文章编号:1000-4092(2020)04-598-06

用于提高水泥浆封固能力的树脂体系性能评价*

郭远曜[1],许明标[1,2],宋建建[1,2],胡 顺[3],张 敏[3],倪超武[3]

(1. 长江大学石油工程学院,湖北 武汉 430100;2. 非常规油气湖北省协同创新中心,湖北 武汉 430100;3. 荆州嘉华科技有限公司,湖北 荆州 434000)

摘要:为获得较好的封固效果,室内制备了一种带有特殊亲水基团的环氧树脂,并与相应的固化剂混合制备了树脂体系,分析了该树脂体系的固化温度、热稳定性等物理性能,研究了该树脂体系对水泥浆封固能力的影响,并使用扫描电镜和能谱分析仪研究了树脂水泥浆的微观结构。研究表明,所合成的环氧树脂与相应的固化剂混合后的固化效果好,固化温度在39.9℃至164.6℃之间,在243.9℃以下固化物热稳定性较好。将树脂体系掺入油井水泥浆中,能显著提高水泥石的封固能力。与空白水泥浆相比,含15%树脂体系的水泥浆所形成的水泥石,渗透率由空白组的0.037×10^{-3} μm²降至0.023×10^{-3} μm²,降低了37.8%;胶结强度由1.8 MPa增至3.2 MPa,提高了77.8%;弹性模量由9.86 GPa降至4.08 GPa,降低了58.6%。水泥石的微观结构表明,树脂与水泥浆固化后,树脂的固化产物与水化产物混合形成整体,未反应的树脂聚合物颗粒填充在水泥石内部形成柔性结构中心,两种作用共同提高水泥浆封隔能力。图10参17

关键词:树脂;固井;水泥浆;封隔能力;力学性能

中图分类号:TE257 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.006

0 前言

固井作业是油气井施工中的重要环节,其根本目的在于实现层间封隔,防止不同地层间的流体在压差作用下发生窜流,支撑并保护套管[1-3]。如果水泥环密封失效,会引起环空带压或油气水窜,严重时会造成套管损坏,甚至油气井报废,造成严重的经济损失[4]。作为层间封隔和支撑并保护套管的载体,固井材料是固井设计极其重要的部分。油井水泥是固井材料的主要组成部分,但是由于其硬化后有硬脆性的缺陷,直接将其用于固井不能有效抵抗井下各种载荷作用的破坏[5-6]。

现有的研究表明,为了获得长期封固效果,提高油井水泥浆在井下抵抗应力破坏能力,需要设计高性能柔性水泥浆体系,增强水泥石弹性等封固特性[7-8]。目前用于改善水泥石弹性能力的材料主要有纤维、胶乳和弹性颗粒[9-11]。纤维对水泥石的主要贡献是提高水泥石的抗拉强度和韧性特性,对弹性的提高较小。降低弹性模量效果最好的是橡胶粉材料,但是由于橡胶粉与水泥浆的相容性较差,即使改性后的掺量也不宜过大。胶乳对于水泥石弹韧性的改善作用效果介于纤维与橡胶之间,在常规气井和页岩气井开发过程中常使用胶乳水泥浆体系进行固井,但是开采过程中的环空带压发生率依然较高。因此,为开发提高水泥浆长期封固性能的水泥浆体系,需要研究新型改性材料提高水泥浆的封固能力。

环氧树脂是一种聚合物材料,其与相应的固化

* **收稿日期:**2020-11-20;**修回日期:**2020-12-03。

基金项目:国家自然科学基金"基于数据驱动的深水钻井溢流智能识别与反演解释研究"(项目编号51904034)和"裂缝性漏失封堵屏障再破坏机理与稳态重构理论研究"(项目编号51804044)。

作者简介:郭远曜(1996-),男,长江大学石油工程学院在读硕士研究生(2018-),主要从事固井水泥浆方面的研究,E-mail:1521794523@qq.com。许明标(1962-),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,从事油气井工作液方面的教学与研究工作,通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路1号长江大学石油工程学院,E-mail:xumingbiao@yangtzeu.edu.cn。

剂使用可以发生固化反应形成一个整体。加入固化剂的环氧树脂与水泥浆混合后，在浆体内形成两种固化系统，可以有效改善水泥石的性能[12-13]。含有固化剂的环氧树脂在建筑材料领域有较多的应用，但是油井水泥应用环境更复杂，常常伴有高温高压等复杂情况，不能直接将建筑材料中应用的环氧树脂体系用于固井中。为满足高性能固井水泥浆设计的需要，实验室制备了一种环氧树脂。该树脂在制备过程中引入了特殊的亲水基团，使其在温度和压力环境下与油井水泥相容性好，与相应的固化剂混合形成的树脂试样弹性高。室内将其与固化剂混合，并掺入固井水泥浆中，研究了树脂体系的性能及其对固井水泥浆封固能力的影响。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

G 级油井水泥，四川嘉华特种水泥厂；固化剂 MT572、增强剂 STR、消泡剂 CX66L、缓凝剂 RE-L，荆州嘉华科技有限公司；环氧树脂液体，固相含量 50%，密度 1.05 g/cm^3，实验室自制；降失水剂 WLR、分散剂 MT505，实验室自制。

TG-3060A 型恒速搅拌器，沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司；LDY50-180 型多功能岩心流动试验仪，南通仪创实验仪器有限公司；HY-20080 型万能材料试验机，上海衡翼精密仪器有限公司；DSC-350L 差示扫描量热仪，上海研锦科学仪器有限公司；STA449F5 型热分析仪，德国 Netzsch 公司；380 型红外光谱分析仪，美国 Nicolet 公司；Zeiss supra55 型扫描电镜，德国 Zeiss 公司。

1.2　实验方法

使用的树脂体系组成为：100%环氧树脂液体+20%固化剂 MT572。使用的水泥浆体系组成为：100%G 级水泥+44%淡水+3%降失水剂 WLR+2%增强剂 STR+0.5%缓凝剂 RE-L+0.6%分散剂 MT505+0.5%消泡剂 CX66L+0%～15%树脂体系。

（1）固化性能测试。将环氧树脂液体按照比例与固化剂混合，采用差示扫描量热仪对树脂体系不同温度下的热流量进行分析，以测试不同树脂体系的固化特性。测试温度为 25℃～200℃，程序升温速率为 10℃/min。

（2）红外光谱表征。将固化树脂试样在烘箱内干燥，取样品与溴化钾大约按照 1∶20 比例研磨成粉，用压片机压片，使用红外光谱分析仪对试样进行红外光谱扫描，扫描的波数范围为 500～4000 cm^{-1}。

（3）热稳定性评价。称取干燥后的固化树脂试样放入氧化铝坩埚中，然后将含有样品的坩埚放入样品仓并盖上密封盖，通入氮气流，使用热分析仪测试样品的失重情况。测试温度范围为 30℃～600℃，升温速率为 10℃/min。

（4）水泥浆性能评价。水泥浆的配制和性能评价按照国家标准 GB 10238—2005《油井水泥》和 GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》。

（5）微观结构分析。当水泥石养护至特定龄期时，将水泥石压碎，选取其中表面较为规整的薄片终止水化，将试样烘干并冷却后黏贴在试样台上，使用扫描电镜及配套的能谱装置对试样进行分析。

2　结果与讨论

2.1　树脂体系的性能

2.1.1　固化性能

将环氧树脂与固化剂混合后加入水泥浆体系中，混合浆体会形成无机-有机固化体系。室内在设计固井水泥浆体系时，所使用的固井材料需要在合适的温度发挥作用。当水泥浆中掺有有机固化组分树脂体系时，树脂体系的固化温度直接关系到水泥浆体系的施工安全。因此，实验室需要对树脂体系的固化温度范围进行评价，确保树脂水泥浆体系使用的安全性。通过差式扫描量热仪动态非等温测试得到树脂固化的非等温 DSC 曲线，见图 1。从图 1 可以看出，树脂体系在非等温环境下，随着温度

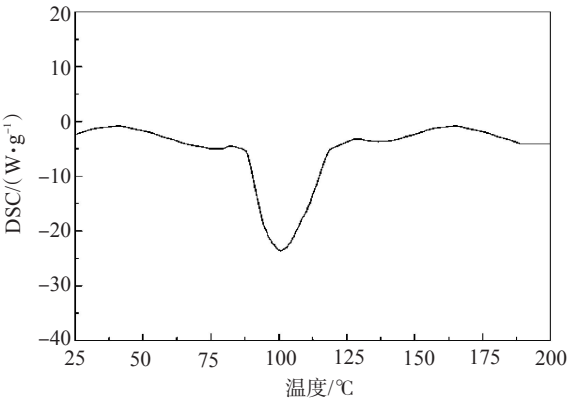

图 1　环氧树脂体系固化的非等温 DSC 曲线

的上升，热流量从39.9℃时开始下降，温度达到91.7℃时热流量下降速率最快。当温度得到100.6℃时，热流量最低。随着温度的继续升高，热流量上升，温度达到164.6℃时热流量再次达到最大值。实验结果表明，环氧树脂体系的可固化反应温度在39.9℃～164.6℃之间，固化峰值温度为100.6℃。环氧树脂的固化温度在常规固井作业温度之间，能满足一定温度条件下的固井作业。

2.1.2 红外光谱分析

环氧树脂与固化剂混合后，会发生一系列的化学反应，最终形成具有交联结构的聚合物柔性体。环氧基为环氧树脂的特征峰，在与胺类固化剂的反应过程中，环氧基受到胺基的进攻会发生开环反应，最终会发生羟基与环氧基的反应。因此，采用红外光谱仪通过观察固化物中的基团，是判断固化反应是否有效发生的有效方法。为表征环氧树脂固化后的聚合物基团结构，将树脂与胺类固化剂作用后的固化物进行红外扫描分析，结果见图2。由图2可见，在1209 cm^{-1}处可见强的C—O—C的伸缩振动吸收峰，而910 cm^{-1}处的环氧基吸收峰消失，说明环氧树脂的固化反应程度高。在3427 cm^{-1}处出现了强而宽的吸收峰为含氢键的羟基—OH的伸缩振动峰，环氧树脂固化物的亲水性较好，有利于与水泥固化产物结合。

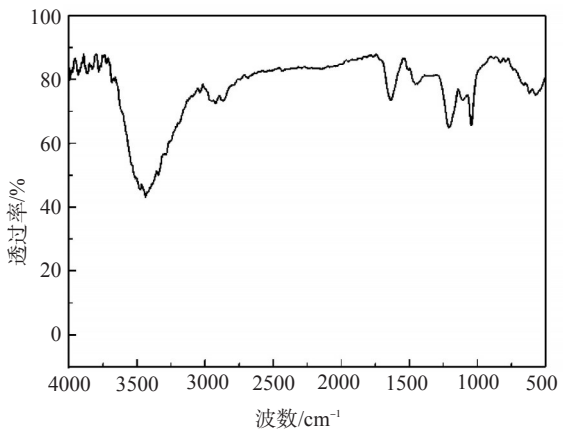

图2 固化树脂的红外光谱图

2.1.3 热稳定性能

油井的生产与开采是一个长期的过程，如果将树脂体系用作固井材料，其耐温性与水泥石的长期稳定性密切相关。由于油井常常伴有较高的温度，因此有必要确定树脂的分解温度。固化树脂的热重分析曲线如图3所示。固化树脂的热失重过程可分为3个阶段：第一阶段为常温～243.9℃，该阶段树脂失重量随温度升高下降幅度较小，失重量为4.4%；第二阶段为243.9℃～522.6℃，该阶段随着温度的升高失重量下降幅度较大，本阶段样品失重为55.6%；第三阶段为522.6℃～600℃，此阶段样品失重量为6%。当温度达到600℃时，样品的总失重率为66%，样品的剩余质量为34%。实验结果表明，该固化树脂的临界热分解温度为243.9℃，当温度低于此温度时，固化树脂的热稳定性较好，不会发生明显的分解。因此环氧树脂在水泥浆中的应用温度应在243.9℃以下，以保证环氧树脂在油井水泥中的作用。

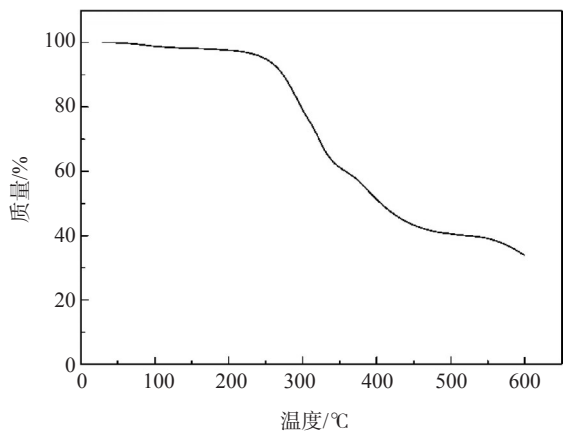

图3 固化树脂的耐温曲线

2.2 树脂体系对水泥浆封固性能的影响

2.2.1 树脂水泥石渗透率

水泥石渗透率的高低直接影响水泥环的封固能力[14]。水泥石的渗透率越低，气体经过水泥环进入环空的难度越大，油井越安全。室内通过气测法测定了不同树脂体系掺量的水泥石的渗透率，结果如图4所示。从图4可以看出，随着树脂掺量的增大，水泥石的渗透率明显下降，但渗透率下降幅度逐渐降低。当树脂掺量为15%时，水泥石的渗透率由空白组的0.037×10^{-3} μm²降至0.023×10^{-3} μm²，降低了37.8%。其原因是树脂与固化剂混合掺入水泥浆后，树脂聚合物的固化与水泥的水化同时进行，固化的树脂聚合物对水泥石骨架结构进行填充，并与水泥水化产物相互交联，提高了水泥石的致密程度，从而降低了水泥石的渗透率。

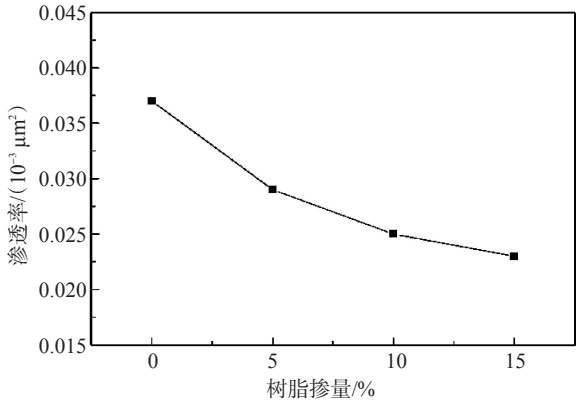

图4　不同树脂掺量下水泥石的渗透率

2.2.2　树脂水泥石的胶结强度

当水泥浆在套管与地层环空凝固后,需要与界面有好的胶结质量才能对层间进行有效封隔。界面胶结强度是水泥浆硬化后剪切破坏水泥石与周围接触界面黏结力需要的能量,是评价水泥浆长期封固能力的重要工程性能指标[15-16]。室内测定了不同树脂掺量水泥石的胶结强度,结果如图5所示。从图5可以看出,掺入树脂的水泥石胶结强度远大于纯水泥石的。随着水泥石中树脂掺量的增加,水泥石的胶结强度增强。掺入5%、10%和15%树脂的水泥浆体系固化后的胶结强度分别为2.2、2.9、3.2 MPa,比纯水泥试样(1.8 MPa)分别提高了22.2%、61.1%和77.8%,说明环氧树脂的掺入能极大程度地提高水泥石的胶结强度。树脂中含有的环氧基可与金属胶结模具表面的活跃电子反应形成化学键,增强了树脂水泥石与金属胶结模具之间的黏结力。

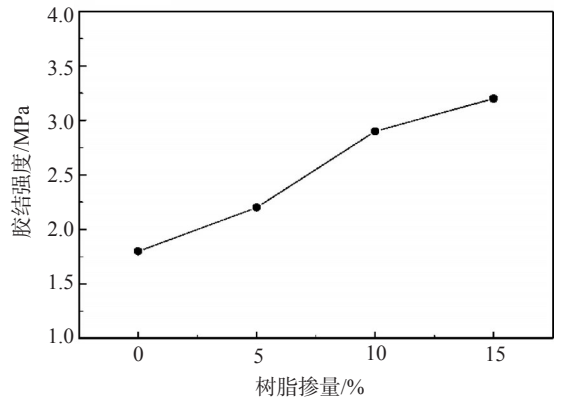

图5　不同掺量树脂的水泥浆胶结强度

2.2.3　树脂水泥石应力应变行为

常规水泥石的脆性大,受外力时形变能力差,容易产生脆性破坏。要实现长期固井隔离,除了应具有优异的力学性能外,还需要水泥石具有极大的柔韧性和变形能力[17]。水泥石应力应变行为是水泥石在外应力作用下的变形规律。室内评价树脂水泥石和纯水泥石的单轴压缩应力应变行为,结果如图6所示。从图6可以看出,水泥石在压缩时,应变随应力的增加而增大,树脂水泥石和纯水泥石在外载作用下的应力应变行为差异较大。水泥浆体中树脂掺量越多,所形成的水泥石在相同荷载下产生的形变越大。水泥石压缩时达到最大应力后,纯水泥石的应力迅速下降,而含树脂的水泥石的应力下降较慢。当达到最大应力时,水泥石被破坏,弹性好的水泥石在达到峰值应力后有一定的承载能力,因此应力下降缓慢。掺入树脂的水泥石的弹性特征大幅度提高。此外,由应力应变曲线分析可以得到水泥石的弹性模量结果。与空白水泥石的弹性模量(9.86 GPa)相比,掺有15%树脂体系的水泥石的弹性模量降为4.08 GPa,降低了58.6%。环氧树脂体系改善了水泥石的形变能力,有效降低了弹性模量,对提高井下水泥石的封固能力具有重要意义。

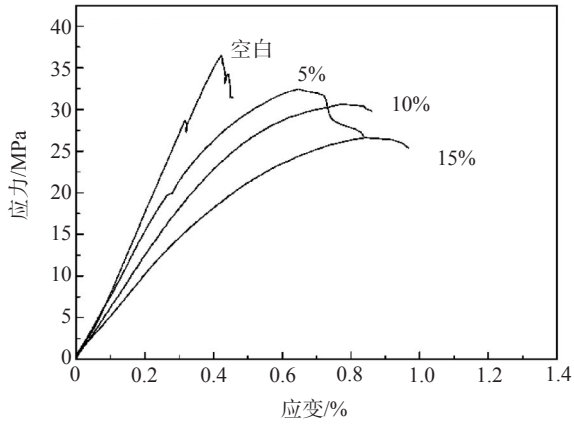

图6　不同树脂掺量水泥石应力—应变曲线

2.3　水泥石微观结构分析

掺入15%树脂体系的水泥浆固化后形成的水泥石和纯水泥浆固化后形成的水泥石的微观形貌见图7,树脂水泥石的能谱结构分析结果见图8。图7(a)是纯水泥石的微观形貌,可以看出水泥水化产物主要为棒状的钙矾石、片状的氢氧化钙和纤维状的硅酸钙凝胶。纯水泥浆体系的水泥水化产物清晰,结构明显。图7(b)是树脂水泥石的微观结构和

能谱测试位置，可以看到水泥石内部存在树脂颗粒填充物。

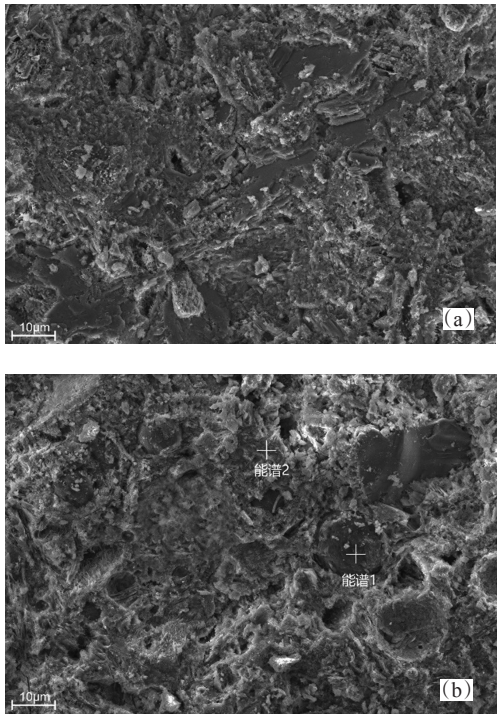

图7 纯水泥石(a)和树脂水泥石(b)的扫描电镜图片

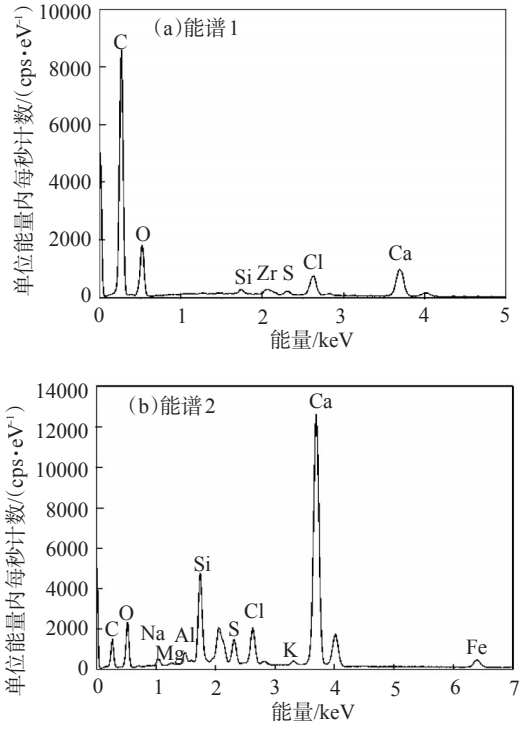

图8 树脂水泥石的能谱分析

图8(a)的能谱1的区域的C含量很高，表明该区域为树脂颗粒；从图8(b)的分析结果可以看出，图谱2的区域的Ca元素很高，这与图谱1形成对比，可以确定该区域为水泥基质。树脂掺入水泥石后，已固化的树脂聚合物与水泥基质混合形成整体，未反应的树脂颗粒填充在水泥石内部形成聚合物柔性中心结构，树脂的两种存在方式协同作用改善水泥浆的性能。

3 结论

自制的环氧树脂与固化剂混合后发生了固化反应，固化温度在39.9℃～164.6℃之间，固化树脂在243.9℃以下能保持较好的热稳定性。

树脂体系添加到水泥浆中后可有效降低水泥浆的渗透率，提高水泥环的胶结强度。掺入树脂体系可提高水泥石的形变能力，降低水泥石的弹性模量，有助于提高水泥石抵抗外部作用破坏的能力。

树脂体系与水泥浆混合固化后，固化的树脂与水泥水化产物形成互穿交联结构，没有参与反应的弹性颗粒填充在水泥基质中，两种方式的协同作用提高水泥石的弹性。

参考文献：

[1] JAFARIESFAD N, GEIKER M R, GONG Y, et al. Cement sheath modification using nanomaterials for long-term zonal isolation of oil wells: Review[J]. J Petrol Sci Eng, 2017, 156: 662-672.

[2] 李明, 刘萌, 杨雨佳, 等. 碳酸钙晶须改善固井水泥浆性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(012):3145-3150.

[3] 龙丹, 程小伟, 时宇, 等. 微细橡胶粉对油井水泥基复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9):2629-2633.

[4] ARJOMAND E, BENNETT T, NGUYEN G D. Evaluation of cement sheath integrity subject to enhanced pressure[J]. J Petro Sci Eng, 2018, 170:1-13.

[5] BOUKHELIFA L, MORONI N, JAMES S, et al. Evaluation of cement systems for oil and gas well zonal isolation in a full-scale annular geometry[J]. SPE Drill Complet, 2004, 20:44-53.

[6] 邬钢. 油井净水泥浆及水泥石优化措施研究[J]. 断块油气田, 2008, 15(2):101-103.

[7] 高云文, 胡富源, 韩琴, 等. 水泥石力学性能对井筒密封完整性的影响[J]. 钻井液与完井液, 2014, 31(3):53-56.

[8] HUDSON M D, SHEPERD P, RICCI J. Flexible cement slurry survives multistage hydraulic fracturing treatment [C]// SPE Unconventional Resources Conference held in Calgary, Alberta, Canada, February 15-16 , 2017.

[9] 高飞,宋元洪,钟福海,等. 增韧水泥材料室内研究[C]//2014年固井技术研讨会论文集.北京：石油工业出版社，2014:

305-309.

[10] 俞嘉敏, 李明, 靳建洲 ,等. 固井水泥石增韧材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3013-3019.

[11] 杨衍云. 聚合物柔性水泥浆体系的研究[D]. 青岛:中国石油大学(华东), 2007.

[12] CESTARI A R, VIEIRA E F S, TAVARES A M G, et al. Cement-epoxy/water interfaces—energetic, thermodynamic, and kinetic parameters by means of heat-conduction microcalorimetry[J]. J Colloid Interface Sci, 2010, 343(1): 162-167.

[13] CESTARI A R, VIEIRA E F S, SILVA E C S, et al. Synthesis, characterization and hydration analysis of a novel epoxy/superplasticizer oilwell cement slurry—some mechanistic features by solution microcalorimetry[J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 392(4):359-368.

[14] 宋建建, 许明标, 周俊, 等. 针状硅灰石微粉改善固井水泥浆性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018(8):2656-2661.

[15] KHALIFEH M, HODNE H, SAASEN A, et al. Bond strength between different casing materials and cement [C]//SPE Norway One Day Seminar held in Bergen, Norway, April 18, 2018.

[16] 杨振杰. 胶结界面的微观结构与界面胶结强度强化机理研究[D]. 成都:西南石油大学,2002.

[17] 蒋凯. 粉末丁腈橡胶对固井水泥浆性能的影响[J]. 油田化学, 2019, 36(4):604-609.

Performance Evaluation of Resin System for Improving the Sealing Capacity of Cement Slurry

GUO Yuanyao[1], XU Mingbiao[1,2], SONG Jianjian[1,2], HU Shun[3], ZHANG Min[3], NI Chaowu[3]

(*1. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 3. Jingzhou Jiahua Technology Co., Ltd., Jingzhou, Hubei 434000, P R of China*)

Abstract: In order to obtain better sealing effect, a kind of epoxy resin with special hydrophilic group was prepared in the laboratory, and the resin system was prepared by mixing the epoxy resin with the corresponding curing agent. The physical properties such as curing temperature and thermal stability of the resin system were analyzed, the effect of the resin system on the sealing ability of cement slurry was studied, and the microstructure of resin cement slurry was studied by scanning electron microscope and energy spectrum analyzer. The results showed that the curing effect of the epoxy resin mixed with the corresponding curing agent was good. The curing temperature was between 39.9℃ and 164.6℃, and the thermal stability of the cured product was good below 243.9℃. When the resin system was added into the oil well cement slurry, the sealing capacity of the cement paste could be significantly improved. Compared with the blank cement slurry, the permeability of cement paste formed by the cement slurry with 15% resin decreased from 0.037×10^{-3} μm^2 to 0.023×10^{-3} μm^2, decreasing by 37.8%; the cementation strength increased by 77.8% from 1.8 MPa to 3.2 MPa; the elastic modulus decreased from 9.86 GPa to 4.08 GPa, decreasing by 58.6%. The microstructure of cement paste showed that after the resin and cement slurry were solidified, the solidified products and hydration products of the resin was mixed to form a whole, and the unreacted resin polymer particles were filled in the cement paste to form a flexible structure center. The two functions jointly improve the sealing ability of cement slurry.

Keywords: *resin*; *cementing*; *cement slurry*; *sealing capacity*; *mechanical properties*