

油田化学品与油品添加剂

# 表面活性剂-聚合物自组装酸化转向用聚合物的合成

全红平<sup>1,2</sup>, 申鹏<sup>1,2</sup>, 张磊<sup>3</sup>, 李兵<sup>4</sup>, 黄志宇<sup>1,2</sup>, 胡钰灵<sup>1,2</sup>

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500; 3. 塔里木油田公司哈得油气管理区, 新疆 库尔勒 841000; 4. 新疆油田公司吉庆油田作业区, 新疆 吉木萨尔 831700)

**摘要:** 以丙烯酰胺 (AM)、磺酸盐单体 (HSY)、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵 (DMAAC-18) 为功能性单体, 合成了一种表面活性剂-聚合物自组装酸化转向用聚合物 (AHD), 利用 FTIR 和 GPC 对 AHD 结构进行了表征。在质量分数为 20% 的盐酸中, 通过 AHD 与十八烷基三甲氯化铵 (STAC) 自组装形成非交联型聚合物转向酸溶液。在 90 °C 下, 当 AHD 添加量为 1.0%、STAC 添加量为 0.2% (均以质量分数为 20% 的盐酸质量为基准, 下同) 时, 非交联型聚合物转向酸溶液的黏度从 3 mPa·s (鲜酸, 即与碳酸钙反应前的转向酸溶液) 增加到 288 mPa·s (残酸 (即与碳酸钙完全反应后的转向酸溶液)), 鲜酸黏度低容易注入地层。当油添加量为 1.0% (以残酸质量为基准) 时, 可使残酸破胶后黏度 < 10 mPa·s, 保留了黏弹性表面活性剂型转向酸在遇油类物质时, 可以自动破胶利于返排的优点。通过 TEM 与 DLS 研究其转向机理发现, Ca<sup>2+</sup> 会促进表面活性剂-聚合物自组装体系形成更庞大的聚集体, 进而使转向酸得以转向。

**关键词:** 酸化; 聚合物; 表面活性剂; 转向酸; 自组装; 黏度; 油田化学品

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 07-1587-09

## Synthesis of polymer for surfactant-polymer self-assembly acidification

QUAN Hongping<sup>1,2</sup>, SHEN Peng<sup>1,2</sup>, ZHANG Lei<sup>3</sup>, LI Bing<sup>4</sup>, HUANG Zhiyu<sup>1,2</sup>, HU Yuling<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. Hadde Oil and Gas Management Area of Tarim Oilfield Company, Korla 841000, Xinjiang, China; 4. Jiqing Oilfield Operation Area of Xinjiang Oilfield Company, Jimsar 831700, Xinjiang, China)

**Abstract:** A polymer AHD for surfactant-polymer self-assembly acidification was synthesized from acrylamide (AM), sulfonate monomer (HSY) and octadecyl dimethyl allyl ammonium chloride (DMAAC-18), and characterized by FTIR and GPC. In 20% (mass fraction) hydrochloric acid, AHD and trimethylstearyl ammonium chloride (STAC) could form self-assembly acid system *via* self-assembly. The viscosity of this system, formed without crosslinking agent at 90 °C with addition amount of AHD and STAC 1.0% and 0.2% respectively (based on the total mass of hydrochloric acid with 20% mass fraction), was increased from 3 mPa·s (fresh acid, that is the acid solution before reacting with calcium carbonate) to 288 mPa·s. It was easier to inject fresh acid into the stratum because fresh acid had a lower viscosity in comparison to the non-crosslinked polymer steering acid. When the oil added was 1.0% [based on the mass of spent acid (that is the acid solution after reacting with calcium carbonate completely)], the spent acid after gel breaking showed a viscosity of less than 10 mPa·s, maintaining the advantage that viscoelastic surfactant steering acid could automatically break the gel and facilitate flowback when encountering oil substances. TEM and DLS analyses indicated that Ca<sup>2+</sup> promoted the development of bigger aggregates in the surfactant-polymer self-assembly system, which allowed the steering acid to be diverted.

**Key words:** acidification; polymers; surfactants; steering acid; self-assembly; viscosity; oil field chemicals

收稿日期: 2022-10-20; 定用日期: 2022-12-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220965

基金项目: 四川省科技计划项目 (2019YJ0315); 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金项目 (YQKF202001)

作者简介: 全红平 (1982—), 男, 教授, E-mail: quanhp2005@swpu.edu.cn.

酸化处理是一种用于提高碳酸盐岩储层产量的重要措施,能有效地形成有助于油和水渗流的通道<sup>[1-3]</sup>,恢复或提高储层的渗透率<sup>[4]</sup>。由于储层具有非均质性,注入的酸液先进入高渗透储层,绕过低渗透储层,加大了储层渗透率级差,造成酸化低效的问题<sup>[5-6]</sup>。因此,需要通过转向技术阻止酸液进入高渗透储层,使其直接进入低渗透储层<sup>[7-11]</sup>。

常见的化学转向酸有黏弹性表面活性剂(VES)转向酸、泡沫转向酸及交联聚合物转向酸等<sup>[12]</sup>。交联聚合物转向酸用交联剂为三价铁盐或四价钒盐,在高温下易产生沉淀,对地层造成损害<sup>[13-16]</sup>。泡沫转向酸工艺复杂,容易受到温度和渗透率的影响,而且对油溶性地层敏感<sup>[9]</sup>。VES转向酸存在成本高、不耐高温等问题<sup>[17]</sup>。研究人员<sup>[12,18]</sup>在聚合物中引入长链疏水基团,形成非交联型聚合物酸化转向剂,该转向剂具有加量低、增黏效果好等优点,但也存在鲜酸(未与碳酸钙反应的转向酸溶液,下同)黏度高、高温转向性能不佳以及长链烃类无法破胶等问题。

由于疏水缔合聚合物可以与表面活性剂作用,提升聚集体体系的内部结构,使所形成的聚集体体系更庞大,这将会提升转向剂的转向效果和高温转向能力<sup>[17]</sup>,同时由于表面活性剂的存在,在长链烃类存在下,聚集体易被破坏,进而易破胶。基于此,构建一种表面活性剂-聚合物自组装酸化转向体系,利用表面活性剂可以与非交联型聚合物酸化转向剂相结合形成混合聚集体的特点,可提升转向剂的转向效果和高温转向能力。

通过分子结构设计原理,基于VES型转向剂以及非交联型聚合物转向剂的特点,利用带有 $-SO_3^-$ 基团的磺酸盐单体(HSY)、疏水长链的十八烷基二甲基烯丙基氯化铵(DMAAC-18)和丙烯酰胺(AM)为单体聚合得到表面活性剂-聚合物自组装酸化转向用聚合物AHD。通过AHD与十八烷基三甲基氯化铵(STAC)自组装形成非交联型聚合物转向酸溶液(简称转向酸溶液),该转向酸溶液在酸岩反应过程中可随酸和 $Ca^{2+}$ 浓度的改变形成混合聚集体结构,达到转向目的。通过对上述转向酸溶液体系在90℃下的转向性能、破胶性能、耐温性能进行研究,初探其转向机理,并为表面活性剂-聚合物自组装转向酸体系转向机理与应用提供理论支持。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

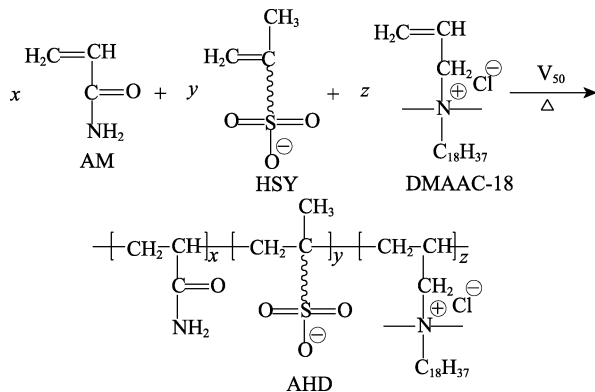
AM,分析纯,艾普瑞斯科技公司;DMAAC-18,工业品,江苏飞翔化工集团;HSY,分析纯,上海创赛科技有限公司;STAC(质量分数98%)、偶氮

二异丁基脒盐酸盐( $V_{50}$ ),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、溴化钾、无水 $CaCl_2$ 、无水氯化镁(分析纯)、盐酸(质量分数37%,工业级)、碳酸钙(粉末,工业级),成都市科龙化工试剂厂;实验用水为去离子水,自制。

WQF-520傅里叶变换红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司;ZNN-D6六速旋转黏度计,青岛同春石油仪器有限公司;BI-200SM型广角激光散射仪,美国布鲁克海文仪器公司;HT7820型低电压透射电子显微镜,日本日立公司;RID-20A型常温/高温凝胶色谱仪,日本岛津公司;哈克MARS III型旋转流变仪,德国赛默飞世尔科技公司。

### 1.2 合成

将18.01 g去离子水加入到三颈烧瓶中,再分别加入0.78 g AM(0.011 mol)、2.23 g HSY(0.008 mol)和2.98 g DMAAC-18(0.008 mol),充分搅拌溶解后用2 mol/L的NaOH溶液调节pH=7,然后将三颈烧瓶置于水浴锅中,待溶液温度升到45℃时,加入0.0360 g引发剂( $V_{50}$ ),反应5 h后取出,得到黏稠液体,用无水乙醇充分洗涤并剪碎3次,再放置在真空烘箱中,40℃下干燥24 h,所得固体颗粒为表面活性剂-聚合物自组装酸化转向用聚合物(AHD),其反应路线如下所示。



### 1.3 转向酸溶液的配制及转向性能评价方法

非交联型聚合物转向酸溶液的配制:在质量分数为20%的200 g盐酸中,加入一定量聚合物AHD与STAC,经过搅拌溶解后得到转向酸溶液。

转向性能评价:在90℃下,将不同添加量(分别为13.85、27.70、41.55、55.40 g)碳酸钙粉末加入到200 g转向酸溶液中,搅拌下反应至泡沫消失后(约7 h),得到不同酸岩反应程度的转向酸溶液,参考中国石油天然气行业标准SY/T 6214—1996《酸液稠化剂评价方法》,使用六速旋转黏度计测量其在 $170 s^{-1}$ 、90℃时的表观黏度,通过测定表观黏度评价转向酸的转向性能,残酸(与碳酸钙完全反应后的转向酸溶液,下同)表观黏度越高,说明转向酸

溶液的转向性能越好。

#### 1.4 红外光谱测定

用溴化钾压片法在傅里叶变换红外光谱仪上进行聚合物 AHD 的 FTIR 表征, 波数范围  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.5 相对分子质量测定

在常温/高温凝胶色谱仪上测定聚合物 AHD 的相对分子质量 (简称分子量), 流动相为水相。

#### 1.6 动态光散射测试

用广角激光散射仪对转向酸溶液中聚集体的流体力学半径 (RH) 进行测量, 以此探究酸岩反应过程中的转向机理及温敏性。先将仪器预热 30 min, 再将制备好的样品置于检测器中进行测试。测试条件为: 温度 30 和 60  $^{\circ}\text{C}$ , 散射光角度  $90^{\circ}$ , 测量时间 30 s。

#### 1.7 TEM 测试

在恒温 25  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度接近饱和的环境下, 取 10  $\mu\text{L}$  转向酸溶液滴在铜网上, 用质量分数 1% 磷钨染色制样并清洗, 制样后放置 1 h, 再用滤纸除去多余的溶液以保证样品的平整度, 加速电压为 80 kV。用透射电子显微镜观察含与不含  $\text{CaCl}_2$  的 AHD 添加量为 1.0%, STAC 添加量为 0.2% (以盐酸质量为基准, 下同) 残酸溶液微观形貌, 以探究其转向机理。

#### 1.8 黏弹性测试

在 90  $^{\circ}\text{C}$  下, 用旋转流变仪测试残酸的黏弹性, 测试频率为 0~14 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物合成条件优化

#### 2.1.1 单体物质的量比优化

单体物质的量比的大小会影响官能团所占比例以及官能团之间的相互作用, 从而影响转向酸的转向性能, 因此, 需要对单体物质的量比进行优选。固定单体含量为 25% (即单体质量占单体溶液总质量的百分数, 下同)、引发剂添加量为 0.5% (以单体总质量为基准, 下同)、反应温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 5 h、 $\text{pH}=7$ , 改变单体物质的量比合成聚合物, 同时按照 1.3 节配制转向酸溶液 (AHD 添加量为 1.0%, STAC 添加量为 0.2%, 添加量均以盐酸质量为基准, 下同) 测定其在  $170\text{ s}^{-1}$ 、90  $^{\circ}\text{C}$  时, 不同碳酸钙加量下的表观黏度, 结果如表 1 所示。

如表 1 所示, AM 和 DMAAC-18 用量直接影响残酸的表观黏度; 随着 AM 占比的增大, 残酸的表观黏度呈先增后降的趋势, AM 加量较低时, 聚合物相对分子质量 (分子量) 太小, 转向酸的转向能力很弱; 随着 AM 加量的增加, 聚合物分子量增大, 转向酸转向能力增强。但在 AM 占比增大到一定程度后, 转向酸的转向能力没有明显提升。DMAAC-18

作为疏水单体, 为聚合物提供疏水长链, 增强其疏水性, 有利于转向酸在酸岩反应过程中形成聚集体, 进而实现转向作用, 但 DMAAC-18 用量太高, 由于疏水基位阻较大的原因, 聚合反应难度增大, 从而影响残酸的表观黏度。HSY 主要影响聚合物的耐温性能及转向过程中酸液黏度, 随着 HSY 加量的增多, 虽然对残酸表观黏度的影响不大, 但是会使转向酸液增黏提前, 这是因为其与 STAC 作用的  $-\text{SO}_3^-$  增多, 促进了转向酸在酸岩反应过程中聚集体的形成。当  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18})=2.2 : 1.6 : 1.6$  时, 转向酸的鲜酸表观黏度为 3  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 较低, 残酸表观黏度为 258  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 转向效果最好, 后续以此配比合成聚合物。

表 1 单体物质的量比对转向酸表观黏度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) 的影响  
Table 1 Effect of monomer molar ratio on apparent viscosity ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) of steering acid

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18})$	碳酸钙添加量/g				
		0	13.85	27.70	41.55	55.40
1	1.6 : 1.0 : 2.0	3	3	6	12	111
2	1.8 : 1.0 : 2.0	3	3	6	18	183
3	2.0 : 1.0 : 2.0	3	3	6	27	201
4	2.2 : 1.0 : 2.0	3	6	18	30	216
5	2.4 : 1.0 : 2.0	3	3	9	12	195
6	2.6 : 1.0 : 2.0	3	3	6	18	186
7	2.2 : 1.2 : 2.0	3	3	12	15	222
8	2.2 : 1.4 : 2.0	3	3	9	51	237
9	2.2 : 1.6 : 2.0	3	3	12	96	237
10	2.2 : 1.8 : 2.0	3	3	9	69	204
11	2.2 : 2.0 : 2.0	3	6	12	72	207
12	2.2 : 2.2 : 2.0	3	6	15	81	207
13	2.2 : 1.6 : 1.2	3	6	18	93	231
14	2.2 : 1.6 : 1.4	3	6	15	84	237
15	2.2 : 1.6 : 1.6	3	6	15	108	258
16	2.2 : 1.6 : 1.8	3	3	12	75	195
17	2.2 : 1.6 : 2.2	3	3	6	57	171
18	2.2 : 1.6 : 2.4	3	3	9	61	162

#### 2.1.2 单体含量优化

单体含量影响聚合速率, 单体含量过小, 自由基和单体发生碰撞的概率较小, 单体不易聚合; 单体含量过大, 会发生暴聚, 导致聚合产物性能变差。因此, 需要对单体含量进行优化。固定  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18})=2.2 : 1.6 : 1.6$ 、引发剂加量为 0.5%、反应温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 5 h、反应  $\text{pH}$  为 7, 改变单体含量合成聚合物, 同时按照 1.3 节配制转向酸溶液测定其在  $170\text{ s}^{-1}$ 、90  $^{\circ}\text{C}$  时, 不同碳酸钙加量下的表观黏度, 结果见图 1。

由图 1 可知, 单体含量为 25% 时, 残酸黏度达到最大, 为 258  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。这是由于单体含量小于 25% 时, 随单体含量的升高, 分子碰撞几率增加, 但当单体含量过大时, 聚合反应链转移与链终止几率增

加,使聚合物提前发生链终止导致平均分子量降低,从而使转向酸溶液表观黏度下降<sup>[12]</sup>。所以,选择最佳单体含量为 25%。

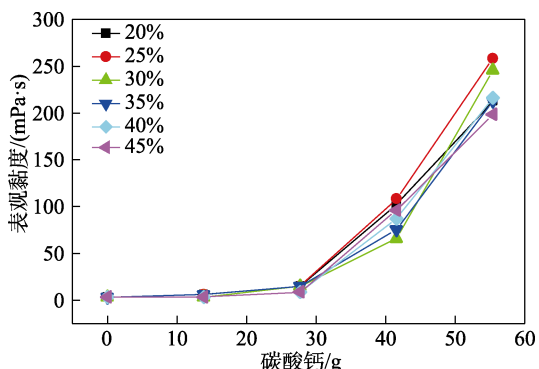


图 1 单体含量对转向酸转向性能的影响

Fig. 1 Effect of monomer content on steering ability of steering acid

2.1.3 引发剂添加量优化

引发剂加量与溶液中自由基数量和聚合物的聚合速率有关,聚合速率对最终产品的性能有显著影响,所以对引发剂加量进行讨论。固定  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h、反应 pH 为 7,改变引发剂加量合成聚合物,同时按照 1.3 节配制转向酸溶液测定其在 170 s<sup>-1</sup>、90 °C 时,不同碳酸钙加量下的表观黏度,结果见图 2。

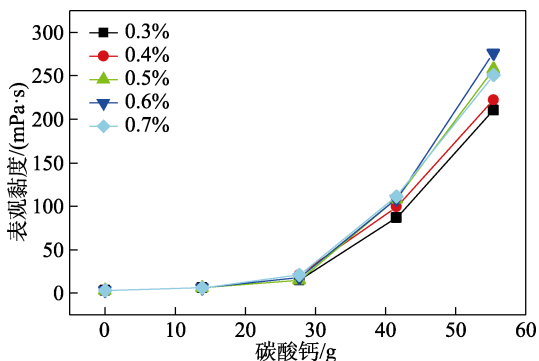


图 2 引发剂加量对转向酸转向性能的影响

Fig. 2 Effect of initiator addition amount on steering ability of steering acid

从图 2 中可以看出,在引发剂加量 ≤ 0.6% 时,残酸黏度随着引发剂加量的增大而增大。这是由于在引发剂加量 < 0.6% 时,由于引发剂加量过少,引发效率低,反应体系缺少聚合所需的自由基,分子链增长的程度受限,随着引发剂加量的增多,引发效率提升;当引发剂加量为 0.6% 时转向效果最好,残酸表观黏度最高,为 276 mPa·s;引发剂加量过多,自由基数目变得更多,分子链相互终止的几率增加,从而导致分子量减小,故选择引发剂最佳加量为 0.6%。

2.1.4 pH 优化

在自由基水溶液聚合反应中,反应 pH 会影响引发剂的分解效率,进而影响聚合物的结构和性质,所以对反应 pH 进行优化,从而确定最佳反应 pH。固定  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、引发剂加量为 0.6%、反应温度为 50 °C、反应时间为 5 h,改变 pH 合成聚合物,同时按照 1.3 节配制转向酸溶液测定其在 170 s<sup>-1</sup>、90 °C 时,不同碳酸钙加量下的表观黏度,结果见图 3。

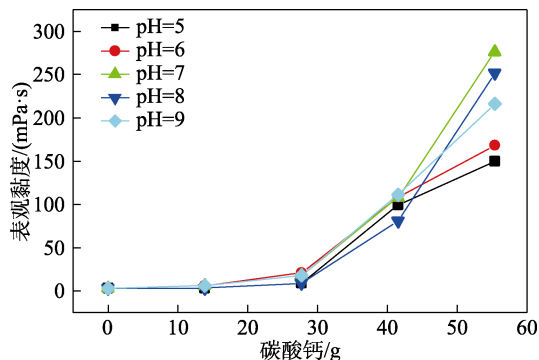


图 3 反应 pH 对转向酸转向性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on the steering ability of steering acid

从图 3 中可以看出,残酸表观黏度随着反应 pH 的升高先增大后降低,当 pH 为 7 时转向效果最好,这是因为 pH 过高或过低都会影响引发剂的引发效率,导致合成的聚合物效果不佳,故选择 pH=7 为最佳条件。

2.1.5 聚合反应温度优化

聚合反应温度对单体分子热运动与引发剂分解速率有很大影响,通过升高反应温度能够有效地促进分子的热运动,增加反应物分子间碰撞几率,所以对反应温度进行优化,从而确定最佳反应温度。固定  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、引发剂加量为 0.6%、反应时间为 5 h、反应 pH 为 7,改变反应温度合成聚合物,同时按照 1.3 节配制转向酸溶液测定其在 170 s<sup>-1</sup>、90 °C 时,不同碳酸钙加量下的表观黏度,结果见图 4。

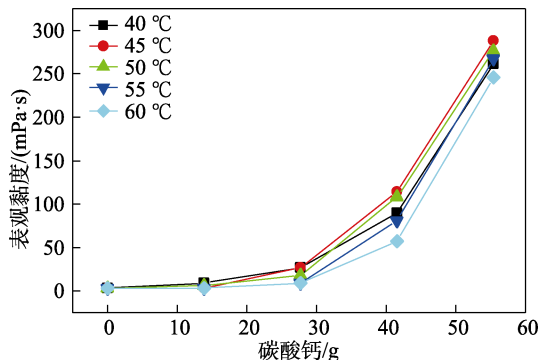


图 4 聚合反应温度对转向酸转向性能的影响

Fig. 4 Effect of polymerization reaction temperature on steering ability of steering acid

从图 4 中可以看到, 残酸黏度随着聚合反应温度的升高呈先升高后降低的趋势; 当聚合反应温度为 45 °C 时转向酸的转向效果最佳。这是因为, 引发剂需要一定的分解温度, 反应温度过低, 引发剂分解效率低, 使得聚合反应过程中自由基数量较少, 反应所得聚合物效果不理想; 反应温度过高, 聚合反应过快, 加快了链终止的速率, 使得残酸黏度降低。故选择 45 °C 为反应最佳温度。

2.1.6 聚合反应时间优化

聚合反应时间增加可以使单体得到更充分的反应, 聚合反应时间控制着聚合反应的程度, 由于反应需要一段时间才能完成, 当反应完成后继续延长反应时间会造成资源、能源无端浪费, 因此, 需要对反应时间进行讨论, 从而确定最佳反应时间。固定  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、引发剂加量为 0.6%、反应温度为 45 °C、反应 pH 为 7, 改变反应时间合成聚合物, 同时按照 1.3 节配制转向酸溶液测定其在 170 s<sup>-1</sup>、90 °C 时, 不同碳酸钙加量下的表观黏度, 结果见图 5。

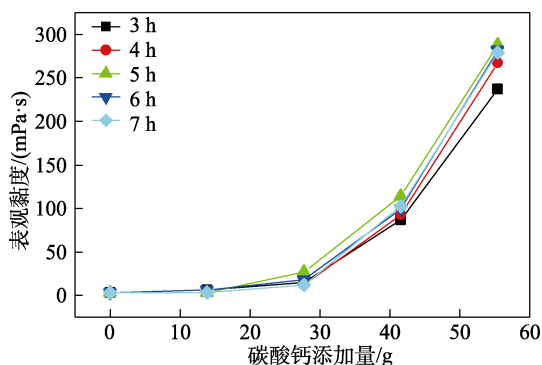


图 5 聚合反应时间对转向酸转向性能的影响  
Fig. 5 Effect of polymerization time on steering ability of steering acid

从图 5 中可以看出, 在聚合物聚合时间 < 5 h 时, 随着反应时间的增加残酸黏度逐渐增大; 在超过 5 h 后, 转向酸的转向能力趋于稳定, 因此, 确定 5 h 为最佳反应时间。

综上所述, 聚合物 AHD 的最佳制备条件为: 单体配比为  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、引发剂加量为 0.6%、反应 pH 为 7、聚合反应温度为 45 °C, 聚合反应时间为 5 h。在此条件下, 转向酸的鲜酸表观黏度为 3 mPa·s, 残酸表观黏度可达到 288 mPa·s。后续使用最佳聚合反应条件制备的 AHD 进行转向酸性性能考察。

2.2 AHD 的红外光谱分析

聚合物 AHD 的红外光谱图如图 6 所示。

如图 6 所示, 3449、3192 cm<sup>-1</sup> 为伯酰胺的 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 1668 cm<sup>-1</sup> 处是酰胺基团

C=O 键的伸缩振动吸收峰; 2930 和 2847 cm<sup>-1</sup> 处为甲基和亚甲基 C—H 键的特征峰; 1484 cm<sup>-1</sup> 处为—CH<sub>3</sub> 键的弯曲变形振动吸收峰; 1190 cm<sup>-1</sup> 处为—SO<sub>3</sub> 中 S=O 键的伸缩振动吸收峰; 1037、736 cm<sup>-1</sup> 处为—SO<sub>3</sub> 中 S—O 键的特征峰; 605 cm<sup>-1</sup> 处为 C—S 键的伸缩振动吸收峰。以上结果表明, 聚合物合成成功。

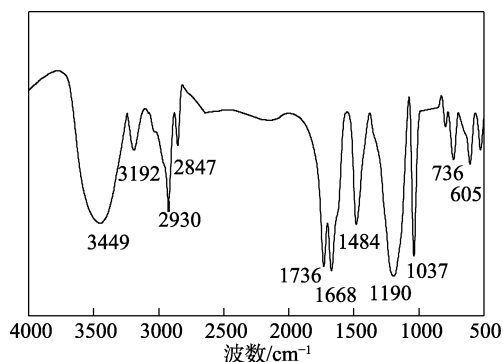


图 6 AHD 的 FTIR 谱图  
Fig. 6 FTIR spectrum of AHD

2.3 AHD 的 GPC 分析

聚合物的分子量及其分布会对转向性能产生影响, 采用凝胶色谱法测定 AHD 的数均分子量 ( $M_n$ )、重均分子量 ( $M_w$ ) 及其分布, 结果如图 7 与表 2 所示。

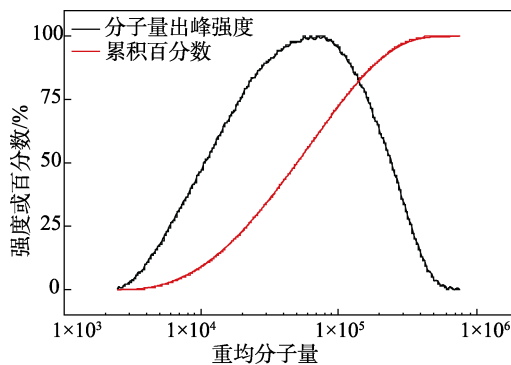


图 7 AHD 的分子量及其分布  
Fig. 7 Relative molecular mass and its distribution of AHD

表 2 AHD 的分子量及其分布数据  
Table 2 Relative molecular mass of AHD

$M_n$	$M_w$	PDI( $M_w/M_n$ )
26654	80368	3.015

由表 2 可见, 聚合物分子量较小, 分布系数较大。重均分子量为 80368, 分子量较小有利于聚合物快速溶解, 初始黏度低便于酸液的注入。

2.4 转向酸的转向性能评价

2.4.1 不同 AHD 与 STAC 质量比的影响

不同 AHD 与 STAC 质量比会影响转向酸在酸岩反应过程中形成聚集体的能力。按 1.3 节配制转向

酸, 固定 AHD 与 STAC 总加量为 1.2%, 改变 AHD 与 STAC 质量比, 在 90 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下转向酸溶液的表现黏度, 结果见图 8。

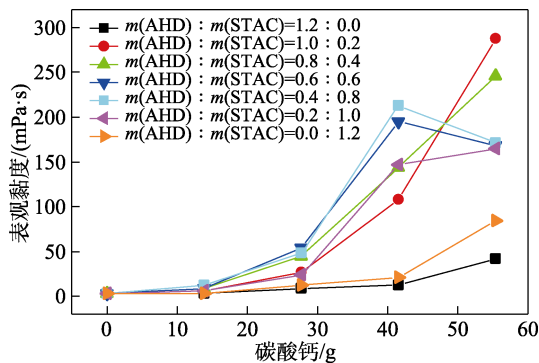


图 8 不同 AHD 与 STAC 质量比对转向性能的影响  
Fig. 8 Effect of different mass ratio of AHD to STAC on steering acid

从图 8 中可以看出, 只存在 AHD 或 STAC 时, 转向酸的转向能力都较弱, 这是因为, 只存在两者之一时, 无法形成表面活性剂-聚合物自组装体系, 不能形成庞大的聚集体体系进行明显转向。当碳酸钙加量为 55.40 g 时, 随着 AHD 添加量的降低, 残酸的表现黏度降低, 这是因为, 自组装体系疏水链含量减少, 疏水作用减弱, 导致自组装体系形成的聚集体变小, 同时随着酸岩反应的进一步进行, 产生更多的  $\text{Ca}^{2+}$ , 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度过大时, STAC 会受  $\text{Ca}^{2+}$  的影响形成球形胶束, 导致 AHD 与 STAC 的相互作用减弱, 也会使 AHD 与 STAC 自组装体系形成的聚集体变小, 宏观表现为黏度下降, 当  $m(\text{AHD}) : m(\text{STAC}) = 1.0 : 0.2$  时, 转向效果最好, 残酸黏度最大, 故后续实验选择该比例继续研究。

2.4.2 AHD 添加量的影响

固定 STAC 添加量为 0.2%, 将不同质量聚合物 AHD 溶解在 200 g 质量分数为 20% 盐酸中, 得到不同 AHD 添加量转向酸溶液, 在  $170 \text{ s}^{-1}$ 、90 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下 AHD 添加量为 1.0%、1.2%、1.5% 时转向酸溶液的表现黏度, 结果如图 9 所示。

如图 9 所示, 转向酸转向效果随 AHD 添加量的增加而提升, 这是因为, 酸液中可以与 STAC 静电结合的一  $\text{SO}_3^-$  含量增多, 而且聚合物的疏水链也增多, 增强了疏水链间的缔合作用, 提升了聚集体体系的内部结构, 使 AHD 与 STAC 自组装形成的聚集体更加庞大, 同时  $\text{Ca}^{2+}$  与一  $\text{SO}_3^-$  产生相互作用, 聚集体相互缠绕, 使得原有亲水基团之间的静电排斥作用减弱<sup>[19]</sup>, 表现为残酸黏度增大; 而且 AHD 添加量基本不会对鲜酸黏度产生影响, 这是因为, 亲水基团之间静电斥力使得其疏水基团之间以单分子的形

式聚集<sup>[20]</sup>, 使鲜酸黏度很小, 利于泵入地层。当 AHD 添加量为 1.0% 时, 鲜酸表现黏度为 3  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 残酸表现黏度最高可达 288  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 说明其具有良好的转向效果。

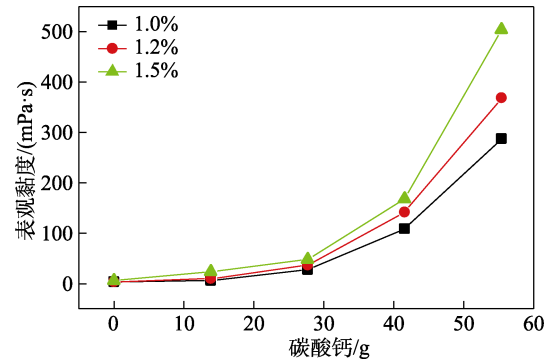


图 9 不同 AHD 添加量对转向性能的影响  
Fig. 9 Effect of different AHD addition amount on steering performance

2.4.3 不同温度的影响

在质量分数为 20% 盐酸中加入聚合物 AHD, 在  $170 \text{ s}^{-1}$ 、30、60、90 °C 测定不同碳酸钙加量下 AHD 添加量为 1.0%、STAC 添加量为 0.2% 时转向酸溶液的表现黏度, 结果如图 10 所示。

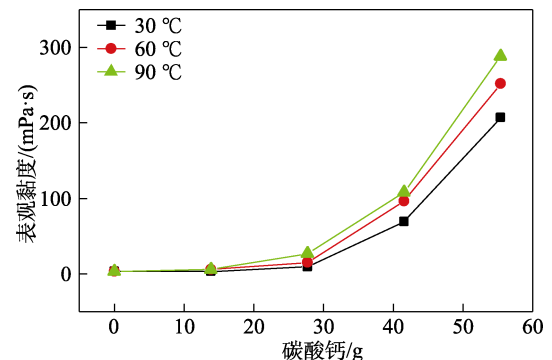


图 10 转向酸在不同温度下的转向性能  
Fig. 10 Steering performance of steering acid at different temperatures

如图 10 所示, 随着转向温度的升高, 转向酸的转向性能逐渐提升, 由 30 °C 时残酸表现黏度为 207  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  提升至 90 °C 的 288  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 可见其具有良好的耐温性能和一定的温敏性, 这是由于聚合物单体中 HSY 含有耐温性能良好的一  $\text{SO}_3^-$ , 这为聚合物提供了良好的耐温性, 而且随着转向温度的升高, 聚合物分子热运动加强, 聚合物分子链伸展程度加大, 同时使得更多原本包裹在聚合物长链内的一  $\text{SO}_3^-$  暴露出来, 与 STAC 形成自组装结构, 从而加大聚集体体积, 使残酸黏度随转向温度升高而增大。

2.4.4 残酸的黏弹性研究

在 90 °C 下, 将 AHD 添加量为 1.0%、STAC

添加量为 0.2% 时转向酸溶液反应至残酸, 测量残酸在 90 °C 下的黏弹性, 结果见图 11。

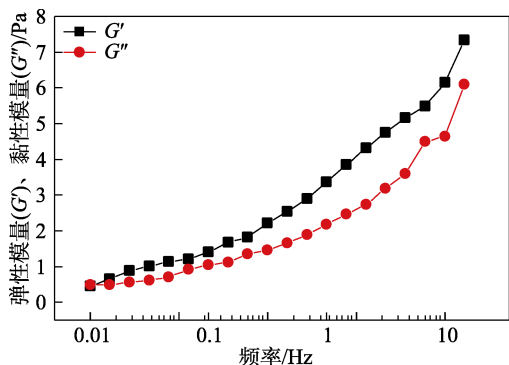


图 11 残酸黏弹性评价

Fig. 11 Viscoelastic evaluation of spent acid

由图 11 可知, 在 90 °C 下所得残酸在剪切频率范围内总是存在弹性模量 ( $G'$ ) 大于黏性模量 ( $G''$ ) 的现象, 因此, 残酸是以弹性占主导地位的黏弹性流体, 有利于残酸封堵高渗透区以达到转向的效果<sup>[21]</sup>。

2.4.5 残酸的降黏性研究

酸液在酸化施工后, 为了减轻对储层的伤害, 残酸需要及时返排<sup>[22]</sup>, 所以需要对残酸的破胶性能进行研究。分别讨论了水、原油、柴油、煤油以及白油 (液体石蜡) 对残酸破胶的影响。在 90 °C 下, 将 AHD 添加量为 1.0%、STAC 添加量为 0.2% 的转向酸溶液反应至残酸, 其表观黏度为 288 mPa·s, 然后在 90 °C 下, 加入不同体积的水 (残酸水溶液总体积为 120 mL), 或分别加入 1.0% (以残酸质量 (100 g) 为基准) 的原油、柴油、煤油以及白油 (液体石蜡), 利用转子快速搅拌, 最后利用旋转黏度计测定破胶后溶液的表观黏度, 破胶率按式 (1) 计算, 结果如图 12 和表 3 所示。

$$\eta / \% = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1} \times 100$$

式中:  $\eta$ —破胶率, %;  $\gamma_1$ —破胶前表观黏度, mPa·s;  $\gamma_2$ —破胶后表观黏度, mPa·s。

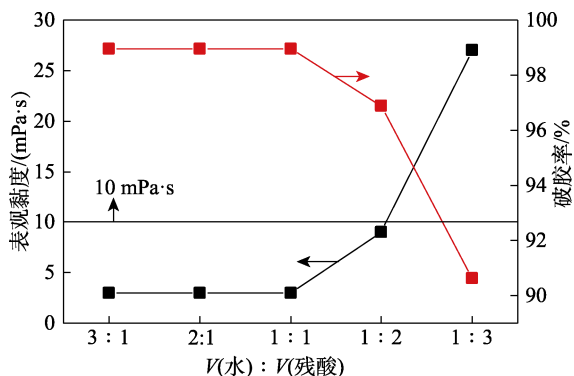


图 12 水含量对残酸破胶的影响

Fig. 12 Effect of water content on spent acid breaking

表 3 不同油对残酸破胶的影响  
Table 3 Effect of different oil on spent acid breaking

破胶剂	破胶后溶液表观黏度/(mPa·s)	破胶率/%
原油	6	97.9
柴油	6	97.9
煤油	9	96.9
白油 (液体石蜡)	6	97.9

由于转向酸中不含交联剂, 可用水来进行破胶降黏, 水能使其残酸破胶降黏。由图 12 可见, 随着水体积比的增大, 破胶后溶液的表观黏度降低, 直至水与残酸体积比为 1 : 1, 破胶后溶液的表观黏度降低至 3 mPa·s 后不再降低。当  $V(\text{水}) : V(\text{残酸})$  大于 1 : 2 时, 破胶后表观黏度 < 10 mPa·s, 满足返排要求。

由表 3 可知, 原油、柴油、煤油和白油 (液体石蜡) 也可使残酸破胶降黏, 破胶后溶液表观黏度均小于 10 mPa·s, 而且没有沉淀物产生, 有利于返排。

2.5 表面活性剂-聚合物自组装体系转向机理初探

2.5.1 TEM 分析

由 2.4.2 节可知,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_3$  产生相互作用, 使转向酸转向。为了观察  $\text{Ca}^{2+}$  促进聚集体的形成, 对含与不含  $\text{CaCl}_2$  的 1.0% AHD 与 0.2% STAC 残酸溶液进行 TEM 测试, 其中在室温 (30 °C) 下, 不含  $\text{CaCl}_2$  的残酸表观黏度为 6 mPa·s, 含  $\text{CaCl}_2$  的残酸表观黏度为 207 mPa·s, 结果见图 13。

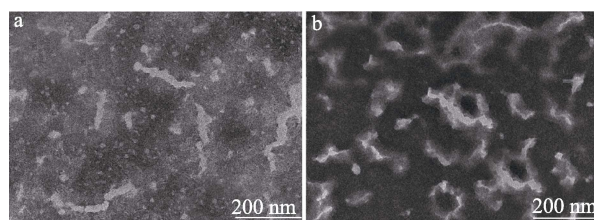


图 13 AHD 添加量为 1.0%、STAC 添加量为 0.2% 时, 不含 (a) 与含 (b)  $\text{CaCl}_2$  转向酸溶液的 TEM 图  
Fig. 13 TEM images of steering solution with an AHD content of 1.0% and STAC content of 0.2% without (a) and with (b)  $\text{CaCl}_2$

从图 13a 可以看出, 在无  $\text{CaCl}_2$  的 1.0% AHD 与 0.2% STAC 溶液中, 虽然也存在聚集体, 但以球状聚集体与棒状聚集体并存为主, 而且相对分散, 故而黏度很低; 而从图 13b 可以看出, 含  $\text{CaCl}_2$  的溶液有明显的相互缠绕的蠕虫状聚集体, 说明原本分散的聚集体受到  $\text{Ca}^{2+}$  的影响相互缠绕, 形成更加庞大的聚集体体系, 使转向酸得以转向。

2.5.2 Ca<sup>2+</sup>对转向酸转向性能的影响

由于酸岩反应会产生 CaCl<sub>2</sub>，为进一步了解 Ca<sup>2+</sup>对转向酸转向性能的影响，将不同质量的 CaCl<sub>2</sub>（以盐酸质量为基准）分别加入转向酸中，在 170 s<sup>-1</sup>、90 °C下，测定不同碳酸钙加量下 AHD 添加量为 1.0%、STAC 添加量为 0.2%时，引入不同加量 CaCl<sub>2</sub>的转向酸溶液的表观黏度，结果见图 14。

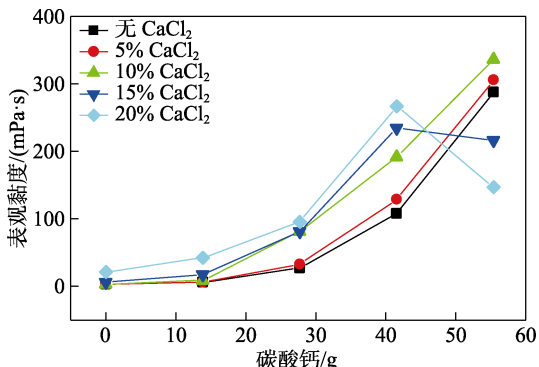


图 14 CaCl<sub>2</sub>加量对转向性能的影响  
Fig. 14 Effect of CaCl<sub>2</sub> addition amount on steering performance

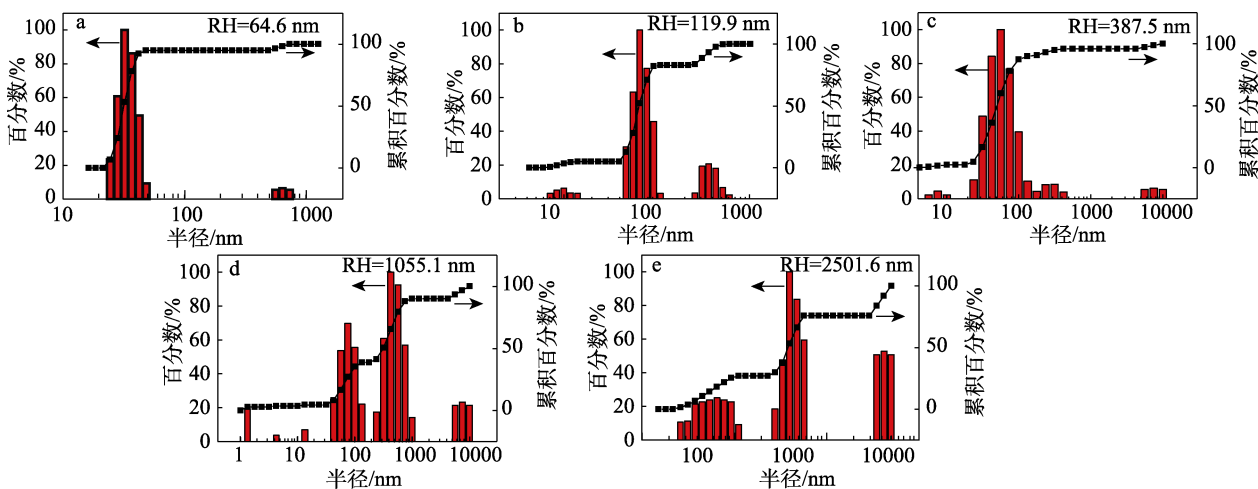
如图 14 所示，在碳酸钙加量为 41.55 g 时，随着提前加入 CaCl<sub>2</sub> 量的增多，转向酸溶液表观黏度逐渐升高，从未添加 CaCl<sub>2</sub> 的 108 mPa·s 增大到添加 20% CaCl<sub>2</sub> 的 267 mPa·s。这是因为，当加入 Ca<sup>2+</sup>浓度较低时，Ca<sup>2+</sup>会促进表面活性剂-聚合物自组装体系的疏水长链之间的缔合作用，而且 Ca<sup>2+</sup>与 AHD 的一 SO<sub>3</sub>相互作用使自组装体系形成了棒状聚集体，通过疏水链间的缔合作用相互缠绕形成体系更大的聚集

体，因此，随着酸岩反应的进行，Ca<sup>2+</sup>浓度增大，转向酸黏度增大<sup>[19]</sup>。当碳酸钙加量为 55.40 g 时，随着提前加入 CaCl<sub>2</sub> 量的增多，残酸黏度先增大后降低。这是因为，Ca<sup>2+</sup>浓度过大，聚集体之间相互排斥力增大<sup>[23]</sup>，STAC 会受 Ca<sup>2+</sup>的影响形成球形胶束，降低了与 AHD 的相互作用，同时溶液中游离的 Ca<sup>2+</sup>过多，会迫使聚集体解体<sup>[24]</sup>。但另一方面 Ca<sup>2+</sup>产生的静电屏蔽作用影响了 AHD 分子链的伸展，阻碍了自组装体系分子链的伸展，宏观上表现为转向酸黏度下降。

2.5.3 不同温度下转向酸的流体力学半径

由 2.4.3 节可知，转向酸转向效果随评价温度升高而增强，为了探究酸岩反应过程中酸液形成聚集体的情况及其温敏性，利用广角激光散射仪分别测定 30 和 60 °C下转向酸液与不同量碳酸钙反应完全后，表面活性剂-聚合物聚集体在酸液中流体力学半径的变化情况<sup>[25-26]</sup>，结果见图 15 和图 16。

从图 15 和图 16 可以看出，随着碳酸钙加量的不断增大，自组装聚集体在转向酸液中的流体力学半径逐渐增大。30 °C时，转向酸的流体力学半径（RH）从最初的 64.6 nm 增大到 2501.6 nm；60 °C时，转向酸的流体力学半径由最初的 70.9 nm 增大到 3947.4 nm。结果表明，随着酸岩反应的进行，增强了自组装聚集体在转向酸溶液中的内部结构，其流体力学半径增大，这与表观黏度变化趋势一致；60 °C下转向酸的流体力学半径整体都比 30 °C下的流体力学半径大，这与前面的黏度结果一致，说明该体系具有良好的抗温能力和温敏特点。

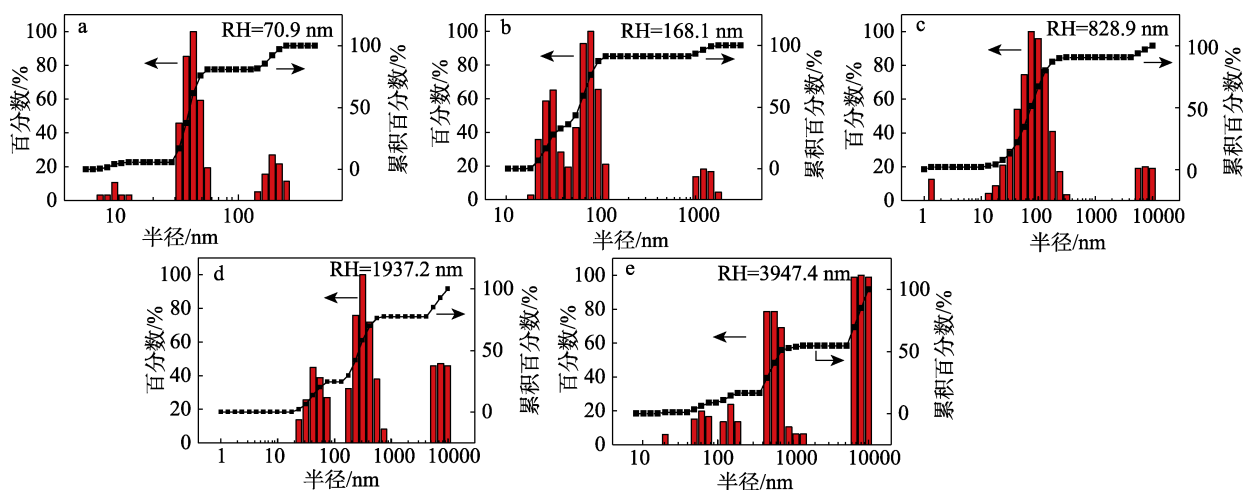


碳酸钙加量：a—0 g；b—13.85 g；c—27.70 g；d—41.55 g；e—55.40 g

图 15 30 °C下转向酸流体力学半径分布随碳酸钙加量的变化

Fig. 15 Change of RH distribution of steering acid with addition amount of CaCO<sub>3</sub> at 30 °C





碳酸钙加量: a—0 g; b—13.85 g; c—27.70 g; d—41.55 g; e—55.40 g

图 16 60 °C下转向酸流体力学半径分布随碳酸钙加量的变化

Fig. 16 Change of RH distribution of steering acid with addition amount of CaCO<sub>3</sub> at 60 °C

### 3 结论

(1) 表面活性剂-聚合物自组装酸化转向用聚合物合成条件为:  $n(\text{AM}) : n(\text{HSY}) : n(\text{DMAAC-18}) = 2.2 : 1.6 : 1.6$ 、单体含量为 25%、引发剂加量为 0.6%、反应 pH 为 7、聚合反应温度为 45 °C、聚合反应时间为 5 h。通过 FTIR 与 GPC 结果表明, 合成的聚合物与设计的分子结构一致。

(2) 在 90 °C 下, AHD 加量 1.0%、STAC 加量为 0.2% 的转向酸溶液表观黏度能从 3 mPa·s (鲜酸) 增加到 288 mPa·s (残酸), 具有较好的转向性能以及耐温性, 且转向酸残酸具有良好的破胶性能, 水及油等长链烃类物质均可使其破胶, 破胶后溶液的表观黏度 < 10 mPa·s, 满足返排要求, 利于返排, 减小对储层的伤害。

(3) 机理研究表明, 在酸岩反应过程中由于 CaCl<sub>2</sub> 的生成, Ca<sup>2+</sup> 会促进表面活性剂-聚合物自组装体系的疏水长链之间的缔合作用, 而且 Ca<sup>2+</sup> 与 AHD 的 -SO<sub>3</sub> 相互作用使自组装体系形成了棒状聚集体, 通过疏水链间的缔合作用相互缠绕形成体系更大的聚集体, 进而使转向酸得以转向。这为表面活性剂-聚合物自组装体系转向酸转向机理提供了理论支持。

#### 参考文献:

[1] CHEN D J (陈大钧), CHEN F (陈馥), LI J B (李建波), *et al.* Oil and gas field applied chemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2006.  
 [2] HE S H (何生厚), ZHANG Q (张琪). Oil and gas production engineering[M]. Beijing: China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2003.  
 [3] GUO J C (郭建春), CHEN C G (陈朝刚). Status of development of acidizing fluid systems[J]. Henan Petroleum (河南石油), 2004, 18(6): 40-42.

[4] BULGAKOVA G T, KHARISOV R Y, PESTRIKOV A V, *et al.* Experimental study of a viscoelastic surfactant-based *in situ* self-diverting acid system: Results and interpretation[J]. Energy & Fuels, 2013, 28(3): 1674-1685.  
 [5] QU Z Q (曲占庆), QU G Z (曲冠政), QI N (齐宁), *et al.* Research advances of viscoelastic surfactant based self-diverting acid system[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率), 2011, 18(5): 89-92.  
 [6] LIU M, ZHANG S, MOU J, *et al.* Diverting mechanism of viscoelastic surfactant-based self-diverting acid and its simulation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 105: 91-99.  
 [7] MAGEE J, BUIJSE M A, PONGRATZ R. Method for effective fluid diversion when performing a matrix acid stimulation in carbonate formations[C]//Middle East Oil Show and Conference, OnePetro, 1997.  
 [8] YI X Y (伊向艺). Research and application of acid fracturing technology of crosslinked acid fluid on carbonate reservoirs[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology (成都理工大学), 2006.  
 [9] YANG B (杨波). Action mechanism and application of viscoelastic surfactant in acid solution[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering (油气地面工程), 2009, 28(2): 28-30.  
 [10] LIU J (刘京), XU J H (徐建华), QIAO X W (乔焯威). Development and performance evaluation of clean self-steering acid[J]. Journal of Oil and Gas Technology (石油天然气学报), 2009, 3(31): 302-305.  
 [11] ZHAO Z Y (赵增迎), YANG X Y (杨贤友), ZHOU F J (周福建), *et al.* The present situation and the future of steering acidizing technique[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发), 2006, 25(2): 68-71.  
 [12] QUAN H P (全红平), JIANG S L (蒋思龙), MA Y (马英), *et al.* Research on a self-thickening and pH-responsive acidification polymer[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2020, 49(11): 1093-1099.  
 [13] DAVID A. The development and successful field use of viscoelastic surfactant-based diverting agents for acid stimulation[C]//International Symposium on Oilfield Chemistry, OnePetro, 2003.  
 [14] GUO Y J (郭拥军), LI J (李建). Viscoelastic surfactant solutions and their application prospect in oil field industry[J]. Detergent & Cosmetics (日用化学品科学), 1999, (4): 29-33.  
 [15] TAYLOR D, KUMAR P S, FU D, *et al.* Viscoelastic surfactant based self-diverting acid for enhanced stimulation in carbonate reservoirs[C]//SPE European Formation Damage Conference, OnePetro, 2003.  
 [16] ZHAO Z Y (赵增迎), YANG X Y (杨贤友), LIAN S J (连胜江), *et al.* Viscosity behavior of viscoelastic surfactant based self-diverting hydrochloric acid for carbonate reservoir stimulation[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2005, 22(4): 307-309, 295.

(下转第 1604 页)