

文章编号:1000-4092(2022)03-524-05

用液相色谱法研究复合驱中HPAM的水解度变化规律*

陈权生^{1,2,3}, 栾和鑫^{1,2,3}, 徐崇军^{1,2,3}, 关丹^{1,2,3}, 阙庭丽^{1,2,3}, 麦麦提·帕提古丽^{1,2,3}, 邵洪志^{1,2,3}

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

摘要:在化学复合驱中所用的聚合物(部分水解聚丙烯酰胺HPAM及其衍生物)分子中的酰胺基易发生水解, 导致化学驱体系的性能产生变化, 影响化学驱的效果。采用高效液相色谱法快速测定化学驱体系微量样品中聚合物的水解度, 用以研究不同条件下化学驱体系中聚合物水解度的变化规律。研究表明, 在不同油藏条件下聚合物的水解反应受油田水质、化学驱体系的碱型、油藏温度等因素显著影响。34℃下, 蒸馏水配制的聚合物溶液就可以检测到聚合物水解度的明显变化, NaHCO₃水型的油田水会促进聚合物的水解。化学驱体系中水解反应速率大小依次为强碱(NaOH)体系>弱碱(Na₂CO₃)体系>无碱体系。当温度大于60℃时, 各种体系中聚合物水解度在实验的90 d内持续增加, 80℃下实验90 d时强碱体系的聚合物水解度接近60%。

关键词:高效液相色谱法; 化学复合驱; 聚丙烯酰胺; 水解度; 油田水

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.024

中图分类号: TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)具有良好的水溶性和增稠性^[1-2], 在化学复合驱中被广泛采用。HPAM水解度的准确测定既是研究聚合物在地层中变化规律的关键, 又是现场聚合物驱生产过程中动态监测的重要项目^[3]。HPAM是阴离子型的聚电解质, 在水溶液中分子链上羧基—COO⁻的静电排斥作用会使分子链伸展, 导致溶液黏度增加^[4]。HPAM的水解度若太小, 会影响聚合物的水溶性和黏度, 达不到好的驱油效果; HPAM的水解度若太大, 遇油田水中二价阳离子易发生沉淀^[4], 导致黏度下降, 故化学复合驱用HPAM的水解度要控制在一定范围内^[5]。在地层条件下, 水质对HPAM水解度有着直接影响, 从注入油层、运移到采出需经历一段时间,

期间HPAM的水解度会不断变化的。系统研究HPAM水解作用及黏度变化规律给出水解度和黏度的关系为HPAM矿场应用选型、驱油方案设计、数值模拟、HPAM驱油机理、化学驱动态监测以及HPAM水解动力学研究等方面都具有重要的意义^[4, 6-7]。

目前有许多测量HPAM水解度的方法, 例如酸碱滴定法、电导滴定法等。但这些方法都具有局限性: 酸碱滴定法是通过酸碱反应使指示剂变色来判定, 由于滴定突跃小, 指示剂变色判定不易掌握, 会造成一定的误差; 电导滴定法对于测量液体环境较为敏感, 体系中含有的杂质会对其测量结果造成影响; 且这些方法大多适用于工业产品水解度测量, 或者杂质较少的溶液中测量。为了提高聚合物的性能, 在合成时加入了一些耐盐、抗温单体, 使得分

* 收稿日期: 2021-07-12; 修回日期: 2021-09-18。

作者简介: 陈权生(1964—), 男, 正高级工程师, 中国科学院研究生院成都有机化学研究所高分子化学与物理专业博士(2010), 从事提高采收率技术工作, 通讯地址: 834000 新疆维吾尔自治区克拉玛依市准噶尔路29号, 电话: 0990-6865924, E-mail: xjwill@sina.com。

子结构发生了一定的改变^[6-7], 并且复合驱体系大都含有带色的表面活性剂如石油磺酸盐, 此外, 在油田水中还存在一些干扰因素而影响 HPAM 水解度的测定, 不确定因素增加导致测量结果不准确。高效液相色谱法具有样品处理简单、用量少、测量迅速、抗干扰强等优点, 可用于测定聚合物的水解度^[8], 其原理是基于 HPAM 分子链上的酰胺基团在 200 nm 处有较强的紫外吸收, 酰胺基含量越大, 吸收响应峰值越高, 并且对于同一种 HPAM 溶液, 吸收峰高(或峰面积)与浓度呈线性关系。对于不同水解度的聚合物, 由于酰胺基含量不同, 对应的标准曲线斜率不同。因此, 对于不同相对分子质量的 HPAM, 如果水解度相同则标准曲线的斜率也相同。将几组已知水解度的 HPAM 样品, 测定出标准样品曲线的斜率, 得到工作曲线。根据液相色谱的测定结果, 求取峰高或峰面积与稀释倍数的线性关系, 无需测定聚合物的浓度, 根据工作曲线的斜率即可计算出样品中聚合物的水解度。本文采用高效液相色谱法快速测定化学驱体系中聚合物的水解度, 用以研究不同条件下化学驱体系中聚合物水解度的变化规律。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚合物为抗盐聚合物, 含有少量的功能单体, 相对分子质量为 350×10^4 , 固含量为 90%, 工业品, 北京恒聚化工集团有限公司; 石油磺酸盐类表面活性剂 KPS, 工业品, 新疆金塔投资集团; 氢氧化钠、碳酸钠为分析纯; 实验室蒸馏水; 克拉玛依七中区油藏产出水, 矿化度为 14 706.00 mg/L, 主要离子质量浓度(单位 mg/L): HCO_3^- 2 013.14、 Cl^- 7208.78、 SO_4^{2-} 58.14、 Ca^{2+} 142.48、 Mg^{2+} 18.73、 K^+ + Na^+ 5 264.73, 悬浮物含量为 0.1 mg/L, pH 值为 7.51。岩心砂为克拉玛依油藏露头砂, 其粒径分为 1.2~1、1~0.5、0.5~0.2 和 <0.2 mm 的所占比例分别为 53.91%、7.62%、12.61%和 10.85%。

2695 型高效液相色谱仪, 配置二极管阵列检测器, 美国 Waters 公司; GPC 分子排阻色谱柱(4 cm×10 cm), 中国科学院兰州化学物理所; OKFKJ 型安瓿瓶熔封机, 长沙沃克能源设备有限公司; 恒温箱 UE 600 型, 德国 memmert 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

采用蒸馏水和经陈化、过滤的油田产出水分别配制 1 L 的质量浓度为 1000 mg/L 聚合物溶液; 采用蒸馏水和经陈化、过滤的油田产出水分别配制 1 L 的 3000 mg/L KPS + 1000 mg/L 聚合物的 SP 二元复合溶液; 采用蒸馏水和经陈化、过滤的油田产出水分别配制 1 L 的 1.2% 碱(弱碱 Na_2CO_3 、强碱 NaOH) + 3000 mg/L KPS + 1000 mg/L 聚合物的 ASP 三元复合驱溶液。

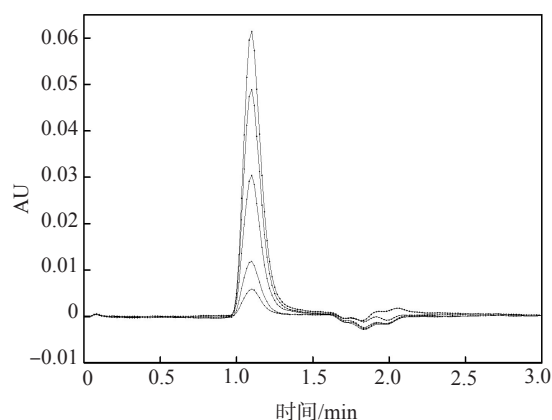
1.2.2 样品制备

(1) 不加岩心砂样品制备: 将上述聚合物溶液、SP 二元复合驱溶液和 ASP 三元复合驱溶液转入 50 mL 的安瓿瓶中, 抽空 5 min 后火焰封口, 并分别做好标记。

(2) 加岩心砂样品制备: 先在每个安瓿瓶中预先加入 3.0 g 岩心砂, 再以液固比 10:1 将上述聚合物溶液、SP 二元复合驱溶液和 ASP 三元复合驱溶液转入 50 mL 于安瓿瓶中, 抽空 5 min 后火焰封口, 并分别做好标记。

1.2.3 聚合物水解度的测定

将上述样品置于三台温度分别设定为 40、60 和 80 °C 的恒温烘箱中, 每隔一段时间将其取出, 采用高效液相色谱法测定聚合物的水解度。浓度为 10、20、50、80 和 100 mg/L 下聚合物溶液在 200 nm 处均有很强的紫外吸收(图 1), 保留时间在 1.1 min 左右即可见聚合物的出峰, 2.5 min 内即可完成一次测量。化学复合驱中的表面活性剂、碱以及油田水中的各种离子、有机质等小分子对聚合物的出峰和定量均不构成干扰。色谱条件如下: 流动相为体积比



峰高对应的质量浓度(mg/L)从上到下依次为 100、80、50、20、10。

图 1 不同浓度聚合物溶液在 200 nm 处的紫外吸收光谱

40:60的甲醇与0.025 mol/L NaH_2PO_4 水溶液的混合液,流速为1 mL/min,紫外检测器检测波长为200 nm,进样量为10 μL 。

2 结果与讨论

2.1 水质环境对聚合物水解的影响

以蒸馏水作对比,考察油藏水质对聚合物水解反应的影响,以新疆油田七中区块地层温度34 $^{\circ}\text{C}$ 为实验温度。图2是在温度34 $^{\circ}\text{C}$ 下,分别用蒸馏水和油田产出水配制的聚合物P溶液、SP二元复合驱溶液和强碱ASP三元复合驱溶液中聚合物水解度随老化时间的变化情况。在蒸馏水中,聚合物的水解反应前30 d比较快,尤其是在前10 d的水解速率特别快,30 d后强碱ASP三元体系中聚合物水解度仍然在增加,但是增长比较缓慢。单独的聚合物溶液中,聚合物的水解反应到实验结束的120 d时仍略有增加。SP二元复合体系中聚合物的水解度在30 d后基本不变,大约为31%,这是由于所用的聚合物为抗盐聚合物,聚合物分子链上分布有少量的疏水基,可与KPS表面活性剂的疏水基形成共胶束,在空间上形成位阻,起着保护酰胺基的作用,因此表面活性剂的存在阻止了聚合物的进一步水解。另外由于负电荷的同性相斥,聚合物链上的羧基 $-\text{COO}^-$ 对 OH^- 有排斥作用,阻止更多的酰胺基受 OH^- 的攻击而水解,结果使水解反应速率变慢,水解度随老化时间延长变化平缓。在ASP三元体系中,NaOH的存在显著促进了聚合物的水解,水解反应速率变快,恒温30 d后水解反应仍继续进行,120 d实验结束时水解度达到37%,水解反应仍未达到平衡。

与蒸馏水配液的化学剂体系相比,用油田产出水配制的聚合物溶液、SP二元复合驱溶液和强碱ASP三元复合驱溶液在老化过程出现明显的差别,聚合物在相同时间段的水解度要高出两个百分点。说明在七中区油藏水质环境下聚合物的水解速率比在蒸馏水中更快,其原因是油田产出水呈弱碱性,此外还含有的二价阳离子 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 与聚合物分子链上的羧基 $-\text{COO}^-$ 相结合,可促进分子链上酰胺基的水解反应^[9-11]。从图2还可以看出,在油田产出水中表面活性剂KPS对抗盐聚合物水解反应的抑制作用明显。

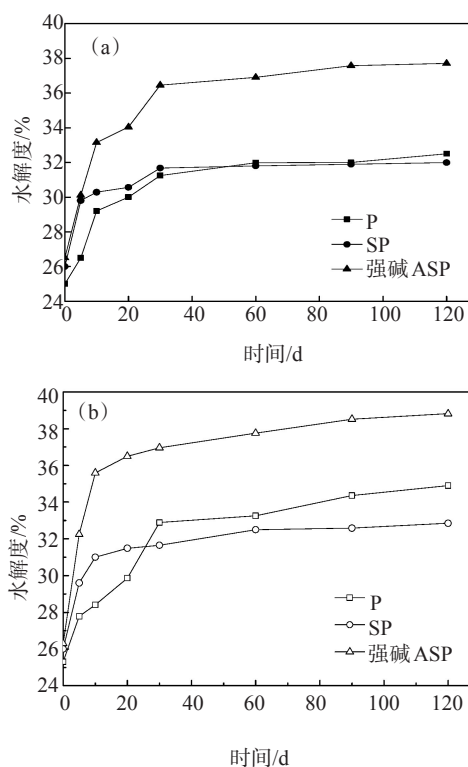


图2 用蒸馏水(a)和油田产出水(b)配制的溶液中聚合物水解度随老化时间的变化(34 $^{\circ}\text{C}$)

2.2 温度和碱型对聚合物水解的影响

分别在40、60、80 $^{\circ}\text{C}$ 下,弱碱和强碱ASP三元复合驱溶液中聚合物的水解度随老化时间的变化见图3。随着温度的升高,无论是实验初期还是实验90 d结束时的聚合物水解反应速率加快。温度越高,聚合物分子在溶液中运动速率越快,使得酰胺基团更容易受到羟基 OH^- 攻击而水解。在40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,用油田产出水配制的聚合物溶液与分别用蒸馏水和油田产出水配制的弱碱型 Na_2CO_3 的三元复合体系中,在90 d内的各时间段聚合物的水解度均比较接近,油田产出水和 Na_2CO_3 对聚合物的水解反应促进作用基本相同,说明40 $^{\circ}\text{C}$ 及以下温度开展弱碱ASP三元复合驱较为有利。而对应的分别采用蒸馏水和油田产出水配制的强碱ASP三元复合驱溶液中聚合物的水解度有明显的差别,当配液用水为油田产出水时,由于盐的作用使得聚合物分子的水化程度降低,聚电解质的双电层受到压缩,聚合物分子在盐水中较为卷曲,受到 OH^- 攻击而水解的几率反而降低了。聚合物在蒸馏水中的水解度反而更高,因为在蒸馏水中聚合物分子水化溶解更为充分,分子链更加舒展,受到 OH^- 攻击而水解的

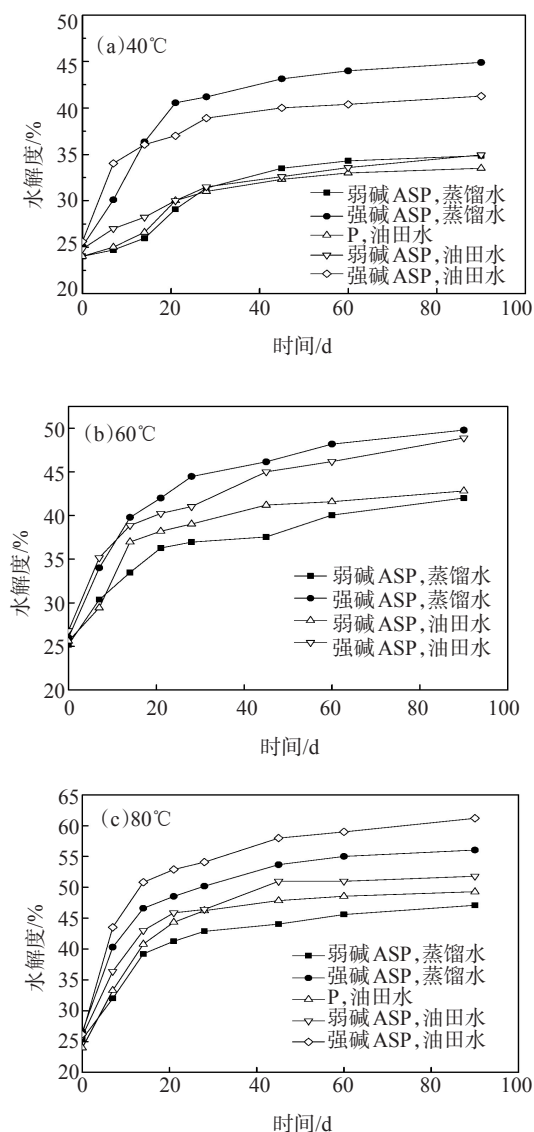


图3 聚合物在不同温度条件下水解度与老化时间关系

几率增大,此时含有弱碱 NaHCO_3 的油田产出水对聚合物水解反应的促进作用就显现不出来。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,聚合物水解反应规律出现反转。

对于弱碱 ASP 三元复合驱溶液, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下在蒸馏水中聚合物水解度比在油田水中的稍高一些,当温度升高到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$,在油田水中的聚合物水解度比在蒸馏水中的高,油田水对聚合物水解的促进作用随温度的升高愈加明显,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时 30 d 后油田水对聚合物水解的促进作用超出弱碱 Na_2CO_3 在蒸馏水的作用,所以 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下开展弱碱 ASP 三元复合驱比较适宜。

对于强碱 ASP 三元复合驱溶液,当温度为

$40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在油田水中的聚合物水解度比在蒸馏水中的低,但随温度的升高二者的差距缩小,而温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时在油田水中的聚合物水解度比在蒸馏水中的高,显现出油田水对聚合物水解反应的促进作用。总之,对强碱 ASP 三元复合驱溶液而言,油藏温度是个重要的约束条件,宜选用温度 $\leq 40\text{ }^\circ\text{C}$ 的目标油藏。

2.3 岩心砂对聚合物水解度的影响

2.3.1 在蒸馏水中的影响

为了模拟地层条件,选用实验温度为 $34\text{ }^\circ\text{C}$,但是剔除了油田水的影响,也是为了作对照。图4是用蒸馏水配制的聚合物 P 溶液、SP 二元复合驱溶液和强碱 ASP 三元复合驱溶液与岩心砂按液固比 10:1 混合后聚合物水解度随老化时间的变化情况。在岩心砂存在的情况下,在蒸馏水中,聚合物 P 溶液、SP 二元复合驱溶液和强碱 ASP 三元复合驱溶液中聚合物的水解反应情况与在油田产出水中的[图2(b)]相似,而与在蒸馏水中的结果[图2(a)]有较大差别,这可能与新疆克拉玛依露头砂含有一定量的盐有关。强碱 NaOH 对露头砂具有很强的溶蚀作用,使砂子的表面负电荷增加,由于聚合物也是带负电的,两者产生排斥作用,低水解度聚合物更容易被吸附,所以从表象上看水解度相对增加了。

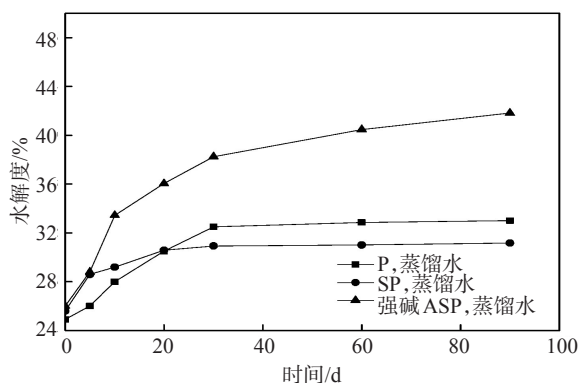


图4 聚合物在含有岩心砂的蒸馏水条件下水解度与老化时间的关系

2.3.2 在油田产出水中的影响

用油田产出水配制的聚合物 P 溶液、弱碱 ASP 三元复合驱溶液和强碱 ASP 三元复合驱溶液与岩心砂按液固比 10:1 混合后聚合物水解度随老化时间的变化情况见图5。岩心砂对强碱 ASP 三元复合驱溶液中聚合物的水解反应没有显著的影响。无

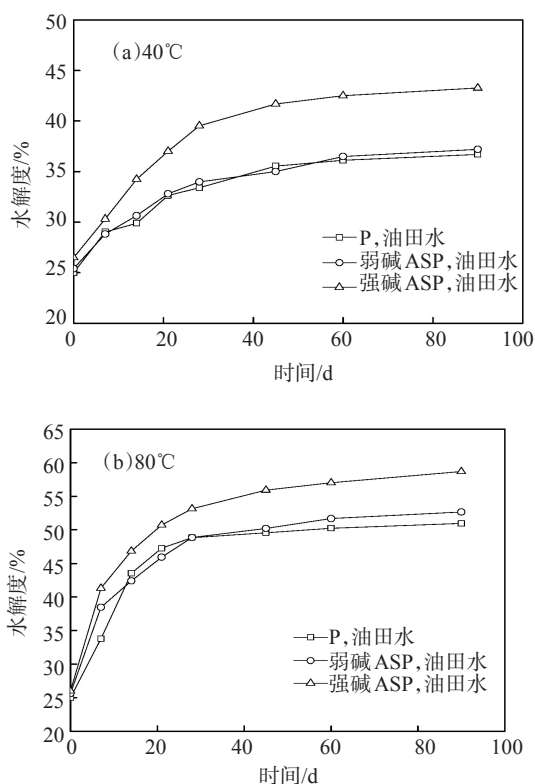


图5 聚合物在含有岩心砂的油田产出水条件下水解度与老化时间的关系

论在 40 °C 下还是在 80 °C, 聚合物溶液和弱碱 ASP 三元复合驱溶液中聚合物水解反应速率相近, 后者略高, 而强碱 ASP 三元复合驱溶液的明显高于这两者。但是温度从 40 °C 升至 80 °C, 聚合物 P 溶液、SP 二元复合驱溶液和强碱 ASP 三元复合驱溶液中的聚合物水解度更接近, 再次说明温度是影响聚合物水解度的重要因素。

3 结论

高效液相色谱法可测定化学驱体系微量聚合物水解度, 具有样品处理简单、用量少、测量迅速、抗干扰强等优点, 满足化学复合驱中 HPAM 水解反应及水解度的变化规律研究的需要。

克拉玛依七中区油田产出水对聚合物的水解

作用有明显的促进作用, 温度越高, 这种作用愈加显著。温度越高水解反应越快, 强碱 ASP 三元复合驱体系中聚合物水解反应速率明显快于弱碱 ASP 三元复合驱体系的。

克拉玛依油田克下组油藏露头砂对聚合物的水解反应没有显著的影响。在碱(无论是强碱 NaOH 还是弱碱 Na_2CO_3)存在的情况下, 当温度大于 60 °C 后聚合物的水解反应明显加速, 因此在 60 °C 以上油藏要谨慎开展含 HPAM 的三元化学复合驱, 而且尽量避免使用强碱。对于 ASP 三元复合驱体系宜用于温度 ≤ 40 °C 的目标油藏。

参考文献:

- [1] LAKE L W. 提高石油采收率的科学基础[M]. 李宗田, 侯高文, 赵百万, 译. 石油工业出版社, 1992, 233-251.
- [2] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 化学工业出版社, 1998, 10-11.
- [3] 由庆, 王业飞, 任焯, 等. 聚合物驱产出液中聚合物分子量和水解度的准确测定[J]. 石油钻采工艺, 2005, 27(2):32-34.
- [4] 孔柏岭, 余月明, 崔运成, 等. 不同水质及双河注入清水中聚丙烯酰胺水解度的测量[J]. 河南石油, 1999, 13(2): 23-25.
- [5] 中国石油天然气集团公司标准化委员会. 驱油用部分水解聚丙烯酰胺技术规范: Q/SY 119—2014[S]. 北京:石油工业出版社, 2014.
- [6] 孔柏岭. 聚丙烯酰胺的高温水解作用及其选型研究[J]. 西南石油学院学报, 2000, 22(1):66-69.
- [7] 韩杰, 孔柏岭, 吕小华. 不同油藏温度条件下 HPAM 水解度与黏度变化规律[J]. 油田化学, 2006, 23(3):235-238.
- [8] 陈权生, 岳新建, 栾和鑫, 等. 油气田化学驱产出液中部分水解聚丙烯酰胺水解度的测定方法: CN 202010366287.5 [P]. 2020-08-28.
- [9] MORADI-ARAGHI A, DOE P H. Stability of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures [C]// Annual Society of Petroleum Engineers of AIME technical conference. Houston, TX, USA, Sep 16, 1984.
- [10] SERIGHT R S, CAMPBELL A R, MOZLEY P S. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations[J]. SPE J, 2010(2): 341-348.
- [11] 包太木, 周营营, 陈庆国. 部分水解聚丙烯酰胺稳定性的影响因素. 化工进展 2011, 30 (s1): 230-234.

(下转第 535 页。to be continued on p.535)

(formation temperature) and 3000 r/min rotation speed, the crude oil and water are completely emulsified at water cut of 40% and 50%, and water-in-oil emulsion (W/O) was formed, the average particle size of the emulsion was 1.905 μm and 1.487 μm , and the interfacial tension was 23.93 mN/m and 18.89 mN/m, respectively. The relaxation time and self-diffusion coefficient of the emulsion with 40% and 50% water content were the smallest, the relaxation time and self-diffusion coefficient of the emulsion with 60% water content was the second, while the relaxation time and self-diffusion coefficient of emulsion with 70% water content were the largest. When the moisture content was 40%—50%, the emulsion was the most stable. Combined with NMR technology, the smaller the average particle size of the emulsion, the higher the emulsion viscosity, the lower the interfacial tension, the smaller the relaxation time and self-diffusion coefficient, the better the emulsification effect.

Keywords: *thick oil; interfacial tension; nuclear magnetic resonance; self-emulsification; stability*

(上接第 528 页。continued from p.528)

Investigation of Hydrolysis Degree of HPAM in Chemical Combination Flooding System by Using HPLC

CHEN Quansheng^{1,2,3}, LUAN Huoxing^{1,2,3}, XU Chongjun^{1,2,3}, GUAN Dan^{1,2,3}, QUE Tingli^{1,2,3}, MAIMAITI Patiguli^{1,2,3}, SHAO Hongzhi^{1,2,3}

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

Abstract: The amide groups in the polymer (partially hydrolyzed Polyacrylamide and its derivatives) used in chemical combination flooding are liable to be hydrolyzed and their properties changed, resulting in reducing the effect of chemical flooding. A rapid high-performance liquid chromatography method for the determination of the degree of hydrolysis of polymers in trace samples of chemical flooding systems was described. It was used to study the variations of polymer hydrolysis degree in chemical flooding system under different conditions. Experimental results showed that methods could be applied for determination of hydrolysis of polymers in trace sample of chemical flooding, hydrolysis of polymers in the environment of reservoir was affected by connate water, alkali type of chemical combination flooding system, temperature and other factors. The degree of hydrolysis of the polymer prepared with distilled water at 34 °C could be obviously detected, oilfield water of NaHCO₃ water-type could promote the hydrolysis of polymers. The rate of hydrolysis reaction in chemical flooding system was in turn: strong base (NaOH) systems > weak base (Na₂CO₃) systems > base free systems. The degree of hydrolysis of polymers in various systems increased continuously during the 90 days of experiment when the temperature was above 60 °C, the degree of hydrolysis of polymers in strong base system was close to 60% after aged for 90 days.

Keywords: *high performance liquid chromatography; chemical combination flooding; polyacrylamide; hydrolysis degree; oilfield connate water*