

双网络吸水树脂堵漏剂的研制

赖小林^{1,2}, 王中华¹, 邓华江², 郭建华¹, 姜雪清¹, 刘文堂¹

(1. 中国石化中原石油勘探局钻井工程技术研究院, 河南濮阳 457001; 2. 新疆维吾尔自治区安全科学技术研究院, 新疆乌鲁木齐 830002)

摘 要:针对高温地层堵漏作业中现有吸水树脂堵漏剂抗温能力不够、强度不足等问题,研制了双网络吸水树脂堵漏剂 DNG。DNG 具有“刚柔相济”的双网络结构,强度和抗温性能得到很大提高,形变 95% 时的抗压强度达到 16.2 MPa,释压后能快速回弹并保持完整的形态;150 ℃ 高温条件下老化 30 d 后依然保持完整的形态和较好的强度;吸水倍数为 4~10 倍,且具有较好的抗盐和耐 pH 敏感性能。评价了 DNG 的堵漏性能,得到了 DNG 封堵大中型漏失的优化配方,并探讨了其堵漏机理,DNG 之所以能够成功封堵漏层在于其具有较好的变形填充、吸附缠绕、吸水膨胀等性能。

关键词:合成树脂 堵漏剂 堵漏机理 抗压强度

中图分类号: TE28 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0890(2011)04-0029-05

Development of A Dual Texture Resin Sealing Agent for Plugging Lost Circulation

Lai Xiaolin^{1,2}, Wang Zhonghua¹, Deng Huajiang², Guo Jianhua¹, Jiang Xueqing¹, Liu Wentang¹

(1. Drilling Research Institute of Petroleum Engineering, Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang, Henan, 457001, China; 2. Xinjiang Academy of Safety Science and Technology, Urumqi, Xinjiang, 830002, China)

Abstract: For the problem of insufficient strength and insufficient resistance to high temperature existing in conventional water-absorbent resin, a water absorbing resin DNG with dual texture for plugging lost circulation was developed. It has both hardness and softness, and good thermal stability. DNG's compression strength can reach to 16.2 MPa with 95% deformation, and it can quickly rebound after pressure release and maintain the form integrity. Aging for 30 days under 150 ℃, it still maintains the shape integrity and good strength. Water absorbing capacity is 4-10 times of its original volume. It has good salt resistant performance and pH tolerance. Laboratory tests showed that DNG is effective in plugging lost circulation. Formulas for plugging small to large sized lost circulation were obtained. The plugging mechanism was discussed. The success of DNG lies in its deformation filling, adsorption wrapping, absorbing water and expansion, etc.

Key words: synthetic resin; loss circulation material; loss circulation control mechanism; compressive strength

1 概 述

井漏是钻井过程中普遍存在的现象。桥塞堵漏是有效的堵漏手段之一,其堵漏成败的关键在于堵漏颗粒的尺寸分布是否与漏失通道直径相匹配,其最佳尺寸范围是裂缝宽度或孔隙直径的 $1/7 \sim 1/3$ ^[1-4]。在钻井施工中,特别是探井钻井过程中,由于难以准确掌握漏失地层的裂缝宽度或孔隙尺

收稿日期:2010-06-29;改回日期:2011-03-29。

作者简介:赖小林(1982—),男,江西新余人,2003 年毕业于华北工学院化学工程专业,2008 年获中国科学院新疆理化技术研究所有机化学专业博士学位,工程师,中原油田博士后科研工作站站研究人员,主要从事堵漏用吸水材料的研究开发工作。

联系方式:(0393)4899548, xiaolin_lai@yahoo. com. cn。

基金项目:中国石化中原石油勘探局重大科技攻关项目“新型抗高温迟膨胀堵漏剂研究”(编号:2009319)部分研究成果。

网络出版时间:2011-06-12T18:37:00。

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1763.TE.20110612.1837.002.html。

寸,因此很难保证桥堵材料在地层中形成一个成功的桥塞。如果高浓度的桥堵材料也难以重新建立钻井液循环,可以使用水泥堵漏,单独使用或者与桥堵材料混合使用。水泥堵漏在封堵裂缝的同时也封堵了井筒,需要重新钻开,通常这样的操作需要重复多次直至形成有效的封堵。在封堵住漏层之前,水泥浆常发生相分离的情况,水泥浆中密度较大的水泥颗粒倾向于从水中分离出来,发生相分离。此外,由于水泥浆在地层中的驻留性欠佳,往往在没有封堵住漏层之前就已漏入地层深处。

为了解决上述桥塞和水泥堵漏面临的难题,人们将吸水树脂用于堵漏施工。吸水树脂堵漏由桥塞堵漏衍生发展而来,是一种以桥塞堵漏材料为骨架,以吸水树脂堵漏剂作为变形填充材料的堵漏技术。这类材料能够吸水膨胀^[5-6],并具有可变形性和聚结作用,能够挤入地层裂缝形成强而韧的堵漏层,在复杂漏失控制中发挥了重要作用^[7-8]。随着油气资源勘探开发向深部地层发展,已有吸水树脂在深部地层的高温作用下会发生基团变异、分子链断裂,难以满足堵漏需求。为此,笔者从结构设计角度出发,研制了一种新型吸水树脂——双网络吸水树脂堵漏剂(double-network gel,DNG),它具有很高的抗压强度和很好的韧性,能够长期耐受 150 ℃ 高温,可用于深井超深井堵漏作业。

2 DNG 的研制思路

DNG 由两个相互独立的交联网络组成,即维持水凝胶基本框架交联的刚性第一网络,和贯穿其中的交联度很低甚至不交联的柔性第二网络^[9]。DNG 一般分两步来制备,第一步生成高交联密度的第一网络,第二步在第一网络中引入低密度的松散的第二网络。事实上,第一网络是普通的化学交联的凝胶,存在着体系不均匀的特点,网络中间存在着团簇和间隙,这样的凝胶虽有一定的弹性应力,但力学性能不好。引入第二网络填补了第一网络的空隙,其作用是增加应变,限制第一交联网络的链节运动,受压时二者可以发生相对滑移,从而有效分散作用力(其结构如图 1 所示),这样“刚柔相济”的结果使 DNG 的机械强度有很大的提高,可以达到传统吸水树脂的十几倍。

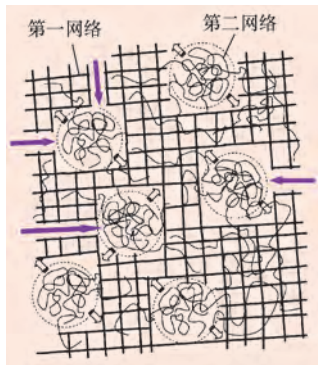


图 1 DNG 的结构示意

Fig. 1 Schematics of DNG Structure

3 DNG 的制备及性能

3.1 DNG 的合成

DNG 分两步合成:第一步是将磺酸基单体 A 溶于适量水中,加入适量的氢氧化钠中和,再加入适量比例的无机材料搅拌均匀,然后依次加入交联剂、引发剂,搅拌均匀后,在常温下静置反应得到块状树脂,将树脂剪成小块备用;第二步是配单体 B 的水溶液,在溶液中加入交联剂和引发剂,将第一步所得树脂小块放入 B 溶液中浸泡,达到饱和和吸液,取出后加热引发聚合得到 DNG 堵漏剂。合成的 DNG 为灰色块状固体树脂,具有很好的弹性和韧性。

3.2 吸水性能

将 DNG 剪成 5 mm×5 mm×5 mm 的立方小块,于 80 ℃ 烘箱中烘干后浸泡于足量的清水中,分别测定树脂吸水 0.5、1.0、1.5、2.0、3.5、5.0 h 和 1、2、3 d 后的质量。吸水倍数计算公式为:

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中:Q 为吸水倍数; m_2 为树脂吸水后的质量,g; m_1 为树脂吸水前的质量,g。

吸水倍数与时间的关系曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,5 h 内的吸水倍数为 4~5 倍,饱和吸水时间为 2 d,此时的吸水倍数为 8~10 倍。DNG 的吸水性能对堵漏是适宜的,因为吸水倍数太高,吸水速度过快将导致堵漏浆增稠影响泵送。

3.3 抗压强度

将 DNG 冷冻后切割成直径 50 mm、厚度 10 mm

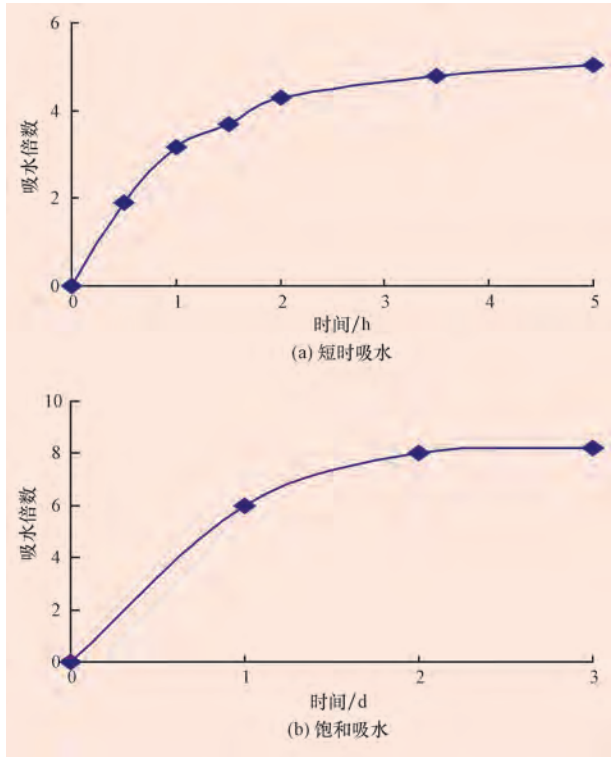


图 2 DNG 的吸水膨胀性能
Fig. 2 Water-absorbing ability of DNG

的柱状小块,在湿度 80% 的环境中解冻后,在橡胶拉力试验机上以 3 mm/min 的速率进行压缩试验,绘制应力-应变曲线,结果如图 3 所示。

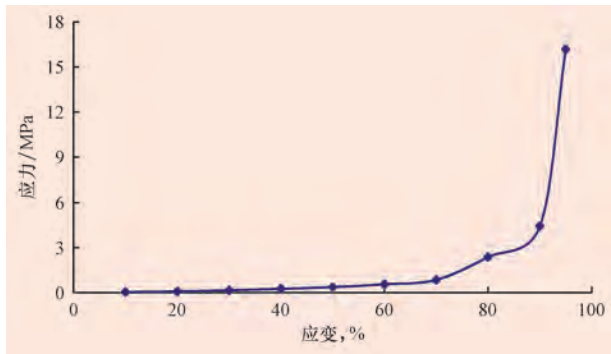


图 3 DNG 应力-应变关系
Fig. 3 Stress-strain curves of DNG

从图 3 可以看出,DNG 在形变为 95% 时依然保持完好的形态,抗压强度达到 16.2 MPa,释压后快速弹回,而普通吸水树脂的抗压强度为 1.0 MPa 左右,可见 DNG 的抗压强度是普通吸水树脂的十几倍。

3.4 抗盐性、耐酸性

考察 DNG 在 0.9%、5.0% 和 18.0% NaCl 溶液及 4.0%NaCl、0.5% CaCl₂ 和 1.3%MgCl₂ 的混合溶

液中浸泡 24 h 后的吸水倍数,结果如图 4 所示。

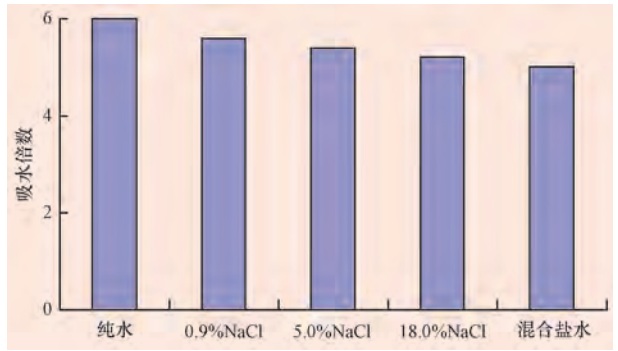


图 4 DNG 的抗盐性
Fig. 4 Salt resistant property of DNG

从图 4 可以看出,DNG 在盐水中的吸水倍数与在清水中的差别不大,说明 DNG 具有较强的抗盐污染能力。

考察 DNG 在 pH 值为 1,3,5,7,9,11,13 的水溶液中浸泡 24 h 后的吸水倍数,结果如图 5 所示。

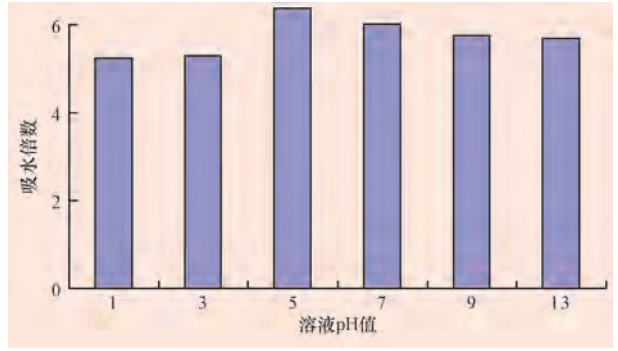


图 5 DNG 的 pH 耐受性
Fig. 5 pH resistance of DNG

从图 5 可以看出,DNG 在不同 pH 值溶液中的吸水倍数差别不大,说明酸碱度对 DNG 的吸水性影响很小,可以在各种 pH 值环境中使用。

3.5 抗高温性能

将 DNG 剪成小块在 150 ℃ 的钻井液中老化,考察 DNG 的性能变化。试验用钻井液为 B3-C147 井所用钻井液,其性能参数分别为:Cl⁻ 的质量浓度 3.02×10⁴ mg/L,吸蓝量 49.88 kg/L,密度 1.32 kg/L,API 滤失 3.2 mL。由试验结果可知(试验所得针入度-老化时间曲线见图 6),DNG 在老化 30 d 后依然保持完整的形态,但强度有所下降,老化 10 d 后针入度低于 15%,30 d 后针入度低于 65%,可以满足堵漏的要求,这说明 DNG 在 150 ℃ 下的热稳定性达到 30 d。

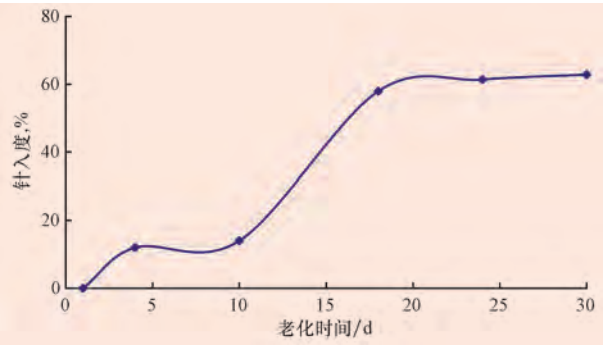


图 6 DNG 老化性能评价

Fig. 6 Evaluation of aging performance of DNG

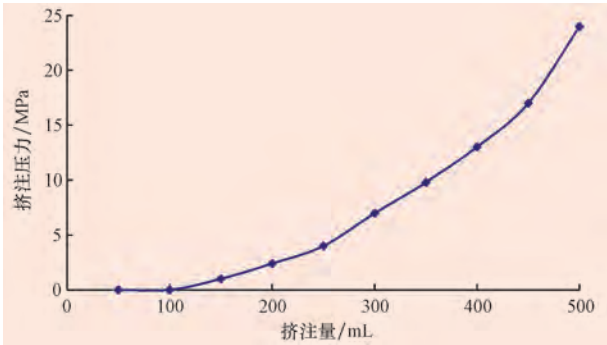


图 8 DNG 模拟堵漏评价结果

Fig. 8 Evaluation result of plugging lost circulation with DNG

4 DNG 室内堵漏评价

图 7 所示为模拟堵漏装置。在该装置中装入 5~10 mm 的石子模拟大中型漏失,堵漏浆配方为: 8.0%基浆+10.0% BKZ+0.3% CPS2000+7.0% HPS+3.0% XJ+5.0% DNG,将堵漏浆倒入模拟堵漏装置中,采用高压计量泵驱替,记录装置的承压强度。如果配方中不加 DNG,则堵漏浆全部漏失,无法形成封堵层;配方中加入 5.0%的 DNG 后逐步形成封堵层,挤注过程中承压压力与挤注量的关系如图 8 所示。由此可知,DNG 变形能力好,能够进入封堵层深处,形成较好的封堵层,承压能力在 20 MPa 以上,在水的作用下 DNG 表层的高分子链舒展并吸附于模拟漏层或其他堵漏材料表面,形成一个密实的封堵层,如图 9 所示(红色区域为 DNG)。

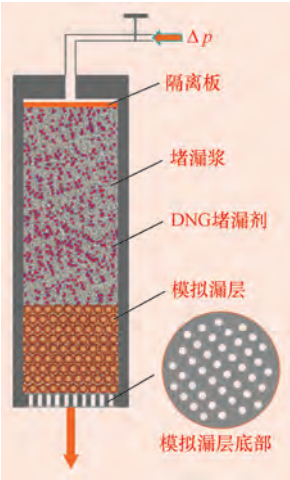


图 7 模拟堵漏评价装置示意

Fig. 7 Simulation and evaluation device for plugging lost circulation

DNG 之所以能够成功封堵漏层,在于它具有吸水树脂堵漏剂共有的一些特性:

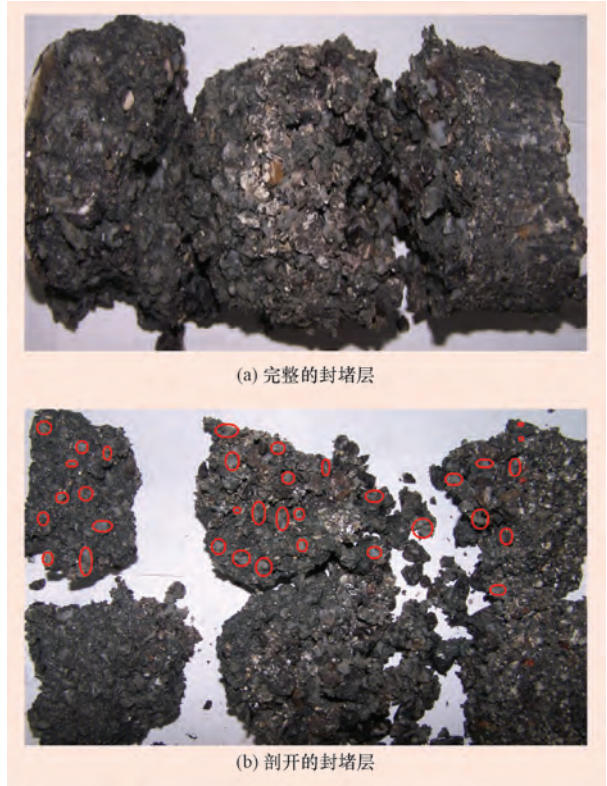


图 9 完整的封堵层及剖开的封堵层

Fig. 9 Integrated plugging formation and its profile

- 1) 可变形性。DNG 具有较好的韧性和较强的变形能力,在压差作用下能变形并被挤入地层孔道内,适应漏失层的形状而自动填充,堵塞裂缝。
- 2) 吸附性。DNG 颗粒表面有很多高分子链,它们在地层水和温度的作用下舒展开来,舒展开的高分子链上的亲水基团与水接触形成水合状态,舒展的高分子链还可以吸附在黏土颗粒、岩壁或堵漏浆中其他材料的表面上。
- 3) 吸水膨胀性。DNG 被挤入地层中,表面的分子链在地层环境中舒展开来,通过水合、吸附、缠绕、絮凝等作用与地层联结成一个整体后,继续吸水

膨胀,产生次生压力,对地层进一步填充压实,形成一个高强度的封堵层,最终实现成功封堵^[10]。

此外,DNG 还具有极高的抗压强度和较好的抗温性能,即使在高温地层也能保持上述特点并持续发挥作用,可用于深井超深井堵漏作业。

5 结 论

1) DNG 堵漏剂的双网络结构使其在形变为 95% 时依然保持完好的形态,抗压强度达到 16 MPa 以上,是普通吸水树脂的十几倍,释压后快速回弹。

2) DNG 堵漏剂在 5 h 内的吸水倍数逐渐增加到 4~5 倍,浸泡 2 d 后达到饱和吸水,此时吸水倍数达到 8~10 倍。不会过快膨胀和过早达到饱和吸水,有利于堵漏施工。

3) DNG 堵漏剂具有较好的抗盐污染和耐酸碱性能,在 150 ℃ 高温下的热稳定性达到 30 d,可以用于深井超深井的堵漏作业。

4) DNG 变形能力强,能够进入封堵层深处,形成较好的封堵层,承压能力达 20 MPa 以上;在水的作用下 DNG 表层的高分子链舒展并吸附在模拟漏层或其他堵漏材料表面,形成一个密实的封堵层。

参 考 文 献

[1] 黄达全,陈少亮,马运庆,等.可膨胀高效承压剂在堵漏作业中的应用[J]. 钻井液与完井液,2006,23(3):71-73.
Huang Daquan,Chen Shaoliang,Ma Yunqing,et al. Application of expandable bearing material with high efficiency in sealing operation[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid,2006,23(3):71-73.

[2] 苏长明,刘春文,鲁学明,等.缅甸 D 区块钻井防漏堵漏技术[J]. 石油钻探技术,2010,38(5):18-21.
Su Changming,Liu Chunwen,Lu Xueming,et al. Lost circulation prevention techniques used in Block D in Myanmar[J]. Petroleum Drilling Techniques,2010,38(5):18-21.

[4] 魏宏超,唐志进,张凌.裂隙性储层堵漏剂配方优选实验[J]. 钻

井液与完井液,2010,37(3):38-40.

Wei Hongchao,Tang Zhijin,Zhang Ling. Laboratory study on optimization of lost circulation particals for fractured formation [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid,2010,37(3):38-40.

[4] 侯冰,陈勉,卢虎,等.库车山前下第三系漏失原因分析及堵漏方法[J]. 石油钻采工艺,2009,31(4):40-44.
Hou Bing,Chen Mian,Lu Hu,et al. Cause analysis of lost circulation and plugging method in Paleogene of Kuqa Piedmont structure[J]. Oil Drilling & Production Technology,2009,31(4):40-44.

[5] 苗娟,李再钧,王平全,等.油田堵漏用吸水树脂的制备及性能研究[J]. 钻井液与完井液,2010,27(6):23-26.
Miao Juan,Li Zaijun,Wang Pingquan,et al. Synthesis on water absorbing resin as lost circulation material[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid,2010,27(6):23-26.

[6] 狄丽丽,张智,段明,等.超强吸水树脂堵漏性能研究[J]. 石油钻探技术,2007,35(3):33-36.
Di Lili,Zhang Zhi,Duan Ming,et al. Research of plugging ability of super-absorbent resin[J]. Petroleum Drilling Techniques,2007,35(3):33-36.

[7] 李旭东,郭建华,王依建,等.凝胶承压堵漏技术在普光地区的应用[J]. 钻井液与完井液,2008,25(1):53-56.
Li Xudong,Guo Jianhua,Wang Yijian,et al. The application of mud loss control under pressures with gelled LCM in Puguang Area[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid,2008,25(1):53-56.

[8] 刘四海,崔庆东,李卫国.川东北地区井漏特点及承压堵漏技术难点与对策[J]. 石油钻探技术,2008,36(3):20-23.
Liu Sihai,Cui Qingdong,Li Weiguo. Circulation loss characteristics and challenges and measures to plug under pressure in Northeast Sichuan Area[J]. Petroleum Drilling Techniques,2008,36(3):20-23.

[9] Yang-Ho Na,Takayuki Kurokawa,Yoshinori Katsuyama,et al. Structural characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength[J]. Macromolecules,2004,37(14):5370-5374.

[10] 赖小林,王中华,郭建华,等.吸水材料在石油钻井堵漏中的应用[J]. 精细石油化工进展,2010,11(2):17-21.
Lai Xiaolin,Wang Zhonghua,Guo Jianhua,et al. Application of water-absorbent materials in petroleum drilling loss control [J]. Advances in Fine Petrochemicals,2010,11(2):17-21.

雅克拉气田在寒武系获得高产油气流

YK17 井是中国石化西北油田分公司为进一步提高雅克拉气田 S4-S7 井区白垩系储量动用程度,挖掘侏罗系和寒武系油气藏潜力而部署的一口开发井。该井完钻井深 5 452.00 m,完钻层位为寒武系阿瓦塔格组。在钻井过程中,该井在白垩系亚格列木组地层取得 9.75 m 油斑岩心。测井解释该井在白垩系舒善河组地层有 2 层油气层厚 6.00 m、亚格列木组地层有 4 层油气层厚 33.00 m、侏罗系地层有 4 层油气层厚 12.50 m 以及震旦系地层有 3 层油气层厚 9.00 m。该井在寒武系的 5 400.00~5 452.00 m 井段进行测试,获高产油气流,日产油 23 t,日产气 $3.7 \times 10^4 \text{ m}^3$,含水仅 0.49%。