

耐高温酸性冻胶材料的制备及性能研究

林鑫^{1,2}, 张士诚¹, 熊伟³, 张汝生², 周成裕³

(1. 中国石油大学, 北京 102249; 2. 中石化石油勘探开发研究院, 北京 100083;
3. 重庆科技学院, 重庆 401331)

摘要:针对高温深层油气藏的压裂, 开发出一种性能良好的抗 140℃ 的酸性冻胶材料, 并对其性能进行研究。为了延迟酸化时间, 对酸性冻胶材料的稠化剂、交联剂、铁离子稳定剂等添加剂类型及加量进行了研究。利用流变仪、酸岩反应旋转岩盘仪、原子力显微镜以及酸蚀裂缝导流能力评价试验仪等对研制的酸性冻胶材料进行了耐温抗剪切性能、缓蚀性能以及裂缝导流能力等性能的研究。最终得出该冻胶材料基液黏度在 25 ~ 50 mPa·s 之间, 140℃ 下交联黏度大于 200 mPa·s, 铁稳效果好, 耐温抗剪切性能良好, 缓蚀速度小于 40 g/(m²·h), 破胶黏度小于 15 mPa·s, 导流能力好等性能。

关键词:酸性冻胶材料; 耐温; 缓蚀; 铁离子稳定剂; 裂缝导流

中图分类号: TE39; TQ317

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0097-04

Preparation and performance of acidic gel material with temperature resistance

LIN Xin^{1,2}, ZHANG Shi-cheng¹, XIONG Wei³, ZHANG Ru-sheng², ZHOU Cheng-yu³

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. China PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 3. Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: For deep reservoir fracturing with high-temperature, a sort of acidic gel material with good temperature resistance (140℃) is developed. The effects of thickening agent, crosslinking agent, iron ion stabilizer, etc, and their contents on the acidification time of acidic gel material are studied. Rheometer, rotating disc acid reaction system, atomic force microscopy (AFM) and etched fracture conductivity evaluation test instrument are used to investigate the temperature shear resistance performance, corrosion properties and fracture conductivity properties of acidic gel material. The viscosity of acidic gel fluid is 25 ~ 50 mPa·s and the crosslinked viscosity at 140℃ is above 200 mPa·s. This acidic gel material also has good iron stability, temperature shear resistance and fracture conductivity. Its corrosion rate and gel breaking viscosity are less than 40 g/(m²·h) and 15 mPa·s, respectively.

Key words: acidic gel material; temperature resistance; corrosion inhibition; ferric ion stabilizer; high fracture conductivity

近 10 年来, 对于缝洞型碳酸盐岩储层, 78% 以上的油井完井后不能自然建产, 需要通过酸压改造技术, 在井筒周围建立起具有足够导流能力的油流通道, 达到增产的目的^[1-2]。随着勘探开发的继续进行, 储层越来越差, 要实现高产, 要求酸压造出的缝不但长而且还必须具有高的导流能力。经大量研究证明^[3-5], 交联的材料能很好地解决酸反应过快和不耐高温的问题, 故笔者用酸性的交联冻胶材料进行酸压。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: 安东帕 M102 流变仪; V-1200 分光光度计; DL-2000 型酸蚀裂缝导流能力评价试验仪; 酸液高温动态腐蚀测试仪; 本原原子力扫描探针显微镜; SYX-2 型酸岩反应旋转岩盘仪。

主要试剂: 稠化剂 YBC4-2、WLD03、CQDC-2; 交联剂 JL-10、JL-617、JL120、CQJL-1、JL198; 蒸馏水; 浓盐酸(分析纯, 四川成都科龙公司生产); 缓蚀剂 CQH-1、CQH-2; 助排剂 CQZP-1、YBZP-4、WLD15; 铁离子稳定剂 BA1-2、CQFW-3、WD-8; 过硫酸铵(四川成都科龙公司生产); CQPJ-1。

1.2 稠化剂的优选

酸溶时间的测定方法: 将不同浓度的稠化剂放入酸液中, 并用磁力搅拌器高速搅拌, 然后在 30℃ 下用六速旋转黏度计 600 r/min 的转速下, 每隔 1 min 测定酸液黏度; 当黏度趋于稳定后, 再以 5 min 为间隔测定 2 个数据。

热稳定性的测定方法: 按照中华人民共和国石油行业标准“SY/T 6214—1996”酸液稠化剂评价方法, 对 3 种不同稠化剂的 3 种浓度分别进行了 60、100℃ 和 140℃ 的热稳定性评价。

1.3 交联剂的优选

实验方法如下^[6]:①将 400 mL 制备的基液倒入搅拌杯中,调节电压使搅拌器转动,直到旋涡底见到搅拌器顶端为止,按配比要求量取一定交联剂,倒入搅拌杯中,用秒表记录从交联剂倒入到旋涡消失液面微微突起所需的时间;②将已配好的酸性冻胶材料于 140℃ 条件下恒温,同时在 170 s⁻¹ 下测定其黏度,以黏度降至 200 mPa·s 的时间为其抗温时间;③将交联剂倒入已配好的基液中,在 170 s⁻¹ 下测定其黏度,直至黏度不再发生变化为止。

1.4 铁离子稳定剂的优化

配制含 5 mg/mL 的铁离子的 15% 盐酸的模拟残酸体系 50 mL,加入铁离子稳定剂,用氢氧化钠调节模拟残酸的 pH 到 3.5 左右,然后将调好的模拟残酸体系移入 150 mL 锥型瓶中,并将锥型瓶移入 140℃ 的油浴锅中反应 4 h,反应完取出,观察反应后残酸沉淀和颜色并过滤定溶,最后将溶液稀释并用 V-1200 分光光度计测定溶液中铁的质量分数。

1.5 耐温耐剪切性能研究

在 140℃ 下使用安东帕 MCR102 型流变仪对溶液进行 170 s⁻¹ 的恒定剪切速率剪切,观察溶液在长时间恒定剪切后的黏度变化。

1.6 缓蚀性能研究

缓蚀性能评价依据 SYT/5405—1996《酸化作用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》标准进行,同时采用酸液高温动态腐蚀测试仪和扫描探针显微镜相结合的方式评价。

1.7 破胶性能研究

在 100、120、140℃ 下恒温破胶,将破胶液移入已烘干的离心管中,在 3 000 r/min 的转速下离心 30 min,然后将上层清液缓慢地倒出,将破胶容器用 50 mL 水洗涤过后导入离心管中搅拌洗涤残渣,放入离心机中离心 20 min,再次倒出上层清液,最后将离心管放入 100℃ 的干燥箱中烘干^[7-8]。

1.8 酸蚀裂缝导流能力研究

酸性冻胶材料 DJS-2 缓蚀性能的评价采用酸液高温动态腐蚀测试仪和扫描探针显微镜相结合的方式,依据 SYT/5405—1996《酸化作用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》标准进行。模拟材料注入对碳酸盐岩的溶蚀情况,考察不同闭合压力和流量下的酸蚀裂缝导流能力。

2 结果与讨论

2.1 稠化剂的酸溶时间和热稳定性

稠化剂的优化主要从酸溶时间与热稳定性 2 个

方面考虑,实验结果如表 1 所示。

表 1 3 种稠化剂不同质量分数的酸溶时间与热稳定性

稠化剂	稠化剂 质量分 数/%	酸溶时间/min			热稳定性/%		
		15% HCl	18% HCl	20% HCl	60℃	100℃	140℃
YBC4-2	0.6	20	20	24	73.8	34.4	6.5
	0.8	22	23	24	68.0	35.9	7.2
	1.0	25	27	27	68.6	38.0	7.1
WLD03	0.6	17	17	17	54.9	45.2	5.5
	0.8	22	23	23	53.0	45.0	4.2
	1.0	23	23	26	55.7	46.4	5.0
CQDC-2	0.6	15	15	17	91.2	90.7	88.4
	0.8	17	17	17	89.2	90.4	92.1
	1.0	20	20	20	90.0	95.3	89.9

从表 1 中可以看出,随着稠化剂在酸液中质量分数的增加,其酸溶时间会增加;3 种酸液稠化剂在不同酸液中的酸溶时间均在 20 ~ 30 min 之间。YBC4-2 和 WLD03 的热稳定性明显比 CQDC-2 要差,无法抗 140℃ 的高温。稠化剂 CQDC-2 在 3 个温度点下的热稳定性都保持 90% 左右;当温度达到 140℃ 时,0.8% 的 CQDC-2 热稳定性最好,其黏度保持率高达 92.1%,能够抗 140℃ 高温。

2.2 交联剂的优化

从交联时间、交联液黏度以及抗温时间等几个方面对 5 种交联剂进行评价筛选,测定结果如表 2 所示。

表 2 CQDC-2 与不同交联剂的交联情况

交联剂	交联剂质量 分数/%	交联时间/ s	交联黏度/ mPa·s	140℃ 抗温 时间/min
JL-10	0.8	30	370	24
JL-617	0.8	32	389	22
JL120	0.8	22	235	17
CQJL-1	0.8	19	1367	91
JL198	0.8	23	196	19

注:稠化剂均在室温下搅拌 1 h。

由表 2 可以看出,稠化剂 CQDC-2 + 交联剂 CQJL-1 在 20% 盐酸中能够很好地交联且交联后黏度都在 1 000 mPa·s 以上。在 140℃ 条件下,黏度保持在 200 mPa·s 的时间约在 70 ~ 100 min,可以满足现场施工要求。其他 4 种交联剂在 140℃ 高温的条件下,黏度很快降至 200 mPa·s 以下,无法满足施工

要求,故交联剂选择 CQJL-1。

2.3 铁离子稳定剂的优化

用吸量管分别移取铁标准溶液(10.00 μg/mL) 1.00、2.00、3.00 mL 和 4.00 mL,依次放入比色管中,分别加入 10% 盐酸羟胺溶液 0.05 mL,再加入 0.1% 邻二氮菲溶液 1.00 mL 及 2.00 mL 1.0 mol/L NaAc 溶液,加水稀释至 10.00 mL 刻度线,充分摇匀,用 1 cm 比色皿,蒸馏水为参比液,测定波长为 510 nm,依次测定 A 值,以铁的质量浓度为横坐标, A 值为纵坐标,绘制标准曲线,如图 1 所示。

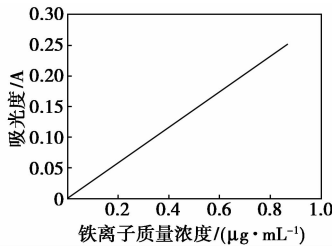


图 1 铁离子标准曲线

按照铁离子稳定剂控铁能力测试方法,得到 3 种铁离子稳定剂的控铁能力数据表,如表 3 所示。

表 3 3 种铁稳剂的控铁能力

样品	反应温度/℃	铁稳剂质量分数/%	反应时间/h	吸光度 A	控铁能力/(mg·L ⁻¹)
BA1-2	140	2	4	0.847	4758
WD-8	140	2	4	1.080	6778
CQFW-3	140	2	4	0.988	5648

由于经过 140℃ 高温恒温了 4 h,虽然铁离子在反应过程中浓度应该降低,可液体也会挥发。当液体挥发速度大于铁离子浓度降低的速度,总体上铁离子浓度是升高的。从表 3 中数据可以看出,在相同质量分数的稳铁剂下,控铁能力大小顺序是 CQFW-3 > WD-8 > BA1-2,控铁能力均在 2 000 mg/L 以上,说明 BA1-2、WD-8 和 CQFW-3 可以长时间处于高温地层并保持较好的稳铁效果,选择 2% 的加量就能达到现场的施工要求。

在主剂和助剂优选的基础上,得到酸性冻胶材料 DJS-2 的基础配方,并对对所得到的酸性冻胶材料进行性能评价。

2.4 耐温耐剪切性能研究

按照耐温耐剪切实验方法得到的 DJS-2 体系流变曲线如图 2 所示。

由图 2 可知,DJS-2 体系随浓度的改变,黏度变化的规律性没有改变,在 100℃ 和 120℃ 时,黏度从

700 mPa·s 左右下降到 270 mPa·s;当温度提高到 140℃ 后,黏度有一个迅速上升的过程,原因是体系有个二次交联的过程,最终体系黏度维持在 300 mPa·s(0.8%)、320 mPa·s(0.9%) 和 370 mPa·s(1.0%)。

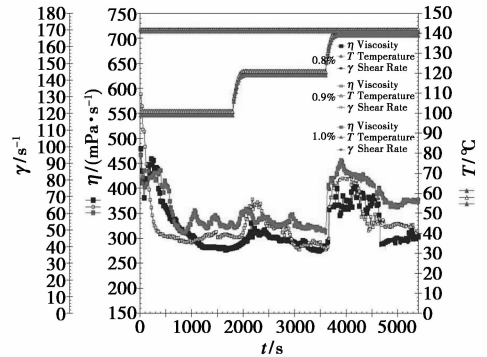
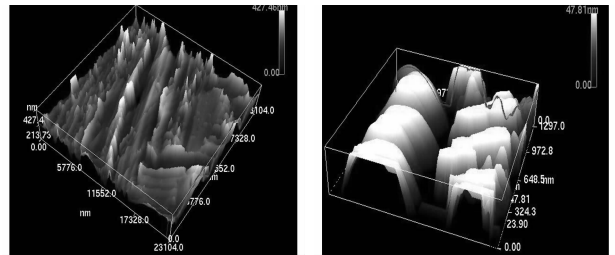


图 2 DJS-2 体系流变曲线

2.5 缓蚀性能研究

按照缓蚀性能测试方法,同时参考高温动态腐蚀速度评价标准对缓蚀性能进行研究,其中试验钢片为 P110 挂片,试验温度为 140℃,试验压力为 10 MPa,转速为 60 r/min。实验结果如图 3 所示。



(a) 腐蚀前三视图

(b) 腐蚀后三视图

图 3 挂片在 DJS-2 中腐蚀前后的三视图(0.8% 的缓蚀剂)

2.6 破胶性能研究

表 4 DJS-1 破胶性能测试表

温度/℃	100			120			140		
	①	②	平均	①	②	平均	①	②	平均
残渣质量浓度/(mg·L ⁻¹)	214	226	220	189	176	182.5	168	174	171
破胶液粘度/(mPa·s)	13.1	13.6	13.35	7.7	7.3	7.5	8.2	8.3	8.25
破胶液表面张力/(mN·m ⁻¹)	36.2	36.4	36.3	34.9	34.1	34.5	33.7	33.9	33.8
滤液表面张力/(mN·m ⁻¹)	36.1	36.3	36.2	35.0	34.6	34.8	34.1	34.3	34.2

将破胶剂 CQPJ-1 放入 DJS-2 酸性冻胶材料中,分别在 100、120℃ 和 140℃ 条件下测定残渣质量浓度、破胶液黏度、破胶液表面张力和滤液表面张力,实验结果如表 4 所示。

DJS-2 的破胶残渣质量浓度较低,且满足现场施工所要求的施工时间为 1.5 h 时冻胶黏度不低于初始黏度的 50%;此外,其在 140℃ 条件下破胶后的黏度在 10 mPa·s 以下,一般破胶后黏度在 5 ~ 10 mPa·s 视为理想破胶;并且其破胶液和滤液的表面张力都比较低,易于后期的返排施工。

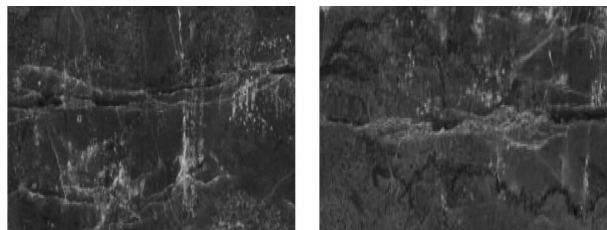
2.7 酸蚀裂缝导流能力研究

用酸性冻胶材料 DJS-2 对岩板进行酸蚀裂缝导流能力测试,观察在不同的实验条件下酸性冻胶材料对岩板裂缝的刻蚀程度及溶蚀形态,对比分析岩板裂缝壁面表现出的不同刻蚀形态。试验温度为 140℃,试验压力为 10 MPa,转速为 60 r/min,实验结果如表 5 和图 4 所示。

表 5 岩板溶蚀形态表

岩板 编号	酸性冻胶材料 DJS-2		不同闭合压力时导流能力		
	流量/ (mL·min ⁻¹)	刻蚀形态	25 MPa	40 MPa	55 MPa
1	2	线状支撑,沟槽明显	19.74	13.46	11.53
2	4	点状支撑,沟槽明显	28.72	18.91	14.76

由表 5 可以看出,酸性冻胶材料 DJS-2 刻蚀后均产生明显的沟槽,导流能力较高。实验表明,无效的刻蚀形态为均匀刻蚀,而比较有效的酸蚀裂缝有点状支撑和线状支撑形态。



(a) 1#岩心

(b) 2#岩心

图 4 酸性冻胶材料 DJS-2 刻蚀后岩板表面

由图 4(a) 可知,1#岩板表现为点状支撑方式,岩板较大面积被酸溶蚀,沟槽较深,这类裂缝具有很高的初始裂缝导流能力,但随闭合压力的增加,支撑点受到强大的载荷,酸蚀裂缝导流能力下降快。由图 4(b) 可知,2#岩板主要表现为线状支撑方式,岩板表面形成沟槽多呈线状分布,排列比较整齐且沟槽发育方向与酸液注入方向比较一致。当岩板具有

条状充填碳酸盐岩脉且注酸速率未达到紊流状态时,往往会形成这类形态的支撑裂缝。随着闭合压力的增加,支撑带均匀受到载荷,酸蚀裂缝导流能力可以很好保持。

3 结论

综上所述所有优选实验,得出以下结论:

(1) 在 3 种稠化剂优选 CQDC-2 作为体系的稠化剂(质量分数为 0.8% ~ 1.0%);从 5 种交联剂中优选 CQJL-1 作为体系的交联剂,最佳质量分数为 0.8%;优选 CQFW-3 作为铁稳剂,质量分数为 2%。

(2) 优化后的体系中,稠化剂质量分数为 0.8% 时,20% 盐酸酸液黏度为 25 ~ 50 mPa·s;140℃ 交联后黏度达 200 mPa·s;铁离子稳定能力大于 2 000 mg/L。

(3) 6 种酸性冻胶材料耐温耐剪切性能评价显示,DJS-2 体系在温度 140℃ 有二次交联,黏度上升,并且在 170 s⁻¹ 条件下,黏度维持在 300 mPa·s 以上。

(4) DJS-2 体系的破胶时间都比其他体系短,在 2.5 h 左右就可以完全破胶,满足施工要求且破胶后的黏度 < 15 mPa 甚至更低;

(5) 3 种浓度的 DJS-2 体系的缓蚀性能测试得到体系的缓蚀速率都小于所要求的 40 g/(m²·h)。

(6) 酸性冻胶材料 DJS-2 刻蚀后均产生了明显的沟槽,有点状支撑和线状支撑形态,导流能力较高。

参考文献

- [1] 唐清. 地面交联酸 FRK-C150 的增黏携砂性能[J]. 油气田地面工程,2014,33(7):118.
- [2] 李春月,杨方政. 冻胶酸液体系室内研究及在塔河油田的应用[J]. 西部探矿工程,2013,(7):88-90.
- [3] 党建锋,郭建设,郑波. 冻胶酸性性能评价及其现场试验—以塔河油田为例[J]. 山东化工,2012,(41):80-83.
- [4] 李文魁,张杰,张新庆,等. 压裂液流变性研究的新进展[J]. 西安石油院报,2005,15(2):33-37.
- [5] 孙文森. 交联冻胶酸加砂压裂技术[J]. 油气田地面工程,2010,29(8):106-108.
- [6] 姚席斌. 高温地面交联酸液交联剂的研制[J]. 钻井液与完井液,2012,29(2):65-67.
- [7] 赵全民. 地面交联冻胶酸体系[J]. 油气田地面工程,2011,30(8):102- .
- [8] 吴金桥,等. AL-1 酸性交联 CO₂ 泡沫压裂液研究与应用[J]. 钻井液与完井液,2008,25(6):53-55. ■