

TIGAO SHIYOU CAISHOULÜ
LILUN YU SHIJIAN WENJI

提高石油采收率 理论与实践

文集

卢祥国◎著



提高石油采收率理论与实践文集

卢祥国 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书汇集论文 44 篇,内容涵盖了调剖堵水技术、聚合物驱油技术、复合驱油技术三个方面,对现场提高石油采收率有一定指导作用。

本书可供提高石油采收率方面技术人员、作业人员和管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

提高石油采收率理论与实践文集/卢祥国著.

北京:石油工业出版社,2011.3

ISBN 978-7-5021-8118-5

I. 提...

II. 卢...

III. 采收率(油气开采)-文集

IV. TE357-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 222602 号

提高石油采收率理论与实践文集

卢祥国 著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523536 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18.5

字数:470 千字

定价:70.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

《提高石油采收率理论与实践文集》一书是作者 20 多年来从事提高石油采收率理论研究成果和矿场实践经验的总结,它涉及油水井调剖堵水、聚合物驱和化学复合驱等提高石油采收率技术领域,它在驱油剂扩大波及体积与提高洗油效率能力二者间主次关系以及聚合物凝胶分子结构形态与油藏适应性等研究领域取得了创新性成果。理论研究与矿场实践表明,驱油剂扩大波及体积能力对采收率的贡献率要远大于洗油能力的贡献率,增强驱油剂液流转向能力是提高石油采收率的最重要途径,这一理论在大庆喇嘛甸油田三元复合驱实践中取得较好应用效果。当同一聚合物分子不同支链间发生交联反应时,就可以形成具有“局部性”网状结构形态的聚合物凝胶体系,它具有视黏度低、液流转向能力强和与油藏孔隙结构适应性好等特点,在渤海 LD10-1 油田的调驱试验中获得了明显的增油降水效果。

本书介绍了聚合物和表面活性剂筛选原则,聚合物溶液和多元复合体系黏度、流变性、黏弹性、分子线团尺寸和结构形态等基本性能评价方法以及它们的流动特性、传输运移、液流转向、驱油效率和驱油效果等综合性能的物理模拟技术,阐述了驱油剂中各组分间的相互作用和渗流机理。本书对石油科技工作者的研究工作可以起到抛砖引玉作用,也可以作为石油院校石油与天然气工程专业研究生的参考书。

本书撰写过程中得到了高振环研究员、牛金刚高级工程师、戚连庆高级工程师,以及姜维东、张可、王晓燕、刘进祥、李强、王荣健、王树霞和别梦君等学生的支持和帮助,东北石油大学各级领导和同事在科研工作中也给予了关心和支持,在此表示深深的谢意。

2011 年 1 月

目 录

第一部分 调剖堵水技术

Al ³⁺ 交联聚合物分子构型及其影响因素	(3)
Al ³⁺ 交联聚合物分子结构及其识别方法	(9)
人造岩心渗透率影响因素试验研究	(15)
多孔介质对交联聚合物成胶效果影响及作用机理	(18)
不水驱直接实施聚合物铬凝胶调驱效果的实验研究	(24)
复合离子型调剖剂配方优选及性能评价	(29)
阴、阳离子聚合物交替注入实验及调剖效果评价	(33)
预交联体膨聚合物调剖驱油机理及效果评价	(38)
人工沸石调剖机理及调驱效果实验研究	(42)
天然沸石在聚合物驱中的调剖效果及调驱段塞结构实验研究	(47)
低渗透裂缝性油藏调剖技术及应用	(51)
杏北油田采出污泥调剖现场试验研究	(59)
树脂小球对不同渗透率组合油层封堵实验研究	(66)
环氧树脂小球封堵技术在报废井处理中的应用	(70)
抽油井堵水选井选层方法研究	(73)
Effect of Oxygen and Bacteria on the Property of Polymer Gel	(79)

第二部分 聚合物驱油技术

高温、高矿化度条件下驱油剂中聚合物分子结构形态及其在中低渗油层中的渗流特性	(89)
聚合物分子量与岩心渗透率配伍性——孔隙喉道半径与聚合物分子线团回旋半径比	(96)
聚合物分子量与岩心渗透率变异系数匹配关系的实验研究	(100)
聚合物分子量与驱油效率关系的实验研究	(103)
聚合物段塞组合及其对驱油效果影响实验研究	(107)
模糊综合评判在聚合物优选中的应用	(111)
聚合物驱后剩余油分布核磁成像实验研究	(117)
聚合物驱后剩余油分布物理模拟实验研究	(122)
聚合物驱油之后剩余油分布规律研究	(128)
聚合物驱后进一步提高采收率的实验研究	(136)
聚合物驱后进一步提高采收率方法及其作用机理研究	(142)

Experimental Study on the Molecular Dimension and Configuration of Polymer and Its Flow	
Characteristics from Electrolyte Effect	(150)
Degradation Action of the Oxygen and Anaerobic Bacteria to the Polymer	(162)

第三部分 化学复合驱油技术

Cr ³⁺ 、碱和表面活性剂对聚合物分子构型及渗流特性影响	(173)
正负离子和表面活性剂对水解聚丙烯酰胺分子线团尺寸的影响及其作用机理	(181)
利用磷硅酸盐—表面活性剂—聚合物复合体系提高原油采收率	(189)
非均质油藏复合驱合理界面张力实验研究	(197)
低活性剂浓度三元复合体系驱油效果实验研究	(202)
三元复合体系相行为特征实验研究	(209)
氧对三元复合体系性质影响机理研究	(214)
沈 84 块调剖剂与驱油剂配伍性实验研究	(219)
二类油层二元复合体系性能评价及其机理	(226)
弱碱三元复合驱矿场动态特征及结垢问题	(238)
埕北油田弱碱三元复合驱可行性实验研究	(245)
扩大复合驱波及系数技术对策和方法	(252)
Numerical Simulation of Chemical Flood Using a Compositional Simulator	(259)
The Effect and Analysis on Cr ³⁺ Gel Improving Profile Control in Alkalescent Alkaline/ Surfactant/Polymer (ASP) Flooding	(270)
Effect of Cross Linking Agent on Alkali/Surfactant/Polymer	(281)

第一部分 调剖堵水技术

Al³⁺ 交联聚合物分子构型及其影响因素

摘要: 通过改变溶剂水中 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的组成和聚合物浓度,对发生“分子内”交联反应凝胶体系的化学组成进行了研究,并对其渗流特性和微观形态进行实验研究和机理分析。研究表明,“分子内”交联聚合物黏度随时间变化不大,但阻力系数和残余阻力系数明显大于具有相同黏度聚合物溶液,且残余阻力系数大于阻力系数。Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和聚合物浓度将影响交联聚合物分子构型,其中 Ca²⁺/Mg²⁺ 的影响程度较大。

关键词: Al³⁺ 交联聚合物;分子构型;影响因素;渗流特性;双电层理论

引言

在室内条件下,依据溶剂水矿化度不同,聚合物分子交联反应可分为同一分子内部分支链间(简称“分子内”)和不同分子部分支链间(简称“分子间”)两种类型。前者具有“局部性”网状分子构型,交联反应前后体系黏度即分子回旋半径变化不大,但聚合物分子链柔软性变差,在孔道内运移时发生捕集的概率增加,流动阻力增大;后者具有“区域性”网状分子构型,交联反应后体系黏度明显增大,聚合物分子回旋半径远大于岩石喉道半径,正常注入压力下不能进入岩石孔道,即便在外力作用下进入孔道,其分子结构也已遭到破坏,失去原有调剖功能^[1,2]。与室内条件相比较,矿场配制和成胶过程受到油藏“复杂化学环境”、“连续性差和微孔隙空间环境”及“流动和剪切作用”等方面因素制约,导致油藏多孔介质内聚合物分子无法实现大范围内“分子间”交联反应,“分子内”交联反应也变得异常困难,这是矿场交联聚合物调驱应用效果差的根本原因。

由上可见,在地面预先改变聚合物分子构型是改善交联聚合物调驱效果的有效途径。本文通过改变溶剂水中的离子组成和聚合物浓度,研究了离子类型、浓度和聚合物浓度变化对分子构型的影响,得到了存在“分子内”交联聚合物的化学组成,并对渗流特性、微观特征和机理进行了分析。

1 实验

1.1 实验条件

1.1.1 材料

聚合物为中国石油大庆炼化公司生产的超高分子聚丙烯酰胺干粉(炼化超高),相对分子质量 2.500×10^7 ,质量分数为 89.67%,水解度为 22.3%。

实验用水包括蒸馏水,清水(Ca²⁺ 浓度为 $74.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mg²⁺ 浓度为 $13.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K⁺ 和 Na⁺ 总浓度为 $159.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)及模拟水。清水取自大庆油田第二采油厂,模拟水由蒸馏水

与不同矿化度调节剂配制而成。矿化度调节剂包括 NaCl (有效含量 99.5%, 下同), MgCl_2 (98.5%) 和 CaCl_2 (93.0%)。交联剂为柠檬酸铝 ($\text{AlC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Al^{3+} 含量 0.6%。除特殊说明外, 交联聚合物内聚合物浓度与 Al^{3+} 浓度之比为 20:1。

采用人造柱状岩心, 几何尺寸 $\phi 2.5\text{cm} \times 10\text{cm}$, 渗透率 $K_g = 1.050 \sim 1.200\text{D}$ 。

1.1.2 实验仪器及设备流程

流动实验仪器: Al^{3+} 交联聚合物配制和黏度测试仪器设备主要包括电子天平、搅拌器 (HJ-6 型) 和 RV2 布氏黏度计等。

Al^{3+} 交联聚合物阻力系数和残余阻力系数测试仪器设备主要包括平流泵、压力传感器、岩心夹持器、手摇泵和中间容器等。除了平流泵和手摇泵外, 其余部分置于温度为 45°C 的恒温箱内, 见图 1。

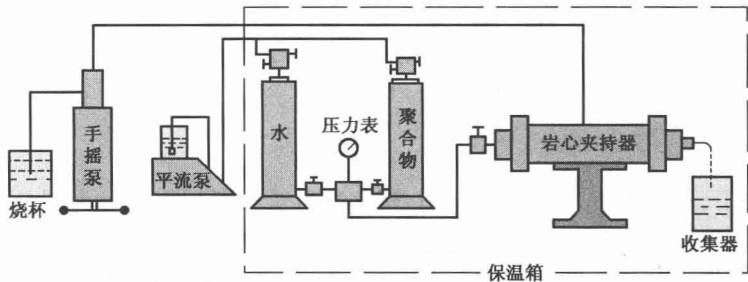


图 1 岩心流动实验设备及流程示意图

微观实验仪器^[3]: DAWNEOS 型 18 角度激光光散射仪 (美国 WYATT TECHNOLOGY CORPORATION - TION 生产, 波长为 690nm); OPTILAB DSP IN - TERFEROMETRIC REFRACTOMETER 干涉型示差折光仪 (美国 WYATT TECHNOLOGY CORPO - RATION 生产)。通过判断根均方旋转半径 (R_g^2)^{1/2} 大小可以判断聚合物和凝胶线团的大小。

1.2 实验原理

实验结果表明, 聚合物分子链的舒展与卷曲状态和溶剂水矿化度密切相关, 而交联聚合物分子构型又和聚合物分子链的舒展与卷曲状态密切相关^[4,5]。由此可见, 调整溶剂水中金属离子类型 (Na^+ 或 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 和浓度大小, 就可以改变聚合物溶液内聚合物分子的舒展与卷曲状态^[6], 进而改变 Al^{3+} 交联聚合物分子构型。所以, 利用“分子间”与“分子内”交联聚合物在视黏度和流动性质等方面的差异^[7,8], 就可以确定金属离子类型和浓度大小与交联聚合物分子构型间的内在关系。

2 结果分析

2.1 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对交联聚合物分子构型影响

交联聚合物中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和聚合物浓度组成见表 1。

表 1 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和聚合物浓度组成

样品编号	Na^+ , mg/L	Ca^{2+} , mg/L	Mg^{2+} , mg/L	聚合物, mg/L
1	435			500
2	435			700
3		200		500

续表

样品编号	Na ⁺ ,mg/L	Ca ²⁺ ,mg/L	Mg ²⁺ ,mg/L	聚合物,mg/L
4		200		700
5			120	500
6			120	700

依据表 1 配制交联聚合物,黏度与时间关系实验数据见表 2。

表 2 黏度和时间关系实验数据

样品 编号	黏度,mPa·s							
	1d	2d	3d	5d	10d	15d	20d	30d
1	13.6	14.0	14.2	15.0	23.0	35.0	31.2	58.5
2	26.0	27.0	29.4	29.5	31.6	37.4	40.2	53.5
3	6.2	6.5	6.7	6.4	5.2	5.0	5.0	5.1
4	12.4	16.5	17.5	17.4	19.5	7.5	7.2	8.0
5	9.5	14.5	14.0	18.5	13.5	10.6	10.5	11.6
6	19.4	44.9	45.3	59.5	50.5	60.9	49.2	42.5

从表 2 可知,样品 1 和样品 2 的黏度基本上随时间延长而增大,表明聚合物溶液内发生了“分子间”交联反应。样品 5 和样品 6 的黏度基本上随时间延长先增后降,最终黏度仍然高于初始黏度,这表明体系内曾经发生过“分子间”交联反应,随后又发生了降解作用。同理,样品 4 黏度先增后降,表明也曾经发生过“分子间”交联反应,样品 3 黏度随时间延长总体上呈现下降趋势,表明不曾发生“分子间”交联反应,但仅凭黏度还无法断定是否发生了“分子内”交联反应,必须借助于阻力系数和残余阻力系数来做出判断^[9]。并且,从纵向黏度数据可以看出,Na⁺浓度高于 Ca²⁺和 Mg²⁺浓度的条件下,Na⁺影响下的聚合物溶液的黏度仍然高于 Ca²⁺和 Mg²⁺影响下的黏度,说明 Ca²⁺和 Mg²⁺对交联聚合物分子构型的影响大于 Na⁺的影响。

样品 3 和 500mg·L⁻¹清水聚合物溶液(普通聚合物溶液)的阻力系数和残余阻力系数测试数据见表 3。从表 3 可以看出,与黏度相近的普通聚合物溶液相比较,样品 3 的阻力系数和残余阻力系数都较大,且残余阻力系数大于阻力系数,说明样品内发生了“分子内”交联反应。

表 3 阻力系数和残余阻力系数数据

溶液	黏度,mPa·s	阻力系数	残余阻力系数
普通聚合物溶液	5.3	9.7	5.0
样品 3	5.1	1063.1	1079.5

2.2 Ca²⁺浓度变化对聚合物分子构型影响

表 4 提供了一组不同 Ca²⁺和聚合物浓度的交联聚合物配方。依据表 4 配制交联聚合物,其黏度与时间关系实验数据见表 5。

表 4 不同 Ca^{2+} 和聚合物浓度的交联聚合物配方组成

样品编号	Ca^{2+} , mg/L	聚合物, mg/L	样品编号	Ca^{2+} , mg/L	聚合物, mg/L
1	125	500	5	145	700
2	145	500	6	200	700
3	200	500	7	250	700
4	250	500	8	325	700

表 5 黏度与时间关系实验数据

样品编号	黏度, mPa · s							
	1d	2d	3d	5d	10d	15d	20d	30d
1	10.5	10.5	13.5	25.0	11.5	8.5	6.0	6.0
2	9.5	8.2	8.4	7.2	6.5	6.3	5.8	5.6
3	4.5	4.4	4.6	5.0	3.5	3.1	3.5	3.0
4	2.8	3.9	4.1	3.2	3.0	3.0	3.6	3.0
5	14.7	38.0	40.5	26.0	26.5	45.0	17.6	12.6
6	12.4	16.5	17.5	17.4	19.5	7.5	7.2	8.0
7	6.2	6.5	6.7	9.4	5.2	5.0	5.0	5.1
8	6.0	6.5	6.9	6.0	5.4	5.0	5.5	4.5

由表 5 可知,在聚合物浓度相同条件下, Ca^{2+} 浓度越大,黏度越低,发生“分子内”交联反应的可能性就越大。样品 1 黏度先增后降,说明发生过“分子间”交联反应。样品 2、3、4 的黏度变化幅度不大,表明样品内可能发生了“分子内”交联反应。同理可以认为,样品 5、6 内曾经发生过“分子间”交联反应,样品 7、8 内可能发生了“分子内”交联反应。

样品 2、3、4、7、8 的阻力系数与残余阻力系数测试结果见表 6。

表 6 阻力系数与残余阻力系数数据

样品编号	黏度, mPa · s	阻力系数	残余阻力系数
2	5.6	882.3	986.8
3	3.0	901.1	1013.8
4	3.0	905.9	1185.9
7	5.1	926.5	1325.5
8	4.5	1063.1	1079.5

由表 6 可知,5 个样品的阻力系数和残余阻力系数都较大,且残余阻力系数大于阻力系数。由此可以断定,5 个样品内都发生了“分子内”交联反应。

2.3 分子构型的微观形态研究

从微观角度研究矿物质对聚合物凝胶分子构型的影响,利用光散射方法对已通过黏度和流动特性测试证实发生“分子内”交联的样品 3 进行研究。首先将样品 3 用配制样品所用水稀释,得到方案 1'、2'和 3'。然后将样品 3 用蒸馏水稀释,得到方案 4'和 5'。方案 6'为普通聚合物溶液。方案化学组成和聚合物分子根均方旋转半径, $(R_g^2)^{1/2}$ 测试数据见表 7。

表 7 微观实验方案和数据

样品 编号	$c(\text{聚合物})$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{铝离子交联剂})$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Ca}^{2+})$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$(R_g^2)^{1/2}$ nm
1'	150	7.5	—	73.3
2'	100	5.0	200	61.7
3'	50	2.5	—	65.7
4'	100	5.0	40	63.4
5'	50	2.5	20	73.6
6'	150	0.0	200	55.8

方案 1' 和方案 6' 相比较, 前者的根均方旋转半径大于后者, 证实方案 1' 内已产生“分子内”交联反应; 方案 4' 的根均方旋转半径大于方案 2', 方案 5' 的根均方旋转半径大于方案 3', 表明 Ca^{2+} 浓度降低会导致凝胶分子线团膨胀, 且溶剂水矿化度愈低, 凝胶线团膨胀率愈大。由此可见, 溶剂水的矿化度直接影响聚合物和凝胶分子构型和线团几何尺寸。

2.4 作用机理

依据 Stern - Grahame 双电层模型理论^[9,10], 造成交联聚合物内分子构型差异的主要原因是溶剂水的矿化度。在聚合物溶液内, 与聚合物分子链表面电荷相反的 Na^+ 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会向 Stern 层运移, 一部分还将进入 Stern 层, 中和分子链表面上的部分电荷, 导致扩散层厚度减小, 电势下降, 进而导致聚合物分子链卷曲和收缩。因此, 在高矿化度溶剂水中, Al^{3+} 更容易使聚合物分子内部分支链间发生交联反应, 形成“局部性”分子构型。

样品的矿化度愈高, 即 Na^+ 或 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度愈大, 电势下降幅度愈大, 扩散层厚度减小幅度愈大, 聚合物分子链发生卷曲和收缩而排除水分子包裹作用就愈强烈, 不同聚合物分子间相互接触的概率就愈小, 发生“分子间”交联反应的可能性就愈小。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对交联聚合物分子构型的影响较大, 主要得益于相同浓度条件下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的价电数比 Na^+ 高, 中和 Stern 层上负电荷能力较强, 导致扩散层厚度减小幅度较大, 进而导致聚合物分子链卷曲和收缩程度较剧烈, 更容易发生“分子内”交联反应。

聚合物分子发生“分子内”交联反应后, 其变形能力变差, 当它通过孔道半径与其分子团回旋半径相当的岩石喉道时, 极易发生捕集, 造成流动阻力增加。当进行后续水驱时, 由于注入水对孔隙内阳离子浓度的稀释作用, 交联聚合物分子表面原有电荷动态平衡被打破, 一部分阳离子脱附进入扩散层, 分子链上离子基团的负电荷数量增加, 负电荷相斥促使原本卷曲的分子链趋于伸展, 导致其分子流体力学等价球增大^[11]。

随着流体力学等价球增大, 一方面, 那些已经被捕集分子线团的封堵作用会得到加强; 另一方面, 那些原来处于可自由运移状态的分子线团会发生新的捕集, 造成孔道过流断面进一步减小, 残余阻力系数增大, 最终出现残余阻力系数大于阻力系数现象。

3 结论

- (1) 矿化度和聚合物浓度是影响交联聚合物分子构型的主要因素。
- (2) 矿化度愈高, 发生“分子内”交联的可能性愈大; 反之, 发生“分子间”交联的可能性愈大。
- (3) “分子内”交联聚合物具有独特的渗流特性, 是一种优良的调剖剂。

参考文献

- [1] Smith, J E. Performance of 18 Polymers in Aluminum Citrate Colloidal Dispersion Gels. SPE, 1995, 14: 28989
- [2] Mack, J C, Smith, J E. In - Depth Colloidal Dispersion Gels Improve Oil Recovery Efficiency. SPE, 1994, 17: 27780
- [3] 廖广志, 孙刚, 牛金刚, 周吉生, 刘凤歧, 马季铭. 驱油用部分水解聚丙烯酰胺微观性能评价方法研究. 北京大学学报, 2003, 39(6): 815
- [4] 谢朝阳, 俞庆森, 李建阁, 周万富, 张丽梅, 李庆松. 胶态分散凝胶深度调剖技术在大庆油田聚驱开发中的应用. 浙江大学学报, 2002, 5(29): 535
- [5] 董朝霞, 吴肇亮, 林梅钦, 李明远. 盐浓度对交联聚合物线团形态的影响. 油田化学, 2002, 19(1): 80
- [6] 侯吉瑞, 刘中春, 张淑芬, 岳湘安, 杨锦宗. 碱对聚丙烯酰胺的分子形态及其流变性的影响. 物理化学学报, 2003, 19(3): 257
- [7] 林梅钦, 李明远, 纪淑玲, 吴肇亮. 胶态分散凝胶在多孔介质中的流动阻力. 石油大学学报, 1998, 22(4): 94
- [8] 韩飞雪, 李明远, 林梅钦, 纪淑玲, 吴肇亮. 交联聚合物溶液封堵性能影响因素分析. 石油大学学报, 2002, 26(6): 59
- [9] 卢祥国, 胡勇, 宋吉水, 赵劲毅. Al^{3+} 交联聚合物分子结构及其识别方法. 石油学报, 2005, 26(4): 73
- [10] 顾惕人, 李外朗, 马季铭. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1994
- [11] 韩显卿. 提高采收率原理. 北京: 石油工业出版社, 1993

Al³⁺ 交联聚合物分子结构及其识别方法

摘要: 针对矿场生产的实际需求,利用理论分析和仪器检测方法,对 Al³⁺ 交联聚合物分子结构、流动性质和识别方法进行了研究。结果表明,当用清水配制 Al³⁺ 交联聚合物时,交联反应发生在不同聚合物分子之间,形成“分子间交联”分子结构,凝胶的表观黏度较大。当用污水配制 Al³⁺ 交联聚合物时,交联反应发生在聚合物分子内部的不同支链之间,形成“分子内交联”分子结构,凝胶表观黏度与相同浓度的污水聚合物溶液相当,但前者的阻力系数和残余阻力系数要比后者大得多,且其残余阻力系数大于阻力系数。将转变压力和黏度测试数据相结合,就可以实现 Al³⁺ 交联聚合物凝胶分子结构的快速、有效识别。

关键词: 聚合物;凝胶;流动特性;分子结构;识别方法

引言

近年来,聚合物凝胶类调剖剂如 Al³⁺、Cr³⁺ 和复合离子交联聚合物凝胶在大庆油田得到了较为广泛的应用,为改善聚合物驱和水驱开发效果起到重要作用^[1~3]。随着聚合物凝胶类调剖剂应用规模的不断扩大,一些问题也逐渐暴露,例如,以表观黏度和转向压力为指标的监测方法就不适用于污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶的性能评价。因此,有效地监测调剖剂的性能特征已成为油田生产亟待解决的问题之一^[4~6]。针对油田生产的实际需求,笔者采取仪器检测和理论分析相结合的方法,研究了 Al³⁺ 交联聚合物凝胶分子结构类型及性质特征,提出了凝胶分子结构快速和有效的识别方法。

1 实验

实验用污水和清水取自大庆油田第一采油厂,其矿物组成见表 1。聚合物为部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),由大庆油田助剂厂生产,相对分子质量为 14×10^6 ,水解度为 27.4%,固体含量为 91.7%。交联剂为柠檬酸铝,铝的有效含量为 1%。Al³⁺ 交联聚合物凝胶的化学组成为:聚合物浓度 c_p 为 500mg/L,柠檬酸铝浓度 $c_{Al^{3+}}$ 为 60mg/L,硫酸浓度 c 为 160mg/L。聚合物溶液中聚合物浓度为 500mg/L。

表 1 污水和清水水质

离子组成	离子浓度,mg/L	
	清水	污水
CO ₃ ²⁻	15.3	324.1
HCO ₃ ⁻	389.0	1770.8

续表

离子组成	离子浓度,mg/L	
	清水	污水
Cl^-	106.4	567.4
SO_4^{2-}	57.6	38.4
Ca^{2+}	12.0	22.0
Mg^{2+}	4.9	8.5
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	231.9	1260.9
总矿化度	817.1	3992.1

采用德国 HARK 公司 RV-2 布氏黏度计测试黏度,采用美国 Digital Instruments 公司 Nanoscope IIIa 原子力显微镜测试分子结构,采用无锡石油仪器厂生产岩心驱替实验装置测试阻力系数和残余阻力系数。

2 实验结果及分析

2.1 凝胶分子结构

图 1 给出了凝胶和聚合物溶液中分子结构显微照片,图 1 中浅色线条为凝胶或聚合物分子链。从图 1 可以看出,凝胶呈现“网状”分子结构,聚合物呈现“枝状”分子结构。

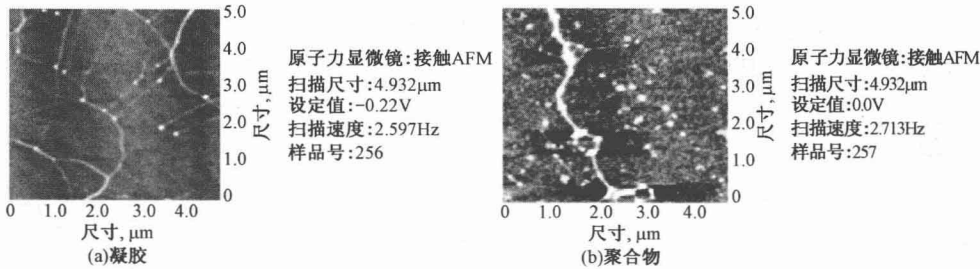


图 1 凝胶和聚合物分子结构显微照片

2.2 凝胶黏度和流动特性

凝胶和聚合物溶液黏度随时间变化的测试数据见表 2。从中可以看出,对于聚合物溶液,无论是用清水还是污水配制,溶液黏度都随时间的增加而降低,但清水聚合物溶液的黏度值大于污水聚合物溶液。当采用污水配制凝胶时,体系的黏度随时间变化不大。当采用清水配制凝胶时,其最高黏度可达 $10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。若仅从黏度数值变化来看,可以确定清水交联聚合物凝胶内 Al^{3+} 与聚合物分子发生了交联反应,形成了体积较大的分子线团。但对于污水 Al^{3+} 交联聚合物凝胶,就无法单凭黏度数值来判断聚合物分子间或分子内部的交联反应状况。

表2 Al³⁺交联凝胶黏度与时间关系

黏度 mPa·s	时间,d								
	初期	2	5	8	14	20	30	45	60
污水凝胶	6.6	6.2	5.5	4.8	4.6	4.8	4.8	6.1	6.2
清水凝胶	13.6	13.3	13.2	48.0	3×10 ⁴	6×10 ⁴	9×10 ⁴	9×10 ⁴	6×10 ⁴
污水聚合物溶液	7.2	6.4	5.4	4.2	3.7	3.5	3.2	3.8	3.7
清水聚合物溶液	15.2	14.4	13.8	11.5	8.2	7.0	6.5	6.0	6.1

为了探索污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶内分子结构特征,对其流动特性即阻力系数和残余阻力系数进行了测试,并与相同聚合物浓度的聚合物溶液进行了比较(表3)。

表3 阻力系数 F_R 和残余阻力系数 F_{RR} 的测试结果

溶液类型	放置 1d		放置 2d		放置 5d		放置 10d	
	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}
污水 Al ³⁺ 凝胶	4.9	2.3	5.2	5.8	7.3	28.4	192.4	271.2
污水聚合物溶液	5.5	1.6	4.9	1.6	5.2	1.6	4.9	1.5

注:岩心气测渗透率为 0.8D。

从表2和表3可以看出,污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶与聚合物溶液相比,虽然黏度差别增大,但前者的阻力系数和残余阻力系数值明显大于后者,而且随着时间的延长,其差别也相应增大。此外,污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶阻力系数和残余阻力系数数值大小的关系与污水聚合物溶液的相反,这种现象反映了凝胶内部分子结构特征的差异。

2.3 交联机理

理论分析和实验结果表明^[7,8],在金属和非金属离子作用下,聚合物分子链之间和分子链内部都会发生交联反应,形成网状分子结构(图1)。当“分子间交联”的分子结构在交联聚合物凝胶内占主导地位时,凝胶黏度就会大幅度增加。当“分子内交联”的分子结构在交联聚合物凝胶中占主导地位时,凝胶黏度就几乎不增加甚至略有下降。显然,单凭表2中的黏度数据还无法判断污水交联聚合物凝胶内部的交联反应状况。但将其与表3中阻力系数和残余阻力系数一并考虑时,就可以断定清水中 Al³⁺ 与聚合物作用形成了“分子间交联”分子结构,而污水中 Al³⁺ 与聚合物作用形成了“分子内交联”分子结构。

单靠原子力显微镜还无法区别交联聚合物凝胶内部是“分子间交联”还是“分子内交联”分子结构。依据 Stern - Grahame 双电层模型理论^[9],造成交联聚合物凝胶内分子结构差异的主要原因是溶剂水的矿化度。污水中阳离子 Na⁺ 和 K⁺ 浓度要比清水高得多(表1),当聚合物在污水中溶解时,与聚合物分子链表面电荷相反的 Na⁺ 和 K⁺ 会向 Stern 层运移,一部分还将进入 Stern 层并中和分子链表面上的部分电荷,导致扩散层厚度减小,ζ 电势下降,进而导致聚合物分子链卷曲和收缩(图2)。因此,在污水中 Al³⁺ 更容易使聚合物分子内部的各支链间发生交联反应,形成“分子内交联”分子结构。

尽管“分子内交联”分子结构对凝胶的表观黏度贡献不大,但由于这种结构受外力作用后变形能力较差,尤其是当它通过孔道半径与其分子团回旋半径基本相当的岩石喉道时,极易被捕集,造成过流断面减小和流动阻力增加。当进行后续水驱时,由于进入多孔介质内清水对阳离子浓度的稀释作用,Stern 双电层模型的扩散层厚度增加,聚丙烯酰胺 (HPAM) 表面原有电