

低温转向压裂自降解暂堵颗粒的制备与性能评价研究

谭家仪¹, 李军亮^{1*}, 汪瀛¹, 孙寿民³, 刘德基², 廖锐全¹

(1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430000; 2. 中国石油吐哈工程技术研究院, 新疆 哈密 839000; 3. 西北油田分公司采油二厂, 新疆 巴音郭楞 841000)

摘要:为解决低温致密油藏储层转向压裂暂堵剂的降解问题,通过溶液聚合法以丙烯酸、丙烯酰胺、PA-1 交联剂和过硫酸铵引发剂制备了适用于低温致密油藏转向压裂的自降解凝胶颗粒暂堵剂,评价了凝胶颗粒的吸水性能和降解性能。同时采用单因素变量法研究了丙烯酰胺、丙烯酸、交联剂、引发剂和矿化度对凝胶颗粒性能的影响,研究了暂堵颗粒的封堵性能。结果表明,凝胶颗粒的吸水倍数为 82 倍,降解时间为 3~6 d,通过调节配方组分可以调节暂堵剂的吸水倍数和降解时间,同时该暂堵剂具有较强的封堵能力,封堵率为 99.81%,耐压 20.66 MPa。注入水体积为 20 PV 时,封堵率仍能保持 95% 以上,暂堵剂可满足低温施工作业要求。

关键词: 转向压裂; 自降解; 暂堵剂; 低温; 封堵

中图分类号: TE358

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0113-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.023

Preparation and performance evaluation of self-degradable temporary plugging particles for low temperature turning fracturing

TAN Jia-yi¹, LI Jun-liang^{1*}, WANG Ying¹, SUN Shou-min³, LIU De-ji², LIAO Rui-quan¹

(1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430000, China;

2. CNPC Tuha Oilfield Engineering Research Institute, Hami 839000, China;

3. No.2 Oil Production Factory, Sinopec Northwest Oil Field Company, Bayingol 841000, China)

Abstract: In order to solve the degradation problem of temporary plug agent for turning fracturing in low-temperature tight oil reservoir, a self-degrading gel particle temporary plug agent is prepared via solution polymerization method by using acrylic acid, acrylamide, PA-1 crosslinker and ammonium persulfate initiator. The water absorption and degradation properties of the gel particles are evaluated. The effects of acrylamide, acrylic acid, crosslinking agent, initiator and salinity on the properties of the gel particles are studied through using single factor variable method, and the plugging performance is also evaluated. Results show that the gel particles show an 82 times of water absorption ratio, and need 3~6 days to be degraded. The water absorption ratio and degradation time of the temporary plugging agent can be adjusted by changing the composition of the formula. Meanwhile, this temporary plugging agent exhibits a strong plugging ability, with a plugging rate of 99.81%, and a pressure resistance of 20.66 MPa. Its plugging rate remains above 95% as the injected water volume is 20 PV. This temporary plugging agent can meet the requirements of low temperature working conditions.

Key words: turning fracturing; self-degradation; temporary plugging agent; low temperature; plugging

致密油是非常规油气资源的重要组成部分^[1]。由于致密油藏储层非均质性强、孔喉细小^[2-4],故压裂成为其主要的开采手段。常规的重复压裂技术只是对已有的裂缝进行充填与延伸,该技术受到压裂成本的限制,已无法依靠加大施工规模来提高重复压裂的效果^[5],因此使用裂缝暂堵转向压裂技术来填补其缺陷。通过使用裂缝转向暂堵剂可以暂时封堵已有的高含水裂缝,同时在纵向和平面上压开新的裂缝,从而沟通未受开采的泄油区域^[6-7]。

目前常用的转向压裂暂堵剂分为非自降解暂堵

剂和自降解暂堵剂^[8],非自降解暂堵剂需要人为加入破胶剂进行破胶,施工成本高,如赵振峰等^[9]以酯基交联剂制备自降解颗粒酸压暂堵剂 TDJ,需要加入盐酸才能实现完全降解。自降解暂堵剂普遍存在封堵强度低,需要较高的温度才能实现自降解,难以适应国内许多低温油井转向重复压裂增产改造需要^[10-11]。如 Liu 等^[12]研制出一种自降解耐高温堵漏凝胶,通过研究凝胶性能表明其具有流变性和自降解,但其承压能力均小于 10 MPa,封堵强度不高。Zhang 等^[13]以海藻酸钠和聚丙烯酰胺为原料制备

收稿日期: 2023-09-27; 修回日期: 2024-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(62173049)

作者简介: 谭家仪(1999-),女,硕士生,研究方向为油气田开发,hyi971113@163.com; 李军亮(1977-),男,博士,副教授,主要从事采油采气工艺研究,通讯联系人,lijunliang@yangtzeu.edu.cn。

了双交联自降解颗粒凝胶,但其只适用于高温(80~160℃)储层。

因此,针对自降解暂堵剂承压强度低和需要较高的温度才能实现自降解的问题,笔者以丙烯酰胺和丙烯酸为原料、PA-1 为交联剂、过硫酸铵为引发剂制备一种满足低温储层条件(40℃)的转向压裂自降解颗粒暂堵剂,并考察了暂堵剂的吸水和降解性能、性能影响因素以及暂堵剂的封堵能力。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸铵(AM)、丙烯酸(AA)、过硫酸铵(APS)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl),分析纯;去离子水;交联剂 PA-1,一种多元醇和丙烯酸的酯化物,主要官能团为双键和酯基,质量分数为 93%;其余为稳定剂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

Brookfield DV-III 型黏度计,上海方瑞仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;HH-8 型恒温水浴锅,国华仪器制造有限公司生产;PB-10 型 pH 计,赛多利斯科学仪器有限公司生产;压驱一体化设备,江苏博程仪器有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 暂堵颗粒的制备

向去离子水中依次添加 5% AM、10% AA、0.2% PA-1(交联剂)、0.3% APS、适量 NaOH,充分搅拌后得到无色透明溶液,将溶液置于 40℃ 恒温烘箱时,引发剂过硫酸铵发生均裂反应产生自由基,自由基引发丙烯酸、丙烯酰胺和 PA-1 交联剂发生自由基聚合反应。丙烯酰胺和丙烯酸的聚合物链通过共价键与交联剂中的酯基反应形成交联结构,进而形成三维凝胶网络结构。充分反应 4~6 h 得到凝胶,将凝胶剪碎、烘干、研磨后得到自降解预交联凝胶暂堵颗粒,凝胶的反应机理如图 1 所示。

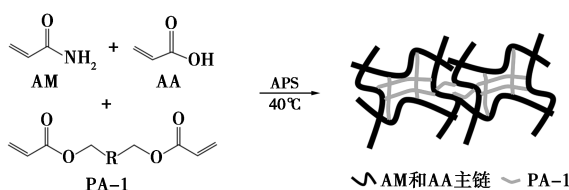


图 1 凝胶合成机理图

1.2.2 暂堵颗粒吸水膨胀性能测定

称取固定质量的凝胶颗粒,将其浸泡在去离子

水中,一段时间后将溶液过滤,采用滤纸吸干颗粒表面水分后称重。重复上述步骤直至凝胶颗粒质量稳定。凝胶颗粒的吸水倍数计算式为:

$$Q = (M_1 - M_0) / M_0 \quad (1)$$

其中: M_1 为颗粒吸水饱和时的质量, g; M_0 为颗粒未吸水膨胀时的质量, g。

1.2.3 降解时间的测定

采用瓶试法测定凝胶颗粒降解时间,在西林瓶中加入 0.1 g 凝胶颗粒和一定量的去离子水,待其完全膨胀至质量稳定,于 40℃ 恒温降解。凝胶的降解时间为完全的膨胀块状凝胶到瓶中无颗粒流动状态低黏度水溶液所需要的时间。每隔 5 h 将样品过滤,采用滤纸吸干凝胶表面水分后称重,记录颗粒质量,直至凝胶完全降解。

1.2.4 填砂管封堵实验

根据石油天然气行业标准 SY/T 5345—2007《岩石中两相流体相对渗透率测定方法》,采用填砂管模拟地层,填砂管直径 2.5 cm、长 25 cm,石英砂为 40~70 目,将石英砂填入填砂管中,称干重抽真空饱和填砂管,计算孔隙体积,测定填砂管的水测渗透率 k_0 。将粒径 0.1 mm、质量分数为 0.125% 的凝胶颗粒溶液注入填砂管后持续测试渗透率,整个测试过程中测试系统均保持 40℃。反向注水记录水测渗透率 k_1 ,凝胶颗粒封堵率的计算式为:

$$R = [(k_0 - k_1) / k_0] \times 100\% \quad (2)$$

其中: k_0 为未封堵时的填砂管水测渗透率; k_1 为封堵后的填砂管水测渗透率。

2 结果与讨论

2.1 颗粒性能

2.1.1 凝胶颗粒膨胀性能

采用凝胶颗粒配方为 5% AM+8% AA+0.2% 交联剂+0.3% 引发剂进行颗粒膨胀性能测定,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 0~120 min 时凝胶膨胀较慢,120~270 min 时凝胶快速膨胀,随后膨胀速度减缓。原因是凝胶在开始吸水膨胀时,凝胶

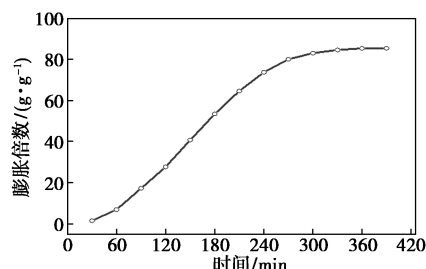


图 2 凝胶颗粒的膨胀倍数变化

的三维网络结构较为致密,水分子难以进入,120 min时凝胶内外部渗透压出现不平衡^[14],水分子快速进入凝胶内部,凝胶吸水膨胀速度加快,在270~390 min时凝胶颗粒网络结构的孔隙已经充满水分,无法继续吸水膨胀。此时凝胶颗粒的吸水速度会减慢,最终膨胀倍数约为82倍。

2.1.2 凝胶颗粒降解性能

采用2.1.1中的配方进行凝胶颗粒降解性能测定,结果如图3所示,该配方的最大膨胀倍数颗粒质量为8.54 g。从图3中可以看出,在0~30 h时,西林瓶中的膨胀凝胶质量基本稳定,凝胶不发生降解;在30~70 h时,凝胶质量从7.89 g减少为2.1 g,质量损失达73.4%;最后凝胶质量下降速度减缓,凝胶颗粒的完全降解时间为83 h。原因是凝胶的降解是由于交联剂酯基的水解反应,初期时丙烯酰胺和丙烯酸与PA-1交联剂以共价键连接的三维网络结构相对稳定;在30 h时,酯基受到温度和碱性环境的影响发生水解反应生成羧酸盐和醇^[15],使得凝胶失去交联结构,三维网状结构骨架塌陷速度加快,最后变成低黏度降解液。

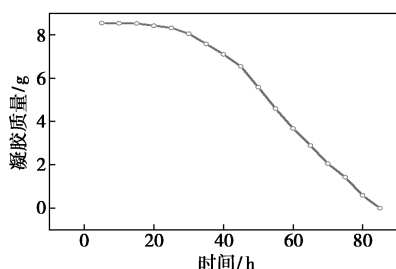


图3 凝胶颗粒的膨胀质量变化

2.2 性能影响因素

2.2.1 AM对凝胶颗粒性能的影响

采用单因素变量法对凝胶颗粒的降解时间和吸水膨胀性能进行探究,固定AA质量分数为10%、交联剂质量分数为0.2%、引发剂质量分数为0.3%、pH为10,考察AM质量分数对凝胶降解时间和吸水膨胀性能的影响,如图4所示。从图4中可以看出,随着AM质量分数的增加,凝胶的降解时间延长,颗粒吸水膨胀倍数呈现先增加后减小的趋势。原因是AM质量分数升高,交联程度越高,形成的凝胶三维网络结构更加坚固和致密,这种致密的三维网络结构赋予凝胶较强的机械强度和稳定性^[16],导致凝胶的降解时间增加。另一方面,AM中的酰胺基具有亲水性,可以吸引和吸附水分子。当AM质量分数增加时,颗粒亲水性增加使其吸水性增加,但

当AM的质量分数较高时,凝胶会形成一个致密稳定的三维网络结构,其内部可容纳的水分子的空间缩小,颗粒吸水性能降低。

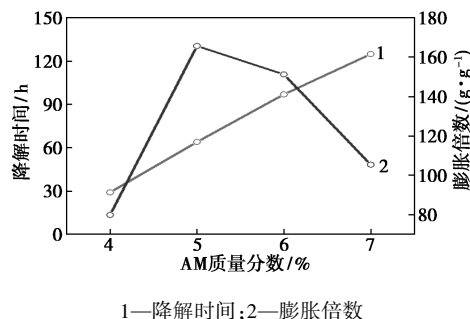


图4 AM质量分数对凝胶降解时间和吸水膨胀的影响

2.2.2 AA对凝胶颗粒性能的影响

固定AM质量分数为5%、交联剂质量分数为0.2%、引发剂质量分数为0.3%,考察丙烯酸质量分数对凝胶的降解时间和吸水膨胀性能的影响,结果如图5所示。从图5中可以看出,随着AA质量分数的增加,凝胶的降解时间不断降低,吸水膨胀倍数不断增加。主要是因为丙烯酸的引入使聚丙烯酰胺刚性链转变为柔性链,降低了凝胶颗粒的强度,低强度更有利于凝胶的降解,同时丙烯酸的羧基能与水分子发生氢键作用,能吸附水分子,因此,随着AA质量分数的增加,凝胶的降解时间减少而吸水倍数不断增加^[17]。

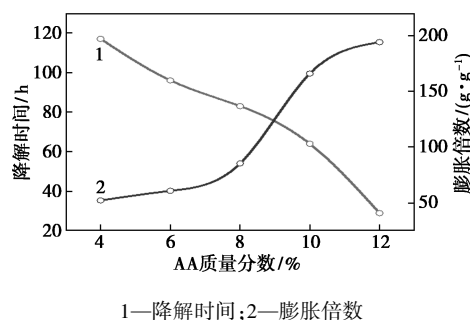


图5 AA质量分数对凝胶降解时间和吸水膨胀的影响

2.2.3 交联剂对凝胶颗粒性能的影响

固定AM质量分数为5%、AA质量分数为10%、交联剂质量分数为0.2%、引发剂质量分数为0.3%、pH为10,考察交联剂质量分数对降解时间和吸水膨胀性能的影响,结果如图6所示。从图6中可以看出,随着交联剂质量分数的增加,降解时间先减小后增大,吸水膨胀倍数先增加后减小。原因是随着交联剂质量分数的增加,凝胶中可降解位点增

加^[18],降低了凝胶的降解时间,同时凝胶的三维网络结构由松散变为稳定,聚合物分子质量增大,颗粒的吸水能力增强;但当交联剂质量分数过高时,由于凝胶体系过度交联,内部结构致密,不利于降解产物的释放,延长了凝胶的降解时间,同时致密的网络结构减小了可容纳水分子空间,导致凝胶颗粒的吸水性能下降^[19]。

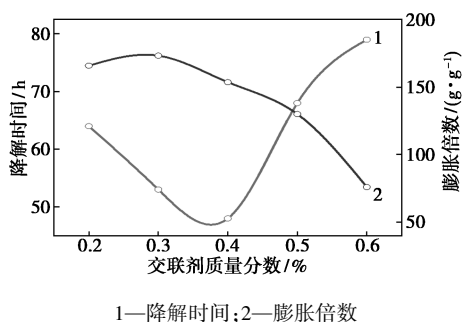


图 6 交联剂质量分数对凝胶降解时间和吸水膨胀的影响

2.2.4 引发剂对凝胶颗粒性能的影响

固定 AM 质量分数为 5%、AA 质量分数为 10%、交联剂质量分数为 0.2%、pH 为 10,考察了引发剂质量分数对降解时间和吸水膨胀性能的影响,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着引发剂质量分数的增加,凝胶的降解时间呈现先减小后增大的趋势,吸水膨胀倍数先增加后减小。引发剂质量分数过低时,分子链较长,网络结构疏松,不利于凝胶的降解和颗粒的吸水膨胀^[20],随着引发剂质量分数的增加,网络结构趋于稳定,分子链降低,凝胶的降解时间缩短并且吸水性能增强,当引发剂质量分数过大时,致密的网络结构以及过短分子链导致凝胶较长的降解时间和凝胶颗粒较低的吸水倍数。

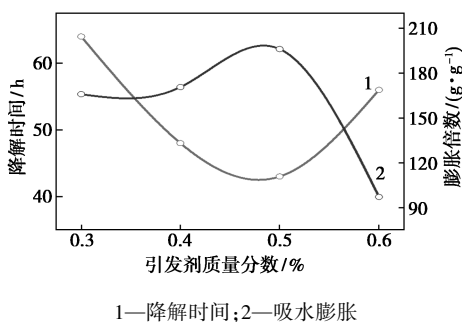


图 7 引发剂含量对凝胶降解时间和吸水膨胀的影响

2.2.5 不同矿化度对凝胶颗粒性能的影响

固定凝胶颗粒配方为 5% AM+5% AA+0.2% 交联剂+0.3%引发剂、pH 为 10,探究盐水对凝胶颗粒

吸水性能的影响,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着矿化度的增加,凝胶颗粒吸水膨胀倍数逐渐降低,凝胶的降解时间延长。原因是盐质量分数增加时溶液中的钠离子含量增加,外部的渗透压大于内部离子渗透压,水分子难以进入凝胶的内部,同时钠离子对酯基的屏蔽作用导致酯基水解难度加大,所以凝胶的降解时间延长和吸水膨胀倍数降低^[21]。

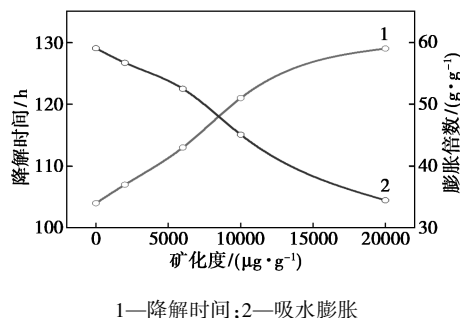


图 8 矿化度对凝胶降解时间和吸水膨胀的影响

2.3 封堵性能

2.3.1 填砂管封堵实验

为探究凝胶颗粒的封堵性能,采用填砂管模拟地层,研究凝胶颗粒的封堵性能。凝胶颗粒配方为 5% AM+8% AA+0.2%交联剂+0.3%引发剂、pH 为 11,实验结果如图 9 和图 10 所示。从图 9、图 10 中可以看出,填砂管的初始渗透率为 105.374 mD,注入颗粒后填砂管的渗透率为 0.201 7 mD,突破压力

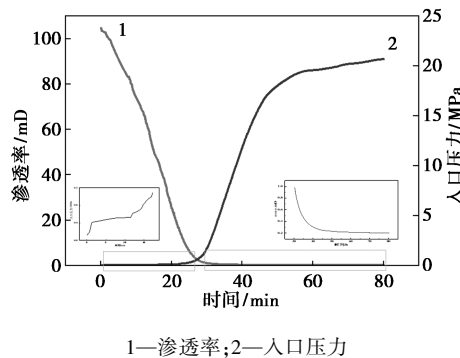


图 9 驱替过程中渗透率和入口压力的变化

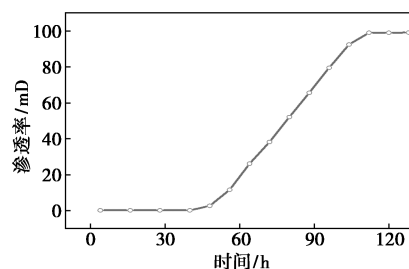


图 10 凝胶颗粒降解过程中渗透率变化

为 20.66 MPa, 凝胶暂堵剂的封堵率为 99.81%, 注入颗粒后的 60 h 渗透率开始恢复, 122 h 后渗透率恢复至 99.01 mD, 填砂管渗透率恢复率为 93.96%, 表明凝胶颗粒具有较好的封堵性能以及解堵性能。

2.3.2 凝胶暂堵剂耐冲刷性能

在注入凝胶颗粒后, 继续向填砂管注入地层水, 通过记录不同注入水体积(PV)下的凝胶颗粒封堵率以探究颗粒的耐冲刷性能, 结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出, 随着注入水体积的增加, 凝胶的封堵率有所下降, 在注入水体积为 2~10 PV 时, 由于注入水对凝胶颗粒施加的剪切力和压力, 颗粒的封堵率下降较快; 在注入水体积为 10~20 PV 时, 凝胶颗粒的封堵率趋于稳定, 总体封堵率在 95% 以上, 表明凝胶具有一定的耐冲刷性, 在高冲刷力的情况下, 凝胶仍能够保持其封堵能力, 有效地阻止液体的通过。

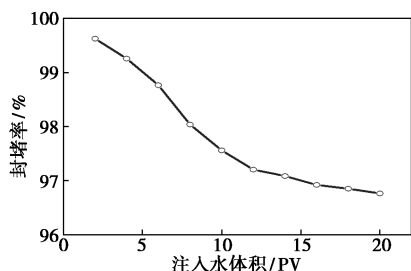


图 11 注入水体积对填砂管封堵率的影响

3 结论

(1) 以丙烯酸和丙烯酰胺为主剂、PA-1 为交联剂、过硫酸铵为引发剂制备一种用于转向压裂的自降解暂堵剂, 使用凝胶颗粒配方 5% AM+8% AA+0.2% 交联剂+0.3% 引发剂测定该配方的最大膨胀倍数为 82 倍, 凝胶完全降解时间为 83 h。通过调节配方组分, 该自降解暂堵剂的降解时间为 3~6 d, 颗粒吸水膨胀倍数为 34~196 倍。

(2) 该凝胶颗粒具有较好的封堵和解堵能力, 耐压为 20.66 MPa, 封堵率为 99.81%, 填砂管恢复率为 93.96%。改变注入水体积至 20 PV, 凝胶的封堵率均保持在 95% 以上。

(3) 自降解凝胶颗粒暂堵剂在 40℃ 下实现降解, 不需加入酸、油和破胶剂进行人为破胶, 低温暂堵剂的研究可以改善低温致密油井的渗透率, 提高原油采收率。

参考文献

[1] 魏兵, 刘江, 张翔, 等. 致密油藏提高采收率方法与理论研究进

展[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43(1): 91-102.

[2] 孙任贤. 致密油藏变形颗粒暂堵剂的研制及性能评价[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2022.

[3] 沈贵红, 仲学哲, 耿文爽, 等. 致密油储层甜点分类评价与开发方式研究[J]. 山东石油化工学院学报, 2023, 37(2): 44-51.

[4] 黎保廷, 范灵颀. 致密油藏开采技术研究进展[J]. 石油化工应用, 2021, 40(11): 1-6.

[5] 李颖川. 采油工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.

[6] 毛金成, 范津铭, 赵金洲, 等. 化学转向暂堵技术的研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(1): 76-81.

[7] 周福建, 袁立山, 刘雄飞, 等. 暂堵转向压裂关键技术与进展[J]. 石油科学通报, 2022, 7(3): 365-381.

[8] 张建华. 聚合物凝胶体系在孔隙介质中交联及运移封堵性能研究[J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(2): 54-56, 63, 114-115.

[9] 赵振峰, 叶亮, 李明瑞, 等. 酸压用自降解颗粒暂堵剂的制备与性能评价[J]. 合成化学, 2022, 30(3): 167-174.

[10] 范华波, 薛小佳, 安杰, 等. 致密油水平井中低温可降解暂堵剂研发与性能评价[J]. 断块油气田, 2019, 26(1): 127-130.

[11] 孔祥伟, 郭照越, 许洪星, 等. 致密砂岩新型水溶低温暂堵剂研制及性能测试[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1005-1009, 1014.

[12] Liu Z, Xu J, Peng W, et al. The development and deployment of degradable temporary plugging material for ultra-deepwater wells[J]. Processes, 2023, 11(6): 1685-1696.

[13] Zhang X, Deng J, Yang K, et al. High-strength and self-degradable sodium alginate/polyacrylamide preformed particle gels for conformance control to enhance oil recovery[J]. Petroleum Science, 2022, 19(6): 3149-3158.

[14] Abhinav K, Vikas M, V P S. A systematic multi-scale experimental investigation of a newly developed halloysite nanotubes reinforced preformed particle gel for improving oil recovery from heterogeneous reservoir: Synthesis, characterization, optimization and performance assessment[J]. Geoenergy Science and Engineering, 2023, 226: 2949-2966.

[15] Jinfeng L, Shu W, Peng G, et al. Energy-saving investigation of ester hydrolysis to alcohol by reaction extractive distillation process: From molecular insight to process integration[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2023, 198: 81-91.

[16] Chenwei Z, Caili D, Yifei L, et al. A novel self-degradable gel (SDG) as liquid temporary plugging agent for high-temperature reservoirs[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 386: 167-179.

[17] 付玉龙, 段文猛, 谢虎, 等. P(AM/AA/PEGDA) 微凝胶的制备及自降解机理研究[J]. 应用化工, 2022, 51(12): 3528-3534.

[18] Shuda Z, Daoyi Z, Baojun B. Experimental study of degradable preformed particle gel (DPPG) as temporary plugging agent for carbonate reservoir matrix acidizing to improve oil recovery[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 205: 920-931.

[19] Ceta G, Biffis A, Canton P, et al. Metal nanoclusters stabilized by pH-responsive microgels: Preparation and evaluation of their catalytic potential[J]. Reactive & Functional Polymers, 2017, 115: 81-86.

[20] Xu X, Bai B, Ding C, et al. Synthesis and properties of an ecofriendly superabsorbent composite by grafting the poly(acrylic acid) onto the surface of sopamine-coated sea buckthorn branches[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(13): 3268-3278.

[21] 王向鹏, 郑云香, 宗丽娜, 等. CMC-P(AA-AM) 水凝胶的制备及溶胀性能测定[J]. 现代化工, 2023, 43(2): 191-195. ■