

文章编号:1673-5005(2010)01-0149-04

延缓交联体系深部调剖性能的影响因素

戴彩丽^{1,2}, 赵娟², 姜汉桥¹, 汪庐山³, 靳彦欣³, 吕心瑞², 赵福麟²

(1. 中国石油大学 石油天然气工程学院, 北京 102249; 2. 中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266555;
3. 胜利油田 采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

摘要:通过室内试验和物理模拟试验,评价各种因素对水包油包水($W_1/O/W_2$)的多重乳液交联剂冻胶体系成冻性能和封堵能力的影响。结果表明:与未包覆的 $Cr(AC)_3$ 交联剂相比,多重乳液交联剂对聚合物有延缓交联的作用,更有利于进行深部调剖;随着聚合物、交联剂质量浓度和温度的增加,成冻时间缩短,冻胶强度增大;随着矿化度的增大,成冻时间先缩短后增加,冻胶强度先增强后变弱;交联剂冻胶的封堵能力随着聚合物、交联剂质量浓度的增加,均近似线性增大,但交联剂的影响更明显;封堵能力与地层渗透率有关,随着渗透率增大突破压力梯度在双对数坐标系中线性减小。

关键词:多重乳液交联剂; $W_1/O/W_2$; 成冻性能; 封堵能力; 延缓交联

中图分类号:TE 39 **文献标志码:**A

Influencing factors of delayed cross-linking system in deep profile control

DAI Cai-li^{1,2}, ZHAO Juan², JIANG Han-qiao¹, WANG Lu-shan³,
JIN Yan-xin³, LÜ Xin-rui², ZHAO Fu-lin²

(1. Faculty of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
3. Oil Production Technology Research Institute of Shengli Oilfield, Dongying 257000, China)

Abstract: The influences of various factors on gel behavior and sealing capability of water-in-oil-in-water($W_1/O/W_2$) multiple emulsion cross-linking gel system were evaluated through lab and physical simulation experiment. The results show that compared with the $Cr(AC)_3$ without coating, the new cross linking agent can delay cross linking for the polymer, and advantages to deep profile control. With the increase of mass concentration of polymer, mass concentration of cross linking agent and temperature, the gel time reduces and gel strength increases. With the increase of salinity, the gel time shortens first and gets longer afterwards, and the gel strength weakens first and increases afterwards. The sealing capacity presents a tendency of linear increase with the increase of mass concentration of polymer and cross linking agent, and the cross linking agent has a greater impact. With the increase of permeability, the sealing capacity reduces in linear relation for the log-log plot.

Key words: multiple emulsion cross linking agent; water-in-oil-in-water ($W_1/O/W_2$); gel behavior; sealing capacity; delayed cross linking

交联聚合物调剖是国内外广泛使用的调整注入剂注入剖面的方法^[1-2]。常规的调剖方法仅能封堵近井地带,封堵半径小,存在绕流问题,调剖有效期短^[3]。应用延缓交联调剖^[4]技术,可大大减少输送过程中的黏度损耗,有利于大剂量的处

理地层,有效的提高封堵效果。传统有机延缓交联体系如 $Cr(AC)_3$ 等容易受到温度、稀释、吸附等地下不利因素的影响^[5]。多重乳液交联剂是一种水包油包水($W_1/O/W_2$)新型交联剂,这种新型交联剂不同于依靠多组分实现延缓交联的常规交联剂,

收稿日期:2009-10-08

基金项目:国家“863”高技术研究发展计划项目(2007AA06Z234),中国博士后科学基金项目(20090460481)

作者简介:戴彩丽(1971-),女(汉族),山东威海人,教授,博士,硕士生导师,主要从事提高采收率与采油化学方面的教学和科研工作。

它将有效成分 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 交联剂包裹在多重结构中, 延缓了交联剂的释放速度, 达到延缓交联的目的。魏发林等^[6] 对其在多孔介质中的运移行为进行了研究, 发现运移能力比未包覆时提高了 2.12 倍。笔者研究这种新型交联剂的延缓交联性能, 探讨各种因素对此交联体系成冻性能和封堵能力的影响。

1 试验

1.1 药品与试剂

试验药品主要有: 聚合物 HPAM(工业品, 相对分子质量为 2.22×10^7 , 水解度约为 27%, 固含量为 88%, 北京恒聚公司提供); 多重乳液交联剂 (Cr^{3+} 质量分数为 6%, 自制); 桩 106 井污水(矿化度为 4.165 g/L, 现场提供); NaCl(分析纯、莱阳市双双化工有限公司生产)。

1.2 仪器

试验仪器主要是玻璃缸恒温水浴、BS423S 千分之一天平、JJ-1 电动搅拌器、突破真空度测定装置、突破压力梯度测定装置。

1.3 试验方法

1.3.1 多重乳液交联剂的制备

以白油为油相、 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 交联剂为内水相、山梨醇脂肪酸酯为油包水乳化剂、聚氧乙烯山梨醇酐单油酸脂为水包油乳化剂, 形成了 $W_1/O/W_2$ 的多重乳液交联剂, 图 1 为其结构示意图。

图 1 乳液交联剂结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of emulsion crosslinker

1.3.2 成冻时间和冻胶强度测定方法

参照文献^[7]的方法, 使用美国专家 Sydanski 提出的强度代码 GSC 法测定成冻时间。通过观测堵剂体系状态确定成冻时间, 一般指冻胶由强度 A 变成强度 G 所经历的时间称为成冻时间。

冻胶强度评价采用参考文献^[8]的突破真空度法。测定空气突破冻胶时真空表上真空度最大读数, 即突破真空度值(p_{BV})。

1.3.3 突破压力梯度测定方法

用突破压力梯度来表征堵剂的封堵能力, 突破压力梯度试验装置如图 2 所示。流程如下: 填砂管

称干重, 抽真空饱和水, 称湿重, 计算孔隙体积, 测水驱的初始渗透率, 注入 1 倍孔隙体积冻胶液, 至凝成冻, 测填砂管封堵后水驱产出第一滴流出液时的压力, 此压力换算至 1 m 长度岩心的压力, 即为突破压力梯度。

图 2 突破压力梯度测定流程

Fig. 2 Testing flow of breakthrough pressure gradient

在直径为 2.5 cm、长度为 20 cm 的填砂管中充填不同粒径砂子, 可以得到不同渗透率的模拟岩心。

2 结果分析

2.1 延缓交联性能

在 65 °C 下, 采用矿化度为 20.0 g/L 的模拟水配聚合物溶液, 在聚合物溶液中加入 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 有效质量浓度均为 4.0 g/L 的交联剂, 多重乳液交联剂冻胶与未被包覆的 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 冻胶成冻时间如表 1 所示。

表 1 多重乳液交联剂对聚合物延缓交联作用
Table 1 Effect of multiple emulsion crosslinker on delaying crosslink

HPAM 质量浓度 $c/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	成冻时间 t_p/h	
	乳液交联剂冻胶	$\text{Cr}(\text{AC})_3$ 冻胶
3.0	9	3.0
4.0	8	2.0
5.0	7	1.5

由表 1 可知, 多重乳液交联剂冻胶成冻时间明显比未被包覆的 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 溶液的要长, 原因是多重乳液交联剂是 $W_1/O/W_2$ 结构, 将有效交联剂成分包裹在多重结构中, 交联剂须通过两个界面才能释放出来, 从而延缓了交联剂的释放速度。图 3 是此交联剂在孔道中运移时破乳示意图。可以通过控制交联剂保护层(油相)的厚度与强度形成交联时间不同的乳液交联剂体系。

2.2 成冻性能影响因素

(1) 温度。用桩西污水配质量浓度为 3.0 g/L 的 HPAM 溶液, 加入质量浓度为 2.0 g/L(经大量的室内试验发现此浓度是形成整体冻胶的浓度下限)的多重乳液交联剂, 不同的温度下成冻时间和冻胶强度如图 4 所示。由图 4 可知, 随着温度的升高, 成

冻时间迅速缩短,冻胶强度增大。这是由于温度升高分子热运动加快,碰撞机会增加,反应速度提高,能迅速形成稳固的冻胶网络结构。从图中可以看出,此交联体系对温度比较敏感,温度高于 80 °C 时成冻时间比较短,所以此交联体系不适合用在温度特别高的地层。

图 3 乳液交联剂破乳示意图

Fig.3 Stetch diagram of demulsification of multiple emulsion crosslinker

图 4 温度对成冻时间及突破真空度值的影响

Fig.4 Effect of temperature on gel time and p_{BV}

(2)HPAM 质量浓度。65 °C 下,用桩西污水配制不同质量浓度的聚合物溶液,加入 2.0 g/L 的交联剂,成冻时间和冻胶强度如图 5 所示。

图 5 HPAM 浓度对成冻时间和突破真空度值的影响

Fig.5 Effect of HPAM concentration on gel time and p_{BV}

由图 5 可知,随着 HPAM 质量浓度的增加,成冻时间缩短,冻胶强度变大。 Cr^{3+} 通过下列络合、水解、羟桥作用、进一步水解及羟桥作用形成铬的多核羟桥络离子^[9]

Cr^{3+} 的多核羟桥络离子可与 HPAM 中的 $-COO^-$ 络合,形成网络结构的冻胶,其结构如下^[10]:

可以将大分子线团 HPAM 看成构成此网络结构的线, Cr^{3+} 的多核羟桥络离子看成此网络结构需要的结点。体系中交联剂构成网络结构的结点不变的情况下,构成网络结构的线(即 HPAM)增加,能迅速形成很好的冻胶网络结构。

(3)交联剂质量浓度。在 65 °C 下,用桩西污水配制质量浓度为 3.0 g/L 的聚合物溶液,加入不同质量浓度的交联剂时,成冻时间和冻胶强度如图 6 所示。由图 6 可知,随着交联剂质量浓度的增加,成冻时间缩短,冻胶强度变大。原因是随着 Cr^{3+} 增多,随之形成的多核羟桥络离子增多,形成网络结构需要的结点增多,因此 HPAM 交联形成稳固网络结构的速度加快,成冻时间缩短,冻胶强度变大。

图 6 交联剂浓度对成冻时间和突破真空度值的影响

Fig.6 Effect of crosslinker concentration on gel time and p_{BV}

(4)矿化度。在 65 °C 下,用蒸馏水及 NaCl 分别调节注入水的矿化度 4.0 ~ 40.0 g/L,聚合物的质量浓度均为 5.0 g/L 时,配制的聚合物冻胶体系成冻时间和冻胶强度如图 7 所示。由图 7 可知,随着矿化度的增加,冻胶成冻时间先迅速减小后缓慢增加,冻胶强度先增加后呈减小的趋势。存在一个矿

化度($c_0 = 30 \text{ g/L}$),使得冻胶的强度最高。当矿化度较低(4.0 g/L)时,由于电解质较少,受羧基间静电斥力的影响,冻胶成冻时间长,冻胶的强度较低;达到合适的矿化度 c_0 时,电解质减小了羧基间静电斥力的影响,使羧基更容易被铬的多核羟桥络离子所交联,缩短了交联时间,提高了冻胶强度;当矿化度过高时,由于盐敏效应,过量的电解质压缩聚合物分子上羧基的扩散双电层,使聚合物分子更加卷曲而不易被 Cr^{3+} 交联,成冻时间增加,冻胶的强度降低。

图7 矿化度对成冻时间和突破真空度值的影响

Fig.7 Effect of salinity on gel time and p_{BV}

2.3 封堵性能影响因素

(1)HPAM 质量浓度。在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,采用桩西污水配制不同质量浓度的 HPAM 溶液中加入质量浓度均为 1.0 g/L 的交联剂,形成不同的冻胶体系的突破压力梯度如图 8 所示。可以看出,随着聚合物质量浓度的增加,堵剂的突破压力梯度近似呈线性增大。

图8 聚合物浓度对突破压力梯度的影响

Fig.8 Effect of HPAM concentration on breakthrough pressure gradient

(2)交联剂质量浓度。在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,HPAM 的质量浓度均为 5.0 g/L 时,加入不同质量浓度的交联剂冻胶体系突破压力梯度如图 9 所示。由图 9 可以看出,随着交联剂质量浓度的增加,堵剂在多孔介质中的耐压强度近似呈线性增大。通过图 8,9 可以看到,堵剂突破压力梯度与聚合物、交联剂质量浓度均

成线性关系,虽然交联剂对突破压力梯度影响更明显(斜率更大),但是由于交联剂价格比聚合物高很多,可以通过适当增加聚合物质量浓度来提高堵剂的封堵能力,现场一般应用的聚合物质量浓度比交联剂要高。

图9 交联剂浓度对突破压力梯度的影响

Fig.9 Effect of crosslinker concentration on breakthrough pressure gradient

(3)渗透率。在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,在填砂管中充填不同粒径的砂子,使得填砂管渗透率分别为 $1, 2, 4, 8, 16 \mu\text{m}^2$ 模拟不同渗透率的地层。采用桩西水配质量浓度 3.0 g/L 的 HPAM 溶液加入 2.0 g/L 的乳液交联剂形成的冻胶体系,其突破压力梯度随渗透率的变化如图 10 所示。由图 10 可以看出,冻胶的突破压力梯度与渗透率在双对数坐标系下成线性关系,当渗透率增加时,突破压力梯度减小。

图10 渗透率对突破压力梯度的影响

Fig.10 Effect of permeability on breakthrough pressure gradient

3 结 论

(1)多重乳液交联剂与未包覆常规的 $\text{Cr}(\text{AC})_3$ 相比,对聚合物具有延缓交联的作用,更有利于进行深部调剖。

(2)随着温度、HPAM 浓度和交联剂的质量浓度的增加,交联体系的成冻时间缩短,冻胶强度增

(下转第 159 页)