

# 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系构建及性能评价

刘伟<sup>1,2</sup>, 黎金明<sup>1,2</sup>, 朱明明<sup>3</sup>

<sup>1</sup>低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安

<sup>2</sup>中国石油集团川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院, 陕西 西安

<sup>3</sup>中国石油集团川庆钻探工程有限公司长庆钻井总公司, 陕西 西安

收稿日期: 2024年6月3日; 录用日期: 2024年7月19日; 发布日期: 2024年7月29日

## 摘要

针对长庆井区深井钻井中复杂的储层漏失问题, 研制新型储层段可固化暂堵堵漏剂对该地区具有重要意义。优选聚合物单体, 通过室内实验合成凝胶剂和交联剂, 并对油井水泥进行改性, 制备聚合物改性水泥基堵漏工作液体系, 采用X射线衍射、扫描电子显微镜、HTHP堵漏模拟实验、单轴抗压测试、高温高压稠化等实验分析了工作液体系的性能和堵漏能力。结果表明, 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系抗压强度最高达到4.8 MPa, 在不同温度下体系均可在3~5小时实现稠化, 解堵能力良好。

## 关键词

储层段, 裂缝性漏失, 聚合物凝胶, 水泥基材料, 抗压强度

# Construction and Performance Evaluation of Polymer Modified Cement-Based Leak Plugging Working Fluid System

Wei Liu<sup>1,2</sup>, Jinming Li<sup>1,2</sup>, Mingming Zhu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Engineering Laboratory for Low-Permeability Oil & Gas Field Exploration and Development, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Drilling & Production Engineering Technology Institute, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Ltd., Xi'an Shaanxi

<sup>3</sup>Changqing Drilling Branch, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Received: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2024; accepted: Jul. 19<sup>th</sup>, 2024; published: Jul. 29<sup>th</sup>, 2024

文章引用: 刘伟, 黎金明, 朱明明. 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系构建及性能评价[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(4): 305-311. DOI: 10.12677/hjct.2024.144032

## Abstract

In view of the complex reservoir leakage problem in deep well drilling in the Sichuan-Qinghai area, the development of a new curable temporary plugging agent for reservoir sections is of great significance to the area. Polymer monomers were selected, gelling agents and cross-linking agents were synthesized through indoor experiments, and oil well cement was modified to prepare a polymer-modified cement-based leakage plugging working fluid system. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and HTHP plugging leakage simulation experiments, uniaxial compression tests, high temperature and high pressure thickening experiments and other experiments were used to analyze the performance and leakage plugging ability of the working fluid system. The results show that the maximum compressive strength of the polymer-modified cement-based leak plugging working fluid system reaches 4.8 MPa. The system can thicken in 3-5 hours at different temperatures and has good plugging ability.

## Keywords

Reservoir Section, Fracture Leakage, Polymer Gel, Cement-Based Material, Compressive Strength

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

长庆井区储层段地质条件复杂, 裂缝发育、岩层破坏以及施工操作不当, 导致井漏问题日益突出[1]-[3]。传统水泥基堵漏工作液不具备成网封堵功能, 粘结性差, 难以在漏失通道有效滞留, 且脆性较大固化后易开裂[4]-[8]。目前, 新型水泥基堵漏材料的研究已取得一定进展。张新民[9]等人合成一种四元高分子凝胶加入水泥浆中形成复合堵漏剂, 抗压强度达到 7 MPa。王想云[10]等人采用交联凝胶 + 水泥的堵漏方案, 成功应用于西部某油田钻井现场的失返性漏失。刘学鹏[11]等人利用聚合物温敏形变的特点制备一种温敏堵漏水泥浆体系, 在北 213-1 井的固井堵漏过程中有效解决了固井漏失难题。现场资料表明, 水泥材料在漏失通道中的滞留问题与与钻井液相容性不容忽视。为此, 本文针对长庆井区储层段漏失问题, 在调研聚合物凝胶交联与水泥水化机理基础上, 优选合成材料, 构建聚合物改性水泥基堵漏工作液体系, 以优化传统水泥封堵效果不良的缺陷。

## 2. 交联剂及聚合物凝胶的制备

### 2.1. 实验材料及仪器

- 1) 实验材料: 聚丙烯酰胺; 丙烯酰胺; 苯酚; 甲醛; N'N 亚甲基双丙烯酰胺; 过硫酸铵; 氯化铵等。
- 2) 实验仪器: 电热恒温水浴锅; SIGMA300 型扫描电镜; 分液漏斗; 六速旋转粘度计; 填砂管等。

### 2.2. 交联剂制备

酚醛树脂的苯环等芳香族化合物可与丙烯酰胺的酰胺基官能团之间会通过亲核加成反应发生缩合形成共价键, 进而交联形成网架结构。通过室内试验制备酚醛树脂交联剂[12]-[15]。

实验步骤: 三口烧瓶中加入一定量苯酚, 调节温度 50℃使苯酚完全熔融, 加入 NaOH 溶液作催化剂,

恒温搅拌反应 30 分钟，使苯酚充分活化。按摩尔比称取 37% 甲醛溶液，升温至 80℃，继续恒温搅拌反应 120 min 得到黄色的液体为水溶性酚醛树脂交联剂如图 1 所示[12]-[15]。

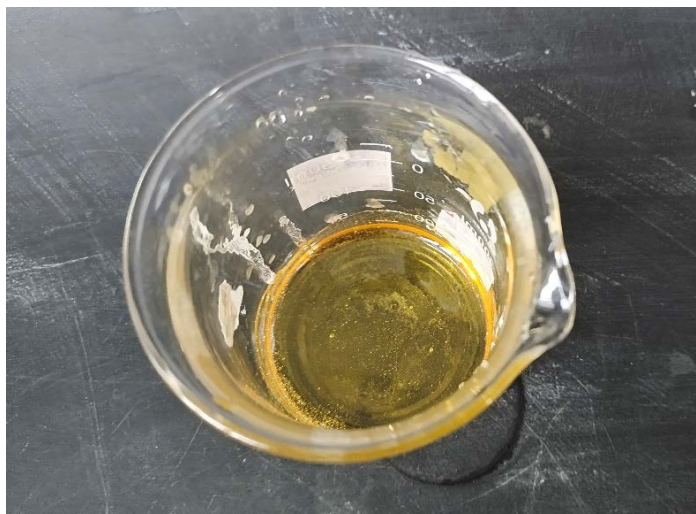


Figure 1. Water-soluble phenolic resin crosslinker  
图 1. 水溶性酚醛树脂交联剂

### 2.3. 聚合物凝胶体系制备

按照一定比例分别称取交联剂、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺母液、N'N 亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵、氯化铵，称取适量的水，搅拌状态加入混合物，搅拌 5 min，聚合物、交联剂、促进剂完全溶解后，放置 100 mL 密闭容器与 25 mL 密闭试管，将容器与试管放置 60℃ 加热箱成胶 5 h 得到烧杯倒置不动的刚性凝胶，如图 2。



Figure 2. Polymer gelsample  
图 2. 聚合物凝胶

### 2.4. 聚合物凝胶体系性能评价

聚合物在交联剂的作用下聚合交联形成高强度的凝胶，采用 20 cm 填砂管充填直径为 2~3cm 的砾石模拟地层裂缝，注入凝胶液测试突破压力评价聚合物凝胶体系强度，实验结果见表 1。

**Table 1.** Resultsofbreakthrough pressure test**表 1.** 突破压力实验结果

实验次数	最大突破压力(MPa)	突破压力梯度(MPa/cm)
1#	0.3	0.015
2#	0.26	0.013
3#	0.28	0.014

由表 1 可知, 三次实验最大突破压力在 0.26~0.3 MPa 之间, 突破压力梯度在 0.013~0.015 MPa/cm 之间, 聚合物凝胶体系具有较高强度。

### 3. 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系构建及性能评价

#### 3.1. 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系构建

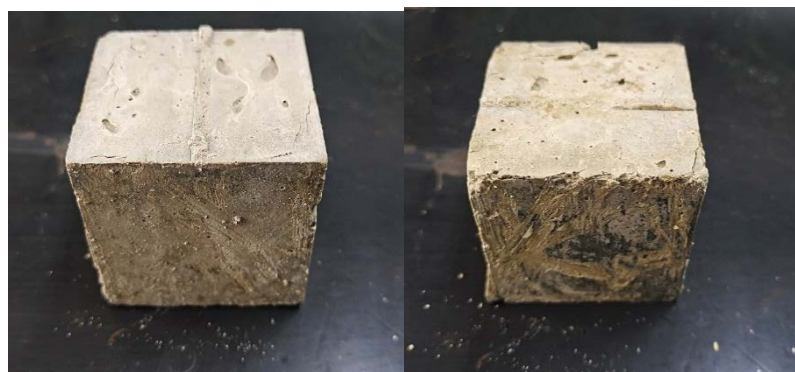
将交联剂和聚合物加入到水泥体系中对水泥材料进行改性, 通过稠化实验和抗压强度试验探究水、水基土浆和油基土浆三种溶剂在不同配方和条件下的不同体系的性能变化, 构建聚合物改性水泥基堵漏工作液体系, 实验结果见表 2。

**Table 2.** Experimental data**表 2.** 实验数据

序号	实验配方	稠化实验条件	稠化时间 (min)	强度实验条件	最大抗压强度 (MPa)
1#	水 + 40%水泥 + 5%纤维 配后密度: 1.24 g/cm <sup>3</sup>	85°C *20 MPa*40 min	292	养护时间 24 h 养护温度 110°C 养护压力 17~20 Mpa	1.1
		115°C *20 MPa*55 min	194		
		125°C *20 MPa*60 min	133		
		135°C *20 MPa*65 min	120		
2#	水 + 40%水泥 + 2% 交联剂 + 10%凝胶剂 + 5%纤维 配后密度: 1.25 g/cm <sup>3</sup>	115°C *20 MPa*55 min	117		2.7
3#	4%水基土浆 + 40%水泥 + 5%纤维 配后密度: 1.34 g/cm <sup>3</sup>	95°C *20 MPa*50 min	215		4.2
		115°C *20 MPa*55 min	187		
		135°C *20 MPa*65 min	113		
4#	4%水基土浆 + 40%水泥 + 2%交联剂 + 10% 凝胶剂 + 5%纤维 配后密度: 1.50 g/cm <sup>3</sup>	90°C *20 MPa*50 min	233		4.8
		120°C *20 MPa*55 min	118		
5#	4%油基土浆 + 40%水泥 + 5%纤维 配后密度: 1.52 g/cm <sup>3</sup>	120°C *20 MPa*55 min	120		0.9
6#	4%油基土浆 + 40%水泥 + 2%交联剂 + 10% 凝胶剂 + 5%纤维 配后密度: 1.45 g/cm <sup>3</sup>	95°C *20 MPa*50 min	241		1.2
		115°C *20 MPa*55 min	134		

由表 2 可知, 温度越高, 体系稠化越快; 不同体系稠化时间在 113~292 min 之间, 抗压强度在 0.9~4.8

MPa 之间, 变化较大, 其中 4#体系抗压强度达到 4.8 MPa, 说明聚合物改性水泥与水基土浆具有更好的适配性, 抗压强度最大; 当使用油基土浆使, 体系抗压强度较小, 最终确定 4#中的配方为聚合物改性水泥基堵漏工作液体系, 固化样品见图 3。



**Figure 3.** Cured sample picture of polymer modified cement-based plugging working fluid system

**图 3.** 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系固化样品图

### 3.2. 聚合物改性水泥基堵漏工作液体系性能评价

#### 3.2.1. 填砂承压能力实验

实验条件: 高矿化度模拟水, 150℃下进行填砂管封堵实验, 实验结果见表 3、表 4。

**Table 3.** Experimental parameters

**表 3.** 实验参数

填砂管编号	石英砂粒径	填入砂重 g	孔隙度
1#	10~20 目	366.2	28.3%
2#	10~20 目	371.2	26%

**Table 4.** Experimental Results

**表 4.** 实验结果

填砂管编号	堵剂注入量 PV	阻力系数	突破压力梯度 Mpa/cm	封堵率%
1#	0.5	45.71	0.093	94.66
2#	0.3	11.27	0.057	91.42

由表 3 和表 4 可知, 1#体系突破压力梯度达到 0.093 Mpa/cm, 两次实验封堵率皆超过 90%, 说明体系封堵性效果更好。

#### 3.2.2. 地层水影响实验

通过地层水影响实验评价地层水对体系性能的影响。

实验方法:

- 1) 取不同地下流体, 测得矿化值大小;
- 2) 把不同矿化度的流体混入配方中, 进行不同温度的固化;
- 3) 记录固化时间, 测得针入度值, 实验结果见表 5。

**Table 5.** Mineralization test results**表 5.** 矿化度实验结果

编号	矿化度 mg/L	固结温度/℃	对比样的针入 mm	矿化水中固化的针入 mm
1#	5727	120	3.2	3.2
2#	5727	150	3.6	3.5
3#	19,334	120	3.2	3.1
4#	19,334	150	4.1	4.1

由表 5 可知, 使用矿化度 5727 mg/L 与 19334 mg/L 地层水的实验体系随着温度升高, 针入均有少量提高, 但总体变化不大。说明矿化度变化对固结时间、强度和流变性影响较小。

### 3.2.3. 矿物组分分析

通过 X 射线衍射分析聚合物改性水泥基堵漏工作液体系固化后的成分组成, 实验结果见表 6。

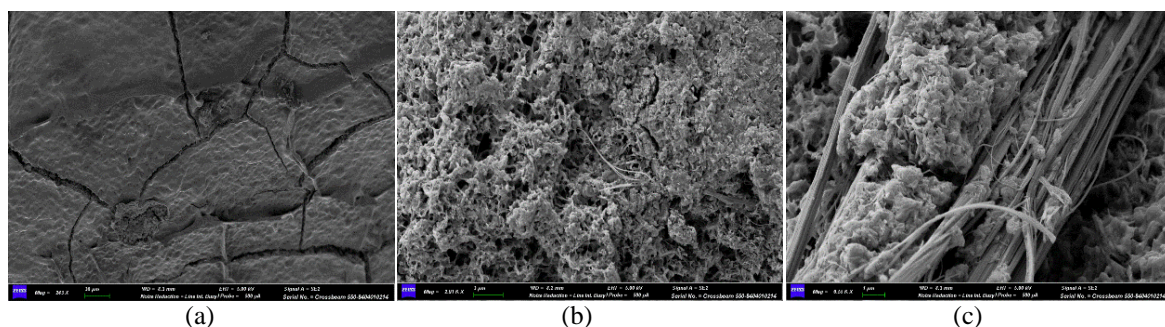
**Table 6.** XRD test results of cured specimens**表 6.** 固化试件 XRD 测试结果

样品	矿物含量(%)								
	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	钙矾石	球霰石	石膏	粘土矿物
固化试件	4.1	7.6	9.9	45.6	5.4	16.0	0	0	11.5

由表 6 看出, 固化试件中 方解石 占主要成分, 一般而言, 水泥的标志性产物为氢氧化钙, 其在与体系中碳酸盐的作用下, 转化为方解石的主要成分碳酸钙, 为试件提供主要强度来源, 同时钾长石及斜长石相比其他成分具有较高硬度, 在试件中的均匀分布也使试件强度得到进一步提升。

### 3.2.4. 微观形貌分析

从图 4 可以看出, 试件结构紧密, 表面平整, 粒状物质主要为方解石, 少量直线细长针状物质为钙矾石、较粗的曲线物质为纤维, 聚合物将各种矿物部分包裹并与纤维结合形成致密的网状结构, 孔隙密度小, 孔隙直径不超过 2  $\mu\text{m}$ , 具有良好的封堵作用。聚合物在矿物颗粒之间的胶结能够显著提升试件的抗剪强度, 纤维的抗弯强度及抗拉强度都为试件提供一定的韧性, 使其有更高的承压能力。

**Figure 4.** Microscopic appearance of the system at different magnifications under electron microscope after curing**图 4.** 体系固化后电镜不同倍数微观相貌

聚合物的加入可以形成薄膜处于水泥水化物之间或水泥水化物与骨料之间, 随着水化过程的不断进行, 水分的进一步减少, 最终聚合物薄膜形成连续的聚合物网络结构, 由于聚合物独特的粘结性, 聚合

物网络结构使得聚合物与水泥水化物粘结形成连续网状封堵结构。

#### 4. 结论

1) 针对长庆井区储层段问题研究的聚合物改性水泥基堵漏工作液体系抗压强度达到了 4.8 MPa, 稠化时间在 113~292 min 之间, 地层水影响较小。

2) 聚合物的加入可与水泥体系产生协同作用, 使得聚合物与水泥水化物粘结成包裹状的坚硬固体, 水泥水化物与聚合物薄膜相互渗透, 改善水泥浆结构形态, 形成互相连结的封堵网络。

#### 参考文献

- [1] 陈忠玖. 川庆钻井新型堵漏技术堵住效益黑洞[J]. 石油知识, 2020(3): 19.
- [2] 宁宇祥, 王伟志. 钻井工程中井漏的预防及堵漏技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(1): 242-243.
- [3] 金景涛, 隋成龙. 钻井工程中井漏预防及堵漏技术探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41(23): 165-166.
- [4] 潘一, 徐明磊, 郭奇, 等. 钻井液智能堵漏材料研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(9): 9223-9230.
- [5] 徐延瀚, 聂明顺, 刘康龙, 等. 堵漏工艺实践与分析[J]. 石化技术, 2021, 28(4): 147-150.
- [6] 李伟, 白英睿, 李雨桐, 等. 钻井液堵漏材料研究及应用现状与堵漏技术对策[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(12): 4733-4743.
- [7] 孙金声, 白英睿, 程荣超, 等. 裂缝性恶性井漏地层堵漏技术研究进展与展望[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 630-638.
- [8] 赵福豪, 黄维安. 钻井液防漏堵漏材料研究进展[J]. 复杂油气藏, 2020, 13(4): 96-100.
- [9] 张新民, 赫英状, 高伟, 等. 凝胶水泥堵漏剂的制备与性能[J]. 油田化学, 2023, 40(4): 596-600, 607.
- [10] 王想云. 井下交联有机/无机复合堵漏材料的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2022.
- [11] 刘学鹏. 温敏堵漏水泥浆体系研究与应用[J]. 钻探工程, 2022, 49(2): 110-116.
- [12] 孙磊, 徐鸿志, 郝志伟, 等. 一种新型堵水调剖用酚醛交联剂的研究[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3400-3406.
- [13] 郭睿, 霍文生, 王宁, 等. 羟甲基水溶性酚醛树脂交联剂的合成及交联机理[J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(4): 81-86.
- [14] 郑建超, 黄国强, 王彬, 等. 低温酚醛树脂交联剂的制备及应用[J]. 精细石油化工, 2022, 39(3): 1-4.
- [15] 刘向斌. 油田用耐温耐盐及智能调剖凝胶的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2021.