文章编号：1000-4092（2019）02-225-05

助破胶胶囊型压裂屏蔽暂堵保护剂的制备与性能评价*

张汝生[1]，王增宝[2,3]，赵梦云[1]，刘长印[1]，孙志宇[1]，纪 圆[2]，赵修太[2]

（1. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院，北京 100083；2. 中国石油大学（华东）石油工程学院，山东 青岛 266580；3. 中国地质大学（北京）能源学院，北京 100083）

摘要：为降低压裂过程中压裂液滤失侵入储层、破胶后的固相残渣等给储层带来的伤害，基于屏蔽暂堵油气层保护理论，结合微胶囊破胶剂的特点，以有机酸为芯材、乙基纤维素为囊材、聚乙烯吡咯烷酮为致孔剂、聚乙烯醇为保护剂，采用液中干燥法制备了助破胶胶囊型压裂屏蔽暂堵保护剂TD-1，优选了制备工艺条件，评价了TD-1的性能。结果表明，在聚乙烯醇加量2.0%、乙基纤维素与聚乙烯吡咯烷酮加量4.0%、搅拌速率为500 r/min的条件下制得的TD-1主要粒径约为300 μm，包覆芯材有机酸的含量为34.1%，释放率为69.0%。TD-1有助于压裂液的破胶，可使压裂液破胶液黏度降低35.6%，固相残渣含量降低44.9%，并对压裂液黏度与破胶时间的影响较小。TD-1可在储层表面形成暂堵带，降低压裂液滤液、固相物质侵入储层造成伤害，提高渗透率恢复率11.32%，使岩心渗透率恢复率达82.47%，具有良好的屏蔽暂堵保护油气层的作用。图5表2参24

关键词：压裂液；微胶囊；屏蔽暂堵；破胶剂；储层保护

中图分类号：TE357 **文献标识码**：A **DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.007

0 前言

压裂作为一项重要的储层开发技术，在油田具有广泛的应用。压裂中常用的压裂液是以胍胶粉作为稠化剂的水基压裂液，具有高黏度、良好的抗盐与抗剪切性能等优点。压裂液中的水不溶物、破胶后的残渣以及与地层流体的不配伍性等都会给地层带来伤害，尤其是对低渗地层的伤害[1-3]。优化破胶剂减少固相残渣伤害、储层暂堵降低液相滤失伤害是胍胶压裂中常用的储层保护方法[4-5]。

油田压裂液破胶剂主要为氧化破胶剂和生物酶破胶剂。生物酶要求较低的pH值，高温、高pH值会使酶失去活性，使其应用受限[6]。氧化破胶剂有过硫酸钾、过硫酸铵等[7]。氧化破胶剂加量较低时，破胶不彻底；加量高时又易与压裂液反应迅速，使压裂液提前降解，影响压裂效果，甚至导致压裂施工失败。将破胶剂采用惰性囊衣包裹，制备成微胶囊破胶剂[8-11]，使破胶剂缓慢释放，可以解决压裂液快速破胶的问题，从而减少破胶剂对压裂液流变性能的影响。胶囊破胶剂通常包覆的是氧化破胶剂[12-13]。郭建春等[14]在研究压裂液破胶过程伤害微观机理时发现，氧化破胶剂对胍胶分子的降解效率和程度有限，低的pH值有利于胍胶分子的完全降解。因此，在合适过硫酸铵破胶剂浓度下，创造低

* **收稿日期**：2018-10-13；**修回日期**：2019-03-06。

基金项目：国家重大科技专项“致密碎屑岩储层伤害机理及储层保护与修复技术研究”（项目编号2016ZX05002-005-010）。

作者简介：张汝生（1970-），男，高级工程师，四川大学应用化学专业硕士（1995），从事压裂酸化技术研究工作，通讯地址：100083 北京市海淀区学院路31号中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院，电话：010-82312072，E-mail：zhangrsh.syky@sinopec.com。王增宝（1985-），男，本文通讯联系人，中国地质大学（北京）石油与天然气工程专业博士（2017-），从事提高采收率与采油化学方向的研究工作，通讯地址：266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学（华东）石油工程学院，E-mail：zbwang1985@163.com。

pH值环境,可以使压裂液破胶、降解更彻底。

利用暂堵剂在裂缝内形成有效暂堵,可以降低压裂液对地层滤失造成的伤害。油田压裂常用暂堵剂包括酸压类暂堵剂、自清洁类暂堵剂、交联破胶型的暂堵剂、吸水膨胀型的暂堵剂以及油溶颗粒暂堵剂等[15-16]。其中,基于屏蔽暂堵理论的保护油气层暂堵剂得到了广泛的认可与应用[17-19]。本文基于屏蔽暂堵油气层保护理论,结合微胶囊破胶剂的特点,制得有助于压裂液彻底破胶的胶囊型压裂屏蔽暂堵保护剂。保护剂为胶囊式颗粒,胶囊囊材具有一定柔性与弹性,可发生形变,在裂缝表面形成有效暂堵,减少压裂液中的滤液以及固相残渣向储层侵入,保护油气层;胶囊芯材为有机酸,可以缓慢释放,为压裂液体系创造低pH值环境,使压裂液充分破胶、降解。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙基纤维素,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;聚乙烯吡咯烷酮K-30(相对分子质量4.5×10^4～5.8×10^4)、有机酸A(碳数为6),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;聚乙烯醇,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;去离子水;配制胍胶压裂液的试剂取自华北油田杭锦旗区块压裂现场,压裂液配方为:0.4%羟丙基胍胶(HPG)+0.1%含氟表面活性剂+5%交联剂+0.08% $NaHCO_3$+2% KCl,破胶剂为0.02%过硫酸铵;华北油田杭锦旗区块某井的地层岩心;杭锦旗区块模拟地层水,矿化度14999.52 mg/L,离子组成(单位mg/L)为:Na^+ 3306.4、K^+ 991.9、Ca^{2+} 1360.0、Mg^{2+} 174.8、Cl^- 8679.1、HCO_3^- 442.9。

HH-600型恒温水浴锅,龙口市先科仪器公司;JJ-1电动搅拌器,江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂;SZX10奥林巴斯体视显微镜,奥林巴斯(中国)有限公司;SHB-B95型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;DV-III Brookfield黏度计,美国Brookfield公司;TU-1810型紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;自组装岩心流动实验设备。

1.2 实验方法

1.2.1 胶囊型屏蔽暂堵保护剂的制备

选用有机酸A作为芯材,采用液中干燥法制备暂堵剂[20-21]。配制聚乙烯醇水溶液作为保护剂;在冰水浴条件下配制聚乙烯吡咯烷酮(致孔剂)与乙基纤维素的二氯甲烷混合溶液,聚乙烯吡咯烷酮为乙基纤维素质量的8%;然后将有机酸粉末(粒径<150 μm)加入乙基纤维素与聚乙烯吡咯烷酮的二氯甲烷有机溶液中,在一定转速下恒速搅拌10 min,使之形成油包固相(S/O)均一悬浮液体系;接着在一定恒速搅拌条件下将悬浮液缓慢加入聚乙烯醇水溶液中,维持搅拌速度不变;最后升温至38℃使溶液中的二氯甲烷蒸发,得到固体颗粒;将球状固体颗粒抽滤洗涤烘干后即得屏蔽暂堵保护剂TD-1样品。

1.2.2 测试或表征方法

(1)粒径大小及分布的测定。根据石油天然气行业标准SY/T 6380—2008《压裂用破胶剂性能试验方法》,采用标准筛测定暂堵剂TD-1的粒径分布。

(2)有效含量及释放率的测定。有效含量:将3.0 g暂堵剂TD-1粉碎后溶于500 mL去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌,每隔1 h通过紫外分光光度计测定溶液中有机酸的浓度,直至有机酸浓度不再增加。释放率:将1.0 g暂堵剂溶于200 mL水中搅拌,每隔2 h测定溶液中有机酸的浓度,直至浓度不再变化,检测有机酸的释放率。

(3)残渣含量的测定。在60℃下,向100 mL胍胶压裂液中加入2.000 g暂堵剂TD-1,压裂液破胶后在3000 r/min的转速下离心30 min,倒出上清液,将离心管放入烘箱中,在105℃下烘干至恒重,得到破胶液的残渣含量。

(4)压裂液破胶液对岩心伤害率的测定。60℃下,添加破胶剂过硫酸铵与添加TD-1的压裂液经过12 h充分破胶。然后取两组渗透率接近的地层岩心,在相同实验条件下,分别测定两种压裂液破胶液对岩心的伤害率。主要步骤为:岩心抽真空饱和模拟地层水;正向水驱测岩心渗透率K_1;反向注入压裂液体系至12 MPa后,反向水测岩心渗透率K_2;长时间正向水驱,待压力稳定后,测解堵后岩心渗透率K_3;分别按$(K_1-K_3)/K_1\times100\%$和$K_3/K_1\times100\%$计算岩心伤害率η_1与渗透率恢复率η_2。

2 结果与讨论

2.1 胶囊型暂堵剂制备条件优选

保护剂溶液、搅拌速率[22-24]、囊材浓度均会影响胶囊型暂堵保护剂的分散性、粒径、产率等。

2.1.1　保护剂溶液浓度

保护剂溶液有利于乙基纤维素与有机酸形成的S/O悬浮液在水相溶液中分散形成稳定的乳滴。聚乙烯醇是良好的水溶性分散稳定剂，其浓度影响产物的粒径与分散性等。当聚乙烯醇加量较低（1.5%、1.8%）时，制得的微胶囊呈大块团状；当聚乙烯醇加量为2.0%时，微胶囊颗粒粒径分布较均匀，无粘连；当聚乙烯醇加量为2.2%和2.5%时，微胶囊颗粒粒径较大，粘连严重。这是由于当聚乙烯醇浓度太低时，乳液在其中分散形成的小乳滴不能稳定存在而最终形成大块的固体；当聚乙烯醇浓度太高时，乳液不能很好的分散到其中导致颗粒发生粘连。优选聚乙烯醇保护剂加量为2.0%。

2.1.2　囊材浓度

囊材乙基纤维素与聚乙烯吡咯烷酮的浓度会影响微胶囊的包覆率和形态。在聚乙烯吡咯烷酮为乙基纤维素质量8%的条件下，囊材浓度对微胶囊制备效果的影响如下：壁材（包括乙基纤维素与聚乙烯吡咯烷酮）质量分数为2%时，主要粒径约为200 μm，微胶囊包覆不均匀，有空壳；壁材质量分数为4%时，主要粒径约为300 μm，微胶囊粒径分布较均匀，无粘连现象；壁材质量分数为6%时，主要粒径约为300 μm，微胶囊粒径分布较均匀，存在粘连现象；壁材质量分数为8%时，微胶囊粘连严重。当囊材浓度较低时，制备的微胶囊包覆不均匀；随着囊材浓度增加，微胶囊粒径增大，逐渐出现粘连现象。乙基纤维素浓度越高，溶液黏度越大，从而影响之后形成的S/O乳液在保护剂溶液中的分散。根据实验结果，壁材适宜的质量分数为4.0%。

2.1.3　搅拌速率

搅拌速率在较大程度上影响形成的微胶囊粒径的大小。在囊材加量4.0%、聚乙烯醇保护剂加量2.0%和其他条件不变的情况下，以制备的体系充分搅拌分散均匀为原则，搅拌速率为300 r/min时的搅拌时间为4 h，微胶囊粒径较大，包覆不均匀，存在空壳（图1（a））；搅拌速率为500 r/min时的搅拌时间为3 h，微胶囊粒径较小，分布较均匀，无粘连现象（图1（b））；搅拌速率为700 r/min时的搅拌时间为3 h，单体微胶囊粒径减小，但存在粘连现象（图1（c））。搅拌速率较低（300 r/min）时，剪切力小，囊材液滴间的吸引力较高从而相互聚集[8]，制得的微胶囊粒径较大，而且由于搅拌时间长芯材流失增加，微胶囊有空壳现象。随着搅拌速率增加，制得的微胶囊粒径减小；但当搅拌速率为700 r/min时，由于搅拌速率过快，导致有机溶剂挥发加快使得乙基纤维素浓度过高而使微胶囊产生粘连。因此，适宜的搅拌速率为500 r/min，既能保证S/O乳液可以很好的分散到保护剂明胶溶液中，又能保证微胶囊的包覆率。根据优选的制备工艺参数，制备的暂堵剂TD-1固体样品在体式显微镜下观察呈实心圆球状，具有良好的分散性。

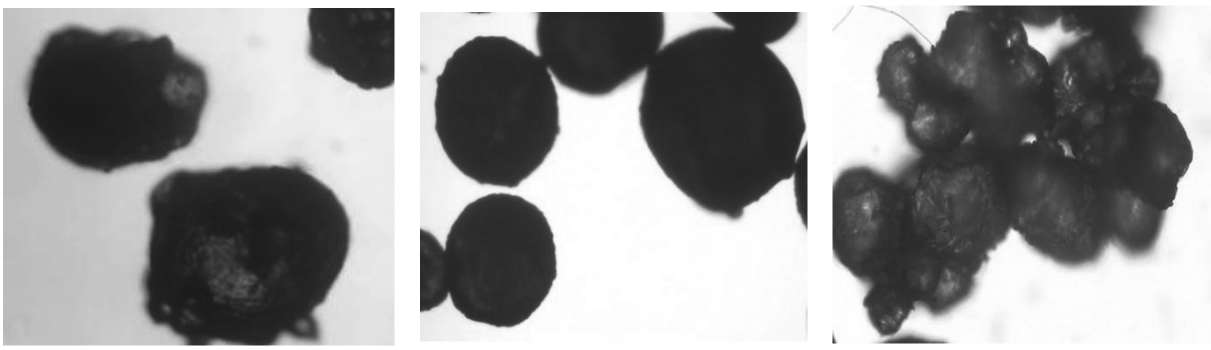
2.2　**暂堵剂TD-1的性能评价**

2.2.1　暂堵剂粒径分布

对制备的屏蔽暂堵保护剂TD-1进行筛分（以质量分数计），粒径小于0.25 mm（60目）的占16.40%、0.425～0.25 mm（40～60目）的占61.04%、大于0.425 mm（40目）的占22.56%。制备的屏蔽暂堵保护剂TD-1的粒径主要集中在300 μm左右。

2.2.2　暂堵剂有效含量及释放率

将3.0 g暂堵剂TD-1碾碎后溶于500 mL去离子水中，水溶液中有机酸溶解量随搅拌时间的变化如图2所示。随着溶解时间的延长，有机酸在水中



（a）300 r/min　　（b）500 r/min　　（c）700 r/min

图1　搅拌速率对制备的暂堵剂的影响（×64）

的溶解量逐步增加,最大溶解量为1.02 g,由此计算暂堵剂TD-1能有效包覆有机酸的有效含量为34.1%。

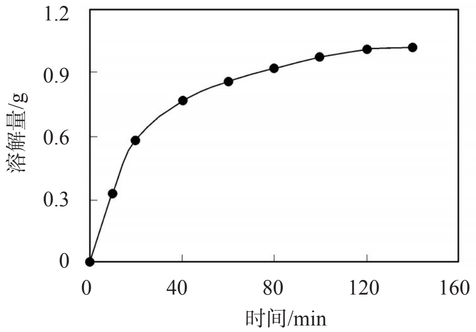


图2 有机酸溶解量随搅拌时间的变化

将暂堵剂溶于水中搅拌,每隔2 h测定溶液中的有机酸浓度,检测有机酸的释放率。由图3可见,TD-1中有机酸随时间的延长逐渐从微胶囊中释放出来,4 h时释放率接近40.0%,在10 h左右基本释放完全,TD-1的释放率为69.0%。

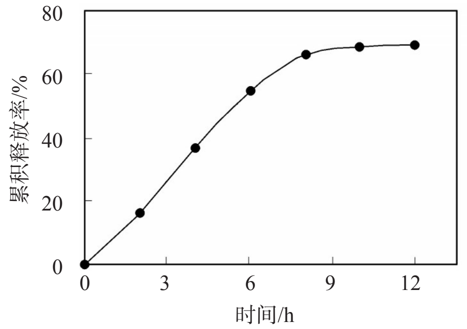


图3 TD-1中有机酸的释放率随搅拌时间的变化

2.2.3 破胶性能

暂堵剂TD-1对胍胶压裂液破胶性能的影响见表1。加入TD-1前后,压裂液初始黏度变化不大;加入TD-1后的压裂液破胶时间略微缩短,破胶液黏度和残渣含量也分别降至2.08 mPa·s和204 mg/L。由于暂堵剂TD-1中包覆着有机酸,随着时间的增加,有机酸通过暂堵剂上的小孔道缓慢释放到压裂液中,改变体系的pH值,导致压裂液内部的交联结构破坏,从而缩短了压裂液的破胶时间,降低了破胶液黏度和残渣含量。与未加TD-1的压裂液体系相比,加入TD-1的压裂液破胶液黏度下降35.6%,残渣含量降低44.9%。TD-1可以有效提高压裂液的破胶性能,而对压裂液黏度与破胶时间的影响较小。

表1 TD-1对压裂液破胶性能的影响

TD-1	初始黏度/(mPa·s)	破胶时间/min	破胶液黏度/(mPa·s)	残渣含量/(mg·L^{-1})
加入前	803	90	3.23	370
加入后	782	80	2.08	204

2.2.4 储层保护效果

由加入TD-1前后压裂液破胶液对岩心的伤害率(表2)可见,压裂液破胶液对岩心的伤害率为28.85%,渗透率恢复率为71.15%;加入TD-1后,压裂液破胶液对岩心的伤害率降低了11.32%,说明TD-1对岩心端面具有屏蔽暂堵保护的作用。加入TD-1的压裂液体系反向注入岩心后测得的渗透率(K_2)低,这是由于TD-1在压力作用下发生挤压形变,在岩心端面形成一层屏蔽暂堵带,有效阻止压裂液滤液、固相物质进入岩心,降低了压裂液对岩心的伤害,起到有效保护储层的作用。加入TD-1的渗透率恢复率达到82.47%,说明TD-1在岩心端面只是起到暂堵作用,并未侵入储层造成伤害。

表2 加入TD-1前后压裂液破胶液对岩心的伤害率

类型	岩心渗透率/(10^{-3} μm^2)			η_1/%	η_2/%
	K_1	K_2	K_3		
压裂液	44.65	0.86	31.77	28.85	71.15
压裂液+TD-1	41.30	0.39	34.06	17.53	82.47

3 结论

基于屏蔽暂堵油气层保护理论,结合微胶囊破胶剂的特点,采用液中干燥法制备了助破胶胶囊型压裂屏蔽暂堵保护剂TD-1。在保护剂聚乙烯醇加量2.0%、乙基纤维素与聚乙烯吡咯烷酮囊材加量4.0%、搅拌速率为500 r/min的条件下制得的TD-1主要粒径约为300 μm,包覆芯材有机酸的含量为34.1%,释放率为69.0%。TD-1有助于压裂液的破胶,可使压裂液破胶液黏度降低35.6%,固相残渣含量降低44.9%,并对压裂液黏度与破胶时间的影响较小。TD-1可在岩心表面形成暂堵带,降低压裂液滤液、固相物质侵入岩心造成伤害,岩心渗透率恢复率达82.47%,具有良好的屏蔽暂堵保护油气层的作用。

参考文献:

[1] 尹建,郭建春,曾凡辉. 低渗透薄互层压裂技术研究及应用[J]. 天然气与石油,2012,30(6):52-54.

[2] 王玉春，岳建平，高庆鸽，等. 绥靖油田油井压裂返排液处理技术研究[J]. 科学技术与工程，2011，11(13)：2920-2924.
[3] 丁云宏. 难动用储量开发压裂酸化技术[M]. 北京：石油工业出版社，2005：90-102.
[4] 卢拥军. 压裂液对储层的损害及其保护技术[J]. 钻井液与完井液，1995，12(5)：36-43.
[5] 刘鹏，徐刚，陈毅，等. 渤海低渗透储层水平井分段压裂实践与认识[J]. 天然气与石油，2018，36(4)：58-63.
[6] 马喜平，陈尚兵. 胍胶类交联压裂液及胶囊破胶剂的新进展[J]. 钻采工艺，1997，20(5)：63-67.
[7] 易绍金，佘跃惠. 石油与环境微生物技术[M]. 北京：中国地质大学出版社，2002：55-101.
[8] YANG Jiang，CUI Weixiang，LU Yongjun，et al. Instant gel formation of viscoelastic surfactant fracturing fluids by diluting through lamellar liquid crystal [J]. J Pet Sci Eng，2015，125 (1)：90-94.
[9] 陈挺，周勋，党伟，等. MCB系列微胶囊破胶剂的性能[J]. 钻井液与完井液，2016，33(4)：114-116.
[10] 杜宝中，任锰钢，宣雨. 微胶囊缓释破胶剂MEB-1的制备及性能[J]. 油田化学，2009，26(2)：142-144.
[11] CAVANAGH P，JOHNSON C，ROY-DELAGE S L，et al. Self-healing cement-novel technology to achieve leak-free wells [C]. //SPE Iadc Drilling Conference. Amsterdam，Netherlands，2007：1-3.
[12] 唐洪彪，王世彬，郭建春. pH值对羟丙基胍胶压裂液性能的影响[J]. 油田化学，2016，33(2)：220-223.
[13] 崔伟香，王春鹏. 压裂用胶囊破胶剂在高压液体中的释放研究[J]. 油田化学，2016，33(4)：619-622.
[14] 郭建春，何春明. 压裂液破胶过程伤害微观机理[J]. 石油学报，2012，33(6)：1018-1022.
[15] 马如然，刘音，常青. 油田压裂用暂堵剂技术[J]. 天然气与石油，2013，31(6)：79-82.
[16] 赵明伟，高志宾，戴彩丽，等. 油田转向压裂用暂堵剂研究进展[J]. 油田化学，2018，35(3)：538-544.
[17] 蒋官澄，毛蕴才，周宝义，等. 暂堵型保护油气层钻井液技术研究进展与发展趋势[J]. 钻井液与完井液，2018，35(2)：1-16.
[18] 吕军，许绍营，危常兵，等. 广谱屏蔽暂堵技术在大港油田的应用[J]. 钻采工艺，2004，27(5)：26-29.
[19] 高峰，杨洪，王文英. 裂缝性油藏屏蔽暂堵方法[J]. 钻井液与完井液，1998，15(2)：15-16.
[20] 许燕侠，赵亮，刘挺，等. 微胶囊的制备技术[J]. 上海化工，2005，30(3)：21-24.
[21] 刘晓庚，谢亚桐. 微胶囊制备方法的比较[J]. 粮食与食品工业，2005，12(1)：28-31.
[22] 何显儒，韩超，王煦，等. 胶囊破胶剂的介质分散分相法制备研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2010，32(1)：130-134.
[23] 刘彦良，慕卫，刘峰，等. 分散、乳化条件及成囊工艺对二甲戊灵微胶囊形成状态的影响[J]. 农药学学报，2006，8(2)：152-156.
[24] ANDRÉ-ABRANT A，TAVERDET J L，JAY J. Microencapsulation par évaporation de solvant [J]. Eur Polym J，2001，37(5)：955-963.

Preparation and Performance Evaluation of Helper-breaking Capsule Type Shielding Temporary Plugging Protection Agent in Fracturing

ZHANG Rusheng[1], WANG Zengbao[2,3], ZHAO Mengyun[1], LIU Changyin[1], SUN Zhiyu[1], JI Yuan[2], ZHAO Xiutai[2]

(*1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, Sinopec, Beijing 100083, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 3. School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, P R of China*)

Abstract: In order to reduce the damage to the reservoir caused by the leakage of fracturing fluid and the solid phase residue after breaking the gel, based on the shielding temporary plugging oil and gas layer protection theory and the characteristics of microcapsule breaker, the helper-breaking capsule type shielding temporary plugging protection agent in fracturing named TD-1 was prepared by liquid drying method, which used organic acid as the core material, ethyl cellulose as the capsule material, polyethylene pyrrolidone as the porogen, and polyvinyl alcohol as the protective agent. The preparation condition was optimized and the performance of TD-1 was evaluated. The results showed that the main particle size of TD-1 was about 300 μm, the content of organic acid in coated core material was 34.1%, and the release rate was 69.0%, when TD-1 was synthesized under the condition of 2.0% polyvinyl alcohol, 4.0% ethyl cellulose and polyvinyl pyrrolidone, and 500 r/min stirring rate. TD-1 was helpful for gel breaking of fracturing fluid, which could reduce the viscosity of fracturing fluid by 35.6% and the solid residue content by 44.9%. Meanwhile TD-1 had little effect on the viscosity of fracturing fluid and gel breaking time. TD-1 could form a temporary plugging zone on the surface of reservoir, which could reduce the invasion damage caused by the fracturing fluid filtrate and solid phase material. TD-1 improved the permeability recovery rate by 11.32% and made the core permeability recovery rate reached 82.47%, showing good effect on temporary shield plugging reservoir.

Keywords: *fracturing fluid*; *capsule*; *shielding temporary plugging*; *gel breaker*; *reservoir protection*