

两亲聚合物对 O/W 乳状液体系渗流的影响

康万利¹, 魏绍龙¹, 胡雷雷¹, 季岩峰¹, 杨润梅¹, 刘述忍^{2,3}

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油集团渤海钻探工程有限公司油气井测试公司, 河北廊坊 065007; 3. 中国石油大学地质资源与地质工程博士后流动站, 北京 102249)

摘要:通过渗流对比实验、原子力显微观察及电镜扫描等手段分析海博型两亲聚合物对 O/W 乳状液渗流影响机制。结果表明:由于两亲聚合物是接枝了疏水基团的特殊结构聚合物,当其浓度超过临界缔合浓度(w_{CAC})时能够形成空间性的、强黏弹性的超分子网络结构,这种结构在渗流过程中与分散相乳化油滴相互影响,增强体系的黏弹效应,使渗流阻力呈现“爬坡式”上升的不稳定特征;两亲聚合物浓度超过 w_{CAC} 时,两亲聚合物相对分子质量增大使 O/W 乳状液体系的渗流阻力增大、渗流不稳定性增强。

关键词:两亲聚合物; O/W 乳状液体系; 渗流; 爬坡式

中图分类号: TE 39 **文献标志码:** A

引用格式:康万利,魏绍龙,胡雷雷,等. 两亲聚合物对 O/W 乳状液体系渗流的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(1):140-145.

KANG Wanli, WEI Shaolong, HU Leilei, et al. Influence of amphiphilic polymer on the flowing of O/W emulsion system [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016,40(1):140-145.

Influence of amphiphilic polymer on the flowing of O/W emulsion system

KANG Wanli¹, WEI Shaolong¹, HU Leilei¹, JI Yanfeng¹, YANG Runmei¹, LIU Shuren^{2,3}

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Well Testing Company, Bohai Drilling and Exploration Engineering Corporation, CNPC, Langfang 065007, China;

3. Geological Resources and Geological Engineering Postdoctoral Research Station in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The effect mechanism of amphiphilic polymer on the seepage of O/W emulsion system was evaluated using contrast flow, atomic force microscopy, and electron microscope scanning techniques. The results indicate that when the HAPM concentration is above the critical associating concentration (w_{CAC}), the tridimensional and strong viscoelasticity supramolecular networks are formed through intermolecular hydrophobic association due to the special structure of amphiphilic polymer grafted with hydrophobic group. The viscoelasticity of the system is enhanced by the interaction of supramolecular networks and emulsified oil droplet, which shows unstable characteristics of "crawling" for the flow resistance. It is also found that as the amphiphilic polymer molecular weight increases, the flow resistance of O/W emulsion system improves and becomes more fluctuant when the HAP concentration is above w_{CAC} .

Keywords: amphiphilic polymer; O/W emulsion system; flow; "crawling" style

通过对普通聚合物的分子链进行疏水接枝可制备分子空间结构可控的新型高分子两亲聚合物^[1]。两亲聚合物既具有普通聚合物的优点,如增大体系

黏度、改善水油流度比,进而增大波及系数,也具有表面活性物质的优点,如降低油/水界面张力、乳化原油,进而增大洗油效率^[2-5]。驱油过程中,两亲聚

收稿日期:2014-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(20873181,21273286);教育部博士点基金项目(20130133110005)

作者简介:康万利(1963-),男,泰山学者特聘教授,博士,博士生导师,研究方向为油田化学及提高采收率。E-mail: kangwanli@126.com。

合物与原油形成稳定的乳状液体系,乳状液的形成使驱油过程中流体的渗流变得十分复杂。目前对乳状液的渗流特性研究主要集中在表面活性剂或碱制备的乳状液体系,而两亲聚合物 O/W 乳状液体系的连续相是两亲聚合物溶液,因此它的性质与常规的乳状液体系的性质有很大不同。两亲聚合物溶液超过临界缔合浓度(w_{CAC})时会发生疏水缔合作用,形成具有一定强度的立体型超分子网络结构^[6-7],网络结构的形成增加了两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流复杂程度。笔者研究两亲聚合物对 O/W 乳状液体系渗流的影响机制。

1 实验

1.1 材料

海博 I 型两亲聚合物(相对分子质量为 $1\ 250 \times 10^4$)、海博 II 型两亲聚合物(相对分子质量为 750×10^4)、海博 III 型两亲聚合物(相对分子质量为 570×10^4);含树枝状疏水单体的丙烯酰胺共聚物,上海海博油田化学品有限公司生产;阴离子部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),相对分子质量为 $2\ 300 \times 10^4$,水解度为 27%,华鼎宏基石油工程技术有限公司生产;混合型表面活性剂 DWS-3,大港油田化工公司生产;NaCl、NaCO₃、Na₂SO₄、NaHCO₃、CaCl₂、MgCl₂·6H₂O 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;大庆四厂脱水原油;蒸馏水;自制均质岩心:长度 10 cm、直径 2.5 cm、水测渗透率 $0.621\ \mu\text{m}^2$ 、孔隙度 7.9%;实验所用水样为根据大庆油田采出水水质分析数据配制的人工模拟水样,其 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 的质量浓度分别为 32.19、6.1、1 572.56、153.1、2 474.06、876.86、4.82 mg/L。

1.2 仪器

Brookfield DV-II+ 旋转黏度计(美国 Brookfield 公司);电子分析天平(感量为 0.1 mg,赛多利斯科学仪器有限公司);FM200 型高速剪切分散乳化机(德国 Fluko 集团公司);MCR 301 流变仪(奥地利安东帕公司);JMS-6380LV 扫描电子显微镜(日本电子);Nano-Scope IIIa 型多功能原子力显微镜(美国 Digital Instrument 公司);岩心真空加压饱和装置(江苏华安科研仪器有限公司);化学驱动态模拟装置(南通华兴石油仪器公司);激光粒度分析仪(济南润之科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 乳化

前期大量的乳化实验结果显示,当原油体积占

总体积的 20% 时,所得到的乳状液体系的稳定性和粒度最为符合渗流实验的需求。因此本文的乳化实验是在 45 °C 条件下将加入乳化剂的模拟地层水与大庆原油按体积比 4 : 1 混合,使用乳化机在一定的转速下搅拌一定时间,制备稳定的 O/W 乳状液体系。制备普通的聚表二元乳状液体系的方法是首先使用表面活性剂溶液与原油混合乳化,制备出实验所需粒径尺寸的乳状液体系,再向体系中加入聚合物 HPAM 调节体系的黏度。

1.3.2 体系黏度和黏弹性测定

45 °C 条件下,剪切速度 300 r/min 制备不同两亲聚合物浓度(0.5 ~ 2.0 g/L)的海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系;相同的剪切条件下制备不同浓度剪切后海博 III 型两亲聚合物溶液。利用黏度计测定不同两亲聚合物浓度下两种体系的黏度;利用流变仪分别测定两种体系在两亲聚合物浓度分别为 0.5、1.5 g/L 时的黏弹性。

1.3.3 渗流实验

选择两组乳状液渗流对比体系:一组为 1.5 g/L 海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系(黏度 90.1 mPa·s、平均粒径 5.223 μm),调整乳化条件,制备 HPAM/DWS-3 型 O/W 乳状液体系(黏度 89.7 mPa·s、平均粒径 5.122 μm);另一组为 0.5 g/L 海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系(黏度 14.3 mPa·s、平均粒径 9.167 μm),调整乳化条件,制备 HPAM/DWS-3 型 O/W 乳状液体系(黏度 12.9 mPa·s、平均粒径 9.122 μm)。45 °C 条件下对上述两组对比体系进行渗流实验,选用水测渗透率为 $0.621\ \mu\text{m}^2$ 的岩心,注入速度 1 mL/min。

以 1.5 g/L 海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系的平均粒径为基准,通过乳化条件控制制备出平均粒径与 1.5 g/L 两亲聚合物 O/W 乳状液体系的平均粒径相近的 0.5 g/L(黏度 12.7 mPa·s、平均粒径 6.373 μm)、0.8 g/L(黏度 23.7 mPa·s、平均粒径 6.287 μm)和 1.0 g/L(黏度 73.2 mPa·s、平均粒径 6.132 μm)的 3 种两亲聚合物 O/W 乳状液体系。45 °C 下分别对上述 4 种浓度两亲聚合物 O/W 乳状液体系在水测渗透率为 $0.621\ \mu\text{m}^2$ 的岩心中以 1 mL/min 注入速度进行渗流实验,考察两亲聚合物浓度对两亲聚合物 O/W 乳状液体系渗流的影响。

以 1.5 g/L 海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系的平均粒径和黏度为基准,通过条件控制制备出平均粒径和黏度与海博 III 型两亲聚合物 O/W 乳状液体系相近相同两亲聚合物浓度的海博 I 型

(93.2 mPa·s、5.124 μm)和海博Ⅱ型(98.2 mPa·s、5.023 μm)两种两亲聚合物 O/W 乳状液体系,45℃下分别对3种两亲聚合物 O/W 乳状液体系在水测渗透率为0.621 μm²的岩心中以1 mL/min注入速度进行渗流实验,考察两亲聚合物浓度在 w_{CAC} 以上时两亲聚合物相对分子质量对两亲聚合物 O/W 乳状液体系渗流的影响;以0.5 g/L海博Ⅲ型两亲聚合物 O/W 乳状液体系的平均粒径和黏度为基准,通过条件控制制备出平均粒径和黏度与海博Ⅲ型两亲聚合物 O/W 乳状液体系相近相同聚合物的海博Ⅰ型(13.3 mPa·s、6.227 μm)和海博Ⅱ型(16.2 mPa·s、6.113 μm)两种两亲聚合物 O/W 乳状液体系,45℃下分别对上述3种两亲聚合物 O/W 乳状液体系在水测渗透率为0.621 μm²的岩心中以1 mL/min注入速度进行渗流实验;考察两亲聚合物浓度在 w_{CAC} 以下时两亲聚合物相对分子质量对两亲聚合物 O/W 乳状液体系渗流的影响。

2 结果分析

2.1 两亲聚合物对 O/W 乳状液黏度的影响

图1为两亲聚合物 O/W 乳状液体系和剪切后的两亲聚合物溶液这二种体系的黏度随两亲聚合物质量浓度变化情况,两亲聚合物 w_{CAC} 约为0.9 g/L。可以看出,两种体系的黏度均随着两亲聚合物浓度的增加而增大,且在两亲聚合物浓度超过 w_{CAC} 后,两亲聚合物 O/W 乳状液体系的黏度与两亲聚合物溶液的黏度基本相等,这说明此时的两亲聚合物 O/W 乳状液体系的黏度由两亲聚合物溶液构建。

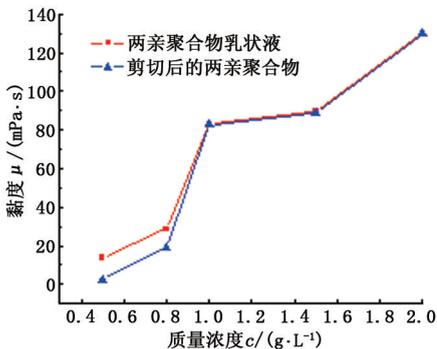


图1 不同两亲聚合物浓度两种体系的视黏度

Fig. 1 Apparent viscosity of two systems at different amphiphilic polymer concentrations

2.2 两亲聚合物对 O/W 乳状液黏弹性的影响

图2为0.5、1.5 g/L两种聚合物浓度下两亲聚合物 O/W 乳状液和剪切后的两亲聚合物溶液这两种体系的频率扫描曲线。可以看出,两亲聚合物浓

度小于 w_{CAC} 时,两种体系的 G'' (黏性模量) 大于 G' (弹性模量),均表现出黏性流体的特征,浓度高于 w_{CAC} 时,两种体系的黏弹性均大幅度上升,且在大部分频率范围内,两种体系的 G' 都大于 G'' ,这说明浓度超过 w_{CAC} 时,两种体系开始表现出固体弹性特征,这是由于此时的两亲聚合物缔合形成超分子网络,这种结构有很强的弹性,使体系的弹性特征表现得十分明显;从图中还可以看出,不同两亲聚合物浓度下的两种体系的 G'' 均十分接近,这也验证了两亲聚合物溶液决定了 O/W 乳状液体系的黏性特征,但不同两亲聚合物浓度下两亲聚合物 O/W 乳状液体系的 G' 均大于两亲聚合物溶液的 G' ,原因是两亲聚合物 O/W 乳状液体系分散相乳化油滴也具有强烈的弹性,整个体系的弹性受到连续相两亲聚合物和分散相乳化油滴的共同影响,使两亲聚合物 O/W 乳状液体系的弹性模量大于单独两亲聚合物溶液的弹性模量。

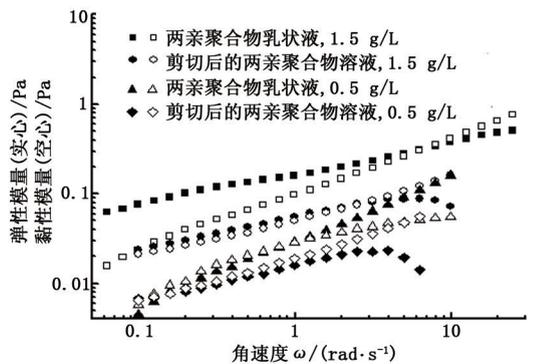


图2 两种流体的频率扫描曲线

Fig. 2 Frequency scanning curves of two kinds of fluid

2.3 两亲聚合物对 O/W 乳状液渗流影响机制

通过与普通聚合物/表面活性剂二元 O/W 乳状液体系进行渗流对比,进一步分析两亲聚合物对 O/W 乳状液体系渗流影响机制。可以用渗流阻力表示渗流体系在多孔介质中的渗流情况,由达西公式^[8]可知:

$$F = k\Delta p = \frac{QL\mu}{A}$$

式中, k 为岩心渗透率, μm²; Δp 为岩心两端压差, 10⁻¹ MPa; Q 为流量, mL; μ 为流体黏度, mPa·s; F 为渗流阻力, μm²·MPa。

图3为0.5、1.5 g/L两种两亲聚合物浓度 O/W 乳状液与普通聚合物/表面活性剂二元 O/W 乳状液的渗流阻力随注入量变化情况。可以看出,渗流过程中,0.5 g/L的两亲聚合物 O/W 乳状液体系与

聚合物/表面活性剂二元 O/W 乳状液的渗流阻力相近且均比较平稳;而 1.5 g/L 的两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流阻力大于聚合物/表面活性剂二元 O/W 乳状液体系的渗流阻力,且两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流阻力开始出现明显的“爬坡式”波动现象。

可以看出,两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流特征在两亲聚合物浓度低于 w_{CAC} 和超过 w_{CAC} 时表现出完全不同的渗流特征。图 4 是浓度为 0.5 g/L 和 1.5 g/L 的海博 III 型 (HPOC) 两亲聚合物的原子力显微镜 (AFM) 图片和处理后的三维效果图,可以看出,1.5 g/L 两亲聚合物形成的聚集体数量和

强度远远高于 0.5 g/L 两亲聚合物溶液;图 5 通过扫描电子显微镜观察更加直观地表现了两种浓度下的两亲聚合物微观形貌,0.5 g/L 两亲聚合物溶液只形成了简单的分子链缠结或分子内缔合结构,这也证明了两亲聚合物在浓度低于 w_{CAC} 时溶液中并没有大的聚集体结构的存在,1.5 g/L 两亲聚合物溶液的疏水基团可自发地缔合形成致密的、强度很大的超分子网络结构;图 6 为两亲聚合物超分子网络结构在多孔介质中的电镜扫描图片^[8],可以看出,两亲聚合物超分子网络结构在多孔介质孔喉处会通过滞留捕集作用对孔喉造成堵塞或者减小孔喉直径,这体现了两亲聚合物在多孔介质中的高黏弹

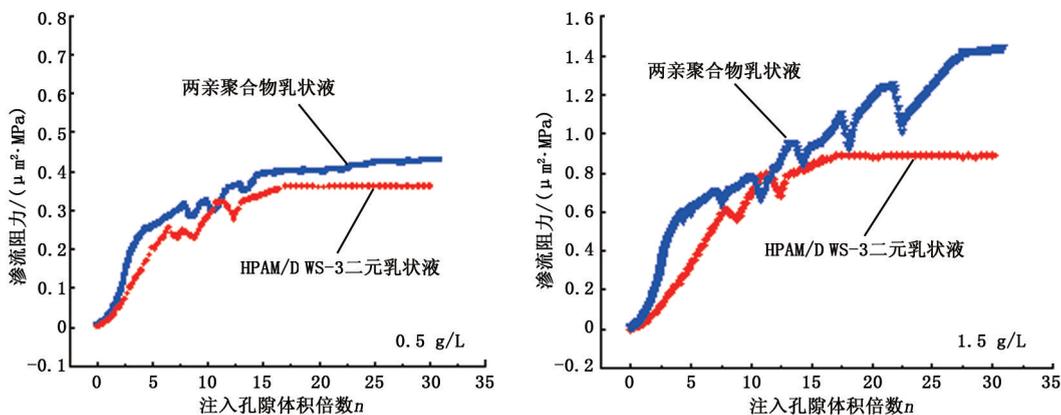


图 3 不同注入体积下 O/W 乳状液体系的渗流阻力

Fig. 3 Curves of flow resistance with injection volume of O/W emulsion systems

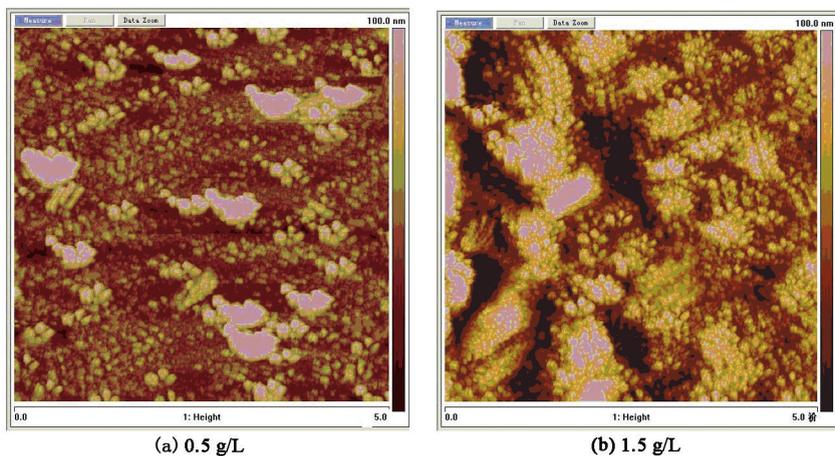


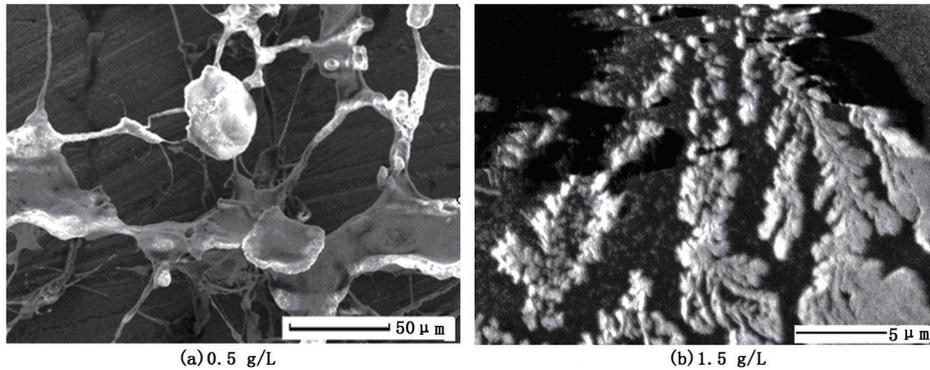
图 4 两亲聚合物不同浓度下 AFM 图

Fig. 4 AFM photos of different concentrations of amphiphilic polymer

性。从上述微观实验可以看出,两亲聚合物超过 w_{CAC} 时形成的超分子网络结构有封堵或减小孔喉直径的作用,这对乳化油滴通过孔喉有较大的阻碍作用,使乳状液体系在多孔介质中的黏弹效应增强,导致渗流阻力大幅度增大,超分子网络结构和乳化油滴在孔喉处的相互影响也会增强体系的渗流不稳定

性,因此表现为“爬坡式”的波动现象;两亲聚合物浓度低于 w_{CAC} 时,以分子内缔合为主,不能形成很强的超分子缔合网络结构,两亲聚合物溶液对乳化油滴在孔喉处中的滞留没有太大的影响,体系在多孔介质中的黏弹效应不强,因此两亲聚合物浓度低于 w_{CAC} 时,两亲聚合物 O/W 乳状液体系在渗流过

程中表现出与二元 O/W 乳状液体系相似的特征。



(a) 0.5 g/L (b) 1.5 g/L

图5 不同浓度两亲聚合物 SEM 图

Fig. 5 SEM images of amphiphilic polymer at different concentrations

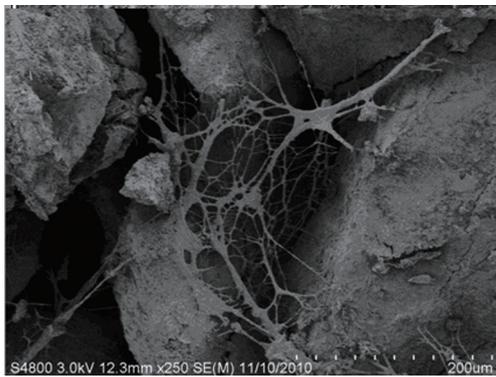


图6 两亲聚合在多孔介质中 SEM 图

Fig. 6 SEM image of amphiphilic polymer in porous media

2.4 两亲聚合物相对分子质量对 O/W 乳状液体系渗流的影响

图7为0.5、1.5 g/L 两亲聚合物浓度下不同相对分子质量两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流阻力随注入量变化。可以看出,对于 1.5 g/L 的两亲聚合物 O/W 乳状液体系,两亲聚合物相对分子质量越高,体系的渗流阻力越大、“爬坡式”波动现象越明显;而 0.5 g/L 的 3 种相对分子质量两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流阻力相近且均比较平稳。这是由于两亲聚合物浓度高于 w_{CAC} 时缔合形成超分子网络结构,相对分子质量越大,聚合物链上疏水基在溶液中的相对含量也增加,疏水基间接触的几率及形成结构能力

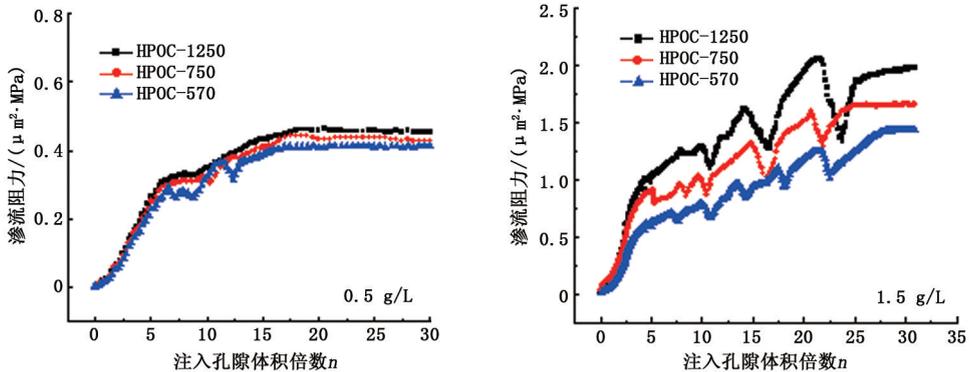


图7 聚合物分子量对两亲聚合物 O/W 乳状液体系渗流阻力的影响

Fig. 7 Effect of amphiphilic polymer molecular weight on flow resistance of O/W emulsion

也增大,分子间缔合作用增强,形成的超分子网络结构强度增大^[9],网络结构在孔喉处滞留对岩心孔喉堵塞和减小孔喉直径作用越大,乳状液体系在多孔介质中的黏弹效应越强,这使乳状液体系的渗流阻力增大且变的更加不稳定,因此两亲聚合物相对分子质量越大,两亲聚合物 O/W 乳状液体系的渗流阻力越大、渗流阻力波动性越明显;而两亲聚合物浓度低于 w_{CAC} 时

只形成简单的分子内缔合,没有强度较大的空间网络结构,相对分子质量的增加只能影响到其分子内缔合作用,这种缔合作用比较弱,只能有限地增强体系的黏度,无法与分散相乳化油滴形成相互加强的封堵作用,因此相对分子质量对体系的渗流阻力没有太大的影响。

3 结 论

(1)两亲聚合物对O/W乳状液体系的黏度起决定性影响;两亲聚合物浓度低于 w_{CAC} 时,O/W乳状液体系表现出黏性流体特征,高于 w_{CAC} 时,缔合形成超分子网络结构,体系表现固体弹性特征。

(2)两亲聚合物浓度超过 w_{CAC} 时形成的具有空间性且强度较大的超分子网络结构与分散相乳化油滴相互影响,使体系的黏弹效应增强,这增大了O/W乳状液体系的渗流阻力和渗流不稳定性,渗流阻力表现出明显的“爬坡式”上升现象。

(3)两亲聚合物浓度超过 w_{CAC} 时,相对分子质量的增加会增强超分子网络结构的数量和强度,表现为随着浓度或相对分子质量增大,乳状液体系的黏弹效应增强,使渗流阻力和渗流不稳定性增强;低于CAC时,两亲聚合物只对体系的黏性特征有一定影响,相对分子质量的增加对渗流阻力没有太大影响。

参考文献:

- [1] EVANI S. Water-dispersible hydrophobic thickening agent;4432881[P]. 1984-02-21.
- [2] 尉云平,孙文彬,孙德军. 疏水缔合聚合物稳定乳状液的研究[J]. 化学进展,2009,21(6):1134-1140.
WEI Yunping, SUN Wenbin, SUN Dejun. Study of emulsions stabilized by hydrophobically associating polymers[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(6): 1134-1140.
- [3] ERI A, AKIO K, KEIICHI F, et al. Thickening properties and emulsification mechanisms of new derivatives of polysaccharides in aqueous solution[J]. J Colloid Interface Sci, 2005,282:448-457.

- [4] 王健,罗平亚,郑焰,等. 大庆油田条件下疏水缔合两性聚合物三元复合驱和聚合物驱体系的应用性能[J]. 油田化学,2000,17(2):168-171.
WANG Jian, LUO Pingya, ZHENG Yan, et al. The performance properties of ASP and polymer flooding solutions prepared with hydrophobically associating amphoteric polymers for EOR in Daqing[J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(2):168-171.
- [5] 曹宝格,徐士琪,罗平亚,等. 不同油藏条件下缔合聚合物溶液的宏观流变性研究[J]. 钻采工艺,2006,29(6):33-37.
CAO Baoge, XU Shiqi, LUO Pingya, et al. Study on macroscopical rheological property of association polymer solution on different reservoirs[J]. Drilling & Production Technology, 2006,29(6):33-37.
- [6] MENG Lingwei, KANG Wanli, ZHOU Yang, et al. Viscoelastic rheological property comparison on different types of polymer solutions for enhanced oil recovery [J]. J Cen South Univ Technol, 2008,15(1):126-129.
- [7] SATU S, ANNA Z, ANATOLY A D, et al. Effect of the number of arms on the association of amphiphilic star-Block copolymers [J]. Macromolecules, 2008, 41: 8855-8864.
- [8] 张鹏. 缔合型聚合物在孔隙介质中的流动性与驱油能力研究[D]. 青岛:中国石油大学,2013.
ZHANG Peng. Research on flow behavior in porous media and oil-displacement ability of associative polymer[D]. Qingdao: China University of Petroleum,2013.
- [9] ROBERT J E, JONATHAN H L, RICHARD J S, et al. Hydrophobically modified associative polymer solutions: rheology and microstructure in the presence of nonionic surfactants [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 6425-6435.

(编辑 刘为清)