

文章编号:1000-4092(2019)03-400-05

低温带压作业用高强度凝胶性能评价*

汪 瀛¹,程 立¹,廖锐全¹,李 振²,张康卫³,袁 龙³

(1. 长江大学中石油采油采气重点实验室,湖北 武汉 430100;2. 长江大学城市建设学院,湖北 荆州 434023;
3. 中国石油大港油田公司井下作业公司,天津 300280)

摘要:为满足低温油井带压修井作业对凝胶高强度、成胶时间可控以及可破胶的性能要求,以多羟基聚合物P3600和自制交联剂Smel 30制得一种适用于低温环境(30~50℃)的高强度凝胶。通过SEM分析凝胶微观结构,采用万能材料试验机测试其抗压强度,并用黏度法研究了凝胶的成胶时间及其影响因素,考察了凝胶体系的稳定性和破胶性。结果表明,由8.75% P3600和2% Smel 30组成的凝胶体系在低温(30~50℃)、pH值为4.5~5.5的条件下稳定成胶,形成三维网状结构,本体强度可达18 N;pH值对凝胶成胶时间的影响较大,现场可通过改变pH值调节凝胶的成胶时间;金属离子可以缩短凝胶的成胶时间,可作为控制凝胶成胶时间的第二因素。该凝胶体系具有良好的抗油性和稳定性,并且在带压作业结束后可迅速破胶为流体,满足带压作业要求。图7表1参23

关键词:带压作业;低温;凝胶;成胶时间;凝胶强度;破胶返排

中图分类号:TE358;O648.17 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.004

带压作业因能保护储层、提高油气采收率而成为井下作业新宠^[1-4]。相对于传统的不压井起下钻技术和套管阀技术,化学凝胶封隔技术具有成本低、操作简单、封隔效果好等优点^[5-7]。化学凝胶封隔技术是从地面向井筒注入凝胶基液,在井下温压条件下凝结成胶,达到封隔井下油气压力的目的^[8]。

针对国内部分低温浅层油井在带压修井作业中存在死油等问题导致无法使用机械封隔装置,需要设计合成一种适应低温条件下的高强度凝胶进行压力封隔,完成带压修井作业。但是目前油田常用的以聚丙烯酰胺为主的交联聚合物凝胶和以丙烯酰胺为主的改性高聚物凝胶^[9-12]在低温条件下都有一定缺陷。在低温下,聚丙烯酰胺反应时间较长,凝胶基液黏度高,注入性差,并且很难达到带压作业所需要的凝胶强度;而丙烯酰胺凝胶强度高,但难以破胶。因此,为满足低温带压作业对凝胶高

强度、成胶时间可控以及可破胶的性能要求,以聚合物P3600和交联剂Smel 30制得高强度凝胶。通过扫描电子显微镜观察凝胶的微观结构,研究了凝胶的成胶性能、热稳定性和破胶性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

多羟基聚合物P3600,相对分子质量1700,山东优索化工科技有限公司;羟甲基化合物Smel 30,自制;过硫酸铵、盐酸、氯化钙、氯化镁、氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水;惠州3号白油;酸洗缓蚀剂:淄博华诺水处理有限公司。

HWS28型恒温水浴锅,上海一恒科技仪器有限公司;布氏黏度计D-III,北京美泰科仪检测仪器有限公司;PB-10型pH计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;JJ-1型电动搅拌器,上海精科仪器有限公

* 收稿日期:2019-04-21;修回日期:2019-05-26。

基金项目:国家自然科学基金“基于Hybrid数据的复杂系统辨识与优化设计及在低渗透油井中的应用”(项目编号 61572084)。

作者简介:汪瀛(1994-),男,长江大学石油工程专业在读硕士研究生(2017-),研究方向为油气田开发,E-mail: 13125090392@163.com。程立(1986-),女,副教授,本文通讯联系人,从事新型凝胶材料封堵体系研究,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区长江大学武汉校区石油工程学院,E-mail: chengli_who@163.com。

司;扫描电子显微镜(SEM)、Quanta FEG 650(ZEISS),德国卡尔蔡司有限公司;BWN万能材料试验机,北京北广精仪仪器设备公司。

1.2 实验方法

(1) 凝胶的制备

取适量去离子水,加热至95℃,在搅拌下分别溶解8.75% P3600和2% Smel 30,待两溶液冷却后混合搅拌均匀,逐滴滴加HCl调节pH值至酸性,于30~50℃恒温水浴加热,采用黏度计在30~50℃下定时测量凝胶溶液黏度,转速为0.3 r/min和30 r/min。

(2) 凝胶性能评价

①凝胶的成胶时间:采用黏度法测定凝胶的成胶时间,定时测量凝胶溶液黏度,绘制黏度—时间曲线,黏度曲线的拐点对应的的时间即为成胶时间^[14]。②凝胶强度的测定:在温度为30℃、pH值为5.2的条件下,通过万能材料试验机测试凝胶的抗压强度。将凝胶的一端固定在仪器底座,另一端不断施压,通过传感器记录测试数据,得到凝胶所受压力与凝胶压缩变形程度的关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的微观结构

为了分析凝胶的成胶机理,用SEM分析P3600/Smel 30凝胶体系的微观结构,结果如图1所示。线型聚合物P3600与交联剂Smel 30经过交联反应后形成复杂的三维网状结构,错综复杂的支链结构有效地增加了凝胶的强度及黏附能力,孔隙空间充满水分,极大地增加了凝胶的黏弹性,提高了凝胶的承压能力。

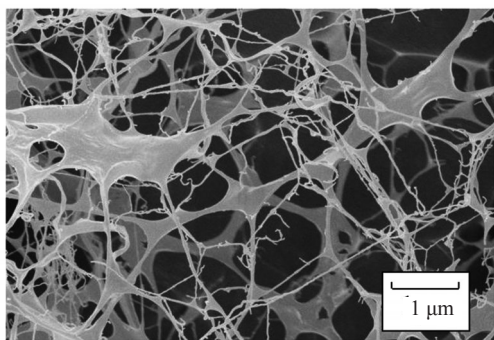


图1 凝胶的SEM照片

2.2 凝胶成胶时间

在温度为30℃、pH为5.2的条件下,定时测量

凝胶(8.75% P3600+2% Smel 30)基液的黏度,结果如图2所示。由图可见,凝胶溶液初始黏度低,并在12 h后迅速上升,成胶时间为12 h。

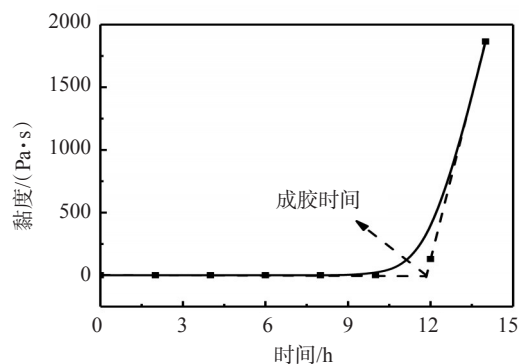


图2 凝胶黏度与时间的关系曲线

2.3 凝胶强度

带压作业对凝胶的本体强度有较高要求,用万能材料试验机测定的凝胶抗压强度见图3。将装有凝胶的试管倒置,无任何形态变化。由凝胶强度变化曲线可见,在18 N左右时强度值骤然下降,表明凝胶在受到18 N的压力时本体开始被破坏,即凝胶的本体强度为18 N。根据凝胶的分类标准^[15],一般将可以吐舌、流动的胶体称为弱凝胶;而表现出类固体性质的胶体称为强凝胶。该凝胶为一种强凝胶体系。

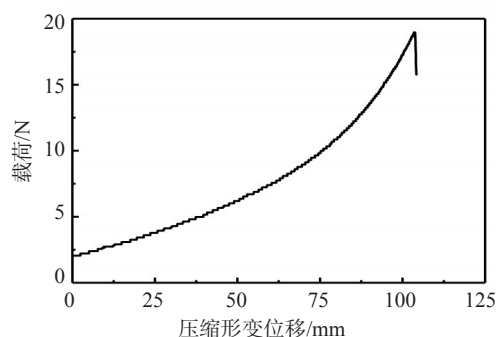


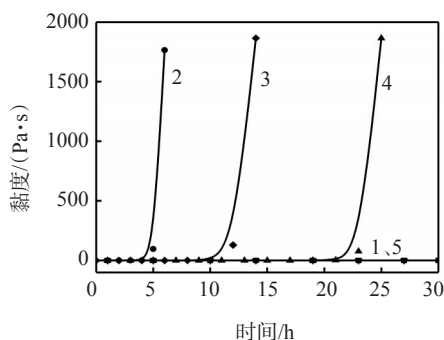
图3 凝胶所受压力与凝胶压缩变形程度的关系

2.4 成胶时间的影响因素

2.4.1 pH值对成胶时间的影响

固定P3600为8.75%、Smel 30为2%,调节pH值为3.5~6.5,在30℃下候凝成胶。pH值对体系黏度的影响见图4。在pH值为6.5和3.5时均无法成胶,而在4.5~5.5范围内,随着pH值的增加,成胶时间大幅延长,由4 h延长至22 h。这是由于P3600和Smel 30均为多羟基化合物,交联反应为醚化反应,

反应最佳pH值为4.5~5.5,当pH值过高或过低时反应均无法发生。通过改变pH值可以调节体系的成胶时间。该凝胶体系虽然在弱酸环境下成胶,但在短期的带压修井作业中其对带压修井作业和井下工具的腐蚀程度较低,同时也可用于浅层封堵中。



pH值:1, ■, 3.5; 2, ●, 4.5; 3, ◆, 5.2; 4, ▲, 5.5; 5, ▼, 6.5
图4 不同pH值下凝胶的黏度与时间的关系曲线

2.4.2 温度对成胶时间的影响

在pH值为5.2时,温度对凝胶成胶时间的影响见图5。温度升高,凝胶成胶时间大幅缩短,30、50℃时的成胶时间分别为12、3 h,但成胶时间缩短的同时其本体强度也会略微降低。这是由于温度升高,分子运动加快,有利于交联反应的发生,成胶时间缩短;同时,该反应为醚化反应,在酸性条件下加热,可使交联反应形成的醚键断裂,温度越高,醚键断裂的速率越快,表现为凝胶强度越弱。在80℃时醚键断裂的速率超过交联速率,因此凝胶不会成胶。

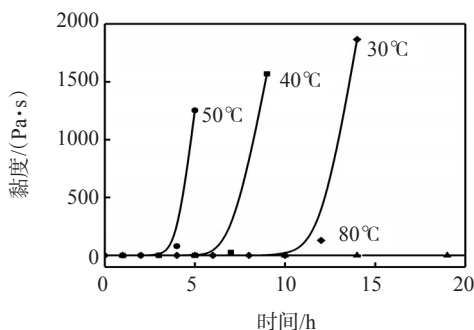


图5 不同温度下凝胶的黏度和时间的关系曲线

2.4.3 矿化度对成胶时间的影响

在凝胶基液配制过程中,将搅拌P3600所用去离子水分别替换为含钙、镁、钠离子的盐水(离子质量浓度为10 g/L),固定P3600为8.75%、Smel 30为

2%、pH值为5.2、反应温度为30℃,得到成胶曲线如图6所示。对比图2和图6可见,金属离子对该体系成胶有促凝作用,体系成胶时间缩短。这可能是由于聚合物P3600为多羟基结构,其分子链上带负电荷的羟基之间的静电斥力使得聚合物分子在水中展开,金属离子的引入使聚合物分子间产生了静电屏蔽效果,抑制了分子长链的展开,长链在水中卷曲,为降低体系能量,分子会调整羟基使其排列在线团外侧,有利于与Smel 30发生交联反应,从而缩短成胶时间,但不会影响凝胶的最终强度,并且可以作为第二变量调节凝胶的成胶时间。另外, Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 都有得到电子的能力,P3600分子链上羟基中的氧原子富含电子,相比于 Na^+ ,二价钙镁离子电荷数更高,得电子能力更强,与P3600结合能力更强,使得P3600与交联剂反应几率降低;对于钙镁离子, Mg^{2+} 与羟基之间的结合能力更强,因此对成胶时间的影响小于 Ca^{2+} 。^[16-17]

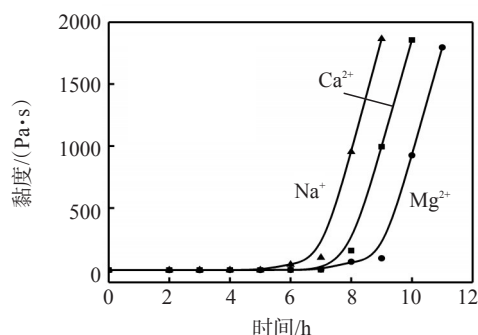


图6 金属离子对凝胶黏度和时间关系曲线的影响

2.5 抗油性物质侵污性能

考虑井内油基泥浆等油性物质侵入凝胶基液可能会对凝胶性能产生影响,在凝胶基液(8.75% P3600+2% Smel 30)的配制中加入1%的白油,在pH为5.2、温度为30℃的条件下测得体系的成胶曲线如图7所示。由图可见,引入1%白油对凝胶的成胶时间几乎没有影响。这可能是由于P3600为醇类物质,在溶液中发挥了乳化剂的作用^[18],尽管部分基团参与乳化,但凝胶最终仍能表现为类固体性质的强凝胶。

2.6 凝胶稳定性

为满足带压作业所需的时间要求,凝胶需在一定时间内保持其性能的稳定。通过观察凝胶老化后的强度、韧性和黏壁性来评价凝胶的稳定性。对

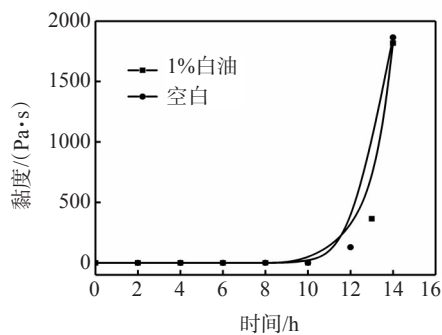


图7 白油对凝胶黏度和时间关系曲线的影响

比老化第1 d与第7 d的凝胶,凝胶老化7 d后依然具有良好的韧性和黏壁性,凝胶本体强度为14 N,强度有所下降,但仍能保持类固体性质的强凝胶形态,可认为该凝胶体系具有良好的稳定性,满足大部分带压作业施工要求。

2.7 破胶性能

带压作业结束后若不及时破胶,不但会影响带压作业效果,还会影响后续施工作业。为了快速彻底的破胶,在去离子水中添加3%过硫酸铵、3%盐酸和1%缓蚀剂配制破胶剂,按破胶剂与胶体质量比5:8将破胶剂倾倒在制作好的凝胶之上,分别在30、40、50℃进行破胶,破胶结果如表1所示。温度越高,破胶速度越快,破胶越彻底,表现为破胶残液黏度越低。破胶液体系中的盐酸和过硫酸铵共同作用于聚合物。一方面,过硫酸铵的破胶原理是其分解产生自由基,自由基攻击聚合物主链使其分解,因此过硫酸铵的破胶速率取决于自由基分解速率^[19-23],温度越高,分解速率越快,破胶速率也越快;另一方面,该体系在酸性条件下加热可使P3600与Smel30之间形成的醚键断裂,使其从三维网状结构破胶形成二维线性结构,因此温度越高,破胶速度越快,破胶程度也越彻底。在30~50℃下,凝胶均能快速破胶成为流体,黏度低至200 mPa·s以下,完全破胶后可通过氮气或清水将破胶残液顶替至地面。

表1 凝胶在不同温度下的破胶结果

温度/ ℃	破胶时间/ h	残液黏度/ (mPa·s)
30	4.5~5.0	190
40	2.5~3.0	66
50	1.0~1.5	35

3 结论

由8.75%的多羟基聚合物P3600和2%的羟甲基化合物Smel 30组成的凝胶体系在低温(30~50℃)、pH值为4.5~5.5的条件下成胶,体系制备工艺简单,凝胶基液初始黏度低,注入性强;凝胶本体强度高,可通过改变体系pH值和矿化度调节成胶时间。1%白油对凝胶的成胶时间和强度几乎没有影响。该凝胶体系满足浅层带压修井作业用化学凝胶封隔技术对凝胶强度高、成胶时间可控以及易破胶的性能要求。

参考文献:

[1] 刘德基,尹玉川,陈超,等.冻胶阀[J].石油科技论坛,2012,31(4): 61-62.

[2] DRIEDGER D J, TALISMAN E, KELLY S P, et al. Managed pressure drilling technique applied in a kurdistan exploration well [C]. //SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Manama, Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 2013: 1-8.

[3] MOHANNED R K, SHABAB U, JAMAL A A, et al. Isolation of a horizontal hole section in an openhole well using a nondamaging temporary gel plug to facilitate hydrocarbon production from the remaining lateral section—a case history from Kuwait [C]. //SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference. Bahrain: Society of Petroleum Engineers, 2001: 1-10.

[4] 吴新民. 高压油水井带压作业工艺研究[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(2): 349-351.

[5] 王伟. 不压井作业装置技术现状与应用分析[J]. 石油机械, 2014, 42(10): 86-89.

[6] 韩军. 井下不压井作业装置的研制应用[J]. 内蒙古石油化工, 2014, 11(12): 11-12.

[7] 孙洪振. 不压井作业技术的应用[J]. 化工管理, 2016(15): 94.

[8] 刘德基,廖锐全,张慢来,等.冻胶阀技术及应用[J].钻采工艺, 2013, 36(2): 28-29.

[9] 李志勇,马攀,陶冶,等.用于欠平衡钻井的抗高温高强度冻胶阀及应用[J].东北石油大学学报, 2015, 39(5): 80-85.

[10] 沈园园,王在明,朱宽亮,等.高温冻胶阀技术在南堡23-平2016井中的实践[J].钻采工艺, 2015, 38(5): 6-9.

[11] 王在明,朱宽亮,冯京海,等.高温冻胶阀的研制与现场试验[J].石油钻探技术, 2015, 43(4): 78-82.

[12] 鲁晓华,程立,廖锐全,等.新型冻胶封隔材料的制备及性能[J].油田化学, 2017, 34(4): 576-580.

[13] 程立,陈瞰瞰,张慢来,等.氧化/交联双重改性淀粉冻胶[J].石油钻采工艺, 2015, 37(3): 106-109.

[14] 秦义,石峥,刘玉莉,等.PAM/PEI凝胶成胶时间影响因素分析[J].现代化工, 2017, 37(9): 95-98.

- [15] JIA Hu, PU Wanfen, ZHAO Jinzhou, et al. Research on the gelation performance of low toxic PEI Cross-linking PHPAM gel systems as water shutoff agents in low temperature reservoirs [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(20): 9618–9624.
- [16] 唐金波, 蒋婷, 张霖杰, 等. 无机盐对淀粉/聚乙烯醇共混材料结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(4): 63–67.
- [17] 江献财, 夏超, 叶德展, 等. 氯化镁增塑改性聚乙烯醇[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(8): 1872–1876.
- [18] 程立, 李振, 廖锐全, 等. 不压井作业封堵用高强度冻胶体系的室内性能评价[J]. *油田化学*, 2017, 34(3): 408–411.
- [19] 吴锦平. 低温压裂液破胶技术对浅气层增产技术改造[J]. *钻采工艺*, 2000, 23(5): 81–83.
- [20] 李健萍, 王稳桃, 王俊英, 等. 低温压裂液及其破胶技术研究与应用[J]. *特种油气藏*, 2009, 16(2): 72–75.
- [21] GAO Jianping, LIN Tong, WANG Wei, et al. Accelerated chemical degradation of polyacrylamide [J]. *Macromol Symposia*, 1999, 144(1): 179–185.
- [22] YI Luo, LI Kezhi, LIU Dexin. Degradation of polyacrylamide: a review [J]. *Adv Mater Res*, 2013, 800: 411–416.
- [23] TORABI F, LUO Weiguo, XU Suxin. Chemical degradation of HPAM by oxidization in produced water: experimental study [C]. //SPE Americas E&P Health, Safety, Security and Environmental Conference. Galveston, Texas: Society of Petroleum Engineers, 2013: 1–13.

Performance Evaluation of High Strength Gels for Low Temperature Operation with Pressure

WANG Ying¹, CHENG Li¹, LIAO Ruiquan¹, LI Zhen², ZHANG Kangwei³, YUAN Long³

(1. Key Laboratory of CNPC for Oil and Gas Production, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. School of Urban Construction, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, P R of China; 3. Downhole Operation Company, Dagang Oilfield Company, PetroChina, Tianjin 300280, P R of China)

Abstract: In order to meet the requirements of high gel strength, controllable gelation time and broken gelation in low-temperature oil well with pressure workover, a tough gel which was suitable for low temperature environment with 30—50℃, was made of polymer P3600 and self-made crosslinking agent Smel 30. The bonding mechanism could be studied by the analysis of its microstructure through SEM. Through the strength of the gel tested by universal material machine and the gelation time and relevant contributing factors studied by viscosity method, the stability and breaking properties of gel were investigated. The results showed that the gel composed of 8.75% P3600 and 2% Smel 30 could stabilize into gel when the temperature was 30—50℃ and pH value was 4.5—5.5, and form a three-dimensional network structure, whose strength reached 18 N. The gelation time of gel was influenced by pH value, which could be adjusted by the control of pH value on site. Metal ions could shorten the gelation time, which could be used as another factor to control the gelation time. The gel system had good oil resistance and stability, and could break quickly into fluids after pressure operation, which met the requirements of pressure operation.

Keywords: pressure operation; low-temperature; gel; gelation time; gelation strength; gel breaking and backflow