



YOUJING XUANZEXING HUAXUE DUSHUI JISHU

油井选择性 化学堵水技术

主 编 王继刚 张玉生 刘庆旺 主 审 范振忠



黑龙江科学技术出版社



中国石化出版社有限公司 CHINA PETROLEUM PUBLISHING CO., LTD.

油井选择性 化学堵水技术

主 编 王增刚 副主编 陈其刚 主 审 田国文



石油工业出版社 北京

油井选择性化学堵水技术

主编 王继刚 张玉生 刘庆旺

主审 范振忠

黑龙江科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

油井选择性化学堵水技术 / 王继刚, 张玉生, 刘庆旺主编. -- 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2013.8
ISBN 978-7-5388-7656-7

I. ①油… II. ①王… ②张… ③刘… III. ①采油井-化学堵水-研究 IV. ①TE358

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 186252 号

油井选择性化学堵水技术

YOUJING XUANZEXING HUAXUE DUSHUI JISHU

作 者 王继刚 张玉生 刘庆旺

责任编辑 项力福 徐洋

封面设计 赵雪莹

出 版 黑龙江科学技术出版社

地址: 哈尔滨市南岗区建设街 41 号 邮编: 150001

电话: (0451) 53642106 传真: (0451) 53642143

网址: www.lkcbs.cn www.lkpub.cn

印 刷 哈尔滨报达人印务有限公司

发 行 全国新华书店

开 本 880 mm × 1230 mm 1/32

印 张 6.125

字 数 150 千字

版 次 2013 年 8 月第 1 版 2013 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5388-7656-7/TQ · 52

定 价 39.80 元

【版权所有, 请勿翻印、转载】

内容提要

注水开发的油田，随着生产时间的延长，油田进入高含水后期，为了稳油控水，提高油田的经济效益和采出程度，油水井的选择性堵水技术在油田的生产和维护方面起到了越来越大的作用。本书主要包括4个方面的内容：油溶性有机树脂选择性堵水技术、膨胀橡胶选择性堵水技术、凝胶高选择性化学堵水技术和乳液体系选择性堵水技术，这些技术在油田生产中应用得非常广泛，对提高原油的采收率和改善油水井的生产状况起到了极大的作用。本书总结了多年的科研和现场经验，参考了国内外油田化学方面的有关资料，采纳了一些学者的研究成果，本书本着理论联系实际，择善而取的原则，对近几年来的一些研究成果及使用技术进行了借鉴。

本书可供从事油田开发的科研工作者及石油院校师生参考，特别适合于从事采油工程技术人员阅读。

本书由东北石油大学王继刚、刘庆旺和大庆油田有限责任公司第二采油厂张玉生主持编写，其中第一章由刘庆旺编写，第二章由张玉生编写，第三章、第四章由王继刚编写。

在本书编写过程中参考了一些国内外文献资料，在此表示诚挚的感谢。由于作者水平及时间有限，不妥之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 油溶性有机树脂选择性堵水技术	1
一、油溶性有机树脂的合成	1
二、油溶性树脂的评价实验	8
三、油溶性树脂封堵模拟实验	15
四、油溶性树脂堵水机理研究	19
五、堵水工艺的确定	24
六、油溶性有机树脂的解堵技术	27
小结	31
第二章 膨胀橡胶选择性堵水技术	33
一、膨胀橡胶的性能综述	33
二、膨胀橡胶的合成	36
三、膨胀橡胶的性能评价	42
四、膨胀橡胶颗粒堵水机理研究	50
五、膨胀橡胶堵水工艺的确定	62
小结	68
第三章 凝胶高选择性化学堵水技术	70
一、凝胶的形成机理	70
二、凝胶型堵水剂强度的表征	73

三、酚醛树脂交联剂的合成·····	77
四、凝胶的形成及影响因素·····	87
五、室内模拟实验·····	101
六、岩心模拟实验·····	113
七、凝胶堵水机理分析·····	125
八、解堵技术研究·····	129
九、现场堵水工艺·····	141
小结·····	145
第四章 乳液体系选择性堵水技术·····	147
一、环氧树脂接枝丙烯酸乳液体系的合成·····	147
二、乳液体系黏度的影响·····	151
三、乳液体系的性能评价·····	159
四、室内模拟实验·····	166
五、乳液体系渗流机理研究·····	172
六、乳液体系堵水机理分析·····	177
七、环氧树脂乳液颗粒解堵技术研究·····	182
八、现场堵水工艺·····	184
小结·····	186

第一章 油溶性有机树脂选择性 堵水技术

一、油溶性有机树脂的合成

油井堵水是提高勘探开发效益的一类重要技术。对于油、水层交错，在工艺上无法确保油层与水层分隔开的油气井，为达到降水增油的目的，需要采用具有高度选择性的堵水剂。原有的选择性堵水剂主要包括聚合物、活性稠油、油溶树脂及油基水泥。水溶性聚合物及其与交联剂形成的冻胶优先进入不含油的孔道，但即使少量进入含油的孔道，也难自行解堵。油基水泥主要堵塞含水多的孔道。但在仅含少量水的含油孔道中也会凝固。选择性不够高。活性稠油堵剂、油溶树脂堵剂的选择性高，但有使用不方便、成本费用较高等不足。

油溶性树脂堵剂被挤入井筒附近的近井地带时，在地层压力、温度作用下变软、变形，堵塞岩石孔隙，形成屏蔽，有效地阻止地层水的产出。当油溶性树脂堵剂进入油层后，堵剂又可溶入原油，随原油排出后，地层渗透率恢复，提高了油层的产又能力。评价油溶性树脂堵剂必须从两方面入手，一是能在水层堵住孔隙，阻止地层水进入井筒；二是能溶于原油，并随原油一同采出，使地层渗透率得以恢复。

1. 有机树脂合成方法

(1) 双金属氰化物络合催化剂 (DMC) 催化体系的确定。

传统有机树脂的工业化生产一直以阴离子催化剂开环聚合为主，产品中单羟基聚醚含量高，相对分子质量分布较宽，当多元醇相对分子质量增加时，异构化变得尤为严重。目前，国外成功开发了采用 DMC 催化剂制备低一元醇含量的有机树脂。用 DMC 做催化剂制备的有机树脂具有低不饱和度、低的单元醇含量、高分子质量和窄相对分子质量分布等优点。

DMC 络合催化剂通式为： $M_3[A(CN)_6]_2 \cdot wMX_2 \cdot xH_2O \cdot yL \cdot zHX$

研究表明：将催化剂混入特定物质中，可提高催化剂的稳定性，缩短开环聚合诱导期，催化剂制备后，配入 10% 左右的 DMC 低相对分子质量有机树脂悬浮液或掺入特定的物质中，并选用助催化剂和改变主催化剂的成分，制备出高活性多组分金属络合催化剂。

（2）精制提纯。

开环聚合后，加入无机或有机碱，其中一部分使 DMC 催化剂失活并产生沉淀，另一部分与有机树脂的端羟基生成醇钾和醇钠，用于催化环氧乙烷聚合，进行乙氧基封端，使端羟基由仲羟基转变为伯羟基。

（3）有机树脂的合成。

使用自制的高分子起始剂，采用 DMC 络合催化体系，控制温度和压力，使用甲基丙烯酸甲酯和顺丁烯二酸酐，在不锈钢反应釜中合成有机树脂，然后在装有搅拌器、冷凝管、滴液漏斗和温度计的 500mL 四口瓶中使此有机树脂与丁二酸二甲酯进行交换反应，合成油溶性的有机树脂。

2.油溶性有机树脂合成方法

为了克服选择性堵剂的不足，通过一定的室内实验，确定选择不同软化点的沥青和有机树脂进行高温熔融，改性，合成新型的油溶性选择性堵剂。沥青属于油溶性材料，沥青与油溶树脂适当配合，可以调节软化点及熔融后的黏度；通过适当加

工使沥青、油溶树脂颗粒表面产生适当的极性，颗粒即可均匀稳定地分散在水中，以水基流体将颗粒携带到地层中，进入含油孔道的颗粒会在原油作用下自行解堵，进入不含油孔道的颗粒因表面极性而与岩石表面有亲和力，不易被水推出，因而有可能发挥高度选择性的堵水作用。

在适当温度下，将沥青与油溶树脂按比例分散于表面活性剂溶液中，制成浓乳状液或浓悬浮液，浓悬浮液在一定温度下干燥后成为粉状堵剂。用标准筛将其分成不同粒度分布的试样。在显微镜下观测粒径。

3.油溶性树脂的油溶性实验

油溶性树脂堵剂油溶率的评价：将堵剂在一定温度下溶于脱色、脱胶质煤油中，用过滤法测定油溶率。若油溶率低，即表示暂堵剂不易溶于原油，影响渗透率的恢复，也就是影响油井产量的恢复。

(1) 实验过程。

a.用天平分别称取 20g 油溶性树脂 I 号和 II 号颗粒，静置于 150mL 的煤油中。

b.隔一段时间，分别用滤纸过滤、析干、洗涤、烘干、称重，并记录数据。

c.分别计算出各时刻油溶性树脂在煤油中的油溶率，即油中的溶解程度。

需要注意的是，实验过程应保持在不同温度下恒温处理，所采用的温度分别为室温和 85℃。

为了更好的评价其油溶性能，实验分两组做平行实验。一组在室温下，分别将树脂 I 号和 II 号颗粒放置于装有煤油的大试管中，塞紧瓶塞，按上述实验过程进行实验；另一组在 85℃ 下，将装有树脂与溶剂的大试管置于 85℃ 恒温水浴中，塞紧瓶塞，同样按上述实验过程进行实验。

(2) 实验数据与结果分析。

随温度变化的树脂溶解性数据见表 1-1 及表 1-2 (以下的质量读数均为滤液后称重的固体质量)。

表 1-1 室温下煤油中两种树脂随时间的溶解数据

时间 /h	I 号树脂			II 号树脂		
	溶解后重量 /g	溶液 状态	油溶率 /%	溶解后重量 /g	溶液 状态	油溶率 /%
	19.5	溶液澄清	2.5	19.3	溶液澄清	3.5
7	14.7	溶液澄清	26.5	14.4	溶液澄清	28.0
24	7.3	溶液澄清	36.5	6.7	溶液微混	66.5
48	0.1	溶液微混	99.5	0.0	溶液微混	100.0
72	0.0	溶液微混	100.0	0.0	溶液微混	100.0

表 1-2 85℃下煤油中两种树脂随时间的溶解数据

时间 /h	I 号树脂			II 号树脂		
	溶解后重量 /g	溶液 状态	油溶率 /%	溶解后重量 /g	溶液 状态	油溶率 /%
1	13.4	溶液澄清	33.0	12.9	溶液澄清	35.5
7	7.7	溶液澄清	61.5	6.4	溶液澄清	68.0
24	0.3	溶液澄清	98.5	0.1	溶液澄清	99.5
48	0.1	溶液澄清	99.5	0.0	溶液微混	100.0
72	0.0	溶液微混浊	100.0	0.0	溶液微混	100.0

实验结果分析：此处以煤油为例，列出了油溶性树脂分别在室温和 85℃ 时，在溶剂中的溶解变化规律，相同温度下，随

着时间的增加，剩余固体质量是减少的；且随着温度的增加，固体质量减少速度加快。

实验结束后发现，4 只试管内均形成基本澄清的溶液，无肉眼可见的颗粒状物，即油不溶物均极少，说明样品在成品油中具有很高的溶解度。因此，进入地层的油溶性树脂与油井产出液或清洗液（煤油、柴油）接触时可快速溶解，失去堵塞作用，不会给返排或解堵带来困难，也不会对地层造成永久性损害。因而，可以说油溶性树脂是一种极佳的选择性堵剂。油溶性是油溶性树脂作为堵剂重要的指标之一，经浸泡于水溶液中对对比发现，该树脂不溶于水，因而，从油溶角度考虑，该试剂也是理想的油溶性选择堵剂。

4.油溶性树脂软化点测定实验

通过测定油溶性树脂的软化点来评价堵剂的耐温性能。在现场施工时，选择的油溶性树脂的软化点应略高于地层温度，这样可实现有效的封堵。

（1）油溶性树脂堵剂软化点性能评价。

选择三种不同的油溶性树脂进行实验，操作步骤如下：

a.将丙三醇（甘油）倒入烧杯中，达到烧杯容量的 1/4。

b.加入适量的树脂颗粒于烧杯中。

c.将烧杯放入电热炉中加热。

d.逐渐升高温度观察何时开始出现发软、变稀、变色的现象，并记录此时的温度（ T_1 ），即升温时的软化点。

e.当出现上述现象后，再继续升高温度一定时间，在树脂完全熔融后再降温，观察树脂颗粒出现聚合硬化时的温度（ T_2 ），即降温时的硬化点。

实验结果分析：考虑树脂的软化点不应高于地层最高温度 150℃，此处所选用的丙三醇为哈尔滨新春化工厂生产，其常温常压下沸点为 295.8℃，高于地层温度，因而可以在 150℃以内

测量油溶性树脂的软化温度。

(2) 实验数据及表格分析。

温度对堵剂软化点的影响见表 1-3, 表 1-4。

表 1-3 三种树脂升温时软化点的测定

温度/℃	I 号树脂	II 号树脂	III 号树脂
40.0	无任何变化	无任何变化	无任何变化
50.0	无任何变化	无任何变化	无任何变化
80.0	无任何变化	无任何变化	无任何变化
120.0	开始发软	无任何变化	无任何变化
135.4	软化变稠	开始软化	开始软化
150.0	完全熔化	完全熔化	完全熔化

表 1-4 三种树脂降温时硬化点的测定

温度/℃	I 号树脂	II 号树脂	III 号树脂
150.0	无任何变化	无任何变化	无任何变化
140.0	硬化聚集	硬化聚集	硬化聚集
120.0	开始固化	开始固化	开始固化
80.0	完全固化	完全固化	完全固化
50.0	完全固化	完全固化	完全固化
40.0	完全固化	完全固化	完全固化

在测量软化点的实验中, 实验是分两次进行的。第一次, 连续时间段内不断提高电热炉温度, 直至发现树脂有软化变稠, 并聚集变色的现象时记录此时的温度 T_1 , 即软化温度; 第二次, 开始先加热至更高的温度, 使树脂完全熔融后, 再在连续时间

段内缓慢的降低电热炉温度，直至发现树脂有硬化聚集变色的现象时记录下此时的温度 T_2 ，即硬化温度。但在实际中，堵剂在注入岩心（或地层）时的受热、受压条件也是不同于实验室的。考虑实际地层条件（为高温 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ ，高压 $70 \sim 80\text{MPa}$ ），油溶性堵剂的软化点在注入地层后可能变得更低。因此，油溶性树脂堵剂软化点在室温下测定的合适使用温度还需要调整，可以考虑加入适量的添加剂。

（3）增强剂对油溶材料软化点的影响。

因为软化点是油溶性堵剂的关键特性之一，所以为了使油溶性树脂能够满足实际地温的要求，就应使其具备可调的性能。制备堵剂时，只要加入适当的增强剂，就可以调整其软化点。这就需要了解油溶树脂的软化点在添加有关物质后的变化规律。为此，我们做了如下实验：

实验分别对其他几种同类堵剂加入不同浓度的增强剂，观察了增强剂对沥青、有机树脂及油溶性树脂软化点的影响。具体测定软化点的实验方法同上。增强剂对树脂软化点的影响结果见表 1-5 和图 1-1。

表 1-5 增强剂对树脂的软化点影响数据

增强剂浓度/%	软化点/ $^\circ\text{C}$		
	沥青	有机树脂	油溶性树脂
2	118	80	110
4	130	91	130
6	137	95	141
8	142	97	144
10	149	98	150

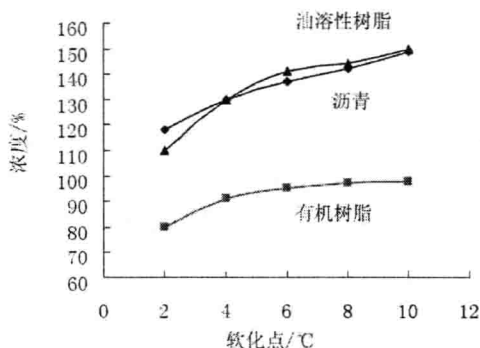


图 1-1 增强剂对树脂的软化点影响

从表中可见，油溶性树脂堵剂的软化点可根据地层实际温度的不同，而加入适当的增强剂，改变软化点来满足现场的要求。

二、油溶性树脂的评价实验

1. 油溶性树脂的配制工艺

(1) 实验过程。

由于油溶性树脂是油溶性物质，且其密度比水略大，如果要配置其水基悬浮液，就需加入少量表面活性剂或稳定剂。

①在配置悬浮液时，先加入适量的油溶性树脂粉末于水溶液中。

②在室温下分多组做平行实验，分别向油溶性树脂悬浮液中加入浓度不同的活化剂 CN-1；搅拌 10~30min，使树脂粉末悬浮。

③静置一段时间，观察溶液的分层现象及析水量，判断该水基溶液的分散稳定性。

④为了使堵剂具有较好的悬浮性，搅拌的同时需不断改变

活化剂浓度，观察堵剂悬浮性随活化剂浓度的变化。

⑤待其析出水静止无变化后，用格尺测量析出水的高度，除以烧杯的纵深，即得析水百分比。

（2）实验数据与结果分析。

实验结果见表 1-6。

表 1-6 活化剂用量对油溶性树脂堵剂悬浮性影响实验

悬浮剂 浓度 /%	不同时间下所对应的析水量（体积分数/%）						
	2h	5h	8h	14h	24h	35h	45h
0.0	3	8	14	20	30	30	30
0.2	2	6	10	15	22	25	25
0.5	0	2	4	6	8	10	10
1.0	0	0	2	5	8	10	11

实验结果分析：在经历一段较长的时间后，浓悬浮溶液析出水均趋于稳定。在不加入任何活化剂的水溶液中可以看到，析水量高达 30%（体积分数）；在 CN-1 用量最多（浓度 1%）的一组悬浮液中，析水量也达到了 11%（体积分数）。实验结果表明，当加入浓度为 0.5%~1.0% 的稳定剂时，溶液的悬浮稳定性是最好的，这时可以看到淡黄色的悬浮物质既不上升或下降，也不聚集成团。综合考虑成本与实际效果，活性剂用量在浓度为 0.5% 时，对溶液的悬浮性来说是最优的选择，这时既能满足析水量控制在 10%（体积分数）以内，而且活化剂 CN-1 的用量也较省。

2. 油溶性树脂抗盐性实验

（1）实验过程。

为了满足堵剂的现实需求,应考虑水基悬浮液在高矿化度下的表现。实验过程如下:

①用 NaCl 配置成不同矿化度的 NaCl 溶液。

②分别在室温和 85℃条件下,将油溶性树脂颗粒所配置成的水基悬浮液加入 NaCl 溶液中。

③观察结果表明,对于盐类添加剂,水基悬浮液无化学沉淀产生,这说明油溶性树脂不会与盐反应。

④再次将适量油溶性树脂加入到含有常规高矿化度的溶液中,滤去溶液,洗涤,烘干,称重,测定剩余树脂在煤油中的溶解率。

(2) 实验数据与结果分析。

实验数据见表 1-7,表 1-8 和图 1-2、图 1-3。

表 1-7 室温下两种树脂的抗盐性实验

矿化度 I (mg/L)	I 号树脂		II 号树脂	
	溶液状态	油溶率/%	溶液状态	油溶率/%
3000	未分层	99.95	未分层	99.90
7000	未分层	99.95	未分层	99.87
10000	未分层	99.95	未分层	99.85
20000	未分层	99.80	未分层	99.73
40000	未分层	99.80	未分层	99.70

表 1-8 85℃两种树脂的抗盐性实验

矿化度 I (mg/L)	I 号树脂		II 号树脂	
	溶液状态	油溶率/%	溶液状态	油溶率/%
3000	未分层	99.95	未分层	99.93
7000	未分层	99.95	未分层	99.90
10000	未分层	99.95	未分层	99.88
20000	未分层	99.80	未分层	99.76
40000	未分层	99.80	未分层	99.70