

# 双尾疏水缔合聚合物弱凝胶成胶性能影响因素分析

孙琳<sup>1,2</sup>, 张兰<sup>1,2\*</sup>, 蒲万芬<sup>1,2</sup>, 魏鹏<sup>1,2</sup>, 马李锋<sup>3</sup>

(1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;

2. “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室西南石油大学, 四川 成都 610500;

3. 中国石油吉林油田乾安采油厂, 吉林 松原 138000)

**摘要:**针对常规聚合物不能耐高温高盐的特点, 选用耐温抗盐的新型双尾疏水缔合聚合物(DTHAP)为弱凝胶主剂。研究了聚合物质量浓度、交联剂质量分数、温度、矿化度和多孔介质剪切等对凝胶体系成胶性能的影响; 并用扫描电镜(SEM)对其微观结构进行探究。实验结果表明: 弱凝胶的成胶时间、成胶强度可以通过调节聚合物和交联剂浓度来控制。在80℃下, 聚合物质量浓度为1 000~2 250 mg/L, 交联剂质量分数为0.6%时, 体系成胶时间1~6 d可调控, 最大成胶强度能达到F级。该体系在温度为80~90℃, 矿化度为 $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$  mg/L的条件下具有较好的成胶稳定性, 经多孔介质剪切后仍具有较好的稳定性, SEM表明弱凝胶体系有致密的空间网络结构。结果表明, 该体系能应用于高温高盐油藏。

**关键词:** 高温; 高盐; 抗剪切性; 弱凝胶; 双尾疏水缔合聚合物

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0102-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.024

## Influencing factors for gelation performance of double tail hydrophobically associated polymer weak gels

SUN Lin<sup>1,2</sup>, ZHANG Lan<sup>1,2\*</sup>, PU Wan-fen<sup>1,2</sup>, WEI Peng<sup>1,2</sup>, MA Li-feng<sup>3</sup>

(1. School of Petroleum and Gas Engineering, South West Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University,

Chengdu 610500, China; 3. Qian'an Oil Production Plant, Jilin Oilfield Branch Company, PetroChina,

Songyuan 138000, China)

**Abstract:** A new type of two-tailed hydrophobic associative polymer (DTHAP) is selected as the main agent of weak gel for the high temperature and high salt resistance of conventional polymers. The effect of polymer concentration, mass fraction of crosslinking agent, temperature, salinity and shear of porous medium on the gelation performance of the gel system is studied. The microstructure of the gel system is investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the gelation time and gel strength of weak gel can be controlled by adjusting the concentration of polymer and crosslinker. When the mass concentration of polymer is 1 000~2 250 mg/L and the mass fraction of crosslinking is 0.6% at 80℃, the gelation time can be adjusted from 1 to 6 days, and the maximum gel strength can reach F grade. The system has good gel stability under the conditions of 80~90℃ and salinity of  $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$  mg/L, and has good stability after being sheared by porous media. SEM results indicate that the weak gel system has dense space network structure. The results show that the system can be applied to high temperature and high salt reservoir.

**Key words:** high temperature; high salt; shear resistance; weak gel; double-tail hydrophobic association polymer

我国大部分油田经过长期的注水开发后, 油藏的非均质性加剧, 高渗透层容易形成窜流, 加之油水黏度差异导致的黏性指进现象, 促使生产井含水上升速度快, 高渗透层水淹严重, 低渗透层动用程度低, 最终降低注入水的波及效率和油藏的最终采收率<sup>[1-3]</sup>。解决油藏窜流和层内绕流的弱凝胶调剖技术受到越来越多的关注<sup>[4-5]</sup>。

弱凝胶在温度和矿化度方面的使用范围严重制

约了其在油田现场应用。常规聚合物受矿化度和温度的影响使聚合物链断裂发生降解, 导致其在恶劣的地下条件不易成胶或成胶后不稳定<sup>[6]</sup>。笔者选用实验室自制的 DTHAP 为弱凝胶体系主剂评价弱凝胶体系的成胶性能。该聚合物在疏水单体中引入苯环和长链烷基的基础上, 采用胶束聚合将双尾疏水单体和水溶性单体进行共聚而得<sup>[7]</sup>; DTHAP 通过疏水基团间的缔合作用形成可逆的物理“交联”, 形

收稿日期: 2016-05-07

作者简介: 孙琳(1982-), 女, 博士, 讲师, 主要从事提高采收率原理与技术方面研究, slin159@163.com; 张兰(1991-), 女, 硕士生, 研究方向为提高采收率理论与技术研究, 通讯联系人, E-mail: zlan0924@163.com。

成巨大的分子空间网络结构,促使聚合物溶液在较低的浓度下也具有较高的黏度、较好的耐温抗盐性及抗剪切性<sup>[8-9]</sup>。笔者分别从聚合物质量浓度、交联剂质量分数、温度、矿化度和多孔介质剪切等方面对 DTHAP 胶凝胶体系的性能进行系统的评价。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与药品

仪器:Brookfield DV-III 流变仪, Brookfield 公司生产;恒温鼓风干燥箱,海安石油科研仪器有限公司生产;数显调速搅拌器,上海申生科技有限公司生产;Quanta 450 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司生产;多功能岩心驱替装置,成都岩心科技公司生产。

硫脲、亚硫酸钠、氯化钠、氯化钾、无水氯化钙、无水氯化镁等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;双尾疏水缔合聚合物(DTHAP),相对分子质量为  $9.32 \times 10^6$ ,水解度为 25%,实验室自制;酚醛交联剂,有效质量分数为 98%,实验室自制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 成胶性能测试

弱凝胶成胶性能主要包括弱凝胶的成胶时间、成胶强度和弱凝胶的稳定性。主要用黏度突变法和目测代码法测弱凝胶的成胶时间和成胶强度。弱凝胶的稳定性包括长期稳定性和剪切稳定性。用模拟地层水(矿化度为  $4 \times 10^4$  mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度分别为 3 369 mg/L、790 mg/L)配制一定浓度的弱凝胶溶液,放入 80℃ 恒温烘箱,定期用 Brookfield DV-III 流变仪测其黏度。当凝胶体系成胶后,用目测代码法观察其稳定性。

#### 1.2.2 流经多孔介质的影响

用模拟地层水(矿化度为  $4 \times 10^4$  mg/L)配制聚合物质量浓度为 2 000 mg/L,交联剂质量分数为 0.6% 的弱凝胶溶液,以 5 mL/min 的速度多次通过渗透率为 208.2 mD 的岩心,然后将体系放入 80℃ 的恒温烘箱中,并定期测其黏度及观察成胶情况。实验装置如图 1 所示。

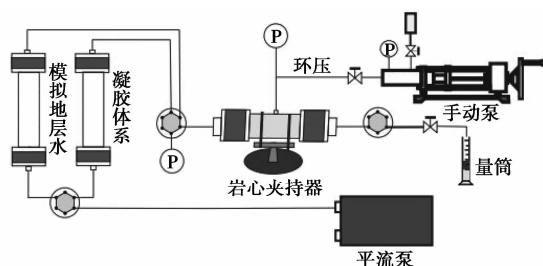


图 1 岩心驱替装置

#### 1.2.3 微观结构表征

用模拟地层水(矿化度为  $4 \times 10^4$  mg/L)配制聚合物质量浓度为 2 000 mg/L,交联剂质量分数为 0.6% 的弱凝胶溶液。放入 80℃ 的恒温烘箱中,当弱凝胶溶液强度达到 B 级时用扫描电镜观察其微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物质量浓度的影响

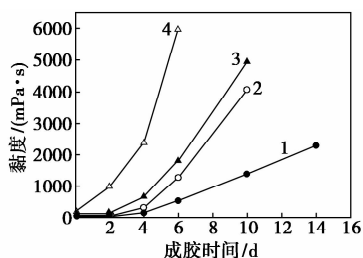
在交联剂质量分数为 0.6% 的条件下,聚合物质量浓度对弱凝胶成胶性能的影响如图 2 所示。结果表明,聚合物质量浓度对弱凝胶成胶性能影响非常明显。该体系的成胶时间为 1~6 d,最大成胶强度能达到 F 级。成胶时间随着聚合物质量浓度的增加而缩短;凝胶强度随着聚合物质量浓度增加而

(上接第 101 页)

- [9] 白小霞,杨庆,丁响,等.催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J].化工进展,2016,31(1):263-268.
- [10] Ni C H, Chen J N, Yang P Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions[J]. Water Science and Technology, 2002, 47(1):77-82.
- [11] 刘有智.超重力化工过程与技术[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [12] Lanao M, Ormad M P, Ibarz C, et al. Bactericidal effectiveness of  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  on *Clostridium perfringens*[J]. Ozone Science and Engineering, 2008, 30(6):431-438.
- [13] Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. Appl Catal, B, 2004, 47(4):219-256.
- [14] Hoigne J, Badre H. The role of hydroxyl radical reactions in ozona-

tion processes in aqueous solutions[J]. Water Research, 1976, 10: 377-386.

- [15] Jun Ma, Nigel J D Graham. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of humic substances[J]. Water Research, 1999, 33(3):785-793.
- [16] Nemes A, Fabian I, Gordon G. Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution[J]. Ozone Science and Engineering, 2000, 22(3):287-304.
- [17] Jiao W J, Liu Y Z, Qi G S. A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 157(1):168-173.
- [18] 张军.旋转床内液体流动与传质的实验研究和计算模拟[D].北京:北京化工大学,1996.
- [19] Guo Kai, Guo Fen, Feng F D. Synchronous visual and RTD study on liquid flow in rotating packed-bed contactor[J]. Chem Eng Sci, 2000, 55(9):1699-1706. ■



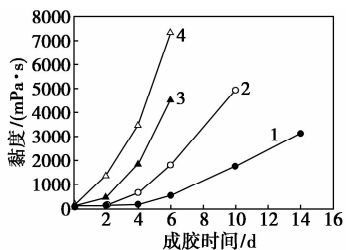
1—1 000 mg/L; 2—1 500 mg/L; 3—2 000 mg/L; 4—2 250 mg/L

图 2 聚合物质量浓度对成胶性能的影响

增强。主要是因为随着聚合物质量浓度的增加, 聚合物分子之间碰撞、缠绕的几率增大, 与交联剂反应的聚合物分子增加, 聚合物形成胶体的几率增大<sup>[1]</sup>。因此, 通过聚合物质量浓度调整成胶时间, 从而满足调剖措施中不同段塞设计的需求。

### 2.2 交联剂质量分数的影响

聚合物质量浓度为 2 000 mg/L 条件下, 不同交联剂质量分数的弱凝胶的成胶情况如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着交联剂质量分数的升高, 成胶时间缩短, 成胶强度增强。随着交联剂质量分数的增加, 溶液中交联活性官能团增多, 交联反应加快, 从而形成更多的连续空间网络结构<sup>[10]</sup>。当交联剂质量分数为 0.4% 时, 弱凝胶成胶缓慢, 成胶强度低; 交联剂质量分数为 1% 时, 体系的成胶速度快, 形成的胶体不稳定, 容易脱水。所以, 最优的交联剂质量分数为 0.6% ~ 0.8%。



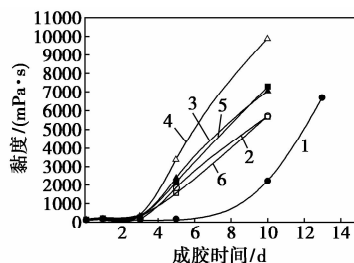
1—0.4%; 2—0.6%; 3—0.8%; 4—1.0%

图 3 交联剂浓度对成胶性能的影响

### 2.3 矿化度的影响

在聚合物质量浓度为 2 000 mg/L, 交联剂质量分数为 0.6% 的条件下, 考察不同矿化度对凝胶体系成胶情况的影响, 如图 4 为所示。由图 4 可以看出, 随着矿化度增加, 弱凝胶体系的成胶时间先缩短再增加, 成胶强度先增强再降低。当矿化度为  $12 \times 10^4$  mg/L 时, 成胶强度达到最大, 成胶时间最短。如表 1 所示, 弱凝胶体系矿化度为  $2 \times 10^4 \sim 8 \times 10^4$  mg/L 时, 老化 90 d 后其强度基本保持不变; 其矿化度高于  $8 \times 10^4$  mg/L 时, 凝胶强度能达到 F 级, 老化

60 d 后开始脱水。表明该体系具有优异的抗盐性, 适用于高盐油藏。



1—矿化度为  $2 \times 10^4$  mg/L; 2—矿化度为  $4 \times 10^4$  mg/L; 3—矿化度为  $8 \times 10^4$  mg/L; 4—矿化度为  $12 \times 10^4$  mg/L; 5—矿化度为  $16 \times 10^4$  mg/L; 6—矿化度为  $20 \times 10^4$  mg/L

图 4 矿化度对成胶性能的影响

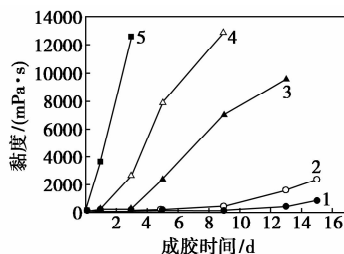
表 1 在不同矿化度下凝胶体系成胶性能

矿化度/ ( $\times 10^4$ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0 d	1 d	3 d	5 d	10 d	13 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d	90 d
2.00	A	A	A	A	C	E	F	F	F	F	F	F
4.00	A	A	A	B	D	E	F	F	F	F	F	F
8.00	A	A	B	C	D	F	F+	F	F	F	F	F
12.00	A	A	B	D	E	F	F	F	F	F	de	—
16.00	A	A	B	C	E	F	F	F	F	E	de	—
20.00	A	A	B	B	D	F	F	F	F	E	de	—

注: 聚合物质量浓度为 2 000 mg/L, 交联剂质量分数为 0.6%, 所有的样在 80℃ 下测试, de 表示凝胶脱水。

### 2.4 温度的影响

温度对成胶性能的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着温度的升高, 弱凝胶体系成胶速度加快, 成胶强度增强。在 60℃ 和 70℃ 时, 弱凝胶体系成胶缓慢; 在 80℃ 和 90℃ 时, 该体系形成强度高、稳定性好的胶体; 在 100℃ 时, 弱凝胶体系快速成胶, 且在 3 d 后开始脱水, 强度下降。随着温度的升高, 交联分子的热运动加剧, 交联剂分子可以吸收更多的能量成为活化分子, 更容易形成连续性强的三维网状结构<sup>[10]</sup>。但温度过高将导致弱凝胶过度交联



1—60℃; 2—70℃; 3—80℃; 4—90℃; 5—100℃

图 5 温度对成胶性能的影响



由表3可以看出,聚合物质量浓度高于2 000 mg/L,弱凝胶体系具有较好的稳定性。增加交联剂质量分数,意味着增加凝胶的强度,但当交联剂质量分数超过0.8%时,交联剂与聚合物过度交联而引起凝胶脱水。聚合物质量浓度为2 250 mg/L时,老化60 d开始脱水。聚合物质量浓度为2 000 mg/L,交联剂质量分数为0.4%~0.6%时,老化90 d后,凝胶强度仍然保持在E级、F级。说明该体系长期稳定性较好。

## 2.7 SEM表征结果

弱凝胶电镜扫描结果如图8所示。由图8(a)中可以看出,聚合物分子在水溶液中通过缔合作用形成了连续致密的枝状空间网络结构;由图8(b)可以看出,聚合物缔合形成的主干之间通过细小致密的丝状物交错连接。由图8(c)、图8(d)可以看出,凝胶体系的结构相比聚合物体系发生了明显的变化,聚合物体系的骨架相对更细,凝胶体系的骨架结构更粗,且网状结构更加立体。在图8(d)中,在网络结构的表面上附着一些凸起的盐类晶体,这是由于聚合物链上的基团分别通过与盐的络合作用和水的溶剂作用,将原先自由水变为束缚水,使其微观结构更加牢靠,增强了胶体的抗盐性。因此,该结构使得弱凝胶体系比聚合物具有更好的热盐稳定性。

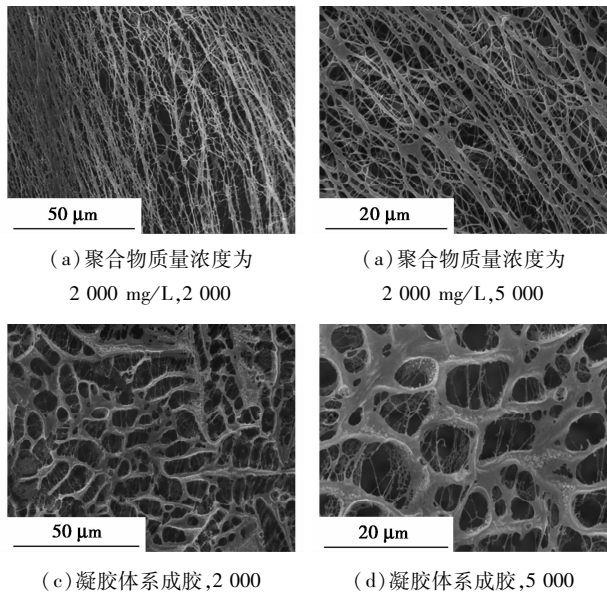


图8 弱凝胶电镜扫描图

## 3 结论

(1)双尾型疏水缔合聚合物酚醛弱凝胶成胶时间控制在1~6 d,成交时间易控,能满足不同段塞的需求。

(2)聚合物质量浓度和交联剂质量分数对凝胶体系的成胶时间和成胶强度有明显的影响,浓度过高或过低都对凝胶体系成胶不利。聚合物质量浓度为1 500~2 000 mg/L和交联剂质量分数为0.6%~0.8%时即合适又经济,可在80℃下老化90 d不脱水。

(3)双尾型疏水缔合聚合物弱凝胶具有较好的耐温抗盐性。能够应用于温度为80~90℃,矿化度为 $8 \times 10^4$  mg/L的油藏。

(4)经多孔介质剪切后的双尾型疏水缔合聚合物弱凝胶成胶时间会延缓,但具有较好的抗剪切稳定性。

(5)SEM扫描表明,弱凝胶体系形成了致密的空间网络结构,使得凝胶体系比聚合物具有更好的抗温耐盐性。

## 参考文献

- [1] 陈铁龙. 石油开采. 弱凝胶调驱提高采收率技术[M]. 北京:石油工业出版社,2006.
- [2] 闫霜,杨隼,高玉军,等. 一种聚合物弱凝胶深部调剖剂的研究[J]. 应用化工,2014(05):905-908.
- [3] Jin F, Yuan C, Pu W, *et al.* Investigation on gelation process and microstructure for partially hydrolyzed polyacrylic amide (HPAM)-Cr(III) acetate-methanal compound crosslinked weak gel[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2015, 73(1):181-191.
- [4] Jia H, Zhao J, Jin F, *et al.* New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38):12155-12166.
- [5] Sengupta B, Sharma V P, Udayabhanu G. Gelation studies of an organically cross-linked polyacrylamide water shut-off gel system at different temperatures and pH[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012, 81:145-150.
- [6] 沈伟成,贾大雷,陶亚婵. 高温油藏弱凝胶深部调驱技术室内研究[J]. 石油天然气学报,2009(04):136-138.
- [7] 姜峰. 耐温抗盐疏水缔合聚合物的合成及驱油性能评价[D]. 成都:西南石油大学,2015.
- [8] 郭拥军,张新民,冯如森,等. 抗温疏水缔合聚合物弱凝胶调驱剂室内研究[J]. 油田化学,2007(04):344-346.
- [9] 李华斌,赵化廷,赵普春,等. 中原高温高盐油藏疏水缔合聚合物凝胶调剖剂研究[J]. 油田化学,2006,23(1):50-53.
- [10] Yadav U S, Mahto V. Investigating the effect of several parameters on the gelation behavior of partially hydrolyzed polyacrylamide-hexamine-hydroquinone gels[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(28):9532-9537.
- [11] Jia H, Pu W, Zhao J, *et al.* Experimental investigation of the novel phenol-formaldehyde cross-linking HPAM gel system; based on the secondary cross-linking method of organic cross-linkers and its gelation performance study after flowing through porous media[J]. Energy & Fuels, 2011, 25(2):727-736. ■