

“天然气水合物钻采理论与技术专题”编者按:近年来,我国天然气水合物二轮试采成功,钻探技术在试采中起到了关键作用,为进一步提高我国天然气水合物钻采水平,相关钻采理论与技术的研究工作仍在持续开展,并取得了大量成果。为此,中国地质大学(北京)与编辑部联合组织了“天然气水合物钻采理论与技术专题”,由李冰副教授担任客座编辑。本专题遴选4篇论文发表,包括高效完井、钻井液、取心钻具、储层力学稳定性等研究内容。

形状记忆效应对水合物开采井防砂用 聚合物性能的影响

强嗣祺, 孙友宏, 张国彪*, 沈奕锋, 孙 颖, 李 冰

(中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

摘要:形状记忆聚合物防砂筛管在日本第二轮天然气水合物试采中成功应用,但形状记忆效应对聚合物孔渗特征和防砂性能等影响的研究较少。基于此,本文研发了一种以聚氨酯作为基质的形状记忆聚合物防砂材料,探究了聚合物形状记忆特性、形状记忆前后的孔渗特性和力学强度等的变化规律,并评价了防砂性能。实验结果表明:研制的多孔聚氨酯具有良好的形状记忆特性和孔渗特性,形状固定率 $>98\%$,形状恢复率为 100% ,形状记忆温度为 $59.8\text{ }^{\circ}\text{C}$;回弹前后渗透率均维持在 10 D 左右,且回弹前后抗压强度均维持在 1 MPa 左右;压汞测试表明形状记忆是一个对材料内部大孔的压缩-回弹过程,会导致材料内部结构发生变化,造成抗压强度略有降低,但完全回弹后,渗透性会小幅度增加;防砂性能测试表明仅在实验初期会有少量砂产出,砂粒的产出会对聚氨酯渗透性有一定的损伤,但对完全回弹的聚氨酯的渗透率仍可保持在 10 D 左右。综合材料性能分析认为,研制的形状记忆聚氨酯材料可配合机械防砂筛管使用,能满足水合物开采井防砂的需求。

关键词:天然气水合物;形状记忆聚合物;多孔聚氨酯;防砂;渗透率;孔隙结构

中图分类号:P634;TE53 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2023)06-0001-10

The influence of shape memory on the performance of polymers used for sand control in hydrate production wells

QIANG Siqi, SUN Youhong, ZHANG Guobiao*, SHEN Yifeng, SUN Ying, LI Bing

(School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 10083, China)

Abstract: The shape memory polymer sand control system has been successfully applied in the second phase of natural gas hydrate production in Japan. However, the effects of the shape memory on the pore-permeability characteristics and sand control performance of polymers is rarely researched. Therefore, in this paper, a shape memory polymer sand control material taking the polyurethane as the matrix is developed. The polymer's shape memory characteristics as well as the changes in pore-permeability and mechanical strength before and after the shape memory process are investigated and the sand control performance is also evaluated. The results revealed that the developed porous

收稿日期:2023-09-15 DOI:10.12143/j.ztgc.2023.06.001

基金项目:国家自然科学基金重大项目课题“天然气水合物储层结构改造理论与高效开发模式”(编号:51991364);国家自然科学基金青年项目“支撑剂嵌入对水合物近井储层人工缝导流能力的影响规律”(编号:42202347)

第一作者:强嗣祺,男,汉族,2002年生,直博生,地质工程专业,主要从事天然气水合物钻采技术研究工作,北京市海淀区学院路29号, qiangsiqi@email.cugb.edu.cn。

通信作者:张国彪,男,汉族,1992年生,讲师,地质工程专业,博士,主要从事天然气水合物钻采技术研究工作,北京市海淀区学院路29号, zhanggb@cugb.edu.cn。

引用格式:强嗣祺,孙友宏,张国彪,等.形状记忆效应对水合物开采井防砂用聚合物性能的影响[J].钻探工程,2023,50(6):1-10.

QIANG Siqi, SUN Youhong, ZHANG Guobiao, et al. The influence of shape memory on the performance of polymers used for sand control in hydrate production wells[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(6): 1-10.

polyurethane shows excellent shape memory characteristics and pore-permeability properties: the shape fixed rate exceeded 98%, the shape recovery rate reached 100%, the shape memory temperature was 59.8°C, the permeability remained at approximately 10D before and after the shape memory process, and the compressive strength was maintained at around 1MPa. The mercury injection tests indicated that the shape memory process is a compression-rebound process for the polyurethane material with large pores, which will lead to some changes in the internal structure of the material, resulting in a slight decrease in compressive strength and a small increase in permeability after complete shape recovery. The sand control performance tests indicated that a small amount of sand production occurred only in the initial test, and the presence of sand particles caused some damage to the permeability of the polyurethane material, however, the permeability could still be maintained at around 10 D for the fully recovered polyurethane. According to the comprehensive performance analysis of the above materials, the developed shape memory polyurethane material can be used in conjunction with a mechanical sand control screen pipe, which could meet the requirements of sand control in hydrate production wells.

Key words: natural gas hydrate; shape memory polymer; porous polyurethane; sand control; permeability; pore structure

0 引言

天然气水合物(简称水合物)是甲烷等烃类气体在低温高压条件下与水分子形成的笼状结晶物质^[1-2],俗称“可燃冰”,具有储量大、资源分布范围广、能量密度高、污染小等优点,受到世界各国的广泛关注^[3-4]。开采过程中,大量固态水合物分解为水和天然气,这将可能会导致地层力学性质发生变化,易发生井壁失稳和地层出砂等现象,影响开采效率^[5]。地层出砂是一种储层内部胶结性较差的粉砂、粘土等微粒随流体运移到近井、堵塞渗流通道的现象^[6],目前国内外水合物试采工程中普遍面临着出砂和近井堵塞的问题^[7-10]。有效防砂是实现水合物商业化开发的关键,传统防砂方法包括机械防砂、化学防砂和压裂充填防砂等^[11-14]。但机械防砂、化学防砂应用于泥质粉砂水合物储层仍会存在井筒堵塞、近井地层垮塌等问题,适用性差^[15],而压裂充填防砂方式会存在对储层伤害高、支撑剂回流严重等问题^[16-18]。

近年来,一种新型的形状记忆聚合物防砂方法被应用于水合物试采工程中^[19]。形状记忆聚合物具有较好的热力学性能和多孔结构,能在特定环境下发生明显形变且固定,在感受到特定的外界刺激响应条件后变形随即消失,恢复到初始形态^[20-21],逐渐成为防砂作业的一种新型智能材料。基于形状记忆聚氨酯材料,美国贝克休斯公司研制了GeoFORM防砂系统,将包裹有形状记忆多孔聚氨酯筛管下入井眼后,聚氨酯感受到井下的温度和其他刺激后发生自膨胀,会逐渐贴紧井壁,充满钻井环

空,形成多孔人工井壁,进而有效阻挡地层砂^[22],如图1所示。



图1 GeoFORM防砂系统原理(来源于贝克休斯公司官网)
Fig.1 Schematic diagram of GeoFORM sand control system
(from the official website of Baker Hughes)

目前研究表明,形状记忆聚合物防砂与传统砾石充填防砂相比,具有工艺简单、节约成本、滤砂精度更高等优点^[23-24]。在近期国内野外试验中,也验证了形状记忆聚合物膨胀后能较好贴紧井壁,同时具有渗透性好、挡砂精度高的优点^[25-27]。但目前关于形状记忆前后聚合物材料性能变化规律的报道较少,相比于初始状态下聚合物,压缩和膨胀后的聚合物孔隙结构和孔径分布特征可能会发生改变,且易发生抗压强度下降、渗透能力衰退等问题,严重影响了后续的防砂效果。

基于此,本文研发了一种水合物开采井防砂用的以聚氨酯作为基质的形状记忆聚合物材料,对比分析了多孔聚氨酯在初始状态下、压缩后、非完全回弹和完全回弹4个状态的孔隙结构、力学强度和渗透性,评价了不同状态下形状记忆聚氨酯材料的防

砂性能。

1 实验材料与测试方法

1.1 形状记忆聚合物材料制备

1.1.1 实验材料

实验材料包括 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚碳酸酯二醇 1000(PCDL-1000)、扩链剂 BDO、蒸馏水和表面活性剂,主要为用于制备形状记忆聚氨酯的材料。

1.1.2 聚氨酯合成工艺

目前,制备多孔聚氨酯方法主要包括盐析法、化学发泡法和物理发泡法等^[28]。房松^[29]利用盐析法研制出了形状记忆聚合物防砂材料,但盐很难析出,严重影响了防砂材料渗透性;段友智等^[30]采用物理发泡法与化学发泡法的方法合成了开孔型多孔聚氨酯,但目前常使用物理发泡剂如二氯甲烷等,会对人体有一定的伤害。因此,本实验中采用化学发泡法,利用水与异氰酸酯发生反应产生气体膨胀进行造孔。材料的制备采用了一次合成法,将反应原料全部倒入反应容器中,实验的具体操作流程如图 2 所示。

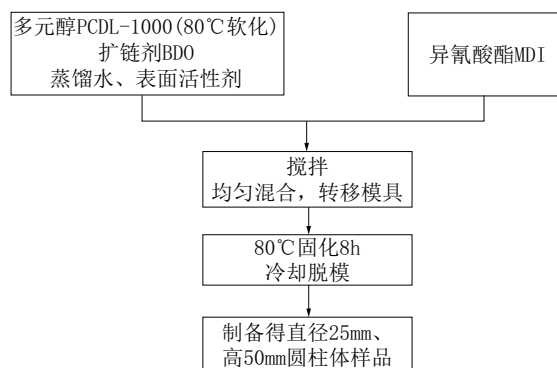


图2 形状记忆聚氨酯制备流程

Fig.2 Shape memory polyurethane preparation process

(1)将计量好的多元醇、扩链剂、少量的蒸馏水和表面活性剂(泡沫开孔剂和稳定剂)混合制备聚氨酯A料,用变频高速搅拌机在 4000 r/min 的转速下搅拌 60 s,将溶液充分混合均匀,后放在 80℃的真空干燥箱中保温备用。

(2)将称量好质量的异氰酸酯MDI作为聚氨酯B料,随后缓慢倒入A料中,搅拌 10 s 后快速将浆液转移至模具中。

(3)将模具中转移到 80℃真空干燥箱中,使聚氨酯材料充分固化 8 h 以上,待材料冷却到室温后将其从模具中取出,制备成 $\varnothing 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的标准样品。

1.2 测试方法

1.2.1 形状记忆温度(玻璃化温度)测试

聚氨酯形状记忆性能主要跟材料玻璃化温度相关。当环境温度高于聚氨酯的玻璃化温度($T > T_g$)时,聚氨酯受外力作用内部软段发生形变,引起宏观上聚氨酯形态发生改变,而硬段由于其内部分子力较大不发生变形。当温度降低至玻璃化温度以下,软段的变形被固定,此时其内部的形变能达到最大。当温度升高到玻璃化转变温度以上,软段中的形变能被释放,聚氨酯恢复到初始形态,即发生形状记忆过程(见图 3)。

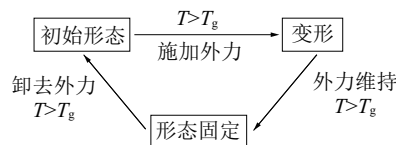


图3 形状记忆过程示意

Fig.3 Schematic diagram of shape memory process

本测试中,将多孔聚氨酯材料切割成 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的立方体小块,采用 Mettler DSC3 型差式热量扫描仪,在 N_2 气氛下,起始平衡温度为 30℃,以 5℃/min 的速率升温至 200℃。

1.2.2 形状记忆性能测试

首先,测量样品的初始长度 L_1 ,将样品放入直径相同的模具,用来限制压缩时的径向变形,后一起放入真空干燥箱加热至 80℃左右。然后,待样品温度稳定在 80℃后,取出模具和样品,施加外轴向力压缩样品至 2 cm,保持轴向力直至样品冷却至室温,撤去轴向压力,取出样品,测定实际高度 L_2 。最后,将压缩后样品移至真空干燥箱中加热至玻璃化温度以上,待不再形变后取出,记录样品长度 L_3 。通过式(1)和(2)分别计算形状记忆聚氨酯的形状固定率 R_f 和形变恢复率 R_r 。

$$R_f = 5(L_1 - L_2) / 2L_1 \quad (1)$$

$$R_r = (L_3 - L_2) / (L_1 - L_2) \quad (2)$$

1.2.3 孔隙特征测试

将多孔聚氨酯材料制备成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的立方体小块,并充分干燥,采用 Micromeritics

AutoPore V 9620型高性能全自动压汞仪进行孔隙特征测试,压力范围为0.7 kPa~420 MPa,孔径测量范围为5 nm~800 μm 。

1.2.4 渗透性测试

多孔聚氨酯的渗透性采用 $\varnothing 25\text{ mm}$ 标准岩心夹持器进行测试。实验过程中施加0.5 MPa围压,以10 mL/min的流量恒流注入蒸馏水,当进出口两端压差 ΔP_r 恒定不变时,记录压差值,并利用达西定律计算多孔聚氨酯渗透率。

$$K = \frac{Q\mu L}{A\Delta P_r} = \frac{2Q\mu L}{3\pi d^2 \Delta P_r} \quad (3)$$

式中: K ——多孔聚氨酯渗透率, μm^2 ; Q ——水流量, mL/min; μ ——水粘度, mPa·s; L ——多孔聚氨酯长度, mm; d ——多孔聚氨酯直径, mm; ΔP_r ——压差, 10^{-1} MPa 。

1.2.5 抗压强度测试

采用DDL-200型电子万能试验机测试了 $\varnothing 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 多孔聚氨酯样品的抗压强度,实验过程中进行了无侧限单轴压缩实验,压缩速度为3 mm/min,压缩高度为20 mm。

1.2.6 防砂性能测试

采用防砂模拟装置(图4)测试了多孔聚氨酯的防砂性能。首先,将多孔聚氨酯样品放在 $\varnothing 25\text{ mm}$ 岩心夹持器中,上层填有25 mm厚的模拟地层砂,模拟地层砂的中值粒径为7 μm ,与我国南海神狐海域泥质粉砂水合物储层中值粒径12 μm ^[31]相近。然后,利用恒流泵从岩心夹持器上端以20 mL/min的流速恒流注入蒸馏水,蒸馏水会携带石英砂向下发生运移进入多孔聚氨酯中。岩心夹持器下部放置烧杯,用于收集悬浊液。整个过程持续4 h,每隔1 h收集一次悬浊液,并进行抽滤,得到“泥饼”后烘干称重,记录不同时期出砂量的变化情况。

2 形状记忆多孔聚氨酯材料性能

2.1 物理性能

聚氨酯浆液为黄白色液体,粘度相对较大,液面有气泡产生,如图5所示。在室温下聚氨酯浆液会迅速发生膨胀,初步固化成具有一定强度的多孔材料,并放出大量的热。浆液初始固化时间 $< 60\text{ s}$,膨胀倍数约为540%,膨胀后的形状记忆聚氨酯照片如图6所示。

制备好的多孔聚氨酯为白色圆柱体(图7),形

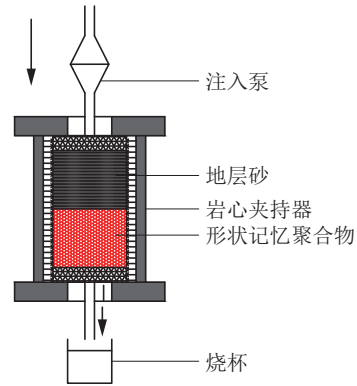


图4 防砂模拟装置示意

Fig.4 Schematic diagram of sand control device



图5 聚氨酯浆液

Fig.5 polyurethane slurry



图6 膨胀后的形状记忆聚氨酯

Fig.6 Shape memory polyurethane after expansion

态完整,无明显破损,可见细小孔隙,常温下较硬,不易发生变形。实验过程中制备的样品性能类似,具体物理参数如表1所示,其中密度仅为0.19 g/cm³,低于化学防砂中所用环氧树脂和固井用水泥浆液。

2.2 形状记忆温度

为测试形状记忆聚氨酯材料的玻璃化温度,对样品进行了差示扫描量热分析(DSC),如图8所示。

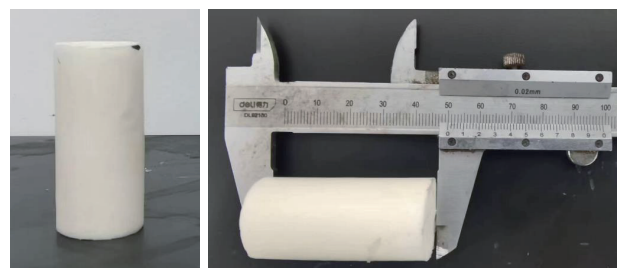


图 7 制备的形状记忆聚氨酯

Fig.7 Prepared shape memory polyurethane

表 1 形状记忆聚氨酯物理性能参数

Table 1 Physical property parameters of shape memory polyurethane

质量/ g	长度/ mm	直径/ mm	体积/ cm ³	密度/ (g·cm ⁻³)	孔隙 度/%
4.44	50	25	24.53	0.19	83.64

先前研究发现,在温度升至玻璃化温度后,DSC 曲线的基线会发生偏移,表现明显“台阶”^[32-34]。从图 8 中可以明显看出,升温到 59.8℃后台阶消失,热流速率继续升高,表明 59.8℃为材料发生形状记忆的响应温度。与美国贝克休斯公式研制的 GeoFORM 防砂系统(38~60℃)相比,形状记忆温度相近。

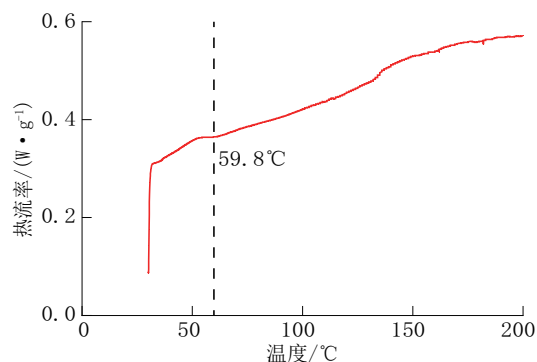


图 8 多孔聚氨酯的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curve of porous polyurethane

2.3 形状记忆性能

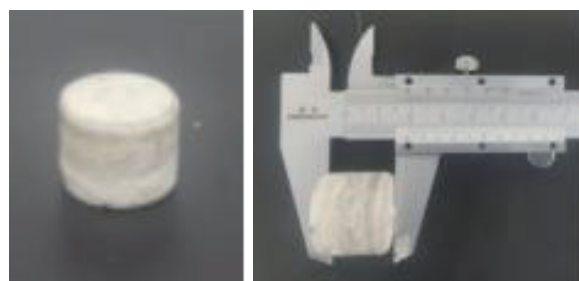
对多孔聚氨酯进行了形状记忆性能测试,并进行重复验证,如表 2 所示。实验结果表明,样品由 50 mm 压缩至 20 mm,撤掉轴向压力冷却后,长度可维持在 20.40 mm 不变,形状固定率 $R_f > 98\%$,表明制备的聚氨酯具有较高的形变固定能力。而在高温环境下进行无限制回弹后,多孔聚氨酯长度可由 20 mm 完全恢复至 50 mm,形状恢复率 R_r 达到

100%,证明制备的多孔聚氨酯具有良好的形状记忆能力。膨胀后的多孔聚氨酯形态与初始状态差别不大,如图 9 所示。考虑到多孔聚氨酯在井下受井眼尺寸限制,很难完全回弹,开展了控制多孔聚氨酯回弹量实验,在高温膨胀的过程中设置了轴向限位,控制回弹量最高为 80%,冷却固定后,测试了多孔聚氨酯长度,如图 10 所示,样品长度为 40 mm,回弹量为 80%。这种现象表明在受限条件下,研制的多孔聚氨酯可紧贴井壁,同时向井壁施加预应力,能有效地维持井壁稳定。

表 2 聚氨酯形状记忆性能参数

Table 2 Polyurethane shape memory performance parameters

序号	初始高度 L_1 / mm	压缩至 40%L 高度 L_2 /mm	完全回弹 L 高度 L_3 /mm	形状固定率 R_f /%	形状恢复率 R_r /%	膨胀率/%
1	50	20.46	50	98.5	100	144.3
2	50	20.16	50	99.5	100	148.0
3	50	20.57	49.8	98.1	99.3	142.1



(a) 压缩至 40%L



(b) 完全回弹 L 状态

图 9 回弹前后多孔聚氨酯形态

Fig.9 Morphology of porous polyurethane before and after rebound

2.4 孔隙特征

为研究形状记忆前后材料孔隙结构的变化,选取了初始状态、压缩至 40%L、回弹到 80%L 和完全

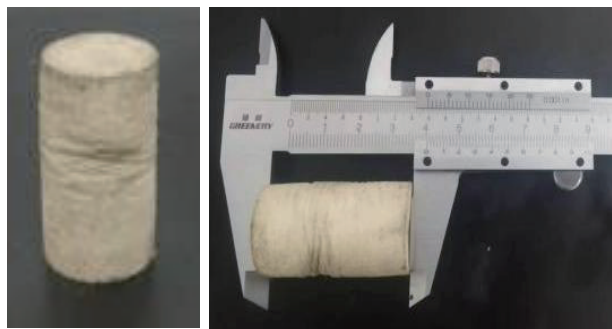
图10 限制回弹80% L 多孔聚氨酯形态

Fig.10 Morphology of porous polyurethane with limited rebound to 80%

回弹的4组样品,利用压汞测试了材料的连通孔隙率和孔径分布特征,如表3和图11所示。实验结果发现,随着样品压缩程度的增大,样品的测试孔隙度降低。特别地是,测试孔隙度小于计算孔隙度,说明多孔聚氨酯内部存在闭孔隙,而大部分孔与孔之间通过微小喉道连接,形成多条渗流通道,保证了样品具有较高的渗透性。当多孔聚氨酯被压缩至40% L 时,中值孔径显著降低,仅为3.44 μm ,而随着聚氨酯高度的恢复,中值孔径会逐渐升高,当回弹到80% L 时,聚氨酯的中值孔径与初始状态相差不大,完全回弹后中值孔径超过初始状态,说明形状记忆效应会改变多孔聚氨酯的孔隙结构。

表3 不同形态下聚氨酯孔隙性能

Table 3 Pore properties of polyurethane in different forms

序号	状态	长度/ mm	计算孔 隙度%	测试孔 隙率%	中值孔 径/ μm
1	初始状态 L	50	85.2	76.1	17.4
2	压缩至40% L	20	63.8	51.6	3.44
3	回弹80% L	40	81.2	62.5	16.2
4	完全回弹 L	50	85.2	77.0	32.0

图11为不同状态下多孔聚氨酯的孔径分布情况。从图11(a)中可以明显发现,初始状态下孔径多集中在1.6~2.1 μm 和73.0~144.8 μm 两个区间。而样品压缩至40% L 后(图11b),孔径多分布在2.9 μm 和72.4 μm 左右,说明压缩后会引起大孔的孔径变小,但对10 μm 以下小孔影响较小。当回弹到80% L 时(图11c),聚氨酯内部大孔明显增多,表明大孔隙的网络结构;与初始状态相比,完全回弹后(图11d)<10 μm 的孔径分布特征变化不大,大孔隙

明显增多。综上,形状记忆过程难对材料内部小孔隙产生影响,4种形态下小孔径均在3 μm 左右,但对孔径在100 μm 左右的大孔影响较大,压缩后会引起中值孔径明显变小,在回弹到80% L 时可恢复到初始水平,而完全回弹后的中值孔径明显高于初始状态。由此可见,形状记忆效应是一个对聚氨酯内部大孔的压缩-回弹过程,但会破坏聚氨酯内部孔隙网络结构,造成更多的大孔。

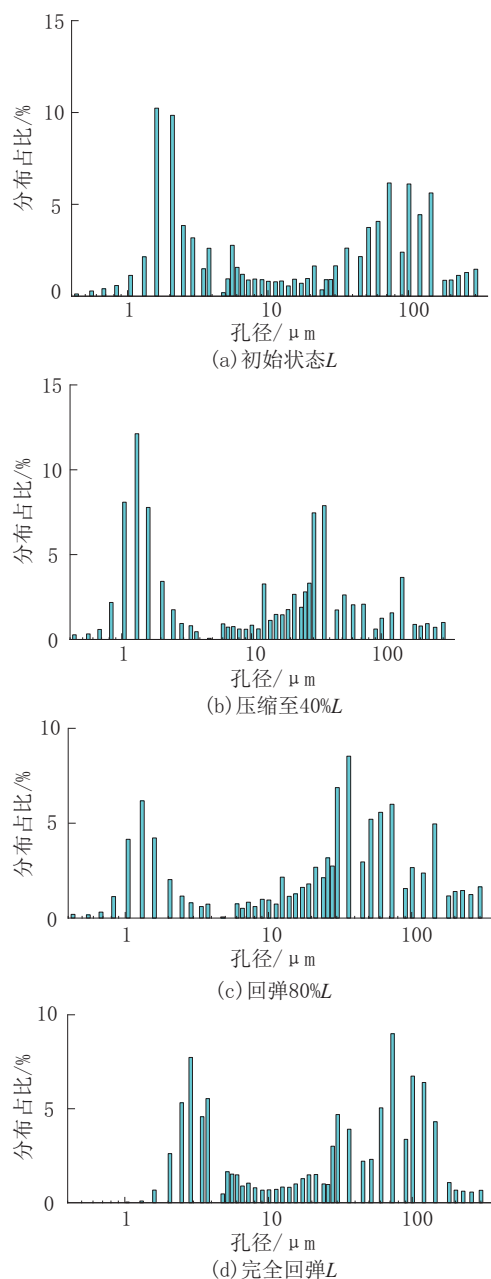


图11 不同状态下聚氨酯泡沫孔隙分布

Fig.11 Pore distribution of polyurethane foam in different states

2.5 渗透性

对不同状态下的多孔聚氨酯渗透性测量如表 4 所示,可以发现多孔聚氨酯被压缩至 40% L 后,由于孔隙度和孔径的减小,会导致渗透率比初始状态显著降低,随着回弹程度的逐渐增加,多孔聚氨酯孔隙度逐渐增大,渗透率也恢复到初始状态,完全回弹后较初始状态下渗透性甚至略有上升,且不同样品测试的结果基本一致,如图 12 所示。图 13 对比了不同状态下多孔聚氨酯的渗透性,可以发现渗透性与压缩程度近似呈线性关系。这与压缩后的多孔聚氨酯中孔径和孔隙度同时降低有关。而回弹到 80%后的渗透性平均可达 5.88 D,远远超过我国南海神狐海域水合物储层的渗透性,能有效起到增渗、护壁的作用。特别说明的是,完全回弹后的渗透性较初始状态可提高 2 D 左右,结合压汞测试结果可以发现形状记忆回弹前后孔隙度差别不大,但中值孔径明显增加、连通孔隙率增大,这表明形状记忆过程会一定程度上破坏孔隙结构,增大孔隙连通性,进而导致渗透性增大。

表 4 不同状态下聚氨酯渗透性

样品 编号	初始状 态 L/D	压缩至 40% L/D	回弹 80% L/D	完全回 弹 L/D
1	6.04	3.59	7.11	9.93
2	10.2	2.12	5.28	11.32
3	8.85	1.59	4.05	11.74
4	8.37	1.49	7.08	8.76
平均值	8.37	2.20	5.88	10.44

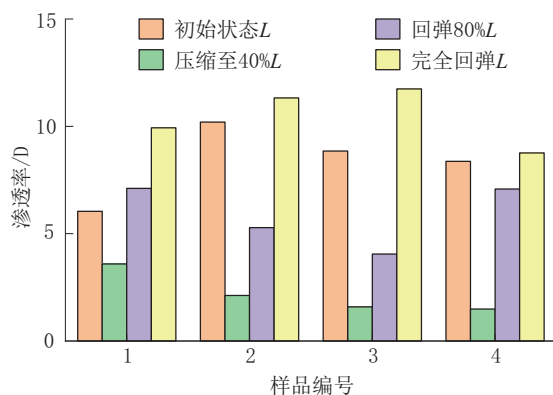


图 12 不同聚氨酯样品渗透率

Fig.12 Permeability histogram of different shape memory polyurethane

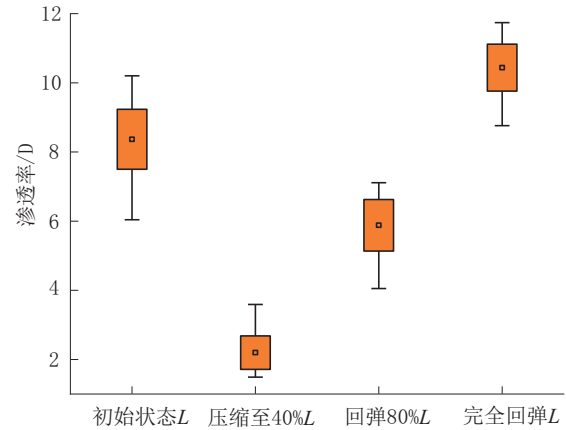


图 13 不同状态下形状记忆聚氨酯渗透率

Fig.13 Permeability of shape memory polyurethane in different states

2.6 压缩强度

对 4 种状态下的多孔聚氨酯进行单轴压缩试验,取 20% 应变时的应力作为不同状态下聚氨酯的抗压强度,如图 14 所示,发现压缩后多孔聚氨酯的抗压强度明显降低,随着样品长度的逐渐恢复,抗压强度逐渐增大,但完全回弹的聚氨酯抗压强度低于初始状态,可能是由聚氨酯内部孔隙结构变化导致的。整体上看,研制的聚氨酯抗压强度相对较低,需结合机械防砂筛网进行使用,将形状记忆聚合物填充在机械筛管环空内,通过聚合物形状记忆性能使其贴紧井壁,进行护壁防砂。

2.7 防砂性能

利用 $\varnothing 25$ mm 岩心夹持器评价了不同状态的多

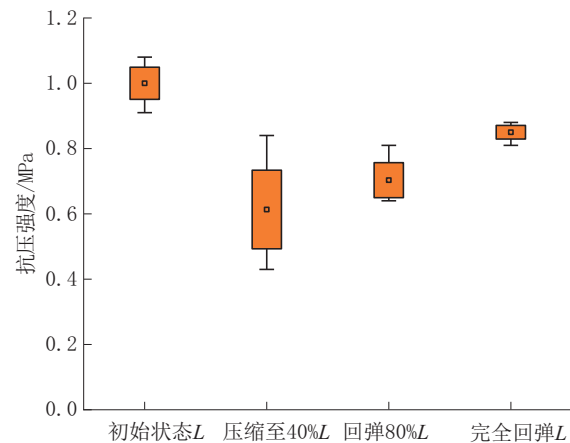


图 14 不同状态下聚氨酯的抗压强度

Fig.14 Compressive strength of polyurethane in different states

孔聚氨酯防砂性能,并对比分析了防砂前后多孔聚氨酯渗透性变化(图15)。发现不同状态下多孔聚氨酯仅在初期有出砂现象,后期基本不出砂。在防砂初期,部分石英砂会被流体携带进入聚氨酯孔隙中,形成砂桥,改变孔隙结构,导致后期不出砂。完全回弹状态的聚氨酯出砂最多,压缩至40% L 的聚氨酯出砂最少,这可能与聚氨酯孔径分布规律有关。压缩程度越低,大孔越多,石英砂易于在孔隙网络中渗流,出砂量会越大。

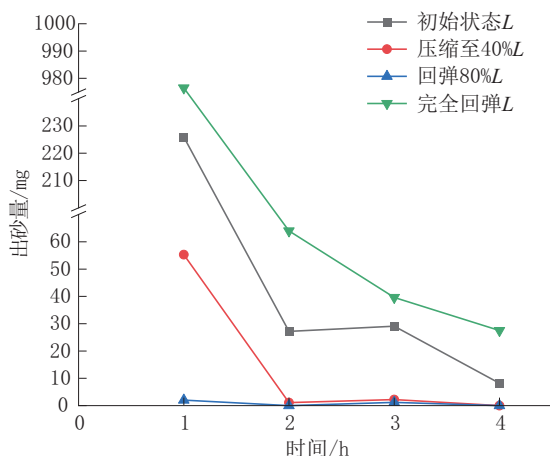


图15 不同状态下多孔聚氨酯防砂性能

Fig.15 Sand control performance of polyurethane in different states

图16中表明压缩至40% L 的聚氨酯渗透率损伤较严重,为96%;而完全回弹后的聚氨酯在防砂前后渗透性变化较小。这种现象可能是由材料孔隙网络结构不同导致的。对于初始状态和完全回弹的多孔聚氨酯来说,孔径较大、孔隙连通性好,砂粒进入孔隙后,对孔隙的堵塞程度较小,且孔隙连通性较好,部分孔的堵塞对流体渗流影响不大,因而渗透性损伤小。因此,该材料应用在水合物开采井防砂过程中,为减弱砂粒对形状记忆聚氨酯的堵塞作用,在防砂系统设计过程中,尽可能使聚合物材料完全膨胀大小与井眼尺寸相一致。

3 结论

(1)研制的形状记忆多孔聚氨酯具有良好的孔渗特性和形状记忆性能,渗透率在10 D左右,孔径多集中在1.6~2.1 μm 和73.0~144.8 μm 两个区间,形状记忆响应温度为59.8 $^{\circ}\text{C}$,形状固定率 $R_f >$

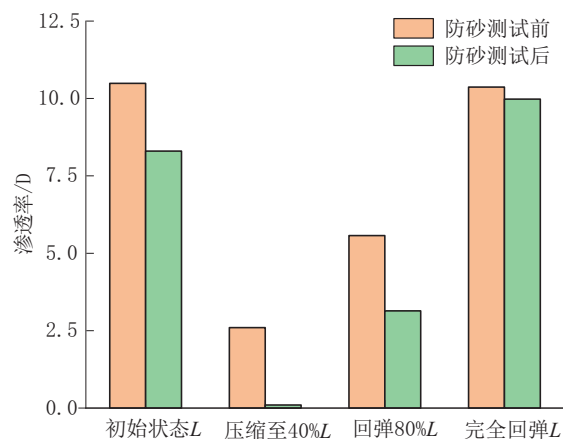


图16 不同状态下聚氨酯防砂测试前后渗透性的损伤量

Fig.16 Permeability damage of polyurethane in different states before and after sand control test

98%,形状恢复率 R_r 可达100%。

(2)初步探明了形状记忆多孔聚氨酯在不同状态下的孔渗特性和力学强度。形状记忆是对材料内部大孔的压缩-回弹过程,回弹80%后聚氨酯渗透性可达5.88 D,抗压强度达0.70 MPa;完全回弹后的多孔聚氨酯渗透性为10.44 D,抗压强度达0.85 MPa。聚氨酯发生形状记忆后,会对材料内部结构有一定的破坏,渗透性变高,而压缩强度变低。

(3)研制的形状记忆聚合物材料具有良好的防砂性能。仅在实验初期有少量砂产出,砂砾的产出会在聚氨酯材料孔隙内形成砂桥,阻碍后续砂粒的运移,经过4 h的防砂测试,完全回弹后的聚氨酯渗透性在10 D左右,回弹80%的聚氨酯渗透性在3 D左右,具有长期有效防砂的潜力。

(4)综合材料性能分析,研制的聚氨酯抗压强度相对较低,需结合机械防砂筛网进行使用,通过聚合物形状记忆性能使防砂系统贴紧井壁,进行护壁防砂,下一步应着重提高形状记忆聚合物材料的力学强度。

参考文献(References):

- [1] 王锐.天然气水合物的研究现状与发展趋势[J].广东化工, 2017,44(18):131-132.
WANG Rui. The research status and developing tendency of natural gas hydrate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(18):131-132.
- [2] 李清平,周守为,赵佳飞,等.天然气水合物开采技术研究现状与展望[J].中国工程科学,2022,24(3):214-224.
LI Qingping, ZHOU Shouwei, ZHAO Jiafei, et al. Research

- status and prospects of natural gas hydrate exploitation technology[J]. Engineering Science, 2022, 24(3): 214-224.
- [3] 杨明清, 赵佳伊, 王倩. 俄罗斯可燃冰开发现状及未来发展[J]. 石油钻采工艺, 2018, 40(2): 198-204.
- YANG Mingqing, ZHAO Jiayi, WANG Qian. The development status and prospect of combustible ice in Russia[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2018, 40(2): 198-204.
- [4] 孙峰. 天然气水合物开采技术现状及发展趋势[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(1): 55.
- SUN Feng. Status and development trend of natural gas hydrate mining technology[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(1): 55.
- [5] 王志刚, 李小洋, 张永彬, 等. 海域非成岩天然气水合物储层改造方法分析[J]. 钻探工程, 2021, 48(6): 32-38.
- WANG Zhigang, LI Xiaoyang, ZHANG Yongbin, et al. Analysis of the stimulation methods for Marine non-diagenetic natural gas hydrate reservoirs[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(6): 32-38.
- [6] 卢静生, 李栋梁, 何勇, 等. 天然气水合物开采过程中出砂研究现状[J]. 新能源进展, 2017, 5(5): 394-402.
- LU Jingsheng, LI Dongliang, HE Yong, et al. Research status of sand production during the gas hydrate exploitation process[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2017, 5(5): 394-402.
- [7] 罗强, 刘志辉, 宁伏龙, 等. 天然气水合物储层超声雾化防砂排水采气实验研究[J]. 钻探工程, 2022, 49(3): 23-28.
- LUO Qiang, LIU Zhihui, NING Fulong, et al. Sand control and water drainage by ultrasonic atomization for gas recovery from hydrate reservoirs[J]. Drilling Engineering, 2022, 49(3): 23-28.
- [8] 齐赞, 孙友宏, 李冰, 等. 近井储层改造对天然气水合物藏降压开采特性影响的数值模拟研究[J]. 钻探工程, 2021, 48(4): 85-96.
- QI Yun, SUN Youhong, LI Bing, et al. Numerical simulation of the influence of reservoir stimulation in the near wellbore area on the depressurization production characteristics of natural gas hydrate reservoir[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(4): 85-96.
- [9] 史浩贤, 谢文卫, 于彦江, 等. 复合解堵技术在天然气水合物开发中的应用可行性分析[J]. 钻探工程, 2022, 49(1): 5-15.
- SHI Haoxian, XIE Wenwei, YU Yanyang, et al. Application feasibility of composite plugging removal technology in the development of natural gas hydrate[J]. Drilling Engineering, 2022, 49(1): 5-15.
- [10] 张磊. 置换减压法开发天然气水合物工艺及数值模拟[J]. 钻采工艺, 2021, 44(6): 74-77.
- ZHANG Lei. Process and numerical simulation of gas hydrate development by displacement and decompression method[J]. Drilling & Production Technology, 2021, 44(6): 74-77.
- [11] Setiawan T, Putra A, Az-Zariat A, et al. Shallow reservoir development in mature field: From hazard to resources[C]//SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia 2017: SPE-186263-MS.
- [12] Mohd N, Mohamed A, Shamsuddin S, et al. From shallow hazard to productive opportunity: Opening a new gas play in the North malay basin[C]//International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 2008: IPTC-12642-MS.
- [13] M. van den Boogaard, H. L. J. G. Hoetz. Shallow gas play in the Netherlands takes off[C]// 74th EAGE Conference and Exhibition incorporating EUROPEC 2012, Houten: European Association of Geoscientists & Engineers, 2012.
- [14] 姜平, 薛国庆, 成涛. 海上中小型气田经济高效联合开发技术——以乐东 22-1/15-1 气田为例[J]. 天然气工业, 2013, 33(11): 62-67.
- JIANG Ping, XUE Guoqing, CHENG Tao. An economic and efficient joint development technology for medium and small offshore gas fields: A case study of Ledong 22-1 and 15-1 gas fields in the Yinggehai Basin[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(11): 62-67.
- [15] Yamamoto K, Terao Y, Fujii T, et al. Operational overview of the first offshore production test of methane hydrates in the Eastern Nankai Trough[C]//Offshore Technology Conference, Houston, Texas, 2014: OTC-25243-MS.
- [16] Card R J, Howard P R, Féraud J P. A novel technology to control proppant backproduction[J]. SPE Production & Facilities, 1995, 10(4): 271-276.
- [17] Lu W B, O'neil B, Zhang K W, et al. Enhancing proppant flowback control through surface treatment of proppant[C]//International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand, 2016: IPTC-18796-MS.
- [18] Marfo S A A, Appah D, Joel O F F, et al. Sand consolidation operations, challenges and remedy[C]//SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, 2015: SPE-178306-MS.
- [19] Duan P, McElfresh P M. Shape memory polyurethane foam for downhole sand control filtration devices: 7926565[P]. 2011-04-19.
- [20] 李敏, 黎厚斌. 形状记忆材料研究综述[J]. 包装学报, 2014, 6(4): 17-23.
- LI Min, LI Houbin. Research review of shape memory materials[J]. Packaging Journal, 2014, 6(4): 17-23.
- [21] 赵丽娟, 龚占魁, 李亚玲, 等. 形状记忆高分子材料的研究[J]. 山东化工, 2019, 48(23): 141.
- ZHAO Lijuan, GONG Zhankui, LI Yaling, et al. Study of shape memory polymers[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(23): 141.
- [22] 段 P, 莫塞弗弗雷施 P M. 用于井下防砂过滤装置的形状记忆聚氨酯泡沫: CN102224321A[P]. 2011.10.19.

- DUAN P, MOSELFRESCH P M. Shape memory polyurethane foam for downhole sand control and filtration device: CN102224321A[P]. 2011.10.19.
- [23] HUGHES B,李世毅,唐山.形状记忆材料成就贝克休斯防砂系统[J].石油知识,2016(2):43.
- HUGHES B, LI Shiyi, TANG Shan. Shape memory materials make Baker Hughes sand control System [J]. Petroleum Knowledge, 2016(2):43..
- [24] 孔德涛,宋吉明,阎兴涛,等.形状记忆聚合物在防砂中的应用[J].石油化工应用,2022,41(11):44-48.
- KONG Detao, SONG Jiming, YAN Xingtao, et al. Application of shape memory polymer in sand control[J]. Petrochemical Industry Application, 2022,41(11):44-48.
- [25] 邓福成,邓金根.组合膨胀筛管:CN110295868A[P].2019.10.01.
- DENG Fucheng, DENG Jingen. Combined expansion screen: CN110295868A[P]. 2019.10.01.
- [26] 张耕培,刘音,王红科,等.一种免填充可膨胀筛管:CN205577959U[P].2016.09.14.
- ZHANG Gengpei, LIU Yin, WANG Hongke, et al. A kind of non-filling expandable screen: CN205577959U[P]. 2016.09.14.
- [27] 段友智,艾爽,刘欢乐,等.形状记忆筛管自充填防砂完井技术[J].石油钻探技术,2019,47(5):86-90.
- DUAN Youzhi, AI Shuang, LIU Huanle, et al. Shape memory screen self-packing sand control completion technology [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2019,47(5):86-90.
- [28] 李帅,张均,张成彬,等.聚氨酯多孔材料制备方法研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2018,16(1):34-39.
- LI Shuai, ZHANG Jun, ZHANG Chengbin, et al. Research progress in preparation methods of polyurethane porous materials [J]. Chemical Propellant & Polymer Materials, 2018, 16(1):34-39..
- [29] 房松.形状记忆聚氨酯泡沫研制及其在石油工程中应用[D].北京:北京化工大学,2016.
- FANG Song. Development of shape memory polyurethane foam and its application in petroleum engineering[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [30] 段友智,刘欢乐,刘锦春.天然气水合物井完井用形状记忆材料研制[J].西南石油大学学报(自然科学版),2022,44(4):139-144.
- DUAN Youzhi, LIU Huanle, LIU Jinchun. A study on shape memory material for gas hydrate well completion[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2022,44(4):139-144..
- [31] Li J F, Ye J L, Qin X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea[J]. China Geology, 2018,1(1):5-16.
- [32] Pang J, Tao Y, Freiberg S, et al. Syntheses, structures, and electroluminescence of new blue luminescent star-shaped compounds based on 1,3,5-triazine and 1,3,5-trisubstituted benzene [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002,12(2):206-212.
- [33] Liu P, Tong Z. A novel greenish blue-emitting amorphous molecular material: 2,5-Bis {4-[2-naphthyl (phenyl) amino] phenyl} thiophene [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2001,19(10):979-982.
- [34] Ko C W, Tao Y T. 9,9-bis{4-[di-(p-biphenyl)aminophenyl]} fluorene: A high Tg and efficient hole-transporting material for electroluminescent devices [J]. Synthetic Metals, 2002, 126(1):37-41.

(编辑 王文)