



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118580749 A

(43) 申请公布日 2024.09.03

(21) 申请号 202410971518.3

C08G 77/42 (2006.01)

(22) 申请日 2024.07.19

(71) 申请人 山东伟杰复合材料股份有限公司

地址 277100 山东省枣庄市滕州市洪绪镇
龙庄村工业园区

(72) 发明人 龙伟 龙周伟 杨三伟 孔令磊

(74) 专利代理机构 济南道为知识产权代理事务
所(普通合伙) 37433

专利代理师 李亮亮

(51) Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C08G 77/24 (2006.01)

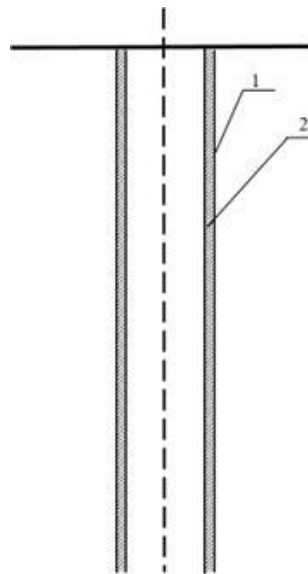
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法

(57) 摘要

本发明提出了一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法,属于石油开采设备领域。本发明的环氧树脂涂层井筒装备包括油层套管,所述油层套管表面设置含环氧树脂的涂层;所述含环氧树脂的涂层由改性环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂构成;所述改性环氧树脂为氟硅环氧树脂。本发明能够有效降低井筒结蜡程度、减少井筒的生锈及摩擦,提高石油生产效率,具有实际应用价值。



1. 一种环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 包括油层套管(1), 所述油层套管表面设置含环氧树脂的涂层(2);

所述含环氧树脂的涂层由改性环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂构成;

所述改性环氧树脂为氟硅环氧树脂。

2. 如权利要求1所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述胺类固化剂为聚醚酰亚胺固化剂;

所述耐腐蚀填料包括玻璃鳞片、碳纤维、石墨烯或纳米氧化锌;

所述防结蜡剂包括含氟化表面活性剂、铝和氢氧化钠、油基清蜡剂、水基清蜡剂、乳液型清蜡剂。

3. 如权利要求1所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述防结蜡剂为含氟化表面活性剂。

4. 如权利要求2所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述氟硅环氧树脂的制备方法为:

混合有机硅氧烷、氟硅烷、无水乙醇和蒸馏水后搅拌并回流, 用盐酸调节pH值为4~5, 回流减压蒸馏得到氟硅树脂;

用异丁醇与乙酸丁酯将环氧树脂稀释, 在搅拌状态下加入氟硅树脂, 回流、减压蒸馏得到氟硅树脂环氧树脂。

5. 如权利要求1所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂的添加重量分别为: 100份、40-45份、10-13份、7-10份。

6. 如权利要求5所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂的添加重量分别为: 100份、42份、10份、8份。

7. 如权利要求2所述的环氧树脂涂层井筒装备, 其特征在于, 所述涂层的厚度为0.5mm-2mm。

8. 一种环氧树脂的涂层的制作方法, 其特征在于, 包括,

S1: 准备氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、FS-10分别100份、40-45份、10-13份、7-10份;

S2: 将纳米氧化锌溶解到乙酸乙酯中, 边搅拌边滴入FS-10, 搅拌混合均匀;

S3: 在45-60°C下, 将聚醚酰亚胺固化剂加入到氟硅环氧树脂中, 混合均匀, 持续搅拌10分钟;

S4: 逐渐加入纳米氧化锌和FS-10的混合物到S3所得混合物中, 搅拌时间15分钟后获得含环氧树脂的涂料; 并超声去泡;

S5: 去除油层套管表面污物后, 使用喷涂或浸涂工艺将S4所得涂料均匀涂覆在油层套管表面;

S6: 70-90°C下固化2-4小时后110-130°C下固化2-4小时, 形成光滑坚硬的保护层。

9. 如权利要求8所述的一种环氧树脂的涂层的制作方法, 其特征在于, 包括,

S1: 准备氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、FS-10分别100份、42.5份、10份、7.5份;

S2: 将纳米氧化锌溶解到乙酸乙酯中, 边搅拌边滴入FS-10, 搅拌混合均匀;

S3: 在45-60°C下, 将聚醚酰亚胺固化剂加入到氟硅环氧树脂中, 混合均匀, 持续搅拌10

分钟;

S4:逐渐加入纳米氧化锌和FS-10的混合物到S3所得混合物中,搅拌时间15分钟后获得含环氧树脂的涂料;并超声去泡;

S5:去除油层套管表面污物后,使用喷涂或浸涂工艺将S4所得涂料均匀涂覆在油层套管表面;

S6:80°C下固化2-4小时后125°C下固化2-4小时,形成光滑坚硬的保护层。

一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油开采设备领域,尤其涉及一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法。

背景技术

[0002] 本部分的陈述仅仅是提供了与本发明相关的背景技术信息,不必然构成在先技术。

[0003] 油井的开采过程中,原油中石蜡的存在会造成井筒结蜡现象,造成油管通道堵塞、油泵效率降低、抽油设备能耗增加、设备故障率提升等问题。原油中的石蜡成分在一定条件下(如温度降低)会结晶析出,附着在井筒内壁上,形成结蜡现象。结蜡会增加井筒内壁的粗糙度,从而增加摩擦力;地层中的泥沙随流体进入井筒,也会形成粗糙的表面,增加摩擦。此外,原油中含有大量的硫化氢等腐蚀性物质,这些物质会加速井筒等金属设备的腐蚀和生锈。以上种种原因对油井生产效率造成十分不利的影响,且设备使用年限降低,给企业增加了安全成本、时间成本和经济成本。

[0004] 目前,行业内采用物理或化学的方式降低井筒结蜡现象,进而提高井筒设备的防锈性能和耐磨性能。如,创建高温环境,加速油井井筒结晶蜡的溶解;采用类似刷子的结构,防止结蜡,但收效甚微,且不能防止井筒生锈;或者,通过清蜡剂促使结晶蜡消融,但是其存在安全性差、操作复杂的问题,且对部分含杂质高的井渗透效果差。

发明内容

[0005] 为克服上述现有技术的不足,本发明旨在解决现有井筒装备易结蜡、生锈,使用寿命短的问题。本发明提供了一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法,本发明中通过在井筒内壁上设置含环氧树脂的涂层,通过使用环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂构成环氧树脂涂层,有效降低井筒结蜡程度、减少井筒的生锈及摩擦,提高石油生产效率,具有实际应用价值。

[0006] 为实现上述目的,本发明的一个或多个实施例提供了如下技术方案:

本发明的第一方面,提供一种环氧树脂涂层井筒装备,包括油层套管1,所述油层套管1表面设置含环氧树脂的涂层2。

[0007] 在本发明的具体实施方式中,所述含环氧树脂的涂层由改性环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂构成。

[0008] 在本发明的具体实施方式中,所述改性环氧树脂为氟硅环氧树脂;以提高涂层的耐磨性和抗结蜡性能。

[0009] 在本发明的具体实施方式中,所述氟硅环氧树脂的制备方法为:

混合有机硅氧烷、氟硅烷、无水乙醇和蒸馏水后搅拌并回流,用盐酸调节pH值为4~5,回流减压蒸馏得到氟硅树脂;

用异丁醇与乙酸丁酯将环氧树脂稀释,在搅拌状态下加入氟硅树脂,回流减压蒸

馏得到氟硅树脂环氧树脂。

[0010] 在本发明的具体实施方式中,所述胺类固化剂为聚醚酰亚胺固化剂,可进一步提高环氧树脂的机械性能,增强其弯曲度和强度,提高涂层耐磨性和化学稳定性。

[0011] 在本发明的具体实施方式中,耐腐蚀填料包括玻璃鳞片、碳纤维、石墨烯或纳米氧化锌。

[0012] 在本发明的具体实施方式中,防结蜡剂包括含氟化表面活性剂、铝和氢氧化钠、油基清蜡剂、水基清蜡剂、乳液型清蜡剂;

优选为含氟化表面活性剂;更优选为Capstone FS-10。

[0013] 氟化表面活性剂的疏水尾部被部分氟化或完全被氟分子取代。与相应的烃类表面活性剂相比,氟化表面活性剂具有不同的特性,如较低的表面张力、更好的降低界面张力的效率、疏油和疏水性、高热稳定性和更好的化学耐受性,可用于消防、家居用品、发泡、涂料和油漆制备。

[0014] 在本发明的具体实施方式中,所述环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂的添加量分别为:100份、40-45份、10-13份、7-10份;

优选的,所述环氧树脂、胺类固化剂、耐腐蚀填料及防结蜡剂的添加量分别为:100份、42份、10份、8份。

[0015] 在本发明的具体实施方式中,所述涂层的厚度为0.5mm-2mm。

[0016] 本发明的第二方面,提供一种环氧树脂的涂层的制作方法,包括,

S1:准备氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、含氟化表面活性剂分别100份、40-45份、10-13份、7-10份;

S2:将纳米氧化锌溶解到乙酸乙酯中,边搅拌边滴入含氟化表面活性剂,搅拌混合均匀;

S3:在45-60°C下,将聚醚酰亚胺固化剂加入到氟硅环氧树脂中,混合均匀,持续搅拌10分钟;

S4:逐渐加入纳米氧化锌和含氟化表面活性剂的混合物到S3所得混合物中,搅拌时间15分钟后获得含环氧树脂的涂料;并超声去泡;

S5:去除油层套管表面污物后,使用喷涂或浸涂工艺将S4所得涂料均匀涂覆在油层套管表面;

S6:70-90°C下固化2-4小时后110-130°C下固化2-4小时,形成光滑坚硬的保护层。

[0017] 在本发明的具体实施方式中,所述方法包括:

S1:准备氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、含氟化表面活性剂分别100份、42.5份、10份、7.5份;

S2:将纳米氧化锌溶解到乙酸乙酯中,边搅拌边滴入含氟化表面活性剂,搅拌混合均匀;

S3:在45-60°C下,将聚醚酰亚胺固化剂加入到氟硅环氧树脂中,混合均匀,持续搅拌10分钟;

S4:逐渐加入纳米氧化锌和含氟化表面活性剂的混合物到S3所得混合物中,搅拌时间15分钟后获得含环氧树脂的涂料;并超声去泡;

S5:去除油层套管表面污物后,使用喷涂或浸涂工艺将S4所得涂料均匀涂覆在油

层套管表面；

S6:80°C下固化2-4小时后125°C下固化2-4小时,形成光滑坚硬的保护层。

[0018] 以上一个或多个技术方案存在以下有益效果:

本发明提供了一种有效抑制井筒装备结蜡、生锈的环氧树脂涂层,经过对涂层优化,有效提高井筒装备的机械性能(耐磨性)和耐腐蚀性,减少了生锈现象;有效预防结蜡现象,提高了开采效率,并延长井筒装备的使用寿命,降低了维护成本。

[0019] 本发明中,纳米氧化锌协同含氟表面活性剂有效降低环氧树脂固化带来的脆性及机械性能差的问题,降低摩擦系数。同时发现,本发明所提供的含环氧树脂涂层能够有效缩短涂层初凝时间,且不影响机械性能及耐腐蚀性能,具有实际应用价值。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例一井筒装备结构及涂层结构示意图。

[0021] 图2为本发明中耐腐蚀性性能测试结果。

[0022] 附图标记:1、导油层套管;2、含环氧树脂的涂层。

具体实施方式

[0023] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0024] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。

[0025] 本发明中,二苯基二乙氧基硅烷,CAS号:2553-19-7,购自麦克林。

[0026] 本发明中,甲基三乙氧基硅烷,CAS号:2031-67-6,购自麦克林。

[0027] 本发明中,氟硅烷,CAS号:420-56-4,购自麦克林。

[0028] 本发明中,环氧树脂NPEL-128(工业级),购自上海功成化工有限公司。

[0029] 本发明中,纳米氧化锌,CAS编号:1314-13-2,购自阿拉丁,尺寸为 $50\pm 10\text{nm}$ 时,货号:Z112849;纳米氧化锌的尺寸为 $30\pm 10\text{nm}$ 时,货号:Z112847。

[0030] 本发明中,Capstone FS-10,商标名牌号:Capstone Capstone® FS-10,供应商为科慕,购自金腾龙化工。

[0031] 本发明中,氟硅环氧树脂为改性环氧树脂。环氧树脂具有优良的粘结性、优异的电绝缘性、较好的机械性能、良好的耐腐蚀性和耐化学性,在土木工程、电子电气、涂料塑料等众多领域都有着广泛的应用。但是,环氧树脂的多孔性和脆性限制其应用,导致其机械性能、耐化学性有待进一步提高。本发明,以带氨基硅氧烷和几种硅氧烷偶联剂以及氟硅烷在一定的pH值条件下加热水解缩合,反应生成氟硅树脂。用氟硅树脂作改性剂来改性环氧树脂,氟硅树脂中的氨基与环氧树脂中的环氧基团发生开环聚合反应,得到氟硅环氧树脂,这大大提高了漆膜的附着力、硬度、抗冲击力、耐热性、耐水性耐候性等,使之更适合于工业生产的需要。

[0032] 具体的,氟硅环氧树脂的制备方法为:混合二苯基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、氟硅烷、无水乙醇和蒸馏水置于反应釜中搅拌并回流,用30%的盐酸调节pH值为4~5,回

流的温度控制在60~70℃,回流时间控制在2h,反应完成后减压蒸馏(80℃、0.5mmhg)得到氟硅树脂,其中,按二苯基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、氟硅烷、无水乙醇的摩尔比为5:3:5:8,二苯基二乙氧基硅烷使用40g,蒸馏水体积为上述混合物体积的两倍。用异丁醇与乙酸丁酯将10g环氧树脂溶解,在搅拌状态下加入1g的氟硅树脂,添加0.1g KH792催化反应,控制回流反应的温度和时间,回流的温度控制在60~70℃,回流时间控制在4h;反应完成后进行减压蒸馏(80℃、0.5mmhg)得到氟硅环氧树脂。

[0033] 本发明中,聚醚酰亚胺固化剂能够与氟硅环氧树脂相互作用,形成交联结构,促使涂层固化;聚醚酰亚胺固化剂与氟硅环氧树脂还能够协同纳米氧化锌和含氟表面活性剂,分散到交联结构中,缓解环氧树脂的多孔性和脆性带来的弊端,进一步提高含环氧树脂涂层的附着力、降低摩擦系数,提高耐磨性;以上三者相互作用,可有效减少涂层凝固时间,节约生产成本。

[0034] 本发明中,纳米氧化锌以物理形式分散在环氧树脂中,不与环氧树脂发生化学反应,但可以提高环氧树脂涂层的耐化学腐蚀性能。

[0035] 本发明中,含氟化表面活性剂以物理形式添加到环氧树脂中,可以通过物理吸附或化学键合与环氧树脂相互作用,用于改善涂层的表面性能,降低摩擦系数,提高机械性能的同时,提高防结蜡性能。

[0036] 实施例一:本实施例公开了一种环氧树脂涂层井筒装备及其制作方法。

[0037] 如图1所示,井筒装备的油层套管1表面设置含环氧树脂的涂层2,油层套管1直径为5英寸。

[0038] 其中,含环氧树脂的涂层制备方法为:

S1:分别准备氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、FS-10分别1000g、425g、100g、75g;

S2:将纳米氧化锌溶解到同体积乙酸乙酯(用量没有特殊要求,可以发挥溶剂作用即可)中,边搅拌边滴入FS-10,搅拌混合均匀;

S3:在60℃下,将聚醚酰亚胺固化剂加入到氟硅环氧树脂中,乙酸乙酯做溶剂,混合均匀,持续搅拌10分钟;

S4:逐渐加入纳米氧化锌和FS-10的混合物到S3所得混合物中,搅拌时间约15分钟后获得含环氧树脂的涂料;为防止气泡产生,采用超声的方式对上述材料进行处理,超声条件:800W、频率22kHz处理60min;

S5:采用钢砂喷射去除油层套管1内壁上的油污、锈、腐蚀等污物;烘干井筒套管,保证井筒内壁干燥;

S6:使用喷涂或浸涂工艺将混合好的涂层涂料均匀涂覆在油层套管表面1mm;

S7:80℃下固化3小时后125℃下固化2小时,形成光滑坚硬的保护层。

[0039] 经过红外光谱图测定发现,氟硅环氧树脂在在1255cm⁻¹处出现了C-F的伸缩振动峰,为强吸收;苯环中的c=c不饱和键伸缩振动出现在 1450 cm⁻¹;si-O基团的吸收峰显示1093 cm⁻¹处;823 cm⁻¹处为Si-C的吸收峰,说明已成功改性环氧树脂。

[0040] 实施例二:与实施例一的区别在于,氟硅环氧树脂、聚醚酰亚胺固化剂、纳米氧化锌、氟化表面活性剂分别1000g、400g、130g、80g。

[0041] 对比例一:与实施例一的区别在于,采用环氧树脂NPEL-128。

[0042] 对比例二:与实施例一的区别在于,未使用氟化表面活性剂FS-10。

[0043] 对比例三:与对比例一的区别在于,未使用孵化表面活性剂FS-10。

[0044] 对比例四:与对比例一的区别在于,纳米氧化锌的尺寸为 $30 \pm 10\text{nm}$ 。

[0045] 为了验证上述含环氧树脂的涂层对井筒装置的改善作用,将含环氧树脂的涂层涂覆到与油层套管1内壁材料的钢管中。然后采用盐雾实验验证涂层对油层套管1内壁的保护作用,并对其机械性能进行测试。

[0046] 取等体积的钢管进行相同条件除锈除污处理后,一组作为对照不喷涂任何涂层,二组喷涂实施例一中的含环氧树脂的涂层,三组喷涂实施例二中的含环氧树脂涂层,四组喷涂对比例一中的含环氧树脂的涂层,五组喷涂对比例二中的含环氧树脂的涂层。六组喷涂对比例三中的含环氧树脂的涂层。七组喷涂对比例四中的含有环氧树脂的涂层。

[0047] 盐雾实验标准参照GB/T 10125-2012《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》。将样品放置在盐雾试验箱中,确保样品之间不会相互接触,且与箱体壁保持一定距离。试验箱的温度控制在 $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,湿度接近100%。经过5天时间后统计重量变化。

[0048] 摩擦系数测试:水为介质,采用MFT-5000型摩擦磨损试验机,加载力为80N,转速800rpm/min,测试时间20min。磨损量测试,以水为介质,采用MFT-5000型摩擦磨损试验机,加载力为80N,转速800rpm/min,测试时间20min,以减重的重量作为磨损量。

[0049] 进一步,为了验证涂层对井筒装备的保护作用,还验证了上述七组的机械性能。

[0050] 结果发现,改性后的环氧树脂涂层能够有效保护装备本身,提高井筒装备的耐腐蚀性(图2),改变纳米氧化锌的或不使用氟化表面活性剂在耐腐蚀性能上并未有明显的差距。

[0051] 与纯环氧树脂涂层相比,氟硅环氧树脂涂层更耐磨,摩擦系数更小。通过对比还可以发现,无论是氟硅环氧树脂还是环氧树脂在同时添加氧化锌和FS-10时,均能够有效降低摩擦系数,这是氧化锌和FS-10协同发挥作用,改善了固化剂和环氧树脂交联固化后的柔韧性。

[0052] 与纯环氧树脂涂层相比,经氟硅环氧树脂涂层的钢具有更高的力学性能(硬度和拉伸强度)。在环氧树脂涂层中引入氟硅树脂有助于将拉伸强度,从480.05MPa提高到630.82MPa,比纯环氧树脂涂层提高了31%。同时还发现,氧化锌的粒径对改善涂层黏附有影响,但考虑到其对摩擦系数和拉伸强度的影响,后续并未采用。

[0053] 力学性能测试结果(表1)表明,实施例一中氟硅环氧树脂涂层具有良好的粘附性及机械性能。

[0054] 表1:力学性能测试结果

样品	粘附强度 /Mpa	摩擦系数	磨损量 /g	拉伸强度 /MPa
一组(空白对照)	6.5	0.30	0.020	480.05
二组(实施例一)	9.2	0.06	0.0005	630.82
三组(实施例二)	9.3	0.065	0.0007	628.33
四组(对比例一)	7.8	0.12	0.0012	560.35
五组(对比例二)	7.2	0.18	0.015	540.68
六组(对比例三)	7.1	0.24	0.013	546.24
七组(对比例四)	8.0	0.15	0.018	539.02

[0055] 在喷涂的过程中发现,二组和三组的初凝时间仅需要20min即可初凝,其他组则需要30min以上初凝。

[0056] 使用本发明实施例一、对比例一和对比例二中的井筒装备用于采油作业。

[0057] 使用期间,每隔1月会对油层套管1表面进行清蜡,发现实施例一中的结蜡最少,对比例一次之,对比例二中因为并未使用氟化表面活性剂无法发挥融蜡的作用,所以结蜡最为严重。

[0058] 此外统计年产量,还发现实施例一中氟硅环氧树脂涂层的井筒装备使用后产油量平均增加到原来的0.20倍,对比例一和对比例二中井筒装备使用后产油量平均增加到原来的0.13倍和0.11倍。

[0059] 就使用年限而言,对比例二中的井筒设备在投产使用12月后开始发生腐蚀破损,对比例一中的井筒设备在投产使用后的14月后开始发生腐蚀破损,实施例一中的井筒设备在投产使用后的18月后开始发生腐蚀破损,有效延长了使用年限。

[0060] 以上均为本发明的较佳实施例,并非依此限制本发明的保护范围,故:凡依本发明的结构、形状、原理所做的等效变化,均应涵盖于本发明的保护范围之内。

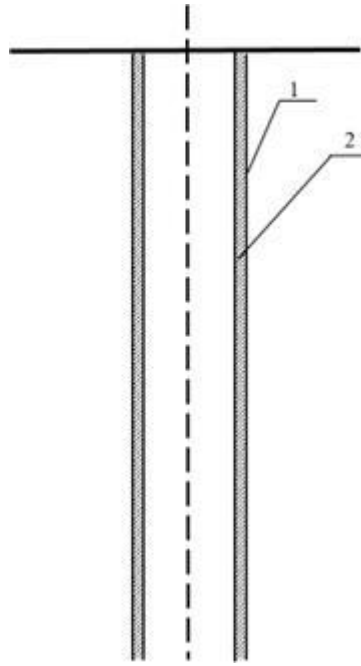


图 1

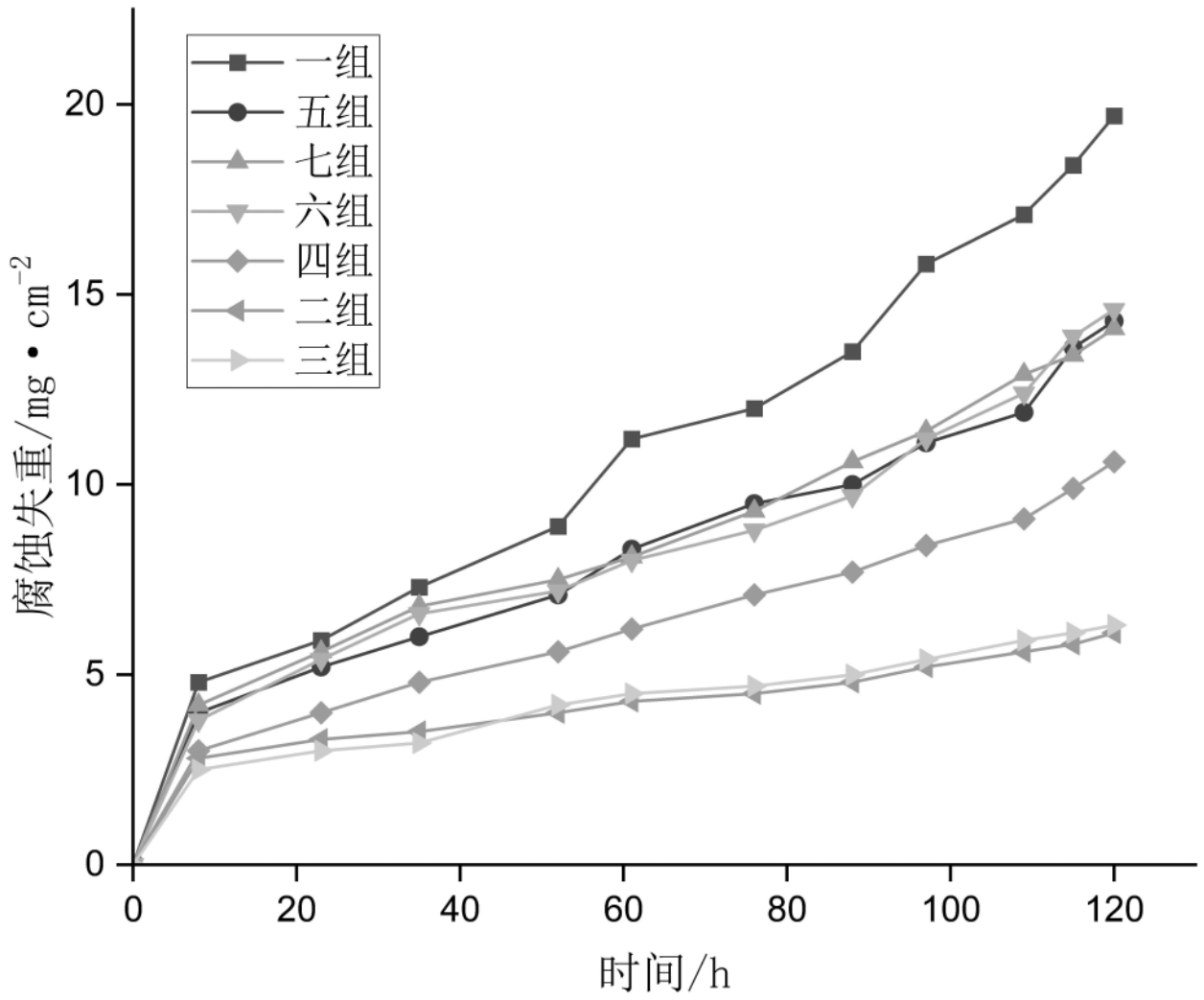


图 2