

低渗透裂缝性油藏 双重交联复合凝胶 堵水技术

● 蒲万芬 罗宪波 魏淋生 等著

石油工业出版社

低渗透裂缝性油藏双重交 联复合凝胶堵水技术

蒲万芬 罗宪波 魏淋生 等著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书根据低渗透裂缝性油藏堵水存在的问题,基于地面预交联的双重交联技术进行了大量的实验研究。针对裂缝性油藏及其流体流动特性,提出并研制了 MRSG(蒙脱石/丙稀酰胺双重交联复合凝胶)堵剂,评价了预交联 MRSG 溶胶的流变性、注入性和防滤失性;研究了 MRSG 的成胶时间、韧性、强度、长期稳定性及堵水堵油率;分析了 MRSG 的选择注入性和选择性堵水机理。

本书可供从事采油工艺、油田化学、提高采收率专业技术人员及大专院校相关教师 and 研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

低渗透裂缝性油藏双重交联复合凝胶堵水技术/蒲万芬等著.

北京:石油工业出版社,2006.11

ISBN 7-5021-5244-X

I. 低…

II. ①蒲…

III. 低渗透油层-裂隙油气藏-凝胶-堵水-研究

IV. TE358

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 114183 号

低渗透裂缝性油藏双重交联复合凝胶堵水技术

蒲万芬 罗宪波 魏淋生 等著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.cn

发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

排 版:北京乘设伟业科技排版中心

印 刷:北京晨旭印刷厂

2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷

787×960 毫米 开本:1/16 印张:8

字数:152 千字 印数:1—1200 册

定价:32.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

低渗透裂缝性油藏存在水窜速度快、出水机理复杂和认识困难等问题,除常规堵水剂应达到的性能指标外,还要求堵液具有低滤失、低伤害性能。因而裂缝性油藏堵水应满足堵剂的易注入性、低伤害性、长期热稳定性及良好的选择堵水性。为解决好裂缝性油藏堵水问题,国内外研究人员相继开展了不少相关研究工作,但此类研究成果和文献报道较少。

《低渗透裂缝性油藏双重交联复合凝胶堵水技术》含七个部分内容。第一部分主要介绍了堵水技术的研究现状及在裂缝性油藏中堵水剂应具备的性能。第二部分是在满足裂缝性油藏堵水剂性能要求的基础上,设计了 MRSG 体系、评价了其成胶性能。本章采用插层方法合成了 MRSG(蒙脱石/丙稀酰胺)复合凝胶堵水剂,包括地面预交联成胶(即预凝胶或 MRSG 溶胶)和地下再交联成胶(强凝胶)两个过程。第三和第四部分研究了地面预凝胶的流变性、抗剪切性、注入性、滤失性及其对基岩的伤害程度。第五部分采用电镜扫描方法,研究了 MRSG 凝胶的微观结构,并根据材料的银纹理论分析了 MRSG 的蒙脱石增韧增强机理。第六部分通过 AFM 扫描对二次聚合物凝胶和 MRSG 复合凝胶进行了微观结构研究,分析了 MRSG 的稳定性或不易脱水性的原因。第七部分主要进行了 MRSG 选择注入性(分配比)、堵水率和堵油率的实验研究,分析了其强力封堵水层而弱堵或不堵油层的原因,并综合分析了 MRSG 的选择性堵水机理。

作者(西南石油大学教师)以西南石油大学油气藏地质与开发国家重点实验室为依托完成了本书的研究内容。同时河南油田工程技术研究院黄青松、姚依明等同志在技术上提出了宝贵的建议,董兆雄教授在实验方面给予了大力支持,刘永兵、杨燕对本书做了校对工作,作者在此一并表示最诚挚的感谢。

目 录

1 绪论	(1)
1.1 注水在低渗透油田开发中的作用及潜力	(1)
1.2 选择性堵水剂的研究应用现状	(4)
1.3 新型裂缝性低渗透油藏堵水剂	(8)
2 蒙脱土增强双重交联凝胶的研制	(13)
2.1 MRSG 合成设计	(13)
2.2 MRSG 合成机理	(15)
2.3 堵水剂成胶性能评价	(16)
2.4 MRSG 的成胶时间及其特性	(19)
2.5 聚合反应转化率的测定	(25)
2.6 MRSG 体系的确定	(25)
2.7 MRSG 插层方式及其分析	(42)
2.8 小结	(48)
3 预凝胶的流变性及抗剪切性	(50)
3.1 预凝胶的流变性	(51)
3.2 耐剪切性	(62)
3.3 小结	(63)
4 预凝胶滤失性及其对基质伤害性能评价	(64)
4.1 静态滤失实验	(64)
4.2 近井地带滤失行为的模拟	(68)
4.3 岩心伤害实验	(70)
4.4 小结	(72)
5 蒙脱土增韧增强机理初探	(73)
5.1 增韧聚合物机理	(73)
5.2 复合材料的银纹及银纹化	(74)
5.3 扫描电子显微镜	(76)
5.4 扫描电子显微镜形貌分析	(77)
5.5 蒙脱土增韧机理初探	(79)
5.6 小结	(80)

6 热稳定性及脱水动力学研究	(81)
6.1 AFM 对凝胶的微观结构分析	(82)
6.2 MRSg 的热稳定性	(88)
6.3 MRSg 脱水动力学	(90)
6.4 小结	(103)
7 双重交联凝胶选择性堵水机理研究	(104)
7.1 实验准备	(105)
7.2 MRSg 的吸水膨胀及在原油中的脱水收缩性	(106)
7.3 MRSg 对单岩心裂缝的封堵行为评价	(108)
7.4 MRSg 在饱和原油的裂缝中的封堵性能	(112)
7.5 MRSg 溶胶在岩心中的注入性	(113)
7.6 三并联填砂管流动实验	(114)
7.7 裂缝中的凝胶状态	(116)
7.8 MRSg 选择性堵水机理的分析	(117)
7.9 小结	(117)
参考文献	(119)

1 绪论

随着中国石油勘探开发的进一步发展,低渗透油田储量所占的比例越来越大,以中国石油天然气集团公司为例^[1],至2001年底,探明石油地质储量 145×10^8 t,其中低渗透储量 44×10^8 t,占30%;动用石油地质储量 110×10^8 t,其中低渗透储量 21×10^8 t,占19%;剩余探明未动用石油地质储量 35×10^8 t,其中低渗透储量 22×10^8 t,占62%。在近期当年探明的储量中,低渗透储量所占的比例更大,高达65%~70%。特别是目前石油后备储量紧张的形势下,如何动用和开发好低渗透油田的储量,对中国石油工业的持续稳定发展和保证中国石油安全具有十分重要的意义。

低渗透油藏由于储层物性差,油井产量低,而且由于孔隙结构复杂,渗流状态异常,导致其油田开发特征与中高渗透油藏有很大的不同,甚至发生质的变化。低渗透油田开发具有下面的基本特征:

- (1) 油井自然产能低,压裂改造后才具有工业开采价值;
- (2) 渗流规律不遵循达西定律,具有启动压力梯度;
- (3) 天然能量小,压力、产量下降快,一次采收率低;
- (4) 注水井吸水能力低,启动压力和注水压力上升快;
- (5) 油井见水后产液指数急剧下降,稳产难度很大。

低渗透油田油水井在投产初期或生产过程中一般都要经压裂、酸化、注水补充能量等油层改造措施。随着油田含水率的上升,更加剧了储层的非均质性。在高渗透层位,长期的注水冲刷形成了注水大孔道,使层间矛盾更加突出;在低渗透层位,长期注水或频繁井下作业而造成的地层结垢、蜡堵或机械杂质堵塞,使生产能力日趋低下,导致低渗透油藏的生产局面更加复杂。

在中国许多低渗透油田中,储层裂缝都比较发育,构成裂缝性低渗透油藏。由于裂缝的存在,这类油藏的开发特征与单纯低渗透油藏不同,注水后,注入水很容易沿裂缝窜进,使沿裂缝方向上的油井遭到暴性水淹,这种现象十分普遍,是裂缝性低渗透油田注水开发的普遍特征。

1.1 注水在低渗透油田开发中的作用及潜力

1.1.1 注水在低渗透油田开发中的作用及国内外发展现状

1.1.1.1 注水在低渗透油田开发中的作用

处于小压差下生产的低渗透油田,产量自然就低。要想使油田高产稳产就必须增大生产压差,即增加油流的动力,达到提高产量的目的。要想增大生产压

差就必须立足于恢复和提高地层压力,而通过注水的方式是恢复和提高地层压力的一项行之有效的办法。及时注水还可以避免由于原油的开采导致地层能量下降所带来的问题,如果地层能量得不到补充,油层压力急剧下降,若降到低于饱和压力,就有可能导致原油大量脱气,这些自由气将不断占据采出原油在油层中让出的体积(亏空体积),由于亏空体积中自由气的存在,使地层压力恢复比较困难,这是因为气体的压缩性和可溶性大大增加了升压用水量^[2]。

低渗透油藏的非均质性严重,因此油田进入高含水期,根据地质条件的特点,采取多种灵活的注水方式,改变常规的注水方法来提高调整注采关系,解决平面和层间矛盾,提高水驱效率,改善开发效果^[3]。目前常采用的注水方法有:区块整体间歇注水;排间、井间层段间轮换间歇注水;加密注水井排和改变液流方向等。虽然多种灵活的注水方式对于高含水期开发阶段的高含水问题可起到缓解作用,但是,对于裂缝性低渗透油田来说,油藏非均质性严重,裂缝发育,注入水波及系数和驱油效率依旧不高,存水率很低,必须采取有效的提高水驱效率的途径,既能治标又能治本。

堵水、调剖技术是解决此问题有效的手段之一^[4],通过封堵大孔道和裂缝,防止水窜,解决层间吸水不均和裂缝窜流的危害,提高注入水的驱油效率和波及系数。

1.1.1.2 国内外发展现状

苏联和美国在低渗透油藏开发过程中,对油藏补充能量的主要方式是注水。注水的方式有:连续注水、周期注水、高压注水。苏联的多林纳油田采用周期注水开发;美国的萨卡托沙油田采用连续注水开发。注水开发常用的技术手段有^[5]:

(1) 油层保护技术,对注入水水质严格要求,防止粘土膨胀,避免渗透率再下降;

(2) 先利用天然能量开采,然后再适时转入注水开发;

(3) 注意选择合理的注水方式和注采井网;

(4) 进入20世纪90年代,国外一些低渗透油田逐渐兴起了三次采油技术。

从国内情况看,大庆外围地区的朝阳沟油田(平均渗透率 $11.3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)、榆树林油田(平均渗透率 $2.26 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)、长庆的安塞油田(平均渗透率 $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)以及吉林的新立油田(平均渗透率 $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)等一批低渗透油田都投入了注水开发,并总结出了储层保护技术、早期强化注水技术、高压注水技术等开发技术,而且油田开发也取得了较好的效果^[6,7]。

1.1.2 裂缝在低渗透油田注水开发中的双重作用

低渗透油藏一般都存在着不同程度的裂缝,它的发育情况及其在油田开发中的作用是一个非常重要的问题,在很大程度上决定着这类油田的开发效果^[2]。

显裂缝的存在和发育程度对低渗透油藏的注水开发有双重作用,一方面提供高渗透通道,可以提高注水井吸水能力和采油井生产能力;另一方面可能造成方向性水窜,降低注入水的波及系数,影响水驱油效率,使采油井过早见水甚至暴性水淹。这类油田注水井吸水能力高,有的油田在注水井投注几天,甚至几小时后,相邻的油井即遭到暴性水淹。另外,有些隔层裂缝发育成为敏感性隔层,敏感性隔层进水不仅导致旁路水窜,造成注入水的浪费,而且还常会引起套管变形,影响油井生产,甚至直接导致油井报废。

在有隐裂缝的油田,注水开发中为了抑制裂缝的有害方面,注入压力应在低于裂缝延伸压力的条件下开发油田^[2]。如果注水压力超过裂缝延伸压力的界限时,就会使隐裂缝型油藏变成显裂缝型油藏。这时研究裂缝的走向十分重要,采用沿裂缝线状注水的方式来开采。沿裂缝走向线状注水时,注水压力可以略高于油层的裂缝延伸压力,但是决不能超过敏感隔层的进水压力,这样才能有效地防止旁路水窜和套管变形^[5],保证油井正常生产。

1.1.3 选择性堵水——裂缝的利用和改造

裂缝在低渗透油田注水开发中具有双重作用。由于裂缝方向性影响,区域水淹程度极不均衡,层间平面矛盾逐渐加剧,含水不断上升,原有的调整措施及开发技术逐渐不适应油田开发的需要,其调整效果变差,产量递减加快。但在非裂缝方向和部位存在大量剩余油^[2]。

因此如何充分利用裂缝是裂缝性低渗透油田开发的关键。对裂缝进行利用和改造,发挥裂缝对注水开发有利的一面,抑制裂缝对注水开发有害的一面。

选择性堵水就是对裂缝的利用和改造的有效措施之一。裂缝的利用就是利用裂缝在低渗透油藏开发中的有利方面,即裂缝提供高渗透通道,提高注水井吸水能力和采油井生产能力;裂缝的改造就是堵水剂对裂缝进行选择性封堵而抑制水窜。

1.1.4 裂缝性低渗透油藏堵水存在问题

(1) 堵水剂在裂缝中的滤失问题。

由于在裂缝性低渗透油藏中,裂缝相对于基质来说,其渗透率大的多,因此,堵水剂会沿着裂缝向地层中漏失,漏失的存在给堵水作业带来了很大的危害^[8],一方面,堵水剂漏失进入小裂缝和基质,封堵小裂缝和基质,导致对油层的伤害;另一方面,堵水剂漏失降低封堵裂缝的强度,致使堵水有效期缩短,甚至堵不住水。如何控制堵水剂在裂缝中的漏失问题成为裂缝性低渗透油藏堵水技术的关键^[9]。

(2) 注入性及封堵强度的问题。

裂缝性低渗透油藏中,由于储层基质渗透率较小,油井挤注堵水剂的过程中注入性较差,这就要求堵水剂的黏度不能太高;堵水剂进入储层后,选择性封堵

储层的裂缝,这就要求堵水剂的封堵强度非常高。这是裂缝性低渗透油藏开发特征的特殊性所决定的。

目前,聚合物凝胶类的堵水剂以其成胶时间可控的优势在油田被广泛应用^[10],但对于裂缝性低渗透油藏来说,若使堵水剂达到封堵裂缝的强度,其原液中聚合物的质量百分含量必须足够高,因而随之而来的是聚合物的初始黏度非常高,对本来注入性极差的低渗透油藏,在现场施工带来了注不进堵水剂的问题,而若堵水剂强度过低,则可能出现堵水剂大量采出的情况。

1.2 选择性堵水剂的研究应用现状

堵水是指从油井进行封堵高渗透层时,可减少油井产水的措施。这种方法优点在于施工方便、投入成本低、见效快。

堵水又可分为选择性堵水和非选择性堵水两大类。非选择性堵水的方式适用于封堵单一层位,因其选用的堵水剂对水或油无选择性,它即可以封堵水层,又可以封堵油层。非选择堵水施工复杂,且要找准水层段,这就限制了它的使用。

在油井堵水作业过程中,往往会遇到以下情况,油井出水层位不明确、固井质量不合格、套管变形、隔层薄和特殊的完井方式(如砾石充填完井、割缝管完井等),在上述情况下无法放置机械封隔器,因此,只有采用笼统注入方式进行选择性堵水作业。

选择性堵水是利用油和水的差别或油层和水层的差别,达到选择性堵水的目的。选择性堵水一般包含两方面的含义,一是能选择性进入高渗透出水大孔道,即低渗透油层进入少或不进入;二是选择性堵水而对油流阻力小,堵水不堵油。

选择性堵水剂的种类较多,根据配制堵水剂时所用的溶剂或分散介质,可分为水基堵水剂、油基堵水剂和醇基堵水剂。因醇基堵水剂在油田现场应用较少,在此不作介绍。

1.2.1 水基选择性堵水剂

在水基选择性堵水剂中比较常用的是聚合物类和凝胶类。聚合物类中在油田广泛应用的是聚丙烯酰胺及其改性物;凝胶类中有代表性的有 Cr^{3+} /HPAM 凝胶、互穿聚合物网络型凝胶和二次交联凝胶。

(1) 聚丙烯酰胺类堵水剂:

油田现场应用较早的聚合物主要是聚丙烯酰胺,注入地层后限制出水,而不影响油气产量,是一种廉价的处理方法。聚丙烯酰胺在进入低渗透层时通过桥式吸附实现低的侵入量,而实现选择性封堵。聚丙烯酰胺堵水剂的缺点是封堵强度较低。ZaitounA 和 RogozaZI 在聚丙烯酰胺基础上进行了改进。

法国 Zaitoun A^[11] 在传统聚丙烯酰胺堵水的基础上,提出了两种改进的方法:

① 利用丙烯酰胺/丙烯酸盐在高矿化度水中收缩,在低矿化度水中伸展的性质,先将丙烯酰胺/丙烯酸盐共聚物溶入矿化度高于地层水的盐水中,再注入地层。注入过程中,低矿化度地层水逐渐取代了高矿化度的注入盐水,使聚合物分子伸展,在有效堵塞地层水流动的同时,油气仍可从孔道中央流动;

② 采用非离子型聚丙烯酰胺,并用伸展剂(SA)对吸附的聚合物进行化学处理,使之伸展。例如采用1%的 K_2CO_3 作伸展剂,可使PAM产生适度碱性水解,就地伸展。

RogozalI 研制出一种堵水剂,其组成为:水解聚丙烯酰胺 0.3% ~ 1.42% (用量,下同)、铬钾钒 0.06% ~ 0.09%、亚硝酸钠 0.41% ~ 3.00%、氯化铵 0.32% ~ 2.35% 和水。配制时各组分按顺序加入,搅拌均匀,组分在地层缝隙中加热到 60℃ 以上时,氯化铵与亚硝酸钠反应产生氮气,使原组分在缝隙中体积增大,牢固地留在缝隙中,起到良好的隔水作用。

聚丙烯酰胺类堵水剂适用于裂缝不发育的低渗透油田,但对于裂缝发育的低渗透油田,由于裂缝的存在,使得这类堵水剂堵水效果非常不理想。

(2) 凝胶类堵水剂:

凝胶类堵水剂的分散介质是水,一般用于封堵高渗透层,具有以下特性^[12]:

① 注入的凝胶大大降低水的相对渗透率,但对油的相对渗透率影响较小;

② 凝胶具有较高的稳定性,不会因反冲洗而降低有效期;

③ 可用简单便宜的方法除去凝胶。尽管凝胶降低了水的渗透率而没有影响油的渗透率,但产油层仍可能受到伤害。

水溶性聚合物凝胶通过被地层吸附而使渗透率不均衡降低,从而使水相渗透率降低幅度大于油相和气相渗透率的降低幅度。Liang 和 Seright 收集了许多关于不同凝胶对水和油相对渗透率影响的数据,这些实验数据说明了凝胶具有渗透率不均衡降低的特性。

目前对凝胶选择性堵水机理的认识还很有争议,主要有两种观点。第一种观点认为选择性堵水机理的基础是“流体分割性”:在多孔介质中,水和油通过不同的流线(渗流孔道)流动,注入凝胶时大部分凝胶进入了水的流线,因此降低了水的相对渗透率^[13]。第二种观点认为,渗透率不均衡降低的原因是“孔壁效应”:凝胶被孔道壁吸附,成了一个凝胶膜(一些科学家认为聚合物/凝胶膜几乎是硬的,另一些认为膜层可能在油流过喉道时被挤变形^[14]),通过润湿效应、空间效应及润滑作用,改变了两相流特点。

具有代表性的凝胶类选堵剂包括:延缓交联型凝胶堵水剂、互穿聚合物网络型油田堵水剂、预凝胶和二次交联凝胶。

① 延缓交联型凝胶堵水剂。

所使用的堵水剂在配制初期,交联剂与聚合物不发生反应,注入地层后在地层条件下缓慢交联,成胶后强度高,主要封堵大孔道和高渗透层。该堵水技术从概念上讲包括范围很广,不管采用什么方法,只要使交联剂和聚合物延缓交联,都属于该类堵水技术。

目前人们常采用单液法和双液法,也就是地面交联和地下交联两种方法,以期达到延缓交联的目的。对于单液法,由于使用的交联剂不同,有许多这种类型的堵水技术,常用的有聚合物—乌洛托品延缓交联技术,聚丙烯酰胺—铝或铬的配位化合物延缓交联技术等;双液法堵水技术可以实现深部堵水,矿场实验也取得了一定的效果。国内外报道较多的是柠檬酸铝和聚合物顺序注入堵水技术,中国大港油田在聚合物驱前成功的应用了该技术。该方法一般是先注入一个聚合物的前置段塞,接着注入柠檬酸铝段塞,最后在注入一个聚合物段塞。该方法的缺点是交联剂在地层何处发生反应不易控制,而且注入过程中一旦出现不良的注入动态,不易调整注入方案。目前,国内外延缓交联型堵水技术以单液法为主^[15]。

延缓交联型堵水技术中一种十分重要的技术是采用延迟交联技术,其基本思路是通过加入一定的配位剂来控制交联剂(Cr^{3+} 、 Al^{3+} 或甲醛)的释放速度,从而达到延缓成胶时间的目的。对于 Cr^{3+} ,常用的配位剂(螯合剂)有醋酸(盐)、葡萄糖酸(盐)、乳酸(盐)、丙酸(盐)、丙二酸(盐)等,对于铝(Ⅲ),以柠檬酸(盐)最为常见。而对于常用的有机交联体系——苯酚/甲醛体系,则采用甲醛和苯酚的衍生物,在高温下分解放出甲醛和苯酚,从而达到延缓交联的目的。

延缓交联型堵水剂较为优秀的代表是 Cr^{3+} /HPAM凝胶。 Cr^{3+} /HPAM凝胶是由部分水解聚丙烯酰胺和 Cr^{3+} 交联剂发生交联反应形成具有三维网络结构的凝胶。

② 互穿聚合物网络型油田堵水剂。

互穿聚合物网络(Interpenetrating Polymer Network, IPN)是由两种或两种以上的聚合物网络相互穿透或缠结所构成的一类化学共混网络合金体系,其中一种网络在另一种网络的直接存在下现场聚合或交联形成的,各网络之间为物理贯穿(图1.1)。自1960年John Millar首次使用“聚合物互穿网络”这个名词以来,IPN以其独特的拓扑结构和协同效应,成为制备交联聚合物合金的重要手段,为制造特殊性能的聚合物材料开拓了崭新的途径。其特点在于独特的贯穿缠结结构,在提高高分子链相容性、增加网络密度、使相结构微相化及增大相间结合力等方面,由于存在所谓动力学的强迫互容行为,可达到均聚物和其他分子合金难以达到的效果。理想的IPN,组元聚合物网络之间不存在任何共价键。

刘庆普^[16]研制的互穿聚合物网络型油田堵水剂,以W/O型PAM胶乳和改性氨基树脂为主要成分,该堵水剂堵水效率高、耐高温、有效期长、施工简单、可堵可解,对高含水,并且具有孔、洞、缝发育严重不均质性的深井(4500m左右),

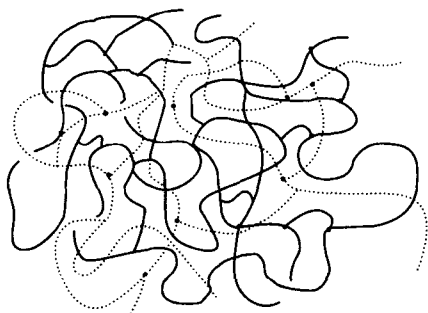


图 1.1 理想的 IPN——聚合物 A;……聚合物 B

高温(150℃)井,含水 100% 的死井等均已见到好的效果。经 300 多口井的现场应用实验,成功率在 80% 左右,是目前国内性能较好的一种新型的堵水剂。

互穿聚合物网络型油田堵水剂对油和水的透过有选择性,对油和水的透过选择能力及能否实现选择性堵水,值得商榷。

③ 预凝胶。

Seright, R. S^[17] 采用部分水解聚丙烯酰胺溶液与乙酸铬在地面条件下快速交联形成预凝胶来降低裂缝性油藏调剖作业的滤失量,降低滤失的机理是通过在裂缝壁面上形成凝胶滤饼来控制堵水剂的滤失。这种预凝胶也可能存在一些问题,比如,由于在地面上预先交联,为了实现其良好的注入性,这种凝胶的强度不能过大,对于高渗透的裂缝性油藏堵水来说,其封堵能力是有限的。

④ 二次交联凝胶。

蒲万芬、唐伏平等^①进一步发展了预凝胶,提出二次交联的思想,研制了二次交联凝胶。在地面条件下,将部分水解聚丙烯酰胺溶液、乙酸铬(第一交联剂)和甲醛、苯酚(第二交联剂)混合。由于室内研制的乙酸铬交联剂反应活性较高,在地面温度下部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与乙酸铬发生交联反应形成了预凝胶,而第二交联剂酚醛不会在地面温度下发生交联反应。预凝胶被挤入地层,然后在地层温度下(大于 60℃)与酚醛发生第二次交联形成的高强度二次交联凝胶。与预凝胶相比较,二次交联凝胶强度更高,适用于强力封堵大裂缝,而预凝胶适用于封堵中小裂缝。可见,由于二次交联凝胶的高强度,其适用范围更加广泛,不仅适用于裂缝性油藏注水井的调剖,而且还可用于油井的堵水。

凝胶放置一定的时间会发生脱水现象^[18],即凝胶体积收缩,水从中分离出来,从而产生凝胶和水两相。脱水使得凝胶性质发生显著变化,稳定性下降,导致油田堵水调剖有效期缩短。笔者在实验中发现虽然二次交联凝胶比预凝胶具

① 唐伏平,二次交联凝胶和共混胶技术研究及在裂缝性油藏中的应用,西南石油学院博士论文,2003.

有更高的强度,但是二次交联凝胶较预凝胶更易脱水,因此对其堵水有效期有影响。

1.2.2 油基选择性堵水剂

这是一种最直观的选择性堵水材料,在原油中能较好地溶解,对油层伤害小,但价格比水基堵水剂要高。

(1) 油溶性聚合物:

李克华合成了一种新型油溶性聚合物,并与其他材料复配,制备了一种新型的油溶性聚合物堵水剂 JHxD。该剂主要成分为油溶性聚合物,并添加适量的增强材料,以增加其封堵强度。油流通过时 JHxD 能逐渐被溶解分散,使其网络结构强度降低,因而油相渗透率可慢慢恢复,而在水相中 JHxD 则不被溶解,因而能起到很好的选择性堵水作用。

(2) 活性稠油:

近几年,国内外一些油田开展了活性稠油堵水技术研究,即在具有一定黏度的稠油中加入 W/O 型乳化剂^[19]。活性稠油进入地层后,遇水能在较低搅动强度下形成稳定的 W/O 型乳状液,黏度增加,阻止地层水向井底流动;遇油则被稀释,黏度下降,流出地层。因此,它是一种堵水不堵油的选择性堵水剂。乳化稠油、活性稠油、偶合稠油这类堵剂是目前应用较多的一类。主要由水、表面活性剂、稠油、低交联树脂、氧化沥青等组成。根据各成分的性质、含量可以配置出不同性能的乳化体系,是一种有效的选择性堵水体系。

(3) 油基凝胶选择性堵水剂:

吉林石油集团公司钻采院马青庄等研制出一种油基凝胶选择性堵水剂,该堵水剂由柴油、两性聚合物、交联剂 SCI、O/W 型表面活性剂 OP、增稠剂 BCI 等组成。整个体系在高压下泵入油井地层后,进入油流孔道的堵水剂,由于油流孔道含油饱和度较高,含水率相对较低,聚合物难以水解和交联,不会形成凝胶,对油流不产生阻碍作用,堵水剂可随着油流采出;进入水流孔道的堵水剂将与地层水相混合,聚合物充分水解和交联,形成强度很高的凝胶,对水流孔道产生牢固地封堵。

1.3 新型裂缝性低渗透油藏堵水剂

通过对选择性堵水的研究和应用现状的回顾,针对裂缝性低渗透油藏的特点,对比分析所列出的堵水剂可以得出,预凝胶和二次交联凝胶为裂缝性油藏堵水提供了有效的途径。但是对于裂缝性低渗透油藏来说,预凝胶和二次交联凝胶自身存在一些问题,使得它们并不适用裂缝性低渗透油藏的堵水,下面将分析预凝胶和二次交联凝胶不适用裂缝性低渗透油藏的原因,经过广泛的文献调研和大量的室内研究,提出了一种新的解决方法,研制出适合于裂缝性低渗透油藏

堵水剂,对于裂缝性低渗透油藏的稳油控水找到了一条新的途径。

1.3.1 聚合物/蒙脱土复合材料

材料科学的发展史与现状表明,人类在科学技术上的进步往往是与新材料的出现与应用分不开的。单一材料有时不能满足实际使用的某些要求,人们就把两种或两种以上的材料制成复合材料,以克服单一材料在使用上的性能弱点,并改进原来单一材料的性能,通过各组分的匹配协同作用,还可以出现原来单一材料所没有的新性能,以达到材料综合利用的目的,由此复合材料应运而生。

所谓复合材料,是指把两种以上宏观上不同的材料,合理地进行复合而制得一种材料,目的是通过复合来提高单一材料所不能发挥得各种特性。复合材料是多相材料。它包括基体相和增强相。基体相是一种连续相材料,它把改善性能的增强相材料固结成一体,并起传递应力的作用;增强相一般为分散相,主要起承受应力和显示功能的作用,这两相最终以复合的固相材料出现。复合材料既能保持原组成材料的重要特性,又可通过复合效应使各组分的性能相互补充,获得原组分不具备的许多优良性能。

蒙脱土(Monotmorillonite, MMT)属于2:1型三层结构的硅酸盐矿物,每个晶层由两层硅氧四面体中夹一层铝氧八面体构成,这种结构使其具有特殊的膨润性、可塑性和粘结性,从而成为当今应用范围较广和经济价值较高的粘土矿物之一。近年来,利用有机分子、离子或其聚合物以共价键、离子键、氢键以及范德华力等形式对蒙脱土进行插层改性或表面改性所制得的无机—有机复合材料,因表现出与常规复合材料不同的性质而受到人们的广泛关注^[20]。

丙烯酰胺是易聚合的单体,它可以通过均聚或共聚反应制得的聚丙烯酰胺在油田提高石油采收率方面得到广泛应用,像大庆油田的大规模聚合物驱油取得惊人的经济效益;它也可以通过聚合交联形成高强度凝胶,用在高含水油藏的堵水和调剖,比如TP-910、XN-PP^[21];同时还可以用来研制吸水材料—预交联凝胶。

1.3.2 聚合物/蒙脱土复合材料的类型

MMT表面存在着许多羟基,可与有机高聚物产生氢键作用或化学键作用,从而较好地与有机物复合。

根据聚合物/蒙脱土复合材料的微观结构,可以把复合物分成下面4类^[22]:(1)相容性差的粒子填充复合物;(2)普通的微粒填充复合物;(3)插层型纳米复合材料;(4)剥离型纳米复合材料。它们的结构特点如图1.2所示。

在第一类复合物[图1.2(a)]中,蒙脱土颗粒分散在聚合物基体中,但聚合物与蒙脱土的接触局限在蒙脱土的颗粒表面,聚合物没有进入蒙脱土颗粒中。第二类复合物[图1.2(b)]中,聚合物进入蒙脱土颗粒,但没有插层进入蒙脱土片层中,它比第一类复合物分散更均匀,相容性较好,但还不是插层聚合物。在

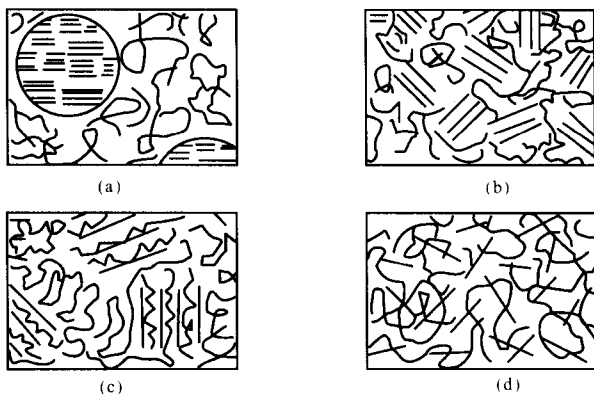


图 1.2 聚合物/蒙脱土复合材料的类型

插层型复合物[图 1.2(c)]中,聚合物不仅进入蒙脱土颗粒,而且插层进入蒙脱土片层间,使蒙脱土的片层间距明显扩大,但还保留原来的方向,片层仍然具有一定的有序性。在剥离型复合物[图 1.2(d)]中,蒙脱土的片层完全被聚合物打乱,无规分散在聚合物基体中的是一片一片的蒙脱土片层,此时蒙脱土片层与聚合物可以混合均匀。

聚合物/粘土复合材料研究较多和广泛应用的为微米颗粒复合材料,目前研究的热点是纳米复合材料。

1.3.3 聚合物/蒙脱土纳米复合材料

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 的复合材料,由于纳米分散相大的比表面和强的界面相互作用,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电、磁和光学性能。

聚合物/层状无机物纳米复合材料(PLS 纳米复合材料)这类材料是将层状的无机物以纳米尺度分散于聚合物中而形成的。其制备通常是采用插层法,其中又包括插层聚合、溶液插层、熔体插层。用的较多且成熟的是插层聚合。无机硅酸盐矿物如硅藻土、蒙脱土等都是片状晶体构成的。目前用的最多的是蒙脱土,其晶片厚度约 1nm,片层间距离也大约 1nm,长约 100nm。进行插层聚合时,采用有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距增大,并改善层间微环境,使粘土内外表面由亲水变为疏水,降低硅酸盐表面能,以利于单体或聚合物插入粘土层间形成聚合物/层状纳米无机物复合材料。

纳米材料应用技术开发的难点是:所有的纳米材料,由于粒径极小,表面缺失严重,表面能极高,具有强烈的自团聚倾向,作为纳米粉体材料,其颗粒早已成为微米、亚微米级的团聚体。要解决纳米材料的应用问题,最大的难点在于如何解决它的解团聚—分散—悬浮问题。这是当前全世界纳米行业的共同课题。

在实验室的较为理想的反应条件下,纳米材料的研制和开发是非常困难,因此将堵水剂做成纳米材料(或称为纳米堵水剂)是非常不易的,但是可以将它作为一个攻关的方向。本文将复合材料中蒙脱土增韧增强聚合物的观点引入到合成堵水剂上来,研制出一种新型堵水剂——蒙脱土增强双重交联凝胶(MRSG)。

1.3.4 蒙脱土增强双重交联凝胶

针对裂缝性低渗透油藏堵水存在的问题,从 Seright, R. S 采用预凝胶降低堵水剂在裂缝中的滤失观点和唐伏平的采用二次交联凝胶降低滤失和增加堵水剂强度的观点受到启发,将自由基聚合理论及复合材料中无机粒子增韧增强聚合物的观点引入到合成堵水剂上来,根据裂缝性低渗透油藏的特点,在地面温度下(30℃左右),采用丙烯酰胺单体在氧化还原引发剂即可发生引发作用下的聚合,经二次交联并与蒙脱土共混形成复合堵水材料,之所以采用二次交联的方式,是因为堵水剂一次交联形成预凝胶(蒙脱土/弱凝胶悬浮体)可以降低堵水剂在裂缝中的滤失,而且二次交联后可以大幅度提高堵水剂的封堵强度;之所以采用丙烯酰胺单体代替聚丙烯酰胺,是因为欲达到相同封堵强度丙烯酰胺单体形成的预凝胶的黏度值要比聚丙烯酰胺形成的预凝胶的黏度低的多,因此,可获得良好的注入性;之所以采用蒙脱土与二次凝胶共混形成无机/有机复合材料的方式,是因为可以将无机粒子增韧增强机理用在二次凝胶的力学性能优化方面,研制出性能优良的堵水剂。

由于所研制的新型裂缝性低渗透油藏堵水剂是一种有机—无机复合材料,由于发生了聚合和交联双重的反应,根据复合材料的命名规则,将增强材料名称放在前面,基体材料的名称放在后面,如纤维增强橡胶(FRR),纤维增强水泥材料(FRC)等,因此,将本次研制的产品命名为蒙脱土增强双重交联凝胶(MRSG)。

MRSG 的成胶过程可分为两个阶段:地面温度下形成的预凝胶(蒙脱土/弱凝胶悬浮体)和油藏温度下形成的蒙脱土增强双重交联凝胶(MRSG)。成胶过程如图 1.3 所示。所形成的 MRSG 属于图 1.2(b)中普通的微粒填充复合物。

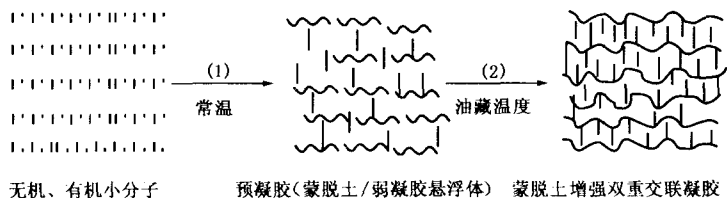


图 1.3 MRSG 成胶过程示意图

注:(1)为第一交联剂;(2)为第二交联剂

在地面形成预交联凝胶不仅降低了原液在裂缝中的滤失,保证了地下再次成胶的黏度和封堵效果,而且不污染基质岩和微小裂缝,这种二次交联技术对于