

耐贮存改性酚醛树脂交联剂的合成及性能评价

张贵清, 孙磊, 夏 烨, 徐鸿志, 郝志伟

(中国石油集团工程技术研究公司, 天津 300451)

摘 要:目前国内油田剖面调整作业中常用的酚醛树脂交联剂贮存有效期短,无法满足长周期施工作业需求,为此,采用水杨酸类改性剂合成了改性酚醛树脂交联剂,并应用核磁共振氢谱表征了改性酚醛树脂的分子结构。通过室内试验考察了改性剂加量、催化剂加量及高温对改性酚醛树脂的贮存有效期及凝胶强度的影响,研究了交联剂加量、温度和矿化度对改性酚醛树脂交联体系成胶时间及凝胶强度的影响,评价了改性酚醛树脂交联体系的热稳定性能、封堵性能及提高采收率效果。试验结果表明,改性酚醛树脂分子上引入了具有空间位阻效应的酯基结构,其贮存有效期大幅延长,常温条件下贮存有效期达到234 d,45℃恒温条件下贮存有效期大于90 d;改性酚醛树脂交联体系在60~100℃及矿化度小于20 000 mg/L条件下可生成高强度凝胶;改性酚醛树脂交联体系180 d黏度保留率大于88%,封堵率大于98%,采收率可提高14.6个百分点。研究表明,耐贮存改性酚醛树脂交联剂不仅具有良好的交联性能,还具有良好的耐贮存性能,满足长周期施工作业的需要,具有较好的应用前景。

关键词:改性酚醛树脂;剖面调整;贮存有效期;提高采收率

中图分类号:TE39 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0890(2017)06-0099-06

Synthesis and Property Evaluation of Storable Modified Phenolic Resin Cross-Linking Agent

ZHANG Guiqing, SUN Lei, XIA Ye, XU Hongzhi, HAO Zhiwei

(CNPC Engineering Technology Research Co. Ltd., Tianjin, 300451, China)

Abstract: At present, phenolic resin cross-linking agents commonly used in profile control and flooding operations in domestic oilfields have short storage period which makes it unable to meet the requirements of long period field operations. Under such circumstances, the modified phenolic resin cross-linking agents were synthesized by using salicylic acid modifier. Molecular structures of modified phenolic resins were characterized by ^1H NMR, and researchers investigated the effects of modifier dosages, catalyst dosages and high temperatures on the storage life and gel strength of modified phenolic resin. The effects of cross-linking agent dosage, temperature and salinity on gelling time and gel strength of modified phenolic resin cross-linked system were also investigated. The thermal stability, plugging performances and EOR effects of the modified phenolic resin cross-linked system were assessed. Lab test results showed that the ester structure with steric hindrance that was introduced into the modified phenolic resin could prolong the storage life significantly, resulting in a storage life of modified phenolic resin up to 234 d at room temperature, and over 90 d at 45℃. The cross-linked system can form strong gel at temperatures of 60~100℃ or salinities of no more than 20 000 mg/L. Studies showed that the viscosity retention rate of the cross-linked system in 180 days was more than 88%, and the plugging ratio more than 98%. In this case, the EOR increased by 14.6%. The synthetically modified phenolic resin cross-linking agents not only have outstanding cross-linking properties, but also have excellent storage performances, so as to meet the demands of long-term operations, with excellent prospects for application.

Key words: modified phenolic resin; profile control; storage life; enhanced oil recovery

油田经过长期注水开发,油层形成了水渗流优势通道^[1-4],注入水沿优势通道突进,无法波及低渗透层的剩余油,导致油井含水率高,开采效率低下^[5-9]。剖面调整是改善油藏非均质性和提高注水开发效果的有效手段^[10-11],但剖面调整施工作业周

收稿日期:2017-07-26;改回日期:2017-11-10。

作者简介:张贵清(1986—),男,甘肃正宁人,2009年毕业于吉林大学园艺专业,2012年获中国石油大学(北京)应用化学专业硕士学位,工程师,主要从事提高采收率用化学产品的研究工作。E-mail:zhangq2@cnpc.com.cn

期长,短则一至两个月,长则半年以上,如遇停工停产,作业周期会更长,因此对剖面调整剂的贮存有效期要求较高。

酚醛树脂交联剂是剖面调整中常用的聚丙烯酰胺类凝胶交联剂^[12],在地层条件下交联剂与聚丙烯酰胺反应生成凝胶,封堵水流优势通道,改善油藏非均质性,有利于扩大后续注入水波及体积,提高注水开发效果。酚醛树脂交联剂中的活泼多元羟甲基具有很强的自缩合反应能力,随着贮存时间延长和贮存温度升高,自缩合反应速度加快,酚醛树脂交联剂固化,失去交联性能,影响剖面调整施工作业。目前,酚醛交联剂贮存有效期在 3 个月左右^[13],难以满足长周期剖面调整作业的需求。为此,笔者通过引入改性剂,合成了耐贮存的改性酚醛树脂交联剂,并对其交联体系性能进行试验评价。

1 合成思路及合成方法

1.1 合成思路

引入水杨酸类改性剂,使其与羟甲基苯酚发生取代反应后形成位阻效应,阻止甲阶酚醛树脂进一步缩聚生成乙阶乃至丙阶酚醛树脂,从而延长其贮存有效期。

1.2 试剂和仪器

苯酚(分析纯);37%甲醛溶液;氢氧化钠(催化剂,分析纯);氯化钠(分析纯);氯化钙(分析纯);部分水解聚丙烯酰胺(HPAM,水解度 25%~27%,相对分子质量 2000 万,工业品);有机铬类促交联剂(自制);水杨酸类改性剂(自制);去离子水(自制)。

BSA323S 电子天平(德国赛多利斯集团);Unb400 电热恒温干燥箱(德国 Menmert 公司);RS6000 旋转流变仪(PZ38 转子,德国 HAKKE 公司)。

1.3 改性酚醛树脂合成方法

按照文献^[13]中的合成方法并加以调整来合成改性酚醛树脂:称取适量已融化的苯酚,加入装有冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,启动搅拌器,加入催化剂和改性剂,恒温 50℃,搅拌反应 30 min;加入 80% 的甲醛,升温至 60℃,继续搅拌反应 60 min;升高温度至 70℃,恒温搅拌反应 20 min;加入剩余 20% 的甲醛,将温度至 85℃,并恒温继续

搅拌反应 20 min,冷却降温,得到的产物即为改性酚醛树脂。

1.4 核磁共振氢谱分析

分别取加入改性剂和未加改性剂的反应产物,提纯后进行核磁共振氢谱(¹H NMR)测试,结果见图 1。

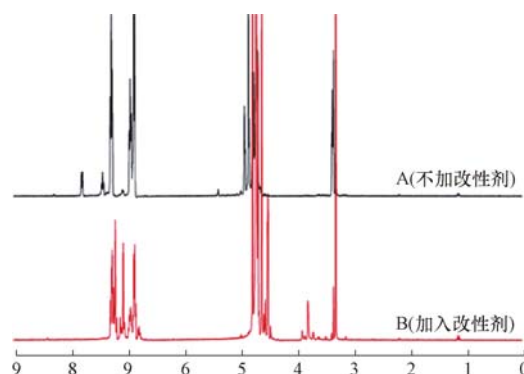


图 1 酚醛树脂交联剂¹H NMR 谱图

Fig. 1 ¹H NMR spectrogram of modified phenolic resin cross-linking agents

由图 1 中谱图 A 可以看出,不加改性剂时,反应产物在 6.9~8.0 ppm 处为苯环上质子的共振峰,3.4~3.7 ppm 处为与氧相连的亚甲基碳上氢核的共振峰,4.3~5.0 ppm 为羟基质子振动峰,表明不加改性剂时的主要反应产物为甲阶酚醛树脂。

由图 1 中谱图 B 可以看出,加入改性剂后,在同样出现苯环上质子峰、亚甲基振动峰和羟基质子振动峰的基础上,3.5~4.0 ppm 处出现与酯基相连的亚甲基振动峰,表明改性剂与甲阶酚醛树脂上的羟基发生反应生成了改性酚醛树脂。

改性酚醛树脂分子上引入了酯基,可以在一定程度上降低其反应活性,同时位阻效应也降低了改性酚醛树脂分子间的碰撞概率,从而起到延长贮存有效期的作用。

2 改性酚醛树脂性能影响因素分析

采用凝胶强度和贮存有效期评价不同因素对改性酚醛树脂性能的影响。凝胶强度评价采用目测代码法^[14],凝胶配方为 0.30% HPAM+0.25% 改性酚醛树脂,试验温度为 80℃;贮存有效期按照 GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》进行测试。

2.1 改性剂加量

催化剂加量为 2.0% 时, 改变改性剂的加量合成改性酚醛树脂, 分析其对凝胶强度及贮存有效期的影响, 结果见表 1。

表 1 改性剂加量对改性酚醛树脂性能的影响

Table 1 Effect of modifier dosages on properties of modified phenolic resin

改性剂加量, %	凝胶强度	贮存有效期/d
0	C 级	60
1.0	C 级	84
2.0	C 级	186
5.0	D 级	234
7.0	B 级	288

由表 1 可知: 随着改性剂加量增大, 凝胶强度先增大后减小, 贮存有效期随之延长, 表明改性剂的加入降低了羟甲基苯酚上可发生缩合反应的羟甲基数量。改性剂加量较少时, 反应产物中具有位阻效应的组分较少, 分子间发生缩合反应的概率比较大, 贮存有效期短; 改性剂加量增大后, 反应产物中具有位阻效应的组分增多, 贮存有效期大幅延长。改性剂加量为 5.0% 时, 凝胶强度达到 D 级, 贮存有效期达到 234 d; 继续增大改性剂加量, 被取代的羟甲基数量增多, 反应产物中可发生交联反应的组分减少, 凝胶强度下降。因此, 改性剂最佳加量为 5.0%。

2.2 催化剂加量

改性剂加量为 5.0% 时, 改变催化剂的加量合成改性酚醛树脂, 分析其对凝胶强度及贮存有效期的影响, 结果见表 2。

表 2 催化剂加量对改性酚醛树脂性能的影响

Table 2 Effect of catalyst dosages on properties of modified phenolic resin

催化剂加量, %	凝胶强度	贮存有效期/d
1.0	B 级	288
2.0	D 级	234
3.0	D 级	192
4.0	D 级	138
5.0	C 级	78

由表 2 可知, 随着改性剂加量增大, 凝胶强度先增大后减小, 贮存有效期随之缩短, 表明催化剂加量影响反应程度。催化剂加量较小时, 反应不充分, 反应产物中不具有交联功能的游离苯酚和游离甲醛含量较高, 凝胶强度较低; 同时, 反应产物具有很强的

刺激性气味, 对人体和环境危害较大。催化剂加量较大时, 反应产物分子间的缩合反应加剧, 生成乙阶或丙阶酚醛树脂, 贮存有效期缩短, 交联功能下降, 凝胶强度降低。因此, 催化剂最佳加量为 2.0%。

2.3 高温

现场作业时, 交联剂经常置于露天暴晒环境下, 贮存温度升高, 因此, 将合成的改性酚醛树脂置于 45 °C 恒温烘箱中, 考察不同放置时间对改性酚醛树脂的影响。结果表明, 45 °C 下放置 90 d 后, 改性酚醛树脂仍然具有良好的交联性能, 其凝胶强度保持在 D 级, 表明改性酚醛树脂在高温环境下具有良好的耐贮存性能, 满足高温天气条件下剖面调整作业周期较长的需求。

3 交联体系成胶时间和凝胶强度影响因素分析

交联体系成胶时间采用比色管法测定, 凝胶强度采用旋转流变仪测定^[14], 设置旋转流变仪剪切速率为 1.5 s⁻¹。

3.1 改性酚醛树脂加量

HPAM 加量 0.30%、促交联剂加量 0.10% 保持不变, 采用去离子水配制不同改性酚醛树脂加量的交联体系, 考察 80 °C 恒温条件下交联体系的成胶情况, 结果见图 2。

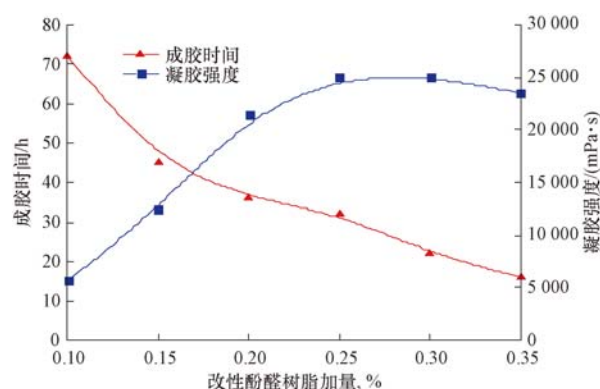


图 2 改性酚醛树脂加量对成胶时间和凝胶强度的影响

Fig. 2 Effect of cross-linking agent dosages on gelling time and gel strength

由图 2 可知, 随着交联剂改性酚醛树脂加量的增大, 成胶时间明显缩短, 凝胶强度先增大后减小。这表明交联剂改性酚醛树脂加量影响交联反应进程。改性酚醛树脂加量较小时, 交联反应进程缓慢,

成胶时间较长,形成的凝胶骨架较松散,强度较低;改性酚醛树脂加量过大时,反应进程太快,成胶时间缩短,形成的凝胶骨架弹性变差,强度降低。

3.2 反应温度

采用去离子水配制 HPAM 加量 0.30%、交联剂改性酚醛树脂加量 0.25% 及促交联剂加量 0.10% 的交联体系,考察其在不同反应温度下的成胶情况,结果见图 3。

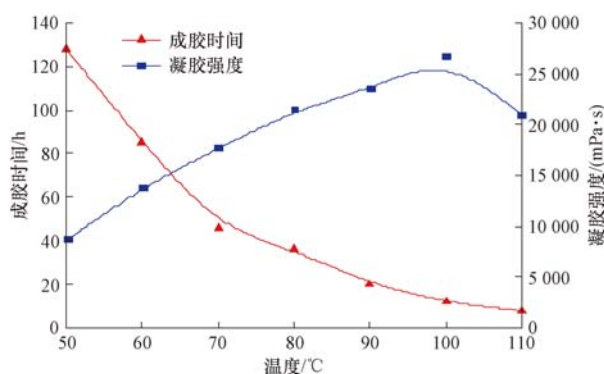


图3 温度对成胶时间和凝胶强度的影响

Fig. 3 Effect of temperatures on gelling time and gel strength

由图 3 可知,随着反应温度升高,成胶时间缩短,凝胶强度增大。这表明,温度影响交联反应的进程和程度。温度越高,交联基团的活性越高,交联基团之间的接触概率越高,反应速度越快,成胶时间越短;同时,温度越高,反应程度越高,凝胶强度越大。温度为 50 °C 时,成胶时间最长,凝胶强度也最弱;温度为 60~100 °C,凝胶强度较高,均大于 10 000 mPa·s;温度升至 110 °C 时,凝胶的反应速度太快,导致凝胶网络结构的刚性增强,黏弹性减弱,凝胶强度降低,后期出现析水及破碎现象。

3.3 矿化度

HPAM 加量 0.30%、交联剂改性酚醛树脂加量为 0.25% 及促交联剂加量 0.10% 保持不变,采用不同矿化度的水(NaCl 和 CaCl₂ 质量比 9:1)配制交联体系,考察恒温 80 °C 条件下矿化度对交联体系的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,在矿化度小于 20 000 mg/L 条件下交联体系均可成胶,且凝胶强度较高,均大于 15 000 mPa·s,表明交联体系有一定的耐盐性能。随着矿化度增大,成胶时间延长,凝胶强度有所降低。这是由于体系中的阳离子(主要是二价阳离子)的静电作用使聚合物分子发生卷曲,致使可同时参

加反应的酰胺基减少。

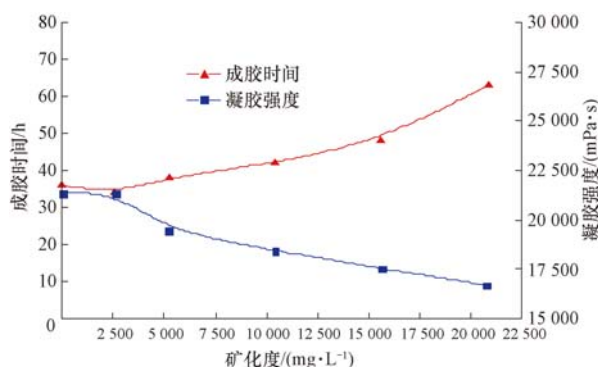


图4 矿化度对成胶时间和凝胶强度的影响

Fig. 4 Effect of salinities on gelling time and gel strength

4 交联体系性能评价

4.1 热稳定性

采用去离子水配制 HPAM 加量 0.40%、交联剂改性酚醛树脂加量 0.30% 及促交联剂加量 0.10% 的交联体系,考察其在不同温度下的老化情况,结果见图 5。

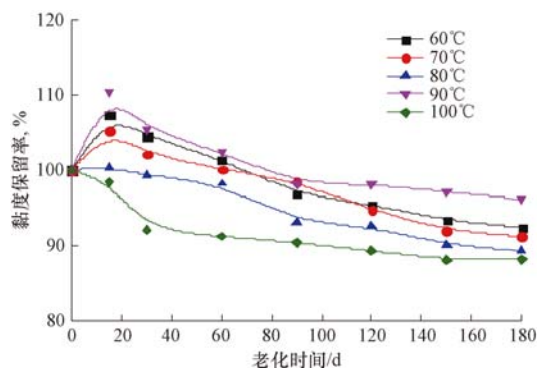


图5 老化时间对凝胶黏度保留率的影响

Fig. 5 Effect of aging time on retention rate of gel viscosity

由图 5 可知,在 60~100 °C 条件下交联体系黏度保留率随老化时间增加而缓慢降低,黏度损失非常小,180 d 黏度保留率大于 88%,表明交联体系具有良好的热稳定性。

4.2 封堵性能

采用内径为 2.5 cm、长度为 30.0 cm 的填充砂管模型做封堵试验,试验温度 80 °C,驱替流量 1.0 mL/min,试验装置参照文献[15]。将填砂管抽真空后饱和模拟水(18 000 mg/L NaCl +

2 000 mg/L CaCl₂), 计算孔隙度; 水驱至压力稳定, 测试填砂管的水相渗透率。注入一定量的交联体系(配方为 0.30% HPAM+0.20% 改性酚醛树脂+0.10% 促交联剂), 在电热恒温干燥箱中恒温 72 h 后, 用模拟水驱替, 测定填砂管的渗透率, 结果见表 3。

表 3 填砂管模型封堵试验结果
Table 3 Plugging experiment results of sand-packed model

填砂管编号	孔隙度, %	模拟水注入 孔隙体积倍数	渗透率/mD		突破压力梯度/ (MPa·m ⁻¹)	封堵率, %
			一次水驱	二次水驱		
1	25.1	0.5	318.74	4.98	3.40	98.4
2	22.9	0.8	310.71	3.17	5.33	98.9
3	23.4	1.0	291.88	2.14	7.67	99.2

4.3 提高采收率效果

采用并联填砂管模型对交联体系的提高采收率效果进行评价, 填砂管内径 2.5 cm, 长度 30.0 cm。制备 2 组不同渗透率极差的填砂管, 按照 4.2 方法测定并计算每根填砂管的孔隙度和水相渗透率,

由表 3 可知, 注入 0.5 倍孔隙体积模拟水时, 封堵率即可达到 98.4%。增大注入体积后, 二次水驱渗透率降至 4.0 mD 以下, 封堵率提高至 98.9% 以上, 表明交联体系在填砂管中生成凝胶并封堵了砂粒间的孔隙, 有效降低了水的渗透率。

试验温度为 80 ℃, 驱替流量为 1.0 mL/min, 试验装置参照文献[16]。当水驱至采出液含水率 98% 以后, 注入 0.5 倍孔隙体积的交联体系(配方为 0.30% HPAM+0.20% 改性酚醛树脂+0.10% 促交联剂), 候凝 72 h 后, 再次水驱, 计算试验过程中采收率的变化情况, 结果见表 4。

表 4 并联填砂管模型驱油试验结果
Table 4 Flooding experimental results of parallel sand-packed model

试验编号	渗透率/mD	渗透率级差	采收率, %					
			一次水驱	总水驱	注交联体系	二次水驱	累计	总累计
1	624.0	3.1	63.8	54.8	3.6	14.5	81.9	69.4
	201.0		41.5		2.8	14.6	58.9	
2	1 653.0	7.2	53.1	44.2	2.7	10.8	66.6	54.6
	229.0		31.4		1.7	10.2	43.3	

由表 4 可知, 注入的交联体系优先进入阻力较小的高渗管, 成胶后封堵砂粒间的孔隙, 降低高渗管和低渗管的渗透率极差, 迫使后续液流进入低渗管, 扩大了水的波及体积, 从而将低渗管中的剩余原油驱出。高渗管和低渗管渗透率级差为 3.1 时, 总采收率提高幅度达 14.6 百分点, 表明交联体系具有良好的提高采收率效果。

需求。
3) 改性酚醛树脂交联体系成胶时间和凝胶强度的影响因素分析表明, 该体系具有良好温度适应性和抗盐性能。

4) 改性酚醛树脂交联体系具有良好的热稳定性、封堵性能和提高采收率效果, 具有较好的推广应用价值。

5 结 论

1) 采用水杨酸类单体作为改性剂, 合成了具有空间位阻结构的改性酚醛树脂, 并利用¹H NMR 表征了其分子结构。

2) 根据改性剂加量、催化剂加量对凝胶强度和贮存有效期的影响结果, 得到了改性酚醛树脂的最佳合成条件, 合成的改性酚醛树脂具有良好的耐贮存性能, 满足油田剖面调整作业周期较长的技术

参 考 文 献
References

[1] 颜家才, 王玉忠, 苟景锋, 等. 酚醛树脂在油田化学领域的应用[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(增刊 1): 6-9.
YAN Jiakai, WANG Yuzhong, GOU Jingfeng, et al. Application of phenolic resin in oilfield chemistry[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2007, 24(supplement 1): 6-9.
[2] 熊春明, 刘玉章, 黄伟, 等. 深部液流转向与调驱技术现状与对策[J]. 石油钻采工艺, 2016, 38(4): 504-509.
XIONG Chunming, LIU Yuzhang, HUANG Wei, et al. Status

- and solutions of deep fluid diversion and profile control technique[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2016, 38(4): 504-509.
- [3] 余成林, 林承焰, 尹艳树. 合注合采油藏窜流通道发育区定量识别方法[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2009, 33(2): 23-28.
YU Chenglin, LIN Chengyan, YIN Yanshu. Quantitative identifying method for channeling path growing area in reservoirs of commingled injection and production[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009, 33(2): 23-28.
- [4] 林梅钦, 郭金茹, 徐凤强, 等. 大尺度交联聚丙烯酰胺微球微观形态及溶胀特性[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(4): 674-681.
LIN Meiqin, GUO Jinru, XU Fengqiang, et al. Microstructure and swelling properties of large-sized cross-linked polymer microspheres[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2014, 30(4): 674-681.
- [5] 赵修太, 陈泽华, 陈文雪, 等. 颗粒类调剖堵水剂的研究现状与发展趋势[J]. 石油钻采工艺, 2015, 37(4): 105-112.
ZHAO Xiutai, CHEN Zehua, CHEN Wenxue, et al. The current research situation and development trend of particle profile-control plugging agents [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2015, 37(4): 105-112.
- [6] SERIGHT R S, LIANG J. A survey of field applications of gel treatments for water shutoff[R]. SPE 26991, 1994.
- [7] FULLEYLOVE R J, MORGAN J C, STEVENS D G, et al. Water shut-off in oil production wells; lessons from 12 treatments[R]. SPE 36211, 1996.
- [8] CHOU S I, BAE J H, FRIEDMANN F, et al. Development of optimal water control strategies[R]. SPE 28571, 1994.
- [9] PAPPAS J, CREEL P, CROOK R. Problem identification and solution method for water flow problems[R]. SPE 35249, 1996.
- [10] 赵延茹, 梁伟, 赵晓红, 等. 油田堵水调剖技术研究进展与发展趋势[J]. 内蒙古石油化工, 2011, 21(21): 117-120.
ZHAO Yanru, LIANG Wei, ZHAO Xiaohong, et al. Current situation and development direction of water shutoff & profile control in oilfield[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011, 21(21): 117-120.
- [11] 梁丹, 吕鑫, 蒋珊珊, 等. 渤海油田分级组合深部调剖技术[J]. 石油钻探技术, 2015, 43(2): 104-109.
LIANG Dan, LYU Xin, JIANG Shanshan, et al. The technology of classified combination of deep profile control in the Bohai Oilfield[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(2): 104-109.
- [12] 黎钢, 徐进, 毛国梁, 等. 水溶性酚醛树脂作为水基聚合物凝胶交联剂的研究[J]. 油田化学, 2000, 17(4): 310-313.
LI Gang, XU Jin, MAO Guoliang, et al. Water-soluble phenol-formaldehyde resin as crosslinker for aqueous polymer gelling fluids used in indepth reservoir permeability control[J]. Oil-field Chemistry, 2000, 17(4): 310-313.
- [13] 邱玲, 蒲万芬, 张晶. 改进型酚醛树脂交联剂的合成与成胶性能[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(8): 15-18.
QIU Ling, PU Wanfen, ZHANG Jing. Synthesis and gelling performance evaluation of an improved phenolic resin crosslinker[J]. Advances In Fine Petrochemicals, 2011, 12(8): 15-18.
- [14] 张明霞, 杨全安, 王守虎. 堵水调剖剂的凝胶性能评价方法综述[J]. 钻采工艺, 2007, 30(4): 130-133.
ZHANG Mingxia, YANG Quanan, WANG Shouhu. Evaluation method of the gel performance of the profile and water plugging agents[J]. Drilling & Production Technology, 2007, 30(4): 130-133.
- [15] 李先杰, 张健, 郑晓宇, 等. 聚合物微球-缔合聚合物复合体系的封堵性能研究[J]. 现代化工, 2013, 33(8): 86-89.
LI Xianjie, ZHANG Jian, ZHENG Xiaoyu et al. Sealing characteristics of compound system of cross-link polymer microspheres and association polymer[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(8): 86-89.
- [16] 华朝, 林梅钦, 李明远, 等. 非均质砂岩油藏长期开采后的窜流规律[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(10): 121-124.
HUA Zhao, LIN Meiqin, LI Mingyuan, et al. Streaming rules of non-homogeneous sandstone reservoirs after long-term mining[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(10): 121-124.

[编辑 滕春鸣]