文章编号:1000-4092(2021)01-047-05

油溶性暂堵剂YDJ-1的制备及性能评价*

李泽锋[1],高 燕[1,2],王祖文[1,2],张 冕[1,2],邓斌奇[1],徐 睿[1]

(1.川庆钻探工程有限公司长庆井下技术作业公司,陕西 西安710021;2.低渗透油气田勘探开发国家工程实验室,陕西 西安710021)

摘要:随着油田注水开采的日益增加,储层非均质性增加、综合含水上升,严重制约着原油产量。堵水酸化作业能有效封堵高渗透层,提高低渗透层的可动用储量,使酸液均匀分布在地层,有效缓解层间矛盾。通过优选堵水不堵油的材料,制备得到具有选择性封堵的YDJ-1油溶性暂堵剂,其配方为:70% C_9石油树脂+15%改性沥青+7%黄原胶+8%纳米纤维。考察了YDJ-1的溶解能力,并评价了YDJ-1在不同渗透率岩心中的阻力系数、突破压力梯度以及封堵率。结果表明,YDJ-1油溶性暂堵剂在原油中的溶解率在98%以上,对岩心堵水率在95%以上,封堵层的突破压力梯度最大能够达到50 MPa/m以上,具有良好的注入性、封堵性和选择性。图3表4参12

关键词:暂堵酸化;暂堵剂;油溶性;石油树脂;改性沥青

中图分类号:TE39 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.01.009

0 前言

为提高采收率,我国陆上油气田有80%以上以注水的方式开发,常规的驱油操作会导致注入水在老裂缝反复水窜,降低开采效益的同时还可能引发许多复杂事故[1]。采用暂堵酸化技术可以有效解决这种问题,暂堵剂的性能是影响暂堵酸化技术施工效果的重要因素[2]。目前,我国在储层井段的开采过程中,已广泛使用了水溶性、酸溶性和油溶性暂堵剂,粒径大小不一的暂堵剂颗粒伴随着酸液注入地层后会优先封堵高渗透层,迫使主体酸液进入低渗透储层,达到分层酸化的目的[3]。油溶性暂堵剂因其在一定温度和压力下可变形且遇油可完全溶解等特点而被广泛应用。

现有堵水酸化的聚丙烯酰胺类、树脂类和有机凝胶类暂堵剂,因抗酸性能差或强度不够,难以满足油藏堵水酸化的要求[4],且在地层条件下也难以达到长效封堵的效果。本文采用先期堵水以便充分利用地层能量解决大厚层纵向非均质性的思想,研发出一种适用于堵水酸化技术的油溶性暂堵剂YDJ-1,考察了YDJ-1的溶解能力,并评价了YDJ-1在不同渗透率岩心中的阻力系数、突破压力梯度以及封堵率。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

柴油、十二烷基苯磺酸钠,分析纯,湖北创联石油科技有限公司;黄原胶,工业级,湖北创联石油科技有限公司;岩沥青、基质沥青,工业级,凯思普科技有限责任公司;EVA热熔胶,工业级,凯思普科技有限责任公司;石油C_9、三氟化硼乙醚、对苯二甲醇,湖北创联石油科技有限公司;纳米纤维,工业级,凯思普科技有限责任公司;岩心为标准人造岩心,长度4.95 cm,渗透率0.15~10.02 μm^2。

MH500型电子调温加热套,武汉格莱莫检测设备有限公司;TY-6型高压岩心夹持器,上海右一仪

* **收稿日期**:2019-08-01;**修回日期**:2020-02-28。

基金项目:国家科技重大专项"储层改造关键流体研发"(项目编号2017ZX05023-003-006)。

作者简介:李泽锋(1989—),男,工程师,西南石油大学应用化学硕士(2015),主要从事储层改造液体研发及增产相关工作,通讯地址:710021陕西省咸阳市渭城区朝阳七路,电话:029-86021710,E-mail:cj_lizef@cnpc.com.cn。

器有限公司。

1.2 YDJ-1 油溶性暂堵剂的制备

1.2.1 C_9石油树脂的合成

采用热聚合与催化聚合联用的方法制备C_9石油树脂[5—7]，具体步骤如下：将石油C_9、催化剂三氟化硼乙醚加入装有回流冷凝器、温度计、电动搅拌器的聚合反应器中，启动搅拌并升温至所需温度时进行恒温聚合反应。反应结束后对反应产物先用一定浓度的NaOH溶液洗涤，再用纯水洗涤多次直至呈中性，减压蒸馏除去未反应的单体和低聚物，得到C_9石油树脂。

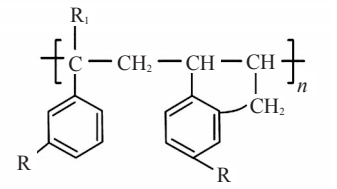


图1 C_9石油树脂的结构式

其中，R、R_1代表H或烷基。

1.2.2 改性沥青的制备

将沥青放入反应釜中，设置反应釜温度为150℃，向反应釜中加入一定量的EVA热熔胶和对苯二甲醇（EVA、对苯二甲醇质量比为1∶2），在转速150 r/min下充分搅拌3 h；将反应后的产物取出，干燥、粉碎，用不同目筛网进行筛选。

取10 g改性沥青放入装有200 mL的丙三醇溶液的烧杯中，对烧杯进行加热，观察并记录烧杯中沥青发软变稀时刻的温度，即改性沥青的软化点。

1.2.3 油溶性暂堵剂的制备

采用悬浮分散原理[8]制备油溶性暂堵剂，具体地，按配方将改性沥青加入捏合机中，设定加热温度为130～150℃，搅拌速率为3000～3500 r/min，向捏合机内加入C_9石油树脂，混溶搅拌至预设黏度为0.8 Pa·s的混合物；将上述混合物、黄原胶、纳米纤维加入反应釜内，不断搅拌并升温加热，保持搅拌速率3500～4000 r/min，升温至150～170℃，待体系从溶胶型转变为凝胶型，黏度达到1.0 Pa·s时停止搅拌，冷却成型后经单螺旋挤出机挤出，筛网筛选得到所需直径的油溶性暂堵剂颗粒。

1.3 实验评价方法

1.3.1 溶解性测定

称取约10 g的油溶性暂堵剂，置于200 mL的脱色脱胶质煤油（或水）中；然后将样品置于设定了一定温度的恒温箱中，一定时间后将样品用滤纸过滤、烘干并称重，记录残余油溶性暂堵剂的质量。按式（1）计算油溶性暂堵剂分别在煤油中和水中的溶解率R：

$$R=\frac{M_0-M_1}{M_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中：M_0—样品的原始质量，g；M_1—残余油溶性暂堵剂的质量，g。

1.3.2 岩心阻力系数测试

（1）在清水加入3%的堵剂，为便于堵剂在水中分散，加入少量的表面活性剂；（2）选用若干块渗透率不同的标准人造岩心，测量空气渗透率；（3）以2 mL/min的注入速率向岩心中注入清水，并记下此时压差Δp_w；再以2 mL/min的注入速率向同一块岩心中注入含有3%堵剂的水溶液，并记下压差Δp_p；（4）对不同岩心重复上述步骤，按式（2）计算不同渗透率岩心的阻力系数。

$$F_R=\frac{\lambda_w}{\lambda_p}=\frac{\left(\frac{K}{\mu}\right)_w}{\left(\frac{K}{\mu}\right)_p}=\frac{\Delta p_p}{\Delta p_w} \tag{2}$$

式中：F_r—阻力系数；λ_w，λ_p—分别为水和堵剂的流度，μm²/(mPa·s)；Δp_p—注入堵剂后压力，MPa；Δp_W—注入堵剂前水驱压力，MPa。

1.3.3 突破压力梯度测试

（1）选用渗透率不同的标准柱状岩心，截取长度4.95 cm；（2）以2 mL/min注入速率正向注入10 PV不同浓度的堵剂；（3）将注有堵剂的岩心包封后放入岩心夹持器，置入100℃恒温箱中30 min；（4）以2 mL/min的注入速率反向水驱岩心至岩心出口端流下第一滴液体且后续不断有液体流出，记录此时的压力即为突破压力p_1，按式（3）计算突破压力梯度p_f：

$$p_f=\frac{p_1}{L} \tag{3}$$

其中，p_f—突破压力梯度，MPa/m；p_1—突破压力，MPa；L—岩心长度，m。

1.3.4 岩心封堵实验

实验步骤如下：（1）在室温下，向岩心中注入

5%的NaCl溶液，测定人造岩心的水相渗透率K_{w1}；(2)在室温下，向岩心中注入煤油，测定人造岩心的油相渗透率K_{o1}；(3)向岩心中注入2 PV的标准盐水，放入95℃的油溶性暂堵剂中养护成胶；(4)向已经养护成胶的岩心中反向注入5%的NaCl溶液，测定人造岩心的水相渗透率K_{w2}；(5)向已经养护成胶的注入过煤油的岩心中正向注入煤油进行驱替，测定人造岩心的油相渗透率K_{o2}。按(4)计算封堵率$R_{封堵}$，按式(5)计算解堵率$R_{解堵}$：

$$R_{封堵}=\left(1-\frac{K_{w2}}{K_{w1}}\right)\times 100\% \quad (4)$$

$$R_{解堵}=\left(1-\frac{K_{o2}}{K_{o1}}\right)\times 100\% \quad (5)$$

2　结果与讨论

2.1　YDJ-1油溶性暂堵剂的制备

2.1.1　添加剂加量对改性沥青软化点的影响

为使沥青能够满足实际地层的内部温度要求，需对沥青进行改性处理[9]。采用EVA、对苯二甲醇(质量比为1∶2)对沥青进行改性，不同添加剂(热熔胶和对苯二甲醇)加量下得到的改性沥青的软化点如图2所示。添加剂加量为6%～10%时所得到的改性沥青的软化点可达到130℃，满足施工需要。

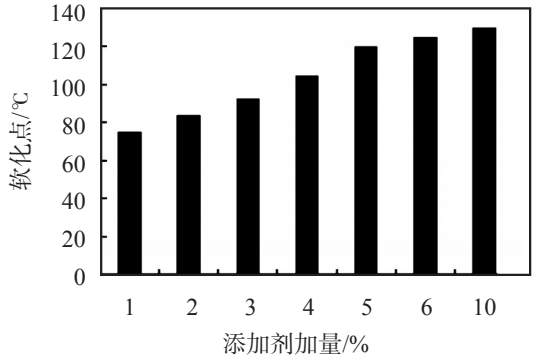


图2　添加剂加量对改性沥青软化点的影响

2.1.2　暂堵剂配方优化

将改性沥青、C_9石油树脂、黄原胶、纳米纤维及少量乳化剂混合得到满足生产要求的油溶性暂堵剂。暂堵剂粒径可通过控制搅拌速率、乳化剂用量来控制；软化点及熔融后的黏度可通过沥青与有机树脂的不同配比来调节，合成的暂堵剂为橡胶态。通过不同规格的筛网筛选，可以得到不同粒径的油溶性暂堵剂颗粒。

采用按不同配方制备的油溶性暂堵剂封堵岩心，以封堵率和解堵率为评价指标，以确定油溶性暂堵剂各组分的最佳加量，实验结果见表1。由表1可知，当C_9石油树脂加量为70%、改性沥青加量为20%、黄原胶加量为7%、纳米纤维加量为8%时，暂堵剂对岩心的封堵性能最佳，且煤油对封堵后岩心的解堵率也最高。因此暂堵剂配方确定为：15%改性沥青+70% C_9石油树脂+7%黄原胶+8%纳米纤维。

表1　暂堵剂各组分加量的确定

实验编号	C_9石油树脂用量/%	改性沥青用量/%	黄原胶用量/%	纳米纤维用量/%	封堵率/%	解堵率/%
1	50	50	0	0	35.6	40.2
2	90	10	0	0	64.6	70.3
3	10	90	0	0	24.3	32.2
4	80	10	5	5	77.9	77.5
5	70	20	5	5	72.8	84.4
6	60	30	5	5	70.3	77.7
7	70	15	7	8	96.2	98.5
8	70	15	8	7	89.7	90.4

2.2　YDJ-1油溶性暂堵剂的性能

2.2.1　暂堵剂的溶解性

溶解率是油溶性暂堵剂的重要指标之一。将合成的暂堵剂置于不同温度下的脱色、脱胶质的煤油或水中，用过滤法测定不同溶剂下的溶解率。将暂堵剂置于水后，随着时间的延长逐渐呈现胶结状态，烘干后油溶性暂堵剂的质量没有变化，说明该油溶性暂堵剂不溶于水。油溶性暂堵剂在煤油中的溶解率随溶解时间变化见图3。在煤油中随着溶解时间的延长，YDJ-1油溶性暂堵剂的溶解率逐渐

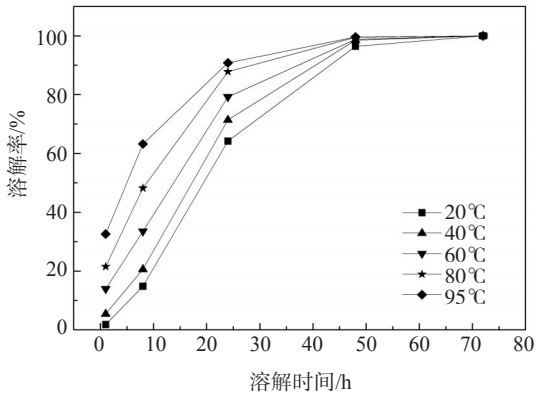


图3　油溶性暂堵剂在煤油中溶解率与溶解时间的关系

增大，不同温度下溶解 50 h 后溶解率均高于 90%，最终完全溶解，溶解后形成的溶液基本呈澄清状态，无肉眼可见的颗粒物。

2.2.2 暂堵剂的阻力系数

暂堵剂在不同渗透率地层中的阻力系数也是表征其性能是否优良的重要性能之一。暂堵剂阻力系数是指相同流速下，配制含有一定浓度的堵剂流体流过岩心的压差与清水流经同一岩心压力差的比值[10]。清水及质量分数3%的堵剂体系注入岩心时的压差以及阻力系数见表2，实验选用标准人造岩心。从表2可以看出，油溶性暂堵剂阻力系数随地层渗透率的减小而增大，在渗透率为 6885×10^{-3} μm^2 时阻力系数为30.12。随着岩心渗透率的减小，阻力系数呈波动式增大。当暂堵剂浓度一定时，地层多孔介质渗透率和孔喉半径越大，阻抗越小，油溶性暂堵剂在其中的阻力系数越小。油溶性暂堵剂在大孔道地层中的阻力系数低，具有良好的注入性。

表2 油溶性暂堵剂在不同渗透率岩心中的阻力系数

岩心编号	岩心渗透率/（10^{-3} μm²）	Δp_p / MPa	Δp_w / MPa	阻力系数
135	6885.0	6.33	0.21	30.12
136	2623.0	8.20	0.16	51.26
187	1374.0	6.87	0.11	62.48
124	550.0	10.93	0.07	156.10
255	154.5	8.42	0.04	210.50

2.2.3 暂堵剂的突破压力梯度

暂堵剂在进入油藏后会优先进入高渗透层，随着堵剂深入地层，高渗透层承受的压力梯度不断减小，当高渗透率地层受到的压力低于封堵层能承受的最大压力时能有效地封堵高渗透层[11]。采用不同质量分数的油溶性暂堵剂封堵不同渗透率岩心，再反向水驱岩心，油溶性暂堵剂的突破压力梯度如表3所示。由表3可知，岩心渗透率一定时，油溶性暂堵剂封堵岩心的突破压力梯度随质量分数的增加而增大；油溶性暂堵剂质量分数一定时，随着渗透率逐渐增大时，暂堵剂的突破压力梯度逐渐减小。当地层某位置的突破压力梯度不小于该位置的地层压降梯度即表明堵剂能够有效封堵该地层。由实验结果可以看出，油溶性暂堵剂具有强的暂堵能力，暂堵层的突破压力梯度最大能够达到50 MPa/m以上。

表3 不同质量分数的油溶性暂堵剂封堵不同渗透率岩心的突破压力梯度

岩心编号	渗透率/ μm²	质量分数/%	突破压力梯度/（MPa·m^{-1}）
512	0.51	3	23.77
119	0.52	5	35.60
227	0.51	8	54.15
53	5.01	3	12.21
29	5.02	5	16.36
55	5.02	8	26.95
68	10.02	3	0.75
172	10.01	5	3.58
108	10.01	8	8.25

2.2.4 暂堵剂的暂堵及解堵性能

堵剂既要具有较强的封堵能力，又要能在生产完成后随油溶解自行解堵，这样才能最大程度保护好油气层[12]。采用不同粒径的油溶性暂堵剂对6块不同渗透率的标准人造岩心进行封堵，封堵前后岩心水相渗透率以及封堵前后注入煤油的油相渗透率以及由此计算的堵水率和解堵率见表4。由表4可知，油溶性暂堵剂使不同渗透率的标准人造岩心的水相渗透率均有明显的降低，堵水率在95%以上，煤油对油溶性暂堵剂封堵后岩心的解堵率超过90%，说明该油溶性暂堵剂能较容易被流油溶解排出，从而使岩心的渗透率得以恢复。由此可见，该油溶性暂堵剂具有良好的封堵性能和选择性，对油气层具有很好的保护作用。

表4 油溶性暂堵剂对岩心的暂堵及解堵性能

岩心编号	暂堵剂粒径/μm	K_{W1}/ μm²	K_{W2}/ μm²	堵水率/%	K_{O1}/ μm²	K_{O2}/ μm²	解堵率/%
13	24.12	20.15	0.87	95.68	18.71	17.59	94.0
29	17.55	12.89	0.41	96.81	13.32	12.24	91.9
38	14.10	10.14	0.32	96.84	11.87	10.94	92.2
67	12.33	6.34	0.18	97.16	6.45	6.02	93.3
123	8.06	4.06	0.07	97.78	3.03	2.83	93.4
54	5.48	1.55	0.06	96.13	1.66	1.58	95.2

3　结论

以 C_9 石油树脂和改性沥青为主要原料研制的配方为 15%改性沥青+70% C_9 石油树脂+8%纳米纤维+7%黄原胶的油溶性暂堵剂 YDJ-1，不溶于水，在脱色、脱胶质煤油中的油溶性大于 98%，不会对储层造成伤害。该油溶性堵剂具有良好的注入性，对标准人造岩心的堵水率大于 95%，而油相对暂堵后岩心的解堵率超过 90%，可以达到有效封堵高渗层并启动低渗层的目的，且能在生产完成后随油溶解自行解堵，最大程度地保护油气层。

参考文献：

[1] 江怀有，李治平，钟太贤，等. 世界低渗透油气田开发技术现状与展望[J]. 特种油气藏，2009，16(4)：13—17.

[2] 王嘉晨，侯吉瑞，赵凤兰，等. 非均质岩心调堵综合技术室内实验[J]. 油气地质与采收率，2014，21 (6)：99—106.

[3] 崔迎春，张玫. 分形几何理论在屏蔽暂堵剂优选中的应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2000，24(2)：21—24.

[4] 李泽锋，邵秀丽，钱涛. 耐酸颗粒堵剂在低渗透油田注水井中的应用[J]. 油田化学，2019，36(3)：434—438.

[5] ZHAO Xianzheng，LI Yongjun，CAI Bo，et al. Study of an oil soluble diverting agent for hydraulic fracturing treatment in tight oil and gas reservoirs [C]//SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers，Abu Dhabi，UAE，Jan 26，2016.

[6] 巨登峰，谢刚，张黎黎，等. 乳化油溶性树脂选择性堵调剂的研究与应用[J]. 石油地质与工程，2012，26(5)：119—122.

[7] NIE Xinyao，HOU Tianjue，YAO Hongru，et al. Effect of petroleum resins on improvement in compatibility and properties of SBS-modified asphalt[J]. Petro Sci Technol，2019，37(83)：1—9.

[8] 刘天晴，左明明. 一种制备悬浮分散型纳米碳酸钙的方法[J]. 乙醛醋酸化工，2015(11)：54.

[9] WANG Rui，XU Gang，CHEN Xianhua，et al. Evaluation of aging resistance for high-performance crumb tire rubber compound modified asphalt[J]. Construct Build Mater，2019，218：497—505.

[10] 李业. 泡沫油制备及阻力特性研究[D]. 成都：西南石油大学，2014.

[11] 张文涛. 毛细管突破压力模拟实验及页岩封闭能力[J]. 石油实验地质，2018，40(4)：577—582.

[12] 曹坤. 堵水调剖方法及封堵效果评价研究[D]. 北京：中国石油大学，2010.

Preparation and Performance Evaluation of Oil-soluble Plugging Agent YDJ-1

LI Zefeng[1]，GAO Yan[1,2]，WANG Zuwen[1,2]，ZHANG Mian[1,2]，DENG Binqi[1]，XU Rui[1]

(*1. Changqing Downhole Technology Operating Company，Chuanqing Drilling Engineering Limited Company，Xi'an，Shaanxi 710021，P R of China*；

2. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-permeability Oil and Gas Field，Xi'an，Shaanxi 710021，P R of China)

Abstract: With the increasing of water flooding in oilfields，the increase of reservoir heterogeneity and comprehensive water cut seriously restrict the production of crude oil. Water shutoff acidification can effectively plug the high permeability layer，improve the available reserves of the low permeability layer，make the acid evenly distributed in the formation，alleviate the contradiction between layers. The oil-soluble plugging agent YDJ-1 with selective plugging was prepared by optimizing water-plugging and oil-free materials，the formula was 70% C9 petroleum resin + 15% modified asphalt + 7% xanthan gum + 8% nanofibers. The solubility of YDJ-1 was investigated，and the resistance coefficient，breakthrough pressure gradient and plugging ratio of YDJ-1 in cores with different permeability were evaluated. The test results showed that the dissolution rate of YDJ-1 was over 98% in crude oil，the water plugging rate was over 95% in core，and breakthrough pressure gradient of plugging layer could reach up to more than 50 MPa/m，which indicated that the oil-soluble plugging agent YDJ-1 had a good injectivity and plugging and selectivity performance.

Keywords: *temporary plugging acidification*；*plugging agent*；*oil solubility*；*petroleum resin*；*modified asphalt*