

# 新型可降解压裂封隔器胶筒

张毅<sup>1,2</sup>,李景卫<sup>2</sup>,杨小涛<sup>2</sup>,张伟<sup>2</sup>,刘晓林<sup>2</sup>,王荫刚<sup>2</sup>

- 1.西安石油大学石油工程学院 陕西西安 710065
- 2.中国石油集团渤海钻探工程有限公司井下作业分公司 河北任丘 062552

通讯作者:Email:zhangyi\_zy@cnpc.com.cn  
项目支持:中国石油集团渤海钻探工程公司重大专项“可降解井下封隔器研制”(2016ZD01K-03)

引用:张毅,李景卫,杨小涛,等. 新型可降解压裂封隔器胶筒[J]. 油气井测试,2019,28(2):51-55.  
Cite: ZHANG Yi, LI Jingwei, YANG Xiaotao, et al. New degradable fracturing packer rubber [J]. Well Testing, 2019,28(2):51-55.

**摘要** 普通橡胶制作的封隔器胶筒压裂施工结束后,易造成解封困难。从常用的各类基底胶料中优选出遇水可自行降解的橡胶材料,其组成为:聚氨酯橡胶、第一吸水材料、第二吸水材料、镁合金材料、降解剂、有机包裹材料。室内降解性能和承压性能实验表明,可降解橡胶材料制作的样件在氯根为 19 503 mg/L 的地层水溶液中,温度 90 ℃ 保温 72 h 后降解为粉末;可降解封隔器胶筒在 3%KCl 滑溜水中浸泡 12 h 后加压至 70 MPa,保压 4 h 压力不降。在留 107-92X 井压裂施工中,将可降解封隔器胶筒安装在 Y441 封隔器上,承压 45 MPa,放喷 10 d 后封隔器解封顺利,压裂管柱起出后发现胶筒已完全溶解,表明可降解封隔器胶筒可以满足井温 120℃ 以下的压裂施工要求。

**关键词** 压裂;可降解橡胶;封隔器;胶筒;聚氨酯橡胶;溶解时间  
**中图分类号**:TE357 **文献标识码**:B **DOI**:10.19680/j.cnki.1004-4388.2019.02.009

## New degradable fracturing packer rubber

ZHANG Yi<sup>1,2</sup>,LI Jingwei<sup>2</sup>,YANG Xiaotao<sup>2</sup>,ZHANG Wei<sup>2</sup>,LIU Xiaolin<sup>2</sup>,WANG Yingang<sup>2</sup>

- 1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China
- 2. Downhole Operation Company of CNPC Bohai Drilling Engineering Company, Renqiu, Hebei 062552, China

**Abstract:** After fracturing of packer rubber cylinder made of ordinary rubber, it is easy to cause difficulty in unloading. The self-degradable rubber materials were selected from the commonly used base rubber materials. The compositions were polyurethane rubber, first water-absorbing material, second water-absorbing material, magnesium alloy material, degradant and organic wrapping material. The indoor degradability and compressive performance experiments show that the samples made of degradable rubber material degrade into powder after 72 hours' holding at 90 ℃ in the stratum water solution with 19 503 mg/L chloride, and the pressure of the degradable packer rubber tube is 70 MPa after 12 hours' soaking in 3% KCl sliding water, and the pressure of the packer rubber tube remains constant for 4 hours. During the fracturing operation of well Liu107-92X, the degradable packer rubber tube was installed on the Y441 packer. The pressure was 45 MPa. The packer was released smoothly after 10 days. After the fracturing string was released, it was found that the rubber tube of the degradable packer had completely dissolved, which indicated that the rubber tube of the degradable packer could meet the fracturing operation requirement of well temperature below 120 ℃.

**Keywords:** fracturing; degradable rubber; packer; rubber cylinder; polyurethane rubber; dissolution time

可降解材料指在特定条件下一段时间内,在热力学和动力学意义上均可获得降解的材料<sup>[1]</sup>。橡胶材料的降解主要是在传统胶料基底上依靠其添加的高吸水树脂进行降解。高吸水树脂(super absorbent resin,SAR)又被称作超强吸水剂,它是一种结构中包含有许多羧基、羟基等强亲水性基团同时具有适当交联度的水溶胀型聚合物,是一种典型的功能高分子材料。SAR 的吸水量能达到自身质量

的几百倍到几千倍,而且吸水膨胀后生成的水凝胶具有较高的抗压强度、良好的保水性和耐候性。高吸水树脂的研究始于 1961 年,美国农业部北方研究院将丙烯腈接枝淀粉上得到了吸水网状化合物<sup>[2-3]</sup>。1975 年日本三洋公司采用淀粉与丙烯酸接枝共聚,得到了一种高吸水性树脂,并且于 1978 年进行大规模投产<sup>[4-5]</sup>。1981 年日本森源宣彦等人将纤维素与丙烯酸或丙烯腈接枝共聚,成功合成出一

类纤维素高吸水树脂<sup>[6-7]</sup>。进入80年代以来,高吸水性树脂得到了飞速发展,我国也开始有学者着手于这方面的研究<sup>[8-9]</sup>。1982年,中科院化学研究所在国内首创合成出了聚丙烯酸钠类高吸水性树脂<sup>[10]</sup>。此后,国内掀起了研究高吸水树脂的热潮,相关文献报道和专利产品不断涌现,极大地促进了可降解橡胶材料的研究进展<sup>[11]</sup>。目前该材料已广泛的运用于石油开采、矿井、农业、日用化工、生物医用材料等领域。

近年来,可降解材料也应用于油田开发中。这种可降解橡胶以常用的聚氨酯橡胶为基底,用棉纤维、麻纤维、木纤维、尼龙纤维和聚酯纤维提高橡胶强度,使用碱、碱式盐和酸式盐中的一种或多种为降解剂,采取特殊加工措施,开发出主要应用于油气田开发领域的一种新型可降解橡胶。可降解橡胶在一定温度下的水性介质中,初期具有一定的耐压能力,满足高压施工需求;随着时间的延长,橡胶不断降解,最后呈小片或块状,柔软成泥糊状,可以随洗井液返出。可降解橡胶可制作成特定产品,满足油田作业的特定需求<sup>[12-13]</sup>。如以压裂用封隔器为例:采用普通橡胶制作的封隔器密封总成,压裂施工结束后,在解封时由于封隔器本体在承受高压之后,导致其解封部件运动不到位,从而致使胶筒也无法收缩。如果此时强行起钻,胶筒容易与套管壁摩擦而磨损、落井,如掉落后的胶筒不及时打捞会为后续作业造成影响,即使进行打捞也会因材质较软而影响打捞<sup>[14]</sup>。本文所研制的可降解封隔器密封总成,在作业时能够密封压力,作业完成后一定时间内胶料的保护涂层失效后与水发生吸水膨胀反应而自行降解,封隔器解封容易,解决了普通橡胶密封总成封隔器不易解封的问题。

## 1 可降解橡胶材料的优选与加工

在可降解橡胶材料基底胶料优选的基础上,进行材料的初加工。

### 1.1 原料组成比例

可降解橡胶材料其主要成分应包括:橡胶基底胶料、吸水膨胀材料、降解剂,以及为增加橡胶承压性能的有机包裹材料等。本次研发的可降解橡胶材料原料以及原料占比大致为:聚氨酯橡胶(40%~60%)、第一吸水材料(15%~25%)、第二吸水材料(10%~15%)、镁合金材料(5%~10%)、降解剂(1%~5%)、有机包裹材料(1%~5%)。

### 1.2 材料优选

能够达到可降解橡胶自行降解的材料主要包括橡胶基质材料、吸水膨胀材料、降解剂以及为增加橡胶承压性能的有机包裹材料。

#### 1.2.1 橡胶基质材料

目前,国内用于制作封隔器密封件的橡胶基质材料主要有氢化丁腈、丁腈、氟橡胶等,这些胶料虽然各有所长,但均无法降解。因此,优选的基底胶料在具有高强度、高硬度、耐温的特性前提下,能与某一种特定液体发生反应并能溶于水<sup>[15]</sup>。综合以上因素,基底胶料采用占比为90%的聚氨酯橡胶颗粒与10%氢化丁腈橡胶颗粒的混合物(图1)。



图1 聚氨酯橡胶颗粒

Fig.1 Polyurethane rubber particles

聚氨酯橡胶具有高强度、高硬度的特性,但耐湿热性差,在高温条件下,聚氨酯橡胶中的氨会发生反应,致使分子链断裂,使聚氨酯水解,达到降解的效果。此外,聚氨酯橡胶外混合氢化丁腈橡胶,可以满足在120℃左右井内温度下还具有较高的力学性能。

#### 1.2.2 吸水材料

第一吸水材料为吸水树脂、硅藻土或它们的混合物;第二吸水材料为棉纤维、麻纤维、木纤维、尼龙纤维和聚酯纤维中一种或多种。制备时,将第一吸水材料、第二吸水材料做成直径0.1~0.5mm的绳状,这样可增强材料成型后的力学强度,还起到在使用过程中提高材料吸水能力的作用。

#### 1.2.3 降解剂

降解剂为碱、碱式盐和酸式盐中的一种或多种,其中碱、碱式盐为碱金属或碱土金属形成的碱(如氢氧化钠、氢氧化镁)、碱式盐(如碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和碱式氯化镁 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ )。

#### 1.2.4 有机包裹材料

有机包裹材料为固体醇类、糖类、纤维素类和酯类中的一种或多种。固体醇类为聚乙烯醇;糖类为蔗糖或麦芽糖;纤维素类为乙基纤维素、羟乙基纤维素或醋酸纤维素;酯类为硬脂酸钠。

1.3 材料的加工

可降解橡胶材料的具体加工过程为:将 40 kg 聚氨酯橡胶、1.5 kg 氢氧化钠、0.5 kg 聚乙烯醇、5 kg 镁粉碎成颗粒状,其粒径均为 100~200 目。将颗粒状聚乙烯醇加热使熔化,用熔化后的聚乙烯醇对颗粒状氢氧化钠进行多次包裹,直至得到包裹完全的氢氧化钠包裹体;将 40 kg 聚氨酯橡胶、15 kg 硅藻土、5 kg 镁粉、10 kg 棉纤维(直径为 0.1~0.5 mm)和所得的氢氧化钠包裹体均匀混合,经硫化机 180 ℃ 高温硫化即得可降解橡胶材料。

2 可降解橡胶材料的室内试验

室内试验主要包括可降解橡胶材料的降解性能试验和承压性能试验。

2.1 降解性能试验

包括降解性能试验方法和试验结果。

2.1.1 试验方法

采用恒温水浴浸泡的方法测试可降解材料在不同条件下的记录其降解速率。将可降解橡胶加工成外径 30 mm、内径 20 mm、高度 20 mm、重量 10.24 g 圆筒状的橡胶试样。

将可降解橡胶试验试样分别浸泡在清水( $\text{Cl}^-$ : 200 mg/L)、冀中某井高氯根地层水( $\text{Cl}^-$ : 19 503 mg/L、 $\text{pH}=7.1$ )两种溶液内。在室温(约为 15 ℃)以及 90 ℃ 两种温度条件下,恒温浸泡 72 h<sup>[16]</sup>。试验过程为:每隔 2 h 将样品取出,冷却后,先经棉纱擦拭后采用无水乙醇清洗、丙酮除油,随后放置在 100 mL 的烧杯内,采用去离子水冲洗,冷风吹干后测量重量,做好相关记录。

2.1.2 试验结果

在清水环境下,室温以及 90 ℃ 下降解性能测试数据见表 1;某井高氯根地层水环境下在室温以及 90 ℃ 下降解性能测试数据见表 2。其降解性能测试曲线如图 2、图 3 所示。

表 1 清水环境中在室温以及 90 ℃ 情况下降解性能测试数据  
Table 1 Results of degradation test at room temperature and 90 ℃ in clear water

实验时间/ h	清水中试样重量/g	
	室温下	90 ℃
实验前	10.24	10.24
12	10.24	10.28
24	10.24	10.45
36	10.24	10.74
48	10.25	10.16
60	10.25	10.72
72	10.25	6.75

表 2 某井高氯根地层水环境中在室温以及 90 ℃ 情况下降解性能测试数据  
Table 2 Results of degradation test at room temperature and 90 ℃ in formation water with high Cl content in a well

实验时间/ h	某井高氯根地层水中试样重量/g	
	室温	90 ℃
实验前	10.24	10.24
12	10.24	10.30
24	10.25	10.46
36	10.25	10.75
48	10.26	10.18
60	10.26	10.73
72	10.24	6.87

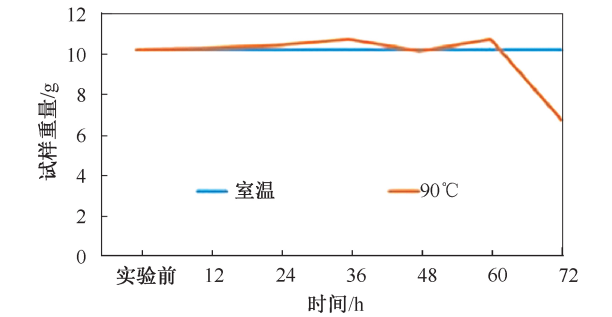


图 2 清水环境中在室温以及 90 ℃ 情况下降解性能测试曲线  
Fig.2 Degradation performance at room temperature and 90 ℃ in clear water

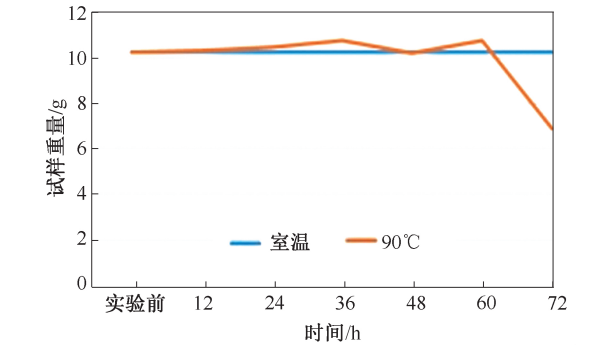


图 3 某井高氯根地层水环境下在室温以及 90 ℃ 下降解性能测试曲线  
Fig.3 Degradation performance at room temperature and 90 ℃ in formation water with high Cl content in a well

可以看出,在室温条件下,无论在清水中还是在高氯根地层水中,经 72 h 浸泡,其质量几乎无变化;但在 90 ℃ 温度下,样品质量有明显的变化。说明不同溶液的条件下,可降解橡胶的溶解性能相同。该材料的降解性能与溶剂无关,只与温度有关。

在 90 ℃ 温度下,经 12 h 浸泡后,橡胶开始吸水,重量略有增加,但依然保持橡胶的弹性;24 h 后橡胶增重 0.22 g,橡胶表面出现白色斑点;36 h 后橡胶增重 0.51 g,其外表面已显现发黏、变脆;48 h 后橡胶出现裂纹、颗粒掉落,其质量减少为 10.18 g;



60 h后,橡胶已整体破裂;72 h后,橡胶碎裂成多个质量不超过1 g的片状胶块(图4)。收集所有胶块称重,质量为5.67 g。烧杯底部有细小的橡胶颗粒沉底,经过滤、吹干、收集后称重,颗粒总质量为1.2 g。



图4 可降解橡胶试样经降解后所呈的片状胶块

Fig.4 Sheet-shaped rubber blocks after degradation of degradable rubber sample

## 2.2 承压性能试验

委托中国石油华北油田产品质量监督检验站对用可降解橡胶制备的封隔器胶筒进行压力实验。

该试验将橡胶安装在试验专用的封隔器上,试验井筒升温至120℃,将封隔器下入试验井筒中,恒温浸泡在3%KCl滑溜水12 h,随后给胶筒加压至70 MPa,保压4 h压力不降,其承压性能符合使用要求<sup>[17]</sup>。

## 3 现场应用

2018年9月在华北油田留107-92X井进行现场试验。

留107-92X井属于肃宁油田宁68断块,完钻井深3717.0 m。该井对试油层3641.4~3659.4 m进行顶封压裂作业,施工管柱(由下至上)为:76 mm油管鞋+88.9 mm外加厚油管2根+压裂封隔器(卡点3385±2 m)+88.9 mm外加厚油管至井口。压裂注入方式为油管注入,压裂液为羧甲基胍胶,支撑剂为粒径0.3~0.6 mm中密度陶粒。采用Y441封隔器,使用可降解材料制作的密封总成<sup>[18]</sup>。

9月3日进行压裂施工,正打压20 MPa封隔器坐封,反试压20 MPa。经30 min压力不降,验封合格。用活性水循环主压车,管线及井口试压90 MPa。压裂施工中套管打平衡压力15 MPa,油管注入,施工排量为4.0~5.0 m<sup>3</sup>/min,施工泵压45 MPa,套管限压48 MPa,加0.3~0.6 mm中密度陶粒26 m<sup>3</sup>压裂成功,压裂施工曲线如图5所示。

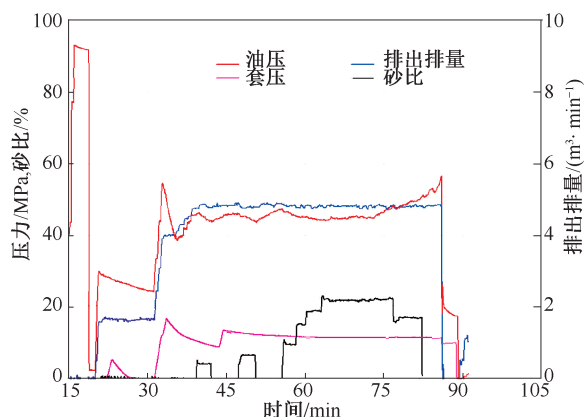


图5 留107-92X井压裂施工曲线

Fig.5 Fracturing curve of Well 107-92x

该井随后放喷求产7 d,9月10日上提悬重450 kN解封Y441型封隔器,起出封隔器后发现本体完好,胶筒已完全溶解。

## 4 结论

(1)可降解橡胶采用聚氨酯与氢化丁腈橡胶的混合物为基胶,吸水材料为硅藻土和棉纤维,降解剂为氢氧化钠,有机包裹材料为聚乙烯醇,添加镁合金增加。为保证现场使用条件下降解速度可控,可在其表面喷涂包覆保护层,减缓其反应速率。

(2)该材料的降解性能与温度有关,与油气井内的液体性能无关;温度越高,降解速率越快,其降解后的橡胶呈泥糊状可随洗井液洗出,不会影响油气井下步生产。

(3)可降解橡胶制成的封隔器密封总成在120℃高温环境下满足70 MPa承压密封性能的要求,解封容易,能满足压裂施工等作业的使用要求。

(4)目前该种可降解橡胶一般只适用120℃以下的温度,如超过120℃,特别是温度达到150℃以上其降解速率无法保证可控,建议使用该可降解橡胶材料时要考虑井温因素。

致谢:本论文撰写得到渤海钻探井下作业公司工程技术科、科技管理科的大力支持,特别是技术专家徐克彬给予了精心的指导,在此表示诚挚的感谢;该论文已经通过了渤海钻探井下作业公司保密审查。

## 参考文献

- [1] 董明键,郭先敏,李子良.可降解材料在完井工具中的应用及发展趋势[J].石油机械,2015,43(3):31-34.  
DONG Mingjian, GUO Xianmin, LI Ziliang. Application and future development of degradable materials in completion tools [J]. China Petroleum Machinery, 2015, 43(3):31-34.

- [2] 管政. 相容性可降解吸水树脂及遇水膨胀橡胶的制备与性能[D]. 武汉:武汉工程大学,2015.  
GUAN Zheng. Preparation and properties of natural biodegradable polymer super absorbent resin and water swelling rubber [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [3] 平恩顺,王林,邹鹏,等. 分段压裂工具用可降解金属材料降解性能研究[J]. 石油化工应用,2017,36(2):133-136.  
PING Enshun, WANG Lin, ZOU Peng, et al. Research on degradation performance of degradable metal materials for staged fracturing tool [J]. Petrochemical Industry Application, 2017,36(2):133-136.
- [4] 魏辽,马兰荣,朱敏涛,等. 大通径桥塞压裂用可溶解球研制及性能评价[J]. 石油钻探技术,2016,44(1):90-94.  
WEI Liao, MA Lanrong, ZHU Mintao, et al. Development and performance evaluation of dissolvable balls for large borehole bridge plug fracturing [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2016,44(1):90-94.
- [5] AVILES I, MARYA M, HERNANDEZ T R, et al. Application and benefits of degradable technology in open-hole fracturing [C]. SPE 166528, 2013.
- [6] SALINAS B J, XU Zhiyue, AGRAWAL G, et al. Controlled electrolytic metallics - An interventionless nano-structured platform [C]. SPE 153428, 2012.
- [7] 赵博文,赵志伟,薄灵丹,等. PVAL/改性淀粉复合发泡材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(10):103-107.  
ZHAO Bowen, ZHAO Zhiwei, BO Lingdan, et al. Preparation and properties of PVAL/modified starch composite foaming materials [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(10):103-107.
- [8] 许朋琛,陈宁,胡景东,等. 可降解清洁钻井液的研究及现场应用[J]. 钻井液与完井液,2017,34(3):27-32.  
XU Pengchen, CHEN Ning, HU Jingdong, et al. Study and field application of degradable clear drilling fluid [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017,34(3):27-32.
- [9] 赵在忠,孙明炬. 探讨油田井下作业清洁生产[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013,33(21):89.  
ZHAO Zaizhong, SUN Mingju. Oilfield downhole operation of cleaner production technology is discussed in this paper [J]. China Petroleum and Chemical Industry Standard and Quality, 2013,33(21):89.
- [10] 郭有钢. 生物可降解聚乳酸基纳米复合材料的热性能和结晶动力学研究[D]. 郑州:河南大学,2011.  
GUO Yougang. Study on thermal properties crystallization kinetics of biodegradable polylactide based nanocomposites [D]. Zhengzhou: Henan University, 2011.
- [11] 董志刚. 水平井段内多缝分段压裂技术研究[D]. 成都:西南石油大学,2016.  
DONG Zhigang. Research on multi seam subsection fracturing technique in horizontal well section [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [12] 姜涛. Al基可降解合金的制备及性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2016.  
JIANG Tao. Research on the preparation and properties of degradable Al alloy [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2016.
- [13] 张毅,于丽敏,任勇强,等. 一种新型可降解压裂封隔器坐封球[J]. 油气井测试,2018,27(2):53-58.  
ZHANG Yi, YU Limin, REN Yongqiang, et al. A new type of degradable setting ball for fracturing packers [J]. Well Testing, 2018,27(2):53-58.
- [14] 管宝儒. 生物可降解镁基非晶合金的制备及电化学性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2017.  
GUAN Baoru. Preparation and electrochemical properties of biodegradable mg-based amorphous alloys [D]. Nanjing: Nanjing University of Science Technology, 2017.
- [15] 孙志超. 超长水平段压裂滑套工艺技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量,2016,36(16):106-108.  
SUN Zhichao. A study of fracturing sliding sleeve technology in ultra long horizontal section [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2016, 36(16):106-108.
- [16] 秦金立,陈作,杨同玉,等. 鄂尔多斯盆地水平井多级滑套分段压裂技术[J]. 石油钻探技术,2015,43(1):7-12.  
QIN Jinli, CHEN Zuo, YANG Tongyu, et al. Technology of staged fracturing with multi-stage sleeves for horizontal wells in the Ordos Basin [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015,43(1):7-12.
- [17] 麻惠杰,李光祥,杨延征. 多级滑套固井分段压裂技术研究与应用[J]. 化工管理,2014(27):105.  
MA Huijie, LI Guangxiang, YANG Yanzheng. Research and application of multi-stage sliding sleeve cementing and staged fracturing technology [J]. Chemical Enterprise Management, 2014(27):105.
- [18] 王林,张世林,平恩顺,等. 分段压裂用可降解桥塞研制及其性能评价[J]. 科学技术与工程,2017,17(24):228-232.  
WANG Lin, ZHANG Shilin, PING Enshun, et al. Development and performance evaluation of the degradable bridge plug for staged fracturing [J]. Science Technology and Engineering, 2017,17(24):228-232.

编辑:刘振庆

第一作者简介:张毅,男,1987年6月出生,工程硕士,工程师,2017年毕业于中国石油大学(华东)石油与天然气工程专业,主要从事油气田试油、试气技术管理工作。电话:0317-2739291,18731770293;Email:381891552@qq.com。通信地址:河北省任丘市会战道渤海钻探井下作业分公司管具中心,邮政编码:062552。