

# 智能自愈合凝胶在钻井液中应用研究

卢云康 (中石化华北石油工程公司河南钻井分公司, 河南 南阳 473132)

**摘要:** 自愈合凝胶是以高分子为基材, 通过物理作用或化学作用的结构单元在一定条件下实现自愈合的凝胶。本文结合钻井液应用实践以及不同类型自愈合凝胶材料自身特性, 展开了相关内容的探究。

**关键词:** 智能自愈合; 自愈合凝胶; 钻井液

## 1 智能自愈合凝胶概述

### 1.1 氢键类自愈合凝胶

凝胶中高分子链上的酰胺基可与锂皂土表面的硅氧基在多处形成氢键, 作为动态交联结构, 最终聚合物链在黏土表面上聚集成层, 交联密度增加。适量的锂皂土促进凝胶愈合, 但高剂量时愈合困难。氢键是在电负性大、半径小的原子之间以H原子为媒介形成与价键类似的结构, 具有可逆性、加和性和方向性。丙烯酰胺类单体在锂皂土悬浮液中自聚, 可合成基于氢键作用的纳米复合自愈合凝胶, 其拉伸强度最高达130kPa, 在20~80℃区间能恢复接近原来的力学性能, 愈合效率随温度的升高而提高。也可利用丙烯酰胺在蒙脱土悬浮液中原位聚合, 合成了断裂伸长率高达118倍、拉伸强度为175kPa的自愈合凝胶。通过深入研究聚丙烯酰胺-甲基丙烯酸酯和聚丙烯酸-甲基丙烯酸酯疏水缔合水凝胶之间的愈合行为发现, 两者之间可通过高分子链上的酰胺基和羧基形成氢键而黏接起来, 其断裂伸长率为600%, 抗拉强度达100kPa。单一氢键作用强度较低, 多重氢键作用具有适中的强度而常用于超分子自组装, 如AADD模式的四重氢键结构单元, 在自愈合凝胶结构中引入多重氢键单元可提高其力学性能和愈合性能。

### 1.2 离子键类自愈合凝胶

相比苯乙烯磺酸钠与3-(甲基丙烯酰氨基)丙基三甲基氯化铵共聚的自愈合凝胶, 阳离子单体均聚后再与阴离子单体聚合制备的自愈合凝胶的力学性能和愈合性能更好。常温下在水中透析后, 前者拉伸强度最高为1800kPa, 伸长率为1700%, 测试样品原始拉伸强度为180kPa, 伸长17倍, 常温下在水中愈合后接近原始强度; 后者拉伸强度达3700kPa, 伸长率为700%, 断裂愈合后拉伸强度为2200kPa, 伸长率为630%。合成两性离子凝胶时, 需要较高的单体浓度, 为了防止相分离, 电荷要保持平衡, 同时需要加入盐, 防止发生聚沉。聚合后形成的离子键分为强键和弱键, 强离子键由几十至上百个离子对组成, 破坏较难, 且充当共价键, 永久交联, 赋予凝胶以弹性, 增强了凝胶结构骨架强度, 提高了凝胶的力学性能; 共价键断裂之前优先断裂弱离子键, 弱离子键充当可逆的动态键, 可通过“形成—断裂—形成”过程耗散能量。含脲基的带正电咪唑鎓离子液体单体也可与甲基丙烯酸-3-磺丙酯钾盐单体聚合而制备自愈合凝胶, 在离子作用与氢键作用的协同下, 拉伸强度为1300kPa、断裂伸长率为720%、常温下愈合效率为91%。

### 1.3 酰胺键类自愈合凝胶

酰胺键属于由酰胺的氨基与醛或酮的缩合反应而形成

的共价键, 其中性或碱性的环境中是稳定的; 而在一定的酸性环境或高温催化的条件下, 则发生水解, 可用于制备pH敏感的自愈合水凝胶, 常用于生物医药领域。在常温下, 不同环境中具有不同的愈合性能。在酸性条件下, 凝胶中的动态酰胺键在愈合过程中起主导作用; 在碱性条件下, 酰胺键不能发生可逆转换, 起主要愈合作用的是二硫键。也可在胶束聚合法基础上, 将酰基封端的3臂环氧乙烷与苯甲醛封端Pluronic F127聚合, 制备了一种可拉伸117倍、拉伸强度为297kPa的自愈合凝胶, 常温下断裂愈合后可拉伸100倍, 拉伸强度为247kPa, 愈合率为85%, 具有优良的力学性能和愈合性能。

## 2 智能自愈合凝胶在钻井液中的应用

### 2.1 堵漏材料

井漏, 特别是破裂结构的恶性泄漏, 已成为钻完井技术里面的一大难题。凝胶则属于一种常见堵漏材料, 但是常规的凝胶耐高温性差, 触变性弱, 难以控制凝胶的形成时间, 不能预先吸收水, 并且对裂缝的适应性也很差。已经开发出交联凝胶和延迟膨胀凝胶以解决这些问题。然而, 在该领域中, 经常使用密封方法, 并且将胶塞注入缺失的通道中。填充度高, 内部压力大, 但是堵塞周期长, 这会增加钻孔时间。当在钻孔过程中使用堵塞方法时, 存在某些限制, 例如将凝胶颗粒分散在钻井液中和在钻孔时堵塞很简单, 但是内部压力较低并且难以匹配尺寸。不适合用于防止凝胶颗粒和泄漏通道, 大裂缝和堆积的情况。该区域易于稀释和清洁。堵塞材料需要高强度, 这可以改善堵塞效果, 而疏水键合型和离子键合型自愈合凝胶具有高强度, 使其适合用作堵塞材料。同时, 它可以与其他物理或化学作用相结合以改善材料的机械和愈合性能, 并且更适合于密封裂缝和恶性泄漏的形成。当将四氢键结构单元引入疏水链中, 并且将阴离子和阳离子基团引入亲水链中时, 所合成的自愈合凝胶的强度和愈合特性得到了极大的改善。

### 2.2 防漏材料

当前, 凝胶材料和桥接材料的组合不仅提高了防漏效果, 而且还开发了耐高温耐压凝胶材料和智能材料。自愈合凝胶材料不仅具有诸如凝胶之类的防漏材料的优点, 而且还可以通过分子结构设计提高耐热性, 并具有独特的智能特性。两性离子凝胶可在钻孔时用作防漏材料, 并且由于岩层带负电, 因此凝胶颗粒具有选择性吸附特性。凝胶颗粒的阳离子通过静电作用吸附在岩石表面上, 从而堵塞形成高渗透性或进入渗透层的孔喉或微裂纹, 并在压缩变形, 吸湿, 膨胀, 吸附后堵塞孔隙。喉或微裂纹的填充, 堆积和压缩; 一段时间后, 凝胶颗粒的堆(下转第124页)

部的液体被大部分排出后,再降其继续下方,通过同样的方法,可将井筒内的液体快速排出。该工艺适应于水平井和较深井。

### 3 应用实例

2020年8月,在某油田水平井施工中应用了膜制氮设备。该区块底层能量低,在开发过程中酸液注入过多,存在较多油管不畅通的情况,导致该井出现被水压死的情况。在该井处理方案中,首先采取反举法,借助膜制氮设备,从套管内注入高压氮气,提升高压,压力值为29MPa情况下,已经达到了甲方要求的压力值上限,但并未举通。再采取正举法,借助膜制氮设备,向油管内注入高压氮气,在压力值为20MPa的情况下,油管阻碍被打通,井筒内液体混入了注入的高压氮气,此时再采取反举法,在压缩氮气的作用下,将部分液体带出井筒,在压力值为19MPa时,实现了完全举通,实现和好的效果,满足生产需求,提高了施工效率。

### 4 结束语

气举快速返排技术便于操作,简单安全,是生产实际中易于实现的实用新技术,可有效应用于油田压裂过程中的各项难题,包括排液周期长、酸化后难于返排残液等问题。在传统方式下,主要是通过机械抽汲方式来进行老井措施作业或是新井投产后返排残液,但是该方式有着较长的周期和较慢的排液速度,还会二次伤害储层,对储层的快速评价和认识形成干扰。气举快速排液技术的应用,能降低酸化反应后的残渣和残液以及压裂液破胶有效、可快速、

及时地排出,有效减少此类残留在地层滞留的时间,使其二次伤害程度更低,延长油井措施有效期,从而实现采收率提升的最终目的。依靠膜制氮气举排液工艺,可及时有效的对酸化反应发生后的残渣及产业进行处理,减少其对储层产生的损伤,促进油气井采收率的提升。

综上所述,在油气井中应用气举阀,可有效应对酸化后的产业及油井压裂问题,缩减排液周期,促进排液速度的提升,减少产业对储层产生的损伤,缩减残渣及产业在地层中的停滞时间,可促进油井应用周期的延长,促进油藏采收率的提升。

### 参考文献:

- [1] 杨易骏,王锦昌,周瑞立,等. “连续油管+液氮气举”组合复产工艺的应用及评价[J]. 石油化工应用,2019,038(006):31-35.
- [2] 刘立砖,卢中原,李宇,等. 致密砂岩气井压裂测试排液一体化工艺技术[J]. 油气井测试,2020,v.29;No.179(02):25-30.
- [3] 陈凯,姚为英,张强,等. 渤海某凝析气田气井筒积液分析及处理措施[J]. 油气井测试,2020,v.29;No.179(02):41-46.
- [4] 周爽. 浅析返排液处理技术及其在压裂酸化中的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量,2017(02).
- [5] 高树生,张文柯. 延长油田气井压裂返排液处理再利用技术研究[J]. 石化技术,2017(03).

(上接第122页)积会自行恢复,形成完整的凝胶,从而提高了密封层的强度。

### 2.3 固壁材料

井壁稳定性一直是困扰油气勘探与开发的问题,因此井下事故不仅威胁钻井安全,而且造成巨大的经济损失。实心墙材料具有独特的智能特性。在压力差的作用下,自愈合凝胶颗粒可以进入薄弱结合层的缝隙中,填充,累积,密封甚至吸附到岩石表面。地层岩石表面通过氢键和静电作用。当将多酚化合物(例如邻苯二酚)引入自修复固体壁材料中时,它们不仅可以通过氢键吸附到岩石表面,而且还可以与岩石表面的金属离子螯合形成共价结构。层压后,形成硬壁层,并用高强度硬壁层对自修复硬壁颗粒之间的可逆结构进行修复。当添加离子单体以使其具有选择性吸附特性时,凝胶的阳离子部分首先被吸附到岩石或粘土表面,而阴离子部分则指向相反,因为岩石和粘土矿物通常带负电。自愈合凝胶固体壁颗粒可自我修复,形成接近其原始强度的完整凝胶。通过物理或化学相互作用,在凝胶颗粒与凝胶颗粒与岩壁之间形成强的共价或非共价键。改善了密封层的承载强度,并且改善了围绕井壁的岩石的稳定性。

### 2.4 提粘切材料

智能凝胶经过特殊处理后,可作为新型提粘切材料,其具有独特的流变性,在静态或低剪切作用下具有高粘度,在高剪切作用下表现为粘度下降,但分子结构不变,当剪切作用消失后粘度恢复正常,低剪切速率下粘度是普

通提粘剂 HV-CMC、HEC 的 25-30 倍,这一独特的流变性有利于悬浮和携带钻屑,经过实验表明其抗温性能优异,和其他处理剂配伍性好,在淡水浆和盐水浆性能稳定,可解决大斜度井、水平井的静态悬砂和动态携砂问题;阻止岩屑床的形成,低剪切速率粘度高,能防止钻井液对井壁的冲刷,有效的控制固相和液相对储层的侵入深度,最大限度的减少对储层的损害。

### 3 结论

智能自愈合凝胶是一种以聚合物为基础,通过物理或化学结构单元在一定条件下实现自修复的凝胶。它可以智能地适应各种复杂的成型环境,具有出色的机械性能,并且在钻井液领域具有广泛的应用可能性。目前,智能自愈合凝胶材料在钻井液领域的研究和应用还处于起步阶段,未来有必要不断提高和拓宽自愈合凝胶材料的性能。制定应用,科学智能的工艺规范,加快成果转化和工业化应用,促进钻井液技术的智能发展。

### 参考文献:

- [1] 张海忠,陈君,刘长健,李克信,刘兆宏,陈宝周,齐泽奎. 低密度无固相钻井液在哈德油田水平井的应用[J]. 石化技术,2020,27(08):100+125.
- [2] 张恩勉,李紫秀,孙蕾,董点点,梁毅,魏钊,张其清,陈咏梅. 自愈合水凝胶在组织工程中的研究进展[J]. 中国科学:生命科学,2019,49(03):250-265.
- [3] 陈雪莹,吕琛,范茗,谈华平. 智能磁力驱动自愈合水凝胶的制备及性能研究[J]. 生物加工过程,2018,16(05):71-79.