

文章编号:1000-4092(2021)02-258-05

高分子预交联凝胶颗粒的制备与性能评价*

兰夕堂^{1,2}, 赵文森^{2,3}, 刘长龙^{1,2}, 符扬洋¹, 高尚¹, 张丽平¹

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459; 2. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; 3. 中海油研究总院有限责任公司技术研发中心, 北京 100028)

摘要:渤海绥中36-1油田储层非均质性强、大孔道窜流十分普遍, 导致注水或常规调剖过程中化学剂沿大孔道窜流指进, 驱替效果降低。为了改善这一问题, 以钠膨润土、丙烯酰胺、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺、醋酸铬、过硫酸铵、硫脲为原料制备了复合交联插层高分子预交联凝胶颗粒(XD), 评价了XD的吸水膨胀性、增黏性、强度、韧性及调驱效果, 分析了XD的调堵机理。结果表明, XD遇水膨胀, 在水中的悬浮分散性较好。体系初始黏度较低, 注入性较好。XD吸水膨胀性良好, 膨胀时间可控, 膨胀一定时间后体系黏度增加, 在65℃地层水中浸泡20h的膨胀倍数约为8。具有吸附能力的酰胺基团在水中逐渐伸展, 增加了XD表面的黏度, 但微球的完整性仍然保持, XD在膨胀前后均具有良好的强度和韧性。XD体系调驱后二次水驱可在一次水驱的基础上提高采收率15.7%, 满足渗透率大于3 μm²甚至更高渗透储层的深部调堵需求。图6表1参10

关键词: 预交联凝胶; 高渗透油层; 调剖; 采收率

中图分类号: TE357:TE39 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.012

高分子预交联凝胶颗粒调驱技术具有较明显的选择性封堵特性, 通过封堵大孔道、不堵小孔道, 实现了剩余油的逐步启动, 进而提高了注入介质的波及体积^[1-2]。能运移到油藏深部、有效封堵大孔喉、在储层孔隙中自由移动是高分子预交联凝胶颗粒深部调驱技术的显著优势^[3-5]。注入高分子预交联凝胶颗粒后, 一方面颗粒粒径与油层岩石孔隙直径相匹配, 可顺利注入地层, 当颗粒的吸水膨胀倍数达到最大值后, 在孔隙喉道处架桥封堵, 迫使注入水转向, 且高分子预交联凝胶颗粒具有弹性变形特性, 能在油层中实现封堵后再运移、持续封堵后持续运移, 达到深部调驱的目的; 另一方面高分子预交联凝胶颗粒内核水化比外壳快, 正电荷凸显, 当电荷逐步累积到一定规模时, 便与储层中的负电荷相互吸引, 从而使微球聚集形成更大的结构, 在

孔喉处发生吸附堵塞, 进而转向局部的流体方向, 起到扩大水驱波及体积的作用。20世纪90年代, 美国BP石油公司研究人员提出了“Bright Water”深部调驱颗粒技术^[6], 从而建立起“颗粒调剖”理念, 经过多年发展与完善, 证明了其优越性。2001年在印度尼西亚Minas油田进行矿场试验, 结果表明调驱剂可以在岩石孔隙介质中很好地运移, 且可在预定的时间发生膨胀。Smith等^[7-8]于90年代提出了胶态分散凝胶(Colloidal Dispersion Gel, CDG)的概念。CDG是由低浓度的聚合物和铝盐(主要为柠檬酸铝)交联的凝胶体系, 以分子内交联为主生成的彼此独立、相互连接较弱的凝胶小颗粒组成的胶态分散体系。2016年, 蒲万芬等^[9]开展了表面活性剂与微球相互交替注入的调驱研究, 发现该设计方法的调驱效果明显好于单一的表面活性剂驱。

* 收稿日期:2020-04-09; 修回日期:2020-06-26。

基金项目:“十三五”国家科技重大专项“渤海油田高效开发示范工程”课题“渤海油田高效采油工程及配套技术示范”(项目编号2016ZX05058-003)。

作者简介:兰夕堂(1987—), 男, 工程师, 西南石油大学石油与天然气工程专业硕士(2014), 从事海上油田增产措施相关研究工作, 通讯地址:300459 天津市滨海新区海川路2121号渤海石油管理局大厦B座, 电话:022-66501176, E-mail:lanxt@cnooc.com.cn。

渤海绥中 36-1 油田油藏普遍埋藏较浅, 储层胶结疏松、出砂情况严重, 尤其以大厚油层为主要特点, 层间、层内以及平面矛盾突出, 地层非均质性强, 注入水及驱替剂沿高渗透层突进, 造成周围生产井见水早, 油井产量下降, 含水率上升较快, 水驱效果很差; 同时地面处理系统负荷加大, 采油成本上升。为了改善该油田储层面临的问题, 研制了具有复合交联插层结构的新型高分子预交联凝胶颗粒, 评价了该凝胶颗粒体系的强度、韧性及调驱效果等。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

钠膨润土, 粒径小于 $2.0\ \mu\text{m}$, 化学结构式为 $\text{Na}_{0.7}(\text{Al}_{33}\text{Mg}_{0.7})\text{SiO}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 规格 BP-186, 广州豪盛新材料有限公司; 丙烯酰胺、第一交联剂 N,N -亚甲基双丙烯酰胺、第二交联剂醋酸铬、引发剂过硫酸铵、添加剂硫脲, 分析纯, 成都市科龙化工厂; 渤海绥中 36-1 油田地层水, NaHCO_3 型, 矿化度 $6691\ \text{mg/L}$, 离子组成 (单位 mg/L): Na^+ 2385.65、 K^+ 25.15、 Mg^{2+} 45.61、 Ca^{2+} 100.56、 Cl^- 3440.85、 SO_4^{2-} 13.83、 HCO_3^- 644.35、 CO_3^{2-} 35.65; 模拟油, $50\ ^\circ\text{C}$ 下的黏度约 $720\ \text{mPa}\cdot\text{s}$; 填砂管, 长 $52\ \text{cm}$ 、直径 $2.452\ \text{cm}$ 、孔隙体积 $93\ \text{mL}$ 、孔隙度 33.35% 、水测渗透率 $4800 \times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$ 、饱和油量 $68\ \text{mL}$ 、含油饱和度 73.1% 。

SUPY1.0 压力数据采集系统, 山东中石大石油仪器科技有限公司; DHZ-50-180 型化学驱模拟实验装置, 南通华兴石油仪器有限公司; 200 目筛网, 无锡市天隆筛网有限公司; BT457A 电子天平、256C-3N824-AA 转向压力器, 海安石油科研仪器有限公司; Brookfield DV-III Ultra 流变仪, 美国博勒飞公司。

1.2 实验方法

1.2.1 高分子预交联凝胶颗粒的制备

高分子预交联凝胶颗粒 XD 的合成步骤如下: 用磁力搅拌器将膨润土均匀分散到丙烯酰胺单体 ($\text{AM} > 99\%$) 溶液中; 将两种交联剂 N,N -亚甲基双丙烯酰胺、醋酸铬和引发剂过硫酸铵以及其他添加剂 (硫脲、去离子水) 加入上述溶液中, 放入 $65\ ^\circ\text{C}$ 水浴锅内反应约 $6\ \text{h}$; 在室温下老化 $3\ \text{h}$, 将形成的块状凝胶切碎并在 $70\ ^\circ\text{C}$ 下干燥, 经机械粉碎后制得预交联

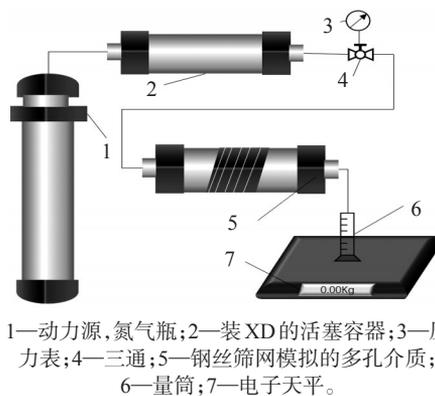
凝胶颗粒。XD 的配方为: $25\% \text{AM} + 8\% \text{钠膨润土} + 0.1\% \text{硫脲} + 0.02\% \text{N,N-亚甲基双丙烯酰胺} + 0.1\% \text{醋酸铬} + 0.015\% \text{过硫酸铵} + 63.765\% \text{去离子水}$ 。烘干粉碎后的 XD 尺寸在一百至数百微米, 中值粒径为 $35.356\ \mu\text{m}$, 在水中具有较好的悬浮性。

1.2.2 高分子预交联凝胶颗粒性能评价方法

(1) 吸水膨胀性。将一定质量 (m_0) 的 XD 放入装有地层水的瓶内浸泡, 密封瓶口后立即放入 $65\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中。记录放入烘箱时的时刻为 0, 隔段时间观察凝胶的膨胀情况 (质量为 m_t), 按 $(m_t - m_0)/m_0$ 计算膨胀倍数 S_t 。

(2) 增黏性。将 $5\ \text{g}$ XD 干粉均匀分散于 $40\ \text{mL}$ 地层水中, 在 $65\ ^\circ\text{C}$ 恒温箱中放置不同时间后, 将 XD 的外围熔融状态从微球上分离出来, 在 $65\ ^\circ\text{C}$ 、剪切速率 $7.34\ \text{s}^{-1}$ 下测定其黏度。

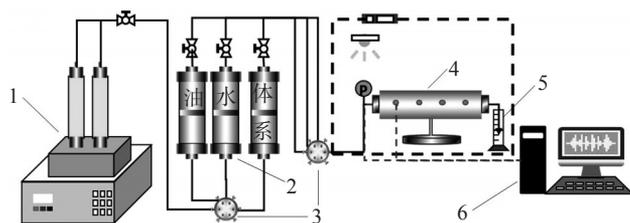
(3) 强度与韧性。选取 200 目筛网模拟绥中 36-1 油田油藏 (水测渗透率 $10\ \mu\text{m}^2$ 、孔喉半径 $50\ \mu\text{m}$)。用不同施加压力下 XD 通过的端口流量大小表征其强度和相应的压力比值表征其韧性。将氮气瓶、用 5 层 200 目的钢丝筛网模拟的多孔介质、压力表和三通按照图 1 连接起来; 将配好的 $40 \sim 70\ \text{mL}$ XD 溶液装入活塞容器中; 开启氮气瓶施加设定压力, 并逐渐增加压力直至有液体缓慢流出, 同时秒表开始计时, 记录不同时间流出的质量; 当电子天平数据保持不变时, 逐渐提高压力, 待实验稳定后再重复该步骤; 当随着压力变化液体量突然增加时, 此压力即为样品封堵筛网能力的最大强度表现值; 测定 XD 刚好通过 200 目筛网时的压力 (p_{\min}) 和全部通过筛网流出时的最大通过压力 (p_{\max}), 计算韧性系数 ($f = p_{\max}/p_{\min}$)。



1—动力源, 氮气瓶; 2—装 XD 的活塞容器; 3—压力表; 4—三通; 5—钢丝筛网模拟的多孔介质; 6—量筒; 7—电子天平。

图 1 高分子预交联凝胶颗粒体系强度及韧性的评价实验流程图

(4)调驱能力。采用填砂管(有两个测压点,第二个测压点距离入口处1/5)物模实验,研究高分子预交联凝胶颗粒在多孔介质中的注入性和驱油效果。XD质量分数为0.3%,实验温度65℃,流速为2 mL/min。实验流程图如图2所示,实验操作步骤如下。水驱油:将地层水排至出液端后,设置泵的流速为2 mL/min,待压力稳定后记录初压;打开所有水平阀,将进液端连接在填砂管的注入端,采出端用10 mL量筒接液;从水驱开始每间隔10 min换一次量筒,当含水率达到95%以上、累计注入量达到1 PV左右时,计算采收率,转为高分子预交联凝胶颗粒体系驱油。同时打开体系容器和关闭进水容器阀门,以保证压力的延续性;使用量筒每10 min接液一次,记录每个量筒的水量和油量以及压力随注入量的变化值;累计注入高分子预交联凝胶颗粒体系达到约0.5 PV时,转后续水驱。同时打开水容器和关闭体系容器对应的阀门,以保证压力的延续性;后续水驱前期采用加密接液,每10 min换一次量筒,当出油明显减少,而且接液累计体积达到0.15 PV时降低接液频次。



1—驱替泵;2—中间容器;3—六通阀;4—填砂管;
5—量筒;6—压力数据采集系统。

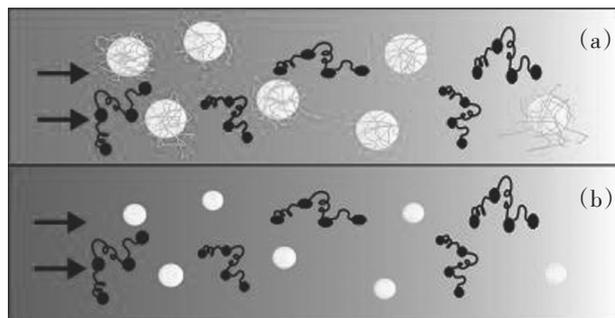
图2 高分子预交联凝胶颗粒体系调驱实验流程图

2 结果与讨论

2.1 调堵机理

依靠微米级聚合物微球遇水膨胀、黏度低、不受污水水质影响、微球大小及变形性可控等优点,利用复合交联插层形成高分子预交联凝胶颗粒XD。对于层间矛盾突出的高含水油井,XD选择性堵水功能的实现可通过图3来表示。当XD进入含水饱和度较高的介质中后,XD吸水逐渐膨胀,并不断生长和延展,其外部的酰胺基团逐渐伸展开来,使得黏度不断增大,本已交联形成的本体凝胶逐渐

被“解交联”分解;而当XD进入含油饱和度较高的孔隙中,其外部的酰胺基、羧基等基团与油相相斥,XD颗粒收缩并顺利通过孔隙。XD这种良好的堵水而不堵油特性,使得其能在非均质性较强的地层中实现动态调剖。



球体—XD;蝌蚪状物—醋酸铬;箭头—注入方向。
图3 XD在高含水层膨胀(a)和油层收缩(b)示意图

2.2 高分子预交联凝胶颗粒性能评价

XD是以水溶性单体聚合而成的本体凝胶或凝胶颗粒,粒径在微米尺度,并有线性聚合物的分子伸展吸附和缠结特性,在孔喉处形成堵塞、封堵和吸附作用^[10]。因此,XD除了具有膨胀性外,还有一定的强度和黏性。

2.2.1 吸水膨胀性

XD在65℃地层水中浸泡不同时间后的膨胀倍数如图4所示。XD的膨胀能力在前10 h内急剧增加,10 h的膨胀倍数为6.94;之后膨胀倍数增幅较平稳,20 h后基本不再发生膨胀,膨胀倍数保持在8左右。在50 h左右时XD边缘开始出现了破碎现象,这是由于易分解的交联剂醋酸铬慢慢出现了“解交联”现象,边界点应力平衡被打破,溶剂渗入由化学交联和高分子链间的相互缠绕而形成的三维空间

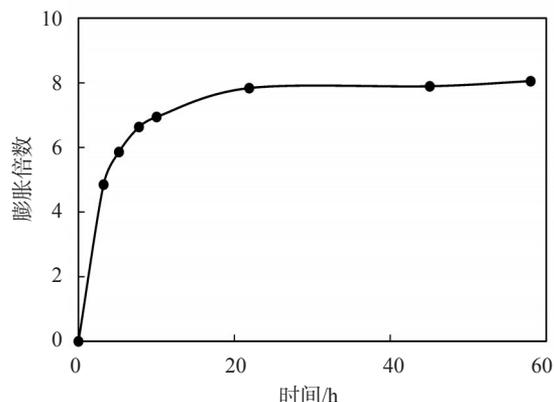


图4 高分子预交联凝胶颗粒XD吸水膨胀能力随时间的变化

网络结构, 边界点处的网络结构开始出现松散或破坏。XD 的官能团上具有吸附作用的亲水基团开始向水中伸展, 但在交联剂 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺化学键的强力交联作用下, XD 仍保持其微球的完整性, 不会完全溶解, 只会带来黏度的缓慢增加而最终趋于平衡。

2.2.2 增黏性

将 XD 干粉均匀分散于地层水中, 再置于 65 °C 恒温箱中, 每间隔 10 h 取 XD 的外围熔融样品测定黏度, 结果如图 5 所示。在 65 °C 放置 50 h 内, 样品黏度上升较慢; 放置时间大于 50 h 后, 样品黏度迅速上升, 最终接近 3800 mPa·s。在合成 XD 的过程中加入了含有吸附作用的亲水基团, 增加了其强度及韧性, 初始黏度不高(是注入水黏度的 1~3 倍), 注入性良好, 有助于 XD 向储层深部运移; 随着交联剂醋酸铬的“解交联”, XD 的大分子向溶剂中扩散溶解, 溶液黏度逐渐增加, 有助于提高 XD 与油层深部岩石的相互作用, 增强封堵能力。

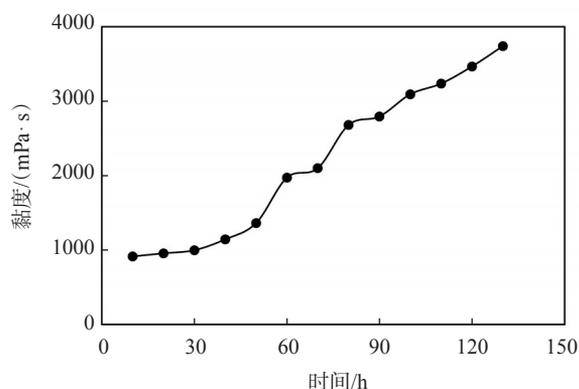


图5 高分子预交联凝胶颗粒体系 XD 在地层水中的增黏效果

2.2.3 强度与韧性

将中值粒径为 22.709 μm 的 XD 颗粒在 65 °C 地层水中膨胀 7 d, 中值粒径增至 70.478 μm。使用膨胀前、后中值粒径分别为 35.356 μm 和 70.478 μm 的 XD 体系(质量分数 1.0%)开展强度与韧性评价实验。由表 1 可见, XD 体系在渗透率约为 10 μm² 的储层中经受了长时间的高强压力后仍具有恢复形变的能力。XD 体系膨胀前后的最大封堵强度分别为 0.014 MPa 和 0.010 MPa, 韧性系数分别为 2.8 和 2.0, 膨胀前后均具有良好的强度和韧性。压力卸载后, XD 的外观形态与原始产状几乎没有太大区别。在

长时间的强压力载荷下, 只有体系内部的水份被部分挤出, 但仍保持了较好的保水性能。

表 1 膨胀前后的 XD 通过筛网的压力及流量动态数据

加载压力阶段	膨胀前的 XD		膨胀后的 XD	
	压力/MPa	累计流量/mL	压力/MPa	累计流量/mL
初始	0.005	3.640	0.005	11.521
2次	0.008	10.928	0.008	17.147
3次	0.010	13.073	0.010	15.608
4次	0.014	8.621	0.012	0
5次	0.015	0	—	—

2.2.4 调驱效果

由图 6 可见, 连续注入 XD 体系过程中, 岩心入口压力和中部压力小幅变化。在注入 0.17 PV 之前压力波动较大, 当 XD 刚驱替时入口处注入压力上升至最高(约 0.45 MPa), 而中间测压点压力仅 0.07 MPa, 说明体系在刚开始注入时注入端面处可能出现了微粒堵塞现象导致注入压力偏高。在累计注入 0.11 PV 时, 两处压力出现明显的波动, XD 体系在岩心中部测压点前可能出现了聚集, 造成一定堵塞而使岩心入口压力增加明显。随着 XD 注入量的进一步增加, 岩心中部及入口压力趋于一致, 说明 XD 在岩石孔隙介质中的封堵效率高, 且具有极佳的运移能力。一次水驱(产出油量 1.0 mL)采收率(1.5%)较低, 表明填砂管层内非均质性比较突出, 水窜严重, 注入约 0.5 PV XD 体系和二次水驱后, 采收率在二次水驱的基础上提高了 15.7%。随着 XD 的注入, 有效封堵了高渗透通道, 二次水驱效率提高。

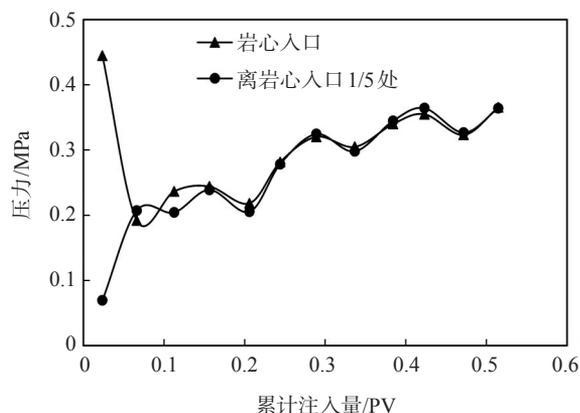


图6 XD 体系注入阶段测量点压力随注入量的变化

3 结论

利用无机膨润土与聚合物胶体制备了具有复合交联插层结构的高分子预交联凝胶颗粒XD。XD在水中的悬浮分散性较好,具有较低的初始黏度;颗粒溶胀一定时间后体系黏度增加。XD吸水膨胀性良好,膨胀时间可控,膨胀20 h后的膨胀倍数约为8。XD在膨胀前后均具有良好的强度和韧性。XD体系在孔隙中具有较好的深部运移性能,可进入油层深部达到封堵高渗透层的能力,提高驱油效果。

参考文献:

- [1] 杨长春,岳湘安,周代余,等.耐温耐盐聚合物微球性能评价[J].油田化学,2016,33(2):254-260.
- [2] HUA Zhao, LIN Meiqin, DONG Zhaoxia, et al. Study of deep profile control and oil displacement technologies with nanoscale polymer microspheres [J]. J Colloid Interface Sci, 2014, 424:67-74.
- [3] 杨红斌.低弹性聚合物微球的调剖作用机理研究[D].北京:中国石油大学(北京),2016:122-125.
- [4] LIN Meiqin, ZHANG Guiqing, HUA Zhao, et al. Conformation and plugging properties of crosslinked polymer microspheres for profile control [J]. Colloids & Surfaces A: Phys Eng Asp, 2015, 477:49-54.
- [5] 雷光伦,郑家朋.孔喉尺度聚合物微球的合成及全程调剖驱油新技术研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(1):87-90.
- [6] ROUSSEAU D, CHAUVETEAU G, RENARD M, et al. Rheology and transport in porous media of new water shutoff/conformance control microgels [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands, Texas, 2005.
- [7] MACK J C, SMITH J E. In-depth colloidal dispersion gels improve oil recovery efficiency [C]//SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 1994.
- [8] SMITH J E. Performance of 18 polymers in aluminium citrate colloidal dispersion gels [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. San Antonio, Texas, 1995.
- [9] 蒲万芬,赵帅,袁成东,等.耐温抗盐聚合物微球/表面活性剂交替段塞调驱实验研究[J].油气藏评价与开发,2016,6(4):69-73.
- [10] 陈渊,孙玉青,温栋良,等.聚合物纳米微球调驱性能室内评价及现场试验[J].石油钻探技术,2012,40(4):102-106.

Preparation and Performance Evaluation of Polymer Pre-crosslinked Gel Particle

LAN Xitang^{1,2}, ZHAO Wensen^{2,3}, LIU Changlong^{1,2}, FU Yangyang¹, GAO Shang¹, ZHANG Liping¹

(1. Tianjin Branch of CNOOC Ltd, Tianjin 300459, P R of China; 2. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, P R of China; 3. Technology Research and Development Center of CNOOC Research Institute Company, Ltd, Beijing 100028, P R of China)

Abstract: The reservoir heterogeneity of Suizhong 36-1 oilfield in Bohai Sea is strong and the channeling flow in large channel is very common, which leads to the channeling flow of chemical agents along large channels during water flooding or conventional profile control. In order to improve this problem, polymer pre-crosslinked gel XD with composite crosslinked intercalation was prepared by using sodium bentonite, acrylamide, *N, N*-methylene-bis-acrylamide, chromium acetate, ammonium persulfate and thiourea as raw materials. The water swelling, viscosify capacity, strength, toughness and profile control effect of XD were evaluated, and the profile control mechanism of XD was analyzed. The results showed that XD expanded when it met with water and had good suspension and dispersion in water. The system had low initial viscosity and good injectability. XD had good water swelling property and controllable expansion time. After a certain expansion time, the viscosity of the system increased. The expansion multiple of XD after steeping 20 hours in formation water at 65 °C was about 8. The amide group with absorption ability gradually extended in water, which increased the viscosity of XD surface, but the integrity of the microsphere remained. XD had good strength and toughness before and after expansion. After the injection of XD system, the secondary water flooding could enhance the oil recovery by 15.7% on the basis of the primary water flooding, which met the deep profile requirement of reservoir with permeability greater than 3 μm² or even higher.

Keywords: pre-crosslinked gel; high permeability reservoir; profile control; recovery factor