

文章编号: 0253-2697(2007)05-0085-04

可动凝胶体系渗流流变特性及其表征

马庆坤^{1,3} 朱维耀² 高 珉³ 王 明²

(1. 中国科学院力学研究所 北京 100080; 2. 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083;
3. 中国石油华北油田公司 河北任丘 062552)

摘要: 通过室内流变实验和渗流流变特性实验,研究了可动凝胶体系的流变特征,分析了可动凝胶体系的损耗模量和储能模量的量值变化关系,阐明了可动凝胶体系的粘弹特性及触变性。根据实验和非牛顿流变学理论,建立了多参数粘弹-触变性本构关系,并在实验和应用中得到验证。模型计算结果与实验数据相吻合,本构方程的稳定性较好。

关键词: 可动凝胶体系;流变特性;渗流特性;粘弹性;触变性;本构方程

中图分类号: TE357. 43 **文献标识码:** A

Characterization and rheometry of porous flow for weak gel system

Ma Qingkun^{1,3} Zhu Weiyao² Gao Min³ Wang Ming²

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. PetroChina Huabei Oilfield Company, Renqiu 062552, China)

Abstract: The porous flow features and regular pattern of weak gel system were promulgated by rheometry and porous flow experiments in laboratory. The relations of loss modulus with storage modulus of weak gel system were discussed. The viscoelasticity and thixotropy of the system were analyzed. The constructive equations of viscoelasticity and thixotropy with multiple parameters were established and used to describe the hysteresis loops of weak gel flooding. The data calculated by the model accorded with the data from experiments. The constructive equations have good suitability.

Key words: weak gel system; rheometry; porous flow feature; viscoelasticity; thixotropy; constructive equation

可动凝胶驱油是在聚合物驱油和堵水调剖驱油技术基础上发展起来的新的三次采油方法^[1-3]。室内实验和现场试验结果表明,可动凝胶驱油比聚合物驱油具有更好的驱油效果。可动凝胶驱油具有调剖驱油两项功能。就流体本身而言,可动凝胶体系复杂,其驱油机理和渗流力学特征不同于聚合物水溶液^[4-10],具有非牛顿流体特性,表现为可动凝胶聚合物成胶前粘度随时间变化,具有触变性流体特征;成胶后可动凝胶聚合物粘度不随时间变化,表现为与聚合物类似的非牛顿流体特性,渗流具有不同聚合物驱油时的特点^[11-14]。笔者根据大量的室内实验,通过非牛顿流体流动理论、渗流力学理论研究方法,进一步研究可动凝胶体系渗流的流变行为特征,揭示可动凝胶的驱油机理和规律。

1 可动凝胶体系渗流流变特性

1.1 实验流体体系

对蒙古林油田使用的可动凝胶体系进行了研究

(表 1) 选用油联化工厂生产的有机铬交联剂,聚合物的质量浓度为 0.15 g/L,且交联比为 20:1~60:1。

表 1 蒙古林油田可动凝胶体系交联剂参数

Table 1 The parameters of crosslinking agents of weak gel system in Mengulin Oil Field

交联剂种类	来源	主要成分	原液质量分数/ %	备注
有机铝体系	A 公司	柠檬酸铝	1~1.2	—
有机铬体系	B 公司	羧酸铬	2~2.5	—
有机铬体系	C 公司	羧酸铬	7	—
交联剂(1)	D 公司	—	2	须配合使用
交联剂(2)	D 公司	—	1.1	须配合使用

采用德国 PHYSICA 公司的 MCR300 流变仪,分别对不同浓度聚合物溶液和不同浓度可动凝胶体系进行了流变实验。在 38℃ 烘箱内放置一定时间后,观察其变化,并测定 38℃ 条件下溶液的粘度,记录成胶情况。成胶过程中使用中外合资重庆四达实验仪器有限公司的 CS-101-2E 电热鼓风干燥箱,将样品放置在恒温箱

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB221300)资助。

作者简介:马庆坤,男,1960年10月生,1982年毕业于华东石油学院,现为中国科学院在读博士生,教授级高级工程师,主要从事油藏工程、渗流力学、油气田开发研究与管理工作。E-mail: kf@bmqk@sina.com

中,根据不同的成胶时间分别进行测试。

1.2 流变特性测试结果分析

1.2.1 成胶时间

根据凝胶粘度与时间的关系曲线,给出了可动凝胶特性粘度随时间的变化关系(图1)。从图1中可以看出:可动凝胶在未成胶之前的溶液状态下粘度变化不大;开始交联后,随交联时间的增加粘度逐渐增大,且增加速度较快,当到达某一时间后,粘度不再增加;之后随时间的进一步增加,粘度有所下降。

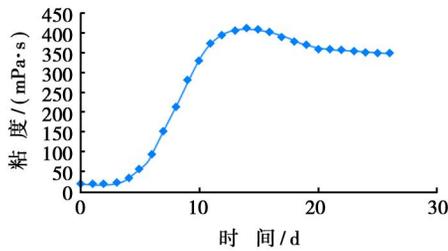


图1 可动凝胶特性粘度随交联时间的变化

Fig.1 Variation of viscosity of weak gel system with crosslinking time

1.2.2 粘度与剪切速率的关系

图2给出了不同交联时间下可动凝胶体系粘度随剪切速率的变化关系。当交联时间超过1 d时,体系粘度随剪切速率的增大而减小,且增大幅度明显小于未交联时的粘度降低幅度,表现为不同于聚合物的流变特征。图2中聚合物溶液的曲线可以看作交联聚合物未交联时的曲线。

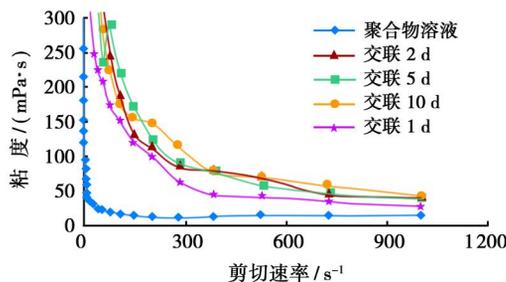


图2 不同交联时间下可动凝胶体系粘度随剪切速率的变化

Fig.2 Change of viscosity of weak gel system with shear rate at different crosslinking time

1.2.3 剪切应力与剪切速率的关系

不同交联时间下可动凝胶体系和聚合物溶液的流变测量结果见图3。从中可见,可动凝胶体系剪切应力随剪切速率变化而急速增大,接近线性关系,当剪切速率大于 80 s^{-1} 时,剪切应力随剪切速率的增大而增大,但增加幅度减小,与聚合物溶液剪切应力随剪切速率变化曲线相似,增幅斜率相近;可动凝胶的流变曲线形状不同于聚合物溶液的形状和特征。

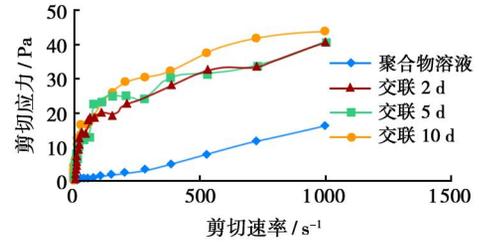


图3 可动凝胶剪切应力随剪切速率的变化

Fig.3 Change of shear stress of weak gel system with shear rate

2 可动凝胶体系的流变特征

2.1 可动凝胶的粘弹性特征

可动凝胶体系粘弹性实验测量参数包括储能模量、损耗模量和复合粘度,损耗模量反映粘弹流体的粘性大小,储能模量反映粘弹流体的弹性大小,复合粘度反映粘弹流体的综合粘度。

实验结果表明:在可动凝胶体系交联时间不同的情况下,它的储能模量和损耗模量均大于同浓度下的聚合物溶液的值。图4给出了质量浓度为 0.15 g/L 可动凝胶体系储能模量与角频率关系特征变化曲线,其中可动凝胶体系储能模量值明显高于聚合物溶液值。同样,可动凝胶体系损耗模量值也明显高于聚合物溶液值。当角频率大于 50 s^{-1} 时,两者差值减小,且可动凝胶体系的储能模量均大于损耗模量。这说明可动凝胶体系的弹性行为对粘弹性的贡献大于粘性行为,因而不能忽视。

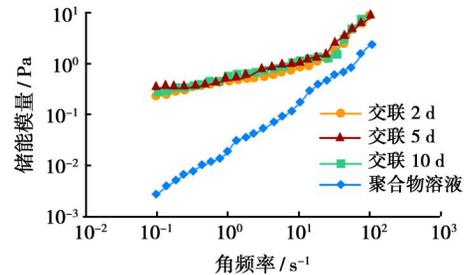


图4 可动凝胶体系储能模量随角频率的变化

Fig.4 Storage modulus of weak gel system changed with angular frequency

图5给出了质量浓度为 0.15 g/L 的聚合物溶液的粘弹性变化曲线,其损耗模量和储能模量曲线存在交汇点。当角频率低于交汇点时,聚合物溶液的损耗模量值大于储能模量;当角频率大于交汇点时,两者储能模量增加值相当。说明在低频率时,聚合物溶液以粘性流动为主,在高频率时,弹性增加。

图6给出了可动凝胶(0.15 g/L)的粘弹性变化曲线,从中可以看出,损耗模量和储能模量均随角频率的增加而增加,且储能模量值始终大于损耗模量值。说明无论在低频率还是在高频率,可动凝胶体系弹性均大于粘性。说明可动凝胶体系的粘弹性起了重要的作用。

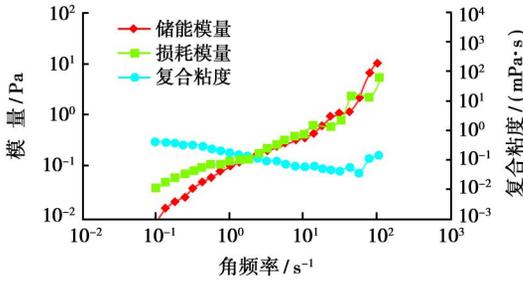


图 5 聚合物溶液粘弹特性随角频率的变化

Fig. 5 Change of viscoelasticity of polymer solution with angular frequency

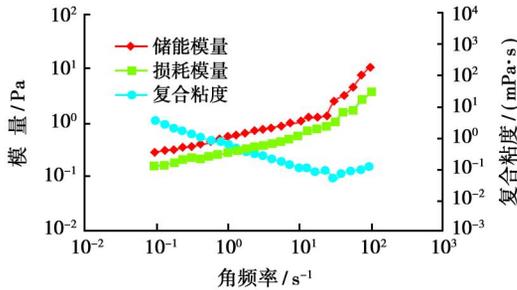


图 6 可动凝胶体系(交联 10 d)粘弹特性随角频率的变化

Fig. 6 Change of viscoelasticity of weak gel system with angular frequency

2.2 可动凝胶体系触变性特征

实验结果表明:可动凝胶体系粘度随交联时间和剪切速率变化。可动凝胶体系在未成胶之前,其粘度增加幅度不大;开始交联后,随交联时间的增加粘度逐渐增大,且增加速度较快;当到达某一时间后粘度不再增加。一般可在几小时到数天,表现为粘度是时间的函数,此时流体具有触变性。但交联形成以后,其体系粘度受时间影响较小,触变性消失。图7给出了可动凝胶体系剪

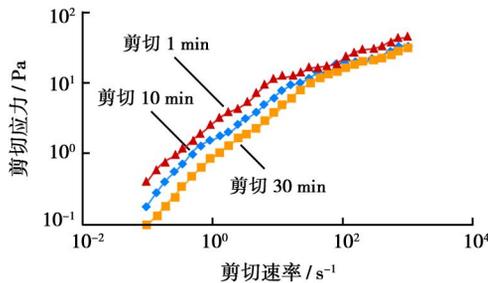


图 7 可动凝胶体系(0.15 g/L 交联 10 d)的触变性

Fig. 7 Thixotropy of weak gel system

切应力随剪切时间变化的触变性流体特征。随着剪切作用时间的增大,剪切应力的斜率变小,说明可动凝胶体系为触变性流体。由此看出,可动凝胶体系具有粘弹特性的同时还具有触变性,为粘弹-触变性流体。这一流变形态主要存在于开始交联到交联完成这段时间内。

3 可动凝胶体系流变特性表征

根据实验数据,可进一步给出可动凝胶体系不同交联时间下剪切应力随剪切速率变化的双对数关系。其曲线是双对数的,且不是线性曲线,可以按剪切速率变化区间(试验中按 80 s⁻¹)分为两段,每一段可回归为线性的,两段的斜率不同。对于可动凝胶体系的粘弹-触变性表征可以采用多参数粘弹-触变性方程进行描述。

3.1 粘弹-触变性本构方程

对于具有时间效应流变性的体系,施加应力可引起 3 种形式的响应,且分别对应 3 种应力:引起粘性流动的应力 σ_1 ,产生弹性变形的应力 σ_2 ,引起体系分散相单个交联聚合物线团(LPC)浓度变化的应力 σ_3 。其表达式为

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad (1)$$

引起粘性流动的应力为

$$\sigma_1 = \mu \dot{\gamma}_i \quad (2)$$

引起弹性变形的应力为

$$\sigma_2 = G \dot{\gamma}_i \quad (3)$$

引起体系分散相单个交联聚合物线团(LPC)浓度变化的应力为^[12]

$$\sigma_3 = A_1 B \exp[-A(t) dt] \cdot \left\{ A_2 \int_0^t \exp[-A(t) dt] dt + 1 \right\}^{n_i} + A_2 B \left\{ 1 - \exp[-A(t) dt] \cdot \left\{ A_2 \int_0^t \exp[-A(t) dt] dt + 1 \right\}^{n_i} \right\} \quad (4)$$

其中

$$A(t) = A_1 \dot{\gamma}_i^{n_i} + A_2 \dot{\gamma}_i^{m_i} \\ B = b_0$$

式中 $\dot{\gamma}_i$ 为剪切速率; n_i 为触变系数; A_1 和 A_2 分别为聚集和解离速率常数; l_i 为粘性剪切速率方程中关于剪切速率 $\dot{\gamma}_i$ 的指数; n_i 和 m_i 分别为聚集和解离速率方程中关于剪切速率 $\dot{\gamma}_i$ 的指数; G 为溶液的弹性模量; μ 为粘性参数(视粘度); t 为剪切应力作用时间; $i = 1, 2$, 当 $i = 1$ 时为低剪切速率时段,当 $i = 2$ 时为高剪切速率时段。

3.2 简化的粘弹-触变性本构方程

式(4)为可动凝胶体系的粘弹-触变性本构方程,模型中含有 $G, \mu, A_1, A_2, B, l_i, n_i$ 和 m_i 共 8 个参数。该方程在实际应用过程中虽然接近实际情况,但由于方程复杂,给具体计算带来了较大的麻烦。所以,考虑到实际应用因素和可动凝胶体系在剪切应力作用下主要表现为交联聚合物线团(LPC)的聚集作用,可以略

去聚集体的解离过程(即 $A_2 = 0$ 时),因此本构方程式(4)可简化为6参数方程。当施加应力为剪切应力 τ_s 时,则方程表示为

$$\tau_s = \mu \dot{\gamma}^n + G \int \dot{\gamma}^n dt + A_1 B \dot{\gamma}^n \exp[-A_1 \int \dot{\gamma}^n dt] \quad (5)$$

利用方程(5)可以描述可动凝胶体系粘弹—触变性流变特征。

4 结 论

(1) 可动凝胶具有明显的时间特性,可动凝胶在未成胶之前的溶液状态时其粘度变化不大;开始交联后,随交联时间的增加粘度逐渐增大,且增加速度较快,当到达某一时间后粘度不再增加;随时间的进一步增加,粘度有所下降。

(2) 可动凝胶体系的损耗模量和储能模量均随角频率的增加而增加,且储能模量值始终大于损耗模量值。无论在低频率还是在高频率,可动凝胶体系弹性均大于粘性。说明可动凝胶体系的弹性起重要的作用,而聚合物溶液主要以粘性流动为主。

(3) 可动凝胶不同于聚合物溶液的非牛顿流体特性,表现为开始交联时的粘弹—触变性和交联后的粘弹性流体特征。

(4) 可动凝胶体系是同时具有剪切变稀、粘弹性和触变性的非牛顿流体。给出了可动凝胶体系的粘弹—触变性表征,建立了6参数的粘弹—触变性本构方程,并在实验和应用中得以检验。

参 考 文 献

- [1] 高志勇,邹小萍,于永生,等.深部调剖高效延缓交联剂的研究与应用[J].石油钻采工艺,2002,24(5):59-61.
Gao Zhiyong, Zou Xiaoping, Yu Yongsheng, et al. Study and evaluation on efficient delaying-crosslinking agent for profile control in deep sector[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2002, 24(5):59-61.
- [2] 朱维耀,鞠岩,何鲜.多重交联聚合物防窜驱油组分模型模拟器[J].西安石油学院学报:自然科学版,1998,13(3):20-25.
Zhu Weiyao, Ju Yan, He Xian. The simulator of multiple crosslinking polymer channeling-proof displacement compositional model[J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute, 1998, 13(3):20-25.
- [3] 朱维耀.交联聚合物防窜驱油组分模型模拟器[J].石油勘探与开发,1996,23(1):43-46.
Zhu Weiyao. A compositional simulator for channeling-control and oil-displacement with cross-linking polymer[J]. Petroleum Exploration and Development, 1996, 23(1):43-46.
- [4] 吴行才,朱维耀,马庆坤,等.可动凝胶体系非线性渗流特性及数学模型研究[J].石油钻采工艺,2006,28(5):42-45.
Wu Xingcai, Zhu Weiyao, Ma Qingkun, et al. Study on nonlinear-

ity seepage characteristic and mathematical model of movable gel[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2006, 28(5):42-45.

- [5] 郭松林,陈福明,李霞.交联聚合物成胶性能影响因素研究[J].大庆石油地质与开发,2001,20(2):36-39.
Guo Songlin, Chen Fuming, Li Xia. Effecting factors of gel generation of cross link polymer[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2001, 20(2):36-39.
- [6] 王平美,罗健辉,李宇乡,等.弱凝胶调驱体系在岩心试验中的行为特性研究[J].石油钻采工艺,2000,22(5):48-50.
Wang Pingmei, Luo Jianhui, Li Yuxiang, et al. The study of the characteristy of weak gel in the core test[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2000, 22(5):48-50.
- [7] 翁蕊,韦莉.剪切对低浓度聚合物冻胶成胶行为的影响[J].石油勘探与开发,1998,25(5):65-67.
Weng Rui, Wei Li. The effect of shear rate and shear time on jelling behavior of weak gel formed with solution of low polymer concentration[J]. Petroleum Exploration and Development, 1998, 25(5):65-67.
- [8] 冯锡兰,曹文华,林梅钦,等.胶态分散凝胶吸附滞留行为的研究[J].石油学报,2000,21(4):97-100.
Feng Xilan, Cao Wenhua, Lin Meiqin, et al. Study on adsorption and retention of colloidal dispersion gel[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, 21(4):97-100.
- [9] 朱怀江,刘玉章,绳德强,等.弱凝胶对油水相对渗透率的影响[J].石油学报,2002,23(3):69-72.
Zhu Huaijiang, Liu Yuzhang, Sheng Deqiang, et al. Effect of weak gels on oil/water relative permeability[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(3):69-72.
- [10] 董朝霞,吴肇亮,林梅钦,等.交联聚合物与聚合物溶液的特性差别[J].石油学报(石油加工),2004,20(6):8-13.
Dong Zhaoxia, Wu Zhaoliang, Lin Meiqin, et al. Difference between linked polymer solution and polymer solution[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2004, 20(6):8-13.
- [11] 李睿姍,何建华,方秋珍,等.抗盐胶态分散凝胶的流变特性[J].江汉石油职工大学学报,2002,15(4):21-23.
Li Ruishan, He Jianhua, Fang Qiuzhen, et al. The rheologic characteristics of salt tolerance gel system[J]. Journal of Jiangnan Petroleum University of Staff and Workers, 2002, 15(4):21-23.
- [12] 李彩虹,张玉亮,韩成林.聚合物溶液流变模式研究[J].大庆石油地质与开发,1994,13(4):48-52.
Li Caihong, Zhang Yuliang, Han Chenglin. Rheological pattern study of polymer solution[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 1994, 13(4):48-52.
- [13] Fang Bo Jiang Tiqian. A novel constitutive equation for viscoelastic-thixotropic fluids and its application in the characterization of blood hysteresis loop[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1998, 6(3):264-270.
- [14] 刚芹果.触变性流体的一些本构模型[J].力学与实践,2000,22(6):20-23.
Gang Qinguo. Some constitutive models for thixotropic fluids[J]. Mechanics in Engineering, 2000, 22(6):20-23.

(收稿日期 2006-12-14 改回日期 2007-03-16 编辑 孟伟铭)