

聚合物在多孔介质中的分布和存在状态

赵娟^{1,2}, 张健^{1,2}, 向问陶^{1,2}, 李宜强³, 刘少鹏³, 刘立伟^{1,2}

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100027; 2. 中海油研究总院, 北京 100027;

3. 中国石油大学提高采收率中心, 北京 102249)

摘要:从宏观上考察聚合物在地层的分布,微观上测定表征存在状态的各个参数,采用三管并联岩心和平板模型实验研究聚合物分布规律,通过物理模拟实验测定表征聚合物存在状态的参数,同时测定不同聚合物质量浓度下的静态吸附量和动态滞留量,采用双段塞法测定不可及孔隙体积及动态滞留量等参数,并改进实验数据的处理过程。结果表明:聚合物在纵向上主要进入高渗透层,平面上主要分布在主流线区域,两翼部分质量浓度较低;静态吸附量远大于动态滞留量,并且其比值随着聚合物质量浓度的变化而变化。

关键词:提高采收率; 聚合物分布; 存在状态; 双段塞法; 不可及孔隙体积; 滞留量

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码:**A

Distribution and presence state of polymer in porous media

ZHAO Juan^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}, XIANG Wen-tao^{1,2}, LI Yi-qiang³, LIU Shao-peng³, LIU Li-wei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100027, China;

2. CNOOC Research Institute, Beijing 100027, China;

3. Enhanced Oil Recovering Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Macro-investigation for the distribution of polymer in porous media and micro-determination for parameters of polymer presence state were done. The distribution laws of polymer were studied by using three parallel cores and the three-dimensional plate model experiments. The parameters of polymer presence state were determined by using physical simulation test, and the static adsorption and dynamic hold up at different polymer concentrations were measured. And the parameters of inaccessible pore volume and hold up were determined by double-slug experiments, and the treatment process of experimental data was improved. The results show that the polymer mainly flows into high permeability zone in vertical direction, and distributes in the main stream line area and a little in the wing area in plane. The static adsorption is larger than dynamic hold up and the ratio changes with polymer concentration.

Key words: enhanced oil recovery; polymer distribution; presence state; double-slug method; inaccessible pore volume; hold up

聚合物驱后地层存留着大量的聚合物^[1-2],其动态预测缺乏实验支持^[3]。聚合物在地层中的分布受非均质性^[4]、聚合物的注入质量浓度、注入速度等因素影响。地层不可入孔隙体积^[5]中无聚合物,在可进入体积中的聚合物有两种存在状态,即滞留^[6](包括吸附和捕集)和溶解分散。不可入孔隙体积(V_{IP})设置不当,将会导致油藏模拟见聚时间预测不准^[7]。滞留量是工程设计的重要依据和油藏

数值模拟的基础输入数据^[8],影响地层渗透率^[9],数模中常根据静态吸附量的折算量代替动态滞留量,但是两者差距很大。聚合物驱数值模拟中不可入孔隙体积和滞留量等物理化学参数往往不易准确获得,严重影响了聚合物驱数值模拟结果和矿场动态预测效果。笔者从宏观上研究聚合物的分布规律,从微观上定量测定不可入孔隙体积(V_{IP})、滞留量、溶解量等参数。

收稿日期:2012-07-11

基金项目:“十二五”国家科技重大专项(2011ZX05024-004)

作者简介:赵娟(1985-),女,工程师,硕士,从事采油与油田化学方面的研究。E-mail:zhaojuanupc@163.com。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

实验药品:疏水缔合聚合物 AP-P4(相对分子质量 1.250×10^4 , 固含量 90%)、硫氰酸钾、醋酸钠、甲酸钠、碘化镉、水合硫酸铝、水合醋酸铝、冰乙酸、可溶性淀粉、饱和溴水、硝酸、硫酸铁铵、甲基硅油等。实验用水按照渤海绥中 36-1 油田现阶段聚合物驱混配水的组成配制的模拟水,其中 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 的质量浓度分别为 3 091.96、276.17、158.68、14.21、311.48、85.29、5 436.34 mg/L,总矿化度为 9 374.12 mg/L。实验用油为 SZ36-1A7 井脱水原油与煤油按 12.5:1 的比例配制成模拟油,65 °C 下黏度为 73 mPa·s。

实验仪器:人造岩心(截面积 4.9 cm²,长度 9.8 cm)、平流泵、玻璃缸恒温水浴、岩心夹持器、BS423S 千分之一天平、JJ-1 电动搅拌器、Brookfield DV-II 旋转黏度计、压力传感器、精密压力表、量筒、UV-2100 型分光光度计等。

1.2 实验方法

(1)三管并联岩心实验。在 SZ36-1 油藏条件下,实验温度为油层温度(65 °C),采用三管并联岩心实验^[10]测定非均质性对聚合物分布的影响。其中岩心的渗透率分别为 0.3、0.9、2.7 μm²,计量每根岩心产出流体体积即为每根岩心注入聚合物的体积。

(2)三维平板物理模拟实验。采用大型三维平板物理模型测定黏度和质量浓度分布,模型参数尺寸为 59.8 cm×59.2 cm×4.58 cm,气测渗透率为 2.5 μm²,孔隙度为 30.4%,初始含油饱和度为 73.1%。布井方式见图 1。

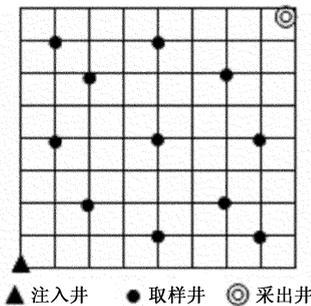


图 1 模型布井示意图

Fig. 1 Sketch map of model well spacing pattern

实验流程:在 1 mL/min 的流量下,岩心饱和水,饱和油;水驱至含水率 98%,注聚合物 0.57 V_p(V_p为孔隙体积)结束时,取样测黏度和质量浓度。

(3)聚合物质量浓度测定方法。采用参考文献[11]中的淀粉-碘化镉比色法测定聚合物质量浓度。

(4)示踪剂硫氰酸钾浓度测定方法。采用参考文献[12]中的分光光度法测定示踪剂硫氰酸钾的质量浓度。

(5)双段塞法。采用双段塞法测定聚合物的不可入孔隙体积 V_{IP},流速为 0.5 mL/min。步骤如下:
 ①配 1.75 g/L 的 AP-P4 溶液,选择硫氰酸钾(KSCN)做示踪剂,KSCN 的质量浓度为 0.3 g/L;同理,可以配制低质量浓度 0.5 g/L 的 AP-P4 体系;
 ②将饱和好水的岩心装入岩心夹持器中,测定岩心的水测渗透率;
 ③将高质量浓度(1.75 g/L)的 AP-P4 和 KSCN 的混合体系装入中间容器,向岩心注入此高质量浓度体系;
 ④监测压力的变化情况,同时用具塞刻度试管对流出的混合体系取样,分别分析 AP-P4 和 SCN⁻的质量浓度;
 ⑤连续注入高质量浓度的 AP-P4 混合体系直到压力稳定;
 ⑥将注入流体切换到地层水,用具塞刻度试管取流出液,分别分析 AP-P4 和 SCN⁻的质量浓度,直到流出液中无聚合物为止;
 ⑦注入第二个段塞,即质量浓度 0.5 g/L 的 AP-P4 和 0.3 g/L 的 KSCN 混合体系,分别分析 AP-P4 和 SCN⁻的质量浓度,直到压力稳定;
 ⑧将注入流体切换到地层水,用具塞刻度试管取流出液,分别分析 AP-P4 和 SCN⁻的质量浓度,直到流出液中无 HPAM 为止。

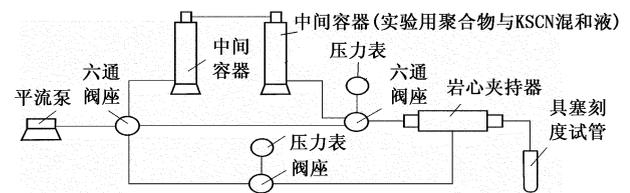


图 2 双段塞法测定岩心不可入孔隙体积

Fig. 2 Measurement of inaccessible pore volume by double-slug method

2 结果分析

2.1 聚合物的分布

2.1.1 纵向上

采用三管并联岩心实验,岩心总孔隙体积为 44.3 mL。模型共注入 0.57 V_p 质量浓度为 1.75 g/L 的 AP-P4 聚合物,高、中、低渗透层注入量分别占总注入量的 68.3%、26.0% 和 5.7%,结果见表 1。可以发现聚合物大部分进入高渗透层。

表 1 三管并联岩心实验结果

Table 1 Results of three parallel cores experiment

岩心类别	渗透率 $k/\mu\text{m}^2$	孔隙体积 V_p/mL	孔隙度 $\varphi/\%$	注聚合物体积 V_s/mL	占注入量的比值/%
高渗	2.7	15.4	32.3	17.2	68.3
中渗	0.9	14.8	30.8	6.6	26.0
低渗	0.3	14.1	29.4	1.5	5.7

2.1.2 平面上

采用三维平板模型实验,聚合物驱后黏度和质量浓度分布见图 3。其中,▲为注入井,●为采出井。

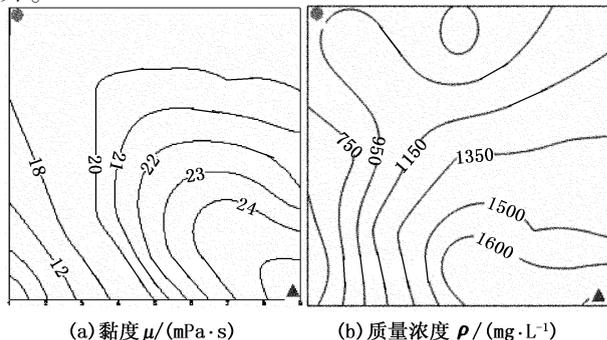


图 3 聚驱后黏度和质量浓度分布

Fig. 3 Viscosity and concentration distribution after polymer flooding

由图 3 可知,聚驱过程中,聚合物主要分布在注采井的主流线区域,其质量浓度和黏度由注入井向油井递减,两翼质量浓度和黏度较低,同时说明剩余油主要分布在远离注采井主流线的两翼部位。

表 2 岩心的基本参数

Table 2 Basic parameters of core

长度 L/cm	横截面积 S/cm^2	气测渗透率 $k_g/\mu\text{m}^2$	水测渗透率 $k_w/\mu\text{m}^2$	干重 m_1/g	湿重 m_2/g	孔隙体积 V_p/mL	孔隙度 $\varphi/\%$
9.45	4.52	2.484	1.6	71.48	83.98	12.5	29.23

AP-P4 的归一化质量浓度定义为: $C_p^* = C_p / C_{p0}$, 式中, C_p 为产出聚合物质量浓度; C_{p0} 为注入聚合物初始质量浓度。示踪剂 SCN⁻ 归一化质量浓度定义为: $C_s^* = C_s / C_{s0}$, 式中, C_s 为产出示踪剂质量浓度; C_{s0} 为注入示踪剂初始质量浓度。

由图 5 可知:① 区间 $[0 V_p, 10.27 V_p]$, 产生聚合物和示踪剂分离的原因有两个:一是不可入孔隙体积使聚合物段塞前沿突破时间提前,一是滞留使聚合物段塞前沿突破时间滞后,不可入孔隙体积影响更大一些;② 区间 $[10.27 V_p, 20.13 V_p]$, 产生分离的主要原因是不可入孔隙体积,但是此区间是水驱替聚合物溶液,驱替不均匀;③ 区间 $[20.13 V_p, 29.79 V_p]$, 由于聚合物在第一段塞已经滞留平衡,所以产生分离的主要原因是不可入孔隙体积,并且是

2.2 聚合物存在状态

聚合物在地层中存在状态见图 4。

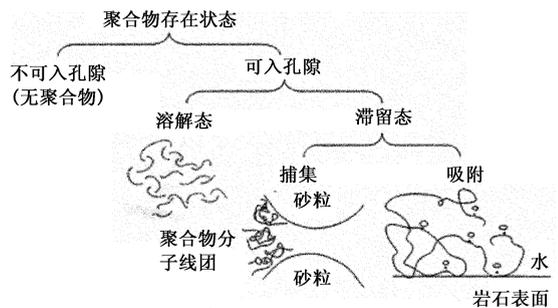


图 4 聚合物在地层中的存在状态示意图

Fig. 4 Sketch map of presence state of polymer in strata

2.2.1 不可入孔隙体积

采用双段塞法测定 65 °C 下, 1.75 g/L 的 AP-P4 的不可入孔隙体积, 采用圆柱岩心, 岩心参数见表 4, 实验结果见图 5。

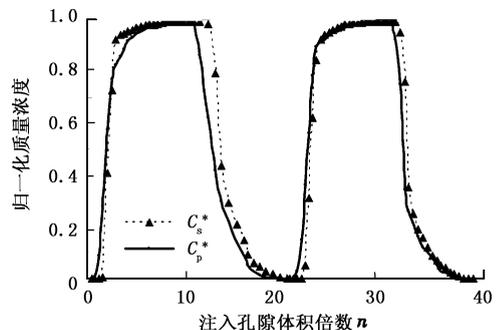


图 5 双段塞法聚合物和示踪剂的质量浓度剖面图

Fig. 5 The concentration profile of polymer and tracer

低流度的聚合物驱替高流度的水, 所以比较准确, $V_{IP} = 25.8\%$ 。

目前 SZ36-1 油田数值模拟中不可入孔隙体积取 15% ~ 20%, 与测定值有一定的差距。

2.2.2 动态滞留特性

(1) 聚合物的滞留量。动态滞留量的测定: 采用双段塞法的第一个段塞的实验数据进行计算(相当于大段塞法^[13])。为了避免第二个区间的高流量流体驱替低流量流体, 采用第三个区间代替第二区间。通过积分可知, 1.75 g/L 的 AP-P4 滞留量为 68.2×10^{-6} 。

动态滞留量与静态吸附量的对比: 在油藏数模中, 为了操作简单, 常采用静态吸附量的折算量代替动态吸附量。测定了 65 °C 下不同质量浓度的 AP-

P4 溶液的静态吸附量和气测渗透率均为 $2.5 \mu\text{m}^2$ 下的聚合物的动态滞留量,结果见图 6。静态吸附量的测定采用参考文献[14]中的方法,实验温度 65°C ,固液比为 $1:5$,石英砂粒径 $0.25 \sim 1 \text{ mm}$ 。

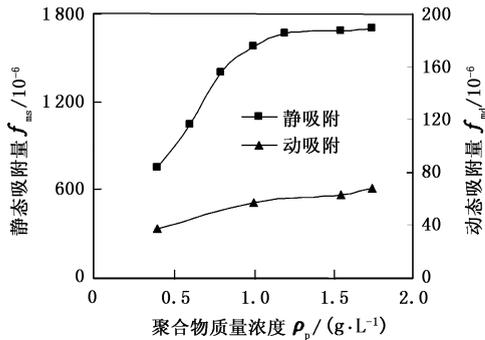


图 6 聚合物质量浓度对静态/动态吸附量的影响

Fig. 6 Effect of polymer concentration on static adsorption and dynamic adsorption

由图 6 可知,随着聚合物质量浓度的增加,静态吸附量和滞留量明显增大。但是两者的变化规律和数量级不同,静态吸附量符合兰格缪吸附规律,动态滞留量随聚合物质量浓度呈现线性增长。聚合物的静态吸附量与动态滞留量的比值随着聚合物质量浓度的变化而变化,但是在测定的质量浓度范围内比值大约为 25。

(2) 聚合物的动态吸附量。采用同种规格的岩心用甲基硅油饱和并浸泡 48 h,使其润湿反转,由于油膜的存在,限制了聚合物在岩石表面的吸附^[15]。采用 1.75 g/L 的 AP-P4 溶液进行聚合物驱,用测滞留量的方法进行实验,结果见图 7。两条曲线积分的差值即为动态吸附量,经积分得到动态吸附量为 43.4×10^{-6} ,动态吸附量占滞留量的 63.6%。

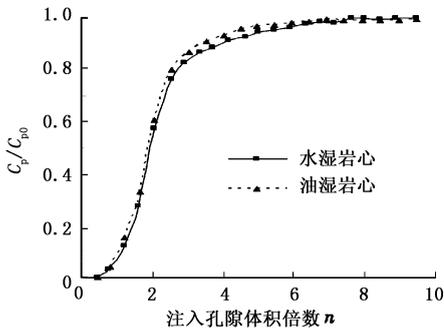


图 7 AP-P4 聚合物动态吸附量

Fig. 7 Dynamic adsorption of AP-P4

(3) 聚合物的动态捕集量。动态捕集量 = 动态滞留量 - 动态吸附量 = 24.8×10^{-6} ,捕集量占滞留量的 36.4%。

(4) 聚合物的溶解量。为计算聚驱结束时聚合

物在岩心孔隙中以溶解形式存在的数量,可设岩心为 1 m^3 ,聚驱结束时的岩心孔隙度为 29.23%,聚合物不可入孔隙体积为 25.8%,已知注入聚合物的质量浓度为 1.75 g/L ,可以算出聚合物注入量为 379 g。

砂岩密度为: $\rho_{\text{砂岩}} = \text{岩心质量} / \text{骨架体积} = m_{\text{岩心}} / [SL(1-\varphi)] = 2.36 \text{ g/cm}^3$;

与聚合物接触的岩心质量为: $1 \times (1 - 29.23\%) \times (1 - 25.8\%) \times 2.36 \times 10^6 = 1.24 \times 10^6 \text{ g}$;

滞留量为 68.2×10^{-6} ,所以滞留总量为: $68.2 \times 10^{-6} \times 1.24 \times 10^6 = 84.6 \text{ g}$;

滞留总量占地层中聚合物总量的分数: $w_{\text{滞留}} = 84.6 / 379 = 22.3\%$;

动态吸附量占地层中聚合物总量的分数: $w_{\text{吸附}} = 22.3\% \times 63.6\% = 14.2\%$;

捕集量占地层中聚合物总量的分数: $w_{\text{捕集}} = 22.3\% - 14.2\% = 8.1\%$;

溶解态聚合物占地层中聚合物总量的分数: $w_{\text{溶解}} = 1 - 22.3\% = 77.7\%$ 。

3 结 论

(1) 纵向上聚合物主要进入高渗透层,平面上聚合物主要分布在主流线区域,两翼部分质量浓度较低。

(2) 双段塞法测定的不可入孔隙体积为 25.8%,动态滞留量为 68.2×10^{-6} ,占地层中聚合物总量的 22.3%,溶解态聚合物占地层中聚合物总量的 77.7%。其中滞留量中动态吸附量为 43.4×10^{-6} ,占地层中聚合物总量的 14.2%;动态捕集量为 24.8×10^{-6} ,占地层中聚合物总量的 8.1%。

(3) 聚合物在地层中的动态滞留量和静态吸附量均随着聚合物质量浓度的增加而增大,动态滞留量远小于其静态吸附量,并且比值随着聚合物质量浓度的变化而变化,采用静态吸附量的折算量代替滞留量误差较大。

参考文献:

[1] 赵福麟,王业飞,戴彩丽,等. 聚合物驱后提高采收率技术研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2006, 30(1):86-89.
ZHAO Fu-lin, WANG Ye-fei, DAI Cai-li, et al. Techniques of enhanced oil recovery after polymer flooding [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2006, 30(1):86-89.

- [2] 付小坡,曾佳军,高文明,等. 聚合物驱后进一步提高采收率技术综述[J]. 石油地质与工程,2010,24(5):88-90.
FU Xiao-po, ZENG Jia-jun, GAO Wen-ming, et al. Overview of further improvement of oil recovery technology after polymer flooding[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2010,24(5):88-90.
- [3] 冯其红,史树彬,付晓,等. 残留聚合物再利用数值模拟研究[J]. 石油学报,2010,31(5):801-805.
FENG Qi-hong, SHI Shu-bin, FU Xiao, et al. Numerical simulation of the residual polymer reutilization[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010,31(5):801-805.
- [4] 祝仰文,曹绪龙,宋新旺,等. 用三维非均质模型研究聚合物分布规律[J]. 石油钻采工艺,2006,28(6):39-41.
ZHU Yang-wen, CAO Xu-long, SONG Xin-wang, et al. Research on polymer distributing law by the three-dimensional anisotropic model[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2006,28(6):39-41.
- [5] 苗建生,赵福麟,李爽,等. 地层中残留聚合物的存在形式和分布状态探讨[J]. 特种油气藏,2005,12(3):88-90.
MIAO Jian-sheng, ZHAO Fu-lin, LI Shuang, et al. Presence and distribution of residual polymer in formation[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2005,12(3):88-90.
- [6] 赵福麟. 油田化学[M]. 东营:石油大学出版社,2000:105-149.
- [7] 唐恩高,张贤松,杨俊茹,等. 不可及孔隙体积对聚合物溶液在多孔介质中流动的影响[J]. 油气地质与采收率,2009,16(4):80-82.
TANG En-gao, ZHANG Xian-song, YANG Jun-ru, et al. The effect of inaccessible pore volume on the flow of polymer solution in porous media[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2009,16(4):80-82.
- [8] 陈铁龙,蒲万芬. 聚合物应用评价方法[M]. 北京,石油工业出版社,1997:107.
- [9] 狄勤丰,沈琛,王掌洪,等. 纳米吸附法降低岩石微孔道水流阻力的实验研究[J]. 石油学报,2009,30(1):125-128.
DI Qin-feng, SHEN Chen, WANG Zhang-hong, et al. Experimental research on drag reduction of flow in micro channels of rocks using nano-particle adsorption method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009,30(1):125-128.
- [10] 贾振岐,盖德林,杨兴华. 正韵律油藏聚驱后滞留聚合物分布[J]. 大庆石油学院学报,2007,31(4):110-112.
JIA Zhen-qi, GAI De-lin, YANG Xing-hua. Distribution of polymer residual for positive rhythm reservoir flooded with polymer[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2007,31(4):110-112.
- [11] 舒炼,柳建新,吕鑫,等. 淀粉-碘化镉法检测聚丙烯酰胺类聚合物质量浓度测量条件的优化[J]. 应用化工,2010,39(11):1766-1782.
SHU Lian, LIU Jian-xin, LÜ Xin, et al. Measurement optimization of polymer concentration of polyacrylamide by the starch-cadmium iodine method[J]. Applied Chemical Industry, 2010,39(11):1766-1782.
- [12] 荆国林,李宜强,杨晶. 分光光度法测定示踪剂硫氰酸铵的浓度[J]. 油田化学,2000,17(1):191-192.
JING Guo-lin, LI Yi-qiang, YANG Jing. Spectrophotometric determination of concentration of ammonium thiocyanate as tracer in oilfield produced water[J]. Oilfield Chemistry, 2000,17(1):191-192.
- [13] 陈铁龙,蒲万芬. 聚合物应用评价方法[M]. 北京,石油工业出版社,1997:108-112.
- [14] 李华斌. 疏水缔合聚合物 AP 的静态吸附特征[J]. 油田化学,2006,23(4):349-351.
LI Hua-bin. Characteristic static adsorption of hydrophobically associating polymer AP from aqueous solution[J]. Oilfield Chemistry, 2006,23(4):349-351.
- [15] BROSETA D, MEDJAHED F, LECOURTIER J, et al. Polymer adsorption/retention in porous media: effects of core wettability on residual oil [R]. SPE 24149,1995.

(编辑 刘为清)