

引用格式:郭洪宾, 吴昊, 赵赛, 等. 缓交联氨基树脂冻胶成胶性能[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(35): 177-181
Guo Hongbin, Wu Hao, Zhao Sai, et al. Gelation properties of slowly crosslinked amino resin gel[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(35): 177-181

缓交联氨基树脂冻胶成胶性能

郭洪宾 吴昊 赵赛 韩胜霞 吴千慧 葛际江*
(中国石油大学(华东)石油工程学院, 青岛 266580)

摘要 深部调剖是高含水油田控水稳油的重要措施。低油价下深部调剖需要成胶时间长、成胶后强度高的冻胶堵剂。以低质量分数的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)为成胶液,以氨基树脂为交联剂,研究了氨基树脂冻胶的成胶规律及其使用条件。研究表明,在乙酸催化下,氨基树脂可和低质量分数 HPAM 交联形成冻胶,该冻胶可以在 70 ℃、盐含量为 10 174 mg·L⁻¹ 以下地层使用。成胶时间大于 3 d,冻胶强度可达到 G 级以上,冻胶 90 d 脱水率小于 10%,适合深部调剖。
关键词 深部调剖 冻胶 氨基树脂 高含水 提高采收率
中图分类号 TE39; **文献标志码** B

深部调剖是高含水油田控水稳油的重要措施^[1]。低油价下深部调剖需要成胶时间长、成胶后强度高的冻胶堵剂。冻胶主要由水溶性聚合物和交联剂在一定温度下反应形成。常用的水溶性聚合物是部分水解聚丙烯酰胺,交联剂则包括金属交联剂(如铬类、铝类、锆类)、酚醛交联剂、聚乙烯亚胺等^[2-4]。聚乙烯亚胺无毒、环境友好,但价格较高,在 90 ℃ 以下需要较高的用量才会与酰胺基团发生交联反应,因此中国目前使用较多的交联剂是有机铬和酚醛类物质^[5]。有机铬便宜,但成胶液的成胶时间与冻胶强度往往负相关,针对目的地层往往需要精细平衡成胶时间和冻胶强度^[6-10]。酚醛交联剂可由间苯二酚、对苯二酚与六亚甲基四胺构成,也可直接使用水溶性酚醛树脂。前者成胶时间不长(24 h 左右),但因为交联剂用量低,成胶液成本低;后者成胶时间较长(48 ~ 72 h),但交联剂用量大(大于 0.5%),因此成胶液成本高。现以低质量分数部分水解聚丙烯酰胺为成胶液,以氨基树脂为交联剂,研究氨基树脂冻胶的成胶规律及其使用条件,以为低油价阶段控水稳油提供支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

实验使用的仪器包括 GJ—3S 数显高速搅拌机

(济南唯品试验机有限公司)、MCR92 流变仪(Anton Paar)、密度计、BS224S 型电子天平、DV—II 旋转黏度计(德国哈克公司)、HHWS—26 型电热恒温水浴锅等。

实验中所使用的材料主要有氨基树脂和部分水解聚丙烯酰胺,生产厂家及主要参数分别见表 1、表 2;实验过程中使用的四种模拟盐水,组成见表 3。

表 1 氨基树脂生产厂家及含量
Table 1 Amino resin manufacturers and content

药品名称	厂家	有效含量/%
氨基树脂 JN-1	重庆建峰集团	98
氨基树脂 JN-2	重庆建峰集团	70
氨基树脂 QC-1	山东达维	98

表 2 部分水解聚丙烯酰胺及其主要参数
Table 2 Partially hydrolyzed polypropionamide and its main parameters

HPAM	厂家	相对分子质量/万	水解度/%
H62	北京恒聚集团	1 428	20.2
H63	北京恒聚集团	1 656	28.6
H64	北京恒聚集团	1 843	40.1
J08	安徽巨成集团	1 020	13.8
J15	安徽巨成集团	1 432	19.5
J19	安徽巨成集团	1 687	27.6
B16	山东宝莫集团	1 479	21.3
B20	山东宝莫集团	1 658	28.2

1.2 实验方法

1.2.1 冻胶配制

用模拟注入水配制 HPAM 母液和交联剂母液,

2019 年 4 月 6 日收到 国家自然科学基金(51574266)资助
第一作者简介:郭洪宾(1995—),男,汉族,山东东营人,硕士研究生。E-mail:15588674096@163.com。
*通信作者简介:葛际江,男,博士,教授。研究方向:油田化学。

表 3 地层水离子组成
Table 3 Composition of formation water ions

项目	离子	第一种	第二种	第三种	第四种
离子浓度/ (mg·L ⁻¹)	Na ⁺ + K ⁺	2 358. 2	3 585	5 764. 8	12 498. 9
	NH ₄ ⁺	-	-	1. 41	-
	Ca ²⁺	62. 3	170	1 029	1 264
	Mg ²⁺	31. 5	63	600	391
	Sr ²⁺	-	-	-	419
	CO ₃ ²⁻	59. 6	-	-	-
	SO ₄ ²⁻	-	13	480. 8	137. 6
	HCO ₃ ⁻	1 101. 4	805	151. 99	281. 5
	Cl ⁻	3 126	5 538	12 017	26 538
	矿化度/(mg·L ⁻¹)	6 739	10 174	20 045	41 530

然后向交联剂溶液中加入一定比例的聚合物母液,搅拌均匀。取 20 g 成胶液注入安瓿瓶中,利用酒精喷灯将安瓿瓶封口,最后将其置于恒温水浴中,考察成胶时间及失水率。

1. 2. 2 冻胶强度及成胶时间测定

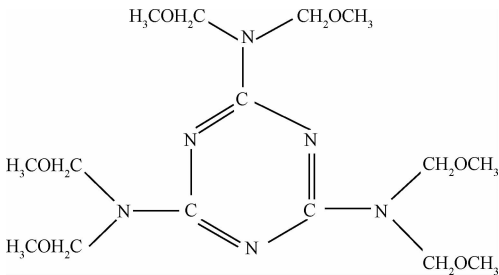
冻胶强度通过 Sydansk 的 gel strength codes 定性测定^[1],具体强度级别见表 4;将强度达到 F 级的时间称为成胶时间,如果冻胶强度无法达到 F 级,则将达到冻胶最终强度的初始时间作为该冻胶的成胶时间。

表 4 冻胶强度级别
Table 4 Strength level of gel

代码	说明
A	体系黏度与不加交联剂时相同浓度聚合物溶液的黏度相同
B	体系黏度与不加交联剂时相同浓度聚合物溶液的黏度略有增加
C	将试剂瓶倒置时,大部分冻胶流至瓶盖
D	将试剂瓶倒置时,只有少部分冻胶不易流至瓶盖
E	将试剂瓶倒置时,冻胶很缓慢地流至瓶盖或很大一部分不流至瓶盖
F	将试剂瓶倒置时,冻胶不能流至瓶盖
G	将试剂瓶倒置时,冻胶向下流至约一半位置处
H	将试剂瓶倒置时,只有冻胶表面发生轻微变形
I	将试剂瓶倒置时,冻胶表面不发生变形

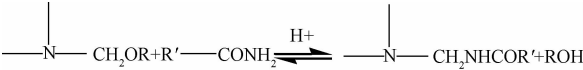
2 结果与讨论

氨基树脂分子式为:



该树脂的-CH₂OCH₃基团可与酰胺基进行交

联反应,反应式如下:



上述反应需要在酸性条件下才能进行,反应速度较慢,因此利用上述反应制备缓慢成胶的冻胶。研究主要考察了树脂和聚合物来源以及催化剂用量对成胶性能的影响。

2. 1 氨基树脂配方构建

2. 1. 1 氨基树脂交联剂优选

首先考察这种氨基树脂在矿化度为 6 739 mg·L⁻¹模拟盐水中的溶解性。用该模拟水配制一系列不同质量分数的氨基树脂溶液(0.1% ~ 5.0%),充分搅拌后放入 60 ℃ 恒温水浴中观察其溶解情况。结果见图 1。

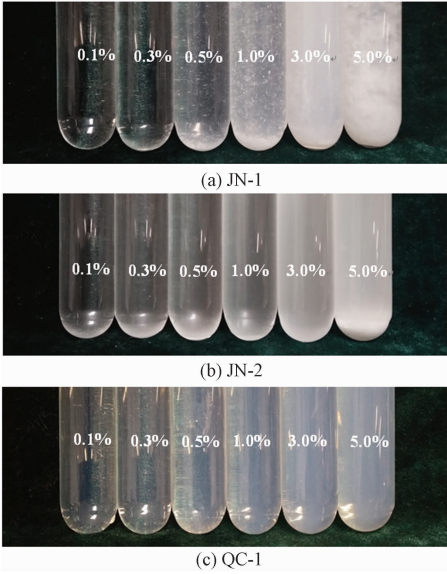


图 1 不同质量分数氨基树脂在模拟盐水中溶解性
Fig. 1 Solubility of amino resins with different mass fraction in simulated brine

可以看出在温度 60 ℃、盐含量 6 739 mg·L⁻¹条件下,JN-1 型氨基树脂只有在质量分数低于 0.3% 时能够溶解在地层水中,JN-2 型氨基树脂当质量分数高于 5% 时也出现了沉淀,QC-1 型氨基树脂在高质量分数 5% 时仍具有良好的溶解性。所以从溶解性方面考虑选择 JN-2 与 QC-1 两种氨基树脂进行成胶实验。HPAM 选择 H62,加入少量乙酸做催化剂,实验结果见表 5 和表 6。

可以看出,氨基树脂 JN-2 成胶性能明显优于 QC-1。氨基树脂 JN-2 质量分数达到 0.7% 时才能缓慢成胶,质量分数提高到 1.5% 时形成的冻胶强度达到 G 级;而氨基树脂 QC-1 质量分数 0.2% 时便可成胶,冻胶强度达到 G 级时所需氨基树脂质量分数仅为 0.3%。

表 5 JN-2 成胶性能
Table 5 Gelatinization property of JN-2

$w(\text{H62})/\%$	$w(\text{JN-2})/\%$	$w(\text{乙酸})/\%$	成胶时间/h	成胶强度
0.3	0.1	0.15	—	—
0.3	0.3	0.15	—	—
0.3	0.5	0.15	—	—
0.3	0.7	0.15	185	D
0.3	1.0	0.15	164	F
0.3	1.5	0.15	138	G

表 6 QC-1 成胶性能
Table 6 Gelatinization property of QC-1

$w(\text{H62})/\%$	$w(\text{QC-1})/\%$	$w(\text{乙酸})/\%$	成胶时间/h	成胶强度
0.3	0.1	0.15	—	—
0.3	0.2	0.15	136	E
0.3	0.3	0.15	115	G
0.3	0.5	0.15	83	G
0.3	0.7	0.15	62	G
0.3	1.0	0.15	45	H

2.1.2 聚合物优选

固定 HPAM 质量分数为 0.3%,氨基树脂 QC-1 质量分数为 0.3%,乙酸质量分数为 0.15%,考察了不同来源聚合物对成胶性能影响,结果见表 7,可以看出,当使用聚合物 J15 和 J19 时,得到的冻胶强度与长期热稳定性最好。

表 7 聚合物种类对冻胶性能的影响
Table 7 Effect of polymer species on properties of gel

聚合物	质量分数/%		成胶时间/h	成胶强度	90 d 脱水率/%
	QC-1	乙酸			
H62	0.3	0.15	115	G	12.8
H63	0.3	0.15	104	G	10.7
H64	0.3	0.15	95	H	8.5
J08	0.3	0.15	143	F	破胶
J15	0.3	0.15	126	H	7.5
J19	0.3	0.15	108	H	5.8
B16	0.3	0.15	112	H	10.8
B20	0.3	0.15	98	H	8.6

2.1.3 催化剂用量优化

由于氨基树脂与阴离子聚合物进行交联反应时,需要催化剂乙酸进行催化,所以催化剂乙酸的含量对冻胶的成胶性能以及长期热稳定性至关重要。因此针对优选出的氨基树脂 QC-1 和聚合物 J15,通过调整催化剂的用量,考察催化剂对冻胶性能的影响。实验结果见表 8。

可以看出,当乙酸质量分数低于 0.1% 时,氨基树脂冻胶体系不能成胶。随着乙酸含量的提高,冻胶成胶时间缩短,冻胶强度增大,长期热稳定性先增强后减弱。当乙酸质量分数为 0.125% 时,成胶时间为 147 h,冻胶强度可达到 H 级别,90 d 脱水率 4.8%。

图 2 所示是乙酸质量分数为 0.125% 时氨基树脂冻胶的成胶过程,可以看出该体系成胶时间达到 3 d 以上,成胶后强度可达到 H 级,适合用于深部调驱。

表 8 催化剂质量分数对冻胶性能的影响

Table 8 Effect of catalyst mass fraction on properties of gel

$w(\text{J15})/\%$	$w(\text{QC-1})/\%$	$w(\text{乙酸})/\%$	成胶时间/h	成胶强度	90 d 脱水率/%
0.3	0.3	0.05	—	—	—
0.3	0.3	0.1	173	F	12.5
0.3	0.3	0.125	147	H	4.8
0.3	0.3	0.15	126	H	7.5
0.3	0.3	0.2	95	H	13.4

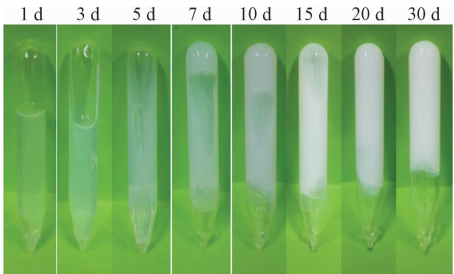


图 2 氨基树脂冻胶成胶过程

Fig. 2 Gelatinization process of amino resin

2.2 温度对氨基树脂冻胶的影响

在 $6\,739\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下,考察温度对氨基树脂冻胶的影响。实验过程中聚合物 J15 质量分数为 0.3%,氨基树脂 QC-1 质量分数为 0.3%,乙酸质量分数为 0.125%。配制好成胶液后,分别放进 30 ~ 90 ℃ 的恒温水浴锅内,观察该冻胶的成胶性能以及长期热稳定。实验结果见表 9。

表 9 温度对冻胶性能的影响

Table 9 Effect of temperature on properties of gel

温度/℃	质量分数/%			成胶时间/h	成胶强度	90 d 脱水率/%
	J15	QC-1	乙酸			
30	0.3	0.3	0.125	—	—	—
40	0.3	0.3	0.125	223	E	12.7
50	0.3	0.3	0.125	185	G	3.2
60	0.3	0.3	0.125	147	H	4.8
70	0.3	0.3	0.125	114	H	8.5
80	0.3	0.3	0.125	79	H	16.7
90	0.3	0.3	0.125	45	H	34.8

从表 9 可以看出,当催化剂乙酸质量分数为 0.125% 时,温度大于 40 ℃ 时氨基树脂即可与 HPAM 发生交联形成冻胶,温度低于 80 ℃ 成胶时间均大于 3 d,形成的冻胶 90 d 脱水率低于 10%,但温度大于 80 ℃ 时冻胶脱水率明显增大。

由于催化剂的含量可影响冻胶的长期热稳定性,因此在 $6\,739\text{ mg/L}$ 、80 ℃ 条件下,考察催化剂的用量对氨基树脂冻胶稳定性的影响,见表 10。

表 10 催化剂质量分数对冻胶性能的影响
Table 10 Effect of catalyst mass fraction on properties of gel

质量分数/%			成胶时 间/h	成胶 强度	90 d 脱 水率/%
J15	QC-1	乙酸			
0.3	0.3	0.05	—	—	—
0.3	0.3	0.075	133	F	26.7
0.3	0.3	0.1	95	H	12.2
0.3	0.3	0.125	79	H	16.7

从表 10 可以看出,即使降低了催化剂的含量,氨基树脂冻胶在 80 ℃ 时 90 d 脱水率依然大于 10%,因此建议由此构建的氨基树脂冻胶在 70 ℃ 及以下温度使用。

2.3 矿化度对氨基树脂冻胶的影响

同样考察了矿化度对氨基树脂冻胶的影响。实验过程中固定成胶液中聚合物 J15 质量分数为 0.3%,氨基树脂 QC-1 质量分数为 0.3%,乙酸质量分数为 0.125%,分别使用盐含量为 6 739、10 174、20 045、41 530 mg·L⁻¹ 的模拟地层水成胶液,60 ℃ 下考察盐含量对冻胶的成胶性能以及长期热稳定影响,实验结果见表 11。

从表 11 可以看出,随着成胶液中盐含量增加,冻胶成胶时间增加,长期热稳定性变差。盐含量高于 20 000 mg·L⁻¹ 时冻胶 90 d 脱水率大于 10%,已不能满足使用要求。

针对盐含量 20 045 mg·L⁻¹、温度 60 ℃ 的条件下,尝试提高成胶液中聚合物质量分数,考察所形成冻胶的脱水率,实验结果见表 12。

表 11 成胶液中盐含量对冻胶性能的影响
Table 11 Effect of salt content in gelatinizing solution on properties of gel

矿化度/ (mg·L ⁻¹)	质量分数/%			成胶时 间/h	成胶 强度	90 d 脱 水率/%
	J15	QC-1	乙酸			
6 739	0.3	0.3	0.125	147	H	4.8
10 174	0.3	0.3	0.125	165	H	8.2
20 045	0.3	0.3	0.125	184	H	18.5
41 530	0.3	0.3	0.125	212	H	32.4

表 12 聚合物质量分数对冻胶性能的影响
Table 12 Effect of polymer mass fraction on properties of gel

质量分数/%			成胶时 间/h	成胶 强度	90 d 脱 水率/%
J15	QC-1	乙酸			
0.3	0.3	0.125	184	H	18.5
0.4	0.3	0.125	164	H	15.5
0.5	0.3	0.125	138	H	13.5
0.6	0.3	0.125	105	H	10.5

表 12 可以看出,提高聚合物用量后所形成的冻胶 90 d 脱水率依然高于 10%,因此建议氨基树脂冻胶在盐含量 10 174 mg·L⁻¹ 及以下使用。

3 结论

(1) 在乙酸催化下,氨基树脂可和低质量分数 HPAM 交联形成冻胶。

(2) 在 80 ℃ 以下,氨基树脂可和低质量分数 HPAM 构成的成胶液,成胶时间大于 3 d,冻胶强度可达到 G 级以上,适合深部调驱。

(3) 氨基树脂冻胶适合在 70 ℃、盐含量 10 174 mg·L⁻¹ 以下地层使用,形成的冻胶 90 d 脱水率小于 10%。

参 考 文 献

1 韩 明,张 健,向问陶,等. 聚合物凝胶在油藏条件下的长期稳定性研究[J]. 石油学报, 2006, 27(1): 69-72
Han Ming, Zhang Jian, Xiang Wentao, et al. Long-term stability of polymer gels under oil reservoir conditions [J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(1): 69-72

2 Sydansk R D, Southwell G P. More than 12 years' experience with a successful conformance-control polymer-gel technology[J]. SPE Production & Operations, 2000, 15(4): 270-278

3 Reddy B R, Eoff L, Dalrymple E D, et al. A natural polymer-based cross-linker system for conformance gel systems[J]. SPE Journal, 2003, 8(2): 99-106

4 Bøye B, Rygg A, Jodal C, et al. Development and evaluation of a new environmentally acceptable conformance sealant[C]//SPE European Formation Damage Conference. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2011: SPE-142417-MS

5 Jia H, Zhao J Z, Jin F Y, et al. New insights into the gelation behavior of polyethyleneimine cross-linking partially hydrolyzed polyacrylamide gels [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38): 12155-12166

6 Sydansk R D. A new conformance-improvement-treatment chromium (Ⅲ) gel technology[C]//SPE enhanced oil recovery symposium. Society of Petroleum Engineers. Richardson: SPE, 1988: SPE-17329-MS

7 Klaveness T M, Ruoff P. Kinetics of the crosslinking of polyacrylamide with Cr(Ⅲ): Analysis of possible mechanisms[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(40): 10119-10123

8 李克华,王任芳,赵福麟,等. 铬离子与聚丙烯酰胺交联反应动力学研究[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(6): 50-55
Li Kehua, Wang Renfang, Zhao Fulin, et al. Study on the crosslinking kinetics of chromium ions with polyacrylamide [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing), 2001, 17(6): 50-55

9 Vargas-Vasquez S M, Romero-Zerón L B. A review of the partly hydrolyzed polyacrylamide Cr (Ⅲ) acetate polymer gels[J]. Petroleum Science and Technology, 2008, 26(4): 481-498

10 Vargas-Vasquez S M, Romero-Zerón L B, MacMillan B. Analysis of syneresis of HPAM/Cr (Ⅱ) and HPAM/Cr (Ⅲ) acetate gels through 1H nuclear magnetic resonance, bottle testing, and UV-vis spectroscopy [J]. Petroleum Science and Technology, 2009, 27(15): 1727-1743

Gelation Properties of Slowly Crosslinked Amino Resin Gel

GUO Hong-bin, WU Hao, ZHAO Sai, HAN Sheng-xia, WU Qian-hui, GE Ji-jiang*

(Petroleum Engineering Institute, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China)

[**Abstract**] Deep profile control is an important measure to control water and stabilize oil in high water-bearing oilfields. Deep profile control under low oil price requires gel has long gelation time and high strength after gelation. The partially hydrolyzed polyacrylamide(HPAM) with low mass fraction was used as the gelling solution, and the amino resin was used as the crosslinking agent to study the gelation rule and its application conditions of the amino resin gel. The results show that under the catalysis of acetic acid, amino resin can be crosslinked with low mass fraction HPAM to form gel, which can be used in formation below 70 ℃ and salt content below 10 174 mg/L. The gelation time is more than 3 days, the gel strength can reach G grade or above, and the gelatin gel dehydration rate is less than 10% in 90 days, which is suitable for deep profile control.

[**Key words**] deep profile control gel amino resin high water content enhanced oil recovery