

煤层气井用锆冻胶压裂液低温破胶体系

戴彩丽¹ 赵辉¹ 梁利² 王欣² 赵福麟¹

1. 中国石油大学(华东)石油工程学院 2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院

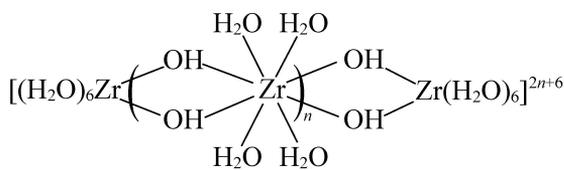
戴彩丽等. 煤层气井用锆冻胶压裂液低温破胶体系. 天然气工业, 2010, 30(6): 60-63.

摘要 用于煤层压裂的锆冻胶压裂液是由无机锆(ZrOCl₂)将聚丙烯酰胺(PAM)交联而成的,其优点是在低温下交联成冻。常规使用不同浓度的氧化体系(如过硫酸铵)破胶速度太慢,难以使压裂液在指定的时间内破胶水化,不利于压裂后返排,易对煤层造成伤害。为此,采用氧化还原体系在低温下破胶,研究了温度、聚合物浓度、交联剂浓度、氧化剂浓度、低温活化剂浓度、pH值、矿化度等因素对氧化还原体系低温破胶的影响。结果表明:在所选实验条件范围内,聚合物、交联剂浓度越高,加入盐的浓度越大,则越难破胶;氧化剂、低温活化剂浓度越高,pH值越高(2~5),越容易破胶。

关键词 煤层 低温 压裂液 锆冻胶 氧化还原反应 体系

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2010.06.016

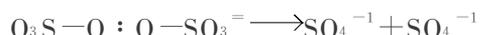
压裂液在水力压裂中起着重要的作用,它的好坏直接关系到压裂施工的效果和增产效果^[1]。锆冻胶是利用锆的多核羟桥络离子在一定条件下将线性高分子通过分子间化学键的形成而产生的冻胶^[2]。ZrOCl₂交联PAM,是由于它在水中通过解离、络合、羟基化、羟桥作用并进一步水解和羟桥作用,形成锆的多核羟桥络离子。进而形成下面物质:



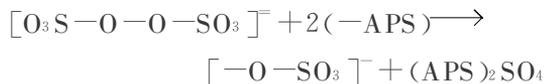
此物质叫锆的多核羟桥络离子,其与带-COO⁻聚合物(如HPAM)可生成锆冻胶。锆冻胶的优点是无毒、冻胶强度高、携砂造缝能力好;缺点是对聚丙烯酰胺的相对分子质量和水解度要求严格、缺少货源、破胶困难。锆冻胶可用于压裂、油水井堵水调剖、酸化等。

压裂液破胶效果直接影响压裂液的返排和压裂施工效果。氧化物是压裂液破胶剂应用最多的一类。氧化进行的过程是易受氧化的自由基释放的过程。自由

基是没有成对的带电离子,由于自发趋向于形成电子对而容易发生反应。自由基受热,或稳定氧化剂表面的催化使自由基活化而产生。含有自由基的反应通常是很迅速的^[3]。过硫酸盐以晶体形式存在,室温下比较稳定,易溶于水,在水中有很强的活性,广泛地用作压裂液的破胶剂,能高效地降解聚合物,因此成为常用的固体破胶剂之一。过硫酸盐的热反应产生两个自由基和一个不反应的硫酸根离子,如方程所示:



在高于50℃的条件下,过硫酸铵分解反应所需要的能量由周围环境提供,反应能顺利进行;而在煤层温度(20~40℃)时,由于周围环境不能很好提供过硫酸盐分解所需的能量,过硫酸盐的游离氧释放速度大大降低,因而其破胶能力迅速下降。氧化还原体系是通过低温活化剂剂引发过氧化物的自由基,在低温下释放出氧破坏冻胶结构,使大分子降解从而达到破胶的目的^[4-5]。低温活化剂与过硫酸铵作用为放热反应,并且有一定的延迟释放特性。



基金项目: 国家科技重大专项项目“大型油气田及煤层气开发”(编号:2008ZX05037)。

作者简介: 戴彩丽,女,1971年生,教授,博士;主要从事油田化学教学和科研工作。地址:(266555)山东省青岛市经济技术开发区长江西路66号。电话:(0532)86981183。E-mail:daicl306@163.com

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

1.1.1 实验药品

非离子型聚丙烯酰胺 PAM (相对分子质量为 965×10^4 , 水解度为 3.31%, 固含量为 94.48%, 工业品), 氯化锆 $ZrOCl_2$ (分析纯), 过硫酸铵 (分析纯), 调节剂 A (A 的作用是调节破胶剂的破胶速度), 低温活化剂 B, 氯化钠 (分析纯), 盐酸 (36.5%, 分析纯)。

1.1.2 实验仪器

毛细管黏度计、电子分析天平 (精度分别为 0.001 g、0.000 1 g)、JJ-1 型搅拌器、恒温水浴、pH 值计、微量移液管等。

1.2 实验方法

1.2.1 配样

称取一定质量的聚丙烯酰胺, 按要求分别加入氧化剂、低温活化剂 B、调节剂 A, 最后加入交联剂。每加入一种药剂都用玻璃棒搅匀。配好的样品放在指定条件下测破胶时间。

1.2.2 破胶液黏度测定

将破胶液放入毛细管黏度计, 在恒温水浴中测定破胶液在毛细管黏度计中的流经时间, 从而测定黏度。

1.2.3 破胶时间测定

破胶时间指冻胶在破胶温度下动力黏度减少到 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 所需的时间。

2 结果与讨论

2.1 影响氧化还原体系破胶性能的因素

2.1.1 温度

将相同质量分数的 PAM 加入相同的氧化还原体系, 加入调节剂 A 后, 与 $ZrOCl_2$ 为 1% 的溶液按 100 : 3.5 的配比进行交联, 测得不同温度下的破胶时间 (图 1)。

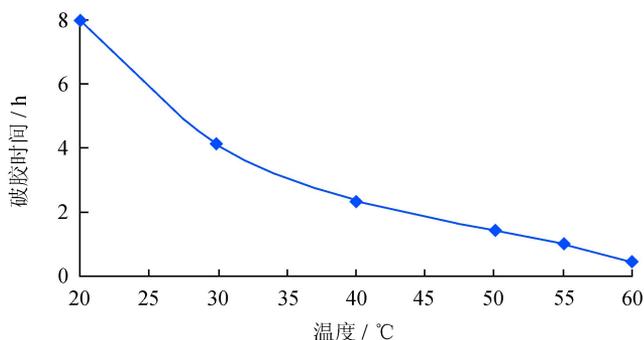


图 1 温度对破胶时间的影响图

(体系: 0.03% $(NH_4)_2S_2O_8$, 0.02% 低温活化剂 B)

由图 1 可看出, 温度对压裂液的破胶速度影响很大, 随着温度升高, 破胶时间逐渐减少, 符合温度对一般化学反应速度影响的规律。温度升高时分子热运动加快, 碰撞机会增加, 反应速度提高有利于快速破胶。此结果反而说明: 低温条件下压裂液冻胶不容易破胶, 即低温煤层气井实施压裂改造时, 如果相关的破胶体系选择不好, 这些井的改造就不会收到理想效果。

2.1.2 聚合物浓度

将不同质量分数的 PAM 加入相同的氧化还原体系, 并加入调节剂 A 后, 与 $ZrOCl_2$ 为 1% 的溶液按 100 : 3.5 的配比混合进行交联, 测得在 40°C 破胶时间 (图 2)。

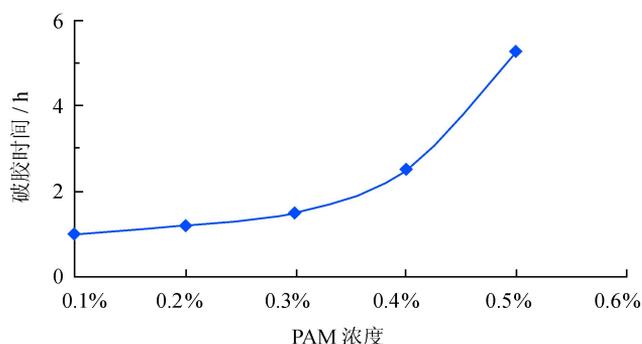


图 2 聚合物浓度对破胶时间的影响图 (30°C)

(体系: 0.03% $(NH_4)_2S_2O_8$, 0.02% 低温活化剂 B)

由图 2 看出, 在相同条件下随着聚合物浓度的增加, 破胶时间不断增长。聚合物浓度增加, 说明体系黏度提高以及结构的加强。破胶需要更长的时间。因此在压裂工艺要求需合理选择聚合物浓度。

2.1.3 氧化剂的影响

将 PAM 浓度为 0.4%, $ZrOCl_2$ 为 1% 的溶液按 100 : 3.5 的配比混合, 加入不同浓度的 $(NH_4)_2S_2O_8$, 加入调节剂 A 后, 放入 30°C 水浴测得破胶时间 (图 3)。

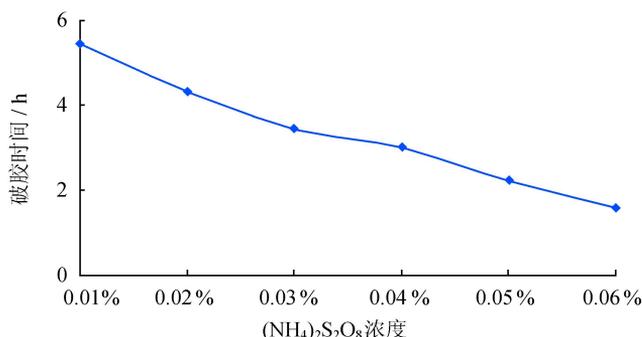


图 3 氧化剂浓度对破胶时间的影响图 (30°C)

(还原剂: 0.02% 低温活化剂 B)

由图3可以看出,在低温活化剂浓度不变,氧化剂浓度对压裂液冻胶破胶时间影响较大,破胶时间随着氧化剂浓度的增加而减少。

2.1.4 低温活化剂的影响

将PAM浓度为0.4%, $ZrOCl_2$ 为1%的溶液按100:3.5的配比混合,加入不同浓度的低温活化剂B,加入调节剂A,放入30℃水浴测得破胶时间(图4)。

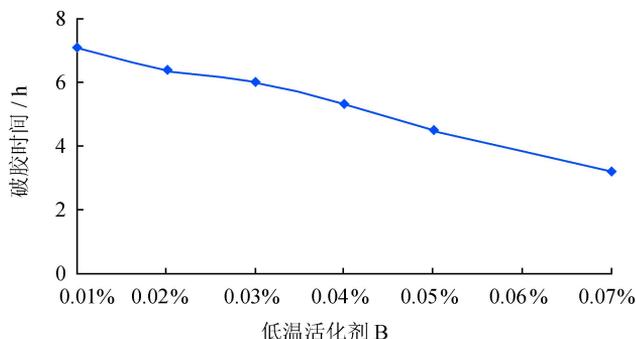


图4 低温活化剂B浓度对破胶时间的影响图(30℃)
(氧化剂:0.03% $(NH_4)_2S_2O_8$)

由图4可以看出,在氧化剂浓度不变,破胶时间随着低温活化剂浓度的增加而减少。

2.1.5 pH值影响

将PAM浓度为0.4%, $ZrOCl_2$ 为1%的溶液按100:3.5的配比混合,加入相同浓度的氧化还原体系,使用2% HCl将体系pH值调至不同值,放入30℃水浴测得破胶时间(图5)。

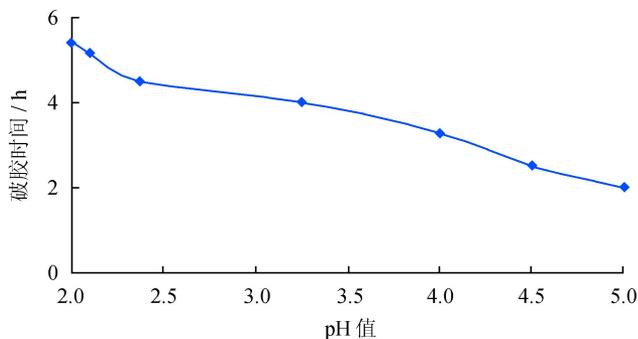


图5 pH值对破胶时间的影响图(30℃)
(体系:0.03% $(NH_4)_2S_2O_8$,0.02%低温活化剂B)

经研究,pH值在2~5时锆冻胶能成冻,当 $pH < 2$ 及 $pH > 5$ 时,交联出现白色沉淀。这是由于pH值减小,多核羟桥络离子的 n 减少,交联位阻增加,不利于交联;而pH值增加, n 增大,超过一定限度,使可供交联的络离子数减少,也不利于交联。由图5看出pH值在2~5范围内,随着pH值的增加,破胶时间逐

渐减少,说明锆冻胶在此范围内随着pH值的增加,冻胶强度逐渐减弱。即破胶时间逐渐缩短。

2.1.6 矿化度的影响

因韩城区块水源配制用水中含有一定数量的氯化钠($499.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),研究了矿化度对氧化还原体系破胶时间的影响。将0.4%聚合物溶液中加入不同质量分数的NaCl, $ZrOCl_2$ 为1%的溶液按100:3.5的配比混合,加入相同浓度的氧化还原体系,加入调节剂A,放入30℃水浴测得破胶时间(表1)。

表1 NaCl浓度对破胶时间影响表(30℃)

NaCl浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	破胶时间/h
1 000	4.0
5 000	9.5
10 000	17.0
50 000	36.0

由表1看出,随着NaCl浓度增加,破胶时间逐渐增大,这是由于电解质减少了聚丙烯酰胺的溶剂化,盐中阳离子在 $-COO^-$ 更近距离中和它的电性,减少扩散双电层,减小了静电斥力,有利于锆的多核羟桥络离子与PAM的交联,冻胶强度增强。进而破胶时间增长。

2.1.7 交联剂浓度

将PAM浓度为0.4%, $ZrOCl_2$ 为1%的溶液按不同配比混合,加入相同浓度的氧化还原体系0.03% $(NH_4)_2S_2O_8$,0.02%低温活化剂B,加入调节剂A,放入30℃水浴测得破胶时间(表2)。

表2 不同配比对破胶时间影响表(30℃)

聚合物与交联剂配比	破胶时间/h
100:1	3.5
100:2	4.2
100:3	5.3
100:4	7.5
100:5	10.0

由表2可以看出,随着配比的增加,破胶时间逐渐增长,这是由于配比增加,可供交联的多核羟桥络离子数目增加,故冻胶强度增大,破胶时间增长。

2.2 适合煤层低温条件氧化还原体系破胶配方

由于煤层气藏一般埋藏深度在1 000 m以内,温度比较低(20~40℃)。笔者研究了在30℃、锆冻胶

破胶体系的配方,体系矿化度为 $499.66 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (韩城区块水源配制用水),结果如表 3 所示。

表 3 锆冻胶破胶体系配方 (30 °C)

破胶时间 / h	破胶配方	
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 浓度	低温活化剂 B 浓度
2	0.065%	0.035%
3	0.073%	0.027%
4	0.084%	0.016%
5	0.090%	0.01%

3 结论

1)氧化还原体系可用作煤层气井锆冻胶压裂液的低温破胶体系。

2)温度、聚合物浓度、pH 值、氧化剂和低温活化剂的浓度、盐含量、交联剂浓度对锆冻胶的破胶时间有

重要影响。

3)提出了适合煤层条件锆冻胶压裂液的低温破胶体系的配方。

参 考 文 献

- [1] 陈馥,李钦.压裂液伤害性研究[J].天然气工业,2006,26(1):109-111.
- [2] 赵福麟.采油化学[M].东营:石油大学出版社,1989:40-41.
- [3] BRANNON H D,肖翔.中高温压裂中生物破胶技术的发展[J].国外油田工程,1999,15(7):17-22.
- [4] 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):79-81.
- [5] 徐晓峰,蒲万芬,杨燕,等.HPAM/Cr³⁺冻胶压裂液的低温破胶体系[J].西南石油学院学报,2005,27(2):64-65.

(收稿日期 2010-02-25 编辑 韩晓渝)