

缓冲法控制交联聚合物弱凝胶成胶时间

景艳¹ 张士诚¹ 吕鑫²

(1. 中国石油大学·北京 2. 中国石油大学提高采收率研究中心)

景艳等. 缓冲法控制交联聚合物弱凝胶成胶时间. 天然气工业, 2006, 26(11): 119-121.

摘 要 弱凝胶调驱技术是将聚合物与交联剂以及添加剂以单液法的形式注入地层, 从而达到深部调驱的目的。针对现有交联聚合物弱凝胶体系的成胶时间过短、不能满足现场深部调驱的要求, 通过采取在交联聚合物弱凝胶体系中加入缓冲溶液, 借助缓冲溶液对弱凝胶体系 pH 值的调节作用, 来达到调节交联剂的成胶时间的目的。通过 L9 正交实验, 并将得到的数据进行极差分析和归一化处理, 得出各个反应条件对成胶时间影响程度顺序为: 溶液的 pH 值(因素 B) > 交联剂用量(因素 A) > 温度(因素 C), 并且酸性(pH < 7)条件下, 成胶时间较长。最后选用 5 种不同 pH 的 HAc-NaAc 缓冲溶液对 L-2/HPAM 交联聚合物弱凝胶体系的成胶时间进行调节, 可以将这一体系的成胶时间从 42~384 h 进行控制, 而成胶强度基本不变化。这达到了用缓冲法来控制交联聚合物弱凝胶体系成胶时间的目的。

主题词 缓冲剂 凝胶 聚合物 胶凝时间 实验

一、引 言

在国内外提高原油采收率技术中, 普遍关注交联聚合物弱凝胶调驱技术。这种技术是将聚合物溶液与交联剂在地面混合, 配制成单液调剖工作液并以大剂量注入地层深部, 在地层条件下, 缓慢交联(以分子间交联为主, 分子内交联为辅)形成具有网状结构、黏度可控的聚合物凝胶体, 借以封堵高渗透注水大孔道。交联反应的时间应该根据现场要求进行控制^[1, 2]。通常采用冻胶类调剖剂, 通过控制成胶时间、降低化学剂的用量来达到冻胶在油层深部形成的目的。形成弱凝胶驱油体系的主要成分为聚合物和交联剂^[3]。一般对成胶时间的控制只能依靠交联剂本身的延缓交联性质上。对于金属阳离子类交联剂, 在进行分析设计时, 选取具有较大空间位阻的基团作为配体, 以延缓金属阳离子在溶液体系的释放速度, 从而增加成胶时间, 达到深部调驱的目的。但是, 这种控制只能是在一定范围内, 一般在 6~120 h^[4]。对于深部调驱的弱凝胶体系, 要求成胶时间在一周甚至更长。现有交联聚合物弱凝胶体系的成胶时间不能满足现场的要求。针对这种情况, 笔者通过采取在交联聚合物弱凝胶体系中加入缓冲溶液, 借用缓冲溶液对弱凝胶体系 pH 值的调节作用, 来

达到调节交联剂的成胶时间的目的。

二、实验部分

1. 药品

聚丙烯酰胺 HPAM; 工业品, 北京化工厂。L-2 交联剂^[5]; 实验室自制。稳定剂 RL-1^[6]; 实验室自制。邻苯二甲酸氢钾; 分析纯, 上海化学试剂站。盐酸、醋酸、醋酸钠、硼酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠; 化学纯, 北京化学试剂有限公司。

2. 弱凝胶配置实验

将一定比例的 HPAM、交联剂 L-2、稳定剂 RL-1 和缓冲溶液以及其它一些添加剂配制成溶液。置于比色管中, 放入烘箱内进行恒温, 定期取出观察其形态变化。测定凝胶强度, 观察凝胶时间。

3. 评价测试实验

(1) 成胶时间^[7]

将配制好的交联聚合物弱凝胶溶液放入烘箱内, 开始计时, 到完全失去流动性为止。油田施工时, 要求调剖剂完全泵入地层后才开始成胶, 所以, 成胶时间不能太短。

(2) 表观黏度的测定

凝胶的表观黏度用 RV-2 型旋转黏度计测定, 测

作者简介: 景艳, 女, 1979 年生, 博士研究生; 现从事油气田开发理论与系统工程研究。地址: (102249) 北京市昌平区中国石油大学石油天然气工程学院。电话: (010) 89734056。E-mail: jingyan0622@tom.com

定温度为 50 °C,剪切速率为 7.34 s⁻¹。测得的表现黏度的大小表示凝胶强度的高低。

三、实验结果讨论与分析

1.弱凝胶体系影响成胶时间的因素及影响强度
应用正交实验和极差归一化分析的方法来考察影响成胶时间的因素及影响强度。

选用正交表 L9(3³)安排:交联剂用量(因素 A),溶液的 pH 值(因素 B),温度(因素 C)的正交实验(表 1)。通过极差分析来确定工艺条件中各个因素对反应影响的程度以及最佳工艺因素。选用成胶时间作为参考指标。

表 1 正交实验和结果表

实验序号	因素 A (%)	因素 B	因素 C (°C)	成胶时间 (h)
1	3	5~6	30	144
2	3	5~6	50	136
3	3	5~6	80	120
4	4	7~8	30	10
5	4	7~8	50	8
6	4	7~8	80	6
7	5	9~10	30	24
8	5	9~10	50	16
9	5	9~10	80	8

表 1 可用以下的矩阵 A_{ij} 来表示:

$$A_{ij} = \begin{bmatrix} 144 & 10 & 24 \\ 136 & 8 & 16 \\ 120 & 6 & 8 \end{bmatrix}$$

用 X_{ij} 为 i 水平 j 次指标的平均值,令 B_j = |A_{ij} - X_{ij}|。用 Y_{ij} 为 j 竖列 i 次指标的平均值,用 Π_{ij} 代表矩阵 B_j 的平均值。用 X_i 表示级差,则 X_i = |Π_{ij} - Y_{ij}|,用 X_i^{*} 代表归一化后的级差,得到:

$$X_i^* = \frac{X_i}{\sum X_i}$$

$$X_i^* = [0.43 \quad 0.46 \quad 0.11]$$

则 X_A^{*} = 0.43, X_B^{*} = 0.46, X_C^{*} = 0.11,可以看出各因素对反应影响的程度为 B > A > C。

由级差分析可见,在实验选取的范围内,各因素对反应的影响次序为溶液的 pH 值(因素 B) > 交联剂用量(因素 A) > 温度(因素 C)。级差分析的结果说明溶液体系的 pH 值对成胶时间的影响最大,并且 pH 值在中性(pH = 7)和碱性(pH > 7)的条件下

成胶时间较短,而酸性(pH < 7)条件下,成胶时间较长。

2.缓冲溶液调节 pH 值范围

缓冲溶液就是能减缓因外加强酸或强碱以及稀释而引起的 pH 急剧变化作用的溶液。缓冲溶液一般是由浓度较大的弱酸及其共扼碱所组成,如 HAc—Ac⁻ 和 NH₄⁺—NH₃ 等,这种类型的缓冲溶液除了具有抗外加强酸强碱的作用外,还有抗稀释的作用。在交联聚合物弱凝胶体系中加入缓冲溶液的目的主要是用其来控制整个弱凝胶体系的 pH 值。因为交联剂交联聚合物(HPAM)时,体系的 pH 值对成胶时间的影响最大,所以可以通过向体系中加入缓冲溶液来调节成胶时间。

通过级差分析可知,选用酸性缓冲溶液对溶液体系的 pH 值进行调节,可以达到延长成胶时间的目的。笔者选择 HAc-NaAc 缓冲溶液进行调节。HAc-NaAc 缓冲溶液的 PK_a = 4.74,在酸性范围内,并且可以通过调节酸(HAc)与共扼酸(NaAc)的比例在一定的范围内调节缓冲的 pH 值,即

$$pH = PK_a + \lg \frac{[NaAc]}{[HAc]}$$

式中:[NaAc],[HAc]分别代表 NaAc 和 HAc 的摩尔百分含量。

由表 2 可以看出,HAc-NaAc 缓冲溶液调节 pH 值范围可以在 5.34 ~ 4.14 的范围内,通过调节 NaAc 和 HAc 的比例来控制。

表 2 HAc-NaAc 缓冲溶液调节 pH 值范围表

编号	[NaAc]	[HAc]	pH 值
BU1	0.025	0.1	5.34
BU2	0.05	0.1	5.04
BU3	0.1	0.1	4.74
BU4	0.1	0.05	4.43
BU5	0.1	0.025	4.14

3.HAc-NaAc 缓冲溶液对交联聚合物弱凝胶成胶时间的控制

由表 3 可以看出,HAc-NaAc 缓冲溶液对成胶时间的调节作用十分明显,可以将成胶时间为 42 h 的交联聚合物弱凝胶体系,调节为成胶时间为 384 h,并且成胶强度下降的程度不大。

四、结 论

通过 L9 正交实验,并将得到数据进行极差分析

和归一化处理,得出各个反应条件对成胶时间影响程度顺序为溶液的 pH 值(因素 B)>交联剂用量(因素 A)>温度(因素 C),并且酸性(pH<7)条件下,成胶时间较长。这说明,可以通过选用酸性缓冲溶液对弱凝胶体系的 pH 值进行调节,能够达到延长成胶时间的目的。笔者选用 5 种不同 pH 的 HAc-NaAc 缓冲溶液对 L-2/HPAM 交联聚合物弱凝胶体系的成胶时间进行调节,可以将这一体系的成胶时间在 42~384 h 范围进行控制,而成胶强度基本不变化。达到了用缓冲法来控制交联聚合物弱凝胶体系成胶时间的目的。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] PAOLA ALBONICO, Divalent Ion-resistant polymer gel for high-temperature reservoirs applications :syneresis inhabiting additive[J].SPE25220,1999 :546-553.
- [3] 李良雄,白宝君,李宇乡.油田深部调驱剂的研究及应用[J].石油钻采工艺,1999(3):51-85.
- [4] 陈大均,李宾元,王成武.川中金华地区油气井堵水增产措施研究与应用[J].天然气工业,2001,21(4):108-109.
- [5] 景艳,吕鑫,蒲万芬.新型延缓交联剂 L-2 的研制[J].断块油气田,2004(2):82-84.
- [6] 吕鑫,景艳,岳湘安.HPAM 弱凝胶用稳定剂 RL-1 的研制[J].石油与天然气化工,2005(1):126-127.
- [7] 景艳,吕鑫,张士诚.耐温抗盐 HPAM /Al³⁺ 弱凝胶调剖体系的研究及评价[J].精细化工,2005,22(11):856-858.

(修改回稿日期 2006-07-24 编辑 韩晓渝)

表 3 HAc-NaAc 缓冲溶液与成胶时间和强度的关系表

缓冲溶液编号	成胶时间(h)	成胶强度(mPa·s)
NONE	42	6432.7
BU1	168	6321.8
BU2	196	6287.2
BU3	264	6216.4
BU4	312	6173.8
BU5	384	6027.4

注:交联剂 L-2 的用量为 3%,实验温度为 50℃。