

文章编号:1000-4092(2022)02-276-05

回注水适配耐温抗盐弱凝胶调剖体系*

赵董艳¹,杜慧丽¹,赵永强¹,张 橙²,高乃煦¹,李帅斌²,雷小洋¹

(1. 华北油田公司工程技术研究院,河北 沧州 061000;2. 华北油田公司第三采油厂,河北 沧州 061000)

摘要:常规弱凝胶体系的耐温抗盐效果较差,采用高矿化度回注水配制存在成胶强度低、稳定性差的问题。基于耐温抗盐聚合物(TSRP)与酚醛树脂交联剂制得适配于高矿化度回注水的耐温抗盐弱凝胶体系,通过红外光谱、扫描电镜、动态光散射仪分析了弱凝胶体系的耐温机理。结果表明,弱凝胶体系成胶性能受聚合物加量、聚交比和热稳定剂疏脲加量的影响较大。弱凝胶优化后的配方为2 g/L聚合物、聚交比1:1、400 mg/L疏脲。采用矿化度约为38 g/L的回注水配制弱凝胶,成胶时间为63 h,弱凝胶在90 °C、7.34 s⁻¹下的黏度为1760 mPa·s。该凝胶在90 °C高温老化90 d后仍保持稳定。聚合物凝胶的高温稳定性与两方面有关。一方面,TSRP分子链上N-乙烯基吡咯烷酮的环状基团可提高聚合物分子链的刚性,有效抑制聚合物链的热降解作用;另一方面,TSRP交联后形成刚性网络结构,部分抑制了聚合物链在高矿化度下的卷曲作用,凝胶不易发生脱水收缩。

关键词:弱凝胶;聚合物;回注水;耐温;抗盐

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.015

中图分类号:TE357.46

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



随着注水开发的不断进行,我国陆上老油田逐步进入“高含水、高采出程度”的“双高”阶段,地下优势通道发育,注入水窜流问题严重。基于弱凝胶体系的调剖作业可有效调整油藏非均质性,通过液流转向作用提高注入水波及效率,提高原油采收率^[1-4]。随着油田注水开发过程的长期进行,清水资源消耗量巨大,可用于油田开发的清水趋于匮乏。为缓解清水资源压力,近年来采用回注水进行凝胶体系配液在油田调剖作业中的比重逐年增加。然而,由于常规聚丙烯酰胺类聚合物的抗温抗盐性能不足^[5-9],采用离子组成复杂的回注水进行凝胶配液会降低凝胶强度,破坏凝胶封堵效果,并且在高温油藏条件下表现的更为突出^[10]。以华北油田为例,90 °C以上的断块数量约占全部断块数量的60%。在该油藏条件下采用回注水配制弱凝胶体系的成

胶强度低且稳定性差,易出现脱水、絮凝等问题,难以进行调剖作业。鉴于以上问题,本研究基于抗温抗盐型聚合物研发了一种适配于高矿化度回注水的耐高温弱凝胶体系。通过静态成胶实验优化了弱凝胶体系配方,并结合环境扫描电镜、红外光谱、动态光散射仪分析了弱凝胶体系的高温稳定机理。

1 实验部分

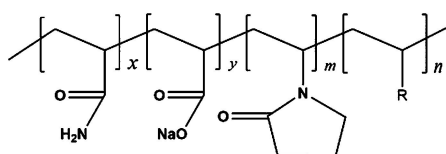
1.1 材料与仪器

新型耐温抗盐聚合物(TSRP),由丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和疏水单体共聚而成,水解度20%,相对分子质量800万,自制,分子结构如图1所示。TSRP分子结构中的AA单体用于提高体系溶解性,NVP单体用于提高聚合物链抗温性能,疏水单体用于提高聚合物抗

* 收稿日期:2021-08-19;修回日期:2021-10-09。

基金项目:国家自然科学基金面上项目“压裂-渗流-驱油方法多场耦合渗流机理研究”(项目编号52074087)。

作者简介:赵董艳(1980—),女,高级工程师,所长,大连海事大学环境工程专业硕士(2008),从事油田化学工作,E-mail:cyy_zhaody@petrochina.com.cn。杜慧丽(1991—),女,工程师,本文通讯联系人,河北科技大学化学工程专业硕士(2018),从事油田化学工作,通讯地址:062552 河北省沧州市华北油田工程技术研究院,E-mail:cyy_duhl@petrochina.com.cn。



R 为疏水单体脂肪链。

图 1 聚合物 TSRP 的结构示意图

盐性能。酚醛树脂交联剂, 自制; 硫脲, 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司; 回注水取自华北油田强一联注水站, 矿化度 37 950.2 mg/L, 离子组成 (单位 mg/L) 为: HCO_3^- 708.1、 F^- 3.3、 Cl^- 21 540.0、 SO_4^{2-} 4.8、 Na^+ 12 224.8、 K^+ 128.6、 Ca^{2+} 1401.4、 Mg^{2+} 73.6、 Sr^{2+} 295.8、 Ba^{2+} 93.4。

电热鼓风恒温干燥箱, 上海慧泰仪器制造有限公司; Haake 流变仪, 德国赛默飞世尔科技公司; Nicolet iS10 型红外光谱仪, 美国尼高力仪器公司; Quanta FEG 450 型环境扫描电镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪, 英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

(1) 凝胶的配制。将聚合物、酚醛树脂和硫脲分别溶于水制成质量浓度为 5、10、4 g/L 的母液, 随后按比例混合均匀制成不同组成的弱凝胶基液。将凝胶基液置于玻璃瓶中密封, 放入 90 °C 的恒温烘箱中静置成胶。

(2) 凝胶性能评价。凝胶强度通过表观黏度进行评价。在 90 °C、7.34 s⁻¹ 的条件下测定表观黏度。黏度转折点对应的的时间即为成胶时间。凝胶老化后的黏度与凝胶初始成胶黏度的比值即为凝胶的降黏率。

(3) 结构表征。将测试样品冻干粉碎成粉末, 采用 KBr 压片法, 用红外光谱仪表征凝胶的结构。波数范围为 400~4000 cm⁻¹。用液氮真空冻干样品, 然后喷金制样。采用环境扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。采用动态光散射法评价聚合物的流体动力学尺寸。

2 结果与讨论

2.1 弱凝胶组成对其成胶性能的影响

2.1.1 聚合物加量对弱凝胶成胶性能的影响

采用回注水分别配制 1~3 g/L TSRP 弱凝胶基

液, 聚合物与交联剂的质量比 (简称聚交比) 为 1:1, 除氧剂硫脲的质量浓度为 400 mg/L, 弱凝胶的成胶性能如图 2 所示。随着聚合物 TSRP 加量的增大, 凝胶体系的黏度 (成胶强度) 逐渐增加而成胶时间逐渐缩短。这一变化规律与聚丙烯酰胺类弱凝胶体系的成胶特点吻合。随着聚合物浓度的增加, 水溶液中的聚合物大分子数量增加, 聚合物链上与酚醛交联剂发生交联反应的酰胺基团数量也随之增加。酰胺基团和酚醛上羟甲基的接触几率增大, 交联反应速度加快且成胶后的网络结构更加致密, 因此成胶时间缩短而成胶强度增加。综合考虑凝胶的成胶性能及药剂成本, 优选 2 g/L 加量进行后续研究。

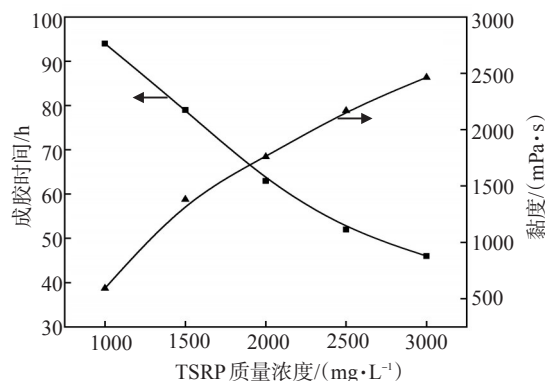


图 2 聚合物加量对弱凝胶成胶性能的影响

2.1.2 聚交比对弱凝胶成胶性能的影响

保持 TSRP 加量 (2 g/L)、除氧剂硫脲加量 (400 mg/L) 不变, 通过调节交联剂的浓度改变聚交比。由图 3 可见, 随着聚交比由 3:1 减小至 1:3, 成胶时间由 86 h 降至 38 h, 成胶强度由 983 mPa·s 增至 2064 mPa·s。在聚合物浓度不变的条件下, 随着聚交比的减少交联剂浓度相对增加, 进而加快了反应

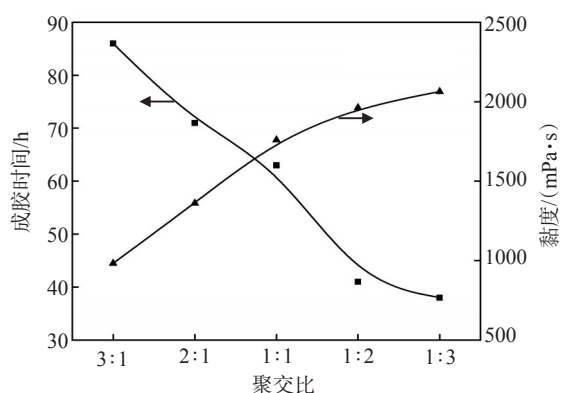


图 3 聚交比对弱凝胶成胶性能的影响

速度,同时交联密度也发生相应增加,成胶强度提高。由于过高的交联剂加量会大幅缩短成胶时间,优选聚交比为1:1进行后续研究。

2.1.3 稳定剂对弱凝胶成胶性能的影响

保持TSRP和酚醛交联剂的质量浓度均为2 g/L,除氧剂硫脲加量对弱凝胶成胶性能的影响如图4所示。随着硫脲质量浓度从100 mg/L增至500 mg/L,凝胶体系成胶强度先增加后逐渐平稳,而成胶时间呈显著逐渐递减的变化规律。氧气会造成聚合物链的断裂和降解^[11],从而降低成胶强度以及增加成胶时间。硫脲的加入可以降低溶解氧含量,从而减少溶解氧对成胶作用的影响,成胶强度增大且成胶时间缩短。当溶解氧被除去后,继续增大硫脲浓度对成胶强度的影响不大。但是由于高温条件下硫脲可能会发生一定程度的水解生成铵离子,在静电屏蔽作用下造成聚合物链的卷曲促进交联反应,因此在硫脲质量浓度由400 mg/L增至500 mg/L的过程中,凝胶体系成胶强度变化不大但成胶时间进一步缩短。优选400 mg/L硫脲进行后续研究。

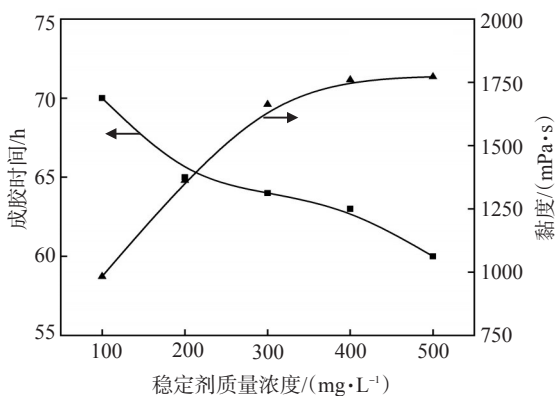


图4 稳定剂加量对弱凝胶成胶性能的影响

2.2 弱凝胶长期稳定性

为了系统研究回注水的较高矿化度条件对弱凝胶长期稳定性的影响,分别用去离子水和回注水配制凝胶基液。凝胶基液中的TSRP质量浓度为2 g/L,聚交比为1:1,除氧剂质量浓度为400 mg/L。由图5可见,随着老化时间的增加,TSRP凝胶的黏度逐渐降低,降黏率逐渐升高。值得注意的是,在回注水条件下凝胶的初期成胶黏度高于去离子水条件。这可能是由于回注水条件下聚合物线团较为卷曲,促进了聚合物链与小分子交联剂之间的交联反应,从而相较于去离子水条件表现出更高的成胶

黏度。但是随着老化时间的增加,回注水条件下凝胶的降黏率明显高于去离子水条件。在老化90 d后去离子水条件下的凝胶黏度较高,但回注水条件下的凝胶在老化90 d后仍能保持稳定,无脱水破胶现象出现。

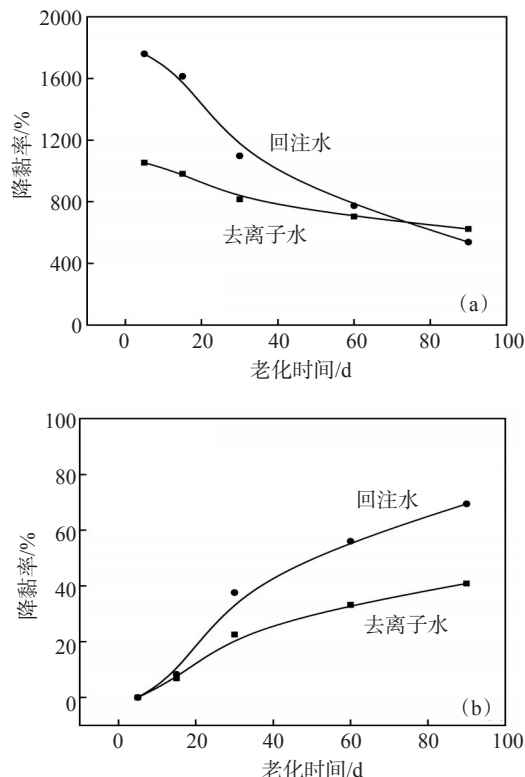


图5 老化时间对弱凝胶黏度(a)和降黏率(b)的影响

2.3 弱凝胶稳定机理分析

在长期老化过程中,聚合物会逐渐发生热降解,进而造成弱凝胶失稳。因此,为探究TSRP凝胶体系在回注水及高温条件下的稳定机理,针对TSRP聚合物进行了分析。在2 g/L TSRP、聚交比1:1、400 mg/L硫脲的条件下,用去离子水配制弱凝胶。在90 °C高温老化5 d前后的弱凝胶的微观形貌如图6所示。与老化前比,弱凝胶老化后的微观结构并没有显著差别,高温老化后仍可保持较好的三维网络结构。热降解的3种方式主要包括解聚、无规断裂和取代基开链^[12]。其中,解聚和无规断裂主要发生在聚合物主链,会造成聚合物分子量的降低和分子尺寸的减小,而取代基开链主要发生在聚合物侧链。弱凝胶老化前后的红外光谱图(图7)中,弱凝胶的红外光谱在老化前后主要有一处吸收峰发生了明显的变化,即3448 cm⁻¹处的吸收峰在老化后转

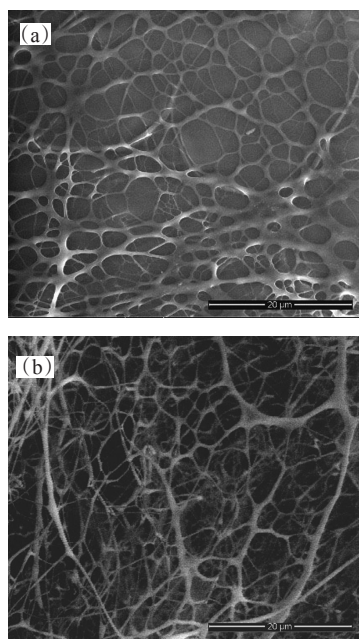


图 6 弱凝胶老化前(a)后(b)的微观形貌

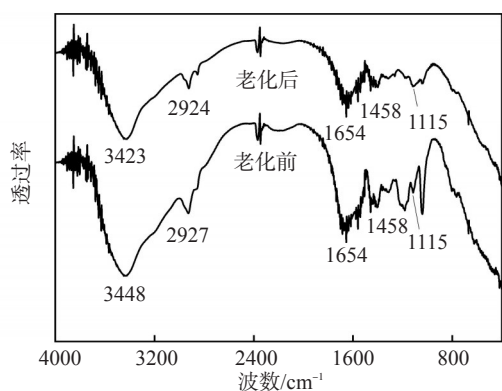


图 7 弱凝胶老化前后的红外光谱图

移到了 3423 cm^{-1} 处。这可能是由于 TSRP 的酰胺基团水解转变为羧酸基团, 氢键作用加强使峰值向低波数方向移动。红外光谱结果说明 TSRP 出现了酰胺基团水解这一取代基开链热降解。但由于弱凝胶在高温老化后的微观形貌并未发生显著变化, 说明 TSRP 取代基开链并不是破坏弱凝胶网络结构的主要热降解方式。为了明确解聚和无规断裂两种热降解作用对聚合物的影响, 测定了弱凝胶老化前后的流体动力学尺寸, 结果如图 8 所示。去离子水条件下, 弱凝胶老化前后的流体动力学尺寸由 656 nm 减小至 563 nm , 并且尺寸分布由单峰变成了双峰, 处于 $142\sim 255\text{ nm}$ 的聚合物线团占总比例的 10.3% , 说明 TSRP 分子发生了解聚或无规断裂等热降解, 但降解程度相对较小。NVP 的五元环结构可以有

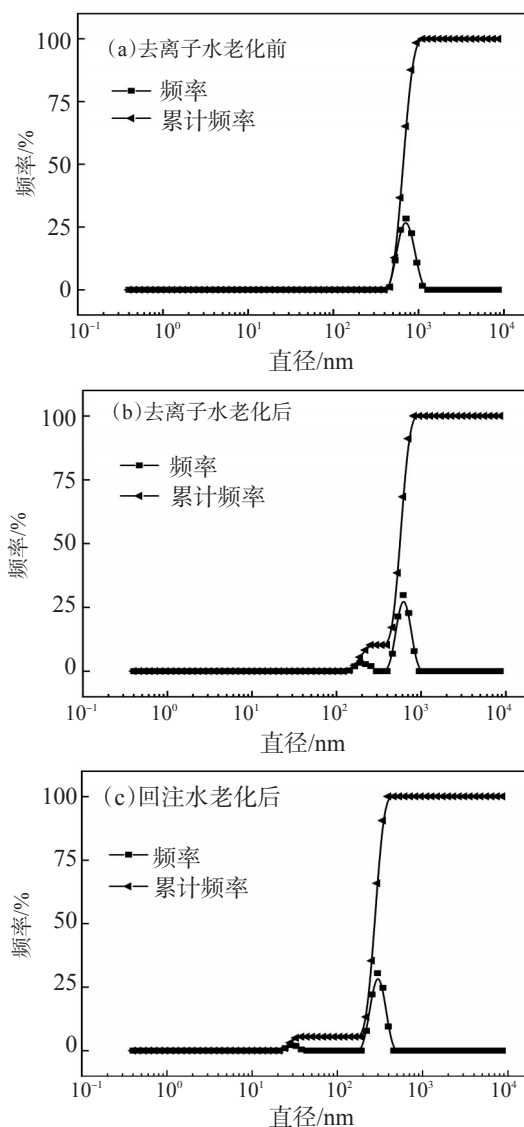


图 8 TSRP 在不同条件下的流体动力学尺寸

效增加空间位阻, 提高分子链刚性, 可在一定程度上抑制酰胺基团的水解作用并增强聚合物主链的热稳定性, 削弱热降解作用的负面影响^[16]。相对于去离子水条件, 回注水中存在大量金属盐离子, TSRP 的酰胺基团水解后, 分子线团对盐更加敏感, 弱凝胶老化后的流体动力学尺寸中值降至 274 nm 。然而, 从凝胶长期稳定性评价结果来看, 回注水配制的 TSRP 凝胶体系在长期高温老化后依然可维持稳定。由于 TSRP 与酚醛树脂交联后形成的三维网络结构的刚性较强, 因此盐造成的聚合物链卷曲可在一定程度上被抑制, 凝胶不易发生脱水收缩。

3 结论

基于耐温抗盐聚合物 TSRP 与酚醛树脂交联剂

形成适用于回注水配制的耐温弱凝胶体系。弱凝胶的成胶强度及成胶时间受聚合物加量、聚交比和热稳定剂加量的影响较大。在2 g/L 聚合物、400 mg/L 硫脲和聚交比为1:1的条件下,用回注水配制的TSRP 聚合物凝胶在90 °C 高温老化90 d后仍可保持稳定。TSRP 聚合物凝胶在高温下较好的稳定性与两方面有关。一方面,TSRP 分子链上的NVP 环状基团可提高聚合物分子链的刚性,有效抑制聚合物链的热降解作用;另一方面,TSRP 交联后形成刚性网络结构,聚合物链在高矿化度下的卷曲作用可在一定程度上被抑制,凝胶不易发生脱水收缩。

参考文献:

- [1] ESFAHLAN M S, KHODAPANAH E, TABATABAEI-NEZHAD S A. Comprehensive review on the research and field application of preformed particle gel conformance control technology [J]. *J Pet Sci Eng*, 2021, 7: 108440.
- [2] WU Q, GE J, DING L, et al. Identification and characterization of a proper gel system for large-volume conformance control treatments in a fractured tight reservoir: From lab to field [J]. *J Pet Sci Eng*, 2021, 198: 108199.
- [3] 王翔, 郭继香, 陈金梅. 油田深部调剖技术及其应用研究进展 [J]. *油田化学*, 2020, 37(4): 738-744.
- [4] 熊春明, 刘玉章, 黄伟, 等. 深部液流转向与调驱技术现状与对策 [J]. *石油钻采工艺*, 2016, 38(4): 504-509.
- [5] KANG W L, HOU X Y, CHEN C, et al. Study on rheological behavior and salt-thickening mechanism of a synthesized twin-tailed hydrophobically modified polyacrylamide [J]. *J Mol Liq*, 2019, 294: 111619.
- [6] WANG M, SUN G, HAN P, et al. Thermoviscosifying polymers based on polyether prepared from inverse emulsion polymerization [J]. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135: 46696.
- [7] LAI N, QIN X, YE Z, et al. Synthesis and evaluation of a water-soluble hyperbranched polymer as enhanced oil recovery chemical [J]. *J Chem*, 2013(9): 1-11.
- [8] ZHOU G, WANG M, SUN G, et al. Polyether-based thermoviscosifying polymers for enhanced oil recovery: Emulsion versus powder [J]. *Energ Fuel*, 2020, 34: 2824-2831.
- [9] RUI L, PU W F, DU D J. Synthesis and characterization of core-shell associative polymer that prepared by oilfield formation water for chemical flooding [J]. *J Ind Eng Chem*, 2017, 46: 80-90.
- [10] 倪斌, 丁建, 姚锡军, 等. 石南油田调驱剂适应性分析 [J]. *新疆石油科技*, 2012, 22(1): 35-41.
- [11] QUADRI S, SHOAIB M, ALSUMAITI A M, et al. Screening of polymers for EOR in high temperature, high salinity and carbonate reservoir conditions [C]//International Petroleum Technology Conference. Doha, Qatar, 2015.
- [12] 谢彬强, 邱正松, 黄维安, 等. 高性能水基钻井液增黏剂研发思路探讨 [J]. *钻井液与完井液*, 2012, 29(4): 75-80.
- [13] QU G H, MENG Y L, SHEN A Q, et al. Experimental study of the feasibility of air flooding in an ultra-low permeability reservoir [J]. *Energies*, 2016, 9(10): 1-13.
- [14] QU G H, LIU Y K, MENG Y L, et al. Geochronology and geochemical characteristics of lower Jurassic silicate in Wandashan terrane [J]. *Basic Clin Pharmacol Toxicol*, 2019, 125(8): 20-22.
- [15] QU G H, LIU N, LIU Y K, et al. Simulation study of hydrocarbon generation characteristics in the siliceous rock [J]. *Chem Technol Fuels Oils*, 2021, 56(6): 985-993.
- [16] 叶林, 黄荣华. P(AM-NVP-DMDA) 疏水缔合水溶性共聚物的研究 [J]. *功能高分子学报*, 1999, 12(1): 70-74.

A Formation Produced Water Prepared Polymer Gel Profile Control System with Temperature Resistance and Salt Tolerance

ZHAO Dongyan¹, DU Huili¹, ZHAO Yongqiang¹, ZHANG Cheng², GAO Naixi¹, LI Shuaibin², LEI Xiaoyang¹

(1. Engineering Technology Research Institute, Huabei Oilfield Company, Cangzhou, Hebei 061000, P R of China; 2. The Third Oil Production Factory, Huabei Oilfield Company, Cangzhou, Hebei 061000, P R of China)

Abstract: Conventional polymer gel used for conformance control suffers from unfavorable temperature resistance and salt tolerance. The gel strength and gel stability decrease significantly under high temperature and high salinity conditions. A polymer gel system with temperature-resistance and salt tolerance prepared by formation produced water was developed based on polymer TSRP and phenolic resin crosslinker. The mechanism of thermal stability of the gel system was studied through Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and dynamic light scattering. The results showed that the gelation kinetics of the gel system was significantly affected by polymer concentration, the mass ratio of polymer to crosslinker, and the dosage of thermal stabilizer. The optimum formula of weak gel was obtained as follows: 2 g/L polymer, 1:1 the ratio of polymer and crosslinker and 400 mg/L thioureas. When the weak gel was prepared by formation produced water with a salinity of about 38 g/L, the gel forming time was 63 h, and the viscosity of gel was 1760 mPa·s at 90 °C and 7.34 s⁻¹. The gel system remained stable after aging 90 d at 90 °C. The good stability of the gel system at high temperature was related to two aspects. The ring structure of *N*-vinyl pyrrolidone in the polymer chain of TSRP improved the rigidity of the polymer chain, which effectively inhibited the thermal degradation of polymer chains. Besides, the rigid network structure formed by crosslinked TSRP could partly inhibit the curling of polymer chains at high salinity, which prevented the polymer gel from syneresis.

Keywords: weak gel; polymer; formation produced water; temperature resistance; salt tolerance