

油田化学品与油品添加剂

非交联酸化自转向剂 ADDA 的合成及转向性能评价

全红平^{1,3}, 甄学乐^{1,3}, 严忠², 刘鹏飞², 申鹏^{1,3}

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 3. 油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要: 利用丙烯酰胺 (AM)、3-(*N,N*-二甲基氨基丙基)甲基丙烯酰胺 (DMAPMA)、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵 (DMAAC-18) 和 4-丙烯酰吗啉 (ACMO), 通过自由基水溶液聚合得到了一种初始黏度低, 并随着酸岩反应自动增稠的酸化自转向剂 ADDA。通过单因素实验得到 ADDA 的最佳合成条件为: 单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMAPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$, 引发剂含量(以单体总质量为基准,下同)为 0.5%, 单体含量(以单体溶液总质量为基准,下同)为 30%, 反应温度 55 °C, 反应时间 6 h, pH=7。利用 FTIR 和 ¹HNMR 对产物结构进行确证。在 90 °C 下, 1.3% (以 HCl 溶液总质量为基准,下同) ADDA 酸液黏度能从 ADDA 鲜酸的 6 mPa·s 增加到 126 mPa·s, 具有较好的转向性能。1.3% ADDA 残酸在 90 °C、170 s⁻¹ 下剪切 1 h 后, 其表观黏度为 70 mPa·s, 表明 ADDA 残酸具有较好的抗温性能。在 90 °C 下, 与不加入酸化外加剂的 1.3% ADDA 自转向酸相比, 加入铁离子稳定剂、助排剂和高温缓蚀剂的酸化外加剂后, 1.3% ADDA 自转向酸残酸表观黏度提高了 54 mPa·s, 表明 ADDA 配伍性良好。

关键词: 酸化; 自转向酸; 非交联; 酸岩反应; 疏水缔合聚合物; 油田化学品

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 05-1054-09

Synthesis and diverting performance evaluation of non-crosslinked acidification self-diverting agent ADDA

QUAN Hongping^{1,3}, ZHEN Xuele^{1,3}, YAN Zhong², LIU Pengfei², SHEN Peng^{1,3}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Experimental Testing Research Institute of PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, Xinjiang, China; 3. Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: An acidizing self-diverting agent ADDA with low viscosity and automatic thickening with acid rock reaction was obtained by free radical aqueous solution polymerization of acrylamide (AM), 3-(*N,N*-dimethylaminopropyl)methylacrylamide (DMAPMA), octadecyldimethylallylammonium chloride (DMAAC-18) and 4-acryloylmorpholine (ACMO). The optimal conditions for the synthesis of ADDA were obtained by single factor of experiment as follow: $n(\text{AM}) : n(\text{DMAPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$, initiator dosage (based on the total mass of monomers, the same below) of 0.5%, monomer content (based on the total mass of monomer solution, the same below) of 30%, reaction temperature of 55 °C, reaction time of 6 h and system pH of 7. The structure of product was characterized by FTIR and ¹HNMR. At 90 °C, the apparent viscosity of 1.3% (based on the total mass of HCl solution, the same below) ADDA acid viscosity increased from 6 mPa·s of ADDA fresh acid to 126 mPa·s, which had good diverting performance. The apparent viscosity of 1.3% ADDA spent acid was 70 mPa·s after shearing at 90 °C for 1 h at 170 s⁻¹, indicating that ADDA spent acid had good temperature resistance. At 90 °C, the apparent viscosity of 1.3% ADDA self-diverting acid of spent acid with iron ion stabilizer, drainage aid and high temperature corrosion inhibitor was increased by 54 mPa·s compared with that 1.3% ADDA without acidification admixture, indicating that ADDA processed good compatibility.

收稿日期: 2021-10-09; 定用日期: 2022-01-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211010

基金项目: 四川省科技计划资助 (2019YJ0315); 油气田应用化学四川省重点实验室开放基金(YQKF202001, YQKF201401)

作者简介: 全红平 (1982—), 男, 教授, E-mail: 59183228@qq.com。

Key words: acidification; self-diverting acid; non-crosslinking; acid rock reaction; hydrophobically associating polymer; oil field chemicals

在碳酸盐岩储层中, 酸化是提高油气井产量的重要方法^[1-3]。酸液在注入地层时, 会遵循阻力最小原则, 先进入渗透率较高的地层, 而绕过了渗透率较低的地层, 这会导致酸液在地层分布不均、酸化效果不理想等问题, 酸化转向技术是解决这一问题的重要方法。现存的酸化转向技术可分为机械转向和化学转向^[4-8], 机械转向技术因成本高、操作复杂等缺点, 应用受到限制^[9-13]。化学转向可分为颗粒转向、交联聚合物转向、泡沫转向和黏弹性表面活性剂转向^[14-15]。该类转向技术虽具有较好的转向效果, 但仍存在一定问题: 颗粒转向技术中, 油溶性颗粒转向剂的成本过高, 交联聚合物转向技术形成的交联体系不易破胶, 且金属交联剂在含硫井中易形成硫化物沉淀, 易对地层造成二次伤害; 泡沫转向技术受温度和地层渗透率等影响较大, 应用具有局限性; 黏弹性表面活性剂转向技术存在加量大、成本高、抗温性能不理想等问题。因此, 亟需开发其他酸化转向技术。

研究人员提出了一种非交联聚合物型自转向酸^[16-20], 该技术避免了交联剂对地层的伤害, 并且该自转向酸随着酸岩反应的进行自动增稠, 具有较好的转向效果, 但该自转向酸的鲜酸黏度普遍较高, 在 30 °C 下, 聚合物含量为 1.2% (以 HCl 溶液总质量为基准, 下同) 时, 其表观黏度高达 100 mPa·s^[16], 不利于泵入地层, 所以亟需开发一种初始黏度低的聚合物非交联型自转向剂。通过分子结构设计, 引入具有刚性大基团的 4-丙烯酰吗啉 (ACMO), 从而降低转向剂的相对分子质量, 降低其初始黏度, 同时 ACMO 的引入还能增加转向剂的抗温性能。

本文利用丙烯酰胺 (AM)、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵 (DMAAC-18)、3-(*N,N*-二甲氨基丙基) 甲基丙烯酰胺 (DMAPMA) 和 ACMO 合成了一种聚合物非交联型自转向剂 ADDA。通过单因素实验得到了 ADDA 的最佳合成条件, 研究了 ADDA 在常温和高温下的转向性能, 并研究酸化外加剂的加入对 ADDA 自转向剂的性能影响, 为 ADDA 自转向剂的实际应用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

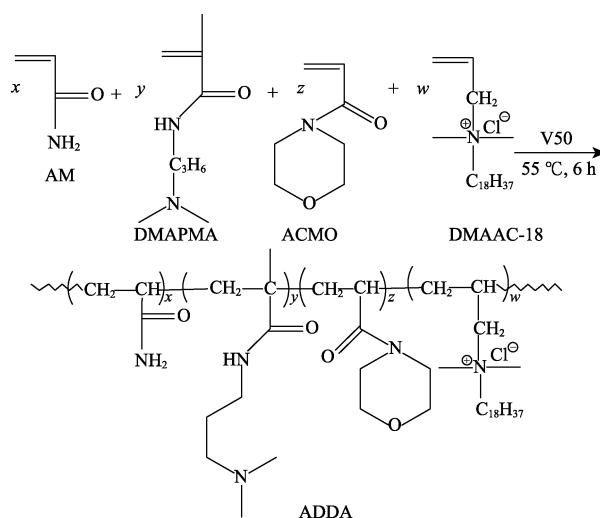
AM, AR, 艾普瑞斯科技公司; DMAAC-18 (质量分数 70%), 江苏飞翔化工集团; DMAPMA, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 2,2-偶氮二异丁基脒

二盐酸盐 (V50)、ACMO, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; HCl (质量分数 37%)、碳酸钙 (粉末)、溴化钾, AR, 成都市科龙化工试剂厂。

WQF-520 傅里叶变换红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器公司; Bruker Ascend 400 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker Engineering 有限公司; Quanta 450 环境扫描电子显微镜、HAAKE MARS60 高温高压流变仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; ZNN-D6 六速旋转黏度计, 青岛同春石油仪器有限公司。

1.2 合成

称取 10.9 g 去离子水于三颈瓶中, 向三颈瓶中依次加入 3.2 g AM (0.045 mol)、0.85 g DMAPMA (0.005 mol)、0.34 g DMAAC-18 (0.0009 mol) 与 0.71 g ACMO (0.005 mol), 当 4 种单体完全溶解后, 将 pH 调至 7, 然后将三颈瓶放置在 55 °C 的水浴锅中, 待三颈瓶内温度升至 55 °C 时, 将溶于 1 g 水的 0.0255 g V50 加入三颈瓶中, 并开始计时, 6 h 后得到透明凝胶状固体, 将上述固体剪碎, 用无水乙醇洗涤 5 次, 置于干燥箱中, 在 50 °C 下干燥 24 h 后得到的样品用粉碎机粉碎, 得到的粉末即为酸化自转向剂 ADDA, ADDA 的反应路线如下所示。



1.3 自转向酸溶液转向性能评价方法

将自转向剂 ADDA 溶于质量分数为 20% HCl 溶液中, 得到一定含量的 ADDA 转向酸溶液。向 ADDA 转向酸溶液中加入不同质量的碳酸钙粉末, 于设定温度下完全反应后, 得到不同酸岩反应程度的转向酸溶液, 将不同酸岩反应程度的转向酸溶液倒入六速旋转黏度计的样液杯中, 在 100 r/min 下, 测定转向酸液的表观黏度, 读数的 3 倍即可视为转向酸液在 170 s⁻¹ 下的表观黏度。

1.4 红外光谱分析

通过溴化钾压片法, 利用红外光谱仪分析产物结构。

1.5 核磁共振波谱分析

利用核磁共振波谱仪分析产物结构, 溶剂为重水, 内标为四甲基硅烷。

1.6 残酸的抗温性能测试

90 °C下, 在 200 g 质量分数为 20% HCl 溶液中加入一定质量 ADDA 配成 ADDA 含量为 1.3% (以 HCl 溶液总质量为基准, 下同) 的自转向酸液, 然后加入 55.04 g 碳酸钙粉末将其反应至残酸。利用高温高压流变仪研究 ADDA 自转向残酸以及加入铁离子稳定剂、助排剂和高温缓蚀剂的 ADDA 自转向残酸的抗温性能。

1.7 环境扫描电子显微镜测试

90 °C下, 将一定质量 ADDA 转向剂溶解在质

量分数为 20% HCl 溶液中, 得到 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸, 通过向酸液中加入一定质量的碳酸钙粉末, 待其反应完全后, 得到 ADDA 含量为 1.3% 的自转向残酸, 通过环境扫描电子显微镜在 -145 °C 下对残酸进行冷冻, 然后对待测样品进行扫描成像, 观察 ADDA 含量为 1.3% 时的残酸溶液的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 单体配比优化

固定反应温度为 60 °C、反应时间 6 h、单体含量为 25% (以单体溶液总质量为基准, 下同)、引发剂含量为 0.5%、pH=7, 改变单体配比, 合成自转向剂 ADDA, 实验方法同 1.2 节, 按 1.3 节所述性能评价方法, 在 30 °C下, 测定不同碳酸钙加量下 ADDA 含量为 1% 时自转向酸溶液的表观黏度, 结果如表 1 所示。

表 1 单体配比优化
Table 1 Monomer ratio optimization

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) :$ $n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO})$	酸液表观黏度/(mPa·s)				
		0 g CaCO ₃	13.76 g CaCO ₃	27.52 g CaCO ₃	41.28 g CaCO ₃	55.04 g CaCO ₃
1	88 : 5 : 1 : 6	18	27	48	75	183
2	90 : 4 : 1 : 5	21	30	90	183	324
3	84 : 7 : 1.2 : 7.8	15	18	27	63	150
4	88 : 6 : 1.4 : 4.6	21	36	69	252	357
5	92 : 3 : 1 : 4	18	24	48	105	321
6	91 : 5 : 1.4 : 2.6	30	39	69	210	318
7	89 : 7 : 1.2 : 2.8	15	24	39	69	210
8	90 : 5 : 1.6 : 3.4	30	33	90	330	390
9	85 : 10 : 1.6 : 3.4	15	21	42	96	294
10	84 : 10 : 1.4 : 4.6	27	33	72	210	393
11	88 : 7 : 1.6 : 4.1	30	36	57	189	402
12	86 : 9 : 1.6 : 4.1	12	18	27	60	207
13	90 : 5 : 1.8 : 3.2	12	21	36	93	240
14	90 : 5 : 2 : 3	9	18	27	126	363
15	90 : 10 : 1.8 : 10	15	24	39	147	399
16	80 : 15 : 1.8 : 10	21	24	48	105	246
17	90 : 20 : 1.8 : 15	12	21	30	75	153
18	100 : 20 : 1.8 : 20	18	27	48	141	264
19	100 : 10 : 1.8 : 10	21	27	63	171	309
20	120 : 10 : 1.8 : 10	18	27	45	186	306

如表 1 所示, 聚合物溶液达到的最高黏度与 DMAPMA 和 DMAAC-18 的比例密切相关, DMAPMA 上可质子化 N 基团在不同酸岩反应过程中可使聚合物具有不同的电荷密度, 合理比例的 DMAPMA 可使聚合物更加舒展, 有利于聚合物发生分子间缔合, DMAAC-18 作为疏水单体, 有利于聚合物分子间缔合, 然而当疏水基团含量太高时, 位阻较大, 聚合反应难度增加, 从而影响溶液黏度。当 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 :$

1.8 : 10 时, 自转向酸的鲜酸黏度较低, 残酸黏度较高, 转向效果最好, 所以单体配比优选为 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$ 。

2.2 引发剂含量优化

固定单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$, 其他反应条件同 2.1 节, 改变引发剂含量, 合成自转向剂 ADDA, 实验方法同 1.2 节, 按 1.3 节性能评价

方法, 在 30 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下 ADDA 含量为 1% 时自转向酸溶液的表观黏度, 结果如图 1 所示。

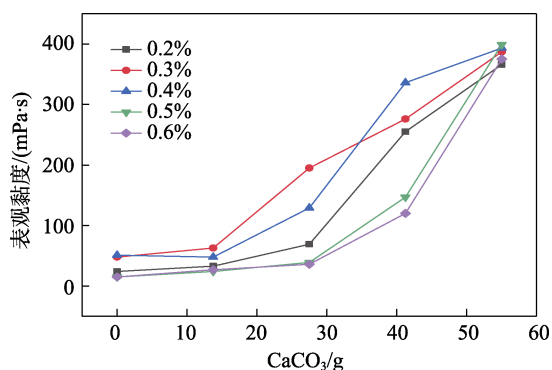


图 1 引发剂含量优化

Fig. 1 Optimization of initiator content

如图 1 所示, 当引发剂加量较小时, 产生的自由基较少, 反应不易进行, 当引发剂加量较大时, 产生的自由基较多, 活性中心增多, 容易发生链终止。当引发剂含量为 0.5% 时, ADDA 自转向酸残酸黏度最低, 残酸黏度最高, 转向效果最明显, 所以优选 0.5% 为最优引发剂含量。

2.3 反应温度优化

固定单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$ 、引发剂含量 0.5%, 其他反应条件同 2.1 节, 改变反应温度, 合成自转向剂 ADDA, 实验方法同 1.2 节。将 ADDA 含量为 1% 时的酸液按 1.3 节性能评价方法, 在 30 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下 ADDA 含量为 1% 自转向酸溶液的表观黏度, 结果如图 2 所示。

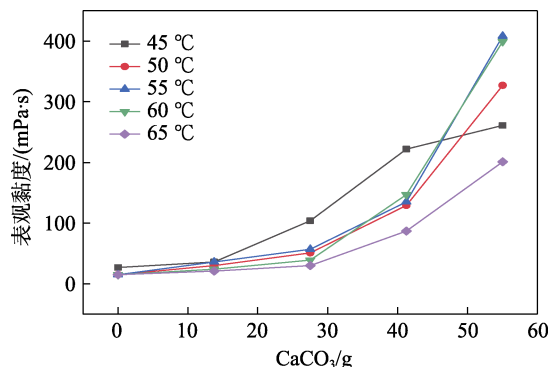


图 2 反应温度优化

Fig. 2 Optimization of reaction temperature

如图 2 所示, 当反应温度为 55 °C 时, ADDA 自转向酸残酸黏度最高, 转向效果最明显, 并且当反应温度为 55 和 60 °C 时, ADDA 自转向酸溶液的转向性能相当。从能源消耗出发, 确定 55 °C 为最优反应温度。

2.4 反应时间优化

固定单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$ 、引发剂含量 0.5%、反应温度 55 °C, 其他反应条件同 2.1 节, 改变反应时间, 合成自转向剂 ADDA, 实验方法同 1.2 节, 按 1.3 节自转向酸溶液转向性能评价方法, 在 30 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下 ADDA 含量为 1% 自转向酸溶液的表观黏度, 结果如图 3 所示。

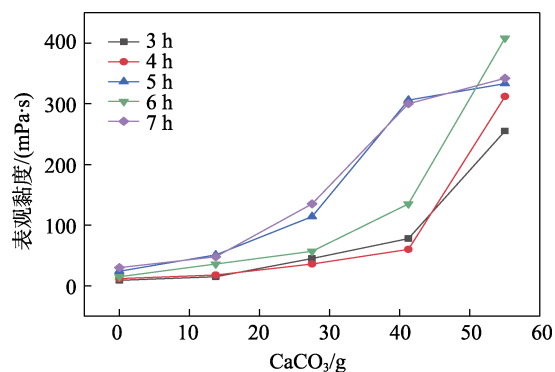


图 3 反应时间优化

Fig. 3 Optimization of reaction time

如图 3 所示, 当反应时间为 6 h 时, ADDA 自转向酸溶液的残酸黏度最高, 表明当反应时间为 6 h 时, 聚合反应基本完成, 再增加反应时间对转向剂的转向性能影响不大。因此, 确定 6 h 为最佳反应时间。

2.5 单体含量优化

固定单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$ 、引发剂含量 0.5%、反应温度 55 °C、反应时间 6 h、pH=7, 改变单体含量合成自转向剂 ADDA, 实验方法同 1.2 节。按 1.3 节性能评价方法, 在 30 °C 下, 测定不同碳酸钙加量下 ADDA 含量为 1% 自转向酸溶液的表观黏度, 结果如图 4 所示。

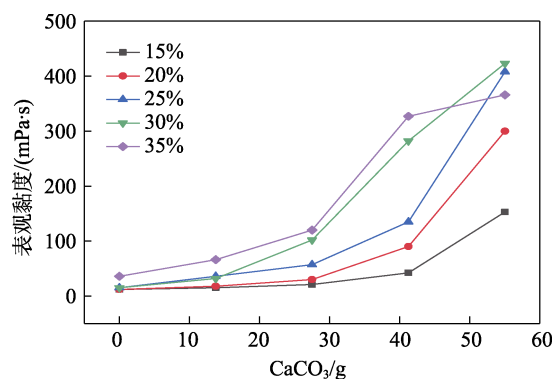


图 4 单体含量优化

Fig. 4 Optimization of monomer content

如图 4 所示, 当单体含量为 30% 时, ADDA 自转向酸残酸的表现黏度最高, 所以优选 30% 为最佳单体含量。

综上, 最优合成条件为: 单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMAPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$, 引发剂含量 0.5%, 单体含量 30%, 反应温度 55 °C, 反应时间 6 h, pH=7。下文中用到的 ADDA 均是在最优条件下制得。

2.6 红外光谱分析

自转向剂 ADDA 的红外光谱图如图 5 所示。

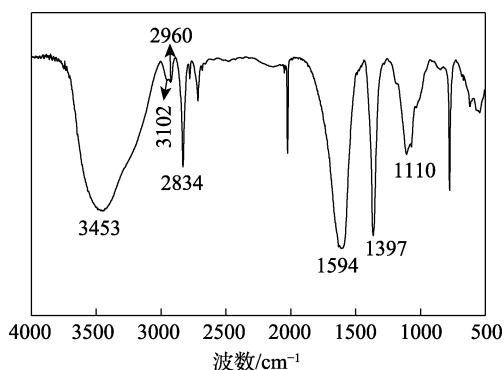


图 5 自转向剂 ADDA 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectrum of self-diverting agent ADDA

由图 5 可知, 3453 和 3102 cm^{-1} 处为 AM 上 N—H 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 2960 和 2834 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1594 cm^{-1} 处是 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1397 cm^{-1} 处为 C—N 的弯曲振动吸收峰, 1110 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, 在 1690~1500 cm^{-1} 没有观察到 C=C 的伸缩振动峰, 表明聚合物 ADDA 已成功合成。

2.7 核磁共振波谱分析

自转向剂 ADDA 的 ^1H NMR 谱图如图 6 所示。

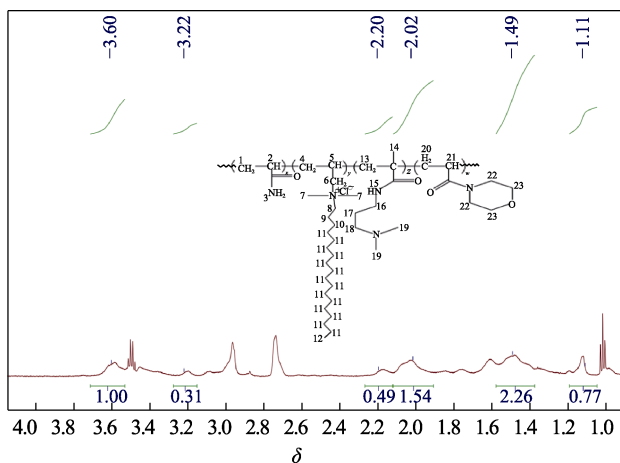


图 6 自转向剂 ADDA 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 6 ^1H NMR spectrum of self-diverting agent ADDA

如图 6 所示, ADDA 中不同氢的化学位移归属如下: $\delta = 1.49$ (1、4、9、13, —CH₂—, —CH₂—, —CH₂—, —CH₂—), $\delta = 2.02$ (2、5, —CH—, —CH—), $\delta = 1.11$ [11, —(CH₂)₁₄—], $\delta = 2.20$ (18, N—CH₂—), $\delta = 3.22$ (19, —N—CH₃), $\delta = 3.60$ (22,23, —N—CH₂—, —O—CH₂—)。综上可知, ^1H NMR 谱分析结果与自转向剂 ADDA 分子设计结构一致。

2.8 酸化自转向剂的转向性能评价

2.8.1 不同 ADDA 含量自转向酸的转向性能研究

在质量分数为 20% HCl 溶液中加入自转向剂 ADDA, 得到不同含量 ADDA 自转向酸溶液, 分别将 ADDA 自转向酸液在 30 °C 下按 1.3 节转向性能评价方法, 测定其在加入不同质量的碳酸钙后 ADDA 酸液的表现黏度, 得到不同 ADDA 含量酸液的转向性能数据, 结果如图 7 所示。

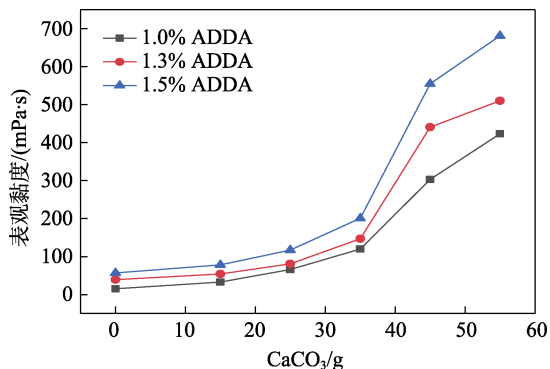


图 7 不同 ADDA 含量酸液在 30 °C 下的转向性能
Fig. 7 Diverging performance of ADDA acid solutions with different contents at 30 °C

如图 7 所示, 不同 ADDA 含量酸液的表现黏度均随着碳酸钙加量的增加而增加。这是因为在酸岩反应过程中, 酸液中的 CaCl₂ 逐渐增加, 不断增强 ADDA 疏水链的疏水缔合作用, 从而宏观上表现为表现黏度的持续增加^[21]。自转向剂 ADDA 的含量越高, 其初始黏度越高, 相同质量碳酸钙与其反应后所表现出的表现黏度也越大, 表明 ADDA 酸液具有良好的转向性能。ADDA 酸液含量为 1.3% 时, 与 55.04 g 碳酸钙完全反应后, 其残酸黏度可达 510 mPa·s, 表现出较高的表现黏度, 具备较好的转向能力。

为了考察 ADDA 酸液在高温下是否仍然具有转向性, 测试了不同 ADDA 含量酸液在 90 °C 下的转向性能, 结果如图 8 所示。

如图 8 所示, 不同 ADDA 含量酸液在 90 °C 下仍具有较好的转向性能, ADDA 酸液含量为 1.3% 的酸液与 55.04 g 碳酸钙完全反应后, 其残酸黏度可从

6 mPa·s 升至 126 mPa·s, 表现出较高的黏度, 具备高温转向能力。

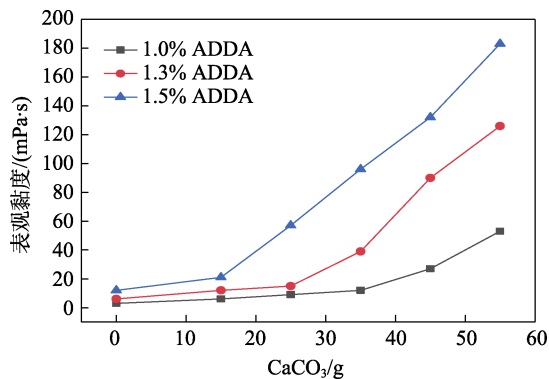


图 8 不同 ADDA 含量酸液在 90 °C 下的转向性能

Fig. 8 Diverting performance of ADDA acid solution with different contents at 90 °C

2.8.2 ADDA 酸液抗盐性能

为了研究 ADDA 酸液在水质矿化度较高地层下的转向性能, 在 90 °C 下, 将不同量氯化钠 (以 HCl 总质量为基准, 下同) 分别加入到 ADDA 含量为 1.3% 的酸液中, 然后根据 1.3 节所述转向性能评价方法, 研究不同加量氯化钠对 ADDA 酸液转向性能的影响, 结果如图 9 所示。

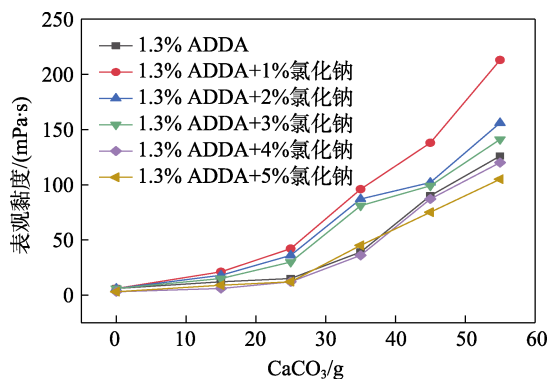


图 9 氯化钠用量对 ADDA 酸液转向性能的影响

Fig. 9 Effect of sodium chloride dosage on ADDA acid diverting performance

如图 9 所示, 含氯化钠的酸液与不含氯化钠的酸液表观黏度均随着酸岩反应的进行而增大, 表明氯化钠的加入不会影响 ADDA 酸液的增稠性能。由图 9 可知, 当氯化钠加量小于 3% 时, 酸液的表观黏度比不加氯化钠的酸液表观黏度高, 这表明一定加量的氯化钠有利于 ADDA 转向性能的提升。当氯化钠加量大于 3% 时, ADDA 残酸的表观黏度小于未加入氯化钠酸液的表观黏度。当氯化钠加量为 5% 时, 其残酸表观黏度比未加入氯化钠的酸液残酸黏度低 21 mPa·s, 这表明过量氯化钠的加入对 ADDA 转向性能影响不大, 且 ADDA 酸液具有较好的抗盐

性能。

2.8.3 ADDA 残酸抗温性能研究

自转向酸的流变性能是决定自转向剂能否转向以及转向效果的重要参数, 通过前期研究发现, 该自转向酸随着酸岩反应的进行自动增稠, 当反应至残酸时, 其表观黏度最大, 因此在流变性能研究中, 主要研究该自转向酸残酸时的相关流变性能。研究流变性能所用残酸是利用 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸液在 90 °C 下反应得到的, 该 1.3% 自转向酸液中, HCl 质量分数为 20%。

利用流变仪研究 90 °C 下, ADDA 自转向酸残酸的抗温能力, 剪切速率 170 s^{-1} , 剪切时间 1 h, 结果如图 10 所示。

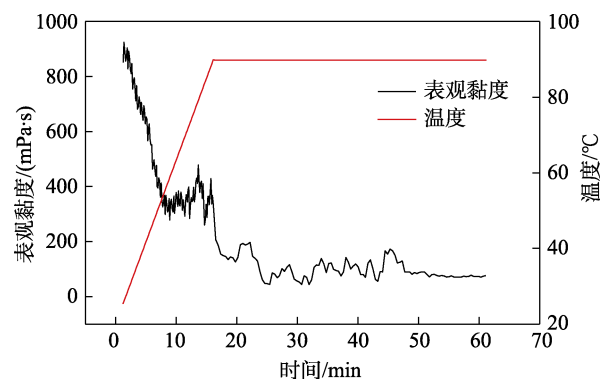


图 10 ADDA 自转向残酸在 90 °C 下的抗温性能评价

Fig. 10 Evaluation of temperature resistance of ADDA self-diverting spent acid at 90 °C

如图 10 所示, 当温度从室温升到 90 °C 的过程中, ADDA 自转向残酸的表观黏度先下降, 后有略微升高, 然后又下降, 最后趋于平稳, 1.3% ADDA 残酸的表观黏度最终稳定在 70 mPa·s, 表现出较好的耐温性。1.3% ADDA 残酸在 40~50 °C 之间, 表观黏度略有增加, 这可以解释为, 随着温度升高, ADDA 分子间疏水链的热运动加剧, 从而形成更复杂的网络结构, 所以表观黏度增大, 随着温度的进一步升高, 由疏水缔合作用形成的三维网状结构开始被破坏, 所以黏度开始下降。

2.8.4 ADDA 残酸的降黏性研究

酸液在地层被消耗成残酸, 完成对高渗透地层的封堵作用后, 需要对其进行降黏返排, 以减少酸液对地层的伤害, 所以, 需要对 ADDA 酸液的降黏性能进行研究。

由于该自转向剂是一种非交联聚合物型自转向剂, 酸液中不含有交联剂, 自转向剂不是通过与交联剂的交联反应增稠。因此, 残酸在地层中遇水即能对其降黏。利用 1.3 节所述自转向酸转向性能评价方法, 将不同 ADDA 含量的酸液反应至残酸, 然后在 90 °C 下, 加入不同体积分数水, 利用转子

快速搅拌，最后利用旋转黏度计测定水含量（以残酸体积为基准，下同）对不同 ADDA 含量残酸表观黏度的影响，结果如图 11 所示。

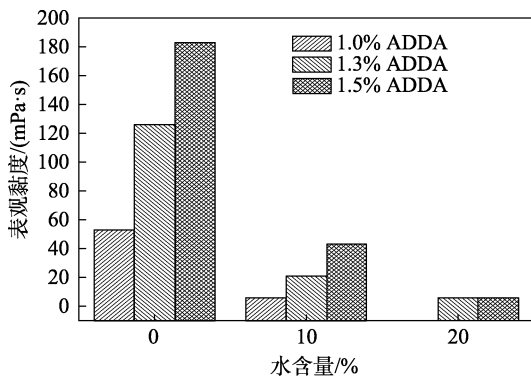


图 11 水含量对 ADDA 自转向残酸表观黏度的影响
Fig. 11 Effect of water content on apparent viscosity of ADDA self-diverting spent acid

如图 11 所示，水能使不同 ADDA 含量的残酸降黏，并且随着水与残酸体积比的增大，ADDA 残酸表观黏度不断降低，而随着 ADDA 含量的增加，需要更多体积的水才能使 ADDA 残酸的表观黏度降低至 10 mPa·s 以下。对于 ADDA 含量为 1% 的残酸，加入 10% 含量的水就能使其表观黏度降至 10 mPa·s 以下。所以，不再讨论 20% 含水量对其降黏性能的影响。对于 ADDA 含量为 1.5% 的残酸而言，加入 20% 含量的水才能使其表观黏度降至 10 mPa·s 以下。所以，水能使不同含量的 ADDA 残酸有效降黏，并且不同 ADDA 含量残酸的表观黏度随着水稀释倍数的增加越来越接近。这可以解释为，随着水稀释倍数的增加，残酸中 ADDA 和 CaCl₂ 的浓度不断降低，溶液中的缔合结构被分散，使得三维网状结构被打破，宏观上就表现为表观黏度的不断下降。

2.8.5 酸化外加剂对 ADDA 转向性能的影响

2.8.5.1 酸化外加剂对 ADDA 自转向酸转向性能的影响

在酸化施工作业中，除了需要加入自转向剂外，还需要加入一些酸化外加剂，用于减缓酸液对施工设备和管线的腐蚀，减轻酸化过程中对地层产生的伤害等，而这些酸化外加剂的加入可能对自转向酸的转向性能产生影响。

室温下，用质量分数为 20% HCl 溶液配制 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸，将 1% 缓蚀剂、1% 铁离子稳定剂、1% 助排剂（均以 20% HCl 溶液的质量为基准，下同）分别加入到 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸中，得到含酸化外加剂的 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸体系，将含酸化外加剂的 ADDA 自转向酸溶液分别加热至 30 和 90 °C，并分别

在 30 和 90 °C 下按照 1.3 节性能评价方法，测定其在加入不同质量的碳酸钙粉末且反应完全后的表观黏度，测试温度为对应的反应温度，考察酸化外加剂对自转向酸转向性能的影响，结果如图 12~13 所示。

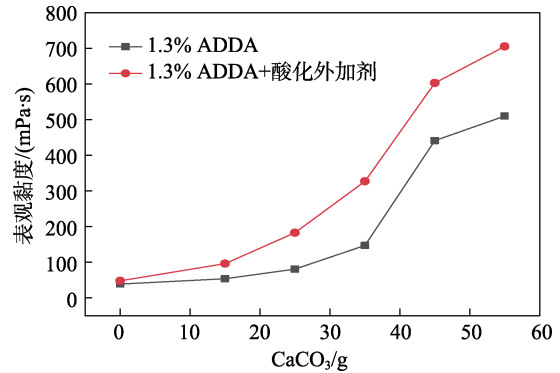


图 12 酸化外加剂对 ADDA 自转向酸体系在 30 °C 下转向性能的影响
Fig. 12 Effect of acidification admixture on diverting performance of ADDA at 30 °C

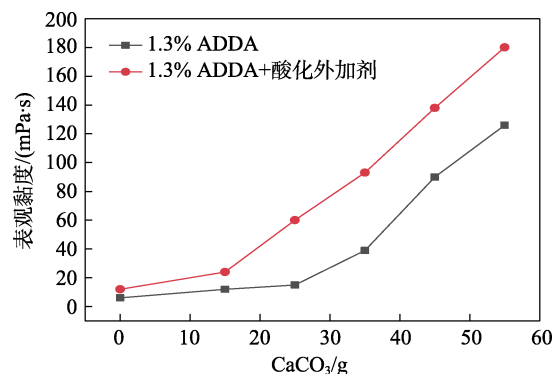


图 13 酸化外加剂对 ADDA 自转向酸体系在 90 °C 下的转向性能影响
Fig. 13 Effect of acidification admixture on diverting performance of ADDA at 90 °C

如图 12、13 所示，添加了酸化外加剂的 ADDA 转向酸的表观黏度在 30 和 90 °C 下均表现为持续增稠，与未加酸化外加剂的酸液表现规律一致，含酸化外加剂的 1.3% ADDA 残酸表观黏度为 180 mPa·s，不含酸化外加剂的 1.3% ADDA 残酸表观黏度为 126 mPa·s（1.3% ADDA 自转向酸残酸表观黏度提高了 54 mPa·s），表明酸化外加剂与 ADDA 酸液具有良好的复配效果。并且由图 12、13 可知，加入酸化外加剂的自转向酸与未加酸化外加剂的自转向酸相比，残酸表观黏度都有一定程度增加，表明酸化外加剂的加入对 ADDA 自转向酸的转向性能有促进作用。

2.8.5.2 酸化外加剂对 ADDA 残酸流变性能的影响

利用高温高压流变仪考察了 90 °C 下，添加酸

化外加剂的 ADDA 自转向酸残酸的抗温能力, 剪切速率 170 s^{-1} , 剪切时间 1 h, 结果如图 14 所示。

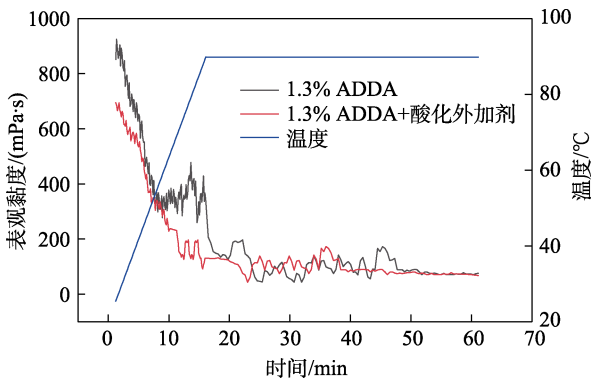


图 14 酸化外加剂对 ADDA 残酸溶液抗温性能的影响
Fig. 14 Effect of acidification admixture on temperature resistance of ADDA spent acid solution

如图 14 所示, 随着温度的增加, 含酸化外加剂的 ADDA 含量为 1.3% 的自转向酸液表观黏度与未加酸化外加剂的 ADDA 含量为 1.3% 的酸液表观黏度变化趋势一致, 都是随着温度的升高, 表观黏度先降低后增加, 最后再降低, 并且最终表观黏度几乎一致, 说明酸化外加剂的加入对 ADDA 残酸的抗温性影响不大。

2.8.5.3 酸化外加剂对 ADDA 残酸降黏性能的影响

90 °C 下, 利用 1.3 节所述自转向酸转向性能评价方法, 将 ADDA 含量为 1.3% 的酸液反应至残酸, 然后在 90 °C 下, 加入不同含量的水 (以残酸体积为基准, 下同), 利用转子快速搅拌, 用旋转黏度计测定水含量对不同 ADDA 含量残酸表观黏度的影响, 结果如图 15 所示。

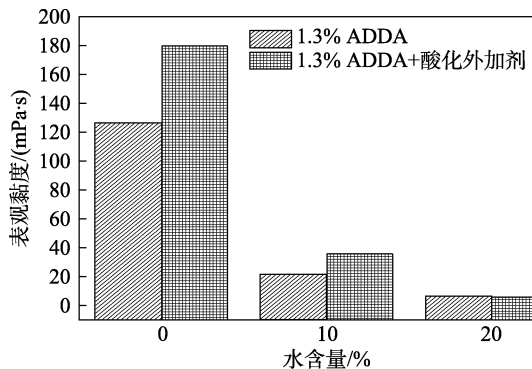


图 15 水含量对含酸化外加剂的 ADDA 自转向残酸表观黏度的影响
Fig. 15 Effect of water content on apparent viscosity of ADDA self-diverting spent acid containing acidification admixture

如图 15 所示, 随着水含量的增加, 含酸化外加剂的自转向酸的表观黏度不断下降, 当加入残酸体

积 20% 的水后, 含酸化外加剂的自转向酸的表观黏度降至 $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下, 与不加酸化外加剂的 ADDA 酸液变化趋势一致, 表明水的加入均能使残酸有效降黏, 并且酸化外加剂的加入对 ADDA 含量为 1.3% 的自转向残酸的降黏不会造成影响。

2.9 转向机理研究

酸岩反应过程可以理解为 HCl 质量的降低和 CaCl_2 质量的增加。为了探究 ADDA 转向酸的转向机理, 利用不同质量 HCl 和 CaCl_2 模拟不同酸岩反应程度的溶液组成, 如表 2 所示。例如, 在酸岩反应开始前, 溶液组成为 200 g 20% HCl+2.60 g ADDA, 随着酸岩反应的进行, 其不含氯化钙的 ADDA 酸液组成为: 150 g 20% HCl+2.68 g ADDA+56 g 水, 含氯化钙的 ADDA 酸液组成为: 150 g 20% HCl+2.68 g ADDA+56 g 水+16.27 g CaCl_2 。并通过表观黏度的测定, 得到不同条件下 ADDA 在 90 °C 下表观黏度的变化, 其结果如表 2 所示。

表 2 模拟不同酸岩反应程度的溶液组成

Table 2 Solution composition of simulating different acid rock reaction degree

序号	20%HCl/g	ADDA/g	水/g	CaCl_2 /g	表观黏度/(mPa·s)
1	200	2.60	0	0.00	6
2	150	2.68	56	0.00	18
3	150	2.68	56	16.27	39
4	100	2.41	85	0.00	27
5	100	2.41	85	30.43	54
6	50	2.30	127	0.00	33
7	50	2.30	127	45.52	93
8	15	2.24	157	0.00	36
9	15	2.24	157	56.24	144

如表 2 所示, ADDA 表观黏度随着 HCl 质量分数的降低而增加, 并且含 CaCl_2 的 ADDA 表观黏度变化更明显。在相同 HCl 质量分数下, 不含 CaCl_2 的 ADDA 酸液的表观黏度明显比含 CaCl_2 的 ADDA 酸液的表观黏度低, 这表明在酸岩反应过程中, 酸液的表观黏度会随着 HCl 质量分数的降低和 CaCl_2 质量的增加而增加, 这也表明酸岩反应过程中产生的 CaCl_2 是促使 ADDA 酸液增稠的重要因素, 这可以解释为 CaCl_2 增加了溶液的极性, 有利于 ADDA 聚合物的分子间缔合^[22], 因此宏观上表现为表观黏度的持续增加。

为了观察 ADDA 聚合物分子间由于疏水缔合作用形成三维网状结构, 通过环境扫描电子显微镜对 ADDA 含量为 1.3% 的残酸进行观测, 结果如图 16 所示。

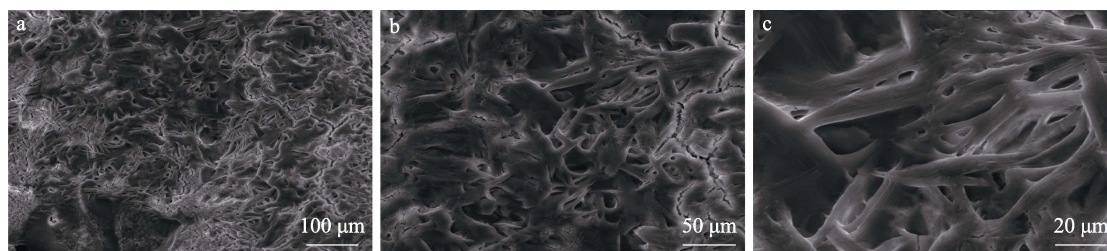


图 16 ADDA 含量为 1.3% 残酸的 SEM 图

Fig. 16 SEM images of ADDA content of 1.3% spent acid

如图 16 所示, ADDA 含量为 1.3% 的残酸有明显的三维网状结构, 表明 ADDA 分子可以通过疏水缔合作用形成三维网状结构, 宏观上表现为表观黏度的增加^[23], 以此封堵地层, 实现转向效果。

3 结论

(1) 自转向剂的合成条件为: 单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{DMPMA}) : n(\text{DMAAC-18}) : n(\text{ACMO}) = 90 : 10 : 1.8 : 10$, 引发剂含量 0.5%, 单体含量为 30%, 反应温度 55 °C, 反应时间 6 h, pH=7。红外光谱和 ¹HNMR 结果表明, 合成的自转向剂与设计的分子结构一致。

(2) 在 30 和 90 °C 下, ADDA 自转向酸都具有较好的转向效果, 且 ADDA 酸液具有较好的抗盐性能。残酸的流变性能测试结果表明, ADDA 残酸具有较好的抗温性, 为聚合物非交联自转向酸的应用提供了理论支持。

(3) 配伍性实验结果表明, 自转向剂与油田常用的酸化外加剂具有良好的配伍性。

(4) 在酸岩反应过程中, 由于 CaCl_2 的生成增强了 ADDA 聚合物分子间的疏水缔合作用, 所以 ADDA 酸液的表现黏度才会随着酸岩反应的进行持续增加, 并且残酸的 SEM 图可以观察到由疏水缔合作用形成的三维网状结构。本文为聚合物非交联自转向酸的增稠机理提供了理论参考。

参考文献:

- [1] WU A L (吴安林), TANG H (唐浩), LI J (李嘉), *et al.* Preparation and performance evaluation of viscoelastic acid diverting agent[J]. Xinjiang Oil & Gas (新疆石油天然气), 2021, 17(1): 65-68.
- [2] WANG C (王超). Technology and application of carbonate turning acidization[J]. New Technologies and Products in China (中国新技术新产品), 2021, (7): 46-48.
- [3] WANG S B (王世彬), WANG H R (王浩儒), GUO J C (郭建春), *et al.* Research and application of acidizing from sandstone reservoir to acid[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2015, 32(4): 490-493.
- [4] LIU Y J (刘艺佳), CAO G S (曹广胜), WANG H (王昊), *et al.* Optimization and performance evaluation of VES adaptive diverting acid system[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2019, 33(7): 48-51.
- [5] MAO J C (毛金成), LU W (卢伟), ZHANG Z Y (张照阳), *et al.* Research and development of temporary plugging diverting technology for reservoir re-stimulation[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2018, 47(10): 2202-2206.
- [6] LIU X F (刘雪峰), WU X Y (吴向阳), ZHU J (朱杰), *et al.* Criteria for judging the turning from viscoelastic surfactant to acid viscosity increasing[J]. Special Oil and Gas Reservoirs (特种油气藏), 2018, 25(1): 150-154.
- [7] LI Y L (李亚林), JING X W (敬显武), LU H S (鲁红升). Research on clean diverting acid in carbonate gas reservoir[J]. Progress of Fine Petrochemical Industry (精细石油化工进展), 2015, 16(4): 9-11.
- [8] JIANG D S (蒋德生), LI X P (李晓平), JIANG K W (姜凯文), *et al.* Study on acid diversion capacity of heterogeneous reservoir in Gaomo area[J]. Petroleum and Natural Gas Chemical Industry (石油与天然气化工), 2021, 50(4): 92-95.
- [9] LI S (李松), ZHANG H L (张华礼), WANG M (王萌), *et al.* Experimental evaluation and process optimization of temporary plugging and acid fracturing in fractured carbonate reservoir[J]. Petroleum and Natural Gas Chemical Industry (石油与天然气化工), 2021, 50(3): 90-95.
- [10] PAN B F (潘宝凤), CHEN Y H (陈颖祎), LIU X H (刘徐慧), *et al.* Effect of temperature stabilizer on high temperature rheology of self-rotating acid[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid (钻井液与完井液), 2013, 30(4): 66-68, 96-97.
- [11] GAO X (高翔), XU Y N (许永楠), SUN S X (孙世轩), *et al.* Effect of Fe^{3+} on the properties of VES for self-rotating acid[J]. Petroleum and Natural Gas Chemical Industry (石油与天然气化工), 2017, 46(4): 67-71.
- [12] KANG Y Y (康玉阳), XU W M (徐文敏), PAN G H (潘国辉), *et al.* Research and application of turning acid process[J]. Application in Petrochemical Industry (石油化工应用), 2015, 34(2): 56-59.
- [13] LIU C, HONG B, XU K. Synthesis and application of salt tolerance amphoteric hydrophobic associative flocculants[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(12): 3051-3065.
- [14] WANG H R (王浩儒). Research on viscoelastic acid steering performance[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- [15] LI B F (李宾飞), LI Z M (李兆敏), XU Y H (徐永辉), *et al.* Foam acidification technology and its application in gas well acidification[J]. Natural Gas Industry (天然气工业), 2006, 26(12): 130-132.
- [16] QUAN H P (全红平), JIANG S L (蒋思龙), MA Y (马英), *et al.* A self-thickening polymer for pH responsive acidification[J]. Petrochemical Industry (石油化工), 2020, 49(11): 1093-1099.
- [17] TIAN H Y, QUAN H P, HUANG Z Y. Investigation on rheological properties and thickening mechanism of a novel thickener based on hydrophobically associating water-soluble polymer during the acid rock reaction[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 188: 106895.
- [18] TIAN H Y, QUAN H P, HUANG Z Y, *et al.* Polymeric and non-crosslinked acid self-thickening agent based on hydrophobically associating water-soluble polymer during the acid rock reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(36): 47907.
- [19] QUAN H P, TIAN H Y, HUANG Z Y, *et al.* Salt stimulus response of a carboxyl betaine amphoteric hydrophobic associative polyacrylamide[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, 90(7): 1193-1201.
- [20] TIAN H Y, QUAN H P, HUANG Z Y, *et al.* Effects of two kinds of viscoelastic surfactants on thickening and rheological properties of a self-thickening acid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 197: 107962.
- [21] KANG W L (康万利), JIANG H Z (蒋海壮), KANG X (康鑫), *et al.* Study on the design and synthesis of amphiphilic polymers and their synergistic system(III)-hydrophobic association[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2020, 50(3): 149-154, 176.
- [22] VIRTANEN J, AROTARENA M, HEISE B, *et al.* Dissolution and aggregation of a poly(NIPA-block-sulfobetaine) copolymer in water and saline aqueous solutions[J]. Langmuir, 2002, 18(14): 5360-5365.
- [23] ZHONG C R (钟传蓉), HUANG J J (黄晶晶), ZHANG H (张恒). Thickening induced by salt and associating behaviors of a tetra-polymer with macro-monomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2017, 33(11): 29-33, 39.