

# 油井采出液对封隔器丁腈橡胶密封件性能的影响

郑 亮

(中国石油辽河油田分公司钻采工艺研究院, 辽宁 盘锦 124010)

**摘要:**以油井采出液为试验介质研究油井采出液对封隔器丁腈橡胶(NBR)密封件性能的影响。结果表明:在模拟井况下,封隔器 NBR 密封件出现老化现象,随着浸泡时间的延长,密封件的邵尔 A 型硬度逐渐增大,拉伸强度和拉伸伸长率逐渐下降,老化机理以分子链交联老化反应为主;随着温度的升高,老化速率快速增大;高含水率的油井采出液对 NBR 密封件的性能存在负面影响。

**关键词:**油井采出液;丁腈橡胶;封隔器;耐老化性能

**中图分类号:**TQ333.7;TQ336.4<sup>+2</sup>      **文献标志码:**A      **文章编号:**1000-890X(2012)08-0494-05

封隔器是石油勘探开发的主要井下工具之一,其性能的好坏直接影响着石油生产企业经济效益。橡胶密封件是封隔器的关键元件,对封隔器的工作效果起决定性作用<sup>[1-2]</sup>。丁腈橡胶(NBR)密封件因耐油性能优良且价格较低已成为目前应用最为广泛的一种常温封隔器橡胶密封件。据不完全统计,仅辽河油田每年使用的各个型号的 NBR 密封件就达数十万套。

虽然目前对 NBR 性能影响的研究较多,但均停留在实验室单一影响因素或几种影响因素简单叠加的层面,关于复杂的实际工作环境对 NBR 性能影响的研究很少<sup>[3-4]</sup>。本工作从油田实际生产环境出发,以油井采出液为试验介质,模拟井下环境,研究油井采出液对封隔器 NBR 密封件性能的影响,以期对 NBR 密封件在油田生产中的合理使用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NBR 密封件为目前辽河油田冷采工艺中广泛使用的  $\Phi 115 \times \Phi 90 \times 70$  封隔器胶筒。试验介质为两种取自辽河油田不同冷采区块的油井采出液 A 和 B,其部分性质参数见表 1。

**作者简介:**郑亮(1980—),男,辽宁盘锦人,中国石油辽河油田分公司钻采工艺研究院工程师,博士,主要从事油田用高分子产品的研发与应用工作。

表 1 油井采出液部分性质参数

| 项 目                          | 油井采出液 A | 油井采出液 B |
|------------------------------|---------|---------|
| 水质量分数                        | 0.105   | 0.938   |
| 水矿化度/(mg · L <sup>-1</sup> ) | 3 682   | 5 698   |
| 水质类型                         | 碳酸氢钠    | 碳酸氢钠    |
| 胶质和沥青质质量分数                   | 0.328   | 0.201   |

### 1.2 试验方法

采用自主研发的井下环境模拟试验仪进行试验,步骤为:①将试样放入盛有油井采出液的井下环境模拟试验仪中,加热加压以模拟密封件在井下的工作环境。②间隔一定时间将试样取出,用柴油将试样表面的油污洗刷干净并擦干。③按照 GB/T 2941—2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》对试样进行处理,然后进行相关性能测试。

### 1.3 性能测试

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》采用日本得乐公司生产的 GS-709N 型橡胶邵尔硬度计进行测试,测试温度为室温,每个试样测试 3~5 个样条,取平均值。拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测试》采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 TCS-2000-HC 型高低温拉力机进行测试,拉伸试样为 4 型哑铃状试样,拉伸速率为 200 mm · min<sup>-1</sup>,测试温度为室温,每个试样测试 3~5 个样条,取平

均值。

2 结果与讨论

2.1 温度对 NBR 密封件性能的影响

辽河盆地凹陷地温度梯度统计见表 2。辽河油田冷采开发区块油井井深大部分为 1 500~4 500 m,井下温度为 70~150 ℃,因此井下环境模拟温度设定为 70,110 和 150 ℃。

表 2 辽河盆地凹陷地温度梯度统计

| 辽河盆地凹陷 | 每百米温度梯度/℃ |         |      |
|--------|-----------|---------|------|
|        | 最大        | 一般      | 平均   |
| 西部凹陷   | 6.7       | 3.3~4.5 | 4.54 |
| 东部凹陷   | 4.5       | 3.0~4.0 | 3.50 |
| 大民屯凹陷  | 6.0       | 3.5~4.0 | 4.17 |

不同温度油井采出液 A 中 NBR 密封件邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率随浸泡时间的变化趋势分别如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出:随着浸泡时间的延长,NBR 密封件的邵尔 A 型硬度逐渐增大,拉伸强度和拉断伸长率逐渐减小;随着温度的升高,NBR 密封件邵尔 A 型硬度的增幅以及拉伸强度和拉断伸长率的降幅均迅速增大。这表明 NBR 密封件在模拟井况下出现了老化现象,而且该老化具有温度敏感特性,温度的升高加速了 NBR 密封件的老化。

橡胶老化的物理影响因素中,热是最基本、最重要的。当橡胶处于无氧的惰性介质中时,其耐热性对其热氧老化性能具有极大影响。老化过程

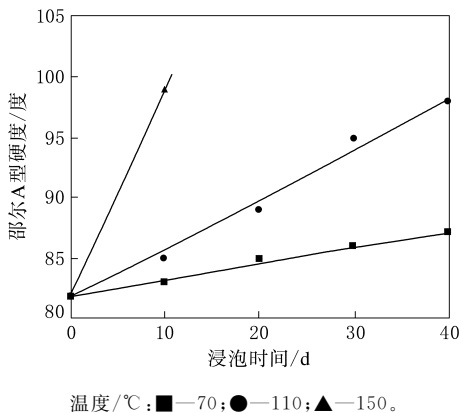
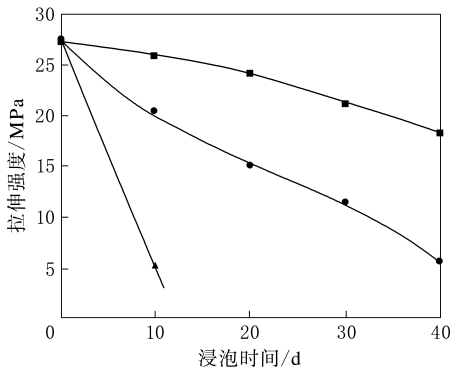
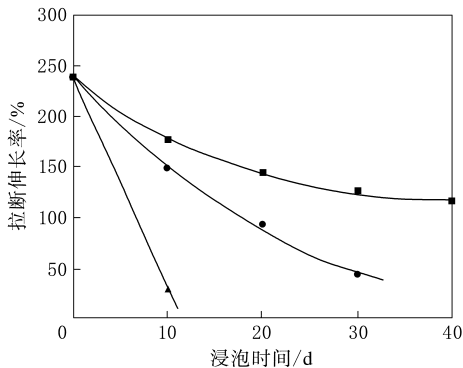


图 1 不同温度下 NBR 密封件邵尔 A 型硬度随浸泡时间的变化趋势



注同图 1。

图 2 不同温度下 NBR 密封件拉伸强度随浸泡时间的变化趋势



注同图 1。

图 3 不同温度下 NBR 密封件拉断伸长率随浸泡时间的变化趋势

中橡胶分子结构变化可分为两类:一是以分子链断裂为主的老化反应;二是以分子链间交联为主的老化反应。以分子链断裂老化反应为主的橡胶,老化后的硬度、拉伸强度和拉断伸长率均下降,外观表现为变软、变粘。以分子链交联老化反应为主的橡胶,老化后其拉伸强度和拉断伸长率下降,硬度反而有所提高,外观表现为变硬、变脆。在整个老化过程中,橡胶的分子链断裂和交联同时存在并互相竞争,在不同的老化阶段或环境(如温度、介质等)下均存在不同的老化机理,从而产生不同的结果和性能变化<sup>[5-7]</sup>。

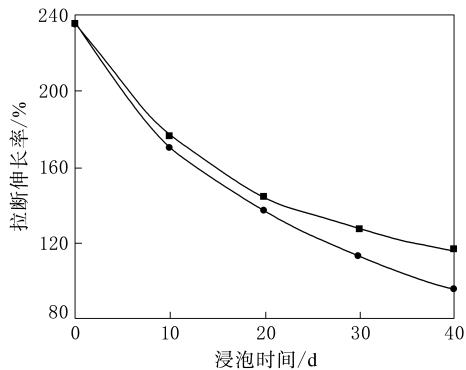
NBR 属于二烯类橡胶,聚合后主链中含有反应活性较大的不稳定双键和具有吸电子作用的腈基。腈基的吸电子作用致使反应活性较大的双键  $\alpha$ -H 的电子云密度大大降低,不易受到具有亲电作用的过氧自由基的攻击,耐热氧老化性能提高。

NBR 的不稳定部分为聚合反应后的烯烃链段,老化时其结构变化导致 NBR 分子结构发生变化。从 NBR 密封件物理性能的变化趋势(图 1~3)中可以得出:NBR 在不同温度的油井采出液 A 中的老化机理主要为分子链交联老化反应,表现为拉伸强度和拉断伸长率降低,试样变硬;温度的提高可加速 NBR 的老化,因此 NBR 密封件不适宜在温度高于 110 °C 的油井中使用。

## 2.2 介质对 NBR 密封件性能的影响

70 °C 下油井采出液 A 和 B 中 NBR 密封件邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉断伸长率随浸泡时间的变化趋势如图 4~6 所示。

从图 4~6 可以看出:随着浸泡时间的延长,NBR 密封件的邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率减小;NBR 密封件在油井采出液 A 中的性能下降速率明显小于在油井采出液 B 中的性能下降速率。



注同图 4。

图 6 不同油井采出液中 NBR 密封件拉断伸长率随浸泡时间的变化趋势

的性能下降速率。

老化过程中,NBR 密封件除受热效应(温度)的影响外,还受介质的影响。由于含有极性腈基,NBR 密封件在非极性或弱极性的矿物油、动植物油、液体燃料等溶剂中具有较高的稳定性,在芳烃溶剂、酮、脂和水等极性溶剂中则发生溶胀反应。

本研究的试验介质为油井采出液,其主要成分为原油和水,原油的主要成分为非极性饱和烃类物质,同时含有少量极性的芳香烃和卤代烃类物质。油井采出液中少量极性的芳香烃和卤代烃类物质以及大量的水对 NBR 密封件有溶胀作用,考虑到原油中极性的芳香烃和卤代烃类物质含量很小,油井采出液对 NBR 密封件的溶胀作用可以认为主要为水的溶胀作用。溶胀作用会使 NBR 交联网络结构的致密性降低,分子间作用力减小。此外,溶剂的抽提作用也导致 NBR 密封件中一些组分,如防老剂和增塑剂等流失。油井采出液的这两方面作用共同导致 NBR 密封件性能下降。

油井采出液 A 的主要成分为原油,其水质量分数仅为 0.105,而油井采出液 B 的主要成分为水,质量分数高达 0.938,因此油井采出液 A 对 NBR 密封件的溶胀作用小于油井采出液 B,从而导致 NBR 密封件在油井采出液 A 中的性能下降速率明显小于在油井采出液 B 中的性能下降速率。

油井采出液中的水主要是地层水和注入水,而水中的某些金属离子的催化氧化作用对橡胶密封件亦起到加速老化作用。对于 NBR 密封件,不同金属离子的催化效果排序为: $\text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+} \gg$

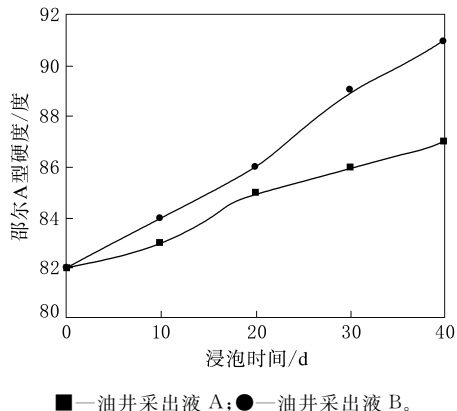
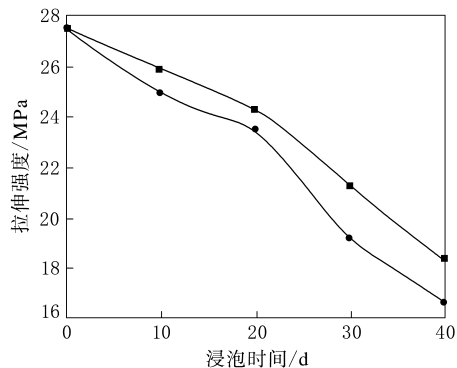


图 4 不同油井采出液中 NBR 密封件邵尔 A 型硬度随浸泡时间的变化趋势



注同图 4。

图 5 不同油井采出液中 NBR 密封件拉伸强度随浸泡时间的变化趋势

$Ce^{4+} > Pb^{2+} > Mn^{2+} \approx Na^{+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ 。本研究油井采出液中的水为低矿化度的碳酸氢钠水型, pH 值为 7~8, 为中性偏碱性,  $Na^{+}$  占有绝对优势。从 NBR 密封件的金属离子催化效果排序可知, 本研究涉及区块地层水中金属离子对 NBR 密封件的加速老化作用有限。

### 3 结论

(1) 在模拟井况条件下, 油井采出液 A 和 B 中 NBR 密封件均出现老化现象。随着浸泡时间的延长, NBR 密封件的邵尔 A 型硬度增大, 拉伸强度和拉断伸长率减小。老化具有温度敏感特性, 随着温度的升高, NBR 密封件老化速率快速增大。NBR 密封件不适宜在井温高于 110 °C 的油井中使用。在高于 110 °C 的油井中使用的封隔器应采用耐热等级更高的橡胶密封件, 如氢化丁腈橡胶和氟橡胶密封件等。

(2) 在模拟井况条件下, NBR 密封件的老化机理主要为分子链交联老化反应。

(3) 油井采出液对 NBR 密封件的影响主要为油井采出液所含水分对 NBR 密封件的溶胀作用。油井采出液含水率高对 NBR 密封件性能的负面影响大。低矿化度碳酸氢钠水型的地层水中, 金属离子对 NBR 的加速老化作用有限。在低于 110 °C 的油井中长期使用的封隔器应视含水率不同采用不同橡胶品种的密封件: 低含水率油井应采用 NBR 密封件, 以提高密封件的耐原油性能; 高含水率油井应采用耐水性能优良的橡胶密封件, 如乙丙橡胶密封件等, 以提高密封件的耐

水性能; 中等含水率油井应采用兼具耐油性能和耐水性能的橡胶密封件, 如 NBR/天然橡胶并用胶密封件等。

### 参考文献:

- [1] 张宝岭, 王西录, 徐兴平. 高压封隔器密封胶筒的改进[J]. 石油矿场机械, 2009, 38(1): 85-87.
- [2] Zeybek M, Ramakrishnan T S, Al-Otaibi S S, et al. Estimating Multiphase-flow Properties from Dual-packer Formation-Tester Interval Tests and Openhole Array Resistivity Measurement[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2004, 7(1): 40-46.
- [3] Xie H Q, Li X D, Guo J S, et al. Hydrogenation of Nitrile-Butadiene Rubber Latex to Form Thermoplastic Elastomer with Excellent Thermooxidation Resistance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(4): 1026-1031.
- [4] Mousa A, Ishiaku U S, Mohd Ishak Z A. Oil Resistance of Dynamically Vulcanized Poly(vinyl chloride)/Nitrile Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2005, 53(3): 203-212.
- [5] Mousa A, Ishiaku U S, Mohd Ishak Z A. Rheological and Mechanical Properties of Dynamically Cured Poly(vinyl chloride)/Nitrile Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers[J]. Polymer International, 2003, 52(1): 120-125.
- [6] Zhao X Y, Xiang P, Tian M, et al. Nitrile Butadiene Rubber/Hindered Phenol Nanocomposites with Improved Strength and High Damping Performance[J]. Polymer, 2007, 48(20): 6056-6063.
- [7] Jin-Tae Kim, Dong-Yeoul Lee, Taeg-Su Oh, et al. Characteristics of Nitrile-Butadiene Rubber Layered Silicate Nanocomposites with Silane Coupling Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(10): 2633-2640.

收稿日期: 2012-02-04

## Effect of Oil-well Produced Water on Properties of NBR Packer Element

ZHENG Liang

(Drilling & Production Technology Research Institute of Liaohe Oilfield Company, China National Petroleum Corporation, Panjin 124010, China)

**Abstract:** The effect of oil-well produced water on the properties of NBR packer element was investigated using oil-well produced water as test medium. The results showed that, the properties of NBR packer element changed with aging under the simulated well condition. With increase of soak time, the Shore A hardness of the packer element gradually increased, and the tensile strength and e-

longation at break gradually decreased. The main aging mechanism was cross-linking reaction. As the temperature increased, the aging rate increased rapidly. The oil-well produced water from high water cut wells had negative impact on the properties of NBR packer element.

**Key words:** oil-well produced water; NBR; packer; aging property

## 异戊橡胶工程化研究完美收官

中图分类号: TQ333.6 文献标志码: D

2012年6月1日,吉林石化研究院召开千吨级异戊橡胶中试开车技术总结会,会上公布的产品测试结果表明,千吨级异戊橡胶中试以回收异戊二烯为原料所得的产品,与用新鲜异戊二烯为原料的料头产品相比各项指标无明显变化。这标志着国内异戊橡胶技术圆满完成工程化研究的全过程。

据介绍,项目组采用回收的异戊二烯为原料,开展了120 h的全流程试验,考察了回收效果和聚合情况,所生产产品经测试全部合格。项目组下一步的工作将转向整套技术的细化和完善,进行长周期开车试验。

异戊橡胶工业化技术开发建设项目是吉林石化研究院承担的科技部科技支撑项目,同时也是中国石油重点项目。3年来,研究院历经小试研究、中试试验,采用特殊的配制方式,制备了具有高活性的均相稀土催化剂,通过异戊二烯聚合,获得高顺式含量(质量分数大于0.96)、高相对分子质量(门尼粘度为75~85)、窄相对分子质量分布( $<3.0$ )的异戊橡胶。该产品的应力-应变曲线具有与天然橡胶相似的诱导结晶特征,其产品结构参数和硫化胶性能达到国外同等产品的技术指标,产品质量达到国外同类产品水平。

2011年7月,国内首套千吨级异戊橡胶中试装置顺利建成后,该院随即开展了大量的工程化研究工作,解决了放大过程中稀土催化体系的高活性及稳定性,异戊橡胶的顺式含量和窄相对分子质量分布,高粘度胶液聚合、凝聚及后处理中的溶剂和单体回收使用以及生胶脱挥、干燥、防老化等关键性的问题,在聚合反应放大效应、热质传递等方面取得突破,同时在防堵防聚、原料的处理和回收等各个方面积累了经验。

(摘自《中国化工报》,2012-06-06)

## 橡胶湿法混炼技术高效节能

中图分类号: TQ333.6+3 文献标志码: D

湖南株洲安宝麟锋新材料有限公司将白炭黑通过湿法混炼工艺与天然胶乳进行共混复合制备出湿法混炼胶,显著提高了白炭黑在橡胶中的分散性,同时使混炼周期缩短了1/3,并使胶料的混炼能耗降低了近50%。

据介绍,该公司在国内率先实现了白炭黑和橡胶的湿法混炼,即在橡胶处于胶乳(天然胶乳或合成胶乳)状态下加入炭黑和白炭黑等填料,通过搅拌充分进行混合分散,然后经絮凝(共沉)制造混炼胶。实验结果表明,湿法混炼工艺减少了混炼段数和炼胶时间,能显著降低橡胶的混炼能耗和成本,大大改善各种补强填料在橡胶中的分散状况,减少粉尘污染,并有利于连续混炼工艺的实现。此外,湿法白炭黑混炼胶在拉伸强度、撕裂强度、回弹性等方面都有不同程度的提高,滚动阻力较干法混炼胶下降了近30%、定负荷滚动温升降低了20%。

混炼是橡胶加工的关键工序,且一直是橡胶加工过程中能耗最大的工序,其能耗占整个橡胶加工能耗的大半。普通干法混炼每批胶料之间的差异性较大,对后续工序的质量产生很大影响,同时还会产生大量粉尘,是轮胎等橡胶制品生产企业的最大粉尘污染源。白炭黑补强材料可以提高轮胎的湿路面抓着性、降低滚动阻力,但由于使用传统干法混炼时分散性差,对胶料的多项物理性能有不利影响。因此,橡胶行业一直在探索,谋求比现有的干法混炼工艺更节省能源,使配合剂在橡胶中能够更好、更均匀分散的方法。

据了解,湿法混炼工艺不仅适用于天然胶乳,经过适当调整后也可适用于丁苯胶乳或丁腈胶乳。该工艺已经获得国家发明专利。

(摘自《中国化工报》,2012-06-05)