# 生物多糖聚合物的流变性及在提高采收率方面的应用

作者：石油工程专业 山佳一君 指导教师：宫厚健

**摘要：**在地质条件复杂的油藏环境中，化学驱常用驱油用剂的效用会大大降低甚至无效，导致原油采收率迅速下降。改良后的驱油剂虽然能够较大幅度的化学驱油剂的性能，但是存在着对地层不利的缺陷。因此，在勘探新油田的同时，采用新技术、新方法，寻找到在复杂油藏条件下仍具有良好性能的驱油用剂，提高油田采油率，是保证我国石油工业持续稳定发展的具有战略意义的课题。本文提出一种可用于驱油的环境友好型生物多糖类聚合物，研究其流变性，并探讨了在提高采收率方面的应用。

**关键词**：多糖聚合物，流变，提高采收率

**中图分类号：**TE39

**Rheological Properties of Polysaccharide Polymers and Their Application in Improving Oil Recovery**

**Abstract：**In the geological conditions of complex reservoir environment,the effect of commonly used in chemical flooding oil displacement agent will be greatly reduced or even ineffective, resulting in a rapid decline in oil recovery. The modified oil displacing agent can show the performance of chemical flooding agent, but there are disadvantages to the formation. Therefore, in the exploration of new oilfields, using new technology and new method to find the oil-displacing agent which has good performance under complex reservoir conditions and improve the oil recovery rate is the strategy to ensure the sustainable and stable development of China's oil industry. Meaning of the subject. In this paper, an environmentally friendly biopolysaccharide polymer, which can be used in oil displacement, is proposed to study its rheology and to explore its application in enhancing oil recovery.

**Keywords:** S/P binary composite system; Diutan; Surfactant; Interfacial tension; Rheological property

目前，油田提高采油率的方法主要有化学驱、热力驱和注气驱三种。其中化学驱主要包括聚合物驱、表面活性剂驱和碱驱。使用三元复合驱技术可以较大幅度的降低地层的含油饱和度，提高采收率。但三元复合驱中碱对地层的伤害和聚合物对条件的苛刻要求使其应用有很大的局限性。近年来，对生物多糖聚合物理化性质的深入研究使人们意识到其在石油开发领域的潜在应用。生物聚合物（Biopolymer，又称为生物聚合体、生物多聚体或生物高分子）是由活的生物体产生的聚合物。生物聚合物包含有单体单元，相互之间以共价键相连形成更大的结构。根据所使用的单体以及形成的生物聚合物的不同，主要分为三类：多核苷酸、多肽以及多糖。其中，多糖(Polysaccharide，又称多聚糖)是由醛糖或酮糖线性链接而成的天然高分子生物聚合物，因为无毒副作用，且具有控制细胞分化、代谢、胚胎发育、细胞癌变、免疫调节等生命活性而受到广泛关注。多糖是自然界含量最丰富的生物聚合物之一，广泛分布在动物、植物和微生物中。

1 生物多糖聚合物Diutan的流变性评价

Diutan作为一种新型微生物多糖，具有增稠、悬浮、乳化及稳定等性能，目前主要用于建筑行业，可有效改善水泥的粘度及其他性能[1,2,3]。由于Diutan独特的理化性质，特别是在高温高盐的环境中的优异表现，其在三次采油工业中可能具有很高的应用价值。Diutan在水溶液中的流变行为研究及其结构—性质关系的探讨，对优化其在工业中的应用非常重要，特别是在高温高盐油田中的应用。

1.1 实验部分

1.1.1 实验材料

Diutan，美国CP Kelco公司提供，平均分子量5.2×106g⋅mol-1，乌氏粘度计测得特性粘度为5450mL⋅g-1（25°C）。Diutan是一种由Sphingomonas sp分泌的高分子微生物多糖，属于阴离子聚合物。Diutan的分子结构为以六元糖为重复单元的长分子链，主链由β-1,3-d-葡萄糖基、β-1,4-d-葡萄糖醛基、β-1,4-d-葡萄糖基和β-1,4-l-鼠李糖基组成，侧链包含两个鼠李糖基团，连接在主链的葡萄糖基团上[4,5]，分子结构如图2-1所示；



**图1-1 Diutan分子结构**

1.1.2 实验方法

1.1.2.1 溶液配制

首先把定量的样品固体粉末分散于去离子水中，并于室温（25°C）下搅拌，得到均相的浓溶液，实验所需不同浓度的样品均通过稀释母液的方式得到。

1.1.2.2 流变性测定

流变性实验在德国HAAKE MARS Ⅲ流变仪上进行，选择同轴圆筒系统，转子型号：Z41-Ti。实验最大温度偏差为±0.1°C。为了避免气泡的存在，样品在测试之前静置24h以上。

（1）蠕变及蠕变恢复。在蠕变阶段，对样品施加恒定的应力0.1Pa持续240s，然后撤销应力，即应力为0Pa，进入蠕变恢复阶段，持续60s。依从形变（J）及形变的可恢复部分表现为时间（*t*）的函数。在剪切形变中，剪切速率无限接近于0时的粘度即为零剪切粘度（*η*0）[6]。低剪切速率属于稳态流动区域，依从性曲线斜率为某一常数，如下述方程所示，*η*0即为此依从性曲线斜率的倒数[7]。

 （2-1）

（2）稳态剪切。在稳态剪切实验中，样品粘度和剪切速率间的关系可由下述方程来描述[8,9]；

幂率方程： （2-3）

Cross经验方程： （2-4）

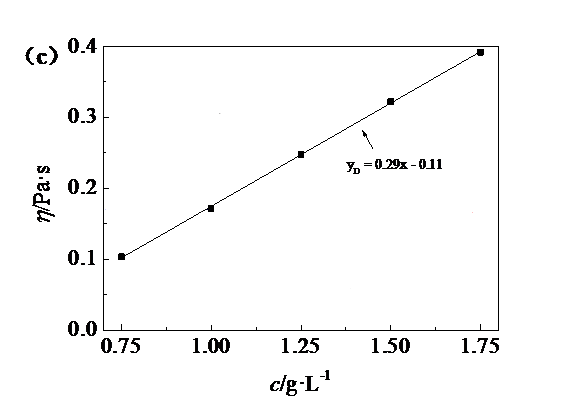
其中，方程2-3中的*k*和*n*分别是指稠度系数和流度指数；方程2-4中的*η*∞，和*m*分别为无穷大剪切粘度、临界速率和速率剪切因子。

1.2 实验结论

图2-2所示为稳态剪切实验得到的Diutan溶液在0.75~1.75g⋅L-1浓度范围内的表观粘度与剪切速率的关系。可以明显看出，Diutan的稳态剪切流变性显示出牛顿流体区域和剪切变稀区域。Diutan明显的流变行为主要来自于其较高的分子量，当遭受外加应力时，大分子会形成不同的构型。Diutan的剪切变稀行为与流体流动方向的分子的排列方式有关。在低剪切速率时，Diutan溶液的高粘度主要归功于大分子链间的交织缠绕以及水分子在分子链间的吸附聚集。



**图1-2 不同浓度时，Diutan溶液表观粘度随剪切速率的变化**

Diutan的表观粘度和浓度呈现出良好的线性关系，如图2-3所示。

**图1-3 7.34s-1时，Diutan溶液表观粘度随浓度的变化。T=298K。图中直线为拟合曲线。**

2 生物多糖聚合物在提高采收率中的应用

2.1 实验方法

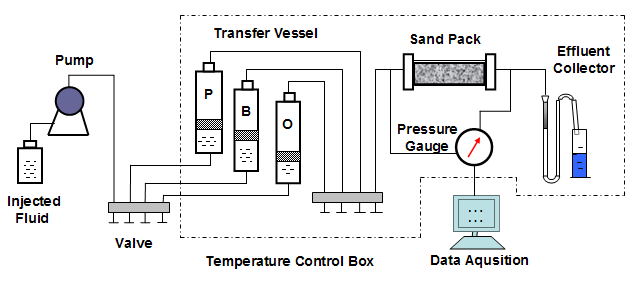
首先装填填砂管（直径3.8cm，长度15cm），抽真空，饱和地层水，测定孔隙体积及孔隙度（空隙体积由填砂管饱和地层水前后的干重、湿重之差除以地层水的密度所得，孔隙度则为孔隙体积比上填砂管的容积）。渗透率测定方法为在不同注入速率下测定填砂管两端的压差，由达西方程计算得到渗透率值。所用填砂管渗透率范围控制在1.0~2.0Darcy之间，孔隙度在35%左右。

实验用稠油：中石化河南油田勘探开发研究院提供，脱水脱气，物性如表2-1所示

**表2-1 原油物性**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 组分含量 (%) | | | | 密度(g·cm-3) | 粘度 (mPa·s, 90°C) | 酸值 |
| 饱和烃 | 芳香烃 | 胶质 | 沥青质 |
| 45.96 | 21.60 | 31.11 | 1.33 | 0.919 | 254 | 1.361 |

驱油实验：75°C条件下，饱和原油，并老化三天。首先进行水驱，直到采出液中含水98%以上，然后进行不同体系的化学驱，直到采出液中含油低于2%，最后是后续水驱，直到采出液中的油含量微少到可以忽略为止，计算采收率并记录压力降实时变化。驱替速率为0.5mL/min，驱油装置如图3-1。



**图2-1 实验装置流程图**

2.2 实验结果及讨论

图3-2所示为Diutan、Xanthan及HPAM聚合物驱与水驱累计驱油产率的比较。纵观整个驱油过程，可以看出，进行初始水驱时，累计采收率增长幅度较快，产油较多。由于油水粘度差导致的粘度指进现象的存在，当水驱进行到一定程度后发生水窜，形成水流通道，从而使得采收率大大降低。当转为聚合物驱后，由于驱替液粘度增加，有效改善了油水流度比，减少指进现象的发生，故累计采收率又有较大幅度的提高，具体的驱油结果列于表3-1。从图表中可以看出：Diutan的驱替效率和采收率明显高于Xanthan表明Diutan作为驱油剂明显优于Xanthan和HPAM。

图3-3显示了产出液含水量与注入PV数之间的关系。在水驱过程中，注入2.58PV驱替水后，产出液的含水量即达到98%，再继续注入驱替水，提高采收率效果甚微。在聚合物驱过程中，在降低产出液含水量方面，Diutan的注入比Xanthan和HPAM更有效。



**图2-2 油藏条件下，矿化水、Diutan、Xanthan和HPAM驱替的累计产油率随注入PV数的变化**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| System | Porosity (%) | Permeability (μm2) | Initial oil saturation (%) | Waterflooding recovery (%OOIP) | Tertiary recovery  (%OOIP) | Final recovery  (%OOIP) |
| Brine | 42.7 | 1.57 | 80.7 | 49.1 | — | 49.1 |
| Diutan gum | 44.2 | 1.62 | 84.8 | 39.0 | 37.4 | 76.4 |
| Xanthan gum | 42.1 | 1.84 | 82.7 | 39.1 | 24.2 | 63.3 |
| HPAM | 43.7 | 1.47 | 83.6 | 39.2 | 17.1 | 56.3 |

**表2-1 油藏条件下的各体系的驱替结果**



**图2-3油藏条件下，矿化水、Diutan、Xanthan和HPAM驱替过程中产出液含水率随注入PV数的变化**

3 结论

（1）在水溶液中，Diutan由于较强的分子相互作用，可在较低的浓度时自交联成聚集体，增加浓度对提高Diutan溶液的粘度效果显著。

（2）聚合物驱中，Diutan稠油采收率明显高于Xanthan和HPAM。聚/表二元驱油体系的采收率高于单一聚合物驱，而且，Diutan/表二元复合体系采收率最高。Diutan与表面活性剂之间的协同作用使复合体系产生优于两者单一体系的效果，即在保持体系增粘能力的同时，又达到了较低的界面张力，提高稠油采收率。

参考文献

[1] Sakata, N., Yanai, S., Yokozeki, K., et al. Study on new viscosity agent for combination use type of self-compacting concrete[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2003, 1(1): 37-41.

[2] Roussel, N., Lemaître, A., Flatt, R. J., et al. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(1): 77-84.

[3] Zhang, J., Weissinger, E. A., Peethamparan, S., et al. Early hydration and setting of oil well cement[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(7): 1023-1033.

[4] Banerjee, P., Mukherjee, I., Bhattacharya, S., et al. Sorption of Water Vapor, Hydration, and Viscosity of Carboxymethylhydroxypropyl Guar, Diutan, and Xanthan Gums, and Their Molecular Association with and without Salts (NaCl, CaCl2, HCOOK, CH3COONa, (NH4)2SO4 and MgSO4) in Aqueous Solution[J]. Langmuir, 2009, 25(19): 11647-11656.

[5] Sonebi, M., McKendry, D. Effect of mix proportions on rheological and hardened properties of composite cement pastes[J]. Open Construction and Building Technology Journal, 2008, 2: 15-23.

[6] Nicholls, C. In Analysis of available data for validation of bitumen tests: report on phase 1 of the BiTVAL project, Advanced Course on Bitumen Technology, 2007, Stellenbosch, South Africa, 2007.

[7] Mu, J. H., Li, G. Z. Rheology of viscoelastic anionic micellar solutions in the presence of a multivalent counterions[J]. Colloid and Polymer Science, 2001, 279(9): 872-878.

[8] Mu, J. H., Li, G. Z. Rheology of viscoelastic anionic micellar solutions in the presence of a multivalent counterions[J]. Colloid and Polymer Science, 2001, 279(9): 872-878.

[9] Mu,J.-H.,Li,G.-Z.,Jia, X.-L.,et al. Rheological Properties and Microstructures of Anionic Micellar Solutions in the Presence of Different Inorganic Salts[J].The Journal of Physical Chemistry B, 2002,106(44): 11685-11693