

抗剪切耐盐无机铝凝胶深部调剖剂研究

王 苹^{1,2},戴彩丽¹,由 庆³,赵 光¹,孟凡宾⁴,袁小华⁴

(1.中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,山东 青岛 266580; 2.中国石化胜利油田分公司
滨南采油厂,山东 滨州 256600; 3.北京大学 石油天然气研究中心,北京 100871;
4.中国石油新疆油田分公司 陆梁油田作业区,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:针对有机凝胶抗剪切性和耐盐性差的问题,采用无水氯化铝与活化剂尿素制备了一种抗剪切、耐盐的无机铝凝胶深部调剖剂。室内实验考察了质量浓度、温度、矿化度对铝凝胶胶凝时间的影响,并采用物理模拟实验从注入性能、封堵性能和耐冲刷性能3个方面对无机铝凝胶的应用性能进行了评价。研究表明:无机铝凝胶的胶凝时间为16~824 h,且可调,温度对无机铝凝胶的胶凝时间的影响较大,当温度小于80℃时,无机铝凝胶的热稳定性较好;矿化度(包括Na⁺,Mg²⁺和Ca²⁺)及剪切时间对无机铝凝胶的胶凝时间的影响较小,具有较高的耐盐、抗剪切能力;物理模拟实验结果表明,无机铝凝胶具有较好的注入性能、封堵性能和耐冲刷性能,封堵率在98%以上,能够满足80℃以下油藏深部调堵的需要。

关键词:无机铝凝胶 耐盐 抗剪切 无水氯化铝 尿素 深部调剖

中图分类号: TE341

文献标识码: A

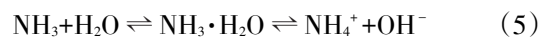
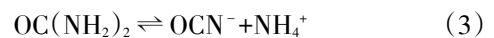
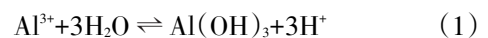
文章编号: 1009-9603(2013)06-0100-04

油井出水是油田注水开发过程中普遍存在的问题。堵水调剖一直是改善注水油田开发效果,实现油藏稳产的有效手段^[1-3]。但油田进入高含水或特高含水开采期后,水驱问题越来越复杂。目前广泛应用交联聚合物弱凝胶进行深部调剖以改善水驱开发效果。但是影响交联聚合物弱凝胶性能的因素较多^[4-6],高分子聚丙烯酰胺不耐剪切,容易降解,且多不抗盐,一般不适宜矿化度超过10×10⁴ mg/L时地层的深部调剖作业^[7]。为此,研究了一种以尿素作为活化剂、无水氯化铝为主剂、胶凝时间较长的无机凝胶深部调剖剂。由于尿素和氯化铝不会降解,并且都是小分子无机物^[8],不会像聚合物一样被剪切成小分子链,抗剪切性能良好;而且在水中溶解后的粘度小于2 mPa·s,因此注入性能良好;尿素和氯化铝不与Na⁺,Mg²⁺和Ca²⁺等常见无机盐离子反应,生成物也不会无机盐里溶解,因此铝凝胶的耐盐性能良好。

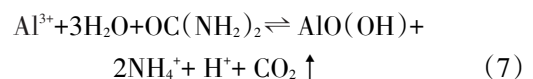
1 胶凝反应机理

Al³⁺在含尿素溶液中发生水解反应,主要反应

方程式^[9]包括



由反应方程式(1)一式(6)得到总的反应方程式为



由反应方程式(1)一式(7)可知,反应方程式(1)中的Al³⁺在水中水解生成Al(OH)₃,Al(OH)₃通过反应方程式(2)形成铝凝胶。由于Al³⁺在水中不完全水解,需要添加促进其水解的物质。加入尿素之后,尿素电离出的OCN⁻可与H⁺反应,减小反应方程式(1)中生成物H⁺的质量浓度;同时电离出的OCN⁻与H⁺反应生成的NH₃也可与H⁺反应,从而促进Al³⁺的水解。当Al³⁺水解形成大量的氢氧化铝时,就可以形成有足够强度的铝凝胶。

收稿日期:2013-08-28。

作者简介:王苹,女,硕士,从事油田化学方面的研究。联系电话:13145439953,E-mail:wp102517@163.com。

基金项目:国家自然科学基金“铝冻胶分散体的制备、表征及其在多孔介质中的运移规律的研究”(51174221),山东省杰出青年基金“提高采收率与采油化学”(JQ201013)。

2 实验准备及实验方法

实验仪器包括平流泵、精密电子天平、电热恒温水浴锅、安瓿瓶、直径和长度分别为2.5和20 cm的填砂管及精密压力表等。实验药品包括尿素(分析纯)、无水氯化铝(分析纯)、矿化度为400 mg/L的模拟水和30~80目的石英砂。

胶凝时间的测定方法 采用试管倒置法测定无机铝凝胶的胶凝时间,即体系从混合到液面倾斜而不动的时间作为体系的胶凝时间^[10]。

注入性能的测定方法 借助单管实验模型(图1),用注入压力的变化表征调剖剂的注入性能,向岩心中注入不同孔隙体积倍数的铝凝胶成胶液,直至压力稳定。

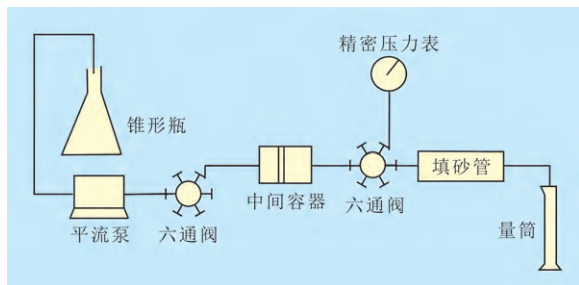


图1 单管实验模型

封堵性能的测定方法 用封堵率表征堵剂的封堵性能,实验采用单管实验模型(图1)进行测定,将成胶液注入填砂管,放入80℃恒温水浴锅中达到胶凝时间,测定封堵后的水测渗透率,其计算式为

$$E = \frac{K_{w0} - K_{w1}}{K_{w0}} \times 100\% \quad (8)$$

式中: E 为封堵率,%; K_{w0} 为初始水测渗透率, μm^2 ; K_{w1} 为胶凝后水测渗透率, μm^2 。

耐冲刷性能的测定方法 采用单管实验模型(图1)测定,实验测定步骤为:①填制填砂管,并计算渗透率;②注入0.3倍孔隙体积的铝凝胶体系,放入80℃恒温水浴锅中达到胶凝时间;③转水驱,观察压力随水驱孔隙体积倍数的变化趋势。

3 实验结果与讨论

3.1 胶凝规律

3.1.1 胶凝时间的影响因素

尿素和氯化铝质量分数 配制不同质量分数的尿素和氯化铝溶液,放入安瓿瓶中并密封,于80℃恒温水浴中观察胶凝现象,将测得的胶凝时间

绘制成等值图(图2)。由图2可知,尿素—氯化铝凝胶的胶凝时间为16~824 h,且可调,胶凝时间随尿素质量分数的增大而缩短,随氯化铝质量分数的增大而延长^[11]。尿素质量分数对胶凝时间产生影响的原因是:根据质量作用定律,在一定温度下,活化分子占反应物分子总数的比例是一定的,增加尿素质量分数时,单位体积内的活化分子数也相应增大;活化分子总数增大,有效碰撞次数增多,因此化学反应速率加快,胶凝时间变短^[7]。氯化铝质量分数对胶凝时间产生影响的原因是:随着氯化铝质量分数的增大, Al^{3+} 的水解速率加快,生成铝凝胶的速率加快,但同时生成 H^+ 的速率也加快,使得体系的酸性增强,反而会减缓总反应速率,从而使胶凝时间延长。考虑到经济成本及现场施工的需要,氯化铝的质量分数为2%~6%;尿素的质量分数为4%~6%。

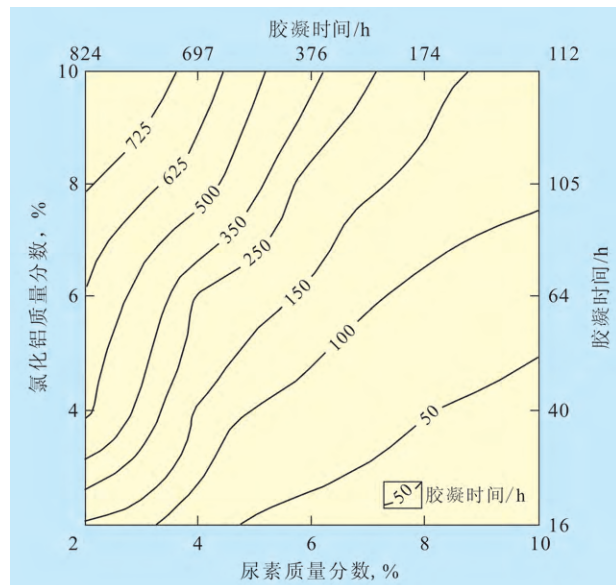


图2 尿素—氯化铝胶凝时间等值分布

温度 由实验结果可知,当温度为50℃时胶凝缓慢,长时间不胶凝,分析其原因是:① Al^{3+} 本身的水解度较低且为吸热反应,当温度较低时,不利于 Al^{3+} 水解;②尿素的电离、 OCN^- 与 H^+ 的反应均为吸热反应,当温度较低时,正反应速率和逆反应速率均很小,但正反应速率小于逆反应速率,因此消耗的 H^+ 较少,促进 Al^{3+} 水解的能力有限。当温度为60,70,80和90℃时,铝凝胶的胶凝时间分别为720,387,121和20 h,随着温度的升高铝凝胶的胶凝时间减少,其原因是:① Al^{3+} 水解为吸热反应,温度升高时,正反应速率和逆反应速率均增大,但是正反应速率相对于逆反应速率提高得多,有利于它的水解;②对于吸热反应来说,升温时,正反应速率相对于逆反应速率提高得更多^[12],因此尿素的电离度增

大,电离出的 OCN^- 增多,消耗 H^+ 的速度加快,促进 Al^{3+} 的水解速度;③ OCN^- 与 H^+ 反应生成 NH_3 的速率加快, NH_3 溶于水消耗 H^+ 的速度加快,也促进 Al^{3+} 的水解速度。当温度大于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,这3个反应中正反应速率远大于逆反应速率,均加快 Al^{3+} 水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的速度,同时转化为铝凝胶的速度也增大,胶凝时间变短。

矿化度 用不同质量浓度的氯化钠、氯化钙和氯化镁盐水配制铝凝胶溶液,观察铝凝胶在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中的胶凝情况,其中氯化钙和氯化镁的质量浓度均小于 $10\ 000\ \text{mg/L}$ 。由实验结果(表1)可知,铝凝胶的胶凝时间随着矿化度的增大而减少,但对胶凝时间影响不大。这是由于氯化钠、氯化钙和氯化镁均为易溶强电解质,当尿素溶液中加入易溶强电解质时会产生盐效应^[7],尿素的电离度略微增大,反应

速度也相应增大,导致铝凝胶的胶凝时间略微缩短,说明铝凝胶具有较好的耐盐性。

表1 溶液矿化度对铝凝胶胶凝时间的影响 h

无机盐	质 量 浓 度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						
	0	2 000	5 000	8 000	10 000	20 000	100 000
NaCl	136	134	130	127	125	120	112
CaCl ₂	136	127	123	120	115		
MgCl ₂	136	125	120	116	112		

3.1.2 凝胶的热稳定性

将胶凝后的铝凝胶密封,放在不同温度下观察其热稳定性。由实验结果(表2)可以看出,当温度大于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,恒温放置一定时间后,铝凝胶均出现不同的脱水现象。因此,该体系适用于温度低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 油藏的深部调剖。

表2 凝胶体系的稳定性能

温度/ $^\circ\text{C}$	时 间 / d				
	1	10	15	20	30
80	稳定凝胶	稳定凝胶	微量脱水凝胶	微量脱水凝胶	极少量脱水凝胶
90	稳定凝胶	极少量脱水凝胶	少量脱水凝胶	中等脱水凝胶	中等脱水凝胶
100	微量脱水凝胶	少量脱水凝胶	中等脱水凝胶	大量脱水凝胶	大量脱水凝胶
110	少量脱水凝胶	大量脱水凝胶	大量脱水凝胶	大量脱水凝胶	大量脱水凝胶

3.1.3 剪切对凝胶性能的影响

在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $170\ \text{s}^{-1}$ 的条件下,将铝凝胶成胶液分别剪切10,20,30,40,50和60 min,放置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴中,观察铝凝胶的胶凝情况。由实验结果可以看出,剪切前后成胶液的粘度均为 $1.60\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,胶凝时间未见变化,凝胶在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下放置30 d稳定性较好,说明剪切对凝胶的成胶性能没有影响,具有较高的耐剪切性能。

3.2 应用性能

注入性能 岩心初始渗透率为 $1.11\ \mu\text{m}^2$ 。由实验结果(图3)可知,随着铝凝胶成胶液注入量的

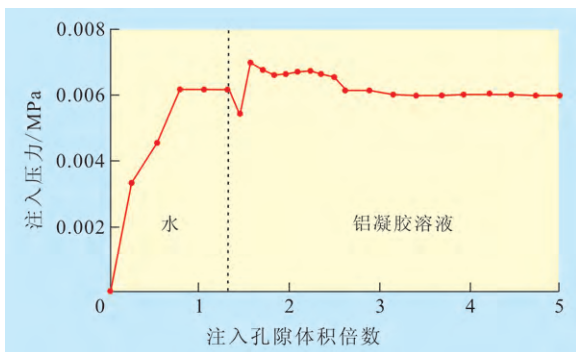


图3 注入不同孔隙体积倍数时的压力变化

增加,注入压力平缓增大,与水驱的注入压力相比,略有升高,但变化不大,说明铝凝胶体系具有良好的注入性能,能够进入地层深部。

封堵性能 由测定结果(图4)可以看出,当渗透率小于 $4.5\ \mu\text{m}^2$ 时,铝凝胶均能对岩心形成有效封堵,封堵率在98%以上。

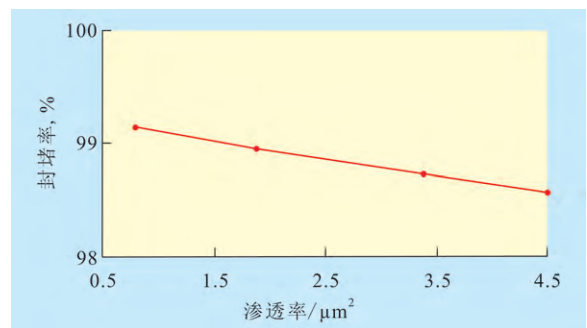


图4 渗透率对封堵率的影响

耐冲刷性能 岩心初始渗透率为 $3.4\ \mu\text{m}^2$ 。由实验结果(图5)可知,铝凝胶在水驱10个孔隙体积倍数之后,仍保持较高的压力,最终水驱压力稳定在 $0.143\ \text{MPa}$ 左右,封堵率在98.73%左右,说明铝凝胶能够有效地封堵地层,具有较好的耐冲刷性能。

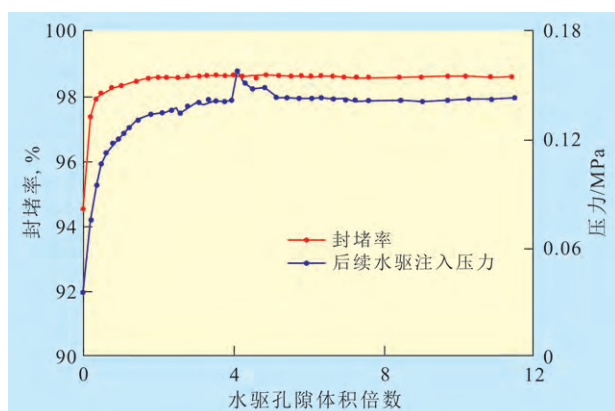


图5 压力和封堵率随注入孔隙体积倍数的变化

4 结论

研究了以氯化铝和尿素组成的无机铝凝胶体系,该体系具有较好的抗剪切性能和较强的耐盐性,能够满足较高矿化度地层对深部调剖的要求。

铝凝胶体系在温度小于80℃油藏条件下具有较好的热稳定性,适用于温度为60~80℃油藏的深部调剖。物理模拟实验表明,铝凝胶具有良好的注入性能,较高的封堵能力,封堵率达到98%以上,具有较强的耐冲刷性能。

参考文献:

- [1] 韩大匡.深度开发高含水油田提高采收率问题的探讨[J].石油勘探与开发,1995,22(5):47-55.
- [2] 赵光,戴彩丽,程明明,等.石南21井区低渗透油藏弱冻胶深部调剖技术的研究[J].石油与天然气化工,2011,40(6):594-597.
- [3] 由庆,赵福麟,王业飞,等.油井深部堵水技术的研究与应用[J].钻采工艺,2007,30(2):85-87.
- [4] 王代流,肖建洪.交联聚合物微球深部调驱技术及其应用[J].油气地质与采收率,2008,15(2):86-87.
- [5] 张建华.聚合物凝胶体系在孔隙介质中交联及运移封堵性能研究[J].油气地质与采收率,2012,19(2):54-56,63.
- [6] 戴涛,朱维耀,王小峰,等.炮眼剪切对注入聚合物溶液粘度影响的数学模型[J].油气地质与采收率,2012,19(2):29-32,36.
- [7] 熊春明,唐孝芬.国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J].石油勘探与开发,2007,34(1):83-88.
- [8] 梁树权.尿素是有机物么?[J].化学通报,1994,57(3):45-47.
- [9] Busolo M A, Mogollón J L. Permeability modifications by in-situ cations hydrolysis[R]. SPE 64990, 2001.
- [10] 曲萍萍.水溶性硅酸盐堵剂的性质研究[D].东营:中国石油大学(华东),2007.
- [11] 司学芝.无机化学[M].郑州:郑州大学出版社,2006:52.
- [12] 周莹.无机化学[M].长沙:中南大学出版社,2005:53-58.

编辑 刘北羿

(上接第99页)

过分层注水和封堵高含水层,减缓层间矛盾;通过储层改造、分层注水、单层开采,提高砂体边部和非主力层储量的动用程度。

参考文献:

- [1] 刘魁元.渤南洼陷沙三段浊积水道砂岩油藏相控储层预测[J].中国石油大学学报:自然科学版,2008,32(1):24-28.
- [2] 许金慧,史桂生,彭海军.渤南义11井区浊流储层特征[J].断块油气田,2004,11(6):28-30.
- [3] 刘瑞娟,王永诗,张博,等.渤南洼陷浊积砂体岩石学特征及其对储层物性的影响——以沙三段0—9砂组为例[J].油气地质与采收率,2011,18(6):32-36,41.
- [4] 郭康良.流动单元研究在渤南油田开发中的应用[J].石油天然气学报(江汉石油学院学报),2006,28(2):45-47.
- [5] 唐晓红.埕岛油田中高含水期综合调整对策研究[J].油气地质与采收率,2011,18(6):90-93.
- [6] 刘传鹏,陈元,王宏宇,等.高含水期油田提高采收率方法[J].油气地质与采收率,2001,8(5):63-65.
- [7] 方伟,张居和,冯子辉,等.水驱不同注采位置油藏特征——以萨尔图油田北二西区块油藏为例[J].油气地质与采收率,

2012,19(5):100-103.

- [8] 郑舰,李顺明,康波,等.温米油田轻质油藏高含水期剩余油分布与技术对策[J].油气地质与采收率,2012,19(5):104-107.
- [9] 赵春森,吕建荣,杨大刚.大庆油田葡北二断块南部周期注水应用方法研究[J].油气地质与采收率,2008,15(6):76-79.
- [10] 任允鹏,李秀生,吴晓东.埕岛油田馆陶组提液时机及技术界限研究——以埕北11井区为例[J].油气地质与采收率,2009,16(2):91-93.
- [11] 杨晓培.二次聚合物驱后剩余油分布及挖潜措施——以河南油区下二门油田H2II油组为例[J].油气地质与采收率,2011,18(4):61-64.
- [12] 宋正江.大庆油区头台油田扶余油层小排距注水中后期综合调整方法[J].油气地质与采收率,2011,18(1):85-88.
- [13] 崔传智,姜华,段杰宏,等.基于层间均衡驱替的分层注水井层间合理配注方法[J].油气地质与采收率,2012,19(5):94-96.
- [14] 李宗田,李凤霞,黄志文.水力压裂在油气田勘探开发中的关键作用[J].油气地质与采收率,2010,17(5):76-79.
- [15] 刘艳艳,刘大伟,刘永良,等.水力压裂技术研究现状及发展趋势[J].钻井液与完井液,2011,28(3):75-78.

编辑 刘北羿

Gao Baoguo, School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao City, Shandong Province, 266580, China

Wang Ping, Dai Caili, You Qing et al. Experimental study on shearing and salt tolerant deep profile control agents composed of inorganic aluminum gel. *PGRE*, 2013, 20(6): 100–103

Abstract: Aiming at the problem of poor shear performance and salt tolerance of organogel, the deep anti-shearing and salt tolerant profile control agent is composed using anhydrous aluminum chloride and urea. The gelling behavior of the deep profile control agents is studied in this paper. The effects of concentration, temperature, and salinity on the gelling law are investigated. The application performances of the profile control agents, including the injectivity, plugging ability, and flushing resistance are evaluated. The results show that both the concentration and the temperature have great influence on the gelation time, and the gelation time can be adjusted from 16 to 824 h by adjusting the concentration of anhydrous aluminum chloride and urea. The inorganic salts including Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} have little effect on the gelation time. The salt tolerance, anti-shearing injectivity, plugging ability and flushing resistance of the gel system are very good, and the temperature limit is high as 80 °C.

Key words: inorganic aluminum gel; salt tolerance; shearing resistance; anhydrous aluminum chloride; urea; deep profile adjustment

Wang Ping, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao City, Shandong Province, 266580, China

Wu Wenming, Qin Fei, Ouyang dong et al. Study on water plugging technology in fractured-cavity carbonate reservoirs, Tahe oilfield. *PGRE*, 2013, 20(6): 104–107

Abstract: Fractured-cavity carbonate reservoirs in Tahe oilfield have a serious heterogeneity, with numerous fissure, hole and cave. The bottom water is easy to breakthrough from high angle fracture, and it's difficult to make water control for producing wells, so, the water plugging becomes important to oil production stabilization and water cut control. There is a significant progress of water plugging technology in fractured-cavity carbonate reservoirs in Tahe oilfield. The factors weight method for selecting well water plugging and five basic factors comprehensive analysis for plugging wells are formed. Three kinds of suitable plugging agents for fractured-cavity carbonate reservoirs are researched and developed. First, the soluble silicate, with good heat resistance and salt tolerance, is appropriate for well with small leakage and seam-hole reservoir. Second, the solidified grain, which has density selectivity and high strength, good heat resistance and salt tolerance as well, is suitable for fractured-cavity wells. Third, the organic-inorganic compound gel, with water-oil selectivity, is fit for fractured wells, horizontal wells and sidetracking wells. Based on plugging agent, the supporting water plugging technologies are formed and applied with good performance, including density selectivity, multistage slug holder plug and control pressure acidification.

Key words: carbonate reservoir; fracture-vuggy reservoirs; water plugging technology; plugging agent; supporting water plugging technology; Tahe oilfield

Wu Wenming, Research Institute of Engineering Technology, Northwest Branch of SINOPEC, Urumqi, Xinjiang, 830011, China

Liu Gang, Liu Pengtao, Han Jinliang et al. High frequency vibration signal acquisition system used for sanding monitoring in oil well. *PGRE*, 2013, 20(6): 108–110

Abstract: Moderate sand yielding technology can exploit crude oil with low cost and high efficiency, and improve the well productivity effectively. This technology needs to control sand concentration of the produced fluid in a certain range, which requires real-time monitoring wells sand conditions. In order to study the method of real-time monitoring of the sand signal, the laboratory has developed a system of high frequency vibration signal used for monitoring the signal of sand. Through the time-frequency analysis of vibration signals of different sizes of sand hitting on the pipe wall in the laboratory simulation of sand production, the frequency range of the characteristic frequency of vibration signals reflecting the information of sand is screened out between 10–12 kHz, which proves the feasibility of the pipeline high-frequency vibration signal monitoring system. It has an important guiding significance for further study on sanding monitoring.

Key words: sanding; real-time monitoring; high-frequency vibration signal; time-frequency analysis; sanding yielding

Liu Gang, College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao City, Shandong Province, 266580, China