

文章编号:1000-4092(2021)02-210-06

井筒漏失治理用环氧树脂胶塞的制备与性能评价*

赵庆琛¹, 葛际江¹, 郭洪宾¹, 吴千慧¹, 毛源²

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司河口采油厂, 山东 东营 257200)

摘要:随着油田生产到中后期,套管受到地层水腐蚀、投产射孔、修井作业以及固井质量等因素的影响而出现破损,严重影响油气井的正常生产。针对浅层套管常用的挤水泥堵漏技术存在含有固相、注入能力差、封堵强度低的问题,以环氧树脂、稀释剂和固化剂为原料制备了双酚A型环氧树脂DGEBA,并对其性能进行了评价。结果表明,在55℃下,以正丁基缩水甘油醚(BGE)为稀释剂制备的DGEBA注入性提高,芳香胺和聚酰胺复配的固化剂可使DGEBA的固化时间在3~6h内可调,固化体的抗压强度大于40MPa,且老化360d仍能保持90%的强度,封堵压力超过30MPa,满足胜利油田浅层套管堵漏要求。通过加入微硅粉可以降低环氧树脂固化体的收缩率,提高环氧树脂体系的使用性能。图6表3参16

关键词:环氧树脂;井筒漏失;固化时间;抗压强度;收缩率;封堵性能

中图分类号:TE358 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.004

在油田开发中后期,套管破损是一个常见的问题,通常是由地层水腐蚀、套管磨损、断裂、螺纹失效、套管缺陷和套管设备失效引起的^[1]。使用挤水泥技术对套漏处进行胶结是常用的修复方法,常规水泥的粒径通常在10 μm以上,当泥浆通过微孔道渗透时,由于水泥颗粒大小的限制导致滤饼的形成,降低了该方法的有效性^[2-3]。然而树脂体系如环氧树脂、酚醛树脂、呋喃树脂等,由于完全不含固相的特点,能够克服颗粒桥接的影响,从而更容易进入地层形成范围更广的胶结,承受更高的压差^[4]。

环氧树脂较其他热固性树脂收缩率小^[5-7](环氧树脂为1%~3%,酚醛树脂为8%~10%,呋喃树脂为5%~10%),分子结构致密,力学性能高;具有活性大的极性官能团,粘接性能强;且设计灵活性高具有广泛的适用范围^[8-11]。但该体系仍存在以下3方面的问题:(1)环氧树脂黏度较高,添加稀释剂对环氧树脂体系性能的影响尚不明确^[12];(2)固化剂分子结构不同,单一固化剂形成的树脂体系性能

很难满足要求^[13];(3)封堵性能差,由于环氧树脂固化产生的体积收缩,导致与套管间产生间隙,造成堵漏效果降低甚至失效^[14]。

针对胜利油田区块地层(55℃、矿化度12124 mg/L)浅层套管漏失的条件,为了满足树脂胶塞抗压强度大于40MPa、固化时间3~6h的要求,采用环氧树脂作为基体,通过稀释剂和固化剂的筛选和性能评价,研制了由单环氧基稀释剂、固化剂芳香胺和聚酰胺复配的双酚A型环氧树脂体系,从固化时间、抗压强度、收缩率、注入性、稳定性和封堵效率方面对该树脂体系性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

凤凰牌环氧树脂,无锡钱广化工原料有限公司;聚醚胺G1、芳香胺G3,青岛渠成石油科技有限公司;咪唑G2,济宁华凯树脂有限公司;聚酰胺G4,东营达维石油有限公司;稀释剂烯丙基缩水甘油醚

* 收稿日期:2020-06-27;修回日期:2020-08-22。

作者简介:赵庆琛(1995—),男,中国石油大学(华东)石油与天然气工程专业硕士研究生(2018—),从事提高采收率的研究工作,E-mail:zqc19951004@163.com。葛际江(1972—),男,教授,本文通讯联系人,从事提高采收率的研究工作,通讯地址:266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)石油工程学院,E-mail:gejijiang@163.com。

(AGE)、正丁基缩水甘油醚(BGE)、丁二醇二缩水甘油醚(BDGE),常州市润翔化工有限公司;微硅粉,直径为0.012、0.023 mm,巩义盛世耐材有限公司;模拟水矿化度12124 mg/L,离子组成(单位mg/L): Na^+ + K^+ 4121、 Mg^{2+} 38、 Ca^{2+} 47、 Cl^- 4660、 SO_4^{2-} 12、 HCO_3^- 3243。

MCR 92流变仪,奥地利安东帕中国有限公司; Brookfield黏度计,美国博勒飞公司;ME 403电子天平,梅特勒-托利多公司;WDW-20kN材料试验机,济南唯品试验机有限公司;恒温水浴锅,常州申光仪器有限公司;驱替装置,海安石油科研仪器有限公司。

1.2 实验方法

(1) 环氧树脂的制备

将一定量的环氧树脂和稀释剂在室温下按配比用磁力搅拌器混合均匀,然后加入一定量的固化剂,以低剪切速率搅拌均匀后注入样品瓶中,封盖密封后放入55℃恒温水浴锅固化,即制得双酚A型环氧树脂DGEBA。

(2) 环氧树脂性能评价方法

①树脂黏度^[15]:在55℃下,用流变仪以 10 s^{-1} 的剪切速率对环氧树脂进行黏度测试。

②抗压强度^[5]:将配制好的双酚A型环氧树脂溶液倒入自制的圆柱形钢模(直径20 mm,高30 mm)中,在倒入前在钢模内壁均匀涂抹润滑油,防止树脂固化后与内壁粘接无法取出。将装满树脂溶液的钢模置于55℃水浴中老化,在48 h固化完全后取出。将树脂固化体脱模并置于材料试验机的压盘上,调节上压盘的位置处于靠近试件的临界位置,设置模式为材料压缩,下压速度为2 mm/min,启动试验机开始加载,记录试验过程中试验力与位移的关系曲线,按式(1)计算抗压强度。

$$\sigma_c = \frac{F}{A} = \frac{4F}{\pi d^2} \quad (1)$$

式中, σ_c —抗压强度,MPa; F —试验力,N; A —试样横截面积, mm^2 ; d —试样直径,mm。

③固体收缩率^[16]:采用排水法计量脱模后树脂固化体的体积,通过树脂固化前后的体积变化计算固化体的收缩率 S ,计算式如下:

$$S = (V_1 - V_2) / V_1 \quad (2)$$

式中, V_1 —容器体积, 9.42 cm^3 ; V_2 —树脂固化体体

积, cm^3 。

④长期稳定性:将脱模后的树脂固化体在55℃、12124 mg/L矿化度的模拟水环境下老化,测试老化不同天数的树脂固化体的抗压强度。

⑤封堵能力:在20 cm的填砂管($\phi 40\text{ mm}$)中注入树脂溶液,两端用密封盖旋紧后放入55℃的水浴内固化。固化后,打开一端密封盖,另一端水驱并记录压力,当压力出现拐点时即为此时的封堵压力。

2 结果与讨论

2.1 双酚A型环氧树脂体系的构建

双酚A型环氧树脂体系主要由环氧树脂、稀释剂、固化剂组成,是一种无颗粒、多组分的液体堵漏材料。根据使用环境和目的,可以改变稀释剂与固化剂的类型和用量,从而改善环氧树脂固化物的力学性能、热稳定性和化学稳定性。

环氧树脂属于低分子量树脂,室温为黏稠状液体,分子结构式($n < 0.7$)如图1所示。其中的环氧基与仲羟基提供了较高的反应活性,使材料具有很强的内聚力和粘接性;醚键和羟基为极性基团,有助于提高浸润性和黏附力,因此环氧树脂体系具有粘接性强、耐温和高强度的特点。

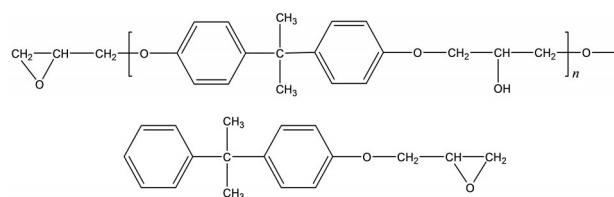


图1 环氧树脂化学结构式

2.1.1 稀释剂的筛选

高黏度环氧树脂可通过添加稀释剂来降低体系的黏度。活性稀释剂是含有环氧基团的低摩尔质量的环氧化合物,其中脂肪族缩水甘油醚类较为常用。稀释剂的加入会对环氧树脂的流变性能和力学性能产生较大影响。本文选用3种常用的活性稀释剂进行了对比实验,分析不同稀释剂的降黏效果和稀释剂用量对树脂性能的影响。

(1) 稀释剂的降黏效果

在室温下分别将20 g稀释剂AGE、BGE、BDGE加入100 g环氧树脂(黏度为12650.31 mPa·s)液体中,稀释后的树脂黏度分别为1413.35、620.53、1517.74 mPa·s。结果表明,单环氧基正丁基缩水甘

油醚BGE的降黏作用较好。

(2) 稀释剂加量对树脂性能的影响

将不同量的稀释剂BGE分别加入100 g环氧树脂液体中,再加入20 g固化剂G3,在55 ℃水浴中老化,测得的固化时间和抗压强度如表1所示。稀释剂的加入能显著降低树脂体系的黏度,提高树脂体系的注入性能。但活性稀释剂与环氧树脂固化剂相比反应活性较低,因此降低了树脂体系的固化反应速率,延长了树脂体系的固化时间,同时加入过量的稀释剂会降低树脂体系的抗压强度,因此在满足使用条件的情况下,应尽量控制稀释剂的加量。

表1 BGE用量对环氧树脂性能的影响

BGE/g	固化时间/h	抗压强度/MPa
10	1.5	10.69
20	2.0	3.59
30	4.0	1.34

2.1.2 固化剂的筛选

环氧树脂由含有多个环氧基团的低聚物组成。这些环氧基通过加入多官能分子(固化剂)形成高密度交联的网络结构,其中胺类化合物与环氧基团的反应如图2所示。反应过程中,伯胺与环氧基团开环反应生成羟基和仲胺,仲胺再与环氧基团开环反应生成叔胺,形成三维网络结构。

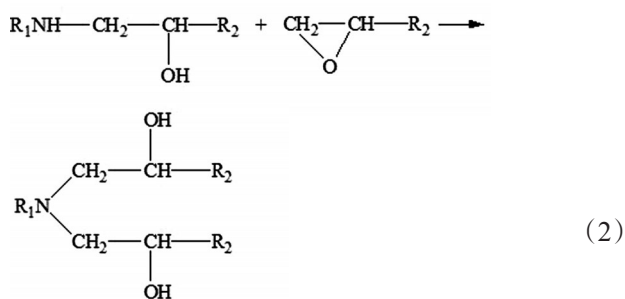
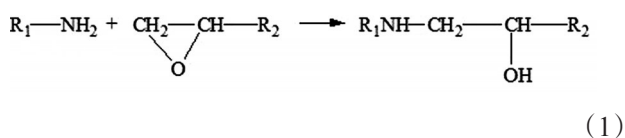


图2 胺类化合物与环氧基团的反应

本文以固化时间、固化强度和收缩率3项指标评价了中低温常用的聚醚胺G1、咪唑G2、芳香胺G3、聚酰胺G4这4类固化剂在55 ℃环境下的固化情况。在100 g环氧树脂和20 g BGE中加入以上4

种固化剂,实验结果如表2所示。随着固化剂加量的增大,体系的固化时间缩短,抗压强度提高。聚醚胺抗压强度较低,固化时间2~5 h,且收缩率低;咪唑抗压强度较高,但固化时间在6 h以上且收缩率高;芳香胺抗压强度较高,固化时间长(大于10 h);聚酰胺抗压强度高,固化时间较短(小于3 h)。因此DGEBA可使用固化时间长、抗压强度高的芳香胺G3和固化时间短、抗压强度高的聚酰胺G4复配体系作为固化剂,从而达到封堵并筒漏失的要求。

表2 固化剂类型与加量对环氧树脂体系性能的影响

固化剂	加量/g	固化时间/h	抗压强度/MPa	收缩率/%
聚醚胺G1	20	4.5	0.08	1.27
	30	3.5	1.24	1.45
	40	2.5	4.35	1.72
咪唑G2	20	9.0	19.13	3.62
	30	7.0	40.60	4.25
	40	6.0	58.30	5.49
芳香胺G3	20	26.0	2.82	1.02
	30	14.0	10.36	1.26
	40	10.0	50.29	1.58
聚酰胺G4	20	2.5	3.59	2.61
	30	1.5	48.24	2.98
	40	1.0	64.36	3.62

2.2 双酚A型环氧树脂性能评价

2.2.1 固化时间与抗压强度

双酚A型环氧树脂体系的固化时间和抗压强度是影响堵漏效果的两个主要性能指标。固化时间决定了树脂体系能否在规定时间内到达处理区域,而树脂固化体的抗压强度则关系到堵漏效果和稳定期限。以芳香胺G3和聚酰胺G4为固化剂,两种固化剂占DGEBA加量的30%,在55 ℃下考察两种固化剂的质量比对体系性能的影响,结果如图3所示。在提高聚酰胺G4比例的同时降低芳香胺G3的比例,可使树脂体系的固化时间缩短,抗压强度提高。环氧树脂体系的固化时间满足在3~6 h之间可调,且树脂的抗压强度均大于40 MPa。两种固化剂复配体系能同时满足封堵并筒漏失对固化时间和抗压强度的要求,符合现场施工要求。

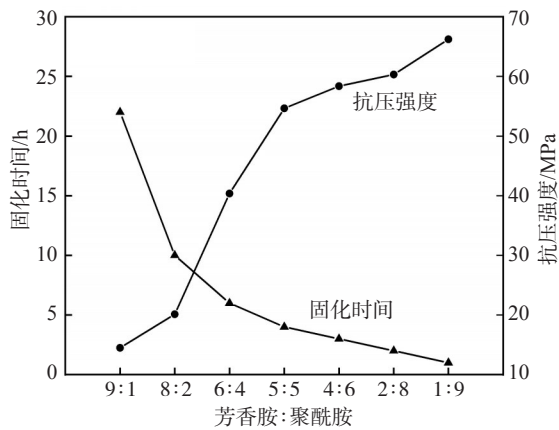


图3 芳香胺与聚酰胺质量比对树脂体系固化时间及抗压强度的影响

2.2.2 收缩率

DGEBA 在固化过程中由于交联反应和温度变化,会造成体积的变化,若收缩率过大,会导致树脂固化体与套管产生间隙,造成封堵效果降低甚至失效。微硅粉能降低环氧树脂固化反应的放热峰温度,降低固化物的线膨胀系数和固化物的收缩率。两种不同粒径的微硅粉对环氧树脂收缩率的影响如表3所示。微硅粉对降低环氧树脂固化体收缩率的效果明显。随着微硅粉加量的提高,树脂固化体收缩率下降,且微硅粉的粒径越小,作用越明显。同时加入微硅粉对固化体的抗压强度有一定的提高,但会造成固化时间的缩短。

表3 微硅粉粒径和加量对环氧树脂收缩率的影响

微硅粉粒径/mm	加量/%	固化时间/h	抗压强度/MPa	收缩率/%
无	0	3.0	40.37	1.36
0.023	1	3.0	42.42	1.02
	2	2.5	45.52	0.86
0.012	3	2.0	49.75	0.32
	1	3.0	44.23	0.90
0.012	2	2.0	50.79	0.56
	3	1.5	58.62	0.23

注:微硅粉加量以 DGEBA 质量计。

2.2.3 注入性

测试双酚 A 型环氧树脂在不同温度下的固化时间,以保障树脂体系在未固化时泵入设备,最终成功注入地层封堵套漏。使用流变仪测试不同温度下树脂体系的黏度随时间的变化,结果如图4所示。

在 25 °C 下,树脂体系在 1.5 h 的黏度小于 1 Pa·s,保证了充足的施工时间;在 55 °C 下,树脂体系的黏度在 2 h 后迅速增加,黏度约为 7 Pa·s,说明树脂体系在地层中能快速固化,封堵井筒漏失处。

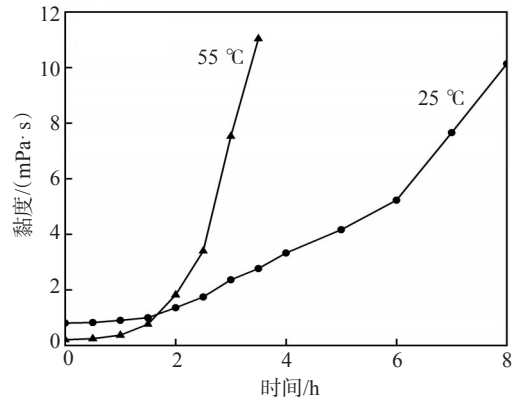


图4 不同温度下树脂体系的黏度随时间的变化

2.2.4 稳定性

为了保障环氧树脂在井筒生产期间的封堵有效性,考察 DGEBA 在 55 °C、12124 mg/L 矿化度下的耐温耐盐性能。树脂固化体老化不同时间的抗压强度如图5所示。初始(老化 2 d)抗压强度约为 50 MPa,老化 360 d 后的抗压强度大于 45 MPa,强度保留率大于 90%,说明 DGEBA 的稳定性较好,能满足长时间封堵套漏的要求。

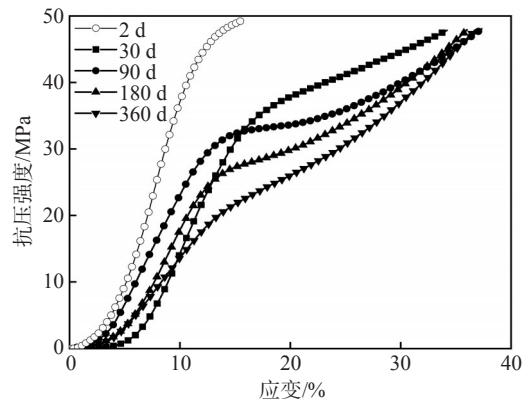


图5 树脂固化体老化不同时间的抗压强度

2.2.5 封堵能力

55 °C 环境下,将 DGEBA 在填砂管内固化 48 h 后,以模拟地层水为驱替介质进行实验,水驱速率设定为 2 mL/min,测定水驱的突破压力。由图6可见,水驱突破压力超过 30 MPa,满足井筒封堵压力要求,能封堵井筒漏失,阻止地层流体进入井筒。

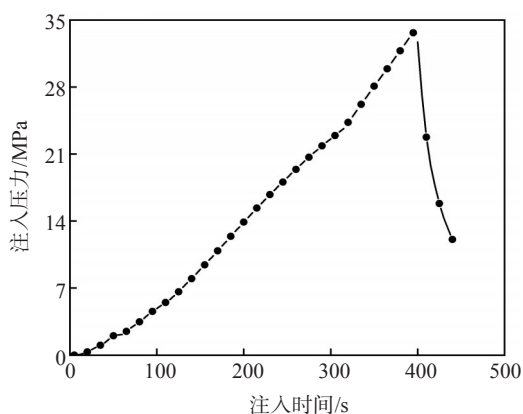


图6 双酚A型环氧树脂的封堵压力

3 结论

对于双酚A型环氧树脂,稀释剂正丁基缩水甘油醚(BGE)可以提高体系的注入性,但会延长固化时间,降低抗压强度;芳香胺G3和聚酰胺G4固化剂复配体系能使固化时间在3~6 h可调,固化体抗压强度大于40 MPa。该环氧树脂体系注入性好,稳定性强,具有较高的封堵压力,可通过加入微硅粉降低固化体收缩率,满足浅层套管封堵漏失的要求。

参考文献:

- [1] SANABRIA A E, KNUDSEN K, LEON G A. Thermal activated resin to repair casing leaks in the Middle East [C]//SPE The Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi, Nov 7, 2016.
- [2] VICENTE PERE M, MELO J, BLANC R, et al. Epoxy resin helps restore well integrity in offshore well: Case history [C]//SPE Offshore Technology Conference. Rio de Janeiro, Brazil, Oct 24, 2017.
- [3] BEZEMER C, MELIS F H. Development and field application of the process for sand consolidation employing EPOSAND resin [C]//SPE Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Dallas, Tex, Oct 2, 1966.
- [4] GUNNINGHAM M C, VAN PAASSEN A S W, SAMUEL A J.

Through-tubing remedial treatments using a novel epoxy resin system [C]//SPE European Petroleum Conference. Cannes, France, Nov 16, 1992.

- [5] 陈大钧,郭东旭,邓英江,等. 液态双酚F型环氧树脂在堵水中的作用探讨[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(1): 5-8.
- [6] WASNIK A, METE S, GHOSH B. Application of resin system for sand consolidation, mud loss control & channel repairing [C]//SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Calgary, Alberta, Nov 1, 2005.
- [7] BLANC R V, BRUNHEROTTO L R. Epoxy resin ends 45 days of nonproductive time in deepwater wells: Case history [C]//SPE Offshore Technology Conference Brasil. Rio de Janeiro, Brazil, Oct 29, 2019.
- [8] HAKIKI F, SALAM D D, AKBARI A, et al. Is epoxy-based polymer suitable for water shut-off application? [C]//SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Nusa Dua, Bali, Indonesia, Oct 20, 2015.
- [9] SINGH P, AL-YAMI A, WAGLE V, et al. Introduction to an effective workover method to repair casing leak [C]//SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition. Mumbai, India, Apr 9, 2019.
- [10] 崔宏生,吴有智,孟军虎. 活性稀释剂对环氧树脂固化物力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2015, 43(6): 57-60.
- [11] 刘江波,白小佩,王效明,等. 注水井带压作业环氧树脂堵剂研究[J]. 油田化学, 2014, 31(3): 353-356.
- [12] 王海成. 带压完井作业过程中的井筒封堵技术研究与应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(18): 169-170.
- [13] 谭家顶,程珏,郭晶,等. 几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1723-1729.
- [14] 梁玮,张林. 反应型环氧树脂固化剂的研究现状与发展趋势[J]. 化学与黏合, 2013, 35(1): 71-74.
- [15] ALKHAMIS M, IMQAM A, MILAD M. Evaluation of an ultra-high performance epoxy resin sealant for wellbore integrity applications [C]//SPE Symposium: Decommissioning and Abandonment. Kuala Lumpur, Malaysia, Dec 3, 2019.
- [16] 王荣秋. 固化树脂收缩率测定的几种方式[J]. 纤维复合材料, 1994(2): 40-45.

Preparation and Performance Evaluation of Epoxy Resin Plug for the Control of Wellbore Loss

ZHAO Qingchen¹, GE Jijiang¹, GUO Hongbin¹, WU Qianhui¹, MAO Yuan²

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 2. Hekou Oil Production Factory, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257200, P R of China)

Abstract: As the oilfield produces in the middle and late stages, the casing pipe is damaged by factors such as formation water corrosion, production perforation, workover operations and cementing quality, which seriously affects the normal production of oil and gas wells. In view of the problems of the commonly used squeezing cement plugging technology for shallow sleeve leakage, which contained solid phase, poor injection capacity and low plugging strength, the bisphenol A epoxy resin DGEBA was prepared

by using epoxy resin, diluent and curing agent as raw materials. The performance evaluation results showed that the DGEBA prepared by using *n*-butyl glycidyl ether (BGE) as diluent at 55 °C improved the penetration. The curing agent compounded by aromatic amine and polyamide could adjust the curing time of DGEBA within 3—6 hours. The compressive strength of the cured body was greater than 40 MPa, and it could still maintain 90% strength after aging for 360 days. The plugging pressure could be blocked more than 30 MPa, which met the leakage plugging requirements for shallow casing pipe in Shengli oilfield. By adding micro silicon powder, the shrinkage of the cured epoxy resin could be reduced, and the performance of the epoxy resin system could be improved.

Keywords: epoxy resin; wellbore loss; curing time; compressive strength; shrinkage; blocking ability

(上接第 195 页。continued from p.195)

Analysis of Factors Affecting Stability of Low Oil-water Ratio Emulsion

FU Shunlong¹, HOU Shanshan², WU Yu², YOU Fuchang², HE Miao³

(1. Oilfield Chemical Division, Shanghai Operations Company, China Oilfield Services Co., Ltd, Shanghai 200335, P R of China; 2. Jingzhou Jiahua Technology Co., Ltd, Jingzhou, Hubei, 434000, P R of China; 3. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China)

Abstract: In order to obtain oil-based drilling fluids with stable performance at low oil to water ratios, the stability of water-in-oil emulsions is critical. The effects of emulsifier addition, organic soil addition and temperature on the stability of water-in-oil emulsion with oil-water ratio of 60/40 were analyzed by electrical stability test, static stability test and micro-morphometry. The results showed that when the addition of the emulsifier was 4%, the emulsion droplets were fine and dispersed evenly, the demulsification voltage was the highest and the emulsion stability was the best. At the temperature of 100 °C and 120 °C, the emulsion droplet size changed little, and the demulsification voltage was close, indicating that there was little difference on stability. However, when the temperature increased up to 150 °C, the emulsion droplets augmented significantly, the demulsification voltage dropped sharply, stability significantly deteriorated. When adding 2% organic soil, the emulsion droplets under 400 times objective lens were invisible to the naked eye, the demulsification voltage exceeded 400 V, and the oil separation rate was only 0.1% after standing for 25 hours, as a result, the stability was remarkably improved. Analyzing the mechanism of key materials and optimizing the amount of appropriate treatment agent were important to ensuring the stability of emulsions with low oil-to-water ratio, which had practical guiding significance for on-site oil-based drilling fluid performance maintenance.

Keywords: low oil-water ratio; emulsion stability; emulsifier; organic soil; temperature; microscopic morphology