

文章编号:1000-4092(2020)04-653-05

棉短绒水凝胶油田堵剂的制备与性能评价*

何垒¹, 闫芳宁¹, 何 龙², 黄雪莉¹

(1. 新疆大学新疆煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为提高注水油田的采收率,拓展棉短绒等生物质材料在石油开采领域中的应用,本文以棉短绒为原料,通过盐酸预处理、在6% NaOH+4%尿素溶液中冷冻溶解、与环氧氯丙烷反应等过程,制备出棉短绒水凝胶堵剂。采用热重仪、静态力学测试仪、流变仪、采油化学剂评价仪等对其性能进行测试评价。研究结果表明:棉短绒预处理的适宜条件为棉短绒质量3 g,质量分数3%的稀盐酸36 mL,加热温度95℃、加热时间为120 min;水凝胶的合成条件为反应温度60℃,成胶时间5 h,棉短绒质量3 g,交联剂4 mL,6% NaOH+4%尿素溶液40 mL。在此条件下合成的水凝胶的预聚体的黏度低,易泵注;凝胶堵剂对初始渗透率为 $257.23 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心的封堵率达到99.64%,抗压强度达到131 kPa。棉短绒水凝胶具有较好的耐温耐盐性且成本较低。图9表2参9

关键词:棉短绒;封堵剂;水凝胶;环氧氯丙烷;封堵率

中图分类号:TE357 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.015

目前,我国油田如塔里木油田、克拉玛依油田等,普遍采用注水的方式开发。由于地质的非均质性,油井出水量高是注水油田开发中普遍存在的问题^[1-3],因此堵水调剖技术成为油田改善注水效果、实现油藏稳产的有效手段。我国从20世纪50年代开始研究堵水调剖技术,开发了八大类近百种调剖剂,其中聚合物凝胶类堵剂的应用最为广泛。近些年,以来源广泛、价格低廉的生物质为原料,结合油藏具体的地质条件,开发封堵率高、具有一定强度和弹性并在一定程度上可解堵的凝胶类堵剂一直是研究的热点。王芬等^[4]以壳聚糖(CS)为交联剂、丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主剂、过硫酸钾为引发剂,通过水溶液聚合法合成的稳定性良好的AM/AMPS/CS聚合物凝胶,对岩心的封堵率高达86%。姚展华等^[5]将玉米淀粉与丙烯酰胺、丙烯酸接枝共聚,制得天然高分子改性淀粉调剖主剂,再将其与酚醛树脂交联得到

改性淀粉聚合物凝胶类调剖剂,在模拟油藏条件下采收率较水驱采收率增加38.2%。周游等^[6]将制备的改性淀粉堵剂和乙二胺联用封堵窜流通道可大幅提高采收率。美国Shovel-Tum油田^[7]采用黄原胶体系对44口注水井进行深部封堵,取得了非常可观的经济效益,但因黄原胶价格高而使其推广受到了限制。以上研究的堵剂中生物质均不作为主要原料,整体封堵率不高且成本较高。棉短绒的价格低廉,来源广泛,纤维素含量高达90%^[8],是制备凝胶的良好材料。本文以棉短绒为原料,通过预处理后在水溶液中与环氧氯丙烷反应,制备了棉短绒水凝胶堵剂,并评价了该堵剂的封堵性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

棉短绒,取自新疆某棉纤维生产厂;浓盐酸(36%~37%),四川西陇化工有限公司;氢氧化钠

* 收稿日期:2019-09-27;修回日期:2020-05-10。

基金项目:国家科技重大专项“塔里木盆地碳酸盐岩油气田提高采收率关键技术示范工程”(项目编号2016ZX05053-008)。

作者简介:何垒(1993-),男,新疆大学化学工程与技术专业硕士研究生(2017-),研究方向为油田堵水调剖,E-mail:heleilei_51@qq.com。

黄雪莉(1965-),女,教授,本文通讯联系人,大连理工大学化学工程专业博士(2008),研究方向为化工过程开发和油田化学,通讯地址:830046 新疆乌鲁木齐天山区胜利路666号新疆大学化学化工学院,E-mail:xuelih@163.com。

(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;尿素(分析纯),天津市北联精细化学品研发有限公司;环氧氯丙烷(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;人造岩心,尺寸 $\phi 2.52 \times 7.04$ cm,孔隙度21.08%。

H5KT-0633型静态力学测定仪,英国Tinius Olsen公司;Haake MARS III型高温高压耐酸流变仪,赛默飞世尔科技有限公司;LDY50-200型采油化学剂评价仪,海安石油科研仪器有限公司;SDT-Q600型热重分析仪,美国TA仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 棉短绒的预处理

棉短绒在氢氧化钠/尿素水溶液中的溶解度是影响其与环氧氯丙烷反应生成凝胶与否以及成胶强度高低的因素。棉短绒的溶解度和聚合度有关,通过酸解,能够降低棉短绒的聚合度,从而增加棉短绒在氢氧化钠/尿素水溶液中的溶解度。

取3 g的棉短绒放入100 mL的烧杯中,加入36 g的质量分数3%的稀盐酸,在95℃的恒温水浴锅中加热一定时间,冷却后过滤,取出用去离子水反复洗涤至中性。

1.2.2 棉短绒水凝剂的制备

在100 mL的烧杯中配制40 mL的6% NaOH+4%尿素溶液,放入预处理后的棉短绒,在室温下搅拌5 min后放入冰箱中冷冻12 h;将冻结的固体样品在室温下解冻并搅拌30 min,加入一定量的交联剂环氧氯丙烷,室温下继续搅拌30 min后得到凝胶预聚体;将凝胶预聚体移至50 mL的水热釜中,放入60℃烘箱中加热5 h以上(以下简称成胶时间),即可得到凝胶。

反应原理如图1所示:

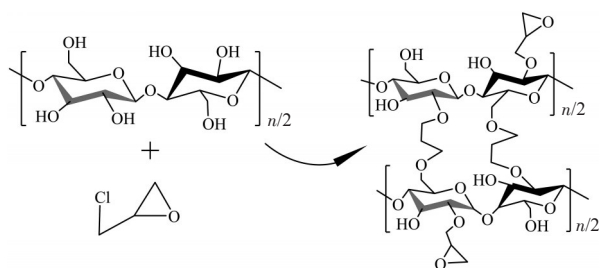


图1 棉短绒与环氧氯丙烷的作用原理

1.2.3 棉短绒水凝胶堵剂的性能评价

(1)凝胶强度的测定

采用静态力学测试仪测量凝胶的压缩变形过

程,获得凝胶的抗压强度与弹性模量。

(2)凝胶的耐温性能测定

采用热重分析仪测定棉短绒凝胶在0~700℃的耐温性能,在氮气气氛下升温速率10℃/min。

(3)凝胶预聚体可注入性能测定

采用高温高压耐酸流变仪,将凝胶预聚体放入温度为60℃的恒温筒中,设定剪切速率10 s⁻¹、测试时间300 min,观察凝胶预聚体的黏度随时间的变化。

(4)渗透率和突破压力测定

采用采油化学剂评价仪,先在常温下用标准盐水(向水中加入7.0% NaCl、0.6% CaCl₂和0.4% MgCl₂·6H₂O制备而成)测定岩心的初始渗透率,然后通入预聚体填充岩心,直至岩心另一端流出;关闭岩心进出口阀门,清除岩心端面、堵头及所有管线、阀门中的预聚体,以免堵塞管道,打开采油化学剂评价仪加热阀给岩心管加热,在60℃下恒温老化48 h,最后测出堵后岩心的渗透率和突破压力。按式(1)计算岩心封堵率:

$$E = (K_{w0} - K_{w1}) / K_{w0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, E —封堵率,%; K_{w0} —堵前渗透率, μm^2 ; K_{w1} —堵后渗透率, μm^2 。

2 结果与讨论

2.1 棉短绒凝胶堵剂合成条件对抗压强度的影响

凝胶制备过程中影响因素众多,根据前期研究,重要的影响因素有:棉短绒预处理过程中的加热时间、交联剂环氧氯丙烷用量以及凝胶预聚体成胶时间。本课题通过单因素实验研究,初步确定了3个影响因素的较适宜范围。为进一步确定最佳的凝胶制备条件,本文设计了3因素3水平正交实验见表1;正交实验结果见表2。实验过程中的其他条件见实验方法部分。

表1 正交实验因素水平表

水平	因素		
	交联剂用量 A/mL	成胶时间 B/h	预处理加热时间 C/min
1	2	3	60
2	3	5	90
3	4	7	120

表 2 正交实验结果

方案 序号	因素			是否成胶	抗压强度/ kPa
	A/mL	B/h	C/min		
1	2	3	60	否	—
2	2	5	90	是	21
3	2	7	120	是	31
4	3	3	120	是	19
5	3	5	60	否	—
6	3	7	90	是	120
7	4	3	90	是	95
8	4	5	120	是	131
9	4	7	60	是	71
K_1	17.3	38.0	23.7		
K_2	46.3	50.7	78.7		
K_3	99.0	74.0	60.3		
K	81.7	36.0	55.0		

根据表 2 的实验数据进行极差分析,确定对凝胶强度影响大小的顺序是:交联剂用量>预处理加热时间>成胶时间,同时得出棉短绒凝胶堵剂优选配方为:3 g 棉短绒、4 mL 的环氧氯丙烷、40 mL 6% NaOH+4%尿素溶液,适宜的预处理加热时间为 120 min,成胶时间为 5 h。对按优选配方制备的凝胶测试其 50%的压缩比时的力学强度,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,该凝胶的弹性模量为 0.56,抗压强度达到 131 kPa,具有较高的凝胶强度。

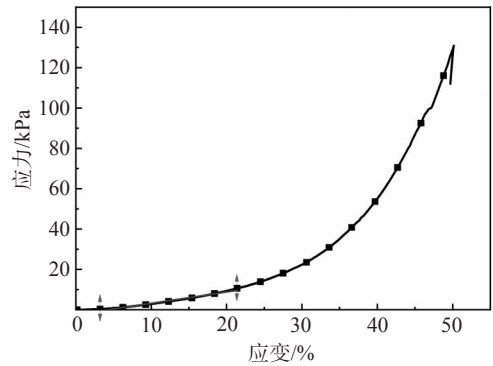


图2 凝胶的应力应变曲线

2.2 棉短绒凝胶的耐温耐盐性能

棉短绒凝胶的热重分析见图 3。可以看出,在 0~150℃内的失重主要为游离水的挥发;在 150~240℃内的失重主要为水凝胶的失水;在 240~350℃内,水凝胶内的有机物发生热分解;在 350~

700℃内有机物发生碳化。由此可以确定棉短绒水凝胶的热分解温度在 150℃以上,这表明棉短绒水凝胶的耐温性良好。

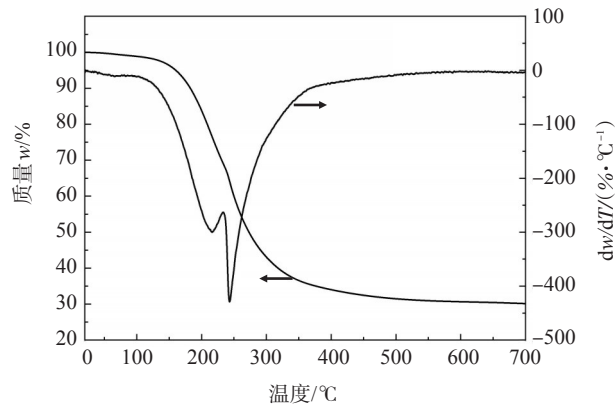


图3 水凝胶的TG、DTG曲线

将一定量的棉短绒凝胶破碎成颗粒后放入矿化度 21×10^4 mg/L 的模拟地层水中密封并放入 60℃ 的烘箱中,6 个月后该凝胶在高矿化度的模拟地层水中仍较为稳定,未出现明显的脱水和分解现象,这表明棉短绒凝胶的耐盐性良好。

2.3 凝胶预聚体的注入性能

通过测定预聚体成胶过程中的黏度,评价其可注入性能。按照正交实验所获得的最佳配比及条件制备凝胶预聚体,在温度 60℃、剪切速率 10 s^{-1} 下测定凝胶预聚体的黏度随时间的变化,结果见图 4。由图 4 可以看出,该预聚体在 1 h 内不成胶,1.5 h 后初步成胶,2 h 内的黏度低于 $4.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$,说明预聚体较易于泵注,可以满足现场施工要求;2 h 后凝胶形成,黏度增大,基本不可泵注。

2.4 凝胶对岩心的封堵性能

向人造岩心(常温下用标准盐水测得岩心的初始渗透率为 $257.23\times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$)注入与文献[9]中相同体积(6 PV)的凝胶预聚体,在 60℃ 下成胶反应 5 h 后,以与注入凝胶预聚体相反方向注入模拟地层水至出口端有液滴不断流入量筒,注入压差与注入量关系见图 5。由图 5 可知,注入凝胶堵剂的注入压力上升较为缓慢,由 0.2 MPa 逐步提高到 7.1 MPa;突破压力约为 6.1 MPa,对岩心的封堵率为 99.64%。

文献[9]合成了丙烯酰胺类凝胶,采用 $\phi 2.5\times 5.1\text{ cm}$ 天然岩心进行评价,注入压力约为 4 MPa,突破压力 8 MPa,封堵率 97%。目前现场施工用的聚

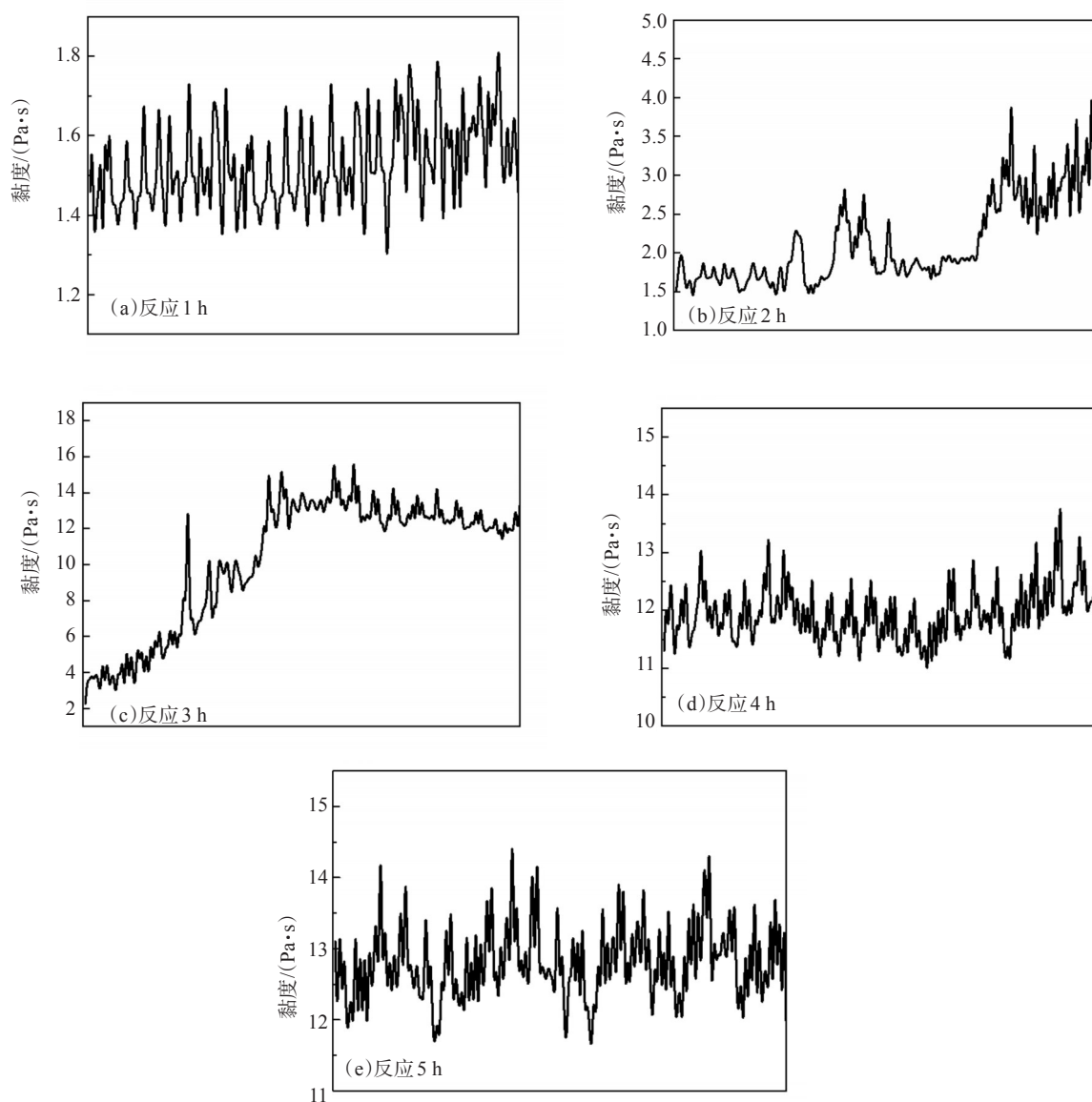


图4 反应不同时间的凝胶预聚体黏度变化(60℃)

丙烯酰胺强凝胶和弱凝胶堵剂的注入压力均上升很快,在注入后期最低上升到9 MPa以上;强凝胶突破压力为3.5 MPa,而弱凝胶几乎没有突破压力;对岩心的封堵率分别为93.0%和81.3%。

可以看出,和现场施工用的两种聚丙烯酰胺强凝胶和弱凝胶相比,本文制备的棉短绒凝胶体系在注入压力、突破压力和封堵率上均具有优势,但逊于文献[9]所制备的封堵剂,不过本文合成棉短绒凝胶的原料成本较低,制备过程较简单,且可以拓展到其他一些废弃的生物质在石油开采领域的利用,在经济上具有一定优势。

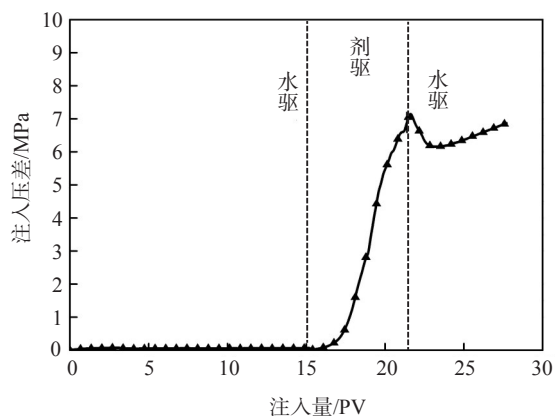


图5 棉短绒凝胶岩心封堵性能评价

3 结论

对棉短绒进行盐酸预处理, 可以提高后期的成胶性和凝胶强度。预处理过程中, 棉短绒与质量分数3%的稀盐酸的质量比为1:12, 加热温度95℃, 时间120 min。

根据中温油藏的特点优选棉短绒水凝胶堵剂的配方为: 棉短绒的质量3 g, 环氧氯丙烷4 mL, 6% NaOH+4%尿素溶液40 mL。与常规的凝胶堵剂相比, 该堵剂具有成胶前黏度低, 成胶后强度高(131 kPa), 注入压力较低, 突破压力较高等特点, 对初始渗透率为 $257.23 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心的封堵率可达99.64%。

参考文献:

[1] 宫美林. 高含水油田深度开发及提高采收率探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016, 36(7): 20-21.

- [2] 韩大匡. 关于高含水油田二次开发理念、对策和技术路线的探讨[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(5): 583-591.
- [3] 姜楠. 深度开发高含水油田提高采收率问题的探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 32(3): 298.
- [4] 王芬, 杨隼, 潘小杰, 等. 壳聚糖改性丙烯酸酯类调堵剂的制备及性能研究[J]. 石油化工应用, 2016, 35(6): 124-129.
- [5] 姚展华, 李华斌, 初冬军. 对天然高分子改性淀粉调剖剂的合成研究[J]. 内蒙古石油化工, 2008(11): 5-7.
- [6] 周游, 李治平, 张磊, 等. 裂缝性特低渗透油藏CO₂驱封窜技术研究[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 64-68.
- [7] AVERY M R, BURKHOLDER L A, GRUENENFELDER M A. Use of crosslinked xanthan gels in actual profile modification field projects [C]// International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China, March 17-20, 1986.
- [8] 郑真, 丁成立, 李惠萍, 等. 疏水性棉短绒纤维素/SiO₂复合气凝胶的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 230-239.
- [9] 张建远, 蒋晓敏, 戴明, 等. 适合新疆低渗透油田凝胶堵剂的制备[J]. 精细石油化工, 2010, 27(4): 15-18.

Preparation and Evaluation of Cotton Staple Hydrogel Plugging Agent

HE Leilei¹, YAN Fangning¹, HE Long², HUANG Xueli¹

(1. Key Laboratory of Cleaner Transition of Coal & Chemicals Engineering of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 840046, P R of China; 2. Northwest Oilfield Branch of China Petrochemical Co., Ltd., Urumqi, Xinjiang 840011, P R of China)

Abstract: In order to enhance oil recovery of water flooding oilfield and extend utilization of green raw materials such as cotton staple in oil exploitation, the hydrogel plugging agent was synthesized from cotton staple through preprocessing by hydrochloric acid, freezing and resolving in 6% NaOH+4% urea mixed solution, and reacting with epichlorohydrin. The performance of the hydrogel plugging agent was evaluated by thermogravimetry, static mechanical tester, rheometer and oil production chemical evaluation instrument. The optimum conditions for preprocessing cotton staple were cotton staple 3 g, dilute hydrochloric acid 36 mL with mass fraction 3%, temperature 95℃ and heating time 120 min. The synthetic conditions of hydrogel plugging agent were as follows: reaction temperature 60℃, gelling time 5 h, cotton staple 3 g, crosslinking agent of epichlorohydrin 4 mL, 6% NaOH+4% urea mixed solution 40 mL. The prepolymer synthesized under these conditions had low viscosity, and could be pumped into oil well easily. The plugging rate of the hydrogel could achieve up to 99.64%, the compressive strength was of 131 kPa. The cotton staple hydrogel plugging agent possessed better temperature and salt resistance and low cost.

Keywords: cotton staple; plugging agent; hydrogel; epichlorohydrin; plugging rate