

文章编号:1000-4092(2022)04-615-08

适用于缝洞型油藏的自修复预交联凝胶的制备与性能评价*

侯吉瑞¹, 吴伟鹏¹, 李亚凯¹, 屈 鸣¹, 张 炜^{1,2}, 吴文明^{1,2}, 闻宇晨¹

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中国石化西北油田分公司, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为了解决高温高矿化度塔河油田缝洞型碳酸盐油藏的高含水率问题,研发出一种耐高温(140 ℃)和耐超高矿化度(240 g/L)的自修复预交联凝胶(SPG),可直接使用高矿化度水将改性HPAM、六亚甲基四胺、邻苯二酚和硫脲等溶解,加入无机物CCH提高稳定性。考察了SPG的流变性能、微观结构及对裂缝岩心封堵效果。研究结果表明,该凝胶体系的三维网状结构更饱满紧密,脱水周期延长;凝胶初始黏度为77.1 mPa·s,成胶后强度可达H-I级,30 d内脱水率仅为5%,对裂缝岩心的封堵率在90%以上。SPG体系具有良好的注入性、抗剪切性和抗冲蚀性,在裂缝发育充分的缝洞型碳酸盐岩储层中具有应用潜力。

关键词:缝洞型油藏;调剖堵水;自修复预交联凝胶;高温超高矿化度;提高采收率

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.008

中图分类号:TE358

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

近年来,随着现代工业经济化的迅猛发展,油气勘探规模不断扩大,对油气资源需求不断增加,大多数油田已进入注水开发中后期^[1-3]。以砂岩储层为例,裂缝是储层初期的主要渗流通道;然而这些通道的渗透率在长期注水后逐渐增大,这会增强油层的非均质性,造成油井过度产水^[4-6]。由于水锥、水侵等现象的存在,水驱波及系数减小。一些油井被水淹没,导致油井生产过程中含水率普遍超过80%,甚至国内部分油田油井生产过程中含水率已经达到90%^[7-8]。持续的高含水不仅会导致储层、井筒、地面设施等出现问题,还会严重影响注水开

发效果^[5,9-10]。至于碳酸盐岩储层,由于其特殊的历史成藏原因和地质构造,是由裂缝和不同尺寸的孔洞组成,例如我国典型的裂缝性溶洞型碳酸盐岩储层——塔河油田,在砂岩油藏的高含水基础上同时存在超高温和超高矿化度水的问题,更加难以开发^[11-14]。

近年来,低渗透油田砂岩储层注入弹性聚合物、弱凝胶、泡沫等试验已取得成功,这表明控制产水的化学方法达到较好的应用效果^[15-18]。制备方便、成本低的各种胶体体系得到了广泛的应用,最常用的粒子体系通常涉及预制颗粒凝胶(PPG)^[8,19]、聚合物微球^[20]、微凝胶^[21]以及分散颗粒凝胶(DPG)^[22-23]等。然而,各类调剖堵水体系的抗温热

* 收稿日期:2021-07-29;修回日期:2021-10-21。

基金项目:中国石油大学(北京)科学基金项目“2D纳米片高校开发低渗油藏新方法及相关理论研究”(项目编号 2462020XKBH013),中国石油化工股份有限公司西北油田分公司横向课题“不同类型储层采收率工艺模拟及方案优化测试”(项目编号 202108ZB0046)。

作者简介:侯吉瑞(1965—),男,教授,博士生导师,大连理工大学油气田开发专业博士(2001),E-mail:houljirui@126.com。屈鸣(1988—),男,中国石油大学(北京)油气田开发专业博士(2020),中国石油大学(北京)油气田开发工程专业博士后(2020—),本文通讯联系人,通讯地址:102249 北京市昌平区中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,E-mail:1074329732@qq.com。

稳定性或耐矿化度性能有限,当被使用在平均温度为 130 ℃左右、矿化度大于 20×10^4 mg/L 的塔河油田缝洞型油藏时,均会不同程度地出现快速脱水现象,导致在高温碳酸盐岩储层中不能形成有效封堵^[14,24-26]。因此,开发适合塔河油田缝洞型碳酸盐岩储层的耐高温高矿化度的凝胶体系具有重要意义。

本文通过将改性处理后的 HPAM、六亚甲基四胺、邻苯二酚和硫脲溶解后添加改性无机盐 CCH,利用含有一定极性基团的阴离子型聚丙烯酰胺分子链可吸附水中的金属阳离子的原理,成功研制了一种适用于高温、超高矿化度油藏的自修复预交联凝胶堵水剂 SPG。通过对凝胶类堵剂 SPG 成胶性能、黏弹性、微观结构的测试与表征,分析了 SPG 的长期热稳定性、流变性以及 CCH 对 SPG 凝胶性能的影响,并将该体系作为堵水剂进行了室内封堵实验与现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

改性处理阴离子型聚丙烯酰胺 FAM 4802,平均相对分子质量 $700 \times 10^4 \sim 800 \times 10^4$,中国 SNF 有限公司;六亚甲基四胺、邻苯二酚、硫脲,改性无机盐水合物 CCH($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;增效剂,实验室自制。实验用水为塔河油田地层水和模拟地层水,矿化度为 210 489.05 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L): K^+ 、 Na^+ 68 157.84、 Ca^{2+} 10 420.56、 Mg^{2+} 2 278.4、 SO_4^{2-} 350、 Cl^- 129 282.25。实验岩心为环氧树脂浇筑大理石岩心,长 30 cm、高 4.5 cm、宽 4.5 cm,裂缝尺寸长 30 cm、高 3.5 cm,裂缝开度分别为 0.1、0.3、0.5 mm。

RW20 型悬臂搅拌机,德国 IKA 公司;DV- II + Pro 型黏度计,美国 Brookfield 公司;RS6000 型旋转流变仪,德国 Haake 公司;EVOMA15/LS15 型扫描电子显微镜,德国 Zeiss 公司;模拟油藏多功能岩心高温驱替装置,江苏宏博机械制造有限公司。

1.2 实验方法

(1) SPG 凝胶体系的制备

将一定量的阴离子型聚合物 FAM 4802 缓慢加入模拟地层水中,用磁力搅拌器搅拌 1.5~2.0 h,得到均匀的溶液;然后依次加入六亚甲基四胺、邻苯二酚、硫脲,搅拌使所有药剂得到充分溶解,再将少

量无机盐类水合物 CCH 加至已配好的溶液中搅拌几分钟,得到 SPG 凝胶体系。

(2) SPG 凝胶体系的成胶性能

将 SPG 溶液注入安瓿瓶中,并用酒精喷灯将瓶口密封,然后置于预设温度为 140 ℃的台式真空干燥箱中,观察 SPG 完全凝胶化所需时间,根据表 1 的凝胶强度代码^[27]评定凝胶强度,按式(1)计算凝胶的脱水率^[28]。

表 1 Sydansk 凝胶强度代码

| 强度代码 | 凝胶名称 | 对应强度描述 |
|------|-----------|---------------------------------|
| A 0 | 非探测性凝胶 | 体系黏度与聚合物溶液黏度相当,肉眼观察不到凝胶的形成 |
| B 2 | 高流动性凝胶 | 凝胶体系黏度略高于聚合物溶液黏度 |
| C 4 | 流动性凝胶 | 翻转试管,绝大部分凝胶可流动到另一端 |
| D 6 | 中等流动凝胶 | 翻转试管,少部分(<15%)不能流动到另一端,常以“舌型”存在 |
| E 8 | 几乎不流动凝胶 | 翻转试管,大部分(>15%)凝胶不具有流动性,少量凝胶缓慢流动 |
| F 10 | 高形变不流动凝胶 | 凝胶在翻转试管时不能流到瓶口 |
| G 12 | 中等形变不流动凝胶 | 凝胶在翻转试管时只能留到试管中部 |
| H 14 | 轻微形变不流动凝胶 | 翻转试管,只有凝胶表面发生形变 |
| I 16 | 刚性凝胶 | 翻转试管,凝胶表面不发生形变 |
| J 18 | 震铃凝胶 | 摇晃试管,有音叉般机械振动 |

$$S = \frac{V - V_t}{V} \times 100\% \quad (1)$$

其中, S —脱水率,%; V —凝胶形成初期的凝胶体积; V_t —老化一定时间 t 后的凝胶体积。

(3) SPG 凝胶体系的黏弹性测试

依照石油天然气行业标准 SY/T 6296—2013 进行黏度和黏弹性测量。采用 Brookfield 黏度计,在温度为 60 ℃、剪切速率为 7.34 s^{-1} 下测试 SPG 凝胶体系成胶前的溶液黏度。使用 Haake 流变仪测量 SPG 凝胶体系成胶前的溶液流变性,剪切频率为 0.1 Hz,剪切应力为 1 Pa。

(4) 扫描电镜观察

将不同水样制备所得的 SPG 凝胶体系从安瓿瓶中取出冷冻干燥,通过扫描电子显微镜(SEM)分析其结构。

1.1.3 SPG 凝胶体系的封堵性能测试

在实验温度为 140 °C 的岩心驱替装置内开展岩心封堵实验, 研究 SPG 凝胶体系的封堵性能, 按式(2)计算封堵率 R_p ^[9]:

$$R_p = \left(1 - \frac{1}{F_r}\right) \times 100\% \quad (2)$$

其中, F_r —残余阻力系数, 为凝胶注入后稳定注水压力与凝胶注入前稳定注水压力的比值。

裂缝岩心的开度分别为 0.1、0.3、0.5 mm, 裂缝方岩心模型见图 1。在实验中, 注水、注胶和后续注水的注入速率均设定为 0.5 mL/min, 关闭岩心出口端测压点出口 2 和出口 3 时, 打出口 1, 记录岩心两侧的注入压差, 以 0.5 mL/min 水驱, 计算水相渗透率; 利用同样的方法关闭出口 1, 分别打出口 2 和出口 3, 通过注入压差可计算出上下两层岩心渗透率; 随后开展一次水驱、注胶、后续水驱实验, 根据注入前后的压力数据, 以及注水、注胶和后续注水的总量计算不同开度裂缝岩心的封堵率。具体实验步骤如下: 岩心称重, 抽真空, 饱和地层水; 从入口方向以 0.5 mL/min 的恒定注入速率注入地层水至出口出水, 记录岩心两侧注入压差; 从入口方向以 0.5 mL/min 的恒定注入速率注入 0.5 PV 的预先配制好的 SPG 溶液, 记录岩心两侧注入压差; 将物理模型放入 140 °C 的岩心驱替装置, 候凝老化 3~5 d, 使 SPG 成胶体系的成胶效果达到最佳; 再次从入口方向以 0.5 mL/min 的恒定注入速率注入地层水至出口出水, 记录岩心两侧注入压差。分别采用不同开度的裂缝岩心中重复上述步骤, 实验流程图见图 2。

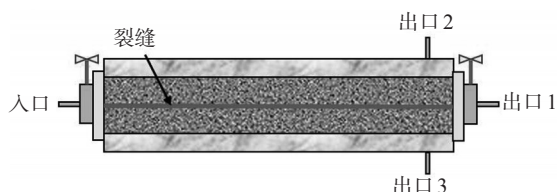


图 1 裂缝方岩心模型图

2 结果和讨论

2.1 聚合物浓度对 SPG 凝胶体系成胶性能及热稳定性的影响

根据 Gu 的研究^[29], 苯酚、甲醛可直接与聚丙烯酰胺发生交联反应。本实验通过调研选取改性聚

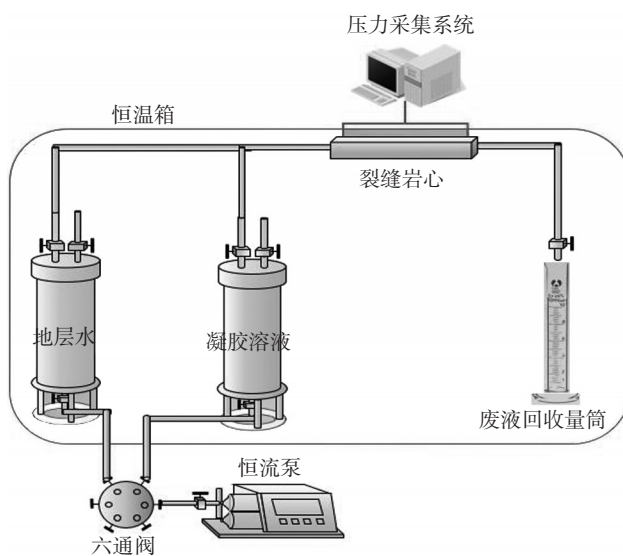


图 2 岩心封堵实验装置示意图

丙烯酰胺、邻苯二酚、六亚甲基四胺和硫脲等为基本原料制备 SPG 凝胶体系。本实验研究的重点是改性聚丙烯酰胺、高温稳定剂浓度对 SPG 凝胶体系稳定性的影响, 因此, 对六亚甲基四胺、邻苯二酚浓度优化参照刘洋等的研究^[19], 以质量比 1:1 的六亚甲基四胺和邻苯二酚为交联剂(加量均为 0.6%), 以硫脲为除氧剂(加量为 0.3%)。反应原理为: 六亚甲基四胺在高温或酸性条件下缓慢释放甲醛和 NH_3 ; 之后甲醛水解生成亚甲基乙二醇, 再与邻苯二酚反应生成羟甲基邻苯二酚, 脱水缩合后形成酚醛树脂预交联剂; 同时, HPAM 的部分— CONH_2 基团与甲醛发生羟基甲基化反应; 最后, 由酚醛树脂交联剂和羟基甲基化 HPAM 合成酚醛交联聚合物凝胶。

本次实验评价中所采用的阴离子型聚丙烯酰胺 FAM 4802 经过化学改性处理, 具有极高的耐温耐盐性能, 且可以直接使用高矿化度盐水溶解。聚合物质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的 SPG 凝胶体系在 140 °C 下的成胶时间、成胶强度及所形成的凝胶在 140 °C 下放置不同时间后的脱水率见表 2。由表 2 可知, 随聚合物浓度的增大, SPG 凝胶体系的成胶时间缩短, 成胶强度逐渐增强, 依次为 B、E—F、F—G、H—I、H—I。聚合物质量分数大于 0.8% 时所形成的凝胶具有较好的热稳定性和脱水周期, 综合考虑使用效果和经济成本, 聚合物质量分数确定为 0.8%。

表2 不同浓度聚合物的SPG凝胶体系的成胶性能及热稳定性

| FAM 4802 质量分数/ % | 成胶 时间/h | 成胶 强度 | 140 °C下放置不同时间(d)的 脱水率/% | | | | |
|------------------------|------------|----------|----------------------------|---|----|----|-----|
| | | | 1 | 7 | 30 | 90 | 150 |
| 0.2 | / | B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.4 | 4.0~4.5 | E—F | 0 | 5 | 20 | 50 | 50 |
| 0.6 | 3.0~4.0 | F—G | 0 | 5 | 10 | 30 | 50 |
| 0.8 | 3.0 | H—I | 0 | 0 | 10 | 30 | 50 |
| 1.0 | 2.0~2.5 | H—I | 0 | 0 | 10 | 30 | 50 |

2.2 高温稳定剂CCH浓度对SPG凝胶体系成胶性能及热稳定性的影响

为了能够在现有研究基础上提高凝胶的热稳定性,向聚合物质量分数为0.8%的SPG待成胶溶液中加入无机盐类高温稳定剂CCH,加量分别为0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1%。上述SPG溶液在140 °C下的成胶时间、成胶强度及所形成的凝胶在140 °C下放置不同时间后的脱水率见表3。

表3 高温稳定剂CCH浓度对SPG凝胶体系成胶性能及热稳定性的影响

| CCH质量 分数/ % | 成胶时 间/h | 成胶强 度 | 140 °C下放置不同时间(d)的 脱水率/% | | | | |
|-------------------|------------|----------|----------------------------|---|----|----|-----|
| | | | 1 | 7 | 30 | 90 | 150 |
| 0.02 | 3 | H—I | 0 | 0 | 5 | 25 | 45 |
| 0.04 | 3 | H—I | 0 | 0 | 5 | 25 | 45 |
| 0.06 | 3 | H—I | 0 | 0 | 5 | 25 | 45 |
| 0.08 | 3 | H—I | 0 | 0 | 5 | 25 | 45 |
| 0.10 | 3 | H—I | 0 | 0 | 5 | 20 | 40 |

由表3可知,热稳定剂CCH的加入对SPG凝胶体系的成胶时间和成胶强度没影响,而对所形成凝胶的热稳定性有影响。当CCH加量由0增至0.1%时,SPG凝胶的脱水率在90 d时由30%下降到20%,150 d时由50%下降到40%。

综上,确定SPG凝胶体系的最佳配方为:0.8%聚合物FAM 4802+0.6%六亚甲基四胺+0.6%邻苯二酚+0.3%硫脲+0.1%高温稳定剂CCH。

2.3 不同浓度聚合物对SPG凝胶溶液流变性的影响

不同聚合物浓度SPG凝胶溶液的黏度测试结果见图3。随聚合物质量分数的增大,SPG凝胶溶液的黏度逐渐增大。考虑到现场施工的最佳热稳

定性和最佳注入量,SPG体系中聚合物质量分数以0.8%为宜,其成胶前黏度约为77.1 mPa·s。

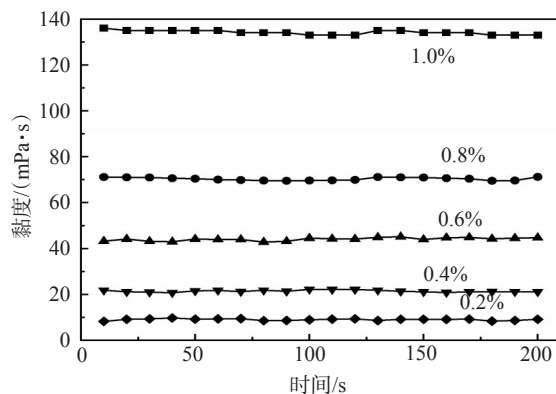


图3 不同聚合物浓度SPG凝胶溶液的初始黏度(60 °C, 7.34 s⁻¹)

黏弹性是评价凝胶体系的重要性质之一,因为它兼有弹性固体和黏性液体的特性。凝胶是介于弹性固体和黏性液体之间的介质^[30-31]。通常,储能模量 G' 反映凝胶的弹性,而损耗模量 G'' 反应凝胶的黏性。 G'' 越大,内摩擦阻力越大,抗冲蚀性越好; G' 越大,凝胶体系变形越困难,变形后的凝胶体系具有较强的恢复能力和抗冲击及局部破坏的能力。

5种不同聚合物浓度的预交联溶液的黏弹性测试结果见图4,扫描频率范围设定为1~10 Hz,应力固定在0.2 Pa。由图4可以看出,随着剪切频率的增加,SPG的储能模量和损耗模量均增大,且SPG的储能模量比损耗模量更为显著,说明SPG的黏弹性以弹性为主,具有一定的变形和形变恢复能力。此外,SPG的储能模量和损耗模量呈稳定增长趋势,具有较强的抗冲击和局部损伤能力,变形后具有良好的抗冲蚀性能。

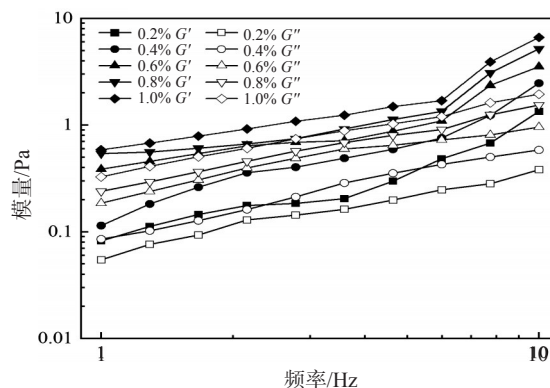


图4 不同聚合物浓度SPG凝胶溶液的黏弹性

损耗模量呈两种趋势,当频率小于 7 Hz 时斜率较平缓,当频率大于 7 Hz 时斜率较陡。这是由于不同浓度的 SPG 体系具有相同的剪切应力。当聚合物质量分数大于 0.6% (含 0.6%) 时,剪切频率达到 7 Hz 左右,交联结构紧密相连,形成稳定的结构。当聚合物浓度为 0.4% 时,损耗模量迅速增加,然后缓慢增长再迅速增长。说明 SPG 脱水快。当聚合物质量分数为 0.2% 时,当频率接近 2 Hz 时,损耗模量平稳增加。因此,抗冲蚀性低于其他浓度的。

在恒定剪切速率下,不同聚合物浓度的 SPG 溶液的剪切应力随测试时间的变化见图 5。由图 5 可知,在相同的剪切速率、剪切时间下,不同聚合物浓度的 SPG 溶液的剪切应力不会随时间延长而显著变化。这表明所研究的 SPG 凝胶体系在相同介质和相同流速下具有较好的自修复特性,不会被剪切应力轻易损坏,凝胶溶液完全成胶后稳定性更好。

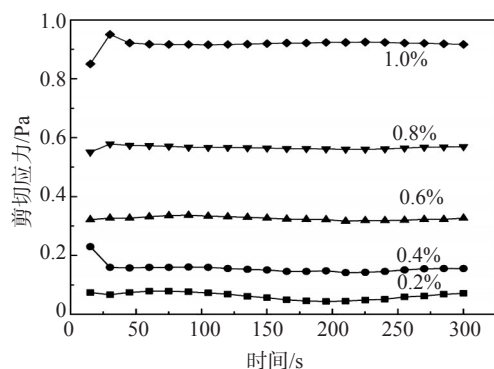


图 5 不同聚合物浓度 SPG 凝胶溶液的剪切应力随时间的变化

2.4 SPG 凝胶体系的微观结构

聚合物质量分数为 0.2% 的 SPG 凝胶体系无法形成固态凝胶,聚合物质量分数为 0.4%~1.0% 的 4 种 SPG 凝胶的扫描电镜照片见图 6。聚合物分子中的酰胺基团与羟甲基基团交联形成了 SPG 内部不规则的三维网状结构,随聚合物浓度的增大,聚合物链上酰胺基 ($-\text{CONH}_2$) 的数目增加,聚合物分子与酚醛树脂交联剂之间的活性交联点的总数增加,SPG 三维网状结构的网格孔洞变得更加密集,有效提高了 SPG 凝胶的耐温性、热稳定性,SPG 凝胶脱水周期相应延长。

为了进一步研究高温稳定剂 CCH 对 SPG 凝胶的影响,分别考察了加入 CCH 前后 SPG 凝胶老化前

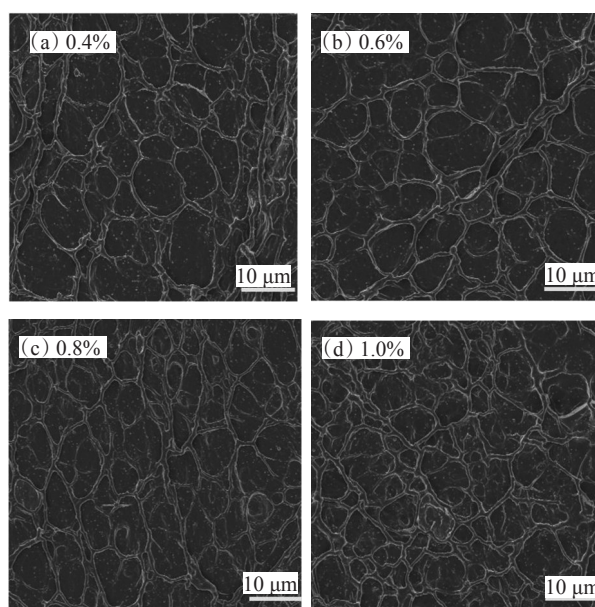


图 6 不同聚合物浓度 SPG 凝胶的微观形貌

后的微观形貌,结果见图 7 和图 8。CCH 的引入会形成一定的空间位阻,抑制酰胺基向羧基的热水解,降低聚合物的热降解速率,且部分热振动过程中产生的能量可以被耗散。因此,聚合物分子链上的断裂点数量减少,CCH 以离子结构形态和凝胶的三维结构形成新的稳定化学键,能有效地抑制高矿

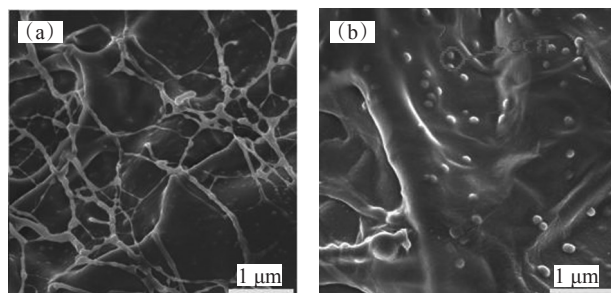


图 7 不含 CCH 的 SPG (a) 和含 CCH 的 SPG (b) 的微观结构

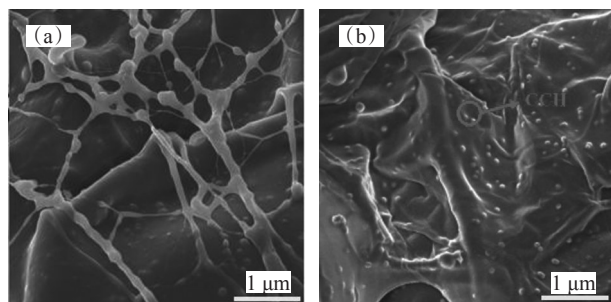


图 8 90 d 后不含 CCH 的 SPG (a) 和含 CCH 的 SPG (b) 的微观结构

化度水的腐蚀,提高聚合物分子链的热稳定性,有利于溶液形成稳定的结构。

研究还发现,当SPG完全成胶后,人为拉伸SPG凝胶变形直至形成两段,将两端凝胶放置在一起,在5~10 s内凝胶可完全修复,说明SPG凝胶具有自修复性。由于体系中的酰胺基团与羟甲基基团上均附着了一定量的CCH,该无机盐类水合物作为高温稳定剂确保了两种基团的配位键在人为拉伸至断裂后再次互相缔合,再次形成整体的SPG凝胶^[32]。

此外,SPG凝胶体系也可以溶解在塔河油田现场的高矿化度盐水(直接取自塔河油田现场用水,矿化度高达210 489 mg/L,离子成分除 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 离子外还含有 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等,因此会看到不同程度的盐结晶)中,当凝胶溶液完全形成高强度凝胶之后,持续老化90 d。由于SPG是用高矿化度的盐水制备的,在冻干过程中形成了盐晶体。扫描电子显微镜结果表明,盐结晶不会影响SPG的凝胶性能。通过SEM观察,它仍然能够形成稳定、紧密的排列,凝胶结构微观结构如图9所示。

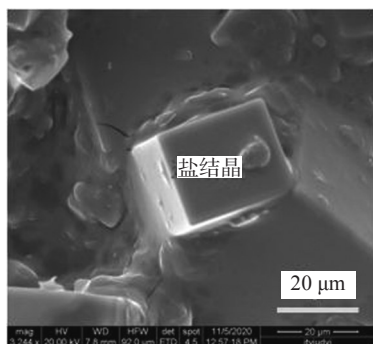


图9 塔河油田现场高矿化度盐水配制凝胶

2.5 SPG在裂缝岩心中的封堵性能

采用一维裂缝岩心考察SPG体系(0.8% 聚合物+0.6% 邻苯二酚+0.6% 六亚甲基四胺+0.3% 硫脲+0.1% CCH)对不同开度裂缝岩心的封堵效果,结果见表4,实验用水为塔河油田地层水,实验过程中压力变化见图10。如表4和图10所示,由于流体流动通道变宽,阻力减小,裂缝模型两端的注入压差随着裂缝开度的增大而减小。岩心开度为0.1 mm时,第一轮注水注入2 PV 盐水后,关闭出口2、3,打开入口1和出口1,此时平均压力差为0.81

表4 SPG凝胶体系对裂缝岩心的封堵性能

| 岩心编号 | 开度/mm | 基质渗透率/ μm^2 | Δp_1 /kPa | Δp_2 /kPa | Δp_3 /kPa | 封堵率/% |
|------|-------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------|
| F1 | 0.1 | 59.88 | 0.81 | 100.82 | 103.85 | 99.21 |
| F2 | 0.3 | 65.30 | 0.46 | 96.42 | 96.86 | 99.52 |
| F3 | 0.5 | 67.01 | 0.21 | 92.05 | 96.17 | 99.77 |

注: Δp_1 —封堵前入口与出口1之间的压差,kPa; Δp_2 —封堵后入口与出口2之间的压差,kPa; Δp_3 —封堵后入口与出口3之间的压差,kPa。

kPa;关闭出口1,打开出口2,注水2 PV时压差约在97.28 kPa时保持平稳;关闭出口2,打开出口3,注水2 PV时压差约在99.14 kPa时保持平稳。上下两层平均基质渗透率为 $59.88 \mu m^2$ 。随后,用相同的方法测得岩心开度为0.3 mm时,出口1、出口2、出口3的压差分别为0.46、89.25、90.85 kPa,基质平均渗透率为 $65.3 \mu m^2$;岩心开度为0.5 mm时,出口1压差稳定在0.21 kPa,基质平均渗透率为 $67.01 \mu m^2$ 。关闭出口2、3,打开出口1,在3个裂缝模型中分别注入0.5 PV的SPG体系,压差分别为3.44、2.41和1.46 kPa,表明凝胶溶液在裂缝中有较好的流动能力,与一次水驱时压差相比仅出现小幅增长,后将3种裂缝岩心在高温密闭烘箱中老化5~7 d,待SPG溶液在裂缝岩心中形成胶体堵剂后以0.5 mL/min的注入速率进行二次注水,同时打开出口1、2、3,出口1无压力变化,出口2与入口端平均压差分别为100.82、96.42、92.05 kPa,出口3与入口端平均压差分别约保持在103.85、96.86、96.17 kPa。因此可见,SPG体系在裂缝岩心中形成高强度凝胶堵剂,后续水驱无法从出口1端突破,水流走向分别从上下两层基质流动,3种裂缝岩心的堵塞率分别为99.21%、99.52%和99.77%。综上所述,SPG凝胶体系注入裂缝岩心在140℃老化一周后仍具有较好的封堵性能,表明SPG体系对裂缝岩心具有较好的封堵性能。

2.6 现场应用情况

塔河油田TKX81井于2020年6月20日至6月24日进行了SPG堵剂堵水作业,该井为典型的缝洞型碳酸盐岩油藏,裂缝发育好,井深为5703 m,地层水矿化度为207 608 mg/L。现场应用注入配方为0.8%聚合物+0.6%六亚甲基四胺+0.6%邻苯二酚+0.3%硫脲+0.1%高温稳定剂CCH的SPG体系,并加

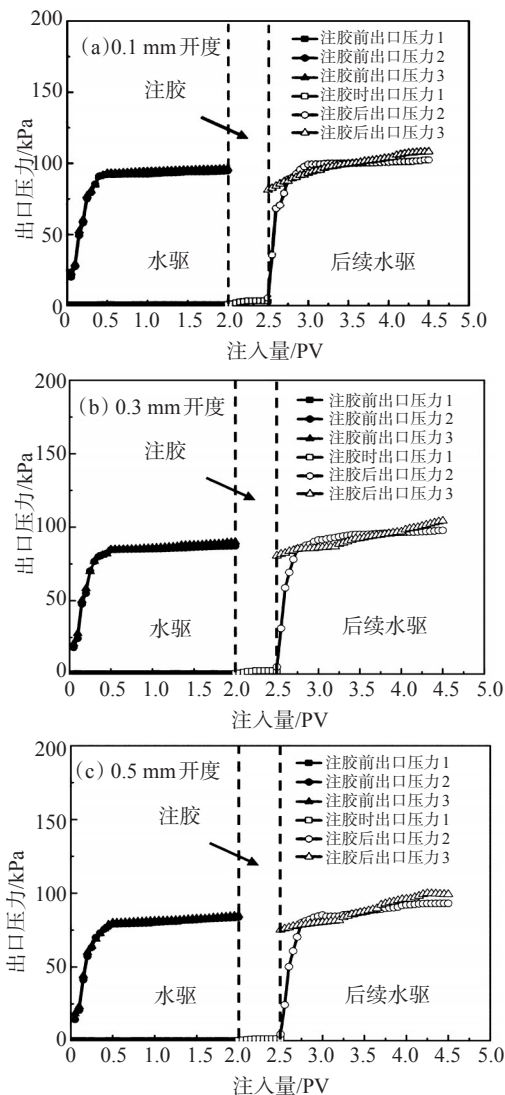


图 10 SPG 对不同开度裂缝岩心的封堵性能

入少量的增效剂辅助, 在 TK681 井现场施工过程中, 单轮注入总量为 80 m³, TKX81 井生产曲线见图 11。SPG 在储层中完全凝胶化后, 在不改变产液量

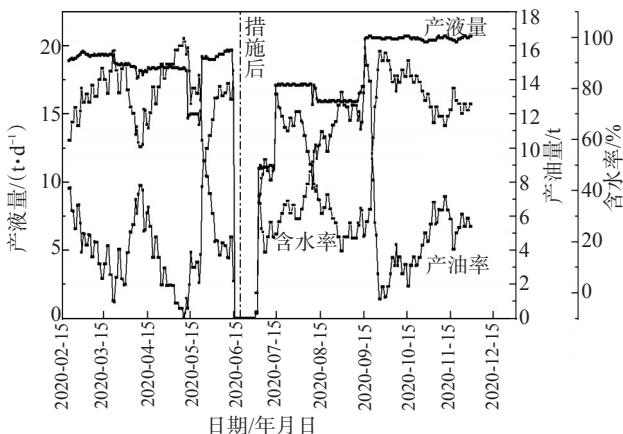


图 11 TKX81 井生产曲线

的情况下, 油井含水率从 90% 降至 50%; 同时, 产油量从 5 t/d 增至 15 t/d。TKX81 井稳产 3 个月, 累计增油 1000 t, 控水增油效果显著, 为缝洞型碳酸盐岩油藏堵水技术提供了成功的参考经验。

3 结论

自修复预交联凝胶 SPG 作为能够有效应用于塔河油田高温高盐油藏的冻胶堵水体系, 其最优化配比为: 0.8% 改性聚丙烯酰胺+0.6% 六亚甲基四胺+0.6% 邻苯二酚+0.3% 硫脲+0.1% 高温稳定剂 CCH, 在 140 °C 恒温箱静置 3 h 后可形成胶体强度达到 H—I 级的刚性凝胶。

自修复预交联凝胶 SPG 可直接使用矿化度高达 240 g/L 的塔河油田地层水配制, 其凝胶在 30 d 内的脱水率小于 5%, 刚性强度凝胶最高可保持 150 d。

高温稳定剂 CCH 有效控制了自修复预交联凝胶 SPG 的三维网状结构断裂点, 形成一定的空间位阻, 抑制酰胺基向羧基的热水解, 减轻聚合物的热分解程度, 使其与大多数聚合物酚醛交联凝胶相比, 具有更加良好的抗剪切性能和抗冲蚀性能。

自修复预交联凝胶 SPG 体系的注入对裂缝岩心的伤害很小, 注入压差变化不大, 具有较好的封堵性能。随着裂缝开度的增加后续注水突破压力随裂缝开度的增大而减小, 但其封堵率仍可保持在 85% 以上。

塔河油田 TKX81 为典型的缝洞型碳酸盐岩油藏, 裂缝发育沟通储集体, 自修复预交联凝胶 SPG 在该井位的单井堵水, 使本井稳产 3 个月, 累计增油 1000 t。自修复预交联凝胶 SPG 在以裂缝发育的储层中具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] 杨红丽, 武世新, 杨珠普. 油田用堵水剂的研究进展 [J]. 云南化工, 2020, 47(10): 1-2.
- [2] 易雄健, 郭继香, 杨裔琦. 耐高温油田堵水剂的研究进展 [J]. 应用化工, 2020, 49(4): 945-950.
- [3] 魏发林, 刘玉章, 唐孝芬, 等. 新型选择性堵水剂的研究与应用进展 [J]. 油田化学, 2007, 24(1): 93-96.
- [4] ZHAO G, YOU Q, TAO J P, et al. Preparation and application of a novel phenolic resin dispersed particle gel for in-depth profile control in low permeability reservoirs [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 161: 703-714.
- [5] 刘翔鹏. 我国油田堵水调剖技术的发展与思考 [J]. 石油科技论坛, 2004(1): 41-47.

- [6] 潘虹,程发,魏玉萍.天然高分子用于油田堵水调剖的研究进展[J].高分子通报,2005(6):120-123.
- [7] KABIR A H. Chemical water & gas shutoff technology—An overview [C]// SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference. Kuala Lumpur, Malaysia. October 8-9, 2001.
- [8] BAI B, LIU Y, COSTE J P, et al. Preformed particle gel for conformance control: Transport mechanism through porous media[J]. SPE Reserv Eval Eng, 2007, 10(2): 176-184.
- [9] IMQAM A, BAI B. Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment[J]. Fuel, 2015, 148:178-185.
- [10] 刘洋. 调剖与堵水工艺技术研究现状及进展分析[J]. 化学工程与装备, 2019(3): 144-145.
- [11] 蒋晨, 杨博, 黄友晴, 等. 碳酸盐岩油藏堵水调剖剂的研究进展[J]. 当代化工, 2020, 49(2): 450-453.
- [12] 龙秋莲. 塔河缝洞型碳酸盐岩油藏堵水机理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2009.
- [13] 刘中春, 李江龙, 吕成远, 等. 缝洞型油藏储集空间类型对油井含水率影响的实验研究[J]. 石油学报, 2009, 30(2): 271-274.
- [14] 陈阳. 塔河油田碳酸盐岩储层系列堵剂筛选与研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2019.
- [15] ZHU D, BAI B, HOU J. Polymer gel systems for water management in high-temperature petroleum reservoirs: A chemical review [J]. Energ Fuel, 2017, 31(12): 13063-13087.
- [16] 代磊阳, 徐国瑞, 李建晔, 等. 渤海油田泡沫堵水效果影响因素实验研究[J]. 当代化工, 2021, 50(3): 688-691.
- [17] 代磊阳, 刘义刚, 刘长龙, 等. 海上油田裂缝性油藏堵水技术研究与应用[J]. 化学工程师, 2020, 34(9): 40-43.
- [18] 孟祥海, 黎慧, 张云宝, 等. 自组颗粒深部堵剂体系的性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(2): 231-234.
- [19] WANG Z, BAI B J, SUN X D, et al. Effect of multiple factors on preformed particle gel placement, dehydration, and plugging performance in partially open fractures[J]. Fuel, 2019, 251(1): 73-81.
- [20] 吴天江, 赵燕红, 曹荣荣, 等. 调驱用纳米聚合物微球分散体系流变性评价[J]. 应用化工, 2021(10): 2695-2698.
- [21] 孙哲, 康晓东, 王秀军. 柔性微凝胶水分散液体系研究与应用[C]//2020油气田勘探与开发国际会议. 四川, 成都, 2020, 9月23-25日.
- [22] DAI C L, LIU Y F, ZOU C W, et al. Investigation on matching relationship between dispersed particle gel (DPG) and reservoir pore-throats for in-depth profile control [J]. Fuel, 2017, 207: 109-120.
- [23] DING X, DAI C, SUN Y, et al. Conformance control study by micrometer sized dispersed particle gel in three-dimensional tight oil fracture network [J]. J Petrol Sci Eng, 2020, 108-112.
- [24] 吴文明, 秦飞, 欧阳冬, 等. 塔河油田碳酸盐岩缝洞型油藏堵水技术[J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(6): 104-107.
- [25] 张磊, 孙猛, 徐宏明, 等. 塔河油田缝洞型碳酸盐岩油藏化学堵水技术初探[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(9): 13-16.
- [26] 荣元帅, 高艳霞, 李新华. 塔河油田碳酸盐岩缝洞型油藏堵水效果地质影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(6): 940-945.
- [27] SYDANSK R D, SOUTHWELL G P. More than 12 years of experience with a successful conformance—Control polymer gel technology [J]. SPE Prod Fac, 2000, 15(4): 270-278.
- [28] 朱道义. 高温油藏聚合物凝胶体系研制与胶凝机理研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- [29] GU C, LYU Y, FAN X, et al. Study on rheology and microstructure of phenolic resin cross-linked nonionic polyacrylamide (NPAM) gel for profile control and water shutoff treatments [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 169: 546-552.
- [30] SERIGHT R S. Gel propagation through fractures [J]. SPE Prod Fac, 2001(4): 225-231.
- [31] SERIGHT R S, LANE R H, SYDANSK R D. A strategy for attacking excess water production [J]. SPE Prod Fac, 2003(3): 158-169.
- [32] 崔绪瑞. 基于金属配位键的自修复功能材料[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.

Preparation and Performance Evaluation of Self-recovery Pre-crosslinked Gel in Fractured-vuggy Reservoir

HOU Jirui¹, WU Weipeng¹, LI Yakai¹, QU Ming¹, ZHANG Wei^{1,2}, WU Wenming^{1,2}, WEN Yuchen¹

(1. Unconventional Oil and Gas Science and Technology Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, P R of China; 2. Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In order to solve the problem of high water cut in Fractured-vuggy carbonate reservoirs of Tahe oilfield with high temperature and high salinity, a novel self-recovery pre-crosslinked gel (SPG) with excellent resistance to high temperature (140 °C) and ultra-high salinity (240 g/L) had been developed through dissolving HPAM, methenamine and hydroquinone thiourea in high salinity brine, and inorganic CCH was added to improve stability. Rheological properties and microstructure of SPG had been characterized, while plugging performance of gel was measured using cubic fractured core. Results showed that 3D network structure of bulk gel system was fuller and tightness, the period of dehydration was extended. The initial viscosity of SPG was 77.1 mPa·s, and the strength of bulk gel system could be stabilized at the H—I level, the dehydration rate of bulk gel system was only 5% within 30 days. The plugging rate of cubic fracture core was above 90%. The SPG had good injection, shear resistance and erosion resistance, exhibiting application potential in fracture-vuggy carbonate reservoirs with fully-developed fractures.

Keywords: fractured-vuggy reservoir; profile control and water plugging; self-recovery pre-crosslinked gel, high temperature and ultra-high salinity; EOR