

研究论文

亚铁离子对驱油聚合物溶液黏度的影响及其降黏机理

黄漫^a 李美蓉^{a*} 田兰兰^a 黄银^a 马宝东^b 刘坤^b(^a 中国石油大学(华东)理学院 青岛 266580; ^b 中国石化胜利油田地质科学研究院 东营 257015)

摘要 采用 NaOH 沉淀法去除胜坨油田 T28 区污水含有的亚铁离子(Fe^{2+}),使配制的聚合物溶液黏度增加,通过红外光谱仪(IR)、荧光光谱仪及扫描电子显微镜(SEM)对 Fe^{2+} 的降黏机理进行了分析。结果表明,采用 NaOH 沉淀法处理 Fe^{2+} 含量为 5.9 mg/L 的污水,控制 pH=9,聚合物溶液的黏度可由 19.17 mPa·s 提高到 92.50 mPa·s。 Fe^{2+} 使聚合物大分子发生断链,分子间的缔合作用减弱,破坏了分子链间形成的空间网络结构,导致溶液黏度显著降低;当用 NaOH 处理 Fe^{2+} 后形成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀而析出,同时使聚合物分子链间形成致密的空间网络结构。

关键词 聚合物,亚铁离子,黏度,机理

中图分类号:O631.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)12-1399-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.30169

聚合物驱油因其溶液的增黏性,改善了油水流量比,扩大了波及体积,提高了原油的采收率,在三次采油中得到了广泛应用^[1]。当油田进入特高含水期后含油污水不断增加,使低矿化度清水供应日益紧张。当采用“清水配制聚合物母液、采油污水稀释注入”的注聚工艺时受到污水中各种离子,尤其是其中还原性 Fe^{2+} 的影响使配制的聚合物溶液黏度急剧降低^[2-3]。

本文用模拟矿化水研究了水中 Fe^{2+} 对配制聚合物溶液黏度的影响,采用 IR^[4]、SEM^[5] 和荧光光谱^[6] 3 种方法分析了 Fe^{2+} 的降黏机理。提供了解决含 Fe^{2+} 污水配制聚合物溶液黏度降低的一种方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

疏水缔合型聚丙烯酰胺(AP-P5,胜利油田地质科学研究院提供):疏水基团为 $\text{C}=\text{C}-\text{R}$ (含量 <5%),固含量为 90.8%,水解度 24.5%,粘均相对分子质量为 1.46×10^6 ,经无水乙醇抽提,真空干燥恒重备用。 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 和 FeSO_4 均为分析纯试剂;二次蒸馏水(自制)。

Brookfield DV-Ⅱ + Pro 型黏度计(美国 BROOKFIELD 公司);Spectrometer One FT-IR(美国 Perkin Elmer 公司):用含 Fe^{2+} 和不含 Fe^{2+} 的矿化水配制成质量浓度为 1500 mg/L 的聚合物溶液,搅拌均匀,静置 1 d,在 40℃ 下烘干,碾成粉末,与溴化钾以 1:150 比例混合压片制样;S-4800 型冷场扫描电子显微镜(日本日立公司):配制不同质量浓度的聚合物溶液,搅拌均匀后静置 24 h。分别取 100 μL 溶液滴在用超声波处理的新云母片上铺展成膜,在干燥器中干燥 0.5 h 后进行喷金^[7],加速电压 5 kV;Fluoramax-4 型荧光光谱仪(日本 SPEX 公司):荧光的激发波长为 335 nm,激发狭缝宽度为 10 nm,发射狭缝宽度为 2.5 nm,发射波长范围 350 ~ 550 nm。

1.2 模拟矿化水的配制

依据胜坨油田 T28 区采出水水质组成配制模拟矿化水,其中各离子含量列于表 1。即在 1 L 二次蒸馏水中加入 0.585 g 六水氯化镁、1.512 g 氯化钙、18.554 g 氯化钠、0.898 g 氯化钾,由于 Fe^{2+} 易被氧化需单独配制,并于其中加入抗坏血酸(每 100 mL 浓度为 1 g/L 的 Fe^{2+} 中加入 0.1 g 抗坏血酸)后保存,实验时随用随加。

2013-04-09 收稿,2013-05-30 修回

国家重大专项(2011ZX05011-004)高温高盐油田化学驱提高采收率技术。国家重大科技专项基金(2008ZX05011)和国家“八六三”(2008AA092801)资助项目

通讯联系人:李美蓉,教授;Tel:0532-86984550;Fax:0532-86981970;E-mail:lmrong888@163.com;研究方向:分析化学及油田化学

表 1 胜坨油田 T28 区污水水质分析

Table 1 Quality analysis of the sewage from the T28 district, Shengtuo oilfield

Total dissolved solids/ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Cl}^-)/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Na}^+)/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{K}^+)/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Ca}^{2+})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Mg}^{2+})/$ (mg·L ⁻¹)	$\rho(\text{Fe}^{2+})/$ (mg·L ⁻¹)
22 054	13 073	6 703	1 062	540	150	5.9

1.3 聚合物溶液黏度的测定

参照“用于提高石油采收率的聚合物评价的推荐作法 SY/T6576. 2003 执行”配制聚合物母液。将 5 g/L 的聚合物母液用模拟矿化水稀释到所需的浓度,用电磁搅拌 1.5 h 后在现场温度 85 ℃ 下恒温 20 min,测定其黏度,选择 RV-3 号转子,转速为 120 r/min。

1.4 聚合物溶液荧光光谱的测定

准确称取 10.112 mg 芘溶解于甲醇后转移到 50 mL 容量瓶中,并用甲醇稀释至刻度,配制 1.00 μg/L 芘的甲醇溶液。用微量进样器取 10 μL 1.00 μg/L 芘的甲醇溶液于一系列小试管中,通 N₂ 气将甲醇吹干,配成 10 mL 不同质量浓度的聚合物溶液(芘含量为 1.00 × 10⁻³ μg/L),放入超声浴槽中分散 20 min,稳定 5 h,测定芘的荧光发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 模拟矿化水中 Fe²⁺ 对聚合物溶液黏度的影响

含 Fe²⁺ 和不含 Fe²⁺ 的矿化水稀释不同质量浓度的聚合物溶液的黏度测试结果见图 1。由图 1 可知,Fe²⁺ 能使聚合物溶液黏度大幅降低,在聚合物溶液质量浓度为 1500 mg/L 时,其黏度下降达到 80%,因此,要提高污水配制聚合物溶液的黏度,必须先除去 Fe²⁺。

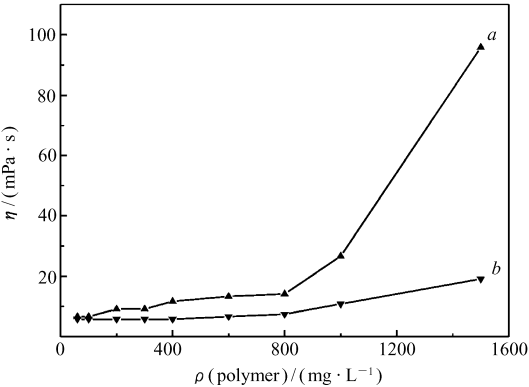


图 1 Fe²⁺ 对聚合物溶液黏度的影响

Fig. 1 Influence of Fe²⁺ on the viscosity of polymer solution
a. mineralized water without Fe²⁺; b. mineralized water with Fe²⁺

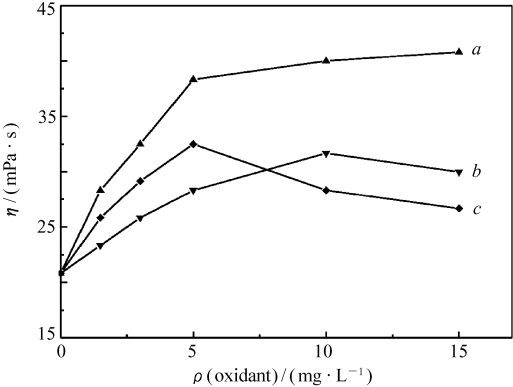


图 2 氧化剂对聚合物溶液黏度的影响

Fig. 2 Influence of oxidants on the viscosity of polymer solution

a. KMnO₄; b. H₂O₂; c. ClO₂

2.2 去除水质中 Fe²⁺ 的方法比较

2.2.1 氧化法 氧化剂可以使 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺。但其氧化能力有限,不能将 Fe²⁺ 完全除去^[8-9]。模拟矿化水(Fe²⁺ 含量 5.9 mg/L)中分别加入不同浓度的 3 种氧化剂(二氧化氯、过氧化氢及高锰酸钾)进行处理,并分别用这些经处理过的矿化水稀释聚合物母液到 1500 mg/L,测得其黏度结果见图 2。由图 2 可知,氧化剂的氧化性越强,增黏效果越好,即除 Fe²⁺ 效果越好。加入高锰酸钾能使聚合物黏度提高近 100%,但产生棕色絮凝物,故不宜选用。

2.2.2 配合法 于模拟矿化水(Fe²⁺ 含量 5.9 mg/L)中分别加入不同浓度的 3 种配合剂(邻菲罗啉 phen、酒石酸钾及三聚磷酸钠 STP)进行处理,并分别用这些经处理过的矿化水将聚合物母液稀释到 1500 mg/L,测其黏度结果见图 3。由图 3 可知,各配合剂的增黏率在 20% ~ 30%,形成的配合物在高温下不稳定,故也不宜选用。

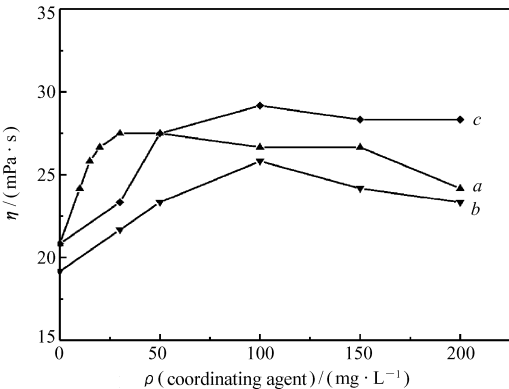


图 3 配合剂浓度对聚合物溶液黏度的影响
Fig.3 Influence of the concentration of ligands on the viscosity of polymer solution
a. phen; *b.* C₄H₄O₆K₂·1/2H₂O; *c.* STP

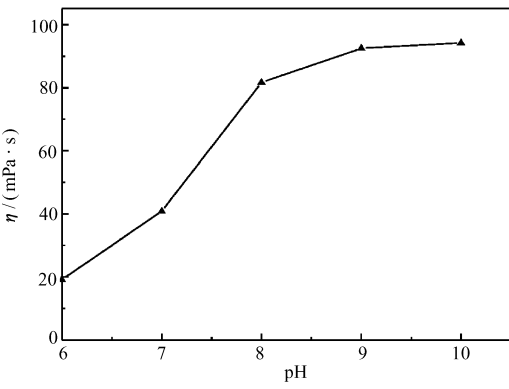


图 4 溶液 pH 值对聚合物溶液黏度的影响
Fig.4 Influence of solution pH on polymer solution viscosity

2.2.3 沉淀法 将模拟矿化水(Fe²⁺ 含量 5.9 mg/L)用 10% 的 NaOH 溶液调节到不同 pH 值,静置 30 min,过滤沉淀。分别用这些经处理过的矿化水将聚合物母液稀释到 1500 mg/L,测其黏度结果见图 4。由图 4 可知,聚合物溶液的黏度随着水质中 pH 值的增大而增大;pH 值为 9 时,黏度为 92.50 mPa·s,比处理前提高 100% 以上;这是因为 Fe²⁺ 与 NaOH 形成沉淀而将 Fe²⁺ 除去;同时碱性增大,使聚合物的水解度增大,分子带的负电荷增多,聚合物分子间的斥力增加,也导致黏度增大^[10]。

2.3 Fe²⁺ 降低聚合物溶液黏度的机理分析

2.3.1 聚合物分子结构变化的红外谱图分析

图 5 为纯聚合物、含 Fe²⁺ 和不含 Fe²⁺ 的矿化水配制的聚合物的红外光谱图。从图 5 可见,含 Fe²⁺ 矿化水配制的聚合物溶液在 1660 cm⁻¹ 处的峰强增大,1040 cm⁻¹ 左右的峰从无到有,从弱到强。AM 的特征峰在 1040 cm⁻¹ 左右,是由双键产生的面外弯曲振动峰^[4]。以 1660 cm⁻¹ 峰作为基准峰,AM 特征峰与基准峰的峰面积之比值 A₁₀₄₀/A₁₆₆₀ 反映对聚合物产生降解作用的大小;矿化水的这个比值为 0.0072,含 Fe²⁺ 的矿化水的比值为 0.0171,说明含 Fe²⁺ 的矿化水使聚合物溶液黏度降低,主要是因为 Fe²⁺ 使聚合物发生断链,生成了丙烯酰胺类小分子物质。

2.3.2 聚合物溶液分子间缔合作用的荧光光谱分析

图 6 为含 Fe²⁺ 和不含 Fe²⁺ 的矿化水配制的聚合物溶液荧光光谱图。由图 6A 可以看到,芘探针的荧光发射光谱中第 1 发射峰和第 3 发射峰的位置分别在 373 和 384 nm 附近;有 Fe²⁺ 的 I₁/I₃ 值(1.329)大于无 Fe²⁺ 的 I₁/I₃ 值(1.231),说明加入 Fe²⁺ 后聚合物溶液中疏水微区变小,分子间的缔合作用减弱^[11-12]。由图 6B 可以看到,在同样水质条件下,聚合物溶液的浓度越小,I₁/I₃ 越大。这是因为聚合物溶液浓度较低时大分子之间的距离较远,分子间发生缔合的机率和数量均很小,使得疏水微区的量很少,芘探针所处微环境的极性较大,故 I₁/I₃ 大;而在聚合物溶液浓度较大时分子间发生缔合,形成了疏水微区,非极性的芘分子将增溶到疏水微区中,使 I₁/I₃ 减小^[6]。而在同一聚合物溶液浓度下,加入 Fe²⁺ 的 I₁/I₃ 值变大,这说明加入 Fe²⁺ 后,聚合物溶液中疏水微区变小,聚合物分子间的缔合作用减弱,导致聚合物溶液的黏度降低。

2.3.3 扫描电镜观察聚合物溶液的微观形貌 图 7 为不含 Fe²⁺ 的模拟矿化水、含 Fe²⁺ 模拟矿化水及

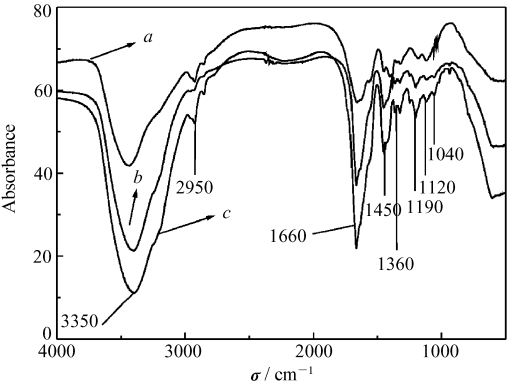


图 5 不同水质下疏水缔合型聚丙烯酰胺的红外光谱图
Fig.5 Standard FT-IR of hydrophobically associated polyacrylamide in various aqueous media
a. distilled water without Fe²⁺; *b.* mineralized water without Fe²⁺; *c.* mineralized water with Fe²⁺

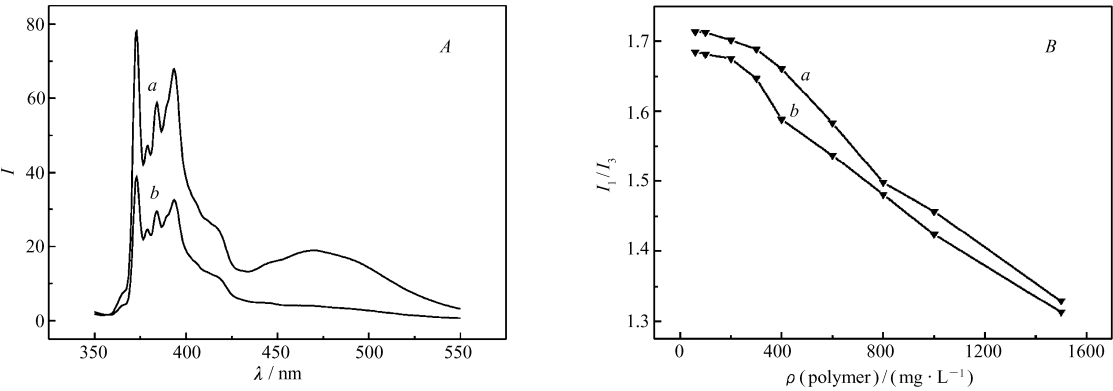


图 6 聚合物溶液(浓度为 1500 mg/L)的荧光光谱图(A)和 I_1/I_3 峰值与聚合物溶液浓度的关系曲线(B)
Fig.6 Fluorescence spectra of the polymer solution($c(\text{polymer}) = 1500 \text{ mg/L}$) (A) and the relationship between I_1/I_3 and concentration of the polymer solution(B)

a. mineralized water with Fe^{2+} ; b. mineralized water without Fe^{2+}

含 Fe^{2+} 并用 10% 的 NaOH 处理至 pH 值为 9 的模拟矿化水配制的质量浓度为 1500 mg/L 的聚合物溶液干燥后的 SEM 图。从图 7A 可以看到,用不含 Fe^{2+} 模拟矿化水配制的聚合物溶液中形成了网络结构,这是因为聚合物分子链间发生了缔合作用交联在一起;从图 7B 可以看到,用含 Fe^{2+} 模拟矿化水配制的聚合物溶液中没有形成网络结构,呈散乱地分布,这是由于聚合物大分子链断裂,不能很好地缔合交联;从图 7C 可以看到,用含 Fe^{2+} 模拟矿化水经 NaOH 溶液处理至 pH 值为 9 后配制的聚合物溶液中形成了更加清晰、致密的网络结构,这是聚合物分子链在溶液中充分伸展,相互交联缠绕的缘故^[13]。进一步说明了 Fe^{2+} 使聚合物分子链断裂,破坏了分子链间缔合形成的网络结构。

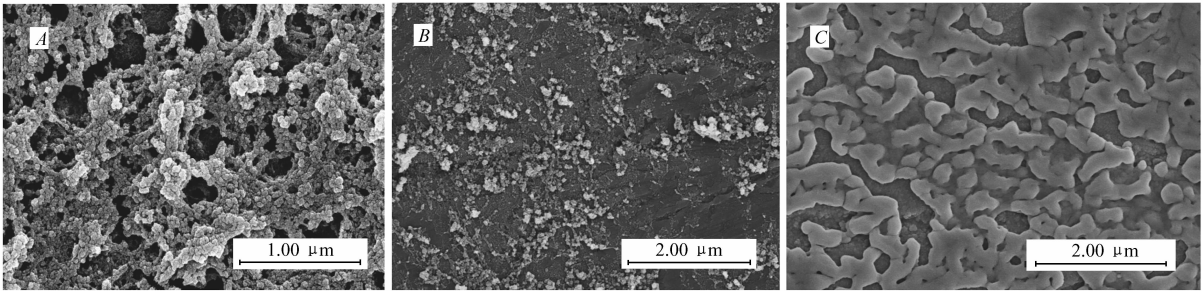


图 7 不同矿化水质配制的聚合物形貌

Fig. 7 Polymer morphology under various mineralized water

A. mineralized water; B. mineralized water with Fe^{2+} ; C. mineralized water with Fe^{2+} after treating

3 结 论

胜坨油田 T28 区污水中的 Fe^{2+} 能使疏水缔合型聚丙烯酰胺溶液的黏度降低 80% 以上。对比氧化法、配合法及沉淀法处理水中 Fe^{2+} , 采用沉淀法处理 Fe^{2+} (控制 pH=9 时) 效果最佳。通过红外光谱、荧光光谱法及扫描电子显微镜对 Fe^{2+} 作用前后聚合物溶液微观结构及形貌变化的分析可见, Fe^{2+} 使聚合物分子链断裂, 减弱了分子间的缔合作用, 破坏了分子链间形成的网络结构, 从而导致溶液黏度下降。

参 考 文 献

[1] Shi L T, Chen L, Ye Z B, et al. Effect of Polymer Solution Structure on Displacement Efficiency[J]. *Pet Sci*, 2012. (9): 230-235.
[2] WANG Baojiang, LIU Guangshun. A Study on the Polymer Solution Preparing with Fresh Water and Diluting with Produced Water[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2003 (in Chinese).
王宝江, 刘广舜. 清水配制污水稀释聚合物溶液试验研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2003.

- [3] FAN Hanxiang, HUANG Feng, DONG Zehua, *et al.* Influence on the Viscosity of HPAM Solution for Iron[J]. *Sichuan Chem Corros Control*, 1999, **2**(3):12-14 (in Chinese).
范汉香, 黄峰, 董泽华, 等. 铁离子对 HPAM 溶液黏度的影响[J]. 四川化工与腐蚀控制, 1999, **2**(3):12-14.
- [4] WANG Zhen, ZHENG Jingtang. Influencing Factors and Mechanism Discussed on the Viscosity of Polymer Solution Prepared by Oilfield Produced Water[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2009:21-28 (in Chinese).
王振, 郑经堂. 污水配制聚合物溶液黏度的影响因素及其机理探讨[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009:21-28.
- [5] LI Meirong, LIU Zhi, SONG Xinwang, *et al.* Effect of Metal Ions on the Viscosity of Polyacrylamide Solution and the Mechanism of Viscosity Degradation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(1):44-47 (in Chinese).
李美蓉, 柳智, 宋新旺, 等. 金属阳离子对聚丙烯酰胺溶液黏度的影响及其降黏机理研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(1):44-47.
- [6] LIU Qiong, WU Wenhui, CHEN Ying, *et al.* Fluorescence Probe Study on Associative Behaviors of Hydrophobically Modified Polyacrylamide in Aqueous Solution[J]. *J Funct Polym*, 2005, **18**(1):23-27 (in Chinese).
刘琼, 吴文辉, 陈颖, 等. 荧光探针法研究疏水改性聚丙烯酰胺溶液的疏水缔合行为[J]. 功能高分子学报, 2005, **18**(1):23-27.
- [7] JIANG Liufeng, ZHONG Chuanrong, XU Min, *et al.* Solution Properties and Microstructure of Branched Acrylamide-Based Copolymers[J]. *Acta Phys Chem Sin*, 2010, **26**(3):535-540 (in Chinese).
蒋留峰, 钟传蓉, 徐敏, 等. 接枝丙烯酰胺共聚物的溶液性能和微结构[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(3):535-540.
- [8] HUANG Junli. A New Type of Water Treatment Agent of Chlorine Dioxide Technology and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:44-45 (in Chinese).
黄君礼. 新型水处理剂二氧化氯技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:44-45.
- [9] MENG Lingwei, KANG Wanli, LIU Liping, *et al.* Effect of Sulfide Ion on Viscosity of HPAM Solution and Sulfide Removal [J]. *Oilfield Chem*, 2009, **26**(3):294-295 (in Chinese).
孟令伟, 康万利, 刘莉萍, 等. 硫离子对 HPAM 溶液黏度的影响及除硫方法研究[J]. 油田化学, 2009, **26**(3):294-295.
- [10] SUN Lin, PU Wanfen, XIN Jun. Study on Viscosity-affecting Factors for Alkali/Polymer Flooding System[J]. *Adv Fine Petrochem*, 2007, **8**(4):11-16 (in Chinese).
孙琳, 蒲万芬, 辛军. 碱/聚合物复合驱体系黏度影响因素分析[J]. 精细石油化工进展, 2007, **8**(4):11-16.
- [11] Bromberg L E, Barr D P. Aggregation Phenomena in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes: a Probe Solubilization Study[J]. *Macromolecules*, 1999, **32**(11):3649-3657.
- [12] GAN Mengyu, LI Xiaomei, MA Li, *et al.* Studies on Polymerization Behavior of Organosilicoacry Latex with Core-shell Structure Using Fluorescence Probe Technique[J]. *Acta Polym Sin*, 2010, (3):268-273 (in Chinese).
甘孟瑜, 李小梅, 马利, 等. 荧光探针法研究核壳结构有机硅-丙烯酸酯乳液的聚合行为[J]. 高分子学报, 2010, (3):268-273.
- [13] JIANG Guiyuan, REN Kun, XU Chunming, *et al.* Solution and Characterization of Hydrophobically Associating Water-soluble Polymers[J]. *J Univ Pet (Nat Sci Edn)*, 2005, **29**(2):118-120 (in Chinese).
姜桂元, 任鲲, 徐春明, 等. 疏水缔合水溶性聚合物的合成及表征[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2005, **29**(2):118-120.

Effect of Ferrous Ion on Reducing the Viscosity of Oil Flooding Polymer Solution and Its Mechanism

HUANG Man^a, LI Meirong^{a*}, TIAN lanlan^a, HUANG Yin^a, MA Baodong^b, LIU Kun^b

(^aCollege of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

^bGeological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015, China)

Abstract The viscosity of prepared polymer solution was increased by the precipitation of Fe^{2+} with NaOH from the sewage of the T28 district, Shengtuo oilfield. The mechanism of reduced viscosity introduced by Fe^{2+} was studied by IR, fluorescence spectroscopy and SEM. The viscosity of polymer solution was elevated from 19.17 mPa·s to 92.50 mPa·s when treating the sewage containing 5.9 mg/L of Fe^{2+} with NaOH at pH 9. Fe^{2+} was found to split the polymer chain, weaken the association, destroy the spatial network structure of macromolecules, and lead to decreasing viscosity of the polymer solution. The precipitation of ferrous hydroxides from the polymer solution promotes the formation of compact spatial network structure of the polymer chains.

Keywords polymer, ferrous ion, viscosity, mechanism