

聚合物驱注入与产出聚丙烯酰胺的对比研究

由 庆 赵福麟 王业飞 穆丽娜

(中国石油大学石油工程学院, 山东 东营 257061)

摘 要: 通过应用美国 Millipore 切向流超滤系统, 将见聚油井产出聚丙烯酰胺溶液提纯浓缩后分析其质量浓度, 进而准确分析见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量和水解度, 并与注入聚丙烯酰胺分子量和水解度进行对比研究。研究表明, 与注入聚丙烯酰胺相比, 见聚油井产出聚丙烯酰胺的分子量明显降低, 水解度则显著增加, 变化差异与聚丙烯酰胺的注入情况、油藏条件、渗流条件、井距及停留时间等密切相关。这对深入了解聚合物驱的作用机理及聚合物驱后进一步提高采收率具有理论意义和实用价值。

关键词: 聚合物驱; 聚丙烯酰胺; 油井产出液; 分子量; 水解度

中图分类号: TE357.46

引 言

聚合物驱用聚丙烯酰胺在地层受到各种因素的长时间作用, 如剪切作用、热作用、细菌作用、水解作用、盐作用等^[1], 与注入聚丙烯酰胺相比, 其性质已发生了很大变化, 主要体现在聚丙烯酰胺分子量和水解度。分子量和水解度是聚丙烯酰胺重要的理化指标, 本文在原有研究^[2]基础上, 完善了聚合物驱后见聚油井产出聚丙烯酰胺质量浓度的分析方法, 对不同油田、不同见聚油井产出聚丙烯酰胺的进行分析, 探究聚合物驱油藏中聚丙烯酰胺分子量和水解度的变化规律及因素, 这在国内外尚属首次。可为研究地层聚合物再利用及聚合物驱后进一步提高原油采收率提供理论依据, 对于及时调整聚合物驱方案, 提高聚合物驱开发效果有指导作用。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

主要仪器包括美国 Millipore 切向流超滤系统、Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (简称 ICP)、真空干燥箱、感量为 0.0001 g 的电子天平等。

主要试剂和材料包括聚丙烯酰胺, 工业品, 其基本性质列于表 1; 见聚丙烯酰胺的油井产出液, 源于

胜利油田、大庆油田和河南油田的 9 口油井。其中胜利孤岛油田井、大庆杏北开发区井和河南双河油田井产出液水中离子质量浓度分析列于表 2。

表 1 聚丙烯酰胺的基本性质

Table 1 Properties of the polymer samples

产地	固含量/ %	分子量($\times 10^6$)	水解度/ %
胜利长安	89.15	17.32	22.28
大庆炼化	93.11	19.81	28.03
河南正力	93.53	15.23	23.68

1.2 实验方法

1.2.1 见聚油井产出液的处理方法 将见聚油井产出液粗滤, 除去大部分游离油及固体悬浮物, 得试样 1; 在试样 1 中加入还原剂(异抗坏血酸)除氧并稳定水质, 得试样 2; 用正戊烷对试样 2 抽提, 除去全部乳化油和溶解油, 得试样 3; 用 5 μm 微孔滤膜对试样 3 进行过滤, 除去粘土等细小固体微粒, 得试样 4, 待用。

1.2.2 见聚油井产出液中聚丙烯酰胺质量浓度的测定方法 选用 Biomax 10 K 型的 Pellicon XL Filter 膜包, 该膜包允许分子量小于 1 万的小分子通过。应用 Millipore 切向流超滤系统对试样 4 进行超滤和浓缩。由于聚丙烯酰胺具有较大的水动力学直径, 它无法通过微孔径渗滤膜, 而小分子物质如无机盐类则可以通过, 进而排出体系, 而聚丙烯酰胺经过回流孔回流至样品槽中。重复多次, 借助 ICP 等离子发射光谱仪分析检测滤出液中金属离子的含量, 直至达到蒸馏水中的最低含量为止。这样便完全除

收稿日期: 2007-04-05

基金项目: 中石化重点攻关项目(P03048)

第一作者: 男, 1980 年生, 博士生

E-mail: youqing_dandong@yahoo.com.cn

表2 见聚油井产出水的水质成分

Table 2 Concentrations of ionic species in the the waterfloods from different oil wells

水样	离子质量浓度 / (mg/L)						矿化度/ (mg/L)	
	K ⁺ + Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻		Cl ⁻
6-4 井	1687.0	158.6	19.6	66.1	0	200.4	2699.0	4830.7
X4-44-P50 井	1514.0	75.1	0	0	423.4	2228.9	698.5	4939.9
T114 井	1413.0	13.0	40.0	284.0	30.0	1568.0	1152.0	4500.0

去了聚丙烯酰胺溶液中的小分子物质,达到提纯浓缩的目的。

从提纯浓缩的聚丙烯酰胺溶液中,精确量取一定的聚丙烯酰胺溶液,放入洁净干燥的蒸发皿中,并使其均匀形成一薄层,放入真空干燥箱内,在 90 °C 下,真空干燥至恒重。通过称量,即可知提纯浓缩聚丙烯酰胺溶液的质量浓度,再根据提纯浓缩前后的体积换算关系,从而可知见聚油井产出液中聚丙烯酰胺溶液的质量浓度。

1.2.3 聚丙烯酰胺分子量和水解度的分析方法

根据 GB12005.1—89 和 GB12005.6—89 的方法分析聚丙烯酰胺的分子量和水解度。

2 结果与讨论

2.1 见聚油井产出聚丙烯酰胺质量浓度的分析

按照上述实验方法对 3 个油田的 9 口见聚油井产出聚丙烯酰胺质量浓度进行了分析,其结果见表 3。

表3 见聚油井产出聚丙烯酰胺质量浓度的分析结果

Table 3 Mass concentration of the polyacrylamide in the waterfloods from different oil wells

油田	见聚油井	/ (mg/L)	
		分析值	现场值
胜利孤岛油田	6XN3 井	646	254
	6X406 井	748	330
	6-4 井	788	397
大庆油田杏北开发区	X4-44-P48	706	360
	X4-44-P50	770	440
	X4-43-P49	811	460
河南双河油田	T114 井	687	470
	H140 井	731	470
	J107 井	602	382

从表 3 中可以看出,与室内分析值相比,现场提供的聚丙烯酰胺质量浓度值(淀粉-碘化镉法分析

值^[3])明显偏低,一般偏差在 300 ~ 400 mg/L。淀粉-碘化镉法分析依据是聚丙烯酰胺水解度保持恒定,而实际上聚丙烯酰胺的水解度发生变化,这是造成上述结果的主要原因。因此,现场监测方法有待进一步改进。同时,聚丙烯酰胺溶液的质量浓度准确与否,直接影响了分子量和水解度的分析,而室内分析方法保证了其准确性。为进一步准确分析见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量和水解度奠定了基础。

2.2 聚丙烯酰胺分子量的分析

从表 2 中可知,见聚油井产出水中含有大量的金属阳离子,由于它们的存在,压缩了聚丙烯酰胺分子的扩散双电层,使聚丙烯酰胺分子蜷曲,致使 GB12005.1—89 的方法已不适用,但是通过美国 Millipore 切向流超滤系统提纯浓缩后可消除影响,进而可以根据 GB12005.1—89 的方法分析见聚油井产出聚丙烯酰胺的分子量。分析了 9 口见聚油井产出聚丙烯酰胺的分子量,其分析结果列于表 4。

表4 见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量的分析结果

Table 4 Relative molecular mass of the polyacrylamide in the waterfloods from different oil wells

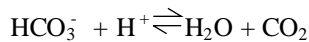
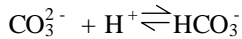
油田	见聚油井	分子量(×10 ⁶)	
		注入	产出
胜利孤岛油田	6XN3 井		4.55
	6X406 井	17.32	3.95
	6-4 井		3.32
大庆油田杏北开发区	X4-44-P48		1.66
	X4-44-P50	19.81	1.92
	X4-43-P49		1.20
河南双河油田	T114 井		2.39
	H140 井	15.23	2.00
	J107 井		2.67

从表 4 可以看出,与注入聚丙烯酰胺的分子量相比,见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量明显下降,而且各个油田聚丙烯酰胺分子量下降幅度有所差异。

2.3 聚丙烯酰胺水解度的分析

GB12005.6—89 分析聚丙烯酰胺水解度的原理是用盐酸滴定聚丙烯酰胺,体系的 pH 值由弱碱性转变成弱酸性时,使甲基橙-靛蓝胭脂红指示剂变色。

但是从表 2 中可以看出,见聚油井产出水中含有大量 CO_3^{2-} 和 (或) HCO_3^- ,用盐酸滴定时会发生下列反应:



这将严重干扰测定,使得分析值偏大,甚至超过 100%。但是通过美国 Millipore 切向流超滤系统提纯浓缩后可消除影响,进而可以根据 GB12005.6—89 的方法分析见聚油井产出聚丙烯酰胺的水解度。分析了 9 口见聚油井产出聚丙烯酰胺的水解度,其分析结果列于表 5。

表 5 见聚油井产出聚丙烯酰胺水解度结果

Table 5 Degree of hydrolysis of the polyacrylamide in the waterfloods from different oil wells

油田	见聚油井	水解度/ %	
		注入	产出
胜利孤岛油田	6XN3 井		43.03
	6X406 井	22.28	38.66
	6-4 井		32.93
大庆油田杏北开发区	X4-44-P48		34.20
	X4-44-P50	28.03	36.60
	X4-43-P49		37.90
	T114 井		56.04
	H140 井	23.68	61.51
河南双河油田	J107 井		60.98

从表 5 可以看出,与注入聚丙烯酰胺的水解度相比,见聚油井产出聚丙烯酰胺水解度显著上升,而且各个油田聚丙烯酰胺水解度上升幅度有所差异。

2.4 聚丙烯酰胺分子量和水解度的变化规律

从表 4 和表 5 中可以看到,与注入聚丙烯酰胺相比,见聚油井产出的聚丙烯酰胺分子量明显下降,而水解度则显著上升,且不同油田、不同油井的变化幅度存在一定的差异。

见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量远远小于注入聚丙烯酰胺分子量的主要因素为^[4]: (1) 聚丙烯酰胺在进入地层之受到的各种降解,在该过程中,引起降解的因素很多,且降解程度各异,包括机械降解、

化学降解和生物降解等; (2) 聚丙烯酰胺在地层渗流时,可发生剪切降解、热降解、化学降解、生物降解等,如聚丙烯酰胺在孔喉结构的喉部由于变速引起的拉伸产生剪切降解,特别是聚丙烯酰胺分子量越大,越易产生剪切降解; (3) 地层的色谱分离效应。聚丙烯酰胺是分散体系,分子量呈多级分布,通常说的分子量为平均分子量。注入地层的聚合物,分子量越大,越易在地层表面被吸附和在孔喉结构的入口处被捕集;分子量越小,越易在水中溶解,越不易在地层表面被吸附和在孔喉结构的入口处被捕集,从而产生色谱分离效应。色谱分离效应的结果使低分子量的聚丙烯酰胺越易从油井产出。

见聚油井产出聚丙烯酰胺的水解度远远大于注入聚丙烯酰胺的水解度的主要影响因素为^[5-6]: 各油田地层环境为弱碱性(参见表 6),有利于聚丙烯酰胺的水解;地层中硅铝酸盐矿物(如伊利石、长石等)对聚丙烯酰胺水解有一定的促进作用(催化作用)以及聚丙烯酰胺在相应地层温度下的长时间地停留。

表 6 基本油藏条件

Table 6 Reservoir conditions

油田	渗透率/ μm^2	温度/ °C	地层水 pH 值	停留时间/ a
胜利孤岛油田	1.00	70	8.0	2~3
大庆油田杏北开发区	0.482	50	7.6	2~3
河南双河油田	0.687	70	8.5	2~4

聚丙烯酰胺由于受到不同油田的注入情况、不同油藏条件(参见表 6)、渗流条件、井距及停留时间等的影响,导致聚丙烯酰胺分子量下降幅度和水解度上升幅度各不相同,其结果见表 7。

从表 6、7 中可以看出,与其他油田相比,胜利孤岛油田见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量最大,即分子量下降幅度最小,这是与胜利孤岛油田的渗透率高、大孔道发育,聚合物窜流严重有关系;而大庆油田杏北开发区地层的渗透率最低,因而聚丙烯酰胺在地层受到剪切降解和色谱分离效应的影响最严重,见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量下降幅度最大;而河南双河油田在 3 个油田中的地层渗透率值居中,因此其见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量下降幅度也居中。

由于河南双河油田地层温度相对较高,地层水 pH 值高,达到 8.5,且聚丙烯酰胺在地层中停留时

表 7 见聚油井产出聚丙烯酰胺分子量和水解度的变化

Table 7 Variation of relative molecular mass and degree of hydrolysis of the polyacrylamide in the waterfloods from different oil wells

油田	见聚油井	分子量下降平均值 ($\times 10^6$)	下降率/ %	水解度上升平均值/ %	上升率/ %
胜利孤岛油田	6XN3 井				
	6X406 井	13.38	77.25	15.93	71.5
大庆油田 杏北开发区	6-4 井				
	X4-44- P48				
	X4-44- P50	18.22	91.97	8.20	29.2
河南双河油田	X4-43- P49				
	T114 井				
	H140 井	12.88	84.57	35.83	151.31
	J107 井				

间长。因而,河南双河油田见聚油井产出聚丙烯酰胺水解度的上升幅度最大。相比之下,大庆油田杏北开发区的地层温度和地层水 pH 值均较低,不利

于水解反应,水解度上升幅度最小;而胜利孤岛油田地层温度相对较高,地层水 pH 值相对较高,达到 8.0,且聚丙烯酰胺在地层中停留时间也较长。因而,在 3 个油田中,胜利孤岛油田见聚油井产出聚丙烯酰胺水解度的上升幅度居中。

参考文献:

- [1] 张义江,程富利,王亚军. 聚合物驱过程中系统降解因素分析[J]. 油气田地面工程,1998,17(6):15-17.
- [2] 王业飞,由庆,冯刚. 聚丙烯酰胺分子量和水解度的测定[J]. 中国石油大学学报,2006,30(1):90-92.
- [3] 田利,邹明珠,许宏鼎,等. 采油污水中部分水解聚丙烯酰胺浓度的测定[J]. 吉林大学学报:理学版,2003,41(2):224-227.
- [4] MORADFARAGHI A, DOE P H. Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperature[J]. SPE Reserv Eng, 1987(3):189-198.
- [5] 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.
- [6] 孔柏岭,罗九明. 高温油藏条件下聚丙烯酰胺水解反应研究[J]. 石油勘探与开发,1998,25(6):67-69.

Comparison of the properties of injected and released polyacrylamide in polymer flooding

YOU Qing ZHAO FuLin WANG YeFei MU LiNa

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Dongying Shangdong 257061, China)

Abstract: Polyacrylamide samples in the waterfloods from different oil wells have been purified and concentrated by employing ultra filtration technology using the Millipore tangential stream system. The mass concentration was subsequently measured and the changes in relative molecular mass and degree of hydrolysis of polyacrylamide during polymer flooding of the oil wells were accurately determined. The results showed that relative molecular mass of the released polyacrylamide was significantly lower than that of the injected material, and the degree of hydrolysis was significantly higher. The magnitude of the changes depends on a number of factors, including the injection process, reservoir conditions, flow conditions, well spacing, and residual time. The results obtained here add to our understanding of the theory and practice of the polymer flooding process.

Key words: polymer flooding; polyacrylamide; oil well waterflood; relative molecular mass; degree of hydrolysis