

文章编号:1000-4092(2023)04-601-07

高温延迟交联聚合物堵漏剂的制备与性能*

吕军贤,卓绿燕,ALAIN Pierre Tchameni,陈璐鑫,谢彬强

(长江大学石油工程学院,湖北 武汉 430100)

摘要:针对目前凝胶堵漏材料注入性差、高温成胶时间短等问题,以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为单体,偶氮二异丁腈盐酸盐为引发剂,聚乙烯亚胺和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以自由基聚合与聚合物交联相结合的方法,研发了一种具有成胶强度高、高温成胶时间可控等优点的高温延迟交联聚合物堵漏剂PM-1,并通过正交实验和单因素实验得到了PM-1的最优制备条件,评价了PM-1的注入性、成胶性和堵漏性,并分析了PM-1的高温延迟交联机理。结果表明,堵漏剂PM-1的最佳制备条件为:单体质量分数为10%(AM、AMPS物质的量比为4:1),聚乙烯亚胺加量为0.4%, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺加量为0.2%,偶氮二异丁腈盐酸盐加量为0.1%,自制聚合物BRZ加量为1.2%;该堵漏剂具有良好的注入性能;堵漏剂在130℃下老化96 h后仍可封堵粒度1.7~4 mm的砂层,与惰性材料所形成的复合凝胶对5 mm的裂缝漏层承压能力达6 MPa;添加0.4%聚乙烯亚胺能够使堵漏剂的交联时间延长3~5 h,可保证地下交联凝胶堵漏施工的顺利进行。

关键词:聚合物凝胶;堵漏剂;延迟交联;堵漏性能

文献标识码:A

DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.006

中图分类号:TE254.4

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

我国碳酸盐缝洞型油藏埋藏深、温度高(可达120~140℃)、缝洞发育^[1],在钻井过程中易发生恶性漏失。常规堵漏材料与漏层的匹配性差,与漏层的黏滞力小,导致封堵成功率低。凝胶类堵漏材料具有不受漏失通道限制、在缝洞漏层的滞留性较强等优点,故通常采用凝胶类堵漏材料对恶性漏失地层进行封堵^[2-3],如具有形状记忆的堵漏凝胶颗粒和对恶性地层具有较好封堵作用的ZND凝胶等^[4]。但多数凝胶体系是基于聚合物与有机/无机交联剂交联所得的三维网状结构^[5-7],在注入性、高温成胶时间的控制方面有许多不足^[8]。

李子甲等^[9]采用地下单体自由基聚合交联的方法,添加黄原胶以增加堵漏剂溶液的黏度,在地下交联生成黏弹性高、溶胀性好的堵漏凝胶,较好地解决了堵漏剂的注入性问题。在此基础上,针对地下单体聚合/交联在高温下成胶时间短的问题,本文以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为单体,多支链聚乙烯亚胺(PEI)为交联剂1, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂2,偶氮二异丁腈盐酸盐为引发剂,加入自制聚合物(BRZ)增加堵漏剂溶液黏度和成胶强度,配制成聚合物堵漏剂PM-1,该堵漏剂在高温下自由基聚合/交联和聚合物交联共同作用形成聚合物凝胶,并系统评价了聚合物堵漏剂PM-1的注入性能、堵漏性能等。

* 收稿日期:2023-02-26;修回日期:2023-05-08。

基金项目:中国石油化工股份有限公司西北分公司科研项目“顺北一区5号断裂带提质提速钻完井技术研究——一井多靶大缝洞专堵技术评价与优化”(项目编号202105ZB0015)。

作者简介:吕军贤(1996—),男,长江大学石油与天然气工程专业在读硕士研究生(2021—),从事钻井液堵漏材料方面研究,E-mail:1224908497@qq.com。谢彬强(1981—),男,教授,本文通讯联系人,中国石油大学(华东)油气井工程专业博士(2013),从事储层保护、油气井工作液、新型油田化学添加剂的研究,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区长江大学武汉校区石油工程学院,E-mail:binqiangxie@163.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸十六脂(HA)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、聚乙烯亚胺(PEI),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),试剂级,上海麦克林生化科技股份有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津博华通化工产品销售中心。十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津誉瑞特品科技有限公司;部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),相对分子质量为 1600×10^4 ,固含量为 99.9%,水解度为 25%~30%,安徽巨成精细化工有限公司;橡胶粒,粒度为 2~4 mm,峨眉亚联机械厂橡胶有限公司;堵漏颗粒:粒度为 3~4 mm 的石英砂,灵寿县康泰矿产品化工厂;综合堵漏剂(云母片、坚果壳、绵纸等混合物,直径 2~5 mm)、木质纤维素(长度 5 mm),灵寿县隆川钻井堵漏材料厂。

XGRL-4A 型高温滚子加热炉,中国青岛森欣机电设备公司;DV3TLV 型黏度仪,美国 Brookfield 工程实验室有限公司;TG-71 型高温高压失水仪,沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司;QD-2 型堵漏材料实验装置,青岛海通达专用仪器有限公司;Haake RS6000 型流变仪,德国 Haake 公司;Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 堵漏剂 PM-1 的制备

称取一定量的 AM、AMPS 单体溶于水配成混合溶液,用氢氧化钠调节混合溶液的 pH 值至 7~8;将 1% 的 SDS(基于总单体质量)加入水中溶解,然后加入 HA(AM、AMPS、HA 物质的量比为 80:15:5)单体,待 HA 完全溶解后将单体溶液转移至三口烧瓶中;低速搅拌并通氮气除氧 30 min 后,将 AIBA 水溶液缓慢滴入三口烧瓶中;将水浴温度升至 55 ℃,反应 6 h 结束,得到白色胶状物,使用无水乙醇反复洗涤胶状物,烘干粉碎,得到自制聚合物 BRZ。

将一定量的 AM、AMPS、AIBA、交联剂 1(PEI)和交联剂 2(MBA),溶于水后形成混合溶液;在高速搅拌下,将适量的 BRZ 缓慢加入混合溶液中,继续高速搅拌 30 min,得到堵漏剂 PM-1。

1.2.2 堵漏剂 PM-1 的表征与性能评价

(1) 红外光谱测试

将堵漏剂 PM-1 在 130 ℃ 下成胶后烘干、粉碎,通过 KBr 压片法制样,使用 Nicolet TENSOR27 型傅里叶红外光谱仪对样品进行红外光谱扫描。

(2) 黏度测试

采用 DV3TLV 型黏度仪,在室温、转速为 6 r/min(转子为 63 号)下测定堵漏剂 PM-1 的黏度。

(3) 成胶性能测试

堵漏剂 PM-1 的成胶强度根据 Syndansk 的强度代码确定^[10]:凝胶可流动为 A~F 级;将安瓿瓶倒置,凝胶不可流动,但可向下变形至约烧杯一半位置时为 G 级;只有凝胶表面发生轻微变形时为 H 级;不发生任何变形时为 I 级。从堵漏溶液放入高温环境到形成 D 级中等流度凝胶所用的时间为成胶时间^[11],即将安瓿瓶倒置,有 10%~15% 的凝胶未流动至瓶口,胶体呈长舌状。

(4) 砂层堵漏性能测试

使用高温高压失水仪模拟砂层漏失^[12]。将 100 g 的粒径为 1.7~4 mm 的砂砾倒入泥浆杯中压实,并添加 200 mL 的堵漏剂 PM-1 溶液。将泥浆杯密封装入滤失仪后,调节失水仪温度,使堵漏剂在不同温度下成胶并持续老化。当胶体老化 96 h 后,打开泥浆杯,倒入 200 mL 的钻井液(配方为:自来水+4%膨润土+0.2%碳酸钠),再次将泥浆杯密封装入失水仪中,调节失水仪内部压力,并记录钻井液在设定压力下 15 min 的滤失量,计算总滤失量。

(5) 裂缝堵漏性能测试

使用 QD-2 型堵漏仪模拟堵漏剂的裂缝承压实验。配制 300 mL 的 PM-1 复合堵漏剂(堵漏剂 PM-1 溶液+5%综合堵漏剂+2%堵漏颗粒+1%木质纤维素+2%橡胶粒),在 130 ℃ 下成胶后转移至堵漏仪中(关闭排液阀),并添加 600 mL 的钻井液,将模拟裂缝(裂缝宽度为 3、4、5 mm)装至堵漏仪排液口处,调节失水仪内部压力,并测量设定压力下钻井液 30 min 的滤失量。

(6) 高温降解性能测试

将一定量 m 的堵漏剂 PM-1 凝胶在 130 ℃ 的滚子炉中老化,每隔 12 h 称量并记录胶体未完全降解的质量 m_1 ,并由 $(m-m_1)/m$ 计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 堵漏剂 MP-1 配方优化

2.1.1 正交实验分析

在温度为 130 ℃ 的实验条件下,影响堵漏剂 PM-1 成胶时间的主要因素有单体浓度、引发剂浓度和交联剂 1 浓度等。通过正交实验 $L_9(3^3)$ 共设计了 9 组成胶实验,选取单体浓度、引发剂浓度和交联剂 1 浓度为主要考察因素,每个因素选取 3 个水平,考察 3 个因素对成胶时间和成胶强度的影响,固定单体 AM、AMPS 物质的量比为 4:1、交联剂 2 加量为 0.1% (基于总单体质量)、自制聚合物 BRZ 加量为 0.8%。正交实验因素水平表以及正交实验结果分析表如表 1、表 2 所示。从表 1、表 2 可知,影响堵漏剂 MP-1 成胶时间的主要因素顺序为:引发剂浓度>单体浓度>交联剂 1 浓度。随着单体加量、引发剂加量的增大,溶液中可聚合、交联的活性基团增多,交

表 1 $L_9(3^3)$ 正交实验因素水平表

水平	因素		
	A(单体加量/%)	B(引发剂加量/%)	C(交联剂 1 加量/%)
1	12	0.20	0.5
2	10	0.10	0.4
3	8	0.05	0.3

表 2 $L_9(3^3)$ 正交实验结果分析表

实验组别	因素			成胶时间/h	成胶强度
	A	B	C		
实验 1	1	1	1	1.5	I
实验 2	1	2	2	1.5	I
实验 3	1	3	3	2.0	I
实验 4	2	1	2	1.5	H
实验 5	2	2	3	5.0	H
实验 6	2	3	1	7.0	G
实验 7	3	1	3	1.5	H
实验 8	3	2	1	4.0	G
实验 9	3	3	2	7.0	G
K_1	5.0	4.5	12.5		
K_2	13.5	10.5	10.0		
K_3	12.5	16.0	8.5		
极差(成胶时间)	8.5	11.5	4.0		

联时间变短。随着交联剂 1 浓度升高,成胶时间延长,成胶强度下降,可能原因是聚乙烯亚胺中的仲胺发生链转移反应后与自由基偶合终止,聚乙烯亚胺加量持续上升导致引发剂引发效率降低,聚合所形成的长链与交联剂交联不足以形成高强度凝胶。综合考虑堵漏剂的成胶时间和成胶强度,得到各单剂的最优加量为:单体加量为 10%、引发剂加量为 0.1% (基于总单体质量),交联剂 1 加量为 0.4%。

2.1.2 单因素分析

固定单体加量为 10%、引发剂加量为 0.1% 和交联剂 1 加量为 0.4%,通过单因素实验分析交联剂 2 加量对堵漏剂成胶性能的影响,结果如表 3 所示,实验温度为 130 ℃。由表 3 可知,随交联剂 2 加量的增大,成胶时间缩短,成胶强度先增强后减弱。这是由于交联剂 2 作用在单体聚合阶段,适量加量的交联剂会使分子间连接更加紧密,胶体强度增强,但随着交联剂 2 加量的增大,会出现过交联现象,使胶体失去黏弹性,容易破裂。

表 3 交联剂 2 加量对堵漏剂成胶性能的影响

实验组别	交联剂 2 加量/%	成胶时间/h	成胶强度
实验 10	0.1	5	G
实验 11	0.2	4.5	H
实验 12	0.3	4.5	H
实验 13	0.4	4	G

通过正交实验和单因素实验分析,最终得到了堵漏剂 PM-1 最佳配方为:单体总加量为 10%,引发剂加量为 0.1% (基于单体质量而言),交联剂 1 加量为 0.4%,交联剂 2 加量为 0.2% (基于单体质量而言),在 130 ℃ 的实验条件下,堵漏剂 PM-1 的成胶时间在 4~5 h 可控,成胶强度可达 H 级。

2.2 堵漏剂 PM-1 的红外光谱分析

堵漏剂 PM-1 中聚合的单体有 AM 和 AMPS,由于加入的自制聚合物中含有 HA 单体组分,所以堵漏剂 PM-1 所形成的胶体分子结构中,应主要含有单体 AM、AMPS、HA 的 3 种特征官能团。堵漏剂 PM-1 成胶后样品的红外光谱图如图 1 所示。其中,3257 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动特征吸收峰;2926、3008 cm^{-1} 处分别为—CH₂—的伸缩吸收峰和对称不对

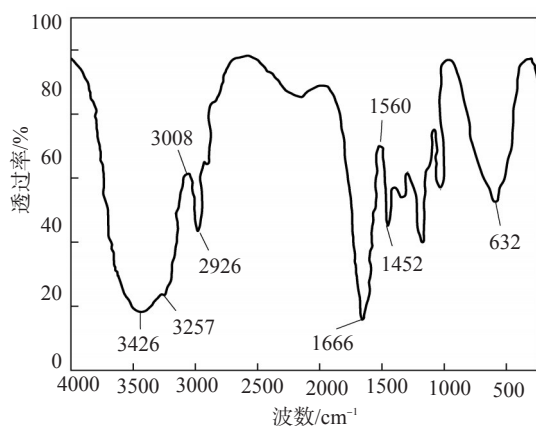


图1 堵漏剂PM-1凝胶产物的红外光谱图

称伸缩振动特征峰;1666 cm^{-1} 处为单体AMPS和单体AM的C=O的特征吸收峰;1452、1560 cm^{-1} 处分别为自制聚合物BRZ的合成单体HA中的一COO的非对称和对称伸缩振动特征峰;632 cm^{-1} 处为C—S的伸缩振动特征峰。由以上分析表明,堵漏剂PM-1的凝胶产物中含有目标官能团,AM、AMPS、HA均发生了反应。

2.3 堵漏剂PM-1的注入性

若堵漏剂初始溶液的黏度过低,进入地层后容易发生漏失^[13-15]。自制聚合物BRZ的加入,可提高堵漏剂的初始黏度。常温下未加入BRZ和加入0.8%、1.2% BRZ的堵漏剂初始的黏度分别为5、620、1920 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。这说明自制聚合物BRZ可显著提升堵漏剂的初始黏度,可有效防止堵漏剂在注入地层时发生漏失。

2.4 堵漏性能

2.4.1 砂床堵漏性能

将堵漏剂PM-1分别在温度为100 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 和150 $^{\circ}\text{C}$ 下老化96 h,使用高温高压滤失仪模拟砂层堵漏实验,钻井液总滤失量随压力的变化如图2所示。由图2可知,堵漏剂PM-1在130 $^{\circ}\text{C}$ 及以下温度老化96 h后,钻井液的总滤失量随压力升高先增加后趋于平缓,而老化温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 时,钻井液滤失量逐渐增大,当压力为8 MPa时钻井液全部漏出。说明堵漏剂PM-1在130 $^{\circ}\text{C}$ 以下老化96 h后可承受8.5 MPa压力,并能够有效封堵粒径为1.7~4 mm的砂层。实验发现,堵漏剂PM-1在130 $^{\circ}\text{C}$ 老化96 h后在8.5 MPa下形成的堵层中,砂层的内部胶体与砂砾胶接在一起,填充了砂砾内部的空隙,加强了堵漏效果。

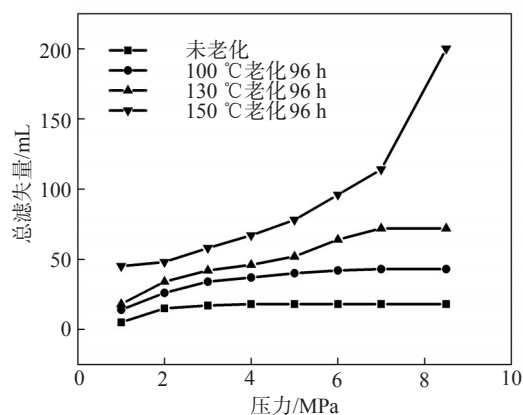


图2 堵漏剂在不同温度老化后钻井液总滤失量随压力的变化

2.4.2 裂缝堵漏性能

在钻井过程中,由于凝胶材料具有较强的变形能力,很难在大裂缝中驻留,所以单独使用凝胶材料对大裂缝的堵漏效果较差,为了提高恶性漏失的封堵成功率,在堵漏剂PM-1中添加综合堵漏剂、纤维材料和橡胶粒等惰性材料,形成复合堵漏剂来充当凝胶骨架,与凝胶材料相互作用,提高封堵能力,并选用0.5% HPAM+0.5% PEI交联体系(在室温、剪切速率为6 r/min 下黏度为3200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)添加相同种类、加量的惰性材料作对照,使用QD-2型堵漏仪对PM-1复合堵漏剂进行模拟裂缝堵漏实验,结果如图3所示。由图3可知,相比于HPAM+PEI交联体系,PM-1复合堵漏剂与惰性材料复配后,对裂缝宽度为3、4 mm的裂缝具有较好的堵漏效果,钻井液的总滤失量随压力的升高表现出先增加后稳定的趋势;裂缝宽度为5 mm时,钻井液的总滤失量随压力的升

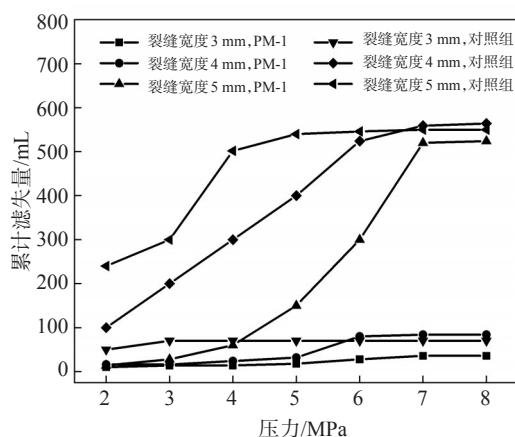


图3 不同裂缝宽度下PM-1复合堵漏剂成胶后钻井液滤失量随压力的变化

高逐渐增加,当压力为7 MPa时,堵漏仪中的钻井液全部漏失。说明堵漏剂PM-1与惰性材料复配后,在2~8 MPa下可有效封堵裂缝宽度为3~4 mm裂缝,而对裂缝宽度为5 mm的裂缝漏层的承压能力可达6 MPa。

2.5 高温降解性能

自制聚合物(BRZ)浓度升高,堵漏剂PM-1体系中磺酸基团含量增加,可以提高凝胶体系的耐温性能^[16],使用滚子炉中评价不同BRZ加量下的堵漏剂PM-1在130℃下的降解性能。图4为不同自制聚合物(BRZ)加量下堵漏剂的降解率随时间的变化。由图4可知,不同自制聚合物BRZ加量的PM-1凝胶降解率随时间的变化趋势相似。老化40 h内时,凝胶几乎未发生降解;老化40~80 h时,凝胶开始降解,但降解缓慢,老化80 h后,胶体的降解速率明显增大;老化140 h后,BRZ加量为0.8%的堵漏剂所形成的凝胶几乎完全降解,BRZ加量为1.2%的堵漏剂所形成的凝胶的降解率也达到了70%以上。由于胶体老化过程中存在温度梯度,凝胶外部温度高于内部,在高温下,外部胶体优先分解并伴随部分水分子脱出,使胶体降解速率减慢。同时,凝胶表面及以下部分的分子内部许多化学键断裂,胶体失去黏弹性,呈“半降解”状态,随着老化时间的延长,“半降解”胶体分裂,其整体受热面积增加,加快了降解速率。

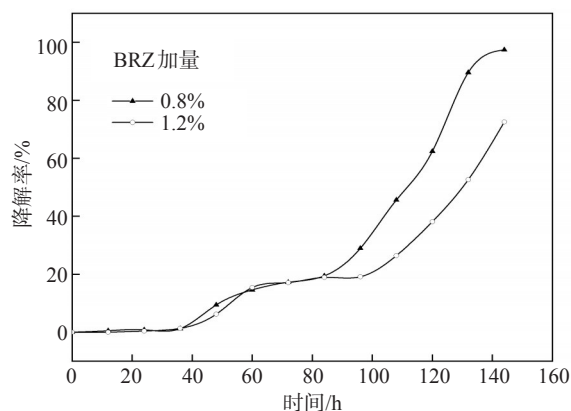


图4 130℃下凝胶降解率随时间的变化

2.6 高温延迟交联机理分析

2.6.1 堵漏剂PM-1成胶过程模拟

堵漏剂PM-1溶液实验组添加质量分数为0.4%的交联剂1(对照组未添加),采用Haake RS6000型

流变仪模拟堵漏剂在130℃下的成胶过程,测定两组堵漏剂溶液在高温成胶过程中的黏度变化,结果如图5所示。由图5可知,对照组堵漏剂溶液的初始成胶时间在100 min左右,此时的温度为105℃,凝胶体系开始形成,170 min时凝胶体系基本形成。而实验组堵漏剂溶液在实验时间为470 min时,黏度明显上升,此时凝胶体系开始形成,540 min时凝胶体系基本形成。由此可以得出,交联剂1可以延长堵漏剂交联时间3~5 h。

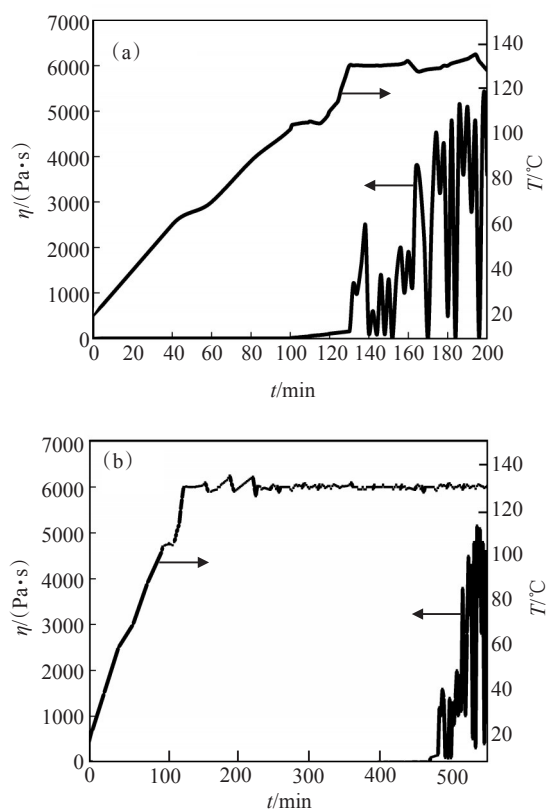


图5 对照组(未添加交联剂1)(a)和实验组(添加0.4%交联剂1)(b)在130℃下黏度和温度随时间的变化

2.6.2 PEI延长交联时间的机理

交联剂1(PEI)分子链含有亲水基团和疏水基团,在水溶液中以聚合物阳离子的形式存在,高阳离子的特性能够中和并吸附阴离子物质,降低引发剂的反应活性,并且由于PEI分子支链上含有较强反应活性的仲胺,可先发生链转移反应,再与自由基偶合终止,抑制自由基聚合,起到阻聚作用,以此延长单体聚合交联时间。PEI支链上的亚胺基团可以在单体聚合反应时进行转氨基反应,与含酰胺基团的分子交联,形成三维网状结构^[17],如图6所示。

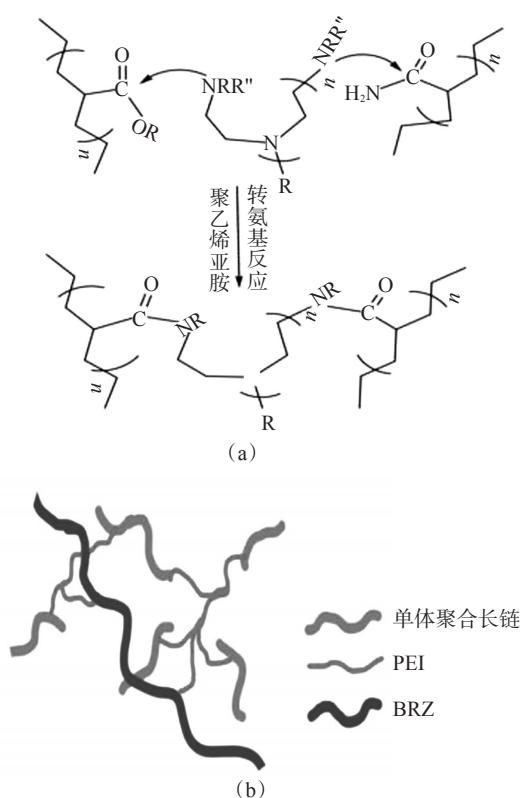


图6 PEI转氨基反应(a)和聚合长链/PEI/BRZ交联(b)示意图

3 结论

在130℃下堵漏剂PM-1溶液的最佳配方为:单体加量为10%,引发剂加量为0.1%,交联剂1加量为0.2%~0.5%,交联剂2加量为0.2%,成胶强度可达H级,成胶时间在2~7h可控。

堵漏剂PM-1在130℃老化96h后,可封堵粒径为1.7~4mm的砂层,承压达8.5MPa;与惰性材料形成的复合堵漏剂可在5mm的裂缝下承压6MPa。利用聚乙烯亚胺对单体聚合的抑制作用,可使地下交联堵漏剂在130℃下的成胶时间延长3~5h,很好地解决了单体在地下交联时间短的问题,可用于有机凝胶在深井、超深井钻井堵水的工作中。不过,有机凝胶在高温下稳定性能差,容易发生降解,长期堵漏效果不佳。近年来,由于纳米材料与胶体之间相互作用,可以大幅度提高胶体稳

定性,因此聚合物与无机纳米颗粒复合的研究将成为热点,具有良好的经济效益和应用前景。

参考文献:

- [1] 宋传真,马翠玉.塔河油田奥陶系缝洞型油藏油水流动规律[J].岩性油气藏,2022,34(4):150-158.
- [2] 吴文明,秦飞,欧阳冬,等.塔河油田碳酸盐岩缝洞型油藏堵水技术[J].油气地质与采收率,2013,20(6):104-107.
- [3] 罗明望.抗高温可控凝胶堵漏技术研究[D].武汉:长江大学,2021.
- [4] 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(5):83-84.
- [5] SYDANSK R D. Delayed in-situ crosslinking of acrylamide polymer for oil recovery applications in high temperature formations: US 48441681989[P]. 1989-07-04.
- [6] 王平美,罗健辉,白凤鸾,等.调驱用RSP3抗盐聚合物弱凝胶研制[J].油田化学,2001,18(3):251-254.
- [7] 钱志鸿,邓秀模,汤元春,等.环保型高温PEI凝胶的配方优化与性能评价[J].精细石油化工进展,2017,18(5):25-28.
- [8] 于澄.聚合物凝胶堵漏技术研究[D].北京:中国地质大学(北京),2016.
- [9] 李子甲,王敏健,王美玉,等.黄原胶增黏地下交联堵漏剂体系的研究[J].应用化工,2018,47(11):2360-2363.
- [10] 唐孝芬,刘玉章,向问陶等.交联聚合物冻胶调堵剂性能评价指标及方法[J].石油钻采工艺,2004(2):49-53.
- [11] 赵赛,葛际江,朱杰,等.油井堵水用高强度PEI冻胶研究[J].油田化学,2021,38(3):434-439.
- [12] 熊正强,陶士先,周凤山,等.聚合物交联凝胶堵漏性能评价方法研究进展[J].西安石油大学学报(自然科学版),2023,38(1):85-94.
- [13] RITURAJ S, VIKAS M. Study of the polymer concentration and polymer/crosslinker ratio effect on gelation time of a novel grafted polymer gel for water shutoff using a central composite design method[J]. Polym Adv Technol, 2016, 27: 204-212.
- [14] 李振,程立,廖锐全,等.改性羧甲基纤维素高强度凝胶的制备及破胶性能研究[J].现代化工,2017,37(12):93-95.
- [15] YAO Y, CHEN F, CHEN X, et al. Fabrication of carbon foams with high mechanical properties derived from sucrose/polyacrylamide hydrogel[J]. Diam Relat Mater, 2016, 64: 153-162.
- [16] 胡成,代加林,陈星光.疏水缔合聚合物P(AM-AMPS-SA)的合成与性能研究[J].应用化工,2014,43(11):2052-2055.
- [17] REDDY B R, EOFF L, DALRYMPLE E D, et al. A natural polymer-based cross-linker system for conformance gel systems[J]. SPE J, 2003, 8(2): 99-106.

Preparation and Performance of a High Temperature Delayed Crosslinking Polymer Plugging Agent

LYU Junxian, ZHUO Lüyan, ALAIN Pierre Tchameni, CHEN Luxin, XIE Binqiang

(Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China)

Abstract: Taking into account of the current challenges of poor injectability and a short gelation period of conventional gel plugging materials, a high-temperature delayed cross-linked polymer plugging agent (PM-1) was developed through a synergistic approach combining free radical polymerization and cross-linking reaction using acrylamide (AA) and 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) as reaction monomers, azobisisobutyronitrile hydrochloride as initiator, and polyethyleneimine and *N*, *N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as cross-linking agents. Optimal synthetic conditions for PM-1 were determined via orthogonal and single-factor experiments. The injectability, gelation performance, and plugging efficiency of PM-1 was evaluated, and the delayed cross-linking mechanism of PM-1 at high-temperature was probed. The optimal synthetic conditions for PM-1 was as follows, mass fraction of monomers was 10% and mole ratio of AM to AMPS was 4:1, polyethyleneimine and *N*, *N'*-methylenebisacrylamide (MBA) dosage was 0.4% and 0.2%, azobisisobutyronitrile hydrochloride dosage was 0.1% and polymer BRZ dosage was 1.2%. the injectability of the PM-1 was good. After aging for 96 h at the temperature of 130 °C, PM-1 could still effectively plug sand layers with mesh size of 1.7—4 mm and exhibit a pressure-bearing capacity of 6 MPa for 5 mm fractured layers when combined with inert materials to form a composite gel. Intriguingly, the addition of 0.4% polyethyleneimine extended the cross-linking plugging time of PM-1 to about 3—5 h, which was essential to ensure the smooth construction of underground crosslinking gel plugging.

Keywords: polymer gel; plugging agent; delayed crosslinking; plugging performance

(上接第 600 页。continued from p. 600)

[17] 冯文革,李应旭,王平,等.长庆油田侏罗系油藏固井技术研究及应用[J].石油钻采工艺,2012,34(3):44-47.

[18] 张松.固体胶乳粉改善水泥石性能试验研究[D].成都:西南石油大学,2012.

[19] 蒋官澄,刘冲,贺垠博,等.随钻堵漏用疏水缔合聚合物的作用机理分析[J].钻井液与完井液,2017,34(1):50-53.

[20] 许明标,彭雷,张春阳,等.聚合物胶乳水泥浆的流体阻隔性能研究[J].油田化学,2009,26(1):15-17.

Preparation and Properties Evaluation of Gel-cement Plugging Agent

ZHANG Xinmin^{1,2}, HE Yingzhuang³, GAO Wei³, JIN Cheng^{1,2}, LUO Yong², GUO Yongjun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Sichuan Guangya Polymer Chemical Company Ltd, Nanchong, Sichuan 637500, P R of China; 3. Engineering and Technology Research Institute, Northwest Petroleum Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: To solve the problems that cement slurry can not stay, is easy to be diluted by water, and is poor in cementing strength and plugging effect for blocking the malignant leakage in large cracks, vug and aquifer, a quadripolymer gel was prepared by copolymerization of acrylamide (AM), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), *N*-vinylpyrrolidone (NVP) and hydrophobic monomer (MJ-16), and the gel was further added to cement slurry to form a gel-cement slurry composite leakage plugging system. The water dilution resistance, rheology, retention capacity and compressive strength of the composite system were studied. The results showed that the gel had good rheological property and temperature resistance. The system formed by gel, cement, retarder and defoamer had a fluidity of 21 cm and adjustable thickening time, and can be pumped safely. The system was still integrated under water and had good resistance to water invasion, resulting in it was not diluted by water at the stirring speed of 150 r/min. Moreover, the system had good retention capacity, as a result, the time of the system to pass the 1 mm crack was more than 10 times that of the ordinary cement slurry, and the system could stay and stack at the entrance of the leak layer, as well as the compressive strength reached more than 7 MPa. The gel-cement system was especially suitable for the leakage plugging of large channels, large fracture holes, underground rivers and aquifers.

Keywords: gel; gel cement; severe loss; plugging; resident