

二次交联凝胶颗粒堵水体系的研制

张顶学*, 黄译萱, 孙 意
(长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 434000)

摘要:针对裂缝性油藏堵水成功率低、堵剂漏失严重且容易误堵的问题,研制了一种凝胶颗粒类堵剂,该堵剂通过凝胶颗粒在地层下的二次交联进行堵水。以丙烯酰胺(AM)和不稳定易分解酯类单体J-1为主要原料,通过本体聚合的方法合成凝胶颗粒,由于J-1中含有双键结构使其聚合成具有三维网状结构的凝胶颗粒;凝胶颗粒和二次交联剂J-2在地层下再次交联形成高强度凝胶体。凝胶颗粒成胶时间随J-1加量不同其分解时间不同,使得颗粒成胶时间可控。堵剂成胶时间为1~4 d,凝胶颗粒质量分数为1%~3%,初始黏度接近注入水黏度,在油相中基本不成胶,在水相中能够形成高黏度凝胶体,在高矿化度下能够形成黏度220 000 mPa·s以上的高强度凝胶;在70℃条件下,90 d内黏度变化较小,性能保持良好,具有良好的抗盐性和热稳定性。填砂管实验结果表明,堵水体系突破压力在31.25 MPa/m以上,封堵率在92%以上,具有很好的封堵性能。

关键词:凝胶颗粒;二次交联;本体聚合;选择性堵水

中图分类号:TE480.6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.028

Development of a new secondary crosslinked gel particles-based selective water shutoff system

ZHANG Ding-xue*, HUANG Yi-xuan, SUN Yi

(College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 434000, China)

Abstract: Aiming at solving the problems such as low success rate of water plugging and serious leakage of plugging agent for fractured reservoirs, a gel particle plugging agent is developed, which plugs water through secondary crosslinking of gel particles under stratum. The gel particles are synthesized by bulk polymerization with acrylamide (AM) and unstable decomposable ester monomer J-1 as the main raw materials. Because J-1 contains double bond structure, the polymerized gel particles possess three dimensional network structure. High strength gel is formed under stratum through crosslinking between the gel particles and secondary crosslinking agent J-2. The gelation time of gel particles is different with the amount of J-1 added, and the time of decomposition is also different, which makes the gelation time of the particles controllable. This water shutoff system needs 1-4 days in gelation, the contents of gel particles are in the range of 1%-3%, and the initial viscosity approaches to the viscosity of the injected water. There is hardly gel being formed in the oil phase, while high viscosity gel can be formed in the water phase. The gel with a viscosity of above 220 000 mPa·s⁻¹ can be obtained under a high mineralization degree. In a 70℃ surrounding, the gel has changed a little in viscosity in 90 days, and kept good performance, good salt resistance and thermal stability. The experimental results via sand filled pipes show that the system exhibits a breakthrough pressure of above 31.25 MPa·m⁻¹ and a plugging rate more than 92%, representing a good plugging performance.

Key words: gel particles; secondary crosslinking; bulk polymerization; selective water plugging

裂缝性油藏堵水调剖成功率较低的主要原因是地层非均质性的影响,堵剂漏失非常严重,最终成胶强度低^[1]。当前聚丙烯酰胺凝胶类堵剂的使用最为普遍,但是具有一定的局限性:一是体系初始黏度高,不易于泵注。聚丙烯酰胺凝胶类堵剂初始基液为聚合物溶液,初始黏度在40 mPa·s以上,增加了泵注难度和地面施工的复杂性^[2-3];二是选择性堵水性能不明显。聚丙烯酰胺凝胶类堵剂对水层的渗透率降低程度远远高于油层渗透率下降的程度,对油层同样具有一定的封堵性能,伤害了油层,并影响采收率的提高^[4-5],当注入压力较高时,聚合物可能会

进入基质,对孔隙造成误堵;三是成胶时间不可控,最终成胶强度低。由于聚合物和交联剂注入过程中具有一定的黏度,注入过程中对地层具有一定的吸附性,注入过程中对聚合物溶液的初始浓度有一定的影响,以致于对成胶时间和最终成胶强度具有一定的影响,封堵的有效时间缩短^[6-8]。因此,研究新型选择性调剖堵水剂对解决油藏含水率上升和提高油藏采收率具有重要研究意义。

凝胶颗粒是现场常用的堵水剂,具有一定的吸水膨胀性能,通过交联技术控制凝胶颗粒的膨胀性能,使颗粒能够进入预期地层和基质孔隙中后发生

收稿日期:2019-12-08;修回日期:2020-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51504038)

作者简介:张顶学(1975-),男,博士,副教授,研究方向为采油工艺技术,通讯联系人,zdx7773@163.com。

膨胀^[9-10]。由于其具有一定的粒径,在注入过程中先进入裂缝或大孔隙。

笔者所研发的二次交联凝胶颗粒,到达目标位置后,在地层温度下一定的时间后再发生分解,与稳定性二次交联剂反应后生成高强度凝胶体。本体系初始黏度接近注入水黏度,泵送性好,在水中具有良好的分散性,配液方便。凝胶颗粒直径可以根据地层孔喉尺寸而定,注入时凝胶颗粒在裂缝或大孔道中流动,不会伤害油层,具有优良的选择性堵水性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:丙烯酰胺(AM)、不稳定易分解酯类单体 J-1、过硫酸铵(APS)、二次交联剂 J-2、煤油、白油。

主要仪器:电子天平、精密增力搅拌器、电热鼓风干燥箱、恒温水浴锅、数字旋转黏度计、平流泵、填砂管。

1.2 凝胶颗粒的合成

采用本体聚合的方法合成凝胶颗粒。取 AM 75 g、不稳定易分解酯类单体 J-1 0.1 g、APS 0.04 g,在 500 mL 水中混合均匀后置于搅拌器下搅拌 20 min,放入 65℃ 水浴锅中反应 3 h 得到本体凝胶。然后将本体凝胶剪碎后放入 90℃ 烘箱中烘干至质量不再变化为止,最后将其在粉碎机中粉碎,得到白色固体凝胶颗粒,如图 1 所示。



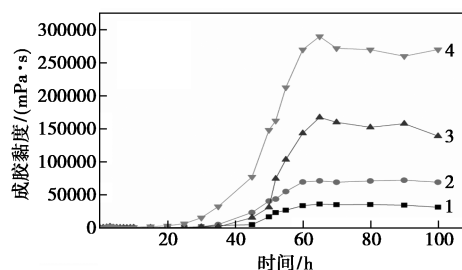
图 1 本体凝胶和实验室粉碎后的凝胶颗粒

2 凝胶颗粒体系的优选及性能评价

2.1 凝胶颗粒浓度的优选

在交联剂质量分数为 0.05%、水浴温度为 65℃ 时,不同凝胶颗粒质量分数下成胶黏度与时间的关系如图 2 所示。由图 2 可以看出,颗粒质量分数为 2% 时,体系最终黏度最大可以达到 280 000 mPa·s。在交联剂 J-2 质量分数一定时,随着凝胶颗粒质量

分数的增加,凝胶颗粒膨胀后暴露的酰胺基团越多,增加了凝胶颗粒的相对分子质量,颗粒中的自由活性链段与交联剂的碰撞几率越高,使得体系反应更加充分。不同颗粒质量分数下成胶现象如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着颗粒质量分数的升高,胶体强度越高,成胶黏度可达 280 000 mPa·s 以上,弹性好,不易断裂,具有良好的流动性能。



1—0.5%; 2—1.0%; 3—1.5%; 4—2.0%

图 2 不同颗粒质量分数下成胶黏度与时间关系曲线

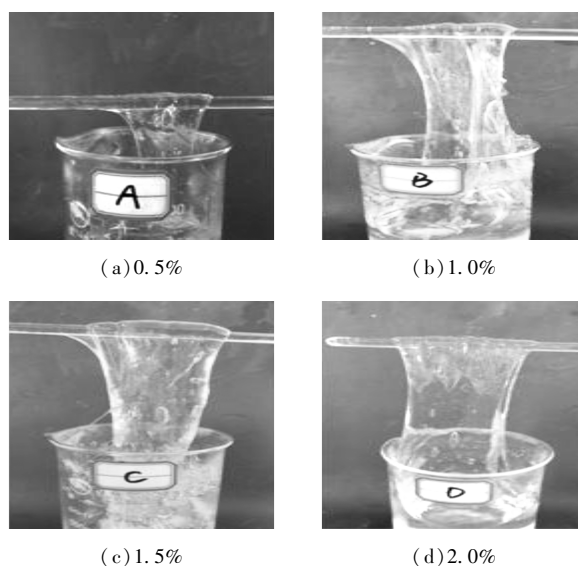
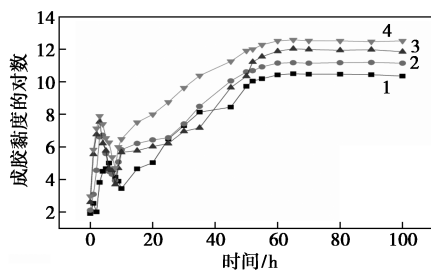


图 3 不同颗粒质量分数下体系成胶现象

将图 2 中的纵坐标取对数后得到的曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,随着时间的增加,黏度先增加然后减小,最后一直上升。这是因为随着温度的升高,凝胶颗粒膨胀暴露出酰胺基团,与交联剂发生反应,以致于体系黏度上升。然后凝胶颗粒中的易分解酯类单体受热逐渐分解,这一过程中体系黏度逐渐下降。当颗粒中的酯类单体完全分解至失效时,越来越多的分子链舒张,更多地暴露出的酰胺基团与交联剂充分反应,最后体系黏度上升到一定的值后不再变化。充分说明本凝胶颗粒体系的先溶胀后分解的性能。

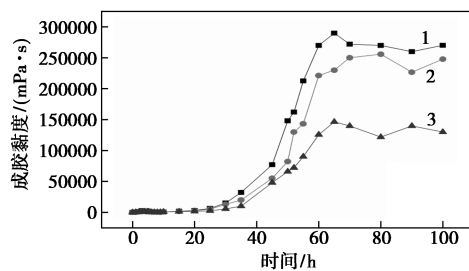


1—0.5%;2—1.0%;3—1.5%;4—2.0%

图4 不同颗粒质量分数下取对数后的成胶黏度与时间的关系曲线

2.2 二次交联剂 J-2 浓度的优选

当凝胶颗粒质量分数为2%、水浴温度为65℃时,研究二次交联剂质量分数分别为0.01%、0.025%、0.05%时凝胶颗粒体系的成胶黏度。不同交联剂质量分数下凝胶颗粒体系的成胶黏度与时间的关系如图5所示。



1—0.05%;2—0.025%;3—0.01%

图5 不同交联剂质量分数下的成胶黏度与时间关系曲线

从图5中可以看出,二次交联剂J-2质量分数越高,凝胶颗粒成胶黏度越高,J-2质量分数为0.025%的最终成胶黏度在220 000 mPa·s以上,充分满足现场堵水强度要求,成胶现象如图6所示。同样,在J-2质量分数为0.025%时,胶体具有高强度、黏弹性好、流动性能良好。因此,在现场施工过程中,优先使用质量分数0.025%的交联剂J-2可以很大程度上减少施工成本。

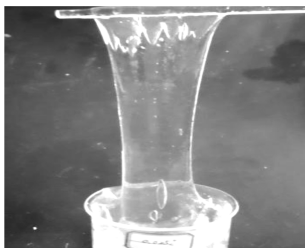


图6 J-2质量分数为0.025%时成胶现象

2.3 凝胶颗粒在油中的收缩性能

实验中利用白油和煤油混合与水溶液对比其成

胶性能,结果如图7所示。从图7中可以看出,油溶液中的凝胶颗粒收缩沉淀在杯底,水溶液中的凝胶颗粒形成高强度凝胶体系,表现了粉碎后的凝胶颗粒在堵水施工中进入油层后不会膨胀分解而与二次交联剂发生成胶反应,而在水中可以形成高强度凝胶。这主要是由于在油相中凝胶颗粒中的聚合物分子中的亲水基团相互靠近,凝胶颗粒会在油中聚集,使得J-1与酰胺基团的接触机率变小,并且其分解的线性聚合物分子链蜷曲,使得颗粒的交联效率降低,因此在油中不能成胶。

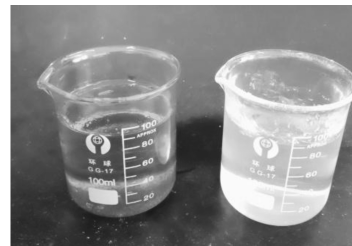


图7 凝胶颗粒在油和水中的成胶现象

2.4 矿化度对堵剂体系的影响

在凝胶颗粒质量分数为3%、二次交联剂质量分数为0.025%、水浴温度为65℃下,分别研究不同矿化度下凝胶颗粒的成胶黏度与时间关系,结果如图8所示。

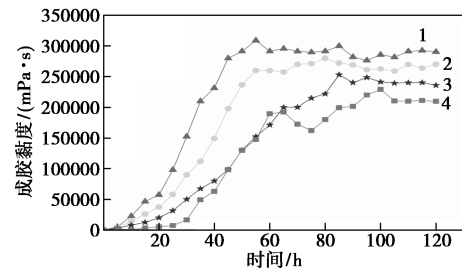
1—清水;2—10 000 mg/L Na⁺;3—10 000 mg/L Na⁺、1 000 mg/L Ca²⁺、1 000 mg/L Mg²⁺;4—10 000 mg/L Na⁺、2 000 mg/L Ca²⁺、2 000 mg/L Mg²⁺

图8 不同矿化度下凝胶颗粒的成胶曲线

从图8中可以看出,矿化度越大,成胶黏度越低。主要是由于本凝胶颗粒成胶过程与聚合物溶液成胶过程不同,体系成胶过程是J-1分解与二次交联剂J-2的交联同时进行。

在一定温度下,清水和单独的Na⁺时,J-1的降解速率快,二次交联过程中参与反应的酰胺基团多,能够形成更加均匀的胶体。含有Ca²⁺、Mg²⁺时,J-1分解受到影响,使得少量微溶于水的颗粒反应速率大于分解暴露出的酰胺基团参与的线性反应,形成

具有一定黏度但不均匀的胶体。因此,本凝胶体系可耐受 10 000 mg/L Na^+ 、2 000 mg/L Ca^{2+} 、2 000 mg/L Mg^{2+} 的盐水环境。

2.5 凝胶颗粒体系的热稳定性

为了研究本凝胶颗粒体系在地层中的长期稳定性能,利用最佳的配方体系配制,待成胶稳定后放入老化罐中,置于 70℃ 的烘箱中,定期测量胶体黏度和观察胶体性能。体系 90 d 内的黏度变化如图 9 所示。

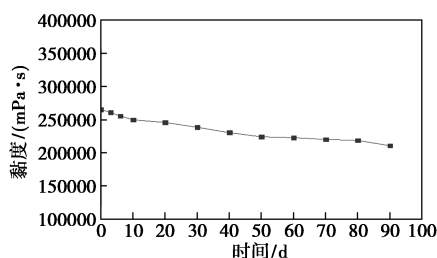


图 9 凝胶颗粒体系长期稳定性实验结果

由图 9 中可以看出,体系 90 d 黏度保持在原有黏度的 80% 以上,且黏度仍然在 210 000 mPa·s 以上,因此,体系具有良好的热稳定性能。

2.6 封堵性能评价

为了研究凝胶颗粒的封堵性能,采用人造岩心填砂管对体系最优配方进行流动实验,向长度 60 cm 的岩心中注入 1 PV 堵剂体系,然后将填砂管放入 65℃ 烘箱中,侯凝 48 h,用蒸馏水进行冲洗,持续增加平流泵流量来增加压力,直到岩心出口端流出第 1 滴液,此后不断有液体流出为止,此时进口端压力为突破压力。并且测量模型水相堵前和堵后渗透率,结果如表 1 所示。凝胶颗粒二次交联体系在模型中的突破压力在 31.25 MPa/m 以上,封堵率达 92% 以上,具有良好的封堵性能。

表 1 封堵性实验评价结果

序号	堵前渗透率/ mD	堵后渗透率/ mD	突破压力梯度/ (MPa·m ⁻¹)	封堵率/ %
1	128.28	9.81	50.98	92.35
2	438.35	20.91	31.25	95.23
3	892.17	14.86	42.39	98.33

3 结论

研发出一种二次成胶凝胶颗粒堵水体系。该颗

粒采用丙烯酰胺本体聚合,其丙烯酰胺质量分数为 15%,J-1 质量分数为 0.02%。通过实验优选出凝胶颗粒质量分数为 2%,二次交联剂质量分数为 0.025% 时,体系成胶黏度稳定在 280 000 mPa·s 以上,增加颗粒质量分数至 3% 时,体系具有良好的抗盐性能。并且该凝胶颗粒体系在油相中基本不成胶,在水相中可形成高黏度凝胶体,选择性堵水效果显著。在 70℃ 条件下,体系成胶后老化时间在 90 d 以上,脱水量少,具有良好老化性能。驱替实验结果表明,该体系封堵率在 92% 以上,具有很好的封堵性能。

参考文献

- [1] 王健,徐国勇,韩世寰,等.两次成胶的聚合物凝胶堵剂的研制及应用[J].油田化学,2003,20(4):310-312,315.
- [2] Chung T, Bae W, Nguyen N T B, et al. A review of polymer conformance treatment: A successful guideline for water control in mature fields[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2011, 34(2): 122-133.
- [3] 覃孝平,叶仲斌,赖南君,等.驱油用水溶性 AM-AA-NVPDAMA 四元共聚物的合成及性能[J].精细化工,2013,30(12):1424-1428.
- [4] 高飞,李宜坤,王艳辉.国外选择性堵水剂进展[J].油田化学,2010,27(3):346-348.
- [5] 魏发林,刘玉章,唐孝芬.新型选择性堵水剂的研究与应用进展[J].油田化学,2007,24(1):93-96.
- [6] 景艳,张士诚,吕鑫,等.耐温抗盐 HPAM/Al³⁺ 弱凝胶调剖体系的研制及评价[J].精细化工,2005,22(11):856-858.
- [7] Jing Yan, Zhang Shicheng, Lv Xin, et al. Development and evaluation of temperature and salt resistance HPAM/Al³⁺ weak gel profile control system[J]. Fine Chemicals, 2005, 22(11): 856-858.
- [8] Al-Muntasheri G A, Nasr-El-Din H A, Hussein I A. A rheological investigation of a high temperature organic gel used for water shutoff treatments[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 59(1): 73-83.
- [9] Sydansk R D. Acrylamide-polymer/chromium(III)-carboxyl-ategels for near wellbore matrix treatments[J]. SPE Adv Technol Ser, 1993, 1(1): 146-152.
- [10] Ohms D, Mcleod J, Graff C J, et al. Incremental-oil success from waterflood sweep improvement in Alaska[R]. SPE: 21761, 2010: 247-254.
- [11] Michael H, Danielle O, Harry F, et al. Results of a three-well waterflood sweep improvement trial in the Prudhoe Bay field using a thermally activated particle system[R]. SPE: 129967, 2010: 1-10. ■