

高温水平井环空化学封隔多重网络凝胶的研究

廖星奥, 阮 扬, 张博文, 郭 巧, 陈立峰*
(长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100)

摘要:针对高温水平井存在的定点堵水难题,以淀粉为骨架材料、丙烯酰胺为接枝单体、固体 H_2O_2 为高温引发剂、钛-三乙醇胺螯合物为触变剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂合成了高温水平井环空化学封隔多重网络凝胶,并通过正交实验确定了最优配比。同时对合成产物进行红外光谱表征、触变性能评价和封堵能力测试。结果表明,制得的耐高温水平井环空化学封隔器(ACP)材料性能良好,成胶时间在 2~8 h 可控;运用储能模量与恢复时间的关系方程和幂律流体方程对材料的触变性能进行评价,由此证明耐高温 ACP 体系的触变性能良好。采用环形填砂管物理模拟方法测量产物的持压能力,当温度在 120~130℃ 时材料的封堵率达到 98% 以上,矿化度在 20 000 mg/L 附近时材料的封堵率达到 97% 以上。

关键词:水平井;环空化学封隔;多重网络;触变性

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0131-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.029

Study on annulus chemical sealing multiple network gel for high temperature horizontal well

LIAO Xing-ao, RUAN Yang, ZHANG Bo-wen, GUO Qiao, CHEN Li-feng*

(College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: Aiming at solving the problem of water plugging at fixed location in high temperature horizontal wells, multiple network gel is prepared by using starch as skeleton material, acrylamide as graft monomer, solid H_2O_2 as high temperature initiator, titanium triethanolamine chelate as thixotropic agent, and *N,N*-methylene bis-acrylamide as cross-linking agent. The optimal formulation is determined through orthogonal experiment. The gel products are characterized by infrared spectrum, thixotropic property evaluation and plugging ability test. It is shown that grafting copolymerization groups are produced in the prepared annulus chemical packer (ACP) for high temperature horizontal wells and the gelation time is controlled in the range of 2–8 hours. The thixotropic property of the material is evaluated by the relationship equation between the storage modulus and recovery time, and the power-law fluid equation, which proves the good thixotropic property of the high temperature resistant ACP system. Pressure holding capacity of the material is measured by means of physical simulation of annular sand filled pipe. It is found that the plugging rate of the material can exceed 98% when the temperature is in the range of 120–130℃, and the plugging rate of the material can surpass 97% when the salinity is around 20 000 $mg \cdot L^{-1}$.

Key words: horizontal well; annulus chemical sealing; multiplex network; thixotropy

随着水平井在高温油藏的广泛应用,其开发中存在的各种技术难题日益凸显。考虑到地层的复杂性和不可预测性,解决高温油藏条件下水平井水涌问题是水平井工业开发中的当务之急^[1-8]。由于水平井的开发方式及后期出水方式类型存在不同程度的区别,根据具体情况可以将油田水平井的堵水方式方法划分为机械堵水法、环空化学封隔器法及化学剂笼统注入法等^[9-11]。环空化学封隔器(ACP)法的难点在于开发出可投入现场生产使用的耐高温 ACP 多重网络凝胶^[12-13]。因此对耐高温 ACP 多重网络凝胶进行性能研究有助于改善水平井生产状况,提升对水平井出水的控制能力,也可以给水驱前缘调整和水平井分段酸化及压裂等工艺提供技术参考^[14-15]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

可溶性淀粉(St),天津市北联精细化学品开发有限公司生产;丙烯酰胺(AM),天津市凯通化学试剂有限公司生产;钛-三乙醇胺螯合物(TiTE),天津市河东区红岩试剂厂生产;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,上海麦克林生化科技有限公司生产;固体 H_2O_2 ,天津市北联精细化学品开发有限公司生产。以上药品均为市售分析纯试剂。

FA2004B 型电子天平,上海佑科仪表有限公司生产;DZTW 型油浴加热锅,江苏联友科研仪器有限公司生产;DV-III 型黏度计,美国 BROOKFIELD 公司生产;JJ-1 型搅拌器,江苏省金坛市金城国胜实

收稿日期:2019-05-15;修回日期:2020-01-13

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05014-005-006)

作者简介:廖星奥(1999-),男,硕士研究生,主要从事油田化学和提高采收率技术研究,1924459894@qq.com;陈立峰(1987-),男,博士,讲师,主要从事油田化学与提高采收率研究,通讯联系人,LYJ505523522@126.com。

验仪器厂生产。

1.2 实验方法

1.2.1 耐高温 ACP 材料的合成

首先称量定量淀粉,缓慢加入到定量的水中,边加边搅拌,完全加入后放入搅拌器皿中搅拌至淀粉与水形成稳定的糊化液体,时间大约在 5 min。然后加入设计量的接枝单体丙烯酰胺、引发剂固体 H₂O₂、触变剂钛-三乙醇胺螯合物、交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺,搅拌均匀,封上保鲜膜并放入 120℃ 的油浴搅拌锅中,定期观察其触变性,0.5 h 以内若溶液具有良好的触变性即停止搅拌放入 120℃ 油浴锅中,记录时间并定期观察其成胶状态。

1.2.2 性能评价

(1) 红外光谱表征:称量制得的 ACP 成品样品与 KBr 粉末,比例为 1:100。混合并均匀研磨至少 15 min,直到混合粉末肉眼不可见颗粒为止,然后制成压片。将制好的压片放入样品腔,利用傅里叶红外光谱仪进行表征。

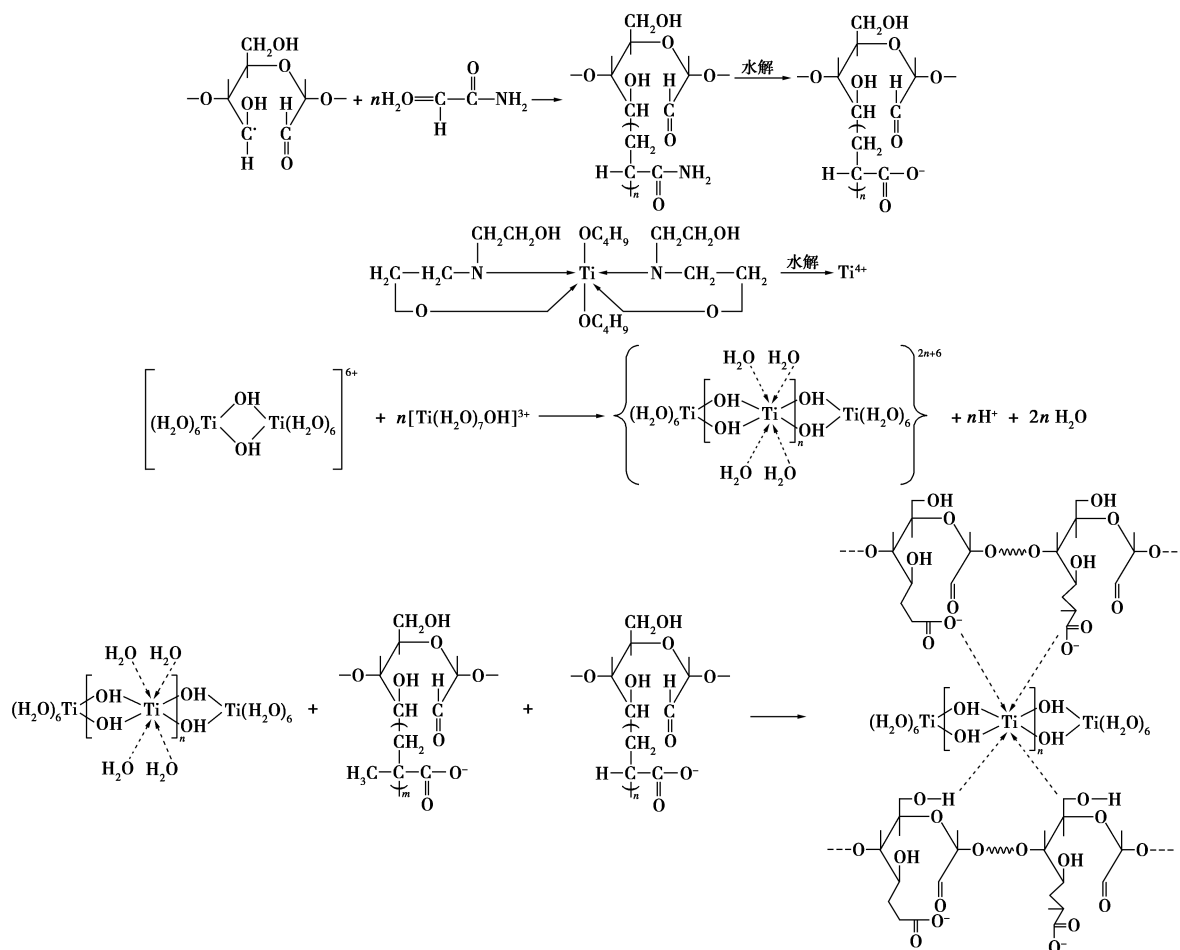
(2) 触变性能评价:利用储能模量与恢复时间的关系方程和幂律流体方程进行触变性能评价,求得的 c (反映体系经剪切静止后,结构恢复速率的相

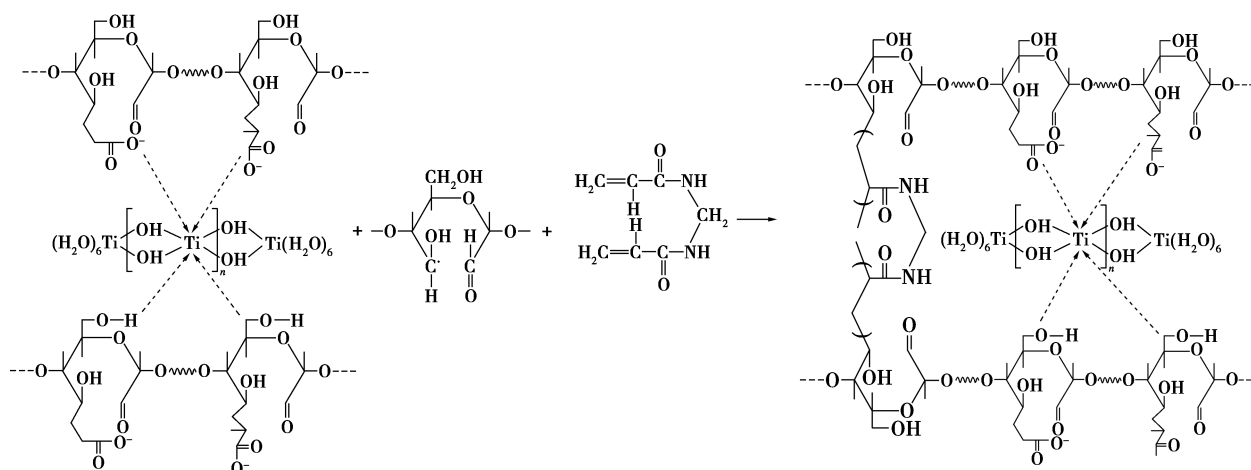
对大小)、 m (反映剪切后体系结构完全恢复所需时间的相对长短) 值与标准值比对。

(3) 封堵能力测试:运用达西定律、封堵率计算式,通过环形填砂管水驱物理模拟方法测试产物的持压能力、突破压力梯度。

1.3 反应原理

反应中选用固体 H₂O₂ 作为高温引发剂,固体 H₂O₂ 高温下使糊化后的淀粉中的羟基活化,丙烯酰胺作为耐高温 ACP 材料体系的接枝单体,与骨架材料发生接枝共聚反应,生成的具有多羟基的物质与钛-三乙醇胺发生螯合反应生成具有触变性的空间网状结构,然后在交联剂的作用下合成 ACP 材料。淀粉、丙烯酰胺、钛-三乙醇胺螯合物、N,N-亚甲基双丙烯酰胺在高温引发剂的作用下反应生成的产物是以淀粉作为骨架结构的多重网络凝胶。丙烯酰胺在淀粉的部分羟基上进行接枝并发生聚合,钛-三乙醇胺螯合物解离出的钛离子与淀粉的羟基和丙烯酰胺形成配位键,N,N-亚甲基双丙烯酰胺将淀粉分子支链上的丙烯酰胺通过共价键连接在一起,从而使产物形成复杂的具有触变性的空间网状结构。ACP 材料的反应流程如下:





2 结果与讨论

2.1 配方研制及优选材料

2.1.1 骨架材料筛选

剪切变稀的性能可以衡量材料在受到剪切的条件下的流动性能。ACP 材料应具备剪切变稀的性能,且满足在施工阶段的流动性。基于 ACP 材料耐高温封堵地层水的要求,利用 DV-III 黏度计对羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、淀粉 3 种骨架材料进行黏度测试,结果如图 1 所示。

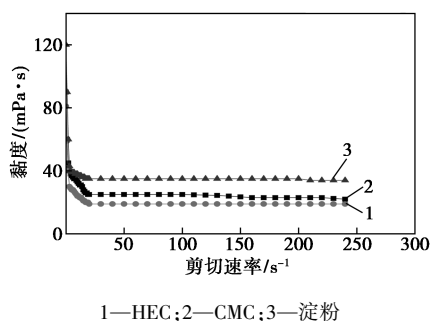


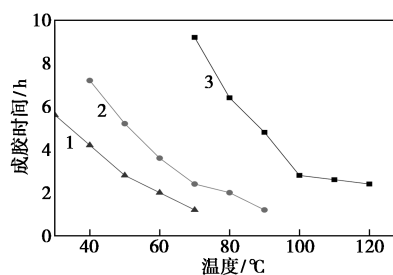
图 1 3 种骨架材料的黏度测试

由图 1 中可以看出,淀粉相较于 CMC、HEC 具有最小的流变性能,最优异的剪切变稀性能。此外,淀粉分子结构中的分子氢键之间作用力小、水溶性好,在溶液中不易生成沉淀且具有较好的剪切变稀的性能,可为后续反应提供良好基础,因此选用的原材料是淀粉。

2.1.2 引发剂筛选

选用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NaHSO}_3$ 、过硫酸铵、固体 H_2O_2 三种引发剂,采用单一变量法测得温度对体系成胶时间的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 中可以看出, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NaHSO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发剂适用于作为低中温引发剂,在



1— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NaHSO}_3$; 2—过硫酸铵; 3—固体 H_2O_2

图 2 使用不同引发剂体系成胶时间在温度条件下变化示意图

高温体系下使用固体 H_2O_2 作引发剂的体系成胶时间可以达到油田现场操作要求。因此选用固体 H_2O_2 作为耐高温 ACP 材料的高温引发剂。

2.1.3 接枝单体、交联剂、触变剂的筛选

据文献[16-20]中的报道, N,N -亚甲基双丙烯酰胺及一些两性单体等可与丙烯酰胺共聚生成二元三元共聚物。该共聚物链上同时具有阳离子基团和阴离子基团,分子间能够形成内盐,在强酸、强碱等复杂条件下均能稳定存在。不仅如此,其特殊的内盐结构与高价金属离子能够形成络合物,保持体系活性,具有耐温、抗盐、结构稳定的特点。

N,N -亚甲基双丙烯酰胺具有 2 个十分活跃的官能团,能使聚合物转变为空间立体的网状结构,提高 ACP 材料的强度,满足现场实际要求。

钛-三乙醇胺螯合物在溶液中可增加材料柔韧度,提高粘结力,而且随着溶液的搅拌,会有剪切变稀,恢复变黏稠的特点,能够满足材料所要求的优良触变性。

综上所述,实验中选用丙烯酰胺为接枝单体, N,N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,钛-三乙醇胺螯合物为触变剂。

2.1.4 正交实验结果

利用正交实验考察了合成 ACP 材料的实验最佳条件。实验结果为:引发剂固体 H₂O₂ 质量分数为 0.05%、交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 0.08%、触变剂钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%。实验模拟高温地层条件,温度设置为 120℃。

2.1.5 接枝单体丙烯酰胺/淀粉的质量比对材料强度和体系反应速率的影响

(1) 丙烯酰胺与骨架材料的质量比对材料强度的影响

实验设置丙烯酰胺/骨架材料的质量比分别为 0.6、0.8、1、1.2、1.4,骨架材料质量分数为 30%,由正交实验的结果,选用 N,N-亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 0.08%、钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%、固体 H₂O₂ 质量分数为 0.05%、反应温度为 120℃。实验结果表明,材料强度先是随丙烯酰胺与骨架材料的质量比的增高而增强,在质量比达到 1 时,强度最大,质量比继续增加,强度变化不大。

(2) 丙烯酰胺与骨架材料的质量比对体系反应速率的影响

测试体系材料的黏度随反应时间的变化情况如图 3 所示。

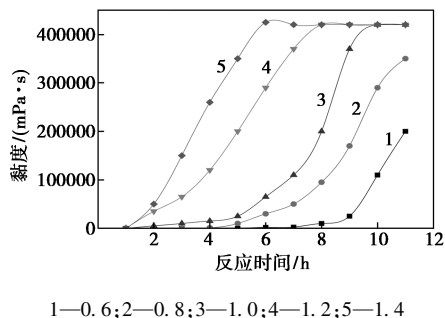


图 3 不同丙烯酰胺与骨架材料质量比下体系黏度随反应时间变化情况

由图 3 可以看出,丙烯酰胺与骨架材料的质量比越大则得到的体系材料黏度越大,超过 200 000 mPa·s 所需要的时间越短,据文献调研可知,现场注入时间在 2~8 h,黏度要在 250 000 mPa·s 以下才能保障好安全隐患因素以及油田施工的安全。综合上述实验结果可知,丙烯酰胺与骨架材料的质量比取 1 最合适。

2.1.6 反应物质量分数对于材料强度和触变性的影响

在丙烯酰胺/淀粉质量比为 1、N,N-亚甲基双

丙烯酰胺质量分数为 0.08%、钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%、固体 H₂O₂ 质量分数为 0.05%、反应温度为 120℃ 的条件下,反应物质量分数对体系材料的强度和触变性的影响如图 4 所示。

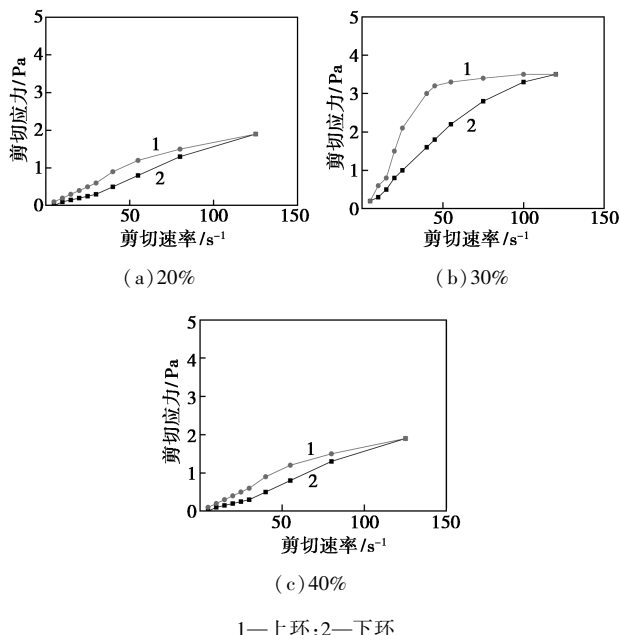


图 4 反应物质量分数对于材料强度和触变性的影响

从图 4 中可以看出,反应物质量分数为 30% 时,触变上环和下环所围的面积最大,淀粉分子上的羟基与丙烯酰胺上的酰胺基在钛-三乙醇胺螯合物解离出的 Ti⁴⁺ 发生配位交联,形成所要的空间网状结构强度越大。当反应物质量分数大于 30% 时,淀粉分子间会相互挤压,无法与 Ti⁴⁺ 完全配位,少于 30% 则会由于配位不完全影响体系触变性。因此,反应物的质量分数定为 30% 最宜。

2.1.7 反应时间对材料体系黏度的影响

骨架材料质量分数为 30%、丙烯酰胺质量分数/淀粉质量比等于 1、N,N-亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 0.08%、钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%、固体 H₂O₂ 质量分数为 0.05%、反应温度为 120℃ 时,考察体系黏度随反应时间的变化规律,结果如图 5 所示。考虑到现场施工所需要的 ACP 材料注入以及到达目标层发生作用所需要的必须时间,因此,时间必须满足 2~8 h。

由图 5 可以看出,所得配方制得的 ACP 材料在第 6 h 时黏度达到最大,之后不再增大,成胶强度稳定,可以满足施工要求及本身材料作用。

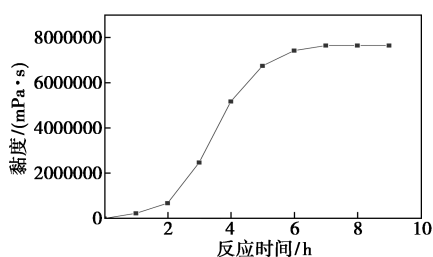


图5 黏度随反应时间的变化

2.2 耐高温 ACP 材料的性能测试

2.2.1 红外光谱表征

耐高温 ACP 材料的红外光谱图如图 6 所示。

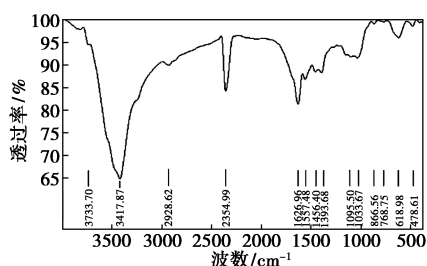


图6 耐高温 ACP 材料的红外测试光谱图

由图 6 可以看出, 1628.95 cm^{-1} 处为羰基的伸缩振动吸收峰, 在 1096.50 cm^{-1} 处为醚键吸收峰 (均为常识), 然而 1033.67 cm^{-1} 是葡萄糖环特征峰, 表明淀粉通过醚键与单体接枝, 而在 $1568.60\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有出现碳碳双键特征吸收峰, 证明淀粉与接枝单体丙烯酸胺接枝成功。

2.2.2 触变性能评价

依据触变结构的时间扫描恢复曲线, 通过计算 c 、 m 值 (行业标准: $c > 0.7145$) 对体系的触变性作定量表征。

研究材料网络结构的接枝共聚物被破坏的情况, 先用旋转流变仪测定 ACP 材料的黏度-剪切速率关系; 静止后利用动态法测定 ACP 材料弹性模量-恢复时间关系, 研究网络结构被破坏后的恢复情况, 即确定材料是否仍具有剪切变稀、恢复变黏稠的特征。根据以下储能模量与恢复时间的关系方程和幂律流体方程, 拟合得出不同条件下材料的幂律指数及结构恢复速率。

$$\ln G' = A - B \exp(-ct^m)$$

$$A = \ln G_{\infty}'$$

$$B = \ln G_{\infty}' - \ln G_0'$$

式中: t 为剪切后静止时间, s; G' 为开始测试还未经剪切破坏处于静止状态的体系的储能模量, Pa; G_{∞}' 为剪切结束后静止状态下体系恢复完时的储能模

量, Pa; c 为体系经剪切静止后结构恢复速率的相对大小; m 为剪切后体系结构完全恢复所需时间的相对长短; c 、 m 为常数。

MR301 流变仪测试结果如图 7 所示。

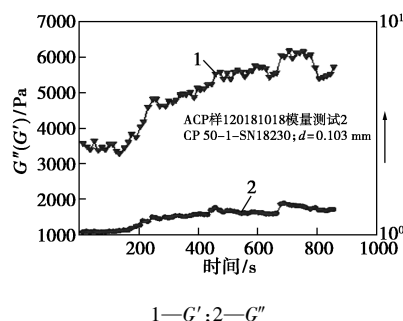


图7 耐高温 ACP 流变仪模量测试结果

根据公式推导, 计算得出: $c = 1.0415$, $m = 0.1897$ 。根据行业标准: $c > 0.7145$, 证明本实验研究的 ACP 材料的触变性能良好。

2.2.3 封堵能力测试

制得的 ACP 材料作为环空中的定位化学封隔器, 需要对材料从筛管孔眼中流出进入水平井环空中出现的漏水以及水窜等情况进行有效的封堵。运用达西定律、封堵率计算公式, 通过环形填砂管水驱物理模拟方法测试产物的持压能力、突破压力梯度。因此, 设计以下实验对 ACP 材料的封堵能力进行测试, 结果如表 1、表 2 所示。

表1 封堵率随温度的变化表

温度/°C	k_0/mD	k_1/mD	$\Delta k/\text{mD}$	$\eta/\%$
100	1698.5	414.3	1284.2	75.6
110	2168.3	121.4	2046.9	94.4
120	2264.7	28.3	2236.4	98.7
130	1998.3	29.8	1968.3	98.5
140	2426.4	956.0	1470.4	60.6

注: k_0 为初始渗透率 (封堵前的渗透率); k_1 为蒸馏水驱测试得渗透率; Δk 为变化的渗透率; η 为封堵率。

表2 封堵率随矿化度的变化表

矿化度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	k_0/mD	k_1/mD	$\Delta k/\text{mD}$	$\eta/\%$
10000	1887.2	32.1	1855.1	98.3
20000	1698.5	31.1	1667.4	98.2
30000	2038.2	48.7	1989.3	97.6
40000	1757.1	202.1	1555.0	88.5
50000	2123.1	327.0	1796.1	84.6

由表 1 和表 2 可以看出, 当温度在 $120\sim 130^\circ\text{C}$

时材料的封堵能力最强,矿化度在 20 000 mg/L 附近时材料的封堵能力最好。

3 结论

(1) 利用正交实验法对高温水平井环空化学封堵器材料进行筛选,确定体系的骨架材料为淀粉,接枝单体为丙烯酰胺,引发剂为固态 H_2O_2 ,触变剂为钛-三乙醇胺螯合物,交联剂为 N,N -亚甲基双丙烯酰胺。

(2) 在温度为 120℃ 的条件下,反应物淀粉质量分数为 30%、接枝单体丙烯酰胺质量分数为 30%、引发剂固态 H_2O_2 质量分数为 0.05%、触变剂钛-三乙醇胺螯合物质量分数为 0.1%、交联剂 N,N -亚甲基双丙烯酰胺质量分数为 0.08% 时,ACP 材料的成胶时间为 2~8 h 可控。

(3) 运用储能模量与恢复时间的关系方程和幂律流体方程对材料的触变性能进行评价,得到 $c = 1.0415$, $m = 0.1897$,与行业标准 $c \geq 0.7145$ 相比,证明该耐高温 ACP 体系的触变性能良好。

(4) 环形填砂管封堵性能测试实验表明,当温度在 120~130℃ 时,材料的封堵能力最强;矿化度在 20 000 mg/L 附近时,材料的封堵能力最好。

参考文献

- [1] 周德华,葛家理.应用等值渗流阻力法建立面积井网水平井产能方程[J].石油实验地质,2004,26(6):594-596.
- [2] 周义博,刘卫东,孙灵辉,等.大庆致密油藏水驱可动性研究[J].中国科技论文,2018,13(21):2493-2498.
- [3] 胡国胜,尚会建,李明,等.聚乙烯醇生产过程中节能降耗的探讨[J].现代化工,2009,29(S1):280-282.
- [4] 毕刚,李根生,屈展,等.水力喷射径向水平井钻井水力参数计算及优选方法[J].西安石油大学学报(自然科学版),2018,33(5):76-82.
- [5] 史吉辉,李庆超,李强,等.页岩气水平井分段压裂簇间形态干扰规律分析[J].中国科技论文,2018,13(21):2447-2452.
- [6] 宋芳,高珊,吕团结,等.2-乙基己基葡糖苷的合成及其性能测试[J].现代化工,2019,39(4):170-173.
- [7] 杨昌华,王斌,董俊艳,等.耐高温抗盐水平井封堵体系研究与应用[J].油田化学,2016,33(4):648-652.
- [8] 龙隆,李亚军,宫厚健,等.基于油藏工程方法的低渗透油藏合理注采系统研究[J].中国科技论文,2016,11(15):1687-1692.
- [9] 杨长春.高温高盐油藏水平井深部吞吐-堵水方法研究[D].北京:中国石油大学(北京),2017.
- [10] 钟辉高,吴壮坤,张文正.苏北凹陷汉庄油田出砂机理研究及防砂工艺优选[J].钻采工艺,2006,(5):69-72,140-141.
- [11] 何磊.水平井环空化学封隔定位堵水剂的合成及性能评价[D].荆州:长江大学,2016.
- [12] 柴莉娜,张广成,孙伟民,等.淀粉接枝丙烯酰胺的合成及其絮凝性能的研究[J].应用化工,2009,38(9):1313-1316.
- [13] 张玉平,叶彦春,郭燕文,等.耐高温抗盐型丙烯酰胺共聚物的研究进展[J].应用化工,2005,(10):11-13.
- [14] Shrvan K, Ashok K, Milkha S. Effect of conservation agriculture practices on physical, chemical and biological attributes of soil health under soybean-rapeseed rotation[J].Agricultural Research, 2016,5(2):145-161.
- [15] Bartosek M, Mennella A, Lockhart T P, et al. Polymer gels for conformance treatments: Propagation of Cr(III) crosslinking complexes in porous media[J].Spe/doi Improved Oil Recovery Symposium, 1994,82(28):466-498.
- [16] Ibragimov A I, Baganova M N, Nekrasov A A, et al. Domain decomposition methods and their application to modeling of the performance of horizontal and slanting wells in the anisotropic reservoirs [C]//SPE Reservoir Simulation Symposium, 1999.
- [17] 贾春草,穆晓蕾,刘希,等.高效液相色谱法测定 AMPS/AM 二元共聚物中残余微量单体含量[J].石油化工,2013,42(7):807-810.
- [18] 边晓彤,李海花,张利辉,等.三元阳离子淀粉絮凝剂的合成[J].现代化工,2018,38(1):62-66,68.
- [19] 蒲万芬,杜代军,任豪,等.双尾型丙烯酰胺类疏水缔合聚合物的合成与性能评价[J].现代化工,2016,36(4):117-120,122.
- [20] 孙琳,张兰,蒲万芬,等.双尾疏水缔合聚合物弱凝胶成胶性能影响因素分析[J].现代化工,2016,36(11):102-106. ■

(上接第 130 页)

- [8] 潘红艳,史永永,刘秀娟,等.金属离子改性 ZSM-5 分子筛催化甲醇制烯烃性能研究[J].天然气化工(C1 化学与化工),2015,40(5):9-13,65.
- [9] 赵岑,刘冬梅,魏民,等.多级孔 ZSM-5 分子筛的制备及催化噻吩烷基化性能研究[J].燃料化学学报,2013,41(10):1256-1261.
- [10] Sing K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems-with special reference to the determination of surface area and porosity [J].Pure & Applied Chemistry, 1985,57(4):603-619.
- [11] 辛勤,罗孟飞.现代催化研究方法[M].北京:科学出版社,2009.
- [12] 李建军,甘玉花,王伟明,等.碱处理法改性 ZSM-5 分子筛催化

苯与乙醇烷基化制乙苯[J].厦门大学学报(自然版),2012,51(5):882-887.

- [13] 赵沛,郭培民,张殿伟.低温非平衡条件下氧化铁还原顺序研究[J].钢铁,2006,41(8):12-15.
- [14] 张皓荐.Zr,K 改性费托合成铁基催化剂的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [15] Ngantsoue-Hoc W, Zhang Y, O'Brien R J, et al. Fischer-tropsch synthesis: Activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts[J].Applied Catalysis A General, 2002,236(1-2):77-89.
- [16] 黄仲涛,耿建铭.工业催化.第 3 版[M].北京:化学工业出版社,2014. ■