文章编号:1000-4092(2019)02-240-05

低初始黏度可控凝胶调堵剂的研制及性能评价*

周 泉[1],李 萍[1],哈俊达[2],王 力[1],吕 杭[1]

(1. 中国石油大庆油田采油工程研究院油田化学室,黑龙江 大庆 163453;2. 中国石油大庆油田第三采油厂,黑龙江 大庆 163000)

摘要:为了满足聚合物驱后深部定点调堵的需求,进一步挖潜剩余油,研发了一种以相对分子质量2500万的部分水解的阴离子型聚合物、金属离子交联剂、调节剂、缓凝剂、增强剂组合的低初始黏度可控凝胶调堵剂体系,对其性能进行了评价。研究结果表明:用现场回注污水配制的配方为500～1000 mg/L聚合物LH2500+1000～2500 mg/L交联剂CYJL+200～500 mg/L调节剂(柠檬酸)+100～150 mg/L缓凝剂(亚硫酸钠)+100～200 mg/L增强剂(多聚磷酸钠)的凝胶初始黏度低,在10 mPa·s以内;成胶时间10～40 d内可控,成胶黏度2000 mPa·s以上。体系耐矿化度可达20000 mg/L,应用pH范围为8～9;体系具有较好的岩心封堵性能,对水测渗透率为0.48～3.9 μm^{2}的岩心封堵率均在99%以上,残余阻力系数为95.6～396.1。三层并联岩心实验结果表明该体系对中、低渗透层的污染少,可以满足现场的封堵要求。图2表7参10

关键词:聚合物驱;低初始黏度;凝胶;深部调堵;性能评价

中图分类号:TE357 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.010

0 前言

经过长期的聚合物驱油开采,油藏的油层非均质性更加凸显,聚合物溶液优势渗流通道窜流指进[1-5]。大庆油田聚合物驱后20口密闭取心井资料表明,聚合物驱后优势渗流通道厚度比例为16.9%。吸水及产液剖面表明,优势通道厚度比例接近20%,吸水比例达到了50%,低效循环严重且存在范围广。仅增加调堵剂体系的成胶黏度已经无法满足流度控制的需求,必须在调、堵的基础上扩大波及体积,优先封堵地层深部高渗透层、低残油优势渗流通道,控制无效循环,提高中、低渗透层的驱油效率,达到"堵、调、驱"的有机结合[6-7]。

目前的常规凝胶调堵剂的初始黏度(50 mPa·s以上)高,注入地层后易污染中、低渗透带,且压力上升较快,无法实现油层深部定点调堵。岩心实验亦表明,当调堵剂的黏度大于20 mPa·s时,进入中低渗透层调堵剂的量约为进入高渗透层的84%,会对中低渗透层造成严重污染[8-10]。为了延缓凝胶调剖剂交联时间,在聚合物、交联剂组成的凝胶调剖剂体系中加入缓凝剂,交联剂可与缓凝剂形成逐级缓慢水解的络合中间体,增加交联反应步骤,延长交联时间;在此基础上再加入其它功能性助剂从而保证体系的成胶强度。本文报道了一种以相对分子质量2500万的部分水解的阴离子型聚合物、金属离子交联剂、调节剂、缓凝剂、增强剂组合的低初始黏度可控凝胶调堵体系,对其性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚合物LH2500:相对分子质量2500×10^4,水解度25%,固含量90%,工业品,大庆炼化公司;金属离子螯合交联剂CYJL:有效离子含量2.5%,工业品,

* **收稿日期**:2018-08-27;**修回日期**:2018-12-25。

作者简介:周泉(1970–),男,高级工程师,大庆石油学院矿产普查与勘探专业硕士(2002),从事油田堵水调剖科研工作,通讯地址:163453黑龙江省大庆市让胡路区西宾路9号,电话:0459–5997790,E-mail:zhou-quan@petrochina.com.cn。

大庆辐照中心；柠檬酸（调节剂），分析纯，有效含量99.8%，廊坊鹏彩精细化工有限公司；亚硫酸钠（缓凝剂），分析纯，有效含量99%，辽宁泉瑞试剂有限公司；多聚磷酸钠（增强剂），分析纯，有效含量99.5%，国药集团化学试剂有限公司；配液用水为现场回注污水，矿化度5522 mg/L，离子质量浓度（单位 mg/L）：Ca^{2+} 36.11、Mg^{2+} 20.61，HCO_3^- 2019.03、CO_3^{2-} 589.58、Cl^- 1032.45、K^++Na^+ 1809.41、SO_4^{2-} 15.27；实验用岩心为石英砂环氧树脂胶结人造岩心，尺寸为4.5 cm×4.5 cm×30 cm，水测渗透率为0.4～4.5 μm^2。

AR2000ex 型高黏流变仪（沃特世科技（上海）有限公司）；30-60 型高速混调器（美国 EMECO 公司）；ISCO-260D 高精度计量驱替泵（美国 TELEDYNE ISCO 公司）；BHC-II 型岩心抽空饱和装置（江苏华安科研仪器有限公司）。

1.2　实验方法

1.2.1　成胶性能测定

用现场回注污水配制质量浓度为6000 mg/L的聚合物母液，然后取部分母液稀释到实验所要求的浓度；将交联剂 CYJL、柠檬酸（调节剂）、亚硫酸钠（缓凝剂）、多聚磷酸钠（增强剂）溶解后加入聚合物溶液中，搅拌均匀倒入广口瓶中。用高黏流变仪在温度45℃、剪切速率4.51 s^{-1}下测定体系的初始黏度，然后放入45℃干燥箱内，在一定时间后取出测定黏度，观察成胶情况。

1.2.2　封堵性能测定

封堵实验步骤如下：岩心水驱，待压力稳定计算封堵前渗透率→注入2 PV低初始黏度可控凝胶→候凝（45℃、候凝10 d）→后续水驱10 PV，根据后续水驱10 PV时的稳定压力计算封堵后岩心的渗透率，根据封堵前后的渗透率计算封堵率，根据水测渗透率时的稳定压力及后续水驱10 PV时的稳定压力计算残余阻力系数，驱替流量为4 mL/min。

1.2.3　岩心驱替实验

三层岩心驱替实验具体步骤如下：水驱1 PV—聚合物驱0.57 PV—聚合物驱后水驱1 PV—低初始黏度凝胶驱0.1 PV—后续水驱2 PV，所用凝胶体系为：1000 mg/L聚合物+2000 mg/L交联剂+200 mg/L调节剂+100 mg/L缓凝剂+200 mg/L增强剂。

2　结果与讨论

2.1　聚合物浓度对成胶性能的影响

聚合物浓度对低初始黏度可控凝胶调堵剂成胶性能的影响见表1，交联剂浓度2000 mg/L，缓凝剂浓度100 mg/L，调节剂浓度200 mg/L，增强剂浓度200 mg/L。随着聚合物浓度的增加，体系的初始黏度（3 d的黏度）增加，成胶黏度提高，低黏度周期（黏度保持在300 mPa·s以内的时间）缩短。聚合物浓度为200 mg/L时，体系不能成胶；聚合物浓度达到1500 mg/L时体系的初始黏度大于10 mPa·s，低黏度周期大大的缩短，只有10 d；而浓度为500 mg/L与1000 mg/L时体系的初始黏度小于10 mPa·s，低黏度周期均为20 d左右。因此选取聚合物浓度为500～1000 mg/L。

2.2　交联剂浓度对成胶性能的影响

交联剂CYJL浓度对低初始黏度可控凝胶调堵剂成胶性能的影响见表2。聚合物浓度500 mg/L，缓凝剂浓度100 mg/L，调节剂浓度200 mg/L，增强剂浓度200 mg/L。在聚合物浓度相同的情况下，随着交联剂浓度的增大，体系的初始黏度变化不大，但是成胶黏度增大，低黏度周期缩短。交联剂浓度为3000 mg/L时，其初始黏度大于10 mPa·s，低黏度周期仅为10 d；交联剂的使用浓度为500 mg/L时，体系不能成胶。因此选取交联剂浓度为1000～2500 mg/L。

表1　聚合物浓度对低初始黏度可控凝胶成胶性能影响

聚合物浓度/(mg·L^{-1})	不同反应时间下的黏度/(mPa·s)								
	0 d	3 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d
200	10.5	3.1	3.5	3.8	3.6	3.2	3.2	3.5	3.5
500	27.2	8.9	8.7	46.8	176.2	235.2	289.8	1859.2	2263.5
1000	75.6	9.8	10.7	73.2	206.8	296.8	1134.5	2217.5	3859.6
1500	140.4	35.2	50.6	295.4	1670.8	4601.1	5548.6	6859.8	8120.6

表2 交联剂浓度对低初始黏度可控凝胶成胶性能影响

交联剂浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	不同反应时间下的黏度/(mPa·s)								
	0 d	3 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d
500	25.3	8.3	8.4	3.2	3.2	3.2	3.1	3.2	3.2
1000	26.2	8.6	8.5	16.8	24.7	135.6	221.5	1527.8	2059.2
2000	27.5	8.9	8.7	46.9	176.2	235.2	289.8	1859.6	2263.6
2500	27.4	9.5	17.5	69.7	287.9	470.9	1134.7	2217.3	2564.1
3000	26.8	34.5	79.7	294.2	928.3	1495.2	1856.5	2844.6	2851.4

2.3 调节剂浓度对成胶性能的影响

调节剂浓度对低初始黏度可控凝胶调堵剂成胶性能的影响见表3，聚合物浓度500 mg/L，交联剂浓度2000 mg/L，缓凝剂浓度100 mg/L，增强剂浓度200 mg/L。随着调节剂浓度的增加，体系的初始黏度降低。调节剂浓度为0 mg/L时，体系初始黏度没有降低的过程，并且初始黏度大于10 mPa·s；调节剂浓度为800 mg/L时，体系初始黏度小于10 mPa·s，但是其成胶黏度只有150 mPa·s左右，属于弱凝胶。因此选取调节剂浓度为200～500 mg/L。

2.4 缓凝剂浓度对成胶性能的影响

缓凝剂亚硫酸钠浓度对低初始黏度可控凝胶调堵剂成胶性能的影响见表4，聚合物浓度500 mg/L，交联剂浓度2000 mg/L，调节剂浓度200 mg/L，增强剂浓度200 mg/L。随着缓凝剂用量增加，体系低黏度维持周期逐渐延长，但是成胶黏度降低；缓凝剂浓度为50 mg/L时，体系低黏度周期仅为10 d；缓凝剂浓度200 mg/L时，体系的低黏度周期为40 d，但是60 d时的成胶黏度仅为350 mPa·s，缓凝时间过长。因此选取缓凝剂浓度为100～150 mg/L。

2.5 增强剂浓度对成胶性能的影响

增强剂多聚磷酸钠浓度对低初始黏度可控凝胶调堵剂成胶性能的影响见表5，聚合物浓度500 mg/L，交联剂浓度2000 mg/L，缓凝剂浓度100 mg/L，调节剂浓度200 mg/L。随着增强剂浓度的增加，

表3 调节剂浓度对低初始黏度可控凝胶成胶性能影响

调节剂浓度($mg \cdot L^{-1}$)	不同反应时间下的黏度/(mPa·s)								
	0 d	3 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d
0	27.4	38.9	48.7	116.8	276.5	335.2	489.8	1830.1	2290.6
200	27.1	8.9	8.7	46.8	176.2	235.2	289.8	1859.5	2263.3
500	26.5	7.9	7.5	34.8	125.8	217.9	267.5	1708.4	2245.7
800	26.8	6.9	5.5	24.8	85.8	117.9	167.5	144.5	142.3

表4 缓凝剂浓度对低初始黏度可控凝胶成胶性能影响

缓凝剂浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	反应不同时间下的黏度/(mPa·s)								
	0 d	3 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d
50	27.3	9.7	19.8	293.5	660.8	1175.8	2243.2	2253.6	2248.2
100	27.1	8.9	8.7	86.9	176.2	235.2	289.8	1859.4	2263.5
150	26.5	9.3	9.9	26.7	36.9	75.8	292.6	1060.7	2043.4
200	25.9	8.8	8.8	8.7	16.8	25.8	92.6	160.7	350.3

表5 增强剂浓度对低初始黏度可控凝胶成胶性能影响

增强剂浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	反应不同时间下黏度/(mPa·s)								
	0 d	3 d	5 d	10 d	15 d	20 d	30 d	40 d	60 d
0	28.3	8.9	15.7	24.7	121.5	127.8	220.4	873.9	908.5
100	27.6	8.9	9.3	28.5	146.8	165.2	267.5	1190.2	1758.4
200	27.2	8.9	8.7	46.8	176.2	235.2	289.8	1859.4	2263.6
300	27.5	9.8	12.7	143.5	232.3	404.6	849.6	2689.7	3115.2

体系的低黏度周期缩短，成胶黏度增加。当增强剂浓度为0 mg/L时，体系的低黏度周期达到30 d以上，但是体系的成胶黏度小于1000 mPa·s；当增强剂浓度达到300 mg/L时，体系的成胶黏度虽然达到3115 mPa·s，但是其低黏度周期小于20 d。因此选取增强剂浓度100～200 mg/L。

2.6　体系的耐矿化度性能

向现场回注污水里加入不同量的氯化钠、氯化钙和氯化镁，使得水里各项离子浓度和分别为10000～50000 mg/L，配制成不同矿化度的水，用配好的不同矿化度水配制低初始黏度可控凝胶体系。矿化度对低初始黏度可控凝胶体系（500 mg/L聚合物+2000 mg/L交联剂+200 mg/L调节剂+100 mg/L缓凝剂+200 mg/L增强剂）成胶性能的影响见图1。当矿化度在10000～50000 mg/L时，随着矿化度的增大，低黏度周期并未有明显变化，低初始黏度可控凝胶体系均可成胶，但成胶黏度随之降低。考虑到低初始黏度凝胶的成胶黏度，建议低初始黏度凝胶的适用矿化度为10000～20000 mg/L。

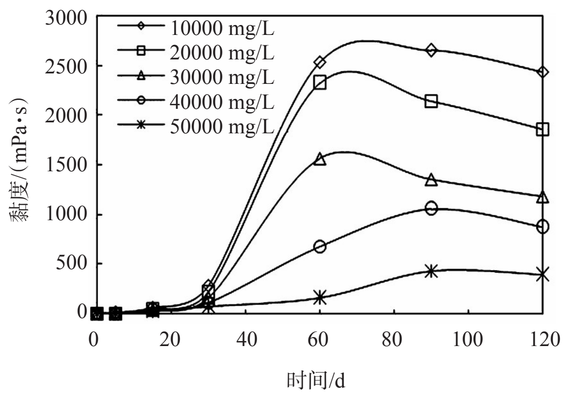

图1　矿化度对低初始黏度可控凝胶调堵剂体系成胶性能的影响

2.7　体系的pH值适应范围

分别向配制好的低初始黏度可控凝胶体系里加入一定量的质量分数为10%的氢氧化钠溶液，使得溶液的pH值分别为7～11。pH值对低初始黏度可控凝胶体系成胶性能的影响见图2。当pH值为11时，低初始黏度可控凝胶体系不能成胶；当pH值为7和10时，体系虽然能够成胶，但是低黏度周期大大缩短，只有5 d左右；当pH值在8～9之间时，体系初始黏度小于10 mPa·s且低黏度周期达到30 d左右，成胶黏度达到2500 mPa·s以上。因此该体系的pH值适应范围为8～9。

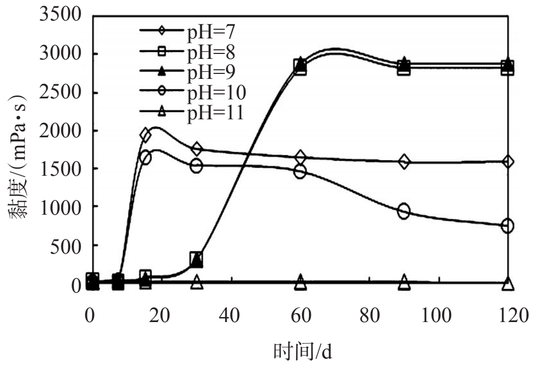

图2　pH值对低初始黏度可控凝胶调堵剂体系成胶性能的影响

2.8　体系对岩心封堵性能

低初始黏度可控凝胶体系对不同渗透率岩心的封堵效果如表6所示，其中，1号、2号所用凝胶体系为：1000 mg/L聚合物LH2500+2500 mg/L交联剂CYJL+200 mg/L柠檬酸+150 mg/L亚硫酸钠+200 mg/L多聚磷酸钠，3号、4号所用凝胶体系为：500 mg/L聚合物LH2500+2000 mg/L交联剂CYJL+200 mg/L柠檬酸+100 mg/L亚硫酸钠+200 mg/L多聚磷酸钠。低初始黏度可控凝胶调堵剂对水测渗透率为0.48～3.9 μm²的岩心封堵率均在99%以上，残余阻力系数为95.6～396.1，这说明低初始黏度可控凝胶调堵剂对岩心的封堵效果很好。

表6　低初始黏度可控凝胶在不同渗透率岩心的封堵性能

岩心编号	注入压力/MPa	驱替压力/MPa	渗透率/μm²		残余阻力系数	封堵率/%
			封堵前	封堵后		
1号	0.01030	4.08	3.9220	0.0118	396.1	99.7
2号	0.01952	4.81	2.0700	0.0083	246.5	99.6
3号	0.02962	5.73	1.3640	0.0068	193.5	99.5
4号	0.08416	8.05	0.4800	0.0043	95.6	99.1

2.9　三层岩心实验

低初始黏度可控凝胶体系对渗透率分别为0.2、0.8和2.0 μm²的3块并联岩心的分流率如表7所示，所用凝胶体系为：1000 mg/L聚合物LH2500+2000 mg/L交联剂CYJL+200 mg/L柠檬酸+100 mg/L亚硫酸钠+200 mg/L多聚磷酸钠。注入凝胶时，中、低渗透层分流率与水驱时的相当，凝胶主要进入高渗透层，对中、低渗透层污染少；注入凝胶后，高、中、

低渗透层分流率都得到了很好的改善,高渗层的分流率降为0.7%,低渗层的分流率增为14.2%,中渗透层的分流率增为85.1%,中、低渗透层的改善效果明显提升。

表7 低初始黏度可控凝胶三层岩心分流率实验效果

驱替阶段	分流率/%		
	高渗层	中渗层	低渗层
水驱	76.8	18.7	4.5
聚合物驱	55.5	32.6	11.9
后续水驱	72.7	23.2	4.1
凝胶驱	70.6	27.2	2.2
凝胶驱后水驱	0.7	85.1	14.2

3 结论

配方为500～1000 mg/L聚合物LH2500+1000～2500 mg/L交联剂CYJL+200～500 mg/L柠檬酸+100～150 mg/L亚硫酸钠+100～200 mg/L多聚磷酸钠的低初始黏度可控凝胶体系的初始黏度(1～3 d)小于10 mPa·s,成胶时间10～40 d内可控,成胶黏度在2000 mPa·s以上。该体系耐矿化度可达20000 mg/L,应用pH范围为8～9。

低初始黏度凝胶调堵剂体系的初始黏度低、对中、低渗透层污染少;成胶时间长,封堵强度高,可满足深部封堵的需要。

参考文献:

[1] 尹相文,靳彦欣,夏凌燕. 聚合物驱后储层非均质性对堵水调剖试验选区的影响[J]. 石油天然气学报,2012,34(8):81-84.

[2] 郭兰磊. 聚合物驱后油藏化学驱提高采收率技术及先导试验[J].大庆石油地质与开发,2014,33(1):122-126.

[3] 郭敏. 聚合物驱后油藏合理产液水平研究[D]. 中国石油大学(华东),2011.

[4] 张莉,崔晓红,任韶然. 聚合物驱后油藏提高采收率技术研究[J]. 石油与天然气化工,2010,39(2):81-84.

[5] 汪萍,常毓文,唐玮,等. 聚合物驱油后提高采收率优化研究[J]. 特种油气藏,2011,18(4):73-76.

[6] 戴彩丽,赵娟,姜汉桥,等. 延缓交联体系深部调剖性能的影响因素[J]. 中国石油大学学报,2010,34(1):149-152.

[7] 赵晓非,杨明全,章磊,等. 油田深部调剖技术的研究进展[J]. 化工科技,2015,23(5):75-79.

[8] 白宝君,周佳,印鸣飞. 聚丙烯酰胺类聚合物凝胶改善水驱波及技术现状及展望[J]. 石油勘探与开发,2015,42(4):481-487.

[9] 张继红,朱正俊,王瑜,等. 聚合物驱后凝胶与化学剂交替注入的驱油效果研究[J]. 油田化学,2016,33(1):81-84.

[10] 陈龙,于立新,史磊,等. 改性酚醛树脂凝胶调剖体系在中温地层的应用[J]. 石油钻采工艺,2013,35(2):103-105.

Development and Evaluation of Performance for Low Initiation Viscosity Controllable Gel System

ZHOU Quan[1], LI Ping[1], HA Junda[2], WANG Li[1], LV Hang[1]

(*1. Research Institute of Oil Production Engineering, Daqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163453, P R of China; 2. The Third Oil Production Company, Daqing Oilfield Branch Company, Daqing, Heilongjiang 163453, P R of China*)

Abstract: With the end of the block of polymer flooding area or the late effect, the dominant percolation channel is more prominent, and the difficulty of effective mining is increased. In view of the demand for fixed plugging in the deep fixed point after polymer flooding, in order to further tap the remaining oil and reduce the ineffective circulation of the injecting fluid in the process of production and development after polymer flooding, a low initial viscosity controllable gel plugging agent, composed of hydrolyzed anionic polymer with molecular weight of 25 million, metalion crosslinker, regulator, retarder, strengthening agent, was developed, and the performance of gel plugging agent system was evaluated. The results showed that the formulation of the system prepared with reclaimed wastewater was as follows, 500—1000 mg/L polymer LH2500+1000—2500 mg/L cross-linking agent CYJL+200—500 mg/L regulator (citric acid) + 100—150 mg/L retarder (sodiumsulfite) + 100—200 mg/L enhancing agent (polyphosphate sodium), the initial viscosity of the system was low, being of within 10 mPa·s, and the gelation time was controllable within 10—30 days, and the gelling viscosity was above 2000 mPa·s. the tolerance to salinity was up to 20000 mg/L, and the suitable pH range was 8—9. The system has better core plugging performance, the blocking rate of the system to the core with the permeability of 0.48—3.9 μm^2 was more than 99%, and the residual resistance factors was in range of 95.6—396.1.The results of the three-layer parallel core experiments indicated that the system had less pollution to the mid-low permeability core, meeting the in-sit plugging demand.

Keywords: *polymer flooding; low initiation viscosity; gel; deep profile control; performance evaluation*