文章编号:1000-4092(2021)03-434-06

# 油井堵水用高强度PEI冻胶研究*

赵 赛,葛际江,朱 杰,张洪海

(中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 青岛 266580)

**摘要**:实验采用丙烯酰胺与丙烯酸叔丁酯的共聚物(PAtBA)与聚乙烯亚胺(PEI)制备成胶液,从冻胶高强度的角度出发,着重研究了聚合物用量、交联剂用量与分子量、温度、盐含量以及pH值对成胶性能的影响。研究结果表明,随着聚合物、交联剂含量的增加,冻胶强度增加。在pH值为6~9时,随着pH值的增大,冻胶成胶时间延长;pH值为9~12时,pH值越大,成胶时间越短。当成胶液中盐含量增加时冻胶成胶时间延长,冻胶强度先增高后降低。成胶时间与温度的关系符合Arrhenius公式,反应所需活化能为48.36 kJ/mol。5% PAtBA+1.5% PEI的冻胶体系在110 ℃下所形成冻胶的储能模量可以达到2689.2 Pa。该冻胶体系的耐温良好,在170℃环境中保持I级的时间>30 d。此外,与铬冻胶和酚醛类冻胶相比,PEI冻胶的毒性低,更加适用于海上油田。图10表1参14

**关键词**:低分子量聚合物;聚乙烯亚胺;耐温性;高强度;低毒性

**中图分类号**:TE357 **文献标识码**:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.010

## 0 前言

油藏底水锥进、注入水窜进以及边水入侵等会导致油井高含水。从油井注入冻胶封堵产水层是治理油井高含水、提高油井开采效益的常用方法。冻胶是由水溶性聚合物和交联剂反应形成的网状结构,其性能主要由聚合物和交联剂控制。聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine)简称PEI,是一种水溶性高分子溶液,其毒性低,可以用做食品添加剂[1]。El-Karsani[2]等制备的配方为7%PAM+0.3%PEI冻胶,在150 ℃、3.45 MPa下的强度为1087 Pa。贾虎等[3]研究了40 ℃下HPAM+PEI冻胶体系的交联情况,该体系的成胶时间为15 h~9 d,远大于相同条件下铬冻胶的成胶时间。贾艳平等[4]与刘明秩等[5]分别研究了80~95 ℃环境下影响PEI冻胶成胶的因素,PEI本身在水中会发生质子化反应,当HPAM的水解度比较高时,羧基容易与铵根直接反应,导致两者絮凝,影响成胶情况[6]。PAM与HPAM在高温下均会发生热降解,导致冻胶耐温性能较差。针对高温情况,白英睿等[7]采用改性聚合物HAP与PEI制备冻胶体系,该体系在岩心中的成胶时间与成胶液在安瓿瓶中相比延长约一倍。朱道义等[8]采用AM-AMPS-NVP合成的三元共聚物与相对分子质量为$7\times10^4$的PEI制备的冻胶体系,冻胶强度在成胶反应18 h时达到最大(H级),在150 ℃下放置60 d后的脱水率<5%。

Morgan等[9]研究发现,PEI可以交联丙烯酰胺与丙烯酸叔丁酯的共聚物(PAtBA)。Al-Muntasheri等[10]研究发现,由7% PAtBA与1.2% PEI所制备的冻胶体系的冻胶强度大,冻胶储能模量高达3400 Pa,但由于加入过多交联剂(1.2%)导致在150℃环境中放置30 d后的脱水率达到53%。关于PAtBA与PEI制备的冻胶体系的成胶机理,国外学者进行详细研究,提出两种理论:Hardy等[11]认为PAtBA酯基上的羰基碳和PEI的亚胺基之间形成共价键;而Reddy等[12]认为PAtBA酰胺基上的羰基碳与PEI的

* 收稿日期:2020-07-09;修回日期:2021-04-15。

作者简介:赵赛(1995—),男,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业硕士研究生(2018—),从事提高采收率的研究工作,E-mail:18829899277@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。

亚胺基形成共价键。这两种机理都是形成共价键，对比 $Cr^{3+}$ 与聚合物的—COOH 形成的离子键来说更加稳定。这些学者对于 PAtBA 与 PEI 的反应机理进行了详细研究；但对于两者反应过程中的各种影响因素以及耐温耐盐性未进行深入研究。本文从成胶时间和冻胶强度出发，系统研究了影响 PAtBA 与 PEI 交联的各方面因素，并利用相应公式进行理论计算，以期为这类堵剂在油井堵水中的应用提供指导。

# 1　实验部分

## 1.1　材料与仪器

乳液聚合物 PAtBA，相对分子质量 $50\times10^4$～$60\times10^4$，固含量 20%，水解度＜5%，爱森公司；聚乙烯亚胺 PEI，相对分子质量 5000、10 000、20 000、70 000，固含量除相对分子质量 5000 的为 50%，其余均为 30%，上海攻碧克有限公司。配液用水为胜利油田模拟盐水，矿化度 17162.9 mg/L，主要离子质量浓度（单位 mg/L）：$Na^+$+$K^+$ 2882.38、$NH_4^+$ 1.404、$Ca^{2+}$ 1029.2、$Mg^{2+}$ 600、$SO_4^{2-}$ 480.96、$HCO_3^-$ 151.89、$Cl^-$ 12017.105。

Anton Paar MCR92 型流变仪，奥地利安东帕中国有限公司；PHS3C 型雷磁 pH 计，梅特勒-托利多中国有限公司。

## 1.2　实验方法

在室温下按比例将乳液聚合物 PAtBA、模拟盐水、交联剂 PEI 依次加入烧杯中并搅拌均匀，得到成胶液。将成胶液注入安瓿瓶后封口，在烘箱中观察成胶情况。冻胶强度按照 Sydansk 的 Gel Strength Codes 测定[13]，将冻胶强度达到 F 级时的时间作为堵剂的成胶时间。

将冻胶从安瓿瓶中取出，冷却至室温，通过 Anton Paar MCR92 流变仪测定冻胶的流变参数，测试转子为 PP25，测试模式为等频振幅扫描。将冻胶放置在样品台上，调节测量间隙至 1 mm，振荡频率为 10 Hz，测量冻胶在不同剪切应变下的储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ 。

# 2　结果与讨论

## 2.1　聚合物加量对成胶液的黏度的影响

油田开发过程中，底水、注入水可沿高渗透层或裂缝窜进油井，导致油井高含水，生产效率降低。注入冻胶封堵裂缝或高渗透层是治理油井高含水常用的方法。New Mexico 石油研究中心的 Seright 等[14]研究发现，在无法分层注入冻胶的情况下，成胶液在进入裂缝或高渗透水层的同时，也会进入油层，造成油层污染。成胶液黏度越低，油层的进入深度越小，对油层的污染越小。但为了保持足够的封堵强度，因此选择低相对分子质量、高浓度的 PAtBA 来配制成胶液。

交联剂选用相对分子质量为 10 000 的 PEI，测定由质量分数为 0.5% 的 PEI 和不同质量分数的 PAtBA 配制的成胶液在温度 20～80 ℃、剪切速率 7.34 $s^{-1}$ 下的黏度，结果见图 1。可以看出，即使 PAtBA 质量分数高达 10%，成胶液的黏度依旧很低，由此该成胶液在油井注入过程中对油层的伤害很小。

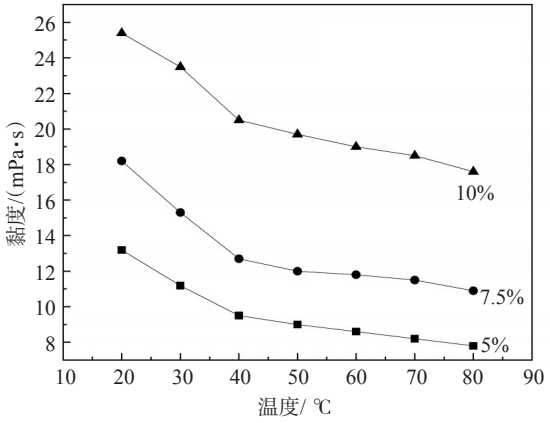
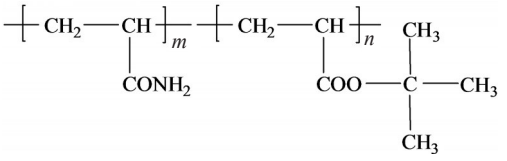


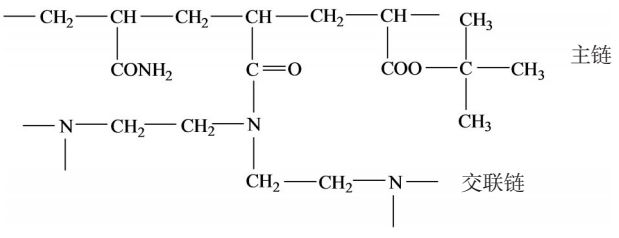

图 1　不同 PAtBA 质量分数的成胶液黏度随温度变化

## 2.2　成胶液组成对成胶性能影响

PAtBA 是丙烯酰胺和少量丙烯酸叔丁酯形成的共聚物，分子结构如下：



PAtBA 分子中的酰胺基和酯基分别和 PEI 分子中的氮（伯胺和仲胺）发生胺基转移、亲核取代，从而形成网状结构：



因此，PAtBA、PEI的相对分子质量及其用量会影响交联反应。

2.2.1 PEI相对分子质量的影响

选用4种不同相对分子质量（5000、10 000、20 000、70 000）的PEI作为交联剂，按照5% PAtBA+0.5% PEI的组成配制成胶液，成胶液在110 ℃下成胶反应7 d所形成冻胶的强度见图2。从图2可以看出，所形成冻胶的强度与PEI的相对分子质量没有必然关系，这可能是因为使用聚合物PEI的分子结构不同。聚乙烯亚胺是乙烯亚胺聚合形成的高分子，有支链和直链两种类型。聚乙烯亚胺中叔胺含量越多，聚乙烯亚胺支链化度越高，但有效交联基团相对越少。

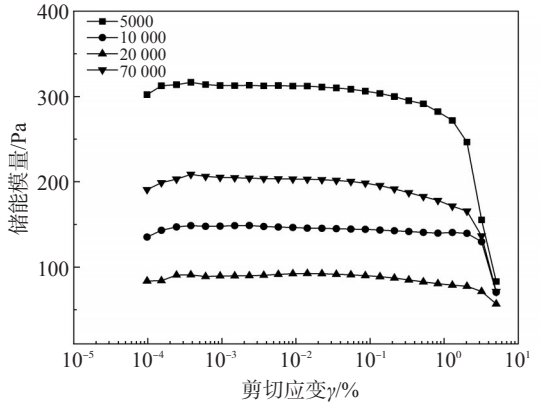
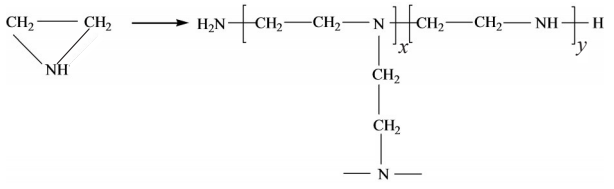



图2 PEI的相对分子质量对冻胶强度的影响



按照中国石化胜利石油管理局企业标准QSH1020 1493—2014《冻胶类堵水调剖剂性能指标及试验方法》，将储能模量$G'$>10 Pa的冻胶称为强冻胶。从图2可以看出，所形成的PEI冻胶皆为强冻胶，但与高分子聚合物（相对分子质量500万以上）所形成的冻胶的线性黏弹区不同。高分子聚合物（相对分子质量500万以上）所形成的冻胶在剪切应变γ接近100%时都处于线性黏弹区[10]，而PEI冻胶的线性黏弹区的剪切应变γ上限约为1%，说明该条件下形成的PEI冻胶的变形性差，表现为“脆性”。

2.2.2 PEI含量的影响

在质量分数为5%的PAtBA溶液中加入不同质量分数的相对分子质量为10 000的PEI，考察其在110 ℃的成胶性能，结果见图3。从图3可以看出，随着PEI质量分数的增加，成胶时间缩短，冻胶强度增大。

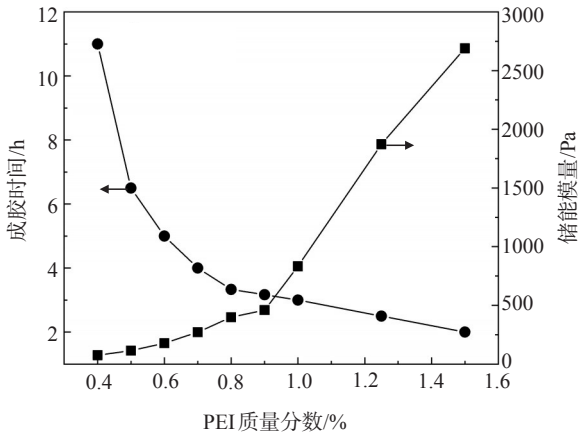



图3 PEI质量分数对成胶时间、冻胶强度的影响

Al-Muntasheri等认为，冻胶储能模量与成胶液中聚合物质量分数或交联剂质量分数可以用函数方程$G'=a*e^{(bc)}$表示，其中$c$代表聚合物或交联剂的质量分数，a和b为常数[2]。依据上述关系对储能模量对数和交联剂质量分数进行回归，见图4。可以看出储能模量对数与交联剂质量分数之间具有一定线性关系，可以为确定交联剂质量分数提供参考。

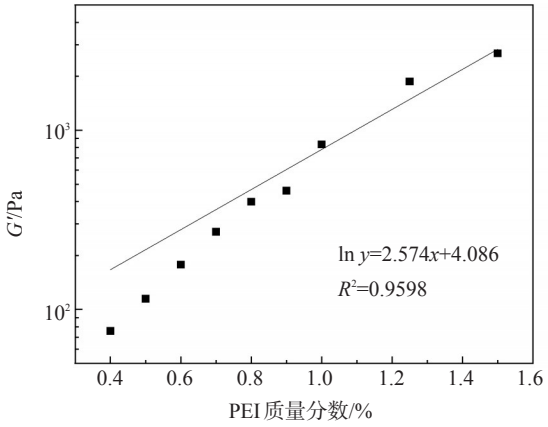



图4 PEI质量分数与平衡储能模量的函数关系

2.2.3 PAtBA聚合物含量的影响

固定PEI质量分数不变，考察PAtBA聚合物质量分数对成胶性能的影响，结果见表1和图5。

表 1　PAtBA 质量分数对成胶时间的影响

| w(PAtBA)/% | w(PEI)/% | 成胶时间/h | 终凝时间/h | 成胶液pH值 | 冻胶强度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0.6 | 4 | 9 | 9.54 | I |
| 4 | 0.6 | 4 | 9 | 9.42 | I |
| 5 | 0.6 | 4.5 | 8 | 9.31 | I |
| 6 | 0.6 | 5 | 7 | 9.24 | I |
| 7 | 0.6 | 5.5 | 7 | 9.19 | I |

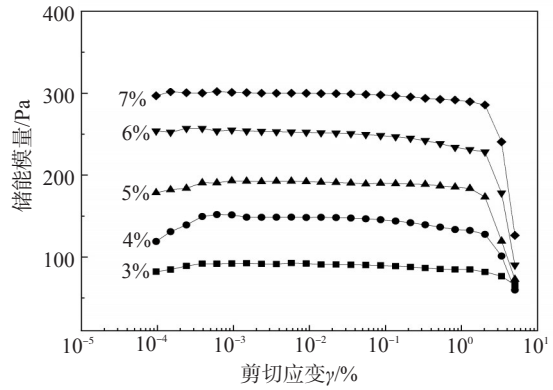


图 5　PAtBA 质量分数对冻胶强度的影响

Al-Muntasheri[7]等研究发现，PAtBA 与 PEI 在溶液 pH 值为 9～11 时容易发生凝胶化反应。从表 2 可以看出，随着聚合物质量分数的增加，成胶时间略微延长。其原因在于 PAtBA 聚合物本身呈酸性（pH=3.74），而 PEI 为碱性（pH=10.91），所以成胶液中的聚合物含量越多，其 pH 值会降低，从而导致成胶时间略微延长。不过，聚合物含量多的成胶液从成胶到最终强度所需的时间短，这是因为更多的聚合物能够提供更多的交联位点，使得冻胶网络形成加快。

图 5 说明，随着聚合物质量分数增加，冻胶强度增大。聚合物质量分数与储能模量的函数关系式符合 $G'= a^* e^{(bc)}$，见图 6。根据拟合出的公式，$G'=50.85e^{(0.2593*c)}$，可对更高聚合物含量冻胶的储能模量进行计算，为后续实验提供参考和检验实验误差。

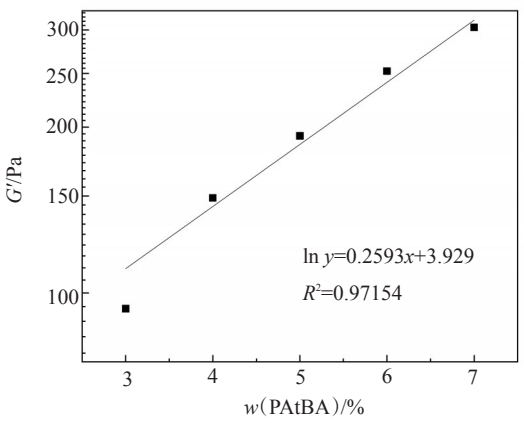


图 6　PAtBA 质量分数与平衡储能模量的函数关系

## 2.3　介质条件对成胶性能影响

### 2.3.1　温度的影响

按 5% PAtBA+0.6% PEI 的组成配制成胶液，考察成胶液分别在 70、90、110、130、150、170 ℃下的成胶性能。实验发现，上述温度下达到 I 级的成胶时间分别为 27、10、5、2、1.25、1 h。成胶时间与温度的函数关系可以用修订的 Arrhenius 公式[10]来表示，为减小误差两边同时取自然对数可得，$\ln GT=E_a/RT+\ln M$，其中，$GT$ 是成胶时间，单位为 h；$E_a$ 是活化能，单位为 kJ / mol；R 为通用气体常数，单位为 kJ/（mol·K）；$T$ 是绝对温度，单位为 K；$M$ 是频率因子，单位为 h。图 7 说明 $T^{-1}$ 与 ln$GT$ 为线性关系，由拟合出的公式 $\ln GT=5816.88/T-13.66734$ 可计算出反应所需的活化能为 48.36 kJ / mol。这与 Bai[7]、Handy[11]等测得的活化能（分别为 41.57、55.83 kJ / mol）数值相接近。通过公式也可推算出 170 ℃下冻胶的成胶时间为 0.6 h，与实验结果吻合。

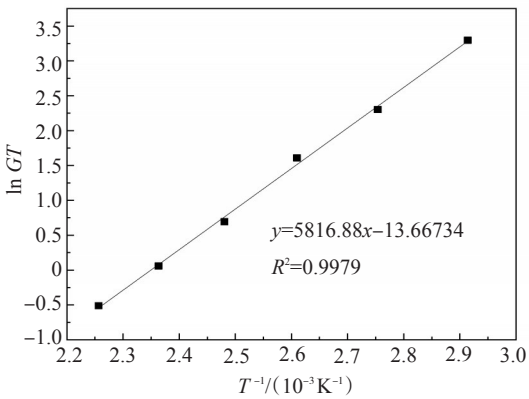


图 7　成胶时间的自然对数与温度倒数的关系

130～170 ℃下所形成冻胶的模量与剪切应变关系见图 8。可以看出，温度越高，成胶时间越短，成胶强度越大。一方面，高温可以加速分子的运动，从而促进交联反应的发生；另一方面，高温会为反应提供更多的交联位点[6]。这两方面因素，使得高温下形成冻胶网络的速率更快，结构更致密。另外，从图 8 可以看出，温度对损耗模量影响不大。

### 2.3.2　盐含量的影响

按 5% PAtBA+0.6% PEI 的组成配制成胶液，考察盐含量对成胶性能的影响，结果见图 9。可以看出，成胶液中盐含量越多，成胶时间越长，两者近似

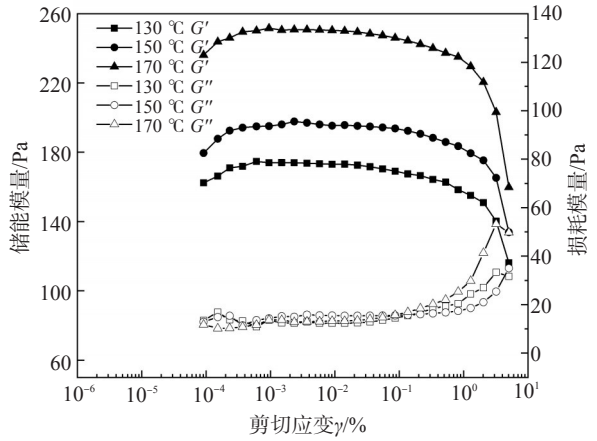



图8 温度对冻胶强度的影响

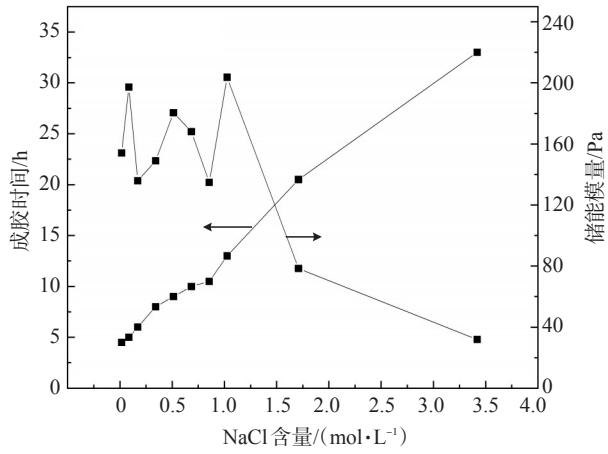



图9 NaCl含量对成胶时间和冻胶强度的影响

呈线性关系，未出现Zhu等[8]采用AM-AMPS-NVP三元共聚合物与PEI交联时的现象，即在低NaCl含量时，成胶时间随着盐含量的增加而缩短；在NaCl含量超过某一数值后，成胶时间随着盐含量的增加而延长。对于冻胶强度来说，当盐含量低于0.085 mol/L时，对冻胶强度没有明显影响，而当盐含量大于1.709 mol/L后，储能模量随着盐含量的增加而降低。

3.3.3 成胶液pH值的影响

在110 ℃下，按5% PAtBA+0.6% PEI的组成配制的成胶液在不同pH值下的成胶时间和冻胶强度见图10。可以看出，随着溶液pH值的增大，成胶时间先增加后减小，储能模量逐渐降低。这是因为在酸性条件下，反应过程涉及两种情况[11]：(1)PEI与PAtBA水解形成的羧酸根产生静电；(2)亲核攻击形成共价键。pH值小于7时，由于酸性增强，PAtBA水解速率加快，导致交联速率快。在pH值6.5下形成的冻胶在8 h时便开始脱水，24 h脱水达到15%，究其原因是一部分三维网络由PEI与PAtBA的静电作用而非共价键形成，故在高温下稳定性差。而在碱性条件下，碱性越强，成胶越快，这与Al-Muntasheri发现的在pH值9～11时容易发生凝胶化反应相符合。

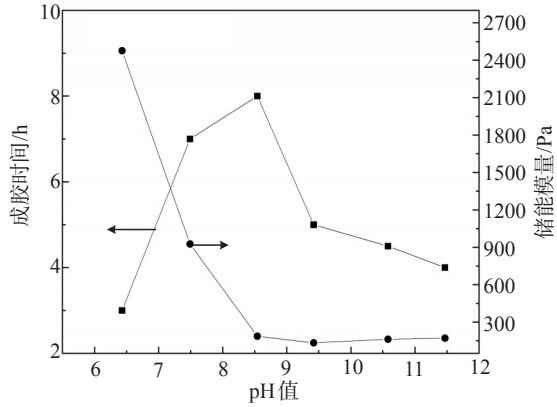



图10 pH值对成胶时间、冻胶强度的影响

## 3 结论

PEI作为交联剂的冻胶体系在高温高盐的环境中性能优异，完全可以达到高强度的要求，适用于油井封堵。PAtBA对冻胶性能的影响程度大于交联剂的影响程度。冻胶强度与聚合物用量呈正相关。PAtBA本身显酸性，其用量增加会降低成胶液的pH，从而延缓成胶时间；交联剂用量、温度与冻胶性能呈正相关，在170 ℃环境中冻胶保持I强度的时间＞30 d。随着盐含量的增加，冻胶的成胶时间延长，强度先增加后降低。

含高浓度聚合物的成胶液黏度水平较低，在油井注入过程中对油层的伤害很小，在低渗地层更为适用。

**参考文献：**

[1] REDDY B R, EOFF L, DALRYMPLE E D, et al. A Natural polymer-based crosslinker system for conformance gel systems [J]. SPE J, 2002, 8(02):99-106.

[2] EL-KARSANI K S M, AL-MUNTASHERI, G A, SULTAN A S, et al. Gelation of a water-shutoff gel at high pressure and high temperature: rheological investigation[J]. SPE J, 2014, 7(2): 82-91.

[3] JIA Hu, PU Wanfen , ZHAO Jinzhou, et al. Research on the gelation performance of low toxic PEI cross-linking PHPAM gel systems as water shutoff agents in low temperature reservoirs[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(20):9618-9624.

[4] 贾艳平，王业飞，何龙，等. 堵剂聚乙烯亚胺冻胶成冻影响因素研究[J]. 油田化学，2007，24(4)：316-319.

[5] 刘明轶，宋岱锋，崔亚，等. PEI冻胶成冻影响因素研究[J]. 油田化学，2010，27(1)：73-76.

[6] AL-MUNTASHERI G A，NASR-EL-DIN H A，PETERS J，et al. Investigation of a high temperature organic water shutoff gel reaction mechanisms[J]. SPE J，2006，11(4)：497-504.

[7] BAI YINGRUI，XIONG Chunming，WEI Falin，et al. Gelation study on a hydrophobically associating polymer/polyethylenimine gel system for water shut-off treatment[J]. Energy Fuels，2015，29(2)：139-150.

[8] ZHU Daoyi，HOU Jirui，CHEN Yuguang，et al. Evaluation of terpolymer-gel systems crosslinked by polyethylenimine for conformance improvement in high-temperature reservoirs[J]. SPE J，2019，24(4)：155-167.

[9] MORGAN J C，SMITH P L，STEVENS D G. Chemical adaptation and deployment strategies for water and gas shut-off gel systems [C]// Royal Chemistry Society's Chemistry in the Oil Industry International Symposium. Ambleside，UK，1997.

[10] AL-MUNTASHERI G A，HUSSEIN I A，NASR-EL-DIN H A，et al. Viscoelastic properties of a high temperature cross-linked water shut-off polymeric gel[J]. J Petrol Sci Eng，2007，55(1-2)：56-66.

[11] HARDY M，BOTERMANS W，HAMOUDA A，et al. The first carbonate field application of a new organically crosslinked water shut off polymer system [C]// SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston，Texas，1999.

[12] REDDY B R，EOFF L，DALRYMPLE E D，et al. A natural polymer-based cross-linker system for conformance gel systems [J]. SPE J，2002，8(2)：99-106.

[13] SYDANSK R D，SOUTHWELL G P. More than 12 years' experience with a successful conformance control polymer-gel technology [C]// SPE/AAPG Western Regional Meeting. Long Beach，California，2000.

[14] SERIGHT R S，FAN T，WAVRIK K E，et al. New insights into polymer rheology in porous media [C]// SPE Improved Oil Recovery Symposium Meeting. Tulsa，Oklahoma，USA，2010.

## Research on High-strength PEI Gel Used for Oil Well Water Plugging

ZHAO Sai，GE Jijiang，ZHU Jie，ZHANG Honghai

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

**Abstract:** In order to meet the high strength requirement，acrylamide/tert-butyl acrylate Copolymer (PAtBA) and crosslinking agent polyethyleneimine (PEI) was used to prepare the gellant，the influence of the content of polymer，the content and molecular weight of crosslinking agent，temperature，salt content and pH on the gelation was emphatically studied. Experimental results showed that gel strength was positively correlated with the content of polymer and crosslinking agent. When the pH value was in range of 6—9，as the pH value increased，the gelation time was prolonged；when the pH value was in the range of 9—12，as the pH value increased，the gelation time was shortened. With the salt content increased，the gel strength would first increase and then decrease. The relationship between gelation time and temperature conformed to the Arrhenius formula，the activation energy required for the reaction was 48.36 kJ/mol. Storage modulus of the gel formed at the temperature of 110℃，which was composed of 5% PAtBA and 1.5% PEI，could reach up to 2689.2 Pa. The gel strength could maintain I level for more than 30 days at the temperature of 170 ℃，indicating that PEI gel had excellent temperature resistance. In addition，compared with chrome gel and phenolic gel，PEI gel had low toxicity and was more suitable for offshore oilfields.

**Keywords:** *low molecular weight polymer*；*PEI*；*temperature resistance*；*high strength*；*low toxicity*