

双基团二次交联调剖体系试验研究

陈东明

(中国石油辽河油田分公司勘探开发研究院, 辽宁盘锦 124010)

摘 要:针对裂缝性油藏调剖堵水措施成功率低、效果差,堵剂在注入过程中漏失严重等问题,研制了一种利用部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的 2 个不同基团分别和 2 种交联剂反应形成高强度的聚合物调剖体系。经过组分用量分析,确定适用配方为:5 000~7 000 mg/L HPAM+125 mg/L 有机铬交联剂+80 mg/L 苯酚+120 mg/L 乌洛托品+80 mg/L 增强剂,考察了温度、pH 值、矿化度对该调剖体系性能的影响,对比了双基团二次交联调剖体系与 2 种交联剂单独使用时调剖体系的成胶性能。采用单管和双管并联岩心封堵试验模拟调剖体系的调剖过程,试验结果表明,调剖体系对单管岩心的封堵率高于 99%,突破压力大于 36 MPa/m;对双管并联岩心中高渗岩心的封堵率在 98%以上,对低渗岩心的封堵率低于 15%。研究表明,双基团二次交联调剖体系可以降低在裂缝中的漏失,减轻进入微裂缝对油流通道造成的堵塞,在裂缝性油藏调剖堵水中具有良好的应用前景。

关键词:部分水解聚丙烯酰胺 双基团 二次交联 剖面调整 裂缝性储集层

中图分类号:TE358⁺.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2014)04-0091-06

Experimental Study on Double-Group Secondary Crosslinking System for Profile Control

Chen Dongming

(Exploration and Development Research Institute, Liaohe Oilfield Company, PetroChina, Panjin, Liaoning, 124010, China)

Abstract: For fractured reservoirs, water shutoff and profile control measures often failed and are ineffective due to serious leakage of plugging agent in formation. To address this problem, two groups of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) are reacted with two crosslinking agents to generate a high-strength polymer plugging agent. Through analysis, an optimum formula of ingredients is defined as follows: 5 000–7 000 mg/L HPAM + 125 mg/L organic chrome crosslinking agent + 80 mg/L phenol + 120 mg/L urotropine + 80 mg/L intensifier. Influences of temperature, pH value and salinity on the profile control system were studied, and the gelling performance of double-group secondary crosslinking system was compared with two crosslinking agents separately. The single-barreled and double-barreled parallel cores were used in plugging test to simulate the profile control, the results show that plugging rate is over 99% and break-through pressure gradient higher than 36 MPa/m for single-barreled cores. For the double-barreled parallel cores, the plugging rate of high permeability core is over 98%, and that of low permeability core is less than 15%. It is concluded that double-group secondary crosslinking system can prevent plugging agent from leaking in the fractures, and greatly reduce possibility of plugging the passageway of oil and gas when it penetrates into the micro-fractures. This system is prospective for profile control in fractured reservoirs.

Key words: partially hydrolyzed polyacrylamide; double-group; secondary crosslinking; profile control; fractured reservoir

油田进入中高含水期后,由于长期注水地层的非均质性加剧,注入水易沿高渗层突进到油井。特别是对于裂缝性油藏,水窜现象更为严重,且调剖堵水的成功率低,效果差,其主要原因是堵剂注入过程中漏失严重^[1-2]。目前,对于裂缝性油藏的调剖剂以凝胶类^[3-5]、颗粒类^[6-7]和聚合物微球^[8-9]为主,吉林油田公司也曾研究过微生物调剖剂,但由于存在局

收稿日期:2013-09-06;改回日期:2014-04-07。

作者简介:陈东明(1985—),男,河北沧州人,2007年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业,2010年获中国石油大学(华东)油气田开发工程专业硕士学位,工程师,主要从事油藏工程、提高采收率方面的研究。

联系方式:(0427)7806031, cdm2008@gmail.com。

基金项目:中国石油天然气集团公司重点项目“北布扎奇稠油油藏适应性开发方式试验及水平井应用技术研究”(编号2008B-4403)部分研究内容。

限性,没有得到推广应用。针对这一问题,笔者研制出一种双基团二次交联调剖体系,在常温下有机铬交联剂与水解聚丙烯酰胺(HPAM)发生部分交联,形成类似于弱凝胶的可流动冻胶;调剖体系到达预定地层后,在油层温度作用下,酚醛树脂交联体系发挥作用,可流动凝胶发生第二次复合交联反应,形成高强度冻胶,从而改善裂缝性油藏的吸水剖面。

1 双基团二次交联机理

利用 HPAM 的不同基团分别与 2 种交联剂进行反应,形成具有较高强度的聚合物调剖体系。首先,HPAM 与有机铬发生交联,生成 HPAM 凝胶,其机理为:1)有机铬释放出 Cr^{3+} , Cr^{3+} 通过络合、水解、羟桥作用以及进一步的水解和羟桥作用形成 Cr^{3+} 的多核羟桥络离子;2) Cr^{3+} 的多核羟桥络离子与 HPAM 中的 $-\text{COO}^-$ 配位^[10],形成网络结构的冻胶。

HPAM 冻胶进入地层后,与酚醛树脂产生二次交联,其机理是在碱性条件下,乌洛托品分解出甲醛,甲醛与苯酚反应生成酚醛,HPAM 支链中的 $-\text{CONH}_2$ 与酚醛发生缩合反应,形成空间网状的冻胶^[11]。由于 HPAM 与酚醛是通过化学键进行交联,因此形成的冻胶不易被破坏,且其黏弹性和耐温性能较好,强度较高。

二次交联调剖体系中聚合物、有机铬、苯酚、乌洛托品、增强剂质量浓度分别为 7 000, 125, 100, 125, 80 mg/L, pH 值为 7.5, 在 80 °C 条件下,测试不同时间下二次交联调剖体系的成胶强度(见图 1)。

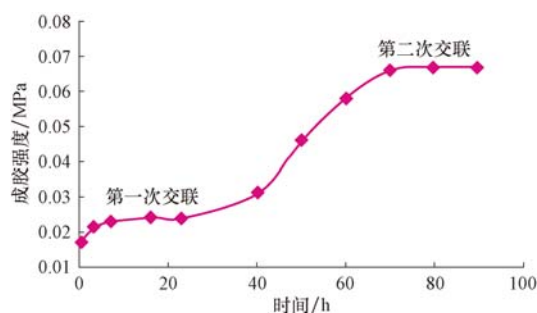


图 1 双基团二次交联调剖体系交联曲线

Fig. 1 Curve of double-group secondary crosslinking system for profile control

从图 1 可以看出,双基团二次交联调剖体系的交联过程分为 2 个阶段:第一次交联阶段, Cr^{3+} 与 HPAM 中的 $-\text{COO}^-$ 配位,形成网络结构的冻胶;第二次交联阶段,HPAM 支链中的 $-\text{CONH}_2$ 与酚醛发生缩合反应,形成空间网状的冻胶,强度进一步增强。

2 调剖体系配方优选试验

2.1 试验药品及仪器

试验药品包括:HPAM(相对分子质量 1000 万),有机铬(工业品),增强剂,苯酚,乌洛托品,氢氧化钠,盐酸,氯化钠,氯化钙,试剂均为分析纯。

试验仪器和设备:平流泵,电热恒温水浴,循环水式多用真空泵,电子天平,电动搅拌器, pH 计,岩心封堵试验仪器和常规玻璃仪器。

2.2 试验方法

根据目测凝胶强度等级划分标准,将凝胶强度从弱到强分为 A—I 共 9 个等级,其中, G 级为中等变形流动胶; H 级为低变形流动胶,无流动,有较短舌长; I 级为刚性胶,无流动,无舌长。将凝胶强度达到 H 级时的时间定义为其成胶时间;采用室内组装的突破真空度装置(见图 2)测定凝胶的强度^[12],使用前用水和甘油校正,水的突破真空度为 0.007 MPa,甘油的突破真空度为 0.018 MPa。突破真空度越大,凝胶强度越高。

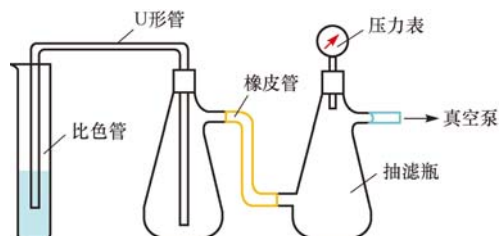


图 2 突破真空度测量装置

Fig. 2 Equipment for measuring BV value

2.3 配方优选

2.3.1 有机铬交联剂

首先,通过试验考察有机铬质量浓度对于双基团二次交联调剖体系的影响。聚合物、苯酚、乌洛托品、增强剂的质量浓度分别为 7 000, 100, 125 和 80 mg/L 时,改变有机铬的质量浓度,在 80 °C 条件下,考察其对调剖体系成胶时间和成胶强度的影响,结果见图 3。

由图 3 可以看出,有机铬质量浓度为 125 mg/L 时凝胶强度最大,突破真空度达到 0.065 MPa,成胶时间大于 50 h,满足要求。因此以下所有试验中,有机铬质量浓度均为 125 mg/L。

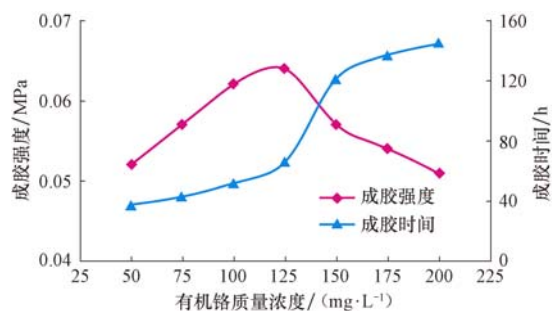


图 3 有机铬质量浓度对成胶性能的影响

Fig. 3 Effect of organic chrome concentration on the gel performance

2.3.2 酚醛树脂

根据确定的有机铬的质量浓度 125 mg/L, 选择聚合物和增强剂的质量浓度为 7 000 和 80 mg/L。酚醛树脂由苯酚和乌洛托品构成, 其中苯酚和乌洛托品的比例为 1.0 : 1.5, 改变酚醛树脂的质量浓度, 在 80 °C 条件下, 考察其对调剖体系成胶时间和成胶强度的影响, 结果见图 4。

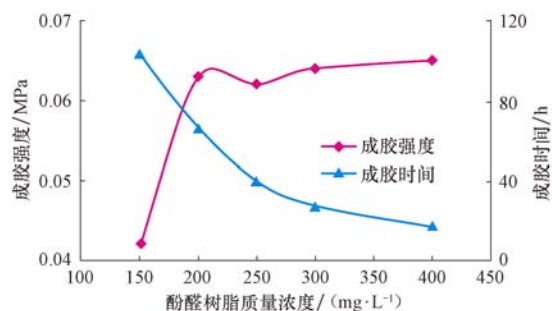


图 4 酚醛树脂质量浓度对成胶性能的影响

Fig. 4 Effect of concentration of phenol formaldehyde resin on the gel performance

由图 4 可以看出, 酚醛树脂的质量浓度为 200 mg/L (即苯酚和乌洛托品的质量浓度为 80 和 120 mg/L) 时, 成胶强度曲线出现拐点, 且成胶时间也较长。综合考虑成胶时间、成胶强度和成本等因素, 以下所有试验中, 苯酚和乌洛托品的质量浓度分别为 80 和 120 mg/L。

2.3.3 增强剂

有机铬、苯酚、乌洛托品和聚合物的质量浓度分别为 125, 80, 120 和 7 000 mg/L 时, 改变增强剂的质量浓度, 在 80 °C 条件下, 考察其对调剖体系成胶时间和成胶强度的影响, 结果见图 5。

从图 5 可以看出, 随着增强剂质量浓度的增大,

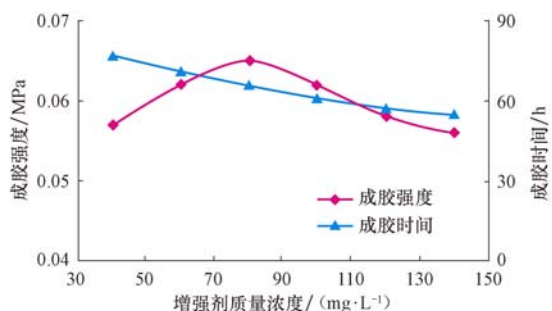


图 5 增强剂质量浓度对成胶性能的影响

Fig. 5 Effect of intensifier concentration on the gel performance

成胶时间逐渐缩短; 当其质量浓度为 80 mg/L 时, 成胶强度达到最大, 成胶时间大于 65 h, 满足要求。故以下试验中, 增强剂的质量浓度为 80 mg/L。

2.3.4 聚丙烯酰胺

有机铬、苯酚、乌洛托品、增强剂的质量浓度分别为 125, 80, 120 和 80 mg/L 时, 改变聚丙烯酰胺溶液的质量浓度, 在 80 °C 条件下, 考察其对调剖体系成胶时间和成胶强度的影响, 结果见图 6。

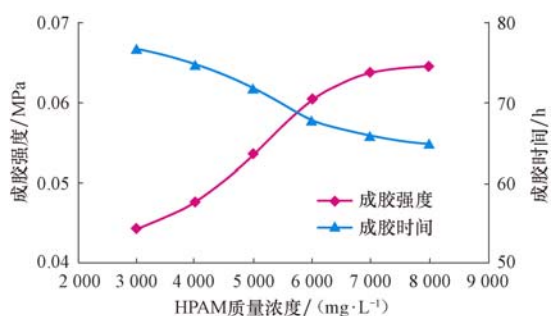


图 6 聚合物质量浓度对成胶性能的影响

Fig. 6 Effect of polymer concentration on the gel performance

从图 6 可以看出, 随着 HPAM 质量浓度的增大, 二次交联体系的成胶时间逐渐缩短, 成胶强度逐渐增大。这是因为随着 HPAM 质量浓度的增大, 交联点增多, 有利于二次交联体系成胶, 成胶时间缩短, 同时形成更稳定的结构, 成胶强度提高。当 HPAM 质量浓度为 5 000 mg/L 时, 成胶强度大于 0.05 MPa; HPAM 质量浓度大于 7 000 mg/L 后, 成胶强度趋于稳定, 变化不大。

通过以上试验, 考察了有机铬交联剂、酚醛树脂、聚合物和增强剂对双基团二次交联调剖体系性能的影响, 最终确定其适用配方为: 5 000 ~ 7 000 mg/L HPAM + 125 mg/L 有机铬交联剂 + 80 mg/L 苯酚 + 120 mg/L 乌洛托品 + 80 mg/L 增强剂。

3 调剖体系影响因素分析

3.1 温度

将配制好的双基团二次交联调剖体系(7 000 mg/L HPAM+125 mg/L 有机铬+80 mg/L 苯酚+120 mg/L 乌洛托品+80 mg/L 增强剂,下同)在安瓿瓶中密封,分别在 60,70,75,80,85,90,100 和 110 °C 水浴中加热,考察温度对该体系成胶时间和成胶强度的影响,结果见图 7。

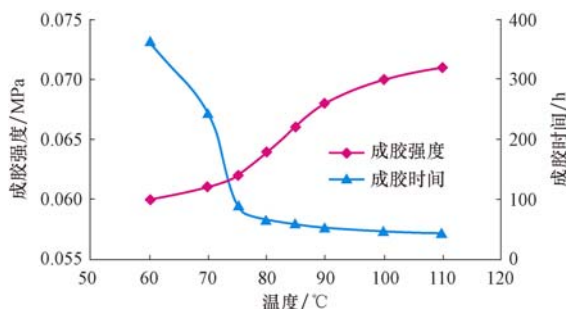


图 7 温度对成胶性能的影响

Fig. 7 Effect of temperature on the gel performance

从图 7 可以看出,随着温度的升高,二次交联调剖体系的成胶时间缩短,成胶强度增强;温度大于 80 °C 以后,成胶时间和成胶强度随温度的变化不明显。温度越高,成胶时间越短,成胶强度越高,这是由于温度越高,交联反应进行得越完全,成胶强度也越高。

3.2 pH 值

调节配制好的双基团二次交联调剖体系的 pH 值,在 80 °C 条件下,考察 pH 值对该体系成胶时间和成胶强度的影响,结果见图 8。

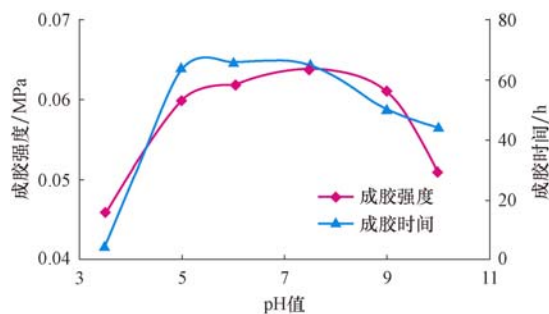


图 8 pH 值对成胶性能的影响

Fig. 8 Effect of pH on the gel performance

从图 8 可以看出,随着 pH 值的增大,二次交联成胶体系的成胶强度逐渐变大,当 pH 值大于

7.5 后,成胶强度变小,pH 值为 9.0 时,成胶强度大于 0.05 MPa;随着 pH 值的增大,成胶时间逐渐变长,pH 值大于 7.5 后成胶时间变短,pH 值为 9.0 时,成胶时间仍大于 50 h。综合考虑成胶时间与成胶强度的关系,二次交联体系的适应 pH 值为 5.0~9.0。

3.3 矿化度

用去离子水分别与氯化钠和氯化钙配制成不同矿化度的模拟地层水,再用模拟地层水配制不同矿化度的双基团二次交联调剖体系,其 pH 值 7.5,在 60~80 °C 条件下,考察一价金属离子和二价金属离子质量浓度对该体系成胶强度的影响,结果如图 9 所示。

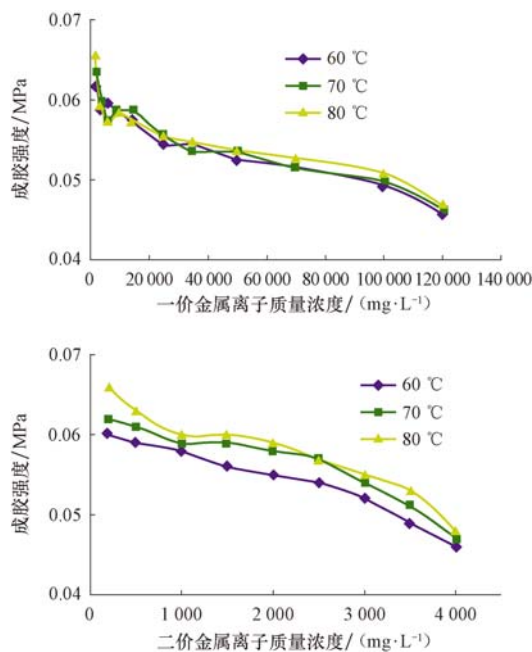


图 9 金属离子质量浓度对成胶性能的影响

Fig. 9 Effect of metal ions salinity on the gel performance

从图 9 可以看出,随着一价金属离子质量浓度的增大,二次交联体系的成胶强度减小,但变化幅度不大,一价金属离子质量浓度达到 100 000 mg/L 时,成胶强度仍大于 0.05 MPa;随着二价金属离子质量浓度增大,二次交联体系的成胶强度减小,当二价金属离子质量浓度达到 3 500 mg/L 时,成胶强度仍达到 0.05 MPa,表明该体系的耐盐性能良好。

4 不同调剖体系性能对比

将有机铬冻胶调剖体系、酚醛树脂调剖体系和双基团二次交联调剖体系分别在 60,65,70,75,80 和

85 ℃水浴中加热,对比 3 种调剖体系的性能,结果见图 10。有机铬冻胶调剖体系的配方为:7 000 mg/L HPAM+325 mg/L 有机铬+80 mg/L 增强剂;酚醛树脂调剖体系的配方为:7 000 mg/L HPAM+130 mg/L 苯酚+195 mg/L 乌洛托品+80 mg/L 增强剂;双基团二次交联调剖体系的配方为:7 000 mg/L HPAM+125 mg/L 有机铬+80 mg/L 苯酚+120 mg/L 乌洛托品+80 mg/L 增强剂;下同。

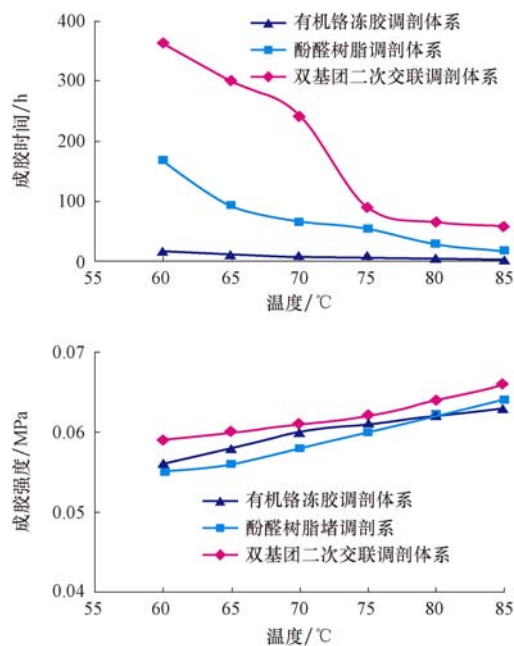


图 10 不同调剖体系性能对比

Fig. 10 Performance contrast with different plugging agents

由图 10 可以看出,在交联剂质量浓度相同的条件下,与 2 种交联剂单独使用时的调剖体系相比,双基团二次交联调剖体系的成胶时间最长、成胶强度最大。这是由于 2 种交联剂与聚合物中的双基团分别发生交联反应,通过改变 2 种交联剂的质量浓度,可以控制调剖体系成胶时间;并且,交联反应形成网络结构和空间网状结构,使调剖体系的成胶强度更大,稳定性也更好。

用去离子水分别与氯化钠和氯化钙配制成不同矿化度的模拟地层水,再用模拟地层水配制不同矿化度的有机铬冻胶调剖体系、酚醛树脂调剖体系和双基团二次交联调剖体系,在 60 ℃条件下,考察一价金属离子质量浓度和二价金属离子质量浓度对调剖体系成胶强度的影响,结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出,一价金属离子质量浓度 100 000 mg/L 时,双基团二次交联调剖体系的成胶强度大于 0.050 MPa,而有机铬冻胶调剖体系和酚醛树脂调剖体系仅为 0.035 MPa 和 0.041 MPa;二

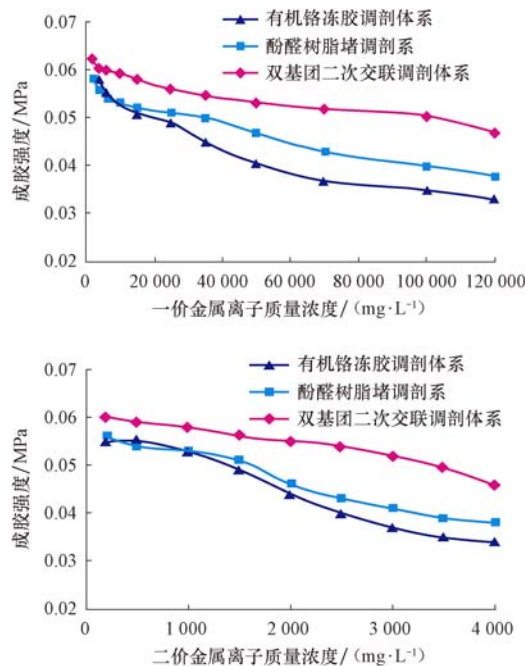


图 11 金属离子质量浓度对不同调剖体系性能的影响

Fig. 11 Effect of metal ions salinity on the performance of different plugging agents

价金属离子质量浓度 3 500 mg/L 时,双基团二次交联调剖体系成胶强度可以达到 0.050 MPa,有机铬冻胶调剖体系和酚醛树脂调剖体系仅为 0.034 MPa 和 0.038 MPa。在交联剂质量浓度相同的条件下,与 2 种交联剂单独使用时的调剖体系相比,双基团二次交联调剖体系具有更好的耐盐性能。

5 双基团二次交联调剖体系性能评价

5.1 封堵性

利用单砂管模型测定双基团二次交联调剖体系对岩心的封堵性能。首先,水驱测得岩心的堵前渗透率,然后正向注入 1 倍孔隙体积的双基团二次交联调剖体系,在 80 ℃的水浴中养护 96 h 后水驱,测得堵后渗透率。岩心封堵前渗透率为 613.0 mD,封堵后渗透率为 1.7 mD,封堵率为 99.72%,突破压力梯度达到 36.0 MPa/m,说明其具有较强的封堵能力。

5.2 封堵的选择性

首先,向双砂管模型中注水,至压力恒定,测量 2 根填砂管的渗透率;向填砂管中注入双基团二次交联调剖体系,记录各管的流出液体体积;将 2 根填砂管放入 80 ℃水浴中养护 96 h 后,测定填砂管的堵后渗透率(见表 1)。

表 1 双基团二次交联调剖体系选择性封堵试验结果

Table 1 Selectivity of plugging agent system

| 岩心类型 | 注入量/ 孔隙体积 | 渗透率/D | | 封堵率, % |
|------|--------------|-------|-------|--------|
| | | 注入前 | 注入后 | |
| 高渗岩心 | 0.77 | 5.150 | 0.066 | 98.7 |
| 低渗岩心 | 0.24 | 0.740 | 0.630 | 14.9 |

从表 1 可以看出:双基团二次交联调剖体系主要进入高渗透岩心,低渗透岩心注入较少,表明其具有较好的选择封堵特性;其对高渗岩心封堵达到了 98% 以上,而对低渗岩心的封堵率低于 15%,表明其具有良好的选择性调剖堵水作用。这是由于第一次交联阶段 Cr^{3+} 与 HPAM 中的 $-\text{COO}^-$ 配位形成网络结构的冻胶,调剖体系的黏度增大,可以有效阻止调剖体系进入低渗层和微裂缝,改善地层的非均质性。

6 结论及认识

1) 双基团二次交联调剖体系具有良好的耐温耐盐性,适用于一价金属离子质量浓度不高于 100 000 mg/L、二价金属离子不高于 3 500 mg/L、温度 60~100 °C 油藏的堵水调剖。

2) 双基团二次交联调剖体系具有较好的选择封堵性,对高渗透性地层具有良好的封堵效果,封堵率可达 98% 以上。

3) 双基团二次交联调剖体系适用于裂缝性油藏的调剖堵水,但目前的研究还停留在室内试验阶段,建议在油田现场开展先导试验。

参 考 文 献

References

- [1] 穆丽娜,王业飞,赵福麟. 裂缝性储层油井冻胶堵水技术[J]. 天然气勘探与开发,2007,30(2):57-61.
Mu Lina, Wang Yefei, Zhao Fulin. Gelling water-plugging technology of oil wells in fractured reservoirs[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2007, 30(2): 57-61.
- [2] 由庆,于海洋,王业飞,等. 国内油田深部调剖技术的研究进展[J]. 断块油气田,2009,16(4):68-71.
You Qing, Yu Haiyang, Wang Yefei, et al. Technologies of in-depth profile control in China[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2009, 16(4): 68-71.
- [3] 达引朋,卜向前,姚晓翔,等. 低渗透储层水淹油井堵水压裂技术研究与试验[J]. 石油钻探技术,2013,41(1):82-86.
Da Yinpeng, Bu Xiangqian, Yao Xiaoxiang, et al. Experimental study on plugging & fracturing technology for water-flooded well in low-permeability reservoir[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2013, 41(1): 82-86.

- [4] 杨文军,赵光,刘奎,等. 耐温耐盐深部调剖体系研究[J]. 断块油气田,2011,18(2):257-260.
Yang Wenjun, Zhao Guang, Liu Kui, et al. Experimental study on deep thermophilic and halotolerant profile control agents[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2011, 18(2): 257-260.
- [5] 戴彩丽,赵福麟,焦翠,等. 冻胶泡沫在火烧山裂缝性油藏油井堵水中的应用[J]. 石油天然气学报,2007,29(1):129-132.
Dai Caili, Zhao Fulin, Jiao Cui, et al. Applications of gelled foam on production well water shutoff in Huoshaoshan fractured oil reservoir[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2007, 29(1): 129-132.
- [6] 李宪文,郭方元,黎晓茸,等. 陕北低渗透裂缝性油藏调剖试验研究[J]. 石油钻采工艺,2011,33(6):95-98.
Li Xianwen, Guo Fangyuan, Li Xiaorong, et al. Pilot test effect analysis of profile control for fractured low permeability reservoirs in Northern Shaanxi[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2011, 33(6): 95-98.
- [7] 贾虎,蒲万芬,赵金洲,等. 裂缝性油藏控水堵水方法研究与应用[J]. 地质科技情报,2010,29(5):62-69.
Jia Hu, Pu Wanfen, Zhao Jinzhou, et al. Application and research of various water control and shutoff methods in fractured reservoirs[J]. Geological Science and Technology Information, 2010, 29(5): 62-69.
- [8] 黎晓茸,贾玉琴,樊兆琪,等. 裂缝性油藏聚合物微球调剖效果及流线场分析[J]. 石油天然气学报,2012,34(7):125-128.
Li Xiaorong, Jia Yuqin, Fan Zhaoqi, et al. Effectiveness evaluation and streamline field analysis of polymer microspheres profile-controlling in fractured reservoirs[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2012, 34(7): 125-128.
- [9] 陈渊,孙玉青,温栋良,等. 聚合物纳米微球调驱性能室内评价及现场试验[J]. 石油钻探技术,2012,40(4):102-106.
Chen Yuan, Sun Yuqing, Wen Dongliang, et al. Evaluation and application on profile control of polymer nano-microspheres[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012, 40(4): 102-106.
- [10] 刘琳波,戴彩丽,赵娟,等. 影响络合铬冻胶成冻因素研究[J]. 油田化学,2010,27(2):153-157.
Liu Linbo, Dai Caili, Zhao Juan, et al. A study on influencing factors of gelation behavior of HPAM-complex chromium gel[J]. Oilfield Chemistry, 2010, 27(2): 153-157.
- [11] 潘忠,王宁,毛为成,等. HPAM-酚醛树脂凝胶在古城油田调剖中的评选和应用[J]. 精细石油化工进展,2003,4(4):21-23.
Pan Zhong, Wang Ning, Mao Weicheng, et al. Selection and application of HPAM-phenol aldehyde resin gel in profile modification of heavy oil reservoir in Gucheng Oilfield[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4(4): 21-23.
- [12] 戴彩丽,赵福麟,李耀林,等. 海上油田水平井底水脊进控制技术[J]. 石油学报,2005,26(4):69-72.
Dai Caili, Zhao Fulin, Li Yaolin, et al. Control technology for bottom water coning in horizontal well of offshore oilfield[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(4): 69-72.

[编辑 滕春鸣]