文章编号:1673-5005(2016)06-0087-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.06.011

可脱离式充填筛管用降解剂的研制及降解机制

齐 宁.刘 帅.李柏杨.方明君.田壮壮

(中国石油大学石油工程学院,山东青岛 266580)

摘要:研制一种新型的油田防砂用可脱离式充填筛管,其技术关键是实现井下 PLA-T 管体的快速有效脱离。以 PLA -T的降解程度和降解速率为评价指标优选出一种降解剂配方,并在模拟油藏条件下对降解剂进行耐温、耐盐、耐稀 释等性能的评价。通过扫描电镜观察反应过程中 PLA-T 表面的微观变化,分析 PLA-T 的降解机制。结果表明:最 优降解剂配方为 w(丙酮): w(二甲基甲酰胺): w(乙二胺)=3:2:5;在温度为 50~80 ℃、矿化度为 10~100 g/L、 稀释质量分数为70%~90%的模拟油藏条件下,PLA-T管体降解时间为6~92min,表明该体系在复杂环境中具有 优良的降解性能:在降解剂的作用下,PLA-T的表面结构形态从光滑表面逐步向裂纹、裂缝、不规则裂缝、裂缝-孔洞 形态转变,导致 PLA-T 的降解速率先增大后减小:这种高效降解剂可以通过对 PLA-T 管体快速降解,实现井下充填 筛管的有效脱离,达到疏松砂岩油气藏无筛管防砂的目的。

关键词:可脱离式充填筛管:降解剂;降解程度;降解速率;无筛管防砂

中图分类号·TE 358 文献标志码·A

引用格式·齐宁·刘帅·李柏杨,等,可脱离式充填筛管用降解剂的研制及其降解机制[1],中国石油大学学报(自然科 学版),2016,40(6):87-93.

QI Ning, LIU Shuai, LI Boyang, et al. Design and performance of degradation agent for detachable filling screen tubes in oilfield sand control [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(6):87-93.

Design and performance of degradation agent for detachable filling screen tubes in oilfield sand control

OI Ning, LIU Shuai, LI Boyang, FANG Mingjun, TIAN Zhuangzhuang

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

Abstract: A novel detachable filling screen tube was developed for oilfield sand control. The key to this technology is to detach the PLA-T tube quickly and effectively downhole. In this study, an efficient degradation agent of PLA-T was proposed and its performance was evaluated under various oilfield conditions. Microscopic changes of the PLA-T surface structure were observed by SEM to analyze the degradation mechanism. The experimental results show that an optimized formula of the agent consists of w(acetone) : w(DMF) : w(ethylenediamine) = 3 : 2 : 5. Under simulated reservoir conditions with temperature of 50–80 °C, salinity of 10-100 g/L and diluted mass fraction of 70%-90%, the degradation time of the PLA-T tube is 6-92 min, which indicates that the agent has a good degradation performance in rigorous environments. The SEM results reveal that the surface of the PLA-T can be gradually transformed from smooth to cracks, and then successively to crevices, irregular crevices and crevice-holes induced by the degradation agent, which leads to the degradation rate of the PLA-T increasing firstly and then decreasing. This degradation agent can dissolve the PLA-T tube downhole so that the filling screen tube can be quickly and effectively detached, therefore screenless sand control can be applied in unconsolidated sandstone reservoirs.

Keywords: detachable filling screen tube; degradation agent; degradation degree; degradation rate; screenless sand control

孤岛油田主力油层具有渗透率高、胶结疏松、非 均质性强、强亲水的特点,胶结物以泥质为主,油层

收稿日期:2016-05-23

基金项目:国家自然科学青年基金项目(51204199)

作者简介:齐宁(1980-),男,副教授,博士,硕士生导师,研究方向为采油工程及油田化学。E-mail;qining@upc.edu.cn。

的地质和岩石特征决定了孤岛油田易出砂的特点^[1],防砂是维持油井正常生产的一项重要措施^[23]。目前主要采用的防砂方法有环氧树脂滤砂 管防砂^[45]和筛管砾石充填防砂^[69]。从主力单元 防砂效果统计看,环氧树脂滤砂管液量较高、稳定性 好。但随着油田开发的深入,井筒状况恶化套损加 剧,复杂结构井逐年增多^[10],环氧树脂滤砂管因管 体材质较脆,下井过程中容易损坏,导致适应性变 差。笔者研制一种新型的可脱离式充填筛管,可以 在井筒油层部位生成类似滤砂管防砂体系,避免下 井过程损坏的风险,提高防砂成功率。

1 可脱离式充填筛管的结构特点

可脱离式充填筛管表面有割缝,两端分别为凸缘和凹缘结构,见图1。将可脱离管体套覆固定在充填筛管(绕丝筛管或割缝衬管)外表面,组成可脱离式充填筛管管柱^[11]。

可脱离式充填筛管防砂采用一种新型防砂理 念,即下入井筒中防砂层位的管柱,在可脱离式充填 筛管与井壁之间形成类似滤砂管的防砂体系,而后 将可脱离管体降解,在树脂涂覆砂充填体与筛管之 间形成"环空",使筛管实现有效"脱离",将筛管从 井筒中起出,实现无筛管防砂。

可脱离式充填筛管防砂的技术关键在于可脱离 管体的降解,为使充填筛管成功脱离:一方面采用新 型 PLA-T 材料制作套覆于充填筛管外的可脱离管 体,其中 PLA-T 为碳酸钙改性聚乳酸^[12-14],由一定 比例的碳酸钙和聚乳酸^[15-16]熔融共混制得,强度高 且可降解^[17-18];同时,另一方面须研制一种能够快 速降解 PLA-T 管体的化学降解剂。







2 PLA-T 管体降解试验

2.1 试验药品及仪器

(1)试验药品。PLA-T为实验室自制,碳酸钙

(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),聚乳酸为 NatureWorks 3052D,氢氧化钠、乙酸、盐酸、苯酚、乙 醇、甘油、丙酮、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、 丁酮、乙二胺、氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂 有限公司),YDBE(多元醇混合酯,主要成分为二乙 酸乙二酯,常州海正化工有限公司),去离子水等。

(2)试验仪器。试验仪器为电子天平 BSA423S、 电热恒温水浴锅和 HITACHI S-4800 SEM。

2.2 降解剂最优配方筛选

(1)按质量比 100:1 称取初选的复配降解剂 与 PLA-T,60 ℃水浴条件下放置 3 h 评价 PLA-T 的 降解情况。

(2)以降解程度为初选指标,若3h内PLA-T的降解质量超过70%,则将其作为降解剂备选配方,否则调整试剂种类及复配比例,重复试验直至筛选出符合试验要求的配方。

(3)以降解速率为优选指标,优化(2)中筛选出 的备选配方中的各组分配比,筛选出降解速率快的 体系作为降解剂优化配方。

(4)考虑井液稀释最优配方的确定:用去离子 水稀释(3)中筛选出的降解剂质量分数至70%,评 价稀释后降解剂水溶液的稳定性(搅拌、静置后是 否分层)及其降解性能,重复步骤(2)和(3),直至筛 选出可脱离式充填筛管的最优降解体系。

降解程度及降解速率的计算公式分别为

$$D_{\rm D} = \frac{m_1 - m_2}{m_1},\tag{1}$$

$$D_{\rm v} = \Delta m / \Delta T. \tag{2}$$

式中, $D_{\rm D}$ 为降解程度,%; m_1 为 PLA-T 的初始质量,g; m_2 为 PLA-T 的剩余质量,g; $D_{\rm V}$ 为降解速率,mg/min; ΔT 为降解时间,min; Δm 为质量变化量,mg。

2.3 降解剂性能评价

(1) 评价 50、60、70 和 80 ℃ 不同油藏温度下降解剂的耐温性能。

(2)在60℃条件下,加入去离子水模拟井液稀释,评价降解剂稀释后质量分别为90%、80%和70%时的降解性能。

(3)在60 ℃、降解剂质量分数为70%的条件 下,配制模拟地层水,评价10、50和100 g/L不同矿 化度下降解剂的耐盐性能。

2.4 降解剂降解机制

按质量比为 100:1,称取一定质量的 PLA-T 和降解剂,在 60 ℃、质量分数为 100% 的条件下进

验,结果见表1~3。

胺)=3:2:5。

根据表1~3的试验结果,综合考虑降解程度

(≥70%)与降解速率,确定可脱离式充填筛管降解 剂配方为w(丙酮):w(二甲基甲酰胺):w(乙二

行降解试验,分别制得反应时间为0、5、10、15和20 min的5组样品,采用SEM方法观察5组样品的表面结构,研究降解剂的降解机制。

3 PLA-T 管体降解试验

3.1 降解剂最优配方

按照试验方法进行降解剂最优配方的筛选试

表1 隊	备解剂初步筛诜试验结果
------	-------------

Table 1	Experimental	results o	f highly	efficient	degradation	agent f	irst screening
---------	--------------	-----------	----------	-----------	-------------	---------	----------------

序号	药品	药品对应比例	结果
1	YDBE、氢氧化钠、水	89.1:1:9.9	180 min 降解程度小于 70%
2	YDBE、氢氧化钠、水	85 : 5 : 10	180 min 降解程度小于 70%
3	YDBE、乙酸、水	85 : 5 : 10	180 min 降解程度小于 70%
4	YDBE、HCl、水	86.8:1.3:11.9	180 min 降解程度小于 70%
5	YDBE、水	99:1	180 min 降解程度小于 70%
6	YDBE、苯酚	99:1	180 min 降解程度小于 70%
7	YDBE、苯酚、水	74 : 1 : 25	180 min 降解程度小于 70%
8	YDBE、二甲基甲酰胺	99:1	180 min 降解程度小于 70%
9	YDBE、二甲基甲酰胺:水	74 : 1 : 25	180 min 降解程度小于 70%
10	YDBE、二甲亚砜	90:10	180 min 降解程度小于 70%
11	YDBE、甘油、氢氧化钠、水	50:29:1:20	180 min 降解程度小于 70%
12	YDBE、乙醇、氢氧化钠、水	70:15:5:10	180 min 降解程度小于 70%
13	YDBE、二甲亚砜、氢氧化钠、水	50:20:10:20	180 min 降解程度小于 70%
14	YDBE、二甲亚砜、氢氧化钠、水	60:5:15:20	180 min 降解程度小于 70%
15	YDBE、乙醇、苯酚、水	81:10:3:6	180 min 降解程度小于 70%
16	丙酮、YDBE	30:70	70 min 完全降解
17	丙酮、乙酸乙酯	30:70	30 min 完全降解
18	丙酮、二甲基甲酰胺	50 : 50	30 min 完全降解
19	丙酮、二甲亚砜	50 : 50	31 min 完全降解

表 2 降解剂优化配比试验结果

Table 2 Experimental results of highly efficient degradation agent optimizing proportion

序号	药品	药品对应比例	结果
1	丙酮、YDBE	15 : 85	180 min 降解质量小于 70%
2	丙酮、酸乙酯	15 : 85	32 min 完全降解
3	丙酮、二甲基甲酰胺	30:70	30 min 完全降解
4	丙酮、二甲亚砜	30:70	50 min 完全降解
5	丙酮、乙酸乙酯	5:95	33 min 完全降解
6	丙酮、二甲基甲酰胺	15 : 85	30 min 完全降解
7	丙酮、二甲亚砜	15 : 85	180 min 降解质量小于 70%
8	丙酮、乙酸乙酯	1:99	43 min 完全降解
9	丙酮、二甲基甲酰胺	1:99	37 min 完全降解
10	丙酮、乙酸乙酯	0.5:99.5	41 min 完全降解
11	丙酮、二甲基甲酰胺	0.5:99.5	42 min 完全降解

表 3 降解剂最优配方试验结果

T 11 3	F • • • •	14	01111		1 1.4			0 1
Table 3	Experimental	results o	of highly	efficient	degradation	agent	optimal	formula

序号	药品	药品对应比例	结果
1	丙酮、乙酸乙酯、去离子水	0.05:69.65:30	不混溶
2	丙酮、二甲基甲酰胺、去离子水	0.05:69.65:30	混溶,但180 min 降解程度小于70%
3	丙酮、二甲基甲酰胺、去离子水	35:35:30	混溶,但180 min 降解程度小于70%
4	丙酮、二甲基甲酰胺、去离子水	21:49:30	混溶,但180 min 降解程度小于70%
5	丙酮、二甲基甲酰胺、丁酮、去离子水	21:28:21:30	混溶,但180 min 降解程度小于70%
6	丙酮、二甲基甲酰胺、丁酮、去离子水	28:7:35:30	混溶,但180 min 降解程度小于70%
7	丙酮、二甲基甲酰胺、乙二胺、去离子水	21:14:35:30	混溶,180 min 内完全降解

3.2 不同温度条件下降解性能的评价

降解剂的降解性能受温度影响显著。温度越高,经过相同的降解时间,PLA-T的剩余质量越少,降解程度越高:温度越高,降解速率随时间的波动越

明显,峰值越大,70%降解(或100%降解)时间越短,见图2、3。在油藏温度为50~80℃时,降解时间为6~24 min,降解剂的温度适用范围较广,降解效率高,具有良好的耐温性能。









Fig. 3 Relative curves of PLA-T's degradation time (70% or 100%) changing with temperature

3.3 不同矿化度条件下降解性能评价

降解剂的降解性能受矿化度的影响较小:矿化

度为10、50和100g/L的条件下,PLA-T的剩余质 量和降解程度随时间的变化规律基本一致,70%降 解时间和100%降解时间略有下降;矿化度为10和 50g/L的条件下,降解速率随时间的变化规律基本 一致,当矿化度为100g/L时,降解速率的峰值略有 增大。

矿化度为10~100 g/L,其降解时间在80~92 min,降解剂在矿化度高达100 g/L的地层水(或井 筒积液)中依然具有良好的降解性能,在矿化度为 10~100 g/L时,PLA-T的质量、降解程度和降解速 率与时间的关系曲线如图4所示,降解时间(70% 或100%)与矿化度的关系曲线如图5所示。降解 时间基本不变,降解性能受矿化度的影响较小,降解 剂具有良好的耐盐性能。



velocity changing with time at salinity of 10-100 g/L





3.4 不同质量分数条件下降解性能的评价

降解剂的降解性能受质量分数影响较为显著: 质量分数越大,经过相同的降解时间,PLA-T的剩 余质量越小,降解程度越高;质量分数越大,降解速 率随时间的波动越明显,峰值越大,70%降解(或 100%降解)时间越短,如图6,7所示。

降解剂质量分数为70%~90%时,降解时间为 38~66 min,降解剂质量分数稀释到70%时依然能 够对 PLA-T 实现高效降解,具有良好的耐稀释性 能。



图 6 降解剂质量分数为 70% ~90%时 PLA-T 的质量、降解程度降解速率与时间的关系曲线 Fig. 6 Relative curves of PLA-T's mass, degradation degree and degradation velocity changing with time at the concentration of 70% -90%



图 7 PLA-T 的降解时间(70%或100%)与降解剂质量 分数的关系

Fig. 7 Relative curves of PLA-T's degradation time (70% or 100%) changing with concentration

3.5 降解机制分析

PLA-T的主体成分是聚乳酸,降解剂的加入能够使聚乳酸的酯键水解成乳酸单体,实现 PLA-T的降解。

从表面结构形态变化看,在降解剂的作用下, PLA-T的表面结构随时间的变化如图8所示。 反应前 PLA-T 的表面结构光滑平整,无明显裂 纹;反应 5 min 时,PLA-T 的表面产生明显裂纹,并 逐渐开始产生裂缝;当反应进行到 10 min 时,PLA-T 表面的裂纹发育成裂缝;随着反应进行,降解剂开 始作用于缝口边缘,同时沿裂缝深入到 PLA-T 内 部,对缝壁及内部结构产生破坏,从 15 min 的反应 情况可以看出此时的裂缝结构:裂缝宽度变大,裂缝 边缘及壁面变得粗糙;而后随着反应的继续进行,降 解剂不断沿裂缝进入到 PLA-T 的内部,同时继续破 坏已有的裂缝结构,导致裂缝结构变得不规则(20 min),这种趋势逐渐向四周扩散,最终形成裂缝-孔 洞结构(25 min);当反应进行到 30 min 时,PLA-T 几乎完全降解(图 2,60 ℃,30 min),不能观察其表 面结构。

在降解的 0~20 min, PLA-T 表面结构经历的 变化过程为光滑表面-裂纹-裂缝-不规则裂缝。在 此过程中, PLA-T 与降解剂反应的接触面积逐渐增 大,虽然降解剂的质量分数一直在减小,但是显然反 应接触面积的影响强于质量分数的变化,因此反应 速率逐渐增大;从 20 min 开始, PLA-T 的表面结构 从不规则裂缝过渡到裂缝-孔洞结构,虽然这一结 构变化过程增加了反应接触面积,但是相比 0~20 min,其增加量明显减小,与此同时降解剂的质量分 数一直降低,其对降解速率的影响逐渐增强,反应 20 min 时降解速率达到峰值,从 20 min 开始降解速 率逐渐降低,这与 3.2 节中 60 ℃时的宏观降解规律 相符(图 3)。





根据试验结果可知,降解剂首先作用于 PLA-T 表面,破坏其结构,致使其产生裂缝;然后纵向上沿 裂缝深入到 PLA-T 的内部并破坏其内部结构,同时 横向上沿裂缝壁面、裂缝边缘破坏 PLA-T 的表面结 构,这两者几乎同时进行,此过程中裂缝进一步发育 为不规则裂缝、裂缝-孔洞;随着反应的进行,微观 上 PLA-T 的结构由表及里逐渐被破坏,宏观上 PLA -T 的体积和质量逐渐减小,最终 PLA-T 的结构被 破坏完全,其体积和质量减小为零,降解过程结束。

4 结 论

(1) PLA-T 管体的最优降解剂配方为丙酮、二 甲基甲酰胺和乙二胺,比例为3:2:5。

(2)优选出的降解剂具有良好的耐温、耐稀释 和耐盐性能,在温度为 50~80 ℃、矿化度为 10~ 100 g/L、质量分数为 70%~90%的油藏条件下,在 6~92 min 内可充分降解,具有优良的降解性能。

(3) 在降解剂的作用下, PLA-T 的表面结构形态从光滑表面逐步向裂纹、裂缝、不规则裂缝、裂缝 -孔洞形态转变, 这也从微观角度解释了 PLA-T 降 解速率先增大后减小的宏观降解规律。

(4)所研制的降解剂可将 PLA-T 管体快速降 解,实现井下充填筛管的有效脱离,能够满足疏松砂 岩油气藏无筛管防砂的需求。

参考文献:

- [1] 齐宁. 疏松砂岩油藏防砂增产一体化技术研究[D]. 青岛:中国石油大学,2007.
 QI Ning. Research on sand control and increasing production technique in the unconsolidated sand reservoirs
 [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2007.
- [2] 何生厚,张琪.油气井防砂理论及其应用[M].北京: 中国石化出版社,2003.
- [3] 邓金根,李萍,周建良,等.中国海上疏松砂岩适度出砂井防砂方式优选[J].石油学报,2012,33(4):676-679.
 DENG Jingen, LI Ping, ZHOU Jianliang, et al. Sand

control optimization applied to moderately sanding wells in offshore loose sandstone reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012,33(4):676-679.

- [4] 郑伟林.水平井可钻滤砂管的研制与应用[J].石油钻 采工艺,2012,34(3):94-97.
 ZHENG Weilin. Research and application of drilled filter sand tube in horizontal wells[J]. Petroleum Drill & Production Process, 2012,34(3):94-97.
- [5] 施进,李鹏,贾江鸿. 筛网式滤砂管挡砂效果室内试验
 [J]. 石油钻探技术, 2013,41(3):104-108.
 SHI Jin, LI Peng, JIA Jianghong. Laboratory testing of

sand control effect for mesh type screen [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2013,41(3):104-108.

[6] 龚宁, 戈旭博, 张志涛. 孤岛油田绕丝筛管充填防砂常
 见故障分析与处理[J]. 石油天然气学报, 2011, 33
 (3):144-147.

GONG Ning, GE Xubo, ZHANG Zhitao. Analysis and processing of wire wrapped screen gravel pack sand control common faults in Gudao [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011,33(3):144-147.

[7] 董长银,贾碧霞,刘春苗,等. 机械防砂筛管挡砂介质 堵塞机制及堵塞规律试验[J].中国石油大学学报(自 然科学版),2011,35(5):82-88.

> DONG Changyin, JIA Bixia, LIU Chunmiao, et al. Blocking mechanism and blocking laws experiments of sandretention media in mechanical screens [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011,35(5):82-88.

- [8] TOELSIE S, GOERDAJAL P. Sand control in shallow unconsolidated sandstone oil reservoirs at Staatsolie N.
 V. Suriname[R]. SPE 165188, 2013.
- [9] 王亚洲,刘永红,徐静,等.一种可调式预充填砾石防 砂管:ZI202731859U[P].2013-02-13.
- [10] 张晶.适合于套变井的新型化学防砂技术研究[D]. 北京:中国石油大学,2007.
 ZHANG Jing. Research on new chemical sand control method adapting to casing deformation wells[D]. Beijing; China University of Petroleum, 2007.
- [11] 刘帅,齐宁.一种可溶性环保滤砂管:ZL201520504177.5[P]. 2016-01-13.
- [12] 曹雪波,王远亮,潘君,等.马来酸酐改性聚乳酸的力
 学性能研究[J].高分子材料科学与工程,2002,18
 (1):115-118.

CAO Xuebo, WANG Yuanliang, PAN Jun, et al. Research on mechanical properties of maleic anhydride modified polylactic acid [J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2002,18(1):115-118. [13] 蔡艳华,颜世峰,尹静波,等.聚L-乳酸/二氧化硅纳
 米复合材料的降解性能研究[J].功能材料,2010,12
 (41):2213-2215.
 CAI Yanhua, YAN Shifeng, YIN Jingbo, et al. Re-

search on degradation properties of poly L-Lactic acid/ nano silicon dioxide composites [J]. Journal of Functional Materials, 2010,12(41):2213-2215.

- [14] 徐晓强.改性剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的性能 和降解行为研究[D].广州:华南理工大学,2013.
 XU Xiaoqiang. Research on the performance and degradation behavior of modified sisal fiber reinforced PLA biocomposites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [15] ZOU Hantao, YI Changhai, WANG Luoxin, et al. Crystallization, hydrolytic degradation, and mechanical properties of poly (trimethylene terephthalate)/poly (lactic acid) blends[J]. Polym Bull, 2010,64:471-481.
- [16] 张敏,崔春娜,宋洁. 聚乳酸降解的影响因素和降解 机理的分析[J].包装工程,2008,29(8):16-18.
 ZHANG Min, CUI Chunna, SONG Jie. Analysis of the factors influencing degradability and degradation mechanism of polylactic acid [J]. Packaging Engineering, 2008,29(8):16-18.
- [17] TISSERAT B, FINKENSTADT V L. Degradation of poly (l-lactic acid) and bio-composites by alkaline medium under various temperatures [J]. J Polym Environ, 2011,19:766-775.
- [18] PIEMONTE V, GIRONI F. Kinetics of hydrolytic degradation of PLA [J]. J Polym Environ, 2013, 21: 313-318.
- [19] PARK K I, XANTHOS M. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94:834-844.

(编辑 李志芬)