

新型调剖堵水用复合交联剂研究

王忠辉

(大庆油田有限责任公司第三采油厂,大庆 163318)

摘要 复合交联剂由高价有机金属盐、碳酸衍生物及造纸废液中低价有机金属盐按一定比例复合而成。该复合交联剂具有交联时间可调、交联强度可控的特点。重复实验数据表明,高价金属盐与碳酸衍生物或低价有机金属盐单独作用时交联性能较差,三种物质按一定比例复合使用时聚合物(如水解聚丙烯酰胺)凝胶时间可调(1~60 h)、凝胶强度可控[(5~50) × 10⁴ mPa·s]。表现出突出的延缓凝胶作用效果,便于现场施工过程控制和提高成功率。机理分析认为,诱导作用是复合交联剂起延缓交联作用的关键。

关键词 复合交联剂 高价有机金属盐 碳酸衍生物 造纸废液 调剖堵水剂

中图分类号 TE357.4; **文献标志码** B

近几年,国内各油田每年都大规模开展一系列油气增产措施,其中注水井调剖和油井堵水技术占了一定的比例,堵水调剖技术得到越来越多的应用^[1,2]。堵水调剖剂中主剂主要选用一定分子量和水解度的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),交联剂则常用有机和无机两种,现场施工过程中要求堵水调剖剂必须满足以下几个条件:(1)堵剂在地面未全部注入地层之前不能形成冻胶;(2)堵剂全部泵完后,用清水将管柱中的堵剂全部替挤到地层后堵剂才逐渐形成冻胶;(3)堵剂成胶后具有较高的凝胶强度。针对大庆油田,处理近井地带过程中要求堵水调剖剂具有成胶时间可调(10~30 h)、凝胶强度高[(5~15) × 10⁴ mPa·s]等特点。因此,需要使用一种延缓型交联剂,它能使堵剂延缓交联,且成胶后凝胶强度较高。在室内条件下,合成出了具备以上特点和性能要求的延缓型交联剂复合交联剂。

1 实验药品仪器及实验内容

1.1 药品及仪器

药品:高价有机金属盐、碳酸衍生物、低价有机金属盐、水解聚丙烯酰胺(HPAM, $M_w = 1\ 200$ 万, $DH = 22\%$),均为工业品。

仪器:RV—2 旋转黏度计、高速搅拌器、电子控温水浴锅。

1.2 复合交联剂的合成原理与评价方法

1.2.1 复合交联剂的合成原理

复合交联剂由高价有机金属盐、碳酸衍生物和低价有机金属盐组成。在加热条件下,碳酸衍生物及低价有机金属盐均可将高价有机金属盐中的高价金属离子还原为相应的低价态。

1.2.2 复合交联剂交联剂的评价方法

将一定量的复合交联剂加入到100 mL主剂中,搅拌均匀后倒入贴有标签的比色管中。将比色管置于恒温水浴锅(恒定温度为井底温度)中养护,观察其是否成胶。如果成胶,记录其成胶时间,并测定凝胶体的凝胶强度和表观黏度。

成胶时间的测定及评判标准:从堵剂放入水浴锅中养护开始记时,到完全失去流动性为止所需要的时间即为成胶时间。油田常规堵水调剖施工过

2011年3月7日收到

作者简介:王忠辉(1977—),男,大庆石油学院石油工程系硕士。
大庆采油三厂工程技术大队生产办副主任,工程师。E-mail:
fanzhenzhong@163.com。

程中,一般要求成胶时间不短于 15 h。因此,成胶时间在 15 ~48 h 可调的交联剂即能满足现场需要。

1.2.3 表观黏度的测定

凝胶的表观黏度用 RV—2 型旋转黏度计测定,测定温度为 45℃,剪切速率为 5.4 s⁻¹,以表观黏度的大小表示凝胶强度的高低。

1.2.4 凝胶强度的测定

用落球法测定,选用直径为 1.0 cm,长度 20.0 cm 的比色管,倒入 10.0 cm 高的胶液在一定温度的恒温水浴中养护成胶后,以直径为 8 mm 的钢球放置在凝胶表面,通过钢球在凝胶体中所处的位置表示其凝胶强度的高低。

2 实验过程及结果分析

在不改变调剖堵水剂主剂的条件下,分别以三种不同的交联剂(高价有机金属盐-碳酸衍生物、高价有机金属盐-低价有机金属盐及高价有机金属盐-碳酸衍生物-低价有机金属盐)进行比较成胶情况。

2.1 高价有机金属盐/低价有机金属盐氧化还原体系为交联剂时的成胶情况

在主剂和高价有机金属盐的加量不变,只改变低价有机金属盐的加量的条件下配制堵剂并在井温下养护,观察其成胶情况。其实验结果数据如表

1 所示。

表 1 高价有机金属盐/低价有机金属盐交联性能实验 (T = 45℃)

低价有机金属盐加量/%	成胶时间	凝胶强度	表观黏度 (mPa·s)
0.1	48 h 不成胶	底部	未测
0.3	48 h 不成胶	底部	未测
0.5	48 h 不成胶	底部	未测
0.6	48 h 不成胶	底部	未测
0.7	48 h 不成胶	底部	未测
0.8	48 h 不成胶	底部	未测
0.9	3 h 成胶	顶部	76 384
1.0	1 h 成胶	顶部	78 836
1.2	0.5 成胶	顶部	101 128
1.5	快速成胶	顶部	106 234

* 堵剂其它成份:1.0% HPAM,0.3% 高价有机金属盐。

从表 1 可看出:单独以低价有机金属盐为还原剂时,加量较小时堵剂 48 h 内不成胶;加量超过某一范围时堵剂 48 h 内成胶。存在成胶速度过快,无法满足现场要求,不宜作堵剂交联剂。

2.2 高价有机金属盐/碳酸衍生物氧化还原体系为交联剂时的成胶情况

在 45℃ 条件下,只改变碳酸衍生物加量的条件下配制堵剂并在井温下养护,观察其成胶情况;进一步做了固定碳酸衍生物加量,改变高价有机金属盐加量对堵剂交联性能的影响实验。实验结果如表 2 所示。

表 2 高价有机金属盐/碳酸衍生物交联性能实验表

碳酸衍生物加量对交联性能影响实验表 (1.0% HPAM,0.3% 高价有机金属盐)				高价有机金属盐加量对交联性能影响实验表 (1.0% HPAM,0.3% 碳酸衍生物)			
碳酸衍生物加量/%	成胶时间	凝胶强度	表观黏度 / (mPa·s)	高价有机金属盐加量/%	成胶时间	凝胶强度	表观黏度 / (mPa·s)
0.1	48 h 不成胶	底部	未测	0.2	48 h 不成胶	底部	未测
0.3	48 h 不成胶	底部	未测	0.4	48 h 不成胶	底部	未测
0.5	48 h 不成胶	底部	未测	0.6	48 h 不成胶	底部	未测
0.7	48 h 不成胶	底部	未测	0.8	48 h 不成胶	底部	未测
0.9	48 h 不成胶	底部	未测	1.0	48 h 不成胶	底部	未测
1.2	48 h 不成胶	底部	未测	1.2	48 h 不成胶	底部	未测
1.4	48 h 不成胶	底部	未测	1.5	40 h 成胶	顶部	87 622
1.6	48 h 不成胶	底部	未测	2.0	25 h 成胶	顶部	10 426

从表 2 可看出:固定高价有机金属盐加量为 0.3%,单独用碳酸衍生物作为还原剂时,随着碳酸衍生物加量的增大,堵剂很难成胶。

也可看出,单独用碳酸衍生物作为还原剂时,只有当高价有机金属盐浓度 1.5% 时才开始成胶。反映出碳酸衍生物和高价有机金属盐反应的速度较为缓慢且反应条件较为苛刻。一般要求高价有机金属盐加量在 0.5% 左右,加量超过 1.0% 时,其综合成本已大大增加,现场很难推广使用。

综合表 2 的实验结果可看出,高价有机金属盐/碳酸衍生物氧化还原体系用作交联剂时成胶较困难,不能满足现场要求,故高价有机金属盐/碳酸衍生物不宜用作堵水调剖的交联剂。

2.3 高价有机金属盐/低价有机金属盐/碳酸衍生物氧化还原体系(复合交联剂)为交联剂时的成胶情况

固定主剂和高价有机金属盐的加量,只改变低价有机金属盐和碳酸衍生物的加量,且低价有机金属盐和碳酸衍生物的加量均在其单独使用时不成胶的加量范围内变化。按 1.2.2 节配制堵液后在水浴锅中养护,观察其成胶情况。其实验结果如表 3 所示。

表 3 高价有机金属盐/低价有机金属盐/碳酸衍生物体系交联性能实验($T=45^{\circ}\text{C}$)

碳酸衍生物 加量/%	低价有机金属 盐加量/%	成胶时间	表观黏度 /($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
0.1	0.5	48 h 不成胶	未测
0.2	0.5	18 h 成胶	108 433
0.3	0.5	13 h 成胶	113 626
0.1	0.6	48 h 不成胶	102 248
0.2	0.6	16 h 成胶	105 760
0.3	0.6	12 h 成胶	118 915
0.1	0.7	35 h 成胶	103 364
0.2	0.7	11 h 成胶	107 734
0.3	0.7	7 h 成胶	117 206
0.1	0.8	19 h 成胶	105 529
0.2	0.8	8 h 成胶	109 723
0.3	0.8	5 h 成胶	123 247

* 堵剂其它成份:1.0% HPAM,0.3% 高价有机金属盐。

由表 3 可看出:高价有机金属盐/低价有机金属盐及高价有机金属盐/碳酸衍生物两体系复合使用后,在二者单独使用不成胶的加量范围内开始成胶,且成胶时间可调(10~48 h),凝胶强度和表观粘度均满足现场要求。由此可看出,复合交联剂是一种延缓型交联剂,具有现场推广和应用价值。

2.4 结果讨论与分析

对比表 1~表 3 可看出:高价有机金属盐/低价有机金属盐及高价有机金属盐/碳酸衍生物两体系单独使用时都不能用作堵水调剖的交联剂;当两体系复合使用时则表现出良好的延缓交联作用,是一种较为理想的延缓型交联剂。

碳酸衍生物和高价有机金属盐氧化还原反应在通常情况下不发生或进行极慢,但低价有机金属盐与高价有机金属盐的反应进行得较为迅速。反之,碳酸衍生物和低价有机金属盐复合使用时,低价有机金属盐与高价有机金属盐反应进行时会促使碳酸衍生物和高价有机金属盐反应的发生。低价有机金属盐和高价有机金属盐的反应属于诱导反应,而碳酸衍生物和高价有机金属盐的反应则属受诱反应^[3]。高价有机金属盐被低价有机金属盐还原时产生了一系列金属元素的不稳定的离子,它们均能氧化碳酸衍生物,因而出现了诱导作用。

分析认为:正是由于诱导作用的存在,复合交联剂才具有了延缓交联效果。

参 考 文 献

1 戴彩丽,王业飞,赵福麟. 缓交联铬冻胶体系影响因素分析. 石油大学学报(自然科学版),2002;26(6):56—58
2 张代森. 丙烯酰胺地层聚合交联冻胶堵调剂研究及应用. 油田化学,2002;19(4):337—339
3 李龙泉,林长山,米玉瑞,等:定量化学分析. 北京:中国科学技术大学出版社,1997:182—185

(下转第 3800 页)

参 考 文 献

1 杨筱衡,张国忠. 输油管道设计与管理. 东营:石油大学出版社,1996

2 阿卡帕金·B M. 原油和油品管道的热力与水力计算. 罗塘湖,译. 北京:石油工业出版社,1986

3 罗塘湖. 含蜡原油流变特性及其管道输送. 北京:石油工业出版社,1991: 93—95

4 李长俊,骆建武,陈玉宝. 埋地热油管道启输热力数值模拟. 油气储运, 2002; 21(12): 16—19

5 邢晓凯,张国忠. 埋地热油管道正常运行温度场的确定. 油气储运, 1999; 18(12): 28—30

6 崔秀国. 张劲军. 埋地热含蜡原油管道的非稳态传热问题. 中国工程科学,2003;5(7): 77—82

Numerical Simulation of the Course of Temperature Drop in the Hot Oil Pipeline

YANG Jing¹, ZHAO Xing-min¹, LU Jing², LUAN Yi-xiu³

(Northeast Petroleum University¹, Daqing 163318, P. R. China;

The No. 3 Oil Operation Zone of The No. 8 Oil Production Branch², Daqing 163514, P. R. China;

Bohai Drilling Engineering Company Logging Branch³, Tianjin 300280, P. R. China)

[Abstract] Heat oil pipeline cooling process of temperature is the most common in the pipeline, the temperature drop rule determine the safety time of stop transport, start method and stop arrangement that has the extremely important significance. Based on the heat transport, the process of heat oil pipeline after the temperature drop and its influencing factors is analyzed. And calculated the process with ANSYS software, separately the different initial mild under the condition of different diameters stopping transportation temperature drop for practical engineering design, providing some reference is calculated.

[Key words] hot oil pipeline the course of temperature drop numerical simulation

(上接第 3796 页)

Research of Compound Cross-linking Chemical for New Profile and Water Shutoff

WANG Zhong-hui

(No. 3 Oil Production Company of Daqing Oilfield Company Ltd, Daqing 163318, P. R. China)

[Abstract] Compound cross-linking chemical is compounded by premium priced organic metal salts, derivatives of carbon acid, and low-cost organic metal salts in paper waste liquid in a certain percentage. The compound cross-linking chemical has two characteristics, one is that you can regulate the time of cross-linking, the other is you can regulate the strength of cross-linking. Repeated experimental data shows that it has a poor performance of cross-linking when premium priced organic metal salts and derivatives of carbon acid or low-cost organic metal salts react. Separately, the cross-linking time(1 ~ 60 h) and cross-linking strength[(5 ~ 50) × 10⁴ mPa · s] of polymer(for example hydro polyacrylamide) can be regulated when the three materials used by a certain percentage. And it shows outstanding effect of slacking cross-linking. It is easy to control in field construction and the success rate can be increased. Mechanism analysis that inducing effect is the key of delay the gelation of cross-linking chemical.

[Key words] compound crosslinking premium priced organic metal salts paper waste liquid chemical for Profile and water shutoff