



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735784 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910218008.4

(22) 申请日 2009.12.15

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 徐昆 刘畅 王丕新 谭颖
张文德 李文波

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C09K 8/467(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种高强度油井封堵胶体及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高强度油井封堵胶体及制备方法。高强度油井封堵胶体由纤维素衍生物与含乙烯基亲水性单体的接枝共聚物为成胶剂、金属交联剂、氧化破胶剂、氧化破胶促进剂、膨润土及水构成,各成分的配比为:成胶剂为油井封堵胶体质量的 0.5-2.5wt%,金属交联剂为油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt%,氧化破胶剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,氧化破胶促进剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,膨润土为油井封堵胶体质量的 1-10wt%,其余为水。本发明提供一种高强度油井封堵胶体,交联时间可控制在 0.5-360min,油井封堵胶体在 30-120℃下,2-240h 可破胶解粘,解粘后的粘度低于 20-80mpa.s。

1. 一种高强度油井封堵胶体,其特征在于,其由成胶剂、金属交联剂、氧化破胶剂、氧化破胶促进剂、膨润土及水构成;成胶剂为油井封堵胶体质量的 0.5-2.5wt%,金属交联剂为油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt%,氧化破胶剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,氧化破胶促进剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,膨润土为油井封堵胶体质量的 1-10wt%,其余为水;

所述的成胶剂为纤维素衍生物与含乙烯基亲水性单体的接枝共聚物;所述的含乙烯基亲水性单体是丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;所述的纤维素衍生物是羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素或羧甲基羟丙基纤维素;

所述的金属交联剂为醋酸铬、硫酸铬钾、二氯氧铬、四氯化钛、硫酸铬、硫酸亚钛、有机钛或有机铬;

所述的氧化破胶剂为叔丁基过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾;

所述的氧化破胶促进剂为四甲基乙二胺、亚硫酸氢钠或亚硫酸钠。

2. 如权利要求 1 所述的一种高强度油井封堵胶体的制备方法,其特征在于步骤和条件如下:

(1) 在反应容器中,将纤维素衍生物、含乙烯基亲水性单体和去离子水按质量比为 10 : 20-200 : 100-1000 的比例制成水溶液,调整体系 pH 为 6.5-7.0,充 N₂ 除去体系中的氧;加入单体质量的 0.02-1wt% 的引发剂过硫酸铵;在 40-60℃ 下反应 2-6h,所得产物经水稀释成质量浓度为 0.5-2.5wt% 的水溶液,得到制备高强度油井封堵剂的成胶剂基液;

(2) 将步骤 (1) 得到的油井封堵剂基液,加入油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt% 的交联剂、油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt% 的氧化破胶剂及油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt% 的氧化破胶促进剂,同时加入油井封堵胶体质量的 1-10wt% 膨润土,得到一种高强度油井封堵胶体。

一种高强度油井封堵胶体及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强度油井封堵胶体及制备方法。

背景技术

[0002] 在现代油田工业,油气采出或修井、完井作业中,常需采用封堵剂暂时封堵漏失地层、防止油气窜漏。待作业完成后又能自动水化或采用化学方法解堵,对地层伤害小。

[0003] 在已有技术中,“抗高温完井暂堵液”(CN1047686A),以乙醇为分散剂,田菁胶为原料,通过四氯化钛交联得到冻胶。但其冻胶耐温差,承压能力有限,且钛交联剂成本高、交联及破胶时间不易控制。另外,“液体胶塞封堵剂”(CN97118989.7)中,采用胍胶同重铬酸钾反应得到冻胶。该技术采用的原料胍胶成本高,且解堵水化液中胍胶含量较高,给后续施工带来不便。

[0004] 采用天然产物同水溶性聚合物接枝制备封堵剂成胶剂,通过选取适当的交联剂与破胶剂,可实现封堵胶体的可控交联与破胶。且封堵胶体强度高、粘弹性好、耐温性优异。关于这类高强度封堵胶体的专利还未见报道。

发明内容

[0005] 本发明提供一种高强度油井封堵胶体及其制备方法。

[0006] 本发明的高强度油井封堵胶体由成胶剂、金属交联剂、氧化破胶剂、氧化破胶促进剂、膨润土及水构成;成胶剂为油井封堵胶体质量的 0.5-2.5wt%,金属交联剂为油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt%,氧化破胶剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,氧化破胶促进剂为油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt%,膨润土为油井封堵胶体质量的 1-10wt%,其余为水;

[0007] 所述的成胶剂为纤维素衍生物与含乙烯基亲水性单体的接枝共聚物;所述的含乙烯基亲水性单体是丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸、N-乙烯基吡咯烷酮或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;所述的纤维素衍生物是羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素或羧甲基羟丙基纤维素;

[0008] 所述的金属交联剂为醋酸铬、硫酸铬钾、二氯氧铬、四氯化钛、硫酸铬、硫酸亚钛、有机钛或有机锆;

[0009] 所述的氧化破胶剂为叔丁基过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾;

[0010] 所述的氧化破胶促进剂为四甲基乙二胺、亚硫酸氢钠或亚硫酸钠。

[0011] 本发明提供一种高强度油井封堵胶体的制法的步骤和条件如下:

[0012] (1) 在反应容器中,将纤维素衍生物、含乙烯基亲水性单体和去离子水按质量比为 10 : 20-200 : 100-1000 的比例制成水溶液,调整体系 pH 为 6.5-7.0,充 N₂ 除去体系中的氧;加入单体质量的 0.02-1wt% 的引发剂过硫酸铵;在 40-60℃ 下反应 2-6h,所得产物经水稀释成质量浓度为 0.5-2.5wt% 的水溶液,得到制备高强度油井封堵剂的成胶剂基液;

[0013] (2) 将步骤 (1) 得到的油井封堵剂基液,加入油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt

的交联剂、油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt% 的氧化破胶剂及油井封堵胶体质量的 0.01-0.2wt% 的氧化破胶促进剂,同时加入油井封堵胶体质量的 1-10wt% 膨润土,得到一种高强度油井封堵胶体。

[0014] 有益效果:本发明提供一种高强度油井封堵胶体其油井封堵胶体可在 0.5-360min 内实现交联。油井封堵胶体在 30-120℃下,2-240h 可解粘,解粘后粘度低于 20-80mpa. s。

具体实施方式

[0015] 实施例 1

[0016] 在反应容器中,将羧甲基纤维素和丙烯酰胺单体按羧甲基纤维素:丙烯酰胺:水(质量比)=10:20-200:750 制成水溶液,调整体系 pH 为 7.0,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.5wt% (相对单体质量)的引发剂(1wt%过硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;反应产物稀释成质量浓度为 0.5-2.5wt%的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计,在 25℃下 170S⁻¹ 剪切速率下完成。结果列于表 1:

[0017] 表 1

[0018]

羧甲基纤维素: 丙烯酰胺 (质量比)	基液质量浓度 (wt%)	基液表观粘度 mpa.s
10: 20	2.5	112
10: 40	2.0	105
10: 100	1.5	75
10: 150	1.0	58
10: 200	0.5	26

[0019] 实施例 2

[0020] 在反应容器中,将 10g 羧甲基羟乙基纤维素、150gN,N-二甲基丙烯酰胺单体与 1000g 水制成水溶液,调整体系 pH 为 7.0,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.5wt% (相对单体质量)的引发剂(1wt%过硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;反应产物稀释成质量浓度为 2.0wt%的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计,在 25℃下 170S⁻¹ 剪切速率下完成,其表观粘度为 135mpa. s。

[0021] 实施例 3

[0022] 在反应容器中,将 10g 羧甲基羟丙基纤维素、50g2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体与 100g 水制成水溶液,调整体系 pH 为 7.0,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.5wt% (相对单体质量)的引发剂(1wt%过硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;反应产物稀释成质量浓度为 2.0wt%的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计,在 25℃下 170S⁻¹ 剪切速率下完成,其表观粘度为 106mpa. s。

[0023] 实施例 4

[0024] 在反应容器中,将 10g 羧甲基纤维素、150g 丙烯酸单体与 1000g 水制成水溶液,调整体系 pH 为 7.0,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.5wt% (相对单体质量)的引发剂(1wt%过

硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;反应产物稀释成质量浓度为 0.5-2.5wt%的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计,在 25℃下 170S⁻¹ 剪切速率下完成,其表观粘度为 121mpa. s。

[0025] 实施例 5

[0026] 在反应容器中,将 10g 羧甲基纤维素、150g N- 乙烯基吡咯烷酮单体与 1000g 水制成水溶液,调整体系 pH 为 7.0,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.5wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt% 过硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;反应产物稀释成质量浓度为 2.0wt% 的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计,在 25℃下 170S⁻¹ 剪切速率下完成,其表观粘度为 118mpa. s。

[0027] 实施例 6

[0028] 在反应容器中,将 10g 羧甲基纤维素和 40g 丙烯酸单体加入到 300g 水中制成水溶液,调整体系 pH 为 6.5,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 0.02wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt% 过硫酸铵溶液),在 60℃下反应 2h;所得产物经水稀释成质量浓度为 2.0wt% 的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。

[0029] 在油井封堵剂基液中加入油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt% 的交联剂 (1wt% 醋酸铬溶液)、油井封堵胶体质量的 0.01wt% 的氧化破胶剂 (1wt% 过硫酸铵水溶液) 及油井封堵胶体质量的 0.02wt% 的氧化破胶促进剂 (1wt% 亚硫酸氢钠水溶液),同时加入油井封堵胶体质量的 5wt% 膨润土,得到一种高强度油井封堵胶体。

[0030] 固定 170S⁻¹ 剪切速率,测量油井封堵剂基液表观粘度;在体系交联成凝胶的过程中,固定 1.5S⁻¹ 剪切速率,每间隔 10min 测量凝胶的粘度,确定凝胶粘度所能达到的最大值及达到最大值所需时间;粘度测量采用 Haake R600 流变仪完成。

[0031] 表 2

[0032]

交联剂用量 (相对于封堵剂质量 wt%)	交联凝胶粘度最大值 mpa.s	交联凝胶粘度达到最大值所需 时间 min
0.02	65000	185
0.05	76000	261
0.1	58000	383
0.5	43000	241

[0033] 实施例 7

[0034] 在反应容器中,将 10g 羧甲基羟乙基纤维素和 150g 丙烯酰胺单体加入到 800g 水中制成水溶液,调整体系 pH 为 6.5,充 N₂ 除去体系中的氧,加入 1.0wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt% 过硫酸铵溶液),在 50℃下反应 5h;所得产物经水稀释成质量浓度为 1.2wt% 的水溶液,可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。

[0035] 在油井封堵剂基液中加入油井封堵胶体质量的 0.02-0.5wt% 的交联剂 (1wt% 三氯化铁溶液)、油井封堵胶体质量的 0.03wt% 的氧化破胶剂 (1wt% 过硫酸铵水溶液) 及油井封堵胶体质量的 0.06wt% 的氧化破胶促进剂 (1wt% 亚硫酸氢钠水溶液),同时加入油井封堵胶体质量的 10wt% 膨润土,得到一种高强度油井封堵胶体。

[0036] 固定 $170S^{-1}$ 剪切速率, 测量油井封堵剂基液表观粘度; 在体系交联成凝胶的过程中, 固定 $1.5S^{-1}$ 剪切速率, 每间隔 10min 测量凝胶的粘度, 确定凝胶粘度所能达到的最大值及达到最大值所需时间; 粘度测量采用 Haake R600 流变仪完成。

[0037] 表 3

[0038]

交联剂用量 (相对于封堵剂质量 wt%)	交联凝胶粘度最大 值 mpa.s	交联凝胶粘度达到最大值所需 时间 min
0.02	95000	2.2
0.08	82000	1.5
0.1	68000	1.0
0.5	49000	0.2

[0039] 实施例 8

[0040] 在反应容器中, 将 10g 羧丙基纤维素和 100g 丙烯酰胺单体加入到 1000g 水中制成水溶液, 调整体系 pH 为 7.0, 充 N_2 除去体系中的氧, 加入 0.5wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt% 过硫酸铵溶液), 在 $40^{\circ}C$ 下反应 6h; 所得产物经水稀释成质量浓度为 2wt% 的水溶液, 可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。

[0041] 在油井封堵剂基液中加入油井封堵胶体质量的 0.05wt% 的交联剂 (1wt% 硫酸铁溶液)、油井封堵胶体质量的 0.01-0.1wt% 的氧化破胶剂 (1wt% 过硫酸铵水溶液) 及油井封堵胶体质量的 0.05wt% 的氧化破胶促进剂 (1wt% 亚硫酸氢钠水溶液), 同时加入油井封堵胶体质量的 2wt% 膨润土, 得到一种高强度油井封堵胶体。

[0042] 将交联后油井封堵胶体在 $30^{\circ}C$ 恒温, 固定 $1.5S^{-1}$ 剪切速率, 每间隔 2 小时测量凝胶粘度, 确定凝胶破胶所需的时间; 最后固定 $170S^{-1}$ 剪切速率, 测量破胶后残液的粘度。粘度测量采用 Haake R600 流变仪完成。

[0043] 表 4

	破胶剂用量 (相对于封堵剂质量 wt%)	交联凝胶破胶后残液粘度 mpa.s	破胶所需时间 h
[0044]	0.01	18	260
	0.04	25	85
	0.07	29	30
	0.1	41	15

[0045] 实施例 9

[0046] 在反应容器中, 将 10g 羧甲基纤维素和 50gN- 乙烯基吡咯烷酮单体加入到 500g 水中制成水溶液, 调整体系 pH 为 7.0, 充 N_2 除去体系中的氧, 加入 0.7wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt% 过硫酸铵溶液), 在 $60^{\circ}C$ 下反应 4h; 所得产物经水稀释成质量浓度为 2.5wt% 的水溶液, 可得到一种制备油井封堵剂的成胶剂基液。

[0047] 在油井封堵剂基液中加入油井封堵胶体质量的 0.04wt% 的交联剂 (1wt% 醋酸铬溶液)、油井封堵胶体质量的 0.01-0.1wt% 的氧化破胶剂 (0.1wt% 叔丁基过氧化氢溶液), 同时加入油井封堵胶体质量的 3wt% 膨润土, 得到一种高强度油井封堵胶体。

[0048] 将交联后油井封堵胶体在 120℃ 恒温, 固定 1.5S^{-1} 剪切速率, 每间隔 2h 测量凝胶粘度, 确定凝胶粘度开始下降及下降至最小值的时间; 最后固定 170S^{-1} 剪切速率, 测量破胶后残液的粘度。粘度测量采用 Haake R600 流变仪完成。

[0049] 表 5

[0050]

破胶剂用量 (相对于封堵剂质量 wt%)	凝胶破胶后残液粘度 mpa.s	破胶所需时间 h
0.01	78	130
0.04	52	56
0.07	48	28
0.1	36	9