

# 新型抗高温二次交联凝胶堵漏材料的研制

胡子乔<sup>1,2,3</sup>, 刘四海<sup>1,3</sup>, 张金成<sup>1,3</sup>, 李大奇<sup>1,3</sup>, 褚奇<sup>1,3</sup>

(1. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101; 2. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 3. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100101)

**摘要:**针对普通凝胶抗温能力较差难以适用于高温地层堵漏作业的问题,通过设计合成抗高温凝胶主剂 GN-1 并运用二次交联技术,研发了新型抗高温凝胶堵漏材料。优选配方为:淡水 + 1.5% GN-1 + 0.15% 地面交联剂 + 1% 井下交联剂 + 0.2% 抗氧化剂。通过热滚老化与高温流变测试相结合的手段对凝胶抗温能力进行评价。结果表明,该凝胶材料具有良好的热稳定性,在 180 °C 下老化 24 h 后,7.34 s<sup>-1</sup> 下剪切粘度 > 10000 mPa·s。大幅加重后 180 °C 老化 24 h 仍能保持较好的粘弹性。此外还考察了不同温度和 pH 值下的成胶性能以及聚磺钻井液体系的配伍性,为抗高温凝胶堵漏材料在现场的应用奠定基础。

**关键词:**堵漏;凝胶;抗高温;二次交联;流变测试;成胶性能

**中图分类号:**P634.8;TE28 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2016)07-0103-04

**Development of A Novel Two-step Crosslinking Gel with High Temperature Resistance for Plugging Lost Circulation/HU Zi-qiao<sup>1,2,3</sup>, LIU Si-hai<sup>1,3</sup>, ZHANG Jin-cheng<sup>1,3</sup>, LI Da-qi<sup>1,3</sup>, CHU Qi<sup>1,3</sup>** (1. SINOPEC Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China; 2. China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 3. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 100101, China)

**Abstract:** For plugging lost circulation in high temperature formations, normal gels with lower thermal stability are unable to be applied. To solve the problem, a novel two-step crosslinking gel containing thermal stable polymer GN-1 was developed, which performed high temperature resistance. The optimized gel system is fresh water + 1.5% GN-1 + 0.15% ground crosslinkers + 1% downhole crosslinkers + 0.2% antioxidant. Thermal stability of the gel was evaluated via hot rolling and high temperature rheological measurement. After hot rolling at 180 °C for 24h, the shear viscosity of the gel at the rate of 7.34s<sup>-1</sup> was above 10000mPa·s. The viscoelasticity of the high-density gel system remained good after aging for 24h under 180 °C. The results showed that the gel had excellent heat-resisting property. The influence of environmental temperature and pH value to gelling performance and the compatibility with polysulfonate drilling fluid system was also discussed, which was very helpful to operation in future.

**Key words:** plugging lost circulation; gel; high temperature resistance; two-step crosslinking; rheological measurement; gelling performance

## 0 引言

井漏是钻井过程中较为常见的一种井下复杂情况。特别是当钻遇压力衰竭地层、破碎或弱胶结地层、裂缝发育地层以及多套压力层系地层时,井漏现象极易发生,且往往出现恶性井漏<sup>[1-2]</sup>。针对恶性井漏,较为成熟的方法是使用水泥等固结浆进行堵漏作业,但是依然存在一些不足。一方面,普通的固结浆滞留性较差,难以在近井带停留固结;另一方面,很多漏层往往是含水层,或与相邻的地下水层连通,固结浆遇水稀释后粘度下降,更易流失且难以凝固化,导致堵漏失败。为了解决这个问题,工程人员提出了凝胶/固结浆复合堵漏技术<sup>[3-8]</sup>。

凝胶是一类由水溶性高分子交联形成三维网络结构并吸收一定量的水形成的半固态粘弹体,具有稳定的相界面,水油两相均难与其混合,抗稀释及防串混能力强;具有可变性,可广泛适应不同尺寸和形状的孔喉或缝隙,填充于地层孔隙,对地层流体起到显著的封隔作用;具有较高的体系粘度,与地层表面粘附力强,流动阻力大,滞留效果好。注入凝胶段塞后接固结浆进行堵漏作业,在现场应用中已取得良好效果<sup>[9-11]</sup>。

但是,普通凝胶抗温性较差,在高温作用下会发生基团变性、分子链断裂、三维网络结构坍塌,体系强度和粘度大幅降低,导致凝胶材料失效。当前,国

收稿日期:2016-06-15

基金项目:国家自然科学基金重大项目“页岩油气高效开发基础理论研究”(编号:51490650)

作者简介:胡子乔,男,汉族,1986年生,博士,主要从事堵漏材料的研发以及防漏堵漏相关技术研究,北京市朝阳区北辰东路8号北辰时代大厦702室, huzq.sripe@sinopec.com。

内油气资源勘探开发正向深部高温地层发展,钻进过程中恶性漏失时有发生<sup>[12-13]</sup>,普通凝胶材料难以有效应对<sup>[14]</sup>。针对这一问题,我们通过设计合成抗高温凝胶主剂并运用二次交联技术,研发了新型抗高温凝胶堵漏材料。

## 1 设计思路与作用机理

### 1.1 抗高温凝胶主剂的设计与合成

提高凝胶抗温能力关键在于合成抗高温凝胶主聚合物,并要求主剂侧基带有合适的可交联活性位点。从分子链长度、柔顺度以及侧基热稳定性的角度考虑,应适当降低主剂的分子量或在相同分子量下增大支化度;适当提高分子链刚性,引入环状结构;侧基尽量采用高温下稳定的基团。此外,在提高分子链刚性的同时,要保证必要的水溶性;分子量不可过低,否则在同等溶液粘度下需要的聚合物含量大大增加,大幅增加成本。依据上述思路,我们自主研发并生产了抗高温凝胶主剂 GN-1。

### 1.2 二次交联机理

为了满足凝胶体系的可泵性,同时增强体系抗稀释能力,减少体系在泵送过程中与其它工作液的窜混,将凝胶体系的构建分为两个阶段:地面交联和井下交联。地面交联形成强度较弱的可流动凝胶;当凝胶体系到达预定层位后,在地层温度的作用下,二次交联体系发挥作用,可流动凝胶进一步反应形成稳定的高强度凝胶<sup>[15-16]</sup>。

## 2 凝胶性能评价

抗高温二次交联凝胶优选配方为:淡水 + 1.5% GN-1 + 0.15% 地面交联剂 + 1% 井下交联剂 + 0.2% 抗氧化剂。为方便叙述,下文将该凝胶体系简称为 GN-1 凝胶。

### 2.1 凝胶抗温性能

室内主要通过热滚老化与高温流变测试相结合的方法来评价 GN-1 凝胶的抗温能力。GN-1 凝胶在 180 °C 下热滚 24 h 后依然具有较好的“吐舌”现象(见图 1),表观上无脱水收缩及明显的降解痕迹,可见凝胶高温热滚后仍然保持较好的粘弹状态,初步表明 GN-1 凝胶抗温能力达到 180 °C。

为了量化表征 GN-1 凝胶 180 °C 老化前后的状态,使用 HAAKE RS6000 型流变仪对凝胶高温下的流变性进行测试,采用 PZ36 同心圆筒转子系统。

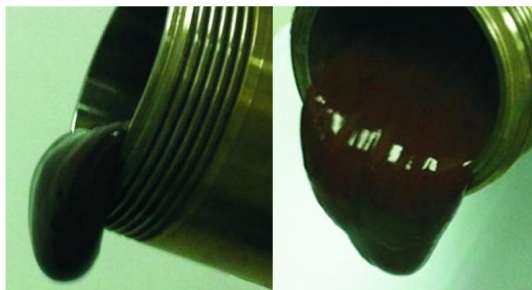


图 1 GN-1 凝胶 180 °C 老化 24 h 后状态

测量方式为稳态速率剪切,剪切速率恒为  $7.34 \text{ s}^{-1}$ 。

图 2 为 GN-1 凝胶剪切粘度随温度的变化曲线图,由图 2 可看出,从室温开始,70 min 左右逐渐升温至 180 °C,整个升温过程中体系粘度先小幅降低后大幅升高。可以看到,室温下 GN-1 凝胶体系剪切粘度在  $4000 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,而 180 °C 时的剪切粘度超过了  $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,表明 GN-1 凝胶体系具有显著的二次交联特征。对于测试样品,二次交联发生在  $90 \sim 120 \text{ °C}$ ,达到 120 °C 以后体系粘度基本稳定。

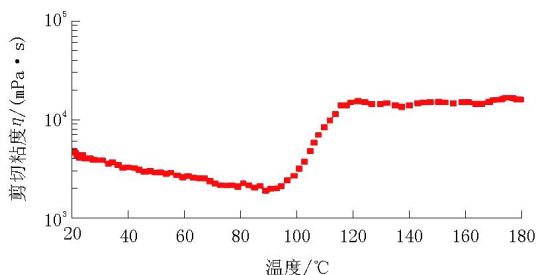


图 2 GN-1 凝胶剪切粘度随温度的变化

通过流变测试还可以即时追踪凝胶剪切粘度随时间的变化,不仅可以得到较为准确的成胶时间,还能够相对较长的时间内量化观察凝胶体系的热稳定性。如图 3 所示,从室温开始,70 min 左右逐渐升温至 180 °C,当升温至 180 °C 后保温 3 h。可以看到,GN-1 凝胶在 50 min 左右粘度开始大幅提高,60 ~ 100 min 粘度达到峰值。在 180 °C 恒温过程中,凝胶粘度稳定保持在  $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上。

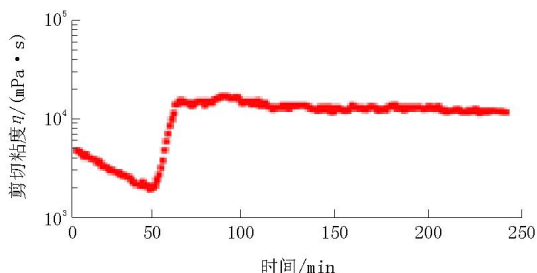


图 3 GN-1 凝胶剪切粘度随时间的变化

为了进一步研究 GN-1 凝胶在 180 °C 下的稳定性,将 180 °C 老化 24 h 后的凝胶进行升温流变测试,从 20 °C 到 180 °C 升温 70 min,剪切速率不变。如图 4 所示,180 °C 老化 24 h 后的 GN-1 凝胶在室温下体系粘度高达 30000 mPa·s;当温度升至 180 °C 后,凝胶体系粘度仍在 10000 mPa·s 以上。

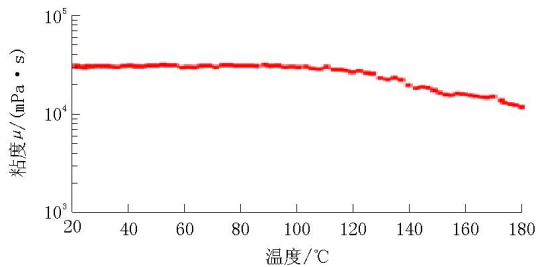


图 4 180 °C 老化 24 h 后 GN-1 凝胶体系粘度随温度的变化

为了更加直观的对比 GN-1 凝胶在老化前后的变化,使用六速旋转粘度计分别对 GN-1 基液、地面交联状态及老化后状态进行测试,结果如表 1 所示。

表 1 GN-1 凝胶老化前后的变化

转速/(r·min <sup>-1</sup> )	GN-1 基液	地面预交联	180 °C 老化 24 h 后
600	240	232	满转
300	180	174	满转
200	150	148	满转
100	112	111	满转
6	28	31	200 ~ 250
3	19	25	100 ~ 150

## 2.2 凝胶携带能力

要将 GN-1 凝胶应用于深部高温地层的堵漏作业,必须要考虑凝胶加重的问题。首先,深部地层钻井过程中泥浆密度通常较大,如果凝胶密度低于井浆密度,在堵漏作业中很可能导致堵漏凝胶大量上浮到井筒中,不仅削弱堵漏作用,还可能影响泥浆性能。其次,使用凝胶/固结浆复合堵漏技术,若凝胶密度大幅低于固结浆密度,在泵送过程中则容易导致固结浆和凝胶发生窜混,影响堵漏效果。因此,堵漏凝胶的密度必须可在较宽范围内调节,一般要求  $\rho_{\text{井浆}} < \rho_{\text{凝胶}} < \rho_{\text{固结浆}}$ ,且依次之间密度差  $\geq 0.3 \text{ g/cm}^3$  为宜。

基于上述考虑,研究了 GN-1 凝胶携带加重剂(以重晶石为代表)的能力,以及在加重条件下的热稳定性。GN-1 预交联凝胶用重晶石加重至密度为  $1.6 \text{ g/cm}^3$ ,充分搅拌后静置 2 h,发现凝胶仍然保持均匀,局部无重晶石抱团,底部无沉淀(见图 5)。

将加重后的 GN-1 预交联凝胶置于 180 °C 下



图 5 GN-1 凝胶加重至  $1.6 \text{ g/cm}^3$  (重晶石加重) 地面预交联状态

老化 24 h 后,出现凝胶仍然具有较好的“吐舌”现象,体相均匀,底部基本无沉淀(见图 6),表明 GN-1 凝胶具有优良的携带能力,且大幅加重后仍能在 180 °C 下保持良好的热稳定性能。



图 6 GN-1 凝胶加重至  $1.6 \text{ g/cm}^3$  (重晶石加重) 180 °C 老化 24 h 后状态

## 2.3 成胶性能的影响因素

以老化 24 h 后,20 °C 下  $7.34 \text{ s}^{-1}$  的剪切粘度来衡量 GN-1 凝胶的成胶性能。这里主要讨论不同环境温度和体系 pH 值带来的影响。

### 2.3.1 环境温度(见图 7)

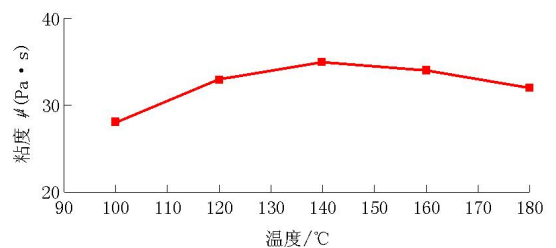


图 7 环境温度对成胶性能的影响

由于 GN-1 凝胶主要针对高温地层,因此考察的温度  $\leq 100 \text{ °C}$ 。在 100 ~ 180 °C 之间,GN-1 凝胶粘度均能达到 25000 mPa·s 以上。体系粘度总体呈现随温度升高走高,又小幅回落的特征。推测可能原因是在一定的温度范围内,温度越高,二次交联

反应进行得越完全,体系粘度也就越高。但当温度高到一定程度,会加速凝胶体系的降解,因此体系粘度又有所降低。总体上看,对于GN-1凝胶,较为适宜的温度范围在120~180℃。

### 2.3.2 体系pH值(见图8)

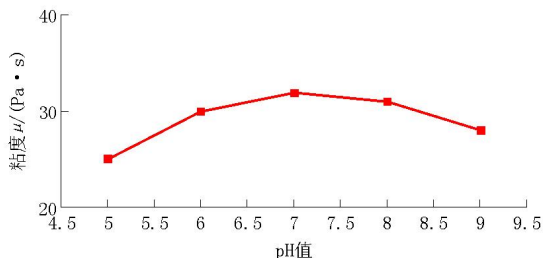


图8 体系pH值对成胶性能的影响

从体系粘度的角度来看,GN-1凝胶最适宜的pH值应为6~8,过酸性或过碱性都会导致体系粘度明显降低。但是,成胶时间对pH值较为敏感,通过pH值的调节,可以大幅调整成胶时间。以优选配方为例,180℃下二次交联的开始发生在50min左右。通过改变体系pH值,可以使这一时间在30~70min(不限)变化。因此,在实际应用中凝胶体系pH值是一个必须精确控制的要素。

### 2.4 凝胶体系与聚磺泥浆配伍性

研究凝胶与泥浆的配伍性,其目的主要是评估在堵漏施工中如果凝胶未完全进入地层,上返与井浆混合后对井浆造成的影响。由于高温地层多用聚磺泥浆,因此重点考察SMGN-1凝胶与聚磺泥浆的配伍性。将一定量老化后的凝胶与聚磺泥浆充分搅拌混合,测定流变参数和滤失量,对比混合前后聚磺泥浆性能的变化,由此来评价凝胶与聚磺泥浆的配伍性。

聚磺泥浆配方:4%土浆+0.1%LV-PAC+3% SMP-1+3%SMC+2%低荧光防塌剂,在150℃下热滚老化16h,冷却至室温。测定其高温老化后的流变参数和滤失量。

老化后的聚磺泥浆的六速测量结果如表2所示,换算得到流变参数为:AV=25.5 mPa·s, PV=20 mPa·s, YP=5.5 Pa,并测得API滤失量(10 min)为3.2 mL,泥饼厚度约为0.5 mm。分别混合1%和2%老化后的SMGN-1凝胶后,泥浆性能变化如表3所示,1%凝胶对泥浆性能影响较小,2%凝胶小幅增加泥浆表观粘度,塑性粘度基本不变,动切力有所提高。同时,混合2%凝胶后,泥饼稍有增厚,滤失量有所增加。实际上对于漏速较大的地层,

凝胶大量上返的可能性较低,总体上看,SMGN-1凝胶对聚磺泥浆体系的影响较小。

表2 聚磺泥浆六速测量参数

Φ600	Φ300	Φ200	Φ100	Φ6	Φ3
51	31	20	15	3	2

表3 混合前后聚磺泥浆流变参数的变化

	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	FL <sub>API,10 min</sub> / mL	泥饼厚 度/mm
聚磺	25.5	20	5.5	3.2	0.5
聚磺+1%凝胶	27.5	20.5	7	3.5	0.5
聚磺+2%凝胶	30	21	9	4.3	0.8

## 3 结论与建议

(1)二次交联凝胶GN-1具有良好的热稳定性,抗温可达180℃。携带能力强,与聚磺钻井液体系配伍性良好,适用于深部高温地层的堵漏作业。

(2)建议完善GN-1凝胶/固结浆复合堵漏配套技术,制定现场作业方案,开展现场试验。

## 参考文献:

- [1] 沈忠厚.现代钻井技术发展[J].石油勘探与开发,2005,5(1):89-91.
- [2] 蒋希文.钻井事故与复杂问题[M].北京:石油工业出版社,2002.
- [3] 徐同台,刘玉杰,申威,等.钻井工程防漏堵漏技术[M].北京:石油工业出版社,1997.
- [4] 刘延强,徐同台,杨振杰,等.国内外防漏堵漏技术新进展[J].钻井液与完井液,2010,27(6):80-84.
- [5] 刘金华,刘四海,陈小锋,等.承压堵漏技术研究及其在应用[J].断块油气田,2011,18(1):116-125.
- [6] 王悦坚.塔河油田恶性漏失堵漏与大幅度提高地层承压技术[J].钻井液与完井液,2013,30(4):33-36.
- [7] 邓洪军.塔河油田碳酸盐岩储层放空漏失现象的研究与应用[J].中外能源,2007,12(5):47-52.
- [8] 范钢.DTR堵漏剂在石油钻井中研究与应用[J].西部探矿工程,2006,(7):100-101.
- [9] 张新民,聂勋勇,王平全,等.特种凝胶在钻井堵漏中的应用[J].钻井液与完井液,2007,24(5):83-85.
- [10] 梁红军,尹达,王平全,等.钻井堵漏用特种凝胶的流变性研究[J].钻井液与完井液,2011,28(6):4-7.
- [11] 钱志伟,王平全,白杨.钻井堵漏用特种凝胶的适用性[J].钻井液与完井液,2012,29(2):51-54.
- [12] 崔晓亮,漆立新,陈惠超,等.塔河油气田勘探与评价文集[M].北京:石油工业出版社,2006.
- [13] 刘德平,王仕水.川东复杂地层的治漏技术[J].钻井液与完井液,1998,15(2):44-45.
- [14] 张洪利,郭艳,王志龙.国内钻井堵漏材料现状[J].特种油气藏,2004,11(2):1-2,10.
- [15] 杜志磊,王健,曾云香,等.二次交联调剖体系的室内研究[J].精细石油化工进展,2012,13(9):5-7.
- [16] 秦山,王健,倪聪,等.低渗油藏二次交联凝胶与聚合物微粒复合调剖体系[J].新疆石油地质,2008,9(10):7-10.