

文章编号: 1005- 8893 (2004) 02- 0005- 03

体膨胀型耐高温、耐硬水堵水剂的研究^{*}

杜 郢¹, 赵爱玲², 高国生³

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 海安县科技局; 3. 江苏工业学院)

摘要: 根据目前堵水剂的研究方向, 通过大量探索实验和正交实验, 研究出一种生产体膨胀型凝胶颗粒调驱堵水剂的最佳配比和工艺。该堵水剂由丙烯酰胺单体与其他单体及添加剂交联制得, 原料价格低廉, 工艺简单, 易于操作, 综合了国内现有堵水剂的优点, 且无毒无害无污染, 可长期使用。其技术关键在于提供一种耐高温 (130 ℃)、耐硬水 (矿化度 2 万), 具有较高膨胀倍数 (约 120 倍) 和一定耐冲击强度的堵水剂产品。该产品的研制成功会为生产厂家和油田带来可观的经济效益。

关键词: 体膨胀; 堵水剂; 耐高温; 耐硬水; 丙烯酰胺

中图分类号: TE 357. 46

文献标识码: A

随着油田的日益开采, 水的组分在所开采的石油中所占的比例越来越大。油井出水, 将直接造成产量的下降。地层能量的损失和注水的强度加大, 以及设备管网的腐蚀加剧等危害, 造成巨大的经济损失, 使开发效益受到严重的影响, 油田堵水在油田开采过程中显得非常的重要^[1]。

堵水包括水井调剖和油井堵水。在地壳中, 地质的不均匀性使注入水沿高渗透孔道突入油井, 为了减少渗透, 必须封堵这些高渗透层。从水井封堵地壳高渗透层时调整注水层的吸水剖面, 这种方法称为水井调剖。从油井封堵这些高渗透层时, 可减少油井出水, 这种方法称为油井堵水。在油井堵水过程中所使用的化学试剂称为油井堵水剂^[2]。

国内外都十分重视油田堵水工作, 国外将堵水作为 3 次采油前地层的预处理措施, 而国内则将堵水作为控水稳油的重要手段。经过 30 多年的发展, 堵水剂已成系列。按工艺可分为单液堵水剂和双液堵水剂。按形式分可分为冻胶型、凝胶型、沉淀型和胶体分散型。按苛刻条件可分为高温、大孔道、低渗透地层、高矿化度地层等。

近年来, 油田堵水剂的品种又有了新的发展。如胶体分散体冻胶 (CDG)、新型沉淀型堵水剂、新型冻胶型堵水剂、复合堵水剂等。据权威人士估

计, 油田堵水剂今后的主要发展方向是: ①由于采油条件越来越苛刻, 急需发展高温、高矿化等条件下使用的堵水剂。②迄今尚无较理想的可用于处理生产井油水交至大厚层的选择性堵水剂, 这是今后需要努力攻克的一大课题。③进一步降低堵水剂成本, 扩大堵水剂原料来源, 如利用工业废液或者粘土等研制的新型堵水剂。④堵水剂的复配是堵水剂发展的方向, 利用堵水剂的协同效应往往可以达到事半功倍的效果^[3~6]。

本课题根据目前堵水剂的研究方向, 提供一种体膨胀型凝胶颗粒调驱堵水剂。该堵水剂由丙烯酰胺单体与其他单体及添加剂交联制得, 原料价格低廉, 工艺简单, 易于操作, 综合了国内现有堵水剂的优点。本课题的技术关键在于提供一种耐高温 (130 ℃)、耐硬水 (矿化度 2 万), 具有较高膨胀倍数 (约 120 倍) 和一定耐冲击强度的堵水剂产品。该产品的研制成功会为生产厂家和油田带来可观的经济效益。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料见表 1。

* 收稿日期: 2003- 11- 14

作者简介: 杜郢 (1957-), 女, 河北平山县人, 高级工程师。

表 1 实验原料表

原料	生产厂家
(1) 丙烯酸酯	中国医药集团上海化学试剂公司
(2) 复合单体 I	工业级
(7) 复合单体 II	宜兴第二化学试剂厂
(3) 引发剂 I	工业级
(4) 引发剂 II	常州焦溪化工试剂厂
(5) 交联剂 I	上海创业中心精细所
(6) 交联剂 II	常州市良友科技发展公司
(8) 填料	江苏油田

1.2 产品分析方法

本实验主要是分析堵水剂的膨胀比、耐温性、耐硬水性和强度。在一定条件下，耐温性和强度是一致的。具体的步骤为将干燥颗粒吸水（不同的水）膨胀测膨胀比，再将吸水颗粒放入高压釜和恒温烘箱中测耐温性和强度。

1.3 实验步骤

①按配方将称取的定量原料混合反应，将所得生成物粉碎、烘干。②对反应生成物进行膨胀、高温及强度测试。

2 结果与讨论

2.1 引发剂交联剂选择对聚合反应的影响

在此实验过程中，引发剂、交联剂的选择非常的重要，引发剂主要在反应的过程中起打开有机物双键、形成聚合的共价键的作用。交联剂主要由于其多活泼官能团的结构，在反应中起加强空间立体

结构的作用。引发剂与交联剂的选取标准主要是：
①通过查阅资料文献，选择合乎要求的引发剂、交联剂。
②通过对所选用的引发剂和交联剂在相同条件下做对比实验，确定较好的引发剂、交联剂。
③价格因素：一般来说引发剂交联剂的价格相对较昂贵，在工业化生产中通常是个很重要的因素。在本实验配方中，交联剂 II 和引发剂 I 被实验证明相对较理想。

2.2 温度的影响

由于温度对引发剂、交联剂的活性有很大的影响，引发剂、交联剂的活性随着温度的升高而增加。同时，反应温度的提高也增加了生产的能耗。故而在反应过程中适合的温度是非常重要的。实验证明，适当的提高反应的温度有助于提高反应的速度且对反应物的强度有所提高。

2.3 正交实验

通过探索实验基本确定了原料组成和反应温度。为了确定最佳配方，需要进行正交实验。综合考虑后，选择 5 因素 4 水平正交实验表安排实验，见表 2、表 3。

表 2 正交设计表头 g

	丙烯酸酯	复合单体 I	复合单体 II	交联剂 II	引发剂 I
1	5.0	1.5	2.5	0.03	0.04
2	7.5	2.5	5.0	0.05	0.06
3	10.0	3.5	10.0	0.07	0.08
4	12.5	4.5	15.0	0.09	0.10

说明：以 80 g 水为基准。

表 3 正交设计表 L₁₆ (4⁵)

实验号	1	2	3	4	5	膨胀比例	膨胀速率/ (倍/min)	130 ℃耐温试验		实验现象
								自来水	硬水	
1	1	1	1	1	1	无	无	无	无	没反应
2	1	2	2	2	2	无	无	无	无	略有凝胶，较软
3	1	3	3	3	3	81.9	0.052	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
4	1	4	4	4	4	46.0	0.084	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
5	2	1	2	3	4	76.9	0.046	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
6	2	2	1	4	3	23.1	0.069	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
7	2	3	4	1	2	无	无	无	无	凝胶很软
8	2	4	3	2	1	20.6	0.024	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
9	3	1	3	4	2	61.8	0.108	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
10	3	2	4	3	1	无	无	无	无	很少量的凝胶
11	3	3	1	2	4	52.5	0.098	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
12	3	4	2	1	3	无	无	无	无	类似稀米汤状
13	4	1	4	2	3	61.4	0.061	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
14	4	2	3	1	4	78.8	0.145	48 h 未溶	48 h 未溶	有凝胶生成
15	4	3	2	4	1	无	无	无	无	无凝胶生成
16	4	4	1	3	2	无	无	无	无	很少量的凝胶

产品的膨胀比例与膨胀时间的关系，是一个重要的应用指标。应用时要求在 10~ 180 min 之间，

膨胀倍数不要太大, 以便于将堵水剂颗粒输送到岩逢中, 一般膨胀倍数在 10~ 140 倍间即可。而最终膨胀倍数则希望越大越好, 以便将岩逢塞牢。由表 3 可以清楚的看出, 大部分产物的膨胀倍数满足使用要求。其中 3 号、5 号样品较为理想。

产品的耐高温情况和强度, 直接影响到产品在油井中的使用。地下深度越深温度越高, 产品不耐高温, 就无法实现堵水的目的。产品强度不够则经不起冲刷, 使用期缩短。正交实验表明, 本实验的交联产品均能承受 130 ℃的高温, 且持续 48 h 不溶化。硬水和自来水高温实验对比表明: 本产品硬水 (矿化度 1 万、2 万) 中的强度高于在自来水中。这说明本产品应用于井下矿化水中效果会更好。

产品成本是制约产品推广应用的一个重要因素。在使用性能满足要求的前提下, 成本越低越好。

根据上述的选择标准和实验结果, 确定最佳配方为: 2、2、1、1、3。

2. 4 最佳配比实验

最佳配比实验结果见表 4。

表 4 最佳配比实验

	膨胀比例	膨胀速率/ (倍/ min)	耐温性 (130 ℃)
最佳配方	122. 8	0. 11	48 h 未溶化

2. 5 性能评定

自制堵水剂的各项性能与油田的技术指标要求对比见表 5。

表 5 自制堵水剂性能与油田技术指标要求对比

技术指标	油田要求性能	实验产品性能
pH	7~ 11	9~ 11
膨胀倍数	10~ 140	122
膨胀时间	大于 3 h	大于 48 h
耐温性	≥130 ℃	130 ℃
耐硬水性	在 2 万 mg/L 硬水 环境下无影响	在 2 万 mg/L 硬水 环境下强度增加

3 结 论

①本实验最佳配方所得堵水剂为白色固体, 遇水膨胀为透明胶体 (冻胶), 膨胀倍数可达 122 倍。
②本产品 130 ℃高温下 48 h 不溶化, 且在硬水中强度大于在自来水中。
③本堵水剂的膨胀性、耐温性好, 成本低廉, 且无毒无害无污染, 可长期使用。

参考文献:

[1] 白宝君, 刘祥鹗, 李宇乡. 我国油田化学堵水调剖新进展 [J]. 石油钻采工艺, 1998, 20 (3): 64- 69.
[2] 邱真理. 油井磁性材料堵水技术的应用研究 [J]. 石油矿场机械, 1999, 28 (4): 1- 4.
[3] Hoskin D H. Polysilicate Esters for Oil Reservoir Permeability Control [P]. USP: 4785883, 1988- 12- 22.
[4] Hoskin D H. Polysilicate Esters for Oil Reservoir Permeability Control [P]. USP: 4660640, 1987- 04- 28.
[5] Gibbons D L. Conformance Correction to Improve Hydrocarbon Recovery from a Subterranean Formation [P]. USP: 4693310, 1987- 09- 15.
[6] Dovan H T. Method and Apparatus for Water Flow Stimulation in a Well [P]. USP: 4534413, 1985- 08- 13.

Study on Temperature- Resistant and Hard Water- Resistant Swellable Water- Plugging Agent

DU Ying¹, ZHAO Ai- ling², GAO Guo- sheng³

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: According to the recent study on the water- plugging agent, a new process and optimum formulate of producing swellable water- plugging agent are presented in this paper. The product is made of acrylamide, other monomers, cross- link agent and so on. The material used is cheaper, the technology is simpler and the operation is easier, at the same time no poisonous agent exists in the product and it can be used for a long time. The technology offers a product which has the key properties of being temperature- resistant (130 ℃), hard water- resistant (mineralization 2 myriad), higher swellable ratio (about 120 fold) and certain anti- break strength. Considerable economic benefit can be obtained from the new product for the producer and applicator. Key words: triaxial swell; water- plugging agent; temperature- resistant; hard water- resistant; acrylamide