

颗粒体膨型耐温耐盐堵漏剂的研究

郭丽梅¹, 高小强^{1,3*}, 陈曦², 管保山³, 刘萍³

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457; 2. 天津现代职业技术学院, 天津 300350; 3. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘要:合成了一种耐高温高矿化度的聚合物凝胶堵剂,以聚乙二醇(PEG-8000)为互穿剂,二乙二醇二乙烯基醚为交联剂,探讨了单体比例、单体浓度、PEG加量及交联剂用量对凝胶性能的影响。通过质构仪、FT-IR、SEM及TGA进行了压缩强度测定及结构表征,优化了携带液体系,采用岩心渗透率测试仪考察了凝胶的封堵性能。结果表明,该堵剂在160℃高温油浴中放置40 d,凝胶强度及吸水率较好,在25%模拟地下水中吸水倍率为10 g/g左右,凝胶耐温耐盐性能良好,凝胶在携带液中膨胀较小,岩芯实验测定封堵率为95%以上,突破压力大于2 MPa。

关键词:吸水凝胶;吸水倍率;耐温;耐盐

中图分类号:TE358.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0100-04

Study on grain swelling plugging agents with high temperature and salt tolerance

GUO Li-mei¹, GAO Xiao-qiang^{1,3*}, CHEN Xi², GUAN Bao-shan³, LIU Ping³

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Modern Vocational Technical College, Tianjin 300350, China;

3. Langfang Branch of PetroChina Exploration and Development Research Institute, Langfang 065007, China)

Abstract: A new polymer gel plugging agent with high-temperature and salt resistance is successfully synthesized with polyethylene glycol (PEG-8000) as interpenetrating agent and diethylene glycol divinyl ether as crosslinking agent. The influences of monomer ratio, the monomer concentration, PEG dosage and crosslinking agent are discussed. Texture analyzer, FT-IR, SEM and TGA are applied to characterize the compressive strength and structure of the obtained plugging agent. The carrier fluid system is also optimized. The plugging performance of the gel is investigated by core permeability tester. The results show that good gel strength and water absorption properties can be achieved in the oil bath at 160℃ for 40 days. In the simulated underground water with 25% salt, the water absorption rate is approximately 10 g/g. At the same time, the gel has good salt tolerance. In the core experiment, the plugging rate is over 95% with breakthrough pressure above 2 MPa.

Key words: absorbent gel; absorption rate; temperature resistance; salt tolerance

油井出水是目前油田开发中存在的一个普遍问题,由于油藏的非均质性和复杂的油水关系造成注水沿井间的高渗透层或裂缝突进和指进,降低了注入水的波及系数,造成中、低渗透层动用程度较低或根本未动用^[1-3]。塔里木多数油田和区块的采油条件比较苛刻,温度高达120~160℃,矿化度在 $20 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ mg/L,尤其是钙镁离子质量浓度高达5 000 mg/L^[4-7]。因此,寻找适合的堵剂对提高采收率具有一定的现实意义。

笔者选用AMPS和SSS为主要聚合单体,二乙二醇二乙烯基醚作为交联剂,醚键的耐温性能好,乙氧基极性不强,不用乳化剂能够和单体很好相容。选用英国XTPlus质构仪进行凝胶强度测定,具有精确度高,测量方便的特点^[8],并通过岩心渗透率测试仪进行封堵物模实验。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),河南省

辉县振兴化工厂生产;聚乙二醇(PEG-8000),天津可帮化工生产;对苯乙烯磺酸钠(SSS),天津乐泰化工生产;二乙二醇二乙烯基醚,湖北新星新材料有限公司生产。质构仪,英国StableMicroSystem公司生产;热重分析仪,Q50型,美国TA公司生产;6100型岩心渗透率测试仪,美国Chandler公司生产。

1.2 凝胶的制备

将定量的AMPS加入到装有蒸馏水的烧杯中使其完全溶解,用氢氧化钠溶液调节体系pH,在加热及搅拌状态下加入PEG、SSS、膨润土使其分散均匀,最后依次加入二乙二醇二乙烯基醚、过硫酸钾和无水亚硫酸钠。待体系拉丝后停止搅拌密封,在65℃下反应4 h后,剪切造粒,在鼓风干燥箱中烘干至恒重备用。

1.3 凝胶强度的测定

用自制装置将凝胶制成10 mm×12 mm的圆柱体,用模拟水浸泡48 h,采用质构仪进行压缩强度测定,测前速度为1 mm/s,测中和测后速度为0.5 mm/s,

压缩形变量为50%,每个样品均平行测定3次,然后取其平均值,根据压缩形变的力来表征凝胶强度。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对凝胶性能的影响

2.1.1 单体质量分数的影响

通过改变单体质量分数来考察凝胶性能,结果如表1所示。

表1 单体质量分数对凝胶性能的影响

单体质量分数/%	凝胶状态	凝胶强度/N	吸水率/(g·g ⁻¹)
20	凝胶很软、半成型	—	—
25	凝胶较软、韧性好	3.6	11.52
30	凝胶稍软、韧性好	8.9	15.60
35	凝胶硬、强度好	10.2	12.15

当单体质量分数太低时,溶液中活性中心少,交联度低,无法形成有效的交联网络结构。当单体质量分数过高时,反应过快,分子间链转移和链终止的速率增加,导致吸水倍率的下降。

2.1.2 单体配比的影响

SSS单体刚性好,高温下稳定堵水长效性好,但由于含有苯环,乙烯基双键的聚合活性降低,聚合难度大。取不同质量比的AMPS与SSS来考察其对凝胶性能的影响,结果如表2所示。

表2 不同配比条件下凝胶性能

m(AMPS):m(SSS)	强度/N	吸水率/(g·g ⁻¹)	拉丝时间/min
1:1	5.95	10.02	94
6:4	6.43	12.48	85
7:3	6.63	14.15	74
8:2	6.99	13.50	70

由表2可以看出,当SSS质量分数为30%时,吸水率最大,并且强度适中,拉丝所需时间较少。随SSS量的增多拉丝时间变长,这是因为磺酸基对苯环具有吸电作用,苯环上的电子向磺酸基转移,苯环上电子云密度降低,导致SSS聚合反应不易进行。

2.1.3 聚乙二醇质量分数对凝胶的影响

聚乙二醇作为增韧补强添加剂,实现各组分之间的协同与互补,具有良好的水溶性^[10];聚乙二醇结构中的非离子型亲水基团提高了凝胶的耐盐性能。PEG与单体通过氢键和物理缠绕作用形成界面互穿结构,因此在制备水凝胶方面得到了广泛地应用^[11]。聚乙二醇质量分数对凝胶性能的影响如图1所示。

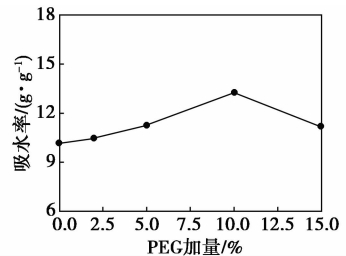


图1 聚乙二醇质量分数对凝胶性能的影响

由于聚乙二醇能与水溶性聚合物借助分子间氢键形成网络互穿结构,提高了凝胶的吸水倍率;PEG是线性结构,空间锁水能力较差,选择聚乙二醇的质量分数为10%。

2.1.4 交联剂质量分数对凝胶性能的影响

采用二乙二醇二乙烯基醚为交联剂,考察其质量分数与凝胶性能的关系,结果如图2所示。

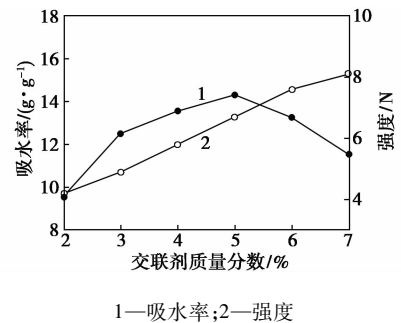


图2 交联剂质量分数对凝胶性能的影响

由图2可知,当交联剂质量分数较低时,凝胶有吸水能力但空间没有有效支撑,锁水能力低,凝胶强度低;随着交联剂质量分数的增加,锁水能力增加,凝胶强度增大,当交联剂质量分数继续增加时,交联点间的链段变小,网络空间减小,溶胀能力变差,水从凝胶表面进入其内部变得困难,吸水率降低。

2.2 凝胶的性能测定

2.2.1 凝胶的耐温性能

将烘干后的凝胶放入装有模拟地层水的耐温、耐压玻璃钢管中,选用160℃高温油浴,梯度升温80→120→140→160℃,把高温烘干后凝胶放入10%模拟地层水中,测定复膨情况。结果如表3所示。

由表3可知,120℃吸水倍率高于80、140℃的吸水倍率,原因是随温度的升高和时间的延长,高温下交联剂醚键部分被氧化,致使吸水倍率增大。140℃时,随着温度升高,部分溶胀动力被用于克服凝胶表面的外加压力,160℃时在连续高温作用下AMPS、PEG部分支链发生断裂,变成可溶性组分进入水中,凝胶吸水率下降。

表 3 不同温度下凝胶性能

温度/°C	时间/d	吸水率/(g·g ⁻¹)	复膨率/%
80	5	11.65	90
	15	12.75	87
	30	13.77	87
120	5	12.85	89
	15	13.71	86
	30	16.57	84
140	5	11.45	86
	15	12.11	84
	30	12.56	80
160	5	7.67	83
	15	6.57	81
	30	6.36	78

将干燥后的凝胶通过 TAQ50 型热重分析仪进行分析,升温速率为 10°C/min,温度范围为 60 ~ 600°C,测定曲线如图 3 所示。

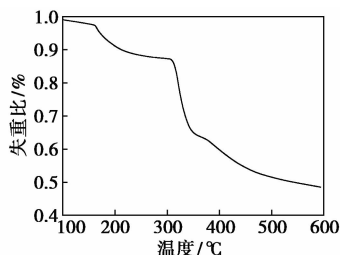


图 3 凝胶的热重分析曲线

从图 3 可以看出,凝胶从 166.4°C 开始分解,其最大分解速率发生在 321.3°C; 161.4°C 之前失重 3% 左右,此过程失去的是干燥不彻底残余的自由水,在 166.4 ~ 321.3°C 失重 17.7%,此过程是由共聚合物中聚乙二醇及部分支链的分解造成的,当温度达到 354.6°C 时失重为 35% 左右,聚合物主链开始分解。由以上数据可以得出,产品具有较好的热稳定性。

2.2.2 凝胶的耐盐性能

在 5% ~ 25% 的地层模拟水中,80°C 条件下浸泡 48 h,测定凝胶的吸水倍率。如图 4 所示。

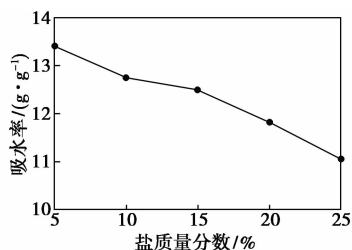


图 4 盐质量分数对凝胶吸水率的影响

由图 4 可以看出,当水溶液中离子质量分数增加时,网络结构内外离子浓度差减小,渗透压下降,吸水能力降低。随矿化度的升高,凝胶的吸水率仍能保持在 10 倍以上,说明凝胶的耐盐性能很好。

2.3 红外光谱分析

聚合物凝胶的 FT-IR 谱图如图 5 所示。

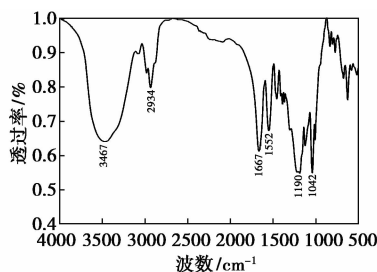
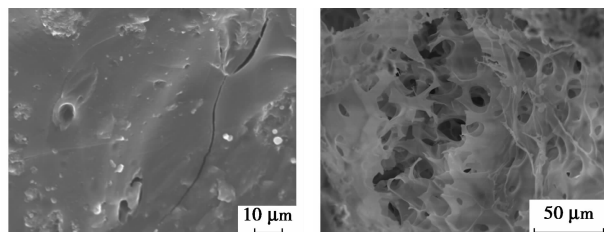


图 5 聚合物凝胶的 FT-IR 谱图

从图 5 中可以看出,1 042 cm⁻¹ 是磺酸基中 S=O 键的伸缩振动吸收峰,1 190 cm⁻¹ 是 C—O—C 键伸缩振动吸收峰,1 552 cm⁻¹ 是苯环的特殊吸收峰,1 667 cm⁻¹ 是酰胺键中 C=O 的伸缩振动吸收峰,3 467 cm⁻¹ 是聚乙二醇中—OH 的振动吸收峰。凝胶红外光谱图中包含了单体中的特征吸收峰:磺酸基团、苯环、酰胺键等,并且在 1 695 ~ 1 630 cm⁻¹ 处未见 C=C 的特征吸收峰,表明单体原料充分地进行了聚合反应。

2.4 表面形貌表征

将干燥后的凝胶与吸水后的凝胶分别进行扫描电镜分析,观察凝胶吸水前后结构变化,结果如图 6 所示。



(a) 吸水前

(b) 吸水后

图 6 凝胶吸水前后 SEM 图

由图 6 可以看出,吸水前凝胶表面光滑,无明显皱折;吸水后凝胶表面有大量的三维网络孔隙和沟壑,凝胶具有良好吸水性能。

2.5 凝胶携带体系的研究

堵剂主要用于地层堵水,需要在注入过程中体积膨胀很小或不膨胀,达到目的层后快速膨胀。因此,寻求经济、安全的携带介质对降低采油成本具有现实意义。

取甘油、乙二醇、乙醇、OP-10 为携带介质分别测定吸水率,结果如表 4 所示。

表 4 不同携带介质吸水率

介质	甘油	乙醇	乙二醇	OP-10
时间/h	4	4	4	4
吸水率/(g·g ⁻¹)	3.37	未膨	27.65	1.45

由表 4 可知,凝胶在乙二醇溶液中膨胀较大,不适合作为携带介质,甘油、乙醇、OP-10 膨胀很小或不膨胀,符合使用要求,考虑到施工过程中携带介质的用量大,选择成本较低的甘油及乙醇复配作为凝胶的携带介质,不同配比随浸泡时间的膨胀率变化情况如表 5 所示。

表 5 不同质量配比随时间变化的吸水率情况

m(甘油):m(乙醇)	时间/h	膨胀率/(g·g ⁻¹)
3.5:6.5	2	1.12
	4	1.43
	6	1.67
	8	2.10
4:6	2	1.46
	4	1.85
	6	1.92
	8	2.82

由表 5 可以看出,不同配比下,随着时间的增加,膨胀倍数略有增大,且 2 组配比条件下,膨胀倍数相差不大,考虑到乙醇的沸点低,选取质量比为 4:6。同时携带液黏度随甘油比例增多而增大,更有利于颗粒的悬浮。

2.6 岩心封堵模拟实验

实验仪器是美国 Chandler 公司生产的 6100 型地层响应分析仪(岩心渗透率测试仪),真实地模拟地层中各种流体或人为注入的处理液对储层或岩心样品的影响。

2.6.1 渗透率及封堵率公式

根据达西定律,岩心的渗透率为:

$$K = Q\mu L / A\Delta P \quad (1)$$

式中, Q 为通过岩芯的流量, m³/s; ΔP 为岩芯两端的压差, MPa; L 为岩芯的长度, m; μ 为流体黏度, mPa·s; K 为岩芯渗透率, μm^2 (达西)。

封堵率为:

$$\eta = [(K_{w1} - K_{w2}) / K_{w1}] \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为封堵率; K_{w1} 为封堵前水测渗透率, μm^2 ; K_{w2} 为封堵后水测渗透率, μm^2 。

2.6.2 模拟实验

岩芯经干燥、称重、抽空、饱和地层水后,将岩芯装入岩心渗透率测试仪中,先以恒流模式注水,出口端出水后,采用恒压注水,到压力、渗透率平稳(允许浮动范围为 2%) 为止,测得初始渗透率。注入颗粒堵剂液,当注液体积达到 2 PV 时,停止注入颗粒堵剂。然后正向注入 2 PV 体积清水,观察压力上升情况,当流出液达到 2 PV 体积时,停止驱替注水,升温至 75℃,封闭等待膨胀时间为 4 h。开泵开阀冲洗,正向注水驱替,记录不同时间的压力,测定凝胶的突破压力、耐冲刷能力及封堵后渗透率。岩芯封堵实验结果及凝胶耐冲刷实验结果分别如表 6 及图 7 所示。

表 6 岩芯封堵实验结果

岩芯	堵前渗透率/mD	堵后渗透率/mD	封堵率/%	突破压力/MPa
1	45.20	0.35	99.23	2.18
2	156.00	0.67	99.61	2.56

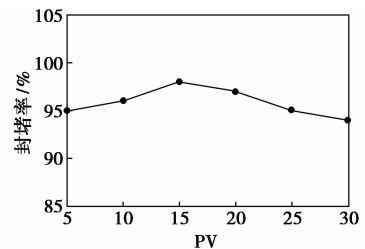


图 7 凝胶耐冲刷实验结果

由表 6 及图 7 可以得出,凝胶在中低渗透率岩芯中封堵率都在 98% 以上,凝胶具有较好的封堵效果。通过 30 PV 冲刷后封堵率仍然保持在 94% 左右,这表明凝胶与岩石表面的滞留和吸附的能力较好,封堵后效果比较稳定,合成的堵剂具有良好的封堵和耐冲刷性能。在凝胶吸水膨胀过程中,凝胶不一定处于孔道的最佳位置,有的可能需要一段时间的运移才能形成合适、有效的封堵,所以,岩芯流动实验时,由于凝胶具有变形虫的特性,到达一定压力后,凝胶还会运移,会导致压力有所波动。

3 结论

(1) 合成了半互穿网络水凝胶,当单体质量分数为 30%, AMPS、互穿剂、膨润土、交联剂、引发剂分别占单体的 70%、10%、10%、5%、1% 时,合成的凝胶性能最佳。

(2) 凝胶在 160℃ 高温及 25% 模拟地层水条件下,吸水率和强度均符合要求,热重分析曲线表明,

(下转第 105 页)

讨论了激活剂离子的浓度对发光性能的影响。

1 实验

1.1 主要药品及仪器

实验药品: Sr(NO₃)₂ (A. R.)、Ca(NO₃)₂ (A. R.)、Na₂WO₄ (A. R.)、Eu₂O₃ (99.99%)、Sm₂O₃ (99.99%)、硝酸(A. R.)。

采用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪对粉末样品进行物相分析,测试条件为 Cu 靶, K α 辐射,测量角度 2θ 为 15 ~ 70°, 管电压为 40 kV; 利用 FluoroMax-4 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱,发射和激发狭缝均为 5 nm; 利用日立公司生产的 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌。

1.2 实验方法

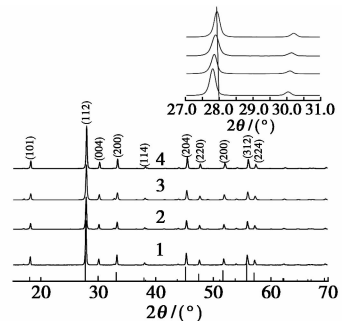
准确称量 Pr₂O₃, 将其溶于适量浓硝酸, 配制成一定浓度稀土离子的硝酸盐溶液。将 Na₂WO₄ (A. R.) 与 Sr₂(NO₃)₂ (A. R.) 准确称量, 用去离子水溶解, 配成一定浓度溶液, 然后将 Pr(NO₃)₃、Na₂WO₄ 与 Sr₂(NO₃)₂ 溶液按化学组成 SrWO₄: x Pr³⁺ (x 为 Pr³⁺ 的掺杂量, $0 \leq x \leq 9\%$) 准确移取混合, 在磁力搅拌器上进行搅拌, 混合均匀后静置 12 h, 得到白色沉淀物进行抽滤, 放入干燥箱中于 80°C 下烘干。最后将前驱物研磨后高温烧结 3 h, 得到粉末样品颗粒, 研磨后得到样品。

2 结果与讨论

2.1 Pr³⁺ 掺杂对 SrWO₄ 发光材料结构的影响

部分样品 SrWO₄: x Pr³⁺ ($x=0, 2\%, 7\%, 9\%$) 的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 未掺杂

Pr³⁺ 钨酸锶样品的所有衍射峰峰形与掺杂 Pr³⁺ 的 SrWO₄ 的荧光材料衍射峰峰形一致, 与标准卡片 PDF#08-0490 非常吻合, 表明 Pr³⁺ 离子的掺入并未改变基质的结构, 制备的样品晶型较好, 物相单一。所有样品的最强衍射主峰均在 $2\theta = 27.8^\circ$ 左右, 对应于 (112) 晶面, 说明合成的样品为四方晶系的白钨矿结构 ($a = b = 5.1468 \text{ \AA}$, $c = 11.951 \text{ \AA}$), 空间点群 $I4_1/a(88)$ 。其余衍射峰分别对应 (101)、(112)、(004)、(200)、(114)、(204)、(220)、(116)、(312) 和 (224) 晶面。图 1 内插图中发现衍射峰均向大角度方向发生了轻微的偏移, 这主要是因为随着掺杂摩尔分数的增加, $R_{Pr^{3+}}$ 与 $R_{Sr^{2+}}$ 相近, 高浓度的 Pr³⁺ 进入晶格代替了 Sr²⁺ 的格位, 导致晶格发生畸变。



1— $x=0$; 2— $x=2\%$; 3— $x=7\%$; 4— $x=10\%$

图 1 样品 SrWO₄: x Pr³⁺ 的 XRD 图

不同 Pr³⁺ 掺杂摩尔分数的 SrWO₄ 荧光材料的平均晶粒尺寸及晶格常数如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 随着 Pr³⁺ 掺入量的增加, 晶格常数逐渐减小, 掺入量越大, 降低程度越大, 为高摩尔分数的 Pr³⁺ 替代 Sr²⁺ 导致晶格发生畸变的缘故。根据 Scherrer 公式可以计算出晶粒的粒径约为 37 nm, Pr³⁺ 掺杂并未影响样品晶粒尺寸。

(上接第 103 页)

在 321°C 时凝胶侧链开始断裂, 说明凝胶的耐温、耐盐性能良好。

(3) 封堵实验表明, 凝胶在中、低渗透岩芯中具有良好的封堵及耐冲刷性能。

参考文献

- [1] 方道斌, 郭睿威, 哈润华, 等. 丙烯酸酯聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 351.
- [2] Kabir A H. Chemical water & gas shutoff technology-an overview: SPE, 72119[P]. 2001-04-06.
- [3] 周明, 冯积累, 江同文, 等. 塔里木油田高温高矿化度油藏三次采油初步研究[J]. 新疆石油地质, 2010, (2): 163-166.
- [4] 邵水源, 涂亮亮. 复合型耐盐高吸水性凝胶的制备[J]. 化工新型材料, 2009, (5): 22-24.

- [5] 秦涛, 李海营, 杜永慧, 等. 油井高温抗盐化学堵剂的研究与应用[J]. 钻采工艺, 2003, 12(2): 86-89.
- [6] 曲萍萍, 张子麟. 新型水玻璃堵水剂研究与应用[J]. 石油地质与工程, 2009, 23(16): 113-116.
- [7] 周承强, 马骊军, 康雪, 等. 耐温耐盐 SSS/AMPS/膨润土吸水凝胶的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2013, (5): 105-108.
- [8] 吴伟都, 施文荣, 王雅琼, 等. 质构仪穿透法测定结冷胶凝胶特性[J]. 粮食与食品工业, 2010, (5): 55-57.
- [9] Peppas N A, Franson N M. The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional solute release mechanisms in swellable polymers[J]. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1983, 21(6): 983-997.
- [10] 李彪. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)/聚丙烯酰胺互穿网络水凝胶的制备及性能[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [11] 乔从德. 聚乙二醇基智能水凝胶的研究进展[J]. 高分子通报, 2010, (3): 23-30. ■