

文章编号:1000-4092(2020)01-109-06

适用于含聚回注水的疏水缔合聚合物的综合性能*

阙庭丽,关丹,焦秋菊,帕提古丽·麦麦提

(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)

摘要:新疆油田化学驱采用高矿化度含聚回注水作为注入水。研究了含聚回注水配制的普通聚合物HPAM和疏水缔合聚合物KYPAM的增黏性、流变性、黏弹性、长期稳定性、不可及孔隙体积(IPV)和驱油性能。研究结果表明:KYPAM具有特殊的空间网状结构,在含聚污水中具有更好的增黏性、流变性、黏弹性;在含聚回注水中KYPAM的抗老化能力好于HPAM,经过90 d的老化后,质量浓度1500 mg/L的KYPAM溶液的黏度保留率为81.4%,而HPAM溶液的只有40.2%;在渗透率 $150 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 左右岩心中,质量浓度为1500 mg/L的KYPAM溶液的IPV为19.6%,而HPAM溶液的IPV为22.1%,KYPAM启动相对小孔喉的能力比HPAM高;在渗透率 $150 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 左右的人造砾岩岩心中,水驱后注入0.5 PV的浓度为1200、1500 mg/L的聚合物溶液,KYPAM的驱油效率比HPAM的高2%~3%。图11表5参19

关键词:疏水缔合聚合物;含聚回注水;黏度;长期稳定性;驱油效率

中图分类号:TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.019

0 前言

化学驱是提高原油采收率的重要手段^[1]。随着化学驱规模的不断扩大,每年都会产生大量的含有聚合物的污水。将含有聚合物的污水作为回注水(以下简称含聚回注水)应用于化学驱配液不仅可以节省大量清水资源,而且可以减少回注水外排造成的环境污染。含聚回注水与清水、水驱回注水的性质差异较大,在一定程度上会影响聚合物的性能。三次采油所采用的聚合物主要是部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),由于HPAM是单一线性结构,在回注水中的增黏性能较差^[2-3],为了获得较好的黏度,往往采用清水配制母液^[4-5],并提高聚合物注入浓度,这增大了地面操作费用。因此,寻找可以直接采用含聚回注水配制的新型聚合物具有重要的意义。近20年来国内外开展了HPAM改性实验,改性聚合物主要有梳型聚合物,疏水缔合聚合物,超

支化缔合聚合物等^[6-7]。为了考察改性聚合物在含聚回注水中的性能,提高聚合物在回注水中的适用性,针对新疆油田A井区油藏条件,选用三次采油污水站经过处理的外输水作为含聚回注水,在原有评价和表征方法的基础上,研究了HPAM和疏水缔合聚合物KYPAM在含聚回注水中的增黏性、流变性、黏弹性、长期稳定性和驱油性能,为后续新疆油田A井区采用含聚回注水直接配制驱油体系提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),相对分子质量 1.47×10^7 ,固含量90.68%,水解度22.76%,北京恒聚化工集团有限责任公司;疏水缔合聚合物KYPAM,相对分子质量 1.62×10^7 ,固含量为88.65%,水解度26.76%,疏水基含量0.2%,北京恒聚化工集团有限

* 收稿日期:2019-03-16;修回日期:2019-10-02。

作者简介:阙庭丽(1986-),女,工程师,新疆大学应用化学专业硕士(2012),主要从事提高采收率方面的研究,通讯地址:834000 新疆克拉玛依市克拉玛依区准葛尔路32号实验检测研究院采收率研究所,电话:0990-6880118, E-mail: quetingli1986@petrochina.com.cn。

责任公司。原油和产出水取自新疆油田A井区,平均油藏温度为43℃,油藏温度条件地面脱气原油的黏度为17 mPa·s,产出水矿化度为12632 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L):Na⁺+K⁺ 4432.9、Ca²⁺+Mg²⁺ 58.7、CO₃²⁻ 223、HCO₃⁻ 2285.7、Cl⁻ 4989.3、SO₄²⁻ 42.6,使用前用滤纸过滤除去机械杂质和不溶物;人造砾岩岩心,尺寸φ3.8 cm×30 cm, φ2.5 cm×5.5 cm,渗透率为100×10⁻³~200×10⁻³ μm²。

Haake Mars II型旋转流变仪,德国HAAKE公司;MA100型水分测定仪,北京satorius公司;EURO-STAR型高速搅拌器,德国IKA公司;KS 4000i CS25型控温摇床,德国IKA公司;OKFKJ-200型安瓿瓶熔封机,沃克能源公司;MacroMR12-150H-I型大口径核磁共振分析与成像系统,纽迈电子科技有限公司。

1.2 实验方法

(1) 聚合物溶液配制

参照中国石油天然气集团企业标准Q/SY 119—2014《驱油用部分水解聚丙烯酰胺技术规范》,配制质量浓度分别为800、1000、1200、1500、1800和2000 mg/L的聚合物溶液。

(2) 黏度、流变性和黏弹性测定

采用Haake Mars II型旋转流变仪(转子型号为Z41Ti),在温度43℃、剪切速率10 s⁻¹下分别测定质量浓度为800、1000、1200、1500、1800和2000 mg/L的聚合物溶液的表现黏度;在剪切速率1~100 s⁻¹下测定质量浓度为1500 mg/L的聚合物溶液的流变性;采用C60转子,在频率0.02~10 Hz下测定质量浓度为1500 mg/L的聚合物溶液的黏弹性。

(3) 长期稳定性评价

将50毫升的安瓿瓶抽真空10 min,然后倒入质量浓度1500 mg/L的聚合物溶液,用熔焊装置封管,放入43℃的烘箱中一段时间后取出,测定聚合物溶液的黏度,考察聚合物的长期稳定性。

(4) 不可及孔隙体积(IPV)测定

将岩心抽空、干燥、饱和水,测定岩心渗透率和孔隙度(见表1),饱和油、水驱油测剩余油饱和度,恒定速度注入多倍孔隙体积的质量浓度为1500 mg/L的聚合物溶液,取样测定出口端聚合物浓度,随后注入水直到取样的聚合物溶液浓度为0,测试完成后画出相对产聚质量浓度剖面示意图。

表1 不可及孔隙体积实验用岩心参数

岩心编号	岩心直径/cm	岩心长度/cm	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)	孔隙度/%
1#	2.5	5.5	145	18.9
2#	2.5	5.5	131	19.6

(5) 核磁共振实验

首先,测试岩心物性参数(见表2),抽真空饱和地层水,用核磁共振测试其饱和水状态的T₂谱;其次,饱和油,建立束缚水,用核磁共振测试其束缚水状态的T₂谱;再次,采用恒定速度水驱油,记录注入压力和出液量,驱替至出口含水率大于98%后静置稳定,并用核磁共振测试T₂谱;最后,水驱油至没有油产出,用核磁共振测试后续水驱的T₂谱。

表2 核磁共振实验用岩心参数

岩心编号	岩心直径/cm	岩心长度/cm	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)	孔隙度/%
3#	2.5	5.5	133	16.4
4#	2.5	5.5	150	16.8

(6) 驱油实验

驱油实验具体步骤如下:将人造砾岩岩心(岩心参数见表3)抽空,用地层水饱和岩心,并在相同条件下饱和油,水驱至含水98%,计算水驱采收率;注入0.5 PV 聚合物溶液,后续水驱至含水98%,计算聚驱采收率和最终采收率。实验温度为3℃,注入恒速0.5 mL/min。

表3 驱油用岩心参数

岩心编号	岩心直径/cm	岩心长度/cm	渗透率/(10 ⁻³ μm ²)	孔隙度/%
5#	3.8	30	140	17.8
6#	3.8	30	153	17.4
7#	3.8	30	128	16.5
8#	3.8	30	136	16.9

2 结果与讨论

2.1 水质分析

实验用清水、水驱回注水与含聚回注水的水质分析结果如表4所示。从表4可以看出,与清水和水驱回注水相比,含聚污水具有聚合物浓度高、矿化度高、悬浮物含量高等特点。这是由于相对于水驱回注水而言,含聚回注水虽然也有沉降、过滤工艺,但是含聚回注水中的聚合物会增大水中胶体颗

粒的稳定性,使回注水处理所需的自然沉降时间增长,从而增加了污水处理的难度^[8-11]。由于驱油用聚合物在地层中受到剪切、高温、细菌、水解、矿化度等因素的长时间作用,含聚回注水中的残余聚合物的性质已经发生了很大变化,但是在一定聚合物浓度范围内,采用含聚回注水配制聚合物,在驱油效率方面有提升作用^[12-13]。

表 4 克拉玛依油田不同水质分析数据

测试参数	结果		
	清水	水驱回注水	含聚回注水
CO ₃ ²⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	/	/	120.50
HCO ₃ ⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	98.41	631.67	3443.55
Cl ⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	42.27	1466.27	3034.68
SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	191.2	167.80	313.20
Ca ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	64.49	7.62	21.65
Mg ²⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	6.11	34.55	16.88
Na ⁺ +K ⁺ 浓度/(mg·L ⁻¹)	70.50	1215.69	3452.42
矿化度/(mg·L ⁻¹)	472.98	3523.60	10402.86
pH 值	7.06	7.56	8.44
悬浮物含量/(mg·L ⁻¹)	0	2.10	13.50
残余聚合物浓度/(mg·L ⁻¹)	0	0	479.50
含油量/(mg·L ⁻¹)	0	0	0
硫酸盐还原菌含量	0	0	0
腐生菌含量	0	0	0
铁细菌含量	0	0	0

2.2 聚合物溶液的增黏性能

含聚回注水配制的两种聚合物溶液的黏度随浓度的变化情况如图 1 所示。随着浓度的增大,聚合物溶液的黏度逐渐增大,当浓度高于 1200 mg/L 时,KYPAM 的增黏优势明显高于 HPAM。用扫描电子显微镜表征 HPAM 和 KYPAM 的聚集状态与微观形貌,结果如图 2 所示。从扫描电子显微镜照片可以看出,KYPAM 具有大量的空间网状结构,分子链相互交叠和缠绕。KYPAM 增黏性能优于 HPAM,主要是由于含聚回注水的矿化度高,HPAM 分子结构中的双电层被压缩,发生卷曲使水动力学半径减小,造成溶液黏度降低。KYPAM 通过缔合效应形成了大量的疏水基团,当浓度高于临界缔合浓度(1200 mg/L)时,由分子链内缔合逐渐转变为分子链间缔合,形成空间网状结构,降低了分子链的

卷曲程度,溶液的黏度明显增大^[14]。

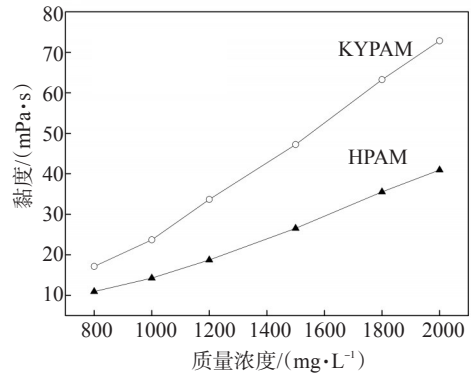


图 1 HPAM 和 KYPAM 在含聚回注水中的增黏性能

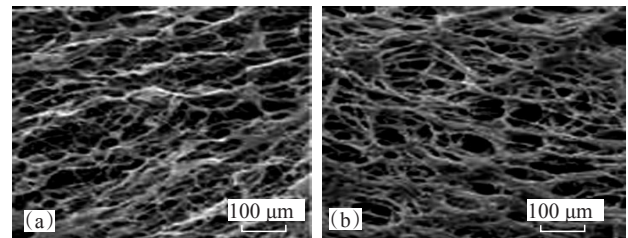


图 2 HPAM(a)和KYPAM(b)的SEM照片

2.3 聚合物溶液的流变性能

聚合物溶液的流变性是指其在力的作用下发生流动和变形的能力。对聚合物进行流变性测定,一方面可以为预测聚合物运移到注水井间不同位置时的黏度提供依据;另一方面还可以通过幂律模型对聚合物的增黏性能和流动性进行描述,为聚合物优选提供一种判断依据。质量浓度为 1500 mg/L 的 HPAM 和 KYPAM 溶液的黏度随剪切速率变化情况如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着剪切速率的增加,两种聚合物均表现出剪切变稀性。采用幂律模型对不同浓度聚合物溶液的流变测试数据进行处理,得到对应的稠度系数、流动性指数随浓度的变化曲线,如图 4 所示。从图 4 可以看出,两种聚合

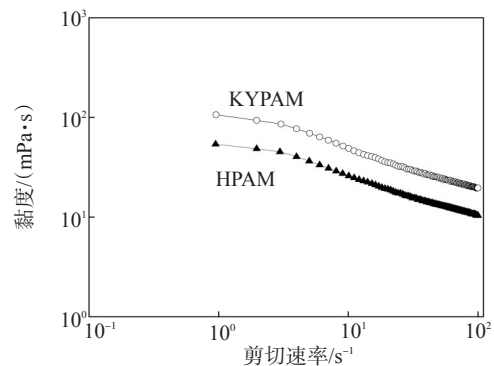


图 3 用含聚回注水配制的 HPAM 和 KYPAM 溶液的黏度随剪切速率变化

物溶液的流动性指数相差不大,但KYPAM溶液的稠度系数明显高于HPAM溶液的,这说明在含聚回注水中,HPAM受水质影响较大,聚合物分子不能正常舒展,减少了分子间相互缠绕的机会;而KYPAM受水质影响较小,水中矿化度、悬浮物几乎不影响KYPAM的正常舒展,表现出较好的增黏性能^[15]。

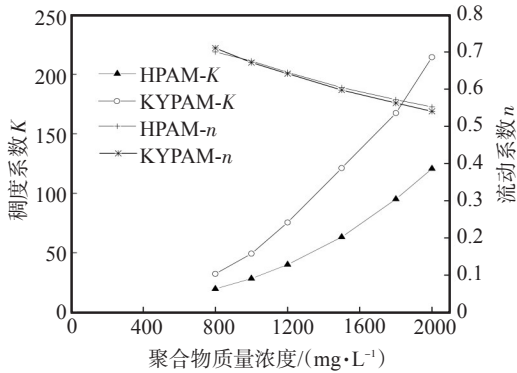


图4 两种聚合物在含聚回注水中的稠度系数、流动性指数随浓度变化

2.4 聚合物溶液的黏弹性

聚合物溶液的黏弹性是指聚合物溶液对施加外力的相应表现为黏性和弹性双重特性。提高聚合物溶液的黏弹性不但可以获得更高的波及系数,而且可以提高微观驱油效率^[16-17]。在相同振幅条件下对两种聚合物溶液进行频率扫描,考察样品的黏弹性,结果如图5所示。从图5可以看出,两种聚合物溶液的 G' 和 G'' 都有一个交点,交点模量可定量表征聚合物的黏弹性能。在频率低于该点频率时, G'' 大于 G' ,此时表征黏性大小的损耗模量占主导,溶液以黏性流动为主;反之,在频率高于该点频率时,溶液以弹性流动为主。也就是说,在低频率下,HPAM和KYPAM溶液以黏性流动为主,而在高频率下,以

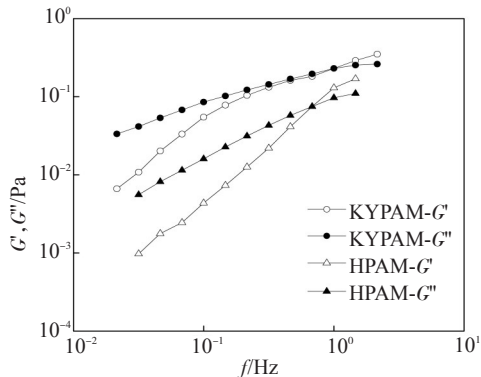


图5 两种聚合物溶液(1500 mg/L)的储能模量 G' 和损耗模量 G''

弹性流动为主。在频率0.02~10 Hz的范围内,KYPAM溶液的储能模量和损耗模量均高于HPAM溶液的,说明KYPAM溶液的黏性和弹性均明显好于HPAM溶液的。这是由于在含聚回注水中,KYPAM分子链上疏水基团之间的缔合作用力的键能比HPAM分子间的键能大,KYPAM的缔合网状结构的强度大于相同条件下HPAM溶液的缠结网状结构的强度,KYPAM溶液在应力作用下变形时消耗的能量多、变形时的松弛时间长。

2.5 聚合物的长期稳定性

聚合物从注入地层到采出要经历一段较长的时间,因此要求聚合物在地层中具有长期稳定性。厌氧条件下,质量浓度为1500 mg/L的HPAM和KYPAM溶液经过长期老化后的黏度变化如图6所示。从图6可以看出,HPAM溶液经30 d老化后黏度大幅下降,90 d后的黏度保留率仅有40.2%;而KYPAM溶液经过90 d的老化后的黏度保留率仍高达81.4%。聚合物的长期稳定性与分子结构密切相关。HPAM仅依靠单分子链的作用,长期稳定性能较差^[18],而KYPAM依靠特殊网状结构和分子间的作用,表现出较好的长期稳定性。

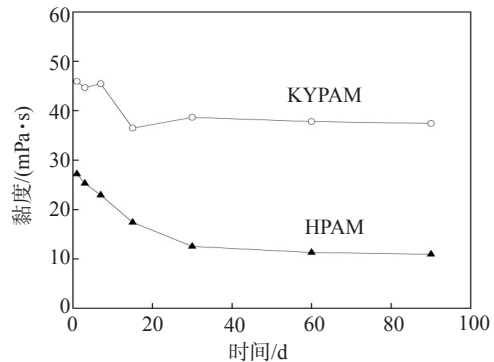


图6 两种聚合物在含聚回注水中的长期稳定性

2.6 聚合物的不可及孔隙体积

聚合物在多孔介质的流动过程中无法通过较小的孔隙,形成不可及孔隙体积(IPV),IPV会减少聚合物溶液的波及体积,影响驱油效率。采用双段塞浓度测试方法测试了聚合物在岩心中的IPV,如图7所示。根据弥散理论,在聚合物浓度剖面上第一个相对浓度为0.5对应的时间为聚合物前缘的突破时间,出口端第二个相对浓度为0.5对应的时间为聚合物段塞后缘突破时间,利用计算公式^[19]计算出在渗透率 $133 \times 10^{-3} \sim 150 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 岩心中,质量

浓度 1500 mg/L 的 HPAM 溶液的 IPV 为 22.1%, KY-PAM 溶液的 IPV 为 19.6%。这说明在含聚回注水中, KYPAM 与孔隙喉道的匹配性要好于 HPAM, 在聚合物驱过程中产生较少的无效驱替溶液。考虑 IPV 效应产生滞留损耗的存在, 在聚合物驱注入方案设计时适当增加注入量或增加前置段塞, 对聚合物驱取得较好效果是有利的。

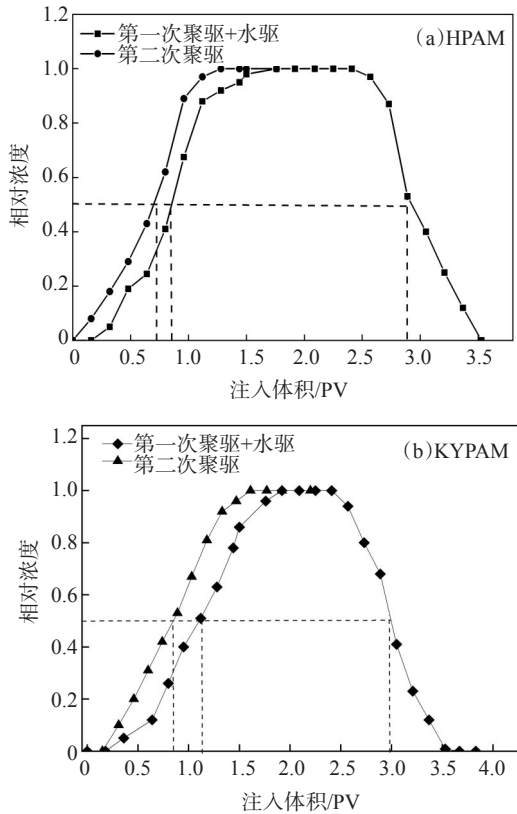


图 7 相对聚合物浓度剖面示意图

进一步利用核磁共振研究了在线驱替过程中不同驱替阶段的 T_2 谱, 并根据公式计算出孔径分布百分比, 如图 8 所示。可以看出, 在水驱过程中, 大尺寸孔喉占比比较高, 中、小尺寸孔喉中动用程度相对较低; 在聚合物驱阶段, 驱替相的流动性受聚合物控制, 中、小尺寸孔喉内的残余油被较多地驱替出来。对比两种不同类型的聚合物在岩心动用孔喉程度占比发现, KYPAM 启动相对小孔喉的能力比 HPAM 的高 4.3%。这是由于 KYPAM 具有特殊的网状结构, 可以较好地改善层内非均质性, 在驱替过程中容易进入中、小尺寸的孔喉中, 从而扩大波及体积。

2.7 聚合物驱油效果对比

采用八区 530 井区砾岩模拟岩心进行聚合物驱

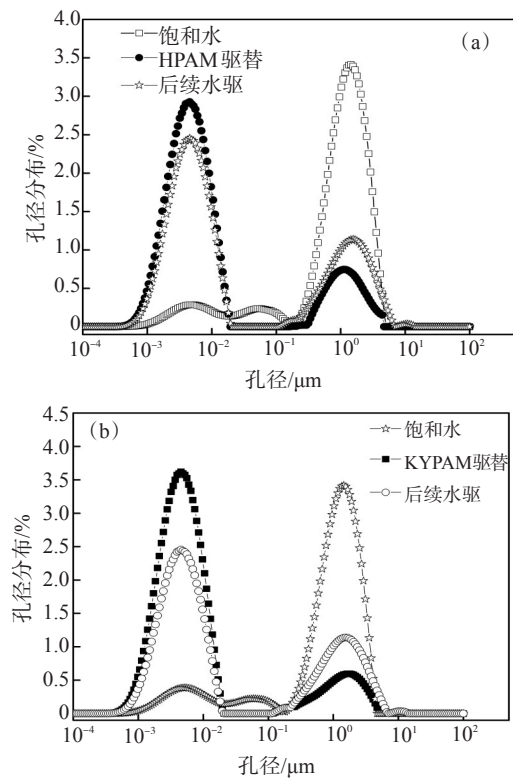


图 8 聚合物驱替前后孔径分布百分比

油实验, 结果见表 5。从表 5 可以看出, 同浓度下, KYPAM 的驱油效率比 HPAM 的高 2%~3%。两种聚合物驱油效率差别的原因在于聚合物的黏度和黏弹性存在差异, 根据聚合物性能分析结果可知, 在含聚污水中, KYPAM 溶液的增黏性能和黏弹性均好于 HPAM 溶液的, 因此 KYPAM 的驱油效率比 HPAM 的高。

表 5 不同聚合物体系的驱油效率

驱油体系	浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	采收率/%		
			水驱	聚合物驱	最终
HPAM	1200	18.75	39.11	8.14	47.25
	1500	26.54	41.04	9.61	50.65
KYPAM	1200	33.68	45.67	10.51	55.18
	1500	47.23	42.64	12.66	55.30

3 结论

与清水、水驱回注水相比, 含聚回注水具有聚合物浓度高、矿化度高、悬浮物含量高等特点。相比于 HPAM, 由于 KYPAM 具有大量的空间网状结构, 因此在含聚回注水中具有更好的增黏性、流变性、黏弹性。KYPAM 在含聚回注水的抗老化能力要好于 HPAM, 经过 90 d 的老化后 KYPAM 溶液的

黏度保留率为81.4%，而HPAM溶液的只有40.2%。

在渗透率、孔隙度相近岩心中，KYPAM的不可及体积比HPAM的少，KYPAM启动相对中、小孔喉尺寸的能力比HPAM高。KYPAM的增黏性能、流变性和黏弹性均好于HPAM，KYPAM的驱油效率比HPAM高2%~3%。

参考文献:

- [1] 廖广志,王强,王红庄,等.化学驱开发现状与前景展望[J].石油学报,2017,38(2):196-200.
- [2] 徐正顺,牛金刚,廖广志.大庆油田聚合物驱技术应用的做法与经验[J].大庆石油地质与开发,2000,19(4):13-19.
- [3] 牛金刚,孙刚,高飞.油田产出回注水配制聚合物实验研究[J].大庆石油地质与开发,2001,20(2):17-19.
- [4] 何金钢,杨晶,邱光源,等.等黏度含聚污水配制稀释聚合物可行性研究[J].石油化工高等学校学报,2014,27(4):73-77.
- [5] 何金钢,杨晶,唐生,等.含聚回注水配制稀释聚合物的可行性[J].油田化学,2014,31(4):534-548.
- [6] WEI B, ROMERO-ZERÓN L, RODRIGUE D. Evaluation of two new self-assembly polymeric systems for enhanced heavy oil recovery[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(43):16600-16611.
- [7] 姜峰,蒲万芬,杜代军,等.双尾型丙烯酸酰胺类疏水缔合共聚物的合成与表征[J].化工学报,2015,3:1215-1220.
- [8] 严忠,陈玉萍,张茂胜,等.新疆油田含聚回注水处理技术应用研究[J].油气田环境保护,2009,19(2):18-19.
- [9] 何焕杰,王中华,王永红,等.国内油田三次采油聚合物驱采出液处理技术研究进展[J].石油炼制与化工,2002,33(9):29-32.
- [10] 徐轶.油田采油回注水水质特征及处理现状[J].辽宁化工,2015,44(3):285-289.
- [11] 吴迪,李建亮.化学驱采出水回注处理工艺技术进展[J].油田化学,2009,26(2):222-224.
- [12] 高清河,王超,钱慧娟,等.聚驱采出水中残余聚合物特性及分子聚集形态[J].大庆石油地质与开发,2018,37(3):109-113.
- [13] 施雷庭,朱诗杰,叶仲斌.矿化度对疏水缔合聚合物聚集行为的影响[J].精细石油化工,2017,34(5):9-14.
- [14] 黄志宇,李鹏飞,饶政,等.李卓柯疏水缔合聚合物AHAPAM的制备与性能评价[J].油田化学,2018,35(2):289-294.
- [15] 赵洁,张茂林,王贺,等.抗盐聚合物流变性影响因素研究[J].当代化工,2019,48(1):9-12.
- [16] 夏惠芬,王德民,张九然,等.聚合物溶液的弹性对驱油效率贡献的定量描述[J].中国石油大学学报(自然科学版),2012,36(4):166-171.
- [17] 谢毅,尹洪军,钟会影,等.黏弹性聚合物溶液微观波及效率分析[J].特种油气藏,2013,20(5):110-113.
- [18] 曹绪龙,祝仰文,韩玉贵,等.聚合物分子结构与老化稳定性关系研究[J].石油与天然气化工,2016,45(2):58-61.
- [19] 王欣然,刘宗宾,李红英,等.J油田吸附滞留和不可及孔隙体积实验研究[J].石油化工高等学校学报,2019,32(1):30-34.

Comprehensive Performance Evaluation of Associated Polymers Suitable for Reinjection Water Containing Polymer

QUE Tingli, GUAN Dan, JIAO Qiuju, PATIGULI·Maimaiti

(Experimental Detection Research Institute, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: High salinity polymer-bearing reinjection water is used as injection water for chemical flooding in Xinjiang oilfield. The comprehensive performance of HPAM and hydrophobic associating polymer KYPAM prepared with polymer-containing reinjection water, including viscosity, rheology, viscoelasticity, long-term stability, inaccessible pore volume (IPV) and oil displacement performance, were evaluated. The results showed that KYPAM had better viscous, rheological and viscoelastic properties due to its special network structure. The anti-aging ability of KYPAM was better than that of HPAM. After aging for 90 days, the viscosity retention rate of KYPAM solution with the concentration of 1500 mg/L was 81.4%, while that of HPAM solution was only 40.2%. In the core permeability of $150 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, the IPV of 1500 mg/L KYPAM solution was 19.6%, while the IPV of HPAM solution was 22.1%. Compared with HPAM, KYPAM had a higher ability of starting relative pore-throat. In the core permeability of $150 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, when 0.5 PV of polymer solution with the concentration of 1200—1500 mg/L was injected after water flooding, the oil displacement efficiency of KYPAM solution was 2%—3% higher than that of HPAM solution.

Keywords: hydrophobic associative polymer; reinjection water containing polymer; viscosity; long-term stability; volumetric sweep efficiency