

# 一种适用于渤海稠油油田注聚井复合垢的解堵液体系的研究

郭布民<sup>1\*</sup>, 陈磊<sup>1</sup>, 袁征<sup>1</sup>, 朱彤宇<sup>2</sup>, 杨红斌<sup>2</sup>, 邱守美<sup>1</sup>  
(1. 中海油田服务股份有限公司油田生产研究院, 天津 300459;  
2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**针对渤海稠油油田注聚过程中易堵塞、堵塞物复杂等问题,在明确注聚井复合垢成分的基础上,通过聚合物降解率、洗油率、溶蚀率、腐蚀率进行解堵液成分筛选及优化,并通过静态解除率、一维填砂管模型驱替实验等对解堵液的综合性能进行评价。通过实验确定了一种乳液型解堵液配方:1%氧化物 SOU/DPG+5%石油醚/二甲苯+2% OP-10+5%柠檬酸/草酸+0.5%咪唑啉季铵盐,该体系对渤海稠油油田注聚井复合垢的静态解除率可达 88.3%,模拟地层渗透率恢复率为 91.22%,并具有较低的腐蚀率和较高的安全性。

**关键词:**稠油油田;注聚井;复合垢;解堵液体系

中图分类号:TH39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0095-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.022

## A plugging removal solution system suitable for composite scale in polymers-injecting well of Bohai heavy oil field

GUO Bu-min<sup>1\*</sup>, CHEN Lei<sup>1</sup>, YUAN Zheng<sup>1</sup>, ZHU Tong-yu<sup>2</sup>, YANG Hong-bin<sup>2</sup>, QIU Shou-mei<sup>1</sup>

(1. Oilfield Production Optimization R&D Institute, China Oilfield Services Limited, Tianjin 300459, China;

2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** In view of the problems of easy plugging and complicated blockages during the polymers injecting process in Bohai heavy oil field, on the basis of defining the composition of compound scale in polymer-injecting well, the composition of plugging removal solution is screened and optimized through the degradation rate of polymers, oil washing rate, dissolution rate and corrosion rate. The comprehensive performance of the plugging removal solution is evaluated by static removal rate and one-dimensional sand pack model displacement experiment. Through experiment, an emulsion-type plugging removal solution system formula is determined as follows: 1% SOU/DPG+5% petroleum ether/xylene+2% OP-10+5% citric acid/oxalic acid+0.5% imidazoline quaternary ammonium salt. This system can achieve a static removal rate of 88.3% for the composite scale in polymer-injecting well of Bohai heavy oil field, and a recovery rate of 91.22% for the simulated formation permeability. Moreover, it shows low corrosion rate and high safety property.

**Key words:** heavy oilfield; polymer-injecting well; composite scale; plugging removal solution system

渤海油田 S 区块为典型稠油油藏,聚合物驱作为主要的提高采收率技术,自 2003 年实施以来,取得显著成效<sup>[1]</sup>。但随着注聚量的增加,注聚井的堵塞问题日益严重,引起注入压力升高等问题,严重影响油田的正常生产和聚合物驱油效果<sup>[2-3]</sup>。因此,注聚井堵塞问题亟待解决。造成注聚井堵塞的原因主要有以下 3 个方面:首先,在配制聚合物溶液过程中易形成“鱼眼”和不溶胶团,并且聚合物溶液在流动通过多孔介质时容易发生吸附滞留<sup>[4-6]</sup>;其次,渤海油田 S 区块为稠油油藏,原油黏度大,在注聚过程中易与聚合物发生缠绕,导致流动性降低<sup>[7-8]</sup>;第

三,聚合物溶液在注入过程中会发生水敏与速敏效应,黏土矿物发生分散、膨胀、运移,造成渗透率下降<sup>[9-10]</sup>。化学解堵技术作为一种常用的解堵手段<sup>[11-14]</sup>,在渤海油田已得到较多应用,但由于 S 区块成垢机理复杂,导致常规解堵液效果不佳。因此,在明确复合垢成分的基础上,提出一种针对渤海油田的注聚井复合垢解堵液体系十分必要。

## 1 材料与仪器

### 1.1 材料

注聚井复合垢、两亲聚合物、稠油,均由渤海

收稿日期:2019-01-30;修回日期:2020-03-11

基金项目:国家自然科学基金(51774309)

作者简介:郭布民(1982-),男,硕士,高级工程师,研究方向为油气藏压裂增产、测试及应用,通讯联系人, zhonghaiyou2018@126.com。

油田 S 区块现场提供;石英砂,80~100 目;N80 规则钢片。

过氧化氢、 $\beta$ -环糊精、高锰酸钾、过硫酸铵、过硫酸钾、石油醚、二甲苯、正庚烷、正丁烷、CTAB、OP-10、Tween-80、辛癸基葡糖苷、月桂基葡糖苷、柠檬酸、盐酸、乙二胺四乙酸、草酸、乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氧化物 SOU,工业级,上海高明化工有限公司生产;DPG,中海油田服务股份有限公司提供;偶氮二异丁睛咪盐酸盐,分析纯,天津希恩思生化科技有限公司生产;咪唑啉季铵盐,工业品,沙洋科若化工有限公司生产;高温酸化缓蚀剂,工业品,康恩科技有限公司生产;铁离子稳定剂,工业品,中海油田服务股份有限公司提供;乌洛托品,工业品,青岛开发区精细化工厂生产。

## 1.2 仪器

化学驱模拟实验装置,南通华兴石油仪器有限公司生产;NDJ-1B 旋转黏度计,南通华兴石油仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,北京利康达圣科技有限公司生产;S-4800 扫描电子显微镜,日立公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 聚合物溶液配制及降黏率的测定

配制质量浓度为 5 000 mg/L 的聚合物溶液,测定转速为 6 r/min 的初始黏度。加入一定质量的聚合物降解剂,搅拌均匀,放置 2 h 后测定其黏度并计算降黏率:

$$\phi = [(\eta_0 - \eta) / \eta] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\phi$  为降黏率,%; $\eta_0$  为聚合物溶液初始黏度,mPa·s; $\eta$  为降解后聚合物溶液黏度,mPa·s。

### 2.2 油砂制备及洗油率的测定

将 80~100 目石英砂与稠油按质量比 1:3 的比例混合,搅拌均匀后得到模拟油砂。称取一定质量烘干后的油砂,放入 50 mL 塑料管中,然后加入洗油剂直至完全将油砂浸没。密封放置 24 h 后将油砂取出烘干并称取质量并计算洗油率:

$$\varphi = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\varphi$  为洗油率,%; $m_0$  为油砂初始质量,g; $m_1$  为处理后的油砂质量,g。

### 2.3 无机模拟垢溶蚀率的测定

将碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡按质量比 1:1:1 的

比例进行混合,搅拌均匀后得到无机模拟垢。称取一定质量烘干后的无机模拟垢,放入 50 mL 塑料管中,然后加入溶蚀剂直至完全将无机模拟垢浸没。密封后放置 24 h 后过滤烘干,称取质量并计算溶蚀率:

$$\psi = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\psi$  为溶蚀率,%; $m_0$  为垢初始质量,g; $m_1$  为处理后垢的质量,g。

### 2.4 复合垢溶蚀率计算方法

称取一定质量烘干的现场复合垢,放入 50 mL 塑料管中,然后加入解堵液体系直至完全将复合垢浸没。24 h 后,将溶液进行过滤后烘干称重,根据式(3)计算复合垢的溶蚀率。

### 2.5 腐蚀率测量

#### 2.5.1 试片的处理方法

腐蚀前处理:首先,用砂纸将 N80 规则试片打磨光滑并用丙酮擦除试片表面油渍,放入无水乙醇浸泡 5 min,取出吹干,称重并测量表面积。

腐蚀后处理:将试片取出后立即放入丙酮中浸泡 5 min,取出后用清水冲洗表面的腐蚀产物,然后再用无水乙醇清洗吹干,干燥一段时间后取出,观察试片表面腐蚀状况并称重,计算腐蚀数据。

#### 2.5.2 腐蚀实验

依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能实验方法及性能评价》,采用 N80 钢片进行腐蚀率测试,腐蚀时间为 24 h,实验温度为 60℃。腐蚀率计算式为:

$$V = [(m_0 - m) \times 10^6] / (A \times T) \quad (4)$$

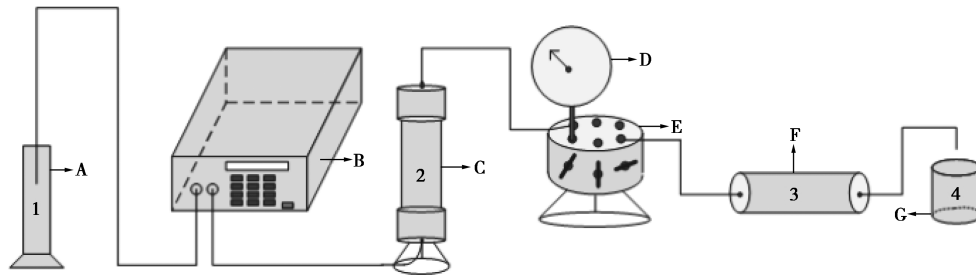
式中: $V$  为腐蚀速率,g/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ); $m_0$  为试片初始质量,g; $m$  为试片腐蚀后质量,g; $A$  为试片总面积, $\text{mm}^2$ ; $T$  为腐蚀时间,h。

### 2.6 一维物理模型驱替实验

将模拟堵塞物与 100 目石英砂按质量比 1:10 混合。饱和油田模拟地层水后测量渗透率  $k_1$ ,计算孔隙体积。驱替装置如图 1 所示。以 1.0 mL/min 注入速度注入解堵液体系,记录各个测压点的压力和尾端出液情况;以 1.0 mL/min 注入速度进行后续水驱,测量解堵后渗透率  $k_2$ ,计算解堵率:

$$\sigma = [(k_1 - k_2) / k_2] \times 100\% \quad (5)$$

式中: $\sigma$  为解堵率,%; $k_1$  为原始渗透率, $\mu\text{m}^2$ ; $k_2$  为注入解堵液后续水驱渗透率, $\mu\text{m}^2$ 。



1—蒸馏水;2—解堵液体系;3—石英砂与复合垢混合物;4—驱替液;  
A—量筒;B—真空泵;C—中间容器;D—压力表;E—六通阀;F—填砂管;G—烧杯

图1 驱替装置示意图

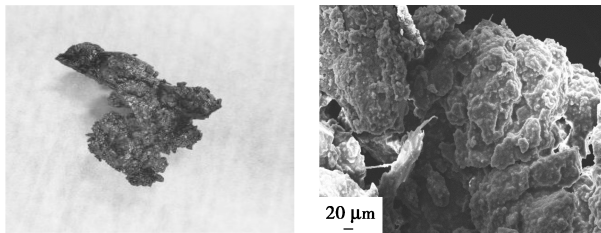
### 3 结果与分析

#### 3.1 复合垢成分分析

渤海油田 S 区块注聚井复合垢的主要成分为水和聚合物,并含有一定量的稠油和无机物(如表 1 所示)。复合垢的表观图及 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,复合垢为黑色胶状物,具有很强的弹性,不易拉断。从图 2(b)中可以看出,聚合物发生团聚,说明聚合物与油相互缠绕。因此,该解堵液体系的主剂可确定为聚合物降解剂与洗油剂。

表 1 渤海油田 S 区块注聚井复合垢各组分质量分数

组分	水	聚合物	稠油	无机物
质量分数/%	40.42	49.38	4.85	5.35



(a) 表观图

(b) SEM

图 2 渤海油田 S 区块注聚井复合垢的表观图及 SEM 图

#### 3.2 解堵液体系配方筛选及优化

##### 3.2.1 解堵液体系主剂的筛选

###### (1) 聚合物降解剂的筛选

经测试聚合物溶液的初始黏度为  $1\ 200\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ ,加入质量分数为 1% 的聚合物降解剂后的降黏率如表 2 所示。由表 2 中可以看出,DPG、过氧化氢、高锰酸钾、氧化物 SOU 的降黏率均达到 99% 以上,具有良好的降解效果。但由于过氧化氢及高锰酸钾在作用过程中释放大量气体,考虑到现场作业的安全,选取过氧化尿素和 DPG 作为降解剂。

表 2 聚合物降解剂的降黏结果

类型	降解后聚合物黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	降黏率/%
过硫酸钾	217.3	81.89
过硫酸铵	244.1	79.66
过氧化氢	1.3	99.89
高锰酸钾	1.6	99.87
氧化物 SOU	1.8	99.85
DPG	2.3	99.77
$\beta$ -环糊精	425.5	64.54

###### (2) 洗油剂的筛选

选取表面活性剂及萃取剂 2 种类型的洗油剂,质量分数均为 5%,其洗油率如表 3 所示。由表 3 中可以看出,以单独的表面活性剂作为洗油剂的洗油效果并不理想,这是由于表面活性剂虽能降低界面张力,但体系在无外界扰动的情况下很难发生自乳化,无法使油从垢中自发脱离,导致洗油效果差。而萃取剂中,二甲苯、正庚烷以及石油醚的洗油效果很好,其中二甲苯和石油醚的洗油效率可达到 80% 左右。最终选择石油醚、二甲苯作为洗油剂。

表 3 洗油剂洗油率结果

类型		洗油率/%
表面活性剂	辛癸基葡糖苷	27.50
	月桂基葡糖苷	15.40
	OP-10	31.40
	CTAB	26.40
	Tween-80	16.60
萃取剂	石油醚	82.26
	二甲苯	78.93
	正丁烷	45.64
	正庚烷	69.02

### (3) 无机垢溶蚀剂的筛选

无机垢溶蚀实验结果如表 4 所示,酸液质量分数为 5%。从表 4 中可以看出,盐酸、柠檬酸和草酸具有很好的溶蚀效果,溶蚀率可达到 70% 以上。但考虑到强酸的强腐蚀性,选取草酸和柠檬酸作为溶蚀剂。

表 4 酸液溶蚀率结果

类型	盐酸	柠檬酸	草酸	乙酸	乙二胺四乙酸
溶蚀率/%	91.14	85.24	77.65	15.17	1.17

### 3.2.2 助剂的筛选

由于解堵液体系中含有一定量的酸,具有一定的腐蚀性,易对管柱等设备造成腐蚀,因此在体系中加入缓蚀剂可降低腐蚀损害。在 3.2.1 节筛选的酸液中,加入 0.5% 缓蚀剂后 N80 钢片腐蚀率结果如表 5 所示。由表 5 中可以看出,咪唑啉季铵盐缓蚀效果较好,缓蚀率可达 80% 以上。

表 5 缓蚀剂腐蚀率结果

类型	腐蚀速率/( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	缓蚀率/%
—	8.63	—
咪唑啉季铵盐	1.45	83.20
高温酸化缓蚀剂	1.82	78.91
铁离子稳定剂	5.51	36.15
乌洛托品	4.03	53.19

### 3.3 乳液型解堵液体系的制备

由于体系中含有的少量石油醚等萃取型洗油剂具有易挥发、易造成腐蚀的缺点,为保证体系在运输过程中洗油剂的低损耗,在体系中加入表面活性剂,将洗油剂作为内相,配制 O/W 乳液型解堵液体系,从而减少洗油剂的挥发,并提升安全性能。加入 2% 表面活性剂后体系形成的乳液情况如表 6 所示。由表 6 中可以看出,加入 OP-10 可形成稳定的乳状液。

表 6 乳液形成及稳定情况

表面活性剂	乳液形成及稳定情况
OP-10	乳液稳定,稳定时间超过 20 d
Tween	乳液不稳定,2 h 后破乳
辛癸基葡糖苷	乳液很快破乳,无法形成稳定乳液

### 3.4 乳液型解堵液体系性能评价

#### 3.4.1 乳液型解堵液基本性能评价

##### (1) 复合垢解除效果评价

通过以上实验制备出配方为 1% 氧化物 SOU/DPG+5% 石油醚/二甲苯+2% OP-10+5% 柠檬酸/

草酸+0.5% 咪唑啉季铵盐的乳液型解堵液体系。乳液型解堵液体系与现场 SOD 解堵液体系对复合垢的解除效果如表 7 所示。由表 7 中可以看出,该解堵液体系对复合垢解除率大于 80%,满足油田要求。经解堵液体系浸泡过的复合垢中相互缠绕的聚合物基本降解,成为水状液体,完全失去弹性,垢中的油被洗出,浮于溶液上层。

表 7 解堵液体系解除率结果

解堵液体系	解堵率/%
乳液型解堵液体系	88.3
油田现场 SOD 解堵液体系	44.2

##### (2) 腐蚀性及闪点测试

经测试,该体系对 N80 钢片的腐蚀速度为  $1.64 \text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,腐蚀率较低。并且体系在升温过程中无法点燃,闪点超过  $100^\circ\text{C}$ ,安全性较高。

#### 3.4.2 一维物理模型驱替实验

解堵液体系的注入压力与注入量的关系如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在水驱结束后压力稳定在  $0.0327 \text{ MPa}$ ,渗透率为  $644.98 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。注入解堵液体系过程中压力先下降后趋于平稳,稳定在  $0.0249 \text{ MPa}$ ,渗透率达  $1109.29 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;转至后续水驱,注入压力继续降低,最终的稳定压力为  $0.0217 \text{ MPa}$ ,渗透率恢复到  $1201.18 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,渗透率恢复率为 91.22%。说明注入解堵液体系后,堵塞物得以有效解除,地层渗透率有较大幅度提升,解堵液体系具有良好效果。

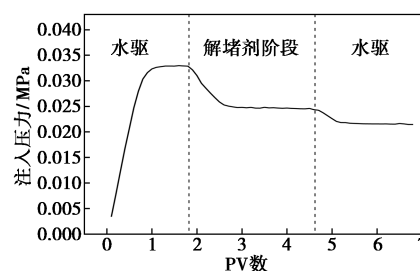


图 3 注入压力随注入体积的变化曲线

## 4 结论

通过对渤海油田 S 区块注聚井复合垢进行成分分析,研发了一种以聚合物降解剂、洗油剂为主剂,酸液、缓蚀剂为助剂的高效解堵液体系,体系配方为 1% 氧化物 SOU/DPG+5% 石油醚/二甲苯+2% OP-10+5% 柠檬酸/草酸+0.5% 咪唑啉季铵盐,并将其

(下转第 103 页)

- yer on rhodium nanoparticles during CO oxidation and its size dependence studied by in situ ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(46): 8893-8896.
- [14] Kanuru V K, Humphrey S M, Kyffin J M W, *et al.* Evidence for heterogeneous Sonogashira coupling of phenylacetylene and iodobenzene catalyzed by well defined rhodium nanoparticles[J]. *Dalton Trans*, 2009, 37(37): 7602-7605.
- [15] Xie S, Lu N, Xie Z, *et al.* Synthesis of Pd-Rh core-frame concave nanocubes and their conversion to Rh cubic nanoframes by selective etching of the Pd core[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51(41): 10266-10270.
- [16] Ye W, Kou S, Guo X, *et al.* Controlled synthesis of bimetallic Pd-Rh nanoframes and nanoboxes with high catalytic performances[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(21): 9558-9562.
- [17] Yu N F, Tian N, Zhou Z Y, *et al.* Electrochemical synthesis of tetrahedral rhodium nanocrystals with extraordinarily high surface energy and high electrocatalytic activity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(20): 5097-5101.
- [18] Bai J, Xu G R, Xing S H, *et al.* Hydrothermal synthesis and catalytic application of ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(49): 33635-33641.
- [19] Liu H M, Han S H, Zhao Y, *et al.* Surfactant-free atomically ultrathin rhodium nanosheet nanoassemblies for efficient nitrogen electroreduction[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(7): 3211-3217.
- [20] Zhao L, Xu C, Su H, *et al.* Single-crystalline rhodium nanosheets with atomic thickness[J]. *Adv Sci*, 2015, 2(6): 1500-1505.
- [21] Jiang Y, Su J, Yang Y, *et al.* A facile surfactant-free synthesis of Rh flower-like nanostructures constructed from ultrathin nanosheets and their enhanced catalytic properties[J]. *Nano Res*, 2016, 9(3): 849-856.
- [22] Zhang H, Xia X, Li W, *et al.* Facile synthesis of five-fold twinned starfish-like rhodium nanocrystals by eliminating oxidative etching with a chloride-free precursor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(31): 5296-5300.
- [23] Hoefelmeyer J D, Niesz K, Somorja G A, *et al.* Radial anisotropic growth of rhodium nanoparticles[J]. *Nano Lett*, 2005, 5(3): 435-438.
- [24] Zetsu N, McLellan J M, Wiley B, *et al.* Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods and their use as substrates for surface-enhanced raman scattering[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(8): 1288-1292.
- [25] Humphrey S M, Grass M E, Habas S E, *et al.* Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate[J]. *Nano Lett*, 2007, 7(3): 785-790.
- [26] Kang Y, Li F, Li, *et al.* Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium[J]. *Nano Res*, 2016, 9(12): 3893-3902.
- [27] Zhang J, Chen M, Chen J, *et al.* Synthesis of single-crystal hyperbranched rhodium nanoplates with remarkable catalytic properties[J]. *Sci China Mater*, 2017, 60(8): 685-696.
- [28] Kim H, Khi N T, Yoon J, *et al.* Fabrication of hierarchical Rh nanostructures by understanding the growth kinetics of facet-controlled Rh nanocrystals[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(22): 2225-2227.
- [29] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[M]. Perkin-Elmer Co: Eden Prairie M N, 1992. ■

(上接第98页)

制备成为一种乳液型解堵液体系。该体系对复合垢静态解除率可达80%以上,通过填砂管驱替实验渗透率可恢复91.22%,且具有腐蚀率低、闪点低、安全性好等优点。

### 参考文献

- [1] 李凤.稠油油田注聚井解堵方法研究[D].成都:西南石油大学,2017.
- [2] 金亚杰.国外聚合物驱油技术研究及应用现状[J].非常规油气,2017,4(1):116-122.
- [3] 宋爱莉,孙林,刘春祥,等.BHJ3-D注聚井解堵剂效果评价与应用[J].钻采工艺,2011,34(1):76-79.
- [4] Shaw R A, Stright D H. Performance of the taber south polymer flood[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1977, 16(1): 326-332.
- [5] 郑俊德,张英志,任华,等.注聚合物井堵塞机理分析及解堵剂研究[J].石油勘探与开发,2004,31(6):109-111.
- [6] Hu G. How to select polymer molecular weight and concentration to avoid blocking in polymer flooding[C]. *Production Enhancement and Cost Optimization Symposium*, Kuala Lumpur, Malaysia, 2017, SPE-189255-MS.
- [7] 陈振.高压注聚井解堵体系的研制与应用[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- [8] 张光焰.国内注聚井堵塞及化学解堵技术研究进展[J].油田化学,2006,23(4):385-374.
- [9] 周万富,赵敏,王鑫,等.注聚井堵塞原因[J].大庆石油学院学报,2004,28(2):40-42.
- [10] 张明,刘光泽,程飞,等.SZ36-1油田稠油储层解堵酸化技术研究[J].非常规油气,2017,4(2):85-90.
- [11] 安坤.注聚合物井新型解堵增注技术研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- [12] 曾明友,赵鹏飞,徐昆,等.稳态ClO<sub>2</sub>和酸液协同处理注聚井堵塞的室内研究[J].钻采工艺,2013,36(1):98-101.
- [13] 王亚洲.聚驱井解堵降解剂的优选及性能评价[J].应用化工,2012,41(3):537-538.
- [14] 李平.ZSJJ-3型聚合物解堵新技术实验研究[J].石油与天然气化工,2014,43(6):670-674. ■