新型环氧-酚醛树脂体系的固砂原理与技术

顾轶卓 张佐光 李 敏 张大兴

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 为了在低成本下解决低温油井中的化学防砂问题,采用共混的方法制备了一种以环氧树脂和酚醛树脂为主要原料,且无需其他固化剂的新型树脂固砂剂,并在固砂剂的研究基础上初步研制了树脂涂覆砂. 通过红外光谱分析,研究了树脂固化的机理. 实验结果表明,固砂剂可在 50 ℃的水浴中将砂石固结,固结砂样具有较高的抗压强度和渗透率,而且随着树脂用量的增加,固结砂样的抗压强度可以进一步得到提高. 涂覆砂可以在酚醛树脂作为外固化剂的情况下固结,其性能满足使用要求. 酚醛树脂中的酚羟基和羟甲基与环氧树脂中的环氧基的反应是固化反应的主要机理.

关 键 词: 油井; 环氧树脂; 砂石; 固砂; 酚醛树脂

中图分类号: TE 358.1

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2005)12-1303-05

Principle and technique of sand consolidation with novel epoxy-phenolic resins system

Gu Yizhuo Zhang Zuoguang Li Min Zhang Daxing

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: To solve the problem of chemical sand control in low-temperature oil wells cost-effectively, a novel sand consolidation agent was prepared with epoxy resin and phenolic resin as the primary raw material and without any other curing agents by means of the blending method. On the basis of the sand consolidation agent, a kind of resin-coated sand was developed initially. By analysis of Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), the cure mechanism of resins was investigated. The results show that the sand consolidation agent can consolidate sandstone in water at 50℃ and consolidated specimens have high compression strength and permeability. As the quantity of resins is increased, the compression strength of consolidated specimens can be further increased. The resin-coated sand can consolidate with the phenolic resin as an external curing agent and the properties of consolidated specimens can satisfy use requirements. The reaction of phenolic hydroxyl and hydroxyl methyl in phenolic resin with epoxy in epoxy resin is the major mechanism of the curing reaction.

Key words: oil wells; epoxy resins; sandstone; sand consolidation; phenolic resins

油田在开采过程中,由于施工作业对油井的砂岩造成破坏或者井中的砂岩本身胶结疏松,使得油井大量出砂从而造成卡泵、砂埋油层等严重后果,导致石油产量降低甚至停产. 因此开发出有效的防砂方法一直是采油工业最关心的问题之一. 目前,防砂的方法主要有机械法和化学法,其中化学防砂是利用化学药剂的化学反应把地层中的砂砾或充填到地层的砂石胶结起来,稳定地层结构或形成具有一定强度和渗透率的人工井壁,从而达到防止地层出砂的目的[1]. 在化学防砂中

收稿日期: 2004-09-09

作者简介: 顾轶卓(1979-),男,北京人,博士生, benniegu@mse.buaa.edu.cn.

有一大类为树脂防砂,即以树脂为防砂剂的主要原料,常用的树脂有酚醛树脂、脲醛树脂、呋喃树脂和这些树脂的改性物[2]. 树脂防砂按工艺可分为2种方法:①树脂固砂剂,将易流动的液态树脂连同固化剂和其他助剂一起注入到出砂地层,使之均匀地吸附于砂石之上,通过固化反应将砂石固结,其优点是不需要使用携砂液,施工简单,缺点是对地层有一定的伤害性,施工环境差;②树脂涂覆砂,在砂石表面均匀地涂覆一层含固化剂的树脂(固化剂也可以在施工时注入,称为外固化剂),经干燥、粉碎后分散成颗粒状成品,施工时被携砂液携带至亏空地带,在地层温度和水力压实的作用下树脂软化并粘连固结,其优点是对地层伤害性小,施工安全,缺点是需要使用大量携砂液,对井壁冲刷严重,费用高.

近些年来,国内外对树脂固砂剂[3~5]和树脂涂覆砂[6~9]进行了大量的研究,研制出了许多性能优良的防砂剂配方,并且部分成果已经应用,取得了良好的防砂效果. 但是,这些配方主要是用于地层温度在50℃以上的油井,而对于一些深度较浅、地层温度较低(50℃以下)的油井,则不一定满足使用要求. 对于树脂涂覆砂,在50℃时的固结强度低,一般抗压强度小于5 MPa,除非使用特殊的树脂或固化剂,而这势必要增加成本,缩小使用范围;对于树脂固砂剂,在低温固化时大部分可以满足使用要求,但是它们大多都要使用改性树脂、特殊方法合成的树脂或特殊的添加剂,这也加大了应用的难度和成本. 为了解决低温高含水油井的防砂问题,本文制备了一种双树脂体系的新型树脂固砂剂和涂覆砂,研究了影响固结砂样强度和渗透性的因素,并利用红外光谱分析了树脂固化的机理.

1 实验部分

1.1 实验材料

石英砂:粒径0.3~0.6 mm,承德天源公司生产;E-51环氧树脂:环氧值0.51,无锡树脂厂生产;酚醛树脂:F01-36树脂体系,醇溶性,天津灯塔油漆厂生产;三乙烯四胺:分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产;硅烷偶联剂KH550:辽宁省盖州化工厂生产.

1.2 试样的制备

固砂剂的制样过程是:先将石英砂水洗后干燥,再与偶联剂混合,然后加入树脂、固化剂和一定量的溶剂并搅拌均匀,待溶剂挥发掉以后,将其填入下端用铜网包好的玻璃管(直径25 mm,长10 cm)中压实,然后放入50℃的恒温水浴中固化2~4 d,待固化后去除玻璃管,将其切成长为2~4 cm的试样,试样表面不允许有缺损和裂纹.

涂覆砂的制样过程是:将偶联剂、环氧树脂和溶剂与水洗过的石英砂混合,之后放入干燥箱中于50℃干燥直至不发粘,然后将其粉碎并用20目的筛子进行筛选,最后将涂覆砂装入玻璃管,注入一定量的酚醛树脂,置于50℃恒温水浴中固化2 d. 其他过程同前.

1.3 性能测试

抗压强度测试:在深圳瑞格尔公司生产的材料实验机上进行,最大加载量程为5 000 N,采用电脑控制的压缩实验程序,压缩速度设为5 mm/min.

渗透率测试:使用氮气测定试样的气体渗透率,围压控制在1.0~1.5 MPa之间. 由于气体渗透率会随压差的变化而改变,因此通过数据处理将气体渗透率换算成等价液体渗透率,从而使数据之间具有可比性[10].

1.4 红外光谱测试

采用Thermo Nicolet公司生产的Nexus470型傅里叶红外光谱仪对环氧树脂、酚醛树脂和固化物3种样品进行了分析. 在测试前,2种树脂均在真空干燥箱中进行了抽真空干燥处理,以除去树脂中的水分和溶剂. 固化物是由以上2种树脂按质量比1∶1进行混合后,在50℃的气氛中固化2 d所得的产物. 制样时,环氧树脂采用涂膜法,酚醛树脂和固化物采用溴化钾压片法.

2 结果与讨论

2.1 固砂剂性能影响因素

固砂剂由石英砂、偶联剂、环氧树脂、酚醛树脂和三乙烯四胺所组成. 固定石英砂和偶联剂的用量(偶联剂为石英砂的0.5%(质量分数)),改变其余三者用量,研究它们对试样性能的影响.

2.1.1 树脂总量的影响

树脂是固砂剂中最为关键的材料,它的用量不但决定着固砂剂各方面的性能,而且还在很大程度上左右着成本的高低. 因此,实验研究了树脂总量对试样性能的影响规律,采用固定2种树脂之间的比例和三乙烯四胺的用量,改变树脂总量与石英砂用量比的方法,其中2种树脂的质量比为1∶1,三乙烯四胺为环氧树脂的14%(质量分数),树脂总量为石英砂的8%~20%(质量分数),固化时间为4 d. 结果表明,随着树脂用量的减小,试样的抗压强度明显降低,而渗透率有增大

的趋势,且都大于 1 μm^2(见表 1),远大于地层渗透率(约为 10^{-3} ~ 10^{-2} μm^2),即满足了渗透性的要求. 树脂用量减少会使得树脂对石英砂的包覆量变小,砂砾之间的固结点减少或变小而孔隙率增大,从而导致试样的强度下降而渗透率增大.

表 1　树脂用量对试样性能的影响

树脂质量分数/%	抗压强度/MPa	等效液体渗透率/μm^2
20	9.7	6.8
16	5.4	5.7
14	3.7	6.9
10	3.1	41.1
8	0.27	

2.1.2　脂肪胺类固化剂用量的影响

三乙烯四胺具有一定的毒性,从环境和成本上考虑,应尽量减少其用量. 因此实验研究了固定环氧树脂和酚醛树脂的用量(均为石英砂的 8%(质量分数)),固化剂三乙烯四胺用量对试样抗压强度的影响,其中三乙烯四胺为环氧树脂的 0 ~14%(质量分数),固化时间为 2 d. 由图 1 可知,试样的抗压强度随三乙烯四胺用量的变化规律并不是单调上升的,三乙烯四胺质量分数为 0 和较高时,试样均有很高的抗压强度. 由此可见,三乙烯四胺不是体系中唯一的固化剂,其固化作用可能受到水的影响而变得不稳定.

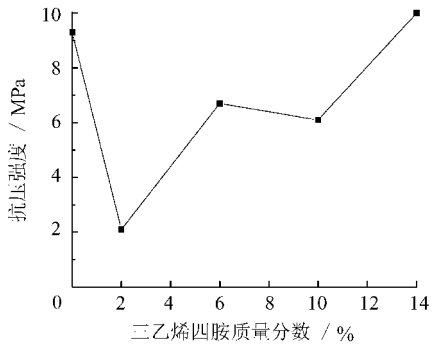

图 1　三乙烯四胺用量对抗压强度的影响

2.1.3　酚醛树脂用量的影响

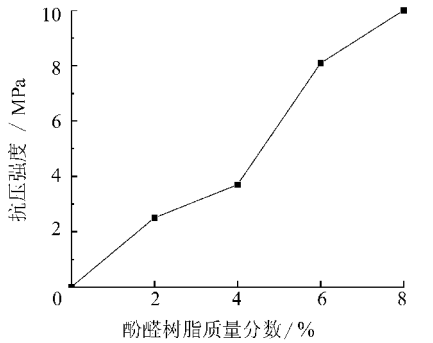

图 2　酚醛树脂用量对抗压强度的影响

由于在不含三乙烯四胺的情况下,试样依然可以固结,而且有很高的抗压强度,因此酚醛树脂很可能起到了固结砂样的作用. 实验研究了酚醛树脂的用量对固砂剂固砂效果的影响规律,采用固定环氧树脂、三乙烯四胺和石英砂的用量,改变酚醛树脂与石英砂用量比的方法,其中环氧树脂为石英砂的 8%(质量分数),三乙烯四胺为环氧树脂的 14%(质量分数),酚醛树脂为石英砂的 0 ~8%(质量分数),固化时间为 2 d. 实验结果如图 2 所示,可以看出当酚醛用量减少时,试样的抗压强度明显减小. 由此可知,酚醛树脂参与了固化反应,对砂样的固结程度具有重要的影响.

由以上的实验结果可知,以偶联剂、环氧树脂和酚醛树脂为原料,按适当比例可以制得性能良好的固砂剂. 同时使用环氧树脂和酚醛树脂作为固砂剂或涂覆砂的体系在国内外尚未见报道,而研究结果表明,此固砂剂可以在低温和高含水条件下固结砂石,固结试样的抗压强度高且渗透率大,具有原料价廉易得、不需要特殊的助剂、原料毒性低、环境污染性小等优点.

2.2　固化机理分析

由上述实验结果表明,三乙烯四胺不是体系中唯一的固化剂,而 2 种纯树脂各自在无固化剂的情况下不会于 50℃ 自身固化. 实验证明,酚醛树脂与环氧树脂混合后,可以在 40 ~50℃ 的水中固化. 环氧树脂中含有环氧基和仲羟基,酚醛树脂含有酚羟基和羟甲基,它们的结构如图 3 所示,这些官能团之间可能会发生反应,从而使树脂固化.

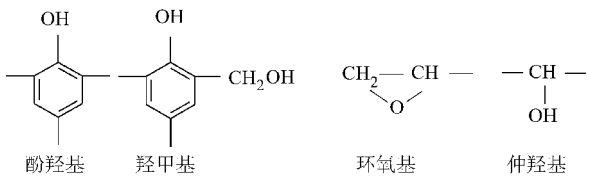

图 3　各种官能团的示意图

为了确定环氧树脂与酚醛树脂在无固化剂条件下的固化反应机理,分别对纯环氧树脂、酚醛树脂及二者的共固化物进行了红外光谱测试,结果如图 4 ~ 图 6 所示. 从纯环氧树脂的红外谱图可以看到,在 915 cm^{-1} 处有一个很强的尖峰,是环氧基的伸缩振动峰;在 3 507 cm^{-1} 处有一个小峰,在 1 600 cm^{-1} 处有一尖峰,这 2 个峰是水的特征吸收峰,可能是环氧树脂中含有的微量水份所致,因此可以认为纯 E-51 环氧树脂中不含羟基或含量很小. 纯酚醛树脂的红外谱图在 3 332 cm^{-1} 处出现

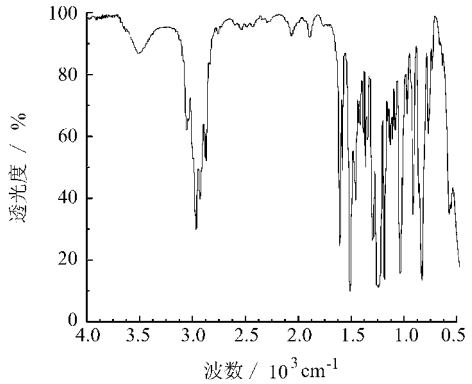

图4 E-51环氧树脂的红外谱图

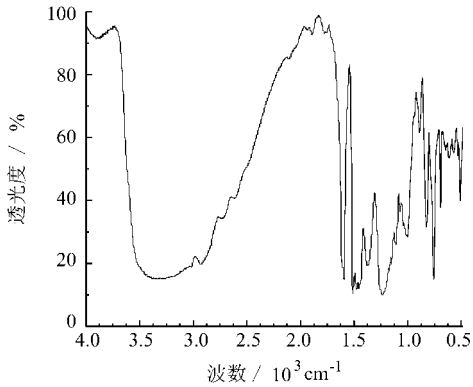

图5 酚醛树脂的红外谱图

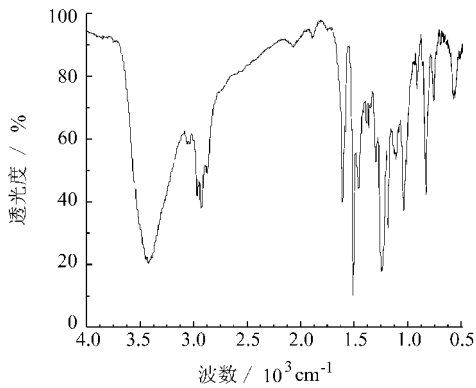

图6 环氧树脂与酚醛树脂共固化物的红外谱图

了一个宽而强的O—H伸缩振动吸收峰,表明酚醛树脂中含有大量的酚羟基和羟甲基.共固化物的红外谱图在3 420 cm^{-1}处有一个很强的峰,但其宽度明显小于纯酚醛树脂中的羟基缔合峰,这可能是酚醛树脂中未反应羟基的缔合峰;在913 cm^{-1}左右处有一个强度很小的峰,说明环氧基没有完全反应,这可能与反应温度低和水的存在有关.因此,由红外光谱的分析结果可知,酚醛树脂确实是起到了固化环氧树脂的作用,而且固化机理主要是酚羟基和羟甲基与环氧基的反应.在一定条件下酚醛树脂中的酚羟基和羟甲基可以和环氧树脂中的环氧基反应,形成高度交联的结构,这与红外光谱的分析结果相吻合.虽然在通常的情况下,这2种树脂要在有叔胺催化剂和较高的温度下固化,比本实验中的反应条件要苛刻得多,但前者固化物的性能也要远高于后者固化物的性能,而后者固化物的性能已可以满足油井固砂的要求.当酚醛树脂用量增加时,酚羟基和羟甲基数量增多,使得在同样的反应条件下,环氧树脂的交联密度增加,抗压强度增大,这就解释了酚醛树脂用量对试样强度的影响规律.由于酚醛树脂具有这种对环氧树脂的固化能力,使得在没有三乙烯四胺参与的情况下,固砂剂依然可以将砂石固结得很好.

三乙烯四胺是一种环氧树脂的室温固化剂,它的活性比酚醛树脂高得多.无水的情况下它可以在室温下将环氧树脂/酚醛树脂体系固化,而在有水的情况下,则体系不能在室温下固化.这说明并不是酚醛树脂阻止了三乙烯四胺与环氧树脂的固化反应,而是水通过某种途径阻止了三乙烯四胺与环氧树脂之间的固化反应.辅助实验表明,水主要是通过物理隔绝作用使三乙烯四胺失去了固化环氧树脂的能力,即水将三乙烯四胺包裹起来或将其冲散,使其不能与环氧树脂充分接触,从而失去了固化反应发生的前提条件.酚醛树脂的分子量大、粘度高、难溶于水,易附着于环氧树脂之上而不易被水分散或包裹,物理隔绝作用对它的影响很小,因此它可以在水中发挥其固化作用,同时三乙烯四胺也可以通过酚醛树脂附着在环氧树脂上,从而起到一定的固化作用,但这种固化作用还是会因为水的作用而削弱.酚醛可以与丙酮和水配制成乳液,该乳液在50℃下不能固化环氧,这可能是因为酚醛树脂与水均匀地混合后使酚醛树脂表面包裹了一层水膜,致使其无法与环氧树脂相接触,因而固化反应不能发生.这进一步说明,要想在水中固化环氧树脂,固化剂必须能够不受水的影响而与环氧树脂充分接触.

2.3 新型树脂涂覆砂的初步研究

固砂剂施工环境较涂覆砂差,会对施工人员的身体健康造成危害;若固砂剂用量过多或者由于地层结构和施工的原因,使固砂剂在一些无砂石填充的孔洞内富集并固化,会降低地层的渗透率或堵塞抽油通道,所以有一定的危险性.鉴于以上这些固砂剂的通病,希望研制一种能在50℃水浴中具有很高固结强度的涂覆砂,避免施工的危险性.因此对固砂剂配方和制备方法进行了改进,初步研究了制备新型树脂涂覆砂的可行性及其性

能.

要想成功制备树脂涂覆砂,首先要解决涂覆砂干燥的问题. E-51 环氧树脂在常温下呈粘稠的液态,若在不加固化剂的情况下直接将其包覆在石英砂上,所得产物很难干燥,不能成为真正意义上的涂覆砂;若将酚醛树脂与 E-51 环氧树脂一同包覆在石英砂上,所得产物虽然可以很容易变干,但是由于干燥时容易发生固化反应,使粉碎后的涂覆砂失去了固结的能力,这便失去了应用的价值. 经过实验研究发现,在不加酚醛树脂的情况下,加大偶联剂的用量可以使包裹了环氧树脂的石英砂在 50℃气氛中干燥. 本研究所用的偶联剂为 KH550,即 γ-氨丙基三乙氧基硅烷,一方面三乙氧基易水解生成羟基,能与石英砂上的羟基共同缩合脱水形成新的硅氧键,另一方面氨基可以与环氧树脂中的环氧基发生反应,从而将树脂与砂粒偶联起来. 因此当偶联剂用量较多时,氨基使环氧树脂发生了轻微的交联反应,从而使其在常温下呈固态,而这种固化程度又不会影响到涂覆砂再次固结的能力.

采用固砂剂的配方,同时加大偶联剂的用量,为石英砂的 2%(质量分数). 性能测试表明,试样的抗压强度在 5 MPa 左右,等价液体的渗透率在 1.2 μm^2 左右,完全满足使用要求. 由于在没有环氧树脂的地方酚醛树脂不可能单独固化,多余的酚醛树脂不会对地层造成伤害,因此可以将酚醛树脂看作是外固化剂. 由此可见,这种涂覆砂具有一定的应用价值,有望解决低温、高含水油井的防砂问题. 但是,由于酚醛树脂是以外固化剂的形式注入涂覆砂之中,而其本身又不溶于水,分相会造成固化不均匀,从而降低了固结体的抗压强度.

3　结　论

1) 新型树脂固砂剂随树脂总量和酚醛树脂用量的增加,其固结试样的抗压强度增大,渗透率减小,试样的抗压强度随三乙烯四胺用量的增加而呈现不规律的变化.

2) 新型树脂固砂剂和涂覆砂固结后的抗压强度和渗透率均满足了使用要求,为低温高含水油井的化学防砂问题提供了一种新的解决思路.

3) 酚醛树脂可以在 50℃的水中固化环氧树脂,酚羟基和羟甲基与环氧基的反应是固化反应的主要机理. 三乙烯四胺不能在水中固化环氧树脂,可能是因为水的物理隔绝作用.

参考文献 (**References**)

[1] 曾庆坤, 金千欢, 陈文秋. 提高化学防砂效果关键技术探讨[J]. 断块油气田, 1997, 4(2):64 ~ 66
Zeng Qingkun, Jin Qianhuan, Chen Wenqiu. The study of the key technology to improve the chemical sand control effect[J]. Fault- Block Oil and Gas Field, 1997, 4(2):64 ~ 66(in Chinese)

[2] 胡玉国, 邓大智, 宿　辉, 等. 我国化学防砂工艺技术现状和发展趋势[J]. 精细与专用化学品, 2002,10(23):14 ~ 16
Hu Yuguo, Deng Dazhi, Su Hui, *et al*. Processing technology and developing trend of chemical sand control in China[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2002,10(23):14 ~ 16(in Chinese)

[3] Anon. Resin performance vs internal gravel packing with acid prepacking[J]. Journal of Petroleum Technology, 2000, 52(3):48 ~ 53

[4] 吴建平, 衣春霞, 朱彩虹, 等. 高含水期新型化学固砂剂试验研究[J]. 断块油气田, 2002, 9(6):67 ~ 69
Wu Jianping, Yi Chunxia, Zhu Caihong, *et al*. Experimental study on novel sand consolidation chemical in high water-bearing period[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2002, 9(6):67 ~ 69(in Chinese)

[5] 徐艳伟. 脲醛树脂固砂工艺技术在文留油田的应用[J]. 油田化学, 2001,18(3):196 ~ 198
Xu Yanwei. Urea-formaldehyde aqueous gelling fluid for sand consolidation and its uses at Wenliu oil fields[J]. Oilfield Chemistry, 2001, 18(3):196 ~ 198(in Chinese)

[6] Hailey T, Cox M, Johnson K. Screenless single trip multizone sand control tool system saves rig time[A]. Proceedings-SPE International Symposium on Formation Damage Control[C]. Lafayette: SPE, 2000. 573 ~ 583

[7] Zhou Fujian, Yang Xianyou, Xiong Chunming, *et al*. Application and study of fine-silty sand control technique for unconsolidation quaternary sand gas reservoir, Sebei Qinghai[A]. Proceedings-SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control[C]. Lafayette: SPE, 2004. 47 ~ 52

[8] 宋显民, 孙成林, 张立民, 等. 酚醛树脂防砂与改性树脂固砂[J]. 石油钻采工艺, 2002, 24(6):57 ~ 60
Song Xianmin, Sun Chenglin, Zhang Limin, *et al*. Sand control uses phenolic resin and sand consolidation uses modified resin[J]. Oil Drilling and Production Technology, 2002, 24(6):57 ~ 60(in Chinese)

[9] 陈应淋, 严锦根, 黄　煦, 等. 低温油层涂覆砂防砂工艺研究与应用[J]. 江汉石油学院学报, 2001,23(3):42 ~ 43
Chen Yinglin, Yan jingen, Huang Xu, *et al*. Application of sand control process with coated sand in low temperature reservoir[J]. Journal of Jianghan Petroleum Institute, 2001, 23(3):42 ~ 43(in Chinese)

[10] 万仁溥主编. 采油工程手册[M]. 北京:石油工业出版社, 2000. 128 ~ 129
Wan Renpu. Oil extraction engineering handbook[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000. 128 ~ 129(in Chinese)