

有机聚合交联弱凝胶室内实验研究

石 峥^{1*}, 田云吉², 万文杰³, 许译文¹, 林 希¹

- (1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100;
2. 中石油长庆油田分公司第十一采油厂, 甘肃 庆阳 745000;
3. 中石油长庆油田分公司第一采油厂, 陕西 延安 716000)

摘要:针对常规丙烯酰胺类弱凝胶堵剂成胶黏度低、不耐高矿化度等问题, 研制了一种有机聚合物交联弱凝胶。应用流变法研究了有机聚合物交联弱凝胶的性能, 考察了温度、pH、矿化度对弱凝胶性能的影响, 并进行了填砂管封堵实验。结果表明, 在80℃、碱性条件下, 弱凝胶体系成胶黏度可达 143×10^3 mPa·s, 并具有较好的抗盐性能。该弱凝胶堵剂对高渗层的封堵率可达99%以上, 且在驱替30 PV后封堵率仍能达到97%以上, 封堵性能较好, 能够满足调剖堵水作业现场的需求。

关键词:有机交联剂; 流变法; 调剖堵水; 成胶时间; 成胶黏度

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0167-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.01.035

Laboratory study on organic polymer crosslinked weak gel

SHI Zheng^{1*}, TIAN Yun-ji², WAN Wen-jie³, XU Yi-wen¹, LIN Xi¹

- (1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
2. Oil Production Plant NO.11, PetroChina Changqing Oilfield Company, Qingyang 745000, China;
3. Oil Production Plant No.1, PetroChina Changqing Oilfield Company, Yan'an 716000, China)

Abstract: A kind of organic polymer crosslinked weak gel is developed to solve the problems of low viscosity and high salinity in conventional acrylamide weak gel plugging agent. Its properties are studied by means of rheological method. The effects of temperature, pH and salinity on the properties of the weak gel are investigated, and the weak gel is used to perform sand-filling-tube experiment. The results indicate that the gelation viscosity of weak gel system can reach 143×10^3 mPa·s under 80℃ and alkaline situation, and it exhibits good salt resistance. The plugging rate of the weak gel plugging agent to high permeability layer can exceed 99%, and can still reach over 97% after displacement of 30PV. The plugging performance is good and can be applied in profile control and water shutoff on-site task.

Key words: organic cross-linking agent; rheological method; profile control and water shutoff; gelation time; gelation viscosity

我国大多数油田开发已经进入高含水阶段, 为改变油井出水严重、层间矛盾加剧等问题, 弱凝胶调剖堵水技术得到重视并迅速发展^[1]。目前国内外常用的弱凝胶类调剖堵水剂主要以聚丙烯酰胺类弱凝胶为主, 包括铬交联弱凝胶、酚醛交联弱凝胶等^[2]。这类弱凝胶的交联剂含有重金属或高毒性物质, 成胶黏度较低, 且一般不适用于高盐油藏的调剖堵水。聚乙烯亚胺(PEI)作为有机交联剂, 能够与聚丙烯酰胺类聚合物形成稳定的弱凝胶^[3]。在该弱凝胶体系中, 交联剂用量少、毒性较低、成胶黏度高^[4]、成胶状态稳定、抗盐性能较好^[5-7], 因此, 其在调剖堵水方面的应用已经得到国内外众多学者的重视并开展了相关研究。但这种新型弱凝胶仅在中东地区等油田进行了现场应用, 并取得了很好地控水效果^[8-10]。国内尚处于实验阶段, 未能得到广泛应用推广。

笔者采用流变法分析了弱凝胶体系中PEI分子质量与质量分数、PAM质量分数对成胶性能的影响, 并对三者进行优选。考察了温度、pH、矿化度对弱凝胶体系稳定性的影响, 并进行了填砂管封堵性能测试实验, 为其在调剖堵水中的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

实验材料: 聚丙烯酰胺(PAM), 分子质量为1 500万~1 600万, 法国爱森公司(SNF Floerger)生产; 聚乙烯亚胺(PEI-A), 分子质量为70 000, 日本进口; 聚乙烯亚胺(PEI-B、PEI-C), 分子质量为10 000和3 000, 广东翁江化学试剂有限公司生产; 氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl₂)、盐酸(HCl)、氯化镁(MgCl₂), 国药集团化学试剂有限公司生产; 石英砂。

收稿日期: 2018-04-10; 修回日期: 2018-11-07

作者简介: 石峥(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油气田开发工程, 通讯联系人, 201671158@yangtzeu.edu.cn。

实验仪器:NDJ-T 型黏度计,上海方瑞仪器有限公司生产;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;填砂管模型(φ 38 mm、 L 600 mm),江苏宏博机械制造有限公司生产;平流泵,北京卫星制造厂生产;中间容器、六通阀、管线若干。

1.2 实验方法

配制步骤:量取一定体积的去离子水,加入称量好的聚丙烯酰胺,搅拌至完全溶解,静置 12 h,备用;向聚丙烯酰胺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,定时测量弱凝胶溶液黏度。氯化钙、氯化钠等在配制 PAM 溶液前溶于蒸馏水中;使用盐酸调节配制好的弱凝胶溶液的初始 pH。

2 结果与讨论

2.1 弱凝胶配方优选

2.1.1 PEI 分子质量的优选

固定配方中 PAM 质量分数为 0.5%,PEI 质量分数为 0.03%,将成胶黏度趋于稳定时的平均黏度作为成胶黏度并进行测量^[11],结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,PEI 的分子质量越大,形成的弱凝胶越稳定。这是因为在 PEI 与 PAM 发生亲核取代反

表 1 不同分子质量的 PEI 的成胶黏度

代号	交联剂分子质量	成胶黏度/(10^3 mPa·s)
PEI-A	70000	143
PEI-B	10000	104
PEI-C	3000	64

(上接第 166 页)

参考文献

- [1] Pauw B E D, Klastersky J. New antifungal agents and preparations [J]. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 2000, 16(2): 147-150.
- [2] Chen Q, Liu Z M, Chen C N, et al. Synthesis and fungicidal activities of new 1,2,4-triazolo [1,5-a] pyrimidines [J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2009, 6(8): 1254-1265.
- [3] 王美娟, 廖道华, 曾仲武, 等. 丙硫菌唑的合成 [J]. *农药*, 2009, 48(3): 172-173.
- [4] Worthington P A. Synthesis of 1,2,4-triazole compounds related to the fungicides flutriafol and hexaconazole [J]. *Pest Management Science*, 2010, 31(4): 457-498.
- [5] Singh R J. Antibactericidal effect of some substituted-1,2,4-triazole derivatives [J]. *Journal-Chemical Society of Pakistan*, 2011, 33(4): 485-489.

应后,高分子质量的 PEI 的交联位点密度大,与 PAM 形成的交联网状结构稳定,最终形成的弱凝胶黏度也会更大。实验表明,加入分子质量为 70 000 的 PEI-A 可形成黏度为 143×10^3 mPa·s 的弱凝胶,比 PEI-B 与 PEI-C 更加稳定。

2.1.2 PEI 质量分数优选

固定配方中 PAM 质量分数为 0.5%,测定 PEI-A 的质量分数与其成胶黏度、成胶时间的关系,结果如图 1 所示。其中,成胶时间由成胶曲线增长段切线的截距确定^[11]。从图 1 中可以看出,PAM 的质量分数一定时,成胶黏度随着 PEI-A 质量分数的增加而增加,成胶时间减少。当 PEI 质量分数增加时,可参与交联反应的亚胺基质量分数也随之增加,从而加快了体系的成胶速率。由于其交联位点的增加,成胶黏度也随之增加。但由于参与反应的酰胺基总数没有变化,因此其黏度增加与时间减少的趋势逐渐趋于平缓。当 PEI 质量分数增加至 0.03% 时,其成胶黏度增加趋势开始减缓,且成胶黏度较大,能够满足调剖堵水作业的要求,因此,优选的 PEI 质量分数为 0.03%。

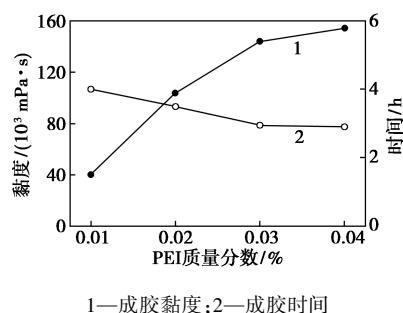


图 1 PEI 质量分数与成胶时间、成胶黏度的关系

- [6] Lu W C, Cao X F, Hu M, et al. A highly enantioselective access to chiral 1-(β -arylalkyl)-1H-1,2,4-triazole derivatives as potential agricultural bactericides [J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2011, 8(8): 1497-1511.
- [7] 杨丽娟, 柏亚罗. 甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂——吡唑醚菌酯 [J]. *现代农药*, 2012, 11(4): 46-50.
- [8] Draper A, Cullinan P, Campbell C, et al. Occupational asthma from fungicides fluazinam and chlorothalonil [J]. *Occupational & Environmental Medicine*, 2003, 60(1): 76-77.
- [9] Ultee A, Gorris L G, Smid E J. Bactericidal activity of carvacrol towards the food-borne pathogen bacillus cereus [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1998, 85(2): 211-218.
- [10] 曾育才. 格氏试剂制备性质及其在合成中应用 [J]. *宁德师范学院学报: 自然科学版*, 1999, (3): 170-176.
- [11] 徐韶康, 于康平, 罗志会, 等. 1-氯-1-氯乙酰基环丙烷合成研究 [J]. *广东化工*, 2016, 43(14): 53-53.
- [12] 李雨, 王海英, 徐德胜, 等. 一种 1-氯-1'-氯乙酰基环丙烷的合成工艺: CN 104292089B [P]. 2015-01-21. ■

2.1.3 PAM 质量分数的优选

在 PEI-A 质量分数为 0.03% 时,测定 PAM 质量分数与其成胶黏度的关系,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,弱凝胶成胶黏度随着 PAM 质量分数的增加而增加,成胶时间随 PAM 质量分数的增加变化不大。PAM 质量分数的增加使体系中可供反应的酰胺基增加,从而促进了交联反应的发生,增加了反应速率,从而缩短了成胶时间。由于体系中可供发生交联反应的基团增加,体系中有更多的交联位点产生,从而形成的弱凝胶网状结构更加稳定,使体系中内部高分子的摩擦力增加,基团间发生反应的速率不断减慢,由于两者的共同作用,致使成胶时间随 PAM 质量分数的增加呈现先减小后增加的趋势。当 PAM 质量分数为 0.5% 后,再增加 PAM 质量分数对弱凝胶的成胶强度的影响较小,且成本与初始黏度也会随之增加,因此,优选的 PAM 质量分数为 0.5%。

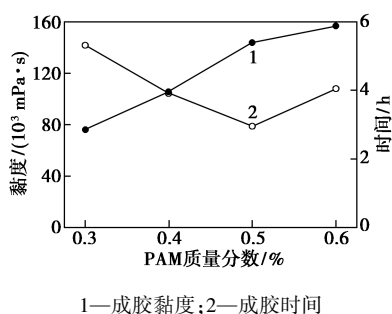


图 2 PAM 质量分数与成胶时间、成胶黏度的关系

2.2 弱凝胶成胶性能评价

2.2.1 温度的影响

针对 50~80℃ 的弱凝胶成胶规律进行研究,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,温度增加使交联反应发生的更加迅速。温度越高,聚合物溶液中分子的流动性增加越明显,酰胺基与亚胺基的反应几率增加,因此成胶时间越短。PAM 与 PEI 的质量分数一定时,成胶黏度随温度的增加先增加后减小。这是因为水中溶解的氧在温度较高时会导致高分子

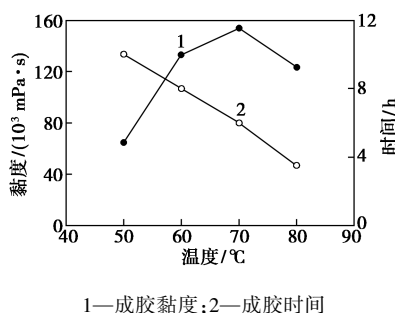


图 3 不同温度下成胶时间、成胶黏度的变化

的 PAM 分子链发生断裂,从而使弱凝胶的网状结构遭到破坏,因此,70℃ 以上时成胶黏度出现下降的趋势。

2.2.2 pH 的影响

对体系 pH 为 6、7、9 的弱凝胶成胶规律进行了研究,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,弱凝胶的成胶黏度随着 pH 的升高而升高,成胶时间随着 pH 的升高而降低,且在酸性条件下无法成胶。PEI 与 PAM 的交联是通过 PEI 带正电荷的亚胺基与 PAM 带负电荷的酰胺基发生亲核取代反应发生的。在 pH 较低时,溶液中的 H⁺ 含量增加,致使聚丙烯酰胺上的酰胺基发生质子化,从而无法使酰胺基与亚胺基充分反应。因此相比于未加入 HCl 调节 pH 为 9 的弱凝胶体系,反应时间明显增加。当溶液体系为酸性时,PEI 与 PAM 的交联反应基本被抑制,从而无法成胶。由于这种抑制交联反应的现象使得形成的网状结构很不稳定,最终形成的弱凝胶黏度较低。

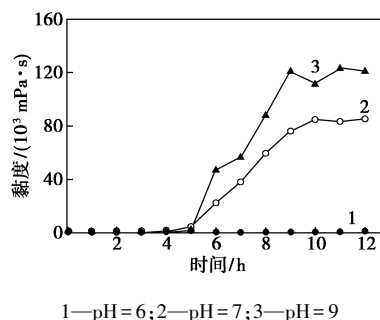
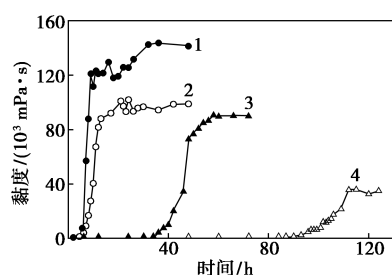


图 4 不同 pH 下的成胶曲线

2.2.3 矿化度的影响

在弱凝胶成胶过程中,地层水中的阳离子会吸附在聚丙烯酰胺的酰胺基上,由于盐中的阳离子压缩了酰胺基的扩散双电层,使聚丙烯酰胺的分子链发生蜷曲,从而阻碍了酰胺基与亚胺基的亲核取代反应,使弱凝胶的成胶时间增加,黏度降低。用不同质量分数的 CaCl₂、NaCl 混合溶液模拟地层水,考察矿化度对弱凝胶成胶状态的影响。实验中配制的混合溶液中 CaCl₂、NaCl 的总质量浓度分别为 0(去离子水)、10 000、25 000、50 000 mg/L,其中, CaCl₂ 的质量浓度均为 2 000 mg/L(在图中分别表示为去离子水、盐水 1、盐水 2、盐水 3)。其成胶过程中的黏度变化情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在地层水矿化度较高时,该凝胶仍能保持一定的成胶黏度,证明其抗盐性能较好。



1—去离子水;2—盐水 1;3—盐水 2;4—盐水 3

图 5 不同矿化度下的成胶曲线

2.3 弱凝胶封堵性能研究

2.3.1 封堵性能测试

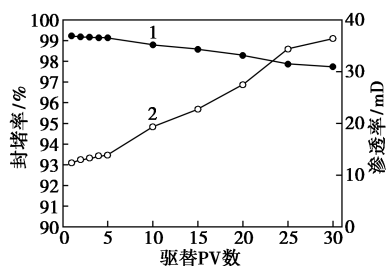
根据双管填砂模型,在 2 个填砂管中填入不同目数的石英砂,用以模拟不同渗透率的岩心,进行封堵性能测试。注入弱凝胶后在 80℃ 的烘箱中养护 24 h,取出后进行驱替实验,实验中用长庆某区块地层的模拟地层水。注入速度为 3 mL/min。其测试结果如表 2 所示。结果表明,该弱凝胶体系有较好的封堵性能,能够到达地层深部封堵较大的孔隙,且封堵率可达 99% 以上,封堵性能良好。

表 2 调剖性能测试结果

填砂模型	封堵前渗透率/ mD	封堵后渗透率/ mD	封堵率/ %	残余阻力 系数
高渗	1611.47	12.40	99.23	109.60
中渗	327.67	254.95	22.22	1.28

2.3.2 耐冲刷性测试

以相同的速度继续进行驱替实验至 30 PV,并记录其封堵率,实验结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,封堵率随注入 PV 数的增加逐渐降低,但驱替 30 PV 后其封堵率仍能达到 97% 以上,表明该堵剂有良好的耐冲刷性。



1—封堵率;2—封堵后渗透率

图 6 弱凝胶耐冲刷性能测试结果

3 结论

(1) 以 PEI 为交联剂研制了一种弱凝胶,在一

定范围内,高分子质量的 PEI 可以与 PAM 交联成黏度较高的弱凝胶。利用分子质量为 70 000 的 PEI 交联形成的凝胶黏度可达 143×10^3 mPa·s。

(2) PEI 质量分数的增加会使弱凝胶的成胶黏度增加,成胶时间减少;PAM 的质量分数增加会使成胶黏度增加,成胶时间先减少后增加。优选的配方为 PAM 质量分数为 0.5%,PEI-A 的质量分数为 0.03%。

(3) 温度的升高使交联反应速率加快,该弱凝胶体系能够在 50~80℃ 的温度下保持较高的黏度且较为稳定;该体系可以在中性或碱性的条件下成胶,且 pH 降低使成胶时间延长,黏度降低;该弱凝胶的抗盐性能较好,在 CaCl₂ 与 NaCl 总质量浓度为 50 000 mg/L、CaCl₂ 质量浓度为 2 000 mg/L 的模拟地层水中仍可保持一定的黏度。

(4) 封堵实验表明,该堵剂的封堵率可达 99% 以上,注入 30 PV 后封堵率仍能达到 97% 以上,证明该堵剂有良好的封堵性能,可用于调剖堵水作业。

参考文献

- [1] 肖传敏,王正良.油田化学堵水调剖综述[J].精细石油化工进展,2003,(3):43-46.
- [2] 李宇乡,唐孝芬,刘双成.我国油田化学堵水调剖剂开发和应用现状[J].油田化学,1995,(1):88-94.
- [3] 贾虎,蒲万芬.有机弱凝胶控水及堵水技术研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(6):141-152.
- [4] Jia H, Pu W F, Zhao J Z, et al. Research on the gelation performance of low toxic PEI cross-linking PHPAM gel systems as water shutoff agents in low temperature reservoirs[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2010,49(20):9618-9624.
- [5] 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.
- [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] 贾艳平,王业飞,何龙,等.堵剂聚乙烯亚胺弱凝胶成冻影响因素研究[J].油田化学,2007,(4):316-319.
- [8] 刘锦霞,赵梦云,赵青.高温下 PAM/PEI 体系延缓成胶技术研究[J].油田化学,2010,27(3):279-283.
- [9] 吴运强,毕岩滨,纪萍,等.适用于高温高矿化度条件的聚乙烯亚胺弱凝胶堵水剂[J].石油钻采工艺,2015,37(4):113-116.
- [10] Al-Muntasheri G A, Sierra L, Garzon F O, et al. Water shut-off with polymer gels in a high temperature horizontal gas well: A success story[C].SPE Improved oil recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 2010;SPE-129848-MS. DOI:10.2118/129848-MS.
- [11] 唐孝芬,刘玉章,向问陶,等.交联聚合物弱凝胶调堵剂性能评价指标及方法[J].石油钻采工艺,2004,(2):49-53,84. ■