文章编号:1000-4092(2020)01-058-04

弱胶结砂岩储层分子膜稳定剂体系的制备与性能*

李常友[1],陈 雪[1],李 鹏[1],张川庭[1],马朋举[2]

(1.中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东 东营 257000;2.中国石化胜利油田分公司生产运行管理中心,山东 东营 257000)

摘要:针对弱胶结砂岩储层阳离子稳砂剂体系耐冲蚀性能差、稳砂有效期短问题,研发了一种集合树脂胶结剂强度好、季铵盐渗透率伤害小等特点MS型分子膜稳定剂体系,并对其分子结构、分子膜耐冲刷性、稳砂抑砂性、流体渗流性能进行了评价。研究结果表明,MS分子膜稳定剂体系具有较高强度,拉伸强度为2.5 MPa、断裂伸长率可达112%,耐冲蚀性能较好。MS稳定剂具有较强的稳砂抑砂能力,MS稳定剂质量分数为2%、处理量2.0 PV、处理时间8 h时,出砂浓度低于0.15 g/L;MS稳定剂具有阻水不阻油的功能,质量分数2%、注入体积2.5 PV、处理时间8 h时,岩心水相渗透率从$510\times10^{-3}\mu m^2$降至$450\times10^{-3}\mu m^2$,而油相渗透率几乎未变,在$782\times10^{-3}\mu m^2$左右。稳定剂MS通过物理吸附、化学胶结实现对弱胶结地层微粒原位稳定,达到防止出砂目的。图5表1参10

关键词:弱胶结;砂岩储层;分子膜稳定剂;防砂;耐冲刷

中图分类号:TE357 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.01.011

0 前言

出砂地层根据地层砂胶结强度大小可分为3种类型,即流砂地层、部分胶结地层(弱胶结地层砂)和脆性砂地层。流砂地层没有有效的胶结物,地层极易出砂,多采用滤砂管、砾石充填等机械防砂工艺防止出砂。脆性砂地层有较多的胶结物,通过控制生产采液强度和裸眼砾石充填等防砂工艺可阻止地层出砂。而弱胶结地层的胶结物数量少、胶结力弱,地层强度低,该类储层多采用向地层注入各类胶结剂,增加地层胶结物,实现控砂目的[1-3]。目前常用的胶结剂主要有3类[4-10]:无机类、树脂类和阳离子季铵盐类胶结剂。其中,无机类胶结剂的成本低、强度高,但是渗透性差;树脂类胶结剂的强度高,但对储层渗透率的伤害大。阳离子季铵盐类胶结剂通过物理吸附实现稳砂,对岩心渗透率的影响小,但耐冲刷性差。本文报道了一种集合树脂胶结剂的强度好和季铵盐对渗透率伤害小等优点的耐冲蚀分子膜稳定剂,研究了该稳定剂的耐冲蚀性、稳砂抑砂性及流体渗流性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

苯酚改性环氧树脂,自制;37%甲醛,工业一级品,济南有机化工厂;环氧氯丙烷,一级品,天津市大茂化学试剂厂;γ-氨丙基三乙氧基硅烷,一级品,河北盖县化工厂;草酸分析纯,潍坊鑫发化工有限公司;石英砂,0.425～0.85 mm,兰州安宁堡型砂厂;丙烯酰胺(AM),工业级,日本三井公司;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC),工业级,武汉市富化

* **收稿日期**:2019-03-05;**修回日期**:2019-09-10。

基金项目:"十三五"国家重大专项"特高含水油田高效采油工程技术"(项目编号2016ZX001-4)",中国石化攻关课题"高含水期多级稳定长效防砂技术研究"(项目编号P17056-7)。

作者简介:李常友(1974–),男,教授级高级工程师,中国石油大学(华东)油气田开发专业硕士(1996),从事油气田防砂和相关新技术研究,E-mail:lichangyou.slyt@sinopec.com。陈雪(1985–),女,工程师,西南石油大学矿产普查与勘探专业硕士(2011),本文通讯联系人,通讯地址:257000 山东省东营市西三路306号石油工程技术研究院防砂中心,E-mail:chenxue710.slyt@sinopec.com。

公司；甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（DMC），工业级，江苏无锡新宇化工有限公司；丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（DAC），工业级，上海攀峰化工厂；V-50，化学纯，上海广创景进出口有限公司；β-二甲胺基丙腈，化学纯，上海三爱思试剂厂；氢氧化钠，化学纯，市售；过硫酸铵、亚硫酸氢钠、尿素、EDTA、氨水等，均为分析纯，市售；天然岩心，直径2.47 cm、长度3～5 cm；实验用水为实验室用自来水；煤油。

Nicolet iS50 ATR-FTIR红外光谱仪，赛默飞世尔科技（中国）有限公司；Bruker超导脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪，瑞士Bruker有限公司；R-1005-R-1005旋转蒸发仪，郑州紫拓仪器设备有限公司；LDY-1型岩心流动试验装置，中国石油大学（华东）仪表厂；Fann-35型数字式黏度计，北京科氏力科学仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　分子膜稳定剂粉剂MS的合成

在四口烧瓶中按一定比例加入AM、DMC和有机硅偶联剂γ-氨丙基三乙氧基硅烷，加入无水有机溶剂DMF溶解，通N_2除氧0.5 h，缓慢升温至65℃，通过恒压滴液漏斗加入一定量无水DMF溶解的AIBN引发剂溶液，反应10～12 h后自然冷却过滤，得白色粉末状分子膜稳定剂产物MS，将产物用丙酮或乙醇洗涤、干燥，密封保存。

1.2.2　分子膜稳定剂液剂的制备

将497.5 mL的去离子水倒入两口烧瓶中，启动搅拌器，调节搅拌器的转速至搅拌桨桨叶中轴上部高于液体形成的漩涡中心，保持均匀转速。缓慢加入2.5 g的分子膜稳定剂MS粉料，待所有分子膜稳定剂粉料全部加完后持续搅拌5 min，形成均匀的分子膜稳定剂液剂。

1.2.3　MS结构表征

将粉剂MS采用溴化钾压片，用红外光谱仪进行红外光谱分析；将粉剂MS溶解在氘代水中，采用核磁谱仪进行核磁氢谱分析。

1.2.4　性能测试

分子膜耐冲刷性能测定：秤取一定量的高分子膜，放入水中溶胀24 h，取出高分子膜擦干膜表面溶剂或水，称重后记录，再次干燥后秤重，计算吸水率。以国家标准GB/T 531.1—2008、GB/T 528—2009规定的方法测定高分子膜的邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率。

稳砂抑砂性能测定：依据Q/SLCG 0097—2014《分子膜抑砂剂技术要求》标准测定样品溶液的抑砂能力。

流体渗流性能测定：将60 g粒径为0.4～0.8 mm的石英砂和20 g粒径分别为≤0.01、0.01～0.05、0.05～0.1、0.1～0.2 mm的地层砂混匀，从管的一端装入有机玻璃管（ϕ2.5 cm×10 cm），填入时边装边用有机玻璃棒压实，两端分别用出口孔径为0.5 cm的金属帽封住，保证每次试验条件相同。将机玻璃管水平放置，备用。分别在不同温度（30、60、90℃）、相同泵流量（3 mL/min）下，抽真空、饱和地层水2 PV，并测出岩心渗透率K；再反向注入一定量的质量分数为2%的MS分子膜稳定剂体系，静置反应8 h，再测定砂管的水相（实验室自来水）渗透率K_w和油相（煤油）渗透率K_o。

2　结果与讨论

2.1　MS分子膜稳定剂的结构分析

MS分子膜稳定剂的红外谱图如图1所示。其中，3384、3176 cm^{-1}处为丙烯酰胺中N—H对称和反对称伸缩振动吸收峰，2950 cm^{-1}处为甲基特征吸收峰，1660 cm^{-1}处为酰胺基团中C=O伸缩振动吸收峰，1474 cm^{-1}处为亚甲基中C—H弯曲振动吸收峰，1075 cm^{-1}处为Si—O—Si特征吸收峰，1142、949、760 cm^{-1}处为Si—C特征吸收峰。

图2是MS分子稳定剂的核磁氢谱图。0.53 ppm处为Si—CH_2上质子峰，0.88 ppm处为主链上甲基质子峰，1.18～1.23 ppm处为有机硅支链及季铵盐支链上亚甲基质子峰，1.56～1.73 ppm处为主链亚甲基上的质子峰，2.34 ppm处为主链聚丙烯酰胺单元中次甲基—CH—质子峰，3.12～3.34 ppm处为季

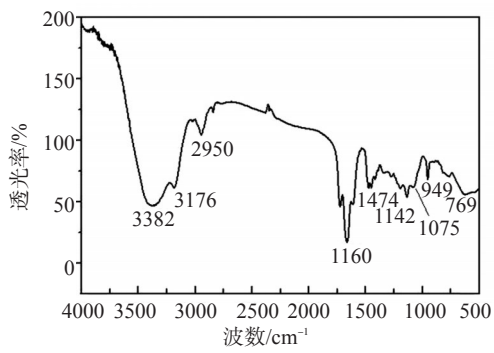

图1　MS稳定剂的红外光谱图

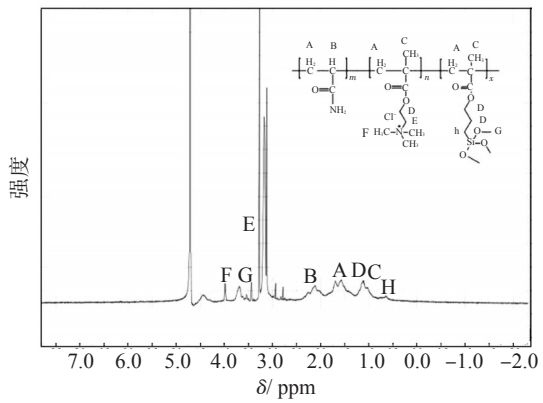

图2 MS稳定剂的核磁氢谱图

铵盐上连接的亚甲基质子峰，3.62 ppm处为有机硅侧链上甲氧基上的质子峰，4.00 ppm处为季铵盐上的甲基质子峰。各结构单元的质子峰均在核磁氢谱中出现，结合红外光谱分析可以证明产物为目标产物——MS稳定剂。

2.2 分子膜的耐冲刷性

MS分子膜稳定剂合成时，在分子键中引入亲水基团，使得其干燥所形成的膜产生了一定的亲水性。图3为不同温度下MS分子膜在蒸馏水中的吸水率。在30～90℃温度范围内，MS分子膜的最大吸水率不高于4%。在分散体成膜过程中由于亲水链段极性较大而聚集形成亲水微区，通过交联后成膜，分子链运动受阻，形成的亲水微区较小，被交联区域封闭，从而使MS分子膜稳定剂具有低的水溶胀率。

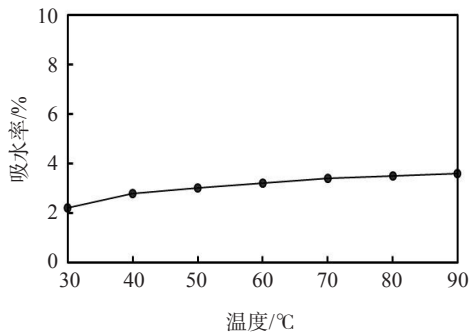

图3 不同温度下分子膜在蒸馏水中的吸水率

通过测试MS分子膜的机械性能发现，该分子膜的邵氏硬度为60、拉伸强度为2.5 MPa、断裂伸长率可达到112%。表明由MS所形成的高分子膜具有较高的硬度和较大的拉伸强度，故MS分子膜的耐冲蚀性能较好。

2.3 稳砂抑砂性能

出砂浓度可反应稳定剂对地层砂的抑砂能力。不同质量分数下，MS分子膜稳定剂对不同粒径的地层砂的抑砂能力见表1，处理量2.0 PV、处理时间8 h。空白样品地层砂的出砂浓度在1.2～3.3 g/L之间，粒径小于0.01 mm时，空白样品出砂浓度高达3.206 g/L。随着MS稳定剂质量分数的增大，出砂浓度逐渐降低，质量分数为2.0%时，不同粒径的地层砂的出砂浓度均低于0.15 g/L，说明MS稳定剂对地层砂有较强的稳砂抑砂能力。MS稳定剂在聚合物分子链上接枝阳离子季铵盐、有机硅基团；通过阳离子季铵盐的电性吸附可以改变砂岩表面电性，通过有机硅基团与细粉砂表面的羟基缩合起到稳砂的作用，游离砂等细小微粒通过物理吸附、化学键合等共同作用牢固地稳定在骨架砂表面，避免微粒运移，达到防止出砂的目的。

表1 出砂浓度与使用浓度(60℃)的关系

MS稳定剂质量分数%	不同粒径(mm)地层砂的出砂浓度/(g·L⁻¹)			
	≤0.01	0.01～0.05	0.05～0.1	0.1～0.2
0	3.206	2.681	1.726	1.228
0.5	0.518	0.480	0.354	0.250
1.0	0.352	0.323	0.250	0.178
1.5	0.165	0.108	0.089	0.064
2.0	0.120	0.020	0.040	0.040
2.5	0.082	0.020	0.030	0.020
3.0	0.020	0	0	0
3.5	0	0	0	0

2.4 流体渗流性能

向岩心中注入一定体积的质量分数为2%的MS稳定剂体系，老化处理8 h后，再分别注入实验室自来水或煤油，MS稳定剂体系的注入体积对岩心的水相渗透率和油相渗透率的影响分别见图4和图5。随着MS稳定剂体系注入体积的增大，在水的作用下其在砂粒表面不断吸附累积，岩心的水相渗透率降低幅度增大，注入体积从0增至2.5 PV时，岩心的水相渗透率从$510\times10^{-3}\mu m^2$降至$450\times10^{-3}\mu m^2$。而油对稳定剂自溶液中析出、在砂粒表面的吸附不起作用，因此，MS稳定剂注入体积对岩心的油相渗透率产生的影响非常小，这说明MS稳定剂具有一定阻水不阻油的功能。

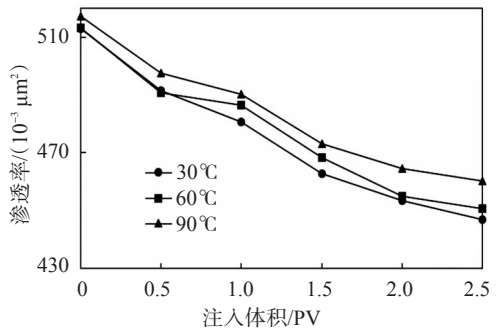

图4　稳定剂注入体积对岩心水相渗透率的影响

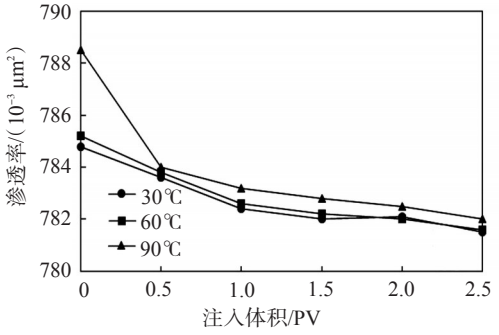

图5　稳定剂注入体积对岩心油相渗透率的影响

3　结论

MS分子膜稳定剂具有较高的硬度和较大的拉伸强度，耐冲蚀性能较好，邵氏硬度为60、拉伸强度为2.5 MPa、断裂伸长率可达到112%。

MS稳定剂对地层砂具有较强的抑砂稳定能力，质量分数为2%的MS稳定剂体系，在处理量2.0 PV、处理时间8 h时，出砂浓度低于0.15 g/L。

MS稳定剂具有阻水不阻油的功能，质量分数2%、注入体积2.5 PV、处理时间8 h时，岩心水相渗透率从510×10^{-3} μm²降至450×10^{-3} μm²，而油相渗透率几乎未变，在782×10^{-3} μm²左右。

参考文献：

[1] 宋朝阳. 弱胶结砂岩细观结构特征与变形破坏机制研究及应用[J]. 岩石力学与工程学报，2018，37(3)：32-35.

[2] 柯耀斌，杨旭，赵建华. 化学防砂技术的综述 [J]. 化学工程与装备，2009，12(12)：141-142.

[3] 宁廷伟. 化学防砂技术在胜利油田的应用和发展[J]. 油田化学，1994，11(3)：257-261.

[4] 李谦定，张福哲. 一种新型固砂胶结剂的研究[J]. 天然气工业，2004，24(9)：80-82.

[5] 朱光明，辛文利. 聚合物共混改性的研究现状[J]. 塑料科技，2002，4(2)：42-46.

[6] 刘文宾，宋永贵，郭伟明，等. KY-1 型多聚氰胺有机硅树脂固砂剂的研制及应用[J]. 油田化学，2002，19(1)：21-23.

[7] 戴彩丽，张贵才，赵福麟. 吸附膜型固砂剂的研究[J]. 油田化学，2000，17(4)：292-294.

[8] 李鹏，赵修太，邱广敏，等. 酚醛树脂外固化剂的实验研究及固砂性能评价[J]. 精细石油化工进展，2005，6(2)：11-14.

[9] 胡玉国，邓大智，宿辉，等. 我国化学防砂工艺技术现状和发展趋势[J]. 精细与专用化学品，2002，13(23)：14-16.

[10] 薛锋，刘承美，张小平，等. 化学防砂新工艺的矿场试验研究[J]. 断块油气田，2001，8(8)：61-64.

Preparation and Property of Membrane Stabilizer System for Weakly Consolidated Sandstone Reservoir

LI Changyou[1], CHEN Xue[1], LI Peng[1], ZHANG Chuanting[1], MA Pengju[2]

(*1. Research Institute of Petroleum Engineering, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China*; *2. Production Operation Management Center, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China*)

Abstract: Aiming at the problem that the erosion resistance of the cation sand stabilizer system for weakly consolidated sandstone reservoir is poor and the effective period of sand stabilization is short, a MS type molecular film stabilizer system combining good strength of resin binder with small permeability damage of quaternary ammonium salt was developed, and the molecular structure, molecular film erosion resistance, sand stabilization and fluid seepage performance of the stabilizer was evaluated. The results showed that the MS molecular film stabilizer system had higher strength and erosion resistance, the tensile strength was of 2.5 MPa, the elongation at break was up to 112%. The MS molecular film stabilizer system had higher ability of sand stabilization. When the mass fraction of MS stabilizer was 2%, the treatment amount was 2.0 PV, and the treatment time was 8 h, the sand production was less than 0.15 g/L. The MS molecular film stabilizer system had the function of blocking water and not blocking oil. When the mass fraction of MS stabilizer was 2%, the treatment amount was 2.0 PV, and the treatment time was 8 h , the core water phase permeability reduced from 510×10^{-3} μm² to 450×10^{-3} μm², while the oil phase permeability basically unchanged, being of 782×10^{-3} μm². The MS molecular film stabilizer achieved in-situ stabilization of the weakly consolidated formation particles by physical adsorption and chemical cementation to prevent sand production.

Keywords: *weakly consolidated*; *sandstone reservoir*; *molecular film stabilizer*; *sand control*; *erosion resistance*