

油田化学品与油品添加剂

环氧渣油套漏治理剂的研制与应用

邓俊辉^{1,2}, 陈文征³, 郑伟⁴, 胡煜^{1,2}, 刘靓^{1,2}, 陈立峰^{1,2*}

[1. 油气钻采工程湖北省重点实验室(长江大学), 湖北 武汉 430100; 2. 长江大学石油工程学院, 油气钻完井技术国家工程研究中心, 湖北 武汉 430100; 3. 中国石油技术开发有限公司, 北京 100028; 4. 中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028]

摘要: 以环氧植物渣油和甲基六氢苯酐为原料, 制备了套漏治理剂(CLTA)。通过 FTIR、SEM 和金相显微镜对 CLTA 进行了表征, 测试了 CLTA 的稳定性、流变性和力学性能, 探讨了 CLTA 渗透性、封堵性及其固化机理和降解机理。结果表明, CLTA 注入性能较好, 固化时间可控, 其适用温度上限为 258 °C, 可用于 <258 °C 油藏环境的封堵。在温度为 100 °C、矿化度为 8×10^4 mg/L 的模拟地层环境中, 老化 90 d 后, CLTA 的抗压强度为 41.93 MPa, 质量保留率为 93.1%, 表明制备的 CLTA 具有优异的长期稳定性, 可满足储层的长效堵水需求。CLTA 固化物的抗压强度和弹性模量分别为 44.77 MPa 和 1.62 GPa, 约为 G 级水泥的 1.77 倍和 12.5%, 其破坏形变达到 7.63%, 而 G 级水泥仅为 0.53%, 表明 CLTA 在强度和弹塑性方面优于 G 级水泥。此外, CLTA 的胶结强度为 5.09 MPa。并且 CLTA 在 80~140 °C 环境中, 能在 270 h 内被降解剂完全降解。

关键词: 植物渣油; 废弃物资源化利用; 降解性; 高强度; 套漏治理剂; 油田化学品

中图分类号: TE39; TE3588 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 01-0206-09

Development and application of epoxy plant residual oil as casting leakage treatment agent

DENG Junhui^{1,2}, CHEN Wenzheng³, ZHENG Wei⁴, HU Yu^{1,2}, LIU Liang^{1,2}, CHEN Lifeng^{1,2*}

[1. Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering (Yangtze University), Wuhan 430100, Hubei, China; 2. National Engineering Research Center for Oil & Gas Drilling and Completion Technology, School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 3. China Petroleum Technology and Development Corporation, Beijing 100028, China; 4. CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China]

Abstract: Casting leakage treatment agent (CLTA) was prepared from epoxy plant residual oil and methylhexahydrophthalic anhydride and characterized by FTIR, SEM and metalloscope. The thermal stability, rheological and mechanical properties of CLTA were further analyzed, followed by exploration on its permeability, plugging ability, solidification mechanism and degradation mechanism. The results showed that CLTA displayed good injection performance and controllable curing time. The CLTA showed an applicable temperature up to 258 °C, indicating that CLTA could be used for plugging in reservoirs <258 °C. In a simulated environment with a temperature of 100 °C and a salinity of 8×10^4 mg/L, the CLTA exhibited a compressive strength of 41.93 MPa and a quality retention rate of 93.1% after 90 d of aging, which demonstrated that the CLTA obtained had excellent long-term stability and could meet the demand of long-term reservoir water plugging. Meanwhile, the compressive strength and elastic modulus of CLTA solidified product were 44.77 MPa and 1.62 GPa, respectively, about 1.77 times and 12.5% of those of G-grade cement. The failure deformation of CLTA was 7.63%, while that of G-grade cement was only 0.53%, proving that CLTA was superior to G-grade cement in strength and elastic-plasticity. In addition, CLTA showed a bonding strength of 5.09 MPa, and could be completely degraded by the depressant within 270 h at 80~140 °C.

收稿日期: 2023-02-22; 定用日期: 2023-05-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230126

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074038)

作者简介: 邓俊辉(1998—), 男, 硕士生, E-mail: cjdxdjh@163.com. 联系人: 陈立峰(1987—), 男, 副教授, E-mail: lyj505523522@126.com.

Key words: plant residual oil; recycling of wastes; degradability; high strength; casing leakage treatment agent; oil field chemicals

油田生产到中后期, 套管会受到地层水腐蚀、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^[1-5], 严重影响油气井的正常生产。环氧树脂不含固相、保质长期、固化体积收缩率较小(1%~3%), 是国内各大油田治理套漏的主要用剂^[6-10], 但环氧树脂体系高昂的价格($5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ 元/t)限制了其在现场的进一步推广应用。同时, 国外哈里伯顿、威德福等公司相继研制了 Well Lock、ERS 等高强度树脂套漏治理剂 (CLTA), 但其成本高达 $2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ 元/t^[11], 并存在技术垄断。此外, 上述树脂材料不可降解, 存在误堵井筒、污染储层后无法解除的施工风险。因此, 亟需开发出一种成本低 ($< 2 \times 10^4$ 元/t)、可降解的 CLTA。

植物渣油是一种含有大量酯基和不饱和双键的长链混合物^[12], 具有价格低廉、来源广及可再生性等优点^[13]。国内植物渣油的产量已超过 1×10^7 t/a^[14], 目前主要用于制备饲料、肥料等农畜行业, 存在资源化利用率低、经济附加值小的问题^[15]。植物渣油分子结构中含有的大量双键可经过环氧化改性得到环氧渣油, 环氧渣油与环氧树脂的化学性质相似^[13], 分子结构中的环氧基和羧基具有较高的反应活性, 其已应用于涂料、地胶等工业领域^[16-17]。同时, 环氧渣油分子结构富含酯基^[18-19], 可赋予环氧渣油树脂材料的可降解性。

针对现有 CLTA 存在固化胶结强度低、堵后易脆裂不易降解及价格昂贵等问题, 本文拟利用环氧植物渣油与固化剂在高温条件下反应来制备 CLTA, 对 CLTA 的固化机理、长期稳定性能、封堵性能和降解机理等进行评价, 以期获得可降解、高强度的 CLTA, 为解决套漏治理、暂堵压裂、堵水封口问题提出一种新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

植物渣油, 主要成分为水、中性油和磷脂 (平均摩尔质量为 5.6 g/mol), 山东盈达科技有限公司; 环氧植物渣油, 主要成分为带环氧基团的油性分子链 [环氧值为 5.1%~6.8%, 黏度为 300~330 mPa·s (25 °C), 密度为 0.99 g/cm³], 自制^[18]; 甲基六氢苯酚, 工业级, 常州润祥电子科技有限公司; 2-乙基-4-甲基咪唑 (EMI), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 油溶降黏剂 L1 (重质芳烃), 工业级, 东营市孚科斯石油技术有限公司。

Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR),

美国尼高力仪器公司; SU 8000 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本高新技术公司; RX50M 金相显微镜, 宇波舜宇仪器有限公司; STA 449F3 同步热分析仪, 德国 Netzsch 公司; DSR 平行板动态剪切流变仪, 上海申锐测试设备制造有限公司; DV2T 数显黏度计, 美国 Brookfield 公司; WDW-50 万能力学压力试验机, 济南威斯特机械设备有限公司; QY-12 型高温高压岩石驱替装置, 江苏联友科研仪器有限公司。

1.2 CLTA 的制备

将 30~40 g 甲基六氢苯酚、40~50 g 环氧植物渣油和 0.01~0.50 g EMI (三者之和为 100 g), 置于反应瓶中搅拌 15 min, 搅拌速率为 450 r/min, 在 80~120 °C 的油浴中恒温反应 4~72 h, 得到 CLTA, 引发剂质量分数为 0.005%~0.5%。

1.3 表征方法和性能评价

1.3.1 表征方法

采用傅里叶变换红外光谱仪表征植物渣油、环氧植物渣油、CLTA 和 CLTA 降解产物。采用 SEM 和金相显微镜观察 CLTA 降解前后的微观形貌。

1.3.2 热稳定性测试

采用同步热分析仪测试 CLTA 的热稳定性, 测试条件: 温度范围为 50~600 °C, 温度上升速率为 10 °C/min, 氮气流速为 50 mL/min; 在模拟地层温度和矿化度的环境中, 通过考察 CLTA 的质量保留率随老化时间的变化, 对 CLTA 的长期稳定性能进行评价, 地层矿化度为 8×10^4 mg/L, 地层温度为 100 °C。其中质量保留率按式 (1) 进行计算:

$$MR / \% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: MR 为质量保留率, %; m_1 、 m_0 分别为 CLTA 剩余质量和初始质量, g。

1.3.3 流变性能测试

采用平行板动态剪切流变仪对不同温度的 CLTA 反应液的流变行为进行表征。采用数显黏度计测定 CLTA 的固化时间, 取 40 mL CLTA 倒入 50 mL 标准样品瓶中, 在 100 °C、50 r/min 下测试, 得到黏度-时间曲线。

1.3.4 力学性能测试

抗压强度和弹性模量采用 $\phi 25$ mm \times 50 mm 模具制成试样, 养护温度为 80~120 °C, 当 CLTA 固化后, 分别参照 GB/T 50266—2013 和 ASTM E111—2004 测定固化产物的抗压强度和弹性模量。胶结强度采用推离实验法 (图 1) 测得, 岩石基质模型内径为 25 mm、外径为 50 mm、高为 25 mm, 万能力

学压力实验机的测试速率为 0.5 mm/min, 通过电脑记录数据, 得到载荷峰值, 根据式 (2) 计算胶结强度:

$$\tau = \frac{F}{\pi h D} \quad (2)$$

式中: τ 为胶结强度, MPa; F 为脱模滑动压力, N; D 为试件直径, mm; h 为试件长度, mm。

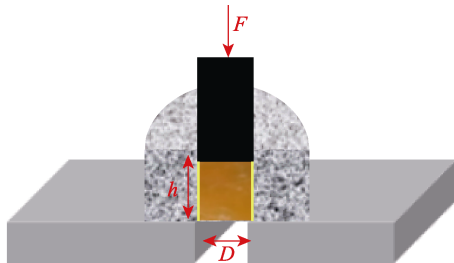


图 1 胶结强度测试原理图
Fig. 1 Test schematic of bonding strength

1.3.5 渗透性、封堵性测试

驱替实验可以一定程度反映 CLTA 的注入性能和封堵性能, 为治理套管漏失提供实验依据。实验步骤如下: ①采用均匀劈开法造缝, 并通过金相显微镜测量劈裂岩芯的断裂宽度, 最终选取通道宽度为 0.76 和 0.36 mm 的人造岩心进行实验; ②将人造岩心置入岩心夹持器, 按照图 2 连接实验装置, 实验温度为 100 °C; ③注入 CLTA, 注入速率为 4 mL/min, 记录驱替压力, 按式 (3) 计算注入系数^[20]; ④焖管 24 h 后, 反向注水, 此时流速为 1 mL/min。

$$I_r = \frac{Q}{P} \quad (3)$$

式中: I_r 为注入系数, mL/(MPa·min); Q 为注入流速, mL/min; P 为注入压力, MPa。

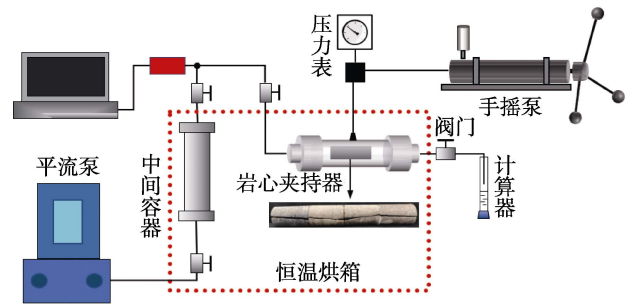


图 2 裂缝岩心驱替装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of displacement experiment device of fracture core

2 结果与讨论

2.1 CLTA 的合成机理

CLTA 是由生物基环氧植物渣油、甲基六氢苯酐和引发剂 EMI 制备而成, 在路易斯碱 (叔胺) 的作用下, 甲基六氢苯酐和环氧植物渣油之间的醚化反应被抑制, 环氧基开环与酸酐反应形成酯, 固化机理如图 3 所示。CLTA 在固化过程中无小分子产生, 避免了树脂在热固化过程中的体积收缩问题, 保障了其在套外环空的充填效果^[21-22]。

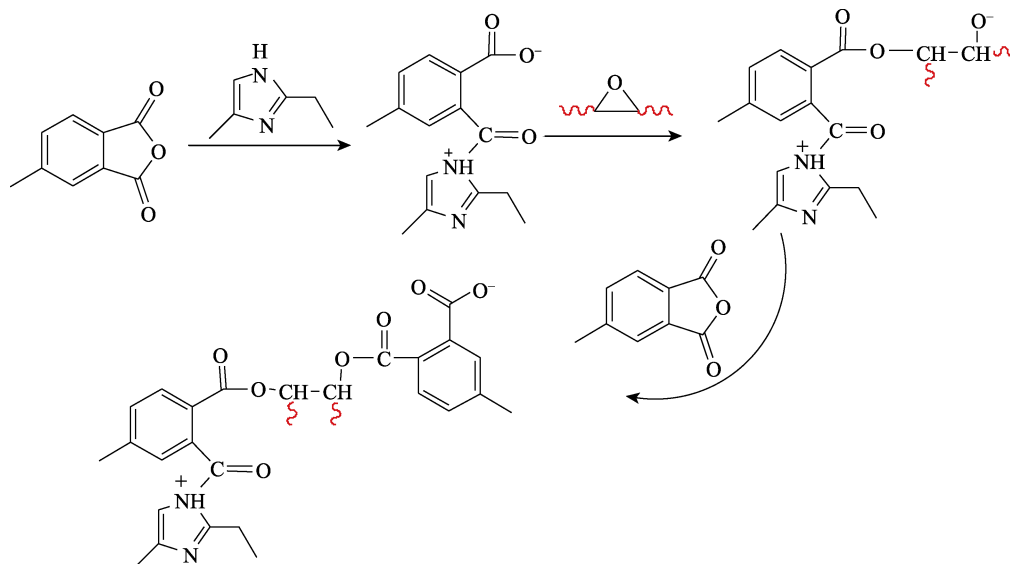


图 3 CLTA 的固化机理
Fig. 3 Curing mechanism of CLTA

为了验证环氧植物渣油的固化交联机理, 对植物渣油、环氧植物渣油和 CLTA 进行了 FTIR 测试, 结果见图 4。由图 4 可见, 植物渣油在 1745 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 键的特征峰, 1629 cm^{-1} 处的吸收

峰为 C=C 键的特征峰^[23]; 环氧植物渣油在 1744 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 键的特征峰, 1241 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动, 822 cm^{-1} 处的吸收峰为环氧基的特征峰^[24], 同时, C=C 键的特征吸收峰

消失, 表明植物渣油改性后形成了环氧植物渣油; CLTA 在 1723 和 3354 cm^{-1} 处的吸收峰为 COO^- 的特征吸收峰, 1596 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环骨架上的 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动, 表明环氧植物渣油和甲基六氢苯酐发生了开环固化反应。

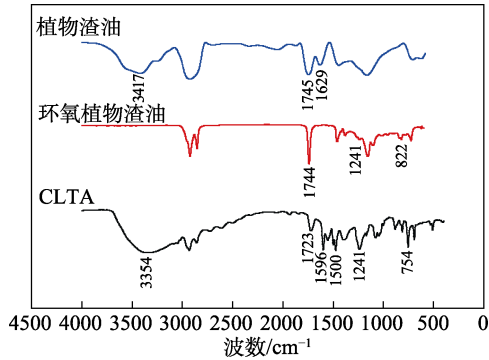
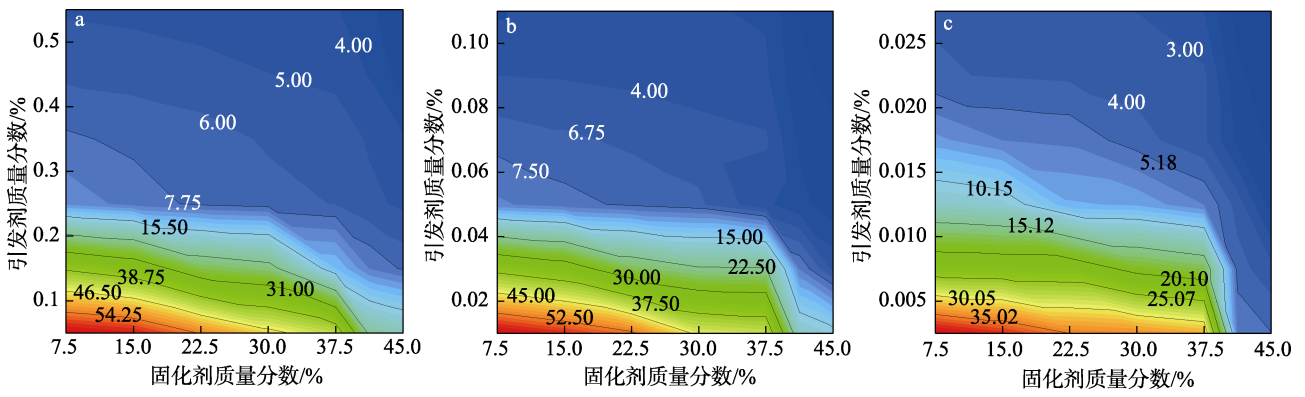


图 4 植物渣油、环氧植物渣油、CLTA 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of vegetable oil residue, epoxy vegetable oil residue and CLTA

2.2 不同温度下固化剂和引发剂对 CLTA 固化性能影响

图 5 为不同温度下固化剂和引发剂用量与成胶时间的关系。由图 5 可知, 固化剂质量分数为 7.5%~45.0% 时, 增加引发剂质量分数或提高温度均能使 CLTA 的固化时间缩短。增加引发剂质量分数和升高温度均能使环氧植物渣油与甲基六氢苯酐的碰撞几率增加, 从而加快反应速率。套漏治理剂的固化时间过短, 会导致“插旗杆”事故, 因此有必要考察固化剂质量分数和温度对固化时间的影响。当温度为 80~120 $^{\circ}\text{C}$, 引发剂质量分数为 0.005%~0.5%, 固化剂质量分数为 7.5%~45.0%, 固化时间为 3.00~54.25 h。

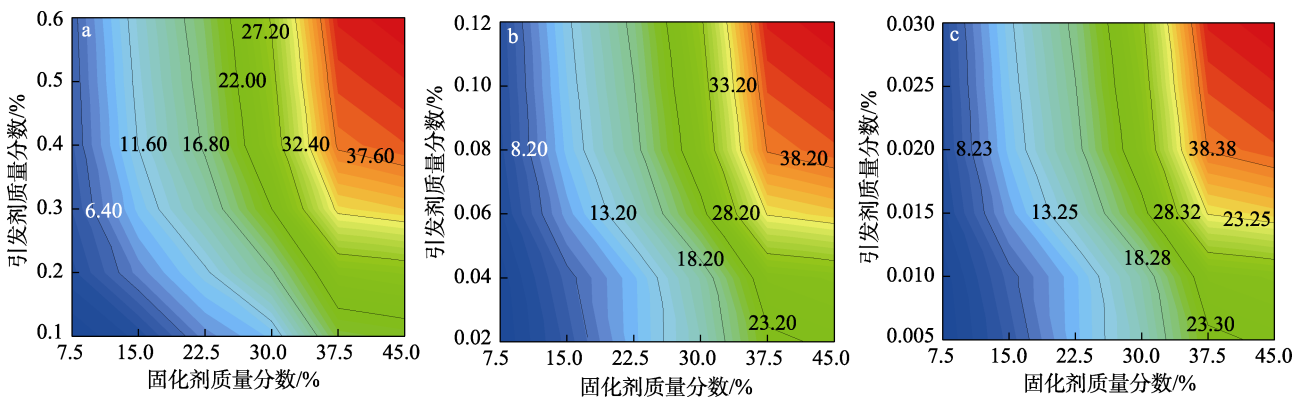
如图 6 所示, 当引发剂质量分数为 0.005%~0.5%, 固化剂质量分数为 7.5%~45.0% 时, CLTA 抗压强度随温度升高略有增加; 同一温度下, 当引发剂质量分数一定时, 抗压强度随固化剂质量分数增加而提高, 当固化剂质量分数 > 35% 时, 抗压强度趋于稳定, 为节约成本, 选择固化剂质量分数为 35.0%。



a—80 $^{\circ}\text{C}$; b—100 $^{\circ}\text{C}$; c—120 $^{\circ}\text{C}$; 图中数字代表成胶时间 (h)

图 5 不同温度下固化剂-引发剂质量分数与成胶时间的关系

Fig. 5 Relationship between curing agent-initiator dosage and gelation time under different temperature conditions



a—80 $^{\circ}\text{C}$; b—100 $^{\circ}\text{C}$; c—120 $^{\circ}\text{C}$; 图中数字代表抗压强度 (MPa)

图 6 不同温度下固化剂-引发剂质量分数与抗压强度的关系

Fig. 6 Relationship between curing agent-initiator mass fraction and compressive strength under different temperature

2.3 CLTA 的封堵适应性分析

在治理套管漏失时, 套漏治理剂无法注入和受

压破裂是导致封堵失效的主要原因^[21-22]。分别考察了 CLTA 的流变性能、稳定性能、力学性能、注入

性能和封堵性能，并将部分性能与 G 级水泥对比。后续 CLTA 配方为 35.0 g 甲基六氢苯酐、64.5~65.0 g 环氧植物渣油、0~0.5 g EMI，养护温度为 80~120 °C，养护时间为 24 h。图 7 为套管漏失治理示意图。

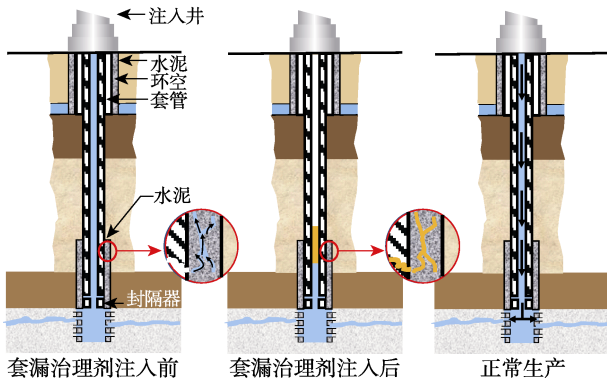


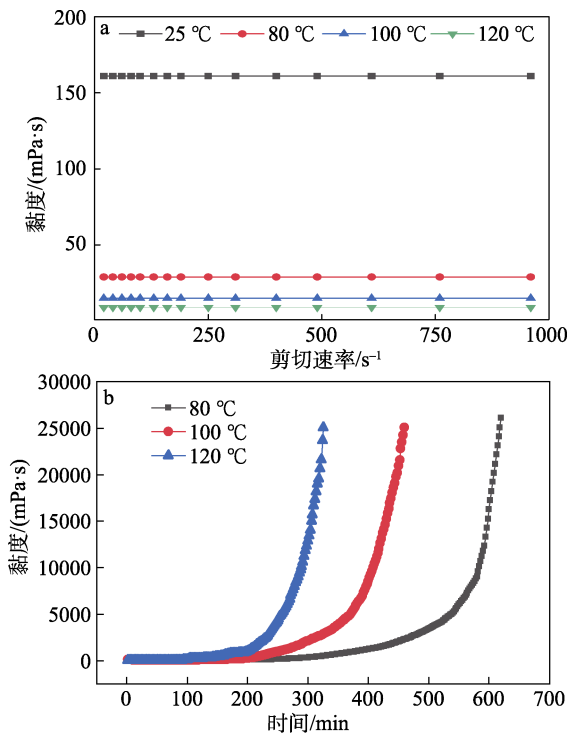
图 7 套管漏失治理示意图

Fig. 7 Schematic diagram of casing leakage control

由图 7 可知，注入 CLTA 后，CLTA 达到目的部位，然后循环洗井，冲出多余的 CLTA，待 CLTA 固化后，正常生产。

2.3.1 CLTA 流变性能评价

对 CLTA 不同温度的黏度进行了测试，结果如图 8a 所示。



a—黏度曲线；b—固化曲线

图 8 CLTA 的流变曲线

Fig. 8 Rheological curves of CLTA

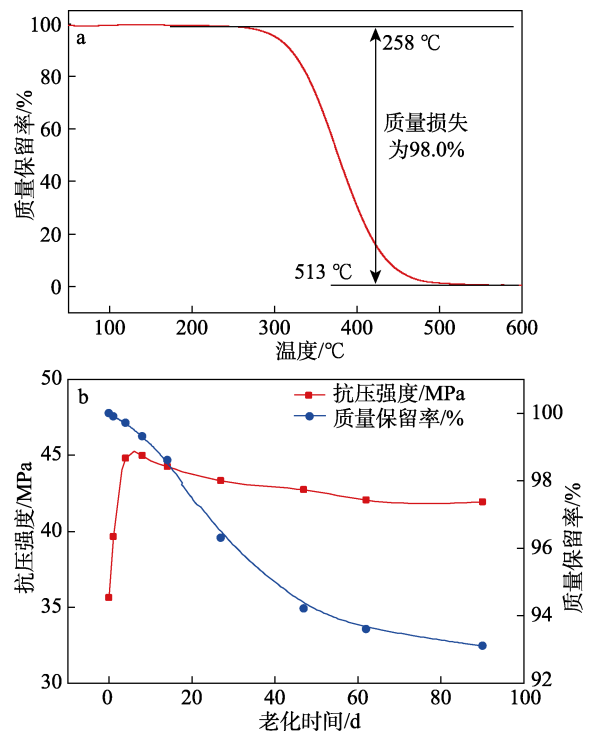
由图 8a 可见，CLTA 在 25、80、100 和 120 °C 下的黏度分别为 161、29、15 和 9 mPa·s，低黏度有

助于 CLTA 进入小孔道。其次 CLTA 表现出低屈服应力的牛顿行为，表明材料可低压泵注。

为保障 CLTA 在未固化时泵入设备，并成功注入地层封堵套漏，测试 CLTA 在不同温度下的固化时间，在 80、100、120 °C 下，甲基六氢苯酐质量分数为 35.00%，环氧植物渣油质量分数分别为 64.50%、64.90%、64.95%，EMI 的质量分数分别为 0.50%、0.10%和 0.05%，结果见图 8b。由图 8b 可知，在 80~120 °C 下，体系黏度在 200 min 内保持稳定，当固化时间>200 min，体系黏度开始增加。结果表明，不同温度下可通过控制 EMI 的质量分数使 CLTA 固化时间>200 min。

2.3.2 稳定性分析

图 9a 为 CLTA 的 TG 曲线。由图 9a 可知，CLTA 在 50~258 °C 具有良好的热稳定性，最高耐热温度为 258 °C。CLTA 在 50~258 °C 无质量损失，在 258~513 °C 分解，质量损失为 98.0%，温度升至 513 °C 后，CLTA 全部分解。表明 CLTA 适用温度上限为 258 °C，可用于<258 °C 油藏环境的封堵。



a—CLTA 的 TG 曲线；b—CLTA 长期稳定性曲线

图 9 CLTA 的流变曲线

Fig. 9 Rheological curves of CLTA

图 9b 为 CLTA 长期稳定性曲线。由图 9b 可知，在温度为 100 °C、矿化度为 8×10^4 mg/L 的模拟地层环境中，CLTA 抗压强度随老化时间的增加，呈先增后减趋势，表明在老化前期，固化反应仍在发生，CLTA 的交联密度增大；老化 8 d 后，CLTA 抗压强度逐渐降低，这是由于 CLTA 受矿化度、水和温度

的影响,部分 COO^- 的碳氧键发生断裂,导致 CLTA 的交联密度降低,抗压强度减小。老化 90 d 后,CLTA 的抗压强度为 41.93 MPa (>40 MPa),质量保留率为 93.1%,表明 CLTA 的长期稳定性优异,可满足储层的长效堵水需求。

2.3.3 CLTA 力学性能分析

CLTA 及 G 级水泥固化后的力学性能见表 1。由表 1 可知,CLTA 的抗压强度 (44.77 MPa) 约为 G 级水泥的 1.77 倍;CLTA 的弹性模量为 1.62 GPa,仅相当于 G 级水泥的 12.5%;CLTA 固化后的破坏形变达到 7.63%,而 G 级水泥仅为 0.53%;CLTA 的胶结强度为 5.09 MPa,说明 CLTA 的固化收缩率小,与固体壁面“销钉”的咬合力较强。对比发现,CLTA 在强度和弹塑性方面优于 G 级水泥。

表 1 固化产物的力学性能
Table 1 Mechanical properties of cured products

评价参数	抗压强度/ MPa	弹性模量/ GPa	破坏形变/ %	胶结强度/ MPa
CLTA	44.77	1.62	7.63	5.09
G 级水泥	25.31	12.93	0.53	无

CLTA 固化产物的 SEM 图见图 10。由图 10 可以看出,CLTA 固化产物主要以类球状颗粒形式分布,颗粒在空间上排列致密,内部空隙体积较小,表明 CLTA 具有高抗压强度。球状颗粒排列可增强 CLTA 的弹性模量,在受到地层地应力时,颗粒发生异位来缓解地应力的损害,降低 CLTA 受压产生裂缝的可能性,从而提高封堵效率。

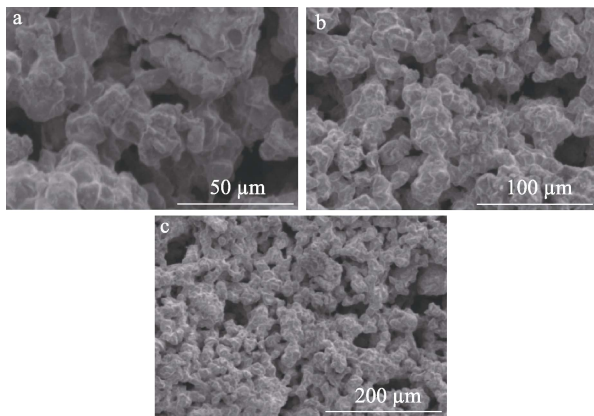


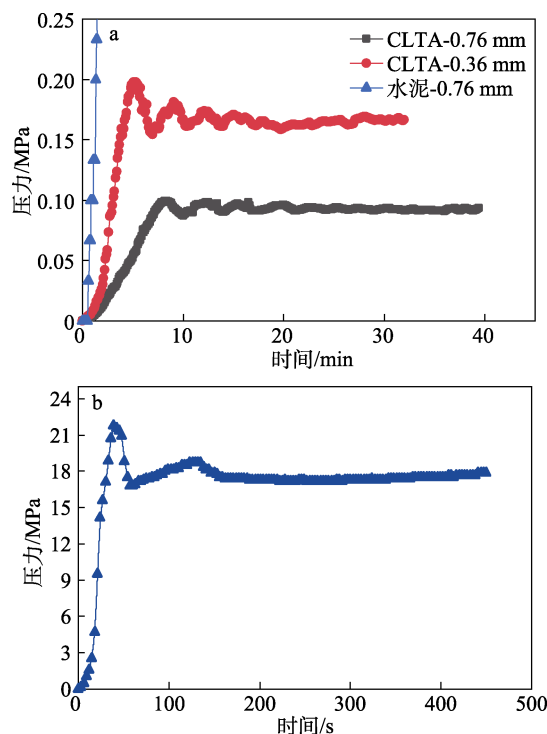
图 10 CLTA 固化产物不同放大倍数的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of CLTA cured product at different magnifications

2.3.4 CLTA 封堵性能分析

使用了通道宽度分别为 0.36 和 0.76 mm 的两种人造岩心来测量 CLTA 的注入性,并与常规水泥进行对比,结果见图 11a。由图 11a 可知,CLTA 通过通道宽度为 0.76 mm 的人造岩心的注入系数约为

44.44 mL/(MPa·min),流速为 4 mL/min 时,注入压力在 0.07~0.10 MPa 之间。当裂缝宽度变为 0.36 mm 时,CLTA 注入性系数约为 23.52 mL/(MPa·min),约为 0.76 mm 通道宽度的注入系数的一半,通道宽度缩小时,注入性系数增大、注入难度增加。当使用水泥为注入材料时,在几分钟内压力急剧增加,当压力增加到 15 MPa 时,停止注入,这说明水泥无法正常通过小孔道。假设水泥在某一压力 (>15 MPa) 下通过孔道,此时注入性系数远低于 0.26 mL/(MPa·min),对比可知,CLTA 在小孔道中具有较好的流动性。



a—CLTA 注入性能曲线; b—CLTA 封堵性能曲线

图 11 CLTA 的注入性能和封堵性能

Fig. 11 Injection performance and plugging performance of CLTA

利用岩心驱替实验装置考察 CLTA 对 0.36 mm 通道宽度岩心的封堵性能,结果见图 11b。注水驱替过程的压力曲线变化主要分为 3 个阶段:起压、压力突破和压力平稳阶段。由图 11b 可知,CLTA 的突破压力为 21.76 MPa (>20 MPa),突破后后续压力趋于稳定,稳定压力约为 17.40 MPa,保留率约为 80%,表明注水突破后的封堵层仍具有优异的封堵性能。

3 CLTA 降解机理

树脂类套漏治理剂的降解难度大,需要较高的降解温度和较长的降解周期才能被全部降解^[25],但油藏温度普遍较低,套漏治理剂与降解剂的接触面积少,因此,树脂套漏治理剂在油藏环境中的降解

难度大^[26]。CLTA 主要由环氧植物渣油、甲基六氢苯酐和 2-乙基-4-甲基咪唑制备而成, 含有大量的酯基, 在碱性条件下, 易被氧鎓负离子进攻^[27]; CLTA 微观结构上存在微米级孔隙, 这为降解剂在 CLTA 中发生菲克扩散提供了空间, 增加了 CLTA 与降解剂的接触面积, 有利于降解反应的进行。LIU 等^[28]提出了一种以超临界水为溶剂, 以苯酚和 KOH 为催化剂的化学降解方法, 苯酚和 K⁺表现出协同效应, 促进了树脂的降解速率。王一明等^[29]提出一种更为温和的降解方法, 以苯酚为溶剂, 以 K₂CO₃ 为催化剂的降解方法, 可在 160~200 °C 的温度环境中降解树脂。但在常温条件下苯酚为固体, 且苯酚与 K₂CO₃ 难互溶, 为此以油溶性降黏剂 L1 溶解

苯酚和 K₂CO₃, 制备出降解剂 (DCLTA), 其配方见表 2。

表 2 DCLAT 配方
Table 2 Recipe of DCLAT

K ₂ CO ₃ 质量分数/%	苯酚/g	质量分数 50% 的 K ₂ CO ₃ 水溶液/g	L1/g
1.5	40	3	57
3.0	40	6	54
4.5	40	9	51

在 100 °C 下, 考察了 DCLTA 对 CLTA 质量保留率的影响, CLTA 配方为 35.0 g 甲基六氢苯酐、64.9 g 环氧植物渣油、0.1 g EMI, 结果见图 12a。

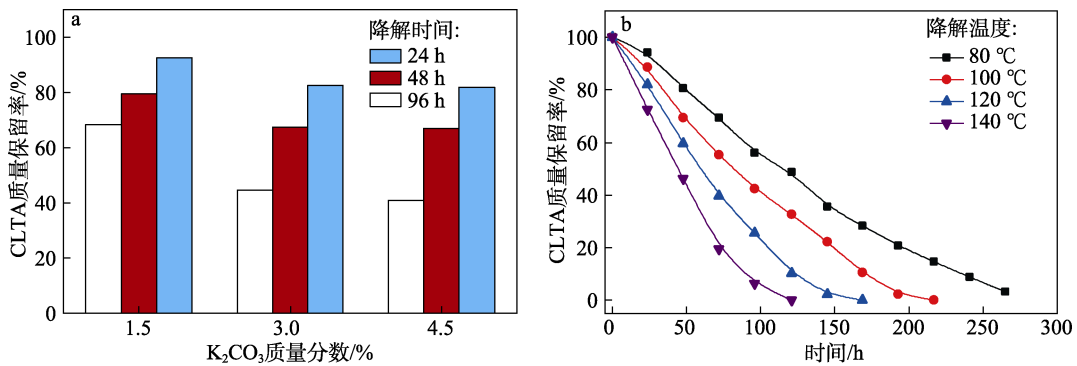


图 12 K₂CO₃ 质量分数 (a) 和温度 (b) 对 CLTA 质量保留率的影响
Fig. 12 Effects of K₂CO₃ mass fraction (a) and temperature (b) on CLTA mass retention rate

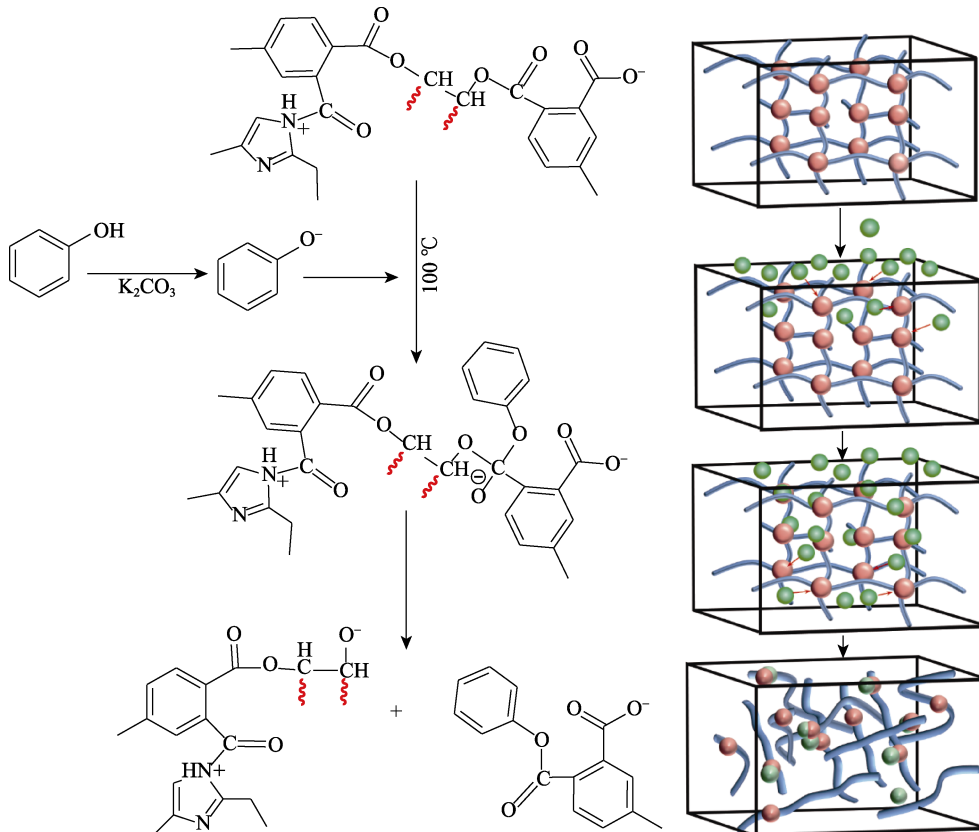


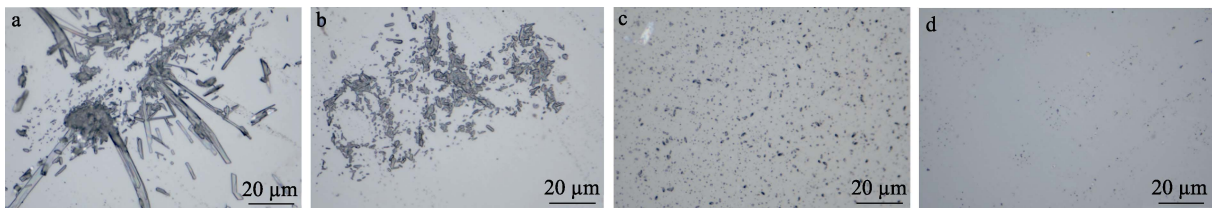
图 13 CLTA 的降解机理
Fig. 13 Degradation mechanism of CLTA

由图 12a 可知, 随着 K_2CO_3 质量分数的增加, CLTA 质量保留率减小, 即降解速率变大。当 K_2CO_3 质量分数 $>3.0\%$ 时, DCLTA 对 CLTA 的促进效果减弱, 表明促进剂 K_2CO_3 的最佳质量分数为 3.0% 。后续以此配方进行研究。

接着, 考察了不同温度条件下 ($80\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$) DCLTA (40 g 苯酚、6 g 质量分数为 50% 的 K_2CO_3 水溶液、54 g L1) 对 CLTA 质量保留率的影响, 结果见图 12b。由图 12b 可知, 在 $80\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下, CLTA 在 270 h 内均可被完全降解, 且温度越高, 降解速率越快, 因为高温有利于酯的分解。在降解过程中, 溶液中的酚羟基与 K_2CO_3 生成酚氧负离

子, 酚氧负离子为亲核试剂, 当降解剂与 CLTA 反应时, 酚氧负离子中的负氧离子会攻击堵剂中酯的羰基 C, 形成氧负离子中间体, 进而发生消除反应, 使 CLTA 中原有的酯发生分解(图 13), 导致 CLTA 降解^[30]。

为进一步证明 CLTA 的降解机理, 利用金相显微镜观察 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CLTA 在降解剂中的降解过程, 结果如图 14 所示。由图 14 可知, 降解 48 h 后, CLTA 降解为晶须状的晶体; 降解 96 h 后, 进一步分解为 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 小颗粒; 降解 144 h 后, 降解为直径约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒; 降解 192 h 后, 颗粒基本降解完全。CLTA 在 DCLTA 降解剂中表现出了良好的降解性能。



a—降解 48 h; b—降解 96 h; c—降解 144 h; d—降解 192 h

图 14 CLTA 的降解过程

Fig. 14 Degradation process of CLTA

4 现场应用

塔河油区 K6XX1 井生产多年后出现明显的套损、套漏现象, 导致压裂作业无法正常施工。2022 年 8 月, 采用水泥车注入隔离液 4.5 m^3 , CLTA (35.0% 甲基六氢苯酚、 64.9% 环氧植物渣油、 0.1% EMI, 均为质量分数) 1.35 m^3 , 冲洗液 0.5 m^3 , 降解剂 (40%

苯酚、 6% 质量分数 50% 的 K_2CO_3 水溶液、 54% L1, 均为质量分数) 3 m^3 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行应用评价。所用药剂价格为 6×10^4 元左右, 平均排量 200 L/min , 工作压力: $8\sim 13\text{ MPa}$ 。K6XX1 井 CLTA 管外封窜施工曲线见图 15。随后起出 20 根管柱, 关井候凝 3 d, 进行下道工序。

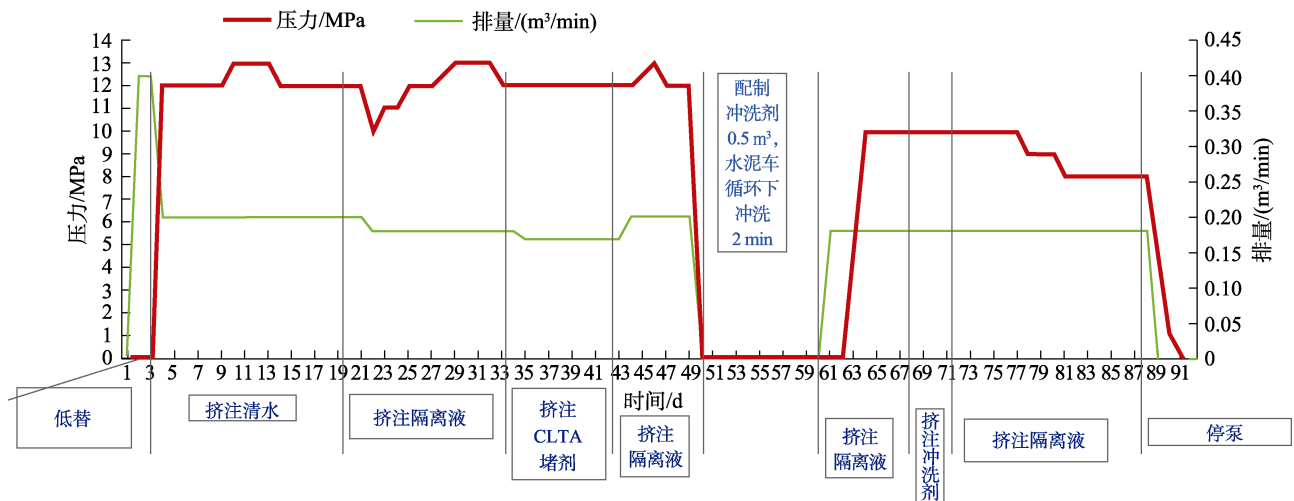


图 15 K6XX1 井 CLTA 管外封窜施工曲线

Fig. 15 Construction curve of external sealing channeling of CLTA in well K6XX1

措施后试压 15 MPa , 压降为 0 ; 为验证管外封窜的效果, 对该井进行了磁定位测井解释, 由图 15 可见, 界面胶结强度比措施前大幅度提高, 中等及以上达到 93% 以上。说明 CLTA 对管外窜实现了有

效封堵。抽汲数据显示, 该井动液面从 500 m 降至 980 m , 排量从 $26\text{ m}^3/\text{d}$ 降到 $12\text{ m}^3/\text{d}$, 含水率从 100% 降到 88% , 下降 12% 。CLTA 在 K6XX1 井的成功应用, 证明 CLTA 性能稳定, 承压能力高, 各项指标

满足施工要求,对套管破损情况具有较强的针对性和较好的应用效果。

5 结论

(1) 以环氧植物渣油为基液,甲基六氢苯酐为固化剂,通过酯交联聚合,制备高强度可降解 CLTA。CLTA 黏度低,且表现出低屈服应力的牛顿行为,易于泵送;其固化产物抗压强度 >40 MPa,热降解温度为 258 °C;在温度为 100 °C、矿化度为 8×10^4 mg/L 条件下老化 90 d 时,CLTA 质量保留率为 93.1% ,具有较好的抗压强度和长期稳定性;CLTA 的力学性能优于水泥,其优异的力学性能主要取决于类球状颗粒分布形式;CLTA 具有较好的注入性,其注入率远高于水泥,可以穿透非常紧密的通道, 100 °C 的突破压力 >20 MPa,突破后,CLTA 仍具有较好的封堵性能。

(2) 在 $80\sim 140$ °C 下,CLTA 在 270 h 内可被完全降解,且温度越高,降解速率越快。在高温条件下,DCLTA 降解剂中的酚氧负离子进攻 CLTA 上酯的羰基碳,形成电负性强的氧负离子中间体,导致原来的酯基分解,显著提升了 CLTA 的降解速率。

(3) CLTA 配制工艺简单、成本低、原料易得,可进行大规模的生产,在塔河油区 K6XX1 井的现场应用中,动液面从 500 m 降到 980 m,排量从 26 m³/d 降到 12 m³/d,含水率从 100% 降到 88% ,下降 12% ,效果显著。

参考文献:

- JIA C Z (贾承造). The challenges faced by the upstream development of China's oil industry and the direction of future scientific and technological research[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2020, 41(12): 1445-1464.
- WANG T (王陶), YANG S L (杨胜来), ZHU W H (朱卫红), et al. Law and countermeasures for the casing damage of oil production wells and water injection wells in Tarim oilfield[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2011, 38(3): 352-361.
- CHEN L F, LI G, CHEN Y D, et al. Thixotropy research of laponite-hydrogel composites for water shutoff in horizontal wells[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109600.
- ZHOU Z Y (周战云), GUO Z W (郭子文), LI S K (李社坤), et al. Development of an outer casing anti-gas channeling device[J]. Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术), 2018, 46(5): 57-62.
- YUAN S Y (袁士义), WANG Q (王强), LI J S (李军诗), et al. Progress and prospect of gas injection enhanced oil recovery technology[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2020, 41(12): 1623-1632.
- ZANG Y B (臧艳彬), WANG R H (王瑞和), ZHANG R (张锐). Current situation analysis of circulation lost and measures in northeast Sichuan Basin[J]. Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术), 2011, 39(2): 60-64.
- DING S J (丁少军). Expandable repairing technology for horizontal casing damaged wells: Taking well PG34 in Daniudi gas field as an example[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发), 2020, 39(5): 80-85.
- SUN J S (孙金声), BAI Y R (白芙蓉), CHENG R C (程荣超), et al. Research progress and prospect of plugging technologies for fractured formation with severe lost circulation[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2021, 48(3): 630-638.
- SUN J S (孙金声), LEI S F (雷少飞), BAI Y R (白芙蓉), et al. Research progress and application prospects of smart materials in lost circulation control of drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版), 2020, 44(4): 100-110.
- GUO G (郭钢), LI Q W (李琼玮), YANG L H (杨立华), et al. Development and application of organic resin for controlling loss of borehole fluids in cased hole[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2019, 36(5): 659-662.
- JONES P J, LONDON B A, TENNISON L B, et al. Unconventional remediation in the utica shale using advanced resin technologies[C]// The SPE Eastern Regional Meeting, 2013: SPE-165699-MS.
- OFORI-BOATENG C, LEE K T. Sustainable utilization of oil palm wastes for bioactive phytochemicals for the benefit of the oil palm and nutraceutical industries[J]. Phytochemistry Reviews, 2013, 12(1): 173-190.
- VIVIANE F S, LUCIANO N B, VALNEI S C, et al. Production of catalyst to vegetable oil epoxidation from toxic biomass residue[J]. Waste and Biomass Valorization, 2016, 8(4): 1-7.
- JIA P Y (贾普友), BO C Y (薄采颖), HU L H (胡立红), et al. Research on the preparations of fatty acid by using plant oil foos and soapstock system: A review[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association (中国粮油学报), 2015, 30(2): 131-135.
- WANG X H, SI N, YE A Y, et al. Comprehensive utilization of vegetable oil residue[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(11): 21-24.
- QI Y N (祁亚男), LYU Z H (吕振华), YAN B (严波), et al. Study and application of new vegetable lubricant used in drilling fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 2015, 32(3): 39-41, 105.
- ERYILMAZ O, SANCAK E. Effect of silane coupling treatments on mechanical properties of epoxy based high-strength carbon fiber regular (2x2) braided fabric composites[J]. Polymer Composites, 2021, 42(12): 6455-6466.
- PENG J B (彭俊彪). Preparation of epoxidized soybean oil with high epoxy value and its engineering amplification[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2013.
- DENG F (邓芳), WEI J F (魏俊发), SHI X Y (石先莹). Clean synthesis of epoxidized soybean oil without carboxylic acid[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2006, (3): 281-283.
- ALKHAMIS M, IMQAM A, MILAD M. Evaluation of an ultra-high performance epoxy resin sealant for wellbore integrity applications[J/OL]. SPE Symposium: Decommissioning and Abandonment. Society of Petroleum Engineers, 2019. DOI:10.2118/199184-ms.
- WANG H, LIU B X, LIU B B, et al. Synthesis of rosin-based flexible anhydride-type curing agents and properties of the cured epoxy[J]. Polymer International, 2009, (12): 1435-1141.
- BARABANOVA A I, LOKSHIN B V, KHARITONOVA E P, et al. Cycloaliphatic epoxy resin cured with anhydride in the absence of catalyst[J]. Colloid and Polymer Science, 2019, (3): 409-416.
- RHEE G S, KIM S H, KIM S S, et al. A comparison of embryotoxicity of ESBO and phthalate esters using an *in vitro* battery system[J]. Toxicology *in Vitro*, 2002, 16(4): 443-448.
- RENGASAMY S, MANNARI V. Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 78-85.
- DUPRIEST F E. Fracture closure stress (FCS) and lost returns practices[C]// The SPE/IADC Drilling Conference, 2005: SPE-92192-MS.
- ZHANG L P, LIU J, NIE W D, et al. Degradation of anhydride-cured epoxy resin using simultaneously recyclable solvent and organic base catalyst[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2018, 20(1): 568-577.
- LAI X L, GUO J H, ZHOU Y X. A new water-absorbent resin for lost circulation control[C]//CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition, 2010: SPE-1 31605-MS.
- LIU Y, LIU J, JIANG Z W, et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites in subcritical water: Synergistic effect of phenol and KOH on the decomposition efficiency[J]. Polymer Degradation Stability, 2012, 97(3): 214-220.
- WANG Y M (王一明), LIU J (刘杰), WU G F (吴广峰), et al. Recycling of carbon fiber reinforced epoxy resin cured with anhydride in subcritical water[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2013, 30(6): 643-647.
- PINERO-HERNANZ R, DODDS C, HYDE J, et al. Chemical recycling of carbon fibre reinforced composites in nearcritical and supercritical water[J]. Composites: Part A, 2008, 39(3): 454-461.