

不同类型聚合物溶液对采油残余油的作用机理研究*

张宏方¹ 王德民¹ 岳湘安² 王立军¹

(¹ 大庆石油学院石油工程系 大庆 163318) (² 石油大学提高采收率研究中心 北京 102249)

摘 要 通过实验测定了 HPAM 溶液和黄原胶溶液的流变性、在多孔介质中的流变性和残余阻力系数,计算了衰竭层效应.用不同的浓度和注入速度进行了驱油实验.提出聚合物分子缠结作用的增强不仅引起表观粘度增加或衰竭层厚度降低,而且使平行于油水界面的拉动残余油的力增加,从而使残余油饱和度降低,采收率提高.随浓度增加,HPAM 溶液的表观粘度和残余阻力系数增加,衰竭层厚度减小;黄原胶溶液的浓度高于缠结浓度时,衰竭层厚度和表观粘度变化不大.注入速度增加时,两种聚合物溶液的衰竭层厚度均降低,HPAM 溶液的残余阻力系数不变,粘弹性增加;而黄原胶溶液的残余阻力系数下降.不同浓度和注入速度情况下两种聚合物溶液的驱油结果证实了文中提出的聚合物分子缠结作用和衰竭层效应对残余油的作用机理.分子结构的差异是造成两种聚合物溶液在多孔介质中渗流规律和对残余油作用机理的差别的根本原因.

关键词 HPAM, 黄原胶, 流变性, 衰竭层, 表观粘度, 残余油

有两种类型的聚合物可用于聚合物驱油提高原油采收率^[1],一种是人工合成的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),另一种是生物聚合物黄原胶.关于聚合物溶液提高原油采收率的机理,一般认为是粘度增加降低了流度比,改善了平面和纵向的波及程度.近年来,王德民等^[2-4]提出聚合物溶液不仅可以改善宏观波及情况,也能够提高微观驱油效率,并通过微观模型实验观察到了这种现象,从机理方面也进行了细致的分析.但这些观察和分析都是从微观的角度入手,不能用于解释不同条件下聚合物驱油结果的差别.

聚合物溶液在多孔介质中的渗流规律与驱油效果密切相关,但以往没有从分子的角度来进行研究,因此对高分子溶液在多孔介质中流动时出现的许多现象认识不足,更没把这些现象与残余油饱和度的降低联系在一起. HPAM 溶液和黄原胶溶液的分子结构、增粘程度、在多孔介质中的滞留、缠结和衰竭层效应各不相同,对残余油的作用机理和作用程度也不相同.用这两种类型的聚合物溶液进行对比实验,可以深入研究聚合物溶液驱油的机理.本文通过这两种聚合物溶液的流变性测定实验、在多孔介质中的流变性测定实验和岩芯驱油实验,系统地研究了这两种聚合物溶液的流变规律、表观粘度变化规律、残余阻力系数变化规律和衰竭层厚度变化规律及其对残余油的作

用机理.

1 实验部分

HPAM 由大庆油田助剂厂生产,相对分子质量为 1.3×10^7 ,水解度为 23%,黄原胶为河北鑫合生物化工有限公司生产的 Flocon 4800,有效成分含量为 2.85%.实验用水根据大庆采油一厂聚北一配制站注入水配制,矿化度为 508 mg/L,模拟地层水的矿化度为 6778 mg/L,实验用油由 70%真空泵油和 30%煤油配制而成,45℃时的粘度为 9.5 mPa·S.渗流实验岩芯和驱油实验岩芯分别为 $\Phi 2.5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 和 $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 的人造岩芯.

主要实验装置包括恒温箱,岩芯夹持器,电动高压计量泵,手动高压计量泵,真空泵,压力传感器,LS-30 流变仪.

在 45℃ 条件下进行所有实验.用 LS-30 流变仪测量不同浓度条件下 HPAM 溶液和黄原胶溶液的流变曲线,在测量前黄原胶溶液用 G2-G4 砂芯漏斗过滤.根据 Huggins 方程用 4 种低浓度条件下的实验结果拟合出聚合物溶液的特性粘度.

首先用水测定要进行渗流实验的岩芯的渗透率.把聚合物溶液开始以很低的速度注入岩芯中,待压力充分稳定后,记录压力值;速度增大至原速度的 2 倍,测下一个点;重复这一过程,直至压力

* 2002-06-01 收稿,2002-12-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 50174011)资助项目

充分高时为止.用水测定不同速度下的残余阻力系数,速度从低至高变化,每一速度下的压力都达到稳定.

把要进行驱油实验的岩芯抽真空,饱和模拟地层水,油驱水至出口不出水为止,再用水驱至出口不出油时注入 0.57 PV 的聚合物溶液,之后再用水驱至出口含水 100%,计量水驱采收率和最终采收率,计算采收率增加值.

2 结果与讨论

2.1 HPAM 溶液对残余油的作用机理

2.1.1 HPAM 溶液的流变性和在多孔介质中的流变性 图 1 是不同浓度 HPAM 溶液的流变曲线和在多孔介质中的流变曲线,图中 c_b 为聚合物溶液浓度, k_g 是岩芯气测渗透率.多孔介质中的表观粘度和剪切速率根据文献[5]中的方程计算,考虑到滞留作用对岩芯渗透率的影响^[6,7],方程中的渗透率用水斥渗透率除以残余阻力系数替代,HPAM 溶液的残余阻力系数不随剪切速率变化.

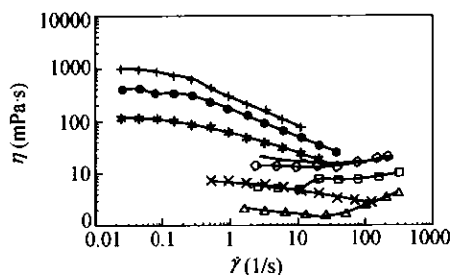


Fig. 1 Rheological behaviors of HPAM solution through porous media in the presence of retention

× $c_b = 200$ mg/L; * $c_b = 600$ mg/L; ● $c_b = 1000$ mg/L; + $c_b = 1500$ mg/L; - $c_b = 1500$ mg/L, $k_g = 0.993 \mu\text{m}^2$; ◇ $c_b = 1000$ mg/L, $k_g = 0.980 \mu\text{m}^2$; □ $c_b = 600$ mg/L, $k_g = 0.925 \mu\text{m}^2$; △ $c_b = 200$ mg/L, $k_g = 0.946 \mu\text{m}^2$

2.1.2 HPAM 溶液在多孔介质中的衰竭层效应

在速度较低时,HPAM 溶液在多孔介质中的表观粘度总是低于用粘度计测得的粘度,这是由于 HPAM 分子具有一定的尺寸,在孔壁附近因位阻效应存在一个分子衰竭层. Chauveteau^[8,9] 给出双流体模型衰竭层厚度的计算方程为:

$$\frac{\eta_b}{\eta_{app}} = 1 + 4(1 - \beta)c_b[\eta] \frac{\delta}{r} \quad (1)$$

式中 η_b 为溶液粘度; η_{app} 为溶液流过多孔介质时的表观粘度; $[\eta]$ 为溶液特性粘数; δ 为衰竭层厚

度; β 为一常量,对于柔性的 HPAM 分子, $\beta = 0.3$; r 为岩芯孔隙半径.

HPAM 的滞留引起孔隙半径 r 的下降,可认为滞留主要是由吸附引起的,根据残余阻力系数计算出吸附层厚度 ϵ ,用 $r - \epsilon$ 替代 r 计算衰竭层厚度.图 2 给出了计算结果.

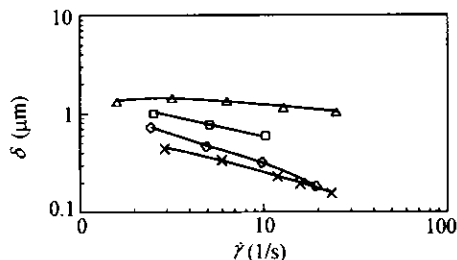


Fig. 2 Depleted layer thickness of HPAM solution in porous media

× $c_b = 1500$ mg/L, $k_g = 0.993 \mu\text{m}^2$; ◇ $c_b = 1000$ mg/L, $k_g = 0.980 \mu\text{m}^2$; □ $c_b = 600$ mg/L, $k_g = 0.925 \mu\text{m}^2$; △ $c_b = 200$ mg/L, $k_g = 0.946 \mu\text{m}^2$

在计算 HPAM 溶液的衰竭层厚度时,只计算了表观粘度减小段的点,剪切速率增加时,弹性效应开始占主导地位^[10],表观粘度逐渐接近溶液粘度甚至超过溶液粘度,这时再计算衰竭层厚度已无意义.浓度升高到一定程度时聚合物分子开始互相缠结,衰竭层厚度下降,在本实验中,缠结浓度 $c^* = 3 \sim 4/[\eta] = 200$ mg/L ~ 267 mg/L,因此 200 mg/L 的浓度在缠结浓度附近,故有较高的衰竭层厚度.

2.1.3 HPAM 溶液对残余油的作用机理 在驱油实验结束后,借用岩芯渗流实验中相同浓度下渗透率相近的残余阻力系数值,根据注入速度计算出剪切速率后,分别在图 1 和图 2 中查出溶液粘度、表观粘度和衰竭层厚度.

在实验所用的浓度范围内,HPAM 溶液提高采收率的幅度随浓度的升高而升高(图 3),同时也发现 HPAM 溶液的表观粘度随浓度的增加而增加,衰竭层厚度随浓度的增加而减小(图 4),这说明浓度增加引起的表观粘度的增加和衰竭层厚度的减小有利于残余油饱和度的减小.

表观粘度和衰竭层厚度对提高驱油效率的作用机理可结合王德民^[2,3] 提出的残余油驱动理论进行解释.文献[2]认为驱动残余油的力不是垂直于油水界面的力,而是平行于油水界面的力,它能从“盲端”、孔隙或喉道中把残余油“拉、拽”出来.

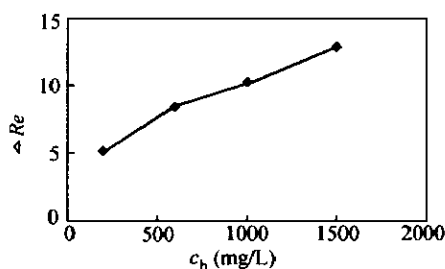


Fig. 3 The extents of enhancing oil recovery by HPAM solution with different concentrations

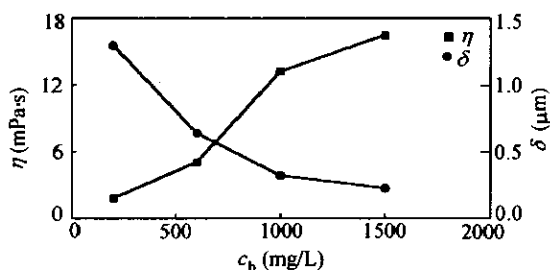


Fig. 4 Apparent viscosities and depleted layer thickness of HPAM solution with different concentrations in flooding

文献[4]进一步分析了靠垂直于油水界面的驱动力是推不动水驱后的残余油的,而且通过机理分析得出靠“拉、拽”作用从油水界面上拉出的油丝能够形成稳定的油丝流动通道,从而把残余油不断地拉出。

HPAM 溶液在多孔介质中流动时产生的拉力由分子链的相互缠绕引起,因此拉力的大小由分子缠绕程度决定。HPAM 分子缠结越严重,它在岩芯中的流动阻力就越大,表观粘度越大,因此 HPAM 溶液在岩芯中的表观粘度反映了它的缠结程度,故表观粘度越大,“拉、拽”作用越强,残余油饱和度越低,采收率越高。

由于衰竭层的存在,缠结在一起的 HPAM 分子在流动通道的截面上的分布不是均匀的,衰竭层中 HPAM 分子的缠结不如主流线中央的,而衰竭层平行于主流线而且位于主流线的边缘,直接与残余油接触,所以孔道中缠结在一起的 HPAM 分子对油水界面上油的携带作用与衰竭层厚度和衰竭层中 HPAM 分子的缠结程度密切相关。衰竭层厚度越小,或油水界面上衰竭层中同样厚度内聚集的分子越多,孔道中缠结的 HPAM 分子对油的携带作用越强。在衰竭层中越远离主流线的中心,HPAM 溶液浓度越小,衰竭层厚度的减小会改变衰竭层中 HPAM 溶液的浓度分布剖面,使油水

界面上同样厚度范围内聚合物分子数量增多,因此衰竭层厚度的大小也反映了衰竭层中 HPAM 分子的缠结程度。由上述分析可以得出衰竭层厚度的减小有利于携带残余油,提高采收率。

浓度的增加使 HPAM 溶液表观粘度增加,衰竭层厚度减小,缠结程度增加,对油的携带力增强,因此可以降低残余油饱和度,提高采收率。浓度大于缠结浓度时,这种规律仍然存在,说明对于 HPAM 溶液,浓度高于缠结浓度时,分子的缠结仍会越来越严重。

图 5 反映了不同驱替速度下 HPAM 溶液的驱替情况,从计算结果知,不同速度下 HPAM 溶液的表观粘度差别不大,说明速度增加时 HPAM 分子缠结作用的增强对表观粘度的提高抵消了剪切作用增强对表观粘度的减小,而衰竭层厚度随速度的增加而降低,所以速度增加时 HPAM 溶液携带残余油的能力增强,采收率增加。

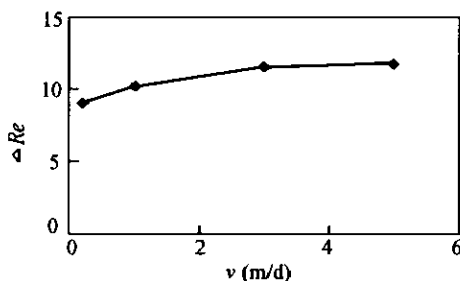


Fig. 5 The extents of enhancing oil recovery by HPAM solution at different flooding speed (the concentration of HPAM solution is 1000 mg/L.)

2.2 黄原胶溶液对残余油的作用机理

2.2.1 黄原胶溶液的流变性和在多孔介质中的流变性

图 6 是不同浓度 Flocon 4800 溶液的流变曲线和在多孔介质中的流变曲线。与 HPAM 溶液不同的是,黄原胶溶液的残余阻力系数随流速的增加而降低,所以表观粘度和剪切速率是残余阻力系数的函数。两种聚合物溶液残余阻力系数的差别是由滞留的形式引起的,黄原胶溶液在多孔介质中吸附量很小,机械捕集和水动力学滞留的分子容易随流速的增加被冲洗出来。

2.2.2 黄原胶溶液在多孔介质中的衰竭层效应

仍用(1)式计算黄原胶溶液的衰竭层效应,其中 $\beta = 0.64^{[8]}$ 。由于吸附量很小,直接根据渗透率和孔隙度计算孔隙半径,所用渗透率为水测渗透率除以残余阻力系数。图 7 给出了计算结果。

本实验中黄原胶溶液的缠结浓度 $c^* = 1003$

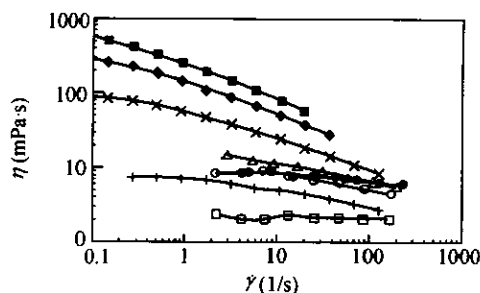


Fig. 6 Rheological behaviors of xanthan solution through porous media in the presence of retention

□ $c_b = 840 \text{ mg/L}$; $k_g = 1.010 \mu\text{m}^2$; ○ $c_b = 22500 \text{ mg/L}$,
 $k_g = 1.011 \mu\text{m}^2$; △ $c_b = 3440 \text{ mg/L}$, $k_g = 1.046 \mu\text{m}^2$; ●
 $c_b = 4790 \text{ mg/L}$; $k_g = 1.001 \mu\text{m}^2$; + $c_b = 840 \text{ mg/L}$; ×
 $c_b = 2250 \text{ mg/L}$; ◆ $c_b = 3440 \text{ mg/L}$; ■ $c_b = 4790 \text{ mg/L}$

~1337 mg/L, 因此 840 mg/L 的浓度低于缠结浓度, 故有较高的衰竭层厚度. 浓度高于缠结浓度时, 与 HPAM 溶液的变化规律不同, 随浓度增加, 黄原胶溶液的衰竭层厚度降低很少, 说明棒状结构的黄原胶分子在缠结达到一定程度后, 进一步缠结的程度很小.

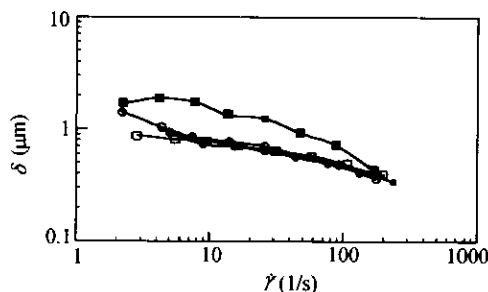


Fig. 7 Depleted layer thickness of xanthan solution in porous media

■ $c_b = 840 \text{ mg/L}$, $k_g = 1.010 \mu\text{m}^2$; ○ $c_b = 2250 \text{ mg/L}$,
 $k_g = 1.011 \mu\text{m}^2$; □ $c_b = 3440 \text{ mg/L}$, $k_g = 1.046 \mu\text{m}^2$;
 ● $c_b = 4790 \text{ mg/L}$, $k_g = 1.001 \mu\text{m}^2$

2.2.3 黄原胶溶液对残余油的作用机理 随浓度增加, 采收率增幅的变化趋势(图 8)与表观粘度增加的趋势和衰竭层厚度减小的趋势一致(图 9), 即浓度低时, 采收率增幅很小, 表观粘度很低, 衰竭层厚度最大; 浓度高时, 尽管采收率增幅随浓度的增加有所增加, 但变化范围很小且保持了较高的数值, 几种溶液的表观粘度较高, 衰竭层厚度较小.

实验得出的黄原胶溶液表观粘度、衰竭层厚度和采收率随浓度的变化规律反映了黄原胶分子

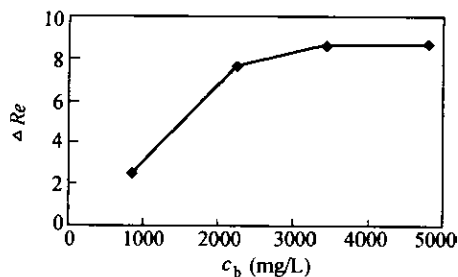


Fig. 8 The extents of enhancing oil recovery by xanthan solution with different concentrations

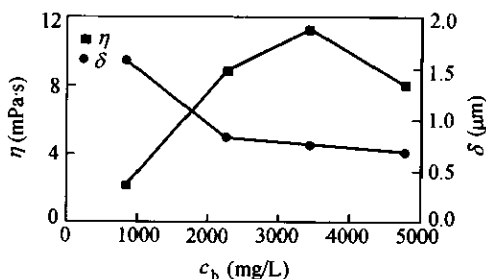


Fig. 9 Apparent viscosities and depleted layer thickness of xanthan solution with different concentrations in flooding

间缠结程度与浓度的关系. 即浓度低于缠结浓度时, 缠结不严重, 黄原胶溶液对残余油的携带能力低, 采收率低; 随浓度增加, 分子缠结作用加强, 但浓度高过缠结浓度后, 进一步缠结的程度很小, 溶液携带残余油的能力增加也很小, 采收率增幅很小. 因此只要用稍高于缠结浓度的黄原胶溶液驱油, 使衰竭层厚度保持较低的数值, 表观粘度保持较高的值, 黄原胶的驱油效果就会很好, 浓度太高不会使采收率增加太多, 只会增加注入成本.

驱替速度增加时, 黄原胶溶液的采收率变化范围很小(图 10). 速度增加时黄原胶分子缠结作用加强, 溶液的衰竭层厚度减小, 但表观粘度因剪切速率的增加而减小. 衰竭层厚度减小使携带力

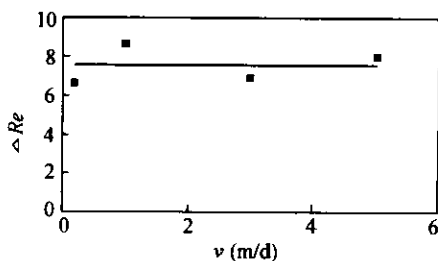


Fig. 10 The extents of enhancing oil recovery by xanthan solution at different flooding speed (the concentration of xanthan solution is 3440 mg/L.)

增加,表观粘度减小使携带力减小,因此速度增加时采收率变化不大。

驱油实验中浓度为 840、2250、3440 和 4790 mg/L 的黄原胶溶液的粘度分别与浓度为 200、600、1000 和 1500 mg/L 的 HPAM 溶液的粘度相近,但黄原胶溶液的表观粘度小于 HPAM 溶液的表观粘度,衰竭层厚度大于 HPAM 溶液的衰竭层厚度,相应情况下黄原胶溶液提高采收率的幅度也小于 HPAM 溶液的幅度。这说明在多孔介质中流动时,HPAM 分子

有更强的缠结能力和携带残余油的能力。

黄原胶溶液与 HPAM 溶液的这种差别本质上是由它们分子结构的差别引起的。HPAM 分子是柔性长链大分子而且支链众多,分子间容易互相缠绕,这种强的缠绕能力不仅使 HPAM 溶液表现出高粘性,也使其表现出高弹性。黄原胶分子是半刚性的棒状大分子,分子间也可以互相缠绕,但缠绕能力不如 HPAM 分子,缠结到一定程度时进一步缠结的能力很小。

REFERENCES

- 1 Gilbert R G. Chinese Journal of Polymer Science, 2000, 18(3): 189 ~ 194
- 2 Wang Demin, Cheng Jiecheng, Xia Hui fen. SPE 72123, 2001
- 3 Wang Demin(王德民), Cheng Jiecheng(程杰成), Yang Qingyan(杨清彦). Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2000, 21(5): 45 ~ 51
- 4 Xia Hui fen(夏惠芬), Wang Demin(王德民), Liu Zhongchun(刘中春), Yang Qingyan(杨清彦). Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2001, 22(4): 60 ~ 65
- 5 Hirasaki G J, Pope G A. SPE J, 1974, (3): 337 ~ 350
- 6 Huh C, Lange E A, Cannella W J. SPE/DOE 20235, 1990
- 7 Xu Min(徐敏), Yan Xiaohu(严晓虎), Cheng Rongshu(程榕时), Yu Xuehai(余学海). Acta Polymeric Sinica (高分子学报), 2001, (4): 476 ~ 479
- 8 Chauveteau G, Tirrell M, Omari A. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 100(1): 41 ~ 54
- 9 Omari A, Moan M, Chauveteau G. Journal of Rheology, 1989, 33(1): 1 ~ 13
- 10 Gupta P K, Sridhar T. Rheologica Acta, 1985, 24: 148 ~ 151

VARIOUS TYPES OF POLYMER SOLUTION'S MECHANISM OF ACTION ON RESIDUAL OIL IN POROUS MEDIA

ZHANG Hongfang¹, WANG Demin¹, YUE Xiang'an², WANG Lijun¹

(¹ Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318)

(² Enhanced Oil Recovery Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The rheological behavior of HPAM solutions and Xanthan solutions, their rheological behavior in porous media and residual resistance factors were measured experimentally, and the depleted layer thickness was calculated. Displacement experiments were proceeded with various concentrations and injecting speeds. It was expounded that the increase of apparent viscosity or the decrease of depleted layer thickness generated by the entanglement of polymer molecules can increase the force parallel to oil-water interface, which can pull more residual oil out and enhance oil recovery. With the concentration increase of HPAM solutions, the apparent viscosities increase and the depleted layer thickness decrease. When the concentration of Xanthan solutions was higher than the entanglement concentration, the depleted layer thickness and the apparent viscosities varied little. The increase of injecting speed can decrease the depleted layer thickness of both polymers, with residual resistance factors varying little and viscoelasticity increasing for HPAM solutions and residual resistance factors decreasing for Xanthan solutions. The flooding results with various concentrations and injecting speeds affirm the mechanism that the entanglement effect and the depleted layer effect of polymer molecules act on the residual oil. The difference in molecular structure of the two polymers used is the essential reason that results in their different flow behavior in porous media and different mechanism of action on residual oils.

Key words HPAM, Xanthan, Rheological property, Depleted layer, Apparent viscosity, Residual oil