

生物高分子 HCP 与聚丙烯酰胺 HPAM 的 交联性能与应用

田春良, 周芳霞

(山东济宁师范专科学校化学系, 山东济宁 273155)

摘要: 研制了一种生物高分子交联剂 HCP, 并使其与部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 的水溶液进行交联. 通过光度分析、室内岩心实验及测试电导率和粘度等方法评价了交联聚合物的性能. 实验结果表明, 交联剂 HCP 与 HPAM 之间的确可以产生交联作用, 而且交联得到的凝胶具有良好的增粘、耐温性能; 交联产物可以用于窜聚井的封窜和注聚井剖面调整.

关键词: 生物交联剂; 聚丙烯酰胺; 耐温性; 封窜; 调剖

中图分类号: TE65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)01-0007-05

聚合物驱油已成为我国提高原油采收率的主要措施之一. 常用的聚合物主要是水解聚丙烯酰胺 HPAM. 但 HPAM 耐温抗盐性较差, 对高温高盐油藏不适用^[1]. 添加交联剂与 HPAM 相互作用, 所得到的交联聚合物可用于三次采油. 该技术适用于高渗透、非均质结构严重的油藏, 目前已被广泛应用.

过去几十年里, 最常用的交联剂是 Cr^{3+} 的醋酸盐类、铬酸钾及其他铬类衍生物. 因为 Cr^{3+} 与羧基之间的化学键特性, 在 pH 值较高的情况下容易产生不溶性铬系产物, 且其凝胶时间不易控制, 在油藏条件下, 凝胶稳定性差^[2,3]. 铬交联剂另一个缺点就是铬离子的毒性. 有机交联剂如苯酚/甲醛、聚乙烯亚胺 (PEI) 也可以与一系列聚合物配合使用, 但这类交联剂也因其毒性而在一些国家被列入禁用范围.

最近有文献报道^[4]壳聚糖可作为一种对环境友好的交联剂. 壳聚糖可以与多种聚合物如聚丙烯酰胺, AMPS/丙烯酰胺等配合使用, 岩心实验表明壳聚糖交联的 HPAM 可以降低水相渗透性, 但壳聚糖的高价格使它的实际应用受到限制.

本文合成了一种季铵基聚多糖 HCP, 其可从天然产物改性得到. 与壳聚糖相比, 不但其交联效果明显, 而且生产成本比壳聚糖及其它交联剂的低, 因而具有广阔的应用前景. 本文进行了一系列实验, 证明 HCP/HPAM 交联体系具有良好的增粘效果和耐温性, 特别适合于聚合物驱油井的封窜和调剖.

1 实验部分

1.1 仪器设备和样品

收稿日期: 2006-09-18

作者简介: 田春良(1959-), 男, 山东济宁人, 副教授, 学士, 研究方向: 精细化工与化学教育

NDJ-1 旋转粘度计, 上海精科天平; HH-S 水浴箱, 江苏省金坛市医疗仪器厂; HP-8453 紫外-可见分光光谱仪 (最低分辨率 0.5nm), 中国惠普有限公司; DDS-11C 电导率仪, 天津第二分析仪器厂.

部分水解聚丙烯酰胺 HPAM (英国 Aldcoflood1175, 水解度 25%); 生物交联剂 HCP (自制, 活性基含量 20%); 氢氧化钠、氯化钠等均为分析纯.

1.2 样品制备

用去离子水将部分水解聚丙烯酰胺配制成 1000ppm-2000ppm 的水溶液, 搅拌后放置至溶液均匀稳定. HCP 配制成 1%-3%水溶液. 按一定体积比在搅拌下将两种溶液混合均匀, 静置后得到 HCP/HPAM 系列凝胶或者絮凝物.

1.3 性能测定

用 NDJ-1 旋转粘度计测量样品粘度变化, 利用 HP-8453 紫外-可见分光光度计测定 HCP 和 HPAM 及交联凝胶的紫外吸收光谱, 波长范围 190nm-400nm; 用 DDS-11C 电导率仪测定交联过程电导率变化 (以上实验条件为 25℃, HCP 浓度 2%, HPAM 为 1000ppm).

1.4 堵塞率测定

将填砂岩心抽空饱和水, 用模拟油驱替至残余水, 测原始油相渗透率, 再用含 1000ppm 的地层水驱替模拟油至产出液含水 95%, 注入 HCP 溶液 1.0PV (PV 是注入岩心空隙体积的倍数). 将岩心在 70℃恒温 24h 后, 注入模拟油测突破压力和油相渗透率, 计算堵塞率.

2 结果与讨论

2.1 交联产物粘度的变化

表 1 是交联聚合物溶液粘度随 HCP/HPAM 溶液配比改变而变化的数据, 单独的 HCP 水溶液的粘度比较低, 为 15.0mPa·s; 1000ppm HPAM 的粘度是 210.0mPa·s, 交联之后, 聚合物粘度高于各组分溶液的粘度, 尤其是 HCP/HPAM 溶液配比在 1:1 左右时, 交联体系粘度急剧增加, 增粘效果显著.

表 1 HCP/HPAM 交联产物的粘度变化

HCP/%	100	90	80	70	60	50	40	20	0
HPAM/%	0	10	20	30	40	50	60	80	100
粘度/mPa·s	15.0	32.5	64.0	100.0	140.0	2.93×10^4	1.27×10^4	沉淀	210.0

2.2 紫外吸收光谱

图 1 是 HCP/HPAM 交联凝胶及 HCP 与 HPAM 溶液的紫外吸收光谱. 其中凝胶的吸收峰强度高于任一组分的吸收峰强度, 吸收曲线 d 也明显不同于 HCP 与 HPAM 的简单叠加曲线 b, 这说明聚合物基团之间确实发生了化学反应, 在交联时交联基团及临近基团的电子云分布状态发生改变. 因此, 交联体系的紫外吸收光谱不同于两组分的简单加和谱^[5].

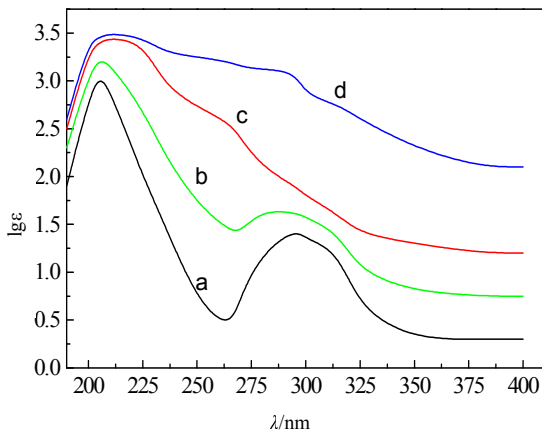
2.3 电导率的变化

图 2 为 HCP/HPAM 交联体系在两种组分含量改变过程中电导率的变化曲线. 随 HCP 的增加, 交联体系的电导率逐渐增加, 但体系离子电导率明显高于 HCP 与 HPAM 的简单混合值. 复合体系离子电导率总是大于两种组分的简单加和值, 表明体系中的确发生了交联作用.

2.4 交联凝胶的抗温性

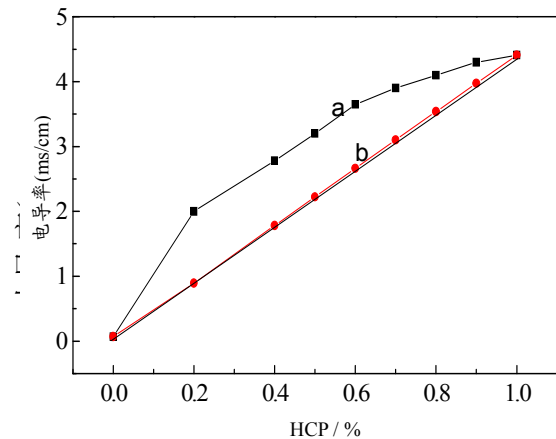
图 3 为不同温度下 HCP/HPAM 交联体系和 HPAM 溶液粘度的变化情况. HPAM 溶液的粘度

随温度的增加持续降低, 交联体系溶液粘度随温度升高也有所降低, 而后者在高于 75℃ 时, 粘度下降平稳, 其良好的粘度保持力表明交联体系具有一定的耐温性. 交联聚合物溶液在室温下放置 90 天后, 颜色未见变化, 没有脱水收缩和絮凝, 说明 HCP 与 HPAM 之间通过交联作用形成的结构很稳定.



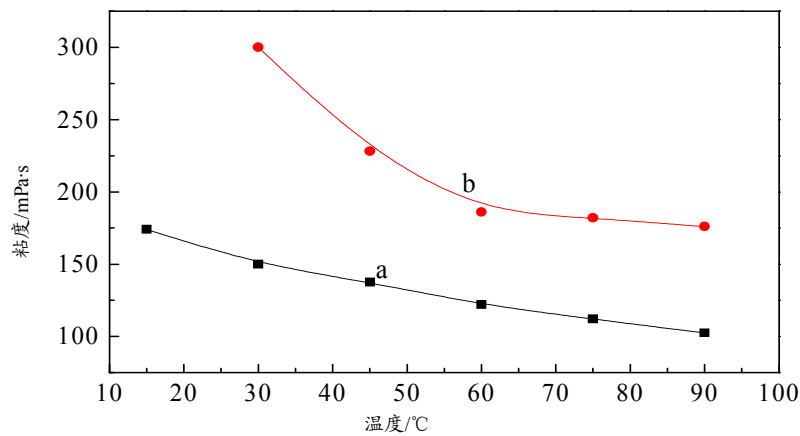
a. HPAM; b. HCP 与 HPAM 简单混合;
c. HCP; d. HCP/HPAM 交联凝胶

图 1 交联凝胶及其组分的紫外吸收曲线



a. HCP/HPAM 交联凝胶;
b. HCP 与 HPAM 简单混合

图 2 交联体系及其组分电导率变化曲线



a. HPAM; b. HPAM / HCP

图 3 温度对凝胶及其组分粘度的影响

2.5 交联体系堵塞能力

将 HCP 溶液注入有 HPAM 产出的生产井并顶替至目的层内, 与滞留在地层中的 HPAM 反应生成絮状物并在地层发生吸附, 可防止 HPAM 的窜流. 将生物交联剂注入注聚井, 进入高渗透层和大孔道的 HCP 与滞留其中的 HPAM 反应生成絮凝, 使高渗透层和大孔道水相渗透率降低, 迫使后续注入的驱替液进入中低渗透层, 扩大波及体积.

2.5.1 封堵聚合物窜流

不同浓度的 HCP 溶液岩心封堵试验结果见表 2, 试验条件下, 当所用 HCP 溶液浓度为 1.5%-3.0% 时, 岩心油相堵塞率大于 96%, 突破压力梯度大于 $2.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1}$, 这表明 HCP 与 HPAM 在岩心中交联生成的絮凝物具有良好的聚合物封堵的作用.

2.5.2 调整注聚剖面

按照前述的试验方法, 先注 HCP 后注 HPAM, 固定 HPAM 浓度为 1500ppm, 改变 HCP 溶液浓度; 或固定 HCP 溶液浓度为 2%, 改变 HPAM 浓度, 所得岩心试验结果见表 3. 由表 3 数据可知, 当 HCP 溶液浓度提高时, 堵塞率增大, 突破压力升高. 同时岩心堵塞率随 HPAM 浓度的增大而增大. 为利用吸附和滞留在地层中的 HPAM, 其最高浓度不超过实际注入浓度.

表 2 HCP 堵塞岩心

HCP 浓度/%	油相渗透率/ μm^2		堵塞率/%	突破压力梯度/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1}$
	堵前	堵后		
1.0	5.776	0.4632	92.0	2.28
1.5	5.9705	0.2146	96.4	2.63
2.0	5.6324	0.1732	96.9	2.66
2.5	5.7856	0.1564	97.3	3.21
3.0	5.4936	0.1371	97.5	3.27

表 3 溶液浓度对 HCP 调剖能力的影响

聚合物	浓度	油相渗透率		堵塞率/%	突破压力梯度/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1}$
		调剖前	调剖后		
HCP	1.5%	6.5419	0.4056	93.8	2.04
	2.0%	6.5675	0.2890	95.6	2.17
	3.0%	6.3782	0.2299	96.4	2.24
HPAM	1000ppm	6.1975	0.5082	91.8	1.96
	1500ppm	6.2654	0.4260	93.2	2.07
	2000ppm	6.1827	0.3833	93.8	2.14

3 结论

综上所述, 生物高分子交联剂 HCP 与部分水解聚丙烯酰胺 HPAM 可以发生交联, 交联形成凝胶或者絮凝物. 凝胶的粘度最大可以达到 $29250/\text{mPa}\cdot\text{s}$, 而且具有较好的耐温稳定性; HCP 与 HPAM 交联体系可用于窜聚井的封窜和注聚井剖面调整, 效果良好.

参考文献

- [1] 罗健辉, 卜若颖, 王平美, 等. 驱油用抗盐聚合物 KYPAM 的应用性能[J]. 油田化学, 2002, 19(1): 64-67.
- [2] Sydanski R D. Process for Reducing Permeability in a Subterranean Hydrocarbon-Bearing Formation Utilizing a Gelation Solution Having a Controlled Gelation Time [P]. U. S Patent, 5 421 411. 1995-05-23.
- [3] Barosek M. Polymer Gels for Conformance Treatment: Propagation of Cr(III) Crosslinking Complexes in Porous Media [J]. Society of Petroleum Engineers, 1994, (4): 17-20.
- [4] Reddy B R. A Natural Polymer-Based Crosslinker System for Conformance Gel Systems [J]. Society of Petroleum Engineers, 1986, (6): 55-58.
- [5] 陈哲, 王琪. 分子复合法制备新型聚合物驱油剂[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1597-1600.

Charaterization and Performance of the Cross-linked Systems HCP and HPAM

TIAN Chunliang, ZHOU Fangxia

(Chemistry Department of Jining Teachers College, Jining, China 273100)

Abstract: The quaternary ammonium of polysaccharide (HCP) is synthesized and used a cross-linking reagent in the aqueous systems of partly hydrolyzed polyacrylamide (HPAM). The ultraviolet spectroscopy, viscosity, conductivity and stability at higher temperature of the cross-linked systems are characterized. The study clearly indicates that the cross-linked systems has a better viscosity pmrovity and durability under the condition of high temperature. The cross-linked flocculate can be used for the aim of plugging polymer channeling and of controlling reservoir permeability.

Key words: Biological cross-linker; Polyacrylamide; Durability; Plugging; Controlling reservoir permeability

(编辑: 王一芳)