

文章编号:1673-5005(2021)01-0137-07 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.01.016

# 氢键型自愈合树脂稳砂体系

李建达, 张贵才, 葛际江, 蒋平, 裴海华, 乔文丽

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580)

**摘要:**基于氢键型自愈合树脂构建具备重复聚砂性能的水乳液型稳砂体系,以渗透率保留率和出砂临界流量为指标,考察乳液稳砂性能。结果表明:在130℃条件下,向填砂模型中注入 $1V_p$ ( $V_p$ 为孔隙体积)乳液稳砂剂并养护12h,砂柱液测渗透率保留率约为76.3%,出砂临界流量大幅度提升至110 mL/min,连续顶替 $100V_p$ 后,平均出砂速度为0.08 g/L;改性石英微球间具备较强的相互作用及重复聚集能力,重复3次接触—分离过程后,两微球间黏附力仍超过初始黏附力的90%;zeta电位调节作用、支链刷结构及氢键网络结构是砂粒在油/水介质中聚集并形成一定重复聚集强度的重要原因。

**关键词:**氢键;自愈合;重复聚集;黏附力

**中图分类号:**TE 358 **文献标志码:**A

**引用格式:**李建达,张贵才,葛际江,等.氢键型自愈合树脂稳砂体系[J].中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(1):137-143.

LI Jianda, ZHANG Guicai, GE Jijiang, et al. Sand consolidation system based on hydrogen-bonding self-healing resin[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2021, 45(1): 137-143.

## Sand consolidation system based on hydrogen-bonding self-healing resin

LI Jianda, ZHANG Guicai, GE Jijiang, JIANG Ping, PEI Haihua, QIAO Wenli

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Sand consolidation emulsion with re-agglomeration property was prepared based on the hydrogen-bonding self-healing resin. Sand consolidation property was then evaluated using regained permeability and the critical sand free rate. It is shown that the regained permeability is about 76.3% and the critical sand free rate could be prominently increased to 110 mL/min when  $1V_p$  ( $V_p$ : void content) emulsion sand stabilizer was injected in sand-packing model at 130℃ for 12 hours. After continuously replacing  $100V_p$ , the average sand production rate reaches 0.08 g/L. Interaction force and re-agglomeration ability between modified quartz grains are strong. The adhesion force could be more than 90% of the original one after the contacting and separating process proceeded for three times. The electrostatic interaction and the dangling branched chains as well as the hydrogen bonding networks contribute to the aggregated intensity and the re-agglomeration of the sand grains.

**Keywords:** hydrogen-bonding; self-healing; re-agglomeration; adhesion force

疏松砂岩油藏由于矿物沉积不充分,地层骨架颗粒胶结程度较弱而易于出砂<sup>[1-3]</sup>。地层砂的产出将造成砂埋油层,阻塞生产管柱,出砂还会加速磨损井内和地表设备,增加修井成本,严重时甚至可能引起井壁坍塌,导致油井停产<sup>[4-7]</sup>。化学防

砂剂无须在井筒内留下机械装备,能最大限度保留射孔和油管的流通能力,因此在弱胶结地层尤其是机械防砂不适用的复杂层段应用较广泛<sup>[8-10]</sup>。传统的胶结树脂防砂剂包括酚醛树脂、环氧树脂和呋喃树脂等,常分散在有机溶剂中使用,闪点低

收稿日期:2020-06-03

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFA0702400);自主创新科研计划项目(18CX06017A)

第一作者:李建达(1992-),男,博士研究生,研究方向为提高采收率与采油化学。E-mail: lijinda@126.com。

通信作者:张贵才(1966-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为提高采收率与采油化学。E-mail: 13706368080@VIP.163.com。

且污染严重,严重威胁生产和环境安全<sup>[11-13]</sup>。此外胶结树脂固化后储层渗透率下降严重<sup>[14]</sup>。制备O/W乳状液是利用胶结树脂设计水基防砂体系的常用方法,然而乳液用量通常较高,固化时间也较长<sup>[15]</sup>。相对于胶结树脂防砂剂而言,聚季铵盐及阳离子改性功能聚合物等水溶性抑砂剂更为安全环保,对储层伤害较小,但其稳砂强度也往往较弱<sup>[16-18]</sup>。自愈合材料作为功能材料的分支,对增强材料机械强度、耐用性及降低生产成本具有重要的现实意义,已在功能涂层、形状记忆材料、仿生材料等领域展开了广泛的研究应用<sup>[19-20]</sup>。自愈合树脂能够通过金属键、离子键、 $\pi-\pi$ 堆积或氢键作用等,形成超分子网络结构,对材料在使用过程中产生的损伤进行自修复<sup>[21]</sup>。针对自愈合树脂的愈合性能和分子间较强的相互作用,形成了包括自愈合涂层、自愈合生物组织凝胶、自愈合橡胶等在内的一系列功能交联材料<sup>[22-24]</sup>。自愈合树脂作为高分子弹性体,断裂拉伸率通常为300%~500%<sup>[25-26]</sup>,分子间作用力较强,在稳定生产砂方面应当具备较为突出的应用潜力。笔者以氢键型自愈合树脂为研究对象,结合物理模拟试验及颗粒间黏附力测试考察自愈合树脂乳液体系稳砂性能及重复聚砂性能,揭示自愈合树脂的稳砂机制。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

实验试剂:氢键型自愈合树脂(实验室自制),十八烷基二甲基氧化胺(有效质量分数大于30%,江苏隆昌化工有限公司);氯化钾(分析纯,国药集团);碳酸钠(分析纯,国药集团);浓盐酸(分析纯,国药集团);蒸馏水;石英微球(平均粒径为1 mm)。

实验仪器:物理模拟装置(图1);zeta电位与粒度分析仪(Brookhaven 90Plus PALS);激光粒度分析仪(Winner 2000);颗粒间黏附力测定装置(图2)。

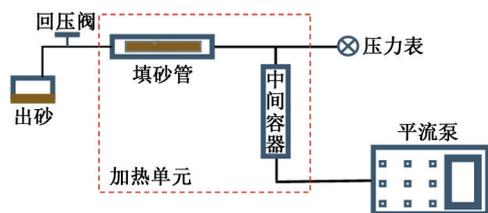


图1 物理模拟装置流程

Fig. 1 Flow chart of physical simulation apparatus

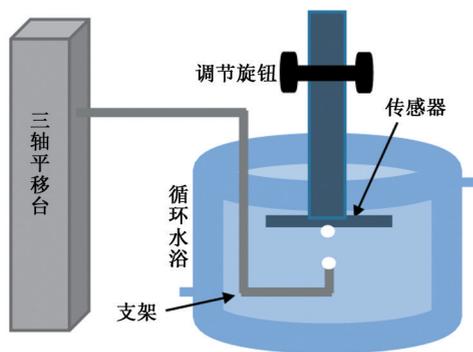


图2 颗粒间黏附力测定装置

Fig. 2 Adhesion force testing apparatus

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 填砂模型制备

将0.125/0.106 mm石英砂填入两端带有滤砂网的不锈钢填砂管(直径为2.5 cm,长度为20 cm)中,压实,制备流动试验用填砂模型。

#### 1.2.2 渗透率保留率及出砂临界流量的测定

(1)填砂模型饱和模拟地层水(质量分数为2%的KCl溶液);

(2)设定一系列较低的流量(0.5、1.0、1.5、2.0 mL/min),向填砂管中泵入模拟地层水至入口端压力平衡,记录平衡压力并计算填砂模型原始液测渗透率 $k_1$ ;

(3)设定流量为1.0 mL/min,依次向填砂管中注入 $1V_p$ 自愈合树脂乳液及 $1V_p$  pH值为11的碳酸钠溶液,并在设定温度下养护12 h;

(4)重复步骤(2),计算填砂模型液测渗透率 $k_2$ ,并计算渗透率保留率( $k_2/k_1$ )。

(5)设定一系列流量,反向注模拟地层水。初始流量为5 mL/min,随后每隔10 min将流量依次提升至10、15、20 mL/min, ..., 记录产出端开始出砂时的流量 $Q_{max}$ ,记为出砂临界流量。

#### 1.2.3 颗粒间黏附力测定

(1)将用自愈合树脂处理后的微球分别固定在传感器面板和刚性支架末端;

(2)将传感器面板和刚性支架浸没在水浴中,调节旋钮和控制器,使两石英微球恰好接触,此时传感器读数恰好为零;

(3)静置2 h后,调节平移台,使刚性支架缓慢下降(0.01 mm/s),至两微球完全分离,将此过程中传感器读数的最大值记为两石英微球间的黏附力。

## 2 结果分析

### 2.1 自愈合树脂乳液稳砂体系制备

氢键型自愈合树脂分子结构见图 3。自愈合树脂分子链节中富含羰基和氨基,一方面有助于形成氢键网络结构,促进愈合过程,另一方面可以提供大量活性官能团,促使树脂在石英砂表面形成较强的吸附作用。

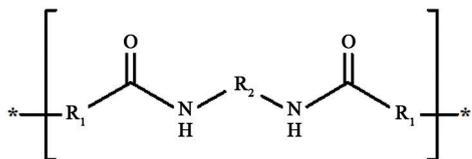


图 3 自愈合树脂分子结构

Fig. 3 Molecular structure of self-healing resin

在酸性条件下,以自愈合树脂-甲苯溶液为油相,以两性表面活性剂 OA-18 为乳化剂,制备不同

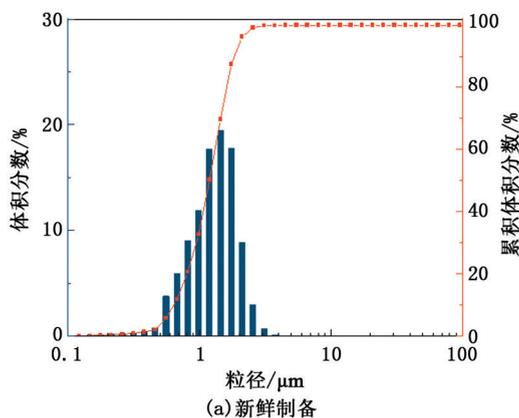
油水比(质量比,自左至右分别为 5 : 95, 10 : 90, 15 : 85, 20 : 80)的 O/W 乳状液,在室温静置 10 h 以上。可以看出,在选定的油水比条件下,O/W 乳状液均不发生分层。图 5 为油水比为 15 : 85 时,乳状液粒径分布随静置时间的变化。可以看出,新鲜制备的乳状液平均粒径约为 1 μm,室温静置 10 h 后,乳状液粒径分布明显变宽,平均粒径增大为 2.6 μm,乳状液仍较为稳定。



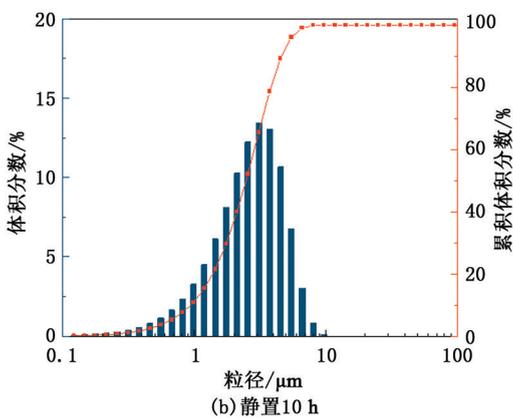
(a)新鲜制备 (b)静置10 h

图 4 室温下乳状液静置稳定性

Fig. 4 Stability of emulsion at room temperature



(a)新鲜制备



(b)静置10 h

图 5 乳状液粒径分布

Fig. 5 Diameters distribution of emulsion

### 2.2 自愈合树脂乳液稳砂体系性能

#### 2.2.1 稳砂性能

用 0.125/0.106 mm 的石英砂制备一系列原始渗透率相近的填砂模型(参数见表 1),分别注入不同油水比的乳液稳砂剂,并在 130 °C 条件下养护 12 h,测定渗透率及出砂临界流量变化,结果见图 6。

表 1 填砂模型参数

Table 1 Parameters of sand packs

编号	原始渗透率/ $10^{-2} \mu\text{m}^2$	油水比
1	1132	空白
2	1061	5 : 95
3	999	10 : 90
4	1029	15 : 85
5	1132	20 : 80

由图 6 看出,随油水比的提高,出砂临界流量显著提升,渗透率保留率大幅度降低。为兼顾渗透性

和稳砂强度,可选定油水比为 15 : 85(乳液中自愈

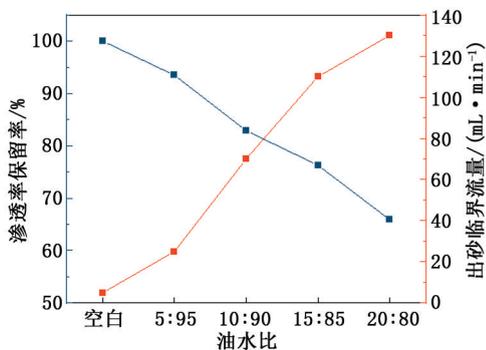


图 6 乳状液油水比对出砂临界流量和渗透率保留率的影响

Fig. 6 Effects of oil-water ratio on critical sand free rate and regained permeability

合树脂的质量分数约为 5%),此时渗透率保留率为

76.3%,出砂临界流量为 110 mL/min。连续顶替 100V<sub>p</sub>,平均出砂速度为 0.08 g/L。

随后在此油水比(15:85)和泵速(110 mL/min)条件下,继续考察温度对自愈合树脂稳砂性能的影响,结果见图 7。可以看出,30~120℃内填砂模型产出端端面基本保持平整,无散砂产出;温度提升至 140℃时,产出端端面变形穿孔,砂柱内部骨架结构遭剪切破坏,散砂持续产出。

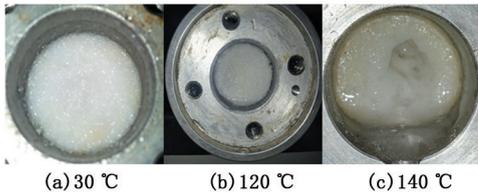


图 7 不同温度条件对应的产出端端面变化情况  
Fig. 7 Production end morphology at different temperatures

### 2.2.2 重复聚砂性能

重复聚砂是指自愈合树脂处理后的石英砂在水中形成“砂团”被分散后,仍能重复聚集,并再次形成“砂团”。鉴于树脂的自愈合性,“砂团”的聚集过程应具备可重复性。

将自愈合树脂-甲苯溶液与石英砂按质量比 1:100 混合均匀,并转移至装满蒸馏水的样品管中,90℃水浴静置 5 min,结果见图 8。可以看出,初始状态下砂粒在水中聚集成团。随后,每隔 5 min 将“砂团”重新振散,静置并观察砂粒聚集形态。重复此过程 3 次和 10 次以后,石英砂仍能在水中聚集成团。

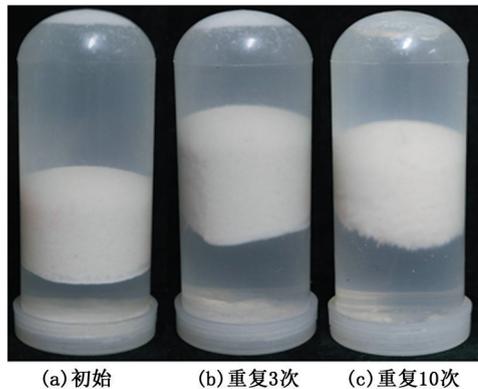


图 8 砂粒在水中聚集形态  
Fig. 8 Agglomeration status of sand grains

此外,填砂管流动试验结束之后,将新鲜固结的砂柱取出并烘干,重新分散后装入样品管中观察,90℃水浴静置 5 min 后,已分散的砂粒在水中再次聚集成团(图 9)。这一现象对于地层砂的稳定具有重要的作用,对于稳砂剂处理过的区块,当骨架砂被流

体剥落形成自由砂后,散落的自由砂仍可以再次聚集,可有效抑制散砂的产出,使防砂有效期大大延长。



图 9 新鲜固结砂柱分散及重聚  
Fig. 9 Dispersion and re-agglomeration of fresh consolidated sand column

### 2.2.3 颗粒间黏附力测定

分别用石英砂及石英微球制备固结砂柱,并进行扫描电镜分析(SEM)。由图 10 看出,石英砂/石英微球的聚结主要以点接触的方式进行,砂柱内孔隙通道得到最大程度保留。

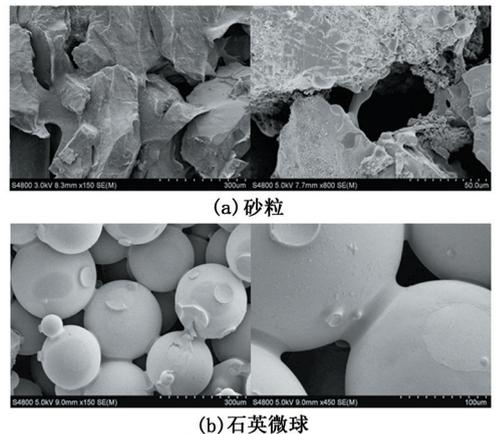


图 10 砂粒/石英微球接触状态 SEM 图像  
Fig. 10 SEM of treated sands and quartz grains

颗粒间黏附力测定试验能够模拟砂粒接触状态,定量表征自愈合树脂的稳砂强度及重复聚砂性能。首先,采用自愈合树脂处理石英微球表面,随后将两石英微球分别固定在黏附力测定装置的刚性支架及传感器面板上,缓慢控制支架升降,完成一次完整的接触—分离过程(图 11)。图 12 为改性石英微球分离过程中的作用力变化情况。可以看出,在缓慢移动支架使两微球开始分离的过程中颗粒间作用力缓慢上升至峰值,随后即骤降至趋于 0。自愈合树脂用量(占石英微球质量分数)由 1% 提升至 2.5% 过程中颗粒间黏附力由 166 mN 增大至 380 mN。

随后测定重复接触—分离过程中改性石英微球间黏附力变化情况(图 13),其中自愈合树脂占石英

微球质量的 2%。可以看出第一次接触-分离过程中,两颗粒间黏附力为 270 mN,随着重复次数的增加,颗粒间黏附力稍降低。重复此过程 3 次以后,两颗粒间黏附力约为初始黏附力的 94%。



图 11 两石英微球的一次接触-分离过程  
Fig. 11 Contacting-separating process between quartz grains

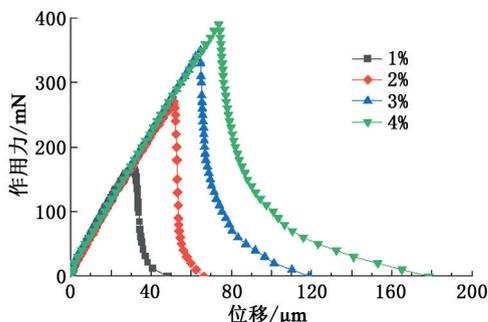


图 12 石英微球接触-分离过程中作用力变化  
Fig. 12 Force history during contacting-separating process

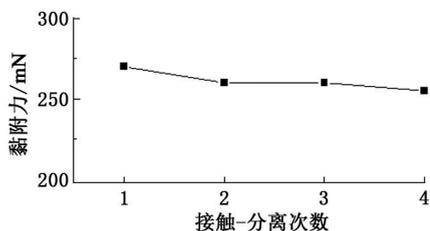


图 13 重复接触-分离过程中黏附力变化情况  
Fig. 13 Adhesion force history during continuously contacting-separating process

## 2.3 稳砂机制

### 2.3.1 zeta 电位调节作用

通常认为当颗粒表面 zeta 电位的绝对值高于临界值时(一般认为是 30 mV),颗粒分散体系是静电稳定的。随着颗粒表面 zeta 电位绝对值的降低,颗粒间静电斥力逐渐减弱,并伴随产生絮凝、凝结或聚集过程的发生。自愈合树脂分子中含有大量的活性氨基,可与砂粒表面的硅羟基形成氢键吸附,进而降低砂粒表面的 zeta 电位,为砂粒的自发聚集提供可能。

将自愈合树脂与清洗烘干后的石英砂按一定质量比(简称树脂占比)混合,测定石英砂表面电位变化,结果见图 14。可以看出,未处理的石英砂表面负电性较强,约为 -46.04 mV。随着稳砂剂比例的提高,石英砂表面负电性逐渐减弱至 -1.3 mV。

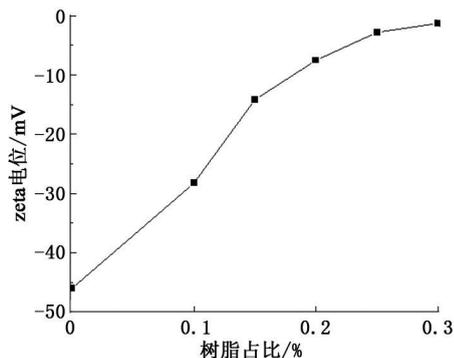


图 14 石英砂表面 zeta 电位随树脂占比的变化  
Fig. 14 Zeta potential variation with relative dosage of resin

### 2.3.2 支链刷及氢键网络结构

原料异构二元酸中含有长疏水支链,因此砂粒在水溶液中发生接触时,接触点处砂粒表面的树脂分子可以通过长疏水支链的缠结作用,形成可逆的悬空支链刷结构。随着分子链的进一步扩散,由于树脂结构单元中富含羰基、氨基等官能团,分子间氢键结合密度也较高,氢键网络的形成使砂粒间黏附作用大大增强。此外,由于氢键的高度取向性和动态可逆性,在一定的条件下可以发生断裂与重组,树脂分子间呈现可逆交联态。在外力作用下,砂粒被流体剥落形成自由砂的过程中,接触点处树脂层断裂,断裂过程倾向于沿树脂分子间氢键网络及支链刷结构的破坏传递。当砂粒重新接触时,水溶液中自由移动的长疏水支链再次形成支链刷结构。随后,在外界温度刺激下,自愈合树脂中低相对分子质量组分重新流动,并填充接触点处空隙,氢键网络再次形成,接触点处的树脂层逐渐恢复初始结构强度(图 15)。

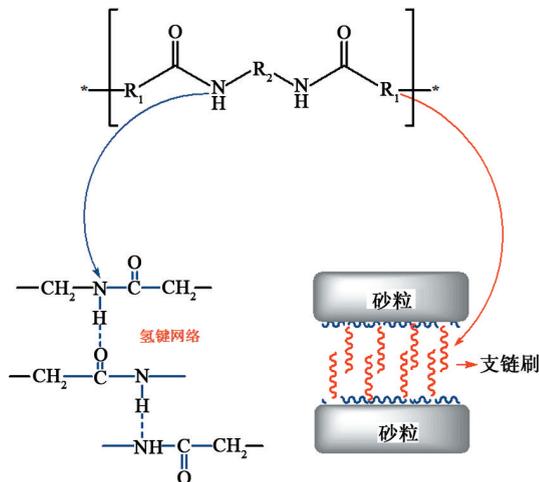


图 15 自愈合树脂中的支链刷及氢键网络结构  
Fig. 15 Dangling branched chains and hydrogen bonding networks in self-healing resin

### 3 结 论

(1) 自愈合树脂乳液稳砂剂在 30~130 ℃ 均能获得较好的稳砂效果。130 ℃ 条件下, 注入油水比为 15:85 的乳液稳砂剂并养护 12 h 后, 出砂临界流量高达 110 mL/min, 渗透率保留率为 76.3%, 连续顶替 100V<sub>p</sub>, 平均出砂速度为 0.08 g/L。

(2) 自愈合树脂具有较好的重复聚砂性能。重复 3 次接触—分离过程后, 颗粒间黏附力仍可达初始黏附力的 90%。

(3) zeta 电位调节作用、支链刷、氢键网络作用及其动态可逆性是引起砂粒团聚并具备一定聚结强度和重复聚结强度的重要原因。

#### 参考文献:

- [1] ABANUM A M, APPAH D. Laboratory studies of chemicals for sand consolidation (Scon) in the Niger Delta fields[R]. SPE 167516, 2013.
- [2] 李寅元. 油层出砂机理研究[J]. 西南石油学院学报, 1994, 16(1): 23-27.  
LI Binyua. Study of mechanism of oil reservoir sand production[J]. Journal of Southwest China Petroleum Institute, 1994, 16(1): 23-27.
- [3] 齐宁, 张琪, 周福建, 等. 纤维复合防砂技术的机理研究及应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(2): 83-86, 90.  
QI Ning, ZHANG Qi, ZHOU Fujian, et al. Mechanism and application of fiber-resin coated sand control technique[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(2): 83-86, 90.
- [4] 曾俊峰. 油井防砂技术及化学固砂剂治砂体系研究[D]. 荆州: 长江大学, 2012.  
ZENG Junfeng. Research on sand control technology of oil well and chemical sand consolidation agent of sand control system[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2012.
- [5] 张寒. 新型油井固砂剂的制备与表征[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.  
ZHANG Han. Preparation and characterization of novel sand consolidation agent[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [6] CHALOUPEK V, RIYANTO L, TRAN Q, et al. Remedial sand consolidation: case study from Mahakam Delta, Indonesia[R]. SPE 127489, 2010.
- [7] 赵洪山, 管志川. 油层出砂引起采油套管损坏的力学分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2006, 30(5): 53-56, 66.  
ZHAO Hongshan, GUAN Zhichuan. Mechanism analysis

of production casing damage due to sand production[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2006, 30(5): 53-56, 66.

- [8] MARFO S A, APPAH D, JOEL O F, et al. Sand consolidation operations, challenges and remedy [R]. SPE 178306, 2015.
- [9] ACOCK A, HEITMANN N, HOOVER S, et al. Screenless method to sand control[J]. Oilfield Review, 2003, 15(1): 38-53.
- [10] 赵福麟. 采油用化学剂的研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(1): 163-172.  
ZHAO Fulin. Research advances of chemicals for oil production[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(1): 163-172.
- [11] 潘一, 杨尚羽, 杨双春, 等. 化学防砂剂的研究进展[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 449-454.  
PAN Yi, YANG Shangyu, YANG Shuangchun, et al. Research progress of chemical sand control agents[J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(3): 449-454.
- [12] FULLER M J, GOMEZ R A, GILL J, et al. Development of new sand consolidation fluid and field application in shallow gas reservoirs[R]. SPE 145409, 2011.
- [13] PARLAR M, ALI S A, HOSS R, et al. New chemistry and improved placement practices enhance resin consolidation: case histories from the Gulf of Mexico[R]. SPE 39435, 1998.
- [14] HAAVIND F, BEKKELUND S S, MOEN A, et al. Experience with chemical sand consolidation as a remedial sand-control option on the Heidrun Field[R]. SPE 112397, 2008.
- [15] 赵修太, 李宏, 王春彦. 环氧树脂水乳液固砂性能研究[J]. 特种油气藏, 2012, 19(4): 111-113, 156.  
ZHAO Xiutai, LI Hong, WANG Chunyan. Study on sand consolidation performance of epoxy resin emulsion [J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2012, 19(4): 111-113, 156.
- [16] FOO I, BHASKER R, FOO-KARNA A F F. Successful application of aqueous-based formation consolidation treatment introduced to the North Sea [R]. SPE 163880, 2013.
- [17] 高斌. 细粉砂岩稳砂剂的研制及应用[J]. 油田化学, 2008(3): 203-206.  
GAO Bin. Silicone modified phenolic epoxy resin as sand consolidating agent for fine siltstone oil reservoirs [J]. Oilfield Chemistry, 2008(3): 203-206.
- [18] MENDEZ A, JOHNSON D E, KAKADJIAN S. Use of zeta potential to maximize sand free rate: a new approach on sand control[R]. SPE143124, 2011.

- [19] HERBSTF, DOEHLER D, MICHAEL P, et al. Self-healing polymers via supramolecular forces[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34 (3): 203-220.
- [20] BEKASD G, TSIRKA K, BALTZIS D, et al. Self-healing materials: a review of advances in materials, evaluation, characterization and monitoring techniques[J]. *Composites Part B*, 2016, 87:92-119.
- [21] 陈晓丹,蒋国霞. 自修复高分子材料近五年的研究进展[J]. *高分子通报*, 2017(8):39-47.  
CHEN Xiaodan, JIANG Guoxia. Research progress of self-healing polymer materials in recent five years[J]. *Polymer Bulletin*, 2017(8):39-47.
- [22] YOUNG J K, PIL H H, BYUNG K K. Synthesis of self-healing polyurethane urea-based supramolecular materials[J]. *Journal of polymer science, Part B: Polymer Physics*, 2015, 53:468 - 474.
- [23] WEI Zhao, YANG Jianhai, ZHOU Jinxiong, et al. Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43:8114-8131.
- [24] DASA, SALLAT A, BOEHME F, et al. Ionic Modification turns commercial rubber into a self-healing material[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2015, (7): 20623-20630.
- [25] 畅若星. 多重氢键键合的聚乳酸/聚(乙烯-co-丁烯)超分子弹性体[D]. 杭州:浙江大学, 2016.  
CHANG Ruoxing. Poly(lactic acid)/Poly(ehtylene-co-butylene) supramolecular elastomers bonded by multiple hydrogen bonds[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016.
- [26] SUCKOWM, MORDVINKIN A, ROY M, et al. Tuning the properties and self-healing behavior of ionically modified poly(isobutylene-co-isoprene) rubber[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(2): 468-479.

(编辑 刘为清)