文章编号：1000-4092（2021）02-253-05

稀释剂对环氧树脂高强度堵剂性能的影响评价*

焦保雷[1]，吴千慧[2]，巫光胜[1]，钱　真[1]

（1. 中国石化西北油田分公司石油工程技术研究院，新疆 乌鲁木齐 830011；2. 中国石油大学（华东）石油工程学院，山东 青岛 266580）

摘要：为了获得一种适用于低渗透裂缝油藏的环氧树脂堵剂体系，研究了稀释剂对环氧树脂的稀释效果、固化时间、密度、树脂固化物强度以及收缩性等的影响。研究表明，在中温油藏条件下，无水乙醇的稀释效果最佳，其对强度等性能的影响较小，用量过多时固化物的收缩性影响较大，加入邻苯二甲酸二丁酯（DBP）复配，复配比为1∶3～1∶5时复合稀释剂有良好的稀释效果，且固化时间可调，加入预处理的微硅粉可以提高固化物强度至10 MPa以上，同时对固化物体积收缩率影响较小（收缩率在1%～2%之间），且树脂堵剂固化物具有一定的韧性。在封堵裂缝时，应尽量调整体系密度与地层水密度接近。环氧树脂体系的封堵率很高（＞99%），完全可以封堵大裂缝。图5表5参11

关键词：环氧树脂；稀释剂；流变性；收缩率；高强度

中图分类号：TE39　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.011

环氧树脂作为一种胶结剂，在油田上可用于防砂、防腐、压裂支撑剂等处理[1]。环氧树脂具有高的渗入能力和黏附能力且固化后强度高、收缩率低，因此也可以用于治理套管漏失、管外窜流以及制备封堵井筒的液体胶塞等[2-3]。与水泥类的颗粒型堵剂相比，环氧树脂的渗入能力强、体系固化时间可调，可满足不同油藏条件，因此，作为特殊条件下使用的井筒堵漏剂近年来备受关注。

我国低渗透裂缝油藏具有丰富的储量，长庆油田、中国石化华北局、中国石化华东局的主力油田都是低渗透裂缝油藏，普遍存在注水水窜问题[4]。目前国内外常用冻胶来封堵裂缝，为了提高冻胶的封堵效果，将冻胶与水膨体、聚合物微球复配使用，但其受油藏温度、矿化度等因素的影响较大。Seirght认为对于水相渗透率为1×10^{-3} μm^2级别的油藏，提高聚合物用量可以降低冻胶的渗透率，但受注入能力的限制，聚合物不能形成强冻胶，因此对裂缝的封堵能力有限[5]。基于小段塞、高强度、不易被水稀释等原因，本文提出用环氧树脂作为低渗透裂缝油藏的堵剂，封堵直通型大裂缝。环氧树脂本身具有较高的黏度，为提高环氧树脂的注入性，需向环氧树脂中加入稀释剂[6]。环氧树脂稀释剂分为非活性稀释剂和活性稀释剂，其中非活性稀释剂不参与环氧树脂与交联剂的固化反应，乙醇、苄醇、邻苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛脂等均属于非活性稀释剂。醇类稀释剂的沸点低、密度小、黏度低且其降黏效果优，适合较低温度的油藏，而酯类稀释剂的沸点和密度均较高，适合较高温度的油藏[7-10]。活性稀释剂参与环氧树脂与交联剂的固化反应，丁基缩水甘油醚（501）属于单官能团活性稀释剂，在25℃下的黏度小于5 mPa·s，相对密度0.92～0.94；丁二醇二缩水甘油醚（622）属于双官能团活性稀释剂，在25 ℃下的黏度5～10 mPa·s。本文通过研究不同类型稀释剂对环氧树脂黏度、固化时间、固化物收缩性及固化强度等的影响，以获得适合中温低渗透油藏的环氧树脂堵剂体系。

*　**收稿日期**：2019-12-23；**修回日期**：2020-06-16。

基金项目：十三五国家科技重大专项"大型油气田及煤层气开发"项目"缝洞型油藏堵调及靶向酸压工艺技术"（项目编号2016ZX05014-005）。

作者简介：焦保雷（1984—），男，副研究员，成都理工大学油气田开发地质专业硕士（2010），从事采油气工程，通讯地址：830011新疆乌鲁木齐市新市区长春南路466号西北石油局B904，E-mail：jbl.xbsj@sinopec.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

双酚A型环氧树脂，江苏合成材料有限公司；无水乙醇；邻苯二甲酸二丁酯（DBP），山东利源国盛化工有限公司；丁基缩水甘油醚（501）、丁二醇二缩水甘油醚（622），济南浩然化工科技有限公司；微硅粉，粒径150 μm，山东博肯硅材料有限公司；固化剂ZIWJ，实验室配制。

MCR92型流变仪，奥地利Anton Paar公司；DV-Ⅱ型旋转黏度计，上海昌吉地质仪器有限公司；WDW-20型材料试验机，博山微分电机有限责任公司；GJ-3S型数显高速搅拌机，济南唯品试验机有限公司；裂缝岩心流动实验装置，海安县石油科研仪器有限公司；GP-300G型电子密度计，深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司。

1.2 实验方法

（1）树脂体系配制

先称取一定量的环氧树脂，然后以树脂的质量为基准加入一定量的稀释剂，用高速搅拌机搅拌均匀；再加入一定量的固化剂及其他试剂（微硅粉），搅拌均匀得到树脂体系。

（2）树脂体系的流变性及固化时间测定

采用DV-Ⅱ旋转黏度计，在不同温度、剪切速率10 s^{-1}下测定树脂体系的黏度。

取20 g树脂体系注入样品瓶中，密封后置于70 ℃的恒温水浴中，考察成胶时间和成胶强度，体系的成胶时间以样品瓶倒置时表面不发生变形的时间为体系的成胶时间。

（3）固化物收缩性测定

将一定体积（V_1）的树脂体系注入样品瓶中，密封后置于70 ℃的恒温水浴中，老化36 h后取出。用排水法测其固化后的体积（V_2）。由式（1）计算树脂堵体系的收缩率（η）：

$$\eta=(V_1-V_2)/V_1\times100\% \qquad (1)$$

式中，V_1—原始配制液的体积，cm^3；V_2—固化物的体积，cm^3。

（4）固化物强度测定

采用材料试验机测定树脂固化物标准件（直径2 mm，长5 mm）在温度70 ℃、恒定加载速率2 mm/min下的抗压强度。

固化物的封堵强度通过裂缝岩心流动实验装置，测定树脂在裂缝中封堵后的注水驱替压力。实验步骤如下：利用长30 cm、宽10 cm的岩板通过垫片调节缝宽形成裂缝，将其放置于岩心夹持器中，连接管线，饱和盐水；随后将环氧树脂注入裂缝中老化30 h，用裂缝岩心驱替装置测其突破压力梯度。

（5）树脂体系密度测定

使用密度计测定不同稀释剂用量的树脂体系的密度。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂对环氧树脂黏度的影响

在25 ℃下向20 g环氧树脂中分别加入一定量（相对树脂质量而言，下同）的稀释剂无水乙醇或邻苯二甲酸二丁酯（DBP），高速搅拌搅拌5 min后测定树脂体系的黏度，结果见表1。无水乙醇是优良的稀释剂，少量加入即有很好的稀释效果，但其本身较易挥发，用量大时固化物的物理性质会受到影响，会使体系的收缩性增加，因此应当控制无水乙醇用量在20%以内。DBP具有一定的稀释效果，当DBP用量达到20%左右时可以明显降低树脂的黏度。实验结果表明，DBP的稀释效果明显差于无水乙醇，当DBP加量较大时才能达到较好的稀释效果，且其成本高于醇类稀释剂[7-10]。

表1 非活性稀释剂对树脂黏度的影响*

稀释剂	加量/%	不同温度下的黏度/(mPa·s)						
		25 ℃	30 ℃	40 ℃	50 ℃	60 ℃	70 ℃	80 ℃
空白	0	13590	1163	9718	2745	923	396	342
无水乙醇	10	2216	1284	496	217	114	65	54
	20	271	217	112	69	51	35	29
	30	99	90	72	51	35	28	23
DBP	10	12139	10190	3625	935	513	237	178
	20	11417	7709	2240	769	340	158	130
	30	9431	4749	1198	492	210	113	92

注：无水乙醇黏度1.074 mPa·s（20 ℃）；DBP黏度＜10 mPa·s。

将环氧树脂与活性稀释剂按不同比例配制，测定其在不同温度下的流变性，通过大量的实验研究，单官能团稀释剂的稀释效果比双官能团及以上稀释剂的稀释效果要好，其中，丁基缩水甘油醚（501）的稀释效果最佳。

分别向环氧树脂中加入20%的非活性稀释剂无水乙醇、DBP和活性稀释剂622和501，不同温度下树脂体系的黏度见图1。由图1可知，无水乙醇的稀释效果明显优于活性稀释剂622和501的，考虑到活性稀释剂价格高且有毒，在中温（40～80 ℃）范围内，优选非活性稀释剂[6]。由实验结果可知，温度对体系黏度的影响很大，当温度达到50 ℃时，树脂体系的黏度很低，在地层条件下具有良好的注入性。

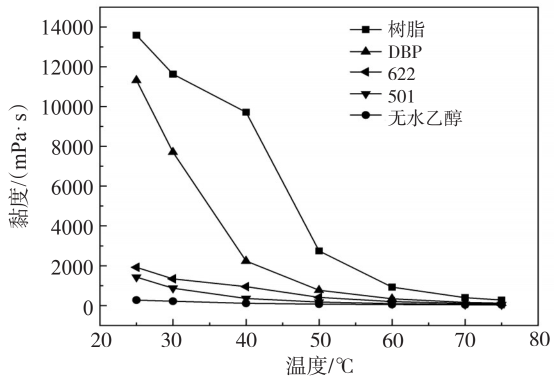

图1　不同类型稀释剂对环氧树脂的稀释效果（稀释剂加量20%）

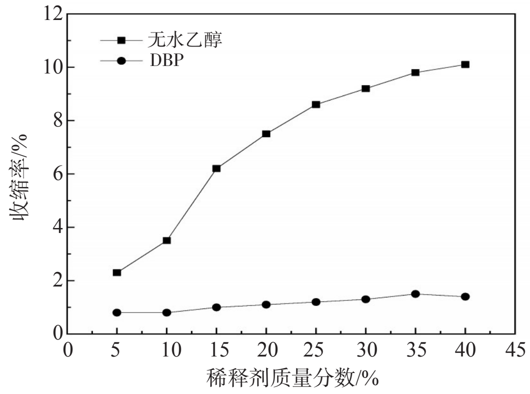

图2　稀释剂用量对树脂固化物收缩性影响（70 ℃）

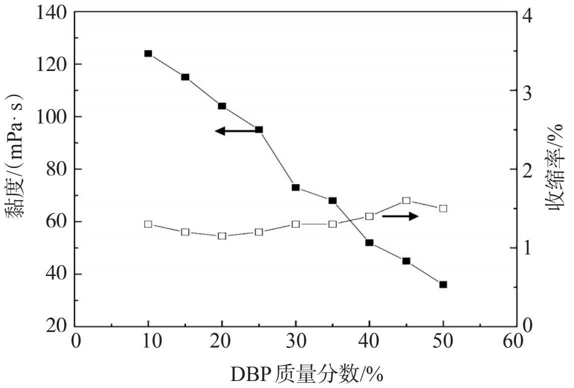

图3　DBP用量对树脂体系黏度及收缩率的影响（70 ℃）

2.2　稀释剂对环氧树脂固化物收缩性的影响

由于受稀释剂挥发、交联反应释放小分子以及温度变化等因素影响，环氧树脂固化过程中会产生体积胀缩现象，由此可能影响环氧树脂对裂缝的封堵效果，为此进一步评价了无水乙醇、邻苯二甲酸二丁酯两种稀释剂加量对环氧树脂固化物收缩性的影响，结果见图2。无水乙醇对环氧树脂固化后体积影响较大，加量为20%时体积收缩率可以达到7%；虽然DBP的稀释效果较差，但当加量为20%时DBP对环氧树脂固化物体积收缩率影响较小，且加入DBP后的固化物具有一定的韧性。

当无水乙醇加量为5%时，环氧树脂固化物的收缩率较小。因此固定无水乙醇的用量为5%不变，DBP加量对环氧树脂堵剂体系的黏度以及固化物收缩性的影响见图3。当DBP加量为15%～25%即无水乙醇与DBP复配比为1∶3～1∶5时，复合稀释剂既有良好的稀释效果，同时又对固化物体积收缩率影响较小。

2.3　稀释剂对环氧树脂固化时间的影响

为确保配制好的环氧树脂顺利注入地层裂缝的预定位置，环氧树脂体系需要有合适的固化时间。通过调节固化剂用量（相对树脂质量而言）可以调节环氧树脂固化时间。另外，稀释剂无水乙醇和DBP环氧树脂加量对环氧树脂体系固化时间的影响见表2和表3。从表2和表3可以看出，无水乙醇对树脂体系的成胶时间影响较小，不同加量下对成胶时间的影响范围在1 h以内。DBP对树脂体系的固化时间影响较大，随着DBP加量的增加，固化

表2　不同无水乙醇加量下树脂体系的固化时间（70 ℃）

无水乙醇加量/%	固化剂加量/%	固化时间/h
0	4	23.0
0	5	14.0
0	6	4.0
10	4	24.0
10	5	15.0
10	6	4.0
20	4	24.5
20	5	16.0
20	6	4.5

时间延长。当使用含有DBP的组分为稀释剂时,可以通过改变固化剂加量来改变固化时间[11]。

表3 不同DBP加量下树脂体系的固化时间(70 ℃)

DBP加量/%	固化剂加量/%	固化时间/h
0	6	4.0
10	6	4.5
20	6	6.0
30	6	8.0
40	6	10.0
50	6	13.0

不同无水乙醇与DBP复配比的复配稀释剂加量对环氧树脂体系固化时间的影响见表4。从表4可以看出,加入无水乙醇与DBP复配稀释剂的树脂体系的成胶时间与单独加入DBP的树脂体系的成胶时间相比延长0.5～1.5 h。

表4 不同无水乙醇与DBP复配稀释剂用量下树脂体系的固化时间(70 ℃)

无水乙醇、DBP复配比	DBP用量/%	固化剂用量/%	固化时间/h
1∶3	15	6	5.5
	30	6	9.0
1∶4	20	6	6.5
	40	6	11.5
1∶5	25	6	7.5
	50	6	14.0

2.4 稀释剂对固化物强度的影响

不同DBP用量下树脂体系固化物的抗压强度如图4所示。随DBP用量的增大,环氧树脂体系的固化时间逐渐延长,固化物的抗压强度逐渐降低,

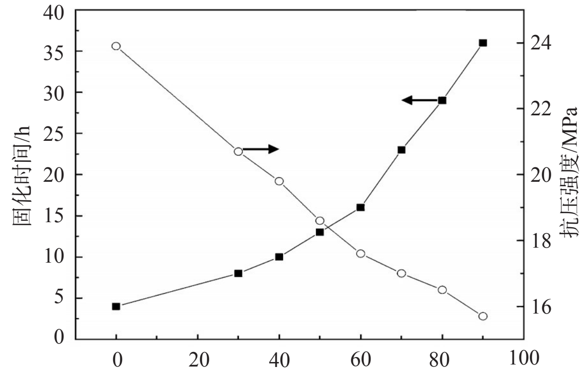

图4 DBP用量对树脂体系固化时间及固化物强度的影响

但仍远大于10 MPa。这说明DBP的加入对环氧树脂固化物的强度虽有一定的影响,但其强度仍然很高。

将环氧树脂体系(固化剂加量6%,无水乙醇与DBP比1∶4,DBP加量20%)注入由两块长30 cm、宽10 cm的岩板通过垫片调节缝宽制备而成裂缝(裂缝中没有填充,缝宽0.5 mm、缝高10 cm)岩心中,老化30 h,然后用裂缝岩心驱替装置测其突破压力梯度,结果见图5,水驱速率为2 mL/min。当注入压力达到5 MPa时未突破,渗透率低于0.5×10^{-4} μm^2,说明环氧树脂堵剂具有很好的封堵效果。

将固化物置于70 ℃的恒温水浴中3个月后取出测其抗压强度,强度保留率在90%以上。这是由于在体系中加入预处理的微硅粉使体系的强度能够提高50%以上。

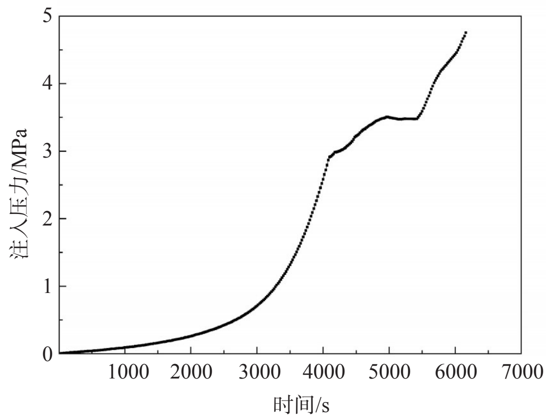

图5 环氧树脂堵剂突破压力梯度

2.5 稀释剂对成胶液密度的影响

环氧树脂类堵剂体系注入地层后与水不混相,在裂缝性油藏中,由于堵剂体系与地层水的密度差产生的重力作用而引起重力分异,树脂注入和被顶替过程中皆会现严重下沉现象。为此需要对体系的密度进行调整,使其与油田地层水的密度相接近[11]。环氧树脂的密度在1.1～1.2 g/mL间,远大于地层水的密度(1.05 g/mL右),稀释剂的密度一般小于1,因此需要加入稀释剂来降低树脂堵剂的密度。无水乙醇的密度(0.789 g/mL)很低,在降低体系密度方面效果最明显,但无水乙醇对固化物收缩性的影响较大;DBP的密度(1.012 g/mL)稍高一点,只有加入大量的稀释剂才能有效降低树脂体系的密度。使用单一种类的稀释剂很难同时满足要求,

因此采用无水乙醇与DBP复配稀释剂体系来降低树脂堵剂的密度。无水乙醇与DBP复配比为1∶4，不同DBP加量下树脂体系密度见表5。

表5　加有不同量稀释剂的环氧树脂体系的密度

温度/℃	DBP加量/%	密度/(g·mL^{-1})
60	10	1.085
	20	1.053
	40	1.037
75	10	1.081
	20	1.049
	40	1.034

在封堵裂缝时，建议树脂堵剂体系的密度应尽量与地层液体密度相近，顶替段塞时，顶替液的黏度尽量与树脂堵剂体系的黏度相近，这样堵剂体系才能被顶替液以段塞的形式驱替前进。

通过裂缝岩心模型，在裂缝中注入环氧树脂堵剂，老化30 h后用模拟地层水驱替，堵水率＞99%，完全可以封堵大裂缝。

3　结论

非活性剂稀释剂中无水乙醇对环氧树脂的稀释效果最好，活性稀释剂中单官能团的稀释剂稀释效果较好，其中501的稀释效果最佳，但其价格昂贵，挥发后有毒。无水乙醇用量一般为5%～10%，用量较少时对固化物的性能几乎没有影响，用量过多时固化物的性能会受到影响。

DBP与无水乙醇复配稀释后的环氧树脂堵剂黏度很低（＜100 mPa· s），解决了其高黏度、不易泵送的问题，可以满足现场施工要求。通过DBP与无水乙醇复配比例调整，树脂体系固化时间可调，固化后具有很高的强度（＞10 MPa），固化后体积收缩率小于1.5%，加入DBP使固化物具有一定的韧性，并具有一定的填充作用。

在裂缝注入的第一个阶段，环氧树脂堵剂的黏滞力远大于重力分异的影响，随着注入时间的延长，由于密度差会产生重力分异，应尽量调整体系密度与地层水密度接近。环氧树脂体系的封堵率很高，完全可以封堵大裂缝。

参考文献：

[1] LOPEZ-BONETTI, CUESSY A, CORONEL H, et al. Advanced technique for enhancing fracture conductivity in tight- gas condensate reservoirs through applying liquid resins: case histories from Burgos Basin[C]// the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Maracaibo, Venezuela, May 21-23, 2014.

[2] SERIGHT R S, LANE R H, SYDANSK R D. A strategy for attacking excess water production[C]// The SPE Permain Basin Oil and Gas Recovery Conference. Midland, Texas, May 15-16, 2001.

[3] JIMENEZ W C, URDANETA J A, PANG Xueyu, et al. Innovation of annular sealants during the past decades and their direct relationship with on/offshore wellbore economics[C]// The SPE Bergen One Day Seminar. Bergen, Norway, Apr 20, 2016.

[4] 吴千慧，葛际江，张贵才，等. 高强度堵水剂裂缝细管模型堵水模拟实验[J]. 石油学报，2019，40(11)：1368-1375.

[5] SERIGHT R S. Gel Propagation through fractures[C]// The SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, Apr 3-5, 2000.

[6] 陈平，刘胜平，王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2011.

[7] 王定远，郑水蓉，向佑胜. 热固性树脂[J]. 2001，16(6)：7-8.

[8] 张广鑫，王文博，李胜. 水性环氧树脂的制备与应用研究进展[J]. 中国胶黏剂，2020，29(8)：58-62.

[9] 冯旭，章晨，王永艳. 双酚A型环氧树脂中二氧化硅的分散性研究[J]. 微特电机，2020，48(2)：60-62.

[10] 胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京：化学工业出版社，2011.

[11] 陈大均. 油气田应用化学[M]. 北京：石油工业出版社，2006：216-218.

Effect of Diluent on the Performance of Epoxy Resin Plugging Agent

JIAO Baolei[1], WU Qianhui[2], WU Guangsheng[1], QIAN Zhen[1]

(*1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Huadong), Qingdao, Shandong 266580, P R of China*)

Abstract: In order to obtain a suitable high strength plugging agent for tight fractured reservoirs treatment, epoxy resin was investigated in this work. The effects of the diluent on the dilution, ageing time, density, strength and contractility of epoxy resin

（下转第267页。to be continued on p.267）

06-13.
[9] 谌凡更，马宝岐. 麦草碱木素与丙烯酰胺接枝共聚的研究[J]. 西安石油学院学报，1992，7(1)：52-57.
[10] 马宝岐. 用于蒸汽驱的高温调剖剂：碱法造纸黑液凝胶[J]. 油田化学，1995，12(2)：135-138.
[11] 何小娟，张贵才，蒋平，等. 一种用于高温高盐低渗透油藏堵剂的室内研究[J]. 大庆石油地质与开发，2006，25(2)：86-88.
[12] 刘高文. 蒸汽驱用碱木素冻胶酚醛树脂交联剂的研制[J]. 油田化学，2014，31(1)：69-74.
[13] 朱道义. 高温油藏聚合物凝胶体系研制与胶凝机理研究[D]. 北京：中国石油大学(北京)，2018：96-99.

Preparation and Performance Evaluation of Cotton Pulp Black Liquor-phenolic Resin Composite Gel Plugging System

CHENG Zhongfu[1], LI Qianru[2], LIU Lei[1], HE Long[1], YANG Zuguo[1], XING Yu[1], YAN Keju[1], HUANG Xueli[2]
(*1. Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China*; *2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, P R of China*)

Abstract: In order to effectively utilize cotton pulp black liquor and reduce environmental pollution, the black liquor-phenolic resin composite gel was prepared by hydrothermal method with alkaline cotton pulp black liquor, phenol, formaldehyde and polyacrylamide as raw materials. The gel was characterized by FT-IR, TG-DTG and SEM. The effect of phenol addition on the gel was studied, and the salt tolerance, acid and alkali resistance and blocking effect of the gel were evaluated. The results showed that the network of black liquor-phenolic resin gel was compact and the thermal decomposition temperature was 200℃. The gelation time of the gel with 2%—4% phenol addition was 24—14 h, the moisture content was 72%—75%, and the water absorption ratio was 3.60%—3.92%. The gel had the advantages of low viscosity, easy pumping, good salt tolerance, and acid and alkaline resistance. The sealing effect of gel was good. The sealing rate of artificial simulated core was more than 99%. Preparation of plugging agent by black liquor from cotton fleece could not only improve the pollution of black liquor, but also reduce the exploitation cost of heavy oil.

Keywords: *cotton pulp black liquor*; *phenolic resin*; *gel*; *plugging agent*

(上接第257页。continued from p.257)

were studied. The results showed that the absolute ethyl alcohol had a good effect on the dilution, and it also had little effect on the epoxy resin strength. But the excess ethyl alcohol would lead to a high contractility. The diisobutyl phthalate (DBP) was used to combine with ethyl alcohol, and it showed a good performance when the mixed proportion was in range of 1∶3—1∶5, and the setting time was controllable. The addition of the silica fume could significantly improve the setting strength up to 10 MPa, and the contractility was only about 1%—2%, meanwhile, the cured product of the resin plugging agent had certain toughness. Besides, the density of the plugging agent should be adjusted close with the formation water. The plugging ratio could be more than 99%, indicating that the system was suitable to seal large cracks.

Keywords: *epoxy resin*; *diluent*; *rheological property*; *shrinkage rate*; *high strength*