

Изучение деструкции гелей полимерно-гелевой системы на основе реагента «Темпоскрин-Плюс»

В.Б. Демьяновский^{1,2*}, Д.А. Каушанский^{1,2}, Н.Р. Бакиров^{1,2}

1 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

2 – ООО НТФ «Атомбиотех», г. Москва

E-mail: *demian20@yandex.ru

Аннотация. Существует огромное количество типов работ на скважинах, которые связаны с закачкой различных реагентов в пласт через скважину. При этом может возникать потребность в разрушении и удалении используемых реагентов, связанная с нештатными либо технологическими проблемами, например, нежелательное ухудшение фильтрационных свойств пласта в призабойной зоне, блокирование ствола или забоя скважины. В таком случае применяют деструкторы – реагенты, которые разрушают либо изменяют физико-химические свойства определенных химических продуктов, после чего они могут быть легко удалены из скважины. Реагент «Темпоскрин-Плюс» применяется для технологии ограничения водопритоков. В данной статье приводятся результаты лабораторных исследований эффективности различных деструкторов для разрушения полимерно-гелевых систем на базе реагента «Темпоскрин-Плюс». Также описаны некоторые аспекты методов изучения физико-химических свойств полимерных дисперсных систем.

Ключевые слова: Темпоскрин-Плюс, полимерно-гелевая система, деструкция полимерных гелей, полиэлектролитные свойства, гелевые частицы.

Для цитирования: Демьяновский В.Б., Каушанский Д.А., Бакиров Н.Р. Изучение деструкции гелей полимерно-гелевой системы на основе реагента «Темпоскрин-Плюс» // Актуальные проблемы нефти и газа. 2020. Вып. 2(29). С. 72–81. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-29.art6>

Введение

Для выравнивания профиля приемистости и для ограничения водопритоков в нефтяных и газовых скважинах находят все большее применение полимерно-гелевые системы (ПГС) на основе реагента «Темпоскрин» [1] и его усовершенствованного аналога «Темпоскрин-Плюс» [2]. Реагент «Темпоскрин-Плюс» представляет собой порошкообразный радиационно-сшитый анионный полиакриламид с добавкой термостабилизатора. Используется этот реагент в двух технологиях нефтедобычи: для выравнивания профиля приемистости нагнетательных скважин и для ограничения водопритоков в добывающих скважинах. При

штатном смешении с водой в концентрации до 0,5–2%, в зависимости от минерализации, образуется текучая дисперсная полимерно-гелевая система, содержащая в своем составе упругие частицы гелей размером до 10 мм [3]. При необходимости удалить такую систему из забоя скважины и колонны можно промывкой скважины водой через трубное или затрубное пространство скважины.

Необходимость в деструкции полимерных гелей возникает в нефтедобыче для ликвидации нештатных ситуаций и как элемент технологии. Под деструкцией гелей в настоящей работе понимается разрушение структуры геля до состояния жидкости, происходящее под действием специальных химических веществ.

В обзорной работе [4] проведен анализ и выделены три группы деструкторов (брейкеров) для вязкоупругих систем (ВУС) на основе полисахаридов: кислотные, окислительные и энзимные. Однако полимерно-гелевая система «Темпоскрин-Плюс» относится к классу полиакриламидных гелей, информации по деструкции которых крайне мало. Практическим путем было выяснено, что энзимные и кислотные деструкторы для полиакриламида не позволяют эффективно разрушить механическую структуру геля. В качестве окислительных деструкторов полимерных гелей при очистке призабойной зоны скважины предлагался ряд веществ: пероксид карбоната натрия, персульфат аммония, перекись водорода, монопероксид мочевины [5, 6], гипохлорит натрия в составе водоизолирующей композиции [7]. Лабораторная апробация показала, что среди известных веществ наибольшей скоростью деструкции для ПГС типа «Темпоскрин-Плюс» обладают окислители, широко используемые в быту и промышленности:

1 – гипохлорит натрия. ГОСТ 11086-76 (Содержание активного хлора 170–190 г/л);

2 – перекись водорода. ГОСТ 177-88 (содержание перекиси в пределах 30–40%).

Для оценки деструкции полимерно-гелевой системы использовали оптические и реологические методы. Оптических методов два – прямое фотографирование состояния ПГС в стеклянной кювете размером 130×30×40 мм и микрофотография отдельных гелевых частиц. Для реализации реологического метода применялся вискозиметр условной вязкости ВЗ-246 (ГОСТ 9070-75). Измерение вязкости на данном вискозиметре заключается в измерении времени истечения 100 мл жидкости через отверстие диаметром 6 мм в секундах. Выбор

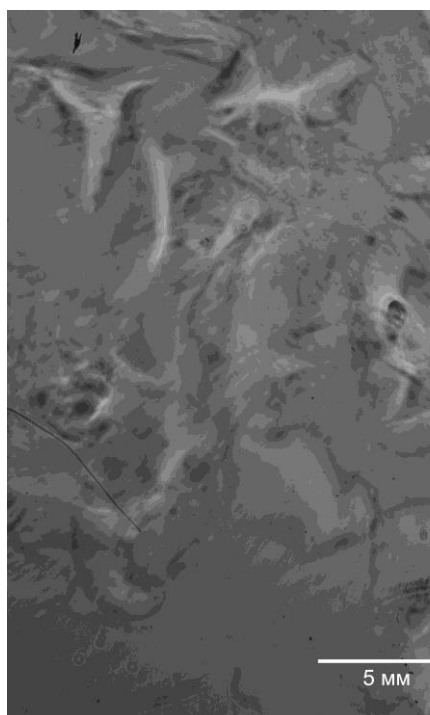
этого вискозиметра связан с тем, что получаемые значения условной вязкости учитывают не только силы внутреннего трения, возникающие в вязкой жидкости, но и силы внешнего трения, создаваемые отдельными гелевыми частицами при движении через перфорационные отверстия скважин (5–10 мм). Вискозиметры аналогичного типа, например, вискозиметр Марша, также включены в состав стандартов (ГОСТ 33213-2014; ISO 10414-1:2008), применяемых для контроля свойств буровых растворов при работах на нефтяных и газовых скважинах. Преимущество вискозиметра ВЗ-246 состоит в малом объеме пробы для исследования (100 мл) по сравнению с вискозиметром Марша, для которого этот объем в 10 раз больше. Следует также отметить, что испытания на данном вискозиметре в определенной степени моделируют течение ПГС в трещиновато-поровом коллекторе, в котором роль трещины выполняет сопло диаметром 6 мм, через которое проходят гели близкого размера. Следует отметить, что такие гели по классификации, приведенной в работе [8], относят к гелям миллиметрового диапазона. Использование ротационного вискозиметра Брукфилда для измерения вязкости ПГС позволяет формально получать численные значения вязкости, но они часто неустойчивы из-за двухфазного характера системы и их трудно сопоставить с реологией ПГС в скважине и пласте.

В настоящей работе в качестве показателей деструкции геля используется время полного разрушения гелей до состояния вязкости воды, а также видимое отсутствие гелевых частиц. В случае разбавленных ПГС и систем на основе воды с низким рН условная вязкость не равна вязкости воды, но при этом система может находиться в текучем состоянии.

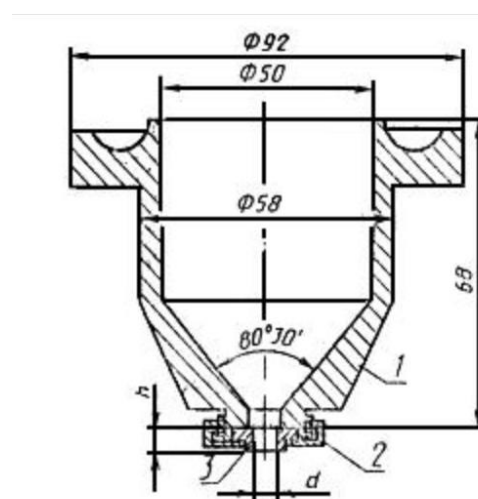
ПГС «Темпоскрин-Плюс», обладающие текучестью, могут быть приготовлены с концентрацией реагента в воде до 5%. Измеряемая условная вязкость при этом находится в пределах от 5 с (время истечения чистой воды) до остановки течения. Прекращение течения ПГС через вискозиметр может быть вызвана отсутствием свободной жидкой фазы или образованием упругих гелевых частиц большого размера, которые не могут проходить через отверстие вискозиметра ВЗ-246. В силу полиэлектролитных свойств гелевых частиц системы «Темпоскрин-Плюс» размеры гелевых частиц могут зависеть от рН

и минерализации водной среды, что проявляется в зависимости условной вязкости от этих показателей, при этом влияние рН оказывается более заметным.

Основным рабочим состоянием ПГС «Темпоскрин-Плюс» является дисперсное состояние с величиной условной вязкости до 60 с. В случае разбавленной ПГС с концентрацией реагента «Темпоскрин-Плюс» отдельные частицы гелей имеют размер в пределах 1–10 мм, как это видно на рис. 1, а, где представлена микрофотография гелевых частиц реагента с масштабной шкалой. На рис. 1, б приведены размеры конструкции вискозиметра ВЗ-246.



а



б

Рис. 1. Сравнение размеров частиц гелей дисперсной полимерно-гелевой системы на микрофотографии (а) и геометрических размеров вискозиметра ВЗ-246 (б)

Сравнение показывает, что размеры сопла в вискозиметре, оцениваемые в единицах площади, при исследовании ПГС «Темпоскрин-Плюс» сопоставимы с размерами гелевых частиц, а размер самого сопла можно сопоставить с размером трещин в трещиноватом коллекторе. Из

работы [9] следует вывод о том, что размер трещин в реальном пласте гораздо больше, чем их размер, определяемый в лабораторных условиях, из-за установленной зависимости роста проницаемости кернов от их геометрических размеров.

Поэтому результаты измерения условной вязкости в практическом плане могут оказаться более полезными, чем просто измерение вязкости на ротационном вискозиметре. Альтернативой изучения фильтрационных свойств ПГС могли бы стать опыты на насыпном керне на породе с проницаемостью около 1 Дарси, однако при этом часто требуется создание значительного перепада давления для прокачки геля, при том, что результаты больше свидетельствуют о прочности самих гелей, а не об их подвижности в пласте.

В случае однородного низкопроницаемого пласта, медленной закачки ПГС в скважину, а также отклонения от технологического режима приготовления для данной скважины концентрации реагента возможно концентрирование гелевых частиц на забое скважины, которые при контакте с пластовыми водами в прискважинном пространстве могут образовать сплошной гель. Такой гель необходимо разрушить с целью восстановления гидродинамической связи между объемом скважины и пластом.

Экспериментальная часть

Моделирование различных ситуаций образования и разрушения сплошного геля

осуществлялось в два этапа. На первом этапе были приготовлены образцы полимерно-гелевых систем на основе модели пластовой воды с минерализацией 20 г/л и $\text{pH}=7$, с концентрацией реагента «Темпоскрин-Плюс» 0,75%, 1,5% и 2%. Учитывая, что в технологии ограничения водопритоков применяется вода с $\text{pH}=1$, для контроля были подготовлены образцы ПГС также с этим значением pH . Приготовление ПГС выполнялось путем смешения реагента и воды в течение 2-х часов при 20 °С.

На втором этапе проводилось изучение деструкции приготовленных гелевых систем. Опыт по деструкции геля состоял в том, что к 50 мл ПГС с $\text{pH}=7$ добавляли такое же количество деструктора – гипохлорита натрия или перекиси водорода. Сразу после контакта с деструктором засекали время начала эксперимента и наблюдали за состоянием систем визуально – при исчезновении гелевой структуры фиксировалось время. Далее образцы фотографировали в стеклянной кювете и испытывали на вискозиметре ВЗ-246. На двух сериях контрольных образцов на основе воды с разными pH отслеживали стабильность системы без деструкторов в течение суток. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты испытаний на деструкцию ПГС «Темпоскрин-Плюс»

Содержание реагента в ПГС, %	Деструктор	Концентрация деструктора	Время разрушения геля, час	Вязкость условная, с
1	2	3	4	5
0,75%	NaOCl	190 г/л	0,3	5
	H ₂ O ₂	30%	6	5
	без дестр. $\text{pH}=7$	–	стабилен	12
	без дестр. $\text{pH}=1$	–	стабилен	6
1,5%	NaOCl	190 г/л	0,3	5
	H ₂ O ₂	30%	12	5
	без дестр. $\text{pH}=7$	–	стабилен	гель
	без дестр. $\text{pH}=1$	–	стабилен	7

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
2%	NaOCl	190 г/л	0,9	5
	H ₂ O ₂	30%	16	5
	без дестр. pH=7	–	стабилен	гель
	без дестр. pH=1	–	стабилен	8

Фотографии ПГС до и после разрушения геля представлены на рис. 2.










Содержание ТС + в ПГС, %	Без деструктора	Деструктор – NaClO	Деструктор – H ₂ O ₂
0,75			
1,5			
2,0			

Рис. 2. Фотографии состояния ПГС «Темпоскрин-Плюс» при контакте с деструкторами

Производилось прямое фотографирование образцов в прямоугольных кюветах из оптического стекла с размерами 30×40×130 мм, на камеру с разрешением 48 МП, в проходящем свете на фоне светодиодного светильника, с размерами матрицы 150×150 мм, мощностью 18 Вт, цветовая температура 4000К.

Как видно из представленных данных, оба испытанных деструктора оказываются эффективными, однако скорость деструкции ПГС под действием гипохлорита натрия оказывается выше. Фиксация разрушения одинаково хорошо фиксируется как по показателю условной вязкости, так и по прямому наблюдению состояния геля в оптической кювете.

Продукты разрушения гипохлоритом натрия имеют зеленовато-желтый оттенок. Продукты разрушения перекисью водорода при содержаниях реагента 0,75 и 1,5% имеют розовый оттенок.

В отсутствие контакта с деструктором, как показывают данные табл. 1, ПГС «Темпоскрин-Плюс» вне зависимости от величины рН остается стабильной во времени, но при этом вязкость системы с меньшим значением рН существенно ниже. Это обстоятельство связано не с кислотной деструкцией гелей, а с их полиэлектролитным характером. Полиэлектролитные свойства гелей возникают вследствие того, что около 30% звеньев полиакриламидной основы геля гидролизованы до карбонильных групп. Снижение рН воды приводит к появлению диссоциации ионогенных групп полимера и подавлению полиэлектролитных свойств, что в принципе

должно привести к снижению вязкости раствора.

Однако анализ структуры гидролизованного полимера дает основание предполагать, что снижение вязкости, кроме того, может также дополнительно происходить и за счет ассоциации карбонильных неионизированных групп, образования нековалентной водородной связи между ними, следствием чего возможно образование межмолекулярных сшивок и надмолекулярных структур, подобных рассматриваемым в супрамолекулярной химии [10].

Третий этап был направлен на изучение времени деструкции при различных концентрациях деструктора под воздействием температуры в 20 °С, 60 °С и 80 °С. Для этого к гелям объемом в 50 мл с концентрацией реагента «Темпоскрин-Плюс» 2,0%, рН=7, добавлялись растворы в объеме 50 мл с различным содержанием выбранных деструкторов (перекись водорода 30%; гипохлорит натрия с содержанием активного хлора 170–190 г/л): 100%, 50%, 25% и 10% (к объему ПГС). Далее визуально оценивали деструкцию гелей. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных видно, что с уменьшением концентрации деструктора происходит увеличение времени разрушения гелей, а с увеличением температуры увеличивается скорость разрушения. При этом полное разрушение гелей с использованием гипохлорита натрия происходит при концентрациях деструктора не менее 50%.

Таблица 2

Результаты испытаний различных концентраций деструктора при разрушении гелей

Деструктор	Содержание деструктора в растворе, %	Время разрушения, час		
		при 20 °С	при 60 °С	при 80 °С
H ₂ O ₂	100%	16,0	0,8	0,7
	50%	24,0	0,9	0,7
	25%	42,5	1,2	0,8
	10%	45,0	1,2	1,0
NaOCl	100%	0,9	0,8	0,6
	50%	2,5	0,9	0,8
	25%	–	2,2	–
	10%	–	–	–

Выводы

1. Оптическим и реологическим методами показано, что при смешении реагента «Темпоскрин-Плюс» с водой формируются гелевые частицы миллиметрового диапазона, сохраняющие при этом возможность движения через каналы той же размерности, как то: сопло вискозиметра ВЗ-246 или трещина в карбонатном коллекторе нефти.

2. Результаты измерений свойств полимерно-гелевой системы «Темпоскрин-Плюс» показали, что использование кислот в качестве деструкторов (на примере соляной кислоты) не приводит к разрушению гелей реагента «Темпоскрин-Плюс», но приводит к снижению объема гелей за счет подавления

полиэлектролитного набухания и, возможно, дополнительной нековалентной сшивки полимерных цепей.

3. Установлено, что контакт полимерно-гелевой системы «Темпоскрин-Плюс» с такими окислителями как гипохлорит натрия и перекись водорода при различных концентрациях в воде и температуре приводит к необратимой деструкции гелей. Время, необходимое для полной деструкции при комнатной температуре снижается с ростом концентрации окислителей в воде и минимально для концентрированных растворов гипохлорита натрия – 0,9 часа, а для перекиси водорода – 16 часов. При температурах 60–80°С время деструкции для обоих соединений составляет 0,6–0,9 часа.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Фундаментальный базис инновационных технологий нефтяной и газовой промышленности (фундаментальные, поисковые и прикладные исследования)», № АААА-А19-119013190038-2).

Литература

1. Каушанский Д.А., Демьяновский В.Б. Патент SU 1669404 АЗ. Добавка к закачиваемой в пласт воде «Темпоскрин» и способ получения добавки. № 4713456/03; Заявл. 03.04.1989; Оpubл. 10.06.1999 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 16. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>
2. Каушанский Д.А., Демьяновский В.Б. Инновационная технология ограничения водопритока в добывающих скважинах «Темпоскрин-Плюс» // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Вып. 1(20). С. 22. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-20.art22>

3. *Барабанов В.Л., Демьяновский В.Б., Каушанский Д.А.* Изучение реологической неоднородности жидких систем на примере набухших в воде дисперсных гелей полиакриламида // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика. 2016. Вып. 1(13). С. 4. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2016-13.art4>
4. *Окромелидзе Г.В., Некрасова И.Л., Гаршина О.В.* и др. Изучение процесса диспергирования вязкоупругих составов под влиянием реагентов-деструкторов различной химической природы // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23, № 2. С. 32–40.
5. *Сиданск Р.Д.* А.с. SU 1519531 АЗ. Способ восстановления проницаемости скважины или вблизи нее в жидкостных коммуникациях подземной формации. № 3973323; Заявл. 11.11.1985; Оpubл. 30.10.1989 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 40. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>
6. *Старкова Н.Р., Марданов М.Ш., Бодрягин А.В.* и др. Патент RU 2190753 С1. Способ временной изоляции интервала продуктивного пласта. № 2001117410/03; Заявл. 21.06.2001; Оpubл. 10.10.2002 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 28. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>
7. *Кадыров Р.Р., Хасанова Д.К., Саханова А.К.* и др. Патент RU 2584193 С1. Способ изоляции водопритоков в скважине. № 2015110276/03; Заявл. 23.03.2015; Оpubл. 20.05.2016 // Изобретения. Полез. модели. Бюл. № 14. – Режим доступа: <http://www1.fips.ru>
8. *Bai B., Zhou J., Yin M.* A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // Petroleum Exploration and Development. 2015. Vol. 42, No. 4. P. 525–532. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)30045-8](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)30045-8)
9. *Гурбатова И.П., Глушков Д.В., Рехачев П.Н.* и др. Особенности изучения карбонатных пород-коллекторов лабораторными методами. Пермь: ЛУКОЙЛ-Инжиниринг, 2017. 264 с.
10. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы / Пер. с англ. Е.В. Болдыревой. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. 334 с.

Study of the degradation of the gels of polymer-gel system based on Temposcreen-Plus reagent

V.B. Demyanovsky^{1,2*}, D.A. Kaushansky^{1,2}, N.R. Bakirov^{1,2}

1 – Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

2 – Research and Technology Company Atombiotech LLC, Moscow

E-mail: *demian20@yandex.ru

Abstract. There are a huge number of types of well operations that involve pumping various reagents into the reservoir through the well. In this case, there may be a need for destruction and removal of the reagents used, associated with non-standard or technological problems, for example, undesirable deterioration of the filtration properties of the reservoir in the bottom-hole zone, blocking the well or bottom of the well. In this case, breakers are used – reagents that destroy or change the physical and chemical properties of certain chemical products, after which they can be easily removed from the well. Temposcreen-Plus reagent is applied for water shutoff. This article presents the results of laboratory studies of the effectiveness of various breakers for the destruction of polymer-gel systems based on the Temposcreen-Plus reagent. Some aspects of methods for studying the physical and chemical properties of polymer dispersed systems are also described.

Keywords: Temposcreen-Plus, polymer-gel system, destruction of polymer gels, polyelectrolyte properties, gel particles.

Citation: *Demyanovsky V.B., Kaushansky D.A., Bakirov N.R.* Study of the degradation of the gels of polymer-gel system based on Temposcreen-Plus reagent // Actual Problems of Oil and Gas. 2020. Iss. 2(29). P. 72–81. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-29.art6> (In Russ.).

References

1. *Kaushansky D.A., Demyanovsky V.B.* Pat. SU 1669404 A3. Temposcreen additive to the water injected into the formation and a method for obtaining an additive. No. 4713456/03; Statement 03.04.1989; Publ. 10.06.1999 // *Inventions. Useful models.* 1999. Bull. No. 16. – Available at: <http://www1.fips.ru> (In Russ.).
2. *Kaushansky D.A., Demyanovsky V.B.* Innovative water suppression technology for production wells “Temposcreen-Plus” // Actual Problems of Oil and Gas. 2018. Iss. 1(20). P. 22. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-20.art22> (In Russ.).
3. *Barabanov V.L., Demyanovsky V.B., Kaushansky D.A.* The study of rheological heterogeneity of the liquid systems in the instance of the water-swollen dispersed gels of polyacrylamide // *Georesources, Geoenergetics, Geopolitics.* 2016. Iss. 1(13). P. 4. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2016-13.art4> (In Russ.).
4. *Okromelidze G.V., Nekrasova I.L., Garshina O.V.* et al. The study of viscoelastic gels dispersion by applying of breakers of different chemical nature // *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal.* 2016. Vol. 23, No. 2. P. 32–40. (In Russ.).
5. *Sydansk R.D.* A.C. SU 1519531 A3. Method for restoring the permeability of a well or near it in the liquid communications of an underground formation. No. 3973323; Declared 11.11.1985; Publ. 1989. Bull. No. 40. – Available at: <http://www1.fips.ru> (In Russ.).

6. *Starkova N.R., Mardanov M.Sh., Bodrjagin A.V.* et al. Pat. RU 2190753 C1. Process of temporary insulation of interval of active pool. No. 2001117410/03; Declared 21.06.2001; Publ. 10.10.2002. Bull. No. 28. – Available at: <http://www1.fips.ru>
7. *Kadyrov R.R., Khasanova D.K., Sakhapova A.K.* et al. Pat. RU 2584193 C1. Method for isolation of water influx in well. No. 2015110276/03; Declared 23.03.2015; Publ. 20.05.2016. Bull. No. 14. – Available at: <http://www1.fips.ru>
8. *Bai B., Zhou J., Yin M.* A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // *Petroleum Exploration and Development*. 2015. Vol. 42, No. 4. P. 525–532. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(15\)30045-8](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(15)30045-8)
9. *Gurbatova I.P., Glushkov D.V., Rekhachev P.N.* et al. Features of studying carbonate reservoir rocks using laboratory methods. Perm: LUKOIL-Engineering, 2017. 264 p.
10. *Lehn J.-M.* Supramolecular chemistry: concepts and perspectives. Weinheim; Basel: VCH. 271 p.