

高钙镁油藏钙镁离子对聚合物溶液黏度的影响

崔茂蕾¹, 吕成远¹, 海玉芝¹, 王友启¹, 谭中良¹, 徐爽²

1. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院, 北京 100083

2. 中国石油辽河油田分公司浅海石油开发公司, 盘锦 124010

摘要 针对江汉油田某区块回注污水钙、镁离子质量浓度高的特点, 以耐温抗盐型聚合物为研究对象, 研究了高钙镁条件下钙镁离子对聚合物溶液黏度的影响。通过分析一价阳离子(Na^+ 、 K^+)与二价阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})对黏度影响的定量关系, 提出了等效矿化度和等效阳离子量的概念, 可作为高钙镁条件下聚合物溶液黏度评价的指标。为了降低钙镁离子对黏度的影响, 向溶液中加入钙、镁离子络合剂(柠檬酸钠)提高聚合物溶液的黏度。实验结果表明, 柠檬酸钠虽然不能完全消除钙镁离子对黏度的影响, 但它具有较高的络合能力, 溶液增黏效果较好。本研究为高钙镁油藏聚合物驱技术提供了理论指导。

关键词 高钙镁油藏; 耐温抗盐聚合物; 钙镁络合剂; 提高采收率

中图分类号 TE357

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.003

Influence of Bivalent Cation on Viscosity of Polymer Solution in High Calcium and Magnesium Reservoir

CUI Maolei¹, LÜ Chengyuan¹, HAI Yuzhi¹, WANG Youqi¹, TAN Zhongliang¹, XU Shuang²

1. Petroleum Exploration and Development Research Institute, Sinopec, Beijing 100083, China

2. Shallow Offshore Petroleum Development Sub-Company, Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin 124010, China

Abstract A block in Bamianhe reservoir of Jiangnan Oilfield is considered in this paper. With respect to the heat-tolerance salt-resistance polymer, the influence of the bivalent cation on its viscosity in the high calcium and magnesium reservoir is studied. The proposed concepts of the mineralization and the cation content calculated from the quantitative relationship between the influences of the monovalent cation and the bivalent cation on the viscosity could be used as the evaluation indexes of the polymer solution viscosity under the condition of high calcium and magnesium. In order to reduce the effects of calcium and magnesium ions on the viscosity, a complexing agent called the sodium citrate is added to the solution to improve the viscosity of the polymer solution. The experimental results show that the sodium citrate has a high complexing ability, and the solution viscosity is significantly increased, though the calcium and magnesium ion influence on the viscosity is not fully suppressed. This paper provides a theoretical guidance for the high calcium magnesium reservoir polymer flooding technology.

Keywords high calcium magnesium reservoir; heat-tolerance salt-resistance polymer; calcium magnesium complexing agent; enhanced oil recovery

目前中石化I类、II类油藏储量大部分已进行聚合物驱; 而III类油藏储量占总储量的比例高达32%, 目前开发矛盾日益突出, 同样有必要开展化学驱油技术。III类油藏具有高温、高盐、高钙镁的特点, 在这种条件下普通聚合物溶液易发

生高温降解, 盐会中和HPAM基团的电性导致聚合物分子卷曲, 钙镁离子将削弱聚合物分子间的排斥力从而改变分子的排列构型, 这些都将导致聚合物溶液黏度降低, 无法满足油藏聚合物驱开发的要求^[1,2], 因此III类油藏聚合物溶液黏度的

收稿日期: 2013-10-17; 修回日期: 2013-11-29

基金项目: 中国石化油田事业部导向课题

作者简介: 崔茂蕾, 博士后, 研究方向为三次采油技术, 电子信箱: cuimaolei@163.com

引用格式: 崔茂蕾, 吕成远, 海玉芝, 等. 高钙镁油藏钙镁离子对聚合物溶液黏度的影响[J]. 科技导报, 2014, 32(1): 30-33.

研究对增产意义重大(表1)。目前国内外相关研究集中在高温高盐聚合物的研制、聚合物体系的性能评价等方面,其中研制的新型聚合物按分子类型分长支链型、非离子型、两性离子型、磺酸型、多羟基型,聚合物体系的性能评价技术较为成熟^[3-6]。对于聚合物驱提高采收率技术,保持聚合物溶液合理的地下黏度是实现聚合物溶液流度控制和提高波及体积的关键因素,由于钙镁离子对聚合物溶液黏度的影响较大,同时也提高了油藏聚合物驱开发的要求^[7,8],所以高钙镁条件下钙镁离子对溶液黏度影响的研究十分必要,目前相关的研究较少。本文以江汉油田某高钙镁油藏为例,采用耐温抗盐型聚合物,研究高钙镁条件下聚合物溶液黏度的变化规律,为高钙镁油藏聚驱开发提供理论指导。

表1 中石化油藏类型划分

Table 1 Classification of reservoir in SINOPEC

类型	气测渗透率/ $10^{-3}\mu\text{m}^2$	地层温度/ $(^\circ\text{C})$	矿化度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ / $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
I	≥ 500	≤ 70	≤ 10000	≤ 200
II	≥ 500	70~80	10000~30000	200~400
III	100~500	80~95	30000~100000	>400

1 油藏条件及聚合物溶液配置

江汉油田某油藏平均渗透率为 $600\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$,平均孔隙度33%,原油黏度79.2 mPa·s,油藏温度62 $^\circ\text{C}$,回注污水矿化度25338 mg/L, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度和为1236 mg/L,区块属于典型的高钙镁油藏。经过20多年的水驱开发,目前已进入高含水期,综合含水达90%以上,油藏条件比较适合开展聚合物驱技术。本文实验采用的是中国石化北京化工研究院生产的3种耐温抗盐型聚合物:HPAM3、KYPAM6和NY-1,其理化指标均达到了行业标准要求。在聚合物溶液配置过程中,针对油藏回注污水具有高钙镁的特点,采用母液稀释的方法。与普通聚合物溶液配置方法相比,该方法有利于耐温抗盐型聚合物的溶解,避免溶液产生鱼眼堵塞岩心。首先用蒸馏水配制5000 mg/L聚合物母液,煮沸蒸馏水经冷却后配制模拟地层水,用其稀释聚合物母液至所需要的实验浓度。

2 黏度变化规律

地层水中一价阳离子(Na^+ 、 K^+)和二价阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+})是影响聚合物溶液黏度的主要因素。 Na^+ 使聚合物分子上羧酸根所带的负电减弱,聚合物分子内和分子间的静电斥力减弱,分子变得蜷曲,分子间内摩擦力减小,表现出聚合物溶液黏度降低; Ca^{2+} 使聚合物发生分子内缩聚,分子链收缩,并引起去水化作用,使聚合物产生絮凝沉淀,同样使聚合物溶液黏度降低。

已有研究表明,二价阳离子比一价阳离子对黏度的影响更大,但没有给出具体的影响程度^[9]。本文以 Na^+ 和 Ca^{2+} 为例,研究聚合物溶液黏度分别在 Na^+ 、 Ca^{2+} 不同质量浓度下的变化规律,从而建立 Na^+ 与 Ca^{2+} 对黏度影响的数学关系。

2.1 Na^+ 和 Ca^{2+} 对黏度的影响

图1给出了3种聚合物溶液黏度与 Na^+ 质量浓度的关系曲线。由图1可知:3种聚合物溶液黏度均随 Na^+ 质量浓度增加而降低,并且溶液黏度与 Na^+ 质量浓度呈较好的幂函数关系。当 Na^+ 质量浓度介于0~3000 mg/L时,溶液黏度随 Na^+ 质量浓度的增加快速递减;当 Na^+ 质量浓度大于3000 mg/L时,溶液黏度递减缓慢,当聚合物分子上羧酸根所带的负电与 Na^+ 达到平衡时,黏度趋于稳定。

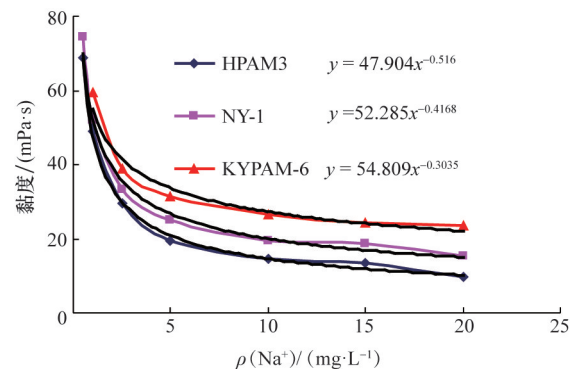


图1 不同聚合物溶液黏度随 Na^+ 质量浓度的变化曲线
Fig. 1 Curves of viscosity vs. concentration of Na^+

表2给出不同 Ca^{2+} 质量浓度下3种聚合物溶液黏度的实测值。由表2可知,黏度随 Ca^{2+} 质量浓度的增加呈明显降低趋势,不同聚合物降低的幅度有所不同。

表2 3种聚合物溶液在不同 Ca^{2+} 质量浓度下的黏度
Table 2 Viscosity of three kinds of polymers under different concentrations of Ca^{2+}

Ca^{2+} 质量浓度/ $(10^4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	黏度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$		
	KYPAM6	NY-1	HPAM3
0.20	24.03	12.69	18.79
0.18	24.61	13.18	19.39
0.16	25.37	14.18	21.01
0.14	26.47	15.34	24.44
0.12	28.20	16.60	26.47
0.10	29.63	—	29.26
0.08	32.80	21.97	32.89
0.06	42.16	25.02	40.00
0.05	47.10	26.94	44.16
0.04	51.42	29.86	47.08
0.02	72.22	41.67	63.51

2.2 Na⁺与Ca²⁺对黏度影响的数学关系

当溶液中只存在Ca²⁺时,每个Ca²⁺质量浓度对应一个黏度值;在不考虑Ca²⁺的情况下,通过黏度与Na⁺质量浓度的关系式,可以计算出对应的Na⁺质量浓度,称之为该黏度对应Ca²⁺质量浓度的等效Na⁺质量浓度。以KYPAM6聚合物为例,利用图1得到的Na⁺质量浓度与黏度的数学关系为 $\eta=54.809 \times \rho(\text{Na}^+)^{-0.3035}$,根据表2中每个黏度值计算出的等效Na⁺质量浓度(表3),从而建立起Ca²⁺质量浓度和等效Na⁺质量浓度的数学关系(图2)。由图2可知:相同黏度下,Ca²⁺质量浓度远低于等效Na⁺质量浓度(1~2个数量级),这说明Ca²⁺对聚合物溶液黏度的影响远远大于Na⁺;在3种聚合物溶液中,二者均可回归出两条相关性较好的通过原点的直线。直线斜率越小,说明Ca²⁺质量浓度对应的等效Na⁺质量浓度越小,聚合物溶液的黏度越高,聚合物的抗钙镁能力就越强;反之越弱。对于同种聚合物来说,左边的直线斜率小于右边的直线,说明当Ca²⁺质量浓度大于一定值时,聚合物的抗钙镁能力减弱,油藏对聚合物抗钙镁能力的要求提高(表4)。

表3 相同聚合物溶液黏度对应的Ca²⁺质量浓度及其等效Na⁺质量浓度

Table 3 Ca²⁺ concentration and its equivalent Na⁺ concentration with the same polymer viscosity

$\eta / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$\rho (\text{Ca}^{2+}) / (10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	等效 $\rho (\text{Na}^+) / (10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
24.03	0.20	15.13
24.61	0.18	13.99
25.37	0.16	12.65
26.47	0.14	11.00
28.20	0.12	8.93
29.63	0.10	7.59
32.8	0.08	5.43
42.16	0.06	2.37
47.10	0.05	1.65
51.42	0.04	1.23
72.22	0.02	0.40

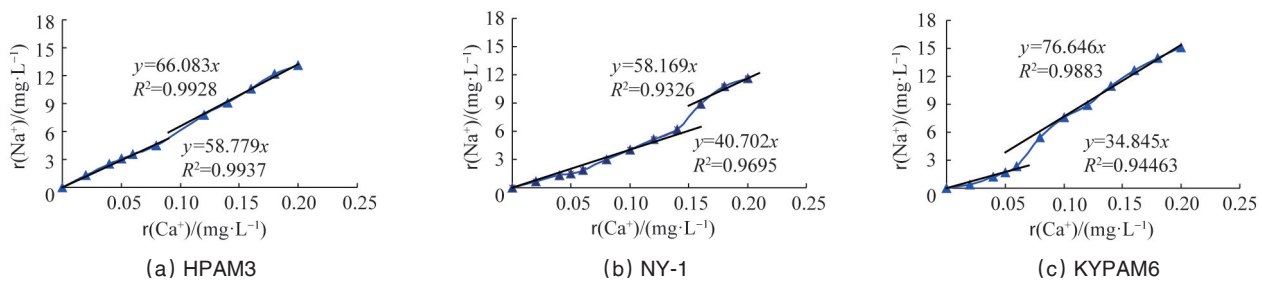


图2 相同黏度对应的Na⁺与Ca²⁺的质量浓度关系曲线

Fig. 2 Relation curves between concentrations of Na⁺ and Ca²⁺ with the same viscosity of the polymer solution

表4 聚合物抗钙镁能力对比

Table 4 Comparisons between the resistances to calcium and magnesium

聚合物	直线斜率
KYPAM6	34.85 (<600 mg/L) 76.65 (>800 mg/L)
NY-1	40.70 (<1400 mg/L) 58.17 (>1600 mg/L)
HPAM3	58.78 (<800 mg/L) 66.08 (>1000 mg/L)

注:括号内的数值表示钙的质量浓度。

2.3 不同钙镁条件下黏度变化规律

常规油田地层水阳离子以一价离子为主(Na⁺、K⁺),一般用溶液中离子的总和(矿化度)作为评价聚合物黏度的指标

之一,而在高钙镁油藏中,由于二价阳离子对粘度的影响远大于一价阳离子,矿化度不再适用。可利用回归的直线将地层水中Na⁺与Ca²⁺质量浓度等效成单一离子质量浓度,对比不同硬度地层水对聚合物溶液黏度的影响。将等效后的阳离子含量定义为等效阳离子量,等效后的总矿化度定义为等效矿化度。

表5对比了两种地层水质及其配置的聚合物溶液。由表可知,二者总矿化度相差不大,但实测黏度相差较大;由于注入水2的硬度远大于注入水1,计算的等效阳离子量和等效矿化度也较高,并且能够真实反映实测黏度规律,可将其作为高钙镁油藏聚合物溶液黏度的评价指标;通过Na⁺质量浓度与黏度的关系式得到黏度的计算值,与实测值误差较小。

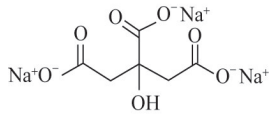
表5 不同水质条件下黏度对比(KYPAM6聚合物)

Table 5 Comparisons of the viscosity among different irons (KYPAM6 polymer)

类型	$\rho (\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	总矿化度 / ($10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	等效矿化度 / ($10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	等效阳离子 / ($10^4 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	黏度 / ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	
						实测	计算
注入水1	8425	1236	2.5338	12	10.0	26.5	27.2
注入水2	6080	2850	2.1753	24	22.7	20.1	21.2

3 钙镁络合剂评价

为了降低钙镁离子对黏度的影响,通过向溶液中加入钙镁络合剂的方式降低钙镁离子的质量分数,从而减小黏度损失,提高增黏效果。本研究采用实验室常见的柠檬酸钠作为络合剂^[10],分子式为



将溶液中的络合剂与钙镁离子的物质的量比值称为络合比。图3给出了聚合物溶液黏度随柠檬酸钠质量浓度的变化曲线。由图3可知:当络合比<0.35时,黏度缓慢增加;当络合比在0.35~0.85之间时,钙镁离子络合效果较好;当络合比达到1.25时溶液的黏度最高,柠檬酸钠与钙镁离子的物质的量比为5:4;此后随着络合比的进一步增加,溶液黏度反而降低,这是由于聚合物溶液黏度是一价、二价阳离子的综合反映,络合剂的加入不仅降低了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的质量分数,同时也增大了 Na^{+} 的质量分数,当络合剂与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 达到平衡时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黏度的影响降到最低,黏度达到最大;络合剂的进一步增加不会影响二价阳离子对黏度的影响,只会突出一价阳离子的降黏作用,从而使聚合物溶液黏度降低。

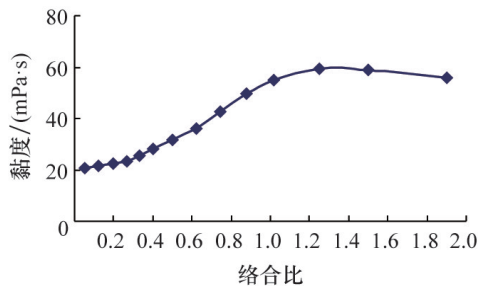


图3 黏度随络合比的变化曲线

Fig. 3 Curve of viscosity vs. complexation ratio

为了说明络合剂柠檬酸钠对二价阳离子的作用效果,实验得出了不同配置水条件下聚合物溶液的黏度。方案1为无矿物离子的蒸馏水,配置的聚合物溶液黏度为537.9 mPa·s;方案2在方案1基础上加入 Ca^{2+} ,溶液黏度仅为22.5 mPa·s,降幅达95.8%;方案3在方案2的基础上加入络合比为1.25的络合剂,溶液黏度增至58.4 mPa·s,增幅160%;为了消除络合剂中 Na^{+} 对溶液黏度的影响,方案4在方案1的基础上加入相同用量络合剂,溶液黏度为73.0 mPa·s。由此可知,络合剂的加入仅使含有二价阳离子的聚合物溶液黏度由22.5 mPa·s恢复至58.4 mPa·s,与方案4相比仅恢复至80%,说明络合剂并不能完全恢复二价阳离子对溶液黏度的影响。由于柠檬酸钠成本过高,矿场应用推广受到一定约束,寻求低成本络合剂是解决问题的关键。

4 结论

1) 钙镁离子对聚合物溶液黏度的影响远大于钠钾离子,提出的等效矿化度和等效阳离子量,可真实反映高钙镁油藏聚合

物溶液黏度的变化规律,为高钙镁油藏聚驱评价提供理论依据。

2) 在相同矿化度、硬度条件下,不同聚合物的等效矿化度和等效阳离子量也有所不同,等效值越高,聚合物抗钙镁的能力越弱;同种聚合物,当硬度超过一定值后,等效值提高,聚合物的抗钙镁能力减弱。

3) 柠檬酸钠可作为高钙镁条件下聚合物溶液增黏的一种途径,但不能完全恢复钙镁离子对粘度的影响,此外寻找低成本的络合剂是关键。

参考文献 (References)

- [1] 谢俊, 张金亮. PS剂驱油矿场先导性试验研究[J]. 青岛海洋大学学报: 自然科学版, 2003, 33(1): 95-100.
Xie Jun, Zhang Jinliang. Research on the field pilot test of PS agent in oil-driving[J]. Journal of Ocean University of Qingdao: Natural Science Edition, 2003, 33(1): 95-100.
- [2] 孙举, 王中华, 苏雪霞, 等. 疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成与性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(6): 8-12.
Sun Ju, Wang Zhonghua, Su Xuexie, et al. Synthesis and evaluation of hydrophobically associating polyacrylamide[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4(6): 8-12.
- [3] 罗文利, 牛亚斌, 孙广华, 等. 两种驱油用AP型两性聚合物[J]. 油田化学, 2000, 17(1): 55-57.
Luo Wenli, Niu Yabin, Sun Guanghua, et al. Two kinds of AP polymers[J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(1): 55-57.
- [4] Vasquez J, Dalrymple E D, Eoff L, et al. Development and evaluation of high-temperature conformance polymer systems[C]. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, February 2-4, 2005.
- [5] 刘平德, 张梅, 雒贵明. 新型聚合物KYP的合成与性能研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2005, 24(2): 92-94.
Liu Pingde, Zhang Mei, Luo Guiming. Synthesis and performance of new-type polymer KYP[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2005, 24(2): 92-94.
- [6] 刘坤. 耐温抗盐交联聚合物驱油体系研究[J]. 精细石油化工进展, 2003, 12(4): 1-4.
Liu Kun. Research of crosslinked polymer oil-displacing system with temperature resistance and salt tolerance[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 12(4): 1-4.
- [7] 叶仲斌. 提高采收率原理[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 52.
Ye Zhongbin. Principle of EOR[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000: 52.
- [8] 孙焕泉, 张以根, 曹绪龙. 聚合物驱油技术[M]. 北京: 石油大学出版社, 2002: 50-51.
Sun Huanquan, Zhang Yigen, Cao Xulong. Technology of polymer flooding [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002: 50-51.
- [9] 赵修太, 王增宝, 邱广敏, 等. 部分水解聚丙烯酰胺水溶液初始粘度的影响因素[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(3): 231-237.
Zhao Xiutai, Wang Zengbao, Qiu Guangmin, et al. Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2009, 38(3): 231-237.
- [10] 邱云仁, 郜国英, 韦玉清, 等. 聚合物强化超滤处理含铜废水[J]. 化工进展, 2011, 30(S1): 118-121.
Qiu Yunren, Gao Guoying, Wei Yuqing, et al. Removal of copper ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(S1): 118-121.

(责任编辑 刘志远)