

SY

中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 5862—93

驱油用丙烯酰胺类聚合物性能测定

1994-01-06 发布

1994-06-01 实施

中国石油天然气总公司 发布

驱油用丙烯酰胺类聚合物性能测定

1 主题内容与适用范围

本标准规定了驱油用丙烯酰胺类聚合物的粘度、流变性、剪切稳定性、热稳定性、盐敏性、筛网系数、过滤性能、水不溶物、静态吸附量、阻力系数和残余阻力系数的测定方法。

本标准适用于砂岩油田聚合物驱中应用的丙烯酰胺类聚合物的性能评价。

2 引用标准

- GB 12005.1 聚丙烯酰胺特性粘数测定方法
- GB 12005.2 聚丙烯酰胺固含量测定方法
- GB 12005.4 聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法 液相色谱法
- GB 12005.6 部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法
- GB 12005.7 粉状聚丙烯酰胺粒度测定方法
- GB 12005.8 粉状聚丙烯酰胺溶解速度测定方法

3 测定方法

3.1 仪器

- a.粘度计: Brookfield 旋转粘度计(带 UL 转子)或同类产品。
- b.流变仪: Low-shear30 型或 CV-100 型。
- c.乌氏粘度计: 型号为 4-0.55 和 4-0.57 两种。
- d.筛网粘度计: 由 $5 \times 0.149\text{mm}$ 不锈钢筛网组成。
- e.搅拌器: 电动叶片搅拌器, 磁力搅拌器及赛尔森(Sil Verson)剪切搅拌器。
- f.分析天平: 分度值为 0.0001g 。
- g.分光光度计: 721 型或其它型号。
- h.秒表: 分度值为 0.1s 。
- i.不锈钢网: 孔径分别为 $25\mu\text{m}$ 和 $65\mu\text{m}$ 。
- j.不同规格的容量瓶, 比色管, 烧杯和量筒等。
- k.Gelman 过滤器。

3.2 试剂和溶液

3.2.1 试剂

- a.氯化钠;
- b.氯化钙;
- c.三水合醋酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$);
- d.水合硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$);
- e.醋酸;
- f.甲酸钠;
- g.碘化镉等。

3.2.2 溶液

a.缓冲溶液:称取 25g 三水合醋酸钠溶解在 800mL 蒸馏水中,加入水合硫酸铝 0.5g,用醋酸调节 pH 值至 4,最后稀释到 1000mL 备用。

b.甲酸钠溶液:称取甲酸钠 10g,溶于 600mL 蒸馏水中,最后稀释到 1000mL。

c.淀粉—碘化镉溶液:称取碘化镉 11.0g,溶于 300~400mL 水中,加热到沸腾,并保持 15min。其间不断加入少许的水以维持适当不变的体积,以后加水使溶液的体积大约在 800mL 左右。待沸腾后分次将 2.5g 可溶性淀粉慢慢加入溶液中不断搅拌,加完淀粉并溶解后再继续搅拌 5min,用二层致密滤纸过滤。冷却后稀释至 1000mL。

d.合成盐水:分别称取 1000mg 的氯化钠和 100mg 的氯化钙溶于 1000mL 的蒸馏水中。

e.聚丙烯酰胺溶液:根据固含量,准确称取定量的聚丙烯酰胺试样。在烧杯中放入根据试样重计算的水量。开动叶片搅拌器,并调节搅拌速度,使盐水形成旋涡,慢慢把试样撒入旋涡壁,搅拌 10min。再在 200r/min 的转速下搅拌 2h。

3.3 测试程序

3.3.1 聚丙烯酰胺理化性能指标测试

3.3.1.1 聚丙烯酰胺特性粘数按 GB 12005.1 测定。

3.3.1.2 聚丙烯酰胺固含量按 GB 12005.2 测定。

3.3.1.3 聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量按 GB 12005.4 测定。

3.3.1.4 粉状聚丙烯酰胺粒度按 GB 12005.7 测定。

3.3.1.5 部分水解聚丙烯酰胺水解度按 GB 12005.6 测定。

3.3.1.6 粉状聚丙烯酰胺溶解速度按 GB 12005.8 测定。

3.3.2 聚丙烯酰胺使用性能指标测试

3.3.2.1 聚丙烯酰胺溶液表观粘度的测定

a.按 Brookfield 旋转粘度计仪器说明书进行粘度测定;

b.给出粘度值,并标明水的组成,聚丙烯酰胺的浓度、测试的温度和剪切速率。

3.3.2.2 聚丙烯酰胺流变性的测定

a.按 Low-shear30 或 CV-100 流变仪的仪器说明书进行粘度测定;

b.在双对数坐标纸上用剪切速率对粘度作图得流变曲线。

3.3.2.3 聚丙烯酰胺剪切稳定性的测定

a.用合成盐水配制 1000mg/L 的聚丙烯酰胺溶液备用;

b.在 30℃ 和 $7.34s^{-1}$ 剪切速率下测定聚丙烯酰胺溶液的粘度和特性粘数;

c.用赛尔森 (Sil Verson) 剪切搅拌器在 40V 下搅拌 3.3.2.3a 条配制的聚丙烯酰胺溶液 30min;

d.在与 3.3.2.3b 条相同的条件下测定搅拌后溶液的粘度和特性粘数;

e.比较一个或几个样品经剪切后粘度和特性粘数下降百分数。

3.3.2.4 聚丙烯酰胺剪切稳定性的测定 (岩心试验法)

a.按图 1 所示装试验流程;

b.用合成盐水配制浓度为 800mg/L 的聚丙烯酰胺溶液;

c.将盐水和聚丙烯酰胺溶液分别用 $0.45\mu m$ 和 $1.2\sim 3.0\mu m$ 的滤膜过滤;

d.分别测定过滤后的聚丙烯酰胺溶液的粘度和特性粘数;

e.将盐水和聚丙烯酰胺溶液灌入中间容器;

f.选取 6×2.5 (长 $\times$ 直径, cm) 的胶结岩心或天然岩心,气测渗透率后装入夹持器内,并使环压升到 $4\times 10^5 Pa$;

g.将保温箱提前加热到 30℃ 或其要求的温度;

h.将岩心抽空到 3000Pa 以下,保持 1.0h 后,用饱和脱气盐水测孔隙体积;

i.恒速注水,压力平稳后,根据流量和压差计算岩心的渗透率;

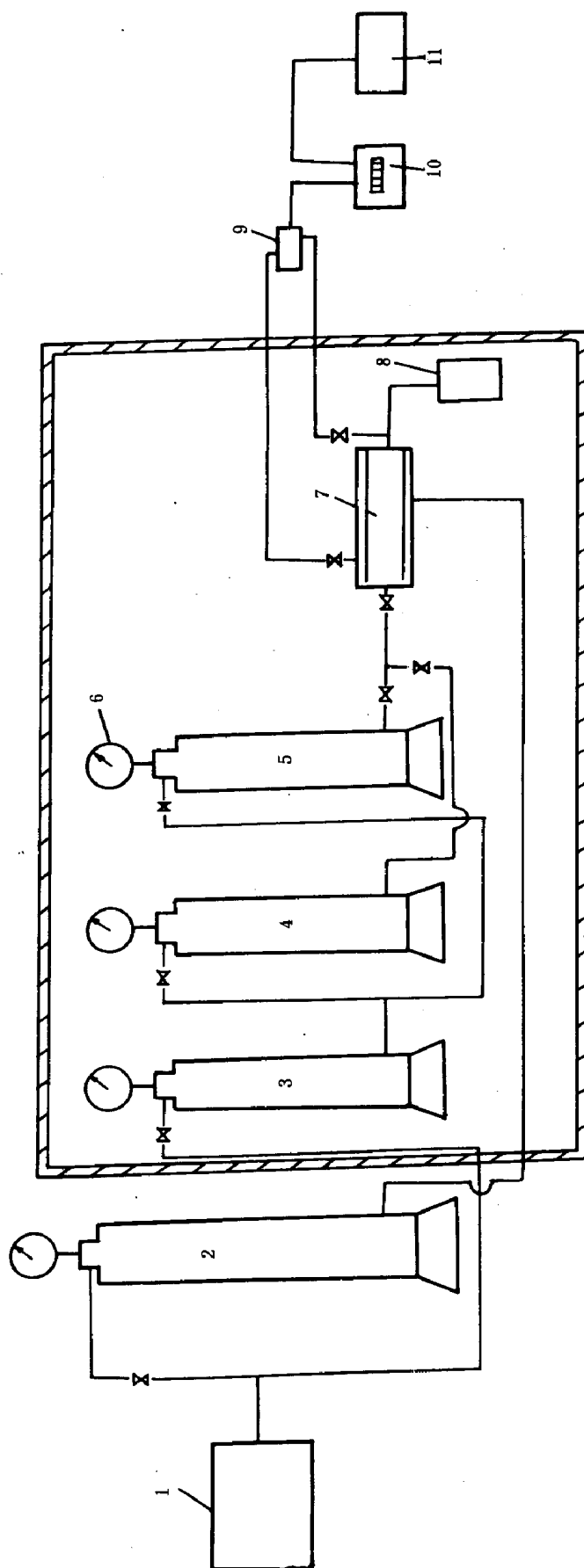


图 1 岩心驱替流程示意图

1—Ruska 计量泵; 2—油容器; 3—环压容器; 4—聚合物溶液容器; 5—水容器; 6—压力表; 7—岩心夹持器;

8—流出物接收器; 9—Validyne Dp15 压差传感器; 10—压差记录仪; 11—压差记录仪

j 分别以 320, 480, 640, 800 和 1200 mL/h 的排量 (或其它排量) 注入聚丙烯酰胺溶液 (根据压力变化选择压力传感器, 或以压力表计量压力) 随时调节环压, 使其大于注入压力 $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

每种排量注入 30 倍孔隙体积以后取样, 进行粘度和特性粘数的测定, 并与初始值比较, 求出在不同剪切速率下它们降低百分数。

剪切速率按公式 (1) 计算。

$$\gamma = \frac{4Q}{A\sqrt{8K\phi}} \dots\dots\dots (1)$$

式中: γ ——剪切速率, s^{-1} ;

Q ——注入流量, mL/s ;

A ——岩心截面积, cm^2 ;

K ——岩心液相渗透率, cm^2 ;

ϕ ——岩心孔隙度, %。

3.3.2.5 聚丙烯酰胺热稳定性的测定

a. 用合成盐水配制浓度为 1000 mg/L 的聚丙烯酰胺溶液 2000 mL ;

b. 在 30°C 和剪切速率为 7.34 s^{-1} (或其它温度和剪切速率) 下测定 3.3.2.5a 条配制的聚丙烯酰胺溶液的粘度和特性粘数;

c. 用抽空的方法在安瓿瓶内装入 30 mL 以上的聚丙烯酰胺溶液;

d. 用高温火焰封管, 并放入 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 或要求温度的烘箱内;

e. 从放入开始, 每隔两日测定一次表观粘度和特性粘数, 四日后, 每隔一周测一次;

f. 求出在一定时间内聚丙烯酰胺溶液的粘度和特性粘数下降百分数。

3.3.2.6 聚丙烯酰胺盐敏性能的测定

a. 分别用含 $1000, 3000, 5000, 7000$, 和 10000 mg/L 氯化钠和 100 mg/L 氯化钙的五种盐水配制浓度为 1000 mg/L 的聚丙烯酰胺溶液;

b. 在 30°C 和剪切速率为 36.7 s^{-1} (或其它温度和剪切速率下) 测定上述五种聚丙烯酰胺溶液的粘度;

c. 作聚丙烯酰胺溶液的粘度随矿化度变化的关系曲线。

3.3.2.7 聚丙烯酰胺筛网系数的测定

a. 将筛网粘度计 (见图 2) 放到环圈的支架或木制架内, 并保持与水平面垂直;

b. 通过 $40 \mu\text{m}$ 的筛网过滤用盐水配制的 500 mg/L 浓度的聚丙烯酰胺试样;

c. 在要求的温度下 (一般为 25°C), 在水浴中预热试样;

d. 倒置粘度计, 并从顶部吸入液体;

e. 除去液体中或捕集在筛网上的空气;

f. 记录聚丙烯酰胺溶液在筛网粘度计上下两刻度之间的流动时间 (精确到 0.1 s);

g. 重复步骤 3.3.2.7a 至 3.3.2.7f, 测量三次, 数据的总离散度不得超过 0.4 s , 平均偏差不得超过 0.1 s ;

h. 盐水流过粘度计的时间为 $5.5 \sim 10 \text{ s}$;

i. 筛网系数按公式 (2) 计算。

$$F_s = \frac{t_1}{t_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中: F_s ——筛网系数;

t_1 ——聚丙烯酰胺溶液流动时间, s;

t_2 ——盐水流过时间, s。

3.3.2.8 聚丙烯酰胺溶液过滤因子的测定

a. 用过滤盐水配制浓度为 1000mg/L 的聚丙烯酰胺溶液;

b. 按图 3 安装过滤因子测量装置;

c. 将 3.0 μ m 的核孔滤膜在 1000mg/L 浓度的聚丙烯酰胺溶液中浸泡后装入 Gelman 过滤器中, 把过滤器接到过滤装置上;

d. 关闭球阀, 在过滤装置中加入 500mL 的聚丙烯酰胺溶液;

e. 调节系统压力为 20×10^4 Pa, 把 500mL 量筒放在装置下面, 迅速打开球阀, 同时开动秒表, 每流出 100mL 记录一次流出时间, 到流出 300mL 为止。时间精确到 0.1s;

f. 过滤因子按公式 (3) 计算;

$$F_r = \frac{t_{300} - t_{200}}{t_{200} - t_{100}} \dots\dots\dots (3)$$

式中: F_r ——过滤因子;

t_{100} ——聚丙烯酰胺溶液流出 100mL 的时间;

t_{200} ——聚丙烯酰胺溶液流出 200mL 的时间;

t_{300} ——聚丙烯酰胺溶液流出 300mL 的时间。

g. 将两次测定结果的平均值修约到两位小数, 单个测定值与算数平均值相对偏差为 $\pm 5\%$ 。

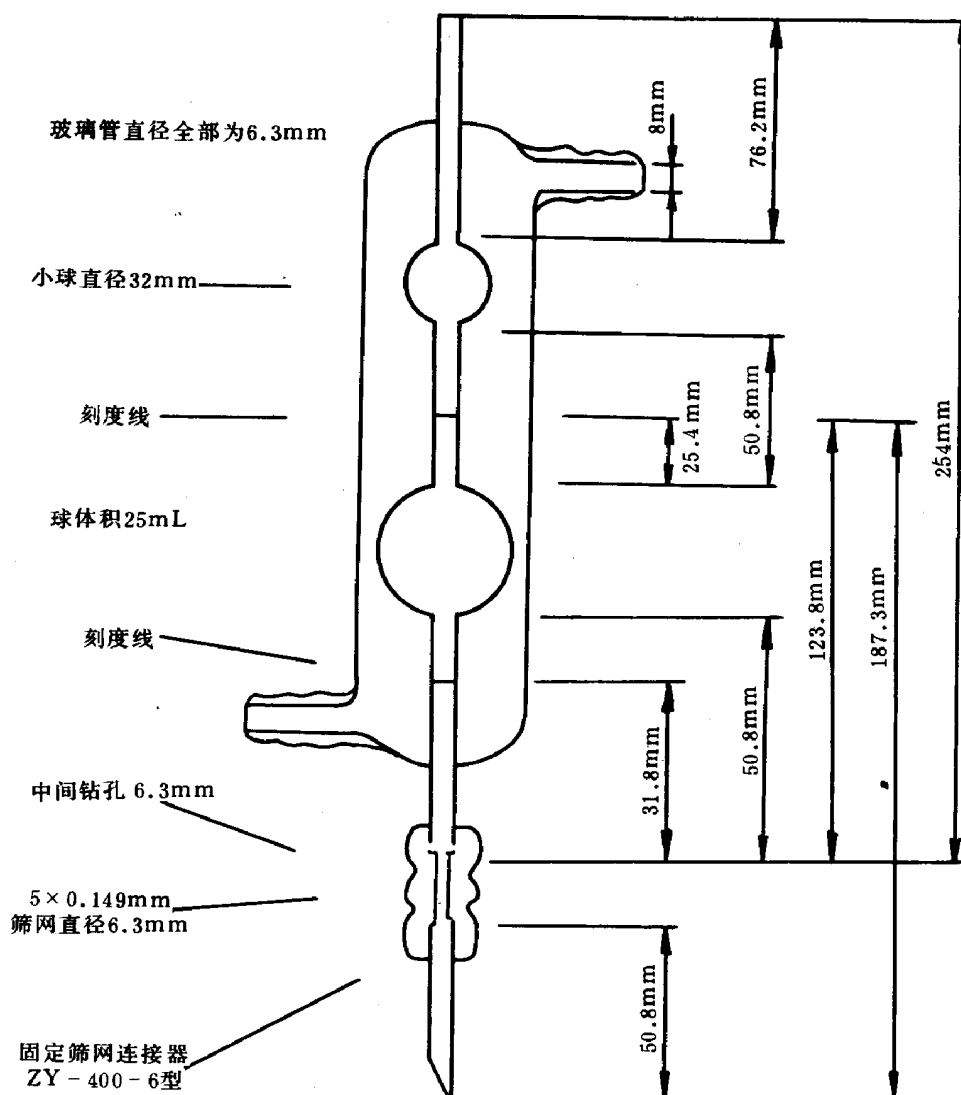


图 2 筛网系数测定装置图

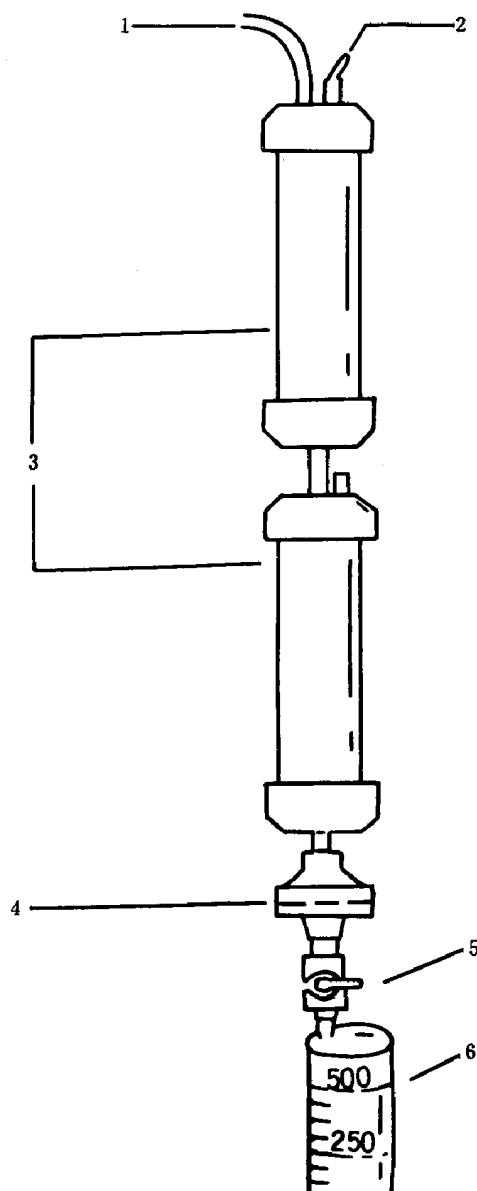


图 3 过滤因子测量装置

1— 20×10^6 Pa 稳定氮气流；2—压力排出阀门；3—600mL 微孔过滤系统；

4—47mm Gelman2220 滤膜夹持器；5—Dclrin 型球阀；6—量筒

3.3.2.9 聚丙烯酰胺水不溶物的测定

- a. 准确称取 2.5g 样品，用 1000mg/L 的氯化钠水配制 5000mg/L 的聚丙烯酰胺溶液 500mL；
- b. 用水冲洗钢网去掉灰尘和杂质颗粒，在 120°C 下烘干恒重，记录其质量 m_1 (准确到 0.0001g)；
- c. 将钢网放在玻璃过滤器上，过滤聚丙烯酰胺溶液；
- d. 用 500mL 的蒸馏水或去离子水冲洗搅拌器、烧杯、过滤器和钢网；
- e. 取下钢网，在 120°C 烘干至恒重，记录其质量 m_2 (准确到 0.0001g)；
- f. 水不溶物按公式(4)计算；

$$I_c = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中： I_c ——水不溶物，%；

m ——试样质量，g；

m_1 ——过滤前的钢网质量, g;

m_2 ——过滤后的钢网质量, g。

g.取三个测定平均值为最终结果,单个测定值与平均值的最大偏差在 $\pm 10\%$ 之间; 如果超过, 应重新取样测定。

3.3.2.10 溶液中聚丙烯酰胺含量的测定

a.在 50mL 容量瓶中加入缓冲溶液 5mL, 聚丙烯酰胺含量在 $15\sim 300\mu\text{g}$ 范围内, 试液不超过 30mL。再用蒸馏水稀释至 35mL, 混合均匀后加入 1mL 饱和溴水, 反应 10min 后再加入 3mL 甲酸钠溶液, 反应 4min 后立即加入 5mL 淀粉—碘化镉溶液, 用蒸馏水稀释至刻度。10min 后用分光光度计, 在 $16\sim 21^\circ\text{C}$ 下用 1cm 比色皿波长为 590nm 时测定吸光度。用吸光度对聚丙烯酰胺浓度作图得标准曲线;

b.在 50mL 容量瓶中加入一定量的未知浓度的样品 (样品中的聚丙烯酰胺含量不应超过 $300\mu\text{g}$), 重复标准曲线操作步骤, 用内插法求出未知样品聚丙烯酰胺的含量。取三个试验的平均值作为试验结果;

c.在标准曲线上查得每个试样的吸光度所对应的聚丙烯酰胺含量与该试样的配制浓度作比较得相对误差, 相对误差不应超过 $\pm 3\%$;

d.在产出液聚丙烯酰胺含量的测定中, 首先用过滤方法除去原油和机械杂质, 再用正己烷或氯仿萃取剩余的原油。然后按未知样品中聚丙烯酰胺含量的测定方法进行检测 (绘制标准曲线和测未知样品所用水和聚丙烯酰胺应相同)。

3.3.2.11 聚丙烯酰胺静态吸附量的测定

a.用合成盐水 (或油田水) 配制 500mg/L 的聚丙烯酰胺溶液;

b.用淀粉—碘化镉方法测定该溶液的标准曲线;

c.准确称取 5g, $45\sim 65\mu\text{m}$ 的天然岩心砂粒放入 25mL 比色管内, 加 20mL 聚丙烯酰胺溶液后密封;

d.将比色管放入转动器内, 在 30°C (或要求的温度) 下, 以 4.5r/min 的速度转动 12h;

e.用离心机将砂子和流体分离, 并测定分离后液体中的聚丙烯酰胺浓度;

f.聚丙烯酰胺的静态吸附量用单位质量砂子吸附的聚丙烯酰胺表示, 按公式 (5) 计算:

$$A_d = V (C_o - C_c) / m_s \dots\dots\dots(5)$$

式中: A_d ——静态吸附量, $\mu\text{g/g}$;

C_o ——吸附前聚丙烯酰胺溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_c ——吸附后聚丙烯酰胺溶液的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

V ——聚丙烯酰胺溶液的体积, mL;

m_s ——砂粒质量, g。

3.3.2.12 阻力系数和残余阻力系数的测定

a.选取试验区的天然岩心或人工胶结岩心, 磨平两端, 气测渗透率后装入岩心夹持器内;

b.用 0.45 和 $1.2\sim 5.0\mu\text{m}$ 的滤膜对试验用水和聚丙烯酰胺溶液过滤, 将过滤后的水和聚丙烯酰胺溶液灌入中间容器内;

c.环压升到 $4\times 10^5\text{Pa}$, 并将保温箱提前加温到试验温度;

d.将岩心抽空到 3000Pa 以下, 保持 1h 后饱和水;

e.调试并校对压力传感器和记录仪, 将传感器与模型入口和出口相连接, 排出管线内的空气;

f.恒速注水, 压力平稳后得 Δp_{wi} ;

g.用与注水相同的速度恒速注聚丙烯酰胺溶液, 压力平稳后得 Δp_p ;

h.再以相同的速度恒速注水,压力平稳后得 Δp_{wa} ;

i.阻力系数和残余阻力系数分别按(6)、(7)式计算:

$$R_f = \lambda_w / \lambda_p = \frac{K_w / \mu_w}{K_p / \mu_p} = \Delta p_p / \Delta p_{wi} \dots\dots\dots (6)$$

$$RR_f = \lambda_{wi} / \lambda_{wa} = K_{wi} / K_{wa} = \Delta p_{wa} / \Delta p_{wi} \dots\dots\dots (7)$$

式中: R_f ——阻力系数;

RR_f ——残余阻力系数;

K_w ——水测渗透率, μm^2 ;

K_p ——聚丙烯酰胺溶液的渗透率, μm^2 ;

μ_w ——水的粘度 $mPa \cdot s$;

μ_p ——聚丙烯酰胺溶液的粘度, $mPa \cdot s$;

Δp_p ——注聚丙烯酰胺溶液稳定时的压差, Pa;

Δp_{wi} ——开始水驱稳定时压差, Pa;

Δp_{wa} ——注聚丙烯酰胺溶液以后水驱稳定时压差, Pa;

λ_w ——水的流量, $\mu m^2 / (mPa \cdot s)$;

λ_p ——聚丙烯酰胺溶液流量, $\mu m^2 / (mPa \cdot s)$;

λ_{wi} ——注聚丙烯酰胺溶液前水的流量, $\mu m^2 / (mPa \cdot s)$;

λ_{wa} ——注聚丙烯酰胺溶液后水的流量, $\mu m^2 / (mPa \cdot s)$;

K_{wi} ——注聚丙烯酰胺溶液前水的渗透率, μm^2 ;

K_{we} ——注聚丙烯酰胺溶液后水的渗透率, μm^2 。

附加说明:

本标准由油田化学专业标准化技术委员会提出并归口。

本标准由大庆石油管理局勘探开发研究院负责起草。

本标准主要起草人庞宗威、程杰成、高秀兰、李颖、李建路、吴燕飏、毕春艳。