

文章编号:1674-2869(2016)05-0442-05

XG/AMPS/BIS凝胶体系调剖剂的研究

潘小杰,杨隽*,徐黎刚,王芬,范志玮

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:为了改善现有调剖剂存在的耐温抗盐性差、交联剂污染环境的问题,以黄原胶(XG)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,通过水溶液法合成了一种新型调剖剂.用红外光谱分析了原料和产物的结构,并对产物进行了耐温耐盐性能测试.结果表明:当XG质量分数为0.10%、AMPS质量分数为10%、BIS质量分数为0.16%、KPS质量分数为0.02%、反应温度为70℃时,调剖剂的性能达到最佳;适用地层温度为90℃~150℃,适用地层矿化度为0 mg/L~25×10⁴ mg/L,此调剖剂可应用于高温高盐油田.

关键词:黄原胶;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸;凝胶;耐温;抗盐;调剖剂

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.05.006

Profile Control Agents of XG/AMPS/BIS Gel System

PAN Xiaojie, YANG Jun*, XU Ligang, WANG Fen, FAN Zhiwei

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To improve the poor tolerance of temperature and salt, and the environmental pollution of the crosslinking agents, a new kind of profile control agent was prepared by the aqueous solution copolymerization method using xanthan gum (XG) and 2-Acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomers, N, N'-methylenebisacrylamide (BIS) as a crosslinking agent and potassium persulfate (KPS) as an initiator. The structures of materials and products were characterized by the Infrared spectroscopy, and the temperature and salt tolerance of products were tested. The results show that the properties of products are best at the XG mass fraction of 0.10%, AMPS mass fraction of 10%, BIS mass fraction of 0.16%, KPS mass fraction of 0.02%, and reaction temperature of 70 °C. The applicative formation temperature and water salinity for the profile control agent are 90 °C–150 °C and 0 mg/L–25×10⁴ mg/L. We suggest that the agent will be applied to high temperature and salinity reservoirs.

Keywords: xanthan gum; 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid; gel; temperature resistance; salt resistance; profile control agent

1 引言

油田开发过程中普遍存在油井出水^[1].由于地层原生及后生的非均质性、流体流度差异或其他原因,地层中会形成水流优势通道,促使水锥、水窜、水指进等一系列问题的产生,从而导致一些油

井过早见水或水淹,水驱低效或无效循环.现阶段为了改善油田的注水开发效果,实现油藏稳产,堵水调剖技术是最为有效和广泛应用的手段^[2-4].在现场调剖堵水作业中,使用较多的聚合物堵水调剖剂是丙烯酰胺类,但是它易降解、耐温耐盐性难以满足部分油田高温高盐的条件,并且存在交联

收稿日期:2016-05-16

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2015011)

作者简介:潘小杰,硕士研究生. E-mail: 747218722@qq.com

*通讯作者:杨隽,博士,教授. E-mail: yang6362@wit.edu.cn

剂污染环境的问题^[5-7]。针对这两点,笔者尝试研制出一种新型的耐温抗盐聚合物凝胶体系调剖剂以适应市场需求。

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)结构式中含有不饱和双键、酰胺基以及强阴离子基团磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),使其易于改性并具有较好的耐温抗盐性能。荣元帅^[8]用淀粉接枝共聚丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AM/AMPS)制得预交联凝胶调剖剂ROS,该调剖剂在90℃环境中放置8周后性能良好,注入性强,调剖效果显著。崔亚等^[9]合成了AMPS/酚醛树脂交联体堵水剂,耐温达到120℃,耐盐达矿化度200 g/L,与聚丙烯酰胺相比较,AMPS/酚醛树脂交联体系具有更好的耐温耐盐性能,封堵率和稳定性也大大提高,90℃环境下考察16 d封堵率基本不受影响,可应用于高温高盐条件下的油井堵水。

黄原胶(XG)是一种自然多糖和重要的生物高聚物,是由D-葡萄糖、D-葡萄糖醛酸、D-甘露糖、丙酮酸和乙酰基组成的“五糖重复单元”。由于其独特的分子结构,黄原胶有较好的水溶性、耐温性能。将绿色环保且廉价易得的黄原胶引入调剖剂可减少对环境的污染以及降低成本^[10]。孟祖超等^[11]将魔芋葡甘聚糖(KGM)与黄原胶(XG)共混,以有机硼为交联剂,研制出了一种新型的交联型复合调剖剂。该调剖体系耐温达105℃,耐盐达 2×10^4 mg/L并具有良好的抗剪切性能和较高的封堵效率。闫霜^[12]以丙烯酰胺和黄原胶为主剂制备的弱凝胶调剖体系在矿化度 25×10^4 mg/L、环境温度120℃的条件下仍有较好的稳定性。

本文以耐温耐盐性良好的单体AMPS为主单体,引入耐温环保的XG作为辅助单体以进一步提高其耐温性能,使用的交联剂BIS对环境无污染,成功研制出一种新型耐高温抗高盐的调剖剂体系,并对其进行了一系列的室内性能研究。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

NDJ-8S数字旋转黏度仪,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;Nicolet Impact 420型傅立叶红外分析仪;DF-101S集热式恒温加热搅拌器,上海东玺制冷仪器设备有限公司;DJ-2002电子分析天平,福州华志科学仪器有限公司;DZF-6020真空干燥箱,上海新苗医疗器械有限公司。

黄原胶(XG),上海山浦化工有限公司,化学

纯;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),潍坊泉鑫化工有限公司,分析纯;过硫酸钾(KPS),天津市天力化学试剂有限公司,分析纯;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),天津市百化化工有限公司,分析纯;粗盐,淮安市同波海水晶有限公司,工业级。

2.2 调剖剂的合成

取一定质量的XG加入到蒸馏水中,置于三口烧瓶内,在水浴锅中升温至45℃,搅拌至完全溶解。加入一定量的AMPS和BIS,搅拌均匀后在充满 N_2 的氛围下加入KPS开始升温,反应直至得到聚合物凝胶。

2.3 调剖剂的结构与性能测试

2.3.1 结构测试 聚合物凝胶XG/AMPS/BIS用无水乙醇洗涤,沉淀分离后过滤,烘干至恒重得到粗产物。继续用丙酮抽提,索氏抽提器抽提约10 h除去均聚物,在真空干燥箱中干燥至恒重,获得纯的聚合物凝胶XG/AMPS/BIS。分别取干燥处理的XG粉末和提纯后的聚合物凝胶XG/AMPS/BIS粉末2 mg~3 mg,在玛瑙研钵中与200 mg~300 mg的KBr粉末混合,充分研细至颗粒直径 $<2\ \mu\text{m}$,用药匙取70 mg~90 mg混合物放入圆形模具内,在压片机上用 >20 MPa的压力压成圆形薄片,放入红外箱干燥,然后进行红外光谱分析。

2.3.2 性能测试 性能测试包括对聚合物凝胶XG/AMPS/BIS进行黏度测试、耐温性能测试以及耐盐性能测试。其中聚合物凝胶XG/AMPS/BIS的黏度使用NDJ-8S型数字旋转黏度仪测试;耐温性能测试是将聚合物凝胶XG/AMPS/BIS密封后分别置于90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃的真空干燥箱中干燥,2 h后测定其黏度的变化;耐盐性能测试是取一定量的聚合物凝胶XG/AMPS/BIS,分别测定其在50 g/L、100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L的粗盐环境下的黏度。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

单体黄原胶(XG)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的红外光谱图如图1所示,XG/AMPS/BIS聚合物凝胶的红外光谱图如图2所示。

由图2可知 $890\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 087\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为 β -吡喃糖环 C_1-H 的弯曲振动和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动,对比图1中 $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 的面内弯曲振动和 $3\ 038\ \text{cm}^{-1}$ 处 $=\text{CH}$ 的伸缩振动的消失,可以确定成功制得了XG/AMPS/BIS交联共聚物。

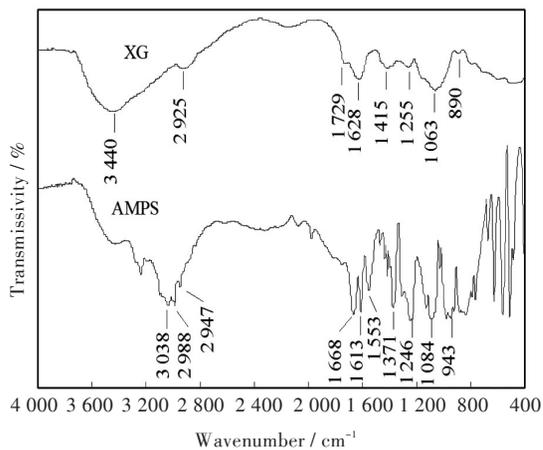


图1 黄原胶(XG)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of XG and AMPS

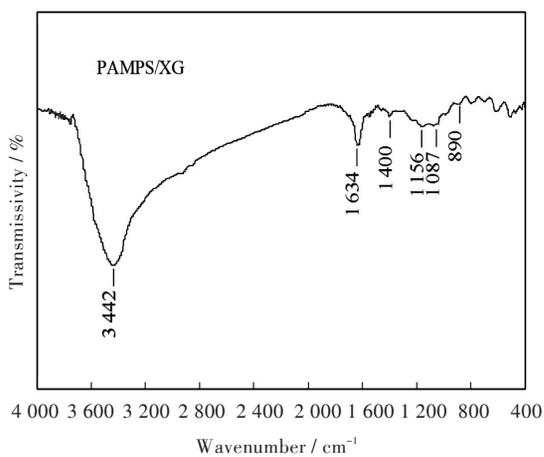


图2 XG/AMPS/BIS聚合物凝胶的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of XG/AMPS/BIS polymer gel

3.2 合成工艺条件对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

3.2.1 反应温度对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响 反应温度对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响如图3所示。

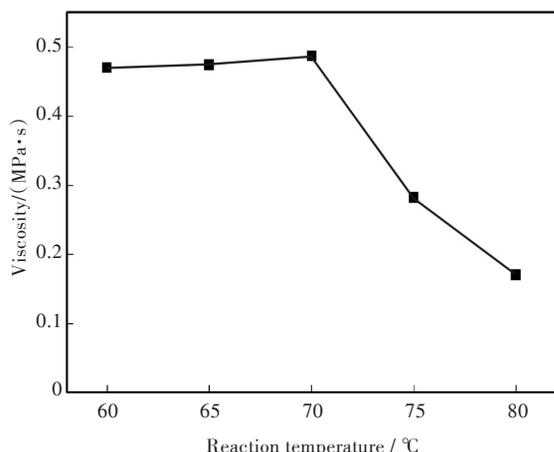


图3 反应温度对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

由图3可知,反应温度在60℃以上,XG/AMPS/BIS凝胶体系的黏度先缓慢增加后达到最大值后快速下降,当反应温度为70℃时,体系黏度达到最大值,这与闫霜^[12]合成的羧甲基纤维素弱凝胶体系中黏度随反应温度变化的趋势一致.结合自由基反应原理分析原因,图3的趋势是由于反应温度过低会导致反应不能发生;反应温度较小时,引发剂活性随着温度的升高而变大,体系黏度持续上升直至达到最大值;温度超过70℃以后,高温会加快链终止反应的速率,最终链终止反应速率大于链增长反应,从而使XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度下降.另外,随着温度的升高,分子的热运动也会加剧,分子间距的扩大也会导致交联体系黏度的下降。

3.2.2 交联剂BIS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响 交联剂BIS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响如图4所示。

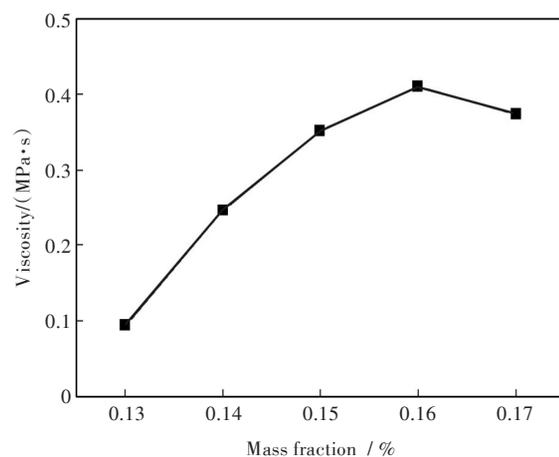


图4 交联剂BIS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 4 Effect of BIS mass fraction on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

由图4可知,随着交联剂BIS用量的增多,XG/AMPS/BIS凝胶体系的黏度先增大达到最大值后稍稍下降,当BIS质量分数达到0.16%的时候,凝胶体系黏度达到最大值,这与文献^[12]中羧甲基纤维素弱凝胶体系中黏度随交联剂用量变化的趋势一致.结合自由基反应机理可知,图4的趋势可能是由于交联剂BIS用量小时,凝胶体系交联密度太小导致黏度不大;随着交联剂用量的增加,交联点的增多使体系黏度逐步增大;而当交联剂用量继续增加时,过度的交联会使聚合物交联网络结构变小,分子间作用力降低从而使凝胶体系黏度降低。

3.2.3 引发剂KPS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响 引发剂KPS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响如图5所示.由图5可知,引发剂KPS质量分数从0.01%开始增大,XG/AMPS/BIS凝胶体系的黏度是先增大后减小,当KPS质量分数达到0.02%时,体系黏度达到最大值,这与闫霜^[12]合成的羧甲基纤维素弱凝胶体系中黏度随引发剂用量变化的趋势一致.结合自由基反应原理分析原因,图5的趋势是由于当引发剂量小时,引发用的活性自由基较少,体系交联密度不大导致黏度小;随着引发剂用量的增加,交联点的增多使体系黏度逐步增大;而当引发剂用量继续增加时,引发剂浓度高且反应速率快,易引起单体的均聚,不利于交联网络的形成导致凝胶体系黏度减小.

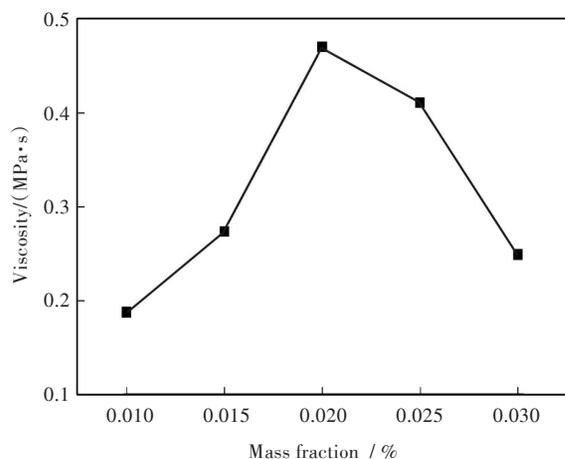


图5 引发剂KPS质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of KPS on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

3.2.4 单体XG质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响 单体XG质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响如图6所示.

由图6可知,随着单体XG质量分数的增大,XG/AMPS/BIS凝胶体系的黏度先上升达到最大值后下降,当单体XG质量分数达到0.10%的时候,体系黏度达到最大值,这与高玉军^[13]合成的PAM/HMM凝胶体系中黏度随单体用量变化的趋势一致.结合自由基反应原理分析原因,图6的趋势是由于随着单体XG质量分数的增大,更多的单体XG与体系内其他组分发生碰撞而产生接枝,分子量增大而使体系黏度持续上升;体系黏度达到最大值后,单体XG质量分数继续增大,会出现向单体的链转移而导致另一单体AMPS的均聚,从而使体系分子量上不去,黏度偏低.

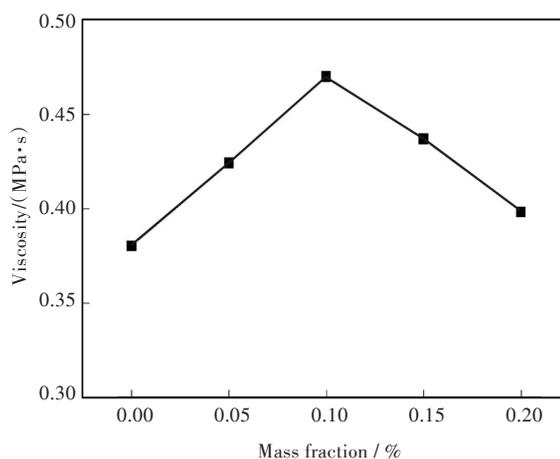


图6 单体XG质量分数对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 6 Effect of mass fraction of XG on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

3.3 耐温性能测试

对体系黏度最佳的一组XG/AMPS/BIS凝胶进行耐温性能测试,测试结果如图7所示.

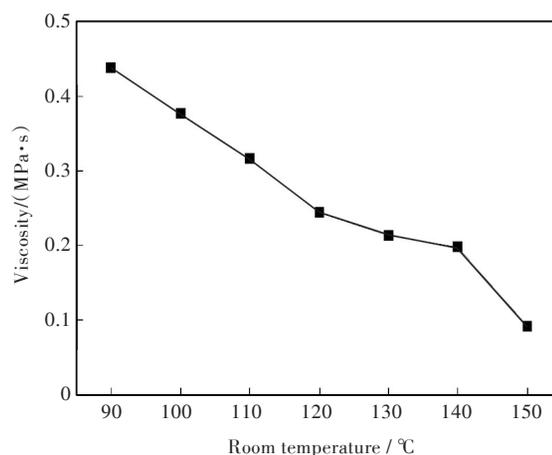


图7 环境温度对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 7 Effect of room temperature on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

由图7分析可知,环境温度在90℃~150℃范围内逐步上升时,XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度会逐渐降低,这与闫霜^[12]合成的羧甲基纤维素弱凝胶体系中黏度随环境温度变化的趋势一致.由于凝胶是交联聚合物,分子间存在大量氢键,环境温度的升高会使聚合物分子间的热运动加剧,分子间距增大,同时分子间的部分氢键也会被破坏,促使凝胶体系的黏度下降.但由于聚合物交联网络的存在,体系在150℃下仍具有一定的黏度,认为聚合物凝胶的使用温度在90℃~150℃内可调.

3.4 耐盐性能测试

对体系黏度最佳的一组XG/AMPS/BIS凝胶进行耐盐性能测试,测试结果如图8所示.

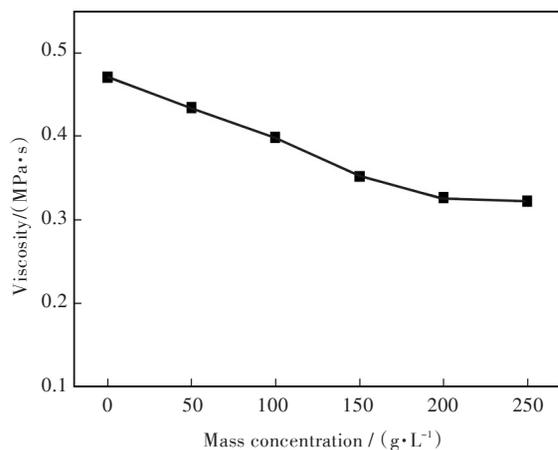


图8 粗盐浓度对XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度的影响

Fig. 8 Effect of mass concentration of coarse salt on viscosity of XG/AMPS/BIS gel system

由图8可知,粗盐浓度在 $0\text{ mg/L}\sim 25\times 10^4\text{ mg/L}$ 范围内逐步增加时,XG/AMPS/BIS凝胶体系黏度会逐渐降低,但下降幅度不大,这与闫霜^[12]合成的羧甲基纤维素弱凝胶体系中黏度粗盐浓度变化的趋势一致。由于凝胶是交联聚合物,分子间存在大量氢键,粗盐的加入会破坏XG/AMPS/BIS凝胶体系中聚合物分子间的氢键,使分子间作用力减小而导致凝胶体系黏度下降。但由于聚合物交联网络的存在,体系在粗盐浓度为 $25\times 10^4\text{ mg/L}$ 时仍具有较高的黏度,认为聚合物凝胶的适用粗盐浓度范围为 $0\text{ mg/L}\sim 25\times 10^4\text{ mg/L}$ 。

4 结 语

本文以XG、AMPS为单体,以BIS为交联剂,以KPS为引发剂,成功研制出新型的耐温抗盐型调剖剂。实验结果表明,当XG质量分数为0.10%、AMPS质量分数为10%、BIS质量分数为0.16%、KPS质量分数为0.02%、反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,制得的聚合物凝胶体系性能达到最佳,适用地层温度为 $90\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,适用地层矿化度为 $0\text{ mg/L}\sim 25\times 10^4\text{ mg/L}$ 。

参考文献:

- [1] 韩大匡. 深度开发高含水油田提高采收率问题的探讨[J]. 石油勘探与开发, 1995, 22(5): 47-55.
HAN D K. An approach to deep development of high water-cut oil fields to improve oil recovery [J]. Petroleum exploration and development, 1995, 22(5): 47-55.
- [2] 万仁溥, 罗英俊. 采油技术手册(第十分册): 堵水技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 1991: 61-139.
- [3] 贾晓飞, 雷光伦, 贾晓宇. 注水井深部调剖技术研究现状及发展趋势[J]. 特种油气藏, 2009, 16(4): 6-12, 104.
JIA X F, LEI G L, JIA X Y. Current situation and development trend of in-depth profile control [J]. Special oil & gas reservoirs, 2009, 16(4): 6-12, 104.
- [4] 韩学强. 国外高含水油田堵水、调剖、封堵大孔道配套技术及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994: 45-78.
- [5] HAN M, SHI L H, YE M L, et al. An experimental study on the sol/gel phase transition of linear polymer in the presence of crosslinkers [J]. Chinese journal of polymer science, 1996, 14(1): 63-70.
- [6] XIN H, CHEN H, WANG X, et al. Fabrication of the weak gel based on hydrolyzed polyacrylamide crosslinked by inorganic-organic mixed crosslinker [J]. Journal of polymer research, 2013, 20(12): 1-7.
- [7] ALAIE J, VASHEGHANI F E, SEMSARZADEH M A, et al. Gelation and swelling behavior of semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly (vinyl alcohol) [J]. Journal of macromolecular science (Part B), 2008, 47(5): 1017-1027.
- [8] 荣元帅, 蒲万芬. 淀粉接枝共聚AM/AMPS预交联凝胶调剖剂ROS性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5(3): 5-7, 11.
RONG Y S, PU W F. Evaluation of precrosslinked pronle control agent ROS prepared by graft copolymerizing AM/AMPS with starch [J]. Advances in fine petrochemicals, 2004, 5(3): 5-7, 11.
- [9] 崔亚, 王业飞, 何龙, 等. AMPS交联体系堵水剂研究[J]. 断块油气田, 2006, 13(2): 71-73.
CUI Y, WANG Y F, HE L, et al. Research on plugging agent of AMPS crosslinking system [J]. Fault-block oil & gas field, 2006, 13(2): 71-73.
- [10] 潘红, 程发, 魏玉萍. 天然高分子用于油田堵水调剖的研究进展[J]. 高分子通报, 2005(6): 118-121.
PAN H, CHENG F, WEI Y P. Study of natural polymer for water blockage and profile modification [J]. Chinese polymer bulletin, 2005(6): 118-121.
- [11] 孟祖超, 麻辉, 刘祥, 等. 交联型魔芋胶/黄原胶调剖剂的研制[J]. 钻采工艺, 2011, 34(4): 80-82.
MENG Z C, MA H, LIU X, et al. Development of cross-linking konjac gum/xantham gum profile control agent [J]. Drilling & production technology, 2011, 34(4): 80-82.
- [12] 闫霜. 油藏深部调剖用聚合物弱凝胶的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015: 31-57.
- [13] 高玉军. 耐高温耐盐聚丙烯酰胺类调堵剂的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013: 35-42.