



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116410713 A

(43) 申请公布日 2023.07.11

(21) 申请号 202310345116.8

(22) 申请日 2023.04.03

(71) 申请人 成都理工大学

地址 610000 四川省成都市二仙桥东三路1号

(72) 发明人 毛惠 文欣欣 罗浩 白洁昕
郑华耀 章江

(74) 专利代理机构 四川北新律师事务所 51366
专利代理师 谢宇

(51) Int. Cl.

C09K 8/44 (2006.01)

C08F 120/56 (2006.01)

C09K 8/42 (2006.01)

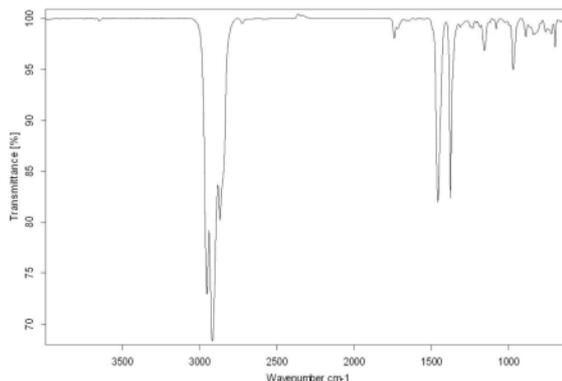
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂及制备方法,以过氧化氢为引发剂制备的低分子量聚丙烯酰胺为稠化剂与特定的交联剂和缓凝剂进行反应,得到了交联时间可控型堵漏剂,耐温达到150℃,在150℃条件下通过调节缓凝剂浓度控制交联时间,最长可达到4h,流变性稳定,抗盐上限为15000mg/L;凝胶堵漏剂的封堵效率达到95%以上,且所述堵漏剂在成胶前黏度较低,在井筒中的流动性良好,由地面配置后,经管线运输,运送到地下达到稠化条件时,凝胶溶液迅速固化,可以有效解决聚合物交联的时间不易控制的问题。



1. 一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,由稠化剂、交联剂、缓凝剂和水组成,稠化剂、交联剂、缓凝剂的质量比为:(2-9):(0.1-4):(4-10),所述稠化剂为低分子量聚丙烯酰胺。

2. 根据权利要求1所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,所述低分子量聚丙烯酰胺的制备方法如下:

将聚丙烯酰胺单体用蒸馏水溶解至一定浓度后,加入引发剂,在水浴条件下升温至反应温度,反应过程中持续通入氮气,进行聚合反应,反应终止后取出聚合产物。

3. 根据权利要求2所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,所述丙烯酰胺单体占蒸馏水总重量的5-12wt%,优选的,所述丙烯酰胺单体占蒸馏水总重量的8-12wt%。

4. 根据权利要求2所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,所述引发剂为过氧化氢,引发剂的加量为丙烯酰胺单体总重量的2-8wt%,优选的,引发剂的加量为丙烯酰胺单体总重量的3-5wt%。

5. 根据权利要求2所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,所述反应温度为50-100℃,优选的,所述反应温度为50-70℃。

6. 根据权利要求1所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,所述交联剂为碱性醋酸铬,所述缓凝剂为乳酸钠。

7. 根据权利要求1所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,其特征在于,稠化剂、交联剂、缓凝剂的总质量与水的质量体积比为(5-30)g:(50-150)mL。

8. 如权利要求1所述的一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂的制备方法,其特征在于,步骤如下:

将稠化剂、交联剂、缓凝剂加入水中充分溶解,将溶解后的溶液放入高温高压稠化仪中进行稠化,稠化完成后终止反应,冷却至室温,得到基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,稠化剂、交联剂、缓凝剂的质量比为(2-9):(0.1-4):(4-10)。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,稠化反应温度为150℃;压力为60MPa,稠化时间为1-4h。

一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂及其制备方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂及其制备方法，属于钻井工程领域，适用于石油天然气开发中的深层、超深层和高温地层油气开发。

背景技术：

[0002] 随着油气资源勘探开发的不断深入，处理井漏的成本大幅上升。地层漏失不仅会影响钻井效率，还会导致井壁不稳坍塌等问题，更有甚者，还会堵塞渗流通道，导致油井减产。井漏，尤其是恶性漏失，是制约油气勘探安全、高效开发的重要技术瓶颈。针对恶性漏失难题，目前国内外的处理技术主要有桥接堵漏技术（锯末、云母等材料）、复合堵漏技术（将硬质果壳类、纤维状材料和薄片状材料等材料复配使用）、高失水堵漏技术、水泥浆堵漏技术、凝胶堵漏技术等，但桥接堵漏、复合堵漏、高失水堵漏等技术措施均存在难以在恶性漏失通道滞留，裂缝发育地层、破碎性地层堵漏效果差的问题；水泥浆堵漏技术存在：（1）不容易在漏失通道滞留，且容易被地层水冲刷稀释，导致凝固效果变差；（2）凝固时间难以准确控制，现场施工难度大；凝胶堵漏技术存在：（1）承压能力较低，易复漏；（2）注入时间难以准确控制，现场施工难度大；交联时间难以准确控制，现场施工难度大。

[0003] 中国发明专利CN201911215190.8公开了一种温度可控的凝胶堵漏剂及其制备方法和应用，该温度可控的凝胶堵漏剂包括：聚丙烯酰胺类聚合物、可膨胀石墨、交联剂、助分散剂和水。通过在钻井液堵漏体系中加入可膨胀石墨，当混合体系到达目标漏失层，由于地下具有一定温度可以使体系快速成胶，同时可膨胀石墨随着温度升高而自己迅速膨胀，而由于漏失通道空间体积限制，可膨胀石墨膨胀受压会形成一种原位生长的纳米结构，具有较高强度的空间网络状骨架结构。

[0004] 中国发明专利CN106995686A公开了一种可控胶凝堵漏剂，由包括凝胶材料、触变调凝剂、聚丙烯纤维、聚丙烯酰胺稳定剂、胶结剂和憎水剂的物料制备得到；所述凝胶材料由硫酸铝盐水泥和十二烷基磺酸钠制备得到；所述触变调凝剂由水、丙烯酰胺、有机铬盐、引发剂和交联剂制备得到。本发明提供的可控胶凝堵漏剂采用带有磺酸基的硫酸铝盐凝胶材料和有机铬触变调凝剂，并配合使用聚丙烯纤维、聚丙烯酰胺稳定剂、胶结剂和憎水剂成分，使这种堵漏剂具有较好的触变性能、抗水浸性能、封堵强度以及驻留能力。

[0005] 中国发明专利CN112300765A公开了一种有机高分子堵漏剂及其制备方法和应用，该有机高分子堵漏剂包括聚丙烯酰胺、有机铬离子、多羟基酚类化合物、甲醛和增强剂。本发明提供有机高分子堵漏剂，是以超高分子量的聚丙烯酰胺为主剂，有机铬离子为第一交联剂，多羟基酚类化合物与甲醛为第二交联剂体系，无机盐CRC为增强剂在交联作用下制备而成。

[0006] 但以上堵漏剂或共聚物都不具备延迟交联性能或延迟交联时间较短，交联时间不易控制，并且配方组成复杂，现场使用不方便。

发明内容：

[0007] 针对现有技术的不足，本发明提供一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂及其制备方法。

[0008] 具体方案如下：

[0009] 一种基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂，其特征在于，由稠化剂、交联剂、缓凝剂和水组成，稠化剂、交联剂、缓凝剂的质量比为：(2-9)：(0.1-4)：(4-10)，所述稠化剂为低分子量聚丙烯酰胺；

[0010] 进一步地，所述低分子量聚丙烯酰胺的制备方法如下：

[0011] 将聚丙烯酰胺单体用蒸馏水溶解至一定浓度后，加入引发剂，在水浴条件下升温至反应温度，反应过程中持续通入氮气，进行聚合反应，反应终止后取出聚合物；

[0012] 进一步地，所述丙烯酰胺单体占蒸馏水总重量的5-12wt%，优选的，所述丙烯酰胺单体占蒸馏水总重量的8-12wt%；

[0013] 进一步地，所述引发剂为过氧化氢，引发剂的加量为丙烯酰胺单体总重量的2-8wt%，优选的，引发剂的加量为丙烯酰胺单体总重量的3-5wt%；

[0014] 进一步地，所述反应温度为50-100℃，优选的，所述反应温度为50-70℃；

[0015] 进一步地，所述交联剂为碱性醋酸铬，所述缓凝剂为乳酸钠；

[0016] 进一步地，稠化剂、交联剂、缓凝剂的总质量与水的质量体积比为(5-30)g：(50-150)mL；

[0017] 本发明的目的之二是提供上述基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂的制备方法，其步骤如下：

[0018] 将稠化剂、交联剂、缓凝剂加入水中充分溶解，将溶解后的溶液放入高温高压稠化仪中进行稠化，稠化完成后终止反应，冷却至室温，得到基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂；

[0019] 进一步地，稠化剂、交联剂、缓凝剂的质量比为(2-9)：(0.1-4)：(4-10)；

[0020] 进一步地，稠化反应温度为150℃；压力为60Mpa，稠化时间为1-4h。

[0021] 本发明的有益效果：本发明利用过氧化氢制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂在交联前具有良好的可流动性，其更加有利于现场施工过程中的泵送，且利用过氧化氢制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂具有更高的高温交联后强度；将流动性强的低分子量聚丙烯酰胺作为稠化剂，将稠化剂一定温度下与特定的交联剂和缓凝剂进行反应，得到了交联时间可控型堵漏剂，耐温达到150℃，在150℃条件下通过调节缓凝剂浓度控制交联时间，最长可达到4h，流变性稳定；抗盐上限为15000mg/L；凝胶堵漏剂的封堵效率达到95%以上；且所述堵漏剂在成胶前黏度较低，在井筒中的流动性良好，由地面配置后，经管线运输，运送到地下达到稠化条件时，凝胶溶液迅速固化，可以有效解决聚合物交联的时间不易控制的问题，为后续聚合物凝胶堵漏剂在可控交联方面提供新的思路。

附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单的介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施

例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0023] 图1为本发明实施例2制备的低分子量聚丙烯酰胺的FT-IR光谱图;

[0024] 图2为本发明实施例2制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂。

具体实施方式

[0025] 现详细说明本发明的示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解的是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0026] 实施例1

[0027] 低分子量聚丙烯酰胺的制备:

[0028] 称取20g丙烯酰胺单体,取150mL备用蒸馏水将其充分溶解,将溶液倒入到三口烧瓶,称取0.5mL过氧化氢,使用50mL蒸馏水溶解,倒入恒压液滴漏斗待用;将三口烧瓶及分液漏斗组装好之后,放入水浴锅中,通入氮气,保持10-15min,然后加热至70℃,同时开始搅拌并持续通入氮气;打开分液漏斗,开始计时,控制引发剂溶液缓慢滴入三口烧瓶,控制加入时间为10-15min;搅拌聚合3h,然后取出三口烧瓶使用冷水冷却,液体取出待用,制得低分子量聚丙烯酰胺。采用凝胶色谱仪(GPC)测定该产品的分子量,粘均分子量为173100。

[0029] 实施例2

[0030] 低分子量聚丙烯酰胺的制备:

[0031] 称取20g丙烯酰胺单体,取150mL备用蒸馏水将其充分溶解,将溶液倒入到三口烧瓶,称取0.75mL过氧化氢,使用50mL蒸馏水溶解,倒入恒压液滴漏斗待用;将三口烧瓶及分液漏斗组装好之后,放入水浴锅中,通入氮气,保持10-15min,然后加热至70℃,同时开始搅拌并持续通入氮气;打开分液漏斗,开始计时,控制引发剂溶液缓慢滴入三口烧瓶,控制加入时间为10-15min;搅拌聚合3h,然后取出三口烧瓶使用冷水冷却,液体取出待用,制得低分子量聚丙烯酰胺。采用凝胶色谱仪(GPC)测定该产品的分子量,粘均分子量为569800。

[0032] 采用红外光谱仪对该产品进行FT-IR光谱分析,波数范围为500~4000 cm^{-1} ,如图1所示。

[0033] 实施例3

[0034] 低分子量聚丙烯酰胺的制备:

[0035] 称取20g丙烯酰胺单体,取150mL备用蒸馏水将其充分溶解,将溶液倒入到三口烧瓶,称取1.0mL过氧化氢,使用50mL蒸馏水溶解,倒入恒压液滴漏斗待用;将三口烧瓶及分液漏斗组装好之后,放入水浴锅中,通入氮气,保持10-15min,然后加热至70℃,同时开始搅拌并持续通入氮气;打开分液漏斗,开始计时,控制引发剂溶液缓慢滴入三口烧瓶,控制加入时间为10-15min;搅拌聚合3h,然后取出三口烧瓶使用冷水冷却,液体取出待用,制得低分子量聚丙烯酰胺。采用凝胶色谱仪(GPC)测定该产品的分子量,粘均分子量为976500。

[0036] 对比例1

[0037] 分别称取20g丙烯酰胺单体,取150mL备用蒸馏水将其充分溶解,将溶液倒入到三口烧瓶,称取0.732g过硫酸铵,使用50mL蒸馏水溶解,倒入恒压液滴漏斗待用;将三口烧瓶及分液漏斗组装好之后,放入水浴锅中,通入氮气,保持10-15min,然后加热至70℃,同时开

始搅拌并持续通入氮气;打开分液漏斗,开始计时,控制引发剂溶液缓慢滴入三口烧瓶,控制加入时间为10-15min;搅拌聚合3h,然后取出三口烧瓶使用冷水冷却,液体取出待用,制得中分子量聚丙烯酰胺。采用凝胶色谱仪(GPC)测定该产品的分子量,粘均分子量为1566000。

[0038] 对比例2

[0039] 分别称取20g丙烯酰胺单体,取150mL备用蒸馏水将其充分溶解,将溶液倒入到三口烧瓶,称取1.463g过硫酸铵,使用50mL蒸馏水溶解,倒入恒压液滴漏斗待用;将三口烧瓶及分液漏斗组装好之后,放入水浴锅中,通入氮气,保持10-15min,然后加热至70℃,同时开始搅拌并持续通入氮气;打开分液漏斗,开始计时,控制引发剂溶液缓慢滴入三口烧瓶,控制加入时间为10-15min;搅拌聚合3h,然后取出三口烧瓶使用冷水冷却,液体取出待用,制得高分子量聚丙烯酰胺。采用凝胶色谱仪(GPC)测定该产品的分子量,粘均分子量为2384200。

[0040] 实施例4

[0041] 基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,组分如下:

[0042] 分别取5份碱性醋酸铬2g、乳酸钠10g、水100mL,将其配制在5个烧杯中,然后分别选取实施例1、实施例2、实施例3、对比例1和对比例2中制得的低分子量聚丙烯酰胺6g后,分别加入至上述5个烧杯中,使其和其它药剂混合均匀。混合均匀后的分散液即为基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂(交联前),该堵漏剂交联前呈凝胶溶液,图2为基于实施例2所得低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂(交联前),配制得到的凝胶能够像清水一般流动,具有良好的流动性。

[0043] 将配置好的凝胶堵漏剂放入150℃高温高压稠化仪中进行稠化,设定150℃,60MPa的温度和压力,维持反应时间3h,终止反应,冷却至室温,即得基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂(高温交联后)。

[0044] 表1堵漏剂(交联前)流动性描述和交联后强度

低分子量聚丙烯酰胺	流动性描述	交联后强度G' /Pa(150℃、2h)
实施例1	可自由流动	272
实施例2	可自由流动	403
实施例3	可自由流动	311
对比例1	流动困难	261
对比例2	流动困难	229

[0046] 从表1中可以看出,基于不同引发剂过氧化氢和过硫酸铵所制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂在配制结束后的流动性和高温交联后的强度不同,利用过氧化氢制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂在交联前具有良好的可流动性,其更加有利于现场施工过程中的泵送;此外,从高温交联后的强度看,利用过氧化氢制备的低分子质量的聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂具有比利用过硫酸铵制备的低相对分子质量的聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂更高的高温交联后强度。

[0047] 实施例5

[0048] 基于低分子量聚丙烯酰胺的交联时间可控型堵漏剂,组分如下:

[0049] 实施例2制得的低分子量聚丙烯酰胺12g,碱性醋酸铬2g,乳酸钠16g,水100mL;

[0050] 制备方法:

[0051] 将稠化剂、交联剂、缓凝剂加入水中充分溶解,溶解后的溶液放入高温高压稠化仪中进行稠化,设定150℃,60MPa的温度和压力,维持反应时间3h,终止反应,冷却至室温,即得基于低分子量聚丙烯酰胺的一种抗高温交联时间可控型堵漏剂。

[0052] 试验例1:产品流变性能测试

[0053] 将实施例5的凝胶溶液(交联前)取出50mL,使用HAAKE MARS III流变仪进行流变性能测试,分别进行常温(30℃)以及变温(30~150℃)测试,设置条件为剪切速率 170s^{-1} ,剪切时间20min,观察凝胶溶液在高速剪切条件下的流变性能,结果如表2-3所示。

[0054] 表2常温流变性测试

时间/min	交联前粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$
0	40
20	40
40	40.5
60	40.5
80	40.5
100	40.5

[0056] 表3变温流变性测试

时间/min	温度/℃	交联前粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$
0	30	40.5
20	55	36
40	80	33
60	105	30
80	130	29
100	150	29

[0058] 可以看出,在30℃条件下,凝胶溶液的黏度很稳定,基本不变化,随着温度上升,凝胶溶液的黏度有所下降,但是下降幅度较低,大约 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$,相对比较稳定。

[0059] 试验例2:产品耐温性能

[0060] 为研究该产品的耐温性能,将实施例5配置好的凝胶溶液(交联前)分成3份,分别设定150℃、160℃、170℃温度进行高温高压稠化实验,在2h,3h,5h,12h,24h,48h,72h,96h,120h时间点测定其黏弹性,设置黏弹性实验条件为:温度30℃,固定扫描频率1Hz,应力为10Pa。取黏弹性测试结果平均值,实验结果如下表4所示。

[0061] 表4产品耐温性能测试结果

时间/h	交联后强度 G'/Pa (150℃)	交联后强度 G'/Pa (160℃)	交联后强度 G'/Pa (170℃)
2	398	393	336
3	408	386	175

[0063]	5	411	380	48
	12	393	368	6
	24	387	303	0
	48	380	224	0
	72	382	188	0
	96	390	186	0
	120	388	186	0

[0064] 可以看出,凝胶堵漏材料在150℃时可稳定的封堵地层,耐高温可达到150℃。

[0065] 试验例3:产品交联时间可控性能

[0066] 固定压力为60MPa,对实施例5的堵漏剂(交联前)进行高温高压稠化实验,设置温度变量,分别为80℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃,观察不同温度下凝胶堵漏剂交联时间的变化情况,结果如表5所示。

[0067] 表5产品在不同温度下交联时间测试

[0068]	温度/℃	80	100	110	120	130	140	150
	交联时间/h	15.1	14.5	13.6	11.8	10.8	7.3	4

[0069] 可以看出,随着温度的增加,凝胶堵漏剂的交联时间逐渐缩短。在130℃之前,交联时间小幅度缩减,在超过130℃后,交联时间开始大幅度缩减。150℃时,交联时间为4h。

[0070] 试验例4:产品封堵性能测试

[0071] 为了评价实施例5的封堵性能,选取不同目数的石英砂装填填砂管,适量压实,利用模拟地层水(配方为:2.0%KCl+5.5%NaCl+0.45%MgCl₂+0.55%CaCl₂;)测试填砂管交联前后渗透率,计算其封堵率,结果如下表6所示。

[0072] 表6产品在复合盐水基浆中的性能测试

[0073]	目数	封堵前渗透率K ₁ /mD	封堵后渗透率K ₂ /mD	η/%
	40-60	9.243	0.382	95.87
	20-40	17.839	0.884	95.04

[0074] 可以看出,在高温条件下交联,与石英砂混合后,将石英砂固结在一起,并且凝胶堵漏剂本身填充石英砂裂缝,从而提高了凝胶堵漏剂的封堵效率。

[0075] 试验例5:产品抗盐性能测试

[0076] 为了研究矿化度对凝胶性能的影响,模拟地层水的盐组分为:25%KCl+60%NaCl+6%MgCl₂+9%CaCl₂,改变盐的加入量配制不同矿化度凝胶,测定凝胶性能。

[0077] 分别配制0mg/L、1000mg/L、5000mg/L、10000mg/L、15000mg/L、20000mg/L矿化度的凝胶溶液,测试其黏度后进行高温交联,最后测定其粘弹性能。

[0078] (1)矿化度对初始黏度的影响

[0079] 取5份50mL的实施例5制备的凝胶溶液(交联前),各加入0mg、50mg、250mg、500mg、

750mg、1000mg的模拟地层水的盐,分别配制为0mg/L、1000mg/L、5000mg/L、10000mg/L、15000mg/L、20000mg/L矿化度的凝胶溶液,进行黏度测试,实验条件设定为:温度30℃,剪切速率 170s^{-1} ,测试时间20min,测试完成后取黏度平均值绘制黏度变化,如表7。

[0080] 表7矿化度对初始黏度影响

[0081]	矿化度/ $\times 10^4\text{mg/L}$	0	0.1	1	1.5	2
	交联前黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	40.5	40	38.8	36	23.1

[0082] (2) 矿化度对交联时间的影响

[0083] 实施例5制备凝胶堵漏剂时,设定高温高压稠化仪反应釜温度为80℃,压力为60MPa,测试上述步骤(1)凝胶的成胶时间,不同矿化度条件下,交联时间变化规律如表8。

[0084] 表8矿化度对交联时间的影响

[0085]	矿化度/ $\times 10^4\text{mg/L}$	0	0.1	1	1.5	2
	交联时间/h	16	17.4	19.1	21	23.6

[0086] (3) 矿化度对凝胶强度的影响

[0087] 取上述步骤(2)中交联后的凝胶堵漏剂5g,进行黏弹性测试,固定温度条件为30℃,剪切应力为10Pa,扫描频率为1Hz,测试时间10min,测试完成后取黏弹性平均值绘制随矿化度变化如表9。

[0088] 表9矿化度对凝胶强度的影响

[0089]	矿化度/ $\times 10^4\text{mg/L}$	0	0.1	1	1.5	2
	交联后强度 G' /Pa	361.2	347.3	312.5	198.8	187.6

[0090] 可以看出,随着矿化度的升高,凝胶溶液黏度下降,矿化度达到15000mg/L时,黏度为45.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,黏度下降程度不大,随着矿化度的升高,交联时间呈上升趋势,矿化度升高到15000mg/L后,交联时间达到21h,上升趋势减缓。随着矿化度的上升,凝胶强度呈下降趋势,当矿化度达到15000mg/L后,凝胶强度趋于平缓,粘弹性保持在190 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。

[0091] 试验例6:产品承压性能测试

[0092] 为了测试堵漏剂的承压能力,分别制备了不同缝宽的岩样,将岩样放入岩心封堵评价仪中,压力由0.5MPa增加到10Mpa,计算累积滤失量,判定不同缝宽条件下凝胶堵漏剂(实施例5样品)的承压能力。

[0093] 表10承压能力测试结果

压力/MPa	累积漏失量/mL						
	0.05mm	0.1mm	0.2mm	0.5mm	1mm	2mm	5mm
0.5	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0
1.5	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0.791
6	0	0	0	0	0.252	0.948	1.267
7	0	0	0.039	0.106	0.585	2.821	1.447
8	0	0	0.040	0.650	3.802	6.049	8.018
9	0	0	0.044	1.303	9.653	8.764	11.034
10	0	0.128	0.509	2.425			

[0094] 从表10中可以看出,凝胶堵漏剂封堵不同缝宽的裂缝时,承压能力不同,当缝宽低于0.1mm时,承压能力达到9MPa以上,当缝宽低于1mm时,承压能力在6~7MPa,当缝宽为5mm时,承压能力为4MPa。

[0095] 试验例7:产品现场应用

[0096] 为了测试所述凝胶堵漏剂的实际应用效果,将实施例5制备的凝胶堵漏剂在鄂尔多斯盆地天环坳陷的一口直探井KT-14X进行现场试验。钻井液具体性能见表11。

[0097] 表11钻井液性能

井深(m)	密度	粘度(s)	塑性粘度 (MPa·s)	屈服度 (pa)	切力 (pa)	失水 (mL)	泥饼 (mm)	pH 值
3043	1.11	60	21	9	3/10	5	0.5	9
3690	1.09	49	19	8	3/8	6	0.5	9
3162	1.08	40	17	7	2/6	7	0.5	9
3000	1.08	40	17	6	2/6	7	0.5	9
3690	1.09	38	15	6	2/6	8	0.5	9
3584	1.06	38	15	6	2/6	8	0.5	9
3260	1.06	35	14	5	2/6	8	0.5	9

[0098] 从表11中可以看出,在KT-14X井使用低分子量聚合物凝胶堵漏后,后期下钻过程中钻井液消耗正常,不再漏失,基本达到了堵漏目的。

[0099] 本发明以将流动性强的低分子量聚丙烯酰胺作为稠化剂,将稠化剂一定温度下与特定的交联剂和缓凝剂进行反应,得到了交联时间可控型堵漏剂,耐温达到150℃,在150℃

条件下交联时间可达到4h,流变性稳定;抗盐上限为15000mg/L;凝胶堵漏剂的封堵效率达到95%以上,缝宽为0.1mm以下时,承压能力达到9MPa以上,现场应用良好。

[0103] 实验例1

[0104] 1、改变实施例2中低分子量聚丙烯酰胺的制备过程中的单体浓度,浓度从8%到12%依次递增,其它实验条件与实施例2相同。将制得的聚合物作为实施例5中的稠化剂,其他实验条件与实施例5相同。

[0105] 取出交联后的凝胶堵漏剂5mL,使用HAKKE MARS III流变仪进行黏弹性测试,设置实验条件为温度30℃,固定扫描频率1Hz,应力为10Pa。取黏弹性测试结果平均值,单体浓度的变化对凝胶强度的变化见表12。

[0106] 表12单体浓度优选实验结果

[0107]	单体浓度/%	8	9	10	11	12
	交联后强度 G' /Pa	112.26	113.68	50.44	56.17	61.01

[0108] 可以看出,随着单体浓度增加,凝胶的弹性模量先保持稳定,达到113Pa,后急剧下降至50Pa,单体浓度在9%wt时凝胶强度达到最大。

[0109] 2、改变实施例2低分子量聚丙烯酰胺的制备过程中的引发剂的加入量,加入量从反应单体总重量的3%到5%依次递增,其它实验条件与实施例2相同。将制得的聚合物作为实施例5中的稠化剂,其他实验条件与实施例5相同。

[0110] 取出交联后的凝胶堵漏剂5mL,使用HAKKE MARS III流变仪进行黏弹性测试,设置实验条件为温度30℃,固定扫描频率1Hz,应力为10Pa。取黏弹性测试结果平均值,引发剂浓度的变化对凝胶强度的变化见表13。

[0111] 表13引发剂浓度优选实验结果

[0112]	引发剂浓度/%	3	3.5	4	4.5	5
	交联后强度 G' /Pa	149.61	243.20	234.86	214.52	188.37

[0113] 可以看出,随着引发剂浓度的增加,与凝胶的弹性模量呈先增加后减小的关系,在引发剂加入量达到反应单体总重量的3.5%时,凝胶的强度达到最大,为243Pa。

[0114] 3、改变实施例2低分子量聚丙烯酰胺的制备过程中的合成温度,温度从50℃到70℃依次递增,其它实验条件与实施例2相同。将制得的聚合物作为实施例5中的稠化剂,其他实验条件与实施例5相同。

[0115] 取出交联后的凝胶堵漏剂5mL,使用HAKKE MARS III流变仪进行黏弹性测试,设置实验条件为温度30℃,固定扫描频率1Hz,应力为10Pa。取黏弹性测试结果平均值,合成温度的变化对凝胶强度的变化见表14。

[0116] 表14合成温度优选实验结果

[0117]	合成温度/℃	50	55	60	65	70
	交联后强度 G' /Pa	23.51	38.69	247.35	266.42	403

[0118] 可以看出,随着实验温度的增加,凝胶的弹性模量先增加后减小,在合成温度达到70℃时,凝胶的强度达到最大,为403Pa。

[0119] 实验例2

[0120] 1、改变实施例5的低分子量聚丙烯酰胺的浓度,浓度为4%-8%均匀递增,其它实

验条件与实施例5相同。

[0121] 凝胶溶液经过高温交联成为高强度凝胶后,使用HAAKE流变仪测试其弹性模量,实验温度为30℃,实验应力为10Pa,实验频率为1Hz。取黏弹性测试结果平均值,实验结果如表15所示。

[0122] 表15聚合物浓度优选实验结果

[0123]	聚合物浓度/%	4	5	6	7	8
	交联后强度G' /Pa	27.26	63.58	241.54	324.56	344.99

[0124] 可以看出,随着低分子量聚丙烯酰胺浓度的增加,凝胶的弹性模量呈上升趋势。但是在低分子量聚丙烯酰胺浓度达到6%时,凝胶的弹性模量增长减缓。

[0125] 2、改变实施例5的交联剂-碱性醋酸铬的浓度,交联剂浓度分别为0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1%、1.5%、2%,其它实验条件与实施例5相同。

[0126] 使用HAAKE流变仪测试其弹性模量,实验温度为30℃,实验应力为10Pa,实验频率为1Hz。取黏弹性测试结果平均值,实验结果如表16所示。

[0127] 表16交联剂浓度优选实验结果

[0128]	交联剂浓度/%	0.1	0.3	0.5	0.8	1	1.5	2
[0129]	交联后强度 G'/Pa	0.00	57.59	192.01	280.37	415.96	425.84	432.53

[0130] 可以看出,当交联剂浓度为0.1%时,聚合物未成胶,当交联剂浓度达到1%后,凝胶强度增长缓慢。

[0131] 3、改变实施例5的缓凝剂-乳酸钠的浓度,缓凝剂的浓度分别为4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%,其它实验条件与实施例5相同。

[0132] 分别将配置好的溶液放入高温高压稠化仪中进行稠化实验,设置实验条件温度150℃,实验压力60MPa,观察凝胶的交联时间变化,结果如表17所示。

[0133] 表17缓凝剂浓度优选实验结果

[0134]	缓凝剂浓度/%	4	5	6	7	8	9	10
	交联时间/min	69	72	88	130	210	228	240

[0135] 可以看出,当缓凝剂浓度较低时,凝胶的稠化时间基本不变,当浓度达到6%时,缓凝时间快速增加,直到浓度为8%时,趋势逐渐减缓,后期再次增加缓凝剂浓度时,交联时间变化率降低。总体来看,150℃条件下,凝胶的交联时间可以通过控制缓凝剂的浓度来调节,时间变化可控,且在1h-4h之间可控。本发明的稠化剂由过氧化氢引发制备的低分子量聚丙烯酰胺浓度,交联剂浓度,缓凝剂浓度,是决定产品性能以及交联可控时间的关键,因此,本发明的凝胶溶液常温时具有低黏度(现场施工易从地面泵送至地下地层)特性,并且凝胶溶液的流变性受温度以及剪切速率影响较小。延迟交联时间可达4小时。

[0136] 综上所述,本发明利用过氧化氢制备的低分子量聚丙烯酰胺所配制的交联时间可控型堵漏剂在交联前具有良好的可流动性,其更加有利于现场施工过程中的泵送,且利用过氧化氢制备的低分子质量的聚丙烯酰胺所配制的堵漏剂具有更高的高温交联后强度;将流动性强的低分子量聚丙烯酰胺作为稠化剂,将稠化剂一定温度下与特定的交联剂和缓凝剂进行反应,得到了交联时间可控型堵漏剂,耐温达到150℃,在150℃条件下通过调节缓凝

剂浓度控制交联时间,最长可达到4h,流变性稳定;抗盐上限为15000mg/L;凝胶堵漏剂的封堵效率达到95%以上;且所述堵漏剂在成胶前黏度较低,在井筒中的流动性良好,由地面配置后,经管线运输,运送到地下达到稠化条件时,凝胶溶液迅速固化,可以有效解决聚合物交联的时间不易控制的问题。

[0137] 以上所述,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已通过上述实施例揭示,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容作出些变动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

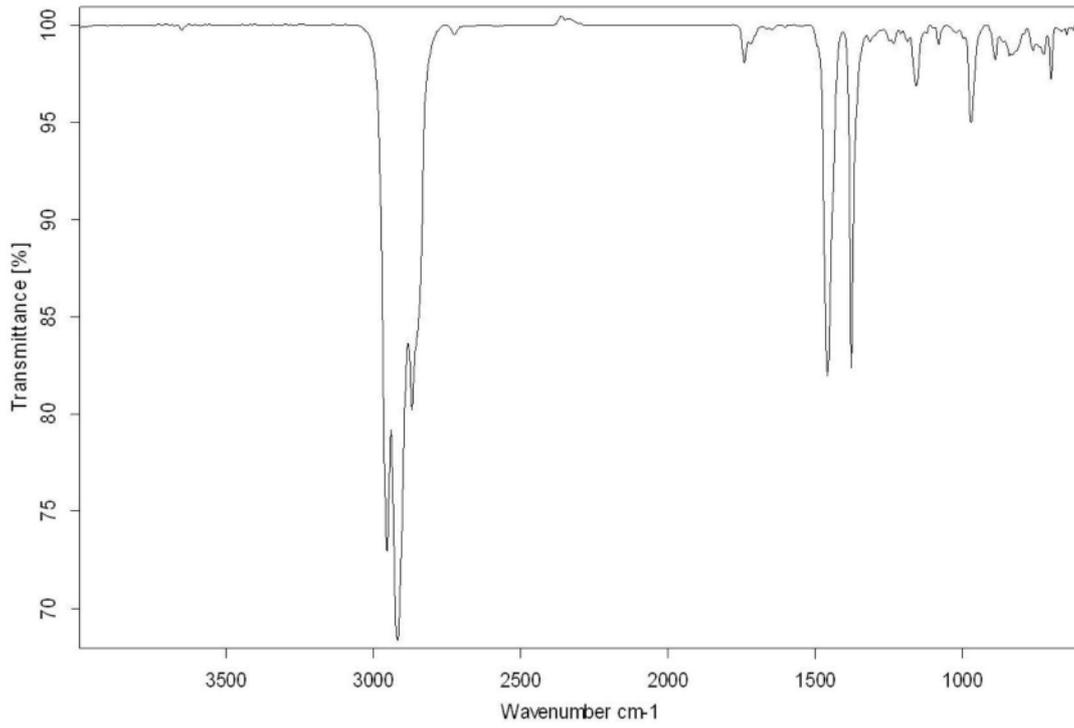


图1



图2