文章编号：1000-4092（2019）04-672-05

渤海SZ 36-1油田注聚井聚合物吸附规律*

符扬洋[1]，邹 剑[1]，张 璐[1]，刘义刚[1]，郭布民[2]，袁 征[2]，杨红斌[3]

（1. 中海石油（中国）有限公司天津分公司，天津300459；2. 中海油田服务股份有限公司，天津300459；3. 中国石油大学（华东）石油工程学院，山东 青岛266580）

摘要：聚合物在地层孔隙中的吸附滞留会导致岩心渗透率下降甚至出现堵塞，本文针对渤海SZ 36-1油田聚合物驱井用的疏水缔合聚合物AP-P4，利用紫外分光光度计，在建立了聚合物溶液吸光度标准曲线基础上，探究了聚合物浓度、砂砾粒径、剂砂比以及温度对其静态吸附的影响规律；通过测试岩心损害率得到聚合物动态滞留规律。研究结果表明，疏水缔合聚合物AP-P4的静态吸附量随注入聚合物浓度的增加，砂砾粒径的减小及剂砂比的增大而增大，随温度的升高，吸附量逐渐减少；岩心损害率随岩心渗透率的减小而增大，随聚合物浓度的增大而增大，渗透率为161×10^{-3} μm^{2}的岩心经2000 mg/L的AP-P4溶液驱后损害率高达99.58%，说明疏水缔合聚合物AP-P4在岩心内发生了严重的吸附滞留，造成岩心渗透率明显下降。图7表4参15

关键词：渤海油田；疏水缔合聚合物；静态吸附；动态滞留

中图分类号：TE357.46 **文献标识码**：A **DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.020

聚合物驱作为高含水油田的一项重要提高采收率技术，在海上和陆上油田均被广泛应用。聚合物注入油藏后可降低水相渗透率，调整注水井吸水剖面，从而扩大注入流体的波及体积，改善驱油效果[1]。然而，聚合物的高黏特性和聚合物在地层孔隙中吸附捕集等作用，易造成聚合物在地层中滞留，导致聚合物驱注入压力上升，注入量下降；另一方面，在高温、高压、复杂的生物及化学条件下，聚合物易发生变性沉积而形成堵塞物，也会造成注入压力上升、聚合物溶液注入量下降。目前，虽然国内针对此问题进行了大量研究，但注聚井堵塞仍是聚合物驱油田普遍存在的难题，且具有区域性和特殊性[2]。渤海SZ 36-1油田聚合物驱井用的聚合物为疏水缔合聚合物AP-P4，与其他油田应用的改性水解聚丙烯酰胺有很大的不同，它具有黏度高、溶解性略差、溶液中存在缔合结构等特性[3]。针对疏水缔合聚合物的吸附及滞留问题，本文通过室内实验研究了聚合物在不同影响因素下的静态吸附规律，以及不同岩心渗透率和聚合物浓度下的动态滞留规律，并系统阐述了其吸附滞留机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

疏水缔合聚合物AP-P4，固含量94.6%、平均相对分子质量943.72×10^4、水解度33.78%，四川光亚科技股份有限公司；天然岩心砂砾（150～830 μm），SZ36-1 X井岩心；SZ 36-1油田地层水，矿化度为8460.64 mg/L，离子质量浓度（单位mg/L）：Na^++K^+ 2795.94、Ca^{2+} 236.78、Mg^{2+} 108.62、SO_4^{2-} 455.60、HCO_3^- 3595.19、Cl^- 4668.51；人造岩心，尺寸Φ2.5 cm×30.0 cm，富桥岩心有限公司。

DHZ-50-180型化学驱模拟实验装置，南通华兴石油仪器有限公司；721型紫外分光光度计，上海美普达仪器有限公司。

* 收稿日期：2019-01-22；修回日期：2019-06-19。

基金项目：国家自然科学基金资助项目“低浓度两亲聚合物驱油体系增效方法与机理研究”（项目编号51774309）。

作者简介：符扬洋（1988–），男，工程师，西南石油大学油气田开发工程专业硕士（2015），从事采油工程技术研究工作，通讯地址：300459天津市滨海高新区塘沽海洋科技园海川路2121号，E-mail：zhonghaiyou2018@126.com。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物静态吸附实验

利用地层水配制质量浓度2000 mg/L的AP-P4聚合物溶液,按照剂砂比1 mL∶1 g将聚合物溶液和岩心砂砾加入锥形瓶内,混合均匀后在60°C下恒温放置24 h,期间震荡使聚合物与岩心砂砾充分接触。离心后取上层清液稀释10倍,使用紫外分光光度计测其吸光度,根据吸光度标准曲线读取其浓度[4]。最后,通过式(1)计算聚合物在砂砾上的吸附量。

$$Cs=\frac{V(C_0-C_t)}{m} \qquad (1)$$

其中,Cs—砂子吸附量,mg/g;C_0—吸附前AP-P4的初始质量浓度,mg/L;C_t—吸附后AP-P4的质量浓度,mg/L;V—AP-P4溶液的体积,L;m—砂子的质量,g。

1.2.2 聚合物动态滞留实验

通过测试岩心损害率来表征AP-P4聚合物溶液对岩心的伤害,以探究聚合物在岩心孔隙喉道中的吸附滞留规律。具体实验步骤如下:①岩心称干重,饱和地层水,计算孔隙度及初始渗透率K_0;②向岩心中注入质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液至压力稳定;③后续水驱至注入压力稳定,测试渗透率K_t,按照式(2)计算岩心损害率。

$$S=(K_0-K_t)/K_0\times100\% \qquad (2)$$

其中,S—岩心损害率,%;K_0—岩心的初始渗透率,$10^{-3}\ \mu m^2$;K_t—岩心吸附聚合物后的渗透率,$10^{-3}\ \mu m^2$。

2 结果与讨论

2.1 聚合物静态吸附规律

低浓度聚合物溶液的浓度与其吸光度有较好的线性关系[4],首先绘制了实验用聚合物的吸光度标准曲线,然后借助吸光度标准曲线得到了不同吸光度下的聚合物浓度,最后得到渤海油田聚合物在砂砾表面吸附规律。

2.1.1 聚合物的标准吸光度曲线

分别配制质量浓度为50、100、150、200和250 mg/L的AP-P4溶液,放置24 h后利用紫外分光光度计测量其吸光度(3次测量求平均值),以蒸馏水空白作为参比。不同浓度的AP-P4溶液吸光度见图1。由图1可知,质量浓度50～250 mg/L的AP-P4溶液的吸光度随着浓度的增加而增大,且有较好的线性关系,经拟合得到AP-P4聚合物标准吸光度曲线方程为:y=42.992x。

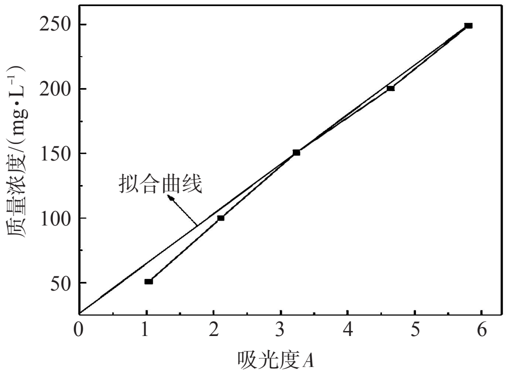

图1　AP-P4溶液的标准吸光度曲线(60°C)

2.1.2 聚合物浓度对吸附量的影响

质量浓度400～2400 mg/L的AP-P4聚合物溶液在岩心沙砾(150 μm)表面的吸附量见图2,剂砂比1 mL∶1 g。由图2可知,聚合物吸附量随浓度的增加而增大。由于岩石表面带负电,而AP-P4分子链上的—$CONH_3^+$(R基团)带正电,因此AP-P4分子可通过静电作用吸附在岩石表面;此外,AP-P4分子上的—NH_2还可以通过与岩石表面的羟基形成氢键而吸附。

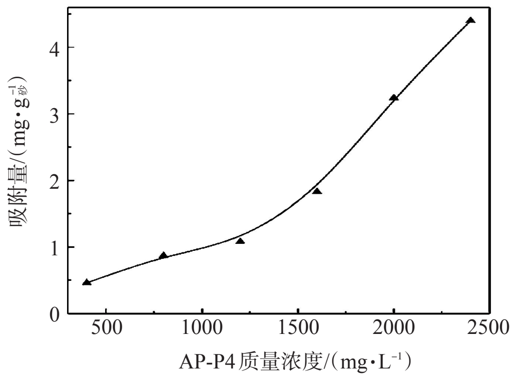

图2　聚合物浓度与吸附量的关系曲线(60°C)

AP-P4在砂岩表面的吸附机理见图3。当聚合物浓度较低时,AP-P4由于静电引力作用和氢键作用以单分子层的形式吸附在砂砾表面,吸附量较小。随着聚合物浓度的增大,单位体积溶液中聚合物分子的含量增加,聚合物分子在砂砾表面吸附的几率增大,吸附量增加;其次,当聚合物浓度较高时,聚合物可以通过疏水缔合作用吸附在聚合物表面,相当于间接地吸附在砂砾表面上,从而形成多

分子层的吸附[5],故而吸附量增大。

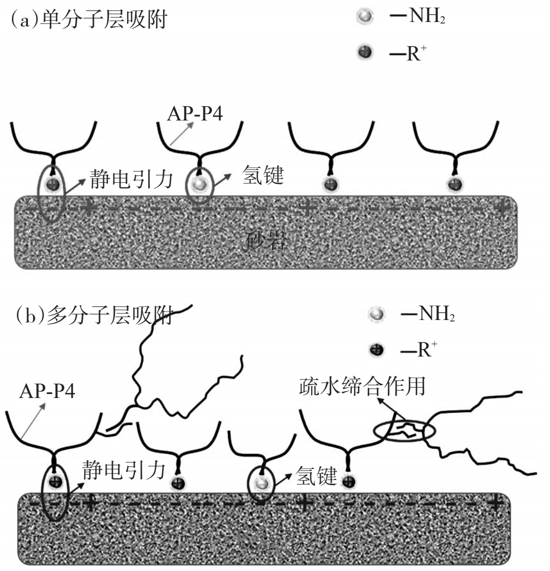

图3 AP-P4在砂岩表面的吸附机理

2.1.3 砂砾粒径对吸附量的影响

将质量浓度2000 mg/L的AP-P4溶液按照剂砂比1 mL∶1 g分别与粒径380～830、180～250和150 μm的天然岩心砂砾混合,砂砾粒径对聚合物吸附量的影响见表1。由表1可知,吸附量随着砂砾粒径的减小而增大,这主要是因为砂砾粒径减小,其总表面积增大,砂砾表面对聚合物分子的捕集点增加,单位质量砂砾吸附量增大。

表1 砂砾粒径对聚合物吸附量的影响(60°C)

砂砾粒径/μm	吸附量/(mg·g$_{砂}^{-1}$)
380～830	2.04
180～250	2.53
150	3.42

2.1.4 剂砂比对吸附量的影响

将质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液与岩心砂砾(150 μm)分别按1∶1、1.25∶1、1.5∶1、1.75∶1、2∶1的剂砂比混合,剂砂比对聚合物吸附量的影响如表2。由表2可知,当剂砂比小于1.5∶1时,吸附量随剂砂比的增大迅速增加;当剂砂比大于1.5∶1时,吸附量随剂砂比的增大而缓慢增加,砂砾表面吸附量接近饱和[7]。

表2 剂砂比对聚合物吸附量的影响(60°C)

剂砂比	吸附量/(mg·g$_{砂}^{-1}$)
1∶1	3.29
1.25∶1	5.35
1.5∶1	7.86
1.75∶1	8.12
2∶1	8.65

2.1.5 温度对吸附量的影响

将质量浓度为2000 mg/L的聚合物溶液与岩心砂砾(150 μm)按1∶1的剂砂比混合,测试温度对吸附量的影响如图4。由图4可知,聚合物的吸附量随着温度的升高而降低。主要是因为:①温度升高,疏水基团的热运动加剧,改变了疏水基周围的冰山结构,削弱了疏水缔合作用;②温度升高,亲水基团的水化作用被消弱,聚合物分子无序化程度增大;③吸附过程为放热过程,温度的升高使得吸附变得困难,吸附量减少[4-7]。在近井地带,温度变化明显且温度较低,聚合物易被地层吸附。

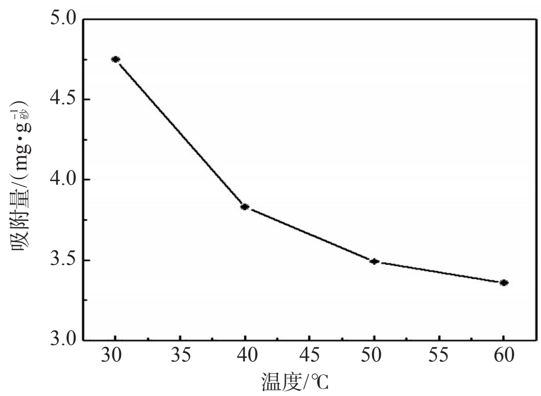

图4 温度对聚合物吸附量的影响

2.2 聚合物动态滞留规律

2.2.1 岩心渗透率的影响

聚合物在岩心中的滞留量为孔隙喉道中的捕集量及砂砾表面的吸附量之和,通过测试聚合物对岩心的损害率可间接表征聚合物动态滞留量。在60°C下,以0.2 mL/min速率分别向3根不同渗透率的岩心注入质量浓度2000 mg/L的AP-P4溶液,聚

表3 AP-P4溶液的注入对不同渗透率岩心的损害情况

岩心编号	孔隙体积/mL	孔隙度/%	渗透率K_0/(10^{-3} μm^2)	渗透率K_i/(10^{-3} μm^2)	损害率/%
1	22	14.947	161.36	0.677	99.58
2	24	16.306	291.35	3.993	98.63
3	28	19.020	395.03	6.686	98.30

合物对岩心的损害率见表3。不同渗透率岩心中聚合物溶液注入压力随注入体积变化见图5。从图5可以看出，水驱时，注入压力基本不变；聚合物驱时，注入压力开始上升，注入5 PV聚合物溶液后，压力值基本稳定；后续水驱时，压力开始下降，最终达到稳定。对于渗透率为161×10^{-3} μm^2的岩心，聚合物驱压力高达11.2 MPa，且后续水驱注入压力也稳定在较高值（3.7 MPa），岩心渗透率降至0.677×10^{-3} μm^2，岩心损害率高达99.58%，所以2000 mg/L的AP-P4溶液在低渗透岩心中发生了严重的吸附滞留，导致岩心渗透率大幅度下降。另外，两根渗透率分别为291.35×10^{-3} μm^2和395.03×10^{-3} μm^2的岩心的损害率分别为98.63%、98.30%，说明聚合物在其中也发生了吸附滞留。岩心渗透率越低，经聚合物驱后，岩心损害率越大，聚合物吸附滞留量越大，越容易造成堵塞。

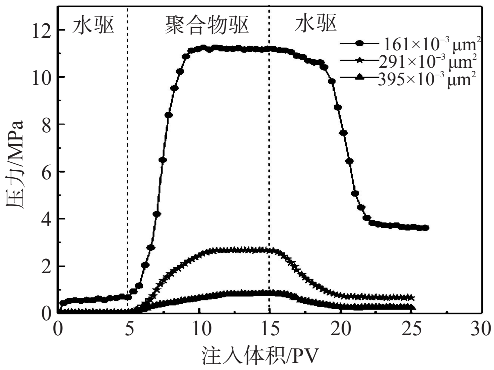

图5　不同渗透率岩心中的注入压力随注入体积变化

根据上述聚合物静态吸附规律可知，在注入聚合物溶液过程中，由于静电作用和氢键作用，聚合物不可避免地会吸附在地层岩石表面，堵塞孔隙喉道，造成渗透率下降。聚合物分子通过主链的物理缠绕以及疏水链的疏水作用形成无规则线团，当其直径大于孔喉直径时，就会滞留卡堵在孔喉处形成堵塞[8-10]。当渗透率较低时，岩心孔喉直径较小，聚合物滞留量就会增大，最终导致岩心损害率升高。所以，储层岩石孔隙结构对聚合物动态吸附和机械捕集有很大影响，而聚合物的捕集滞留作用是造成注聚井堵塞的主要原因之一。

2.2.2　聚合物浓度的影响

在60°C下，以0.2 mL/min速率分别向3根渗透率接近的岩心注入质量浓度分别为500、1000和2000 mg/L的AP-P4溶液，聚合物对岩心的损害率见表4。不同浓度聚合物溶液注入压力随注入体积变化见图6。

表4　注入不同浓度聚合物溶液对岩心的损害率

岩心编号	聚合物浓度/（mg・L^{-1}）	孔隙度/%	渗透率K_0/（10^{-3} μm^2）	渗透率K_i/（10^{-3} μm^2）	损害率/%
4	500	15.966	285.63	38.577	86.49
5	1000	16.985	295.87	17.768	93.99
6	2000	16.306	291.35	3.993	98.63

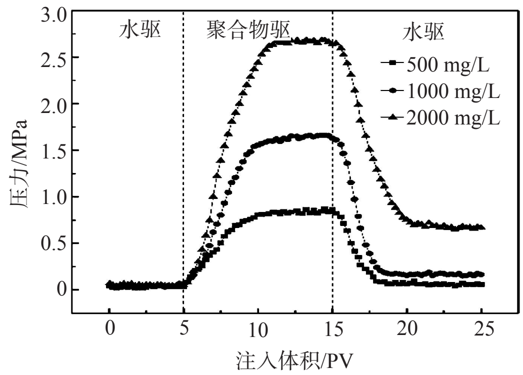

图6　不同浓度聚合物溶液在岩心中的注入压力随注入体积变化

岩心水驱时，注入压力基本不变，仅出现小幅度波动；聚合物驱时，注入压力开始上升，然后达到稳定值；继续水驱后，压力开始下降，最终稳定后的注入压力比初始压力高。当聚合物浓度较低时，岩心的最终注入压力升高幅度不大，岩心损害率为86.49%；随着聚合物浓度的增大，岩心的最终注入压力逐渐升高，岩心损害率也逐渐增大。

综合以上，对于一定渗透率的岩心，经不同浓度聚合物驱后，聚合物浓度越大，岩心损害率越大，聚合物吸附量越大，岩心越容易造成堵塞。原因主要是：①聚合物浓度对聚合物动态吸附和机械捕集有很大影响，聚合物溶液浓度越大，在岩心砂砾表面越容易发生机械捕集作用，在捕集点滞留的分子数增加，吸附滞留量增加[11]；②随着聚合物浓度的增大，水溶液中发生分子间缔合的疏水缔合聚合物分子逐渐增加，通过疏水基的缔合作用而间接地吸附在各矿物的表面[12-13]，发生多分子层吸附，导致吸附量逐步增加；③聚合物溶液浓度越大，黏度越大，聚合物分子的分子链彼此缠结，更易带动黏土颗粒一起运移[14]，造成堵塞；④随着聚合物浓度的增大，聚合物水动力学直径增大[15]，更易在较小的孔隙喉

道内发生滞留。聚合物在地层中的动态滞留会减小储层的孔喉尺寸，使渗流孔道变窄，甚至完全堵塞孔道、导致地层的吸液能力显著下降，加剧注入压力上升和注入量降低的趋势。

3 结论

随着注入AP-P4聚合物浓度的增加、砂砾粒径的减小及剂砂比的增大，AP-P4分子通过静电引力、氢键作用以及疏水缔合作用而吸附在砂砾表面的量增大；随温度的升高，砂砾表面的聚合物静态吸附量逐渐减少；近井地带的聚合物浓度相对较高、温度相对较低，更易发生堵塞。

聚合物溶液浓度一定时，岩心渗透率越低，聚合物大分子更容易在孔隙喉道捕集和滞留，引起严重的孔隙堵塞，岩心损害率越高；岩心渗透率一定时，聚合物浓度的增大会形成更致密的三维网络结构，增加聚合物分子在多孔介质中的滞留量，造成更严重的堵塞。

参考文献：

［1］ 武明鸣，赵修太，邱广敏，等. 驱油聚合物水溶液黏度稳定剂的研究［J］. 石油钻采工艺，2005(3)：38-40.

［2］ 张红军，王文军，张永春. 注聚井注入状况诊断方法研究［J］. 大庆石油地质与开发，2002(2)：46-48.

［3］ 宋爱莉，孙林，朱洪庆，等. SZ 36-1油田缔合聚合物驱堵塞物形成机理分析［J］. 石油钻采工艺，2011，33(1)：83-87.

［4］ 孟中华，刘平礼，吴媛媛，等. 聚合物的静态吸附机理研究［J］. 石油天然气学报，2010，32(6)：315-318.

［5］ 曾明友. 海上油田注聚井高效解堵技术研究［D］. 成都：西南石油大学，2013，26-28.

［6］ 张磊. 两亲聚合物/表面活性剂在岩石矿物上的吸附滞留特性研究［D］. 中国石油大学(华东)，2013，28-35.

［7］ 魏举鹏，曹宝格，李华斌，等. 疏水缔合聚合物三元复合体系的静动态吸附行为［J］. 钻采工艺，2005，28(6)：82-85.

［8］ 施雷庭. 疏水缔合聚合物在多孔介质中的缔合研究［D］. 成都：西南石油学院，2003，27-30.

［9］ 陈铁龙，蒲万芬. 聚合物应用评价方法［M］. 北京：石油工业出版社，1996：15-50.

［10］ 陈华兴，高建崇，唐晓旭，等. 绥中36-1油田注聚井注入压力高原因分析及增注措施［J］. 中国海上油气，2011，23(3)：189-192.

［11］ 胡靖邦，李学军，韩成林. 部分水解聚丙烯酰胺在多孔介质中的动态吸附规律研究［J］. 油田化学，1991(4)：320-324.

［12］ 李强，康晓东，姜维东，等. 疏水缔合聚合物储层动态滞留规律及其影响因素——以渤海A油田油藏条件为例［J］. 西安石油大学学报(自然科学版)，2018，33(5)：90-94.

［13］ 吕凯，戴彩丽，张若然，等. 疏水缔合聚合物在地层多孔介质吸附特性研究［J］. 油田化学，2010，27(4)：391-394.

［14］ XIE Kun，LU Xiangguo，LI Qiang，et al. Analysis of reservoir applicability of hydrophobically associating polymer［J］. SPE J，2016，21(1)：1-9.

［15］ 严文瀚，刘卫东，罗莉涛，等. 聚合物溶液的水动力学尺寸研究［J］. 科学技术与工程，2014，14(33)：182-185.

Adsorption Law of Polymer in Injection Well of Bohai SZ 36-1 Oilfield

FU Yangyang[1]，ZOU Jian[1]，ZHANG Lu[1]，LIU Yigang[1]，GUO Bumin[2]，YUAN Zheng[2]，YANG Hongbin[3]

(*1. Tianjin Branch of CNOOC (China) Co. Ltd.，Tianjin 300459，P R of China；2. China Oilfield Services Limited，Tianjin 300459，P R of China；3. School of Petroleum Engineering，China University of Petroleum (East China)，Qingdao，Shandong 266580，P R of China*)

Abstract: Adsorption retention of the polymer in the pores of the formation can lead to a decrease of the core permeability or even blockage. For the hydrophobic association polymer (AP-P4) used in the polychlorination well of Bohai SZ 36-1 oilfield，the basis of the absorbance standard curve of polymer solution was established by using ultraviolet spectrophotometer，and the effects of polymer concentration，grain size of gravel，agent sand ratio and temperature on static adsorption were investigated. By testing the core damage rate，the dynamic retention law of core permeability and polymer concentration was obtained. The results showed that the static adsorption amount of hydrophobically associating polymer increased with the increase of the concentration of injected polymer，the decline of the grain size of gravel and the increase of ratio of solution to sand. With the increase of temperature，the adsorption amount decreased gradually. The core damage rate increased with the decrease of core permeability and the increase of the polymer concentration. The damage rate of the core with permeability of 161×10^{-3} μm^2 after flooding with 2000 mg/L AP-P4 solution was as high as 99.58%，which indicated that the hydrophobic associating polymer AP-P4 had serious adsorption retention in the core and resulted in the obvious decline of the core permeability.

Keywords: *Bohai oilfield；hydrophobic association polymer；static adsorption；dynamic retention*