

文章编号:1000-4092(2021)04-595-08

水溶性树脂固井工作液体系性能评价*

赫英状¹, 易浩¹, 李斐¹, 路飞飞¹, 刘强², 项楠³, 严圣东⁴, 严思明⁴

(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. 中国石化西南石油工程有限公司固井分公司, 四川 德阳 618000; 3. 中国石化江汉石油工程有限公司钻井一公司, 湖北 潜江 430211; 4. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:针对油气田开发中高压油气、后期压裂、储气库周期性压力变化等带来的层间流体窜流、井口带压问题,以水溶性树脂(S-HR)与胺类中温固化剂(CA-1)为胶凝材料,制得适用于中低温的树脂固井工作液体系。对该体系的工程性能、防窜性能、力学性能、耐温性、树脂固化动力学等进行了研究。结果表明,通过调节加重剂重晶石和悬浮剂微硅的加量,该树脂体系密度在1.20~1.90 g/cm³可调,流动性能良好;60~90℃时,稠化时间在60~410 min可调;模拟顶替效率91.5%时,树脂固化体的胶结强度为3.01 MPa,窜流突破压力大于12 MPa,远高于相近顶替效率下的常规水泥石;树脂固化体在90℃下常压养护24 h的抗压强度为53.2 MPa,六次循环交变应力加载后的弹性恢复率超过85%,优于常规水泥石;固化体的耐温性良好,热分解温度为398℃。通过非等温DSC法确定了S-HR/CA-1和S-HR/胺类高温固化剂(DCY)体系的固化动力学方程。该树脂工作液体系固井界面胶结强度高,形变恢复能力强,有利于保证固井环空固化体的长期完整性和封隔性,防止窜流的发生;固化动力学方程的建立为此类树脂工作液体系的研究与应用提供了理论参考。图15表7参21

关键词:固井;水溶性树脂;工程性能;防窜性能;力学性能;耐温性;固化动力学

中图分类号:TE256 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.005

0 前言

固井是油气井建设中最重要工程之一,通过在地层井壁与套管之间的环空注入胶凝材料并固化胶结,以封隔不同层间流体的流动。目前,绝大多数油气田固井以硅酸盐水泥作为胶凝材料。固井工程对水泥浆和其固化体水泥石有较高要求,如要求水泥浆对井内和套管外黏附泥浆以及井壁上泥浆滤饼的顶替效率尽可能达到100%,以保证达到良好的胶结和封隔效果;水泥石具有较高强度和弹韧性以保证水泥石具有长期完整性和封隔性;水泥石具有良好的防腐蚀性,以保证胶结、封隔的长

期有效性等等^[1-3]。但由于硅酸盐水泥材料本身特性、胶结特点及工程条件的限制,这些要求难以完全满足,如工程施工中水泥浆的顶替效率难以达到100%;同时,固化后的水泥石存在一些固有的性能缺陷,如水泥浆固化时体积收缩易产生微环隙,水泥石脆性较大,受压裂、地层蠕动等应力作用,易破裂产生微裂缝,造成层间流体窜流;水泥石为碱性固化体,其微观和宏观结构易受到井下CO₂、H₂S等酸性介质腐蚀而被破坏,导致环空胶结和封隔失效。尽管采用高顶替效率的工作液体系和工程措施,以及将胶乳、纤维和胶粒等材料添加到常规水泥浆中改善水泥石的力学和防腐性能,可以在一定

* 收稿日期:2020-07-24;修回日期:2020-10-09。

基金项目:国家科技重大专项“缝洞型油藏提高采收率配套工艺技术示范”(项目编号2016ZX05053-004-001)、“大型油气田及煤层气开发-海相碳酸盐岩超深油气井关键工程技术”(项目编号2017ZX05005-005),中国石化科技部项目“顺北油气田一区优快钻井技术研究”(项目编号P18021)。

作者简介:赫英状(1988—),男,中国石化西北油田钻井所固井室主任,助理研究员,中国石油大学(华东)石油工程专业学士(2012),从事固井方面的研究,E-mail: heyz.xbsj@sinopec.com。严思明(1963—),男,教授,本文通讯联系人,西南石油大学油气井工程专业博士(2012),从事油田化学方面的教学和研究工作,通讯地址:610500 四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学化学化工学院,E-mail: yansm843@163.com。

程度上提高固井封隔能力^[4-7],但仍然不能完全解决上述问题,特别是在高压油气井、高含硫气井、页岩气大型压裂等情况下,流体窜流、井口带压等封隔失效现象仍普遍存在。

近年来,树脂成为了固井关注的热点^[8-10]。树脂作为一种液体胶凝材料,固化体为分子水平全域交联的空间网状结构,抗压强度高、弹韧性好,能有效抵抗外力冲击和酸性介质的腐蚀^[11]。树脂可通过适当的滤失、扩散等作用进入泥浆滤饼颗粒堆积体的孔隙内,充分接触固井一、二界面,在不要求顶替效率达到100%的情况下,能在固井界面形成有效胶结,提高界面胶结性和封隔性。罗霄^[12]和阎培渝^[13]等研究了乳液树脂对固井水泥石力学性能和水化过程的影响。相关实验表明,少量树脂的掺入可以降低水泥石的弹性模量,但树脂在水泥颗粒表面吸附成膜延缓了水泥的水化进程,降低了水泥石的早期抗压强度。用于固井的树脂主要为油溶性树脂^[14-16]。黏附在施工设备、管道和套管内壁的油溶性树脂需要用有机溶剂进行清洗,实际应用困难,易清洗的水溶性树脂则是解决上述问题的一种较好的途径。水溶性树脂在固井方面的研究集中在水溶性树脂对油井水泥石防腐能力和力学性能的改善^[17-18],针对油气田水溶性树脂固井的可控固化、防窜性能和固化机理研究较为少见。

本文以水溶性树脂为胶凝材料设计了一种纯树脂固井工作液体系,研究了纯树脂固井工作液体系的相关工程性能和固化动力学过程,以期改善高压油气井、页岩气井和储气库等固井环空固化体长期完整性和长期封隔性提供新的解决方法,为树脂固井工作液的研究和应用提供理论参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

水溶性树脂(S-HR)、胺类中温固化剂(CA-1)和高温固化剂(DCY)、碱类促进剂(CJ-1)、合成高分子类降失水剂(BS100-2)、磺化醛酮缩合物类减阻剂BS300,四川弘晟石油工程技术有限公司;G级高抗硫油井水泥,嘉华特种水泥股份有限公司;加重剂(粒径为38~75 μm的重晶石)、悬浮剂(粒径为0.1~0.3 μm的微硅),托阳油田工程技术有限公司。

DFC-0706A型常压稠化仪、DFC-0710B型增压

稠化仪,沈阳金欧科石油仪器技术开发公司;RTR-1000三轴岩石力学测试系统,美国GCTS公司;STA449F3同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;DSCQ20差示扫描量热仪,美国TA仪器公司;QC-1界面气窜测试仪,西南石油大学;YAW-200匀加荷压力机,济南恒瑞金试验机有限公司。

1.2 实验方法

(1)固井工作液制备和常规性能测定。工作液制备及固井相关性能评价参照国家标准GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》进行。

(2)顶替效率模拟方法。以API滤失实验确定顶替前井壁泥浆残余量和模具黏附不同量泥浆模拟顶替后井壁泥浆残余量。顶替效率按式(1)计算:

$$\eta = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η —顶替效率,%; Q_0 —单位面积API滤失实验滤纸上黏附泥浆质量,g/cm²; Q_1 —单位面积实验模具上黏附泥浆质量,g/cm²。

(3)抗压强度的测定。将水泥浆、树脂工作液分别灌注于直径为25.4 mm、长度为100.0 mm的钢管模具内,水泥浆在常压、90℃水浴箱养护不同时间后脱模;树脂工作液在常压、90℃条件下烘箱固化养护不同时间后脱模;参照GB/T 19139—2012用匀加荷压力机测定固化体抗压强度。

(4)固化体力学性能测试。参照国家标准GB/T 50266—2013《工程岩体力学试验方法标准》,测定水泥石和树脂固化体的单次和多次循环应力-应变关系。

(5)胶结强度的测定。胶结强度测定装置如图1(a)所示,以模具内壁均匀黏附一定质量的水基钻井液来模拟不同的顶替效率。将配制的固井工作液灌注到管状模具中,按(3)中的条件养护成固化体。用匀加荷压力机测定固化体从模具中开始脱模滑动所需的最小压力。胶结强度按式(2)计算^[19]:

$$p_c = \frac{F}{\pi dL} \quad (2)$$

式中, p_c —胶结强度,MPa; F —脱模滑动压力,kN; d —试件直径,m; L —试件长度,m。

(6)窜流突破压力的测定。装置原理如图1(b)所示,以模具内壁均匀黏附一定质量的水基钻井液

来模拟不同顶替效率。配制树脂工作液体系(表1中配方1)和常规水泥浆体系(嘉华G级水泥+1.5% BS100-2+0.5% BS300+H₂O, 水灰比0.44), 灌注到图1(b)模具中, 90 ℃下养护24 h, 用界面气窜测试仪测定气体穿透试样所需压力, 即界面的窜流突破压力。

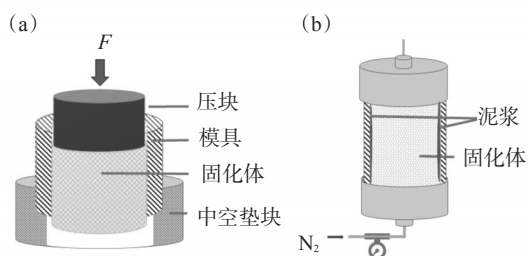


图1 胶结强度和窜流突破压力测试装置示意图

(7) 固化体热重分析(TG)。配制树脂工作液, 90 ℃烘箱固化3 d。使用同步热分析仪, 在氮气气氛、升温速率10 ℃/min下, 分析固化体的耐温能力。

(8) 非等温示差扫描热量分析(DSC)。氮气气氛, 以5~20 ℃/min的升温速率对树脂固化体系进行DSC扫描^[20], 测试体系固化反应特性。

(9) 固化动力学分析。根据非等温DSC曲线的峰值温度, 使用Kissinger方程(式(3))、Ozawa方程(式(4))和Crane方程(式(5))确定固化反应的动力学参数, 利用 n 级反应模型(式(6))建立固化动力学方程^[21]。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln \frac{AR}{E_a} \quad (3)$$

$$\ln \beta = -1.052 \frac{E_a}{RT_p} + \ln \frac{AE_a}{R} - \ln f(\alpha) \quad (4)$$

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{nR} - 2T_p \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (6)$$

式中, α —固化度; β —升温速率, K/min; T_p —峰值温度, K; A —指前因子; E_a —表观活化能, kJ/mol; R —理想气体系数, J/(mol·K); n —反应级数; t —固化时间, min; T —固化温度, K。

2 结果与讨论

2.1 树脂工作液基本工程性能

2.1.1 密度可调性和流动性能

密度可调性和流动性是固井工作液的重要工

程性能。水溶性树脂S-HR的密度约为1.20 g/cm³, 在S-HR树脂和9%固化剂CA-1中加入适量的加重剂和悬浮剂调节密度, 配制出不同密度梯度的树脂体系。树脂固井工作液配方和基础性能如表1所示。

表1 不同密度的树脂配方和基础性能

配方编号	微硅加量/%	重晶石加量/%	H ₂ O加量/%	工作液密度/(g·cm ⁻³)	流动度/cm	API滤失量/mL	固化体上下层密度差/(g·cm ⁻³)
1	0	0	0	1.20	29.2	—	0
2	3	30	2	1.44	27.6	237	0.30
3	7	70	6	1.67	28.4	184	0.34
4	10	100	10	1.80	27.5	156	0.42
5	10	125	10	1.90	26.3	148	0.48

由表1可知, 通过调整加重剂、悬浮剂和水的用量, 可以得到密度为1.20~1.90 g/cm³的树脂固井工作液。工作液有优良的流动性能。体系滤失量偏高, 但满足小于250 mL的基本要求。同时, 一定的滤失量可以使树脂进入井壁残留泥浆滤饼和近井区域的地层孔隙中进行固化胶结, 有利于提高胶结性和封隔性。以水泥浆固井工作液的要求来看, 树脂固化体的密度差较大。对水泥浆体沉降稳定性(即水泥浆固化体上下层密度差)进行要求是因为水泥浆中水泥颗粒密度大, 水泥颗粒沉降后, 上层为含大量水(液相不具有胶结性)和少量水泥颗粒(固相具有胶结性)的水泥浆, 胶结性材料含量少、固化体密度小, 影响固化体的胶结性、封隔性和固化体强度等性能; 而树脂固井工作液体系的液相是可固化材料, 即便加重材料有一定沉降, 由于液相树脂本身具有胶结性且固化体强度高, 因此对最终固化体的胶结性、封隔性和固化体强度的影响不大。

2.1.2 稠化时间可调性

稠化时间可控是固井工作液体系的重要应用指标。改变固化剂CA-1和促进剂用量CJ-1, 考察树脂工作液体系的稠化时间可控性, 实验结果如图2所示。由图2可知, 在75~90 ℃的较高温度下, 通过调整固化剂加量即可将稠化时间调至适当范围; 在60 ℃的较低温度下, 树脂固井工作液的稠化时间偏长, 可以通过加入促进剂进一步调整。60~90 ℃条件下树脂体系的稠化时间可以在60~410 min有效调整, 满足该温度段的固井要求。

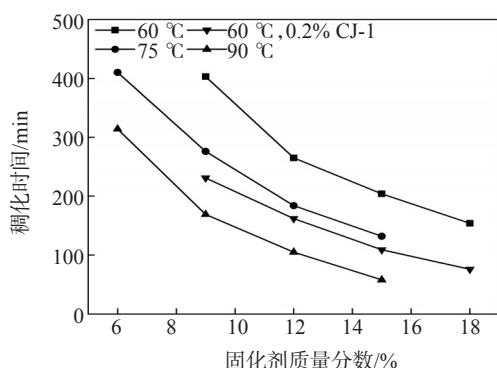


图2 固化剂加量对树脂工作液稠化时间的影响

2.2 树脂工作液防窜性能

油气田开发中地层流体主要通过胶结性较差的界面空隙(或间隙)和固化体破碎后的缝隙两种渠道窜流。胶结性差引起的窜流,主要是实际工程施工时井壁泥浆和泥浆滤饼难以完全清除,残留的泥浆及泥浆滤饼会削弱固井工作液对固井界面的胶结能力。胶结强度可以间接反映固井固化体的界面防窜能力。窜流突破压力是测定固井固化体界面防窜能力较为直接的方法。不同顶替效率下,树脂工作液体系和常规水泥浆体系的胶结强度与窜流突破压力如表2所示。由表2可知,完全顶替时,树脂固化体的胶结强度是常规水泥石的3倍以上;树脂工作液顶替效率为91.5%时,胶结强度为3.01 MPa,窜流突破压力大于12 MPa;常规水泥浆顶替效率为94.6%时,胶结强度为0.270 MPa,窜流突破压力为0.025 MPa。相近顶替效率下,树脂固化体的胶结强度和窜流突破压力远高于水泥石。一般固井工程中,顶替效率在90%以上,树脂体系可避免井壁泥浆残留带来的窜流风险。

表2 不同顶替效率下水泥浆和树脂工作液防窜性能

水泥浆			树脂工作液		
顶替效率/ %	胶结强度/ MPa	突破压力/ MPa	顶替效率/ %	胶结强度/ MPa	突破压力/ MPa
100.0	1.130	>12.0	100.0	3.75	>12.0
97.4	0.329	0.060	98.2	3.52	>12.0
94.6	0.270	0.025	91.5	3.01	>12.0
89.7	0.160	0.010	80.1	2.42	>12.0
85.5	0.096	0.005	75.9	1.43	9.40

注:氮气瓶提供气源的最高压力为12.5 MPa,>12.0表示在加压至12 MPa时气体未突破胶结界面。

2.3 树脂固化体力学性能

2.3.1 抗压强度

抗压强度是环空固化体的重要力学指标,固化体强度越高,抵抗外力破坏的能力越强。按表1中配方1和配方5分别配制低密度和高密度树脂工作液体系,90 °C下养护不同时间后,测定常规水泥石和树脂固化体的抗压强度。常规水泥浆体系密度为1.90 g/cm³。由图3可见,低密度和高密度树脂固化体常压养护24 h的抗压强度分别比水泥石提高202%和299%;随着养护时间的延长,树脂固化体的强度和增幅远高于水泥石。树脂固化体是化学键交联形成的全域分子水平的空间网状结构,抗压强度高、韧性大,可有效防止环空胶结固化体在油气井开采过程中受到地层应力和外界压力作用破裂而产生窜流。

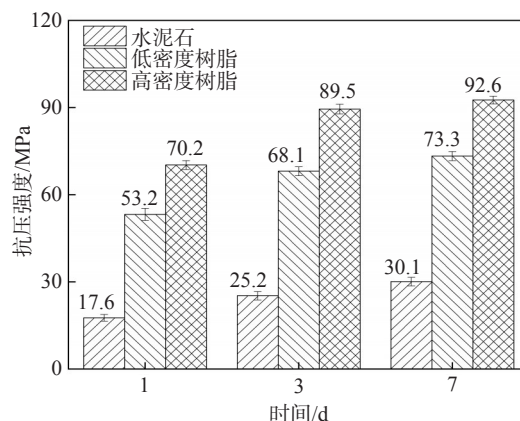


图3 水泥石和树脂固化体的抗压强度

2.3.2 单次应力-应变

应力-应变曲线可以直观地反映固化体受力和形变的关系。用RTR-1000三轴岩石力学测试系统,在围压21.0 MPa下测定相同养护条件下水泥石和树脂固化体(表1中配方1和4)的差应力与应变关系。应力-应变曲线和相关力学性能参数如图4和表3所示。树脂固化体的弹性模量更低,泊松比和最大差应力更高,形变在周向分散程度大,因此树脂固化体结构能抵抗更高的作用力。树脂固化体弹性形变阶段的差应力最大值比水泥石高27.0 MPa和28.4 MPa,即弹性形变的应力区间更大,可在较大应力范围内防止微环隙的产生,保证环空固化体的封隔性。

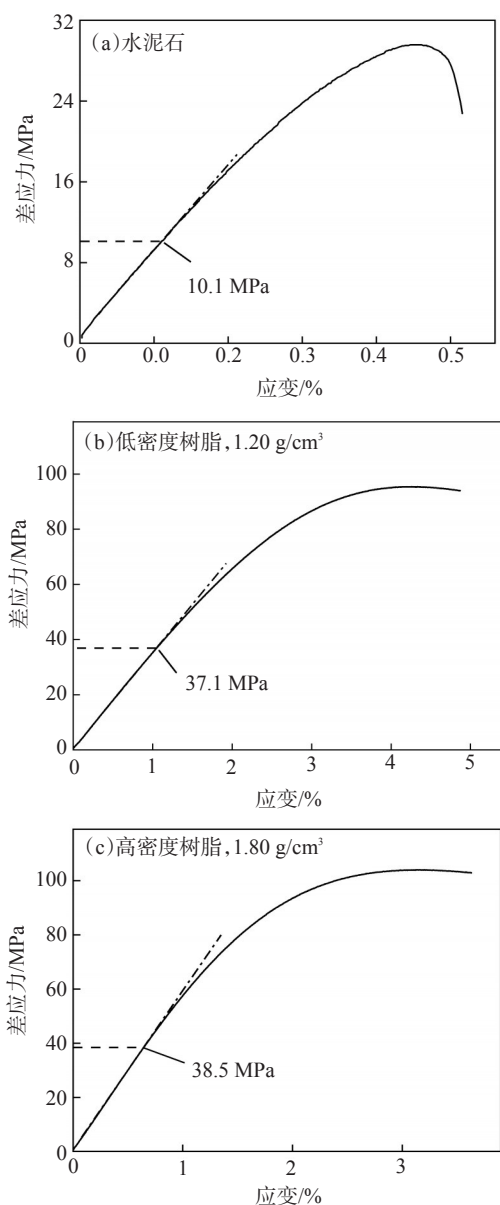


图4 水泥石和树脂固化体应力-应变曲线

表3 水泥石和树脂固化体力学性能参数

固化体类型	弹性模量/ MPa	泊松比	最大差应力/ MPa	最大弹性应 力/MPa
水泥石	8110.7	0.216	29.6	10.1
低密度树脂	3642.4	0.400	95.5	37.1
高密度树脂	6067.9	0.306	104.1	38.5

2.3.3 多次循环应力-应变

环空固化体在交变应力下产生残余应变,形成微环隙是地层流体窜流的主要方式之一。在围压为21 MPa时,测定多次循环加压下不同类型固化体

的应力-应变曲线,结果如图5所示。通过残余应变和弹性恢复率,考察树脂固化体和水泥石受力后的形变恢复能力。其中,总体弹性恢复率为第六周峰值应变与残余应变和初始应变两者差值之比。表4和表5的实验结果表明,在交变应力为1~23 MPa时,低密度和高密度树脂的不可恢复形变(残余应变与初始应变的差值)为0.054%和0.031%,低于交变应力1~6 MPa时的水泥石(0.129%);更高压力下,树脂固化体的残余应变更低,各周次和总体的弹性恢复率大于85%,远高于水泥石。在更大的应力作用下,树脂表现出了更好的形变恢复能力。

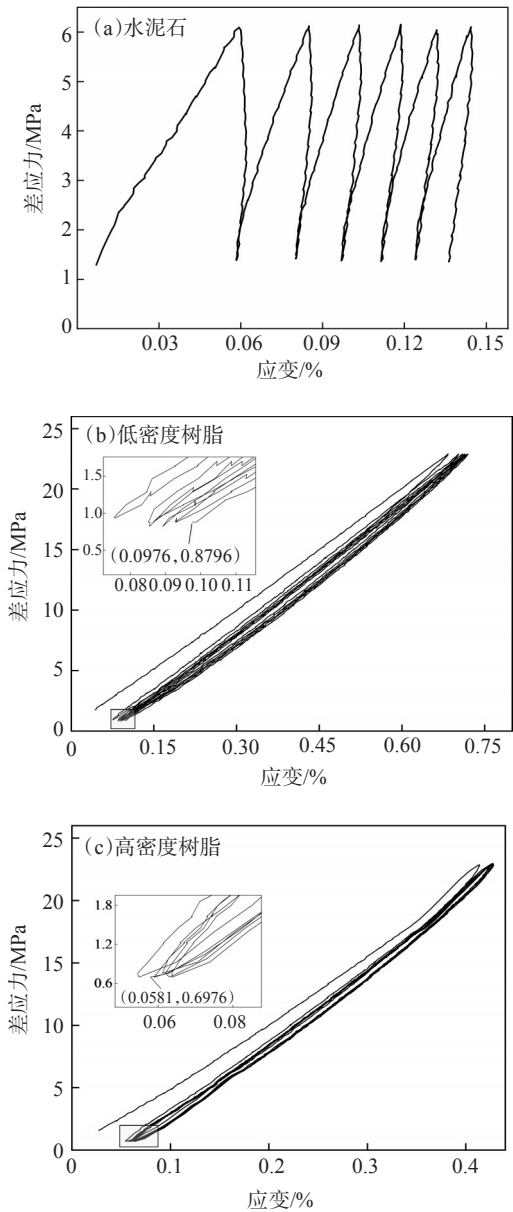


图5 水泥石和树脂固化体循环应力-应变曲线

表4 不同固化体各周次残余应变

固化体类型	残余应变/%					
	1	2	3	4	5	6
水泥石	0.058	0.080	0.097	0.111	0.124	0.136
低密度树脂	0.076	0.085	0.087	0.089	0.093	0.098
高密度树脂	0.055	0.061	0.064	0.062	0.059	0.058

表5 不同固化体各周次弹性恢复率

固化体类型	弹性恢复率/%						总体
	1	2	3	4	5	6	
水泥石	6.656	21.80	29.10	34.59	39.90	40.28	6.181
低密度树脂	89.88	97.99	99.77	99.55	99.60	99.06	92.22
高密度树脂	86.41	98.08	98.53	100.0	100.0	100.0	92.38

水泥石是通过晶体、水泥颗粒的电荷作用力、晶格能形成的胶结,外力所做的功部分用于破坏这些作用力,使晶体或颗粒发生破裂或滑动位移,这种变化在应力解除后不能自动完全恢复,从而产生永久性形变;树脂是高分子通过化学键在固化体内全域的空间网状结构连接,高分子链及分子间交联的化学键具有构象可变性,外力所做的功主要用于固化体中分子的构象变化(储能),而这种构象变化在外力去除时又可恢复(释能),形变几乎完全恢复,应力-应变曲线闭合。

2.4 耐温性能

由树脂固化体(S-HR+9% CA-1)的TG曲线(见图6)可见,树脂固化体的质量损失主要集中在330~480℃,外推热分解温度为398℃,热分解峰值温度为441℃。树脂固化体具有良好的耐温能力。

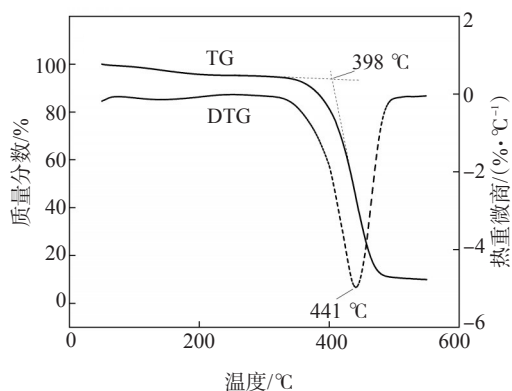


图6 树脂固化体热重分析曲线

2.5 固化动力学

树脂固化体系的固化温度和固化时间是主要应用参数。不同温度、不同固化剂条件下树脂体系的固化动力学过程是选择固化剂、确定应用温度范围的理论参考依据。用20%的中温固化剂CA-1和10%的高温固化剂DCY与S-HR组成固化体系,以不同的升温速率对不同树脂体系进行DSC扫描,结果如图7所示,等温固化特征温度如表6所示。由图7和表6可知,S-HR/CA-1和S-HR/DCY体系固化时间可调的温度范围分别为42~112、79~160℃。

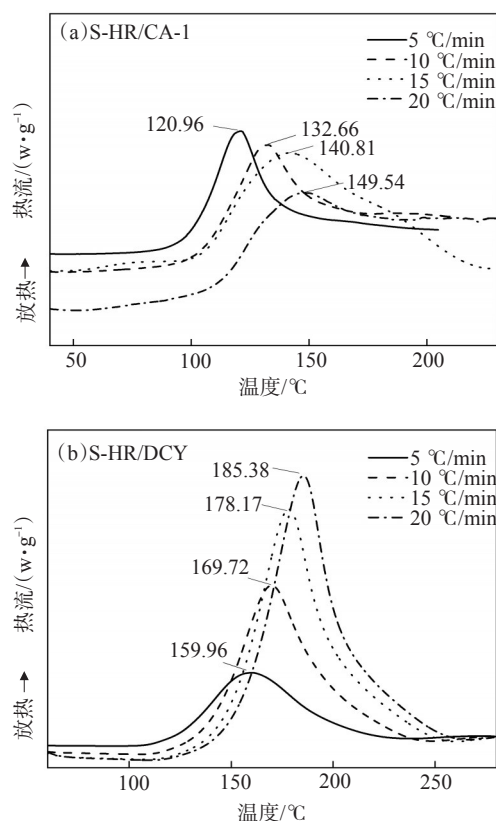


图7 树脂工作液动态DSC曲线

表6 等温固化特征温度

固化剂	初始温度 $T_{i0}/^{\circ}\text{C}$	峰值温度 $T_{p0}/^{\circ}\text{C}$	终止温度 $T_{f0}/^{\circ}\text{C}$
S-HR/CA-1	42.44	112.52	179.69
S-HR/DCY	79.24	159.96	238.57

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图(见图8),以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图(见图9),利用 Kissinger 方程、Ozawa 方程和 Crane 方程获取动力学参数^[21],结果如表7所示。

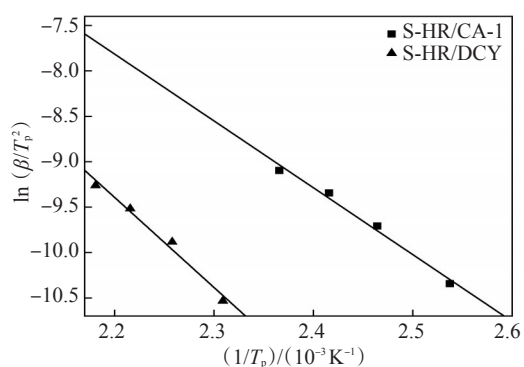
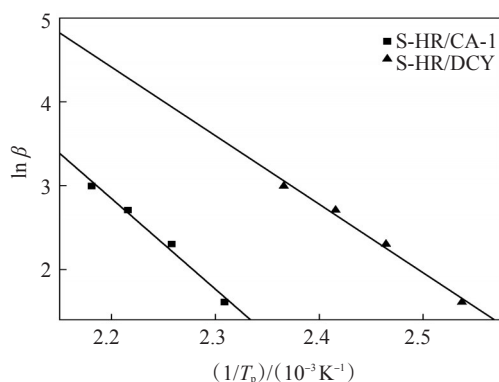
图8 $1/T_p$ 与 $\ln(\beta/T_p^2)$ 拟合曲线图9 $1/T_p$ 与 $\ln \beta$ 拟合曲线

表7 树脂体系固化动力学参数

固化剂	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			n	A
	Kissinger法	Ozawa法	均值		
S-HR/CA-1	61.22	64.64	62.93	0.93	4.1×10^7
S-HR/DCY	82.48	86.44	84.46	0.93	4.9×10^9

由表7可知,S-HR/CA-1体系的表观活化能小于S-HR/DCY体系,固化反应更容易进行;两种体系反应级数均为0.93,近似为一级反应,与DSC为单峰放热曲线一致。S-HR/CA-1和S-HR/DCY树脂体系的动力学方程如下:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4.1 \times 10^7 e^{(-62.93/RT)} (1-\alpha)^{0.93} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 4.9 \times 10^9 e^{(-84.46/RT)} (1-\alpha)^{0.93} \quad (8)$$

3 结论

用水溶性树脂材料和固化剂制得适用于中低温的固井工作液,体系密度和稠化时间可调,流动性良好,可以满足60~90℃固井要求。相近顶替效率下,树脂工作液的胶结能力和防窜性能远高于水

泥石;固化体的抗压强度高,弹性应力范围大,形变恢复能力好,有于保证固井环空固化体的长期完整性和封隔性。通过非等温DSC法对树脂工作液体系的固化过程进行了表征,建立了固化动力学方程,为树脂工作液的研究和应用提供了理论参考。

参考文献:

- [1] TORSATER M, TODOROVIC J, LAVROV A. Structure and debonding at cement-steel and cement-rock interfaces: Effect of geometry and materials [J]. Constr Build Mater, 2015, 96(1): 164-171.
- [2] 严思明,杨坤,王富辉,等. 新型耐高温油井降失水剂的合成与性能评价[J]. 石油学报, 2016, 37(5): 672-679.
- [3] SKORPA R, WERNER B, VRALSTAD T. Effect of mud on cement sheath integrity [C]//SPE Norway One Day Seminar. Scandinavia, 2019.
- [4] FERRARI V J, DE HANAI J B, DE SOUZA R A. Flexural strengthening of reinforcement concrete beams using high performance fiber reinforcement cement-based composite (HPFRCC) and carbon fiber reinforced polymers (CFRP) [J]. Constr Build Mater, 2013, 48(3): 485-498.
- [5] 严思明,李省吾,胡儒丽,等. 改性碳纳米管对水泥石力学性能的影响[J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(3): 62-64.
- [6] 严思明,戴珍珍,裴贵彬,等. 气态二氧化碳对气井固井水泥石的腐蚀分析[J]. 天然气工业, 2010, 30(9): 55-59.
- [7] 严思明,严圣东,吴亚楠,等. 功能材料对固井水泥石力学性能的影响[J]. 石油钻采工艺, 2018, 40(2): 174-178.
- [8] 张瑞,毛旭,彭志刚,等. 固井用遇油自修复材料的研制与性能评价[J]. 精细化工, 2017, 34(4): 469-474.
- [9] 张春梅,程小伟,杨永胜,等. 固井水泥环微裂纹自修复微胶囊的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6): 2035-2041.
- [10] 陈雷,周仕明,赵艳,等. 固井用热固性树脂-镁氧水泥复合材料研究[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(2): 74-80.
- [11] 严思明,王杰,卿大咏,等. 硫化氢对固井水泥石腐蚀研究[J]. 油田化学, 2010, 27(4): 366-370.
- [12] 罗霄,姚晓,张亮,等. 水乳树脂改善油井水泥石力学性能研究[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(3): 303-307.
- [13] 阎培渝,岳蕾,代丹,等. 环氧树脂乳液对油井水泥石水化过程和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(7): 2019-2023.
- [14] MORRIS K, DEVILLE J P, JONES P. Resin-based cement alternatives for deepwater well construction [C]//SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. Galveston, Texas, USA, 2012: 1-7.
- [15] YOUNG S, CHEW A, METTATH S, et al. Thermo-settable cross-linked polymer system for optimization of wellbore stability and zonal isolation [C]//Offshore Mediterranean Conference and Exhibition. Ravenna, Italy, 2013: 1-9.

- [16] 符军放, 赵琥, 项先忠. 一种固井合成水泥石的研制与室内评价[J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(2): 61–63.
- [17] 代丹, 罗宇维, 赵琥, 等. 油气田防腐固井用水性环氧乳液的制备及应用研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(6): 17–22.
- [18] 刘昱亮, 李早元, 薛元陶, 等. 固井水性环氧树脂水泥石力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(2): 34–38.
- [19] 郭辛阳, 步玉环, 沈忠厚, 等. 井下复杂温度条件对固井界面胶结强度的影响[J]. 石油学报, 2010, 31(5): 834–837.
- [20] 李恒, 王德海, 钱夏庆. 非等温 DSC 法研究环氧树脂体系固化动力学[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(2): 266–269.
- [21] 王芮, 李晓萌, 王晓青, 等. 非等温 DSC 法研究聚丁二烯点击化学固化动力学[J]. 火炸药学报, 2019, 42(4): 328–334.

Performance Evaluation of Water-soluble Resin-based Cementing Fluid System

HE Yingzhuang¹, YI Hao¹, LI Fei¹, LU Feifei¹, LIU Qiang², XIANG Nan³, YAN Shengdong⁴, YAN Siming⁴

(1. Research Institute of Petroleum Engineering, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 2. Cementing Branch of Southwest Petroleum Engineering Company, Sinopec, Deyang, Sichuan 618000, P R of China; 3. The First Drilling Branch of Jiangnan Petroleum Engineering Company, Sinopec, Qianjiang, Hubei 430211, P R of China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China)

Abstract: In view of the problems of gas channeling and wellhead pressure caused by high pressure and fracturing in the development of oil and gas fields and periodicity pressure changing in gas storage, water-soluble resin (S-HR) and amines curing agent for medium temperature (CA-1) were used as the main cementitious materials and a resin-based well cementing fluid system applying to low and medium temperature was prepared. The engineering performance, anti-channeling performance, mechanical property, temperature resistance and curing kinetics of the system were studied. The results showed that the density of the resin system could be adjusted to 1.20–1.90 g/cm³ by changing the dosages of weighting agent barite and suspending agent micro-silica, and it had good flowing ability. The thickening time could be adjusted from 60 to 410 min between 60 °C and 90 °C. When the displacement efficiency was 91.5%, the consolidation strength of cured resin was 3.01 MPa, the interface breakthrough pressure was more than 12 MPa, which was much higher than that of conventional cement stone under similar displacement efficiency. The compressive strength of cured resin was 53.2 MPa after curing at 90 °C for 24 h, and the elastic recovery rate was more than 85% after six cycles of alternating stress loading, which was better than that of conventional cement stone. The cured resin body had good temperature resistance and the initial decomposition temperature was 398 °C. The curing kinetics equations of S-HR/CA-1 and S-HR/aminers curing agent for high temperature (DCY) systems were determined by differential scanning calorimetry. The resin cementing fluid had high consolidation strength and strong deformation recovery ability at the cementing interface, which was conducive to ensuring the long-term integrity and sealing performance of cementing material, and preventing fluid channeling of oil and gas wells. The study of curing kinetics provided a theoretical reference for the research and application of this kind of resin working fluid system.

Keywords: well cementation; water-soluble resin; engineering performance; anti-channeling performance; mechanical property; temperature resistance; curing kinetics