

PAM/PEI 凝胶成胶时间影响因素分析

秦义^{1,2}, 石峥¹, 刘玉莉³, 程立^{1,2*}, 廖锐全^{1,2}

(1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100;
2. 中国石油天然气集团公司采油采气重点实验室长江大学分室, 湖北 武汉 430100;
3. 中原油田普光分公司, 四川 达州 635000)

摘要:采用流变法研究了聚合物质量分数、交联剂质量分数、温度、pH、盐离子、阴离子表面活性剂(SDBS)对PAM/PEI凝胶成胶时间的影响。实验结果表明, 聚合物质量分数增加, 凝胶成胶时间先增加后降低; 而交联剂质量分数增加, 凝胶成胶时间逐渐降低, 且降低幅度逐渐减小; 温度增加, 凝胶成胶时间缩短; 中性条件下凝胶成胶时间比碱性时长, 而酸性条件下凝胶无法成胶; Na⁺和Ca²⁺均会延长凝胶成胶时间, 且质量分数越高, 成胶时间越长; SDBS会极大地延长凝胶成胶时间, SDBS质量分数为0.2%时, 凝胶成胶时间增至50h左右。

关键词: 聚乙烯亚胺; 成胶时间; 缓凝; 屏蔽效应

中图分类号: TE358+.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0095-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.09.021

Analysis on influence factors on gelation time of PAM/PEI gel system

QIN Yi^{1,2}, SHI Zheng¹, LIU Yu-li³, CHENG Li^{1,2*}, LIAO Rui-quan^{1,2}

(1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
2. The Branch of Key Laboratory of CNPC for Oil and Gas Production, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
3. Puguang Branch, Zhongyuan Oilfield, Dazhou 635000, China)

Abstract: The influences of polymer concentration, crosslinker concentration, temperature, pH value, salt ion and SDBS on the gelation time of PAM/PEI gel system are investigated by means of rheological tests. The results indicate that the gelation time first increases and then decreases with the increase of polymer concentration; while with the increase of crosslinker concentration, the gelation time decreases gradually but the decrease rate shrinks gradually; higher temperature leads to shorter gelation time; the gelation time in neutral condition is longer than in alkaline condition, and no gel is observed in acid condition; both sodium and calcium ions can retard the gelation time of the gel system and the higher the mass fraction of salt ions, the longer the gelation time; SDBS can greatly retard the gelation time, when the mass fraction of SDBS is 0.2%, the gelation time can be elongated to about 50 hours.

Key words: polyethyleneimine; gelation time; retarding; shielding effect

聚丙烯酰胺类交联聚合物凝胶是目前国内外油田调剖堵水应用最为广泛的一类凝胶体系^[1-2]。聚乙烯亚胺(PEI)作为有机交联剂可与聚丙烯酰胺类聚合物交联形成稳定的不可流动凝胶, 该凝胶体系具有低毒、热稳定性好等优点^[3]。据报道, Al-Muntasheri等^[4-5]研究PAM/PEI凝胶体系的交联机理和热稳定性发现, 该凝胶体系能在130℃下稳定成胶8周以上。El-Karsani等^[6]在120~150℃下采用流变法研究了PAM/PEI体系的交联动力学。2003和2004年以PEI作交联剂的新型有机交联凝胶分别在墨西哥南部和中东地区油田成功应用, 并取得了良好的增油控水效果^[7]。

国内赵梦云等^[8]在110℃、稳态剪切条件下研究了聚合物与交联剂质量分数、温度、剪切速率对PAM/PEI凝胶体系的影响。吴运强等^[9]用低分子

质量PEI作交联剂, 开发了一种适用于高温高盐环境的堵水剂, 但未有现场应用报道。

调剖堵水作业对堵剂成胶时间要求十分严格。堵剂的成胶时间一般定义为堵剂黏度增加的拐点所对应的时间^[10-11]。成胶时间过长, 堵剂注入地层后难以成胶, 起不到封堵的效果; 成胶时间过短, 堵剂还未到达目标区域就已成胶, 其调剖堵水的效果不明显, 甚至还可能造成井筒堵塞, 影响油田生产。笔者针对PAM/PEI凝胶体系成胶时间的影响因素进行了研究, 分析了PAM质量分数、PEI质量分数、温度、pH、盐离子和表面活性剂对该体系成胶时间的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 聚丙烯酰胺(PAM), 分子质量为

收稿日期: 2017-05-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404039); 中国石油科技创新基金项目(2014D-5006-0309)

作者简介: 秦义(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事提高采收率以及调剖堵水研究, qinyi0002012@126.com; 程立(1986-), 女, 博士, 副教授, 主要从事油田化学剂开发, 通讯联系人, chengli_whu@163.com。

1 500 万~1 600 万,水解度为 20%,法国爱森公司(SNF Floerger)生产;聚乙烯亚胺(PEI),分子质量为 50 000,德国巴斯夫公司(BASF)生产;氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl_2)、盐酸(HCl)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS),国药集团化学试剂有限公司生产。

实验仪器:Brookfield DV2T 型黏度计;Boxun 恒温干燥箱、JJ-1 型电动搅拌器,上海精科仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

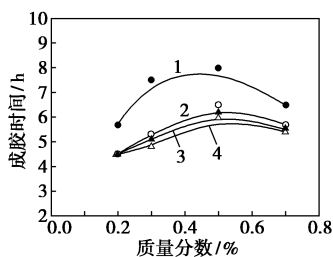
取一定体积的去离子水按比例加入称量好的聚合物,搅拌至完全溶解后静置 12 h,待用;向聚合物溶液中加入制备好的交联剂溶液,搅拌至混合均匀后,静置在恒温箱中加热,定时测量凝胶溶液黏度(盐酸用于调节凝胶溶液的初始 pH;氯化钠、氯化钙、表面活性剂等药品需在聚合物前先溶于去离子水中)。

2 实验结果与讨论

2.1 聚合物质量分数

聚合物质量分数对 PAM/PEI 凝胶体系成胶时间的变化曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,交联剂质量分数一定时,随着聚合物质量分数的增加,凝胶体系的成胶时间先增加。这是由于聚合物质量分数增加,凝胶溶液黏度增长,使得 PEI 分子流动性降低,交联反应变慢,因而成胶时间变长;当溶液中的聚合物质量分数继续增加,溶液中可供交联的酰胺

基团越来越多,交联反应变得越来越容易发生,此时成胶时间开始缩短。

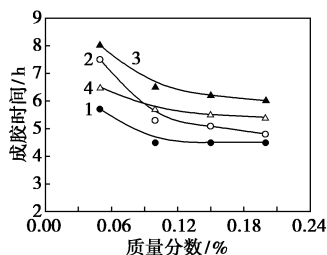


1—0.05% PEI;2—0.10% PEI;3—0.15% PEI;4—0.20% PEI

图 1 聚合物质量分数对成胶时间的影响

2.2 交联剂质量分数

交联剂质量分数对 PAM/PEI 凝胶体系成胶时间的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,聚合物质量分数一定,交联剂质量分数增加,成胶时间逐渐降低。PAM 与 PEI 交联反应机理为 PEI 的亚胺氮亲核取代 PAM 分子上酰胺基实现转氨基作用^[12]。



1—0.2% PAM;2—0.3% PAM;3—0.5% PAM;4—0.7% PAM

图 2 交联剂质量分数对成胶时间的影响

(上接第 94 页)

因素法考察了反应温度、四氟硼酸活性炭质量对废润滑油再生效果的影响。在反应时间为 60 min,反应温度为 140℃,在 0.5% HBF_4/AC 质量为 0.3 g 的条件下,测得再生油的收率为 86.6%,黏度指数为 122,凝点为 -18.1℃,硫质量分数为 0.029 6%,残炭为 0.549%,折光率为 1.455 9,色度为 1.5,闪点为 211℃,20℃ 密度为 0.845 2 kg/m^3 。可以满足润滑油基础油 HVI150 标准。

(3) 采用 SPSS 软件对反应温度、活性炭质量对再生废润滑油黏度指数的影响进行回归分析,得到的回归方程的显著性(Sig.)均小于 0.05,故所建立的回归方程有效。

参考文献

[1] 刘程,石磊,荣绍丰,等.废润滑油再生的研究进展[J].润滑油,2013,28(4):57-61.

[2] 杨宏伟,费逸伟,胡建强.国内外废润滑油的再生[J].润滑油,2006,21(6):9-11.

[3] 任天辉,王大璞.废润滑油再生加工技术[J].中国资源综合利用,2000,03(2):8-12.

[4] 谭蔚,刘丽艳,朱企新.废润滑油再生中的过滤分离工艺技术研究[J].流体机械,2003,31(7):5-7.

[5] 张贤明,焦昭杰,李川,等.絮凝-白土复合再生废润滑油[J].环境工程,2008,26(2):47-49.

[6] 吴云,邓祥敏,张贤明.土壤负载富里酸复合吸附剂处理废润滑油的研究[J].应用化工,2015,44(12):2260-2267.

[7] 刘娟,王洪国,廖克俭.改性活性炭吸附脱除柴油中的硫化物[J].应用化工,2013,42(1):102-109.

[8] 查庆芳,高南星,李兆丰,等.石油焦系活性炭的吸附脱硫[J].燃料化学学报,2007,35(2):192-197.

[9] 裴玉同,罗勇,吴向阳,等.改性活性炭吸附脱除噻吩类硫化物[J].石油化工,2010,39(12):1380-1385.

[10] Morrrow B A, Devi H. Infra-red studies of reactions on oxide surfaces part I: Boron trifluoride on silica[J]. J Am Chem Soc, 1972,68(3):403-422. ■

当聚合物质量分数一定时,交联剂质量分数增加,溶液中可进行亲核取代的亚胺基也增加,加快了凝胶体系的交联速率,使得成胶时间逐渐缩短。由于凝胶溶液中可供亲核取代的酰胺基团数量不变,因而随着交联剂质量分数的增加,成胶时间降低幅度逐渐变小。聚合物质量分数为 0.2% 时,交联剂质量分数超过 0.10% 后,凝胶体系成胶时间基本不变。

2.3 温度

研究了 50℃ 和 80℃ 下 PAM/PEI 体系的成胶曲线,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,温度越高,成胶时间越短。这主要是由于温度越高,凝胶溶液中聚合物与交联剂的分子流动性越好,使得交联反应速率增加,成胶时间缩短。

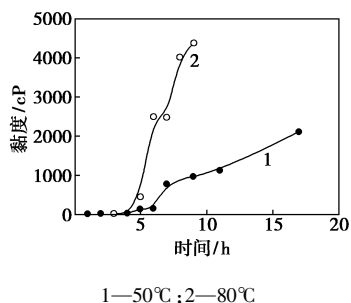


图 3 温度对成胶时间的影响

2.4 pH

pH 对凝胶的成胶时间的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,碱性和中性条件下,PAM/PEI 体系可稳定成胶,且中性条件下凝胶体系成胶时间较碱性时长,而酸性条件下无法成胶。这是由于 PEI 本身为碱性物质(pH=12 左右),其分子链上含有大量带正电荷的亚胺基。随着 H^+ 的加入,凝胶溶液中 PEI 分子质子化抑制了交联反应的发生,因而中性条件下凝胶体系的成胶时间变长。当凝胶溶液变为酸性时,体系中的 PEI 分子因质子化失去了与酰胺基团亲核取代的活性,导致酸性条件下凝胶体系无法成胶。

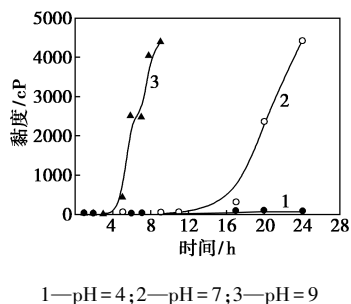


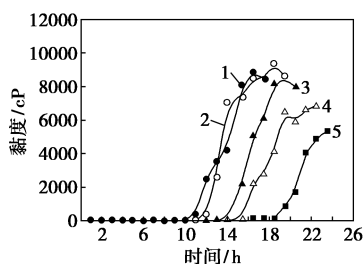
图 4 pH 对成胶时间的影响

2.5 金属盐离子

2.5.1 钠离子

将不同质量分数的氯化钠引入 PAM/PEI 体

系,研究钠离子对凝胶体系成胶时间的影响,如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着 NaCl 质量分数的增加,凝胶体系的成胶曲线逐渐向后推移,表明 NaCl 的存在延长了凝胶的成胶时间,且其质量分数越大,凝胶成胶时间越长。凝胶成胶时间随 NaCl 质量分数的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,NaCl 能明显延长 PAM/PEI 凝胶成胶时间,主要是由于 Na^+ 的存在屏蔽了 PAM 分子链上的负电荷,导致聚合物分子链蜷曲,抑制了交联反应的发生,从而使得凝胶体系的成胶时间变长。



1—0.2% NaCl;2—0.4% NaCl;3—0.6% NaCl;
4—0.8% NaCl;5—1.0% NaCl

图 5 NaCl 质量分数对凝胶成胶曲线的影响

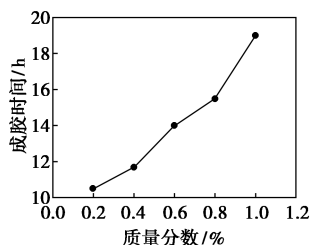
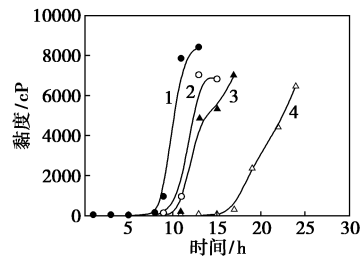


图 6 NaCl 质量分数对凝胶成胶时间的影响

2.5.2 钙离子

不同质量分数的 $CaCl_2$ 对 PAM/PEI 凝胶体系成胶曲线的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出, Ca^{2+} 也能延长 PAM/PEI 体系的成胶时间,当 $CaCl_2$ 质量分数达 0.8% 时,凝胶成胶时间可延长至 16.5 h 左右。凝胶成胶时间随 $CaCl_2$ 的变化曲线如图 8 所示。由图 8 可以看出,其变化趋势与 NaCl 存在时凝



1—0.2% $CaCl_2$;2—0.4% $CaCl_2$;3—0.6% $CaCl_2$;4—0.8% $CaCl_2$

图 7 $CaCl_2$ 质量分数对凝胶成胶曲线的影响

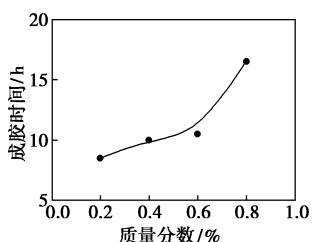
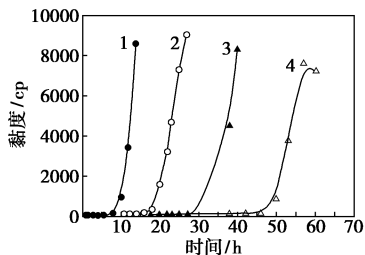


图 8 CaCl_2 质量分数对凝胶成胶时间的影响

胶成胶时间变化曲线相似。 Ca^{2+} 对 PAM/PEI 体系成胶时间的影响机理也与 Na^+ 相同, 都是通过对 PAM 分子链上负电荷的屏蔽效应达到延长凝胶成胶时间的效果。

2.6 阴离子表面活性剂(SDBS)

将不同质量分数的 SDBS 引入凝胶体系, 研究其对 PAM/PEI 体系成胶时间的影响。SDBS 对凝胶体系成胶曲线和成胶时间的影响分别如图 9、图 10 所示。由图 9、图 10 可以看出, 表面活性剂的引入大幅度延长了凝胶体系的成胶时间, 随着表面活性剂质量分数的增加, 凝胶体系成胶时间增长幅度也增加。表活剂质量分数为 0.20% 时, 凝胶体系的成胶时间为 50 h 左右。



1—0.05% SDBS; 2—0.10% SDBS; 3—0.15% SDBS;
4—0.20% SDBS

图 9 SDBS 质量分数对凝胶成胶曲线的影响

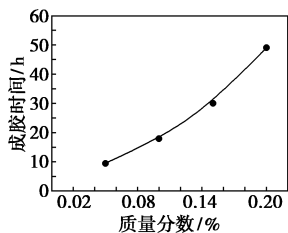


图 10 SDBS 质量分数对凝胶成胶时间的影响

与 NaCl 和 CaCl_2 相比, SDBS 对 PAM/PEI 凝胶体系成胶时间的影响要强得多。造成这种现象的原因主要是: 一方面是由于 SDBS 溶于水后电离出的 Na^+ 使聚合物分子链蜷曲, 抑制了交联反应作用, 延长了成胶时间; 另一方面, 电离出的长烷基磺酸根离子具有较强的空间位阻效应, 也会抑制

交联反应的发生。

3 结论

(1) 聚合物质量分数增加, 凝胶体系的成胶时间先增加后降低; 而交联剂质量分数增加, 凝胶成胶时间逐渐下降, 且降低幅度逐渐减小。

(2) 温度升高, 交联速率增加, 凝胶成胶时间缩短。

(3) 凝胶体系可在中性和碱性条件下成胶, 且中性条件下的成胶时间较碱性时长, 但在酸性条件下无法成胶。

(4) 盐离子和表面活性剂(SDBS) 均能导致凝胶成胶时间变长, 且随着其质量分数增加, 成胶时间延长幅度越大。

参考文献

- [1] 赵修太, 王静, 王增宝, 等. 我国油田深部调剖技术研究进展[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1596-1599.
- [2] 许定佳, 郑永付, 张松, 等. 调剖驱油技术中弱凝胶体系研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(5): 1323-1331.
- [3] El-Karsani S M, Al-Muntasheri G A, Hussein I A. Polymer systems for water shutoff and profile modification: A review over the last decade[J]. SPE J, 2014: 135-149.
- [4] Al-Muntasheri G A, Nasr-El-Din H A, Zitha P L J. Gelation kinetics of an organically cross-linked gel at high temperature and pressure[J]. SPE J, 2008, 13(3): 338-344.
- [5] Al-Muntasheri G A, Hussein I A, Nasr-El-Din H A, et al. Viscoelastic properties of a high temperature cross-linked water shut-off polymeric gel[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 55(1): 56-66.
- [6] El-Karsani S M, Al-Muntasheri G A, Sultan A S, et al. Gelation of a water-shutoff gel at high pressure and high temperature: Rheological investigation[J]. SPE J, 2015, 20(5): 1-10.
- [7] Eoff L, Dalrymple D, Evereff D, et al. Worldwide field applications of a polymeric gel system for conformance applications[J]. SPE Production & Operations, 2007, 22(2): 231-235.
- [8] 赵梦云, 张锁兵, 丁树柏, 等. 高温稳定剪切条件下聚乙烯亚胺冻胶成胶性能研究[J]. 油田化学, 2010, 27(1): 69-72.
- [9] 吴运强, 毕岩滨, 等. 适用于高温矿化度条件的聚乙烯亚胺冻胶堵水剂[J]. 石油钻采工艺, 2015, 37(4): 113-116.
- [10] 张坤玲, 李振泉, 刘坤等. 部分水解聚丙烯酰胺弱凝胶交联动力学的流变分析[J]. 高分子学报, 2006(3): 516-522.
- [11] 赵晓非, 李玉飞, 章磊, 等. HPAM/Cr(III) 体系的交联动力学[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 644-649.
- [12] El-Karsani K S M, Hussein I A, Al-Muntasheri G A, et al. Gelation kinetics of PAM/PEI system[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 116: 1409-1415. ■