

# Cr<sup>3+</sup> 聚合物凝胶成胶效果及其影响因素

卢祥国, 谢坤, 曹豹, 陈欣

(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)

**摘要:** 高质量浓度聚合物具有较强的黏弹性, 但应用中有时会出现聚合物分子聚集体尺寸与油藏岩石孔隙配伍性较差的问题。针对大庆油田储层地质特征和流体性质, 通过岩心流动性实验和驱油实验, 以渗流特性为评价指标, 利用正交试验优选出分子内交联聚合物凝胶体系后, 研究凝胶体系黏弹性和驱油效率。结果表明: 调节聚合物质量浓度、配制水矿化度、 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  可获得分子聚集体尺寸较小且阻力系数和残余阻力系数较高的分子内交联聚合物凝胶体系。聚合物溶液发生分子内交联后, 一方面聚合物分子链团传输运输能力增强, 且刚性增强, 通过岩心孔隙时形变能力减弱, 滞留能力增强, 可有效提升注入压力, 扩大波及体积; 另一方面体系黏弹性和第一法向应力差均增大, 洗油效率提高, 二者综合作用表现出较高的驱油效率。

**关键词:** 聚合物凝胶; 正交试验; 分子内交联; 渗流特性; 黏弹性; 驱油效率

**中图分类号:** TE 358.3      **文献标志码:** A

**引用格式:** 卢祥国, 谢坤, 曹豹, 等. Cr<sup>3+</sup> 聚合物凝胶成胶效果及其影响因素[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(3): 170-176.

LU Xiangguo, XIE Kun, CAO Bao, et al. Study on gelling effect of Cr<sup>3+</sup> polymer gel and its influence factors[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3): 170-176.

## Study on gelling effect of Cr<sup>3+</sup> polymer gel and its influence factors

LU Xiangguo, XIE Kun, CAO Bao, CHEN Xin

(Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery of Education Ministry in Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**Abstract:** Although high-concentration polymer has strong viscoelasticity, there exist the compatibility problems between polymer molecules aggregate size and reservoir rock pore size during its practical application. According to the geological characteristics and fluid properties of Daqing Oilfield reservoir, the viscoelasticity and oil displacement efficiency of the intramolecular cross-link polymer gel system were investigated after it was selected by orthogonal experiment through evaluating seepage characteristics, with core flow experiment and oil displacement experiment. It was found that intramolecular cross-link polymer gel system with smaller molecular aggregate, higher resistance coefficient and residual resistance coefficient can be obtained by regulating polymer concentration, water solution salinity and polymer/Cr<sup>3+</sup>. Once intramolecular cross-link reacted in polymer solution, on the one hand, transmission migration ability of polymer molecular clew is enhanced, and its rigidity is also improved. In this way, deformation ability of the polymer molecular clew is weakened when it flows through core pore, which can enhance the retention ability, increase the injection pressure and enlarge sweep volume effectively. On the other hand, the viscoelasticity and first normal stress difference of polymer gel system are improved, as well as the washing oil efficiency. The above two aspects insure jointly Cr<sup>3+</sup> polymer gel has higher oil displacement efficiency.

**Keywords:** polymer gel; orthogonal experiment; intramolecular cross-link; seepage characteristics; viscoelasticity; oil displacement efficiency

高质量浓度聚合物黏弹性较强,能够显著降低储层残余油量<sup>[1-2]</sup>。随着聚合物质量浓度增加,聚合物分子间物理缠结作用增强,聚合物分子聚集体尺寸增大,必将引起聚合物分子聚集体尺寸与油藏岩石孔隙尺寸间的配伍性问题<sup>[3-5]</sup>。以分子内交联为主的聚合物凝胶体系分子聚集态尺寸较小,与地层配伍性较好,可以进入油藏深部,交联聚合物凝胶体系具有良好的调驱性能<sup>[6]</sup>。笔者通过正交试验优选出分子聚集态尺寸较小、渗流阻力较大、以分子内交联为主的聚合物凝胶体系,从黏弹性、分子线团尺寸、第一法向应力差以及驱油效果等方面对优选聚合物凝胶体系进行研究。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

聚合物为大庆炼化公司生产部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量为 $2500 \times 10^4$ ,有效含量90.9%,简称为超高聚合物;交联剂为有机铬,室内合成,Cr<sup>3+</sup>有效含量2.7%;矿化度调节剂为NaCl,有效含量为100%。

实验用水为大庆采油六厂过滤污水,K<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质量浓度为分别为1680、40、15、1046、134、330和2013 mg/L,总矿化度5258 mg/L,pH值为8.5,呈弱碱性。

实验用油由大庆油田脱水原油与煤油混合而成,45℃条件下黏度为9.8 mPa·s。

实验岩心为石英砂环氧树脂胶结岩心<sup>[7-8]</sup>,渗流特性实验所用岩心为柱状岩心,Φ2.5 cm×10 cm,渗透率为 $k_g = 1000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;驱油实验所用岩心为层内非均质长条状岩心,4.5 cm×4.5 cm×30 cm,岩心由高渗透、中渗透和低渗透3个层组成,各层渗透率分别为 $2800 \times 10^{-3}$ 、 $800 \times 10^{-3}$ 和 $200 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

### 1.2 仪器设备

采用DV-II型布氏黏度仪测试黏度,转速为6 r/min,测试温度45℃。

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,测定散射角为90°。测试前,所有样品经0.8 μm核微孔滤膜过滤,测试后,采用CONTIN数学模型进行数据处理。

黏弹性采用Harke100流变仪测定,测试温度45℃,第一法向应力差通过公式 $N_1 = 2G' [1 + (G''/G')^2]^{0.7}$ 进行计算。

流动特性采用阻力系数与残余阻力系数描述,实验仪器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45℃的恒温箱内<sup>[2]</sup>。

### 1.3 聚合物凝胶合成方法

将一定量的聚合物缓慢加入含有不同矿化度调节剂含量( $w(\text{NaCl})$ )大庆采油六厂过滤污水中,搅拌2 h使其充分溶解,随后对其进行预剪切,黏度保留率约60%,最后在搅拌的情况下,加入一定量的交联剂,在油藏温度45℃下静置50 min后测试其性能。与分子间交联为主的聚合物凝胶不同,以分子内交联为主的聚合物凝胶体系中聚合物分子聚集态尺寸变化较小,所以其宏观黏性指标变化不大,本文中称其为聚合物凝胶。

## 2 结果分析

### 2.1 聚合物凝胶组成优化

不考虑各因素间的交互作用,选定聚合物质量浓度、配制水矿化度和聚铬比( $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ )为影响因素,按照 $L_{16}(4^3)$ 正交表设计,正交试验结果及相应极差 $R$ 分析结果分别见表1和表2,聚合物溶液阻力系数与残余阻力系数见表3( $k_g = 1000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ )。注入压力与注入孔隙体积( $V_p$ )倍数关系见图1(其中“主”代表注入压力由右坐标轴数值表示;“次”代表注入压力由左坐标轴数值表示)。

表1 正交试验结果

Table 1 Results of orthogonal experiment

方案编号	聚合物质 量浓度 $c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$w(\text{NaCl})/$ %	$w(\text{聚}/$ $\text{Cr}^{3+})$	黏度 $\mu/$ $(\text{mPa} \cdot \text{s})$	阻力 系数	残余 阻力 系数
1	700	0.0	4	7.2	9.7	8.0
2	700	0.2	8	5.9	8.0	5.3
3	700	0.4	16	5.6	10.8	6.2
4	700	0.6	32	4.9	7.9	5.8
5	1000	0.0	8	14.8	36.7	24.3
6	1000	0.2	4	11.5	91.5	276.9
7	1000	0.4	32	9.2	8.9	4.4
8	1000	0.6	16	9.4	21.9	15.6
9	1300	0.0	16	26.3	29.3	10.4
10	1300	0.2	32	20.9	20.0	8.6
11	1300	0.4	4	18.1	112.5	1253.6
12	1300	0.6	8	15.6	257.1	464.3
13	1600	0.0	32	41.6	30.7	8.4
14	1600	0.2	16	32.7	40.3	18.8
15	1600	0.4	8	31.4	331.6	668.4
16	1600	0.6	4	22.2	1210.5	—

注:“—”表示注入过程发生堵塞,以“0”计算。

表2 阻力系数和残余阻力系数极差分析

Table 2 Range analysis of Resistance coefficient and residual resistance coefficient

因素	聚合物质量浓度	NaCl 质量浓度	$w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$	
阻力系数	$K_1$	9.1	26.6	2606.1
	$K_2$	39.8	40.0	158.4
	$K_3$	1354.7	366.0	25.6
	$K_4$	403.3	374.4	16.9
残余阻力系数	$R_1$	394.2	347.8	589.2
	$K_5$	6.3	12.8	384.6
	$K_6$	80.3	77.4	290.6
	$K_7$	434.2	483.2	12.8
	$K_8$	173.9	121.4	5.7
	$R_2$	427.9	470.4	378.9

注: $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  和  $K_4$  分别为水平 1、2、3 和 4 条件下阻力系数综合平均值; $K_5$ 、 $K_6$ 、 $K_7$  和  $K_8$  分别为水平 1、2、3 和 4 条件下残余阻力系数综合平均值; $R_1$  和  $R_2$  为极差。

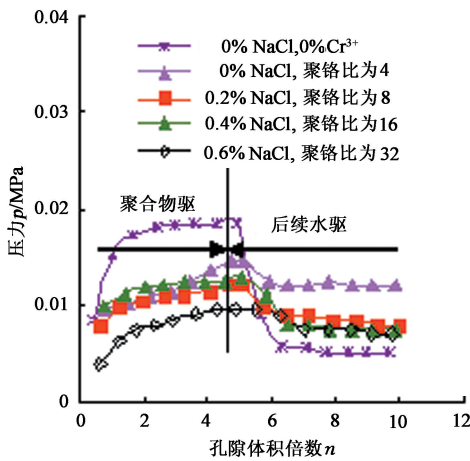
从表 1 ~ 3 和图 1 可知, 聚合物质量浓度、 $w(\text{NaCl})$  和  $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  对聚合物凝胶成胶效果及其渗流特性存在影响。在配制水矿化度和  $w(\text{聚}/$

$\text{Cr}^{3+})$  变化条件下, 不同质量浓度聚合物溶液黏度略有下降, 说明聚合物溶液均并未发生分子间交联。但是, 部分方案(方案 6、11、12、15 和 16)中的聚合物溶液发生分子内交联反应形成了成胶效果良好的聚合物凝胶体系, 与相同质量浓度聚合物溶液相比, 其阻力系数和残余阻力系数值均明显增大, 且后续水驱阶段压力高于聚合物注入阶段压力<sup>[9-11]</sup>。

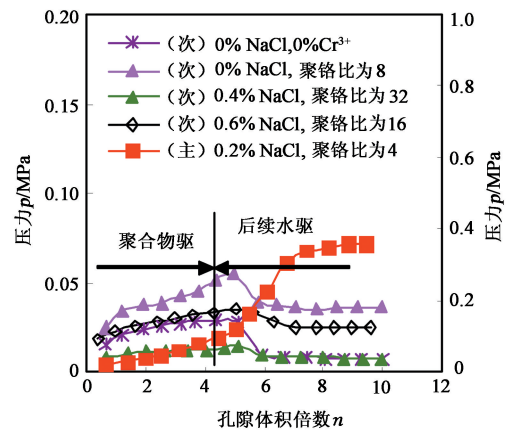
表3 聚合物溶液阻力系数与残余阻力系数

Table 3 Resistance coefficient and residual resistance coefficient of polymer solution

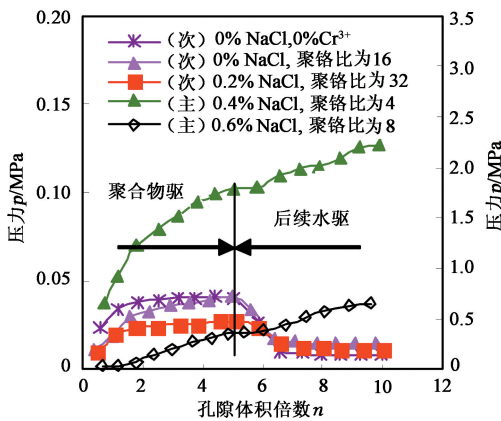
聚合物	聚合物质量浓度 $c/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	工作黏度 $\mu/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	阻力系数	残余阻力系数
部分水解聚丙烯酰胺溶液	700	7.6	10.9	3.1
	1000	16.9	16.1	4.3
	1300	28.1	22.8	5.2
	1600	42.2	25.8	6.4



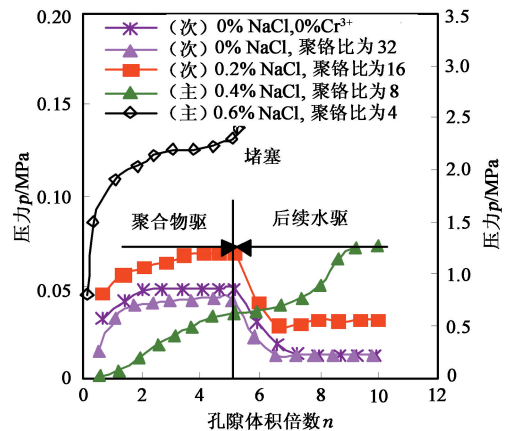
(a)  $c_p=700 \text{ mg/L}$



(b)  $c_p=1000 \text{ mg/L}$



(c)  $c_p=1300 \text{ mg/L}$



(d)  $c_p=1600 \text{ mg/L}$

图1 注入压力与注入孔隙体积倍数的关系

Fig. 1 Relationship between injection pressure and injection pore volume multiple

在正常交联反应中, 加入聚合物溶液中的醋酸铬交联剂会首先电离成铬离子和乙酸根离子, 随后

铬离子水解反应形成多核羟桥配离子, 最后通过多核羟桥配离子和聚合物分子链上羧基间的配位反应

交联形成交联聚合物凝胶。然而,本研究中所用聚合物溶液配制水为碱性油田污水,其中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>发生水解反应时会产生大量OH<sup>-</sup>,而OH<sup>-</sup>的配位能力又远强于H<sub>2</sub>O,所以此时醋酸根电解所产生的铬离子会首先和OH<sup>-</sup>发生配位反应,形成配合物Cr(OH)<sub>3</sub><sup>[12]</sup>。由于Cr(OH)<sub>3</sub>是一种稳定性较好的金属-无机配位体配合物,其在水溶液中基本不再电离产生铬离子,这就意味着溶液中的铬离子数量会减少,即多核羟桥配离子的数目也会随之减少,导致成胶效果受到影响。

当聚合物溶液中 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 较大时,受配制水中OH<sup>-</sup>的影响,溶液中铬离子水解产生的多核羟桥配离子数量较少,发生交联反应的概率降低,此时无论改变聚合物质量浓度还是矿化度对改善成胶效果作用较小。当聚合物溶液中 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 较小时,虽然配制水中的OH<sup>-</sup>会造成铬离子数量减少,但是溶液中存在的铬离子相对较多,水解产生的多核羟桥配离子数量也相对较多,此时在增加聚合物质量浓度的同时增加配制水矿化度有利于改善成胶效果。这是因为在聚合物质量浓度较低时,分散于溶液中的聚合物分子间距离较大,缠结程度较低,聚合物分子聚集尺寸较小,此时增加配制水矿化度会造成聚合物分子链卷曲收缩,分子内部空间压缩变小,多核羟桥配离子进入聚合物分子链内部变得困难,发生交联反应的概率降低<sup>[13]</sup>。但是随着聚合物质量浓度增加,聚合物分子聚集尺寸增大,分子内部空间增大,多核羟桥配离子进入聚合物分子链内部变得容易。根据Flory-Huggins溶液理论<sup>[14-15]</sup>,交联反应是在多核羟桥配离子周围的“笼”范围内进行的,因此交联反应的发生与否将取决于聚合物的两个羧基是否处于多核羟桥配离子周围的“笼”内或在可能发生交联的距离的概率。此时适当增大配制水矿化度,虽然会造成聚合物分子链卷曲,内部空间变小,但这对多核羟桥配离子进入聚合物分子链内部的运移过程影响较小,相反其对分子链的压缩作用还在一定程度上减小了羧基与多核羟桥配离子间的距离,二者综合作用增大了多核羟桥配离子周围的“笼”内出现两个羧基的概率,改善了成胶效果。

此外,当聚合物分子在交联剂作用下发生分子内交联反应后,聚合物分子线团刚性增强,通过岩心孔喉时变形能力变差,易发生机械捕集,从而引起聚合物分子在岩心孔道中滞留量增加,表现出较高的阻力系数。在后续水驱阶段,由于岩心中未参与交

联反应的Cr<sup>3+</sup>随采出液采出,岩心内部空间矿化度降低,聚合物分子链双电层厚度增加,聚合物分子线团尺寸增加,对岩心孔喉的封堵能力增强,出现残余阻力系数大于阻力系数的独特渗流特性,这对于聚合物驱提高原油采收率是十分有利的。

综上所述,当配制水类似大庆油田第六采油厂污水呈碱性时,可在适当降低 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 以减小OH<sup>-</sup>影响程度的基础上,通过调节聚合物质量浓度和配制水矿化度获得具有独特渗流特性、以分子内交联为主的聚合物凝胶体系。分析正交试验结果可知,对于阻力系数,正交试验获得的各因素水平变动对极差数 $R$ 影响重要程度排序为: $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+}) >$  聚合物质量浓度 $>$  $w(\text{NaCl})$ ,优化配方组成:聚合物质量浓度为1600 mg/L、NaCl为0.6%和 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 为4,优化配方条件下交联聚合物凝胶阻力系数为1210.5。对于残余阻力系数,正交试验获得的各因素水平变动对极差数 $R$ 影响重要程度排序为: $w(\text{NaCl}) >$  聚合物质量浓度 $>$  $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ ,优化配方组成:聚合物质量浓度为1300 mg/L、NaCl为0.4%和 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 为4,优化配方条件下交联聚合物凝胶残余阻力系数为1253.6。综合考虑认为,储层条件下形成分子内交联聚合物凝胶体系的优化配方组成:聚合物质量浓度为1300~1600 mg/L、NaCl为0.4%~0.6%和 $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$ 为4~8。

## 2.2 聚合物凝胶体系黏弹性

根据正交试验结果推荐的交联聚合物凝胶体系优选配方组成配制聚合物凝胶体系,并测试其黏弹性,相应体系储能模量、损耗模量和第一法向应力差对比见图2。其中,PS-1代表质量浓度为1600 mg/L的聚合物溶液;PS-2代表质量浓度为2200 mg/L的聚合物溶液;LPS-1代表 $c_p=1300$  mg/L, $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})=8$ ,0.6% NaCl的聚合物凝胶体系;LPS-2代表 $c_p=1600$  mg/L, $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})=8$ ,0.4% NaCl的聚合物凝胶体系。

从图2可知,相同聚合物质量浓度条件下,发生分子内交联的聚合物凝胶体系的储能模量 $G'$ ,损耗模量 $G''$ 和第一法向应力差 $N_1$ 均大于同质量浓度聚合物溶液,且黏弹性随交联效果增强而增强。据Maxwell模型可以推导出:

$$G' = \eta\omega^2 / (1 + \tau^2\omega^2), G'' = \eta\omega / (1 + \tau^2\omega^2).$$

由此可知在振动频率(角速度 $\omega$ )较小时,体系黏弹性受弛豫时间( $\tau$ )影响较大,即受体系滞后现象影响较大<sup>[15]</sup>。此时对于聚合物溶液,聚合物分子链间没有较强的化学键连接,舒展程度大,聚合物分

子聚集体柔性较强且链段运动的自由度较高,分子链构型在外力作用下可发生较大的改变,进而导致体系滞后现象明显,豫驰时间较长<sup>[16]</sup>;然而对于聚合物凝胶体系,由于其在配位键作用下发生了分子内交联,聚合物分子聚集体刚性增强,主链构型在外力作用下难以发生大的改变,即使发生形变也可迅速恢复,体系滞后现象较弱,豫驰时间较短,所以聚合物凝胶体系的  $G'$ 、 $G''$  和  $N_1$  均明显大于聚合物溶液的  $G'$ 、 $G''$  和  $N_1$ 。聚合物溶液发生分子内交联反应

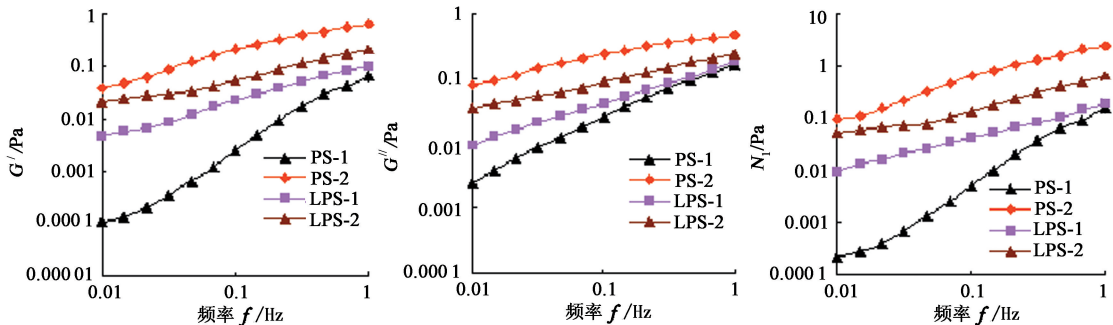


图2 聚合物溶液和聚合物凝胶黏弹性对比

Fig. 2 Viscoelasticity comparison between polymer solution and polymer gel

### 2.3 聚合物凝胶中分子线团尺寸 $D_h$

根据正交成胶实验结果,选取成胶效果较好的聚合物凝胶体系组成配制聚合物凝胶体系,随后在 45 °C 恒温箱内放置 50 min,最后稀释成  $c_p = 100$  mg/L 目的液,进行聚合物分子线团尺寸  $D_h$  测试并与同质量浓度聚合物溶液中聚合物分子线团尺寸  $D_h$  作比较。结果表明:当  $c_p = 1000$  mg/L 时,未添加矿化度调节剂和  $\text{Cr}^{3+}$  的聚合物溶液的  $D_h = 182.5$  nm,  $w(\text{NaCl})/w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  为 0.2/4 的  $D_h = 166.5$  nm;当  $c_p = 1300$  mg/L 时,未添加矿化度调节剂和  $\text{Cr}^{3+}$  的聚合物溶液的  $D_h = 198.6$  nm,  $w(\text{NaCl})/w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  为 0.4/4 的  $D_h = 172.3$  nm,  $w(\text{NaCl})/w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  为 0.6/8 的  $D_h = 170.8$  nm;当  $c_p = 1600$  mg/L 时,未添加矿化度调节剂和  $\text{Cr}^{3+}$  的聚合物溶液的  $D_h = 237.4$  nm,  $w(\text{NaCl})/w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  为 0.4/8 的  $D_h = 205.9$  nm。

可以看出,与相同质量浓度聚合物溶液中聚合物分子线团尺寸相比,聚合物凝胶体系中聚合物分子线团尺寸较小。这主要是因为聚合物凝胶体系中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cr}^{3+}$  在压缩聚合物分子双电层改变  $\zeta$  电势的同时屏蔽了聚合物分子链上羧基负离子之间的静电排斥作用,且单个聚合物分子内部链段间发生了分子内交联反应,最终造成聚合物分子链卷曲和收缩而排除水分子包裹的作用增强,聚合物分子线团

后,随着交联效果增强,聚合物分子聚集体刚性增强,变形能力减弱,恢复形变能力增强,豫驰时间缩短,黏弹性增强。随着振动频率增大,角速度  $\omega$  影响增强,此时聚合物凝胶体系中聚合物分子链间部分键能较低的配位键开始断裂,聚合物分子聚集体柔性增强,体系滞后现象影响增大,逐渐接近相同质量浓度聚合物溶液黏弹性,因此,当振动频率较大时,聚合物凝胶体系的  $G'$ 、 $G''$  和  $N_1$  接近聚合物溶液的  $G'$ 、 $G''$  和  $N_1$ 。

尺寸减小<sup>[17]</sup>。结合正交试验和黏弹性测试结果分析可知,与相同质量浓度聚合物溶液相比,未成胶聚合物溶液体系中聚合物分子间作用力方式并未改变,实验中添加矿化度调节剂和交联剂等同于增加了溶液矿化度,仅会单纯造成聚合物分子线团尺寸变小,而对其分子构型影响较小,即聚合物分子线团仍保留有一定程度的柔性,此时聚合物分子在通过岩心过程中自由运移能力增加,滞留能力减弱,阻力系数和残余阻力系数降低。然而,对于成胶效果良好的聚合物凝胶体系,虽然聚合物分子线团尺寸也有所降低,但由于体系发生了分子内交联反应,聚合物分子线团刚性增强,通过岩心过程中滞留能力增强,阻力系数和残余阻力系数明显增加。因此,以分子内交联反应为主的聚合物凝胶体系不仅具有较强的黏弹性,而且具有较小的聚合物分子线团尺寸和较强的滞留能力,有利于实现深部液流转向作用。

### 2.4 聚合物凝胶驱油效果

当聚合物溶液发生分子内交联反应后,体系渗流特性和黏弹性明显增强,而渗流特性和黏弹性又分别影响着体系扩大宏观波及体积和微观洗油效率的能力,所以理论上讲聚合物凝胶体系应具有良好的增油效果,为此,通过对比聚合物凝胶体系和高质量浓度聚合物溶液的驱油效果,进行聚合物凝胶体系驱油效果研究。实验结果见表 4,实验过程中注入压力、含水率和采收率与注入孔隙体积倍数的关

系对比见图3。

表4 采收率实验数据

Table 4 Experimental data of recovery

方案内容	工作黏度 $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$D_h/$ nm	含油饱和度/ %	采收率 $R/\%$		
				水驱	化学驱	增加值
水驱 98% + 0.57V <sub>p</sub> 聚合物 + 后续水驱 98%	81.2	324.7	69.6	39.7	53.8	14.1
水驱 98% + 0.57V <sub>p</sub> 凝胶 + 后续水驱 98%	31.4	205.9	68.9	40.7	56.1	16.0

注:聚合物质量浓度为2200 mg/L,凝胶组成为: $c_p=1600$  mg/L,  $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})=8$ , NaCl为0.4%。

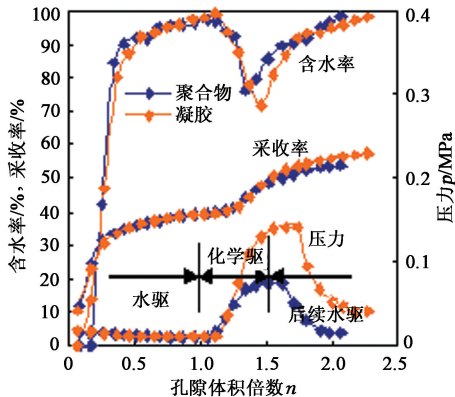


图3 注入压力、含水率和采收率与注入孔隙体积倍数的关系

Fig.3 Relationship between injection pressure, water cut and oil recovery and injection pore volume multiple

从表4和图3看出,在相同段塞尺寸条件下,与高质量浓度聚合物溶液相比较,聚合物凝胶体系增油效果较好。虽然高质量浓度聚合物溶液的黏弹性强于聚合物凝胶体系(见图2),但其较强的黏弹性主要通过增加聚合物分子链间缠结程度实现,这必然会导致聚合物分子聚集体尺寸增加,油藏适应性变差,进而造成注入压力主要损失在岩心进口端附近位置,且由于其在多孔介质中所受剪切作用增强,最终导致波及体积扩大和提高洗油效率能力下降。与高质量浓度聚合物溶液相比,一方面聚合物凝胶体系中聚合物分子聚集体尺寸较小,在岩心中传输移能力较强,可起到深部调剖的作用;另一方面分子内交联反应使聚合物分子聚集体柔性降低,刚性增强,其在通过岩心内部孔喉时变形能力变差,机械捕集引起的聚合物分子在高渗透层滞留量增加,注入压力上升,中低渗透层吸液压差增大,液流转向能力增强,最终二者综合作用表现为聚合物凝胶体系注入过程中不仅具有良好的注入性,还能逐渐达到较高注入压力的特点,因而其扩大波及体积效果较好,这一点可以从实验过程中注入压力、含水率和采收率与注入孔隙体积倍数对比(见图3)得到进一步证明。此外,聚合物凝胶体系良好的黏弹性也有利

于其在扩大波及体积的同时提高洗油效率,所以聚合物凝胶体系的最终采收率较高。

### 3 结论

(1)当溶剂水呈碱性时,Cr<sup>3+</sup>聚合物凝胶成胶效果受到抑制。此时,可在适当降低  $w(\text{聚}/\text{Cr}^{3+})$  从而减小 OH<sup>-</sup>影响程度基础上,同时调节聚合物质量浓度和溶剂水矿化度以获得具有分子内交联为主的聚合物凝胶体系。

(2)与相同质量浓度聚合物溶液相比,聚合物凝胶体系由于具有分子内交联结构,聚合物分子聚集体刚性增强,黏弹性增强,其储能模量  $G'$ , 损耗模量  $G''$  和第一法向应力差  $N_1$  均大于聚合物溶液,且黏弹性随交联程度增加而增强。

(3)高质量浓度聚合物溶液虽然具有较强的黏弹性,但其较大的聚合物分子聚集体尺寸可能会造成其油藏适应性较差。与之相比,聚合物质量浓度较低但具有分子内交联结构的聚合物凝胶体系不仅具有较强的深部液流转向能力,还具有良好的黏弹性,因而其增油效果较好。

### 参考文献:

- [1] 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 Demin, CHENG Jiecheng, YANG Qingyan. Viscous-elastic polymer can increase micro-scale displacement efficiency in cores[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(5):45-51.
- [2] 刘进祥,卢祥国,王荣健,等. 高矿化度下特殊黏弹性流体的性能评价及驱油机制研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2013, 37(1):159-166.  
LIU Jinxiang, LU Xiangguo, WANG Rongjian, et al. Performance evaluation and oil displacement mechanism of special viscoelastic fluid in high salinity media[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2013, 37(1):159-166.
- [3] 卢祥国,王树霞,王荣健,等. 深部液流转向剂与油

- 藏适应性研究[J]. 石油勘探与与开发, 2011, 38(5):576-582.
- LU Xiangguo, WANG Shuxia, WANG Rongjian, et al. Adaptability of a deep profile control agent to reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(5): 576-582.
- [4] 姜维东, 康晓东, 谢坤, 等. 疏水缔合聚合物及其油藏适应性[J]. 大庆石油地质与开发, 2013, 32(4): 103-107.
- JIANG Weidong, KANG Xiaodong, XIE Kun, et al. Degree of the association of hydrophobically association polymer and its adaptability to the oil reservoir[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2013, 32(4):103-107.
- [5] 朱怀江, 刘强, 沈平平, 等. 聚合物分子尺寸与油藏孔隙的配伍性[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(5): 609-613.
- ZHU Huaijiang, LIU Qiang, SHEN Pingping, et al. Compatibility between polymer molecular size and pore throat in reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2006,33(5):609-613.
- [6] 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.
- [7] 卢祥国, 宋合龙, 王景盛, 等. 石英砂环氧树脂胶结非均质模型制作方法:中国, ZL200510063665. 8[P]. 2005-09-07.
- [8] 卢祥国, 高振环, 闫文华, 等. 人造岩心制作及其影响因素实验研究[J]. 大庆石油地质与开发, 1994, 3(4):53-55.
- LU Xiangguo, GAO Zhenhuan, YAN Wenhua, et al. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 1994,13(4):53-55.
- [9] 卢祥国. 一种分子内  $Cr^{3+}$  交联聚合物凝胶及其制法:中国, ZL201020144631. 2[P]. 2010-11-24.
- [10] 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, 260(4):73-76.
- LU Xiangguo, HU Yong, SONG Jishui, et al. Molecular construction of  $Al^{3+}$  cross-linked polyacrylamide gel and its identification method[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005,260(4):73-76.
- [11] WANG W, LU X G, XIE X. Evaluation of intra-molecular cross-linked polymers[R]. SPE 113760, 2008.
- [12] 陈铁龙, 周晓俊, 唐伏平, 等. 弱凝胶调驱提高采收率技术[M]. 北京:石油工业出版社, 2006:33-35.
- [13] 孔尚如, 孔柏岭, 肖磊, 等. 河南油田微凝胶驱技术的研究与应用[M]. 北京:石油工业出版社, 2004: 30-33.
- [14] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:125-130.
- [15] 刘进祥, 卢祥国, 李国桥, 等. 特高矿化度  $Cr^{3+}$  交联聚合物溶液渗流特性及其机制[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2013, 37(6):145-152.
- LIU Jinxiang, LU Xiangguo, LI Guoqiao, et al. Seepage characteristics and mechanism of  $Cr^{3+}$  cross-linked polymer solution in ultra-high salinity media[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2013,37(6):145-152.
- [16] 董朝霞, 吴肇亮, 林梅钦, 等. 交联聚合物线团的形态和尺寸研究[J]. 高分子学报, 2002(4):493-498.
- DONG Zhaoxia, WU Zhaoliang, LIN Meiqin, et al. The study of the confirmation and size of the linked polymer coils[J]. Acta Polymerica Sinica, 2002(4):493-498.
- [17] 卢祥国. 提高石油采收率理论与实践[M]. 北京:石油工业出版社, 2011:173-180.

(编辑 刘为清)