

文章编号: 0253-2697(2005)04-0073-04

Al³⁺交联聚合物分子结构及其识别方法

卢祥国¹ 胡勇¹ 宋吉水² 赵劲毅²

(1 大庆石油学院石油工程系 黑龙江大庆 163318; 2 大庆油田有限责任公司第二采油厂 黑龙江大庆 163511)

摘要: 针对矿场生产的实际需求,利用理论分析和仪器检测方法,对 Al³⁺交联聚合物分子结构、流动性质和识别方法进行了研究。结果表明,当用清水配制 Al³⁺交联聚合物时,交联反应发生在不同聚合物分子之间,形成“分子间交联”分子结构,凝胶的表现粘度较大。当用污水配制 Al³⁺交联聚合物时,交联反应发生在聚合物分子内部的不同支链之间,形成“分子内交联”分子结构,凝胶表现粘度与相同浓度的污水聚合物溶液相当,但前者的阻力系数和残余阻力系数要比后者大得多,且其残余阻力系数大于阻力系数。将转变压力和粘度测试数据相结合,就可以实现对 Al³⁺交联聚合物凝胶分子结构的快速、有效识别。

关键词: 聚合物;凝胶;流动特性;分子结构;识别方法

中图分类号: TE357.431 文献标识码: A

Molecular construction of Al³⁺ cross-linked polyacrylamide gel and its identification method

LU Xiang-guo¹ HU Yong¹ SONG Ji-shui² ZHAO Jir-yi²

(1. Department of Petroleum Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. No. 2 Oil Production Plant, Daqing Oilfield Company, Ltd., Daqing 163511, China)

Abstract: According to the actual requirement of field production, the molecular construction, flow behaviors and identification method for Al³⁺ cross-linked polyacrylamide gel were investigated by using theoretical analysis and instrument examination method. The results showed that the linking reaction appeared and net construction between gel molecules was formed when fresh water was taken as solvent. The apparent viscosity of gel increased greatly after gel forming. When sewage water was used to prepare gel polymer, the partial net construction in the different chains of gel molecules appeared, and the viscosity of gel almost kept constant after gel forming. The apparent viscosity of gel was equivalent with that of polymer solution made of sewage water under the same concentration of solution. Both the resistance factor (F_R) and residual resistance factor (F_{RR}) of gel was much bigger than those of polymer solution, and the F_{RR} was bigger than the F_R for the gel. The measured transition pressure and viscosity can be taken as the index for quickly and effectively identifying gel molecular construction.

Key words: polymer; gel; flow behavior; molecular construction; identification method

近年来,聚合物凝胶类调剖剂如 Al³⁺、Cr³⁺和复合离子交联聚合物凝胶在大庆油田得到了较为广泛的应用,为改善聚合物驱和水驱开发效果起到重要作用^[1~3]。随着聚合物凝胶类调剖剂应用规模的不断扩大,一些问题也逐渐暴露,例如,以表现粘度和转向压力为指标的监测方法就不适用于污水 Al³⁺交联聚合物凝胶的性能评价。因此,有效地监测调剖剂的性能特征已成为油田生产亟待解决的问题之一^[4~6]。针对油田生产的实际需求,笔者采取仪器检测和理论分析相结合的方法,研究了 Al³⁺交联聚合物凝胶分子结构类型及性质特征,提出了凝胶分子结构快速和有效的识别方法。

1 实验

实验用污水和清水取自大庆油田第二采油厂,其矿物组成见表1。

聚合物为部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),由大庆油田助剂厂生产,相对分子质量为 14×10^6 ,水解度为 27.4%,固体含量为 91.7%。交联剂为柠檬酸铝,铝的有效含量为 1%。Al³⁺交联聚合物凝胶的化学组成为:聚合物浓度 C_p 为 500mg/L,柠檬酸铝浓度 $C_{Al^{3+}}$ 为 60mg/L,硫脲浓度 C 为 160mg/L。聚合物溶液中聚合物浓度为 500mg/L。

采用德国 HAAK 公司 RV-2 布氏粘度计测试粘

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科技项目(010101-3)部分成果。

作者简介:卢祥国,男,1960年6月生,1983年毕业于西南石油学院,2002年获日本国早稻田大学博士学位,现为大庆石油学院石油工程系教授,博士生导师。E-mail: Luxiangg2003@yahoo.com.cn

表1 污水和清水水质

Table 1 The ion composition of solvent water

离子组成	离子浓度/(mg·L ⁻¹)	
	清水	污水
CO ₃ ²⁻	15.3	324.1
HCO ₃ ⁻	389.0	1770.8
Cl ⁻	106.4	567.4
SO ₄ ²⁻	57.6	38.4
Ca ²⁺	12.0	22.0
Mg ²⁺	4.9	8.5
Na ⁺ + K ⁺	231.9	1260.9
总矿化度	817.1	3992.1

度,采用美国 Digital instruments 公司 Nanoscope IIIa 原子力显微镜测试分子结构,采用无锡石油仪器厂生产岩心驱替实验装置测试阻力系数和残余阻力系数。

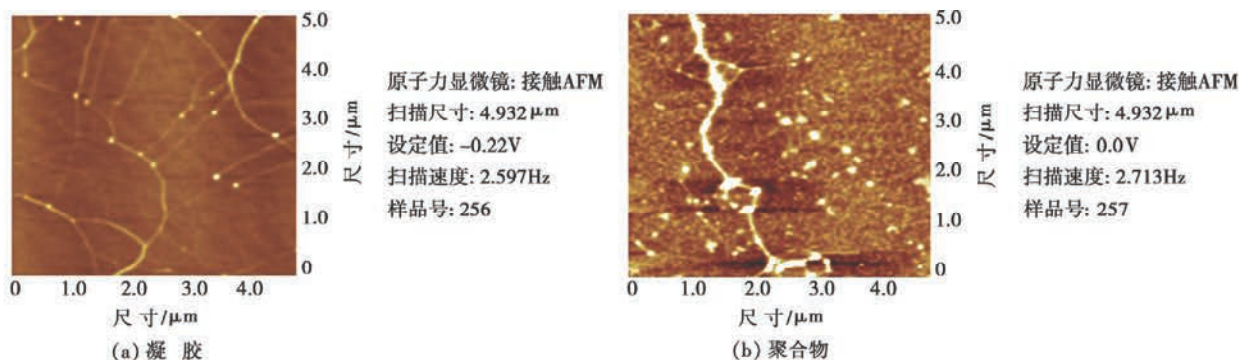


图1 凝胶和聚合物分子结构显微照片

Fig. 1 Micrographs of gel and polymer molecules

表2 Al³⁺ 交联凝胶粘度与时间的关系Table 2 Relationship between time and viscosity of Al³⁺ cross-linked gel

粘度 (mPa·s)	时 间/d									
	初期	2	5	8	14	20	30	45	60	
污水凝胶	6.6	6.2	5.5	4.8	4.6	4.8	4.8	6.1	6.2	
清水凝胶	13.6	13.3	13.2	48.0	3 × 10 ⁴	6 × 10 ⁴	9 × 10 ⁴	9 × 10 ⁴	6 × 10 ⁴	
污水聚合物溶液	7.2	6.4	5.4	4.2	3.7	3.5	3.2	3.8	3.7	
清水聚合物溶液	15.2	14.4	13.8	11.5	8.2	7.0	6.5	6.0	6.1	

从粘度数值变化来看,可以确定清水交联聚合物凝胶内 Al³⁺ 与聚合物分子发生了交联反应,形成了体积较大的分子线团。但对于污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶,就无法单凭粘度数值来判断聚合物分子间或分子内部的交联反应状况。

为了探索污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶内分子结构特征,对其流动特性即阻力系数和残余阻力系数进行了测试,并与相同聚合物浓度的聚合物溶液进行了比较(表3)。

从表2和表3可以看出,污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶与聚合物溶液相比,虽然粘度差别不大,但前者的阻力系数和残余阻力系数值明显大于后者,而且随着时

2 实验结果及分析

2.1 凝胶分子结构

图1给出了凝胶和聚合物溶液中分子结构显微照片,图1中浅色线条为凝胶或聚合物分子链。

从图1可以看出,凝胶呈现“网状”分子结构,聚合物呈现“枝状”分子结构。

2.2 凝胶粘度和流动特性

凝胶和聚合物溶液粘度随时间变化的测试数据见表2。从中可以看出,对于聚合物溶液,无论是用清水还是污水配制,溶液粘度都随时间的增加而降低,但清水聚合物溶液的粘度值大于污水聚合物溶液。当采用污水配制凝胶时,体系的粘度随时间变化不大。当采用清水配制凝胶时,其最高粘度可达10⁴ mPa·s。若仅

表3 阻力系数 F_R 和残余阻力系数 F_{RR} 的测试结果

Table 3 Data of resistance factor and residual resistance factor

溶液类型	放置 1d		放置 2d		放置 5d		放置 10d	
	F _R	F _{RR}	F _R	F _{RR}	F _R	F _{RR}	F _R	F _{RR}
污水 Al ³⁺ 凝胶	4.9	2.3	5.2	5.8	7.3	28.4	192.4	271.2
污水聚合物溶液	5.5	1.6	4.9	1.6	5.2	1.6	4.9	1.5

注:岩心气测渗透率为 0.8 μm²。

间的延长,其差别也相应增大。此外,污水 Al³⁺ 交联聚合物凝胶阻力系数和残余阻力系数数值大小的关系与污水聚合物溶液的相反,这种现象反映了凝胶内部分子结构特征的差异。

2.3 交联机理

理论分析和实验结果表明^[7,8],在金属和非金属

离子作用下,聚合物分子链之间和分子链内部都会发生交联反应,形成网状分子结构(图1)。当“分子间交联”的分子结构在交联聚合物凝胶内占主导地位时,凝胶粘度就会大幅度增加。当“分子内交联”的分子结构在交联聚合物凝胶中占主导地位时,凝胶粘度就几乎不增加甚至略有下降。显然,单凭表2中的粘度数据还无法判断污水交联聚合物凝胶内部的交联反应状况。但将其与表3中阻力系数和残余阻力系数一并考虑时,就可以断定清水中Al³⁺与聚合物作用形成了“分子间交联”分子结构,而污水中Al³⁺与聚合物作用形成了“分子内交联”分子结构。

单靠原子力显微镜还无法区别交联聚合物凝胶内部是“分子间交联”还是“分子内交联”分子结构。依据Stern-Grahame双电层模型理论^[9],造成交联聚合物凝胶内分子结构差异的主要原因是溶剂水的矿化度。污水中阳离子Na⁺和K⁺浓度要比清水高得多(表1),当聚合物在污水中溶解时,与聚合物分子链表面电荷相反的Na⁺和K⁺会向Stern层运移,一部分还将进入Stern层并中和分子链表面上的部分电荷,导致扩散层厚度减小,ζ电势下降,进而导致聚合物分子链卷曲和收缩(图2)。因此,在污水中Al³⁺更容易使聚合物分子内部的各支链间发生交联反应,形成“分子内交联”分子结构。

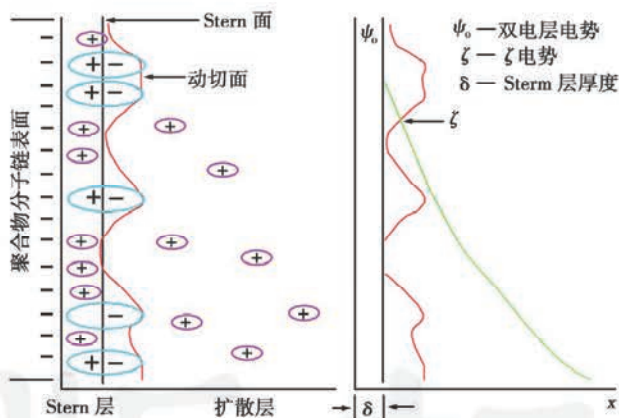


图2 凝胶分子表面 Stern 双电层模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Stern double charge layer on surface of gel molecular

尽管“分子内交联”分子结构对凝胶的表现粘度贡献不大,但由于这种结构受外力作用后变形能力较差,尤其是当它通过孔道半径与其分子团回旋半径基本相当的岩石喉道时,极易被捕集,造成过流断面减小和流动阻力增加。当进行后续水驱时,由于进入多孔介质内清水对阳离子浓度的稀释作用,Stern双电层模型的扩散层厚度减小,聚丙烯酰胺(HPAM)表面原有电荷动态平衡被打破,一部分阳离子脱附后进入扩散层,

聚合物分子链上离子基团的负电荷数量增加。负电荷相斥促使原本卷曲的部分分子链趋于伸展,导致其分子流体力学等价球增大。此外,HPAM表面部分阳离子的脱附还会增加水分子的吸附量,这也将进一步促使分子流体力学等价球增大^[10]。

随着聚合物分子流体力学等价球的增大,那些已经被捕集分子线团的封堵作用会得到加强,一些原来处于可自由运移状态的分子线团发生新的捕集,造成多孔介质内过流断面进一步减小,进而导致残余阻力系数大于阻力系数(表3)。

3 分子结构识别方法

3.1 识别指标的确定

交联聚合物凝胶在多孔介质内流动时的压力变化特征反映了凝胶分子结构特点,但由于压力大小除受聚合物分子结构差异的影响外,还与多孔介质渗透率和注液速度等因素有关。所以,一般不直接使用压力指标来描述交联聚合物凝胶的流动特征,而多采用阻力系数和残余阻力系数或转变压力等指标^[11]。

由于阻力系数和残余阻力系数的测试过程涉及仪器设备较多,费时费力,不适宜油田日常生产监测和管理。尽管传统转变压力检测方法测试时间短,仪器设备也比较简单,但由于采用了5层100目金属筛网作为多孔介质,当凝胶分子结构为“分子内交联”时,筛网孔隙半径往往要大于凝胶分子线团回旋半径,这样使得凝胶通过筛网时压力反应不明显,最终导致检测方法失效。

3.2 识别方法的建立

转变压力是凝胶流动特征发生突变的临界压力,在一定条件下它是唯一的。类似于阻力系数的定义,引入以下评价指标:

$$T_{gu} = \frac{\lambda_p}{\lambda_g} = \frac{Q_p}{\delta p_p} \frac{\delta p_g}{Q_g} \quad (1)$$

式中 T_{gu} 代表凝胶强度, Q_p 和 Q_g 分别为聚合物溶液和凝胶流量,其相应的流动压差分别为 δp_p 和 δp_g 。

当聚合物溶液和凝胶都采用相同的测试压差测试时,式(1)中 δp_p 和 δp_g 可以消去,于是有

$$T_{gu} = \frac{Q_p}{Q_g}$$

由此可见, T_{gu} 为聚合物溶液和凝胶流动阻力的比值。利用 T_{gu} 值和绘图法可以确定转变压力。其步骤是:①在凝胶流动压力范围内,采用3~5个压力值测试 Q_p 和 Q_g ;②计算 T_{gu} 值;③在直角坐标系内,绘制压力 p 与 T_{gu} 和 p 与 Q_g 的关系曲线;④两条曲线交点所对应的压力即为转变压力。

3.3 测试装置和工作原理

依据聚合物溶液和凝胶转变压力测试原理,设计和加工了测试装置。该装置由过滤器、气源、储液器、集液器、压力表和电子天平等构成(图3)。

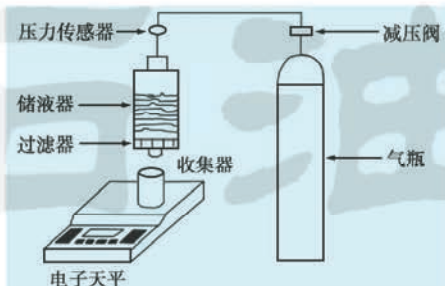


图3 转变压力测试装置结构示意图

Fig. 3 Diagram of transition pressure apparatus

测试装置的工作原理和测试步骤如下:①按照设计配方配制聚合物溶液和凝胶,待用;②分别将测试液体放入储液器,连接实验流程;③电子天平归零,调整气源输出压力 p ,打开气源开关,秒表计时;④待天平计重达到25g时,关闭秒表和气源,确定 Q_p 、 Q_g 和 T_{gu} ;⑤重复测试3~5个点,绘图并确定转变压力。

3.4 评价方法和装置的适应性

为了检验测试仪器及该方法的适应性,对表2所列污水交联聚合物凝胶的转变压力进行了测试。图4

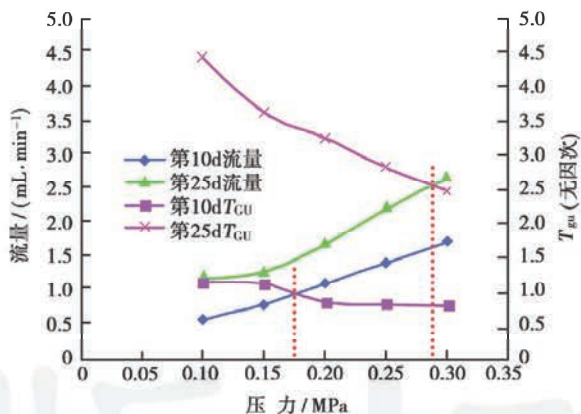


图4 污水凝胶转变压力($C_p = 600\text{mg/L}$)

Fig. 4 Transition pressure of sewage gel with 600mg/L polymer concentration

给出了污水凝胶在第10d和第25d时转变压力测试结果。从图中可以看出,污水凝胶具有明显的压力反应特征,第10d时的转变压力约为0.17MPa,第25d时

的转变压力约为0.28MPa,这表明污水凝胶内部存在“分子内交联”分子结构。当采用传统转变压力测试仪对同一污水凝胶体系进行测试时,几乎未检测到转变压力。

4 结论

(1) 依据溶剂水矿化度的不同, Al^{3+} 交联聚合物凝胶分子结构有两种类型。清水配制的凝胶分子结构以“分子间交联”为主,其表观粘度明显增加,具有较大的转向压力;污水配制的凝胶分子结构以“分子内交联”为主,其表观粘度与相同浓度的聚合物溶液相近,同样具有较大的转向压力。

(2) 与相同浓度的污水聚合物溶液相比,污水 Al^{3+} 交联聚合物凝胶的阻力系数和残余阻力系数要大得多,且残余阻力系数要大于阻力系数。

(3) 将转变压力和表观粘度指标联合使用,可以实现对 Al^{3+} 交联聚合物凝胶分子结构的快速、有效识别。

参考文献

- 王启民. 聚合物驱油技术的实践与认识[J]. 大庆石油地质和开发, 1999, 18(4): 1-5.
- 牛金刚. 油田产出污水配制聚合物实验研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(2): 17-19.
- Lu Xiangguo, Niu Jingang. Performance and evaluation methods of colloidal dispersion gels[R]. SPE 59466, 2000: 2-3.
- Littmann W. 聚合物驱油[M]. 杨普华, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1991: 14.
- 冯锡兰, 曹文华, 林海钦, 等. 胶态分散凝胶吸附滞留行为的研究[J]. 石油学报, 2000, 21(1): 97-100.
- 王家禄, 沈平平, 李振泉, 等. 交联聚合物封堵平面非均质油藏物理模拟[J]. 石油学报, 2002, 23(3): 60-64.
- Mack J C, Smith J E. In-depth colloidal dispersion gel improve oil recovery efficiency[R]. SPE/DOE 27780, 1994: 17-20.
- Smith J E. Performance of 18 polymers in aluminum citrate colloidal dispersion gels[R]. SPE/DOE 28989, 1995: 14-17.
- 顾惕人, 马季铭, 李外郎, 等. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 131-141.
- 韩显卿. 提高采收率原理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993: 35-42.
- Smith J E. The transition pressure: A quick method for quantifying polyacrylamide gel strength[R]. SPE 18739, 1989: 473-481.

(收稿日期 2004-04-20 改回日期 2004-09-18 编辑 孟伟铭)