

◀ 钻井完井 ▶

doi:10. 3969/j. issn. 1001-0890. 2012. 06. 002

抗高温聚合物降滤失剂 PFL-L 的研制与应用

杨小华, 钱晓琳, 王 琳, 王显光, 董晓强

(中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘 要:为使抗高温钻井液具有良好的流变性 & 高温高压滤失量, 防止高温稠化, 采用氧化-还原引发聚合反应, 合成了一种低相对分子质量的抗高温聚合物降滤失剂 PFL-L, 进行了红外光谱和热重分析; 采用凝胶渗透法测定了产物相对分子质量, 评价了高温高盐情况下聚合物降滤失性能及配伍性。评价结果表明, PFL-L 热稳定性好, 产物分子量具有多分散性, 适用于超深井钻井液处理剂, 高温高盐条件下在显著降低钻井液滤失量的同时, 可很好地控制钻井液高温下的黏度, 抗温 220 ℃, 抗 NaCl 可达 36%。该降滤失剂在徐闻 X-3 井进行了现场应用, 应用结果证明, 由 PFL-L 等处理剂形成的超高温钻井液热稳定性好, 确保了徐闻 X-3 井三开长裸眼井段的顺利钻进, 完钻井深 6 010 m, 取得了良好的应用效果, 满足了安全高效钻井需求。

关键词:超高温 聚合物 降滤失剂 钻井液

中图分类号:TE254+.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2012)06-0008-05

Development and Application of an High Temperature Resistant Polymer PFL-L as Fluid Loss Additive

Yang Xiaohua, Qian Xiaolin, Wang Lin, Wang Xianguang, Dong Xiaoqiang

(Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, 100101, China)

Abstract: To prevent high temperature thickening and maintain good HTHP fluid loss and rheological property of high temperature resistant drilling fluids, a low molecular weight polymer fluid loss additive PFL-L was polymerized by oxidation/reduction reaction, and was analyzed by infrared spectrum and thermo gravimetric analysis. Its molecular weight was tested by gel permeation chromatography, the fluid loss and compatibility in drilling fluid were also evaluated under high temperature and high salinity. Test results show that PFL-L has good thermal stability and polydispersity of molecular weight, is suitable for drilling fluid in ultra-deep well as an additive. PFL-L can reduce fluid loss and control viscosity significantly at high temperature and high salinity, the heat resistance up to 220 ℃, salinity tolerance to saturation. It was applied in Well Xuwen X-3 which is an important exploratory well of Sinopec. Its field application shows that the drilling fluid has good high temperature stability, and met the demands of long open hole that drilled in the third spud to the total depth of 6 010 m. PFL-L, as an ultra-deep well drilling fluid filtrate reducer, it can also meet the demand of drilling safely efficiently in deep and ultra-deep wells.

Key words: ultra high temperature; polymer; filtrate reducer; drilling fluid

随着油气田勘探开发的不断深入, 深井、超深井不断增多, 对水基钻井液性能提出了更高的要求, 尤其在钻遇盐层或盐膏混层时, 钻井液的流变性和高温高压滤失难以兼顾, 成为制约深部地层钻井的一大技术瓶颈。围绕超深井钻井液的新型抗高温钻井液处理剂, 国内外学者开展了大量的研究工作^[1-3], 也在现场应用中取得了一定的效果。但由于产品价

收稿日期:2012-01-09; **改回日期:**2012-09-25。

作者简介:杨小华(1969—), 女, 陕西礼泉人, 1991年毕业于西北大学油田化学专业, 高级工程师, 主要从事钻井液处理剂开发及钻井液体系研究工作。

联系方式:(010)84988201, yangxh.sripe@sinopec.com。

基金项目:中国石油化工股份有限公司重点科技攻关项目“超深井钻井液降滤失剂研究与应用”(编号:P08075)部分研究内容。

格高昂,现场应用时又为了更好地降低钻井液高温高压下的滤失量,通过提高处理剂加量使钻井液的黏度增加过大,从而导致高温下钻井液出现严重稠化,给现场施工带来很多困难。为此,笔者在新型聚合物处理剂研究方面进行了一些探索,并在分子设计的基础上^[4-5],结合前期研究成果^[6-9],以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸、双烯磺酸单体等为原料,研制出一种低相对分子质量的抗高温聚合物降滤失剂 PFL-L,并进行了室内性能评价和现场试验应用。

1 PFL-L 的合成

1.1 合成原料

丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸(AMC_nS)、双烯磺酸单体(AOIAS)、氢氧化钠(NaOH)等均为工业品,引发剂、相对分子质量调节剂为分析纯。

1.2 合成步骤

参考文献[5]、[6]设计聚合物合成配方:各单体物质的量比为 $n(\text{AM}) : n(\text{AOIAS}) : n(\text{AMC}_n\text{S}) = 3 : (2.0 \sim 2.5) : (0.10 \sim 0.15)$ 。将所需的 NaOH 溶于适量水配成溶液,边搅拌边依次加入计量的 AMC_nS 、AOIAS 和 AM,继续搅拌使之全部溶解,然后用质量分数为 40% 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 值,使之达到要求。加入适量相对分子质量调节剂,升温,加入一定量的引发剂,在搅拌条件下反应一定时间后得凝胶状产物,将该凝胶状产物经剪切造粒,烘干粉碎,即得白色粉末状 PFL-L。质量分数为 1.0% 的 PFL-L 水溶液在室温下的表观黏度为 $5 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

2 PFL-L 的表征

2.1 红外光谱分析

为验证合成的 PFL-L 分子链上的基团,利用 IR200 傅里叶变换红外光谱仪,将样品经过纯化后与 KBr 混合压片,采用 KBr 压片法测定共聚物的红外吸

收光谱,判断聚合物的结构组成及单体反应情况。图 1 为 PFL-L 的红外光谱图。图 1 中, 3426 cm^{-1} 是酰胺基($-\text{CONH}-$)中 N—H 键的伸缩振动特征吸收峰, 2936 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动吸收峰, 1673 cm^{-1} 是 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 1449 cm^{-1} 是 $-\text{NH}$ 变形振动吸收峰, 1165 cm^{-1} 和 1039 cm^{-1} 是 $-\text{SO}_3$ 伸缩振动吸收峰,表明合成聚合物中有酰胺基、磺酸基和酰氧基等基团。

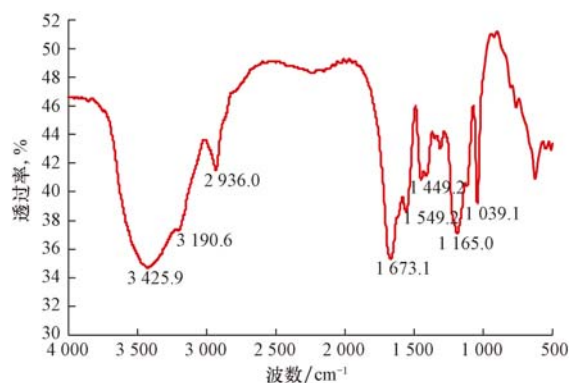


图 1 PFL-L 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of PFL-L

2.2 热重分析

为测定合成的 PFL-L 的热稳定性,采用 PYRIS TGA 热分析仪进行了 PFL-L 聚合物热失重试验。控制升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,从 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $750 \text{ }^\circ\text{C}$,系统自动采集数据,得到 PFL-L 的热重(TG)曲线,如图 2 所示。

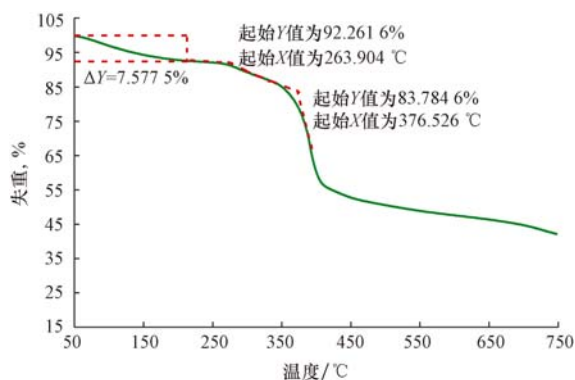


图 2 PFL-L 的热重分析结果

Fig. 2 Thermogravimetric analysis for PFL-L

从图 2 可以看出,在 $263 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下,样品失重主要是失去水以及少量未反应的单体,失重约 7.58%;

随着温度的升高,继续失重,到 376.5 °C 时失重约 16.3%。约 390 °C 后失重速率明显加快,这是 PFL-L 热分解的主要阶段,在该温度区间失重约 55%;温度高于 420 °C 以后失重逐渐趋于平缓。从图 2 还可以看出,PFL-L 的失重速率在 376 °C 达到最高,该温度即为其热分解温度;到 748 °C 时固体保留率为 42.1%。可见,PFL-L 具有很好的耐高温性能。

2.3 分子量测定

为测定 PFL-L 的分子量、分析分子量分布,用美国 Waters 公司的凝胶渗透色谱仪进行了试验。色谱柱为 Ultrahydrogel Linear 6~13 μm ($\phi 7.8\text{ mm} \times 300\text{ mm}$) GPC column,标样为丙烯酸,溶剂为 0.1 mol/L 的 NaNO_3 水溶液,流速 0.5 mL/min,样品注射量 50 μL ,样品浓度 2 mg/mL,测试温度为

30 °C。测试结果表明,PFL-L 的数均分子量为 7.4 万,重均分子量为 33.0 万、分布系数为 4.46。分子量不高,且具有多分散性。从分子量的测试结果可知,PFL-L 的抗高温性能是通过聚合物的分子链结构及其官能基团比例来实现的。

3 添加 PFL-L 的钻井液性能评价

3.1 高温降滤失性能

表 1 为 PFL-L 在饱和盐水膨润土浆中高温老化后测定的结果。从表 1 可以看出:在 220 °C 温度下滚动 16 h 后,随着 PFL-L 加量的增大,钻井液的滤失量逐渐减小;加量为 5% 时其滤失量可控制在 32 mL 左右,且钻井液的黏度增幅不大。这说明所合成的聚合物 PFL-L 具有良好的热稳定性和高温高盐降滤失性能。

表 1 PFL-L 对饱和盐水膨润土浆性能的影响

Table 1 Effect of PFL-L on saturated salt water drilling fluid with bentonite

配方	试验条件	表观黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	塑性黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	动切力/Pa	滤失量/mL
基浆	220 °C/16 h	膨润土全部絮凝,分层,不成体系			
基浆+3.0% PFL-L	220 °C/16 h	7.0	7.0	0	48
基浆+4.0% PFL-L	220 °C/16 h	7.5	7.0	0.5	42
基浆+5.0% PFL-L	220 °C/16 h	9.0	8.0	1.0	32

注:基浆为 4.0% 膨润土浆+36.0% NaCl。

在饱和盐水膨润土浆试验的基础上,考察 PFL-L 对饱和盐水钻井液性能的影响,饱和盐水钻井液基浆

配方为 2.0% 膨润土浆+4.0% SMC+4.0% PFL-L+1.5% NaOH+36.0% NaCl+重晶石粉,结果见表 2。

表 2 PFL-L 对钻井液降滤失性能的影响

Table 2 Effect of PFL-L on fluid loss

设计配方	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	滤失量/mL	表观黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	塑性黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	动切力/Pa	静切力/Pa	高温高压滤 失量 ¹⁾ /mL
饱和盐水浆	2.0	6.4	75	63	12	9.5/14.0	210
饱和盐水浆+1.0% PFL-L	2.0	1.0	85	71	14	10.0/18.0	48

注:1) 指 220 °C 滚动 16 h 后在 180 °C 温度下测定的滤失量。

从表 2 可以看出,往钻井液中加入 1.0% 的 PFL-L 后,钻井液的高温高压滤失量从基浆的 210 mL 降至 48 mL,而钻井液的黏度增幅不大。说明聚合物 PFL-L 抗温可达 220 °C,抗 NaCl 可达 36%,将其添加于钻井液可较好地控制钻井液的高温高压滤失量。

3.2 钻井液配方试验

3.2.1 与 SMP、SMC 等的配伍性

采用 PFL 系列产物与 SMP、SMC 组成了超深井抗高温钻井液体系,分别进行了常温、220 °C 高温滚动 16 h 的性能评价,结果见表 3。由表 3 可知,

PFL-L 与现场常用的 SMP、SMC 等添加剂具有良 好的配伍性。

表 3 220 ℃ 滚动 16 h 前后的钻井液性能

Table 3 Properties of drilling fluid before and after rolling at 220 ℃ for 16 hours

配方	试验条件	滤失量/mL	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	静切力/Pa	pH 值
基浆	常温	21.0	9.0	6.0	3.5/4.0	9.0
	220 ℃/16 h	25.0	5.0	0.5	0/0.5	7.5
基浆+1.0%PFL-1+1.0%PFL-L +2.0%SMP+2.0%SMC	常温	7.6	37.0	8.0	1.5/6.0	9.0
	220 ℃/16 h	6.4	22.0	11.0	1.0/3.5	9.0

注:基浆为 4.0%膨润土浆+36.0%NaCl。

3.2.2 与常用处理剂复配后的热稳定性

采用 PFL-L 与现场常用的处理剂设计高密度淡水钻井液体系,分别得到密度为 1.83 和 2.20 kg/L

的钻井液体系。将其在 220 ℃ 温度下滚动16 h,然后测定性能,结果见表 4。由表 4 可知,采用聚合物 PFL-L 与常用处理剂组成的钻井液体系具有较好的热稳定性。

表 4 220 ℃ 滚动 16 h 后的钻井液性能

Table 4 Properties of drilling fluid after rolling at 220 ℃ for 16 hours

设计配方	密度/(kg·L ⁻¹)	滤失量/mL	表观黏度/(mPa·s)	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	静切力/Pa	高温高压滤失量 ¹⁾ /mL
配方 1	1.83	4.0	85	55	30	11.5/16.0	15
配方 2	2.00	2.0	59	47	12	2.5/7.0	26
配方 3	2.00	4.8	78	65	13	1.5/7.5	14

注:配方 1 为 3.0%膨润土浆+2.0% PFL-L+2.0%SMP+4.0%SMC+0.5%ZSC-201+0.5%NaOH+重晶石粉;配方 2 为 2.0%膨润土浆+2.0%PFL-L+4.0%SMP+4.0%SMC+0.5%ZSC-201+1.0%NaOH+重晶石粉;配方 3 为 2.0%膨润土浆+3.0% PFL-L +0.3%PFL-H+0.5%PFL-1+2.0%SMP+6.0%SMC+0.5%ZSC-201+2.0%NaOH +36.0%NaCl+重晶石粉。

1) 指 220 ℃ 滚动 16 h 后在 180 ℃ 温度下测定的滤失量。

4 现场应用

研制的抗高温聚合物降滤失剂 PFL-L 在徐闻 X-3井进行了现场应用。徐闻 X-3 井为中国石化江苏油田的一口重点预探定向井,完钻井深6 010 m,井底温度 211 ℃。该井二开钻至井深4 005 m左右时钻井液出现明显的高温增稠现象,且钻井液的高温高压滤失量有所增大(大于 15 mL);在井深 4 227 m 处钻井液动塑比大,触变性差,高温高压滤失量继续增大。为防止三开阶段钻井液随着井

温的升高继续出现高温增稠、高温高压滤失量增大等问题,从井深 5 125 m 开始逐渐转化为以 PFL-L 和 PFL 系列产品为主处理剂的抗高温钻井液体系,有效控制了高温高压滤失量,确保了钻井液体系的高温稳定性,三开井段钻井液的流变性控制得很好,未出现钻头泥包现象且井壁稳定,三开裸眼段长达 1 542.53 m,摩阻系数始终小于 0.10,井深5 974 m 处电测温度达 211 ℃,180 ℃ 温度下的高温高压滤失量为 10~12 mL,钻进无托压现象,起下钻井眼通畅、无阻卡现象,顺利钻至完钻井深。表 5 为徐闻 X-3井三开井段的钻井液性能。

表 5 徐闻 X-3井三开试验井段的钻井液性能

Table 5 Drilling fluid property at test section in Well Xuwen X-3

井深/m	密度/(kg·L ⁻¹)	黏度/s	滤失量/mL	高温高压滤失量 ¹⁾ /mL	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	静切力/Pa
5 125	1.11	79	4.8	24	37	7.5	6.0/16.5
5 274	1.11	70	4.4	22	39	5.5	6.0/15.5
5 309	1.11	80	4.4	18	39	7.0	6.5/19.5
5 569	1.10	112	3.6	16	43	11.5	10.0/24.0
5 672	1.12	107	3.6	13	41	20.0	9.0/15.0
5 735	1.12	68	3.2	14	33	13.5	6.1/12.3
5 876	1.12	90	2.6	16	43	15.5	8.7/14.3
6 006	1.14	63	3.8	10	27	20.0	8.5/14.5
6 010	1.14	60	3.6	12	26	29.0	9.0/13.5

注:1) 指 180 ℃ 温度下测定的滤失量。

由表5可知,以PFL为主处理剂的抗高温润滑防塌钻井液体系具有稳定的高温流变性能、强抑制性能和良好的润滑性能,应用效果良好。

5 结 论

1) 以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸、双烯磺酸单体等为原料合成的抗高温聚合物降滤失剂PFL-L,具有很好的耐温和明显的解絮凝作用,抗温可达220℃,抗NaCl可达36%,降滤失效果显著,能明显增强钻井液的高温稳定性。

2) 徐闻X-3井的应用表明,添加适量PFL-L的钻井液在超高温下具有良好的流变性、强抑制性、强润滑性以及较小的高温高压滤失量,可以满足深井超高温钻井需求。

参 考 文 献

References

- [1] Udarbe R G, Hancock-Grossi K, George C R, et al. Method of and additive for controlling fluid loss from a drilling fluid:US, 6107256[P]. 2000-08-22.
- [2] Hayes James R. High performance water-based mud system:US, 7351680[P]. 2008-04-01.
- [3] 王中华. 国内外超高温高密度钻井液技术现状与发展趋势[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(2): 1-7.
- Wang Zhonghua. Status and development trend of ultra-high temperature and high density drilling fluid at home and abroad [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(2): 1-7.
- [4] 杨小华, 王中华. 钻井液用高分子处理剂分子设计[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(1): 14-18.
- Yang Xiaohua, Wang Zhonghua. Molecular design of polymer treatment agent used for drilling fluid[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010, 18(1): 14-18.
- [5] 王中华. 超高温钻井液体系研究: 抗高温钻井液处理剂设计思路[J]. 石油钻探技术, 2009, 37(3): 1-7.
- Wang Zhonghua. Studies on ultra-high-temperature drilling fluid system: design ultra-high-temperature drilling fluid additives[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(3): 1-7.
- [6] 杨小华, 李家芬, 钱晓琳, 等. 超高温聚合物降滤失剂PFL-1的合成及性能评价[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(2): 37-42.
- Yang Xiaohua, Li Jiafen, Qian Xiaolin, et al. Synthesis and properties of an ultra-high-temperature polymer fluid loss additive PFL-1 [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(2): 37-42.
- [7] 杨小华, 王中华. 乙烯基磺酸聚合物及钻井液体系的研究与应用[J]. 郑州大学学报: 自然科学版, 2001, 33(2): 89-91.
- Yang Xiaohua, Wang Zhonghua. Research and application of vinyl sulfonate copolymers and its drilling fluids[J]. Journal of Zhengzhou University: Natural Science Edition, 2001, 33(2): 89-91.
- [8] 王中华. 钻井液用丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸三元共聚物PAMS的合成[J]. 油田化学, 2000, 17(1): 6-9.
- Wang Zhonghua. Synthesis of acrylamide/2-acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid tercopolymer PAMS as filtrate reducer for drilling fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(1): 6-9.
- [9] 王中华. AMPS/AM/AN三元共聚物降滤失剂的合成与性能[J]. 油田化学, 1995, 12(4): 367-369.
- Wang Zhonghua. Synthesis and properties of AMPS/AM/AN terpolymer as filtrate loss controller for drilling fluids[J]. Oilfield Chemistry, 1995, 12(4): 367-369.

大庆油田应用弱碱三元复合驱技术取得显著效果

弱碱三元复合驱具有较强的注入能力,产液能力降幅低于聚合物驱和强碱三元复合驱,可较大幅度地提高原油采收率。

大庆油田从2005年开始就在三次采油中研究应用了弱碱三元复合驱,并设立了二类油层弱碱三元复合驱矿场试验区。试验区初建时,水驱采出程度已达39.2%,投产初期含水率达到96.2%;水驱结束时含水率98.5%,全区水驱采收率45.3%,单井产量约1t。科研人员通过逐口井分析动静态资料、分单井组制定调整方案、科学及时跟踪调整、减缓含水回升速度等措施,取得了很好的效果,目前该试验区含水率92.3%左右,单井产量达到10t,采油效率显著提升。

数据对比发现,试验应用弱碱三元复合驱后的7a中,弱碱三元复合驱矿场试验区中心井区累积采出程度70.31%,采收率提高24.9个百分点;同时,该技术的应用,使试验区全过程机采井检泵周期超过470d,比强碱机采井延长100d以上。该技术还解决了配制注入、原油脱水和污水处理等方面的问题,明晰了弱碱机采井结垢规律。