

◀油藏与开采▶

适用于海上油田的新型速溶调剖体系研究

刘志良 张琪 张贵才 齐宁 李晓军

(中国石油大学(华东) 石油工程学院,山东 东营 257061)

摘要:针对海上油田的开发特点,将采用分散聚合方法合成的聚丙烯酰胺乳液作为交联聚合物,研制了一种速溶环保型调剖体系。该调剖体系与埕岛油田注入海水配伍性良好,在室温下搅拌 15 min 就能充分溶解。以成胶时间和成胶强度为指标,对调剖体系的配方进行优化,并考察了聚丙烯酰胺乳液和交联剂加量、温度、矿化度和 pH 值等因素对堵剂性能的影响。试验结果表明,该速溶调剖体系成胶时间 3~8 d 可控,成胶强度较高,热稳定性较好,抗剪切能力较强,现场施工无需调节 pH 值,是一种选择性堵剂,其综合性能可满足海上油田施工的要求。

关键词:海上油气田;速溶;堵水剂;聚丙烯酰胺;交联剂

中图分类号:TE39 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0890(2009)03-0099-04

目前海上油田调剖堵水作业使用较多的聚丙烯酰胺干粉溶胀阶段较长,溶解速度缓慢,而海洋平台操作空间有限,放置大型溶聚和熟化设备存在一定的困难,其使用受到一定的限制。而油包水型聚丙烯酰胺反相乳液虽然很好地解决了溶解问题,但其含有较多的有机溶剂,有可能对海洋环境造成严重污染或者引起火灾。为此,笔者制备了一种海水基速溶调剖体系,它具有优良的溶解性能,对环境友好,现场应用方便,在海上油田具有较好的应用前景。

1 海上调剖的特殊性

由于海上油田特殊的开发特点,进行调剖作业需要考虑如下因素:

1)海上淡水资源匮乏,选用清水配制调剖剂,需要专门的运输船来辅助,施工成本较高。选用海水配制调剖剂,要求调剖剂具有较好的抗盐能力,需要考虑矿化度对调剖剂性能的影响。

2)海洋平台空间有限,作业易受到天气、空间和时间的影响。采用作业平台进行调剖基本不受天气影响,还可以起出原井管柱下入调剖管柱,但成本高。选择作业船施工成本相对较低,但易受海况的影响,且只能不动管柱施工,难以实现大剂量调剖。

3)目前陆地上使用的交联聚合物聚丙烯酰胺干粉,一般至少需要 40 min 才能充分溶解。而聚丙烯酰胺反相乳液虽然解决了溶解速度问题,但其含有大量的有机溶剂和表面活性剂,存在安全隐患,并且

易引起环境污染。

2 新型调剖体系的组成和作用机理

2.1 分散聚合法合成聚丙烯酰胺乳液

笔者采用分散聚合方法合成了聚丙烯酰胺乳液,作为交联聚合物。其合成方法为:按一定配比将单体丙烯酰胺、丙烯酸钠、分散稳定剂及其他试剂加入到装有机械搅拌、氮气导入管、冷凝回流管的四口圆底烧瓶中,放置于恒温水浴中,设置合适的搅拌速度,待单体和分散剂完全溶解后,通入高纯度氮气除氧,按设计量加入引发剂,升至设定温度,调节搅拌速度,到预定反应时间后出料^[1],即得聚丙烯酰胺乳液。采用该方法合成的聚丙烯酰胺具有溶解快、使用便利等特点^[2],并且不含有机溶剂和油类,对环境友好,无火灾安全隐患。

2.2 调剖体系交联作用机理

该调剖体系由聚丙烯酰胺和有机酚醛类交联剂^[3]交联形成凝胶。在该交联体系中,水溶性酚醛树脂分子上的多元羟甲基基团和聚丙烯酰胺分子上

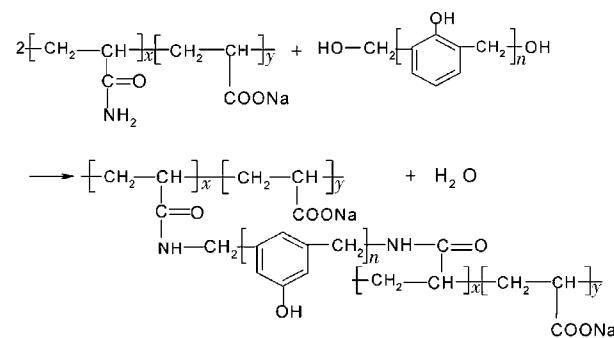
收稿日期:2008-07-16;改回日期:2009-03-24

基金项目:中国石化提高采收率导向项目“海上油田海水介质分散型乳液调剖技术”(编号:60-2007-jn-0005)部分研究内容

作者简介:刘志良(1982—),男,河北正定人,2006 年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业,油气田开发专业在读硕士研究生。

联系电话:(0546)8393010

的酰胺基团发生羟甲基化缩水反应^[4]。在酚醛交联体系中引入苯环,可有效增加体系的热稳定性和抗盐能力。其化学反应方程式为:



3 室内试验

3.1 试验药品和仪器

分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液(实验室自制、相对分子质量约 650 万,水解度为 20%,有效固相含量为 20%);交联剂 SG-I(工业品);埕岛油田注入海水(矿化度>30 000 mg/L);NDJ-11 六速旋转黏度计;秒表;RV20 流变仪;比色管;量筒;移液管;恒温水浴;精密天平;真空泵。

3.2 试验方法

成胶时间 将配制好的交联体系倒入比色管,于恒温水浴中,设置不同的温度,进行交联成胶试验,过一段时间取出样品观察是否已丧失流动性。采用目测代码法^[5]来评价其成胶时间,当垂直倒置比色管时,交联体系形成的冻胶很大一部分(>15%)不流至瓶盖(E 级)时为该温度下的成胶时间。

成胶强度 所形成交联体系的强度用突破真空度表示^[5]。

4 试验结果与讨论

4.1 聚丙烯酰胺乳液的溶解性能

室内试验表明,在室温下,将少量聚丙烯酰胺乳液加入到海水中,简单搅拌,约 15 min 就能充分溶解。试验发现,聚丙烯酰胺乳液与埕岛油田注入海水具有良好的配伍性,能充分发挥其溶解性能的优势。

4.2 影响因素

4.2.1 聚丙烯酰胺乳液加量的影响

确定交联剂 SG-I 的加量为 0.8%,改变聚合物

的加量,利用海水配制不同的交联体系各 50 mL,装入比色管,放入 70 ℃恒温水浴,在不同时间间隔取出观察试验现象,记录试验数据,结果见表 1。

表 1 聚丙烯酰胺乳液加量对交联体系成胶效果的影响

HPAM 加量, %	SG-I 加量, %	成胶时间/h	成胶强度/MPa
0.05	0.8	未成胶	-0.020
0.10	0.8	未成胶	-0.021
0.15	0.8	156	-0.033
0.20	0.8	132	-0.045
0.30	0.8	96	-0.058
0.40	0.8	87	-0.063
0.50	0.8	72	-0.071

从表 1 可以看出,当交联剂加量一定时,聚丙烯酰胺乳液的加量存在一个临界值(能够形成弱冻胶时所需要的最小聚丙烯酰胺乳液的加量),如果小于这个临界值,交联体系不能成胶;大于这个临界值,交联体系的强度会随着聚丙烯酰胺乳液加量的增大而增大,成胶时间随着聚丙烯酰胺乳液加量的增大而缩短。这是因为当聚丙烯酰胺乳液加量较低时,聚合物高分子之间主要发生分子内交联,生成一些分子量稍大的大分子,不能形成三维网络结构;当聚丙烯酰胺乳液加量大于临界值时,体系内主要发生分子间交联,分子之间相互作用的概率增大,所以成胶时间缩短,成胶强度增大。

4.2.2 交联剂加量的影响

选定聚丙烯酰胺乳液加量为 0.4%,利用海水配制不同交联剂加量的交联体系各 50 mL,在 70 ℃恒温水浴中进行交联试验,结果见表 2。

表 2 交联剂加量对交联体系成胶性能的影响

HPAM 加量, %	SG-I 加量, %	成胶时间/h	成胶强度/MPa
0.4	0.5	142	-0.035
0.4	0.6	120	-0.046
0.4	0.7	96	-0.062
0.4	0.8	87	-0.065
0.4	0.9	78	-0.068
0.4	1.0	72	-0.073

从表 2 可以看出,当聚丙烯酰胺乳液加量一定时,成胶时间随着交联剂加量的增大而缩短,成胶强度逐渐增强。这是由于开始交联剂的量少,分子之间交联的速度较慢,交联后生成的是大分子,并不能形成三维网状结构,强度不大,随着交联剂加量的增大,聚合物分子和交联剂分子交联的概率增大,且能形成三维网状结构,强度增强。

4.2.3 温度的影响

采用配方 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% 交联剂 SG-I 配制交联体系 350 mL, 分成 7 等份, 分别放在 60、65、70、75、80、85 和 90 ℃ 恒温水浴中进行交联试验, 结果见表 3。

表 3 温度对交联体系成胶性能的影响

温度 / ℃	成胶时间 / h	成胶强度 / MPa
60	165	-0.053
65	116	-0.057
70	87	-0.063
75	73	-0.065
80	52	-0.067
85	36	-0.072
90	24	-0.081

从表 3 可以看出, 随着温度升高, 交联体系成胶时间缩短。这是因为随着温度的升高, 同一配方的交联体系反应速度加快, 成胶时间缩短, 凝胶强度增强。并且在高温下, 交联体系中交联剂分子可以吸收更多的能量成为活化分子, 引发聚合物分子交联反应也越多。试验时还发现当温度达到 90 ℃ 时, 冻胶强度最高, 但稳定性能开始变差, 放置一段时间后交联体系会因过度交联而脱水。

4.2.4 矿化度的影响

取少量的聚丙烯酰胺乳液加入到蒸馏水中溶解, 配制成稀溶液, 再在搅拌的条件下, 将稀溶液加入到大量的乙醇中沉淀分离, 再用丙酮洗涤, 以除去体系中未反应的单体以及其他添加剂, 将得到的白色沉淀物重新溶于蒸馏水中, 再用乙醇进行沉淀分离^[6], 按照该步骤重复 4 次, 然后将得到的产物在真空干燥烘箱中于 50 ℃ 下干燥至恒重, 得到提纯的聚丙烯酰胺。利用提纯的聚丙烯酰胺来定量考察矿化度对交联体系的影响。

采用配方 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% 交联剂 SG-I 配制交联体系 400 mL, 分成 8 等份, 使用 NaCl 配制不同的矿化度溶液, 放入 70 ℃ 水浴中进行交联试验, 结果见表 4。

从表 4 可看出, 随着矿化度的增大, 交联体系成胶时间逐渐延长、成胶强度逐渐变小。这是因为由于阳离子的增加, 压缩了聚合物高分子的扩散双电层, 使伸展的聚合物高分子变卷曲, 并且盐敏作用加剧了高分子卷曲, 高分子的水动力学体积变小, 相互碰撞的概率缩小, 成胶时间变长, 同时形成的三维网状结构的体积变小, 通过分子键吸附的水分子变少,

表 4 矿化度对交联体系成胶性能的影响

矿化度 / mg · L ⁻¹	成胶时间 / h	成胶强度 / MPa
10 000	85	-0.062
20 000	90	-0.061
30 000	96	-0.058
40 000	118	-0.055
50 000	120	-0.052
60 000	144	-0.049
70 000	192	-0.045
80 000	216	-0.041

游离态水分子增多, 使整个交联体系的强度变低。

4.2.5 pH 值的影响

不同 pH 值下用海水配制 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% 交联剂 SG-I 的交联体系各 50 mL, 放入 70 ℃ 水浴中观察成胶现象, 结果见表 5。

表 5 pH 值对交联体系成胶性能的影响

pH 值	成胶时间 / h	成胶强度 / MPa
4	未成胶	—
6	87	-0.062
8	82	-0.065
10	75	-0.067
12	未成胶	—

从表 5 可看出, 当调剖体系溶液的 pH 值小于 4 或者大于 12 时, 没有成胶。分析其原因为: 在低 pH 值下, 溶液中存在大量的 H⁺, H⁺ 强烈吸附在羧酸根上, 聚合物基团和分子链之间的电性斥力大大降低, 聚合物分子卷曲, 难以形成凝胶; 而 pH 值较高时, 高矿化度溶液中的阳离子易于产生沉淀, 导致聚合物溶液发生絮凝。当 pH 值在 4~12 之间时, 调剖体系成胶时间和成胶强度变化不大, 说明现场施工时无需调节 pH 值。

4.3 交联体系的稳定性

4.3.1 热稳定性

将配制好的交联体系样品装在密封的安瓿瓶内, 在 70 ℃ 恒温水浴中放置 3 个月, 其颜色、强度等变化不大, 脱水率小于 5%, 说明其热稳定性较好。

4.3.2 抗剪切稳定性

交联体系的抗剪切性能用其在 GJSS-B12K 变频高速搅拌机高速剪切后的黏度下降表示。在室温条件下, 将配方 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% 交联

剂 SG-I 的交联体系在转速 10 000 r/min 下剪切 30 min, 测其黏度变化, 结果见表 6。

表 6 交联体系剪切前后黏度变化

次数	交联体系黏度/mPa·s		黏度保留率, %
	剪切前	剪切后	
1	10.0	9.5	95.0
2	9.5	9.0	94.7

从表 6 可以看出, 聚合物大分子在切应力作用下, 其构象发生变化, 长链分子偏离平衡构象, 并没有发生机械降解, 只使聚合物缠结和分子彼此分离, 表观黏度降低, 剪切静置后, 聚合物分子没有变化, 其表观黏度变化不大, 表明该交联体系具有较好的抗剪切性。

4.4 封堵试验

选用两组不同空气渗透率的填砂管进行封堵试验。试验装置由平流泵、中间容器、填砂管(Φ38.0 mm×300 mm)、测压装置、计量装置和管线等组成。试验步骤: 1) 在填砂管中填入模拟地层砂, 抽真空, 饱和模拟地层水, 测水相渗透率; 2) 填砂管饱和模拟油, 注入流量为 1 mL/min; 3) 以相同注入流量向填砂管中注入模拟水、调剖剂, 记录不同时间的压力变化, 待调剖剂进入设定位置后, 将填砂管放入 70 ℃ 恒温水浴中静置 4 d; 4) 待交联体系成胶后, 同样以 1 mL/min 的注入流量在填砂管中注入模拟地层水, 记录注入压力的变化。试验数据见表 7。

表 7 岩心封堵试验数据(70 ℃)

岩心 编号	孔隙 度, %	注入量/ 孔隙体积	渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$		封堵 率, %	突破压 力梯度/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1}$
			堵前	堵后		
1	35.97	0.5	5.701	0.185	96.70	1.0
2	35.40	0.5	5.394	0.119	97.80	1.0

A New Type Instant Profile Control System Suitable for Offshore Oilfield

Liu Zhiliang Zhang Qi Zhang Guicai Qi Ning Li Xiaojun

(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Dongying, Shandong, 257061, China)

Abstract: The dissolving rate of polyacrylamide powder is very slow, and the polyacrylamide inverse emulsion has better dissolution, while it contains a lot of organic solvent which is very easy to cause fire and environment pollution to marine. According to the development characteristics of offshore oilfields, a new-type instant profile control system was developed. This system has a good compatibility with the injection fluids of Chengdao Oilfield. At standard temperature, it can fully dissolved in 15 minutes. Using gelation time and strength as index, the formula was optimized, and impact of addition, temperature, pH and salinity, etc. were investigated. The result of experiment indicates that the gelation time of instant profile control system is adjustable ranging 3 to 8 days, and the strength is quite high. It is unnecessary to regulate the pH value. And the plug agent is a selective system. The comprehensive performance of the system meets the demands of on-line construction for offshore oilfields.

Key words: offshore field; water shutoff agent; PAM; crosslinker

从表 7 可看出, 采用配方 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% 交联剂 SG-I 配制的调剖体系进行驱替试验, 封堵率均大于 95%, 说明该调剖体系具有较好的封堵能力。

5 结论

1) 通过分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液具有良好的溶解性能, 室温下简单搅拌 15 min 就能充分溶解, 与埕岛海上油田注入海水具有较好的配伍性。

2) 速溶调剖体系的配方为 0.4% 聚丙烯酰胺乳液 + 0.8% SG-I 时, 注入黏度小(约 20 mPa·s), 适用于 80 g/L 的高矿化度和温度低于 85 ℃ 的地层。pH 值对调剖体系成胶性能影响较小, 现场施工不需要调节 pH 值。

3) 交联体系成胶时间长, 成胶强度大, 热稳定性好, 具有较好的抗剪切能力, 剪切后强度恢复 80% 以上, 封堵率达到 95% 以上, 属于选择性调剖剂, 其综合性能可满足海上油田施工的要求。

参 考 文 献

- [1] 陈冬年, 刘晓光, 岳玉梅, 等. 硫酸铵水溶液中丙烯酰胺与正离子单体的分散共聚研究[J]. 高分子学报, 2006(9): 1075-1079.
- [2] Suparna Guha, Broja M Mandal. Dispersion polymerization of acrylamide: III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-alt-maleicanhydride) as a stabilizer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 271(1): 55-59.
- [3] 王富, 任熵, 戴彩丽. 中高含水期海上油田注水井调剖研究[J]. 石油钻探技术, 2005, 33(5): 58-60.
- [4] 陈铁龙, 周晓俊, 唐伏平, 等. 弱凝胶调驱提高采收率技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006: 36-37.
- [5] 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.
- [6] 冯玉军, 吕永利, 张胜, 等. 阳离子聚丙烯酰胺“包水乳液”的制备及在油田污水处理中的应用[J]. 油田化学, 2007, 24(1): 42-48.

[审稿 吴晓东]