

文章编号: 1000-4092(2011)01-062-03

# 线型及星型聚合物溶液特征研究\*

祝仰文<sup>1,2</sup>, 罗平亚<sup>1</sup>, 李振泉<sup>2</sup>, 宋新旺<sup>2</sup>, 郭拥军<sup>1</sup>

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500;

2. 中国石化胜利油田分公司地质科学研究院, 山东 东营 257015)

**摘要:** 研究了线型聚合物 MO-4000 与星型聚合物 SD-6800 的增黏性能、水动力学半径、表现形貌、驱油性能。原子力显微镜图片初步证实了 SD-6800 是符合理论设计的星形结构, 动态光散射测定 SD-6800 和 MO-4000 的水动力学半径平均值分别为 75.1 nm 和 39.1 nm, 与其对应的黏度为 31.8 mPa·s 和 10.3 mPa·s, 说明了 SD-6800 的增黏机理。在模拟胜利油田高温高盐油藏条件下, SD-6800 与 MO-4000 的驱油效率分别为 20.4% 和 13.4%, SD-6800 的驱油效果较好。聚合物分子水动力学半径与油藏孔喉半径的配伍关系表明, 星型聚合物 SD-6800 与油藏孔喉的配伍性优良, 不会堵塞地层。图6表1参10

**关键词:** 聚丙烯酰胺; 星型聚合物; 线型聚合物; 表面形貌; 水动力学半径; 驱油效率; 胜利油田

**中图分类号:** TE39: O631 **文献标识码:** A

以聚合物驱为主的三次采油提高采收率技术在我国已趋于成熟, 在大庆、胜利等油田的应用规模居世界前列, 已成为提高原油采收率的主要措施之一<sup>[1~4]</sup>。目前三次采油用聚合物主要为部分水解聚丙烯酰胺, 其耐温耐盐性能较差, 不适合在胜利高温高盐、非均质严重的油藏使用。驱油用聚合物水溶液黏度的提高, 依赖于聚合物分子化学结构的改进、聚合物相对分子质量及其在水溶液中流体力学体积的增大, 其途径主要有两种: ①线型高分子增黏, 即提高聚合物的相对分子质量; ②将线型结构改为支化状或树枝状、星形化结构以增黏。星型聚合物是目前增黏性能较好的一类聚合物, 以功能性基团为星核, 在星核上连接 3~5 个线性高分子聚丙烯酰胺, 使其在高温及高盐环境中具有良好的增黏能力。

高温高盐油藏条件下, 聚合物分子与油藏孔喉尺寸大小的配伍关系是决定驱油效果的关键因素之一<sup>[5~7]</sup>。董朝霞<sup>[8]</sup>、张珍坤<sup>[9]</sup>等研究了聚合物水动力学半径及其与孔喉半径的配伍性, 但没有研究对

驱油效果的影响。本文报道了两种聚合物的增黏性能、水动力学半径、溶液形态、驱油性能, 及水动力学半径与油藏孔喉尺寸大小的配伍关系, 证实了星型聚合物 SD 的增黏机理; 根据架桥原理, 确定了聚合物分子尺寸与油藏孔喉的最佳匹配关系。

## 1 实验仪器与材料

美国 Brookfield DV-III 黏度计; MALS DAWN-EOS 型激光动态光散射仪, 美国 Wyatt 公司生产, 22 mW 氦氖激光器, 波长 690 nm, 散射角度 60~125°, 测试温度 30 ± 0.1°C; CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM), 本原纳米仪器有限公司生产。

聚丙烯酰胺 MO-4000, 日本三菱公司生产, 固含量 91.5%, 相对分子质量大于 2000 万, 水解度 22%; 星型聚丙烯酰胺 SD-6800, 张家口胜达聚合物有限公司, 固含量 89.7%, 相对分子质量大于 2000 万, 水解度 22.7%。配液盐水离子浓度 (mg/L) 为: Mg<sup>2+</sup> 102、Ca<sup>2+</sup> 412、Na<sup>+</sup> 7002、Cl<sup>-</sup> 11818, 矿化度

\* 收稿日期: 2010-08-06; 修改日期: 2010-12-22。

基金项目: 国家重大科技专项大型油气田及煤层气开发“高温高盐油田提高采收率技术”(项目编号 2008ZX05011)。

作者简介: 祝仰文(1973-), 男, 高级工程师, 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室油气田开发工程专业在读博士研究生(2009-), 从事三次采油研究工作, 通讯地址: 257015 山东省东营市胜利油田地质科学研究院采收率室, 电话: 0546-8715389, E-mail: dzyzyw@163.com。

19334 mg/L; 去离子水。胶结岩心气测渗透率约  $1042 \times 10^{-3} \sim 1091 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 、长 10 cm、直径 2.54 cm。模拟油为胜坨原油 (75℃ 黏度 97.7 mPa·s) 和煤油的混合液, 质量比 5:1, 75℃ 黏度为 24.2 mPa·s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 增黏性能

用盐水配制 5000 mg/L 聚合物母液, 在 700 r/min 下搅拌 1 h, 放置 24 h, 再用盐水稀释为不同浓度, 在 75℃ 下测量表观黏度, 剪切速率 7.34 1/s。MO-4000 与 SD-6800 两种聚合物溶液浓度与黏度的关系曲线见图 1。由图可见, 两种溶液黏度均随聚合物浓度的增加而增大。相同浓度下, SD-6800 的黏度大于 MO-4000, 并且随着聚合物溶液浓度的增加, 黏度差异更明显。

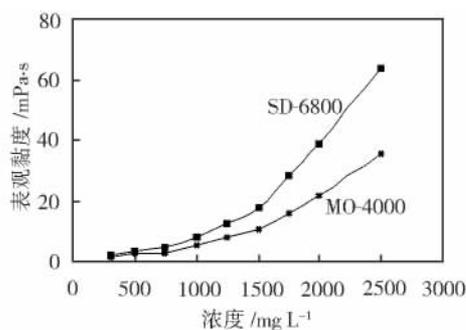


图 1 MO-4000 与 SD-6800 溶液浓度与黏度的关系

### 2.2 水动力学半径

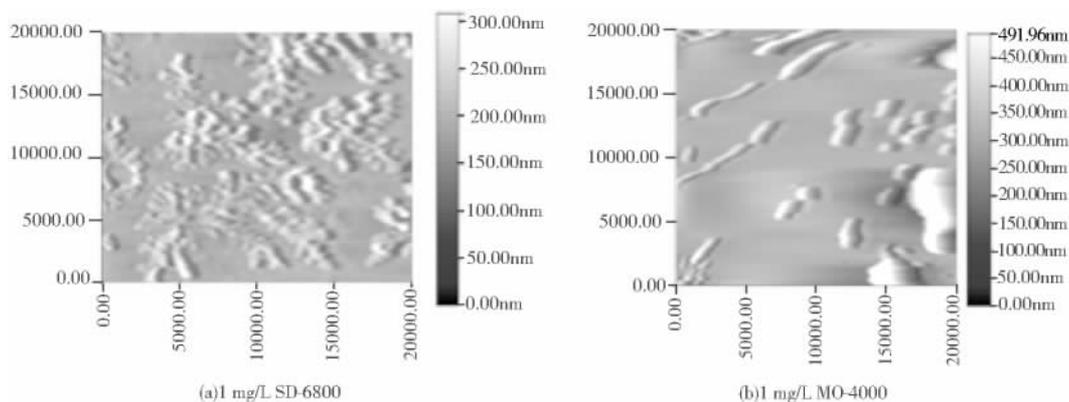
用盐水配制 1500 mg/L 聚合物溶液, 聚合物溶液样品和器皿需经严格的光学净化处理: 用冷凝丙酮蒸汽冲洗器皿除尘; 用超速离心机在 30℃、12000 r/min 下离心 40 min 进行聚合物溶液样品除尘。测

定结果经换算得到聚合物分子的水动力学半径平均值和水动力学半径分布图。水动力学半径  $R_h$  测定的有效范围为 2 ~ 1000 nm, 超过此范围的数据仅可定性参考。

SD-6800 与 MO-4000 的水动力学半径分布图相似, 主要分布在 10 ~ 100 nm 之间, 大于 1000 nm 有少量分布,  $R_h$  平均值分别为 75.1 nm 和 39.1 nm; 与其相对应的黏度分别为 17.4 mPa·s 和 10.3 mPa·s。表明聚合物分子主链星形化可以有效增大聚合物分子链的刚性和分子结构的规整性, 使得聚合物分子链的卷曲困难, 分子链旋转的水力学半径增大, 在高温、高盐条件下具有高效增黏性。

### 2.3 表面形貌

用去离子水配制 5000 mg/L 聚合物母液, 再分别稀释为 5、1、0.1 mg/L 的溶液, 用超声波震荡混匀。用 1 毫升注射器滴加一滴 (约 0.175 g) 到洁净的云母片 (直径 12 mm) 上, 自然铺展晾干后, 用 AFM 观察聚合物 SD-6800 和 MO-4000 的表面形貌, 结果见图 2。由图可见, 聚合物浓度为 1 mg/L 时, SD-6800 为星形树枝状分子聚集体, 尺寸为 7500 ~ 12500 nm, 主要分枝大小为 200 ~ 500 nm; MO-4000 为线形棒状分子聚集体, 棒状直径为 200 ~ 700 nm, 长度为 500 ~ 10000 nm。5 mg/L SD-6800 为星形树枝状分子聚集成网状结构, 尺寸为 2500 ~ 25000 nm, 主要分枝大小为 200 ~ 500 nm; 0.1 mg/L SD-6800 为 3 到 5 个分枝的星形分子聚集结构, 星核大小为 200 ~ 500 nm, 分枝宽 100 ~ 200 nm, 分枝长 10000 ~ 20000 nm; 初步证实 SD-6800 是星型结构的聚合物。



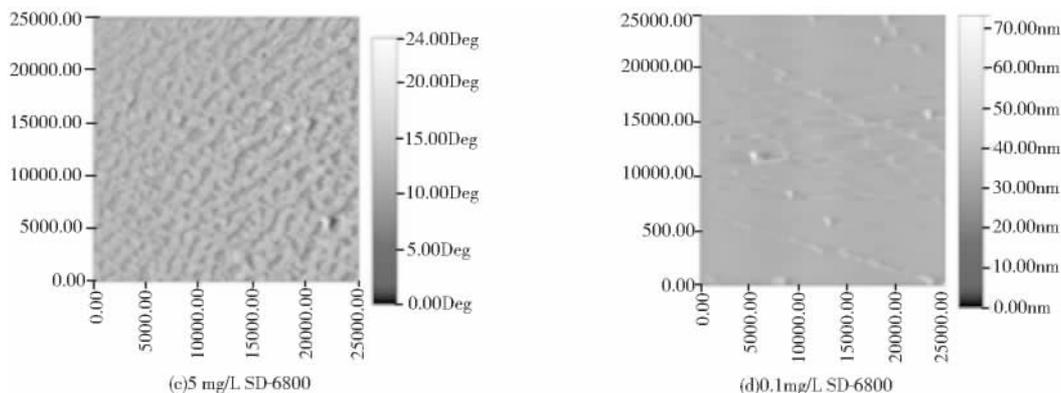


图2 聚合物 SD-6800 与 MO-4000 的形貌图(像素 512 × 512)  
横纵坐标单位为 nm

## 2.4 驱油效率

水测岩心渗透率,饱和模拟油。在 75℃、0.25 mL/min 下,用盐水水驱至含水 98%,转注 1500 mg/L 聚合物驱 0.2 PV,后续水驱至含水 98%,结果见表 1。由表可见,在胜利油田高温高盐油藏条件下,星型聚合物 SD-6800 和聚合物 MO-4000 的驱油效率分别为 20.4% 和 13.4%,SD-6800 的驱油效率优于 MO-4000。

表 1 星型聚合物 SD-6800 和聚合物 MO-4000 的驱油效果

聚合物	水测渗透率 / $10^3 \mu\text{m}^2$	黏度 /mPa·s	含油饱和度/%	水驱采收率/%	聚驱提高采收率/%
SD-6800	1091	45.1	67.6	40.9	20.4
MO-4000	1139	11.3	66.8	41.1	13.4

## 2.5 聚合物分子水动力学半径与油藏孔喉半径的配伍关系

图 3 为聚合物水化分子堵塞多孔介质孔喉示意图<sup>[8]</sup>。当  $R_h \geq 0.46R$  ( $R$  为油藏孔喉半径) 时,聚合物水化分子线团借助于“架桥”,可稳定堵塞孔喉;当  $R_h < 0.46R$  时,一般不会堵塞孔喉,即使堵塞,冲力稍大便可解堵。堵塞的稳定性还与聚合物水化分子线团的黏弹性形变有关,即聚合物水化分子线团的刚性越强,堵塞越稳定。另外,聚合物水化分子线团在压力作用下产生形变,一定时间后出现屈服流动。即使  $R_h > R$ ,也可能产生屈服运移而解堵。

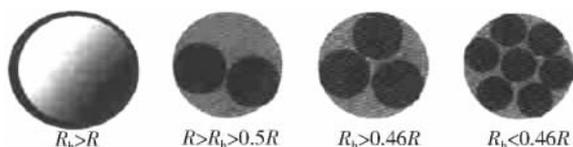


图3 聚合物水化分子堵塞多孔介质孔喉示意图

胜利油田高温高盐油藏渗透率( $K$ )一般大于  $1 \mu\text{m}^2$ ,孔隙度( $\phi$ )一般在 25% ~ 35% 之间。根据孔喉半径中值计算值( $R^*$ )与  $K$ 、 $\phi$  的经验公式(式(1))<sup>[10]</sup>,计算得到实验所用岩心的孔喉半径平均值一般大于  $4.83 \sim 5.72 \mu\text{m}$ ,可造成较稳定堵塞的聚合物水化分子线团的  $R_h$  大于  $2.22 \mu\text{m}$ 。在该实验条件下,由动态光散射测定聚合物 SD-6800 的水化分子半径主要分布在  $10 \sim 100 \text{nm}$  之间, $R_h < 0.46R$ 。因此聚合物 SD-6800 不会堵塞地层,并与孔喉的配伍性优良。

$$R^* = 2.86 \times 10^3 \sqrt{K/\phi} \quad (1)$$

## 3 结论

星型聚合物 SD-6800 设计新颖,油田应用前景较好,但其驱油机理还需进一步研究。

### 参考文献:

- [1] 宋万超,李阳. 胜利油区聚合物驱油试验研究[J]. 石油大学学报(自科版), 2000, 24(5): 52-54.
- [2] 牛金刚. 大庆油田聚合物驱提高采收率技术的实践与认识[J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(5): 91-93.
- [3] 孙焕泉. 胜利油田三次采油技术的实践与认识[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(3): 262-266.
- [4] 李振泉. 孤岛油田中一区特高含水期聚合物驱工业试验[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 119-121.
- [5] 沈平平,袁士义,邓宝荣,等. 化学驱波及效率及驱替效率的影响因素研究[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(增刊): 1-4.
- [6] 郑俊德,张英志,任华,等. 注聚合物井堵塞机理分析及解堵剂研究[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(6): 108-111.
- [7] 吴淑云,白艳明,宋杰,等. 大庆油田中区西部三次加密井注聚试验效果评价[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(4): 123-125.

(下转第 82 页。to be continued on p. 82)

## The Study on Stability of the Three Phase Foam Systems for Oil Displacement

LIU Duo-Rong<sup>1</sup>, SUN Yong<sup>1</sup>, HUANG Gui-Cun<sup>1</sup>, ZHOU Chang-Lin<sup>2</sup>

(1. Institute of Engineering Technology, Southwest Petroleum Branch Company, Sinopec, Deyang, Sichuan 618000, P R of China; 2. Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China)

**Abstract:** In order to improve stability of foam system during flooding, the influences of the type of solid particles, dosage of solid particles and dosage of additives NaOH on the foam stability were investigated based on the foam system obtained by adding hydrophobically associating polymer AP-P4 0.4 g in 100 mL TM-A (composed of anionic surfactant TN-D 4.0 g/L + zwitterionic surfactant TN-S 4.0 g/L + zwitterionic surfactant TN-12 1.0 g/L), and the microstructure of the different foams was researched by SEM. The results showed that the SiO<sub>2</sub> ultrafine particles with the size of 400 mesh was optimized as a solid stabilizing agent; when the concentration of the SiO<sub>2</sub> particles was 2.0 g/L, and the concentration of NaOH was 10 g/L, the stability of the three phase foam system was the best, as a result, the blistering volume was 650 mL and the halftime was 82.8 min. Simultaneously, it was indicated that there existed a compact shell structure on the foam membrane of three phase foam system with suitable salinity. In addition, the mechanism of foam stability was mentioned.

**Keywords:** three phase foam; foam stability; solid particles; silica ultrafine particles; microstructure

(上接第64页。continued from p. 64)

[8] 董朝霞, 吴肇亮, 林梅钦, 等. 交联聚合物线团的形态和尺寸研究[J]. 高分子学报, 2002, (4): 493-497.

(5): 572-576.

[9] 张珍坤, 左渠, 刘静, 等. 激光光散射研究丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物的溶液行为[J]. 高分子学报, 2002,

[10] 秦积舜, 李爱芬. 油藏物理基础[M]. 山东东营: 中国石油大学出版社, 2006: 178-182.

## Solution Character of Linear and Star Polymer

ZHU Yang-Wen<sup>1,2</sup>, LUO Ping-Ya<sup>1</sup>, LI Zhen-Quan<sup>2</sup>, SONG Xin-Wang<sup>2</sup>, GUO Yong-Jun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation in Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of china; 2. Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257015, P R of China)

**Abstract:** The viscosity enhancement, hydrodynamic radius, solution morphology and oil displacement performance of linear polymer MO-4000 and star polymer SD-6800 were investigated. The morphology of polymer by AFM showed that SD-6800 presented theoretically designed structure. By dynamic light-scattering, the average hydrodynamic radius were of 75.1 nm and 39.1 nm for SD-6800 and MO-4000, and their viscosities were of 31.8 mPa·s and 10.3 mPa·s, respectively, which verified the mechanism of viscosity enhancement of SD-6800. Under the simulating circumstances of high temperature and high salinity in Shengli oilfield, the oil displacement efficiency of SD-6800 and MO-4000 were of 20.4% and 13.4%. Furthermore, the results of conformity relation of hydrodynamic radius and reservoir pore throat radius showed that SD-6800 was compatible with reservoir pore throat which wouldn't cause formation plugging.

**Keywords:** polyacrylamide; star polymer; linear polymer; morphology; hydrodynamic radius; oil displacement efficiency; Shengli oil fields