http://pmse.scu.edu.cn

非均相复合驱油体系界面性质的影响因素

姜祖明，陈晓彦，元福卿，曹小朋
（中国石油化工股份有限公司 胜利油田分公司勘探开发研究院，山东 东营 257015）

摘要：针对聚驱后油藏特点研发了黏弹性颗粒驱油剂(B-PPG)。文中研究了黏弹性颗粒驱油剂溶液与煤油间的界面张力和扩张流变性质，考察了盐度、二价离子和温度对体系界面张力及扩张流变参数的影响。结果表明，高浓度时，B-PPG通过烷基链的疏水作用形成了二维网络结构，提升了界面膜的强度，临界缔合浓度为1000 mg/L。NaCl压缩双电层，增大了B-PPG分子的界面吸附量，界面张力显著降低；同时，由于分子间静电相互作用减弱，扩张弹性急剧降低，而扩散交换的加快导致扩张黏性降低。二价阳离子的加入，造成界面分子排列的紧密程度有所降低，界面张力略有升高。二价阳离子还可以增强B-PPG形成的聚集体结构，导致扩张弹性略有增大。升高温度，加速了B-PPG分子的热运动，扩散交换过程变快，界面膜强度降低。

关键词：黏弹性颗粒驱油剂；盐度；二价离子；温度；界面张力；扩张流变容
中图分类号：TE357.46+1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-7555(2023)12-0097-06

聚合物驱是油田开发稳产增产最重要的技术手段之一，在国内外油田得到了广泛的应用[1~4]。但聚驱后油藏储层非均质性加剧，剩余油分布更加分散，常规方法已经无法满足生产实践的需要[5,6]。近年来，改性聚丙烯酰胺已成为研究热点[7~9]，其中黏弹性颗粒驱油剂(B-PPG)由于其独特的性能更是得以快速发展[10~14]。B-PPG是通过多官能团引发合成的高分子支化链与三维交联网络结构共存的聚丙烯酰胺[15]，其分子结构示意图如Fig.1所示。这种“软固体”凝胶颗粒以固体颗粒的形式悬浮于溶液中，具有较好的变形能力，运移过程中时堵时驱，可以有效调节地层的非均质性。同时，其又具有较好的耐温抗盐、耐老化能力。目前，B-PPG驱油剂已经在胜利油田、河南油田推广应用，增油降水效果明显[16~18]。

尽管B-PPG是作为驱油剂应用于油田现场，但主要改变的是水相性质。由于B-PPG分子中同时存在亲水的酰胺基和疏水的改性基团，它同时又具有界面活性，能在界面上吸附成膜。油水界面膜的性质在原油驱替和采出液处理等过程中起着关键的作用，而目前对B-PPG体系的界面性质研究较少。于是本文利用界面张力和界面扩张流变测试手段，考察了不同因素对B-PPG界面膜性质的影响，旨在对非均相复合驱油体系的设计有一定的参考价值。

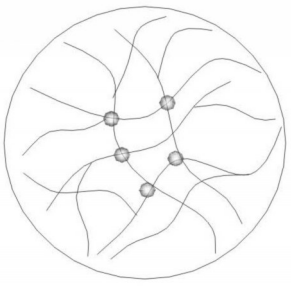


Fig. 1 Schematic structure of B-PPG

1 实验部分

1.1 主要原料

黏弹性颗粒驱油剂：由中国石化股份有限公司

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0228
收稿日期：2023-01-09
基金项目：泰山产业领军人才项目(tscx 202306048)；中国石化重点实验室课题(KL22004)
通讯联系人：姜祖明，主要从事三次采油、高分子材料合成研究，E-mail: jzmedi@163.com

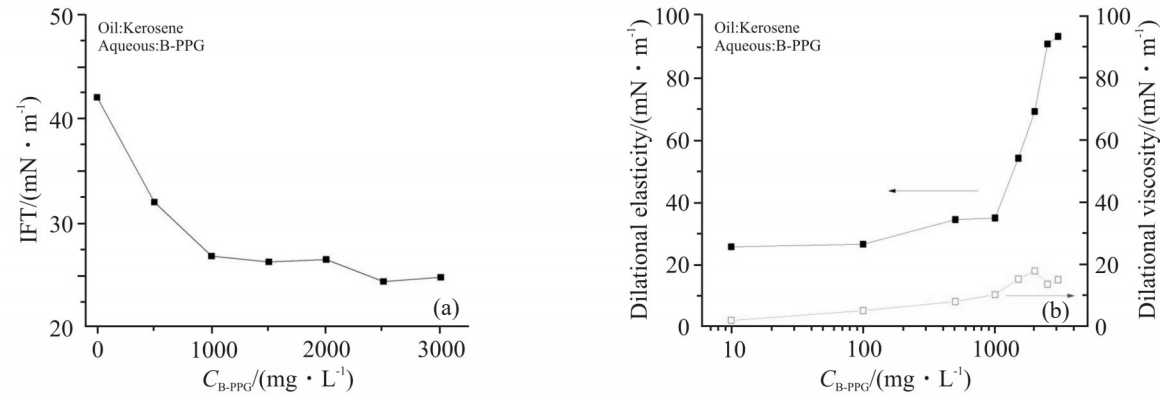


Fig. 2 Effect of concentration on the (a)interfacial tension and (b)dilational rheology properties of B-PPG solutions

胜利油田分公司勘探开发研究院提供，实验时需将其溶于蒸馏水中，搅拌、静置，充分溶胀后制得母液，再逐步稀释配得不同浓度的溶液；氯化钠、六水氯化镁、氯化钙：分析纯，北京化学试剂公司；航空煤油：北京欣环诚润滑油有限公司，经柱硅胶层析处理后用作油相，30 ℃时与去离子水的界面张力约为42 mN/m；二次蒸馏水：电阻率大于18.2 mΩ/cm。

1.2 测试与表征

采用德国Dataphysics公司的OCA20界面流变测试仪进行界面扩张流变实验，根据周期振荡的悬挂液滴的外形分析测定界面扩张流变参数。实验中界面面积扩张形变的振幅为10%，振荡频率为0.1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 B-PPG的界面张力及界面流变性质

B-PPG是部分支化、部分交联的聚丙烯酰胺[15]，其分子结构中既含有亲水基团丙烯酰胺，又含有疏水的烷基链，是一种高分子量的界面活性物质，能够在油水界面上自发地吸附成膜，降低界面张力。Fig.2为B-PPG浓度对煤油-水界面张力和界面扩张流变参数的影响。由Fig.2(a)可知，B-PPG溶液具有一定的界面活性，随着其浓度增大，界面张力逐渐降低，浓度高于1000 mg/L后，达到平台值，约为25为mN/m。由Fig.2(b)可以看出，浓度低于1000 mg/L时，B-PPG形成的界面膜强度较低，扩张弹性和扩张黏性随浓度缓慢增大。扩张弹性从约25 mN/m升高到35 mN/m，扩张黏性从约1 mN/m升高到10 mN/m；当B-PPG浓度大于1000 mg/L时，随着浓度的增大，界面膜的扩张弹性显著升高，浓度达到2000 mg/L时，扩张弹性高达90 mN/m；而扩张黏性变化不大，仅上升到约20 mN/m。

B-PPG从本质上而言，是一种具有独特结构的疏水改性聚丙烯酰胺。文献报道，疏水改性的纳米二氧化硅颗粒随浓度升高，可以通过颗粒间的疏水作用形成聚集体[19]。因此，当体相中B-PPG浓度升高至某一数值时，B-PPG分子间可通过疏水相互作用形成缔合结构，与疏水缔合聚合物类似，此浓度也可称为临界缔合浓度(Critical associating concentration，CAC)。与表面活性剂的临界胶束浓度类似，B-PPG的单体浓度在CAC后不再增大，多余的B-PPG分子形成聚集体，进而形成网络结构，达到大幅度增加体相黏度的效果。

结合Fig.2的实验结果，可以看出本文研究的B-PPG在蒸馏水中的CAC值为1000 mg/L。浓度高于CAC后，B-PPG单体浓度不变，界面吸附达到饱和，因此界面张力达到平台值。然而，界面膜结构则随体相浓度继续增大而发生转变：CAC之前，界面膜由单个B-PPG分子组成，膜强度较低；CAC后，随着体相中聚集体的形成，B-PPG在界面上也能通过烷基链的疏水作用形成分子间相互缠绕的复杂结构，这种二维网络状结构构成界面亚层，从而增大了界面膜的强度。由于这种网络结构以弹性为主，因此CAC后扩张黏性的增加幅度与CAC前相近。

2.2 氯化钠对B-PPG界面流变性质的影响

矿化度是影响化学驱配方效果的关键因素之一。B-PPG分子中的酰胺基团在水中可部分水解产生负电荷，因此，其界面性能也会受到矿化度的影响。1000 mg/L既是B-PPG的CAC，也是现场配方的使用浓度，因此，在此浓度下考察了矿化度对B-PPG界面膜性质的影响。不同浓度的NaCl对1000 mg/L B-PPG界面张力的影响见Fig.3。可以看出，

NaCl的加入可以明显降低B-PPG体系的界面张力。随着NaCl浓度的增加，界面张力下降程度放缓；当NaCl浓度高于0.5%时，界面张力不再变化。这是电解质压缩B-PPG界面膜的双电层，减弱了静电斥力，从而增大了B-PPG的吸附量造成的。

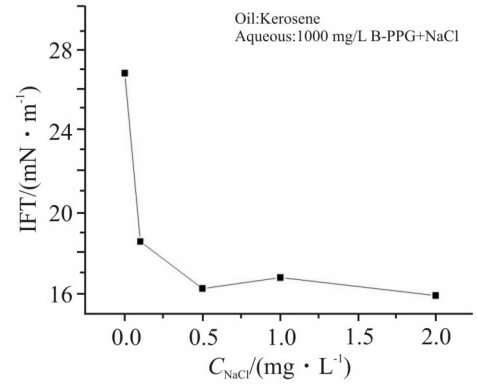


Fig. 3 Effect of NaCl concentration on the interfacial tension of 1000 mg/L B-PPG solutions

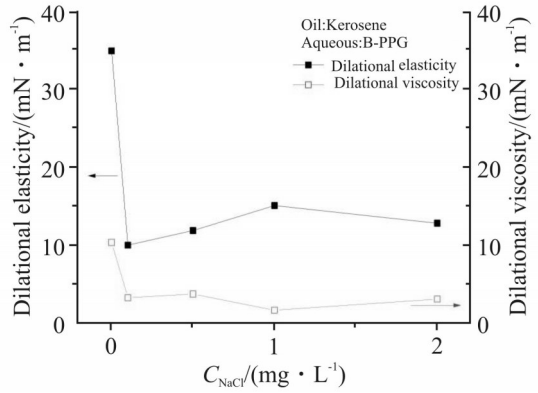


Fig. 4 Effect of NaCl concentration on the interfacial dilational rheology properties of 1000 mg/L B-PPG solutions

Fig.4为NaCl浓度对1000 mg/L的B-PPG溶液界面扩张参数的影响。由图可知，加入NaCl后，体系的界面扩张弹性和扩张黏性都明显下降，扩张弹性降低超过了20 mN/m，扩张黏性也由10 mN/m左右下降到了5 mN/m左右。

界面扩张弹性主要由B-PPG分子间的相互作用决定，加入0.1% NaCl后，分子间的静电相互作用明显减弱，弹性急剧降低；随着NaCl浓度进一步增大，弹性略有升高，这是由于电解质同时也能够促进界面膜的紧密排列造成的。不过，在上述2种趋势相反的影响因素中，电解质压缩双电层的机制居于主导地位。

界面扩张黏性由界面上及界面附近各种弛豫过程的特性决定，对于B-PPG界面膜，NaCl的加入减弱了分子中带电基团之间的斥力，导致分子流体动力学半径减小，扩散交换过程变快，弛豫过程对界面膜强度的贡献变弱，因此界面黏性降低。

2.3　二价离子对B-PPG界面流变性质的影响

油藏地层水中含有Ca^{2+}，Mg^{2+}等二价阳离子，作为反离子可与B-PPG吸附膜发生作用，可能有其独特的行为。固定水相总矿化度为0.5%，改变其中二价阳离子的含量，考察了Ca^{2+}和Mg^{2+}对B-PPG界面膜性质的影响。Fig.5所示为二价阳离子浓度对1000 mg/L B-PPG溶液界面张力的影响。从图中可以看出，随着电解质中二价阳离子浓度增大，界面张力均略有升高，其中Ca^{2+}的影响程度略高于Mg^{2+}。从阳离子半径考虑，Ca^{2+}> Mg^{2+}> Na^{+}，因此，用二价阳离子部分顶替一价阳离子，可能造成界面分子排列的紧密程度有所降低，界面张力略有升高。Ca^{2+}的半径更大，界面张力的升高趋势更明显。

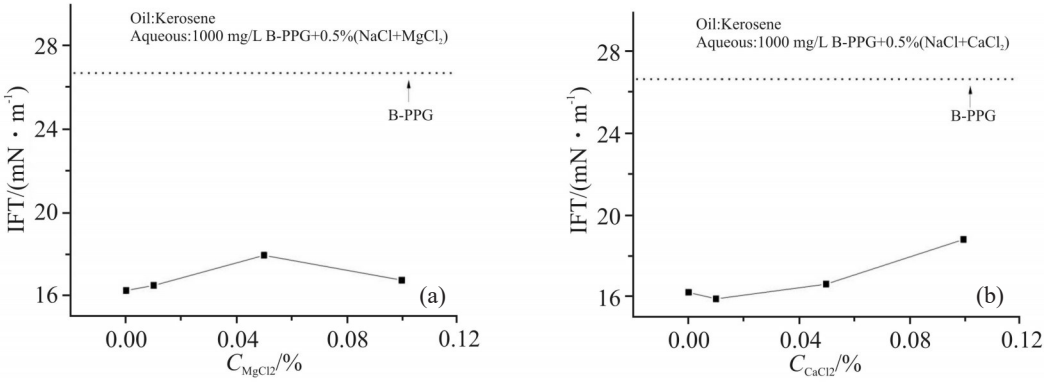


Fig. 5 Effect of divalent cation concentration on the interfacial tension of 1000 mg/L B-PPG solutions

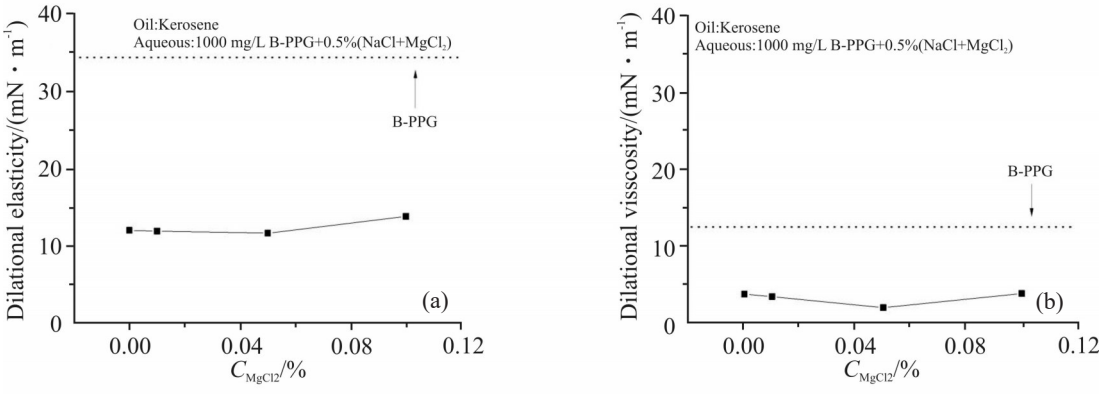


Fig. 6 Effect of Mg^{2+} concentration on the interfacial dilational rheology properties of 1000 mg/L B-PPG solutions

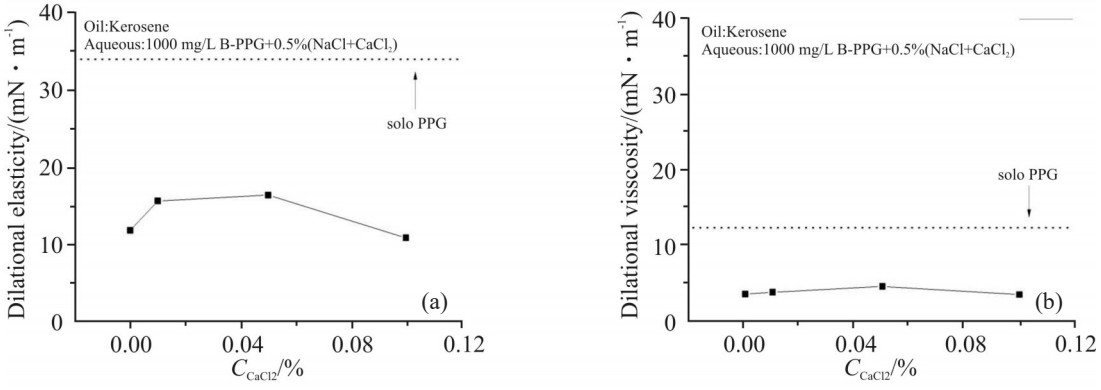


Fig. 7 Effect of Ca^{2+} concentration on the interfacial dilational rheology properties of 1000 mg/L B-PPG solutions

Mg^{2+}浓度对1000 mg/L B-PPG溶液界面扩张参数的影响见Fig.6。从图中可以看出，电解质中Mg^{2+}含量增大对界面扩张弹性和黏性的影响都较小，弹性从12 mN/m增大到14 mN/m。这说明尽管Mg^{2+}可能会造成界面膜排列的变化，但对B-PPG形成的聚集体结构影响不大。

Ca^{2+}浓度对1000 mg/L B-PPG溶液界面扩张参数的影响见Fig.7。从图中可以看出，电解质中Ca^{2+}含量增大对界面扩张黏性的影响较小；而扩张弹性则在低Ca^{2+}浓度条件下略有变化，从12 mN/m增大到17 mN/m。二价阳离子能够与2个负电荷发生静电吸引作用，因此，可作为“桥梁”，与不同B-PPG分子中的负电荷发生作用，增加聚集体结构的强度。Ca^{2+}比Mg^{2+}半径大，与不同B-PPG分子发生作用的几率也大，增大扩张弹性的幅度较大。

2.4 温度对B-PPG界面流变性质的影响

在油田开采过程中，油藏温度是必须考虑的要素之一。对于分子结构中含聚氧乙烯基团（EO）的表面活性剂，温度升高会破坏EO与水分子形成的氢键，增大表面活性剂的油溶性，对界面张力的影响较大。而对于离子型表面活性剂，温度对界面张力的影响较小。Fig.8示出了1000 mg/L B-PPG溶液在30 ℃和50 ℃时的动态界面张力。由图可见，在50 ℃时，体系的界面张力比30 ℃时降低了5 mN/m左右。B-PPG的水溶性很大程度来源于酰胺基团与水分子形成的氢键，因此，温度升高，B-PPG的油溶性增大，界面吸附量有所增加，界面张力明显降低。

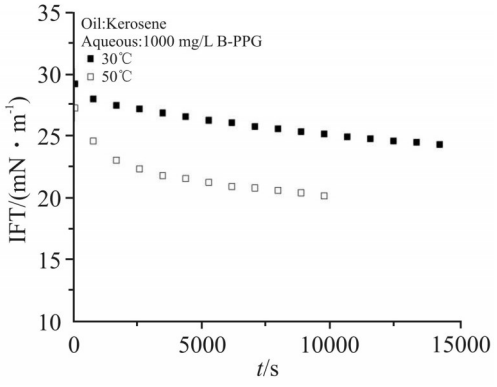


Fig. 8 Effect of temperature on the interfacial tension of 1000 mg/L B-PPG solutions

温度对1000 mg/L B-PPG溶液界面扩张弹性和

黏性的影响见Fig.9。实验结果表明，当温度从30 ℃升高到50 ℃时，界面扩张弹性和黏性均明显降低。随着温度升高，界面膜变得疏松，同时，B-PPG分子的热运动加剧，扩散交换过程变快，上述变化均会造成界面膜强度的降低，50 ℃时B-PPG界面膜的弹性和黏性不到30 ℃的1/2。

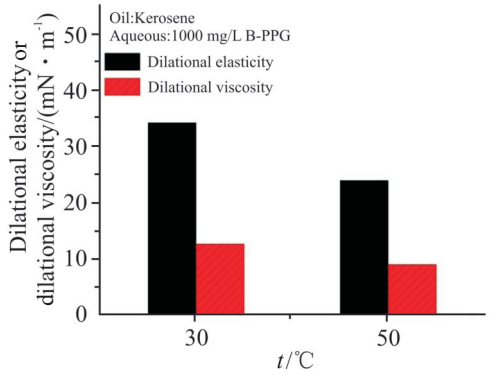


Fig. 9 Effect of temperature on the interfacial dilational rheology properties of 1000 mg/L B-PPG solutions

3 结论

本文通过界面流变方法研究了黏弹性颗粒驱油剂(B-PPG)形成的油水界面吸附膜的性质，发现浓度高于CAC时，B-PPG在界面上通过烷基链的疏水作用可形成二维网络状结构，从而增大了界面膜的强度。NaCl压缩B-PPG界面膜的双电层，减弱了静电斥力，明显降低了B-PPG体系的界面张力。同时，分子间静电相互作用的减弱导致B-PPG体系的扩张弹性明显下降；而扩散交换过程变快造成扩张黏性降低。二价阳离子作为“桥梁”与不同B-PPG分子中的负电荷发生作用，增加了聚集体结构的强度，造成扩张弹性略有增大。升高温度，加速了B-PPG分子的热运动，扩散交换过程变快，界面膜强度降低。本文深化了对油藏条件下B-PPG分子界面行为的认识，有助于非均相驱油体系的设计和优化。

参考文献：

[1] Zhong H, He Y, Zhao X, *et al*. Theoretical study on the micro-flow mechanism of polymer flooding in a double heterogeneous oil layer[J]. Energies, 2022, 15: 1-12.

[2] Palyanitsina A, Safiullina E, Byazrov R, *et al*. Environmentally safe technology to increase efficiency of high- viscosity oil production for the objects with advanced water cut[J]. Energies, 2022, 15:1-20.

[3] Ak A, Ab B, Ay C. A Review on advanced nanoparticles-induced polymer flooding for enhanced oil recovery[J]. Chemical Engineering Science, 2022,262: 117994-117998

[4] Presser D J, Cafaro V G, Cafaro D C. Optimal production strategies for the development of mature oil fields through polymer flooding[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021,60: 10235-10253.

[5] 姜颜波.孤岛油田中一区聚合物驱后油层的波及状况[J].油气地质与采收率, 2005, 12(1):66-67.
Jiang Y B. Sweep conditions of oil reservoirs after polymer flooding[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2005, 12(1):66-67.

[6] Luan H, Zhou Z, Xu C, *et al*. Study on the synergistic effects between petroleum sulfonate and a nonionic–anionic surfactant for enhanced oil recovery[J]. Energies, 2022, 15:1-12.

[7] 张海波,陈岚岚,杨艳平.聚丙烯酰胺的合成及应用研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(8):177-181.
Zhang H B, Chen L L, Yang Y P. Progress on synthesis and application of polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2016,32(8):177-181.

[8] 李依帆,苗家兵,高蕾.两性聚丙烯酰胺合成的研究进展[J].高分子材料科学与工程,2018,34(10):184-190.
Li Y F, Miao J B, Gao L. Research progress on synthesis of amphoteric polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018,34(10):184-190.

[9] Shamlooh M, Elaf R, Hussein I A, *et al*. Chitosan/polyacrylamide green gels for water control in high- temperature reservoirs[J]. Energy & Fuels, 2022,36: 3816-3824.

[10] Jiang Z, Su Z, Li V L, *et al*. Antiaging mechanism for partly crosslinked polyacrylamide in saline solution under high-temperature and high- salinity conditions[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2013, 52:113-126.

[11] 苏智青,姜祖明,黄光速.部分交联聚丙烯酰胺的合成机理[J].高分子材料科学与工程,2012,28(5):53-56.
Su Z Q, Jiang Z M, Huang G S. Mechanism of forming partially-crosslinked polyacrylamide[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012,28(5):53-56.

[12] Li J, Jiang Z, Wang Y, *et al*. Stability, seepage and displacement characteristics of heterogeneous branched- preformed particle gels for enhanced oil recovery[J]. RSC Advances, 2018, 8:4881-4889.

[13] Jiang Z, Huang G. Flow mechanism of partially cross- linked polyacrylamide in porous media[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2014, 35:1270-1277.

[14] 姜祖明.黏弹性颗粒驱油剂的制备与性能[J].塑料工业,2020,48(4):148-152.
Jiang Z M. Preparation and properties of branched preformed particle gel[J]. China Plastics Industry,2020,48(4):148-152.

[15] Sun H, Li Z, Cao X, *et al*. Oil displacement agent and process for

preparing the same: US, 9080096 B2 [P]. 2015-07-14.

[16] 侯健,吴德君,韦贝,等.非均相复合驱非连续相渗流特征及提高驱油效率机制[J].中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(5):128-135.
Hou J, Wu D J, Wei B. Percolation characteristics of discontinuous phase and mechanisms of improving oil displacement efficiency in heterogeneous composite flooding[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019,43(5):128-135.

[17] 曹绪龙. 非均相复合驱油体系设计与性能评价[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(1): 115-121.
Cao X L. Design and performance evaluation on the heterogeneous combination flooding system[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2013, 29(1): 115-121.

[18] 孙焕泉.聚合物驱后井网调整与非均相复合驱先导试验方案及矿场应用——以孤岛油田中一区Ng3单元为例[J].油气地质与采收率,2014,21(2):1-4.
Sun H Q. Application of pilot test for well pattern adjusting heterogeneous combination flooding after polymer flooding-case of Zhongyiqu Ng3 block, Gudao oilfield[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014,21(2):1-4.

[19] Zhang H, Zhou M, Guo Z, *et al*. Effect of hydrophobicity on the interfacial rheological behaviors of nanoparticles at decane-water interface[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 294:111618.

Influence Factors on Interfaical Properties of Heterogeneous Oil Displacement System

Zuming Jiang, Xiaoyan Chen, Fuqing Yuan, Xiaopeng Cao
(*Exploration and Development Research Institute of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015, China*)

ABSTRACT: In order to improve the recovery of reservoir after polymer flooding and screen the new chemical oil displacement agent, the interfacial tensions (IFTs) and dilational rheological properties of pre-crosslink gel particle solution against kerosene were studied. The effects of salinity, divalent cation and temperature on IFTs and dilational rheological properties were investigated. The results show that branched preformed particle gel (B-PPG) molecules can form a two-dimensional network through hydrophobic interactions between alkyl chains, which enhacnes the strength of interfacial film at high concentration. The critical aggregate concentration of B-PPG is1000 mg/L. NaCl compresses double electricity layer, resulting in an increase in the adsorption of B-PPG molecules and a consequent obvious decrease in IFTs. At the same time, the dilational elasticity decreases sharply due to the decreased electrostatic interaction among B-PPG molecules, while the dilational viscosity decrease attributes to the faster diffusion exchange. A slight increase in IFTs may be due to the looser packing of the interfacial molecules in addition of divalent cation. The divalent cation will enhance aggregation structure formed by B-PPG molecules, which cause a slight increase in dilational elasticity. A rise in temperature accelerates the thermal motion of B-PPG molecules and speeds up diffusion exchange, which resultes in lower interfacial film strength.

Keywords: branched preformed particle gel; salinity; divalent cation; temperature; interfacial tension; dilational rheology