

http://pmse.scu.edu.cn

高温高盐条件下纳米颗粒强化酚醛冻胶

王文慧, 葛际江, 郭洪宾, 吕琦, 许雅, 吴千慧

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:以丙烯酰胺与(2-丙烯酰胺-2-甲基)丙基磺酸(AM-AMPS 25)为成胶剂、水溶性酚醛树脂(WSPR)作交联剂为高温高盐油藏(130 °C, 41.529 g/L)研制成胶时间适宜、热稳定性好且成本低的冻胶堵剂。实验发现, 尽管AM-AMPS是耐温耐盐聚合物, 但其与WSPR交联形成的冻胶在高温高盐下稳定性依旧较差, 冻胶老化30 d后脱水收缩严重, 脱水率大于95%。而额外加入1%纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)的冻胶的热稳定性得到极大的改善, 老化30 d后的脱水率不到1%。于是开展了纳米颗粒对冻胶成胶性能的影响及强化机理进行了研究。对加入纳米颗粒前后的聚合物溶液进行动态光散射、冷冻扫描电镜分析(Cryo-SEM)和黏度变化分析, 并对加入纳米颗粒前后的冻胶进行Cryo-SEM分析。结果发现, 纳米颗粒可提高聚合物溶液在高温下的黏度保留率、减小聚合物链的水动力半径、降低聚合物分子链之间纠缠的非均质性, 使溶液中的聚合物分布更加均质, 因而形成的冻胶网状结构也更加均质, 进而提高冻胶在高温高盐下的热稳定性和持水能力。

关键词: 丙烯酰胺; 2-丙烯酰胺基-2-甲基; 水溶性酚醛树脂; 冻胶; 堵剂; 纳米SiO₂; 高温高盐

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

地层中存在的高渗透层或裂缝会导致注水开发油田的产水量不断上升, 产油量不断下降, 这极大地限制了油田应有的采收率^[1]。现场常采用从注水井或采油井注入聚合物冻胶堵剂的技术来封堵这些高渗透层或裂缝, 以提高注水开发效果^[2]。针对高温高盐油藏该技术的核心是研制耐高温、耐高盐的堵剂, 常将耐温耐盐单体, 如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N-乙烯吡咯烷酮(NVP)共聚到丙烯酰胺(AM)上, 形成AM-AMPS和AM-AMPS-NVP耐温耐盐共聚物以满足高温高盐油田需求。

与无机交联剂相比, 有机交联剂与聚合物的交联速度可控, 温度及盐度对成胶性能影响相对较小, 更适合深井与深部调剖堵水^[3]。常使用的有机交联剂有聚乙烯亚胺类和酚醛树脂类。聚乙烯亚胺冻胶对环境污染小, 但其相对高昂的成本限制了其在油田中的大量应用。酚醛树脂冻胶在不同温度、不同盐含量下都有较好的适应性, 而且其成本相对较低、成胶时间可控、强度可调, 有利于深部调驱^[4]。常用的酚醛树脂有苯酚/间苯二酚/对苯二酚

一甲醛/六亚甲基四胺(乌洛托品)酚醛体系和水溶性酚醛树脂。由于苯酚和甲醛具有一定的毒性和致癌性, 目前油田最常用的酚醛交联剂为对苯二酚/乌洛托品交联体系和水溶性酚醛树脂。

笔者课题组前期的研究发现, AM-AMPS与对苯二酚-乌洛托品体系交联效果较差, 潜在原因是对苯二酚与乌洛托品反应生成的羟甲基对苯二酚负电性较大, 易与AMPS中的磺酸基团产生静电排斥(如图1)。水溶性酚醛树脂是一种低分子量的水溶性产品, 如图2所示, 其中相邻2个酚醛环在邻位-对位处通过1个亚甲基相连, 而酚醛环上的其他邻位和对位则被羟甲基取代, 其负电性小于羟甲基对苯二酚。

纳米材料(比如纳米二氧化硅、黏土、石墨烯、纳米金属氧化物等)可大幅度改善冻胶性能, 其中纳米二氧化硅因价格相对便宜、对地层无污染, 常用作冻胶稳定剂^[5-8]。吴千慧等^[2]在含0.5% HPAM、0.5%水溶性酚醛树脂的成胶液里加入0.1%硅溶胶, 所得冻胶在70 °C老化180 d脱水率小于4%, 而不含

纳米颗粒的冻胶老化 30 d 后就大量脱水。徐元德等^[9]也发现体系(HPAM、乙酸铬和丙二酸)中不加入纳米颗粒时,冻胶 50 d 内即破胶,而含 0.3% 纳米颗粒的冻胶可保持至少 180 d 不破胶。

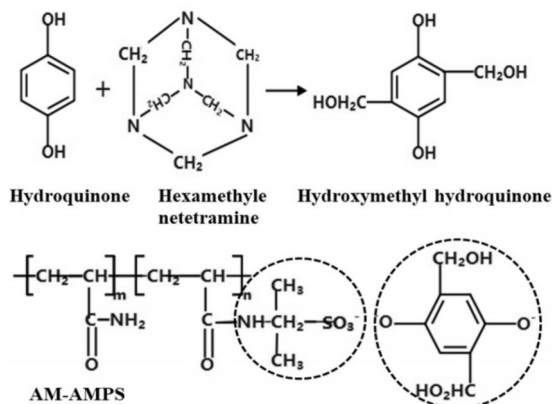


Fig.1 Hydroquinone- hexamethylenetetramine cross- linking with AM-AMPS

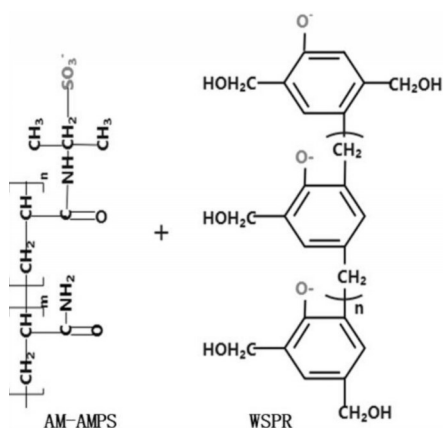


Fig.2 WSPR cross-linking with AM-AMPS

本文以 AM-AMPS 25 为成胶剂, 水溶性酚醛树脂为交联剂为高温高盐油藏提供可耐 130 ℃、4 万矿化度的堵剂。实验发现即使是耐温抗盐共聚物 AM-AMPS25, 其形成的冻胶在 130 ℃、4 万矿化度条件下的热稳定性依然较差, 而额外加入 1% 纳米二氧化硅的冻胶其稳定性得到了极大改善, 因此研究了纳米二氧化硅对成胶液成胶规律的影响及其强

化冻胶机理。本文从纳米颗粒对聚合物分布状态、稳定性以及聚合物冻胶微观结构的影响的角度来阐述其调控冻胶的机理,研究结果扩大了酚醛树脂冻胶的应用范围。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

AM-AMPS 25 共聚物：相对分子质量 5×10^6 ，AMPS 含量 25%，安徽巨成精细化工有限公司产品；水溶性酚醛树脂：河北宏业；纳米 SiO_2 颗粒：粒径 10~20 nm，有效含量 30%，青岛金方阁科技有限公司产品；硫脲、对苯二酚、氯化钾、氯化钠、碳酸氢钠、无水硫酸钠、六水合氯化镁、无水氯化钙、六水合氯化锶等：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

除特殊说明外,本文以盐质量浓度为41.529 g/L的模拟地层水配置成胶液。模拟地层水离子组成见 Tab.1。

1.2 冻胶的制备

首先按照 Tab.2 中比例配制成胶液。以室温配制 100 g 的 1 号成胶液为例,方法如下:在 200 mL 烧杯中加入 97.85 g 模拟地层水,再分别加入 0.3 g 硫脲、0.4 g 交联剂、0.05 g 对苯二酚稳定剂、1 g 纳米 SiO_2 颗粒,用玻璃棒搅拌均匀,将其放置于 JJ-1 电动搅拌器支架(江苏金城实验仪器厂生产)上以 400 r/min 速度搅动,然后取 0.4 g 聚合物粉末缓慢加到搅动的地层水漩涡中,注意防止聚合物粉末结块。加完聚合物粉末后逐渐将搅动速度调至 200 r/min,继续搅拌约 4 h 得到均匀、黏稠的成胶液。

用注射器取约 20 mL 成胶液注入体积为 30 mL 的安瓿瓶中, 安瓿瓶用酒精喷灯封口后装入高温罐中, 将高温罐置于恒温烘箱中进行老化处理, 温度设定为 130 °C。定时取出安瓿瓶, 观察成胶和脱水情况, 也可以割开安瓿瓶取出冻胶测量其强度。

1.3 冻胶性能评价方法

冻胶性能评价主要包括测定成胶时间、冻胶强

Tab.1 Composition of the simulated formation water

$\mu\text{/(mg} \cdot \text{L}^{-1})$								Total salinity/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	
12182	317	1264	391	419	137	281	26538	41529

Tab.2 Composition of gellant

Formula number	Mass fraction of polymer/%	Mass fraction of crosslinking agent/%	Formula number	Mass fraction of polymer/%	Mass fraction of crosslinking agent /%
1	0.4	0.4	9	0.8	0.4
2	0.4	0.6	10	0.8	0.6
3	0.4	0.8	11	0.8	0.8
4	0.4	1.0	12	0.8	1.0
5	0.6	0.4	13	1.0	0.4
6	0.6	0.6	14	1.0	0.6
7	0.6	0.8	15	1.0	0.8
8	0.6	1.0	16	1.0	1.0

度和冻胶脱水率。依据 Sydanski 提出的冻胶强度代码标准(即 Gel strength codes),将安瓿瓶中冻胶强度达到 F 级所用时间规定为成胶时间^[10]。文中以储能模量来表征冻胶强度,采用奥地利安东帕中国有限公司生产的 MCR-92 流变仪在室温下测定,测量时选择 PP25 转子,采用振幅扫描模式,设置恒定频率 1 Hz,剪切应变变化范围为 1%~1000%。冻胶脱水率测定方法:将按照同一配方配制的成胶液装入多个安瓿瓶中,定时从 130 °C 烘箱里的高温罐中取出其中一支安瓿瓶将其打开,称量析出水的质量。冻胶脱水率为脱出水质量与成胶液初始质量之比。

1.4 聚合物溶液与冻胶分析方法

1.4.1 动态光散射测试分析(DLS):测试之前,所有待测样品需经过 450 nm 滤膜过滤除去杂质。测试温度 25 °C,每个样品测试 5 次,试验结果通过 Particle Solution 软件进行分析。采用多峰粒径分布

(MSD)分析方法测定聚合物的分散性。

1.4.2 冷冻扫描电镜分析(Cryo-SEM):采用日本日立 SU8010 型扫描电子显微镜观察冻胶样品的微观结构。观察前首先用液氮将冻胶样品在 -160 °C 下冷冻,然后降低冻胶样品周围压力,使冻胶表面的冷冻水升华,使冻胶样品保持在水溶液中原来的形态。然后,将干燥的样品放置在导电胶带上,并喷涂纳米金颗粒 3 min,最后通过扫描电子显微镜成像观察。测试在 5 kV 加速电压和 5~10 mm 工作距离下进行。

2 结果与讨论

2.1 高温高盐条件下酚醛树脂冻胶成胶规律

Tab.2 为设计的 16 个成胶液配方。以 AM-AMPS25 为成胶剂、水溶性酚醛树脂为交联剂,以盐质量浓度为 41.529 g/L 的模拟地层水(见 Tab.1)配制

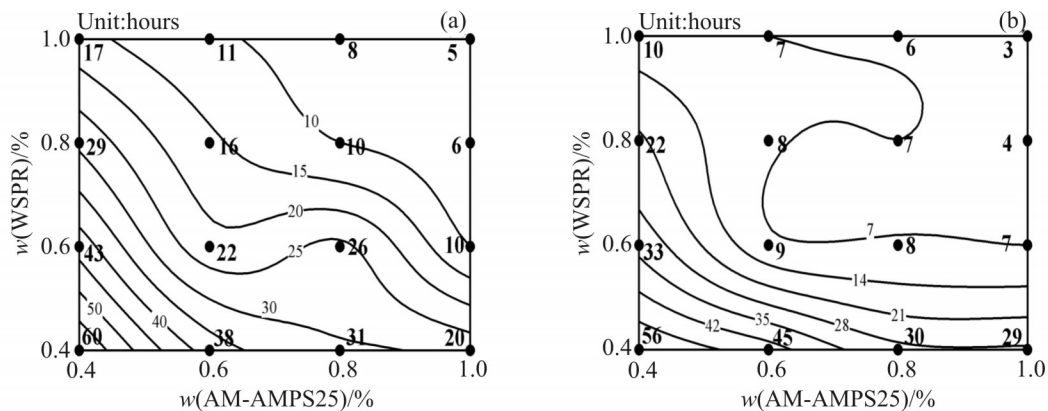


Fig.3 Isogram of gelation time of AM-AMPS25-WSPR gel

(a): without nano-SiO₂; (b): with 1% nano-SiO₂

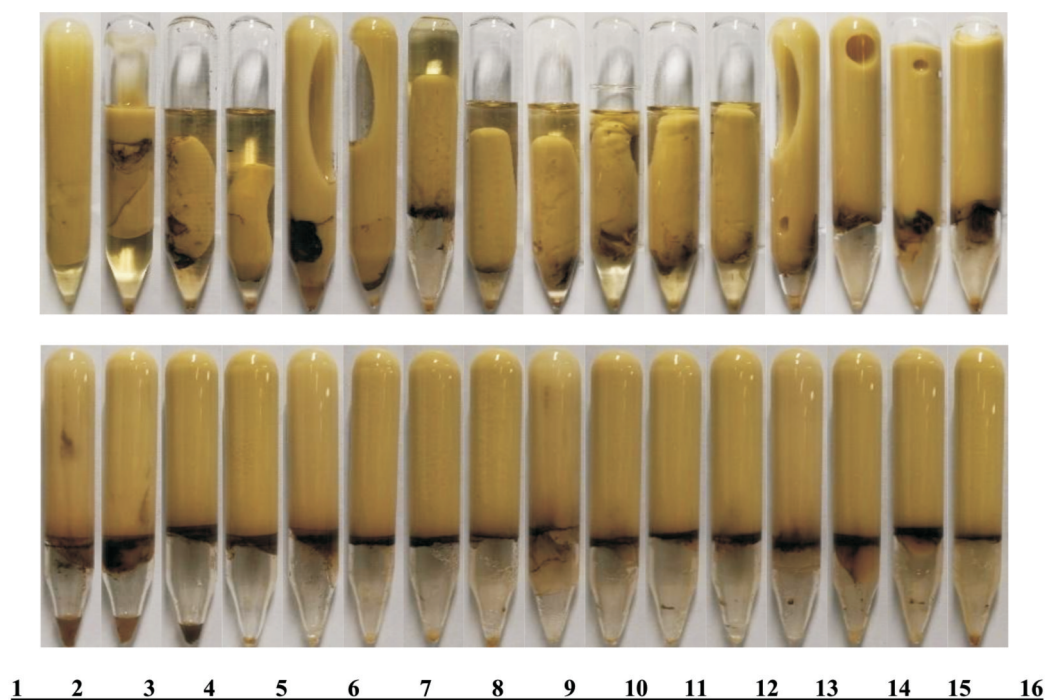


Fig.4 Morphology of gels aged for 7 da from left to right corresponding to formula 1~16 in Tab.2
up: without nano-SiO₂; below: with 1% nano-SiO₂

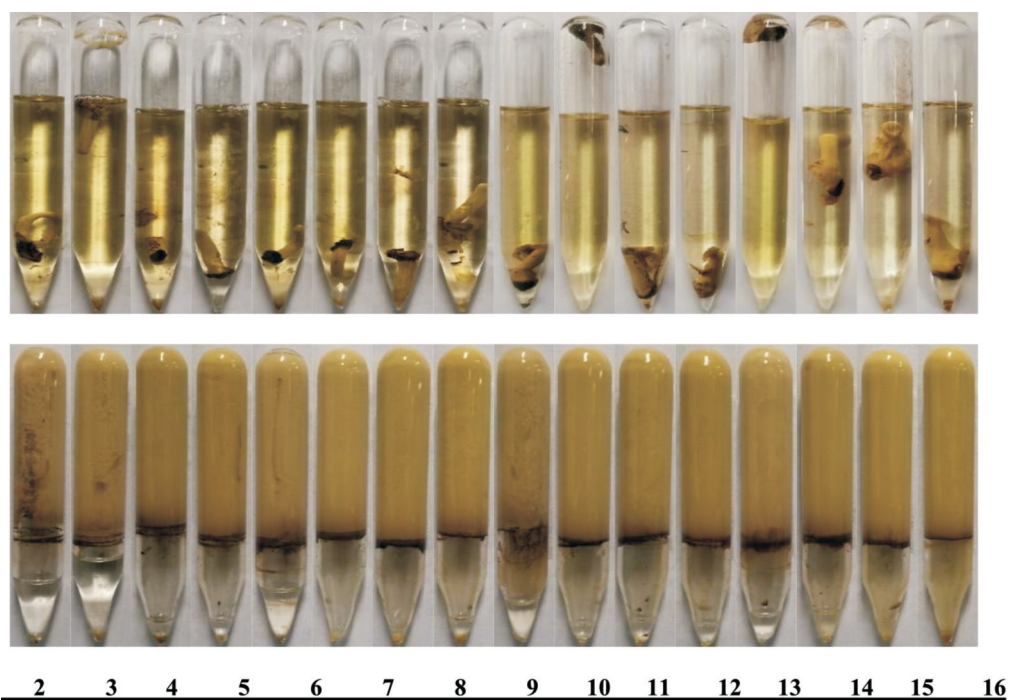


Fig.5 Morphology of gels aged for 30 d, from left to right corresponding to formula 1~16 in Tab.2
up: without nano-SiO₂; below: with 1% nano-SiO₂

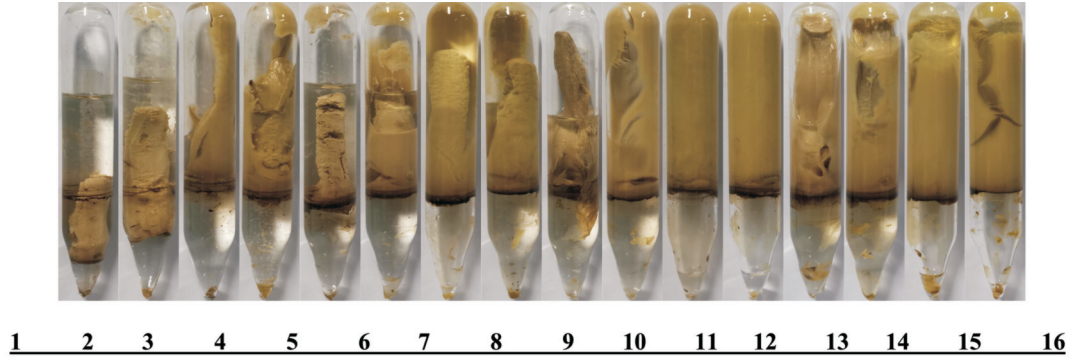


Fig.6 Morphology of gels with 1% Nano-SiO₂ aged for 90 d, from left to right corresponding to formula 1~16 in Tab.2

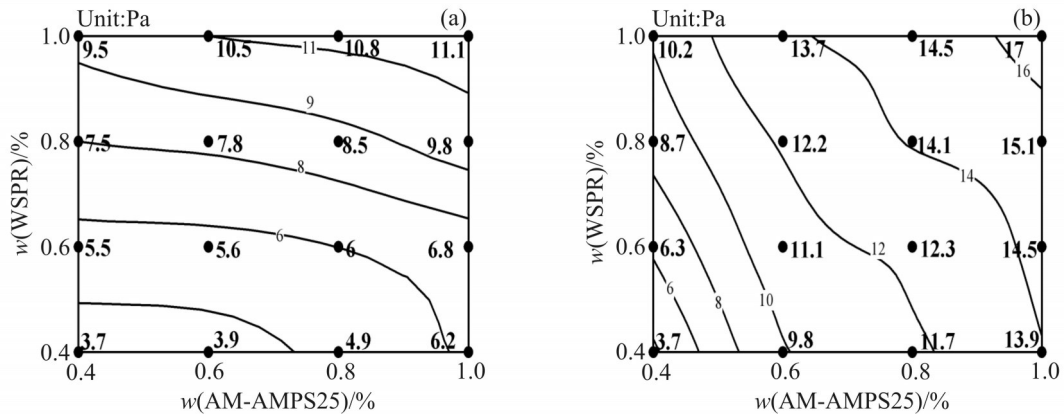


Fig.7 Isogram of storage modulus of gels with 1% nano-SiO₂ aged for (a) 5 d and (b) 20 d

成胶液。每个配方中加入质量分数 0.05% 的对苯二酚、0.3% 的硫脲、1% 的纳米二氧化硅,此外,对照组不含纳米二氧化硅,考察其在 130 °C 的成胶时间、冻胶强度和冻胶稳定性。

2.1.1 成胶时间:成胶时间决定了冻胶的可注入性,是设计冻胶注入体积和决策施工时间的重要参考依据。以不同盐含量模拟盐水配置成胶液在 130 °C 下的成胶时间见 Fig.3。

可以看出,成胶时间等值线呈近 135°~150° 斜线,说明其数值大小与成胶液中聚合物和交联剂质量分数密切相关。相同聚合物和交联剂用量下,纳米颗粒可以缩短成胶时间。

2.1.2 冻胶稳定性:冻胶稳定性决定了冻胶处理有效期的长短。冻胶稳定性可用冻胶长期老化后的脱水率来表示。从 Fig.4 和 Fig.5 可见,纳米颗粒对冻胶在 130 °C 时的热稳定性影响较大。不含纳米 SiO₂ 的冻胶组老化 7 d 后部分冻胶脱水收缩现象严重,个别配方脱水率高达 40%,老化 30 d 后所有配方脱水率大于 95%;而含有 1% 纳米 SiO₂ 的冻胶组

老化 7 d 后基本不脱水,老化 30 d 后,除极个别配方脱水率达到 10%,其余配方脱水率不超过 5%。可见纳米颗粒可以很好地抑制冻胶在高温下的脱水缩水,从而提高冻胶的热稳定性。而且从 Fig.4 和 Fig.5 还可以看出,纳米颗粒的加入提高了冻胶在安瓿瓶里的黏壁性能,例如未添加纳米 SiO₂ 组的 15 号和 16 号配方在老化 7 d 后即使没有脱水,但倒立后其瓶底悬空,而添加纳米 SiO₂ 组的冻胶即使脱水也不会出现大幅度地下坠导致底部悬空,说明纳米颗粒的加入增大了冻胶与安瓿瓶之间的摩擦,表现出更好的黏壁性能。此外,虽然含纳米颗粒组大部分冻胶老化 90 d 后脱水收缩严重,但仍有个别配方的脱水率不超过 3% (如 Fig.6),可用作类似条件油藏的堵剂。

2.1.3 冻胶强度:冻胶强度以储能模量来表示。储能模量为 1~10 Pa 的冻胶为中等强度冻胶,储能模量大于 10 Pa 的冻胶为强冻胶^[11]。测定了以 AM-AMPS25 聚合物构建的成胶液 (含 1% 的纳米颗粒) 在 130 °C 老化 5 d 和 20 d 的储能模量,老化 20 d 后的

冻胶强度相比于老化 5 d 的有所增加, 实验结果见 Fig.7。

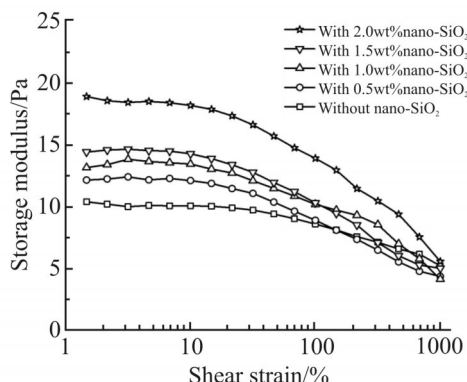


Fig.8 Effect of nano-SiO₂ on the storage modulus of gels aged for 5 d at 130 °C

在对比纳米颗粒对冻胶强度的影响时, 应保证所有的样品都处于未脱水收缩状态。因为不含纳米颗粒的冻胶在高温下更容易较早地出现脱水收缩, 一旦冻胶出现脱水收缩, 其强度就会比未收缩之前大幅提高。虽然脱水收缩后冻胶强度提高了, 但是冻胶的有效封堵体积却下降了, 不能再起到很好的封堵作用, 这是配方设计过程中应尽量避免出现的。

对比了不同含量纳米 SiO₂ 对冻胶储能模量的影响。基础配方(即不含纳米颗粒的配方)为 1%AM-AMPS25+1%WSPR+0.3%硫脲+0.05%对苯二酚, 发现不含纳米 SiO₂ 和含 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 纳米 SiO₂ 的冻胶在 130 °C 下老化 5 d 后在线性黏弹区范围内的储能模量分别为 9.99 Pa, 12.06 Pa, 13.54 Pa, 14.42 Pa 和 18.39 Pa, 其中, 含 2% 纳米 SiO₂ 冻胶的储能模量大约为不加纳米 SiO₂ 的 2 倍, 见 Fig.8。上述结果说明, 纳米 SiO₂ 可提高冻胶的储能模量, 且纳米 SiO₂ 含量越高, 冻胶的储能模量越大、冻胶强度越高。

2.2 纳米颗粒强化冻胶机理

2.2.1 纳米颗粒对成胶液中聚合物分布影响: 聚合物在成胶液中的相互纠缠不利于形成稳定均一的结构。为了说明纳米颗粒对聚合物分子在成胶液中分散的影响, 对聚合物的流体力学半径(R_h)进行了多峰尺寸分布(MSD)测量。MSD 可以表征聚合物不同水动力半径的分布, 若聚合物分子纠缠在一起, R_h 值就会偏大^[12]。为了尽量减小聚合物的相互纠缠, 试验所用的聚合物浓度非常低, 设计为 10 mg/L。Fig.9 表示了不含纳米 SiO₂ 与含不同质量分数纳米 SiO₂ 的聚合物溶液在 130 °C 热处理 4 d 的 MSD 测试结果。

从 Fig.9 可以看出, 所有聚合物溶液粒径的多峰

分布均出现 3 个峰。当聚合物溶液不含纳米颗粒时, 其粒径的多峰分布分布范围较宽, 从左往右, 第 1 个峰(50 nm 处)代表聚合物分子, 第 2、3 个峰(256 nm 和 5461 nm 处)代表聚合物聚集体, 且强度依次增强, 说明不添加纳米颗粒时, 聚合物分子主要以聚集体的形式分布在溶液中。当聚合物溶液添加纳米颗粒后, 多峰分布左移, 分布范围变窄, 从左到右的强度峰依次代表的是纳米颗粒、聚合物分子与纳米颗粒的复合体、聚合物聚集体。其中, 中间峰强度增加、两边峰强度下降, 说明在聚合物溶液加入纳米颗粒后, 聚合物分子的水动力半径减小了, 而且聚合物分子的存在形式不再以聚集体为主, 而是以聚合物分子-纳米颗粒复合体为主, 且纳米颗粒含量越多, 这种趋势越明显。

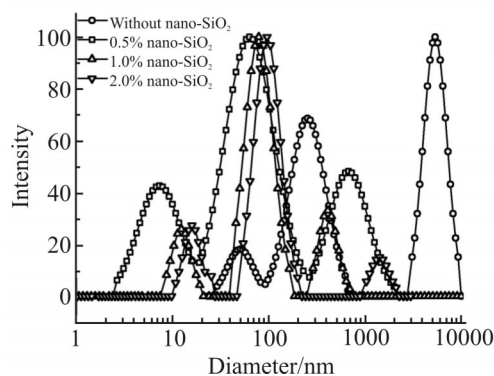


Fig.9 Effect of nano-SiO₂ on the multi peak distribution of hydrodynamic radius of AM-AMPS 25 solution

普遍认为, 纳米颗粒通过氢键与聚合物产生相互作用。纳米颗粒对 AM-AMPS 25 聚合物溶液微观结构的影响如图 10 所示, 与不含纳米颗粒的聚合物溶液的微观结构相比, 含有 1% 纳米 SiO₂ 的聚合物溶液片层间距相对较小, 约为不加纳米颗粒的 1/2, 孔隙也相对较小, 整体微观形貌更加均一、致密。此外, 含纳米颗粒的聚合物溶液的主链间有更多的“丝网状”牵引, 因此其结构比不含纳米颗粒的更加牢固和稳定。同时, 结合加入纳米颗粒前后的 Cryo-SEM 能谱图(Fig.11)可以发现, 加入的纳米二氧化硅较均匀地分散在聚合物溶液中。

2.2.2 纳米颗粒对冻胶微观结构影响: 对比添加纳米颗粒前后冻胶的微观结构(Fig.12)可以发现, 纳米颗粒的加入使得冻胶结构的网格变小、变密。而且, 含纳米颗粒冻胶的网格上含有不均匀的片状物, 结合 Fig.13, 推测该片状物可能是纳米颗粒的聚集体。

2.2.3 纳米颗粒对成胶液中聚合物稳定性影响: 聚

合物溶液在热处理过程中的黏度变化值可以间接反映聚合物的热稳定性,不同聚合物溶液在 130 ℃ 热处理不同时间的黏度变化情况见 Fig.14(图中数据值为剪切速率 6.66 s^{-1} 下的黏度值)。其基液配方为 0.6%AM-AMPS25、0.3%硫脲,测试条件为剪切速率 $0.01\sim 100 \text{ s}^{-1}$ 、对应测试点时间 200~1 s、恒温 25 ℃。

在热处理相同时间下,聚合物溶液的黏度随着纳米 SiO_2 的含量增加而增加。不含纳米颗粒的聚合物溶液的黏度值随热处理时间的延长而快速下降,而添加了纳米颗粒的聚合物溶液的黏度值会经历下降-上升-再次下降 3 个阶段的变化。比如,不含纳米颗粒的溶液热处理 6 d 后,黏度值便从初始的 $664 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降到了 $6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,降幅高达 99%;添加了 2%纳米颗粒的聚合物溶液刚开始黏度值会出现小幅下降,而在老化 4 d 后,其黏度值急剧上升,而且上升后的黏度值与未热处理时的黏度值相近,该溶液维持高黏度 2~3 d 之后黏度值再次下降。值得注意的是,添加了 2%纳米颗粒的聚合物溶液即使热处理 15 d 后(再次下降阶段),其黏度值(393 nm)与不含纳米颗粒的聚合物溶液热处理 2 d 的黏度值(412 nm)相当。可见,纳米颗粒的添加可以极大地提高溶液在高温下的黏度保留率。

2.2.4 纳米颗粒强化冻胶的机理:根据上述分析结果,对纳米颗粒强化冻胶的机理总结如下:通常情

况下形成的冻胶呈现为均质网络链非均质状态,冻胶网格内存在分子内交联、悬空链、高度交联区域等(Fig.15)。分子内交联、悬空链等微观结构对冻胶的弹性模量贡献较小,而高度交联区域由于两交联键间的分子链较短、网格空间紧密,其弹性形变能力及持水能力相对减弱。成胶液中加入纳米 SiO_2 改善了 AM-AMPS 25 在水溶液中的分散状态,因而形成的冻胶网格更加均匀,这类冻胶的弹性模量高于相同交联程度下非均质冻胶^[13-15]。同时由 Fig.15 可以看出,纳米 SiO_2 集中分布在聚合物链附近,其主要通过氢键作用吸附在冻胶网格上也对冻胶强度起到了强化作用。

3 结论

本文针对耐温耐盐聚合物 AM-AMPS 25 形成的冻胶并不耐高温,而加入纳米颗粒可以显著提高其稳定性的现象,研究了纳米颗粒对冻胶成胶性能的影响。从纳米颗粒对聚合物溶液的影响的角度来揭示纳米颗粒是通过降低聚合物分子之间的相互纠缠,降低聚合物分布的异质性,进而提高冻胶的稳定性。冷冻电镜扫描图也证实了纳米颗粒的加入确实使聚合物及冻胶的微观结构变得更加均质。

(1)纳米颗粒可以略微缩短 AM-AMPS25-WSPR 成胶液的成胶时间,大幅度地提高 AM-AMPS25-水溶性酚醛树脂冻胶的热稳定性。

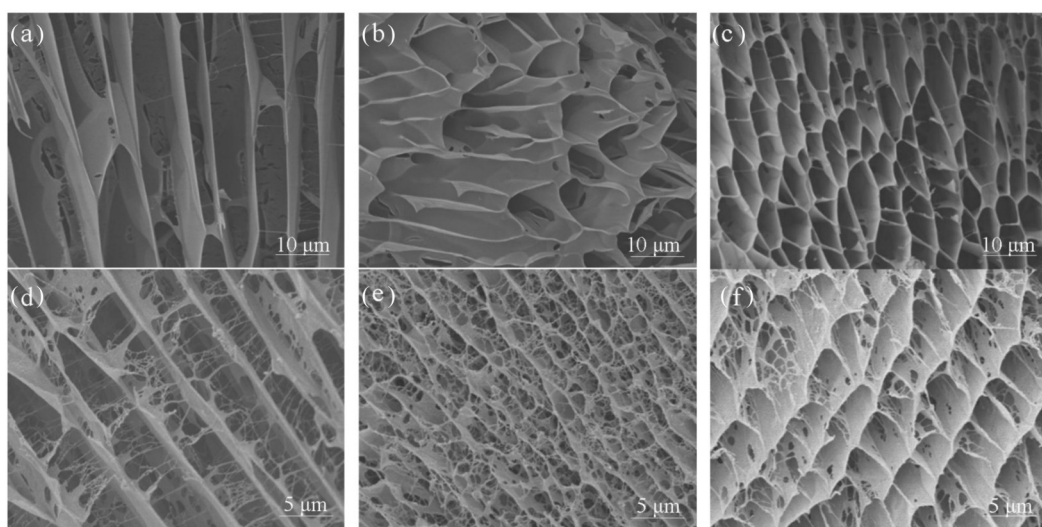


Fig.10 Microstructure of 1% AM-AMPS 25 solution
(a, b, c): without nano- SiO_2 ; (d, e, f): with 1% nano- SiO_2

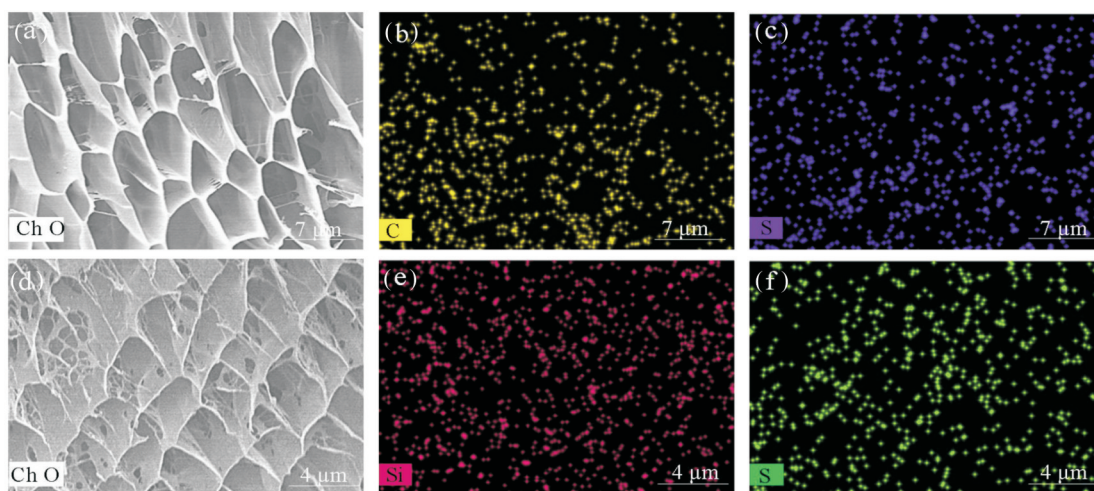


Fig.11 Cryo-SEM-Energy spectrum images of 1% AM-AMPS 25 solution(a, b, c): without nano-SiO₂; (d,e, f): with 1% nano-SiO₂

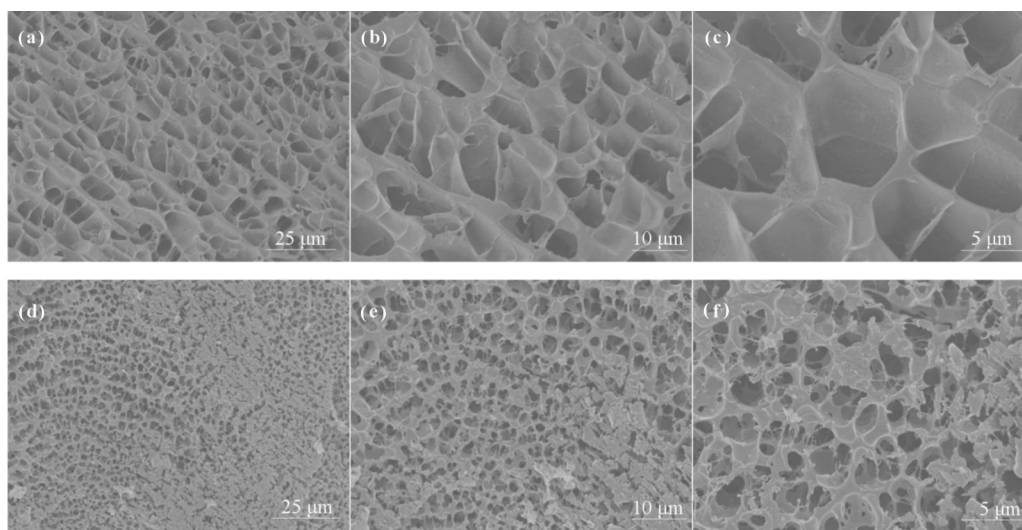


Fig.12 Microstructure of gels aged for 90 h at 130 °C,composition of gelant is 1% AM-AMPS 25, 1% WSPR, 0.3% thiourea and 0.05% hydroquinone

(a, b, c): without nano-SiO₂; (d,e, f): with 1% nano-SiO₂

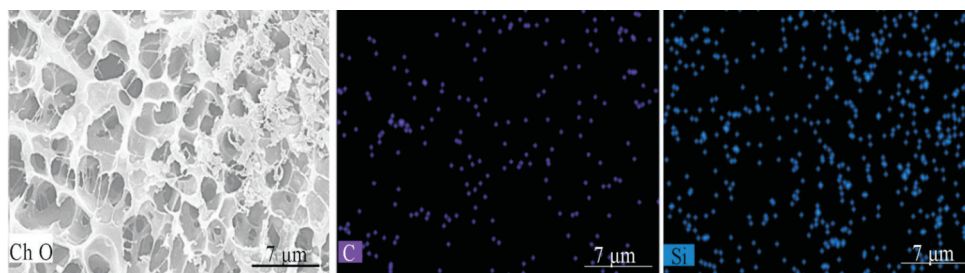


Fig.13 Cryo-SEM-energy spectrum images of gel with 1% nano-SiO₂

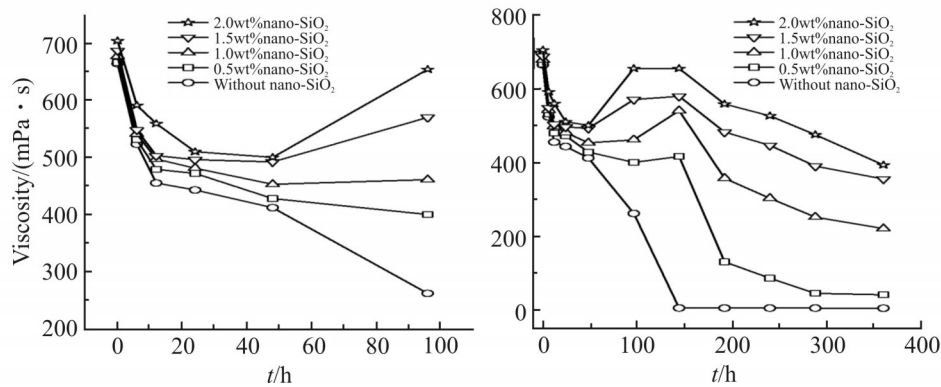


Fig.14 Effect of nano-SiO₂ on viscosity of AM-AMPS 25 polymer solution

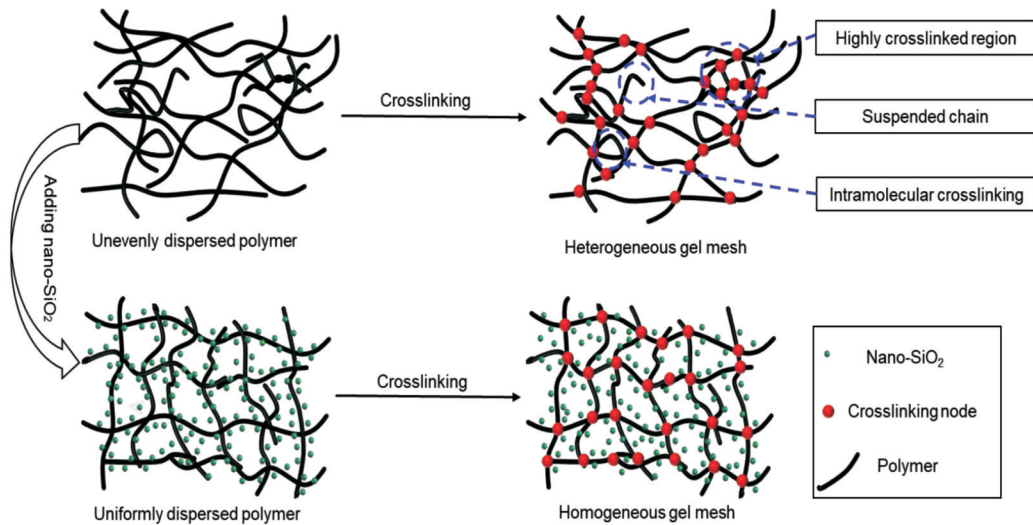


Fig.15 Schematic diagram of the mechanism of nano-SiO₂-enhanced gel

(2) 纳米颗粒有利于聚合物在成胶液中的分散,降低聚合物分子链之间的相互纠缠,使溶液中的聚合物分布更加均一,水动力半径更小。同时纳米颗粒还能提高聚合物溶液在高温时的黏度保留率。

(3) 纳米颗粒可以使冻胶结构更加均一致密,进而提高冻胶的强度,有利于在地层中进行封堵。

本实验为耐温耐盐油田堵剂的研制提供了一个启发:应如何降低聚合物的相互缠绕程度/水动力半径,使得聚合物在交联之前的相互缠绕程度较低以形成更加均质的冻胶,进而提高冻胶的热稳定性。同时本文也可为 130 ℃,4 万矿化度的油藏,比如渤南油田提供合适的堵剂配方。

参考文献:

- [1] Hatzignatiou D G, Giske N H, Stavland A. Polymers and polymer-based gelants for improved oil recovery and water control in naturally fractured chalk formations[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 187: 302-317.
- [2] 吴千慧,葛际江,张贵才,等. 高强度堵水剂裂缝细管模型堵水模拟实验[J]. 石油学报, 2019, 40(11): 1368-1375.
Wu Q H, Ge J J, Zhang G C, *et al.* The water shutoff simulation experiment using tube for high-strength plugging agent in fractured reservoir[J]. Acta Petroleum Sinica, 2019, 40 (11): 1368-1375.
- [3] Bai Y, Xiong C, Wei F, *et al.* Gelation study on a hydrophobically associating polymer/polyethylenimine gel system for water shut-off treatment[J]. Energy & Fuels, 2015, 29: 447-458.

- [4] Scott T, Roberts L J, Sharp S R, *et al.* In-situ gel calculations in complex reservoir systems using a new chemical flood simulator [J]. SPE Reservoir Engineering, 1987, 2: 634-646.
- [5] Liu Y, Dai C, Wang K, *et al.* Study on a novel cross-linked polymer gel strengthened with silica nanoparticles[J]. Energy & Fuels, 2017, 31: 9152-9161.
- [6] Ito M, Madhavan R, Osawa O, *et al.* Game changing technology with MWNT Nanocomposites for HTHP and hostile environment sealing in enhancing oil recovery[C]. Noordwijk: the SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, 2012.
- [7] P'erez- Robles S, Cort'es F B, Franco C A. Effect of the nanoparticles in the stability of hydrolyzed polyacrylamide/resorcinol/formaldehyde gel systems for water shut- off/ conformance control applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47568.
- [8] Yudhowijoyo A, Raf'ati R, Haddad A S, *et al.* Developing nanocomposite gels from biopolymers for leakage control in oil and gas wells[C]// Aberdeen: the SPE Offshore Europe Conference and Exhibition, 2019.
- [9] 徐元德, 葛际江, 潘逸平, 等. 铬冻胶缓交联体系[J]. 石油化工, 2019, 48(9): 943-948.
Xu Y D, Ge J J, Pan Y P, *et al.* Retarded crosslinking system of chromium gel[J]. Petrochemical Technology 2019, 48(9): 943-948.
- [10] Sydansk R D. A new conformance- improvement- treatment chromium(III) gel technology[C]. Tulsa, Oklahoma: the SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, 1988.
- [11] 中国石化集团胜利石油管理局. Q/SH1020 1493-2014, 冻胶类堵水调剖剂性能指标及试验方法[S]. 东营: 中国石化集团胜利石油管理局, 2014.
- [12] 杨香艳. 利用动态光散射法研究聚合物分子尺寸[J]. 油气田地面工程, 2014, 33(8): 13.
Yang X Y. Study of polymer molecular size using dynamic light scattering method[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2014, 33(8): 13.
- [13] Baselga J, Hernandez- Fuentes I, Pierola I F, *et al.* Elastic properties of highly crosslinked polyacrylamide gels[J]. Macromolecules, 1987, 20: 3060-3065.
- [14] Nijenhuis K T, Mensert A, Zitha P. Viscoelastic behaviour of partly hydrolysed polyacrylamide/chromium(III) gels[J]. Rheologica Acta, 2003, 42: 132-141.
- [15] Di Lorenzo F, Seiffert S. Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 5515-5528.

Strengthening Phenolic Gel by Nano-SiO₂ Under High Temperature and High Salinity Conditions

Wenhui Wang, Jijiang Ge, Hongbin Guo, Qi Lü, Ya Xu, Qianhui Wu

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

ABSTRACT: Acrylamide and 2- acrylamido- 2- methylpropanesulfonic acid (AM- AMPS 25) and water- soluble phenolic resin (WSPR) were used to develop a gel plugging agent with appropriate gelation time, long-term thermal stability, and low cost for high-temperature and high-salt reservoirs (130 °C, 41.529 g/L). Although AM-AMPS is a temperature and salt-resistant polymer, after crosslinking with WSPR, the thermal stability of the formed gel is far from meeting the requirements. The gel undergoes terrible syneresis when aged for 30 d and their dehydration rate is over 95%. Whereas the same gel with additional 1% nanoparticles exhibits much better thermal stability, shows no syneresis and their dehydration rate is less than 1%. Therefore, the effect of nanoparticles on the gelation properties of the gel and their stability-enhancing mechanism were investigated. Dynamic light scattering (DLS), Cryo-SEM and viscosity change analyses were applied to polymer solutions before and after the addition of nanoparticles, as well as Cryo-SEM analysis was applied before and after the addition of nanoparticles. The results reveal that nanoparticles could improve the viscosity retention of polymer solutions, decrease the hydrodynamic radius of polymer chains, and reduce the heterogeneity of entanglement between polymer molecular chains, resulting in a more homogeneous distribution of polymers in solution and therefore a more uniform mesh structure of gel is formed, thus the thermal stability and water holding capacity of gels at high temperature and high salinity are improved.

Keywords: acrylamide; 2- acrylamido- 2- methylpropanesulfonic acid; water soluble phenolic resin; gel; plugging agent; nano-SiO₂; high temperature and high salinity