

天然高分子用于油田堵水调剖的研究进展

潘 虹,程 发^{*},魏玉萍
(天津大学理学院化学系,天津 300072)

摘要:从改性天然高分子材料出发,对各类天然高分子材料,如淀粉、纤维素、壳聚糖、硬葡聚糖、瓜胶、黄胞胶等作为油田堵水调剖剂的研究进展作了综述,并对天然高分子材料作为堵剂存在的问题及发展趋势进行了阐述。

关键词:天然高分子; 调剖; 堵水

引言

70 年代,聚丙烯酰胺(PAM)的出现给化学调剖堵水技术开创了新局面。四十多年来,在水井调剖、油井堵水方面都取得了一定的成果。用聚丙烯酰胺堵水至今仍被认为是油田上应用最经典、最常用的技术方法,但由于其抗温抗盐性差、易于降解,并在不同程度上对地层造成伤害限制其应用,尽管各种交联聚丙烯酰胺体系的出现,在一定程度上改善了其抗温、抗盐性的不足,然而,所用的无机交联剂如重铬酸钾、柠檬酸铝、各种铬盐及有机交联剂如苯酚、甲醛、硫脲等对环境有一定的污染,已受到油田工作者和研究者的关注^[1~3]。

随着我国注水开发油田综合含水量不断升高,堵水调剖难度越来越大,原有的堵水调剖剂用量逐渐增大或效果不断变差。在老油田特高含水开发阶段适时地研究和开发新型调剖堵水剂是油田开发中一项重要课题。天然高分子碳水化合物其原料来源广泛、价格低廉、可再生、可生物降解。研究表明^[2],作为环境友好材料具有低浓度的高溶胀性、高效悬浮性、高假塑性,耐高温等特性,使得天然高分子化合物作为油田堵水剂不仅改善了注水井的吸水剖面 and 驱替效果,扩大了油井的见效层位和方向,从整体上提高了原油采收率;而且与其它堵剂相比大幅度提高了经济效益,因而引发了研究者对淀粉、纤维素等作为堵剂的极大兴趣。目前,所用天然高分子堵剂主要有以下几种类型:

1 改性淀粉类堵剂

过去,淀粉水凝胶由于较差地注入性及热稳定性限制了其在调剖控制的应用。然而,近来研究发现,化学改性淀粉在苛刻的盐环境中不会水解,且不易降解,其分子量分布较宽,可以被制成适合于特殊的岩性堵剂,来提高原油采收率^[1]。

1.1 体膨型调剖剂 S-PAN^[4]

淀粉经熟化后与丙烯腈或丙烯酰胺接枝改性可用于油田堵水调剖剂。例如体膨型堵水剂 S-PAN,是淀粉与丙烯腈接枝聚合再经碱性水解而成,由腈基转化的强亲水性酰胺基和羧酸钠基使该剂具有吸水膨胀的特性,膨胀率大于 50 倍。凝胶后堵剂粘度最高可达 500Pa·s,热稳定性好,适于 60~120℃高渗透地层油田堵水调剖。这种新产品在油田初步应用已见成效。

1.2 SPA 淀粉接枝共聚物堵剂^[5]

基金项目:天津市科委自然科学基金(043602611);

作者简介:潘虹,女,河北人,硕士研究生,主要从事天然高分子的改性及环境友好材料的研究;

***** 通讯联系人,电话:022-81147521;E-mail:chengfa@tju.edu.cn

它是以淀粉与丙烯酰胺接枝共聚(SPA),有机复合交联剂和促凝剂为主要成分的堵水调剖剂,是针对我国中原油田含盐量高、地层温度高的地层特点开发的,其中 SPA 浓度为 0.6~1.0%,交联剂的最佳浓度范围 0.3~0.8%;而且在成胶温度较低时,可加入促凝剂缩短成胶时间,最佳适用温度在 80~140℃。这种堵水调剖剂强度高,耐冲刷,较好的热稳定性,并具有良好的选择性堵水作用。

1.3 阳离子聚合物 NCP^[6]

阳离子聚合物 NCP(一种阳离子改性淀粉)调剖剂是将阳离子聚合物 NCP 注入注聚井,进入高渗透层和大孔道的 NCP 与滞留于其中的聚丙烯酰胺(PAM)反应生成沉淀,使高渗透层和大孔道水相渗透率降低迫使后续 PAM 驱替液或水进入中低渗透层,产生深部调剖作用。岩心实验结果表明,用 1000 mg/L HPAM 溶液驱油后注入 15~30 g/L NCP 溶液 1.0PV,在 70℃放置 24h 后对油相的堵塞率>96%,水相渗透率持续下降。在岩心调剖实验中,岩心水相的堵塞率随 NCP 溶液浓度的增大而增大,并可用于不同时期的调剖。应用于胜利孤岛油田注聚区取得较好的效果。

另外,用丙烯酰胺或丙烯酸侧链接枝淀粉所得共聚物,在铈离子(Ce^{4+})或其它引发剂存在下所制成的高粘水溶液也曾应用于油田堵水^[7]。

2 改性纤维素类堵剂

纤维素是植物纤维的主要成分,是由许多葡萄糖单位通过 β -1,4 苷键连接起来的线性分子,由于分子内和分子间氢键作用使纤维素不溶于水。因此,油田用的纤维素都是它的衍生物。

2.1 羟乙基纤维素

过去,羟乙基纤维素(HEC)和羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)曾被用作剖面调整剂^[8]。与高盐敏性的阴离子型聚丙烯酰胺相比,非离子型的 HEC 则具有较强的耐盐性能。当将它用于水窜严重的层段时,由于它滞留在岩石孔道中对水产生较强的亲合能力,故能降低多孔介质的水相渗透率;或者将其溶液在地下交联形成冻胶封堵裂缝及高渗透层带,以达到调剖之目的。但 HEC 或 CMHEC 较易发生生物降解,在使用时需添加杀菌剂^[9]。

2.2 羟丙基纤维素

Ington 发现水溶性聚合物羟丙基纤维素(HPC)和表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)的淡水溶液与盐水混合就可形成一种盐致冻胶可作为堵剂^[10]。这种堵水调剖剂是将 HPC 的水溶液和 SDS 的水溶液混合,重量浓度为 1%,然后将 HPC-SDS 的水溶液同盐水混合,在一定条件下,聚合物水溶液立即从透明、低粘度的流体变成晶莹的冻胶堵剂。在砂岩岩心驱替试验中,这种冻胶可有效地将纵向和横向的盐水渗透率降低 95%以上,其粘度约为 70000cP,在平行岩心驱替试验中,只有 10%流量通过了注这种冻胶的岩心。据报道,HPC-SDS 冻胶的最大缺点是注淡水溶液较难,如果混合顺序适当,HPC-SDS 淡水溶液不存在注入问题。

2.3 羧甲基纤维素

Friedman 等^[11]提出了由 0.20%~0.23%羧甲基纤维素钠(CMC),0.049%~0.075%的 $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以及 0.05%~0.06%的邻甲苯酚的水溶液用于堵水,以提高油水比,其中羧甲基纤维素钠用于粘度增强剂, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用作交联剂,它使 CMC 形成凝胶,邻甲苯酚作为 CMC 和 $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 延缓交联反应的催化剂。

Hunter 等^[12]也提出了用无机铬化合物交联 CMC 形成凝胶的堵剂,有很好的抗污、抗高温能力。

3 生物聚合物

3.1 植物胶

植物胶^[13]是天然高分子聚合物,是由含半乳糖、甘露糖的豆科植物的胚乳加工制成的白色粉末。目前,油田堵剂应用最多的为瓜胶。

用环氧乙烷、环氧丙烷或氯乙酸钠处理得到改性瓜胶。改性瓜胶(如羟丙基瓜胶)比瓜胶对盐的配伍

性要好,如含 38%CaCl₂ 的瓜胶其黏度(1%, 25℃, Brookfield Viscometer, 20r/min)仅为 20cP,而羟丙基瓜胶为 7700cP;含 56%Ca(NO₃)₂ 的瓜胶的黏度只有 35 cP,而羟丙基瓜胶为 22500 cP^[13]。美国在油田使用的天然聚合物以瓜胶为最多^[13],近年来已有批量的羟丙基瓜胶生产,它的特点是在较低的温度下可以较快地水合,同时还具有较高的热稳定性和较小的生物降解性。

3.2 黄胞胶

黄胞胶侧链上有羧基,能溶于水和其它极性溶剂,因而具有优良的增粘性、抗盐敏性、假塑性及耐酸碱性等。同时分子中的羧基与交联剂在适当温度下作用形成凝胶,目前的黄胞胶堵剂也是利用这一原理来达到堵水的目的。交联剂一般采用 Cr³⁺ 的化合物,包括三氯化铬、由氧化还原生成的新生态铬以及有机铬酸铬,黄胞胶(X_c)与铬的交联作用属于弱交联,凝胶受剪切后粘度下降,但静止后又可恢复原来的强度,这也是生物聚合物独有的优点^[4]。但缺点是只在低温油层(65℃以下)中适用,近来史风琴通过加入氨基树脂(MF)来提高黄胞胶铬冻胶的热稳定性^[14]。其配方为 X_c 0.1%~0.6%(重量比),最好 0.2%~3%;重铬酸钠 1%~10%(重量比);亚硫酸氢钠 0.5%~1.5%(重量比);X_c: 氨基树脂=0.1:1~10:1(重量比),配制时先把 MF 树脂和黄胞胶聚合物混合在足量的水溶液中,然后把重铬酸钠及亚硫酸氢钠加入到 MFX_c 中,以 0.25~5h 后成胶,这样的凝胶可以适用于 90℃ 的温度。

3.3 硬葡聚糖

硬葡聚糖(一种非离子型水溶分散性多糖)由于具有良好的热稳定性、耐温性和抗剪切性能上世纪 80 年代初在石油工业引起了广泛关注。最常用的硬葡聚糖堵剂为冻胶体系,目前已有各种交联体系问世^[13]。由于它可用于高温 70~130℃、高矿化度、高 pH 值及高剪切下堵水,因而可应用于注水井,也可应用于生产井,进行近井地带或油层深层调剖。硬葡聚糖不能直接和 Cr³⁺ 进行交联,重铬酸盐可把硬葡聚糖上的羟基氧化成羧基后,与 Cr³⁺ 交联而形成冻胶^[15]。锆盐也以类似的机理与硬葡聚糖交联。另据专利报道^[16],以钛盐、锆盐或阳离子的 α-羟基聚合物与硬葡聚糖交联成胶,可阻止水进入生产井,从而降低产出液的含水量。由于硬葡聚糖具有降低失水量、增粘、抑制黏土膨胀等作用,可应用在恶劣条件的钻井。

4 壳聚糖

目前应用的各种交联体系都对环境造成不同程度的污染,已受到油田工作者和研究者的广泛关注。近来研究表明^[3],壳聚糖是聚丙烯酰胺聚合物的有效交联剂,其交联反应机理与聚乙烯亚胺(PEI)类似(见图 1),它可以形成适合于油田堵水的凝胶体系,成胶的温度范围为 150~250℃。岩心驱替实验结果表明,壳聚糖/聚丙烯酰胺基的聚合物凝胶是有效的堵水剂,凝胶的热稳定性可达到 120℃ 左右。壳聚糖作为环境友好的、无毒、易生物降解的交联剂。

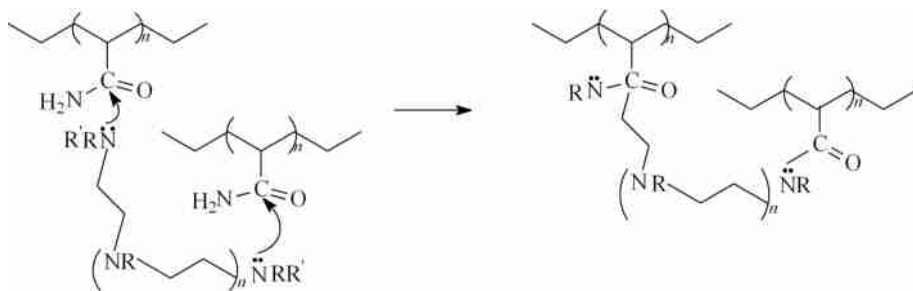


图 1 含丙烯酰胺侧链基团的聚合物与 PEI 的氮通过氨基交换作用形成凝胶的机理

Figure 1 4-Polymers containing acrylamide pendant groups react with PEI nitrogens through a transamidation reaction pathway

5 木质素类

木质素是植物组织中大量存在的一种天然聚合物,系由莽草酸(木兰科植物八角的干燥成熟果实, $C_7H_{10}O_5$)和肉桂酸等脱氢聚合而成。MS-881 调剖剂^[13]以 1.5%~2.5%改性木质素磺酸钠(MSL)、0.2%~0.5%聚丙烯酰胺(PAM)(分子量 $(400\sim500)\times10^4$)、0.07%~0.20%六次甲基四胺(HMTA)和在地下延缓交联,生成粘弹性凝胶,封堵高渗透层,实现剖面调整。在 pH=5~7,温度 60—90℃ 范围内,成胶时间为 18~36h,凝胶粘度为 10000~130000cP,岩心实验表明,高渗透岩心吸水量下降,低渗透岩心(渗透率过低者除外)吸水量增加,在相同注入速度下,水驱压力梯度提高十倍以上。此外,属于林业化工产品的栲胶经改性交联也可以生成凝胶,用于油田堵水调剖^[4]。

6 存在问题及发展方向

天然高分子用于油田堵水虽然有许多优点,但也存在着些问题。淀粉、黄胞胶、纤维素衍生物、硬葡聚糖、瓜胶等天然高分子调剖堵水剂已被研究用于油田堵水调剖,但多数尚处于实验室研究阶段,距现场应用实验及生产使用还有一定的困难。

例如淀粉类产品的抗温能力差,使其进一步应用受到限制,而且提高淀粉类堵剂的抗温性能的技术难度很大;羟乙基纤维素、羧甲基羟乙基双改性纤维素曾被用作调剖剂,其耐盐性较好,但易生物降解,需加入杀菌剂,因此如何开发耐高温、不易降解,有效期长的天然高分子堵剂成为天然高分子堵水调剖剂的发展方向。

瓜胶虽然具有耐剪切、耐盐性等优点,但其成本较高限制了其应用。各种天然高分子堵水调剖剂性能各异,仅能应用于特定油藏,因此将各种性能优良的天然高分子堵剂组合不仅可以减少作业次数,且价格相对较为低廉,效果较好,值得大力推广。

上述几种堵剂除阳离子聚合物 NCP 外,均是对近井地带的堵水调剖,其范围有限,对储层深部的不均质性不能改善,因此,深部天然高分子堵剂也是重要的研究方向。

参考文献:

[1] Barrufet M A, Burnett D, Macauley J. Society of Petroleum Engineers, 39, 692, 1998.
[2] Emesih G C, Moreira R G, Barrufet M A. Applied Engineering in Agriculture, 1999, 15(3): 237.
[3] Reddy B R, Dalrymple D E, Black K, et al. Society of Petroleum Engineers, 84, 937, 2003.
[4] 李宇乡,唐孝芬,刘双成. 油田化学, 1995, 12(1): 88.
[5] 李补鱼, 朗学军,熊玉斌. 油田化学, 1998, 15(3): 241.
[6] 唐功勋,郑健,张代森,等. 油田化学, 2002, 19(3): 268.
[7] Butler G B, Hogen-Esch T E, Meister J J, et al. USP, 4, 400, 496, 1983.
[8] 张黎明. 纤维素科学与技术, 1996, 4(2): 1.
[9] 佟曼丽,陈大钧,姚晓. 油田化学(西南石油学院教材), 1988: 6
[10] Ington L E W 著,李宜坤译. 世界石油科学, 1996(5): 48.
[11] Friedman R H, Krause J D, Bradford W R, et al. USP, 3, 876, 438, 1975.
[12] Hunter M P, Gillenwater K E. USP, 4, 012, 328, 1977.
[13] 刘一江,王香增. 化学调剖堵水技术. 北京:石油工业出版社, 1999: 213
[14] 史风琴. 石油钻采工艺, 1992, 14(5): 77.
[15] 李冰,张建法,蒋鹏举. 微生物学通报, 2003, 30(5): 99.
[16] 史风琴. 世界石油科学, 1996, (6): 46.

(下转第 132 页)

3.5 选择题

该习题库收录 100 多道, 以帮助学生对易于混淆的概念等加强记忆。可实现如下功能: 当选择正确时, 页面显示“√”; 当选择错误时, 页面显示“×”。功能按钮帮助回到上页或跳到下页; 也可跳过该章节直接进入上一章节或者下一章节学习。

3.6 移动题

该习题库收录移动题 100 多道, 可实现如下功能: 当学生将错误答案拖入空格处时, 错误答案自动回到原来位置并出现语音提示; 当学生将正确答案拖入空格处时, 答案将留在空格处并出现语音提示。功能按钮帮助回到上页或跳到下页; 也可跳过该章节直接进入上一章节或者下一章节学习。

4 结束语

这套《高分子化学及物理》习题库利用适宜的开发平台, 本着利教利学的出发点, 收录各种习题 1098 题(包括填空题、名词解释、简答题、连线题、选择题、移动题等), 题型多样, 紧紧围绕课堂知识的同时, 也收录了一些灵活运用所学知识解决实际问题的问答题。该习题库既可供教师辅助教学, 也可供学生课下自学, 是一套理想的教学辅助软件。

Development of the Exercises Software of “The Chemistry and Physics of Polymers”

GUO Yu-hua¹, GUO Jian-jun², TENG Li-jun¹, JI Hong-wei¹, QIAO Zhi-xia¹, SHI Yan¹

(1 *Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China*)

(2 *Tianjin institute of Teachers and Engineering, Tianjin 300222, China*)

Abstract: This text introduced the characteristics of “The chemistry and physics of polymers” and of the exercises software, the development of the exercises software is also introduced.

Key words: Exercises software; Development; The chemistry and physics of polymers

(上接第 121 页)

Study of Natural Polymer for Water Blockage and Profile Modification

PAN Hong, CHENG Fa, WEI Yu-ping

(*Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University 300072, China*)

Abstract: In this paper, various modified natural polymer such as starch, cellulose, chitosan, guar-gum and so on used as water control agent in oilfield were reviewed. And the tendency for natural polymer as water shutoff agent was also elaborated.

Key words: Natural polymer; Profile modification; Water shutoff