：0.088mol/L KOH 异丙醇溶液，用 70ml 滴定溶剂滴定空白酸值，消耗滴定剂 0.309ml。

1.3.2 不同区块原油酸值的测定结果

表 2-1 3-025 原油酸值测定结果

序号	石油质量/g	消耗滴定剂/ml	酸值/mg*g-1
1	3.311	1.940	2.40
2	3.878	2.215	2.39
3	3.764	2.149	2.38
平均值			2.39

表 2-2 10-23 原油酸值测定结果

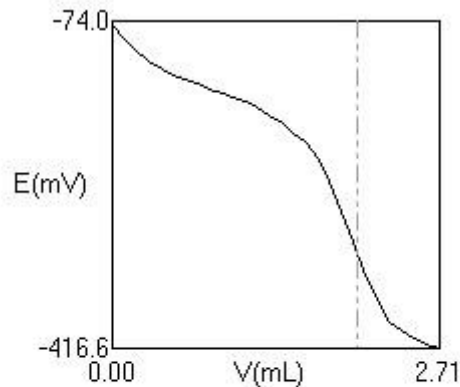
序号	石油质量/g	消耗滴定剂/ml	酸值/mg*g-1
1	3.646	2.040	2.31
2	3.699	2.014	2.25
3	3.583	1.953	2.26
平均值			2.27

表 2-3 红岗原油酸值测定结果

序号	石油质量/g	消耗滴定剂/ml	酸值/mg*g-1
1	3.520	0.445	0.191

2	3.712	0.461	0.202
3	3.459	0.448	0.199
平均值			0.197

表 2-1 是 3-025 原油酸值测定结果；表 2-2 是 10-23 原油酸值测定结果；表 2-3 是红岗原油酸值测定结果。从表中可以看出，滴定数据稳定东区原油酸值较高，红岗原油酸值较低。



终点1体积: 2.040mL 电位: -316.2mV

图 2-1 原油酸值滴定曲线

图 2-1 是孤岛东 10-23 原油酸值滴定曲线，电位从-74mV 降至-416mV，滴定终点为二阶导数为 0 的点。从图中可以看出，滴定曲线平滑，突越明显。

2.3.3 结果讨论

如表 2-1、表 2-2、表 2-3 所示，3-025 原油酸值是 $2.39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，10-23 原油酸值 $2.27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，红岗原油酸值 $0.197 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ，原油酸值依次降低。如表 2-4，3-025 原油和 10-23 原油芳烃含量较高，达到 30% 以上，同时沥青质含量较高，属于环烷基原油。红岗原油饱和烃含量高，沥青质含量很少，属于石蜡基原油。沥青质包含了原油中最主要的活性物质，对于胜利原油主要是原油酸。从数据中可以看出，原油活性物质和沥青质含量有直接关系，3-025 原油沥青质含量最高，同时酸值最高；相反红岗原油沥青质含量最低，酸值也最低。胶质对原油酸值影响不大，胶质含量没有和原油酸值呈现规律性。

2 原油四族份分离

2.1 引言

原油可以分离成饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质四族份，他们在性质上有极大的差异。在胶质和沥青质集中了原油中绝大多数的活性物质，由于其在油水界

面上富集会形成刚性油水界面膜严重的影响界面张力的降低。所以，通过对原油四族份的分离和含量的测定，可以对原油的基本性质比较直观的进行了解。

2.2 实验方法

2.2.1 实验药品 孤岛

东区 3-025 原油 孤	加热脱水
岛东区 10-23 原油	加热脱水
正庚烷	分析纯
丙酮	分析纯
正戊烷	分析纯
二氯甲烷	分析纯
苯	分析纯

活化硅胶

2.2.2 实验仪器

色谱柱、电动搅拌、电加热套、球形冷凝管，布氏漏斗

2.2.3 实验方法

原油四族份分离

(1) 沥青质的分离

先把原油样预热至有一定流动性，然后用分析天平称取 9-10g 油样于广口瓶中，按每 1g 油样加入 40mL 正庚烷计算，把油样用正庚烷溶解。电动搅拌 30 分钟，静置 12 小时。

布氏漏斗内放入滤纸，将原油正庚烷溶液倒入布氏漏斗内进行抽滤，沥青质会以滤渣形式残留在滤纸上。用正庚烷洗涤沥青质，直到滤液澄清无色。将沥青质转移到烧杯内。

(2) 胶质的分离

将滤液转移到单口烧瓶内放入旋转蒸发器，把正庚烷蒸出。在烧瓶内加入一定量的丙酮，加热回流 30 分钟，冷却后用布氏漏斗过滤。重复丙酮加热回流过程，直到滤液澄清无颜色为止。滤纸上的滤渣和烧瓶内附着的物质是胶质，用苯进行溶解，转移到烧杯内。

(3) 芳香烃和饱和烃的分离

将硅胶在 150℃活化 5 小时，填入色谱柱。将饱和烃和芳烃溶于正戊烷，倒入色谱柱，再加入 130ml 正戊烷。在正戊烷完全进入硅胶层后加入二氯甲烷。根

据色带在色谱柱底部用烧杯盛放流出的饱和烃和芳烃。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 实验结果

四族份分离结果见表 2-4

表 2-4 四族份含量

编号	沥青质	胶质	芳烃	饱和烃	回收率
3-025	5.4	25.4	36.2	23.6	90.6
10-23	3.0	25.0	30.2	20.1	78.3
10 号站	3.95	15.2	33.65	40.67	93.5
12 号站	12.6	16.4	42.3	29.6	100.9
红岗	0.08	35.1	22.0	34.9	92.1

2.3.2 结果讨论

原油是稳定的胶体体系，沥青质分散在原油体系中，胶质是其稳定剂和分散剂。胶质在原油中由于氢键和 π 键共同作用，形成网状结构，很大程度上影响了原油的流动性和沥青质向油水界面的富集传质。所以，解开胶质间的缔合结构，破坏其在原油中的网状结构，将非常有利于沥青质向界面传质，以及与表面活性剂接触反应。如果能通过表面活性剂进一步解开沥青质间的缔合结构，释放和激活沥青质中的界面活性物质，将十分有利于界面张力的降低。

3 注入水矿化度对界面张力的影响

3.1 引言

3.2 实验部分

2.3.2.1 实验药品

孤岛东区注入水、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、孤岛东区 3-025 脱水原油

3.2.2 实验仪器

界面张力仪 TX-500

3.2.3 实验方法

滴定法测定孤岛东区注入水矿化度为 5.6 mmol/L。在注入水中加入 $MgCl_2$ 将注入水中 Mg^{2+} 的浓度分别提高 5、10、15、20、30 mmol/L，分别测定其对界面张力的影响。在注入水中加入 $CaCl_2$ 将注入水中 Ca^{2+} 浓度分别提高 0.25、0.5、1、

2、5、10 mmol/L，分别测定其对界面张力的影响。

3.3 实验结果及讨论

表 2-5 Mg^{2+} 对界面张力的影响

加入 Mg^{2+} 含量(mmol/L)	界面张力(mN/m)	界面张力降低至超低的时间(min)
30	0.0041	8
20	0.0042	9
15	0.0040	11
10	0.0042	6
5	0.0042	6
0	0.0044	25 min

从表 2-5 中可以看到，对孤岛东区 3025 油井而言，注入水中 Mg^{2+} 的加入有利于界面张力的降低。在没有 Mg^{2+} 加入的情况下，SLPS 驱油体系降低界面张力至超低所需的时间为 25 min，加入后时间缩短为 6-11 min。

表 2-6 Ca^{2+} 对界面张力的影响

加入 Ca^{2+} 含量(mmol/L)	界面张力(mN/m)
5	2.5709
2	0.7203
1	0.0889
0.5	0.0052
0.25	0.0053
0	0.0044

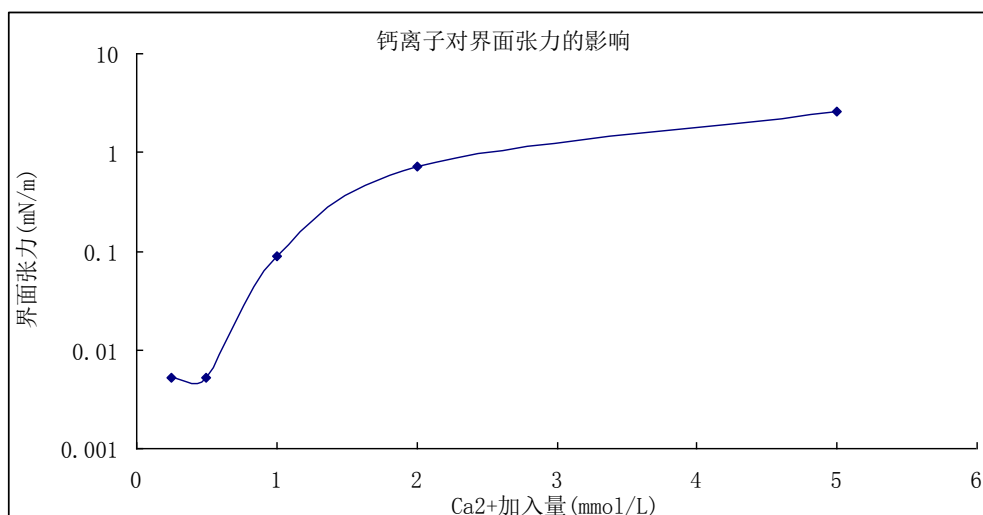


图 2-2 Ca^{2+} 对界面张力的影响

从表 2-6 和图 2-2 中可以看到，对孤岛东区 3025 油井，SLPS 驱油体系对注入水中 Ca^{2+} 浓度有一定的适用范围。当加入 Ca^{2+} 浓度高于 0.5 mmol/L 后，界面张力迅速上升。注入水中 Ca^{2+} 含量为 3.05 mmol/L 可以看到，那么 SLPS 对 Ca^{2+} 的耐受极限是 3.55 mol/L。

Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 产生巨大差异的原因是， Mg^{2+} 可以结合 6 结晶水而 Ca^{2+} 只能结合 2 结晶水，与石油磺酸盐结合后形成的烷基苯磺酸盐性质不同。前者具有较合适的油水亲和性，后者与油相的亲和性较好与水相的亲和性不足，界面活性较差。

本部分实验还需要继续进行的工作是，建立注入水分析检测体系，考察 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子对不同种类磺酸盐及其他表面活性剂的影响。

4 小结

- (1) 不同区块的原油四族份含量上有很大差别；
- (2) 原油酸值与沥青质含量有直接关系，沥青质含量越高酸值越高。
- (3) 原油中的活性物质，主要是赋存在沥青质中，与吉林红岗油田原油相比，孤岛东原油中沥青质含量较高，原油中活性物质含量高，酸值高，活化沥青质是充分发挥这些活性物质的有效手段。
- (4) 注入水中的 Mg^{2+} 对界面张力有明显的促进作用。
- (5) 在孤岛东区 3025 井块的研究中，SLPS 驱油体系对 Ca^{2+} 有一定的适用范围，当超出这一范围后，界面张力迅速升高。目前认为 3025 井块 SLPS 对 Ca^{2+} 的耐受极限是 3.55 mmol/L。