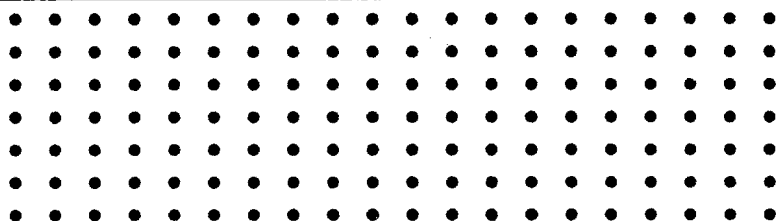


互穿网络聚合物 凝胶调驱技术



刘永兵 胡 琴 著

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

互穿网络聚合物凝胶调驱技术/刘永兵,胡琴著. —东营:中国石油大学出版社,2008.3

ISBN 978-7-5636-2570-3

I. 互… II. ①刘… ②胡… III. 高聚物—凝胶—化学驱油—研究 IV. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 044173 号

书 名: 互穿网络聚合物凝胶调驱技术

作 者: 刘永兵 胡 琴

责任编辑: 高 颖 袁超红

封面设计: 九天设计

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

排 版 者: 中国石油大学出版社排版中心

印 刷 者: 东营市新华印刷厂

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0546—8392791,8392563)

开 本: 140×202 印张: 7.25 字数: 174 千字

版 次: 2008 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 16.00 元

前言

PREFACE

针对目前油田应用的凝胶颗粒流体转向剂的特点,采用 IPN 技术研制了一种具有互穿网络结构的聚合物凝胶,并深入研究了该聚合物凝胶的应用性能。

(1) 在分子结构设计的基础上对 IPN 凝胶的合成原理、合成路线及合成工艺进行了研究。结果显示:以 PVA, PAM 和 PAA 为基本分子结构能满足凝胶应用性能的需要,并且其相容性较好;采用顺序 IPN 的方法来合成凝胶是最理想的合成路线;PVA 质量分数对凝胶的拉伸强度、溶胀度和脱水率影响最大;PVA 质量分数与第二交联剂用量的交互效应对凝胶的综合性能影响最大。

(2) 利用傅里叶红外光谱、偏光显微镜、电镜扫描、常温差热分析等手段对 IPN 凝胶的结构进行了表征。结果显示:IPN 凝胶中的 PVA 与 PAM 和 PAA 分子间形成了氢键作用;IPN 凝胶呈网状结构,聚合物网络结构的聚集体为圆球状颗粒形式,并可以观察到明显的结晶结构;吸水后凝胶的网络结构由连续的膜状带和分离的不规则的近似椭圆形孔状结构组成,膜状带宽度大约在 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间,孔径大约在 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间;随凝胶中 P(AM-AA) 含量的增加,IPN 凝胶的结晶结构逐渐被破坏,P(AM-AA) 网络的尺寸大小对 PVA 的结晶结构也有影响。

(3) 利用力学拉伸实验全面评价了 IPN 凝胶的强度、柔度和韧度。结果显示:PVA 质量分数越大,凝胶拉伸强度越大;单体用

量越大,凝胶柔度越小;当 PVA 质量分数为 2%、单体用量为 20%、引发剂 YF 用量为 0.12%、第一交联剂 JL1 用量为 0.04%、第二交联剂 JL2 用量为 0.05% 时,IPN 凝胶的韧度最大;凝胶的溶胀度越大,凝胶的强度和韧度越小,凝胶的柔度越大。

(4) 采用溶胀度测试方法研究了 IPN 凝胶的溶胀动力学,利用 TGA 分析了凝胶中水的状态,全面评价了 IPN 凝胶对温度、酸碱度和盐的溶胀响应行为。结果显示:IPN 凝胶溶胀属于非-Fickian 溶胀过程;IPN 凝胶中的水以三种状态存在,即非冻结结合水、可冻结结合水、游离水,其中游离水含量在 55% 以上,非冻结结合水含量在 5% 以下;凝胶溶胀度的大小主要受控于凝胶内自由水含量的高低;IPN 凝胶在不同的环境溶液中具有不同的溶胀行为,主要原因是高分子链间氢键的形成和解、高分子链上基团的交联反应、网络内的静电排斥作用等。

(5) 以 IPN 凝胶的脱水模型为依据,研究了 IPN 凝胶在空气、地层水和原油中的脱水性能。结果显示:交联密度小于临界交联密度的凝胶的脱水速率随交联密度的增大而降低;原油对凝胶网络的压缩作用是造成凝胶在原油中脱水的主要原因;IPN 凝胶在温度 120 °C、矿化度 15×10^4 mg/L 的地层水环境中浸泡 3 个月未发现脱水现象,表现出优异的稳定性。

(6) 利用岩心流动实验装置研究了 IPN 凝胶颗粒在多孔介质中的相关性能和 IPN 凝胶颗粒/表面活性剂组合调驱效果。结果显示:在 5 mL/min 的注入速度下,当粒径/孔喉小于 4 时颗粒通过变形或脱水收缩的方式顺利通过孔隙喉道,当粒径/孔喉为 4~6 时颗粒能破碎成小颗粒后通过孔隙喉道,当粒径/孔喉大于 6 时颗粒在孔隙喉道处产生堵塞;IPN 凝胶颗粒在多孔介质中的注入压力的主要控制因素是粒径/孔喉,而封堵效率的主要控制因素是凝胶颗粒的强度和韧性;IPN 凝胶颗粒溶液可选择性进入高渗透

层;IPN 凝胶颗粒平面改善率分别达到了 63.83%,75.32% 和 59.77%;当渗透率级差为 15.01 时,IPN 凝胶颗粒的剖面改善率达到了 0.997;单岩心组合调驱实验中采收率增加值最大达到了 32.4%;并联组合调驱实验中低渗透层的采收率从 0% 提高到 47.8%;平板模型组合调驱提高原油采收率达 29.7%;IPN 凝胶颗粒的主要调驱机理有注入过程中优先进入高渗透层、排出油包气锁住的油、封堵大孔道而迫使后续液流改向、利用黏弹性运动驱油等。

本书的研究将有利于丰富水凝胶的研究体系和理论、研究方法和手段,对油田应用水凝胶深部流体转向技术控水稳油也有积极的指导作用,具有一定的实际应用价值。

本书由刘永兵和胡琴合著。在本书写作过程中,得到了西南石油大学赵金洲教授和蒲万芬教授的悉心指导,得到了中国石油塔里木油田公司勘探开发研究院江同文院长和冯积累总地质师的大力支持,并由中国石油塔里木油田公司博士后科研工作站资助出版。在本书出版之际,作者特向他们表示诚挚的谢意!

由于作者实际经验所限,书中疏漏和不足之处在所难免,敬请专家、读者提出宝贵意见。

作 者

2008 年 3 月

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪 论	1
1.1 注水井深部调驱技术的提出与发展	5
1.1.1 深部调驱技术的概念	5
1.1.2 深部调驱技术的提出	7
1.1.3 深部调驱技术的意义	8
1.1.4 深部调驱技术的国内外现状	9
1.2 水凝胶颗粒深部调驱技术的优势及现状	16
1.2.1 水凝胶的发展状况	16
1.2.2 水凝胶颗粒调驱技术的意义	18
1.2.3 水凝胶颗粒调驱技术的现状	21
1.3 聚合物水凝胶概述	22
1.3.1 聚合物水凝胶的定义与分类	22
1.3.2 聚合物水凝胶的合成方法	23
1.3.3 聚合物水凝胶的特征	26
1.3.4 聚合物水凝胶的结构与性能表征方法	27
1.4 互穿网络聚合物(IPN)概述	29
1.4.1 聚合物网络的基本概念	29
1.4.2 IPN 的定义与分类	31
1.5 研究意义及主要研究内容	34
1.5.1 研究意义	34

1.5.2 主要研究内容	36
1.6 本章小结	37
第2章 IPN 凝胶的合成	38
2.1 原料的选择	38
2.1.1 PVA 的有关性质	38
2.1.2 PAM 的有关性质	40
2.1.3 PAA 的有关性质	42
2.2 PVA 与 PAM 和 PAA 的相容性	43
2.3 实验方法的确定	45
2.3.1 PVA 的化学交联机理	46
2.3.2 AM-AA 的聚合交联原理	47
2.3.3 共混方式的确定	51
2.3.4 IPN 凝胶的合成路线	53
2.4 IPN 水凝胶的合成工艺优化	56
2.4.1 正交试验设计概述	57
2.4.2 模糊优化概述	58
2.4.3 因子水平的确定及正交设计表的选择	59
2.4.4 试验结果的方差分析	62
2.4.5 试验结果的模糊分析	66
2.5 本章小结	72
第3章 IPN 凝胶的结构	74
3.1 IPN 凝胶的 FTIR 分析	74
3.1.1 实验仪器及方法	75
3.1.2 实验结果与分析	75
3.2 IPN 凝胶的偏振光分析	79
3.2.1 实验仪器及方法	79
3.2.2 实验结果与分析	80

3.3 IPN 凝胶的 SEM 分析	81
3.3.1 实验仪器及方法	82
3.3.2 实验结果与分析	83
3.4 IPN 凝胶的结晶结构分析	84
3.4.1 实验仪器及方法	84
3.4.2 实验结果与分析	85
3.5 本章小结	87
第 4 章 IPN 凝胶的力学性能	88
4.1 测试仪器及方法	90
4.2 IPN 凝胶的应力-应变曲线	91
4.3 IPN 凝胶的强度	92
4.3.1 PVA 质量分数对 IPN 凝胶强度的影响	93
4.3.2 AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶强度的影响	94
4.3.3 YF 用量对 IPN 凝胶强度的影响	95
4.3.4 JL1 用量对 IPN 凝胶强度的影响	96
4.3.5 JL2 用量对 IPN 凝胶强度的影响	96
4.3.6 含水率对 IPN 凝胶强度的影响	97
4.4 IPN 凝胶的柔度	98
4.4.1 PVA 质量分数对 IPN 凝胶柔度的影响	99
4.4.2 AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶柔度的影响	99
4.4.3 YF 用量对 IPN 凝胶柔度的影响	100
4.4.4 JL1 用量对 IPN 凝胶柔度的影响	102
4.4.5 JL2 用量对 IPN 凝胶柔度的影响	102
4.4.6 含水率对 IPN 凝胶柔度的影响	103
4.5 IPN 凝胶的初度	104
4.5.1 PVA 质量分数对 IPN 凝胶初度的影响	105
4.5.2 AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶初度的影响	106

4.5.3	YF 用量对 IPN 凝胶韧度的影响	107
4.5.4	JL1 用量对 IPN 凝胶韧度的影响	107
4.5.5	JL2 用量对 IPN 凝胶韧度的影响	108
4.5.6	含水率对 IPN 凝胶韧度的影响	109
4.6	本章小结	110
第 5 章	IPN 凝胶的溶胀性能	111
5.1	水凝胶的基本理论	111
5.1.1	热力学理论	111
5.1.2	动力学理论	116
5.1.3	吸水机理	118
5.2	IPN 凝胶的溶胀动力学	120
5.3	IPN 凝胶中水的状态	124
5.4	IPN 凝胶的温度响应性	128
5.4.1	PVA 质量分数对 IPN 凝胶温度响应性的影响	129
5.4.2	AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶温度响应性的影响	131
5.4.3	YF 用量对 IPN 凝胶温度响应性的影响	133
5.4.4	JL1 用量对 IPN 凝胶温度响应性的影响	134
5.4.5	JL2 用量对 IPN 凝胶温度响应性的影响	136
5.5	IPN 凝胶的 pH 响应性	137
5.5.1	PVA 质量分数对 IPN 凝胶 pH 响应性的影响	137
5.5.2	AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶 pH 响应性的影响	140
5.5.3	YF 用量对 IPN 凝胶 pH 响应性的影响	141
5.5.4	JL1 用量对 IPN 凝胶 pH 响应性的影响	141

5.5.5 JL2 用量对 IPN 凝胶 pH 响应性的影响	143
5.6 IPN 凝胶的盐响应性	144
5.6.1 PVA 质量分数对 IPN 凝胶盐响应性的影响	144
5.6.2 AM 与 AA 总用量对 IPN 凝胶盐响应性的影响	145
5.6.3 YF 用量对 IPN 凝胶盐响应性的影响	146
5.6.4 JL1 用量对 IPN 凝胶盐响应性的影响	147
5.6.5 JL2 用量对 IPN 凝胶盐响应性的影响	147
5.6.6 离子类型对 IPN 凝胶盐响应性的影响	148
5.7 本章小结	150
第 6 章 IPN 凝胶的脱水性能	151
6.1 凝胶的脱水模型	151
6.2 凝胶在空气环境中的脱水性能	157
6.2.1 1 号样品的脱水动力学级数	159
6.2.1 2 号样品的脱水动力学级数	162
6.2.1 3 号样品的脱水动力学级数	165
6.2.1 4 号样品的脱水动力学级数	167
6.3 凝胶在水环境中的脱水性能	171
6.4 凝胶在原油中的脱水性能	173
6.5 本章小结	175
第 7 章 IPN 凝胶颗粒深部调驱物理模拟研究	176
7.1 IPN 凝胶颗粒的注入性	176
7.1.1 在单岩心中的运移规律	176
7.1.2 在并联岩心中的选择性进入能力	190
7.2 IPN 凝胶颗粒的渗透率调整作用	192
7.2.1 平面改善作用	192
7.2.2 剖面改善作用	199

7.3 IPN 凝胶颗粒/表面活性剂的组合调驱效率·····	200
7.3.1 单岩心驱油实验·····	201
7.3.2 并联岩心驱油实验·····	203
7.3.3 平板模型驱油实验·····	205
7.4 IPN 凝胶颗粒调驱机理·····	207
7.4.1 优先进入高渗透层·····	208
7.4.2 深部液流改向·····	208
7.4.3 克服贾敏效应·····	209
7.4.4 黏弹性运动驱油·····	210
7.5 本章小结·····	211
参考文献·····	213

第1章 绪论

石油是工业的血液,并与国计民生密切相关,在国民经济中占有重要地位,是国家的重要战略资源。地球上的石油资源是有限的,并且是不可再生的。通常油田发现并投入开发分为三个阶段。早期主要依靠地下天然能量(主要是水和气)进行开采,称为一次采油(POR),其采收率一般为10%~15%。随着一次采油时间的延伸,地下油层的天然能量逐步消耗,采油效率下降,这时要给油层补充能量,通常的方法是向油层注水或注气,以保持或增加油层能量,称为二次采油(SOR)。这一阶段是油田开发的主要阶段,其采收率可提高到30%~50%,此时的综合含水率已达90%或更高,但仍有50%以上的原油残留在地下。为了采出这部分原油,从20世纪50年代初开始,人们在二次采油的基础上又利用另外的物理、化学技术开采地下剩余油,称为三次采油(TOR, IOR 或 EOR)。根据国内外的实践结果,通常三次采油的采收率在二次采油的基础上可再提高5%~25%。近年来,国内外的学者又提出了四次采油的概念,指出三次采油还不能将地下原油全部采出,经三次采油后仍有部分原油残留在地下,可以再用注入微生物的办法,通过微生物与地下原油发生生物化学作用而把地下残余油采出^[1]。总之,将更多的石油从地下经济地采出是油田开发的最终目标,因此提高原油采收率在油田开发中占有极其重要的地位。在经济技术条件允许的情况下追求更高的原油采收率是油田开发工作的核心,也是对不可再生资源的保护和合理利用,是实现社会可持续发展的需要。提高原油采收率是一项长期的、艰巨的任务,

也是一项综合采用各种高新技术的大的系统工程^[2],它贯穿于油田开发的始终。世界石油工业发展至今,许多油田已经进入后期开采阶段,而地下可采储量仍然很大,为了提高原油的最终采收率,世界各国一直在不断地探索新的技术与方法。

国内外三次采油最常用的方法是热驱、气体混相驱和化学驱。热驱法中稠油蒸汽吞吐进入高轮次阶段(5~7轮次),蒸汽驱效果不理想。气驱中使用较多的是 CO₂ 混相驱。由于我国 CO₂ 气体资源有限,使其推广应用受到限制。潜力最大的是化学驱,其适宜的石油地质储量为 62.6×10^8 t,占适于 EOR 的总储量的 92.8%。化学驱方法包括碱驱、表面活性剂驱、聚合物驱和二元、三元复合驱。其中以聚合物驱更为重要,其适宜的石油地质储量为 43.6×10^8 t,占适于 EOR 的总储量的 64.7%^[3]。化学驱能提高采收率的主要机理是通过改善驱替液(水)和被驱替液(地层油)的流度比来提高波及系数,通过降低地层油和驱替液之间的界面张力来提高洗油效率,从而达到提高采收率的目的。

在油田开发策略上,我国大多数油田采用早期注水开发方式^[2]。长期注水开发的油田,由于油藏平面和纵向的非均质性^[4-6]及油水黏度上的差异,势必造成注入水沿高渗透带向生产井窜进,造成注入水低效循环,不仅大大影响了原油的采出程度,而且由于能源消耗、产出液处理、管线腐蚀等增加了采油成本和环境污染。目前,我国大多数注水开发的油田已经进入高含水阶段。据统计,我国油井生产平均含水已达 80% 以上,东部地区一些老油田含水已达 90% 以上^[4,7]。地层中仍有大量的未动用储层或动用程度较低的油层存在,油田的原油整体采出程度不高。因此,人们提出了旨在降低油水流度比、提高注入水波及效率的聚合物驱替技术,旨在降低油水界面张力、提高洗油效率的表面活性剂驱替技术和旨在调整油藏非均质性、改善注水井吸水剖面、降低油井含水的调剖

堵水技术。

聚合物驱技术作为一种提高水驱采收率的有效方法已在很多油田尤其是大庆油田得到了广泛应用^[4]。聚合物驱油的主要机理是改善水油的流度比。聚合物通过增加注入水的黏度和减小水相的有效渗透率来降低水油流度比,有效地控制水的流度,稳定驱替前沿。由于聚合物不溶于油,对油的黏度几乎没有影响,油滴在聚合物前沿聚集,油相渗透率增加,油流度加大,结果水油流度比大幅度降低,提高了平面波及效率,克服了注水指进,提高了垂向波及效率,增加了吸水厚度。大量研究认为^[8-14],聚合物的加入只是扩大了驱替液在油层中的波及体积,不能降低油层的最终残余油饱和度,因此聚合物驱提高采收率的幅度有限,通常只能提高原油采收率 13% 左右。当油藏渗透率级差较大或高渗透层深部存在水窜通道时,注入的聚合物溶液大部分进入高渗透层或在生产井提早突破,调剖能力非常有限^[5]。另一方面,聚合物溶液不具备大幅度降低与地层原油间界面张力、增加毛管数的能力,洗油效率差。此外,聚合物在油藏中还存在热降解、机械降解、吸附滞留等问题,大大降低了聚合物在油层中的有效黏度。以上三方面的因素严重影响了聚合物的驱油效果,决定了聚合物驱不会有太高的采收率增幅。

表面活性剂驱提高原油采收率的研究始于 20 世纪 20 年代末到 30 年代初。采用表面活性剂驱油为进一步开发利用原油储量展示了广阔的前景。从技术上讲,表面活性剂驱最适合三次采油,是注水开发的合理继续,基本上不受含水率的限制,可获得很高的水驱残余油采收率。但单独使用表面活性剂驱油存在着波及系数低、吸附损失严重、活性剂用量大、成本高等缺点,所以未能推广应用^[15,16]。

调剖堵水技术是在不改变注采井网的情况下,封堵高渗透层

(高含水层),启动低渗透层,降低油井含水的增产措施。其中,调整吸水剖面作为一种效果好、成本低的技术自 20 世纪 70 年代后期就得到了广泛的应用。20 世纪 90 年代以前,由于受传统调剖剂延缓交联时间短的影响,该项技术的现场应用一般局限于井筒周围 5~10 m 的范围。对于层间窜流严重的油藏,调剖后后续注入液绕过封堵区又窜回高渗透层,增产有效期短,效果不理想。近年来,随着人们对厚油层认识程度的加深,对油层进行深部处理引起了人们广泛的重视,油层深部调整吸水剖面技术开始得到重视和发展。油层的深部调剖技术以降低水通道的渗透率为目标,使后续驱替液的波及系数得以提高,达到最终提高采收率的目的。大量的物理模拟和数值模拟研究表明,调剖深度只有达到 $1/3 \sim 1/2$ 井距时才具有良好的调剖效果^[17]。为此,人们研制了多种深部液流转向剂。

延迟交联本体凝胶(bulk gel,简称 BG)是“九五”初期的研究热点。该凝胶借助地层温度在地下交联,聚合物的使用范围一般为 1 500~3 000 mg/L,凝胶的形成受配制水、pH 值等多种因素的影响,较难控制。其注入工艺和现场配置也较复杂。

胶态分散凝胶(colloidal dispersion gel,简称 CDG)的概念是由 Mack 和 Smith 提出来的^[18]。该凝胶是聚合物分子在交联剂的作用下形成以分子内交联为主、分子间交联为辅的分散的胶束溶液,聚合物(相对分子质量为 900 万~3 100 万)的使用范围一般在 100~1 200 mg/L 之间^[19]。它通过高的筛网系数来实现流量控制,从而解决水驱中存在的黏性指进这一技术难题。后续的研究和应用证实该技术是一种行之有效的方法。但 CDG 成胶条件苛刻,堵塞程度低,耐温极限为 90 ℃,注入水矿化度不能超过 50 000 mg/L,CDG 在地层孔隙内存在扩散、稀释、剪切、降解等问题,并不能广泛应用于具有各种苛刻条件的油藏。

弱凝胶调驱技术是在聚合物驱和 CDG 调驱基础上提出的一项控水技术。弱凝胶是一种以分子间交联为主、分子内交联为辅的交联体系,性能比 CDG 更稳定,现场应用成本远低于 BG,配方药剂剂量接近 CDG,而注入量远小于 CDG。但常规的弱凝胶温度适用范围为 $30\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[20],高于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时弱凝胶成胶速度很快,稳定性差,不超过 1 个月即降解殆尽,黏度保持率极低。这极大地限制了弱凝胶体系在我国各大油田的应用。

针对延迟交联本体凝胶、胶态分散凝胶和弱凝胶调驱技术存在的问题,近年来人们又提出了一项新技术——聚合物水凝胶颗粒深部调驱技术。水凝胶是在地面成胶,然后经干燥、造粒、筛分等工艺制成凝胶颗粒的。该凝胶颗粒在水中为分散的球状颗粒形式,注入地层后,在近井地带由于较大的水压作用而产生变形,驱动孔隙内的残余油向生产井运移,起到驱油的效果;在地层深部由于压差较小,颗粒在较大孔隙处滞留而堵塞孔隙喉道,起到深部液流转向的作用。该技术在施工工艺上只需要在注水井井口或配水站接入一台注入泵即可,成本低,环境污染小。该技术较好地解决了其他调驱体系成胶条件难控制、适用范围窄(温度、矿化度等)、施工工艺复杂的弊端,是一套简单适用、成本低廉的先进的提高采收率技术。

1.1 注水井深部调驱技术的提出与发展

1.1.1 深部调驱技术的概念

堵水、调剖和调驱是油田开发工程中常用的名词,这三种技术都是通过一定的措施来达到稳油控水和提高采收率的目的。

1.1.1.1 油井堵水

油井出水的主要原因有注入水的指进和窜流、底水锥进以及边水突进等。油井过量产水不仅消耗地层能量,还会导致油井出