

高矿化度下特殊黏弹性流体的性能评价及驱油机制研究

刘进祥¹, 卢祥国¹, 王荣健¹, 刘义刚², 张松³

(1. 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; 2. 中海石油(中国)有限公司 天津分公司, 天津 300452; 3. 中国石油勘探开发研究院 采油所, 北京 100083)

摘要:采用黏度计、流变仪、动态光散射仪和扫描电镜, 对交联聚合物凝胶和聚合物溶液的黏度、分子聚集体、分子线团尺寸(D_h)和黏弹性及其影响因素进行研究。采用岩心流动实验和调驱实验装置, 评价交联聚合物凝胶的流动性和调剖能力。结果表明:调整溶剂水矿化度、聚合物和交联剂质量浓度可以使聚合物溶液中生成以分子内交联为主的凝胶或以分子间交联为主的凝胶, 分子内交联会使交联聚合物凝胶黏弹性大幅度增加, 分子间交联对黏弹性影响较小, 交联反应先发生分子内交联, 然后演变为分子间交联;黏弹性不仅能够提高洗油效率, 而且能够提高微观波及系数;与相同质量浓度聚合物溶液相比, 分子内交联聚合物凝胶的黏度接近, D_h 略大, 黏弹性、阻力系数和残余阻力系数明显增大, 具有较高的驱油效率。

关键词:提高采收率; 交联聚合物凝胶; 分子内交联; 黏弹性; 第一法向应力差; 分子聚集体; 交联机制

中图分类号:O 631.3

文献标志码:A

Performance evaluation and oil displacement mechanism of special viscoelastic fluid in high salinity media

LIU Jin-xiang¹, LU Xiang-guo¹, WANG Rong-jian¹, LIU Yi-gang², ZHANG Song³

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

2. CNOOC Tianjin Company, Tianjin 300452, China;

3. Oil Production Institute, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract: The viscosity, molecular aggregated state structure, molecular coil dimensions, viscoelasticity and influence factors of the partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and the Cr^{3+} crosslinking polymer solution were studied by using Bush viscometer, rheometer, dynamic light scattering and scanning electron microscope. The flow characteristics and profile modification of crosslinking polymer were evaluated using core flow and flooding experiments. The results show that intramolecular crosslinking reaction and intermolecular crosslinking reaction both could take place by adjusting the solvent salinity and crosslinking agent mass concentration. The intramolecular crosslinking would make the system viscoelasticity increase obviously, but the intermolecular crosslinking has a little influence on the viscoelasticity. The intramolecular crosslinking reaction occurs first, and then intermolecular crosslinking reaction occurs. And the viscoelasticity not only could improve cleaning efficiency, but also could expand the microcosmic sweep coefficient. Compared with the same concentration polymer solution, the viscosity of intramolecular crosslinking polymer gel is similar, but the molecular coil dimensions, viscoelasticity, drag coefficient and residual drag coefficient of intramolecular crosslinking polymer gel are greater, so high oil displacement efficiency can be obtained.

Key words: enhanced oil recovery; crosslinking polymer gel; intramolecular crosslinking; viscoelasticity; the first normal-stress difference; molecular aggregated state structure; crosslinking mechanism

收稿日期:2012-08-22

基金项目:“十二五”油气国家重大专项(2011ZX05010-003;2011ZX05057-005)

作者简介:刘进祥(1980-),男,博士研究生,研究方向为油田化学和提高油气采收率。E-mail:liujx_118@163.com。

传统聚合物溶液(PS)和弱凝胶的黏弹性随振动频率(或角速度)的增加而增大^[1-5],第一法向应力差也是随振动频率的增加而增大,但在较高矿化度条件下,室内合成新型交联聚合物凝胶(CPG)的黏弹性和第一法向应力差变化规律却与此相反,即储能模量、损耗模量和第一法向应力差随振动频率增加而减小,且绝对值较大。王德民等^[1-3,6]认为,具有黏弹性的聚合物溶液会不同程度地降低各类残余油量,黏弹性和第一法向应力差越大,携带出的残余油量越大,驱替效率越高。笔者对交联聚合物凝胶黏度、分子聚集体、分子线团尺寸、黏弹性、第一法向应力差、流动特性和调驱性能进行研究,探讨相关机制。

1 实验材料

1.1 化学药剂

聚合物:大庆炼化公司生产部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量为 1900×10^4 (有效含量88.1%,水解度为26.0%)。

交联剂:有机铬, Cr^{3+} 有效含量2.7%。

实验用水:海上某油田模拟注入水,离子组成为: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、和 HCO_3^- 的质量浓度分别为0.826 7、0.060 8、2.968 8、6.051 6、0.060和0.208 7 g/L,总矿化度10.176 6 g/L。

岩心:实验岩心为石英砂环氧树脂胶结人造岩心^[7],包括柱状岩心和二维纵向层内非均质物理模型。柱状岩心尺寸为 $\Phi 2.5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$,气测渗透率为 $2.4 \mu\text{m}^2$;二维纵向岩心包括高、中和低3个渗透层,其渗透率分别为6.2、2.5和 $1.0 \mu\text{m}^2$,厚度分别为1、2和1.5 cm,几何尺寸为 $4.5 \text{ cm} \times 4.5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 。

1.2 实验仪器实验方法

采用DV-Ⅱ型布氏黏度仪测试黏度,转速为6 r/min,测试温度65℃。

采用日立(Hitachi)S-3400N扫描电镜(SEM)观测聚合物溶液和交联聚合物凝胶体系中聚合物分子聚集体。首先在-70℃下将聚合物溶液和二元复合驱油体系冷冻升华制取样品,然后进行喷金、电镜观察和典型区域拍照。

聚合物分子线团尺寸 D_h 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,主要部件包括BI-9000AT型激光相关器和信号处理仪,氙离子激光器(200 mW,波长532.0 nm),测定散射角为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。

黏弹性采用Haake100流变仪测定,测试温度65℃。

调驱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,它是调驱剂在多孔介质内滞留量的技术指标,其定义为

$$F_R = \frac{\delta p_2}{\delta p_1}, F_{RR} = \frac{\delta p_3}{\delta p_1}.$$

式中, 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,注入量 $3V_p \sim 4V_p$ (V_p 为孔隙体积)。

流动特性和驱油效果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。除平流泵和手摇泵外,其他部分置于温度为65℃的恒温箱内,设备流程见图1。

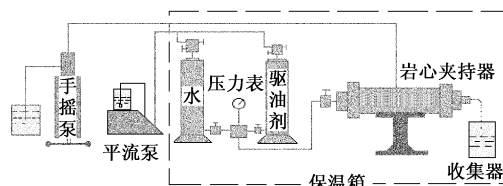


图1 实验设备与流程

Fig. 1 Experimental equipment and procedures

1.3 合成方法

将一定量的聚合物缓慢加入搅拌的海上某油田注入水中,搅拌2~3 h,使其充分溶解。在搅拌的情况下加入一定量的交联剂,在65℃条件下测量其性能。以分子间交联为主的反应在10 min内就开始发生,30 min内黏度迅速增加,12 h后黏度基本不变,说明交联反应基本完成;以分子内交联为主的反应在几分钟内就开始反应,6 h黏度基本不变,而分子内为主的交联反应速度较分子间交联的反应更快^[8]。以分子内交联为主的聚合物凝胶应成为交联聚合物溶液,而以分子间交联为主的聚合物凝胶可以称作凝胶,为方便叙述这里统一称作交联聚合物凝胶。

2 结果分析

2.1 黏度及其影响因素

聚合物质量浓度(ρ_{Pol})为1.2 g/L的聚合物溶液及交联聚合物凝胶的黏度结果见表1。其中, $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 为聚合物与铬的质量比。

由表1可以看出,交联剂质量浓度对1.2 g/L

的交联聚合物凝胶黏度存在影响。成胶前和成胶后,交联聚合物凝胶的黏度均随着交联剂质量浓度的增加稍有下降。与聚合物溶液相比黏度变化不大,说明没有发生分子间交联^[9-10]。

表 1 时黏度测试数据($\rho_{\text{Pol}}=1.2\text{ g/L}$)

Table 1 Experimental data of viscosity (1.2 g/L)

反应时间 t/h	$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$			
	mPa · s			
	90	180	270	0
0.5	3.9	4.3	4.4	4.5
12.0	4.2	7.2	7.4	7.4

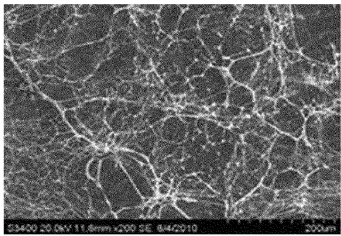
聚合物质量浓度为 2.4 g/L 的聚合物溶液及交联聚合物凝胶的黏度结果见表 2。

表 2 黏度测试数据($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$)

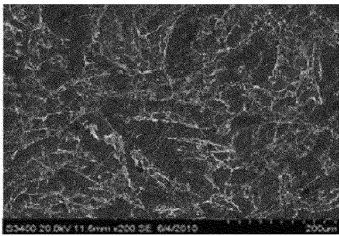
Table 2 Experimental data of viscosity

反应时间	$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$					
	($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$)					
	mPa · s					
t/h	90	180	270	360	540	0
0.5	12.1	13	14.3	17	12.4	13.7
12.0	12 387	2 287	566.7	347.9	15.1	16.3

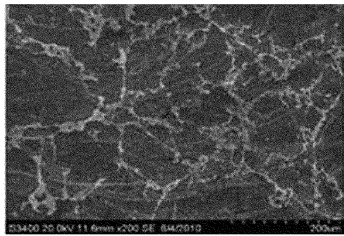
由表 2 可以看出,交联剂浓度对 2.4 g/L 的交联聚合物凝胶黏度存在影响。成胶前,随着交联剂质量浓度增加,黏度先上升后下降,总体变化不大;成胶后,随交联剂质量浓度的增加,黏度逐渐增加。



聚合物溶液



Cr³⁺ 聚合物凝胶 ($m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})=270$)



Cr³⁺ 聚合物凝胶 ($m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})=90$)

图 2 聚合物分子和交联聚合物凝胶的电镜图(1.2 g/L)

Fig.2 EM of polymer molecule and crosslinking polymer gel(1.2 g/L)

由图 3 可以看出,交联剂质量浓度对聚合物分子聚集体存在影响。当 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 时,聚合物分子物理缠结略有降低,聚合物分子有少量蜷缩。当 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 270$ 时,聚合物分子成连片状,明显发生了以分子间交联为主的反应。

2.3 分子线团尺寸

聚合物质量浓度对聚合物分子线团尺寸的影响结果见表 3。

从表 3 看出,聚合物质量浓度、交联剂质量浓度和时间对 D_h 存在影响。不同质量浓度的聚合物溶液稀释到相同质量浓度后分子线团尺寸比较接近。

$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 的交联聚合物凝胶和聚合物溶液黏度基本一致。说明 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) < 540$ 时发生了以分子间交联为主的交联反应^[9-10], $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 时可能发生以分子内交联为主的交联反应^[9-10]。

2.2 分子聚集体

聚合物溶液($\rho_{\text{Pol}}=1.2\text{ g/L}$)和交联聚合物凝胶($\rho_{\text{Pol}}=1.2\text{ g/L}$ 且 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 270$ 和 90)65℃恒温 12 h 后稀释至 0.1 g/L 的分子聚集体电镜扫描图(放大 200 倍)见图 2。

由图 2 看出,交联剂质量浓度对聚合物分子聚集体存在影响。当 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 270$ 时,聚合物分子物理缠结明显降低,聚合物分子有一定的蜷缩。当 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 90$ 时,聚合物分子的物理缠结降低更加明显,聚合物分子更趋向于蜷曲,可能发生了以分子内交联为主、分子间交联为辅的交联反应,也可能是 Cr^{3+} 质量浓度增加从而使矿化度增加,从而使聚合物分子更趋于卷曲构象,从而使物理缠结程度更低,或者两者均有。

聚合物溶液($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$)和交联聚合物凝胶($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$ 且 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 和 270)65℃恒温 12 h 后稀释至 0.2 g/L 分子聚集态电镜扫描图(放大 200 倍)见图 3。

对于交联聚合物凝胶而言,聚合物质量浓度为 1.2 g/L 的交联聚合物凝胶,随着交联剂质量浓度的增加, D_h 降低。聚合物质量浓度为 2.4 g/L 的交联聚合物凝胶,随着交联剂质量浓度的增加, D_h 增加。对于 1.2 g/L 的交联聚合物凝胶和 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 为 540 的质量浓度为 2.4 g/L 的交联聚合物凝胶来说,分子线团尺寸较相同时间的聚合物溶液比较接近,说明未发生明显的分子间交联反应;对于 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 为 270 的质量浓度为 2.4 g/L 的交联聚合物凝胶来说,开始与聚合物的较为接近,后来明显大于聚合物溶液的,说明明显发生了分子间

交联反应。常温下 0.5 h 的交联聚合物凝胶较开始的分子线团尺寸较小,可能发生了以分子内交联为 主的交联反应^[11]。

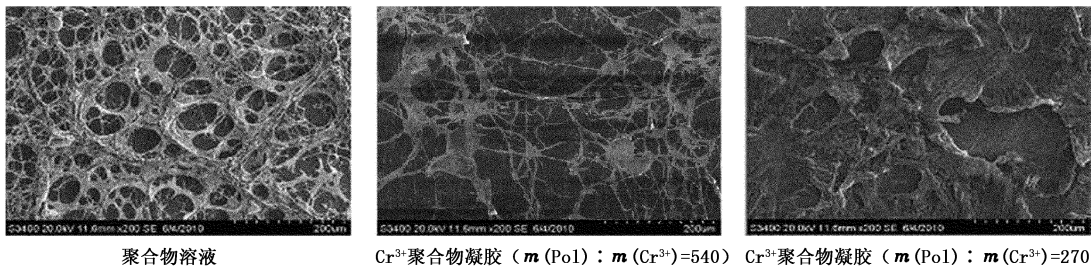


图 3 聚合物分子和交联聚合物凝胶的电镜图($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$)

Fig.3 SEM of polymer molecule and crosslinking polymer gel($\rho_{\text{Pol}}=2.4\text{ g/L}$)

表 3 聚合物分子和交联聚合物凝胶的分子线团尺寸

Table 3 D_h of polymer molecule and crosslinking polymer gel

调驱剂	$m(\text{Pol}):m(\text{Cr}^{3+})$	质量浓度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	分子线团尺寸 D_h/nm					
			0 h	0.5 h	0 h	0.5 h	6 h	12 h
聚合物溶液	—	1.2	167.6	168.5	178.2	182.5	205.2	207.1
		2.4	171.6	173.2	181.3	186.3	207.5	208.2
交联聚合 物凝胶	270	1.2	158.2	152.4	165.2	179.6	218.5	220.6
	90		151.1	142.3	159.4	172.4	216.5	217.3
	540	2.4	162.4	153.5	172.5	195.4	241.5	254.4
	270		164.3	154.9	176.3	224.2	315.4	429.3

注:聚合物溶液及交联聚合物凝胶制备好后,常温预热 0 和 0.5 h,或 65℃预热 0、0.5、6 和 12 h,然后均稀释至 0.1 g/L。

2.4 黏弹性

聚合物质量浓度为 1.2 g/L 的聚合物溶液和交

联聚合物凝胶的黏弹性和第一法向应力差随振动频率变化结果见图 4。

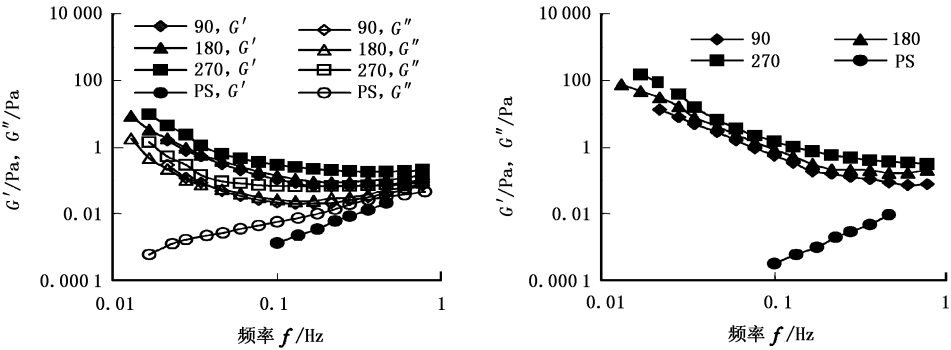


图 4 黏弹性和第一法向应力差曲线($\rho_{\text{Pol}}=1.2\text{ g/L}$)

Fig.4 Viscoelasticity and the first normal stress difference curve($\rho_{\text{Pol}}=1.2\text{ g/L}$)

由图 4 可以看出,交联剂的浓度对交联聚合物凝胶的储能模量(G')、损耗模量(G'')和第一法向应力差(N_1)存在影响。随着 $m(\text{Pol}):m(\text{Cr}^{3+})$ 的增加(铬含量降低),交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 和 N_1 逐渐增加,结合表 2 发现,加入交联剂后,黏度未明显上升,而黏弹性和第一法向应力差明显上升。这主要是因为:注入水的矿化度较大,聚合物分子倾向于发生卷起,又因为聚合物质量浓度较低,聚合物分子间接触的机率明显降低,在交联剂的作用下容易发生分子内交联,难以发生分子间交联。由于聚合物

质量浓度较低,发生分子内交联所需的交联剂较少,因此随着交联剂质量浓度的增加,剩余的交联剂不会再参与交联反应,仅会使水中的矿化度和阳离子含量增加,根据 Stern-Grahame 双电层模型理论^[12],水中的矿化度和阳离子含量增加会压缩聚合物分子的扩散双电层,使交联聚合物凝胶分子线团收缩。且阳离子对聚合物分子线团 D_h 的影响程度顺序为 $\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+},\text{Cr}^{3+})>\text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+})>\text{Na}^+(\text{K}^+)$ ^[13-15]。从而使黏度、储能模量、损耗模量和第一法向应力随交联剂质量浓度的增加而降低。

交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 和 N_1 大于聚合物溶液的,且趋势不同。

黏弹性理论^[16]认为,弹性是体系的固体行为,黏性是体系的液体行为,可用储能模量和损耗模量表示体系的弹性和黏性的强度。用复数剪切模量 (G^*) 表示体系的弹性和黏性的强度:

$$G^* = G' + iG'',$$

根据 Maxwell 模型可以推导出^[16]

$$G'' = \frac{\eta\omega}{1+\omega^2\tau^2} \quad G' = \frac{\eta\tau\omega^2}{1+\omega^2\tau^2}.$$

可以看出,当振动频率(即角速度 ω)较小时,弛豫时间 τ 影响较为明显,即体系滞后现象影响体系的 G' 、 G'' 较为明显。而从分子运动和变化角度分析,体系的滞后现象与其本身的化学结构有关,一般刚性分子的滞后现象小,而柔性分子的滞后现象严重^[11]。聚合物溶液中 HPAM 分子链为线性结构,大分子链之间没有较强的化学键连接,柔性好;交联聚合物凝胶中由于有配位键起交联作用,因此聚合物分子刚性较强。交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 明显大于聚合物溶液的;而当振动频率较大时,角速度影响占主导地位,交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 比较接近聚合物溶液的。

在聚合物溶液中,随着频率升高,聚合物溶液的 G' 和 G'' 都相应增大,即黏弹性具有增大特性。主要

是因为振荡频率较小即力作用时间较长时,大分子线团有充足的时间改变构象,摆脱缠绕,缓慢和相互超越地流动,同时链的弹性拉伸可在流动中逐渐回复,因此溶液的黏性占优势,弹性不明显。而振荡频率较大,力作用时间较短时,弹性变形能大部分储存在体系内部,黏性损耗的能量相对较少,因此弹性占主导^[17]。在交联聚合物凝胶中则不同,由于发生分子内交联,有起交联作用的配位键作用^[18,19],聚合物分子的构象不能够随意改变,只有当键能较弱的配位键被破坏后^[18,19],构象才能像聚合物溶液中的聚合物分子一样发生改变。而当振动频率足够大时,分子内交联的配位键基本断裂完全,因此它的 G' 和 G'' 和聚合物溶液的 G' 和 G'' 趋于一致。

从图 4 还可看出,聚合物溶液的 G' 小于 G'' ,而交联聚合物凝胶的 G' 大于 G'' 。即 $G''/G' = \tan \delta$ ^[20](其中 δ 为应变变化落后于应力变化的相位角),聚合物溶液的 $\tan \delta > 1$,交联聚合物凝胶 $\tan \delta < 1$ 。这是因为聚合物溶液柔性好,弛豫时间长,因此相位角大;交联聚合物凝胶的刚性强,弛豫时间短,相位角小。

聚合物质量浓度为 2.4 g/L 的聚合物溶液及交联聚合物凝胶的黏弹性和第一法向应力差随振动频率变化结果见图 5。

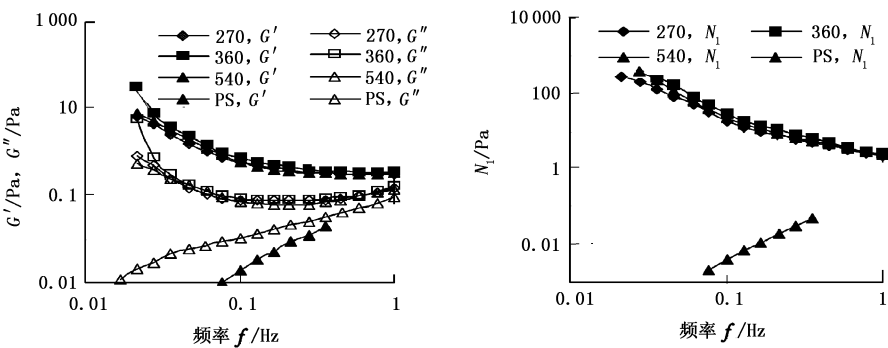


图 5 黏弹性和第一法向应力差曲线($\rho_{\text{Pol}}=2.4 \text{ g/L}$)
Fig. 5 Viscoelasticity and the first normal stress difference curve($\rho_{\text{Pol}}=2.4 \text{ g/L}$)

由图 5 看出,交联剂的浓度对储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和第一法向应力差 (N_1) 存在影响。交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 和 N_1 明显高于聚合物溶液的。而不同 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 的交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 和 N_1 都比较接近。结合表 3 和图 3 进一步分析可以看出, $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 时主要发生的分子内交联,而 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 360$ 和 270 时主要发生的是分子间交联。但是它们的 G' 、 G'' 和 N_1 基本相同, $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 360$ 和 270 时仅在开

始的时候高于 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$ 的,再结合分子构型及分子线团尺寸可以推断交联聚合物凝胶的交联及断裂机制:当溶剂水的矿化度较高时,水中阳离子质量浓度较高,根据 Stern-Grahame 双电层模型理论^[12]阳离子会向聚合物分子链表面 Stern 层运移,一部分还将进入 Stern 层中和分子链表面上的部分负电荷,导致聚合物分子扩散层厚度减小,分子链卷曲收缩,线团尺寸减小,不同分子间的接触变得困难。此时 Cr^{3+} 加入到聚合物溶液中,它会促使同一

聚合物分子链上不同支链间的分子内交链反应,分子形态收缩形成密实线团,可称为单分子球,这个过程对体系的黏度影响不大,分子线团尺寸略有下降,是诱导期。随后发生单分子球间的交联,即分子间交联,这个期间交联反应不断进行,单位时间交联点不断增加,因而分子线团尺寸逐渐增加,体系黏度迅速增加,因而出现加速期。分子间交联结束后黏度不再变化,即为稳定期。所以诱导期主要是发生分子内交联形成单分子球,加速期主要是发生分子间交联逐渐形成空间网络结构。而当聚合物浓度较低或者交联剂浓度较低时交联反应会停止在诱导期(图6)。当形成的交联聚合物凝胶受到剪切后,分子间交联的配位键键能小,必将首先断裂,然后断裂的是键长较短键能较强的分子内交联的配位键^[8,21-22],最后才会是键长最短键能最强的聚合物分子上的共价键。

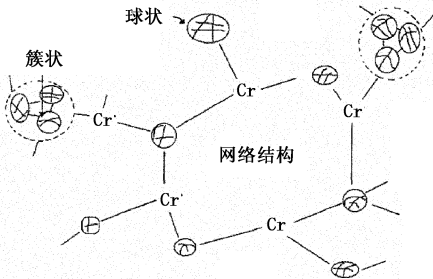


图6 聚合物交联反应分子结构形态
Fig.6 Molecular structure of crosslinking reaction of polymer

2.5 流动性

2.5.1 聚合物质量浓度对流动性的影响

聚合物质量浓度对交联聚合物凝胶和聚合物溶液阻力系数和残余阻力系数的影响结果见表4。

从表4可以看出,聚合物质量浓度对交联聚合物凝胶和聚合物溶液阻力系数和残余阻力系数存

在影响。在相同渗透率条件下,聚合物质量浓度愈高,阻力系数和残余阻力系数愈大。与聚合物溶液相比较,交联聚合物凝胶的阻力系数和残余阻力系数要大得多。此外,与聚合物溶液不同,交联聚合物凝胶的残余阻力系数要大于阻力系数,表现出独特的渗流特性。这可能是因为,在聚合物溶液中,后续水驱会对滞留在岩心中的聚合物溶液起到稀释的作用,从而使封堵能力变差;而对于交联聚合物凝胶来说,同样会使其质量浓度下降,但是同样会对原有溶液中的 Cr^{3+} 进行稀释,由于阳离子对聚合物分子线团 D_h 的影响程度顺序为 $\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+}、\text{Cr}^{3+}) > \text{Mg}^{2+}(\text{Ca}^{2+}) > \text{Na}^+(\text{K}^+)^{[13-15]}$,因此会使交联聚合物凝胶的分子线团尺寸增加,从而使封堵能力增强,注入压力升高,最终使后续水压力高于化学驱压力。

表4 聚合物质量浓度对 F_R 和 F_{RR} 的影响结果

调驱剂	on F_R and F_{RR}					
	聚合物质量浓度 $\rho_{\text{Pol}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$					
	0.8		1.2		1.4	
	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}
交联聚合物凝胶	8.1	9.7	1967.0	堵塞	4790.3	堵塞
聚合物溶液	6.1	2.8	8.5	3.2	16.1	7.6

注: $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 270$, 渗透率 $k_g = 2.4 \mu\text{m}^2$ 。

2.5.2 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 对流动性的影响

$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 对交联聚合物凝胶和聚合物溶液阻力系数和残余阻力系数的影响结果见表5。

从表5中可以看出, $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 对交联聚合物凝胶阻力系数和残余阻力系数存在影响。在聚合物质量浓度和岩心渗透率相同条件下, $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 愈大,即 Cr^{3+} 质量浓度愈低,阻力系数和残余阻力系数愈小。此外,与聚合物溶液不同,交联聚合物凝胶的残余阻力系数远大于阻力系数。

表5 $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ 对 F_R 和 F_{RR} 的影响结果

Table 5 Effect of $m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+})$ on F_R and F_{RR}

调驱剂	$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 0$		$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 540$		$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 360$		$m(\text{Pol}) : m(\text{Cr}^{3+}) = 270$	
	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}
交联聚合物凝胶	8.5	3.2	483.9	1 306.5	548.4	1 709.7	1 967	堵塞

注: $\rho_{\text{Pol}} = 1.2 \text{ g/L}$, 渗透率 $k_g = 2.4 \mu\text{m}^2$ 。

2.6 调驱效果

聚合物溶液和交联聚合物凝胶调驱采收率实验数据见表6。

从表6看出,调驱剂类型对调驱增油效果存在

影响。在相同段塞尺寸和注入时机条件下,交联聚合物凝胶调驱采收率增幅为 14.6%,聚合物调驱为 9.3%,二者相差 5.3%。由此可见,交联聚合物凝胶调驱效果要优于聚合物溶液。

表 6 采收率实验结果

Table 6 Recovery data of experiment

方案 编号	实验内容	工作液黏度	含油饱和	采收率 $E_R/\%$		采收率增幅
		$\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	度 $S_o/\%$	水驱	化学驱	$\Delta E_R/\%$
1-0	水驱至含水 98%	0.6	75.9	41.4	—	—
1-1	水驱至 40% +0.10V _p 1.6 g/L 聚合物溶液+后续水驱至 98%	4.5	75.8	28.6	50.7	9.3
1-2	水驱至 40% +0.10V _p 1.2 g/L 交联聚合物凝胶($m(\text{Pol}):m(\text{Cr}^{3+})=270$)+后续水驱至 98%	4.4	75.5	28.4	56.0	14.6

3 机制分析

3.1 扩大波及系数

根据 Stern-Grahame 双电层模型理论^[12], 聚合物溶液的矿化度越高, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 质量浓度越大, 聚合物分子就越容易趋于卷曲收缩构象, 这主要是因为阳离子对 HPAM 大分子链上羧基负离子之间的静电排斥起到的屏蔽作用, 因此借助排斥力使分子链展开能力大大减少, 从而降低分子链缠绕概率所致。当在高矿化度聚合物溶液中加入 Cr^{3+} 时, 卷曲收缩的聚合物分子形成的分子内交联的单个分子聚合物分子线团, 或者形成几个分子交联在一起的局部网状结构。在聚合物溶液中, 聚合物分子为柔性分子, 在经过岩心孔隙时, 聚合物分子易被拉长变形, 然后通过孔隙; 而交联聚合物凝胶则不同, 交联聚合物凝胶由于有起交联作用的配位键的作用, 分子线团的刚性明显增强, 因此在外力的作用下不容易变形, 交联的分子线团不容易通过岩心孔隙, 且当几个交联线团一起通过孔隙时, 根据“架桥”原理^[23], 当这些胶团或胶体颗粒分子线团的水动力学半径大于 0.46 倍的孔喉半径时, 3 个胶团或胶体颗粒分子线团可形成稳定的三角“架桥”, 从而对孔喉形成较稳定堵塞。另外当这些胶团颗粒在孔喉处发生堵塞时, 由于聚合物胶团间的间距明显降低, 在溶液中的 Cr^{3+} 或者 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等作用下, 会发生分子间交联, 从而形成更加稳定的堵塞; 另一方面, 聚合物和胶体颗粒也会在地层中吸附、滞留, 减小孔道有效直径, 使阻力系数和残余阻力系数提高, 两者产生的协同效应可导致孔隙的过流断面变小, 从而起到良好的扩大波及体积和调整吸水剖面的作用^[13]。另外驱油剂的黏弹性还有利于微观波及效率^[4], 且黏弹性越大, 微观波及系数越大, 而交联聚合物凝胶的黏弹性明显大于聚合物溶液和聚合物溶液的, 因此微观波及效率更高。

3.2 提高洗油效率

传统黏弹性理论认为, 当黏弹性的驱油剂溶液流过孔道盲端时, 其后面的流体不仅可以推动前面

的流体流动, 而且可以携带后面和其侧面(盲端中)的聚合物分子流动^[3]。这是由于驱油剂分子是柔性长链高分子, 各分子之间相互缠绕。当聚合物分子运动时, 相互缠绕的聚合物分子的运动互相制约, 从而产生拉伸, 带动后面和周围的分子运动, 从而携带盲端中的残余油。聚合物溶液的黏弹性越大, 第一法向应力差越大, 因拉伸而携带的盲端中的残余油量就越大^[1-2]。另外岳湘安等^[24]研究认为, 黏弹涡流效应是聚合物溶液提高微观驱油效率的重要机制之一。随着聚合物溶液黏弹性增强(Weissenberg 数增大), 在孔隙盲端及喉道中的黏弹性涡流加剧, 涡流区域也随之扩大, 这种黏弹涡可将孔隙盲端和喉道中的部分残余油分散成油滴或油丝并携带至主流区, 使之成为可驱动原油。因此, 黏弹性越大, 洗油效率越高。交联聚合物凝胶的黏弹性及第一法向应力差高于聚合物和聚合物的。主要是因为, 它们的分子构型不同, 聚合物溶液中, 聚合物分子是以卷曲的柔顺长链线性分子存在, 而交联聚合物凝胶中, 聚合物分子是以“局部网状”结构存在。在较低振动频率下, 聚合物溶液中的聚合物分子构象变化较慢因此弹性较小, 而交联聚合物凝胶由于有起交联作用的配位键作用, 因此弹性较大; 在较高振动频率下, 聚合物溶液中的聚合物分子构象变化较快, 因此弹性较大, 而交联聚合物凝胶中起交联作用的配位键基本均以断裂, 仅靠聚合物分子改变构象来体现弹性, 因此弹性较小, 且和聚合物溶液的比较接近。总体上, 交联聚合物凝胶的黏弹性较大, 从而使其第一法向应力差较大。因此, 交联聚合物凝胶具有更高的洗油效率。

4 结 论

(1) 与低质量浓度聚合物溶液相比, 低质量浓度交联聚合物凝胶黏度接近, 但储能模量、损耗模量和第一法向应力差均较大。

(2) 由于分子内交联的配位键存在, 交联聚合物凝胶表现出独特的黏弹性行为, 黏弹性与振动频率变化趋势与聚合物溶液的相反。

(3)分子间交联聚合物凝胶黏度显著增加,但对其储能模量、损耗模量和第一法向应力差的贡献不太明显。

(4)与相同质量浓度聚合物溶液相比,交联聚合物凝胶阻力系数和残余阻力系数较大,调驱效果较好。

(5)在交联聚合物凝胶内,通常先发生分子内交联,然后发生分子间交联反应,这主要取决于溶剂水矿化度、聚合物和交联剂质量浓度。

(6)与相同质量浓度聚合物溶液相比较,交联聚合物凝胶黏弹性较强,这有利于提高洗油效率和扩大波及系数。

参考文献:

- [1] 张宏方,王德民,岳湘安,等. 不同类型聚合物溶液对采油残余油的作用机制研究[J]. 高分子学报, 2003(3):321-325.
ZHANG Hong-fang, WANG De-ming, YUE Xiang-an, et al. Various types of polymer solutions mechanism of action on residual oil in porous media[J]. Acta Polymeric Sinica, 2003(3):321-325.
- [2] 王德民,程杰成,杨清彦. 黏弹性聚合物溶液能够提高岩心的微观驱油效率[J]. 石油学报, 2000,21(5):45-51.
WANG De-min, CHENG Jie-cheng, YANG Qing-yan. Viscous-elastic polymer can increase micro-scale displacement efficiency in cores[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000,21(5):45-51.
- [3] WANG De-min, CHENG Jie-cheng, XIA Hui-fen, et al. Viscous-elastic fluids can mobilize oil remaining after water-flood by force parallel to the oil-water interface[R]. SPE 72123, 2001.
- [4] 尹洪军,姜海梅,苏宇驰,等. 黏弹性聚合物溶液在突扩孔道内的流动特性[J]. 高分子学报,2009(6):520-524.
YIN Hong-jun, JIANG Hai-mei, SU Ying-chi, et al. Flow behavior of viscoelastic polymer solution in the expansion channel[J]. Acta Polymeric Sinica, 2009(6):520-524.
- [5] 马庆坤,朱维耀,高珉,等. 可动凝胶体系渗流流变特性及其表征[J]. 石油学报, 2007,28(5):85-88.
MA Qing-kun, ZHU Wei-yao, GAO Ming, et al. Characterization and rheometry of porous flow for weak gel system[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007,28(5):85-88.
- [6] 刘洋,刘春泽. 黏弹性聚合物溶液提高驱油效率机制

研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2007,31(2):91-104.

- LIU Yang, LIU Chun-ze. Mechanism of enhancing oil displacement efficiency by viscoelastic polymer solution[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2007,31(2):91-104.
- [7] 卢祥国,高振环,阎文华. 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 & Oilfield Development in Daqing, 1994,13(4):53-55.
- [8] 段洪东,侯万国,孙德军. 流变学法研究部分水解聚丙烯酰胺/Cr(III)交联反应(I):浓度的影响[J]. 化学学报, 2002,60(4):580-584.
DUAN Hong-dong, HOU Wan-guo, SUN De-jun. Rheological study of the cross-linking reaction between polyacrylamide and Cr(III)(I): effect of concentration[J]. Acta Chim Sinica, 2002,6(4):580-584.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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, 2006:51-52.
- [12] 沈钟,赵振国,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:79-82.
- [13] 王晓燕,卢祥国,姜维东. 正负离子和表面活性剂对水解聚丙烯酰胺分子线团尺寸的影响及其作用机制[J]. 高分子学报, 2009(12):1259-1264.
WANG Xiao-yan, LU Xiang-guo, JIANG Wei-dong. Influences of cations, anions and surfactants on molecular coil dimensions of partially hydrolyzed polyacrylamide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(12):1259-1264.

(下转第182页)