

聚丙烯酰胺/柠檬酸铝胶态分散凝胶性质的研究*

林梅钦 李明远 彭 勃 纪淑玲 吴肇亮

(石油大学化学学部 北京 100083)

摘 要 用低浓度不同分子量的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)和柠檬酸铝制备了胶态分散凝胶(CDG),并用奥氏粘度计、超细粒度分析仪、岩芯流动实验对 CDG 的性质进行了研究.结果表明,CDG 的粘度比 HPAM 粘度低,粒径在 450~520nm 之间.岩芯流动实验结果表明,CDG 能够使岩芯的流动阻力大幅度增加,且在岩芯中达到同样的流动阻力所需通过 CDG 的体积与形成 CDG 的 HPAM 的分子量、浓度及岩芯渗透率有关.

关键词 胶态分散凝胶,粘度,粒径,流动阻力,渗透率

胶态分散凝胶是由低浓度的部分水解聚丙烯酰胺和交联剂柠檬酸铝形成的无固定形状,具有一定流动性的凝胶^[1].由于聚合物和交联剂易形成分子内交联的分散体系而不是形成连续的三维网络结构,因此该体系交联前与交联后的粘度均很低,能够深入到地层深部,增加原有高渗透率水通道的流动阻力,使后续注入的驱替液转向先前未波及到的低渗透层,从而提高二次采油、三次采油的采收率^[2].国外的矿场试验结果表明,该项技术的成功率相当高^[3,4],且成本较低.但有关该技术的堵水机理,国内外报道较少.本文主要研究低浓度的 HPAM 和柠檬酸铝形成的 CDG 的粘度、粒径以及在多孔介质中的流动实验,探讨其可能的堵水机理.

1 实验部分

1.1 主要试剂

HPAM(广州南中化工厂)粘均分子量为 4×10^6 ,水解度为 25%;HPAM(大庆助剂厂)粘均分子量为 1.4×10^7 ,水解度为 25%;二者均为工业级产品.柠檬酸铝(美国 TIORCO Int.)工业级,其中铝的质量百分比浓度为 2.64%.

1.2 CDG 的制备

称取一定量的 HPAM 母液于烧杯中,加入一定量的 1% NaCl 母液,再加入一定量的柠檬酸铝母液,加入适量蒸馏水稀释至一定体积,混合均匀,使体系含 HPAM 150mg/L,柠檬酸铝中铝 7.5mg/L,NaCl 2000mg/L.

1.3 CDG 性能测试

CDG 体系和 HPAM 溶液的粘度用直径为 0.6mm 奥氏粘度计测定,溶液制备好后立即取 10mL 测定其粘度随时间变化关系,测定温度为 $40 \pm 0.1^\circ\text{C}$. CDG 体系在 40°C 的恒温水浴中放置 7 天,粒径再用 BROOKHAVEN 公司的 ZetaPlus 电位及粒度分析仪测定.其

* 1998-10-13 收稿,1999-02-26 修稿

主要部件为 BI-9000AT 单卡式数字相关器和半导体激光源,激光波长 678.0nm,散射角度 90°,测试温度 25℃.由动态光散射数据求得反映体系散射光频移程度的线宽 Γ ,根据公式

$$D = \frac{\Gamma}{q^2}$$

可求得有效扩散系数 D ,式中 $q = \frac{4n\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$,为散射矢量, λ 为入射光波长, n 为溶剂折光指数, θ 为光散射角度.通过 Stokes-Einstein 公式,可求得体系中 CDG 粒子的直径 d_h :

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

式中 k 为 Boltzman 常数, T 为实验温度, η 为溶剂粘度.

1.4 CDG 流动实验

CDG 体系的流动实验在江苏海安石油科学仪器厂生产的驱油装置上进行,实验装置如图 1 所示,所用的岩心为人造岩芯,岩芯物性参数见表 1,实验温度为 40℃,恒流泵的流量为 0.4mL/min.先将岩芯抽真空饱和水,测孔隙体积,然后用水驱替饱和后的岩芯,记录注入水体积及压力,再用 HPAM 溶液或 CDG 通过岩芯,记录压力随注入 HPAM 溶液和 CDG 体系的孔隙体积(PV)数的变化关系.流动阻力用公式 $R_f = \Delta P_p / \Delta P_w$ 计算,其中 R_f 为 HPAM 溶液和 CDG 通过岩芯时的流动阻力, ΔP_p 和 ΔP_w 分别为 HPAM 溶液、CDG 和水通过岩芯时的压力.

Table 1 The physical parameter of the cores

Core	Pore volume (cm ³)	Porosity (%)	Permeability (μm ²)
C-1	11.89	34.5	4.50
C-2	12.18	35.4	4.50
C-3	10.22	29.7	4.50
C-4	9.98	29.1	1.20
C-5	9.60	28.5	0.51

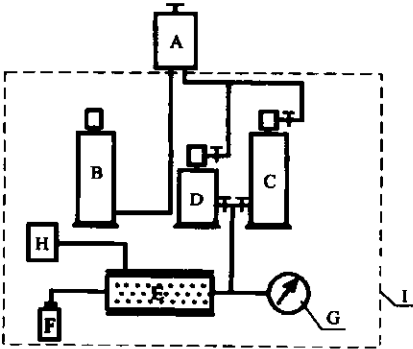


Fig. 1 Apparatus for linear core tests
A(constant rate pump), B(oil container), C(water container), D(CDG container), E(core), F(fluid collection system), G(pressure transducer), H(core holder), I(oven)

2 结果与讨论

2.1 CDG 体系的粘度

分子量为 4×10^6 和 1.4×10^7 的浓度为 150mg/L HPAM 溶液和相同聚合物浓度的 HPAM/柠檬酸铝交联体系粘度随时间变化关系如图 2、3 所示. HPAM 溶液的粘度不随时间发生变化,而无论是 4×10^6 还是 1.4×10^7 的 HPAM 与柠檬酸铝反应,其粘度都随反应时间的增加而降低且比对应 HPAM 溶液粘度低,这说明 HPAM 与柠檬酸铝发生了交联反应,形成了 CDG.由于 HPAM 溶液的浓度很低,其高分子线团是互相分离的,与柠檬酸铝易发生分子内交联反应,使高分子线团收缩,使得其粘度比相同聚合物浓度的

HPAM 溶液粘度低. 另外由于 HPAM 和柠檬酸铝溶液的浓度都很低, 使得交联反应速度慢, HPAM 和柠檬酸铝交联体系的粘度随反应时间缓慢降低.

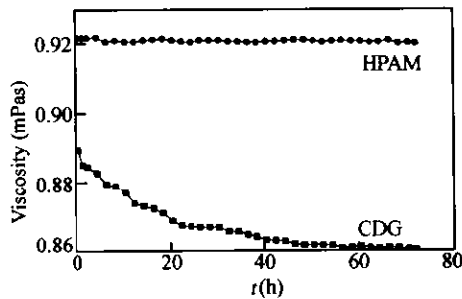


Fig. 2 Viscosity-time dependence of crosslinking system and HPAM solution (HPAM-400)

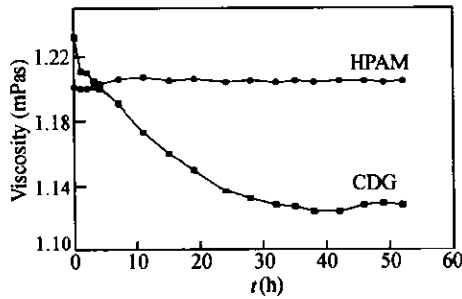


Fig. 3 Viscosity-time dependence of crosslinking system and HPAM solution (HPAM-1400)

2.2 CDG 的粒径

用 ZetaPlus 电位及粒度分析仪测得分子量为 4×10^6 和 1.4×10^7 HPAM 与柠檬酸铝形成的 CDG 粒子直径如表 2 所示. 浓度为 100mg/L 和 300mg/L HPAM 形成的 CDG, 其粒径大小基本相同与 HPAM 的浓度无关, 而与 HPAM 的分子量有关. 因此分子量为 4×10^6 和 1.4×10^7 浓度为 150mg/L HPAM 与柠檬酸铝所形成的 CDG, 其粒径大小约为 460nm 和 510nm. 从表 2 还可以看出同样浓度的 HPAM 溶液用 ZetaPlus 电位及粒度分析仪未能测得其分子大小. 这可能与低浓度的 HPAM 溶液在低盐浓度时分子构象较为伸展, 分子非对称性较强, 呈非球形对称的结构形态, 其分子大小不能用 ZetaPlus 电位及粒度分析仪测定. 而当 HPAM 与柠檬酸铝发生分子内交联反应形成 CDG 时, 由于 HPAM 高分子线团由较伸展的分子构象转变为更卷曲的线团结构, 且由非球形对称的各向异性结构转变为接近球形对称的各向同性结构^[5], 使得 CDG 粒子表现为球形结构, 另外用扫描电镜研究 CDG 粒子的结构也证实了其结构为球形结构^[6]. 因此 CDG 粒子大小可以用 ZetaPlus 电位及粒度分析仪测定.

Table 2 Particle diameter of HPAM and CDG

HPAM molecular weight(10^4)	Concentration (mg/L)	HPAM particle diameter (nm)	CDG particle diameter (nm)
400	100	—	460.1
	300	—	450.4
1400	100	—	510.8
	300	—	512.2

2.3 岩芯流动实验

2.3.1 HPAM 溶液与 CDG 体系比较 分别用分子量为 4×10^6 的 HPAM 配制的 CDG 体系及 HPAM 溶液, 试验其在渗透率为 $4.50 \mu\text{m}^2$ 岩芯 C-1 中的流动性, 实验结果见图 4.

由图 4 看出, 未加交联剂的 150mg/L HPAM 溶液的流动阻力随注入的 HPAM 溶液的孔隙体积数(PV)变化不大, 不能堵塞岩芯. 而同样浓度的 HPAM 与柠檬酸铝配制的体

系,开始时流动阻力也较低.达到 12PV 以后流动阻力超过 HPAM 溶液,且增加较快.达到 20PV 以后流动阻力大大超过 HPAM 产生的流动阻力,这与 CDG 在填充砂管中的实验结果^[7]相一致.另外,测得 HPAM 溶液和 CDG 体系在岩芯中的水驱最终残余阻力系数分别为 1.26 和 25.3.由此可知,HPAM 溶液在岩芯中不能产生较大的流动阻力并使岩芯渗透率大大降低,造成较大的液流改向能力.由于 HPAM 分子形态基本为无规线团,是可舒展的、可随流线变化,而 CDG 粒子的形态为球形结构,其形态变化有较大局限性,因而 CDG 粒子比 HPAM 分子更容易在孔隙介质(岩心)中吸附滞留,使流动阻力大大增加,岩芯渗透率降低.另外,从化学反应动力学的观点出发,交联反应从反应物混合之时起即开始,交联产物就开始出现.交联反应前期形成的胶态凝胶粒子较少,它在孔隙介质中的滞流,提高了流动阻力,降低渗透率同时保持通道的畅通.这正是 CDG 体系液流改向技术要求的理想状况,实验表明这种状况可以在相当大的范围内存在,为运用此技术提供了较大的灵活性.

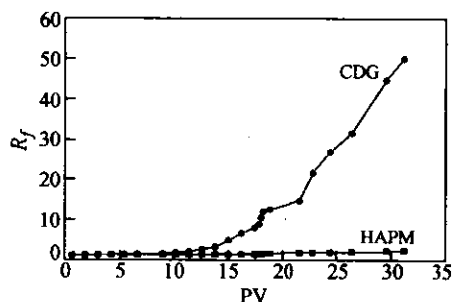


Fig. 4 The flow resistance of HPAM and CDG
HPAM-400, $C = 150\text{mg/L}$

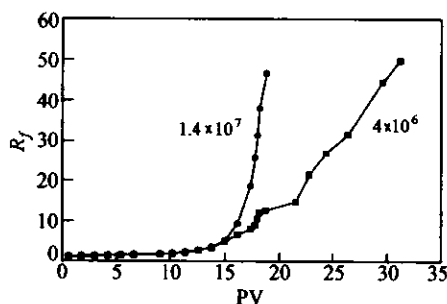


Fig. 5 The flow resistance of CDG formed by HPAM
with different molecular weights ($C = 150\text{mg/L}$)

2.3.2 形成 CDG 的 HPAM 分子量对封堵效果的影响 如图 5 所示,与分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 在渗透率为 $4.50\mu\text{m}^2$ 岩芯 C-1 中流动不同,分子量为 1.4×10^7 HPAM 形成的 CDG 在渗透率为 $4.50\mu\text{m}^2$ 岩芯 C-2 中流动时产生的流动阻力,尽管在 CDG 注入 15PV 之前二者相差不大,但在 CDG 注入 15PV 后,分子量为 1.4×10^7 HPAM 形成的 CDG 流动阻力开始急剧增加且增加速度比分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 大.另外,要产生同样大的流动阻力($R_f = 45$),分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 通过岩芯的 PV 数为 30,而同样浓度的分子量为 1.4×10^7 HPAM 形成的 CDG 需通过岩芯 17PV.这与分子量为 1.4×10^7 HPAM 形成的 CDG 的粒径比分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 粒径大,容易在岩芯中吸附滞留有关.

2.3.3 形成 CDG 的 HPAM 浓度对封堵效果的影响 图 6 是形成 CDG 的 HPAM 溶液浓度对岩芯中流动阻力的影响.在渗透率为 $4.50\mu\text{m}^2$ 岩芯 C-3 中,分子量为 4×10^6 浓度为 50mg/L 的 HPAM 形成的 CDG 在岩芯中的流动阻力比同样分子量浓度为 150mg/L 的 HPAM 形成的 CDG 在相同渗透率岩芯 C-1 中增加慢.要产生同样大的流动阻力,通过岩芯的 PV 数,低浓度的 CDG 大大超过高浓度的 CDG.这主要是由于低浓度的 HPAM 与柠檬酸铝发生分子内交联反应的速率慢以及形成的 CDG 粒子数量少.

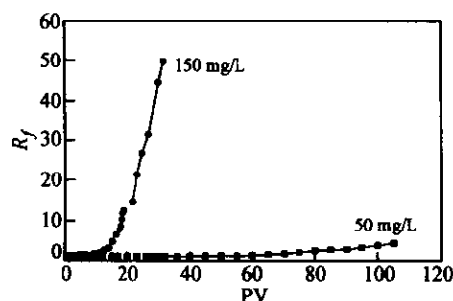


Fig. 6 The flow resistance of CDG with different concentrations (HPAM-400)

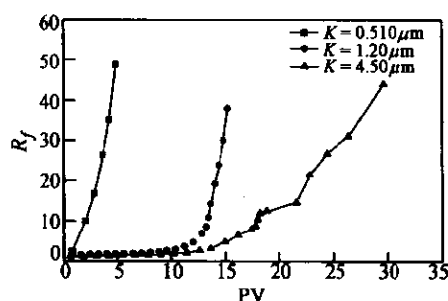


Fig. 7 The flow resistance of CDG on the different permeability (HPAM-400)

2.3.4 岩芯渗透率对 CDG 封堵效果的影响 图 7 是分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 在不同渗透率岩芯中的流动性质, 在渗透率为 $0.510 \mu\text{m}^2$ 岩心 C-5 中, CDG 通过岩心开始流动阻力就急剧增加, 注入 CDG 约 5PV, 流动阻力达到 50, 而达到同样流动阻力, 渗透率为 $1.20 \mu\text{m}^2$ (岩心 C-4) 和 $4.50 \mu\text{m}^2$ (岩心 C-1) 岩心需通过 CDG 分别约 15PV 和 30PV. 另外, 实验结束后发现渗透率为 $0.510 \mu\text{m}^2$ 岩心进口端有滤饼形成, 而渗透率为 $1.20 \mu\text{m}^2$ 和 $4.50 \mu\text{m}^2$ 岩心进口端未发现滤饼形成. 这说明分子量为 4×10^6 HPAM 形成的 CDG 不易进入到渗透率为 $0.510 \mu\text{m}^2$ 岩心中去. 由于渗透率低的岩心, 其孔道半径也较小, CDG 易在其进口端滞留形成滤饼, 这不利于油田的深部调剖.

致谢 此项研究部分工作得到重质油加工国家重点实验室资助, 特致谢忱.

REFERENCES

- 1 Smith J E. SPE 18739, 1989, 473~480
- 2 Mack J C, Smith J E. SPE 27780, 1994, 527~539
- 3 Fielding R C, Gibbons D H, Legrand F P. SPE 27773, 1994, 433~443
- 4 Smith J E, Mack J C, Nicol A B. SPE 35352, 1996, 67~77
- 5 Dan Yi (淡宜), Wang Qi (王琪), Xu Xi (徐僖), An Yingli (安英丽), Zuo Ju (左渠). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (3): 360~366
- 6 Pen Bo, Li Mingyuan, Ji Shuling, Wu Zhaoliang. Chinese J of Chem Eng, 1998, (6): 171~173
- 7 Lin Meiqin (林梅钦), Li Mingyuan (李明远), Ji Shuling (纪淑玲), Wu Zhaoliang (吴肇亮). Journal of the University of Petroleum (石油大学学报), 1998, (4): 93~95

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROPERTIES OF A POLYACRYLAMIDE/ALUMINUM CITRATE “COLLOIDAL DISPERSION GEL”

LIN Meiqin, LI Mingyuan, PENG Bo, JI Shuling, WU Zhaoliang

(*Department of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 100083*)

Abstract The colloidal dispersion gels (CDG) were prepared by low concentration partially hydrolyzed polyacrylamide with different molecular weights and aluminum citrate. The properties of CDG were investigated by the Oswald capillary viscometer, ultrafine size analyzer and the flow experiment. The results showed that the viscosity of CDG is lower than that of hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and the viscosity of CDG decreases with increasing the reaction time. The particle diameter of CDG with HPAM molecular weights of 4×10^6 and 1.4×10^7 was determined to be 460 and 510 nm, respectively. The flow resistance of CDG, which generally increased with increasing HPAM molecular weight and concentration, is much larger than that of HPAM solutions in the core. The flow resistance of the CDG in lower-permeability core was increased more quick than that of the CDG in higher-permeability core. The flow resistance of CDG in the core was associated with the molecular weight and concentration of HPAM and the permeability of the core. CDG is able to increase the flow resistance in the core effectively.

Key words Colloidal dispersion gel, Viscosity, Particle diameter, Flow resistance, Permeability