

油田深部调驱剂的研究及应用

李良雄 白宝君 李宇乡

(石油勘探开发科学研究院采油所)

摘要 深部调剖驱油技术作为厚油层层内剩余油挖潜的重要措施在油田注水开发后期起着越来越重要的作用。在综合调研国内外有关深部调剖技术的研究和应用基础上,综合分析了凝胶类、微生物类、沉淀型无机盐类和粘土颗粒类等 4 类调剖驱油剂在国内外的发展和应用状况,指出了它们的适用范围和特点,重点对比了本体弱凝胶(BG)、胶态分散凝胶(CDG)、黄原胶(XC)和预交联凝胶颗粒(PG)等 4 种常用深部调剖剂的优缺点,并对凝胶类调驱剂的交联剂选择进行了分析,分析了深部调驱剂的发展潜力和方向。

主题词 凝胶 微生物 盐 粘土 颗粒 剖面调整 驱油剂 综述

作者简介 李良雄,1972 年生。1995 年毕业于湖北大学化学系,1999 年于石油勘探开发科学研究院研究生毕业,获硕士学位,现从事油田化学科研工作。

在油田注水开发中后期,单井含水率上升到 98% 以上时,往往失去开采的经济价值,而地层中仍有大量的未动用储层或动用程度较低的油层存在。这一问题在平面非均质性严重、纵向上渗透率变异系数较大和裂缝性油藏中显得尤为突出。为此提出了深部调驱技术,该技术主要通过大剂量深部处理,对高渗层或裂缝产生堵塞,改变后注流体的流向,增加驱替剂的驱油面积和驱油效率,以提高采出程度。简要介绍了国内外深部调驱剂的发展和现场应用情况,比较了不同调剖剂的性能特点和适用条件。

一、深部调剖剂及现场应用

深部调剖技术是在 80 年代中后期提出和发展起来的。经过 10 多年的发展,已由单井处理发展到区块整体综合治理,由无机颗粒调剖剂发展到以弱凝胶为基础的多分支体系,扩大了这一研究的应用领域。

1. 凝胶类调剖剂 部分水解聚丙烯酰胺是应用最广泛的油田处理剂,其良好的交联性能、低廉的价格和大量的工业化产品都为这一助剂的应用提供了基础。我国工业化的聚丙烯酰胺有多种类型,从分子量看,从 300 万到 1800 万不等;从分子结构看,有非水解聚丙烯酰胺、部分水解聚丙烯酰胺、两性离子聚丙烯酰胺和聚丙烯酰胺共聚物等。不同结构的聚丙烯酰胺具有不同的特性,水解度主要影响聚合物的水溶性和交联反应性能,两性离子的引入能提高聚合物在多孔介质中的吸附性,而嵌段共聚物能显著改善聚合物的耐温性和抗盐性。这些聚合物都具有相同的结构特点,即分子链段中含有一些活性基团, $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CONH}_2$ 等。

(1) 聚丙烯酰胺类本体凝胶(BG)。聚丙烯酰胺本体弱凝胶在我国的胜利、大庆、河南等油田都有应用。国外 Seright 和 Zaitoun 等人对弱交联本体凝胶进行了大量的研究,并针对弱凝胶对油水的相渗曲线的影响研究了弱凝胶对油水的选择性封堵作用^[1,2]。

这一交联体系主要由聚丙烯酰胺和交联剂两部分组成。一般选择分子量为500万到1200万的聚丙烯酰胺为主剂,用量为0.08%到0.25%,在聚合物和交联剂的选择中重点考虑与地层水和地质特点的配伍性。对低渗透油藏,可选择低分子量高浓度的聚丙烯酰胺为主剂,对高渗透油藏,特别是裂缝性油藏一般选择高分子量的聚合物。从交联剂的使用情况看,主要有树脂类、二醛类和多价金属离子类, Seright 等对美国在过去15年内的交联剂使用情况进行的调研发现^[3],使用最多的是 Cr^{3+} 、柠檬酸铝和乙二醛。韩明等对乙二醛的交联特性进行了研究^[4],发现乙二醛作为交联剂,对pH值敏感且形成凝胶的热稳定性较差,限制了这一体系的应用。

胜利油田1995年采用本体弱凝胶对孤东油田西区进行了3井次的深部调剖试验。交联体系采用0.3%分子量为1200万的聚丙烯酰胺和0.05%的交联剂乙酸铬。共注入深部调剖剂 $15.5 \times 10^4 \text{m}^3$,处理后的平均注水压力上升了3MPa,累计增油9800t。美国怀俄明州Campbell县的Rainbow Ranch区块采用本体弱凝胶进行深部处理^[5],交联体系为阴离子聚丙烯酰胺和乙酸铬。分3段塞注入,各段塞聚合物浓度分别为0.15%、0.3%和0.45%,交联剂浓度分别为0.013%、0.026%和0.095%。共注入交联体系 9540m^3 ,处理后的注水压力上升了6.89MPa,累计增油达 2385m^3 。

(2)聚丙烯酰胺胶态分散凝胶(CDG)。胶态分散凝胶与本体凝胶(DDG)的一个显著区别在于交联作用点不同,本体凝胶的交联反应主要发生在聚合物分子之间,形成具有三维网状结构的凝胶整体;胶态分散凝胶的交联反应主要发生在分子内的各交联活性点之间,形成分散的凝胶线团。

胶态分散凝胶由低浓度高分子量的聚丙烯酰胺和交联剂组成。聚合物要求分子量在900万以上,浓度范围在0.01%~0.12%。交联剂主要选择多价金属离子,如柠檬酸铝等。根据J. C. Mack和J. E. Smith等人的研究^[6],胶态分散凝胶要达到较好的应用效果,必须满足一定的条件,要求配液水的矿化度在25000mg/L以下,油藏无裂缝及特高渗透层。

美国TIORCO公司在落矶山地区对29个油田采用胶态分散凝胶进行深部调剖^[7],解决了深部窜流问题,其中22个项目获得了成功。在俄亥俄州Campbell城的NRRU油田的深部处理比较典型,该油田井底平均温度为94℃。设计分4个段塞进行,第一段塞采用浓度为0.0775%的阳离子聚丙烯酰胺溶液,注了 12879m^3 ;第二段塞采用浓度为0.14%的阴离子聚丙烯酰胺溶液,用量为 7314m^3 ;第三段塞采用浓度为0.12%的阴离子聚丙烯酰胺和0.1%的柠檬酸铝混合溶液共 31482m^3 ;第四段塞采用浓度为0.03%的阴离子聚丙烯酰胺和0.0265%的柠檬酸铝混合溶液共 60261m^3 。处理后的半年内,生产井的平均水油比由2.32下降到2.04,最终增油达 47700m^3 。

(3)黄原胶类弱凝胶。黄原胶是一种生物聚合物,其分子链段中的羧基为聚合物与多价金属离子 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的交联反应提供了可能。

在深部调剖中一般选择聚合物浓度0.1%~0.3%,交联剂乙酸铬浓度0.06%。由于黄原胶凝胶具有良好的剪切恢复性,对其交联时间的限制不大,但形成的凝胶脆性较大,抗冲刷能力不强,且交联反应易受地层水矿化度和pH值的影响,在一定程度上限制了这一体系的应用^[8]。

美国的Shovel-Tum油田对44口注水井进行了黄原胶深部调剖^[9],共注入0.1%的黄原

胶溶液和 0.05% 乙酸铬溶液 13 100m³, 累计增油 10 300t。我国在河南、中原和华北油田都进行了黄原胶深部调剖试验, 也取得了一定的降水增油效果。

(4) 预交联凝胶颗粒类深部调剖剂。预交联凝胶颗粒是将一定配比的单体、交联剂和填料混合均匀, 爆聚反应形成具有一定交联度的凝胶体, 经干燥、粉碎造粒形成产品, 颗粒的粒径可根据需要进行调整。预交联凝胶颗粒深部调驱剂具有许多显著的优点。

① 地面交联, 避免了地层水稀释和温度等因素对交联反应的不利影响。

② 配液简单, 施工方便, 有专门的配液装置, 只需在注水管线上接入注入泵即可完成施工注入过程。

③ 颗粒遇水膨胀, 膨胀后的凝胶颗粒具有粘弹特性, 受力时能发生变形, 外力消除后具有恢复胀大的功能, 即使是孔径小于颗粒粒径的地层, 凝胶仍具有很好的进入能力。

预交联凝胶颗粒在我国油田的应用还未见文献报道, 李宇乡等人利用显微成像系统和微观仿真模型对凝胶颗粒在多孔介质中的运移和对油水的选择性封堵作用进行了研究, 认为这种深部调剖体系在降低处理费用, 增大投入产出比方面具有很大的应用潜力^[10]。

(5) 凝胶类深部调剖剂的性能比较。对我国应用较广泛的 4 种凝胶类深部调驱剂: 聚丙烯酰胺本体凝胶、胶态分散凝胶、黄原胶和预交联颗粒类深部调剖剂, 进行了性质差异性及其不同适用特点的比较, 以便在不同油藏中筛选出合适的深部调驱体系, 见下表。

不同凝胶类深部调剖剂的性能比较表

类别	典型配方	特点	缺点	使用条件
BG	1. 据渗透率高低选择不同聚合物, 一般用量 0.25% 2. 交联剂可选择有机树脂或多价金属离子, 用量 0.05% 左右	1. 剪切对凝胶有一定的破坏作用 2. 既能封堵高渗层, 剪切后的凝胶团又具有一定的驱油作用 3. 凝胶强度可调 4. 调剖剂采取笼统注入	1. 调驱剂配方必须与地质情况相匹配 2. 对低渗层会产生一定污染 3. 配液和注入中, 需随时监控配液质量	1. 要达到理想的效果, 要求油藏渗透率级差在 3 以上 2. 配液水中含有除垢剂和杀菌剂等成分时, 选用有机交联剂
CDG	1. 主剂浓度 0.015%~0.12% 的高分子聚丙烯酰胺 2. 交联剂为柠檬酸铝等, 用量为聚合物用量的 5% 左右	1. 采取笼统注入, 能选择性的进入高渗层 2. 能有效减少层间窜流 3. 降低注水量和产水量, 减小水驱时间 4. 能显著增加波及体积	1. 不适合大孔道和特高渗透率层的调剖处理 2. 温度限于 104℃ 3. 配制水的矿化度不能高于 50 000mg/L 4. 见效较慢, 一般需几个月	1. 地层水的矿化度应小于 20 000mg/L 2. 注入水的质量要求较高 3. 渗透率变异系数最好高于 0.6
XC	1. 黄原胶浓度 0.08% 2. 交联剂乙酸铬浓度为 0.03%	1. 抗剪切能力强, 剪切后具有很好的强度恢复特性 2. 具有很好的吸附、滞留特性	1. 成本高 2. 凝胶脆性较大 3. 不适合温度超过 95℃ 的地层	1. 不适合超大剂量深部处理 2. 使用温度以 30~80℃ 为宜
PG	目数和膨胀倍数不同的颗粒	1. 颗粒大小和膨胀倍数根据需要可调 2. 地面交联, 避免了地下交联所受到的不利影响 3. 抗盐性、耐温性均优于凝胶	1. 一定程度上容易形成表面堵塞, 对施工工艺有一定的要求 2. 颗粒对渗透率大小有一定限制	1. 拥有配套的在线注入设备 2. 地层渗透率变异系数高于 0.7

2. 微生物类深部调剖剂 微生物深部调剖主要利用细菌在地层深部高渗层中的繁殖,生成粘性聚合物及微生物物质,对大孔道产生堵塞,达到改善注水剖面的目的。在深部调剖处理中,一般预先交替注入磷酸盐、盐水和糖类营养物质,以便在微生物生长之前把养料驱入地层深部^[11]。各国用于深部调剖的菌种接种物主要有以下几种类型:

(1)葡聚糖 β 球菌;(2)硫酸盐还原菌;(3)需氧和厌氧的充气污泥细菌;(4)生成表面活性物质,助表面活性物质的菌种;(5)生成生物聚合物的细菌如肠膜明串珠菌。

位于美国 Oklahoma 州 Osage 县北的 Burbank 区块于 1992 年 5 月进行了微生物深部调剖处理^[12],该区块注水井的井底压力 55.2MPa,井口平均温度 45℃左右,先分段塞注入前置液,麦芽糖(MD)、乙酸磷酸酯(EAP)和盐水,然后分阶段注入养料麦芽糖和有机磷酸盐酯。关井 2 周后,测吸水剖面发生了明显的变化,有效渗透率降低了约 33%。我国近年对微生物改善注水剖面也进行了一些研究和试验,大港油田采用微生物对港西四区的 3 口注水井进行了深部处理,利用微生物增长形成的纤维状堵塞物封堵大孔道,取得了较好的效果。

3. 沉淀型无机盐类深部调剖剂 沉淀类深部调剖剂调剖方法可分为单液法和双液法。单液法通常采用笼统注入,通过控制反应条件,采用缓释催化剂的作用来实现堵剂的延缓形成;双液法一般分段塞注入不同的化学剂,2 种成分地下混合后,形成无机沉淀,对高渗层产生机械堵塞。应用较多的主要有水玻璃氯化钙和表面活性剂—酒精类深部调剖剂等。

水玻璃氯化钙在俄罗斯研究和应用最多,具有价格低廉、原料来源广及施工性能良好的特点。一般要求水玻璃硅酸钠的模数 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 为 3.22 左右^[13]。在单液法注入中,要求地层水为高矿化度钙镁型,同时考虑到地层水中形成沉淀的有效成分钙镁离子不够,在配液中补充一定量的氢氧化钙,进入地层后,缓慢与地层水发生作用,生成硅酸钙沉淀。在双液法注入中,采用清水或油作隔离液,水玻璃和 10%~15%的氯化钙按 1:1 的比例依次注入,2 种成分地下混合后生成硅酸钙沉淀。

乙醇—表面活性剂法利用乙醇能显著降低盐的溶解度特性^[14],在地层中形成盐的沉淀,对高渗层产生堵塞。该处理方法与微生物、凝胶处理的显著优点在于其不受吸附和其它储层条件,如 pH 值、温度及地层水矿化度等因素的影响。

4. 粘土颗粒类深部调剖剂 粘土颗粒类深部调剖主要利用颗粒对大孔道的物理堵塞,来改善注水剖面。我国对颗粒类深部调剖剂的应用较多,有钠土类深部调剖剂、D-1 黄河粘土类、硅土胶泥类、膨润土类以及石灰乳复合类深部调剖剂等多种。在处理工艺上多采用双液法,即 5%~7%粘土加 0.1%左右的聚丙烯酰胺溶液。加入聚合物的目的在于,聚丙烯酰胺分子链段中的一COOH 等亲水基团与粘土颗粒表面的羟基发生相互作用,以产生絮凝堵塞,提高深部调剖效果。

二、凝胶类深部调剖剂的交联剂选择

分析用作深部调剖处理的聚合物,都具有相同的结构特点,即分子链段中含有大量的活性基团,一COOH 和一CONH₂。这些活性基团能与交联体系发生脱水缩合或配位反应形成具有复杂结构的交联聚合物。比较国内外在交联剂方面的研究结果,主要有 2 大类,即有机交联剂和无机多价金属离子交联剂。

1. 有机交联剂 有机交联剂主要与聚合物分子链段中的一CONH₂ 发生脱水缩合反应,要

求交联剂具有 2 个或 2 个以上的反应活化点。一般选择多官能团短链有机物作为交联剂,如酚醛树脂、脲醛树脂、蜜胺树脂、乙二醛以及丙二醛等。有机交联剂的交联时间主要受 pH 值、交联剂浓度和聚合物浓度等因素的影响。我国在这方面的研究较深入,提出了采用乌洛拖品替代甲醛,在高温下能缓慢释放出甲醛,以有效延迟交联反应。该体系主要存在 3 个问题:一是温度的限制,乌洛拖品的分解释放温度一般在 70℃ 以上;二是深部调剖过程中,苯酚在地层残余油中的溶解会影响交联反应;三是苯酚的毒性较大,不符合环保要求。Phillips 公司对此进行了深入的研究,提出了苯酚的替用品,如水杨酸、水杨酰胺、阿司匹林及对羟基苯甲酸甲酯等^[15]。

2. 无机多价金属离子交联剂 最早用作聚合物凝胶交联剂的是重铬酸钾的氧化还原体系,但过快的交联反应速度和较大的毒性限制了其在深部调剖中的应用。Conway 等发现有 22 种不同的多价金属离子可用作水溶性聚合物的交联剂^[16]。但延迟交联仍是限制这一体系应用的一个主要问题,国内外在延迟交联反应方面都做了大量工作,据文献报道,可通过以下几种方案来实现^[17]:

(1) 加入缓释催化剂。

(2) 控制聚合物在地层中的水解速度,延迟交联反应。

(3) 合成新的弱还原剂,通过与六价铬的缓慢氧化还原反应,释放出三价铬离子。

(4) 对多价金属离子,铬离子、铝离子和锆离子等进行络合处理。这些络合物,如乙酸铬、乳酸铬以及柠檬酸铝等在地层中能缓慢释放出具有反应活性的金属离子,参与凝胶化反应。

(5) 在聚合物的合成中,对—COOH 和—CONH₂ 进行保护,使之失去交联反应活性,在地层温度的作用下,聚合物能缓慢恢复反应活性。

这些延迟交联反应措施中的研究热点集中在多价金属离子螯合剂的研究和合成上。在螯合剂的选择上,对螯合剂的螯合能力有较高的要求,既能与多价金属离子形成有效螯合物,又能在地层条件下缓慢释放出多价金属离子。一般选择多元有机酸,如乙二酸、柠檬酸和乳酸作为螯合剂。

三、结束语

深部调驱技术作为一项先进的二次采油技术在高含水油田发挥了越来越重要的作用,各油田应根据各自油藏特点和流体特性,筛选合适的深部调驱体系和施工工艺。预交联凝胶技术(PG)是在其它深部调剖技术的应用基础上提出来的重要新技术,它克服了地下交联凝胶体系的许多缺点,将对恶劣地层条件下的高含水油田的稳油控水发挥重要作用。

参 考 文 献

- 1 Seright R S. Placement of Gels to Modify Injection Profiles. Paper SPE/DOE 17 332, 1988
- 2 Zaitoun A, Bertin H. Two-Phase Flow Property Modifications by Polymer Adsorption. SPE 39631, 1998-04
- 3 Seright R S. Improved Techniques for Fluid Diversion in Oil Recovery. US DOE Contract DE-AC22-92BC 14 880, 1993-10
- 4 Han Ming, Shi Lianghe. An Experimental Study on the Sol/Gel Phase Transition of Linear Polymer in the Presence of Crosslinkers. Chinese Journal of Polymer Science, 1996, Vol.14, No.1

(下转第 85 页)

2. 对粘度大于 $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的超稠油井,利用这一软件对地质数据及生产参数进行综合处理、精确计算,可优选出开采稠油的最佳泵型,提高施工有效率。

3. 普通稠油井及高含水井,通过螺杆泵优选软件的开发应用,可优选出排量相对较大、级数相对较小的泵型,以最大限度地提高螺杆泵检泵周期,降低能耗,节约成本。

参 考 文 献

- 1 万邦烈.单螺杆式水力机械.山东东营:石油大学出版社,1993:63~65
- 2 王早祥,张彦廷,李淑平.地面驱动单螺杆泵杆柱的组合设计.石油机械,1998,26(8):46~47

(收稿日期 1999-07-26)

(修改稿收到日期 1999-09-13)

〔编辑 姚晓喻〕

(上接第 55 页)

- 5 刘翔鹤等译.第九次改善石油采收率会议论文集.北京:石油工业出版社,1995-12:414~446
- 6 Mack J C, Smith J E. In-Depth Colloidal Dispersion Gels Improve Oil Recovery Efficiency. SPE/DOE 27 780,1994
- 7 TIORCO Inc. In-Depth Drive Fluid Diversion Using an Evaluation of Colloidal Dispersion Gels and New Bulk Gels: An Operational Case History In North Rainbow Ranch Unit. SPE 27 773,1994
- 8 Kolnes J, Stavland A. The Effect of Temperature on the Gelation Time of Xanthan/Chromium(Ⅲ) Systems. SPE 21 001, 1991-02
- 9 Avry M R. Use of Crosslinked Xanthan Gels in Actual Profile Modification Field Projects. SPE 14 114, 1986
- 10 李宇乡、刘玉章等.体膨型颗粒类堵水调剖技术研究.石油钻采工艺,1999,21(3):65~68
- 11 唐纳森 M C, 奇林加林 G V. 微生物提高石油采收率.北京:石油工业出版社,1995-04
- 12 刘翔鹤等译.第九次改善石油采收率会议论文集.北京:石油工业出版社,1995-12:621~633
- 13 任皓.油井堵水剂技术进展.钻井液和完井液,1993,10()
- 14 Seright R S, Liang J. SPE 26 991,1994
- 15 Moradhi-Araghi A. Application of Low-Toxicity Crosslinking Systems in Production of Thermally Stable gels. SPE/DOE 27 826, 1994-04
- 16 Conway M W. Chemical Model for the Rheological Behavior of Crosslinked Fluid Systems. JPT,1983-02
- 17 Kvanvik B A. An Evaluation of Stable Gel Systems for Deep Injector Treatments and High Temperature Producer Treatments. The 8th European IOR-Symposium,1995-05

(收稿日期 1999-05-13)

〔编辑 姚晓喻〕

Yuan in total and good economics.

Subject heading optimizing design casing program selection casing decrease cost

THE SERIAL TECHNOLOGY TO RAISE THE DRILLING SPEED IN SUDAN

by Cao Jiyuan, Xin Junhe, Chen Shudong, Yan Zhong, Li Guoshun

Abstract This paper introduces the drilling situation in Block I, II and N in Sudan from 1996 to 1998, and presents the current situation and certain successful experience. The drilling speed in Sudan is raised significantly by using the serial technology, with drilling cycle and completion cycle shorted by 38% and 35% respectively. The unit cost is reduced by 24.5% with good economics.

Subject heading Sudan drilling technical management drilling speed drilling cost

RESEARCH AND APPLICATION OF PROFILE CONTROL AND OIL DISPLACEMENT AGENT IN DEEP RESERVOIR

by Li Liangxiong, Bai Baojun, Li Yuxiang

Abstract As one of the important measures for tapping the residual oil potentials of thick layers, the technique of profile control and oil displacement in deep reservoir plays more and more important roles during the later water injection development stage of an oilfield. On the basis of investigating the relevant techniques, this paper analyzes the development and application status of the 4 kinds of profile control and oil displacement agents like gel, microorganism, precipitable inorganic salt and clay grain, indicates their applicable scope and characteristics, compares the advantages and disadvantages of the 4 common deep profile control agents like bulk weak gel (BG), colloidal dispersion gel (CDG), xanthan gum (XC) and precrosslinked gel grain (PG), and analyzes the screening method of crosslinked agent of gel type of profile control and oil displacement agent. This paper also analyzes the development potential and direction of the profile control and oil displacement agent used in deep reservoir.

Subject heading gel microorganism salt clay grain profile control oil displacement agent review

PROBLEMS CONCERNING THE PRODUCTIVITY CALCULATION OF HORIZONTAL WELL AND BRANCH HORIZONTAL WELL

by Dou Hong'en

Abstract By now, the scholars in China has put forward more than 10 formulas for calculating the productivity of horizontal well and branch horizontal well. All of them deduced and proved the validity of the formulas by use of different mathematics methods, and the formulas are very different due to the diverse hypothesis and boundary conditions. Thus, many incorrect conclusions have been observed. In order to let the reservoir engineers get the suitable models to carry through reservoir engineering calculation, this paper will clarify several problems and eliminate the chaos of formula application.

Subject heading horizontal well productivity forecast calculation

FIELD APPLICATION OF SIDETRACKING SLIM HOLE PRODUCTION TEST TECHNOLOGY

by Zhang Wenzheng, Shen Zhongxi, Jiang Zhijun, Zhou Zhengping

Abstract In the developed oilfields, the sidetracking slim hole technology can cause the low efficient wells or even the dead wells come into life. The economic benefits are obvious and it possesses higher study value and brighter popularizing prospect. Because the diameter of the slim hole is smaller than that of the conventional one, the downhole tools and technologies for completion and production should be improved so