



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88105625.1

[51] Int.Cl^o
E21B 43/22

[43] 公开日 1990年1月3日

[22]申请日 88.12.29

[30]优先权

[32]88.2.9 [33]US [31]153,860

[71]申请人 马拉索恩石油公司

地址 美国俄亥俄州

[72]发明人 罗伯特·D·塞得安斯克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 隗永良

说明书页数: 15 附图页数: 2

[54]发明名称 用于高温地层采油的丙烯酰胺聚合物
就地延迟交联作用的应用

[57]摘要

本发明的工艺过程是为油气开采应用的,用凝胶处理高温含油气地层的某一区域的工艺技术。由在地面混合含有多价金属交联剂和未水解的丙烯酰胺聚合物组成的单一水溶性凝胶体系来制备凝胶。该体系被注入到高温地层中需要处理的区域,聚合物进行就地水解,凝胶体系在处理区内完全凝胶化。

<27>

权 利 要 求 书

1. 一种利用交联的丙烯酰胺聚合物凝胶堵塞地表下高温含油气层某一区域的工艺方法，其中所述地层系由井筒钻穿与上述区域相连接，该方法包括：

- a) 在地表混合一种凝胶体系，包括水溶剂，由单体基团形成的未水解的丙烯酰胺聚合物和多价金属交联剂，其中所述未水解的丙烯酰胺聚合物中约小于1%（摩尔）的单体基团含有羧基组分，以聚合物中单体基团的总量为基础，所述多价金属交联剂是一种能交联部分水解的丙烯酰胺聚合物的三价或四价金属离子的盐或络合物。
- b) 将该凝胶体系注入到所述地层，该地层温度至少约60°C。
- c) 在具有上述地层温度的区域水解所述聚合物，使得聚合物中高于1%（摩尔）的单体基团含有羧基组分，以聚合物中总的单体基团的量为基准。
- d) 在所述区域使该凝胶体系基本上完全交联，形成连续稳定的交联丙烯酰胺聚合物凝胶，至少堵塞该处理区域的一部分。

2. 权利要求1中所述的方法，其中聚合物凝胶基本上堵塞该处理区域，以进行均质性处理。

3. 权利要求2中所述的方法，其中所述的处理区域是该含油气地层中的异常区域。

4. 权利要求3中所述的方法，其中所述的异常区域是裂缝或裂缝网络。

5. 权利要求2中所述的方法，其中所述的处理区域是该含油气地层中的基质。

6. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的处理区在井筒内, 聚合物凝胶胶结该井。

7. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的金属离子从 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zr^{4+} 及它们的混合物中选择。

8. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的金属离子是 Cr^{3+} 或 Al^{3+} 。

9. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的未水解的丙烯酰胺聚合物中约小于0.1% (摩尔) 的单体基团含有羧基组分, 以所述的聚合物中单体基团的总量为基准。

10. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的井筒是油气生产井, 该凝胶基本能降低从该井采出的流体的水油比。

11. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的井筒是油气生产井, 该凝胶能显著提高该井的油气产量。

12. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的井筒是注水井。

13. 权利要求1中所述的方法, 其中地层温度在 80°C 以上。

14. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的交联剂是从 CrCl_3 、 AlCl_3 和 CrAc_3 中选取。

15. 权利要求1中所述的方法, 其中所述的交联剂是 CrAc_3 (三醋酸铬)。

16. 权利要求1中所述的方法, 其中从混合到交联作用基本完成需要的时间在12小时以上。

17. 权利要求1中所述的方法, 其中从混合到交联基本完成需要的时间在24小时以上。

18. 权利要求1中所述的方法, 其中地层温度在 100°C 以上。

19. 本文所述的所有发明。

说 明 书

用于高温地层采油的丙烯 酰胺聚合物就地延迟交联作用的应用

本申请是1986年12月9日递交的序列号为939660的部分继续申请，939660是1986年1月27日递交的序列号为822709的部分继续申请，822709于1987年8月4日被授予美国专利4683949，它是1985年12月10日递交的序列号为807416的部分继续申请，807416现已放弃。

本发明与石油的开采工艺过程有关，更确切地说是把丙烯酰胺聚合物凝胶注入高温地层中为开采石油所使用的工艺过程。

聚合物凝胶对于许多设计用来改善地层采油过程具有潜在的用途。这类过程包括改善均质性，胶结和压裂工艺过程。当注水层或产油层呈现出较差的垂向和平面的均质性时，改善均质性是必须的。垂向上较差的均质性是由地下地层中相对高的渗透性地质区域与相对低的渗透性地质区域垂向上毗连造成的。平面上较差的均质性是由于地层基质中存在高渗透带和高渗透异常体造成的，如垂向裂缝带和这些裂缝组成的网络，与地层基质相比，具有很高的渗透率。

在垂向上或平面上均质性较差的地下地层中，流体通常表现为较差的流动剖面和扫油效率。垂向上的非均质性、裂缝网络或其他构造异常层段在注入或采出流体与地下井段连通时，较差的均质性尤其是一个问题。

有许多弥补均质性问题的办法。美国专利3762476，3981363，4018286和4039029 (Gall或

G a l l 等人)阐述了不同的工艺过程,该工艺中凝胶体系在地下地层的高渗透区中生成交联的聚合物凝胶来降低地层的渗透率。可是,实际上,现有技术的就地凝胶作用的均质处理工艺技术是不令人满意的,因为凝胶体系一旦注入到地层中就极难控制。

在高温地层中,控制胶化反应是一个特别严重的问题,因为高温能使凝胶体系一接触地层,就导致过多的胶化作用。这样,在凝胶体有效地进入所处理的地层以前就产生了凝胶,但地层尚未达到均一的渗透率减少。由此可以认识到,在高温地层中,传统的凝胶处理中的这种效应降低了均质性改善的程度。

要求胶化体系的胶化过程,即使在高温地层内,凝胶体系也应以较慢的,可控制的速度就地胶凝。要求胶化系统过程充分地延迟胶化作用,直到胶化体系有效地进入地下要处理的含油气地层,此时胶化体系形成均匀、稳定的凝胶。

本发明可以满足上述这些现有技术既没有认识到也不能满足的要求。本发明提供了一种工艺过程,它可提高由生产井或注入井钻穿的高温地下含油气层的油气采收率。该工艺过程改善了地层的垂向上和平面上的均质性,因此相应地改善了地层中注入流体或采出流体的流动剖面 and 扫油效率。这种工艺过程也适用于井筒注水泥。

这些目的和其他目的可以通过本发明的聚合物胶化过程来达到。这种工艺过程包括在地面制备一种简单的含水凝胶体系,该体系含有水溶剂,水溶性的未水解的丙烯酰胺聚合物和多价金属交联剂。将最后配制成的凝胶体系注入到需要降低渗透率的高温地下地层内。聚合物就地水解,然后就地交联,生成一种粘性的连续单相凝胶。

一旦凝胶生成,就可向地层注入流体或从流体与井筒连通的地层

内的含油气区采出流体。地下就地凝胶是稳定的，即它基本上不能从所处理的区域流动，并具有充分的耐久性，且能防止就地降解。

本发明的一个主要部分就是发现了除非聚合物中有显著量的酰胺组分水解生成羧酸盐组分，否则未水解的丙烯酰胺聚合物不会充分地胶凝（即交联）。因为热可以促进水解反应，因此可以利用高的地层温度来使聚合物在地层中水解。聚合物的胶化作用可以延迟到水解反应进行到一定程度时才发生，延迟时间的长短随水解反应速度而变化。

延迟胶化作用可以使凝胶体系在凝胶形成之前进入高温处理区域。在此以前，将常规丙烯酰胺聚合物凝胶体系均匀地分布在许多高温区域如果说不是不可能的话，也是很困难的，因为在凝胶体系有效地进入处理区域之前，热力就促进了聚合物的迅速交联胶化作用，并生成了凝胶。

图 1 是未水解的聚丙烯酰胺的水解速率曲线，如例 4 中所述。

图 2 是例 5 中聚丙烯酰胺水解时温度、胶化速度和水解度之间的函数关系。

图 3 是例 6 中未水解的聚丙烯酰胺的胶化速度曲线。

图 4 是例 7 中的凝胶体系的注入压降与时间的函数关系曲线。

本发明中所用的凝胶体系是一种含有水溶性未水解的丙烯酰胺聚合物的溶液。术语“丙烯酰胺聚合物”指的是一个或几个相连结的单体基团是丙烯酰胺基团的聚合物。因此，丙烯酰胺聚合物包括只含有丙烯酰胺单体基团的聚合物（例如聚丙烯酰胺）以及除了丙烯酰胺基团以外还含有一个或多个其他相连结的单体基团的聚合物（例如丙烯酰胺的共聚物，三聚物等）。

这里用的“未水解的丙烯酰胺聚合物”指的是在聚合物中总的单

体基团小于 1% (摩尔) 被水解的丙烯酰胺聚合物。水解是一种将单体丙烯酰胺基团中的酰胺组分转化为羧基组分的反应。“部分水解的丙烯酰胺聚合物”指的是在聚合物中总的单体基团至少有 1% (摩尔) 被水解的丙烯酰胺聚合物。

在常规的丙烯酰胺聚合过程中，在未水解的丙烯酰胺聚合物产品中，大约有 2 - 3% (摩尔) 水解则被认为是可接受的杂质含量水平。过去，这类产品通常称为未水解的或纯聚丙烯酰胺，因为这里的水解杂质水平通常认为是对聚合物在采油时的应用没有明显的有害的影响。可是，本发明认为，如果初始时加到凝胶体系中的未水解的丙烯酰胺聚合物中水解杂质的水平严格地限制在 1% 以下，0.1% (摩尔) 以下更好，在高温环境下，丙烯酰胺聚合物胶化过程就有更大的成功把握。

除了上面提到的限制以外，本发明中未水解的丙烯酰胺聚合物的平均分子量为 10,000 - 50,000，最好是 100,000 - 200,000，最佳为 200,000 - 15,000,000 之间。凝胶体系中聚合物浓度在约 500 ppm 直到溶剂的溶解度极限或体系的流变学限制以内。推荐的聚合物浓度是大约 10,000 - 80,000 ppm。

此外，凝胶体系含有多价金属交联剂。本发明的多价金属交联剂指的是水溶液中三价或四价金属离子的盐类或络合物，它能够交联部分水解的丙烯酰胺聚合物。实施本发明中使用的典型的多价金属交联剂是 Al^{3+} ， Fe^{3+} ， Cr^{3+} ， Ti^{4+} ， Zr^{4+} 的盐或络合物。本发明中推荐的交联剂是 Al^{3+} 或 Cr^{3+} 的盐或络合物，包括 $AlCl_3$ ， $CrCl_3$ ， $CrAc_3$ (三醋酸铬)。

凝胶体系的溶剂是一种水溶液，如去离子水，饮用水，淡水或盐水，盐水的最大浓度可达到饱和浓度。在这些工艺中，尽管不是推荐的，但如果需要的话，也可以在凝胶体系中加入一些惰性填料增加后续的胶化硬度，这类填料包括粉碎的或天然的细岩粉材料或玻璃球。

凝胶体系是将聚合物、交联剂、溶剂或选择的惰性填料在地面混合成可注入的凝胶溶液。地面混合主要包括注入前在地面进行专门的批量混合或者在把凝胶体系注入处理井时在井口或其附近用直接法同时进行混合。凝胶体系中聚合物同交联剂的重量比大约为 $1 : 1 - 500 : 1$ ，较好的为 $2.5 : 1 - 200 : 1$ ，最好时为 $4 : 1 - 50 : 1$ 。

本发明的实施是将预先混合的凝胶体系作为均一的段塞注入到与要处理地区的流体相连的井中。凝胶体系注入处理区。处理区是“基质”或“异常岩体”。“异常岩体”是指地层中某一体积或孔隙空间，与基质相比，它具有非常高的渗透率。本文中使用的术语“异常”可以包括井眼。异常一词还包括那些高渗透岩带、裂缝、裂缝网络、晶洞、溶液通道、岩洞、冲蚀沟和孔穴这类名称。“基质”通常是指地层体积的剩余部分，其特征为没有异常，且一般软硬的均匀、连续的沉积岩。

我们发现，如果聚合物水解程度在 1% 以下，最好是在 0.1 摩尔以下时，在有交联剂存在的条件下，丙烯酰胺聚合物不形成可检测出的凝胶。可以认为聚合物中羧基组分是交联位，如果聚合物中交联位太少，比方说聚合物中以总的单体基团数为基准，交联位少于 1% ，最好是小于 0.1% 摩尔的话，聚合物就不能发生凝胶。如果聚合物是部分水解到该水平以上，聚合物就以预计的速度胶凝。美国

专利 4683949 说明了不同聚合物和不同条件下的胶化速率，列为本文的参考文献。

本发明的实施者利用这些信息来防止凝胶体系在均匀进入处理区之前完全胶化。因此，本工艺过程特别适用于高温地层条件下很难制备一个具有足够低的胶化速度的凝胶体系，使该体系能放置到处理区内。

本文中定义的高温地层是指处理区温度高于 60°C 以上的地层，一般是指 80°C 以上，尤其是指 100°C 以上的地层。这样高的温度能引起已知聚合物凝胶体系过早地胶化，继而使部分井眼、井壁或地层产生不需要的堵塞，而这些地方是需要保持渗透性的。

根据本发明，凝胶体系在达到预计的处理区时不胶化或最多仅有部分胶化。本文定义的“部分胶化”的凝胶体系是指至少比含有相同浓度的聚合物但不含有交联剂的聚合物溶液粘性稍高的凝胶体系。部分胶化凝胶体系不能进入那些需要保持渗透性的低渗透区域，但该体系有足够的流动性，可以容易地进入需要处理的区域。

部分已胶化体系中的交联剂未完全同聚合物反应，导致在交联反应中聚合物和交联剂都没有全部消耗完。部分已胶化体系能进一步完全交联，生成需要的凝胶，而不必再加入更多的交联剂。

一旦凝胶体系置于需要处理的高温区，处理区的热力就促进聚合物中丙烯酰胺基团中的酰胺组分就地水解。当有足够的酰胺组分水解成羧基组分以后，凝胶体系中的交联可以以一定的速度进行，直至完成。交联完成意味着凝胶系统不能进一步交联，因为原体系中需要的反应物中有一个或两个反应物都消耗完了。如果再加入聚合物，或交联剂或者两者都加时，交联才有可能进一步进行。

因此，未水解的丙烯酰胺聚合物凝胶体系的胶化作用是以两步反应机理进行的。第一步是热力促使的聚合物水解反应，第二步是聚合物的交联反应。实施者可以实行就地水解反应的方法使凝胶体系的交联反应延迟到体系完全进入需要处理的地区之后进行。体系由于交联反应引起的明显胶化通常只在聚合物中单体基团浓度至少大于1%（摩尔）水解时才发生。胶化作用也可以是羧基沿着聚合物的链的特定分布的函数。

胶化速度通常可以延缓，以致从凝胶体系配制成并注入到需要处理的地层区域中的一周多时间内不会发生完全胶化。即使在最不利的原位（就地）条件下，也能降低胶化速度，致使完全胶化至少在4小时内不会发生，最好在1-2小时内，最佳状态是从配成凝胶体系后的2-4小时或更长的时间内不发生完全的凝胶反应。

本文中定义的最终完全“胶凝”指的是具有超高分子量的连续三维交联的聚合网络。凝胶将液体溶剂限制在立体状聚合物网络中，液体和固体组分融合成一个单相体系，使凝胶具有均一相特性。

本发明中所用的凝胶一旦放置就位后就是不可动的，即是说，凝胶具有一定的结构，以致使它不会从它所堵塞的区域范围内扩散到与其相邻的地层的低渗透区域中去。“堵塞”定义为地层某一区域内显著降低渗透率。尽管本文中用的有些凝胶在当其处于大气环境下表面没有限制时由于重力的作用表现出流动性，但所用的全部凝胶应有足够的结构，在处理区范围内是不会移动的。

本发明的工艺过程可以应用于许多烃类开采。根据一个实施方案，这种工艺过程可用于流体与注水井或生产井相连通的地层的一致性处理。凝胶堵塞异常层带，诸如具有较高渗透率的层带、裂缝带、或者

通过异常体直接与注水井或生产井相连通的裂缝网络。凝胶也可用于堵塞地层基质的高渗透带。利用本发明的工艺过程对与生产井直接相连通的区域的均质性处理能有效地提高井的油气产量或减低采出流体中的水油比。

根据另一个实施方案，本发明的工艺过程也适用于胶结作业。胶结作业类似于均质性处理，两者都用于堵塞异常带。胶结作业主要是堵塞井筒中或井筒近处地层中的异常带，而均质性处理一般堵塞远离井筒的地层中的异常带。

本发明实施方案中的胶结是一种如上描述的方式制备的凝胶体系。胶结是根据工艺中已知的传统方法应用的。作为胶结组成，刚性凝胶是较好的最终凝胶形式。本工艺过程特别适用于弥补性的挤压胶结作业，它也能有效地提高生产井油气产量或降低采出流体中的水油比。本工艺过程也可用于堵塞废弃井。

下面的例子说明了本发明的实用性和效用，但并不局限于这些范围。

实 例

下面例子中的聚合物溶液是用淡水作为溶剂，即美国科罗拉多州丹佛市的自来水，稀释聚丙烯酰胺水溶液来制备的。例1—3中，稀释的聚合物溶液用交联剂在0.12升的广口瓶中混合，形成0.05升凝胶体系。该凝胶体系在加盖的瓶中胶化，并定期地倒转瓶子以测定凝胶的定性强度。

在例1—3中以数据表的形式表述了不同的凝胶的生成及固化情况。表中每一个单个试验代表一种凝胶。试验数据包括产生凝胶的条件和所产生的凝胶的定性强度。表中分3部分列出了实验数据。第一

部分是固定的凝胶条件值，它在表中所列的每次实验中都是常数，并且都是一样的。第二部分是在不同的试验中改变但在给定的试验中保持常数的凝胶条件值。第三部分是凝胶的定性强度，在每一次试验中它随时间而改变，用字码来表示。

下面的凝胶强度字码和专门术语，对解释这些数据表是有用的。

凝胶强度代码

- A: 没有可检测的连续凝胶生成：凝胶体系的主部分与相同浓度但没有交联剂的聚合物溶液具有相同的粘度。但在有些情况下，体系中存在着离析出的高粘度凝胶小球。
- B: 高流动性凝胶：这种凝胶的粘度只比具有相同的聚合物浓度但没有交联剂的聚合物溶液稍高一点。
- C: 流动性凝胶：倒置瓶子，大部分凝胶由重力作用而流向瓶盖。
- D: 中等流动性凝胶：倒置瓶子，靠重力作用，只有少部分凝胶（约5—10%）不能容易的流向瓶盖（通常呈舌状凝胶流）。
- E: 轻微流动性凝胶：倒置瓶子，靠重力作用，凝胶几乎不能流到瓶盖或显著部分凝胶（>15%）不流动。
- F: 高度可变形的不流动凝胶：倒置瓶子，靠重力作用，凝胶不流向瓶盖。
- G: 中度可变形的不流动凝胶：倒置瓶子，靠重力作用，凝胶变形处于瓶子一半处。
- H: 轻度变形的不流动凝胶：倒置瓶子，靠重力作用，凝胶表面只有轻微的变形。

- I: 刚性凝胶: 倒置瓶子, 靠重力作用, 凝胶表面不变形。
- J: 振动刚性凝胶: 轻敲瓶子, 能感觉到象调音叉似的机械振动。

专门术语

聚合物: 丙烯酰胺聚合物类型

交联剂: 在制备离子型或络合物型交联剂时用的多价金属盐类

水解百分数: 丙烯酰胺聚合物分子中羧基的摩尔百分数, 以分子中单体基团的总数为基准

聚合物分子量: 丙烯酰胺聚合物的平均分子量

聚合物浓度: 起始聚合物溶液中的聚合物浓度 (ppm)

聚合物PH值: 聚合物溶液的PH值

聚合物/离子重量比: 凝胶体系中聚合物与交联剂离子的重量比

金属离子浓度: 凝胶体系中多价金属离子的浓度

温度: 胶化温度 (°C)

$r_t = \text{室温}$

时间: 胶化时间 (小时)

凝胶代码: 凝胶强度代码

实例 1

聚合物分子量: 5,000,000

聚合物浓度: 20,000

温度: 21

金属离子浓度: 225

聚合物/离子比: 89

聚合物PH值: 8

试验编号	1	2	3
聚合物	未水解的聚丙烯酰胺	未水解的聚丙烯酰胺	部分水解的聚丙烯酰胺
交联剂	CrAc ₃	CrCl ₃	CrAc ₃
水解百分数	< 0.1	< 0.1	30.0
时间	凝胶强度代码		
1.0	A	A	D
3.0	A	A	F
7.0	A	A	G
24	A	A	H
48	A	A	I
96	A	A	I
168	A	A	J
1680	A	A	J

试验 1 和 2 中，一点也没有凝胶的现象。甚至也没有局部凝胶球生成。试验 3 中胶化作用以迅速控制的速度进行。

实例 2

聚合物：部分水解的聚丙烯酰胺

水解百分数：30

聚合物分子量：5,000,000

聚合物浓度：8,350

聚合物溶剂：含 5,000 ppm NaCl 的水溶液

温度：室温 (rt)

试验编号	1	2
交联剂	$\text{Cr}_3 \text{Cl}_3$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
金属离子浓度	52.5	52.5
总离子浓度	270	405
聚合物/离子重量比	30.1	20.6
时间	凝胶强度代码	
1.0	A	A
4.0	A	A
9.0	A	A
24	A	A
48	A	A
96	A	A
336	A	A
672	A	A

两次试验中交联作用迅速发生，以致于当向聚合物溶液中加交联剂溶液时，围绕交联剂溶液形成局部的凝胶球，阻碍了有效的混合和继续形成凝胶。

实例 3

聚合物：未水解的聚丙烯酰胺

水解百分数： < 0.1

聚合物分子量：270,000

聚合物浓度：50,000

交联剂： CrAc_3

金属离子浓度：1,498

聚合物/离子重量比: 7 · 5

试验编号	1	2	3	4	5
温度	43	60	74	85	104
时间	凝胶强度代码				
0	A	A	A	A	A
7 · 0	A	A	A	A	A
24	A	A	A	A	B
48	A	A	A	A	I
168	A	A	A	A	I
300	A	A	B	G	I
600	A	B	B	I	I
800	A	B	C	I	I

试验1结果表明,未水解的聚丙烯酰胺凝胶体系在43℃时不发生交联。作为对比,试验3-5中的凝胶体系能产生在许多地下高温条件(如>60℃)下有用的凝胶。进一步说,这些体系的胶化在高温下可以延迟24小时以上,使得能够将试验3-5的凝胶体系注入到高温地层中去。实验2表明,本工艺过程使用的最低温度极限约为60℃。

实例1和2表明部分水解的聚丙烯酰胺凝胶体系在室温下进行胶化作用,但常常是以可控制的快速或不可控制的速度进行的。因为这种原因,部分水解的丙烯酰胺聚合物凝胶体系不适用于高温地层的处理。在高温地层中需要有较低的胶化速度。

与此相反,实例1和3表明,未水解的聚丙烯酰胺凝胶体系在室温下不出现胶化作用,但在高温下以可控制的速度进行。因此,未水

解的丙烯酰胺聚合物凝胶体系特别适合于高温地层的处理。

实例 4

分子量为 11,000,000 的未水解的聚丙烯酰胺保存在 82°C 的溶液中 80 小时。图 1 是在这些条件下的水解反应速度。前 4 小时并没有明显的水解发生，前 15 小时水解不超过 1.0% (摩尔)。

实例 5

将分子量为 5,000,000 的丙烯酰胺聚合物同美国科罗拉多州丹佛市的自来水混合，制成浓度为 20,000 ppm 的凝胶溶液两份。将交联剂三醋酸铬加入到凝胶溶液中去，使聚合物与离子的重量比为 20:1。第一份凝胶溶液含有部分水解的聚丙烯酰胺，水解度为 1.5% 摩尔 (见曲线 1)。第二份凝胶溶液含有未水解的聚丙烯酰胺，水解度 < 0.1% (见曲线 2)。两份凝胶溶液保持在相同的反应条件下，110°C, 3445 kpa。

图 2 表明两种溶液的胶化速度为时间的函数，以 0.1 弧度/秒和 30% 张力条件下的视粘度表示胶化速度。如图 2 的曲线 2 所示，在高温下，未水解的聚丙烯酰胺基本上可将凝胶系统的胶化延迟 2 小时。延迟了胶化时间，使得有可能根据本发明的工艺在许多处理地区将含有未水解的聚丙烯酰胺的凝胶体系注入地层。相反，在同样条件下，即使不是不可能的话，也很难将曲线 1 所示的部分水解的聚丙烯酰胺凝胶体系注入到要处理的区域。

实例 6

制备了一种含未水解的聚丙烯酰胺和三醋酸铬交联剂的聚合物凝胶体系。溶液中聚合物浓度 40,000 ppm，聚合物与交联剂重

量比为 6 : 1, 聚合物分子量 180,000, 酰胺组分初始水解为羧基组分的量小于 0.1% (摩尔)。

体系保持在 104°C 恒温条件下。体系的胶化速度 (以视粘度表示) 作为时间的函数记录。结果见图 3。视粘度是在 0.1 弧度/秒和 100% 张力条件下测定的。

图 3 表明, 根据本发明的工艺, 体系的胶化可以延迟 20 小时以上。对许多处理应用来说, 这就有足够的时间在发生凝胶以前将足够量的凝胶体系注入到要处理的高温地层中去。

实例 7

取 2.54 cm 长, 直径 7.62 cm, 用正癸烷饱和的干净砂岩棒, 其渗透率为 290 md。一开始, 以高速将丙烯酰胺聚合物凝胶体系注入棒内达到饱和。然后, 以恒温 (104°C), 恒定速度 (0.5 cm³ / 小时) 向棒内连续注入该凝胶体系。在这些条件下注入 16 小时, 注入凝胶总量达到 1.6 孔隙体积。

凝胶体系中含有三醋酸铬作为交联剂和溶液中未水解的聚丙烯酰胺。溶液中聚合物浓度为 60,000 ppm, 聚合物与交联剂重量比为 7.5 : 1, 聚合物分子量 180,000, 酰胺组分初始的水解为羧基组分的量小于 0.1%。

将注入时间作为注入压降的函数记录下来, 结果见图 4。结果表明, 本发明的工艺过程基本上将注入的凝胶体系的胶化作用延迟约 10—12 小时。这使得实施者能在不可接受的高压降之前, 有足够的时间将凝胶体系注入到高温地层中。

上面描述了本发明的实施方案, 当然可以做一些更改和变化, 如已提出的那些建议和其他方面, 这仍属本发明的范围。

说明书附图

图 1

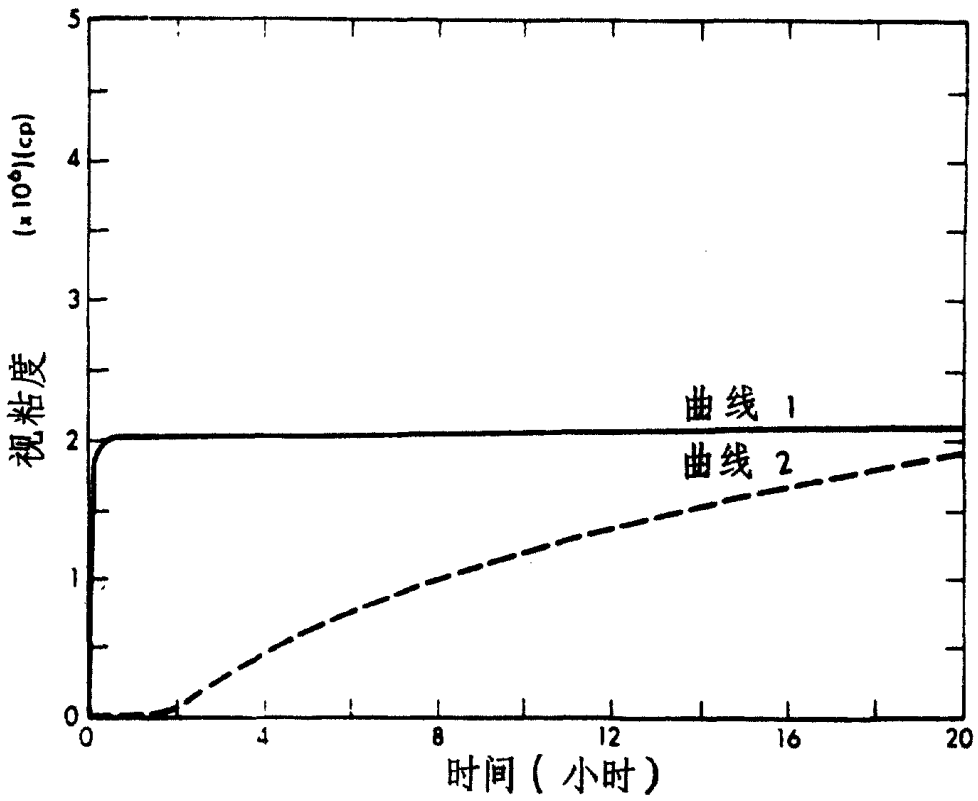
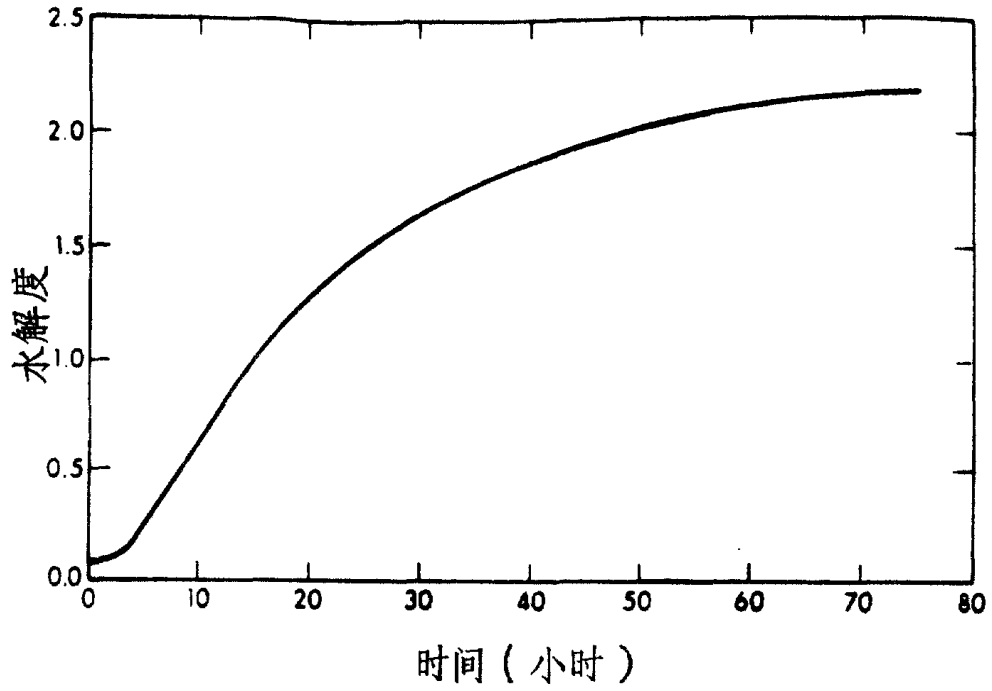


图 2

图 3

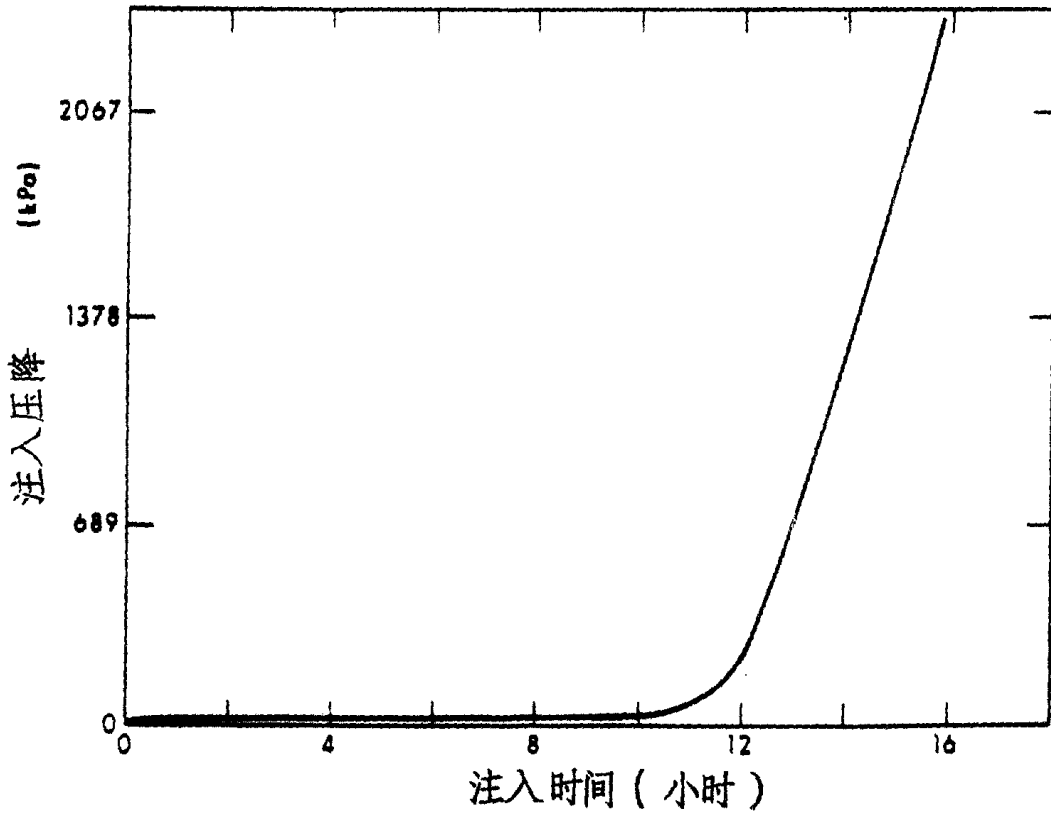
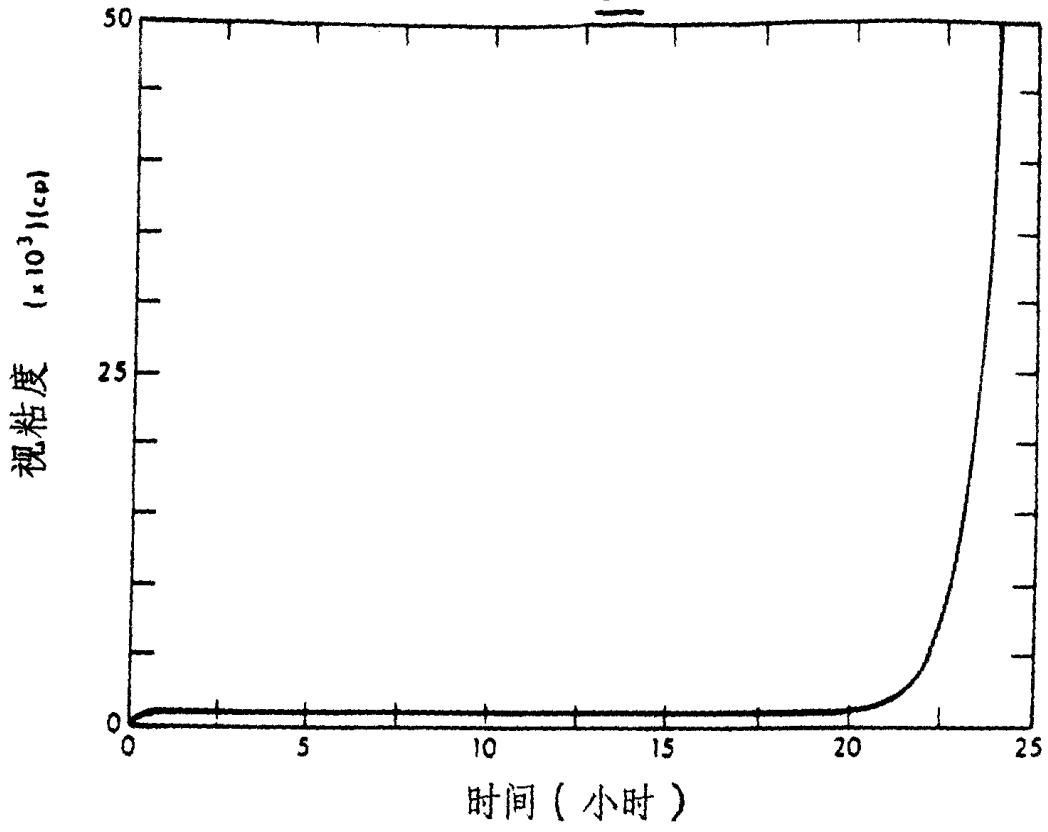


图 4