**修改说明**

**审稿人评审意见（一）：**

本文可以在本刊发表，理由是：（1）立意比较新颖，过去都是氧化剂、生物酶、潜在酸等降解聚合物冻胶，本文提出了一种低温活化过硫酸盐降解聚合物冻胶，有一定的创新性；（2）探讨了降解机理，评价了PDS浓度、TA浓度、温度对降解的影响，考察了PDS/TA体系的腐蚀性；（3）最后与常规降解剂进行了对比评价。有一定的理论价值和学术价值。

**建议在如下方面修改：（1）引言部分要加入国内外文献调研内容，重点是国内有哪些人在开展这方面的研究，做了什么实验？取得什么结果？存在的主要问题是什么？本文的优势在哪儿？**

答：已经进行了修改和完善，如增加了文献调研与文献标注，并在正文中以红色字体突出显示。

**（2）添加现场应用案例分析。**

答：本文仅仅是室内实验研究，文章题目也是“XXXX实验研究”。由于疫情原因，尚未进行现场试验。

**审稿人评审意见（二）**

**（1）请在实验方法中增加TA制备；**

答：已补充“1.2.1 活化剂TA的制备”， 并在正文中以红色字体突出显示。

**（2）如何以冻胶体积表征聚合物冻胶的降解率？**

答：已在实验方法中进行完善，并在正文中以红色字体突出显示。

**3、请阐明TA/PDS低温活化机理**

答：已增加了低温活化机理的相关内容，并在正文中以红色字体突出显示。即：TA/PDS低温活化、快速降解聚合物冻胶的机理为：低温下，TA能提供PDS产生强氧化物质所需的能量，使PDS分解产生降解聚合物冻胶的主要活性自由基—超氧阴离子自由基（O2·-）。当PDS浓度增加时，TA/PDS对聚合物的降解率增加，且TA对PDS的活化作用存在一个最佳值，在其它条件固定的情况下，温度升高能促进TA/PDS低温降解聚合物冻胶。

低温活化过硫酸盐降解聚合物冻胶实验研究[[1]](#footnote-1)

朱建军1 卢小娟1 丁名臣2 王伟琳1 王业飞2

（1. 胜利油田东胜精攻石油开发集团股份有限公司**，**山东 东营 257051；2. 中国石油大学（华东）石油工程学院 山东青岛 266580）

**摘要：**温度是影响聚合物冻胶降解的关键因素。针对低温油藏中聚合物冻胶引起的堵塞，提出使用过硫酸盐为氧化降解剂，通过低温活化的方法提高过硫酸盐的氧化性。首先利用自由基淬灭实验和自由基测试，确定了TA活化过硫酸盐降解聚合物机理；其次，研究了不同温度下活化体系中过硫酸盐浓度、TA浓度、地层水中阴离子等对降解聚合物冻胶的影响，优化了活化体系的配方，并评价了该体系的腐蚀性。结果表明，35℃时，TA活化过硫酸盐体系能够快速降解聚合物冻胶，形成的超氧阴离子自由基是降解冻胶的主要活性自由基。随着过硫酸盐浓度增加，降解率增大，但TA的浓度存在最佳值，而温度升高可以加快冻胶降解。和常规解堵剂相比，TA活化过硫酸盐能快速降解聚合物冻胶，且腐蚀性小。低温下，该体系比其他常规聚合物驱油藏解堵剂有更好的降解效果。

**关键词：过硫酸盐；活化；低温；聚合物冻胶；超氧自由基**

**Study on low temperature degradation of HPAM gel by activation of persulfate**

ZHU Jianjun1, LU Xiaojuan1,DING Mingchen2, WANG Weilin1, WANG Yefei2

(*1. Dongsheng Jinggong Petroleum Development Group Co．，Ltd．，Shengli Oil Field，Dongying 257051，China;* 2. *School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong, 266580, China*)

**Abstract:** Temperature is a key factor limiting the degradation of polymer gel. Aiming at the blockage caused by polymer gel in low temperature reservoirs, the system of TA activated persulfate was proposed to use as a plugging remover to degrade polymer gel in this work. First, the quenching experiment and the radical test were used to determine the mechanism to degrade the polymer; the second was to study the effect of persulfate concentration, TA concentration, temperature and anions in formation water on the degradation, and the optimal reaction concentration was selected according to the change of polymer gel’s degradation efficiency and the corrosion with the concentration; Finally, the degradation effect of the system was compared with the conventional polymer plugging removers. The results showed that TA activated persulfate can rapidly degrade the polymer gel at 35 ℃, and the superoxide anion radicals are the main active radicals in degradation reaction. Compared with other polymer plugging removers, the said system of TA activated persulfate could rapidly degrade polymer gel with mild corrosion in the low temperature reservoir.

**Keywords:** persulfate; Activation; Low temperature; Polymer gel; Superoxide radical

油藏的强非均质性会严重影响注水开发效果，由于层间和层内渗透率相差大，在注水过程中容易发生高渗透层突进的现象，低渗透储层难以被动用。调剖堵水措施是油田稳油控水和提高采收率的重要技术手段，其中弱凝胶深部调驱是改善井组开发效果常用的措施[1-3]。随着聚合物冻胶调剖堵水的广泛应用，由此也产生了聚合物冻胶造成的储层堵塞问题。在低温油藏中，常用的铬冻胶弱凝胶体系封堵性好，但是产生地层堵塞也很难解除[4-6]。目前，针对这类由聚合物冻胶造成的堵塞，应用最广泛且有效的解堵剂是强氧化剂体系[7-11]。例如，过氧化物、次氯酸盐和过硫酸盐等。过硫酸盐作为解堵剂相比于其他氧化剂有很多优点，其在室温下比较稳定，易溶于水且不会对环境产生污染，在一定温度条件下，能自发释放出活性自由基，攻击大分子聚合物的主链使之断裂为小分子从而解除聚合物冻胶堵塞。

在低温油藏中，过硫酸盐释放活性自由基的速度大大降低，其降解聚合物的能力也会受到限制。因此，可采用活化剂活化过硫酸盐释放自由基以克服温度的影响，氧化断裂聚合物碳碳键，使形成网状分子结构的聚合物冻胶降解，从而达到解堵的目的。目前聚驱油藏解堵剂主要是使用还原剂、金属离子或螯合态的金属离子活化过硫酸盐降解聚合物[9]。过硫酸盐主要包括过一硫酸盐（peroxymonosulfate，PDS）和过二硫酸盐（persulfate，PDS）。PDS（2KHSO5·KHSO4·K2SO4）中的过硫酸氢钾（KHSO5）是一种分子结构不对称的过氧化物，比PDS（Na2S2O8、（NH4）2S2O8）的活性更高，更容易被激发和活化，且活化能产生具有强氧化性的自由基[12-13]。

国内外学者对过硫酸盐低温降解聚合物进行了相关研究。如国内学者付美龙等人研究了1种复配解堵剂，破胶效果达到98%，但适用温度不够低[8]；Gao等人研究了一种新的解堵剂配方，该配方对凝胶的解堵率达到90%以上，但是经济成本较高[10]；曹正权等人研究了一种粒状解堵剂，解堵效果良好，但复配组分多，低温下解堵效果不佳[11]。Qi等人研究了一种新的过氧单硫酸盐解堵剂激活方法，该方法能在pH为中性条件下降解聚合物，尤其适用于碱性条件，但对矿化度的适用边界不明确[12]；薛玉莹制备了一系列可以和过硫酸盐低温协同降解油田高聚物的催化剂，降解率达到85-90%，但是催化剂加量较大，反应时间较短，不利于油田施工[13]。国外学者Ghanbari等人阐述了过硫酸盐低温降解聚合物的机理和进展，但针对性不明确[14]。；鉴于此，本文研究了一种低温高效、成本低且腐蚀性小的活化过硫酸盐降解聚合物的药剂（TA），该药剂相对于其它常规活化过硫酸盐方法，同等情况下，对聚合物具有更好的降解效果。

本文利用自制的活化剂TA，活化过硫酸盐来降解聚合物冻胶，以明确该体系作为低温聚合物油藏解堵剂的潜力，并根据自由基淬灭实验和自由基检测，分析TA活化过硫酸盐降解聚合物的机理；然后通过单因素变量实验研究不同温度下，过硫酸盐浓度、TA浓度和地层水中阴离子对降解效果的影响；最后对比不同聚合物降解剂对聚合物冻胶的降解效果及腐蚀性。

**1实验方法**

**1.1实验药品和仪器**

部分水解聚丙烯酰胺HPAM（相对分子质量为2500×104，法国爱森公司）；亚氨基二琥珀酸四钠（IDS），过硫酸钠（PDS），重铬酸钾，水合硫酸铜，无水亚硫酸钠，无水碳酸钠，甲醇，叔丁醇，对苯醌，七水合硫酸亚铁，柠檬酸钠。上述低分子化合物均由国药集团化学药剂有限公司提供。

电子天平（梅特勒—托利多仪器（上海）有限公司）；HJ-6磁力搅拌器（巩义市予华仪器有限责任公司）；精密鼓风干燥恒温箱（施都凯仪器设备（上海）有限公司）；电子顺磁共振波谱仪（Bruker A300）；玻璃仪器等。

**1.2实验方法**

1.2.1 活化剂TA的制备

称取0.1mol水合硫酸铜放入烧杯中，加入500mL 蒸馏水，然后加入0.4mol亚氨基二琥珀酸四钠，搅拌均匀后静置24 h；再加入10%碳酸钠溶液调节pH值至12，静置过夜即成为TA原液。按TA原液作为计量药剂，进行下述破胶与相关试验

1.2.2铬冻胶的制备

将部分水解聚丙烯酰胺溶液、铬交联剂（由重铬酸钾和无水亚硫酸钠混合而成）溶液和适量水混合均匀后移入安瓿瓶中，封口后置于60℃恒温烘箱中48h配制成聚合物铬冻胶（2000mg/L HPAM+1200mg/L Cr（Ⅲ））。

1.2.3降解聚合物冻胶

配制一定浓度的TA/PDS溶液，按混合溶液与聚合物冻胶块体积比2:1加入到带刻度的具塞试管中，置于35℃恒温箱中恒温；每隔一段时间使用镊子取出冻胶块，观察具塞试管中液面的变化后即可计算出冻胶块的体积。放回冻胶块继续观察，直至实验结束。改变反应温度进行实验，同时研究不同TA浓度、PDS浓度、不同类型离子的影响，得到不同影响因素对冻胶的降解效果的影响。冻胶降解率根据下式计算：



式中*V*是一段时间后的冻胶体积，*V*0是初始冻胶体积。

不同体系中冻胶降解实验的过程同上所述。

1.2.4 自由基分析

为确定TA活化过硫酸盐降解冻胶的机理，在体系中加入自由基捕获剂，通过对冻胶降解的抑制程度判断自由基的贡献度。TA和PDS在体系中的浓度分别为0.10 mol/L和0.12 mol/L，在体系中，自由基捕获剂：氧化剂=10:1（摩尔浓度比）分别加入甲醇、叔丁醇和对苯醌淬灭自由基，观察冻胶的降解情况。

使用DMPO-甲醇作为自旋捕获剂，并通过电子顺磁共振波谱仪（EPR）检测自由基的产生。在TA/PDS溶液中移取100 ul的溶液，加入10 mg/L的DMPO-甲醇溶液，毛细吸管吸取混合后的溶液加入石英核磁管，在电子顺磁共振仪中进行测试。

1.2.5 腐蚀性评价

按照SY/T 5405-1996（酸化腐蚀抑制剂性能的测试方法和评估指标）中的方法，使用挂片失重法测定体系的腐蚀性，N80钢片腐蚀速率按照下式进行计算：



式中W1和W2分别是实验前后N80钢带的重量，S是N80钢带的表面积，t是反应时间。

**2 实验结果与分析**

**2.1 TA活化过硫酸钠降解聚合物冻胶**

35℃条件下，保持体系中的PDS和TA的浓度分别为0.10 mol/L和0.12 mol/L，对聚合物冻胶进行降解，结果如图1所示。



图1 聚合物冻胶在不同介质中的降解率

从图1中可以看出，单独的PDS降解聚合物冻胶的速率很慢，24h时的冻胶的降解率仅有20.1%。虽然PDS在水中时具有很强的氧化性，但在低温条件下（35℃），周围环境无法提供足够的PDS分解所需要的能量，释放自由基的速度缓慢甚至停止，因此冻胶降解率很低。当体系中PDS和TA共同存在时，聚合物冻胶的降解速率得到了大幅度的提高，16h内冻胶可以完全降解，说明TA对PDS的活化作用产生了能够快速降解聚合物冻胶的强氧化性物质。

**2.2 降解机理研究**

为判断降解聚合物冻胶的主要活性自由基[2]，在TA/PDS体系中加入不同的自由基捕获剂，选择不含α-H的甲醇（MeOH）作为SO4·-和HO·的共同自由基捕获剂，叔丁醇（TBA）作为HO·的捕获剂，对苯醌（BQ）作为O2·-的自由基捕获剂。与没有加入自由基捕获剂的空白组进行对照，实验结果如图2所示。



图2 自由基捕获剂对冻胶降解的影响

与不加自由基捕获剂相比，加入MeOH或TBA后冻胶的降解率仍在95%以上，淬灭SO4·-和HO·对降解冻胶几乎没有影响，说明TA/PDS体系中并未生成或只生成少量的SO4·-和HO·，SO4·-和HO·不是主要降解冻胶的自由基。而加入O2·-的淬灭剂BQ时，24h后冻胶的降解率比空白组冻胶的降解率降低了84.7%，表明O2·-是导致冻胶降解的主要自由基。同时通过EPR自由基检测（如图3所示），也验证了这一实验结果



图3 TA/PDS体系中自由基

**2.3 降解效果的影响因素**

TA活化PDS产生氧化性自由基受到反应物浓度、温度和阴离子的影响，因此从PDS浓度、TA浓度和温度对降解聚合冻胶的影响。

**2.3.1 PDS浓度的影响**

在实验2.1的基础上，固定TA的浓度为0.10mol/L，改变体系中PDS的浓度。PDS的浓度对冻胶降解效果的影响如图4所示。



图4 PDS浓度对冻胶降解效果的影响

如图4所示，当TA的浓度为0.10 mol/L时，随着PDS浓度从0.06mol/L增加至0.10mol/L，冻胶降解率从48.1%增加至100%。继续增大PDS浓度后，冻胶降解速率变化不大。因此，选择存在最佳PDS浓度为0.10mol/L。

**2.3.2 TA浓度的影响**

固定PDS的浓度为0.10mol/L，TA的浓度对冻胶的降解率的影响如图5所示。



图5 TA浓度对冻胶降解效果的影响

如图4所示，当PDS浓度一定时，TA存在最佳降解浓度。TA浓度在0.06至0.12mol/L范围内，24h冻胶降解率增大了41.1%，且降解速率也增大。而浓度继续增大至0.14mol/L时，冻胶降解过程受到抑制，降解率减小至94.1%。研究表明，过量的TA快速活化PDS释放出大量的活性自由基之间发生淬灭反应，冻胶降解速率变低，所以TA的浓度也不宜过大，应选择的浓度为0.12mol/L。

**2.3.3 温度的影响**

温度是影响聚合物冻胶降解的重要因素。因此考察温度对TA活化PDS降解冻胶的影响，实验结果如图6所示。



图6 温度对冻胶降解效果的影响

当PDS和TA浓度分别为0.10mol/L和0.12mol/L条件下，温度对聚合物冻胶降解效果的影响，如图6所示。随着温度升高，冻胶降解速率逐渐增大。25℃时，冻胶完全降解所需时间是24h。而当温度升高到55℃时，聚合物冻胶8h内就可以完全降解。这是因为升高温度加快分子的热运动，增加分子间的碰撞概率，从而有利于提高冻胶降解速率。另外在该体系浓度下，温度在25~55℃范围内，24h内冻胶都能被完全降解，说明储层温度在此范围内都可应用TA/PDS体系解除由聚合物冻胶造成的堵塞[15]。

**2.4 TA/PDS体系的腐蚀性**

按照《酸化作用缓蚀剂性能实验方法及评价指标》的标准，采用挂片失重法测定N80钢片在不同浓度TA/PDS体系中的腐蚀速率。PDS、TA浓度与腐蚀性、冻胶降解率的关系如图7和图8所示。



图7 PDS浓度对腐蚀性和降解效果的影响

Fig. 4 Effect of PDS concentration on corrosivity and HPAM degradation



图8 TA浓度对腐蚀性和降解效果的影响

如图7所示，N80钢片的腐蚀速率随PDS浓度的增加而增加。从6h时冻胶的降解率可以看出，随PDS浓度的增大，降解率先增大后减小。当浓度为0.10mol/L时，冻胶降解率达到最大，此时体系溶液的腐蚀性仍然较小。从图8可以看出，当PDS浓度一定时，随着TA浓度的增加，N80钢片的腐蚀速率快速减小。当TA浓度为0.10mol/L或0.12mol/L时，冻胶都能快速快降解。结合图7和图8，TA活化PDS产生的自由基对N80的腐蚀速率很低。因此，考虑选择PDS、TA的浓度分别为0.10mol/L和0.12mol/L，该体系能够较好的降解冻胶。且在不加缓蚀剂的条件下，N80钢片的腐蚀速率为1.115 g·m-2·h-1，满足油田对入井流体的要求。

**2.4 PDS/TA体系与常规类类似解堵体系对比**

目前常用于聚合物驱油藏的解堵剂主要有过硫酸盐/亚硫酸钠、过硫酸盐/金属离子和过硫酸盐/螯合金属离子等。TA/PDS低温活化、快速降解聚合物冻胶的机理为：TA能提供PDS产生强氧化物质所需的能量，使PDS分解产生降解聚合物冻胶的主要活性自由基—超氧阴离子自由基（O2·-）。当PDS浓度增加时，TA/PDS对聚合物的降解率增加，且TA对PDS的活化作用存在一个最佳值，在其它条件固定的情况下，温度升高能促进TA/PDS低温降解聚合物冻胶。比较TA/PDS与不同体系对冻胶在24h内的降解效果，结果见表1。可以看到，低温下（35℃），TA/PDS体系对于聚合物冻胶的降解效果明显优于其他体系。

表1 不同降解体系在24h内对聚合物冻胶的降解率

|  |  |
| --- | --- |
| 体系组成 | 降解率，% |
| 0.10mol/L PDS + 0.12mol/L Na2SO3 | 11.4 |
| 0.10mol/L PDS + 0.12mol/L FeSO4 | 43.6 |
| 0.10mol/L PDS + 0.06mol/L FeSO4 + 0.06mol/L 柠檬酸亚铁 | 50.3 |
| 0.10mol/LPDS + 0.12mol/L TA | 100.0 |

**3 结论**

（1）低温TA活化PDS体系能够快速降解聚合物冻胶，反映过程中起主要降解作用的是超氧自由基。

（2）35℃时，0.08mol/L的PDS和0.12mol/L的TA组成的体系，可在24h内完全降解聚合物冻胶，比常规使用的其他氧化性解堵剂降解效果都好，且腐蚀性低，满足油田对入井流体的要求，具备低温油藏聚合物解堵潜力。

**参考文献**

[1] 赵福麟. 油田化学(第2版)[M]. 东营: 中国石油大学出版社.

[2] 赵秀娟,陈铁龙,王传军. 一种低温铬冻胶堵剂的研制[J]. 油田化学(3):225-227.

[3] 熊生春, 王业飞, 何英, 等. 一种聚合物驱后深部调剖用HPAM/Cr3+冻胶体系[J]. 钻采工艺(6):107-109.

[4] Lockhart T P. Chemical properties of chromium/polyacrylamide gels[J]. SPE Advanced Technology Series, 1994, 2(02): 199-205.

[5]郑俊德, 张英志, 任华，等. 注聚合物井堵塞机理分析及解堵剂研究[J]. 石油勘探与开发, 2004(06):114-117.

[6] Khan N, Pu J, Pu C, et al. Experimental and mechanism study: Partially hydrolyzed polyacrylamide gel degradation and deplugging via ultrasonic waves and chemical agents[J]. Ultrasonics sonochemistry, 2019, 56: 350-360.

[7] 杜清珍, 南庆义, 王志强，等. 聚合物凝胶解堵剂的研制及应用[J]. 石油钻采工艺, 1999, 21(5):076-78.

[8] 付美龙, 陆永伟, 张岱.河南油田聚合物驱地层凝胶解堵剂的研究[J]. 石油天然气学报, 2007, 029(006):132-134.

[9] 吴金桥, 张宁生, 吴新民, 等. 低温浅层油气井压裂液破胶技术研究进展[J]. 西安石油学院学报: 自然科学版, 2003, 18(6): 63-66.

[10] Cao G S, Wang L, Wang G L. Development of polymer gel plugging removal agent in suizhong 361 oilfield[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2014, 860: 1026-1029.

[11] 曹正权, 冷强, 张岩,等. 清除聚合物堵塞的解堵剂DOC-8的研制[J]. 油田化学, 2006, 23(1):77-80.

[12] Qi C, Liu X, Ma J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: implications for the degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2016, 151: 280-288.

[13]薛玉莹. 过硫酸盐低温催化降解油田污染物[D]. 西安石油大学, 2020.

[14] Ghanbari F，Moradi M． Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review[J]． Chemical Engineering Journal，2017，310: 41-62．

[15] 许芬, 陈家斌, 张书源, 等. 丙酮活化过一硫酸盐性能及非自由基机制[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4333-4339.

1. 基金项目：山东省自然科学基金项目“基于可控释放型自生泡沫的低渗油藏增能-调驱一体化提高采收率方法” (ZR201911080151)。 [↑](#footnote-ref-1)