

622.276.66

Изучение проблемы полной деструкции полисахаридного геля ГРП и разработка метода деструкции, направленного на разрушение комплекса сшитого геля

The Study of Problems Connecting With Fracturing Gel Destruction and Development of Chemical Methods, Aimed at the Cross-Linked Gel Destruction

Л.А. Магадова, Л.А. Чирина, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина

L. Magadova, L. Chirina

АННОТАЦИЯ

Для освоения скважины после проведения гидравлического разрыва пласта (ГРП) в состав сшитого полисахаридного геля вводится деструктор, способствующий вязкой жидкости разрыва контролируемо деградировать до жидкого флюида, который может быть отобран назад из трещины. Термическая деструкция ПС-геля перекисными деструкторами не приводит к снижению вязкости геля до вязкости воды, а при охлаждении состав снова набирает вязкость, что может вызвать проблемы не только с проводимостью трещины ГРП, но и с промысловой подготовкой нефти и воды. Таким образом, становится актуальным изучение проблемы полной деструкции полисахаридного геля ГРП и разработка метода деструкции, направленного на разрушение комплекса сшитого геля.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта, деструкция, полисахаридный гель, комплексная связь, ионы бора.

ABSTRACT

Thermal degradation of the polysaccharide gel by peroxide destructors does not reduce the viscosity of the gel to the water viscosity, and while cooling, the composition again gains the viscosity, which can cause problems not only with the conductivity of the fracture, but also with the commercial preparation of oil and water. Thus, it becomes important to study the problem of complete destruction of the fracturing polysaccharide gel and to develop a method of destruction aimed at the complex cross-linked gel destruction.

Keywords: fracturing, destruction, polysaccharide gel, complex bond, boron ions.



Одним из наиболее применимых методов повышения продуктивности добывающих скважин и увеличения приемистости нагнетательных скважин является гидравлический разрыв пласта (ГРП), в результате которого за счет приобщения к выработке слабодренлируемых зон и пропластков увеличивается конечная нефтеотдача пласта.

Большая часть работ по ГРП (примерно 90%) проводится с применением водного полисахаридного (ПС) геля.

При взаимодействии линейных систем полисахарида со сшивателем образуются комплексные связи между цепочками полимеров. Это взаимодействие создает сшитую систему, превращая жидкость с низкой вязкостью – линейный гель – в высоковязкий структурированный флюид.

Для освоения скважины в состав сшитого геля вводится деструктор, способствующий вязкой жидкости разрыва контролируемо деградировать до жидкого флюида, который может быть отобран назад из трещины.

Деструкторами полисахаридного геля являются перекисные соединения, такие как персульфаты аммония, калия и натрия, бихромат калия, перманганат калия и др.

Разрушение связей внутри полимерных цепей сшитого полисахаридного геля происходит в результате разрыва глюкозидных связей, пиранового кольца по кислородному мостику, пиранового кольца между первым и вторым углеродными атомами.

Для полной деструкции ПС-геля и образования уксусной, муравьиной, C_2 - C_6 -гидрокислот, существенно снижающих рН системы и приводящих к разрушению комплексных связей с ионами бора, необходимо значительно увеличить следующие параметры: температуру процесса деструкции, время

деструкции, количество деструктора. Из перечисленных параметров возможно увеличить время деструкции, что нежелательно, так как это приведет к дополнительным затратам на освоение скважины, или увеличить количество деструктора, что также нежелательно, так как это может привести к преждевременной потере вязкости ПС-геля.

Кроме того, термическая деструкция ПС-геля перекисными деструкторами не приводит к снижению вязкости геля до вязкости воды, а при охлаждении состав снова набирает вязкость, что может вызвать проблемы не только с проводимостью трещины ГРП, но и с промысловой подготовкой нефти и воды.

В данной статье представлены результаты исследований деструкции ПС-геля ГРП.

С использованием дистиллированной воды и воды с общей минерализацией 110 г/л приготавливались полисахаридные гели. Рецепт ПС-геля представлена ниже.

Рецептура 1

Гелеобразователь ГПГ-3 – 4,0 г
Боратный сшиватель БС-1 – 3,6 г (содержание ионов $[B^{3+}]$ в геле – 64 мг/л)
Биоцид «Биолан» – 0,06 г
ПАВ-регулятор деструкции – 2,0 г
Деструктор-ХВ – 1,0 г
Пресная вода – остальное

Деструкция ПС-геля осуществлялась в термощкафу при температуре 90 °С. После деструкции полученных гелей образовались вода и гелеобразный осадок. Количественное определение ионов бора $[B^{3+}]$ проводилось флуориметрическим методом. Результаты количественного анализа содержания ионов бора в воде после деструкции ПС-геля ГРП представлены в табл. 1.



Таблица 1 – Результаты количественного анализа содержания ионов бора [B³⁺] в воде после деструкции ПС-геля ГРП

Состав ПС-геля	Содержание ионов бора в воде после деструкции геля ГРП, мг/л	
	дистиллированная вода	минерализованная вода
Рецептура 1	5,5	20,2

Из данных табл. 1 следует, что после разрушения геля бор не полностью переходит в водный раствор, большая часть борат-ионов остается вовлеченной в коллоидные структуры разрушенного геля, продолжая сшивать гуаровые звенья. Повышение минерализации способствует более полной деструкции ПС-геля, наиболее вероятно, происходит связывание ионов бора [B³⁺] анионами присутствующих в воде солей с образованием комплексных соединений, при этом бор теряет свою активность как сшиватель. Необходимо разработать метод полной деструкции ПС-геля.

Поскольку сшивка в присутствии боратного сшивателя происходит в щелочной среде (pH 8–12), мы предположили, что разрушение полученных гелевых структур, и разрыв связей между полимером и бором будут происходить в кислой среде (рис. 1).

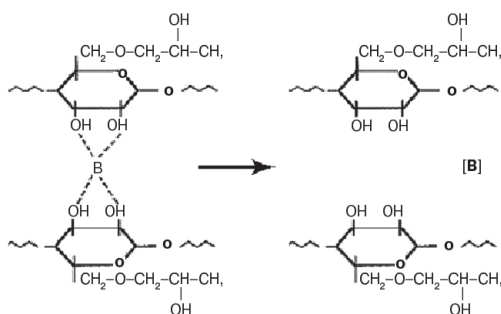


Рисунок 1 – Схема разрушения сшитых полимерных жидкостей на водной основе в кислой среде

Для полного разрушения коллоидных структур и перехода в водный раствор

ионов бора [B³⁺] было принято воздействовать на сшитый ПС-гель раствором 12%-й соляной кислоты. В этом случае для сшивки ПС-геля использовался суспензионный боратный сшиватель БС-2, содержащий большее количество бора, по сравнению с боратным сшивателем БС-1. Рецепт ПС-геля представлена ниже.

Рецептура 2

Гелеобразователь ГПГ-3 – 4,0 г
Боратный сшиватель БС-2 – 4,7 (содержание ионов [B ³⁺] в геле – 270 мг/л)
Биоцид «Биолан» – 0,06 г
ПАВ-регулятор деструкции – 2,0 г
Деструктор-ХВ – 1,0 г
Пресная вода – остальное

Деструкция ПС-геля осуществлялась в термощкафу при температуре 90 °С. После деструкции полученных гелей образовалась вода. Результаты количественного анализа бора в воде после деструкции гелей представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Содержание ионов бора [B³⁺] в воде до и после деструкции ПС-геля с применением 12%-й соляной кислоты

ПС-гель	Содержание ионов бора в воде, мг/л
ПС-гель по рецептуре 2 до деструкции	270,0
ПС-гель по рецептуре 2 после деструкции	42,5
ПС-гель по рецептуре 2 с добавкой 12%-й HCl – 0,5 г/л после деструкции	211,4

Из результатов эксперимента, которые представлены в табл. 2, очевидно, что при добавлении к деструктивному гелю раствора соляной кислоты количество бора в воде увеличивается в несколько раз. Полученные результаты анализа доказывают предположение о том, что при добавлении соляной кислоты происходит разрыв комплексных



связей между цепочками полимеров и бором. На основании этого можно предположить, что более полное разрушение геля ГРП будет происходить в результате последующей за процессом кислотной обработки. Однако необходимо учитывать, что кислоты разрушают проппант, что может оказать негативное влияние на проводимость полученной трещины, поэтому необходима разработка специальных «щадящих» кислотных составов для более полного разрушения сшитого полисахаридного геля.

На следующем этапе проводилось исследование разрушения ПС-геля при добавлении к нему деструктора кислотного типа – водно-спиртового раствора фосфола (рис. 2).

С использованием пресной воды приготавливались полисахаридные гели как без добавления, так и с добавлением водно-спиртового раствора фосфола.

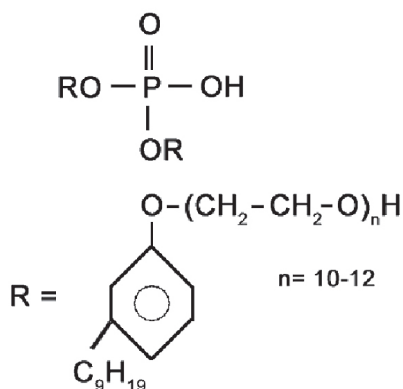


Рисунок 2 – Органический эфир ортофосфорной кислоты (фосфол)

Для сшивки полисахарида использовался боратный сшиватель БС-2, обеспечивающий содержание ионов бора $[\text{B}^{3+}]$ в составе геля 270 мг/л. Деструкция ПС геля осуществлялась в термошкафу при температуре 90 °С.

После деструкции полученных гелей образовались водный раствор разрушенного полисахарида и гелеобразный осадок. Так как при охлаждении водный раствор полисахарида снова начинал

сшиваться, фильтрация пробы раствора проводилась при температуре 80–90 °С. Результаты анализа на содержание ионов бора в воде после деструкции гелей представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Содержание ионов $[\text{B}^{3+}]$ в воде до и после деструкции ПС-геля с применением водно-спиртового раствора фосфола

ПС-гель	Содержание ионов бора в воде, мг/л
ПС-гель по рецептуре 2 до деструкции	270,0
ПС-гель по рецептуре 2 после деструкции	42,5
ПС-гель по рецептуре 2 с добавкой водно-спиртового раствора фосфола - 1 г/л после деструкции	187,4

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что при добавлении водно-спиртового раствора фосфола количество бора в воде также увеличивается в несколько раз. Однако гель, разрушившийся при термостатировании, снова сшивался после охлаждения, так как ионы бора не полностью переходят в водный раствор, большая часть остается вовлеченной в коллоидные структуры разрушенного геля, продолжая сшивать гуаровые звенья. Эффективная вязкость ПС-геля до деструкции составляла 825,2 мПа·с, после термостатирования при $T=90$ °С – 50,4 мПа·с, а после двухчасового охлаждения до $T=20$ °С – 530,2 мПа·с (рис. 3).

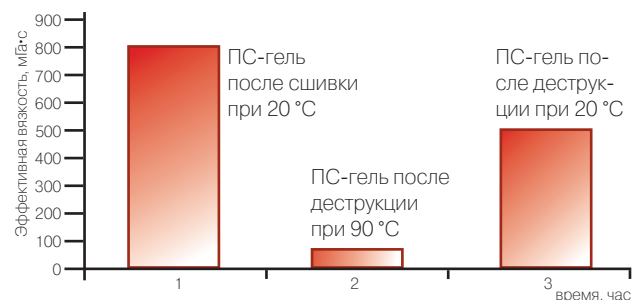


Рисунок 3 – Эффективная вязкость ПС-геля, приготовленного по рецептуре 2 с добавлением водно-спиртового раствора фосфола после сшивки боратным сшивателем БС-2, термической деструкции и последующего охлаждения



В качестве кислотных деструкторов также использовались лимонная и щавелевая кислоты. Данные по концентрациям кислотных деструкторов, а также значения pH до и после сшивки представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристика гелей, деструктируемых кислотными деструкторами

Кислотный деструктор	Концентрация, кг/м ³	pH после сшивки	pH после деструкции	Состояние геля после выдержки в термостате
Водно-спиртовой раствор фосфола	1,0	9,40	8,23	После выдержки при T=90 °C ПС-гель деструктирует, но при охлаждении снова сшивается
Лимонная кислота	3,5	9,71	8,68	
Щавелевая кислота	2,0	9,65	8,56	

Использование лимонной и щавелевой кислот в качестве кислотных деструкторов также способствует снижению pH ПС геля, но полной деструкции не происходит. Для использования лимонной и щавелевой кислот необходимы высокие концентрации в составе, что отрицательно влияет на качество ПС геля.

Учитывая влияние минеральных солей на деструкцию ПС гелей, а также предполагая возможность образования комплексных соединений ионов бора [B³⁺] с минеральными солями, было принято решение приготовить ПС гель с добавкой хлорида калия. Тем более что хлорид калия является полезной минеральной добавкой, часто используемой в рецептуре полисахаридных технологических жидкостей, как стабилизатор набухания глин.

После деструкции полученных гелей образовалась вода. Результаты анализа содержания ионов бора [B³⁺] в воде до и после деструкции гелей представлены в табл. 5.

Таблица 5 – Содержание ионов [B³⁺] в воде до и после деструкции ПС-геля с применением водно-спиртового раствора фосфола и хлорида калия

ПС-гель	Содержание ионов бора в воде, мг/л
ПС-гель по рецептуре 2 до деструкции	270,0
ПС-гель по рецептуре 2 после деструкции	42,5
ПС-гель по рецептуре 2 с добавкой водно-спиртового раствора фосфола - 1 г/л и хлорида калия - 10 г/л после деструкции	180,0

Из данных, представленных в табл. 5, видно, что после деструкции геля, приготовленного с добавлением хлорида калия и водно-спиртового раствора фосфола, количество бора в воде также значительно выше, чем после разрушения геля перекисным деструктором ХВ. Полученный гель после деструкции и охлаждения не восстанавливает вязкость, т.е. полностью деструктирует с разрушением комплексных связей. Наиболее вероятно, происходит связывание ионов бора [B³⁺] анионами присутствующей в воде соли с образованием комплексных соединений, при этом бор теряет свою активность как сшиватель. Эффективная вязкость ПС-геля до деструкции составила 580,0 мПа·с, после термостатирования при T=90 °C – 48,9 мПа·с, а после двухчасового охлаждения до T=20 °C – 51,1 мПа·с (рис. 4).

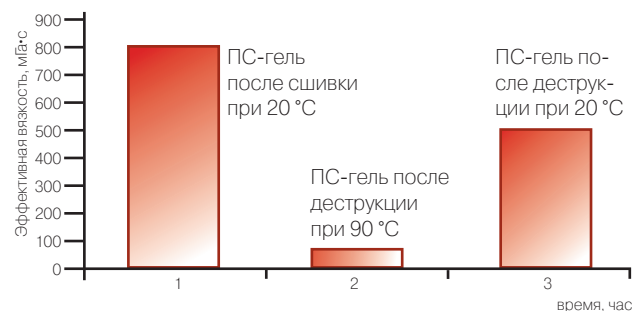


Рисунок 4 – Эффективная вязкость ПС-геля, приготовленного по рецептуре 2 с добавлением KCl и водно-спиртового раствора фосфола после сшивки боратным сшивателем БС-2, термической деструкции и последующего охлаждения



Таким образом, в результате проведенных научных исследований по деструкции ПС-геля ГРП можно сделать следующие выводы:

- 1) установлено, что для полного разрушения ПС-геля недостаточно использовать деструктор перекисного типа, необходимо дополнительное воздействие кислоты или деструктора кислотного типа;
- 2) установлено влияние на деструкцию ПС-геля минеральных солей, предположительно образующих с ионами $[B^{3+}]$ водорастворимые комплексные или хелатные соединения;
- 3) разработан состав кислотного деструктора на основе водно-спиртового раствора фосфола и хлорида калия, обеспечивающий полную деструкцию ПС-геля для ГРП. ■