

一种耐高温油溶性暂堵剂的制备及性能研究

霍维晶¹, 刘先富², 孟皓锦³, 高红枫⁴, 曹红燕⁵

- (1. 克拉玛依职业技术学院, 新疆 克拉玛依 833699; 2. 长城钻探钻井技术服务公司, 辽宁 盘锦 124010; 3. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 4. 青海油田采油四厂, 青海省 海西 816400; 5. 长庆油田分公司西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要:利用不同质量比的沥青、古玛隆树脂和碳九石油树脂高温熔融后合成2种耐高温的油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2, 并进行了油溶性、分散性、耐盐性和耐温性实验; 还借助岩心流动实验探究了暂堵剂的注入浓度、注入量和油藏温度对暂堵剂的暂堵和解堵效果的影响。结果表明: 2种暂堵剂的油溶性和耐温、耐盐性好, 携带介质中的 HPAM 的质量分数为 0.3% 时, 暂堵剂 OBZD-1 的分散稳定性好。随着暂堵剂质量分数和注入量的增大, 暂堵率逐渐增大, 解堵率逐渐减小; 油溶性暂堵剂 OBZD-1 的暂堵率与油藏温度成反比, 解堵率与油藏温度成正比。在质量分数为 3%~5%, 注入量为 2PV~3PV 时, 暂堵率可达到 93% 以上, 解堵率达到 90% 以上。

关键词: 油溶性暂堵剂; 油溶率; 暂堵率; 解堵率

中图分类号: TE39; TQ317; TQ433

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0074-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.018

Preparation and performance of a high temperature resistant oil-soluble temporary plugging agent

HUO Wei-jing¹, LIU Xian-fu², MENG Hao-jin³, GAO Hong-feng⁴, CAO Hong-yan⁵

(1. Karamay Vocational & Technical College, Karamay 833699, China;

2. Great Wall Drilling Company Drilling Technology Services Company, Panjin 124010, China;

3. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Company, Petrochina, Karamay 834000, China;

4. Qinghai oil field production four factory, Haixi 816400, China;

5. Changqing Oilfield Company, Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xian 710021, China)

Abstract: Two kinds of high temperature resistant oil-soluble temporary plugging agents, OBZD-1 and OBZD-2, are prepared using different quality ratio of asphalt, coumarone resin and carbon nine petroleum resin as raw materials. The oil soluble rate, dispersing performance, salt resistance and temperature tolerance properties are evaluated. The effects of injection concentration, injection volume and reservoir temperature on the temporary plugging rate and plugging removal rate of oil soluble temporary plugging agent are studied through core flow experiment. The results show that two prepared oil soluble temporary plugging agents have good oil soluble rate, salt resistance and temperature tolerance property. The temporary plugging agent OBZD-1 has good dispersion stability when the HPAM concentration is 0.3%. By increasing injection concentration and injection volume of the temporary plugging agent, temporary plugging rate is gradually increased and plugging removal rate is gradually decreased. The temporary plugging rate of oil-soluble temporary plugging agent OBZD-1 is inversely proportional to the reservoir temperature, but the plugging removal rate is proportional to the reservoir temperature. The temporary plugging rate and the plugging removal rate could reach above 93% and 90%, respectively, when the injection concentration is 3%~5% and injection volume is 2~3 PV. The temporary plugging agent OBZD-1 could realize the temporary plugging property effectively at 140°C of high temperature reservoir and has good application prospect.

Key words: oil-soluble temporary plugging agent; oil-soluble rate; temporary plugging rate; plugging removal rate

近几年来,为了防止压井液、洗井液、固井泥浆等外来有害流体侵入储层及阻止酸液流向高渗透夹层等,越来越多的暂堵剂应用于各种油井的增产作业中^[1-3]。暂堵剂的种类主要有水溶性暂堵剂、酸溶性暂堵剂和油溶性暂堵剂等^[4-5]。其中油溶性暂堵剂是目前应用最为广泛的一种屏蔽暂堵剂。随着深层、超深层等高温油藏越来越成为勘探的新领域,对油藏暂堵剂的耐温性提出了更高的要求,然而适用于高温油藏的暂堵剂还较少,基于此,笔者通过具

有不同软化点但结构相似的原材料的配比优化研发了2种暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2, 并评价了其油溶性、分散性、耐温耐盐性等静态性能以及暂堵和解堵效果。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料: 碳九石油树脂, 相对分子质量为 2 000~3 000, 实验室合成; 古玛隆树脂, 工业品, 北

京欣联环保新材料有限公司生产;沥青,工业品,北京铭鑫宇市政工程有限公司生产;表面活性剂 GD-22,实验室自制;油溶性纤维 KK-1,工业品,北京齐飞科技发展有限公司生产;盐酸,分析纯,深圳市华利源化工有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

实验用地层水为长庆某油田地层水,地层水离子组成如表 1 所示。实验用油为长庆油田与煤油复配模拟油。实验用柱状岩心的渗透率为 $5 \mu\text{m}^2$,岩心尺寸为 $2.5 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$,成都岩心科技有限公司生产。

表 1 实验用模拟地层水组成

离子	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-
质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	28773	290	9745	47943
离子	SO_4^{2-}	HCO_3^-	总矿化度	
质量浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	113	757	97686	

实验仪器:化学驱动态驱替系统,南通仪创实验仪器有限公司生产;MP200B 电子天平,南京互川电子有限公司生产;D40-2F 电动搅拌机,马可波罗上海群尚仪器仪表有限公司生产;DHG-9070 恒温箱,北京北方利辉试验仪器设备有限公司生产。

1.2 油溶性暂堵剂的制备

将沥青、古玛隆树脂和碳九石油树脂按不同质量比在高温下熔融后,加入适量的表面活性剂 GD-22 和少量的油溶性纤维 KK-1,设置电动搅拌机的搅拌速度为 500 r/min ,搅拌 0.5 h 后冷却洗涤,借助不同目数的筛网即可得到不同粒径的油溶性暂堵剂。通过控制原料不同的质量比合成的 2 种不同软化点的暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 如表 2 所示。

表 2 软化点不同的暂堵剂的原料配比

暂堵剂	$m(\text{沥青}):m(\text{古玛隆树脂}):m(\text{碳九石油树脂})$	软化点/ $^{\circ}\text{C}$	平均粒径/ mm
OBZD-1	2:3:3	130	0.175
OBZD-2	3:2:1	120	0.183

1.3 油溶性暂堵剂的基本性能评价

1.3.1 油溶性

称取一定量的油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 分别置于模拟原油中,每隔一段时间从模拟原油中取出,洗涤烘干,称取暂堵剂的质量,并计算出

同时刻暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 在模拟原油中的油溶率。

1.3.2 分散性

在 90°C 下,保持暂堵剂 OBZD-1 的质量分数为 10% ,以部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液为携带介质,观察油溶性暂堵剂 OBZD-1 在不同质量分数的 HPAM 溶液中不同时间 (0.5 、 1 、 6 、 12 h 和 24 h) 下的沉降情况,同时,对油溶性暂堵剂 OBZD-1 在携带介质中的分散性进行了评价。

1.3.3 耐盐性

在常温和 90°C 下,将适量油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 分别置于不同矿化度的 NaCl 盐水中 12 h ,观察油溶性暂堵剂是否与盐水溶液发生反应,然后过滤,洗涤,烘干,最后测定烘干后油溶性暂堵剂颗粒在模拟原油中的油溶率。

1.3.4 耐温性

将油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 分别置于不同温度 (80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140°C 和 150°C) 的恒温干燥箱下老化 24 h ,然后测定不同温度下油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 在模拟原油中的油溶率。

1.4 油溶性暂堵剂的暂堵和解堵性能评价

测定岩心的尺寸和干重,然后饱和模拟地层水,称取湿重。利用模拟地层水测量岩心的正向原始水相渗透率 k_{w1} 和反向原始油相渗透率 k_{o1} ;在恒温恒压下正向注入一定量的暂堵剂 OBZD-1,放置 5 h 后,测定暂堵后岩心的正向水相渗透率 k_{w2} ,然后反向用模拟油驱替岩心中的水,建立束缚水饱和度,待出口端不出水时,测定岩心的反向油相渗透率 k_{o2} 。分别计算暂堵率和解堵率:

$$\text{暂堵率} = [(k_{w1} - k_{w2})/k_{w1}] \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{解堵率} = (k_{o2}/k_{o1}) \times 100\% \quad (2)$$

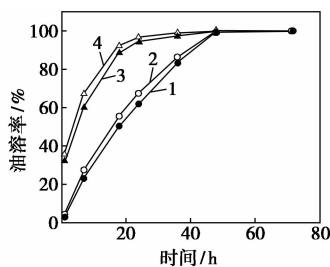
2 结果与讨论

2.1 油溶性暂堵剂的基本性能评价

2.1.1 暂堵剂的油溶性

油溶率是评价油溶性暂堵剂的油溶性的一个重要指标。常温和 90°C 条件下,油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随时间的变化曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,在相同温度下,油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随时间的增加逐渐增大,在相同的时间内,OBZD-1 的油溶率略低于 OBZD-2;在相同的时间内,同一暂堵剂的油溶率随温度的升高而增大。同时,由于合成的暂堵剂为有

机类树脂堵剂,不溶于水,对水具有很好的选择封堵性。



1—OBZD-1(常温);2—OBZD-2(常温);
3—OBZD-1(90℃);4—OBZD-2(90℃)

图 1 油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随时间的变化情况

2.1.2 暂堵剂的分散性

质量分数为 10% 的油溶性暂堵剂 OBZD-1 在不同质量分数的携带液中的分散性能如表 3 所示。由表 3 可看出,携带介质中加入 HPAM 后,由于增加了携带介质的黏度,油溶性暂堵剂 OBZD-1 颗粒的分散稳定性明显变好。当携带介质 HPAM 的质量分数为 0.3% 时,在 24 h 内,颗粒可以在携带介质中均匀分散,稳定性好。因此确定携带介质中 HPAM 的质量分数为 0.3%。

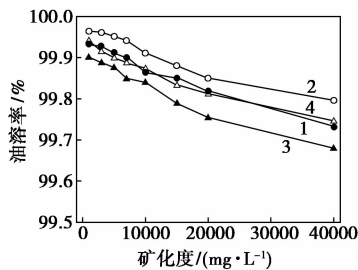
表 3 油溶性暂堵剂 OBZD-1 在不同质量分数的携带液中的分散性能

w(HPAM)/ %	不同时间下暂堵剂 OBZD-1 颗粒的沉降情况/h				
	0.5	1	6	12	24
0	颗粒沉降		中上部澄清透明		
0.1	颗粒均匀分散,稳定性好		颗粒沉降	中上部澄清透明	
0.2	颗粒均匀分散,稳定性好			颗粒沉降	
0.3	颗粒均匀分散,稳定性好				
0.4	携带介质黏度太大,颗粒不易分散				

2.1.3 暂堵剂的耐盐性

为了满足高矿化度油藏施工的需要,对研制的 2 种油溶性暂堵剂的耐盐性进行了评价,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,经过不同矿化度的盐水浸泡后的暂堵剂颗粒,在模拟原油中的油溶率随着矿化度的增大略有减小;在相同的矿化度下浸泡后,温度越高,油溶率越小,但是在实验范围内,油溶率基本维持在 99.5% 以上,油溶性改变较小,仍然可以与原油有效相容。说明暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 在矿化水中不会因为矿化度的增加而改变其自身性

能,耐盐性较好。

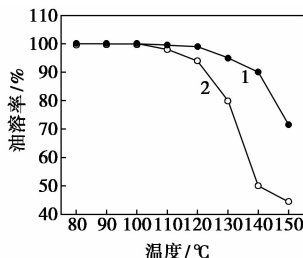


1—OBZD-1(常温);2—OBZD-2(常温);
3—OBZD-1(90℃);4—OBZD-2(90℃)

图 2 油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随矿化度的变化

2.1.4 暂堵剂的耐温性

油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随温度的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,在低温条件下,暂堵剂的油溶率随着温度的升高变化不大,当温度增大到一定值后,油溶率开始明显减小。其中,对于油溶性暂堵剂 OBZD-2 来说,当温度低于 120℃ 时,油溶率基本在 100% 左右;当温度达到 120℃ 时,暂堵剂的油溶率明显下降;当温度达到 150℃ 时,暂堵剂的油溶率下降到 44.5%。对于油溶性暂堵剂 OBZD-1 来说,当温度低于 130℃ 时,油溶率基本在 100% 左右;当温度达到 130℃ 时,暂堵剂的油溶率明显下降;当温度达到 150℃ 时,暂堵剂的油溶率下降到 71.5%。这也验证了油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的软化点分别在 130℃ 和 120℃ 左右,其中油溶性暂堵剂 OBZD-1 的耐温性略优于暂堵剂 OBZD-2。当超过软化点后,随着温度的升高,暂堵剂的油溶率明显下降,说明超过软化点后,高温可以促进暂堵剂不同成分之间的进一步反应,发生不可逆的焦化现象,使得油溶性明显下降。



1—OBZD-1;2—OBZD-2

图 3 油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 的油溶率随温度的变化情况

2.2 油溶性暂堵剂的暂堵和解堵性能

油溶性暂堵剂在应用过程中的暂堵效果和解堵

效果是评价暂堵剂性能的一个重要因素。利用岩心流动实验考察了不同注入质量分数、注入量和油藏温度下暂堵剂 OBZD-1 对暂堵和解堵效果的影响。

2.2.1 暂堵剂注入质量分数和注入量对暂堵和解堵效果的影响

在矿场应用中,在达到矿场应用效果的同时,尽量控制施工成本。在渗透率相似($5 \mu\text{m}^2$)的岩心中,控制返排量为 50 PV,油溶性暂堵剂 OBZD-1 在不同注入质量分数和注入量下的暂堵率和解堵率如表 4 所示。

表 4 油溶性暂堵剂 OBZD-1 在不同注入质量分数和注入量下的暂堵率和解堵率

注入质量分数/%	注入量/PV	$k_{w1}/\mu\text{m}^2$	$k_{w2}/\mu\text{m}^2$	$k_{o1}/\mu\text{m}^2$	$k_{o2}/\mu\text{m}^2$	暂堵率/%	解堵率/%
1	2	4.95	0.71	4.38	4.09	85.66	93.38
3	2	4.99	0.30	4.40	4.04	93.99	91.82
5	2	5.02	0.11	4.45	4.01	97.81	90.11
7	2	5.05	0.06	4.52	3.92	98.81	86.73
3	1	5.05	0.91	4.48	4.30	81.98	95.98
3	3	4.92	0.24	4.32	3.91	95.12	90.51
3	4	5.02	0.09	4.46	3.88	98.21	87.00

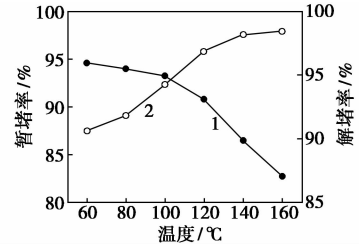
由表 4 可以看出,在固定其他实验条件不变的情况下(注入量 2 PV),油溶性暂堵剂 OBZD-1 的注入质量分数对岩心的暂堵率和解堵率具有一定的影响。当注入质量分数从 1% 增大至 7% 时,暂堵率从 85.66% 增大至 98.81%,而解堵率从 93.38% 下降至 86.73%。综合考虑暂堵率和解堵率,对于渗透率为 $5 \mu\text{m}^2$ 的岩心而言,建议油溶性暂堵剂 OBZD-1 的注入质量分数选择为 3%~5%。

从表 4 中还可以看出,在固定其他实验条件不变的情况(注入质量分数为 3%)下,当注入量从 1 PV 增大至 4 PV 时,暂堵率从 81.98% 增大至 98.21%,而解堵率从 95.98% 下降至 87.00%,说明暂堵剂的注入量越大,暂堵剂的侵入深度越深,其架桥封堵效果越好,故暂堵率越大,但是油相渗透率恢复较慢,表现为解堵率越小。综合考虑暂堵率和解堵率,对于渗透率为 $5 \mu\text{m}^2$ 的岩心而言,建议油溶性暂堵剂 OBZD-1 的注入量选择为 2~3 PV。

2.2.2 温度对暂堵和解堵效果的影响

耐温性能研究表明,以油溶率为评价指标,油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 具有很好的耐温性能。以暂堵剂的暂堵率和解堵率为评价指标,考察了油藏温度对暂堵剂 OBZD-1 的暂堵和解堵效果

的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着油藏温度的升高,暂堵率逐渐变小,解堵率逐渐增大。这主要是因为随着油藏温度的升高,暂堵剂逐渐变软,在暂堵端的暂堵效果变差,侵入深度变浅,返排更容易,解堵率较高。在 140°C 的高温条件下,油溶性暂堵剂的暂堵率能达到 85% 以上,可以实现高温油藏的有效暂堵,达到保护油气层的目的。



1—暂堵率;2—解堵率

图 4 温度对油溶性暂堵剂 OBZD-1 暂堵率和解堵率的影响

3 结论

(1) 研制出的具有不同软化点的 2 种油溶性暂堵剂 OBZD-1 和 OBZD-2 不溶于水,在常温和 90°C 的模拟原油中具有很高的油溶率,在 48 h 后的油溶率均达到了 99% 以上;该油溶性暂堵剂具有很好的耐温耐盐性,其中暂堵剂 OBZD-1 的耐温性略优于暂堵剂 OBZD-2;油溶性暂堵剂 OBZD-1 颗粒在质量分数为 0.3% 的 HPAM 携带介质中均匀分散,稳定性好。

(2) 暂堵剂的注入质量分数、注入量和温度等对油溶性暂堵剂 OBZD-1 的暂堵和解堵效果影响较大。随着暂堵剂注入质量分数和注入量的增大,暂堵率逐渐增大,解堵率逐渐减小;油溶性暂堵剂 OBZD-1 的暂堵率与油藏温度成反比,解堵率与油藏温度成正比,暂堵剂 OBZD-1 可实现 140°C 高温油藏的有效暂堵。

参考文献

- [1] 徐同台. 我国石油处理剂发展现状及趋势[J]. 油田化学, 1995, 1(12): 74-78.
- [2] 刘波, 鄯捷年. 国外保护油气层技术新进展—关于暂堵机理和方法的研究[J]. 钻井液与完井液, 2003, 20(1): 43-48.
- [3] MJ 埃克诺米德斯, 等. 油藏增产措施(第三版)[M]. 张宝平, 等译. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [4] 周凤山, 苏标瑾. 一种新型酸溶性高失水暂堵剂的研制与评价[J]. 西安石油学院学报(自然科学版), 1998, 13(5): 40-43.
- [5] 严锦根, 汤志强. 新型水溶性暂堵剂 JYD II 的研制与应用[J]. 油田化学, 2000, 17(1): 24-27. ■