



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105419772 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201510999126.9

(22)申请日 2015.12.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105419772 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司江汉
油田分公司石油工程技术研究院

地址 430035 湖北省武汉市古田二路南泥
湾大道37号汇丰企业总部第5栋B座

(72)发明人 黄亚杰 徐毓珠 汪晋 韩玲
饶翔 李保林 朱志芳 李少明
张诚东

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 胡建平 张秋燕

(51)Int.Cl.

C09K 8/68(2006.01)

E21B 43/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 1931736 A,2007.03.21,

WO 2014179682 A1,2014.11.06,

CN 103043831 A,2013.04.17,

CN 102977237 A,2013.03.20,

CN 102627378 A,2012.08.08,

王莹.聚合物在油田污水中降粘降解机理研究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I
辑》.2012,(第02期),

雒维国等.采油污水中聚丙烯酰胺的化学
降解特性研究.《环境污染治理技术与设备》
.2004,第5卷(第12期),

审查员 勇雪

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂

(57)摘要

本发明涉及一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂2.2-30%,粘度调节剂0.1-0.5%,表面活性剂0.1-0.5%,缓蚀剂0.5-2%,清洗剂0.1-1%,余量为水,各组分之和为100%。本发明所提供的降粘剂能够实现快速降粘聚丙烯酰胺类聚合物,对聚丙烯酰胺聚合物压裂液进行降粘,降粘后的液体粘度趋于水,易于返排。

1. 一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,其特征在于按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂2.2-30%,粘度调节剂0.1-0.5%,表面活性剂0.1-0.5%,缓蚀剂0.5-2%,清洗剂0.1-1%,余量为水,各组分之和为100%;

所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:30-50%KCl,30-50%NaCl,3-20%MgCl₂和3-20%CaCl₂;所述清洗剂为氯化铁或者氯化亚铁中的一种或两种;所述粘度调节剂为柠檬酸,所述表面活性剂为氟碳表面活性剂。

2. 根据权利要求1所述的一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,其特征在于所述缓蚀剂为有机磷酸盐类缓蚀剂。

3. 权利要求1所述的一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 按质量分数计称取如下成分:矿化度调节剂2.2-30%,粘度调节剂0.1-0.5%,表面活性剂0.1-0.5%,缓蚀剂0.5-2%,清洗剂0.1-1%,余量为水,各组分之和为100%;

(2) 按步骤(1)所述配比,向水中加入矿化度调节剂,搅拌充分溶解,然后加入表面活性剂和粘度调节剂搅拌均匀后,再加入清洗剂和缓蚀剂,搅拌至完全溶解,即得到聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

4. 权利要求1所述的聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的应用方法,其特征在于向含有聚丙烯酰胺类聚合物的溶液中加入所述降粘剂,降粘剂的加入量为所述溶液质量的0.1wt%-0.5wt%,常温下反应30-120s后,所述溶液的粘度降为1.1-1.5mPa·s。

一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂

技术领域

[0001] 本发明属于油气田勘探开发领域,具体涉及一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

背景技术

[0002] 世界常规天然气资源量为436万亿立方米,而页岩气则高达456万亿方(据EIA),是未来清洁能源的重要发展方向之一。中国页岩气储量极为丰富,主要分布在四川盆地、鄂尔多斯盆地、渤海湾盆地、松辽盆地、塔里木盆地以及准噶尔盆地等地区,国内相关单位评估技术可采资源量超过10万亿立方米。而根据EIA评估,在世界各主要页岩气资源分布国中,中国以36.1万亿立方米的可采资源量位居世界第一。目前国内页岩气开采,常采用水平井大规模“减阻水+胶液”分段加砂压裂技术,而聚丙烯酰胺类聚合物及衍生物在压裂过程中会附着在井筒管柱及地层中,堵塞井筒或者地层,影响施工进度和单井产量。

[0003] 而且,对于聚丙烯酰胺类聚合物及衍生物压裂液而言,在后续处理工艺中通常采用过硫酸铵作为破胶体系来降粘聚合物,过硫酸铵破胶体系存在以下几方面的不足之处:(1)过硫酸铵破胶时间长。70℃时过硫酸铵的半衰期为8h;50℃时过硫酸铵的半衰期为152h,分解太慢;在低于50℃温度下,过硫酸铵破胶能力迅速下降,不能作为水基压裂液的破胶剂。(2)破胶不彻底。压裂施工过程中,在保证顺利携砂的前提下,优化破胶剂浓度,快速彻底破胶,但是压裂液在泵送和裂缝闭合时,由于液体滤失,聚合物浓度会增加5-7倍,聚合物的浓缩给破胶带来较大的困难。

[0004] 中国专利CN101104844B公开了一种具有聚丙烯酰胺降粘功能的硫酸盐还原细菌及其应用,采用硫酸盐还原菌对聚丙烯酰胺进行降粘,但是硫酸盐还原菌是一种厌氧菌,而且需要适宜的生长繁殖环境,关键是高浓度的硫酸盐还原菌对高浓度聚合物降粘有限。中国专利CN103043830A公开了一种酸性活化剂下二氧化氯对聚丙烯酰胺降粘的方法,环境pH为4-12,然后利用盐酸或者磷酸引发二氧化氯分解产生自由基,生产产生过氧化物降粘聚丙烯酰胺,但是活化过程中要加入盐酸等强酸,会对生产管柱造成不同程度的腐蚀;而且,通过二氧化氯释放自由基进行降粘,与温度油有关降粘时间长。

[0005] 另外,“油田污水中聚丙烯酰胺降粘机理研究”,石油化工应用;“聚丙烯酰胺的化学降粘研究”,大庆石油学院学报;“聚丙烯酰胺的化学降粘研究”,油气田环境保护,分别介绍聚丙烯酰胺降粘的不同方法,目前油田上常用的是氧化降粘,文献中利用加入还原性物质与强氧化剂发生氧化还原反应,释放产生自由基降粘聚丙烯酰胺,但这些方法都与温度有关,而且降粘速度较慢。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术存在的不足而提供一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,具有使用浓度低、常温下降粘速度快、降粘后液体粘度趋于水、易返排的特点。

[0007] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0008] 一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂2.2-30%,粘度调节剂0.1-0.5%,表面活性剂0.1-0.5%,缓蚀剂0.5-2%,清洗剂0.1-1%,余量为水,各组分之和为100%。

[0009] 按上述方案,所述聚丙烯酰胺类聚合物为聚丙烯酰胺聚合物及其衍生物。

[0010] 按上述方案,所述矿化度调节剂选自氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙等中的一种或几种按任意比例的混合物。优选地,所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:5-50%KCl,5-50%NaCl,0.5-25%MgCl₂和0.5-25%CaCl₂。更优选地,所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:30-50%KCl,30-50%NaCl,3-20%MgCl₂和3-20%CaCl₂。

[0011] 按上述方案,所述粘度调节剂选自柠檬酸。

[0012] 按上述方案,所述表面活性剂为氟碳类表面活性剂。

[0013] 按上述方案,所述缓蚀剂为有机磷酸盐类缓蚀剂。

[0014] 按上述方案,所述清洗剂为氯化铁、氯化亚铁。

[0015] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的制备方法,包括如下步骤:

[0016] (1)按质量分数计称取如下成分:矿化度调节剂1.2-30%,粘度调节剂0.1-0.5%,表面活性剂0.1-0.5%,缓蚀剂0.5-2%,清洗剂0.1-1%,余量为水,各组分之和为100%;

[0017] (2)按步骤(1)所述配比,向水中加入矿化度调节剂,搅拌充分溶解,然后加入表面活性剂和粘度调节剂搅拌均匀后,再加入清洗剂和缓蚀剂,搅拌至完全溶解,即得到聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

[0018] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的应用方法为:向含有聚丙烯酰胺类聚合物的溶液中加入该降粘剂,降粘剂加入量为该含有聚丙烯酰胺类聚合物的溶液质量的0.1wt%-0.5wt%,常温下反应30-120s,该聚合物溶液粘度降为1.1-1.5mPa·s。

[0019] 应用方法中,所述的含有聚丙烯酰胺聚合物的溶液通常为压裂液,聚丙烯酰胺聚合物质量浓度通常低于1%;而降粘剂的量可以根据浓度、成本和时间酌情调整。

[0020] 本发明的原理是:减阻水和胶液的主要成份是聚丙烯酰胺及其衍生物,该类物质亲水性极强,易溶于水,能与水形成氢键,水化后,分子链发生电性作用,使分子链得到极大的伸展,从而获得较大的水动力学体积,起到增粘的作用,但是,该分子链为柔性链,在矿化度调节剂形成的盐溶液中,分子链会发生卷曲,从而降低粘度;而粘度调节剂中的羧酸根离子之间的电斥力,使聚合物分子线团蜷缩,表观尺寸减小,在水中舒展程度降低可以有效降低聚合物溶液的黏度,增加流动性;而清洗剂使聚丙烯酰胺类聚合物在水溶液中表现出明显的黏度损失,降粘十分严重,在很短时间内即可损失大部分的黏度,完全失去使用性能。另外,本发明还添加了腐蚀剂和表面活性剂,能够起到快速返排和保护井筒管柱的作用。

[0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0022] 第一,本发明所提供的降粘剂能够实现快速降粘聚丙烯酰胺类聚合物,对高浓度聚丙烯酰胺聚合物压裂液进行降粘,降粘后的液体粘度趋于水,易于返排。

[0023] 第二,本发明使用条件广泛,加量少,使用浓度低,配液简单易行,常温下短时间能够实现快速降粘,无特殊要求,施工过程中不会对管柱等装置造成伤害。

[0024] 第三,本发明所述的降粘剂通过自身带有电荷和分子结构,就能使聚合物分子絮凝沉淀,使聚丙烯酰胺类聚合物在水溶液中表现出明显的黏度损失,不需要添加任何引发剂;而且,直接应用三价铁离子和其他金属离子协同作用对聚丙烯酰胺类聚合物分子结构

的影响,使聚丙烯酰胺类聚合物在水溶液中蜷缩降粘,特点是反应速度快,降粘时间短,此外三价铁离子性能稳定,在现场施工中易操作。

[0025] 第四,本发明所述降粘剂所含组分为常用药剂,价格低廉易购买,配制方法简单,便于现场操作。

[0026] 针对井筒中存在大量浓缩聚丙烯酰胺类聚合物导致的堵塞管道、影响施工进程的技术问题,本发明所提供的快速降粘剂能够实现快速降粘和返排,在页岩气高效开采过程具有广泛的应用前景。

附图说明

[0027] 图1为应用测试所采用的0.4wt%压裂液25℃的表观粘度。

[0028] 图2经实施例1所述降粘剂处理后,应用测试所采用的0.4wt%压裂液25℃的表观粘度。

[0029] 图3经实施例2所述降粘剂处理后,应用测试所采用的0.4wt%压裂液25℃的表观粘度。

[0030] 图4经实施例3所述降粘剂处理后,应用测试所采用的0.4wt%压裂液25℃的表观粘度。

具体实施方式

[0031] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅局限于下面的实施例。

[0032] 本发明所述降粘剂的性能测试,均应用于压裂液(该压裂液的具体配方为0.4%稠化剂(聚丙烯酰胺类聚合物)+0.15%增效剂+0.3%流变助剂+0.02%消泡剂+0.05%粘度调节剂、余量为水)进行试验,该压裂液pH值偏中性。当然,本发明适用于稠化剂是聚丙烯酰胺及其衍生物的压裂液,压裂液各组分浓度可以与本发明提供的配方不同。

[0033] 实施例1

[0034] 一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂2.2%,粘度调节剂柠檬酸0.5%,氟碳表面活性剂0.1%,有机磷酸盐类缓蚀剂KD-GH022%,清洗剂 FeCl_3 1%,余量为水,各组分之和为100%。其中,所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:45.5%KCl,45.5%NaCl,4.5%MgCl₂和4.5%CaCl₂。

[0035] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的制备方法,包括如下步骤:按上述配比,量取水倒入搅拌容器中,调节搅拌器转速至液体形成的漩涡可以见到搅拌器桨叶中轴顶端为止,向水中加入矿化度调节剂,充分搅拌直至完全溶解,再加入氟碳表面活性剂和柠檬酸,搅拌4-5min,最后加入 FeCl_3 和缓蚀剂,充分搅拌直至完全溶解,即得到聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

[0036] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的应用方法为:向浓度0.4wt%的聚丙烯酰胺类聚合物的压裂液中加入实施例1的降粘剂,降粘剂加入量为该压裂液质量的0.4wt%,充分搅拌,常温下反应53s测得压裂液粘度为1.09mPa·s。试验结果如图1和图2所示,加入降粘剂时该压裂液的表观粘度为86mPa·s,加入实例1降粘剂53s后,表观粘度将为1.09mPa·s。

[0037] 实施例2

[0038] 一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂30%,粘度调节剂柠檬酸0.1%,氟碳表面活性剂0.5%,有机磷酸盐类缓蚀剂KD-GH020.5%,清洗剂 FeCl_3 0.1%,余量为水,各组分之和为100%。其中,所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:33.3% KCl ,33.3% NaCl ,16.7% MgCl_2 和16.7% CaCl_2 。

[0039] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的制备方法,包括如下步骤:按上述配比,量取水倒入搅拌容器中,调节搅拌器转速至液体形成的漩涡可以见到搅拌器桨叶中轴顶端为止,向水中加入矿化度调节剂,充分搅拌直至完全溶解,再加入氟碳表面活性剂和柠檬酸,搅拌4-5min,最后加入 FeCl_3 和缓蚀剂,充分搅拌直至完全溶解,即得到聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

[0040] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的应用方法为:向浓度0.4wt%的聚丙烯酰胺类聚合物的压裂液中加入实施例2的降粘剂,降粘剂加入量为该压裂液质量的0.4%,充分搅拌,常温下反应117s测得压裂液粘度为 $1.21\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。试验结果如图1和图3所示,加入降粘剂时该压裂液的的表观粘度为 $86\text{mPa}\cdot\text{s}$,加入实例2降粘剂117s后,表观粘度将为 $1.21\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0041] 实施例3

[0042] 一种聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂,按质量分数计由如下成分组成:矿化度调节剂16%,粘度调节剂柠檬酸0.5%,氟碳表面活性剂0.2%,有机磷酸盐类缓蚀剂KD-GH021.5%,清洗剂 FeCl_3 0.4%,余量为水,各组分之和为100%。其中,所述矿化度调节剂按质量分数计由如下成分组成:31.3% KCl ,31.3% NaCl ,18.8% MgCl_2 和18.8% CaCl_2 。

[0043] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的制备方法,包括如下步骤:按上述配比,量取水倒入搅拌容器中,调节搅拌器转速至液体形成的漩涡可以见到搅拌器桨叶中轴顶端为止,向水中加入矿化度调节剂,充分搅拌直至完全溶解,再加入氟碳表面活性剂和柠檬酸,搅拌4-5min,最后加入 FeCl_3 和缓蚀剂,充分搅拌直至完全溶解,即得到聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂。

[0044] 上述聚丙烯酰胺类聚合物的降粘剂的应用方法为:向浓度0.4wt%的聚丙烯酰胺类聚合物的压裂液中加入实施例3的降粘剂,降粘剂加入量为该压裂液质量的0.4wt%,充分搅拌,常温下反应83s测得压裂液粘度为 $1.13\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。试验结果如图1和图4所示,加入降粘剂时该压裂液的表观粘度为 $86\text{mPa}\cdot\text{s}$,加入实例3降粘剂86s后,表观粘度将为 $1.13\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0045] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

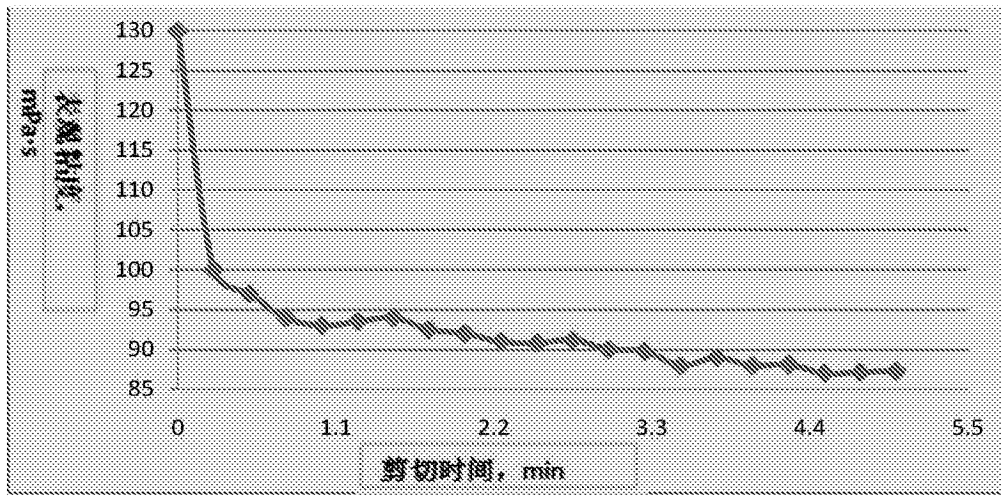


图1

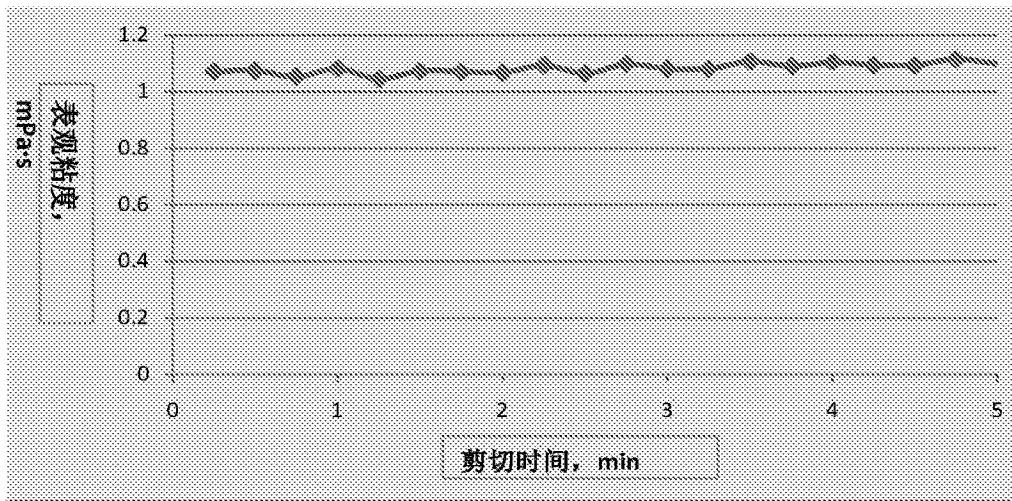


图2

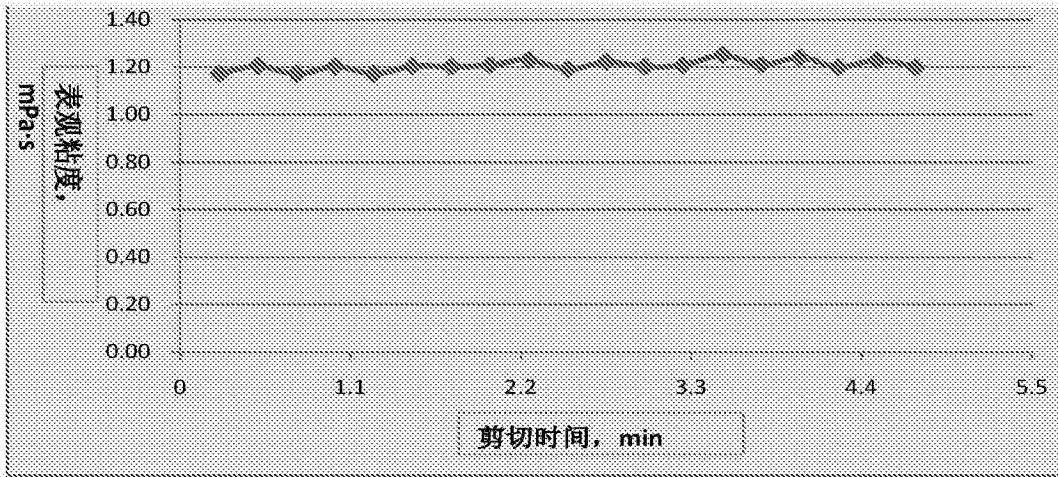


图3

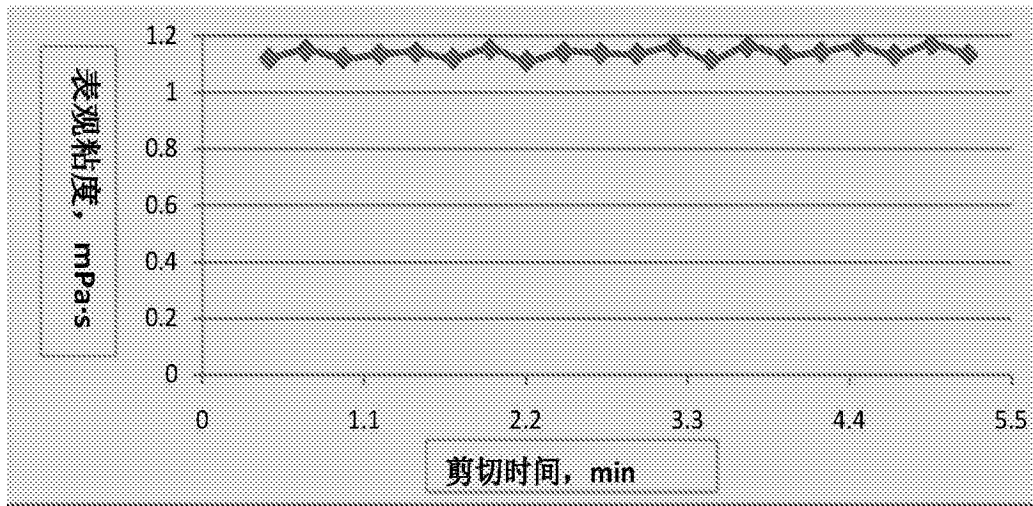


图4