

# 聚酯纤维类暂堵材料的制备及其性能研究

周成裕<sup>1,2\*</sup>, 叶仲斌<sup>1</sup>, 陈柯<sup>3</sup>, 李望军<sup>4</sup>, 萧瑛<sup>3</sup>

- (1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;  
2. 重庆科技学院, 重庆 401331; 3. 中石油西南油气田分公司重庆气矿, 重庆 401220;  
4. 中海油田服务股份有限公司油田化学部, 广东 深圳 518054)

**摘要:**一次酸压后的生产井经过一段时间开采后将处于高含水阶段, 其裂缝成为水的主要通道, 所以提出在重复酸压工作液体系中添加酸溶性暂堵材料, 形成酸压暂堵转向增产技术。为了提高暂堵效果, 制备了纤丝状聚酯纤维类固体增强剂, 配合颗粒状淀粉接枝共聚物、胶凝状共聚物这2类聚合物复配形成多组分、多形态的聚酯纤维类暂堵材料。利用差示扫描量热仪(DSC)、扫描电镜(SEM)、NS3A多功能扫描探针显微镜(AFM)、Mastersizer 3000型激光粒度仪以及岩心流动仪等, 对暂堵体系进行了玻璃化转变温度、暂堵剂的微观结构、酸溶率和暂堵及伤害评价等暂堵性能进行评价, 得出该暂堵材料的玻璃化转变温度 $T_g$ 为60~65℃, 暂堵颗粒的包裹固定效果理想, 粒径级配合理, 酸溶率可达95%以上, 暂堵率>99%, 对储层渗透率影响小, 满足现场施工要求。

**关键词:** 聚酯纤维; 暂堵; 酸溶率; 渗透率; 微观结构; 性能评价

**中图分类号:** TE39; TQ317

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2014)01-0056-04

## Preparation and performance of fiber filaments of polyester diversion material

ZHOU Cheng-yu<sup>1,2\*</sup>, YE Zhong-bin<sup>1</sup>, CHEN Ke<sup>3</sup>, LI Wang-jun<sup>4</sup>, XIAO Ying<sup>3</sup>

- (1. State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China; 3. Chongqing Gas Field of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chongqing 401220, China; 4. Oilfield Chemicals of COSL, Shenzhen 518054, China)

**Abstract:** After a period of time, fracture acidizing production wells will be at high water stage and the cracks will become main channel of water. So, a technology for adding diversion agent in fracture reacidizing fluid is proposed. Granular starch graft copolymer, gel copolymer CKHG-1 and fiber filaments polyester solid enhancer are synthesized, which can form the multicomponent and polymorphic diversion agent systems. Differential scanning calorimetry, scanning electron microscope, NS3A scanning probe microscope, Mastersizer2000 laser particle analyzer and core flow meter are used to evaluate the properties of the diversion agent, such as glass-transition temperature, microstructure of diversion agent, acid soluble rate and core flowing. The result show that when the glass-transition temperature is 60-65℃, covering fixed effect of temporary plugging particles is ideal and particle size distribution is reasonable. Acid soluble rate is more than 95% and temporary plugging rate >99%. Impact on reservoir permeability is low, which can meet actual conditions in worksite.

**Key words:** fiber filaments polyester; diversion; acid soluble rate; permeability; microstructure; performance study

普光气田天然气控制与探明储量居四川盆地各气田之首, 具有较大的天然气勘探潜力。但是一次酸压后的生产井经过一段时间开采后将处于高含水阶段, 其裂缝成了水的主要通道, 而常规增大施工规模有可能导致重复酸压后施工井的含水率急剧上升。采用暂堵材料堵塞原裂缝, 使重复酸压裂缝相对于原有裂缝方位发生偏离、转向, 改造动用程度低甚至未动用的储层, 这样不仅可提高重复酸压的增气效果, 还能在一定程度上改变水驱方向, 提高注入水的利用率<sup>[1-6]</sup>。所以为了控水增气, 笔者提出了堵老缝造新缝的重复酸压暂堵技术, 同时, 为了增加暂堵效果, 提出合成加入聚酯纤维类增强剂, 研制一种具有酸溶性的暂堵材料封堵老裂缝。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

丙交酯、辛酸亚锡、氯化亚锡、丙酮、乙酸乙酯, 均为分析纯试剂, 成都科龙化工有限公司生产。

**主要仪器:** Tensor-27 傅里叶红外光谱仪, 德国布鲁克公司生产; 差示扫描量热仪 DSC, 上海圣科仪器设备有限公司生产; 扫描电镜(SEM), 韩国赛可(SEC)有限公司生产; Mastersizer 3000 型激光粒度仪, 英国马尔文公司生产; NS3A 多功能扫描探针显微镜(AFM), 美国 Digital instruments Inc. 生产。

### 1.2 聚酯纤维类增强剂的制备

为了使暂堵材料具有较强的韧性, 能够更好地

起到暂堵的效果,室内采用开环聚合法,即先将有机酸单体经脱水环化合成丙交酯,然后以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -甲苯溶液为催化剂,用真空泵抽真空至 0.1 MPa,控制油浴温度在 130℃ 左右,开环聚合得到聚酯纤维类固体增强剂。

为了提高暂堵材料的暂堵效果,在纤维状聚酯纤维类固体增强剂中加入颗粒状淀粉接枝共聚物、胶凝状共聚物,复配形成最终的多组分、多形态的聚酯纤维类暂堵体系。固体结构增强剂不能像聚合物那样很好的在横、纵方向上膨胀伸长,从而在一定程度上对体系的膨胀有一定的收缩作用,固体增强剂的用量越多,浓度越大,其对暂堵材料膨胀的收缩作用也就越强,相应的暂堵材料的强度也得到增强<sup>[1,7-9]</sup>。

### 1.3 增强剂的性能

#### 1.3.1 玻璃化转变温度

差示扫描量热法(DSC)可测定多种热力学和动力学参数,如玻璃化转变温度、比热容、反应热、反应速率等<sup>[10]</sup>。笔者利用 DSC 确定暂堵材料的玻璃化转变温度,以此为现场施工温度提供参考。

#### 1.3.2 微观结构表征

为了直观地了解暂堵材料以及聚酯纤维类固体增强剂在酸压液中的存在及其分布形态,进行了混合性微观结构和聚酯纤维在溶液中的分布扫描电镜(SEM)实验。

#### 1.3.3 酸溶性

为防止暂堵材料对地层的伤害,要求暂堵材料具有很好的酸溶性。准确称取于  $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$  烘干 2 h 的样品(精确至 0.000 1 g),置于 200 mL 高型烧杯中,加水湿润,加 2 滴甲基橙指示剂,边摇动边缓慢加入 1:1 盐酸溶液至指示剂由黄变红,后再过量

加入 5 mL,加热至沸,趁热用已在  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$  下恒重的中速定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤沉淀至滤液中无氯离子(用 0.1% 的硝酸银溶液检测),在  $(90 \pm 3)^\circ\text{C}$  下烘干滤纸及不溶物 2 h,并于干燥器中冷却 30 min 后称重,按下式计算酸溶率:

$$\text{酸溶率} = \{ [m - (m_2 - m_1)] / m \} \times 100\%$$

式中:  $m_1$  为滤纸质量, g;  $m_2$  为滤纸及不溶物质量, g;  $m$  为样品质量, g。

#### 1.3.4 暂堵及伤害

在室内进行注入性暂堵岩心流动实验,其实验步骤如下:①岩心抽真空,饱和模拟地层水;②正向测岩心水相渗透率  $K_1$ ;③沿岩心轴向将岩心劈开一条人工裂缝,在裂缝面铺一层石英砂,模拟压裂裂缝并测定裂缝渗透率  $K_2$ ;④将合成的暂堵材料正向驱入岩心中,在 100℃ 下放置 12 h,正向驱替测岩心突破压力梯度及水相渗透率  $K_3$ ,求出暂堵率  $Z = [(K_2 - K_3) / K_2] \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构表征

对所得产品进行红外光谱分析并确定其结构,如图 1 所示。

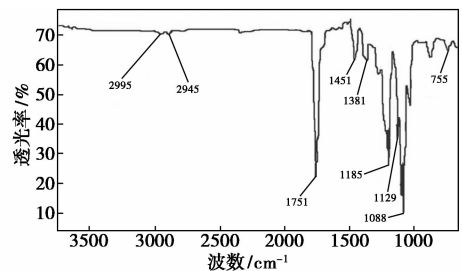


图 1 聚酯纤维红外光谱

12022 - 12030.

(上接第 55 页)

(2)用 pH = 9.0 的 PGME 溶液作为反萃相,反萃率为 69.56%。用其作为反萃相消除了进料相和反萃相的 pH 梯度,简化了操作;提高了载体的分子利用率;底物利用率提高了 43%。

(3)头孢氨苄的收率等于萃取率与反萃率的乘积,最终收率为 58.43%。

### 参考文献

- [1] 方长明,陈舒明,刘爱红. 头孢氨苄的酶法制备工艺研究进展[J]. 中国医药工业杂志,2002,33(1):38-41.
- [2] Micheal E Vilt, Winston Ho W S. Selective separation of cephalaxin from multiple component mixture[J]. Ind Eng Chem Res,2010,49:

- [3] Micheal E Vilt, Winston Ho W S. In situ removal of cephalaxin by supported liquid membrane with strip dispersion [J]. Journal of Membrane Science,2011,367:71-77.
- [4] Schroeën C G P H, Nierstrasz V A, Bosma R, et al. In situ product removal during enzymatic cephalaxin synthesis by complexation [J]. Enzyme and Microbial Technology,2002,31:264-273.
- [5] 朱建航,魏东芝,曹学君. 酶法合成头孢氨苄的反应-双水相萃取耦合过程[J]. 化工学报,2003,54(1):95-99.
- [6] Micheal E Vilt, Winston Ho W S. Supported liquid membranes with strip dispersion for the recovery of cephalaxin [J]. Journal of Membrane Science,2009,342:80-87.
- [7] 戴猷元,秦炜,张瑾. 耦合技术与萃取过程强化[M]. 北京:化学工业出版社,2009:12. ■

由图 1 可以看出,在  $1751\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,在  $1088$ 、 $1129$ 、 $1185\text{ cm}^{-1}$  处有  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动峰,证明了酯基的存在; $2945\sim 2995\text{ cm}^{-1}$  之间的峰属  $-\text{CH}-$  和  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动峰, $1451\text{ cm}^{-1}$  峰属  $-\text{CH}_3$  的弯曲振动,以及  $1359\sim 1381\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{CH}_3$  特征峰等进一步证明了甲基及次甲基的存在,由此确定合成产物具有聚酯纤维的结构,其为目标产物。

## 2.2 差热扫描分析

暂堵材料的差热扫描曲线如图 2 所示。

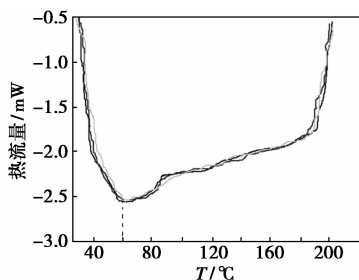


图 2 差热扫描曲线

由图 2 可知,3 次测得暂堵材料中的聚酯纤维类固体增强剂的玻璃化转变温度  $T_g$  均在  $60\sim 65^\circ\text{C}$ ,比文献[10-11]中所报道的值(相对分子质量为 10 万的聚酯纤维玻璃的璃化转变温度为  $50\sim 60^\circ\text{C}$ )要高,分析其原因是由于相对分子质量较高。此外,从图 2 中可以看出,聚酯纤维类固体增强剂产物无熔融峰,无熔点。DSC 分析结果为现场暂堵施工井位的深度提供参考依据。

## 2.3 微观结构研究

聚酯纤维的 SEM 图分别如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可以看出,聚酯纤维类固体增强剂的分散情况比较好,对固体颗粒的包裹固定效果也比较理想。主要原因是其中的暂堵颗粒在流体中的沉降速度正比于颗粒粒径和密度,反比于流体黏度。随着沉降的进行,在暂堵颗粒沉积床和上面的流体间形成明显的边界,而聚酯纤维固体增强剂的加入使得暂堵颗粒的沉降不再遵循斯托克斯定律<sup>[4,12]</sup>,两者

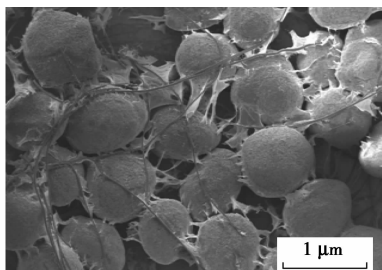


图 3 聚酯纤维与支撑剂包裹图

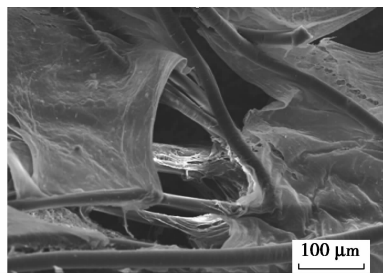


图 4 聚酯纤维在溶液中的分布情况

之间相互作用,阻止暂堵颗粒的下沉;随着沉降的进行,并不能形成明显的暂堵颗粒-流体边界,相反,混合物会慢慢压实,均匀地分散包裹,使得暂堵效果得到明显的提升。

此外,从图 4 中可以看出,暂堵材料和聚酯纤维类固体增强剂均匀地分布在酸压液中,与酸压液体相互连接形成一定的网络结构。暂堵颗粒与聚酯纤维类固体增强剂相互接触,依靠接触压力和摩擦力相互作用,通过这种相互作用形成空间网状结构,提供暂堵颗粒与裂缝之间额外的粘结力,从而将暂堵颗粒稳定在原始位置。

用 Mastersizer 3000 型激光粒度仪对暂堵材料进行表征,验证暂堵材料在酸压液中的粒径分布范围,见图 5。

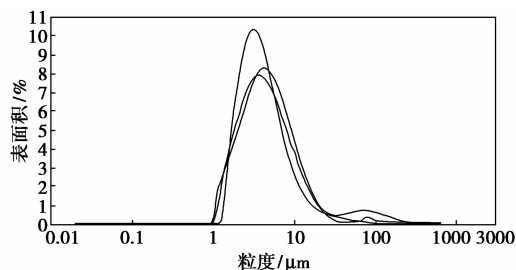


图 5 不同暂堵材料粒径分布对比图

由图 5 可以看出,暂堵材料的平均粒径(中值粒径)为  $3.747$ 、 $4.693\ \mu\text{m}$  和  $4.563\ \mu\text{m}$ 。范围在  $10\ \mu\text{m}$  之内的粒径占到 90% 以上,而且粒径分布很窄,说明暂堵材料的粒径具有合理的级配。这有利于形成致密的堵剂层,降低酸压液体渗入暂堵层的机会。

## 2.4 酸溶性实验

将  $10\text{ g}$  暂堵材料放入酸液中进行实验,结果如表 1 所示。

表 1 酸溶率的测定

项目	溶液剩余体积/mL					
	接触前	接触 1 h	接触 2 h	接触 4 h	接触 8 h	接触 16 h
15% HCl	30	35.6	38.3	39.5	39.6	39.6
酸溶率/%	0	56	83	95	96	96

从表1可以看出,在15% HCl 溶液中,暂堵材料体系接触酸液4、8 h 和16 h 后,酸溶率分别达到了95%、96%和96%,满足酸压暂堵现场施工要求。分析以上数据,通过在酸催化下水解断键交联键和聚合物链使暂堵材料体系破坏,从而达到酸溶解的效果。

## 2.5 暂堵及伤害实验评价

在实验室中选取5组岩心进行暂堵实验,结果如表2所示。

表2 注入性暂堵实验

序号	缝宽/ cm	渗透率 $\times 10^{-3} / \mu\text{m}^2$			突破压力梯度/ (MPa·m <sup>-1</sup> )	暂堵率/ %
		K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>		
1	0.40	53.4	3245.3	10.2	9.8	99.68
2	0.40	51.6	3021.6	8.9	10.9	99.71
3	0.35	40.9	2893.5	11.9	11.2	99.58
4	0.30	32.6	2365.8	12.1	12.7	99.49
5	0.30	30.5	2287.1	12.9	13.1	99.44

由表2可知,暂堵材料对不同渗透率、缝宽的岩心均可形成有效暂堵,暂堵率均在99%以上,满足现场施工的要求。

为了进一步研究在酸压液体系中暂堵材料的暂堵效果以及对储层渗透率的影响,在实验室中,采用NS3A多功能扫描探针显微镜(AFM)观察了含有暂堵材料的酸压液体系微观结构,结果见图6。

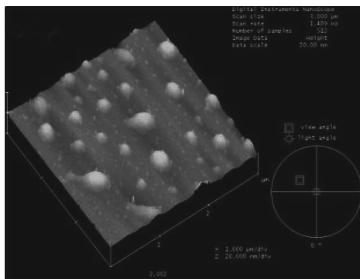


图6 酸压液体微观结构三维图

从图6中可见,一方面暂堵材料颗粒均匀地分布在酸压液体系中,能够有序地封堵地层中的老裂缝;另一方面,未见残胶及链状结构,颗粒间无聚结作用,且暂堵颗粒尺寸远小于普通地层孔喉直径,在侵入地层量较少的情况下几乎不会堵塞储层孔喉,从而对储层渗透率影响作用小。

## 3 结论

(1)合成了纤丝状聚酯纤维类固体增强剂,通过红外光谱确定目标产物,配合颗粒状淀粉接枝共聚物、胶凝状共聚物,最终形成多组分、多形态的聚

酯纤维类暂堵体系。

(2)对暂堵体系进行了玻璃化转变温度、暂堵材料的微观结构、酸溶率和暂堵及伤害评价等暂堵行为研究,得出该暂堵材料的玻璃化转变温度  $T_g$  为60~65℃,暂堵颗粒的包裹固定效果理想,粒径级配合理,酸溶率可达95%以上,暂堵率>99%,对储层渗透率影响小。

(3)对暂堵材料的相关行为研究说明,重复酸压时,暂堵材料堵住老裂缝,使得酸压液体发生转向压裂,从而实现造新缝的可能性。

## 参考文献

- [1] 李庆松. WLD 暂堵剂的研制及应用[J]. 大庆石油地质与开发, 2004,23(6):55-57.
- [2] 赵荣,张磊. YH 暂堵凝胶的室内研究[J]. 内蒙古石油化工, 2010,20(4):11-13.
- [3] 梁晨辉,贾虎,杨宪民. 低温软化暂堵剂 DW-1[J]. 石油与钻掘工程,2009,12(6):37-41.
- [4] 吕清河,何云章,刘利,等. 油井暂堵剂 SJ-2 室内实验及现场应用[J]. 石油钻采工艺,2009,31(3):49-51.
- [5] 陈绪清,胡守志. 油溶性暂堵剂 YRC-1 的性能及应用研究[J]. 西南石油大学学报,2009,31(5):139-142.
- [6] 夏光,刘春祥,孙林,等. 水溶性暂堵剂 SZD-01 性能及应用[J]. 石油地质与工程,2010,24(1):118-121.
- [7] 李长忠,郑刚,宋中明,等. ZDJ-1 暂堵剂在暂堵酸化工艺技术中的研究及应用[J]. 石油化工应用,2006,2:11-14.
- [8] Michael Runtuwene, Muhammad Hilmi Fasa, Fitria Dewi Rachmawati. Crosslinked acid as an effective diversion agent in matrix acidizing. [C]//paper IADC/SPE 133926 presented at the IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, Ho Chi Minh City, Vietnam, 1-3 November 2010.
- [9] Sheng Jianming, Wu Xinrong, Huang Aijun, et al. Multistage temporary plugging acid fracturing technology application to long well interval heterogeneous carbonate reservoir. [C]//paper IPTC 16527 presented at the International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, 26-28 March 2013.
- [10] 严锦根,汤志强,王兆水. 新型水溶性暂堵剂 JYD II 的研制与应用[J]. 油田化学,2000,17(1):24-27.
- [11] Scott M McCarthy, Qi Qu, Dan Vollmer. The successful use of polymer-free diverting agents for acid treatments in the gulf of mexico. [C]//paper SPE 73704 presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 20-21 February 2002.
- [12] Chang F F, Acock A M, Geoghagan A, et al. Experience in acid diversion in high permeability deep water formations using visco-elastic-surfactant. [C]//paper SPE 71691 presented at the 2001 SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, 30 September-3 October 2001. ■