

聚合物和二氧化碳驱油技术

刘一江 刘积松
黄忠桥 赵卫兵 编



中国石化出版社

聚合物和二氧化碳驱油技术

刘一江 刘积松
黄忠桥 赵卫兵 编

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

聚合物和二氧化碳驱油技术/刘一江,刘积松,黄忠桥,赵卫兵编.
北京:中国石化出版社,2001

ISBN 7-80043-972-0

I.聚… II.①刘…②刘… III.①高聚物-化学
驱油②二氧化碳-混相驱油 IV.TE357.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 02871 号

中国石化出版社出版发行

北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

中原石油报社彩色印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 11.625 印张 298 千字 印 1—2000

2001 年 2 月第 1 版 2001 年 2 月第 1 次印刷

定价:22.00 元

前 言

聚合物驱和二氧化碳驱是高含水油田进入三次采油阶段后可以选择的主要方法。它们的机理是通过改善油水流动度比或调整注水剖面来提高波及效率和驱油效率。聚合物驱油法以其:比其它化学驱油法成本低廉,且能大幅度提高采油速度,从而提高经济效益;易于实施,注入工艺较简单且投资费用增加不多;适用于中等非均质程度的油藏;自油藏评价到全油田实施所需时间及步骤较少等四大优势而得到越来越广泛的应用,适用范围已从砂岩储层扩大到碳酸盐岩储层,从低矿化度低温油藏逐步扩大到高矿化度高温油藏,操作方法及质量控制方面也得到不断完善。

多年来高温、高矿化度油藏一直是聚合物驱的禁区,但世界上许多具有提高原油采收率(EOR)潜力的油藏均属于这类油藏。为了攻克这一难关,各国在实验室研制出许多新型抗盐、抗高温聚合物,对一些常用聚合物作了改进,对它们的特性进行了深入研究,并在德国、北海、美国、前苏联等地开展了小规模矿场先导性试验,总结了一些成功的经验和失败的教训。

本书的目的在于根据国内外研究、试验和应用提高原油采收率方法的经验,立足于较苛刻的地质条件,高温、高矿化度、复杂断块油藏,来探讨抗盐聚合物驱和二氧化碳驱的原理、工艺、应用方法,在吸取国内外成功经验和失败教训的基础上,对从事此项工作的科研人员和生产人员提供一点帮助。

全书共分两篇 14 章,其中第一篇第 1、3 章,第二篇第 1、5、6 章由刘一江同志编写;第一篇第 2、4 章,第二篇第 2、3 章由刘积松同志编写;第一篇第 5、6 章,第二篇第 4 章由黄忠桥同志编写;第一篇第 7 章,第二篇第 7 章由赵卫兵同志编写。

全书由刘积松同志进行校审,由刘一江同志统篇定稿。

目 录

第一篇 耐温抗盐聚合物驱提高采收率技术

第一章 EOR 用抗盐聚合物的类型及其优缺点	(1)
第一节 生物聚合物	(1)
第二节 天然聚合物	(5)
第三节 合成聚合物	(5)
第二章 主要抗盐聚合物的特性	(9)
第一节 盐敏性	(9)
第二节 热稳定性	(10)
第三节 生物稳定性	(14)
第四节 化学稳定性	(15)
第五节 剪切稳定性	(17)
第六节 流变性	(18)
第七节 渗滤性和注入性	(21)
第八节 吸附性和滞留性	(22)
第九节 增稠性	(25)
第三章 影响抗盐聚合物驱油效果的主要因素	(27)
第一节 储层、流体物性对驱油效果的影响	(27)
第二节 聚合物自身参数的影响	(30)
第四章 改进抗盐聚合物驱油效果的各种方法	(34)
第一节 改善抗盐聚合物渗滤性和注入性的方法	(34)
第二节 提高抗盐聚合物抗降解能力的方法	(40)
第三节 避免抗盐聚合物造成地层伤害的方法	(44)
第四节 清除调剖用凝胶的方法	(46)
第五章 抗盐聚合物的生产和注入工艺	(48)
第一节 抗盐聚合物的生产	(48)
第二节 抗盐聚合物的注入工艺及主要设备	(49)
第六章 抗盐聚合物驱的经济评价	(55)
第一节 影响聚合物驱动态和经济效益的重要参数	(55)
第二节 聚合物驱经济效益分析的油藏数值模拟方法	(56)
第三节 聚合物驱油经济效益的不确定性评价	(56)
第四节 简单评价方法实例	(57)
第五节 聚合物驱经济评价小结	(61)

第七章 抗盐聚合物驱现场试验综述	(62)
第一节 抗盐聚合物在三次采油中的应用实例	(62)
第二节 抗盐聚合物在注水调剖中的应用实例	(86)

第二篇 二氧化碳驱提高采收率技术

第一章 二氧化碳驱油机理	(94)
第一节 驱油机理	(94)
第二节 驱油机理的综合利用	(100)
第二章 影响二氧化碳驱油的因素	(102)
第一节 油藏条件对二氧化碳驱油的影响	(102)
第二节 原油组分对二氧化碳驱油的影响	(108)
第三节 二氧化碳含量对驱油的影响	(109)
第四节 二氧化碳驱替速度对驱油的影响	(111)
第五节 扩散对二氧化碳混相驱段塞大小和驱油效率的影响	(112)
第三章 二氧化碳驱油参数的室内实验	(114)
第一节 确定混相时合适的注入浓度和最小混相压力	(114)
第二节 二氧化碳混相岩心驱替实验	(116)
第三节 二氧化碳非混相岩心驱替实验	(117)
第四节 确定二氧化碳驱油时井口允许的最大注气压力和合理用气量	(121)
第五节 确定合理的注入速度和最佳水 - 气注入比	(122)
第四章 二氧化碳的来源及其净化处理	(124)
第五章 二氧化碳驱油工艺技术	(131)
第一节 二氧化碳混相驱的注入设施设计	(131)
第二节 二氧化碳驱注气井和生产井的完井设计	(140)
第三节 二氧化碳驱所需油田生产设施	(149)
第六章 二氧化碳驱油存在的问题	(153)
第一节 腐蚀及防腐工艺措施	(153)
第二节 二氧化碳驱油中垢的形成及预防	(158)
第三节 水化合物形成及预防措施	(160)
第四节 混相驱中沥青质和石蜡的沉淀与沉积	(161)
第五节 混相驱中的调剖技术	(162)
第六节 生产中的冻结问题	(163)
第七章 二氧化碳驱提高采收率技术应用实例	(165)
第一节 国外油田应用实例	(165)
第二节 国内油田应用实例	(172)

第一篇 耐温抗盐聚合物驱提高采收率技术

第一章 EOR 用抗盐聚合物的类型及其优缺点

已经研究出了很多种用于提高原油采收率的聚合物,包括黄原胶、水解聚丙烯酰胺、丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物、羟乙基纤维素、硬葡聚糖等。目前在现场上获得实际应用的只有前三种,具有商业吸引力的则只有两类:聚丙烯酰胺与多糖生物聚合物。

为了筛选出适应高温、高含盐特殊油藏环境的 EOR 用聚合物,Manfred H. Akstiniet 建立了一套模拟德国西北部高含盐油藏条件的试验系统,借助此系统对 340 种不同类型的聚合物在高盐度($TDS = 200070\text{mg/l}$)和较高温度(80°C 以上)条件下的应用前景进行了评价,最后筛选出三类可适应上述条件的聚合物:羟乙基纤维素、黄原胶和硬葡聚糖。实验室试验证明,采用上述聚合物可使原油最终采收率提高 24% (原始石油地质储量)。Paul Davison 等人也对 140 多种聚合物在北海油藏的高温(90°C)、高矿化度($TDS = 36000\text{mg/l}$)和高压条件下的粘度滞留及在孔隙介质中的流动状况进行了评价,结果发现,高温、高矿化度和高二价金属离子浓度严重削弱了大多数水溶性聚合物的化学稳定性和稠化能力,只有硬葡聚糖表现最理想,其次为黄原胶。Werner Lange 等对许多商业性聚合物样品进行测试后发现,有几种多糖和羟乙基纤维素样品在高矿化度(含盐量 $20 \times 10^4\text{mg/l}$)条件下既保持了较高的粘度,又具有良好的渗滤性和较强的弹性,适用于高矿化度油藏的三次采油。

综上所述,目前比较成熟的抗盐聚合物主要是黄原胶、硬葡聚糖、羟乙基纤维素,另外还有一些新型生物聚合物和合成聚合物也具有在高温、高矿化度油藏提高原油采收率中的良好应用潜力。

第一节 生物聚合物

一、黄原胶(Xanthan)

黄原胶是由野油菜黄单胞杆菌(*Xanthomonas Campestris*)发酵生成的一种阴离子型多糖生物聚合物,其化学结构式如图 1-1-1 所示。从其结构式可以看出,黄原胶分枝很多,主链由含有五个糖环(两个葡萄糖、两个甘露糖和一个糖醛酸)的重复单元聚合

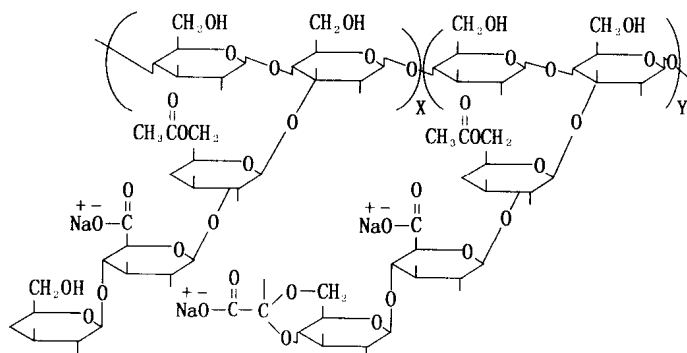


图 1-1-1 黄原单胞杆菌胶化学结构图

而成,两个侧链由六个六节环(其中一节熔合到五节丙酮酸酯环上)组成。

已报道的天然黄原胶样品的平均分子量介于 200 万至 5000 万道尔顿之间,大多数分子量的数值为此范围的下限。聚合度分布指数(M_w/M_n)介于 1.4~2.8 之间。在盐水中黄原胶的回转半径介于 0.1~0.4 μm 之间。由于黄原胶分子的周长为 2~10 μm ,因此它既是刚性棒分子,柔性又比严格的刚性棒分子好得多,其刚性归因于聚合物分子的螺旋卷绕结构(视发酵过程末期的温度和矿化度,溶液中的黄原胶分子可为单螺旋或双螺旋)。

在一定的温度下黄原胶会发生结构转变,从有序结构变为无序结构。在有序结构条件下,黄原胶分子呈“刚棒状”,而在无序结构状态下,呈不规则的螺旋体。由于刚棒分子对盐的浓度和 pH 值不敏感,抗剪切能力强,加之分子侧链对主链有屏蔽作用,使其免受酶的作用而和主链解离。黄原胶的特殊结构使其具有许多优点,主要有:增稠性能好;吸附性低,不会由于多孔岩石的强烈吸附而损失;对盐相当不敏感,在正常条件下不会沉淀或损失粘度;在宽的 pH 值范围内有合适的剪切稳定性和粘度稳定性;有很小的粘弹性和屈服应力、很强的假塑性,高剪切速率时粘度小,低剪切速率时粘度又逐渐变大,易于泵注;不改变油藏岩石的渗透率,可用于低渗透油藏;生产方法的改进已使其成本有所降低。黄原胶的上述优点使其在 EOR 应用中具有合成聚合物及其衍生物所不可比拟的优越性。但黄原胶也有一些严重缺点,主要有:成本仍较高,难以大量应用;适应温度较低;由于对热氧化和微生物降解敏感,在注入过程中可能堵塞油层,从而降低注入能力,需要进行过滤或作专门处理,或采用特殊配方和措施,如除氧,加杀菌剂等。

二、硬葡聚糖(Scleroglucan)

硬葡聚糖是一种经菌核类植物真菌发酵生成的非离子型多糖生物聚合物。分子主链由线性连接的 β -1,3-D 葡萄糖侧链组成,主链的第三个侧链上连接着一个 β -1,6-D 葡萄糖侧链。由于其分子总的非离子性,硬葡聚糖溶液的粘度对盐不敏感。其分子以棒状三螺旋形链存在,具有半刚性,使其具有强的增稠能力和高的抗剪切能力,其主要性能大大优于黄原胶。

硬葡聚糖的主要优点是:热稳定性较好,适应温度高,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 人造的高矿化度地层水($\text{TDS} = 20 \times 10^4 \text{mg/l}$)中可维持 3 个月,在 90 $^{\circ}\text{C}$ 海水中粘度可保持 500 天,在黄原胶已不适应的高温和高矿化度(黄原胶将发生结构变化,从棒状结构转变为随机盘绕结构)条件下,硬葡聚糖也可用作提高采收率的流度控制剂;增稠能力强,大约是黄原胶的两倍;耐盐性能优良,随着 NaCl 的添加,硬葡聚糖的粘度变化比黄原胶要小,说明硬葡聚糖比黄原胶更耐盐;适应 pH 值范围广,最高可达 12;在孔隙介质中的流动性能也最佳,而且吸附量低。由此可见,硬葡聚糖是一种优良的抗盐、抗高温聚合物,在类似于北海油藏的高温(90 $^{\circ}\text{C}$)、高矿化度($\text{TDS} = 3600 \text{mg/l}$)和高压条件下,硬葡聚糖具有最大的应用潜力。

硬葡聚糖的主要缺点是在 90 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度下的长期热稳定性尚无保障,有较强的堵塞趋势,需要用生物合成方法和后期处理方法清除聚集的杂质,改善其可滤性。

三、Simusan

Simusan 生物聚合物是由能利用乙醇作为碳和能量来源的 *Acinetobacter* 属土壤细菌生成的一种酸性胞外多糖,含有葡萄糖、甘露糖、半乳糖、鼠李糖、葡糖醛酸及丙酮酸的残余物,其比例分别为 3:2:1:1:1:1。这种多糖乙酰化程度很高,脂肪酸 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{22}$ 的含量达 3.0%,分子量高达

3.6×10^6 道尔顿,本征粘度为 $11000\text{cm}^3/\text{g}$ 。Simusan 主链具有 $\beta 1-4$ 葡聚糖(类似纤维素),有两种类型的支链,一种由鼠李糖、葡糖醛酸和甘露糖残余物构成,另一种由甘露糖和半乳糖残余物组成,在第二种支链的甘露糖上连接有丙酮酸。根据其分子结构,Simusan 生物聚合物属于黄原胶型多糖,但由于它含有黄原胶中所没有的憎水性成份(如脂肪酸残余物和脱氧糖,即鼠李糖),并具有高的醋酸脂含量,因而比黄原胶具有更强的憎水性,对油具有更好的乳化能力。它与水的亲和力(7.435×10^{-5})比黄原胶(约 1.8×10^{-4})低一个数量级。加入 Simusan 发酵液作稳定剂的油包水乳状液,寿命比加入黄原胶和聚丙烯酰胺的长几倍。此外,其结构中非糖类成份的不同位置和侧链的影响也决定了 Simusan 溶液流变性的特殊性,即经过热处理后或在存在 KCl 时,或当 pH 值降低时,其有效粘度和稠度因子增加。不同浓度的 Simusan 溶液的稠度因子均大大高于羟乙基纤维素的稠度因子,幂指数则低于羟乙基纤维素。

Simusan 主链的结构—力学特性表明它是一种刚棒状聚合物,在高矿化度盐水中,溶液具有很高的粘度和假塑性,在 100°C 以上的高温下具有较强的抗热降解能力。Simusan 溶液在很宽的剪切速率和浓度范围内均为假塑性流体。当 pH 值介于 $2.5 \sim 4.0$ 时其粘度值最大,浓度增高时这种影响更强。因而 Simusan 聚合物可用于黄原胶不适用的低 pH 值环境。

目前 Simusan 已可直接用于提高采收率,每吨 Simusan 发酵液(含有 $5 \sim 10\text{kg}/\text{m}^3$)可增产原油 $40 \sim 100\text{t}$,而且可使含水率稳定下降。另外,还可将 Simusan 与聚丙烯酰胺配制成一种高粘的、具有良好抗热降解能力的混合液用于驱油。Simusan 与水玻璃(硅酸钠)的凝胶可作为油藏的临时封堵剂,具有耐高温、高矿化度的性能,在矿场上用作调剖剂已成功地进行了矿场试验,不足之处是这种凝胶易被碱性物质破坏。

Simusan 聚合物的缺点是 Huggins 常数值很高,具有很强的聚结趋势,容易造成过滤性降低,加之发酵液中含有一些不溶成分(如细菌),可能会妨碍在低渗透层中的注入。目前已研究出一种提高其过滤性的最佳物理处理方法—抽空处理法,此方法对任何特性的不溶性颗粒均有效,而且容易大规模推广。经过抽空处理的发酵液既可满足所需的过滤性要求,又保留了足够的粘度。

四、AGBP

AGBP 是由产碱杆菌生成的一种胞外聚糖生物聚合物。其骨架由葡萄糖、葡糖醛酸和鼠李糖单体组成,大约每隔四个单体有一个鼠李糖($\frac{1}{5}$)或甘露糖($\frac{1}{3}$)分支接在葡萄糖单体上(图 1-1-2)。其分子量大约为 800 万道尔顿。

AGBP 可交联形成高强度凝胶,并在高温下保持长期稳定。AGBP 不但可与多价离子如 Cr^{3+} 交联成胶,也可以在高矿化度($\text{TDS} = 20 \times 10^4 \text{mg}/\text{l}$)盐水中不加 Cr^{3+} 自行成胶,而且所形成的凝胶已在 74°C 和 93°C 温度下稳定两年。AGBP 在高浓度盐水中成胶的 pH 值范围很宽($5 \sim 9$),但 pH 值为 $7 \sim 8$ 时稳定时间最长。在高浓度盐水中,一般无需加入 Cr^{3+} 使其交联,用 Cr^{3+} 会加快成胶并会造

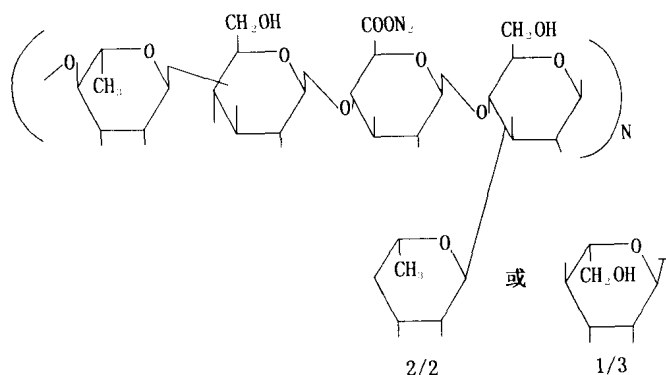


图 1-1-2 产碱杆菌生物聚合物的化学结构

有些方面比黄原胶优越,而且有一种独特的优点,即可控制破粘和降低伤害。目前在欧洲市场上已可买到琥珀聚糖产品,如 SHELLFLO-S,但尚未收集到关于其现场应用的资料。

第二节 天然聚合物

羟乙基纤维素(HEC)是一种非离子型天然聚合物,其结构式见图 1-1-4。在 M.S. 为 1.5~2.5 时具有水溶性,可与一价金属盐(氯化钠、氯化钾等)和许多多价金属盐(氯化钙、氯化镁等)配伍。

像多糖一样,HEC 对含盐量和机械剪切不敏感,具有良好的渗滤性、弱的弹性、低的吸附性,但热稳定性比黄原胶还差,而且剪切变稀性比多糖差,增稠性能也不如多糖,要达到与多糖相同的粘度,需要更高的浓度。但由于 HEC 的价格远比多糖便宜,而有时其增稠能力还优于黄原胶,因此在经济上仍比多糖优越。

目前在油田上 HEC 已广泛地用作完井和修井液,与其他多糖类相比,其优点在于对通过氧化作用而诱发的热降解表现稳定,降解后产生的不溶固体物较少,对地层的损害较小。在实验室中,HEC 已作为水的稠化剂用于聚合物驱,但尚未在大规模的聚合物驱矿场试验中应用。

HEC 中的缩醛键使其对酶敏感,可被纤维素酶降解,HEC 链上带有的氧乙烯长侧链也会降低其抗酶能力,温度升高会使溶液的粘度降低,一般温度不宜超过 66℃。研究发现,在 HEC 的制造中采用氢氧化钠和氢氧化锂的混合物可提高抗酶降解能力。用乙二醛对 HEC 进行表面处理可减慢其水化速度,有助于制备不含块状单体的凝胶。

可用 HEC 制备出比 HEC 抗酶能力强、耐盐性优良的 2-羟乙基甲基纤维素。现有的商业产品为羟乙基 M.S. 为 1.8~3.0 和甲基 D.S. 为 0.8~1.2 的 2-羟乙基甲基纤维素。

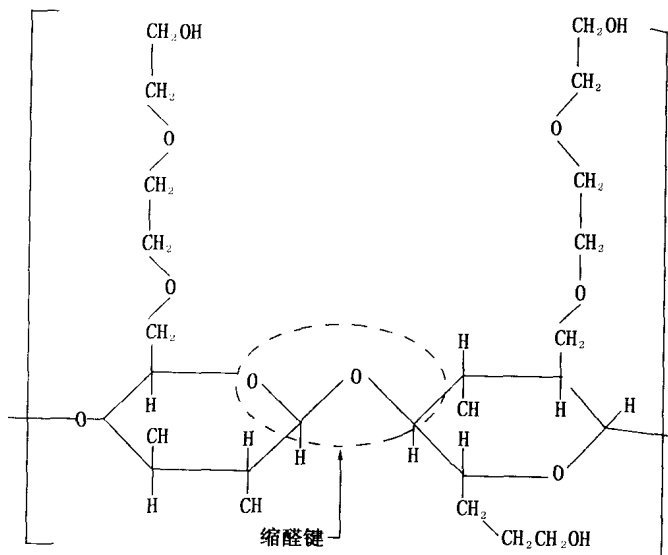


图 1-1-4 羟乙基纤维素结构

第三节 合成聚合物

一、含离子型表面活性剂的聚合物

为了克服部分水解聚丙烯酰胺在高矿化度条件下的粘度损失以及在高注入速率下注入能力变差的缺点,H.T. Uhl 等人以少量可产生共聚的表面活性剂与丙烯酰胺-丙烯酸共聚物合成了一类具有离子型表面活性剂侧链的高分子量三元共聚物,通过盐的诱导及表面活性剂侧链的聚集机制获得了较高的抗盐能力。

合成聚合物组分见表 1-1-1。

表 1-1-1 合成聚合物组分

聚合物类型	丙烯酰胺 (Mole)/%	丙烯酸 (Mole)/%	表面活性剂 类型	表面活性剂 (Mole)/%
A	80	20	I	0.60
J	80	20	I	0.50
K	80	20	II	0.15
N	80	20	III	0.15
P	80	20	III	0.01
Q	80	20	III	0.05
S	80	20	IV	0.30
T	70	30	IV	0.30

表面活性剂:

I - *N*-十二烷基钠, *N*-(丁烷-4 磺酸盐)丙烯酰胺;

II - 2-甲基丙烯胺基, 十六烷基-1-磺酸;

III - 2-丙烯胺基, 十六烷基磺酸;

IV - 2-丙烯胺基, 十四烷基磺酸。

实验研究表明,在 NaCl 含量为 0.5% ~ 30% (质量) 的盐水中,此类新型三元共聚物溶液的粘度和过筛因子比聚丙烯酰胺 Cyanatrol 960 聚合物更高,而且具有很强的剪切变稀特性(聚合物 J 溶液的剪切变稀能力甚至超过 Flocon4800 生物聚合物溶液),在高注入速度时缺乏粘弹性,这样,在井筒附近,其注入能力比聚丙烯酰胺强,一旦流过井筒附近,在低的剪切速率下又将在油藏主体内形成较强的结构而具有较高的阻力系数(有效粘度)(在 0.33 m/d 的标准储层流速下,可获得较高的阻力系数),这些性能正是 EOR 所必需的理想特性。另外,在存在水驱油的情况下,这类聚合物在岩心中流动情况较好,滞留性与聚丙烯酰胺相当。

这类聚合物的缺点是只能用于温度低于 93.3℃ 的油藏,与 NaOH 不配伍,由于增加了表面活性剂费用,其价格可能会比常规聚丙烯酰胺高 5%,但由于表面活性剂用量很少,且受多种因素影响,其最终价格可望接近聚丙烯酰胺的价格。

二、磺化聚合物

为了适应北海油田高温、高矿化度的要求,在温度高达 120℃ 的高温 and 海水条件下,用北海油田的岩心,以在聚丙烯酰胺分子链上引入磺酸盐单元所形成的磺化聚合物进行了各种试验研究。试验中采用的磺化聚合物共有两种:一种为 Hostamer,它是一种由乙烯基磺酸盐/丙烯酰胺/乙烯胺构成的三元聚合物;另一种是由 S.N.F.(Floerger)公司提供的 ANX,这是一种由乙烯基磺酸盐与丙烯酰胺构成的共聚物,式中的 X 指乙烯基磺酸盐在分子中的含量。

试验结果表明:

(1)磺化聚合物溶液的热稳定性主要取决于溶液的质量,即在聚合过程中是否存在过多的杂质。经过大量净化处理的磺化聚合物在 100℃ 时具有较好的热稳定性,粘度下降很少。随着聚合过程后续工作的改进,可以获得高质量产物。

(2)聚丙烯酰胺链上引入磺酸盐单元后将降低其对二价离子的敏感性。在海水中,聚丙烯

酰胺的粘度将急剧降低,而磺化聚合物受到的影响却很小(见表 1-1-2)。

表 1-1-2 本征粘度值 $[\eta]$ (cm^3/g , 30℃条件下)的比较

聚合物的矿化度	Hostamer	AN25	聚丙烯酰胺
NaCl(20g/l)	4360	2060	4000
海 水	4200	2060	2650

(3)磺酸盐的引入使局部刚性增大,长侧链则在宏观上稳定了分子骨架,从而使磺化聚合物粘度随温度下降的程度变小(表 1-1-3)。

表 1-1-3 温度对各种聚合物本征粘度 $[\eta]$ 值(cm^3/g)的影响

温度(T)/℃	AN25	AN60	Hostamer	硬葡聚糖	水解聚丙烯酰胺
30	2060	2270	4400	12600	2650
90	1500	1470	3600	9600	2550
100	1400	1340	3200	8400	2300
110	1100	1220	-	-	1800
120	-	-	2400	6800	-

(4)在 90 ~ 120℃温度范围内,磺化聚合物的粘度始终随聚合物浓度增加而增加。

(5)以 10000s^{-1} 和 100000s^{-1} 的剪切速率对水解聚丙烯酰胺和磺化聚合物进行剪切后,前者的本征粘度下降了 50% 左右,而后的仅下降 20%,可见磺化聚合物比聚丙烯酰胺具有更高的抗机械剪切能力。

(6)在 90℃温度条件下,曾以 $12\text{cm}^3/\text{h}$ 和 $2\text{cm}^3/\text{h}$ 的注入速度,注入浓度大致相同的聚合物进行岩心驱替试验。在注入过程中,岩心出口流出溶液的粘度随聚合物注入时间的增长而增大,一直达到注入时的粘度值。聚合物注入前后所测出的本征粘度值相同,表明 AN25 在 90℃温度条件下通过岩心时未产生降解。在 90℃温度条件下,聚合物的滞留量很低,约为 $35\mu\text{g}/\text{g}$ 。

在 100℃温度条件下作驱替试验时,磺化聚合物在驱替过程中亦未产生降解,注入前后的本征粘度为 $3300\text{cm}^3/\text{g}$ 和 $2800\text{cm}^3/\text{g}$,吸附程度与 90℃温度时大致相同。

三、Cyanatrol 465HT 系列聚合物

Cyanatrol 465HT 系列聚合物是通过在水中的溶液聚合或反相的油包水乳状液聚合作用生成的一类合成水溶性聚合物,分子量 $100 \times 10^4 \sim 1750 \times 10^4$ 道尔顿。

这类新型聚合物在 90℃温度条件下至少可稳定 2 年,在老化 660 天以后,其粘度仍然保持在其初始粘度值的 2/3,并且未出现沉淀和胶凝。应用红外线光谱、 C^{13} 及核磁共振分析指出,水解程度在 40% 以内,而当温度升高到 90℃时,水解程度达 80%,随后保持稳定。

这类聚合物溶液的粘度随分子量增大而增大,剪切速率在 $1 \sim 10\text{s}^{-1}$ 范围内均可用于流量控制,稀释的 Cyanatrol 465HT 聚合物溶液可看做牛顿流体,其粘度与剪切速率无关,当浓度超过 $1500\text{mg}/\text{l}$ 时,溶液逐步变为假塑性流体。Cyanatrol 465HT 高分子量聚合物在所研究的浓度

下均属于非牛顿流体。

这类聚合物具有极强的抗机械剪切能力,在二价金属离子浓度很高的盐水中具有长期的热稳定性、良好的注入能力,而且在高温条件下溶液粘度的损失远远低于聚丙烯酰胺,在环境温度下,地层岩石的吸附量大约为阴离子聚丙烯酰胺的 1/3 左右。

四、Hostil Enviroment (HE™)聚合物

HE™是 Drilling Specialties 公司研制的一种新型合成水溶性聚合物,在 121℃温度条件下可稳定一年以上,可用于温度在 121℃以下的高硬度束缚水油藏的调剖,并可应用海水配制聚合物溶液。

五、CAC 共聚物

根据研究,纤维素醚和丙烯酸衍生物(CAC)共聚物在 EOR 的应用中有很可观的前景。目前已研制出新一代可用于高温、高矿化度油藏的产品,其质量与最优质的羟乙基纤维素产品相当。

第二章 主要抗盐聚合物的特性

第一节 盐敏性

由于黄原胶具有离子较低的特性,因而没有部分水解聚丙烯酰胺的离子屏蔽效应,又由于其支链多,掺氧的环形碳键(吡喃糖环)不能充分旋转,因此黄原胶分子是靠分子间相互阻拌在溶液中形成较大的刚性结构来增加溶液粘度的。与柔性链相比,刚棒形分子能产生更大的水动力体积,因此黄原胶对盐水含盐量、硬度和二价离子含量(直到 10% CaCl_2)不敏感,溶液粘度不会因含盐量高而下降。

研究表明:具有中、高丙酮酸盐含量的黄原胶(如 Flocon 4800 或 4800TM)无论在 NaCl 盐水中,还是在 CaCl_2 盐水中,对同样浓度的聚合物来说,当盐浓度超过 100mg/l 后,溶液的粘度基本不再下降,在 NaCl 盐水中粘度反而有回升趋势。当黄原胶浓度为 500mg/l, NaCl 浓度为 $10 \times 10^4 \text{mg/l}$ 时,溶液粘度仍可达 $10 \text{mPa} \cdot \text{s}$,说明黄原胶在高浓度盐水中仍显示出良好的增稠特性。

在高温、高矿化度条件下,黄原胶的胶源决定了其盐敏性。多项实验表明,黄原胶的浓度在 $2.5 \times 10^3 \text{mg/l}$ 以下时,低浓度 NaCl 使其粘度稍有下降,盐浓度达 800mg/l 时溶液粘度达最大值,再增加盐浓度,粘度保持不变,增加黄原胶的浓度,与盐的相容性也相应提高(图 1-2-1)。因此,在中、高矿化度条件下,黄原胶的稳定性不受盐水矿化度的左右。由于溶液中含盐量的增加会升高黄原胶分子形态转换温度,因而黄原胶在高矿化度条件下能保持稳定。

由于硬葡聚糖分子的刚性和非离子特性,其在水中的增粘能力与矿化度(NaCl 含量高达 10^5mg/l)和硬度(CaCl_2 含量高达 $1.5 \times 10^4 \text{mg/l}$)无关。

硬葡聚糖对 NaCl 的耐受性甚至比黄原胶还强,其稳定性也不受二价金属盐浓度的影响。

Simusan 聚合物也是一种刚棒状聚合物,在高矿化度盐水中,其溶液具有很高的粘度。所含 NaCl 、 KCl 浓度增大,Simusan 溶液的粘度也相应增高,但到一定程度就不再变化。 CaCl_2 、 BaCl_2 浓度较低时,Simusan 溶液的粘度陡然增高,随着其浓度增大,溶液粘度又骤然下降,以后

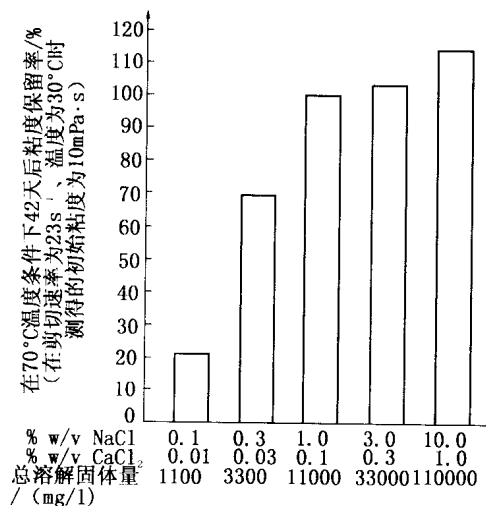


图 1-2-1 黄原胶浓缩液 C 在不同矿化度卤水中的粘度滞留

下降速度减缓。

琥珀聚糖分子的刚性似乎比黄原胶稍强,对盐不敏感,70℃左右时在 NaCl 溶液中的曲线区几乎是平直的。在较高浓度下,大多数盐(包括 CaCl_2)会降低琥珀聚糖的形态转换温度,NaCl 等盐则使之升高,这主要取决于溶液中的阴离子。

羟乙基纤维素是一种非离子型聚合物,因而具有优良的抗盐性,在高浓度的盐溶液中仍具有良好的增稠能力。低粘度的羟乙基纤维素比高粘度的羟乙基纤维素具有更好的耐盐性能。

第二节 热稳定性

很多研究发现,黄原胶只能在 71℃以下的温度条件下使用,当油藏温度超过 71℃时,会发生热降解,短期内就会造成溶液粘度的严重损失。

黄原胶的热稳定性主要与分子的形态转换相关。当黄原胶处在转换温度 T_m 时,有序的棒形分子变成无规则盘旋结构,从而导致热稳定性下降。其 T_m 则取决于溶液中溶解的总盐量、金属离子浓度、pH 值及出现在黄原胶分子支链上的与甘露糖和葡萄糖单元相连的丙酮酸基和醋酸基的数量。溶液中总含盐量增高会使 T_m 升高,pH 值介于 7~9 时热稳定性较理想,复合卤水中的多价离子将增高 T_m 值,增加醋酸含量、减少丙酮酸含量均会升高 T_m 。也有研究认为存在于黄原胶主链上的缩醛基可水解,对其热稳定性起了支配作用,是将黄原胶的应用限制在低温油藏中的主要因素。

Seright R.S.等在溶解氧浓度低于 2mg/l 的条件下,研究了四种含活性物 4%~8%的黄原胶(包括粉末状及稠液状)的热稳定性,研究结果表明,在缺少氧化剂(即溶解氧)的情况下,自由基、氧化和还原反应均不是黄原胶热降解的主要机理,其热降解主要取决于 pH 值,酸催化水解作用和碱催化水解作用也可能起了重要作用。

在无溶解氧的情况下,可以用指数衰减模型描述黄原胶粘度损失与时间的关系,即:

$$\ln[(\mu - \mu_s)/(\mu_0 - \mu_s)] = -t/\tau$$

式中 μ_s ——溶剂粘度, mPa·s;

μ_0 ——初始溶液粘度, mPa·s;

μ ——溶液粘度, mPa·s;

τ ——粘度衰减常数, d;

t ——时间, d。

计算结果表明,黄原胶的粘度衰减常数随矿化度及离子特性而变化,不同的黄原胶具有不同的衰减常数,因此粘度损失的时间不同。无溶解氧时,在 120℃温度条件下,粘度衰减常数和时间与平均 pH 值之间具有一定关系。当 pH 值介于 7~8 之间时,黄原胶最稳定;当 pH 值小于 7 时,因为酸性催化水解作用,衰减常数随 pH 值下降而大幅度减小;当 pH 值大于 8 时,因为碱性催化分解作用,黄原胶的稳定性随溶液碱性增强而降低。在无溶解氧、pH 值为 7~8、矿化度中等至高的理想条件下,如果温度不超过 75~80℃,黄原胶溶液在 5 年以内至少可保持其原始粘度的一半。Arrhenius 分析认为,在 75~120℃温度范围内,黄原胶降解的活化能为常数,即其保持稳定的临界温度可高达 120℃,现有的证据证明这种论断是可靠的,但还需通过长期稳定性试验证实,根据短期试验结果作出的推断不太可信。

如果条件不理想,黄原胶的热稳定性可能相当差。例如,在常温下对黄原胶分子不起降解

作用的溶解氧在高温下会使黄原胶降解加速,少量溶解氧就会大大缩短其粘度半衰期。这种在高温地层内的降解是热氧化降解,其机理是黄原胶分子与氧直接反应使分子链断裂,导致降解,溶液粘度随之降低。这一反应在过氧化物存在时会加速。若在 97℃ 条件下将溶液放置数天,粘度就会急剧下降,但加入稳定剂去除氧后的黄原胶溶液,在 97℃ 下储存一年仍无粘度损失,因而除去溶液中的溶解氧或应用抗氧化剂稳定聚合物是防止黄原胶溶液高温降解、保证粘度稳定的重要手段。此外,因为 pH 值低于 7 或高于 8 时,其热稳定性也会下降,因此必须弄清注入液及其它储层流体的 pH 值。当 pH 值高于 10 时,黄原胶的临界温度是 52℃。

据报道,含有福尔马林的黄原胶溶液在 77℃ 下储存 32 天后粘度损失不多,含有过氧化物的丙酮酸盐黄原胶 (Flocon 4800) 可承受高温下的氧化降解,加入一种可阻止降解的液体添加剂产品 (S-31) 后, Flocon 4800 就可在 90℃ 的北海盐水中稳定一年多,加入 $C_3 \sim C_5$ 脂肪族醇后可使黄原胶溶液的使用温度达到 80~100℃。目前尚未建立黄原胶在各种环境下长期稳定的温度标准,但一般认为,在不存在氧气、微生物、过渡金属离子及不含多价阳离子的系统中,黄原胶在大约 79℃ 以上即开始降解,目前应用黄原胶所进行的现场试验温度已达 77℃,但认为油田安全使用黄原胶的温度限于 71℃。图 1-2-2 是黄原胶与 HEC 的粘度—温度关系图。

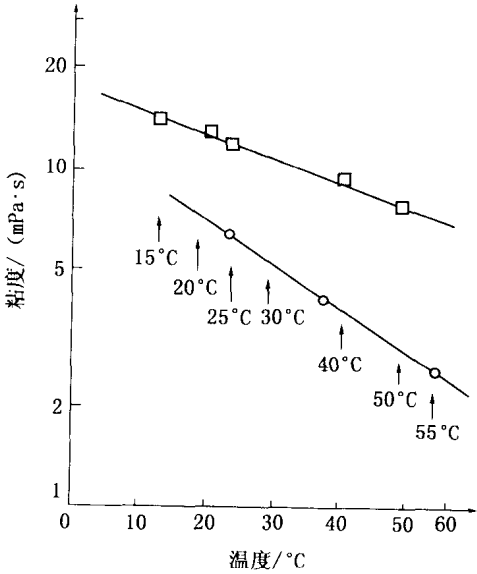


图 1-2-2 聚合物溶液粘度与温度的关系
○—羟乙基纤维素 1400ppm; □—Xanthan 胶 500ppm

硬葡聚糖具有较好的热稳定性,

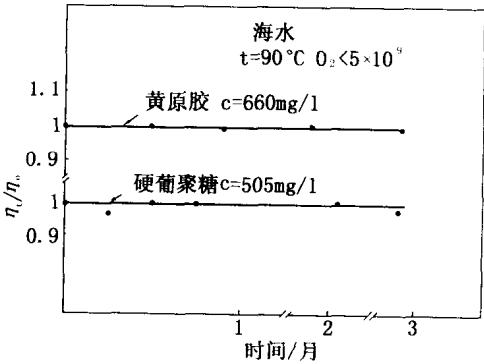


图 1-2-3 黄原胶与硬葡聚糖溶液在 90℃ 海水条件下的粘度稳定性

Akstinat 发现在 80℃ 的人造高矿化度地层水 ($20 \times 10^4 \text{ mg/l}$) 中可稳定 3 个月, Davison 等观察到, 在 90℃ 的海水中放置 500 天后硬葡聚糖仍保留较高的粘度, Kallpack 等人则注意到, 700 天后, 无论加不加添加剂, 硬葡聚糖的稳定性均优于黄原胶。J. Lecourher 等人发现, 在 90℃ 温度、无氧条件下, 黄原胶和硬葡聚糖均显示出较高的粘度和良好的化学稳定性 (图 1-2-3), 但由于硬葡聚糖分子主链上有缩醛基, 当温度高于 90℃ 时, 其热稳定性一般都不太好。

Simusan 生物聚合物的热稳定性