

岩石孔隙对两性离子聚合物凝胶成胶效果影响

刘进祥, 卢祥国, 周彦霞, 胡淑琼, 薛宝庆

(东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江大庆 163318)

摘要:利用黏度计、动态光散射仪以及岩心流动实验研究交联聚合物体系在磨口瓶和多孔介质中的成胶效果及体系与岩心的配伍性能。结果表明:在磨口瓶中体系黏度大幅上升,分子线团尺寸明显增加,具有良好的成胶效果,且体系先发生分子内交联,然后发生分子间交联,当体系发生大范围分子间交联前分子线团尺寸较小,与岩心配伍性良好,而交联后分子线团尺寸大幅增加,难以注入岩心;静态条件下,体系能够在岩心内成胶,但成胶强度明显低于在磨口瓶内的强度,且体系的残余阻力系数随着时间的增加先增大后降低,随岩心渗透率增加而增大;动态条件下,体系的阻力系数与同浓度聚合物溶液的几乎相等,说明该体系在多孔介质内动态条件下难以发生交联反应,原因是流动会干扰交联聚合物溶液体系中交联基团的运移、取向和定位,降低交联体系在适当位置形成交联的概率。

关键词:两性离子聚合物凝胶; 岩石孔隙; 配伍性; 分子内交联; 端面效应; 动态成胶

中图分类号:TE 39

文献标志码:A

Influence of rock pores on gel-forming of amphoteric polymer gel

LIU Jin-xiang, LU Xiang-guo, ZHOU Yan-xia, HU Shu-qiong, XUE Bao-qing

(Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery of Education Ministry, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: The Bush viscometer, dynamic light scattering, and core flow experiment were used to study the gelling effect of cross-linked polymer systems in the jar and porous media, and the compatibility of the system and the core. The results show that the viscosity of the system increases greatly, and the molecular coil dimensions of the system increases clearly, which indicates the gelling effect of the system is good. And the intra-molecular cross-linked of the system takes place firstly, and then the inter-molecular cross-linked. When a wide range of inter-molecular cross-linked reaction does not take place in the system, the molecular coil size is smaller, and has good compatibility with the core. However, when the cross-linked reaction takes place, the compatibility obviously deteriorates (the molecular coil size increases significantly), which results in the difficulty of injecting the core. Under static conditions, cross-linked polymer system could gel in the core, but the gelling effect is significantly lower than that of the beaker. And with the time increasing, the residual resistance coefficients of the inter-molecular cross-linked system first increases, then decreases. And with the core permeability increasing, the residual resistance coefficient of the cross-linked polymer systems increases, which shows the increase of time and space can improve the gelling effect of the cross-linked polymer systems. Under dynamic conditions, the resistance coefficient of the cross-linked system and the polymer solution are almost the same, which means that the cross-linked reaction of such cross-linked polymer system can not occur. The shift rate and locating ability of polymer and cross-linker in cross-linked polymer system can be disturbed with the flow of the system, which leads to the decrease of the gelatin rate, the reduction of the cross-linking degree, or even the elimination of the gel formation.

Key words: amphoteric polymer gel; rock pore; compatibility; intra-molecular cross-linked; end effect; dynamic gelling

在室内磨口瓶条件下,通过调整溶剂水矿化度、聚合物浓度和交联剂浓度可以形成以分子内交联为

主和分子间交联为主的凝胶体系^[1-2]。以分子内交联为主的聚合物凝胶具有局部网络结构,黏度较

低^[3-5],分子线团尺寸较小,与地层孔隙配伍性较好。以分子间交联反应为主的凝胶则具有区域网络结构,黏度较高,分子线团尺寸较大,在正常驱替压力下难以进入岩心孔道,即使在外力作用下进入孔隙,其分子结构也遭到破坏,失去了原有功能。研究人员在筛选和评价交联聚合物性能^[6-8]时多在大尺寸(如磨口瓶)空间环境下进行^[9-10],较少考虑岩心孔隙体积和端面效应^[11-15]及流动条件,且多数实验在玻璃球或石英砂填砂模型上进行^[11-12]。基于填砂模型得到的认识难以反映交联聚合物在实际油藏内的成胶状况。现有流动成胶实验主要针对有机铬聚合物凝胶体系,由于交联剂与聚合物成胶反应速度较快,尤其当反应温度较高时速度会很快,以至于样品没有完全进入岩心前往往往就已经部分发生交联反应,进而在填砂管端面造成堵塞,形成流动成胶的假象。此外,一些实验还运用采出液循环注入方式,即将岩心采出液再返回注入,一旦样品离开岩心,其空间环境就从微米尺寸回到了厘米尺寸,此时交联剂与聚合物分子间可能已经发生了交联反应,若再把这样的样品回注到填砂模型内,同样会造成流动成胶的假象。笔者对实验方法和条件进行完善,在测量黏度和分子向尺寸基础上,开展在石英砂环氧树脂胶结人造岩心上的两性离子交联聚合物溶液体系的静态成胶和动态成胶实验,并与磨口瓶内的成胶效果进行对比,分析多孔介质对交联聚合物溶液成胶效果的影响机制。

1 实验材料

(1)化学药剂。聚合物为两性离子聚丙烯酰胺,相对分子质量约 1700×10^4 ,有效含量为88.1%,抚顺龙凤化工厂;交联剂为改性酚醛树脂,室内合成。

(2)实验用水。实验用水为模拟油田污水, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^{-} 的质量浓度分别为12.1、7.3、1 285.0、780.1、9.6、210.1和1 708.6 mg/L,总矿化度4 012.7 mg/L。

(3)岩心。岩心均为石英砂环氧树脂胶结人造均质岩心^[16],流动实验岩心渗透率 k_g 为 $200 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,几何尺寸为 $\Phi 2.5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 。静态成胶实验岩心用环氧树脂浇铸密封,岩心渗透率为 50×10^{-3} 、 200×10^{-3} 、 1600×10^{-3} 和 $4800 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,高 $\times$ 宽 $\times$ 长= $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 。动态成胶实验岩心渗透率为 $5000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,长 $\times$ 宽 $\times$ 高= $60 \text{ cm} \times 60 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm}$,均质岩心经割缝和环氧树脂浇铸而成。

(4)实验仪器。黏度采用DV-II型布氏黏度仪

测试黏度,转速为6 r/min,测试温度45℃。采用美国布鲁克海文BI-200SM型广角动/静态光散射仪系统(Brookhaven Instruments Cop, USA)测试聚合物分子线团尺寸 D_h ,激光器(200 mW,波长532.0 nm),测定时散射角为90°。测试前,所有样品经 $3.0 \mu\text{m}$ 核微孔滤膜过滤,试样瓶用KQ3200DE型数控超声波清洗器清洗。测试后,采用CONTIN数学模型进行数据处理。化学剂流动特性采用阻力系数 F_R 和残余阻力系数 F_{RR} 来描述,其定义为

$$F_R = \delta P_2 / \delta P_1, F_{RR} = \delta P_3 / \delta P_1.$$

其中, δP_1 为岩心水驱压差, δP_2 为化学驱压差, δP_3 为后续水驱压差。上述注入过程应当保持注液速度相同。

流动特性测试仪器设备基本相似,主要包括平流泵、压力传感器、岩心夹持器、手摇泵和中间容器等。静态实验时,除平流泵和手摇泵外,其他部分置于常温或45℃的恒温箱内;动态实验时,为保证交联聚合物溶液注入前不成胶,放置交联聚合物溶液和聚合物溶液的中间容器置于常温甚至低温。设备流程见参考文献[3]。

2 实验原理及步骤

2.1 静态成胶

如图1所示,通过注入端1向岩心注入 $1 V_p$ (V_p 为孔隙体积)化学剂,然后关闭注入端1和采出端1闸门(图1(a))。在油藏温度条件下,当岩心放置预定时间后,在距原注入端1和采出端1端面3 cm处重新开孔并安装闸门(图1(b)),形成注入端2和采出端2,进行后续水驱,观测和记录压力值,可以消除岩心端面空间对交联聚合物溶液成胶效果的影响。

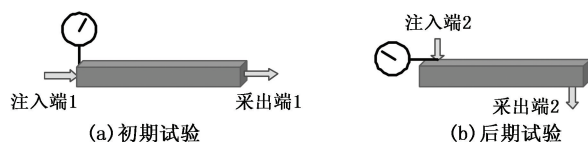


图1 岩心及注入和采出端示意图

Fig. 1 Diagrams of core, injection end and production end

实验步骤:①岩心抽空饱和地层水,计算孔隙体积;②注模拟水,记录压力;③常温下注化学剂(保证交联聚合物溶液未发生交联反应),记录压力;④岩心在油藏温度条件下放置一段时间;⑤油藏温度下后续水驱,记录压力。

实验的注入速度为0.3 mL/min,压力记录间隔为30 min。在化学剂注入前,对化学剂进行预剪切,使其黏度保留率为60%。

2.2 动态成胶

如图 2 所示,首先研制长×宽×高=60 cm×60 cm×4.5 cm 均质岩心,然后对岩心进行割缝,并采用环氧树脂浇筑密封处理,最终得到一个由 15 块长×宽×高=60 cm×4 cm×4.5 cm 岩心相连的长条状岩心。岩心长度约为 900 cm,孔隙体积约为 3600 cm³。除注入端外,沿岩心长度方向均匀布置了 4 个测压点,测压点分别位于注入口、距入口 1.8、3.6、5.4 和 7.2 m 处。

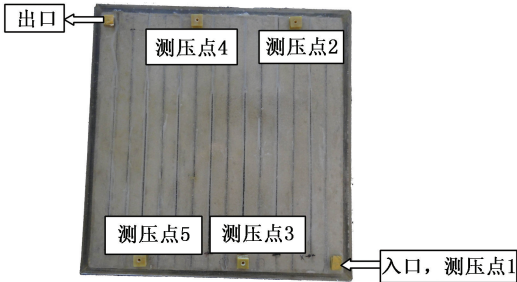


图 2 岩心及测压点实物图

Fig.2 Picture of core and pressure tapping points

实验步骤:①岩心抽空饱和地层水,计算孔隙体积;②注模拟水,记录压力;③在 45 ℃下,注入实时(2 h 间隔)配制的交联聚合物溶液(或聚合物溶液)

(样品置于常温甚至低温,保证交联聚合物溶液在注入岩心前未发生交联反应。对岩心入口处滞留聚合物凝胶进行定期清理,确保入口通畅),连续注入岩心,记录不同注入孔隙体积倍数所对应的压力;④岩心在 45 ℃条件下放置一段时间;⑤45 ℃下后续水驱,记录压力。

在化学剂注入前,对化学剂进行预剪切,使其黏度保留率为 60%。上述实验过程注入速度为 1 mL/min(或 0.5 mL/min),压力记录间隔为 60 min。

3 结果分析

3.1 黏度性能

聚合物溶液(PS)和交联聚合物溶液-凝胶(CPS-PG)黏度与时间关系实验结果见表 1。

从表 1 看出,时间对聚合物溶液及交联聚合物溶液黏度存在影响。随时间增加,聚合物溶液黏度变化幅度较小。对于交联聚合物溶液,初期黏度与聚合物溶液几乎相当,第 3 d 黏度迅速上升,之后增幅减小。说明交联聚合物溶液体系明显发生了以分子间交联为主的交联反应^[4-5]。

表 1 黏度测试结果

Table 1 Viscosity data of experiment

调驱剂	黏度 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$						
	1 h	2 h	3 h	5 h	15 h	30 h	60 h
PS($c_p=2\,500\text{ mg/L}$)	124.8	126.5	128.5	127.9	127.5	125.8	122.4
CPS-PG($c_p=2\,500\text{ mg/L}$, 交联剂 0.2%)	123.4	125.2	12\,548.0	13\,579.0	14\,121.0	13\,743.0	12\,848.0

3.2 分子线团尺寸 D_h

放置一定时间然后稀释至 100 mg/L 的 PS 和 CPS-PG 的 D_h 的影响结果见表 2。

时间对稀释至 100 mg/L 然后放置一定时间和

表 2 时间对分子线团尺寸的影响结果

Table 2 Influence of time on D_h

调驱剂		D_h/mm						
		1 h	2 h	3 h	5 h	15 h	30 h	60 h
稀释完放置	PS	137.3	—	145.4	157.8	292.1	168.5	158.4
	CPS	132.2	—	134.5	138.5	356.1	448.2	535.2
放置完稀释	PS	137.3	140.2	142.5	152.1	281.5	172.5	157.2
	CPS-PG	132.2	458.2	7\,452.0	9\,487.0	12\,475.0	16\,763.0	14\,472.0

由表 2 可知,时间对聚合物溶液和交联聚合物溶液的 D_h 存在影响。随着时间的增加聚合物溶液和交联聚合物溶液的 D_h 均先增加后降低。相同时间条件下,两种聚合物溶液的分子线团尺寸比较接近,两种交联聚合物溶液除开始时比较接近外,均相差较大。与聚合物溶液相比,交联聚合物溶液的分子线团尺寸较大,说明发生了交联反应,稀释完放置的交联聚合物溶液分子线团尺寸随时间增加增幅较小,说明发生

分子间交联的聚合物分子较少,而放置完稀释的交联聚合物溶液分子线团尺寸随时间增加增幅较大,说明聚合物分子发生了大范围的分子间交联。

研究表明,油气储层为多孔介质,内部孔隙结构十分复杂,空间结构极不规则,具有几何尺寸狭小和空间分散性极强等特点,孔隙半径中值范围在几个微米至几十个微米。孔隙半径中值越大岩心渗透率越大。孔隙半径中值决定所适宜的聚合物分子线团回

旋半径值^[17]。

几种聚合物分子线团回旋半径对应的孔喉半径^[18]中值见表 3。

表 3 聚合物相对分子质量对应的渗透率和孔喉半径
Table 3 Polymer relative molecular mass corresponding to permeability and pore throat radius

聚合物相对分子质量/ 10^4	水解度/%	回旋半径/ μm	渗透率 $k/10^{-3}\mu\text{m}^2$	孔喉半径中值 $d/\mu\text{m}$
650	30	0.148	35	1.11
1 000	30	0.283	90	2.12
1 500	30	0.342	130	2.57
2 400	30	0.472	300	3.54
3 600	30	0.640	500	4.80

油藏孔隙半径中值与聚合物分子回旋半径(表 3)相比较,二者数值上相差约 5~10 倍,单个聚合物

表 4 流动实验的阻力系数和残余阻力系数

Table 4 Resistance coefficient and residual resistance coefficient of flow experiments

方案	实验内容	黏度 $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	阻力系数 F_R	残余阻力系数 F_{RR}
1	注 1.2 V_p PS,后续水驱	75.2	14.5	8.2
2	注 1.2 V_p CPS,后续水驱	74.3	14.3	8.2
3	注放置 1 d 的 1.2 V_p PS,后续水驱	75.1	14.4	8.0
4	注放置 1 d 的 1.2 V_p CPS,后续水驱	74.1	88.9	113.2
5	注放置 2 d 的 1.2 V_p PG,后续水驱	145.6	124.5	114.8
6	注放置 3 d 的 1.2 V_p PG,后续水驱	469.8	216.4	116.4
7	注放置 5 d 的 1.2 V_p PG,后续水驱	754.2	302.7	119.2
8	注放置 15 d 的 1.2 V_p PG,后续水驱	11758.0	堵塞	—

注:黏度为剪切后放置相应天数所得的黏度。

从表 4 看出,时间对交联聚合物溶液的黏度、阻力系数和残余阻力系数存在影响。与聚合物溶液相比,未放置的交联聚合物溶液和放置 1 d 的聚合物溶液的黏度、阻力系数和残余阻力系数均比较接近,说明交联聚合物溶液在较短时间内未发生交联反应。与放置 1 d 的聚合物溶液相比,放置 1 d 的交联聚合物溶液黏度比较接近,但阻力系数和残余阻力系数明显增加,且随着放置时间的增加,交联聚合物溶液的黏度逐渐增加,由 1 d 的 56.8 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 增加到 15 d 的 11 758 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,阻力系数同样逐渐增加,而残余阻力系数 1~5 d 的较为接近。这主要是因为 1~5 d 的形成的分子间交联较弱,经岩心剪切后所剩的是以分子内交联为主的交联体系,因此残余阻力系数较为接近。放置 15 d 的已经形成较强的分子间交联体系,岩心难以剪切,体系难以进入岩心体系内。从表中还可看出,剪切会使交联聚合物溶液成胶速度明显降低。

(2)动态特征。流动实验的动态特征曲线见图 3。由图 3 可以看出,放置时间对交联聚合物溶液的注入压力存在影响。

分子在岩石孔隙内可以自由移动,不会产生堵塞。因此合适浓度的聚合物溶液能够起到良好的调剖作用,但当聚合物溶液发生大范围交联(黏度大幅上升)形成凝胶时,聚合物分子线团尺寸将大幅增加,凝胶将难以进入岩心内部,即使进入也必将被岩心剪断,因此,发生大范围分子间交联的凝胶(即放置 3~80 d 后稀释的交联聚合物溶液),将不能起到良好的调驱作用。

3.3 多孔介质对成胶效果的影响

3.3.1 岩心流动实验

(1)阻力系数和残余阻力系数。聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$)和交联聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$,交联剂 0.2%)流动实验的阻力系数和残余阻力系数测试结果见表 4。

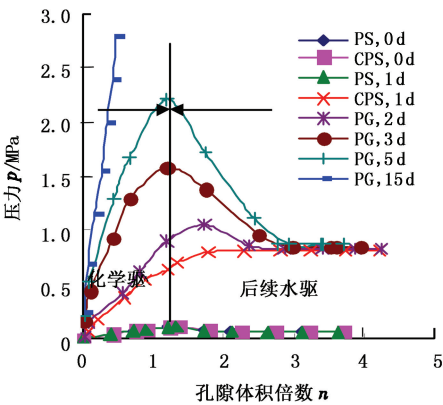


图 3 流动实验的动态特征曲线
Fig. 3 Dynamic characteristic curves of flow experiment

在转向剂注入阶段,随着注入量增加,注入压力逐渐升高,与聚合物溶液相比,除未放置的交联聚合物溶液外,其他交联聚合物溶液的注入压力较高,且随着放置时间的增加,注入压力逐渐增加,说明放置一段时间后的交联聚合物溶液中发生了明显的交联反应,且放置时间越长交联越明显;在后续水阶段,随着注入量的增加,放置 1 d 的交联聚合物溶液的

压力先上升后逐渐平稳,放置 2 d 的交联聚合物溶液,先上升后下降最后趋于平稳,聚合物溶液及放置 3 d 和 5 d 的交联交联聚合物溶液均逐渐下降最后趋于平稳。

3.3.2 静态成胶

3.3.2.1 时间对成胶效果的影响

(1)阻力系数和残余阻力系数。时间对聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$)和交联聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$,交联剂 0.2%)阻力系数和残余阻力系数影响测试结果见表 5。

从表 5 看出,多孔介质对交联聚合物溶液成胶效

果存在影响。在化学剂注入阶段,与聚合物溶液相比较,除聚合物凝胶阻力系数较高,其他 7 种交联聚合物溶液的阻力系数均与其比较接近,结合黏度数据发现聚合物凝胶在注入前即发生明显的分子间交联,而 7 种聚合物溶液在注入前和注入阶段阶段未发生明显的交联反应。在后续水阶段,与聚合物溶液相比较,7 种交联聚合物溶液的残余阻力系数均较大,且随放置时间增加,交联聚合物溶液残余阻力系数呈现先增加后减小变化趋势。由此可见,随时间增加,岩心内交联反应程度增加并趋于稳定,但降解作用逐渐增强,导致聚合物分子聚集态破坏,封堵作用减弱。

表 5 时间对阻力系数和残余阻力系数的影响

Table 5 Influence of time on resistance coefficient and residual resistance coefficient

方案	实验内容	黏度 $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	阻力系数 F_R	残余阻力系数 F_{RR}
9	注 1.0V _p PS,45℃放置 5 d,后续水驱	74.8	106.8	8.9
10	注 1.0V _p CPS,45℃放置 1 d,后续水驱	73.6	106.1	110.7
11	注 1.0V _p CPS,45℃放置 2 d,后续水驱	73.4	107.4	113.1
12	注 1.0V _p CPS,45℃放置 3 d,后续水驱	73.2	107.8	117.1
13	注 1.0V _p CPS,45℃放置 5 d,后续水驱	74.6	105.0	121.1
14	注 1.0V _p CPS,45℃放置 15 d,后续水驱	73.9	105.3	145.1
15	注 1.0V _p CPS,45℃放置 30 d,后续水驱	73.2	105.3	179.1
16	注 1.0V _p CPS,45℃放置 60 d,后续水驱	73.6	106.4	166.1
17	注 1.0V _p 两性离子聚合物凝胶(PG),45℃磨口瓶放置 15 d,后续水驱	7985.0	堵塞	—

注:岩心渗透率 $k_g=200\times10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$;除特别说明外,化学剂在常温条件下注入岩心。

(2)动态特征。时间对聚合物溶液和交联聚合物溶液静态成胶效果影响的动态特征曲线见图 4。

趋于平稳,稳定压力大小顺序为:方案 15>方案 16>方案 14>方案 13>方案 12>方案 11>方案 10>方案 9。

3.3.2.2 渗透率对成胶效果的影响

(1)阻力系数和残余阻力系数。渗透率对聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$)和交联聚合物溶液($c_p=2\,500\text{ mg/L}$,交联剂 0.2%)阻力系数和残余阻力系数测试结果见表 6。

表 6 渗透率对阻力系数和残余阻力系数的影响

Table 6 Influence of permeability on resistance coefficient and residual resistance coefficient

方案	方案内容	岩心渗透率 $k/10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$	黏度 $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	阻力系数 F_R	残余阻力系数 F_{RR}
18	注 1.0 V _p PPS,45℃放置 5 d,后续水驱	50	75.2	111.8	68.3
9		200	75.6	106.8	8.9
19		1600	74.9	69.2	6.5
20		4800	75.5	59.2	5.8
21	注 1.0 V _p CPS,45℃放置 5 d,后续水驱	50	75.5	112.0	117.3
13		200	75.5	106.1	110.7
22		1600	75.8	68.9	548.2
23		4800	75.1	59.6	8745.6

注:化学剂在常温条件下注入岩心。

由表 6 看出,岩心渗透率对聚合物溶液和交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数存在影响。

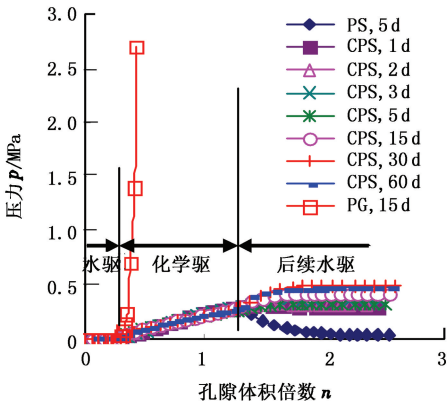


图 4 时间对静态成胶效果影响的动态特征曲线
Fig.4 Dynamic characteristic curves of time on static gelling effect

从图 4 看出,在化学剂注入阶段,随注入量增加,注入压力升高,其中聚合物凝胶的升幅最高,聚合物溶液和 7 种交联聚合物溶液的升幅基本相同。在后续水驱阶段,聚合物溶液的注入压力逐渐下降,最后趋于平稳,方案 10 和方案 11 注入压力先小幅下降然后趋于平稳,其他方案注入压力先上升然后

随着渗透率的增加,聚合物溶液的阻力系数变化不大,残余阻力系数略有下降,交联聚合物溶液的阻力系数变化不大,残余阻力系数大幅度增加。这说明渗透率对聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数影响较小,但是对交联聚合物溶液的成胶效果有较大影响。

(2)动态特征。渗透率对聚合物溶液和交联聚合物溶液静态成胶效果影响的动态特征曲线见图 5。

由图 5 看出,岩心渗透率对聚合物溶液和交联聚合物溶液的注入压力存在影响。在注化学剂阶段,相同渗透率的聚合物溶液和交联聚合物溶液注入压力比较接近,说明没有发生明显的交联反应;在后续水驱阶段,聚合物溶液的注入压力逐渐下降,而交联聚合物溶液的注入压力先迅速上升然后趋于平稳。且岩心渗透率越高注入压力增幅越大。说明岩心渗透率越高,成胶效果越好。

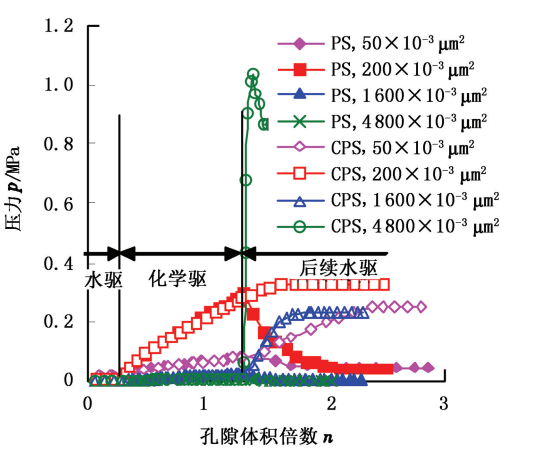


图 5 渗透率对静态成胶效果影响的动态特征曲线
Fig.5 Dynamic characteristic curves of permeability on static gelling effect

3. 3. 3 动态成胶

(1)阻力系数和残余阻力系数。聚合物溶液和交联聚合物溶液动态成胶实验阻力系数和残余阻力系数测试结果见表 7。

表 7 动态成胶实验的阻力系数和残余阻力系数

Table 7 Resistance coefficient and residual resistance coefficient of dynamic gelation experiments

方案	实验内容	黏度 $\mu/$ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	阻力系数 F_R					残余阻力系数 F_{RR}				
			入口-2	2-3	3-4	4-5	5-出口	入口-2	2-3	3-4	4-5	5-出口
24	1. 17 V_p PS, 后续水驱, 流量 1 mL/min	75. 2	34. 8	32. 6	30. 3	29. 5	25. 5	6. 1	6. 4	6. 5	6. 7	6. 9
25	1. 17 V_p CPS, 后续水驱, 流量 1 mL/min	75. 7	38. 9	31. 8	30. 4	29. 8	27. 4	6. 2	6. 5	6. 6	6. 7	7. 0
26	1. 17 V_p CPS, 放置 2 d, 后续水驱, 流量 1 mL/min	75. 5	34. 8	31. 4	30. 2	29. 3	26. 8	35. 1	33. 9	33. 5	34. 6	34. 6
27	1. 17 V_p P CPS, 后续水驱, 流量 0. 5 mL/min	75. 1	58. 2	34. 4	35. 0	34. 1	28. 4	9. 3	9. 6	9. 1	8. 0	8. 0

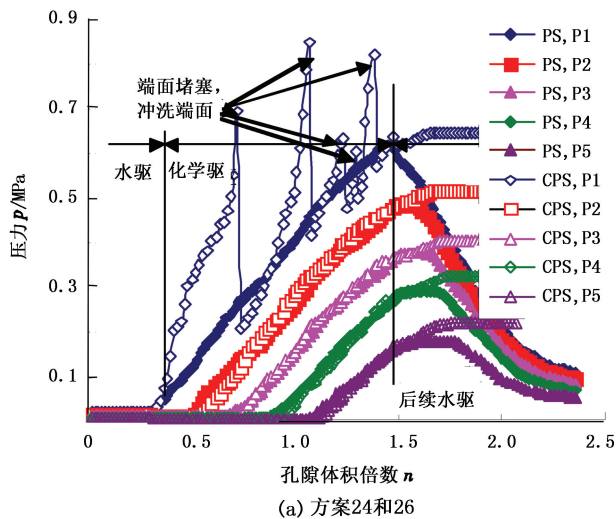
注: 为注入口、距入口 1. 8、3. 6、5. 4 和 7. 2 m 各测压点间的阻力系数和残余阻力系数。

从表 7 看出,多孔介质和流速对流动过程中交联聚合物溶液的成胶效果存在影响。对比方案 24 和方案 25,流量为 1 mL/min 时,在化学剂注入阶段和后续水驱阶段,聚合物溶液和交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数较为接近(除入口-2 处,由于入口处空间较大,发生了明显的交联反应,因此方案 25 的阻力系数较大),说明交联聚合物溶液几乎未发生交联反应。对比方案 25 和方案 26,两方案的阻力系数比较接近,方案 24 的残余阻力系数明显较大,且方案 24 的残余阻力系数大于阻力系数。由此可见,静置 2 d 后交联聚合物溶液在多孔介质内发生了一定的交联反应。与方案 25(流速为 1. 0 mL/min)对比,方案 27(流速为 0. 5 mL/min)的阻力系数和残余阻力系数较大,主要是因为流速越小,聚合物分子的吸附和滞留能力越强。

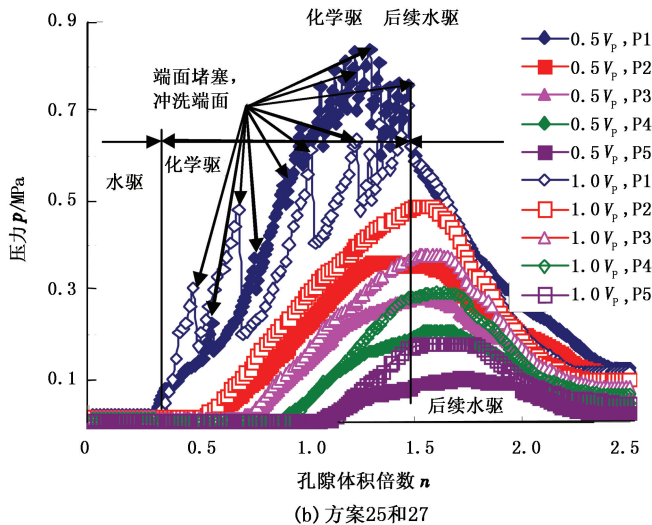
(2)动态特征。聚合物溶液和交联聚合物溶液动态成胶效果动态特征曲线见图 6,其中,P1、…、P5 分别为相应测压点的压力。从图 6(a)看出,在水驱阶段,方案 24 和方案 26 各个测压点注入压力基本相同。在化学剂注入阶段,随注入量增加,注入压力升高,且除注入口(测压点 1,由于入口处空间尺寸大,成胶效果好,注入压力升幅大,甚至造成堵塞,必须定期进行解堵)外,两个方案各个测压点的压力也十分接近。由此可见,在流动条件下岩心内交联剂与聚合物分子间几乎未发生交联反应。在后续水驱阶段,聚合物溶液各个测压点压力大幅度降低,并最终趋于平稳。交联聚合物溶液各个测压点压力呈现小幅上升,然后趋于平稳。由此可以看出,在流动条件下岩心内交联剂与聚合物分子间难以发生交联反应,但静置一段时间后,交联剂与聚合物分子间可

以发生交联反应,但交联反应仍是以“分子内”交联为主^[4-5]。

从图6(b)看出,在化学剂注入阶段,与方案25对比,方案27的相应各点注入压力(除注入口P1外,由于在入口处空间尺寸大,成胶效果好,导致压力均大幅上升)上升较为缓慢,且最终压力较低。



(a) 方案24和26



(b) 方案25和27

图6 动态成胶实验的动态特征曲线

Fig. 6 Dynamic characteristic curves of dynamic gelation experiments

4 机制分析

4.1 交联反应的笼效应

聚合物分子与交联剂间的化学反应属于液相离子反应。由于高分子的相对分子质量较大,而液体中分子碰撞的自由路程很短,高分子线团常较溶液反应的笼子大得多,因此将高分子的反应视为可反应基团的反应。在聚合物和交联剂的混合溶液中,聚合物分子的热运动较交联剂分子慢得多,可以认为聚合物的可交联基团是不动的,是交联剂分子由于热运动与聚合物的可交联基团发生有效碰撞而反应的。根据溶液中的笼效应反应理论,反应是在交联剂周围的笼内进行的。反应可能是发生两次交联剂分子与聚合物的一个羧基有效碰撞的双分子反应所致,也可能是发生一次交联剂分子与聚合物的两个羧基有效碰撞的三分子反应所致。无论哪种情况,交联反应的发生将取决于聚合物的两个羧基处于一个笼子或达到可能发生交联的近距离的概率大小,以及在笼子中交联剂分子出现的概率^[19],也就是说在同一空间内聚合物分子的浓度和交联剂的浓度。

4.2 交联聚合物溶液在多孔介质中成胶机制

由于聚合物分子和交联剂分子的接触主要是靠

在后续水阶段,方案25和方案27各点的压力均逐渐下降,最终方案27的各点的压力高于方案25的各点的压力。主要是因为方案27的注入速度较低,聚合物分子的吸附和滞留量较大,因此后续水最终压力较大。

分子的布朗运动,在磨口瓶的空间环境下,由于没有限制,聚合物分子和交联剂分子的接触几率较高,因此能够很快地形成强度较高的以分子内为主或以分子间为主的交联体系。在岩心中尤其是流动条件下,要比磨口瓶的空间环境复杂的多,交联反应要受到油藏复杂化学环境、孔隙连续性差和微小空间环境和流动剪切作用等方面因素制约。在岩心的多孔介质中,岩石孔隙结构部分隔断不同孔隙内溶质分子间的相互碰撞,对溶质分子产生笼或屏蔽效应。因此,聚合物分子与交联剂间的化学反应更多地被局限在同一孔隙空间内,同一聚合物分子链上不同官能基团与交联剂之间发生碰撞的概率增加,更容易实现分子内交联反应^[17]。与此同时,不同孔隙内的聚合物分子链上的官能基团与交联剂之间发生碰撞的概率大幅度减小(图7),很难实现如烧杯或磨口瓶内那样大范围内的分子间交联反应,也就难以形成大范围的网状分子结构的聚合物凝胶。因此在岩心的多孔介质中发生的是主要是以分子内交联为主的交联,且岩心渗透越低越明显。所以在岩心内分子间交联反应难于发生,在静态成胶实验中表现出以分子内交联为主的特征。

在流动条件下岩心内聚合物分子和交联剂分子的接触几率同样较低,且流动会扰乱交联聚合物溶

液体系中交联基团的运移、取向和定位,降低交联体系在适当位置形成交联的概率,减慢体系的成胶速度甚至不能成胶,降低交联程度;即使发生交联,流动过程的剪切同样可以破坏凝胶的局部网络结构,导致体系出现解交联。如果在一定时间内流速降低或停止流动,借助布朗运动,部分活性交联基团仍可到达适当位置形成交联^[20]。

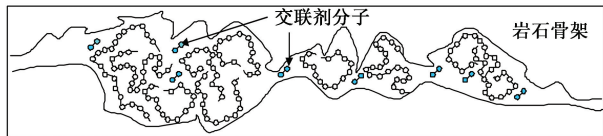


图7 聚合物和交联剂分子在岩心内的状态示意图

Fig. 7 Diagram of polymer molecules and cross-linking agent molecules in core

5 结 论

(1)孔隙空间环境、化学环境以及流动和剪切会对交联聚合物成胶效果存在较大影响。

(2)岩心流动实验结果表明,交联反应首先发生分子内交联,然后发生分子间交联。

(3)在静止条件下,在多孔介质内交联剂与聚合物间可以发生交联反应,但其交联反应程度远低于在磨口瓶内的强度,多孔介质内交联剂与聚合物间发生的交联反应主要以分子内交联反应为主。随岩心渗透率增加即孔隙空间尺寸增大,交联反应程度增强。

(4)在流动条件下,岩心内交联剂与聚合物分子间难以发生交联反应,且降低流速后仍然难以发生交联;静置一段时间后,交联剂与聚合物分子间可以发生交联反应,但仍以分子内交联为主。

参考文献:

- [1] 韩明,张健,向问陶,等. 聚合物凝胶在油藏条件下的长期稳定性研究[J]. 石油学报, 2006,27(1):69-74.
HAN Ming, ZHANG Jian, XIANG Wen-tao, et al. Study on long-term stability of polymer gel system under reservoir conditions[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006,27(1):69-74.
- [2] 袁士义,韩冬,苗坤,等. 可动凝胶调驱技术在断块油田中的应用[J]. 石油学报, 2004,25(4): 50-57.
YUAN Shi-yi, HAN Dong, MIAO Kun, et al. Application of flowing gel profile control technique to complex block reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2004,25(4):51-54.
- [3] 卢祥国,王伟. Al^{3+} 聚合物分子构形及其影响因素[J]. 物理化学学报, 2006,22(5):631-633.
LU Xiang-guo, WANG Wei. The molecular configuration and its influential factors of Al^{3+} cross-linked polyacrylamide gel[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006,22(5): 631-634.
- [4] 卢祥国,胡勇,宋吉水,等. Al^{3+} 交联聚合物分子结构及其识别方法[J]. 石油学报, 2005,26(4):73-76.
LU Xiang-guo, HU Yong, SONG Ji-shui, et al. Molecular construction of Al^{3+} cross-linked polyacrylamide gel and its identification method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005,26(4):73-76.
- [5] 卢祥国,姜维东,王晓燕. Cr^{3+} 、碱和表面活性剂对聚合物分子构型及渗流特性影响[J]. 石油学报, 2009,30(5):749-754.
LU Xiang-guo, JIANG Wei-dong, WANG Xiao-yan. Study on effects of Cr^{3+} , alkali and surfactant on polymer molecular configuration and seepage flow characteristics[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009,30(5):749-754.
- [6] 景艳,吕鑫. 延缓交联水基凝胶的制备、性能及溶液微观结构[J]. 石油学报:石油加工, 2009,25(1):124-127.
JING Yan, LÜ Xin. Reparation, characterization and structure of delay-action cross-linked aqueous gel[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009,25(1):124-127.
- [7] 戴彩丽,赵娟,姜汉桥,等. 延缓交联体系深部调剖性能的影响因素[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2010,34(1):145-159.
DAI Cai-li, ZHAO Juan, JIANG Han-qiao, et al. Influencing factors of delayed cross-linking system in deep profile control[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010,34(1):145-159.
- [8] 魏发林,刘玉章,岳湘安,等. 用于延缓交联的多重乳液体系的热稳定性及运移行为[J]. 石油学报, 2008,29(3):423-426.
WEI Fa-lin, LIU Yu-zhang, YUE Xiang-an, et al. Thermal stability and transport property of multiple emulsions used as delayed crosslinker[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008,29(3):423-426.
- [9] 吕鑫,岳湘安,侯吉瑞,等. 有机铝与酚醛交联 HPAM 弱凝胶体系对比性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3):117-120.
LÜ Xin, YUE Xiang-an, HOU Ji-rui, et al. The contrast research on weak gel system between organic aluminum and phenolic aldehyde crosslinking system[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006,22(3):117-120.
- [10] BAISALI Sengupta, SHARMA V P, UDAYABHANU G. Gelation studies of an organically cross-linked polyacrylamide water shut-off gel system at different temperatures and pH[J]. J Petrol Sci Eng, 2012,81(1):145-150.

- [11] 王业飞,徐怀民,于海洋,等. 疏水缔合聚合物/ Cr^{3+} 冻胶在多孔介质中动态成胶研究[J]. 油气地质与采收率, 2011,18(6):59-62,66.
- WANG Ye-fei, XU Huai-min, YU Hai-yang, et al. Study on dynamic gelation of hydrophobic associating polymer/ Cr^{3+} gel in porous media[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2011,18(6):59-62,66.
- [12] 李先杰,宋新旺,侯吉瑞,等. 多孔介质性质对弱凝胶深部调驱作用的影响[J]. 油气地质与采收率,2007,14(4):84-88.
- LI Xian-jie, SONG Xin-wang, HOU Ji-rui, et al. Effect of porous media characteristics on deep profile control and displacement effect of weak gels[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2007,14(4):84-88.
- [13] 李先杰,侯吉瑞,岳湘安,等. 剪切与吸附对弱凝胶深部调驱作用的影响[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2007,31(6):147-150.
- LI Xian-jie, HOU Ji-rui, YUE Xiang-an, et al. Effects of shear and absorption on in-depth profile control and oil displacement of weak gels[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007,31(6):147-150.
- [14] 王平美,罗健辉,李宇乡,等. 弱凝胶调驱体系在岩心试验中的行为特性研究[J]. 石油钻采工艺, 2000,22(5):48-50.
- WANG Ping-mei, LUO Jian-hui, LI Yu-xiang, et al. The study of the characteristics of weak gel in the core test [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2000,22(5):48-50.
- [15] AL-MUNTASHERI G A, PACELLI L J. Gel under dynamic stress in porous media: new insights using computed tomography[R]. SPE 126068, 2009.
- [16] 卢祥国,高振环,闫文华. 人造岩心渗透率影响因素试验研究[J]. 大庆石油地质与开发, 1994,13(4):53-55.
- LU Xiang-guo, GAO Zhen-huan, YAN Wen-hua. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core[J]. Petroleum Geology & Oil Field Development in Daqing, 1994,13(4):53-55.
- [17] 卢祥国,苏延昌,孙刚. 多孔介质对交联聚合物成胶效果影响及作用机制[J]. 油田化学, 2006,23(4):352-356.
- LU Xiang-guo, SU Yan-chang, SUN Gang. Gelation of polymer/crosslinker aqueous systems in porous media and related mechanisms involved [J]. Oilfield Chemistry, 2006,23(4):352-356.
- [18] 郭文敏,刘同敬,秦积舜,等. 大庆油田聚合物驱后周期分质注聚合物技术[J]. 石油学报, 2010,31(3):450-451.
- GUO Wen-min, LIU Tong-jing, QIN Ji-shun, et al. Cyclic injection technology of different polymer after polymer flooding in Daqing Oilfield [J]. Acta Petrolei Sinica, 2010,31(3):450-451.
- [19] 李明远,郑晓宇,肖建洪,等. 交联聚合物溶液及其在采油中的应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:51-56.
- [20] 朱怀江,刘玉章,樊中海,等. 动态过程对聚合物酚醛交联体系成胶机制的影响[J]. 石油勘探与开发, 2002,29(6):84-86.
- ZHU Huai-jiang, LIU Yu-zhang, FAN Zhong-hai, et al. The impact of dynamic process on the gelation mechanism of a HPAM-phenol-aldehyde system[J]. Petroleum Exploration and Development, 2002,29(6):84-86.

(编辑 刘为清)

(上接第170页)

- [22] ARANDA F J, ESPUNY M J, MARQUES A, et al. Thermodynamics of the interaction of a dirhamnolipid biosurfactant secreted by *Pseudomonas aeruginosa* with phospholipid membranes[J]. Langmuir, 2007,23(5):2700-2705.
- [23] ZHANG Y M, MILLER R. M. Effect of rhamnolipid (Biosurfactant) structure on solubilization and biodegradation of *n*-Alkanes [J]. Appl Environ Microbiol, 1995,61(6):2247-2251.
- [24] WIDDEL F, RABUS R. Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2001,12(3):259-276.
- [25] 薛海涛,卢双舫,付晓泰. 甲烷、二氧化碳和氮气在油相中溶解度的预测模型[J]. 石油与天然气地质, 2005,26(4):444-449.
- XUE Hai-tao, LU Shuang-fang, FU Xiao-tai. Forecasting model of solubility of CH_4 , CO_2 and N_2 in crude oil [J]. Oil & Gas Geology, 2005,26(4):444-449.
- [26] 岳湘安,王尤富,王克亮. 提高石油采收率基础[M]. 北京:石油工业出版社, 2007:171.
- [27] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营:石油大学出版社, 1996.

(编辑 刘为清)