文章编号：1000-4092(2019)02-230-06

阳离子聚合物铬冻胶的研制与性能评价*

徐元德，葛际江，宋龙飞，张宇豪，杜晓娟

（中国石油大学（华东）石油工程学院，山东 青岛 266580）

摘要：针对高强度铬冻胶堵剂普遍成胶过快的问题，通过优选阳离子聚合物并利用铝溶胶对配方进行优化，制得适用于深部调剖的阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂，并对其性能进行了评价。结果表明，对于丙烯酰胺(AM)/丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)二元共聚物有机铬冻胶，其阳离子度越低，成胶时间越长；铝溶胶可以有效延缓阳离子聚合物有机铬冻胶成胶时间，并能提高其强度和长期稳定性；阳离子聚合物有机铬冻胶体系最优配方为0.8%聚合物Y5（阳离子度5%）+0.3%醋酸铬+0.2%铝溶胶，90℃下的成胶时间为55 h，成胶后弹性模量为16.6 Pa，属于高强度冻胶；该冻胶堵剂注入性好，同时具有较好的抗剪切性和耐温抗盐性，封堵率可达96%以上，满足深部调剖对堵剂的要求。图4表8参18

关键词：铬冻胶；阳离子聚合物；铝溶胶；成胶时间；弹性模量；调剖

中图分类号：TE358⁺.3：O648.17　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.008

注水井调剖和油井堵水是重要的提高采收率技术，同时也是其他提高原油采收率技术不可缺少的配套技术[1]。冻胶类调堵剂具有使用方便、抗剪切性良好等优点，是目前国内外应用最为广泛的一类堵剂[2]。该类堵剂是在一定温度和pH值条件下，聚合物与适当的交联剂反应形成具有复杂的、三维空间网状的立体结构[3]。其中铬冻胶是用Cr^{3+}组成的多核羟桥络离子交联溶液中带—COO^-的聚合物（如部分水解聚丙烯酰胺）生成的，在调剖堵水方面已经得到了广泛的应用[4-6]。

深部调剖注入堵剂量大，注入时间长，因此调堵剂应具有较长的成胶时间和较高的封堵强度[7]。但高强度铬冻胶往往伴随着成胶过快的问题，难以满足现场作业的要求。目前常用的延缓铬冻胶成胶时间的方法主要有两种：(1)使用氧化还原体系[8-11]，通过控制Cr^{3+}的生成速度来控制成胶时间；(2)在体系中加入螯合剂[12-14]，通过螯合剂与聚合物争夺铬离子的方式来控制成胶时间。这两种方法都是从交联剂的角度出发，但均存在一定的缺陷。使用氧化还原体系的方法通常仅适用于低温地层，而使用螯合剂或络合剂的方法则会在一定程度上降低铬冻胶的强度。

研究发现[15]，聚合物本身对成胶作用的影响也十分显著。因此本文针对哥伦比亚Dorotea油田区块地层条件（90℃、矿化度4858 mg/L），为满足其深部调剖堵剂成胶强度高、成胶时间大于2 d的要求，从聚合物的角度出发，通过优选阳离子聚合物并利用铝溶胶对配方进行优化，研制了一种适用于深部调剖的阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂，并对其性能进行了评价。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

丙烯酰胺聚合物B6，山东同力化工有限公司；

* **收稿日期**：2019-03-25；**修回日期**：2019-04-21。

基金项目：国家自然科学基金“开关型气溶性气泡剂的构建及其对二氧化碳驱的调控行为研究”（项目编号51574266）。

作者简介：徐元德（1995-），男，中国石油大学（华东）油气田开发专业硕士研究生（2017-），从事提高采收率的研究工作，E-mail：xy-dupc@163.com。葛际江（1972-），男，教授，本文通讯联系人，从事提高采收率的研究工作，通讯地址：266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学（华东）石油工程学院，E-mail：gejijiang@163.com。

阳离子聚合物Y5～45（丙烯酰胺（AM）/丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（DAC）二元共聚物），阳离子度（DAC在二元共聚物中所占摩尔比）5%～45%，安徽巨成精细化工有限公司；醋酸铬，夏县运力化工有限公司；铝溶胶，东营同琨公司；氯化钙、氯化钠、碳酸氢钠，国药集团化学试剂有限公司；模拟地层水，矿化度4858 mg/L，含2724 mg/L Cl^-、488 mg/L Ca^{2+}、240 mg/L HCO_3^-，其他矿化度的水按此配方按比例增加氯化钙、氯化钠、碳酸氢钠即可；石英砂（粒径0.15～0.3 mm），安徽凤阳县东升石英砂有限公司；。

ME 403电子天平，梅特勒-托利多公司；JJ-3A六连数显电动搅拌器，江苏金怡仪器科技有限公司；MCR 92流变仪，奥地利安东帕中国有限公司；Brookfield黏度计，美国博勒飞公司；恒温水浴锅，常州申光仪器有限公司；恒温油浴锅，常州润华电器有限公司；驱替装置，海安石油科研仪器有限公司；超纯水机，深圳市亿利源水处理设备有限公司。

1.2　实验方法

（1）冻胶的制备。将醋酸铬交联剂、聚合物、水按配比混合均匀放入安瓿瓶中，封口后置于90℃恒温水浴锅中成胶。

（2）成胶性能评价。以成胶时间、成胶强度以及冻胶长期稳定性作为成胶性能评价指标。成胶时间借助冻胶强度代码法，定义为冻胶体系从溶液态转化为强度代码E（黏度约为4000 mPa·s）所经过的时间[16]，凝胶强度等级如表1所示。成胶强度以冻胶的弹性模量表征，由MCR 92流变仪测定。安瓿瓶长期放在水浴锅中，冻胶由于不稳定会自动脱水。通过长期（3个月）脱水率（脱出水的质量除以安瓿瓶中冻胶总质量）评价冻胶长期稳定性。

（3）冻胶封堵效果。通过室内驱替物模实验评价冻胶封堵效果，驱替装置示意图见图1。具体实验步骤如下[17]：（1）用已知粒径的石英砂充填填砂管，填砂管长度为20 cm，直径为2.5 cm，称量充填后的填砂管干重W_1；（2）将填砂管装入多功能驱替装置，注蒸馏水，当压力稳定后取下填砂管称量填砂管湿重W_2，计算填砂管孔隙度Φ；（3）以注入速度V向填砂管注水，测量封堵前水相渗透率K_1；（4）以恒定注入速度向填砂管注入定量的冻胶堵剂成胶液，取下填砂管，在90℃下使其成胶；（5）待成胶液完全成胶后，以恒定水驱速度V向填砂管内注水，测量封堵后的渗透率K_2；（6）按$(K_1-K_2)/K_1\times100\%$计算封堵率。

表1　凝胶强度等级评价标准

凝胶代码	强度等级	凝胶定义	分类
A	1	完全未成胶	弱凝胶
B	2	高流动性凝胶，有轻微挂壁	
C	3	流动性凝胶，挂壁能力增强	
D	4	中等流动凝胶，挂壁能力增大，有黏附性	中等凝胶
E	5	低流动性凝胶，挂壁明显，黏附性增大	
F	6	高变形非流动性凝胶，黏附性增大，舌长较长	
G	7	递变性非流动性凝胶，黏附性好，舌长较短	强凝胶
H	8	刚性凝胶，黏附性最大，无舌长	

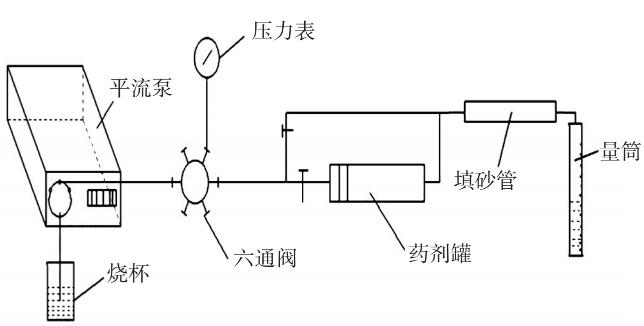

图1　驱替物模实验装置示意图

2　结果与讨论

2.1　配方初选

丙烯酰胺聚合物B6、阳离子聚合物Y15、醋酸铬交联剂加量对成胶作用的影响见表2和表3。由表2可知，随聚合物B6和交联剂质量分数的增大，聚丙烯酰胺有机铬冻胶体系成胶强度增大、成胶时间缩短，但均成胶过快。该配方中所用丙烯酰胺聚合物B6水解度仅为6%，已属低水解度聚合物，根据中国石化集团胜利石油管理局冻胶强度等级划分标准，虽然其成胶强度能满足高强度标准（弹性模量≥10 Pa），但成胶时间仍然过快，难以满足现场作业要求，且无法通过降低聚合物或交联剂用量来延缓成胶时间（由表2可知成胶时间延缓不明显，且成胶强度会降低）。由表3可知，随聚合物Y15和交联剂质量分数的增大，阳离子聚合物有机铬冻胶体系

成胶强度增大、成胶时间缩短。当聚合物和交联剂用量相同时,其成胶强度虽略弱于聚丙烯酰胺有机铬冻胶体系,但成胶时间明显较长。

表2 聚合物B6和醋酸铬加量对成胶作用的影响

聚合物B6/%	醋酸铬/%	成胶时间/h	弹性模量/Pa
0.6	0.2	6.0	10.8
0.6	0.3	4.0	15.5
0.6	0.4	3.5	16.4
0.8	0.2	4.0	11.7
0.8	0.3	2.0	16.9
0.8	0.4	1.5	18.2
1.0	0.2	2.0	12.6
1.0	0.3	1.0	18.9
1.0	0.4	0.5	19.8

表3 聚合物Y15和醋酸铬加量对成胶作用的影响

聚合物15/%	醋酸铬/%	成胶时间/h	弹性模量/Pa
0.6	0.2	50	9.6
0.6	0.3	42	13.4
0.6	0.4	34	14.6
0.8	0.2	35	10.7
0.8	0.3	28	14.3
0.8	0.4	16	16.4
1.0	0.2	26	11.6
1.0	0.3	17	16.7
1.0	0.4	10	18.5

综合考虑成胶时间、成胶强度与成本因素,确定有机铬冻胶堵剂的初选配方为0.8%阳离子聚合物Y15+0.3%醋酸铬。该配方在90℃下的成胶时间为28 h,成胶强度为14.3 Pa,属于高强度冻胶,满足高强度封堵要求。

2.2 配方优化

AM/DAC二元共聚物中阳离子度不同,水解生成羧酸根的速度就不同,其与交联剂交联的速度亦不同;纳米颗粒易与聚合物分子间形成氢键,从而阻碍其和交联剂之间的交联作用。因此为了进一步延缓初选阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂的成胶时间,考察AM/DAC二元共聚物中阳离子度以及铝溶胶对其成胶作用的影响。

2.2.1 阳离子度对成胶作用的影响

在初选阳离子聚合物铬冻胶堵剂配方基础上,改用不同阳离子度聚合物。阳离子度对冻胶成胶时间的影响见图2。AM/DAC二元共聚物中阳离子度越高,交联速度越快,成胶时间越短。这是由于二元共聚物阳离子基团中的酯键相比丙烯酰胺中的酰胺基更易水解生成羧酸根。AM/DAC二元共聚物中阳离子度为5%、15%、30%、45%时,冻胶的弹性模量分别为13.5、14.3、15.0、15.4 Pa。共聚物阳离子度对冻胶成胶强度影响较小,成胶强度增幅较小。这是由于二元共聚物阳离子基团中的酯键虽然水解速度更快,但最终水解生成羧酸根的数量和等量的丙烯酰胺基本相同。

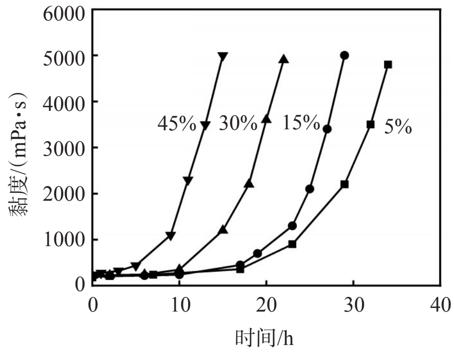

图2 阳离子度对冻胶成胶时间的影响

综合考虑成胶时间和成胶强度,选取阳离子度为5%的聚合物Y5。配方为0.8%聚合物Y5+0.3%醋酸铬的冻胶堵剂在90℃下的成胶时间(黏度约达到4000 mPa·s时)约为32 h,弹性模量为13.5 Pa。

2.2.2 铝溶胶对成胶作用的影响

在0.8%聚合物Y5+0.3%醋酸铬配方基础上,分别加入不同质量分数的铝溶胶。铝溶胶加量对冻胶成胶时间的影响见图3。铝溶胶加量为0、0.1%、0.2%、0.3%时,冻胶的弹性模量分别为13.5、15.2、16.6、17.1 Pa。铝溶胶可以有效延缓成胶时间。铝

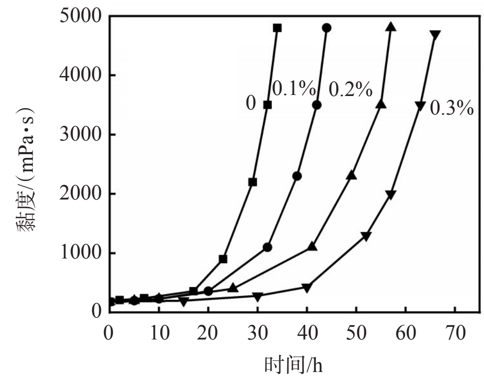

图3 铝溶胶对冻胶成胶时间的影响

溶胶质量分数越高，成胶时间越长，成胶强度越高。

由铝溶胶加量对冻胶稳定性的影响（表4）可见，当体系中不含铝溶胶时，冻胶脱水较多，在30 d内即破胶，长期稳定性较差；而当体系中加入铝溶胶时，冻胶脱水量随铝溶胶质量分数的增加而减少，随脱水时间的延长而增大并逐渐稳定，30 d后基本不再增加，且冻胶可保持至少6个月不破胶，长期稳定性得到显著提高。

表4　铝溶胶加量对冻胶稳定性的影响

铝溶胶/%	90℃放置不同时间下的脱水率/%			
	15 d	30 d	90 d	180 d
0	12	破胶		
0.1	5	7	8	8
0.2	4	5	5	5
0.3	3	4	5	5

综合考虑成胶时间、成胶强度和成本因素，铝溶胶适宜的加量为0.2%。因此阳离子聚合物铬冻胶堵剂的最终优化配方为：0.8%聚合物Y5+0.3%醋酸铬+0.2%铝溶胶，其在90℃下的成胶时间为55 h，成胶强度为16.6 Pa。

2.3　堵剂性能评价

2.3.1　耐温性

温度对冻胶堵剂成胶性能的影响见表5。在70℃时冻胶的弹性模量仅为6.5 Pa，成胶强度明显降低。这是由于低温下生成羧酸根的速度缓慢，加之铝溶胶对交联反应的阻碍作用，使交联反应难以进行。该配方在80～120℃之间均能形成稳定的冻胶，随着温度的升高，冻胶成胶时间缩短，弹性模量增加。堵剂的耐温性较好。

表5　温度对冻胶成胶性能的影响

温度/℃	成胶时间/h	弹性模量/Pa
70	—*	6.5
80	72	13.4
90	55	16.6
100	32	17.8
110	15	19.6
120	8	22.5

*黏度未达4000 mPa·s，强度未达E级，无法测定成胶时间。

2.3.2　抗盐性

分别用不同矿化度的模拟地层水配制成胶液进行成胶实验，结果见表6。随着地层水矿化度的增大，成胶时间逐渐缩短，成胶强度逐渐降低，但在16×10^4 mg/L矿化度下仍可保持10 Pa左右。这是无机盐使聚合物分子的电斥力受到抑制，分子发生卷曲，表观尺寸减小的结果。

表6　矿化度对冻胶成胶性能的影响

矿化度/(10^4 mg/L)	成胶时间/h	弹性模量/Pa
0.48	55	16.6
4.00	50	15.8
8.00	43	14.5
12.00	37	12.4
16.00	32	10.6

2.3.3　注入性

为了考察堵剂的注入性，使用Brookfield黏度计在不同温度、不同剪切速率下测量成胶液的黏度，结果见图4。该配方成胶液黏度在80～120℃条件下最高不超过250 mPa·s。根据现场施工条件，对于非低渗地层，在剪切速率为7.34 s^{-1}时，通常成胶液黏度小于1000 mPa·s时即可满足泵注要求。可见，阳离子聚合物铬冻胶堵剂的注入性较好。

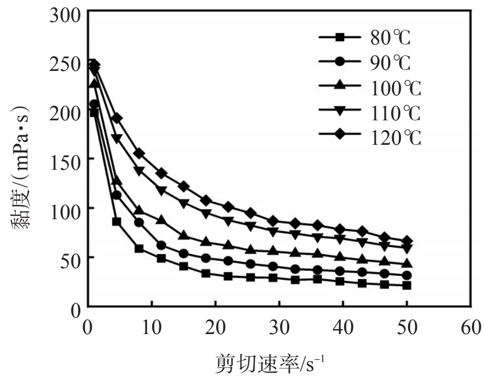

图4　不同温度下成胶液黏度随剪切速率的变化

2.3.4　抗剪切性

成胶液进入地层后会受到剪切作用[18]，需考察冻胶堵剂的抗剪切性。将配好的成胶液在100 r/s的转速下高速剪切不同时间，测定成胶液黏度（90℃、7.34 s^{-1}）、成胶时间和成胶强度，结果见表7。高速剪切使成胶液黏度下降，剪切60 min后黏度下降25%，说明成胶液中的聚合物发生了一定程度的机械降解。高速剪切使成胶时间略有增长，但成胶强度受高速剪切作用的影响较小，剪切60 min后冻

胶弹性模量仅下降14%，说明堵剂具有较好的抗剪切性。

表7 剪切对冻胶性能的影响

剪切时间/min	成胶液黏度/(mPa·s)	成胶时间/h	弹性模量/Pa
0	85	55	16.6
10	81	56	16.4
20	77	59	15.8
40	71	62	15.0
60	64	66	14.3

2.3.5 封堵性

由室内驱替物模实验结果(表8)可见，冻胶堵剂封堵后填砂管渗透率明显降低，4次实验封堵率均在96%以上，说明该堵剂具有优良的封堵性能。

表8 室内驱替物模实验结果

孔隙度/%	注入量/PV	水驱速度/($mL\cdot min^{-1}$)	渗透率/($10^{-3}\mu m^2$)		封堵率/%
			封堵前	封堵后	
36.63	1.0	0.5	1336.5	32.1	97.6
35.24	1.0	1.0	1248.6	36.2	97.1
36.72	0.6	0.5	1375.3	44.0	96.8
34.28	0.6	1.0	1227.8	45.4	96.3

3 结论

对于AM/DAC阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂，其阳离子度越低，成胶时间越长；铝溶胶可以有效延缓堵剂成胶时间，并能提高冻胶强度和长期稳定性。阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂最优配方为0.8%聚合物Y5+0.3%醋酸铬+0.2%铝溶胶，90℃下其成胶时间为55 h，可满足深部调剖对成胶时间的需求，弹性模量为16.6 Pa，属于高强度冻胶。该阳离子聚合物有机铬冻胶堵剂注入性好，抗剪切性和耐温抗盐性较好，封堵性能优良，对填砂管的封堵率可达96%以上。

参考文献：

[1] 赵福麟. 油田化学[M]. 东营：石油大学出版社，2000：148-149.
[2] 李玉飞. 有机铬的合成及延缓交联性能研究[D]. 黑龙江：东北石油大学，2015：3-4.
[3] 周林然，卢渊，伊向艺. 聚合物冻胶类堵剂在油田堵水中的应用[J]. 内蒙古石油化工，2005，15(10)：82-84.
[4] 刘安昌，郭庆红. 铬离子交联聚丙烯酰胺冻胶堵水剂[J]. 化工科技，1999，7(1)：35-37.
[5] 安显荣，刘锐. 有机铬冻胶调剖技术在朝阳沟油田的应用[J]. 大庆石油地质与开发，2004，23(6)：76-77.
[6] 戴彩丽，王业飞，赵福麟. 缓交联铬冻胶体系影响因素分析[J]. 石油大学学报，2002，26(6)：56-59.
[7] 熊春明，唐孝芬. 国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J]. 石油勘探与开发，2007，34(1)：83-88.
[8] 周高宁，李柏林，牛瑞霞. 延迟交联调剖技术概况[J]. 广州化工，2006，34(1)：21-23.
[9] 高志勇，邹小萍，于永生，等. 深部调剖高效延缓交联剂的研究与评价[J]. 石油钻采工艺，2002，24(5)：59-62.
[10] 刘文静，贾寒，曹金园，等.一种延迟交联铬冻胶的研制及性能评价[J]. 油田化学，2016，33(2)：235-239.
[11] 戴彩丽，周洪涛，张贵才. 影响酸性铬冻胶成冻因素的研究[J]. 油田化学，2002，19(1)：29-32.
[12] 何曼如，王江波，李洛锋，等. 延缓交联聚合物深度调驱技术在靖安油田长6油藏的应用[J]. 中国西部科技，2011，10(18)：37-40.
[13] 曹广胜，王培伦，周芷仪，等. 缓冲法对铬体系调剖剂长期成胶效果评价[J]. 当代化工，2018，47(8)：1725-1728.
[14] 王斌，王栋，李补鱼. 一种深部调剖用聚合物/有机铬冻胶体系[J]. 油田化学，1999，16(1)：24-26.
[15] SWIECINSKI F，REED P. The thermal stability of polyacrylamides in EOR applications [C]. //SPE Improved Oil Rocovery Conference. Tulsa，Oklahoma，USA，2016：1-17.
[16] 赵群. 冻胶类调剖剂性能评价方法及适用条件研究[D]. 黑龙江：大庆石油学院，2004：4-23.
[17] 叶波，熊炜，徐进，等. 深部调剖用延迟交联体系研究[J]. 钻采工艺，2005，28(3)：104-106.
[18] MAERKER J M. Shear degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions [J]. Soc Pet Eng J，1975，15(4)：311-322.

Preparation and Performance Evaluation of Cationic Polymer Chromium Gel

XU Yuande，GE Jijiang，SONG Longfei，ZHANG Yuhao，DU Xiaojuan

（*College of Petroleum Engineering*，*China University of Petroleum*（*East China*），*Qingdao*，*Shandong 266580*，*P R of China*）

Abstract: In order to deal with the issue that high strength chromium gel always had high crosslinking speed，the formula of plugging agent was optimized by selecting cationic polymer and using of alumina sol. The chromium gel plugging agent suitable for deep profile control was developed and its performance was evaluated. The results showed that for acrylamide（AM）/ acryloyloxyethyltrimethylammonium chloride（DAC）binary copolymer organic chromium gel，the lower the cationic degree，the longer the gelation time was. Alumina sol could effectively delay the gelation time of cationic polymer chromium gel and improve its strength and long-term stability. The optimum formula of chromium gel system was 0.8% polymer Y5 with 5% cationic degree，0.3% chromium acetate and 0.2% aluminum sol. The gelation time was 55 h at 90℃ and the elastic modulus was 16.6 Pa，which belonged to high-strength gel. The plugging agent had good injection ability and strong shear resistance. Meanwhile，it had strong temperature and salt resistance，and its blocking rate could reach more than 96%. This plugging agent had long gelation time and strong plugging performance，which could satisfy the requirements of deep profile control.

Keywords: *chromium gel*；*cationic polymer*；*aluminum sol*；*gelation time*；*elasticity modulus*；*profile control*

（上接第195页。continued from p.195）

Optimization and Application of Strong Plugging Drilling Fluid for Horizontal Well in Tight Oil of Yanchang Oilfield

ZHANG Wenzhe[1,2]，LI Wei[1,2]，WANG Bo[1,2]，LIU Yun[3]

（*1. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum*（*Group*）*Co. Ltd*，*Xi'an*，*Shaanxi 710075*，*P R of China*；*2. Shaanxi Extra Low Permeability Oil and Gas Exploration and Development Engineering Technology Research Center*，*Xi'an*，*Shaanxi 710077*，*P R of China*；*3. Exploration and Development Technology Research Center*，*Yanchang Oilfield Company*，*Ltd*，*Yan'an*，*Shaanxi 716099*，*P R of China*）

Abstracts：In order to speed up the development of tight oil and improve the horizontal well drilling technology of tight reservoir in Yanchang oilfield，meanwhile，aiming at the polyacrylamide potassium salt（K-PAM）polymer drilling fluid system used in the current stage of Yanchang oilfield had shortcomings such as poor rheology，insufficient plugging and inhibition，the indoor optimization of the commonly used fluid loss reducer，inhibitor，lubricant，plugging agent and other treatment agent was preferred to obtain a formula of strong plugging type nano-polymeric alcohol water-based drilling fluid suitable for tight reservoir. Finally，the drilling fluid was applied in the field. The results showed that the polymer fluid loss additive COP-FL could significantly improve the water loss and wall-forming property of the system. The non-fluorescent anti-collapse lubricant FT342 had strong inhibition. The liquid extreme pressure lubricant JM-1 had good overall lubrication effect. And blocking agent anhydrous polymeric alcohol WJH-1 and nano-emulsion RL-2 could increase the drilling fluid blocking rate by 51.7%，which could enhance the wellbore stability. The horizontal section strong plugging type drilling fluid system，whose formula was 4% sodium bentonite，0.2% soda ash，0.4% K-PAM，2% COP-FL，1.5% FT342，1.0% JM-1，5% WJH-1 and 3% RL-2，was applied to two horizontal wells in tight reservoir of Yanchang oilfield. During the construction process，the system had good leakage prevention and sealing effect. The mechanical drilling speed increased by 30% compared with the adjacent one，the construction period shortened by 35%，the downhole accident rate reduced by 85.7%，and the drilling cost reduced by 34.7%，which provided effective technical support for the excellent drilling of horizontal wells in tight reservoir of Yanchang oilfield.

Keywords: *tight oil*；*horizontal well*；*strong plugging*；*strong inhibition*；*drilling fluid*；*Yanchang oilfield*