

Synthesis of the High Strength Profile Modifier

Ping-de Liu^{1,2}, Hong-guan Wang^{1,2}, Song Zhang^{1,2}, Chun-ming Xiong^{1,2}

(¹RIPED, Petrochina; ²Key laboratory of oil & gas production, CNPC, Beijing, China, 100083)
Email: Lpd@petrochina.com.cn

Abstract: the high strength profile modifier is prepared for high permeability formation in Daqing oilfield. The formula of the gelling solution is reached through ingredient dosage selection is as follows: acrylamide 3~3.5%+ST 4~4.5%+organic cross linker 0.02~0.04%+ initiator 0.02~0.035%. The results suggest that the profile modifier has high strength, tolerance-temperature and salt-resistance, it meet the need of plugging the high-capacity channel in reservoir.

Keywords: High strength; profile modifier; synthesis; performance properties evaluation

高强度深部调剖剂的合成

刘平德^{1,2}, 王洪关^{1,2}, 张松^{1,2}, 熊春明^{1,2}

(¹中国石油勘探开发研究院; ²中国石油天然气集团公司采油采气重点实验室, 北京 100083)
Email: lpd@petrochina.com.cn

摘要: 针对大庆油田高渗透油藏研制了高强度调剖剂。通过组分用量筛选得到了高强度调剖剂溶液配方: 丙烯酰胺 3~3.5%, 辅助材料 ST 4~4.5%, 有机交联剂 0.02~0.04%, 引发剂 0.02~0.035%。实验结果表明: 研制的调剖剂具有较高的凝胶强度, 很好的耐温耐盐性能。

关键词: 高强度; 调剖剂; 合成; 性能评价

1 引言

油藏注水开发中后期, 由于油层深部大孔道的存在, 特别是中高渗透油藏已形成了注水特大孔道^[1-2], 封堵这种特大孔道非常困难, 注入水会很快突破常规聚合物类堵剂形成的封堵带, 沿原有的注水通道窜流到采油井, 造成调剖剂有效期缩短, 调剖增油量低。聚丙烯酰胺由于对油、水有明显的选择性, 但在地层水中易水解、剪切稳定性较差, 一直是聚丙烯酰胺调剖堵水体系研究中的难题。单靠聚合物类堵剂的调堵功能已不能实现水窜严重油藏的注采剖面调整的目的。研究适合该类油藏高强度调剖剂显得非常重要, 同时要求该类调堵剂具有合适的成胶时间与较高的封堵强度, 以满足深部施工过程中注入量大, 注入时间长的需要。因此, 进行了高强度调剖剂的合成研究。

2 实验

2.1 试剂与仪器

丙烯酰胺 (AR); 辅助材料 ST (工业品); 引发

剂过硫酸铵 (AR); 有机交联剂 JL (工业品)。

电动搅拌器, DV-II Brookfield 旋转粘度计, 水浴锅, 电子天平, 干燥箱等。

2.2 高强度调剖剂合成材料的优选

大部分高强度调剖剂主要是以聚丙烯酰胺为骨架, 加入一定量交联剂等所构成。室内初步筛选以丙烯酰胺(AM)为主体单体与带有刚性基团的辅助成分 ST, 引发剂过硫酸铵、有机交联剂 JL, 采用地下聚合交联的方法^[3], 合成具有封堵大孔道的高强度调剖剂, 以满足堵剂具有良好的注入性、强度高、耐冲刷、封堵能力强等特点, 实现对大孔道进行封堵。

2.3 丙烯酰胺浓度的确定

高强度调剖剂主要用于封堵油田开发后期注水冲刷形成的大孔道, 地层温度 45℃, 地层水矿化度 4000mg/L, 在调剖剂组成中, 丙烯酰胺价格较高, 其浓度的大小直接决定了高强度调剖剂的强度性能, 确定其合理浓度既可保证调剖剂具有较高的凝胶强度,

又能降低调剖剂的成本。实验中通过改变丙烯酰胺的浓度，考察了其浓度对成胶时间的影响，结果如图 1。

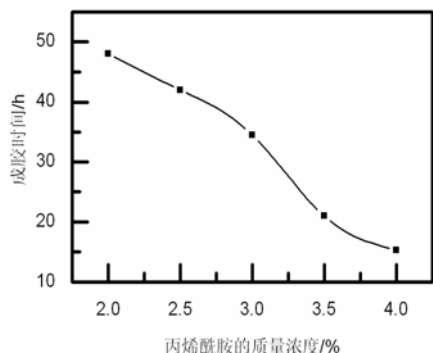


图 1. 丙烯酰胺浓度对成胶时间的影响

Figure 1. Influenced of the gelation time and concentration of AM

随着丙烯酰胺质量浓度的增加，成胶时间缩短，当丙烯酰胺的浓度达到 4% 时，成胶时间仅为 15 小时，大于该浓度成胶时间过短，不利于深部调剖现场施工，丙烯酰胺的浓度不能过大。综合考虑到经济可行与凝胶强度大小等因素，丙烯酰胺浓度在 3~3.5%，高强度调剖剂性价比较为合理，当丙烯酰胺的浓度低于 2% 时，虽然也可能成胶，但凝胶强度相对较弱，弹性差，不利于封堵大孔道。

2.4 ST 浓度的确定

ST 是合成高强度调剖剂主要成分，在交联剂与引发剂浓度一定的条件下，调剖剂性能会随着浓度变化而变化，结果如表 1。

Table 1. Relation of gel character and quality concentration

表 1. ST 质量浓度与凝胶性能的关系

ST 的浓度 / %	成胶时间 / h	凝胶粘度 / $\times 10^4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$
3	60	3.6
3.5	48	5.3
4	37.5	7.5
4.5	23	8.6
5	16.5	9.5
5.5	12.1	12

随着辅助材料 ST 浓度增加，成胶时间急剧下降，凝胶强度增大，在浓度高于 4.5% 的范围内，ST 的浓度对成胶时间影响较小，随着 ST 浓度的增加，成胶时间趋于稳定，考虑到经济可行，凝胶又具有较高封堵强度，ST 合理浓度应控制在 4~4.5%，针对大庆油田油藏低温低矿化度的条件，可考虑 ST 浓度在 4.5% 左右，这样既满足凝胶具有较高强度，又节约了成本。

2.5 引发剂过硫酸铵浓度的确定

引发丙烯酰胺聚合的引发剂有过硫酸铵与过硫酸钾等，此两种引发剂都具有较高的引发活性，可以引

发丙烯酰胺与 ST 的聚合反应，并加快反应速度，在保持其它组分不变的前提下，改变引发剂的浓度，进一步考察引发剂浓度的变化对调剖剂成胶时间的影响，结果如图 2。

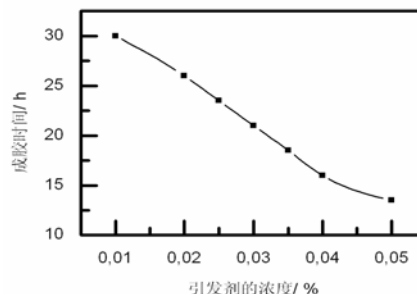


图 2. 引发剂浓度对成胶时间的影响

Figure 2. Influenced of the concentration for the initiator and gelation time

成胶时间随引发剂浓度的增加而缩短，如加入引发剂浓度太低，可导致丙烯酰胺不聚合，调剖剂可能不成胶，说明引发剂的浓度对体系能否成胶起到了重要的作用，如果引发剂浓度过高(大于 0.035%)，聚合速度太快，导致成胶时间过短，不利于现场施工，结合油田现场实际引发剂的浓度应控制在 0.02~0.035%，在此浓度下引发剂对丙烯酰胺与 ST 的聚合与成胶最有利。

2.6 有机交联剂浓度的确定

与其它凝胶类调剖剂类似，交联剂的种类与浓度是影响该调剖剂性能的关键因素，考虑到丙烯酰胺与 ST 的交联聚合作用机理，首先在室内考察了能够使得丙烯酰胺与 ST 发生交联反应的交联剂，通过大量的静态筛选实验研究，考察了每一种交联剂对调剖剂交联时间与凝胶强度的影响，最后筛选出了适合于大庆油藏的高强度调剖剂的交联剂。在丙烯酰胺与 ST 的浓度，及引发剂的浓度不变的条件下，通过改变交联剂的浓度，考察了交联剂的浓度与高强度调剖剂成胶性能的关系，实验结果如图 3。

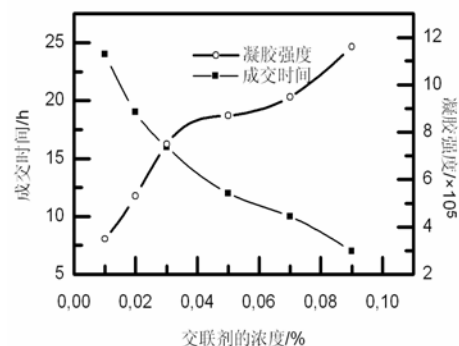


图 3. 交联剂的浓度与凝胶性能的关系

Figure 3.Relation of the gel properties and concentration of cross-linker

从图 3 可以发现：随着交联剂浓度的增加，高强度调剖剂的成胶时间缩短，凝胶强度相应增大，为了保证足够的调堵深度，延迟交联时间，应适当降低有机交联剂的浓度，以保证现场施工中有足够的注入时间，使调剖剂能顺利到达调剖层位。因此，基于经济可行与凝胶强度等因素考虑，可选择交联剂的浓度范围在 0.02~0.04% 左右。

通过对调剖剂各组分对高强度调剖剂成胶性能的研究，得到了适合于大庆油藏的高强度调剖剂配方如下：

丙烯酰胺 3~3.5%，辅助材料 ST 4~4.5%，有机交联剂 0.02~0.04%，引发剂 0.02~0.035%。

3 结果与讨论

3.1 高强度调剖剂的耐温性能

温度的变化对调剖剂的成胶性能影响较大，对一种调剖剂而言，尤其是研究一种调剖剂在一定温度下能否长期有效，对封堵地层大孔道，改善注入水驱效果，提高采收率是非常重要的。本实验是在地层温度为 45℃ 的条件下，将多个平行样品置于恒温干燥箱中，每隔一定的时间取出样品测量凝胶强度的变化情况，进而考察凝胶的热稳定性能实验结果如表 2。

Table 2.Age time and gel viscosity of high strength modifier
表 2.高强度调剖剂凝胶粘度与老化时间关系

老化时间 / d	凝胶粘度 / $\times 10^4$ mPa.s
30	8.65
60	8.67
90	8.64
120	8.66
150	8.65
180	8.64

从实验发现：合成的高强度调剖剂在地层温度（45℃）的条件下，经过 6 个月的长期老化实验后凝胶的强度性能基本没有发生变化，而且从老化后的室内样品观察来看，高强度调剖剂没有出现脱水破胶现象，这说明该调剖剂具有很好的热稳定性能。

3.2 高强度调剖剂的耐盐性能

当调剖剂溶液注入到地层后，会接触到地层中水，其中含有一定量的无机盐，而且在形成凝胶后，在后续注入水的过程中会长期浸泡在盐水中，因此，调剖剂应具有一定的耐盐性能，这样可保证形成的凝胶具有足够大的强度来抵御后续注入水的长期侵蚀，从而保证调剖剂段塞具有长期有效的封堵效果。

实验中用配制好的 50ml 调剖剂溶液置于广口瓶中，待其成胶后，将凝胶放入到大庆模拟盐水中，定

期取样测定凝胶相对强度的变化，凝胶相对强度用储能模量 G' 来表示，实验结果如表 3。

Table 3.Relation of time and change of gel strength in Daqing stimulating brine

表 3.大庆模拟盐水中调剖剂凝胶强度与时间的变化关系

老化时间/ d	凝胶强度 G' / Pa
0	812.3
15	811.9
30	812.5
60	811.8
90	812.3
180	812

从实验结果来看，在 3 个月的时间内，将凝胶浸泡在大庆模拟盐水中，凝胶的强度不会随着时间的延长生变化很小，这足以说明合成的高强度调剖剂具有很好的耐盐性能。

3.3 高强度调剖剂的流变性能

使用德国生产的 HAAKE RS150 型流变仪测定高强度调剖剂溶液的流变性能。

采用同轴圆筒测量系统测定各种条件下高强度调剖剂溶液的弹性模量 G' 、储能模量 G'' 与频率之间的关系曲线，依此来研究调剖剂溶液成胶前时间、配制水的矿化度对其流变性的影响。

(1) 不同时间高强度调剖剂溶液的粘弹性曲线

调剖剂溶液为非牛顿流体，既表现出粘性特征与弹性特征。储能模量 G' 表现流体的弹性效应，耗能模量 G'' 表征流体的粘性效应。实验中在剪切应力为 1Pa 的条件下，测量了不同时间内高强度调剖剂溶液的弹性变化，图 4 为调剖剂溶液的储能模量随振荡频率的变化关系曲线。

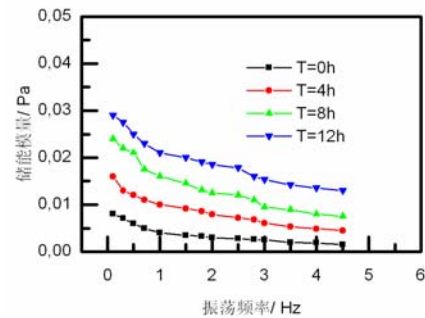


图 4.成胶前不同时间测得的储能模量与振荡频率的关系

Figure 4.Relation of the oscillation frequency and storage modulus before gelation in different time

从图中可以发现，调剖剂溶液的储能模量随放置时间的延长而逐渐增大，这说明高强度调剖剂溶液的弹性越来越大，刚配制完的调剖剂溶液弹性很小，随着放置时间的延长，调剖剂溶液逐渐交联，表现出弹性增大。而在同一放置时间内调剖剂溶液的储能模量会随着振荡频率的增大而降低。

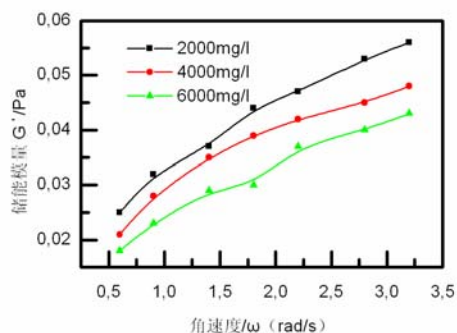


图 5.不同矿化度水条件下储能模量与角速度的关系曲线

Figure 5. Relation of the angular velocity and storage modulus in different salinity brine

图 5 为不同矿化度水配制的高强度调剖剂溶液在成胶之前的储能模量与角速度的关系曲线。储能模能随着角速度的增加而增大，低矿化度条件下配制的调剖剂溶液的储能模量要大于高矿化度条件下配制的调剖剂溶液的储能模量，这说明随着配制水矿化度的

增加，调剖剂溶液的弹性逐渐减小。在同一角速度条件下，配制水的矿化度越高，调剖剂溶液表现出来的弹性越小，这也表明了配制水的矿化度越高，调堵剂溶液的弹性越低。大庆油田模拟水矿化度较低（4000mg/l），配制的调堵剂溶液的弹性，相对于 6000mg/l 的矿化度要高些。

4 结论

- 1、确定了高强度调剖剂配方：丙烯酰胺 3~3.5%，辅助材料 ST 4~4.5%，有机交联剂 0.02~0.04%，引发剂 0.02~0.035%。
- 2、合成的调剖剂具有较好耐温耐盐与流变性能。

References (参考文献)

- [1]Qin lin Gang. New technology of high water cut oil field improves water flood effect. [M].Beijing, Oil industry press1999.
冈秦麟. 高含水期油田改善水驱效果新技术 [M].北京: 石油工业出版社, 1999.
- [2]Smith J E.Quantative Evaluation of Polyacrylamide Cross linked Gels for Use in Enhanced Oil Recovery[c].
- [3]Profile modification agent of the tolerance-acid and resistance-high temperature in -situ crosslink Jian Wang, Han ping dong, Pei wu Li. Oil field chemistry, 21(4):313-315.
地下聚合交联成胶的耐酸耐高温凝胶堵剂.王健, 董汉平, 李培武等.油田化学, 21(4):313-31.