

泡沫复合驱污水配注聚合物溶液粘度 损失原因及对策

袁斌¹, 韩霞²

(1. 中国石化西北油田分公司, 新疆 乌鲁木齐 830000;

2. 中国石化胜利油田 胜利勘察设计研究院有限公司, 山东 东营 257026)

摘要: 为了确定泡沫复合驱污水配注聚合物溶液粘度损失严重的主要原因, 寻找保持粘度稳定的有效措施, 分析了金属阳离子、溶解氧、硫化物、化学需氧量、硫酸盐还原菌和泡沫剂及破乳剂对聚合物溶液粘度损失的影响程度, 确定了污水中的还原性物质是导致聚合物溶液粘度损失的主要因素。在此基础上, 研究了埕东油田泡沫复合驱污水配注聚合物溶液粘度的稳定方法, 提出了适宜高效的曝气生物氧化工艺技术。利用曝气氧化方法, 将通过硫化细菌和硝酸盐还原菌这2类菌株联合生化处理的污水用于配制聚合物溶液, 可使聚合物溶液的粘度达到35 mPa·s并趋于稳定。

关键词: 泡沫复合驱 还原性物质 粘度损失 粘度稳定 曝气生物氧化

中图分类号: TE357.42

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2013)02-0083-04

随着中国老油田相继进入开发后期, 综合含水率持续上升, 吨油成本不断增加, 三次采油特别是化学驱技术已成为油田增储稳产的重要手段。聚合物驱油的研究在美国始于20世纪50年代末, 中国三次采油技术在20世纪90年代发展迅速, 目前, 大庆和胜利油区都已大面积推广了聚合物驱提高采收率技术^[1], 并已取得了良好的效果, 大港、辽河、新疆等油区也在尝试中。在聚合物注入过程中, 大部分油区多采用清水配制聚合物母液, 污水配注聚合物的工艺^[2], 实现了部分油田采出水资源化利用。但在实际应用过程中, 污水中各类离子、有机物、悬浮物、细菌等以及添加的各种药剂, 对聚合物溶液的粘度造成不同程度的影响, 制约了聚合物效果的发挥和驱油技术的应用^[3-5]。在埕东油田泡沫复合驱先导试验的实施中, 发现注入聚合物溶液的粘度损失比单纯聚合物驱的更加严重, 现场井口注入聚合物溶液粘度仅为1~5 mPa·s。针对该问题, 进行了影响因素和影响程度研究, 以确定聚合物粘度降低的主要影响因素, 并提出相应的处理技术。

1 实验条件及方法

实验仪器包括DV-III型旋转粘度计、恒温水浴、精密pH计、测氧仪、恒温水浴锅、101A-1E型红

外干燥烘箱、分析天平、常规玻璃仪器、细菌测试瓶、H₂S测试瓶等。实验试剂包括FeSO₄·7H₂O, 无水CaCl₂, MgCl₂·6H₂O, 无水Na₂S, NaCl分析试剂, NaOH, HCl, NaNO₃, 无水乙醇和甲醛等, 均为化学纯或分析纯; Mo4000聚丙烯酰胺, 其水解度为24%, 固含量大于等于90%, 相对分子质量大于等于1 500×10⁴; DP-4泡沫剂, 一种阴非离子型表面活性剂, 工业品, 其有效含量大于等于40%。实验温度为70℃。采用DV-III型旋转粘度计测定聚合物溶液粘度。所有分析检测执行相关标准方法。

2 实验结果与分析

2.1 埕东油田污水水质

依据行业标准中水质检测的方法^[6-7], 对埕东油田污水水质进行了分析, 结果显示: 埕东污水阳离子主要有Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺等, 矿化度为7 220 mg/L, 同时含有硫化氢(质量浓度为5~6 mg/L)和硫酸盐还原菌(含量为250个/mL), 还有少量的溶解氧等。

2.2 聚合物溶液粘度的影响因素

2.2.1 金属阳离子

以埕东油田污水离子含量为参照, 配制不同质量浓度Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺和Fe²⁺的模拟水; 利用4因素3

水平正交试验方法,研究不同离子对聚合物溶液粘度的影响。采用清水配制质量浓度为5 000 mg/L的聚合物母液,采用模拟水稀释母液,得到质量浓度为1 500 mg/L的聚合物溶液,对其粘度进行检测(表1,表2)。

表1 金属阳离子对聚合物溶液粘度影响的正交试验方案

方案	因素				粘度/ (mPa·s)
	Mg ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	Na ⁺ +K ⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	
1	0	0	0	0	96.1
2	0	1 500	50	5	26.0
3	0	3 000	100	15	14.6
4	20	0	50	15	18.0
5	20	1 500	100	0	29.3
6	20	3 000	0	5	21.0
7	50	0	100	5	20.9
8	50	1 500	0	15	18.8
9	50	3 000	50	0	19.7

表2 金属阳离子对聚合物溶液粘度影响的正交试验结果

因素	K ₁	K ₂	K ₃	K ₁ 平均	K ₂ 平均	K ₃ 平均	R
Mg ²⁺ 质量浓度	136.7	68.3	59.4	45.6	22.8	19.8	25.8
Na ⁺ +K ⁺ 质量浓度	135.0	74.1	55.3	45.0	24.7	18.4	26.6
Ca ²⁺ 质量浓度	135.9	63.7	64.8	45.3	21.2	21.6	24.1
Fe ²⁺ 质量浓度	145.1	67.9	51.4	48.4	22.6	17.1	31.3

注:K₁,K₂,K₃分别为3个水平的效应值;R为极差。

由正交试验极差(表2)可知:水中金属阳离子对聚合物溶液粘度影响的主次因素依次为:Fe²⁺,Na⁺+K⁺,Mg²⁺,Ca²⁺;质量浓度较低的Fe²⁺可较大幅度地降低聚合物溶液的粘度。

为进一步考察Fe²⁺对聚合物溶液粘度的影响程度,将聚合物母液用蒸馏水稀释至质量浓度为1 500 mg/L,然后加入硫酸亚铁溶液,配制不同质量浓度Fe²⁺的聚合物溶液,搅拌均匀,测其粘度。由实验结果(图1)可以看出,随着Fe²⁺质量浓度的增加,聚合物溶液粘度先急剧下降,然后趋于平缓。因此,即使存在少量的Fe²⁺,即当水中Fe²⁺质量浓度

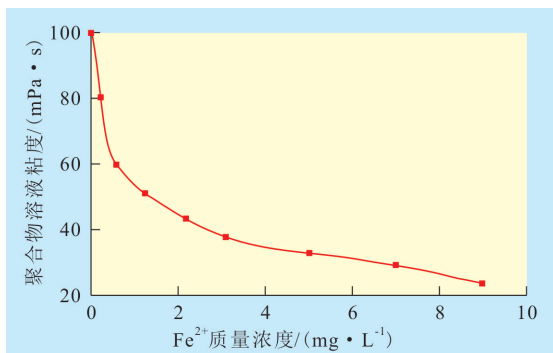


图1 Fe²⁺质量浓度对聚合物溶液粘度的影响

小于1.0 mg/L时,也会对聚合物溶液粘度产生较大影响。其原因是Fe²⁺易转变成Fe³⁺,促使聚合物溶液粘度急剧下降^[8-9]。埕东油田污水中Fe²⁺的质量浓度小于1.0 mg/L,因此对聚合物溶液粘度的影响较大。

2.2.2 溶解氧

取一定量的去蒸馏水置于广口瓶中,通氮气除氧,或通过搅拌增加水中溶解氧的质量浓度,同时检测水中溶解氧的质量浓度,最终得到不同溶解氧质量浓度的水,分别配制成质量浓度为1 500 mg/L的聚合物溶液,盖紧瓶盖静置,放入70℃恒温水浴中,5 h后测其粘度。由实验结果可知,在溶解氧质量浓度不同的情况下,聚合物溶液粘度相差不大,可见短时间内溶解氧对聚合物溶液粘度的影响不大。其原因是溶解氧与聚合物分子发生氧化降解需要一定时间^[10-11],不会立刻引起聚合物溶液粘度的急剧降低。

埕东油田泡沫复合驱配注用污水中溶解氧的质量浓度较低,约为0.05 mg/L,并且聚合物溶液粘度在污水稀释母液的过程中快速降低,因此溶解氧质量浓度不是导致聚合物粘度降低的主要原因。

2.2.3 硫化物

为考察硫化物对污水配注聚合物溶液粘度的影响,首先向蒸馏水中投加不同质量浓度的Na₂S,得到不同硫化物含量的污水;然后加入聚合物母液将其稀释至质量浓度为1 500 mg/L,检测聚合物溶液粘度。实验结果(图2)表明:当硫化物的质量浓度为10~30 mg/L时,配制出的聚合物溶液粘度比原水配制的溶液粘度下降了约50%;当硫化物的质量浓度上升至50 mg/L时,聚合物溶液粘度由100 mPa·s下降到24 mPa·s左右,说明硫化物质量浓度对聚合物溶液的粘度影响较大。埕东油田污水中硫化物质量浓度为5~15 mg/L,对聚合物溶液粘度有较大影响。

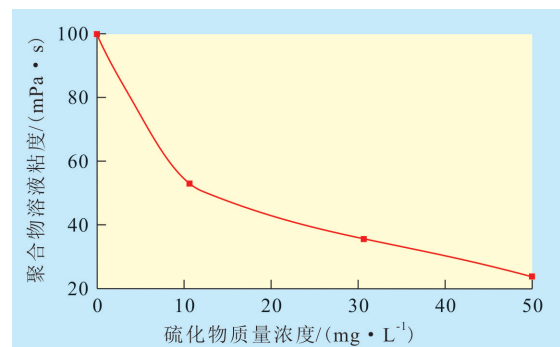


图2 硫化物质量浓度对聚合物溶液粘度的影响

2.2.4 化学需氧量

通过试验可知,质量浓度为0.102 mg/L的蛋白

胨(生化培养基)溶液相当于化学耗氧量为 100 mg/L,因此可通过调节水中蛋白胨的质量浓度,得到不同化学需氧量的模拟水,再用模拟水配制质量浓度为 1 500 mg/L 的聚合物溶液。由粘度测试结果(图 3)可知,当化学需氧量由 50 mg/L 提高到 300 mg/L 时,聚合物溶液粘度降低约 48%;之后随着化学需氧量的增加,聚合物溶液粘度降低速率减缓。埕东油田污水化学需氧量为 350 mg/L 左右,对聚合物溶液粘度的影响较大。

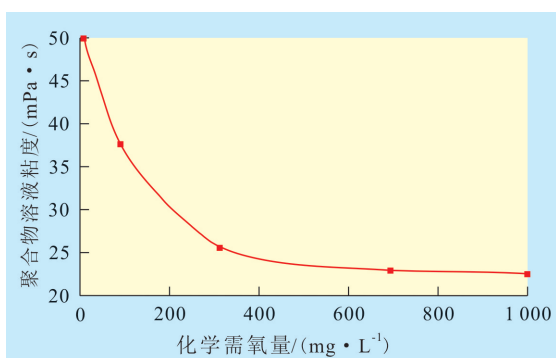


图3 化学需氧量对聚合物溶液粘度的影响

2.2.5 硫酸盐还原菌

对水中培养基的量或所投放硫酸盐还原菌种的含量进行调整,培养得到不同含量硫酸盐还原菌的模拟水,然后用模拟水配制质量浓度为 1 500 mg/L 的聚合物溶液。由所测粘度可知,硫酸盐还原菌对聚合物溶液粘度影响较大,其含量增加一个数量级,聚合物溶液粘度降低约 50%。

2.2.6 泡沫剂及破乳剂

将泡沫剂配制成质量分数为 0.1% 的水溶液,破乳剂配制成质量分数为 1% 的水溶液,然后按照现场加入比例混合备用。在烧杯中加入不同量的助剂,在相同速率下搅拌 15 min。由实验结果可知,泡沫剂对聚合物溶液粘度的影响不明显;而破乳剂对聚合物溶液粘度有一定影响,随着破乳剂量的增加,聚合物溶液粘度呈下降趋势^[12]。但埕东油田破乳剂加入质量浓度仅为 7.2 mg/L,因此现场破乳剂对污水配注聚合物溶液粘度影响不大。

综上所述,埕东油田污水中的 Fe²⁺、硫化氢、硫酸盐还原菌等是影响泡沫复合驱聚合物溶液粘度的主要因素。

3 曝气生物氧化法提高聚合物溶液粘度

曝气生物氧化法是将曝气与生化相结合,目的

是去除水中的硫化物,抑制硫酸盐还原菌生长、消耗水中溶解氧,提高污水配制聚合物溶液粘度保留率,使聚合物溶液在地层中长时间保持稳定。

为了彻底清除污水中的硫化氢,采用生物氧化法,首先需要筛选适合该污水物理化学性质的硫化细菌,然后在硫化细菌的作用下,去除污水中的硫化氢。硫化细菌为好氧微生物,也是后续生物除氧部分的关键菌株。

在 250 mL 三角瓶中分装 100 mL 培养液,将埕东油田地表土壤样品以 10%、埕东油田采出水水样以 50% 的比例接入,在 28 °C 和 120 r/min 的条件下摇床培养。经过多次富集、筛选,优选出 1 株硫化细菌 *T.thiooxidans* TH-5。

3.1 硫化细菌生物氧化去除硫化氢

由分离得到的硫化细菌 *T.thiooxidans* TH-5 对硫化氢的去除率(图 4)可见,随着接种菌株量的增加,硫化氢去除速率也随之增大。当接种量为 10⁴ 个/mL 时,处理效果最好,30 min 就能将污水中的硫化氢完全去除。

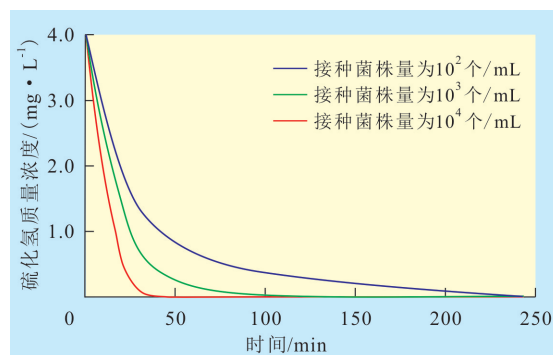


图4 硫化细菌氧化去除硫化氢结果

3.2 反硝化菌对硫酸盐还原菌活性的影响

实验选择了 3 种硝酸盐还原菌 PD-1, PD-2 和 PD-3,利用 3 种菌株处理的污水分别配制聚合物后检测其初始和 15 d 后 2 个样品的粘度。实验结果(表 3)表明,菌株 PD-3 抑制硫酸盐还原菌效果最为明显,使聚合物溶液粘度 15 d 后仍保持最高;菌株 PD-2 抑制硫酸盐还原菌效果次之。为了保证菌群抗污水水质变化的冲击性,选取菌株 PD-2 和 PD-3 共同对硫酸盐还原菌进行抑制。

表3 硝酸盐还原菌对聚合物溶液粘度和硫酸盐还原菌的影响

菌株编号	初始粘度/(mPa·s)	15 d 后的粘度/(mPa·s)	硫酸盐还原菌含量/(个·mL ⁻¹)
PD-1	34.8	24.6	150
PD-2	36.1	26.5	80
PD-3	36.2	30.6	30
污水对照	3.6	2.3	600

3.3 曝气生物氧化对聚合物溶液粘度稳定性的影响

为了研究硝酸盐还原菌对聚合物溶液稳定性的影响,实验时将埕东油田污水在曝气生物氧化条件下处理,考察污水中硫化氢和 Fe^{2+} 质量浓度及用处理后污水配制聚合物溶液粘度的变化, Fe^{2+} 在5 min之后被全部去除。实验结果(图5)表明,随着曝气生物氧化时间的延长,聚合物溶液粘度也随之增加,当处理时间达到30 min时,聚合物溶液粘度达到35 mPa·s并趋于稳定;硫化氢质量浓度随曝气生物氧化处理时间的延长迅速降低,10 min即可将水中硫化氢完全去除。

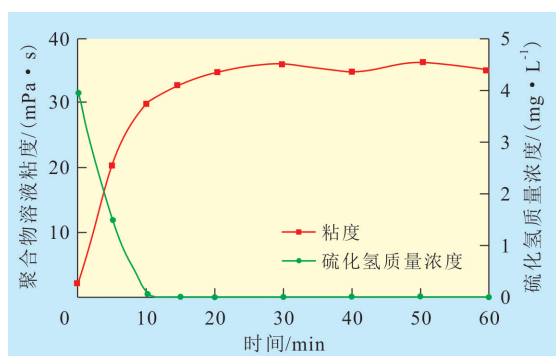


图5 曝气生物氧化对聚合物溶液粘度和硫化氢质量浓度的影响

4 结论

埕东油田泡沫复合驱污水配注聚合物溶液粘度损失严重的主要影响因素是污水中还原性物质,即硫化物、 Fe^{2+} 、硫酸盐还原菌、化学需氧量等。

经过驯化后的硫化细菌可以将污水中的硫化氢和 Fe^{2+} 在30 min左右彻底去除;利用筛选出的硝酸盐还原菌可有效地抑制硫酸盐还原菌的活性;利

用曝气氧化方法,将通过硫化细菌和硝酸盐还原菌这2类菌株联合生化处理的污水用于配制聚合物溶液,可使聚合物溶液的粘度达到35 mPa·s并趋于稳定。

致谢:对中国石化胜利油田分公司河口采油厂和采油工艺研究院的支持表示感谢。

参考文献:

- [1] 王克亮,廖广志,杨震宇,等.三元复合和聚合物驱油液粘度对驱油效果的影响试验研究[J].油田化学,2001,18(4):354-357.
- [2] 李振泉.胜利油田污水配制梳形抗盐聚合物KYPAM驱油试验初步结果[J].油田化学,2004,21(2):165-167.
- [3] Leveratto M A, Lauri J. EOR polymer screening for an oil field with high salinity brines[R].SPE 26989, 1996.
- [4] His C D, Strassner J E. Prudhoe Bay Field, Alaska, waterflood injection water quality and remedial treatment study [R].SPE 20689, 1990.
- [5] 韩玉贵.解决污水配制聚合物溶液粘度问题的方法探讨[J].油气地质与采收率,2008,15(6):66-70.
- [6] 林永红,张继超,张本艳,等.SY/T 5329—2012 碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法[S].北京:中国工业出版社,2012.
- [7] 唐涤,张鉴,王兰生,等.SY/T 5523—2006 油田水分析方法[S].北京:中国工业出版社,2006.
- [8] 马涛,张晓辉,荆良,等.聚合物溶液粘度的主要影响因素分析[J].化工文摘,2004,22(2):42-43.
- [9] 刘雨文.矿化度对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响[J].油气地质与采收率,2003,10(3):62-63.
- [10] 陈明强,孙志强,王江顺.配注过程中聚合物溶液的粘度损失分析[J].西安石油大学学报:自然科学版,2007,22(3):60-63.
- [11] 武鸣鸣,赵修太,邱广敏,等.驱油聚合物水溶液粘度影响因素探讨[J].河南石油,2005,19(2):44-49.
- [12] 薛新生,周薇,向问陶,等.螯合剂GX对疏水缔合聚合物溶液粘度保留率的影响[J].油气地质与采收率,2011,18(4):50-53.

编辑 刘北羿

欢迎广大科技人员踊跃投稿