文章编号:1000-4092(2022)03-413-05

表面修饰材料制备疏水油井水泥的性能评价*

冯明月,杨 旭,谢恬静,冯志刚,朱丽莲,李昭滢

(西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要:为使油酸在水泥中分布均匀而获得性能优良的疏水油井水泥,先利用疏水物质油酸对载体石英砂进行表面修饰,再将修饰后的石英砂引入水泥制备OA-1水泥,并测试水泥试块整体的润湿性和抗压强度,同时与在水泥中直接添加油酸制备的OA-2水泥和利用异丙醇溶解油酸制备的OA-3水泥进行了对比,并通过SEM和XRD表征疏水水泥材料的微观结构和化学成分。研究结果表明,具有最佳疏水效果的是油酸加量为5%的OA-1水泥,所测水接触角的平均值可达145.18°,养护3 d后的抗压强度大于21 MPa,且与空白水泥相比,水相渗透率明显降低,平均渗透率变化率为77.87%,而油相渗透率明显增高,平均渗透率变化率为32.14%,表明OA-1水泥具有选择性堵水效果,可达到稳油控水的目的。在不使用互溶剂的情况下,利用石英砂作为载体,将油酸包裹石英砂可实现油酸在水泥中的均匀分布,从而获得疏水油井水泥。

关键词:水泥; 油酸; 表面修饰; 疏水; 抗压强度

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.006

中图分类号:TE39:TQ172.751 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

油田长期注水开发会使储层特征发生重大变化[1],使得地层均质性变差,驱油效果恶化以及油井的含水率急剧上升,易发生水淹和较低油气采收率等问题[2],因此控水技术在油田生产中显得尤为重要。若将泵送挤压的油井水泥进行疏水改性,使之具有控水功能,则此类控水油井水泥被挤入油层后,将能堵住生产井中的水并可调整油井的堵水率。目前制备疏水水泥大多采用表面刻蚀、化学沉积等方法,制备条件苛刻[3-6],且存在控水有效期短、堵水成功率低、难以进入底层深部控水等系列问题[7-8],制约了控水技术在油田方面的推广。本文采用高密度超细G级油井水泥,以石英砂为功能骨料载体、油酸为表面修饰剂,将表面修饰的石英砂引入水泥中,与直接加入油酸的水泥试块和加入互溶剂溶解油酸后的水泥试块进行对比分析,优选疏水效果及抗压强度较佳的水泥试块制备方法,并测试了采用优选方法制备水泥的控水效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

超细油井水泥(G级),山东庆云康晶建材有限责任公司;石英砂,60～80目,成都科龙试剂有限公司;油酸,成都科龙试剂有限公司公司;水泥发泡剂LG-2258,青岛乐高环保科技有限公司。耐水砂纸(60目),湖北玉立砂带集团股份有限公司。

DSA30S型接触角测量仪,德国克吕士公司;DYE-300型压力试验机,河北沧州万祥仪器设备有限公司;Quanta 450型扫描电子显微镜,美国FEI公

* **收稿日期**:2021-05-12;**修回日期**:2022-09-08。

基金项目:中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“西南油气田天然气上产300亿立方米勘探开发关键技术研究与应用”(项目编号 2016E-0613)。

作者简介:冯明月(1998—),女,西南石油大学环境科学与工程专业在读硕士研究生(2021—),研究方向为绿色油田处理剂,E-mail:1312344880@qq.com。杨旭(1964—),男,硕士生导师,教授,本文通讯联系人,研究方向为绿色油田处理剂,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:yangbrian@163.com。

司；K950X型喷镀仪，美国FEZ公司；DX-2700型X射线衍射仪，丹东浩元仪器有限公司；DYQ-2型岩心驱替装置，成都岩心科技有限公司；TY-2岩心夹持器，扬州华宝石油仪器有限公司。

1.2 实验方法

（1）3种不同添加油酸方法水泥块的制备

向石英砂中添加一定量的油酸，搅拌均匀，使油酸均匀包裹在载体表面，制成油酸修饰石英砂（OA-QS）待用。向超细油井水泥中加入一定量的OA-QS，先干搅拌使OA-QS与水泥混合均匀，然后加水湿搅拌均匀，固化成型，将所形成的水泥块记作OA-1水泥。

将石英砂与水泥干搅拌均匀，然后加入油酸干搅拌均匀，再加入水湿搅拌均匀，固化成型，将所形成的水泥块记作OA-2水泥。

将石英砂与水泥干搅拌均匀，然后加入水湿搅拌均匀，将一定量的油酸溶于40 g的异丙醇中后倒入再次湿搅拌均匀，固化成型，所形成的水泥块记作OA-3水泥。

对于所有水泥试块，超细油井水泥用量均为350 g，水灰比为1，砂灰比为0.3，水泥发泡剂LG-2258与水质量比1∶60混合。油酸和异丙醇的质量代替部分水的质量。

（2）润湿性的测试

采用接触角测量仪，在水泥石的表面和裂缝（内部）表面分别沉积5 μL水滴测量水泥石的润湿性，每个试样取3个不同的点测量后取平均值。

（3）抗压强度的测试

根据国家标准GB/T 10238—2015《油井水泥》中抗压强度标准要求，水泥试块试模为边长50 mm的立方体。在50 ℃、常压条件下，将试模采用塑料薄膜养护3 d、脱模、砂纸打磨。采用未加油酸的水泥块作为对照。采用压力试验机测试水泥石的抗压强度R_C。

（4）岩心驱替实验

分别将空白水泥和OA-1水泥钻取岩心。将岩心夹持器连接管线，利用平流泵注入水或油，打开平流泵的电源开关，设置好流量F，当出口端出水或油时用量筒收集，计算其在岩心中实际流量Q，压力表上显示的压力即为填砂管进口端与出口端的压力差，按式（1）计算岩心的油相或水相渗透率。

$$K=\frac{Q\mu L}{60A(p_1-p_2)}\times 10^2 \tag{1}$$

式中，K—岩心的油相或水相渗透率，10^{-3} μm²；Q—出口流量，mL/min；μ—注入液体的黏度，mPa·s；L—岩心长度，cm；A—岩心的横截面积，cm²；p_1—填砂管出口端的压力，MPa；p_2—填砂管进口端的压力，MPa。

（5）SEM表征

将水泥内部样品块固定在铝片上，喷金处理后放入扫描电子显微镜的样品室中，观察放大后样品的内部微观形貌和孔隙大小。

（6）X射线衍射仪分析

采用X射线衍射仪分析水泥材料化学成分，步进宽度为0.04°，步进时间为1.2 s，从10°扫描到70°。

2 结果与讨论

2.1 润湿性分析

对空白水泥、OA-1水泥、OA-2水泥和OA-3水泥块进行滴水测试，以评价润湿性。图1为空白水泥与油酸添加量为5%的OA-1水泥、OA-2水泥、OA-3水泥块内部的润湿情况。与空白水泥相比，在水泥中添加油酸后，水泥内部具有一定的疏水性。油酸分子的一端含有羧基，可在某些条件下被去质子化，官能团产生负电荷，会吸引混凝土中带正电的胶体颗粒。石英砂中的羟基基团与羧基、氢氧化钙发生反应，在水泥表面和内部接枝疏水烷基链，

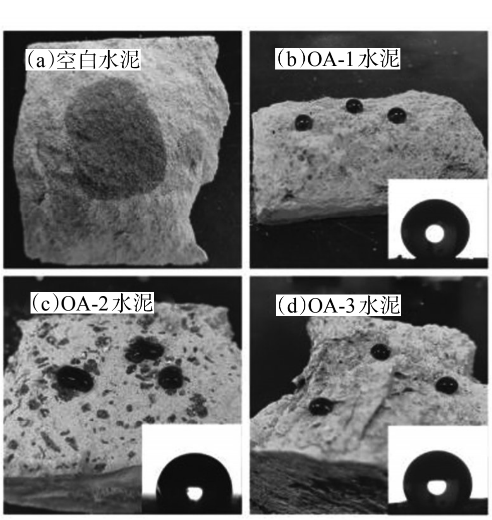


图1 水泥内部的润湿情况

如图2所示。长烷基链可以起到分散剂的作用，形成空间位阻。油酸的羧基与水泥表面的羟基发生酯化反应[9-10]；同时，油酸与水泥水化产物氢氧化钙发生反应，生成长链油酸钙，如式(1)所示。长链基团与水泥表面结合，降低表面能。

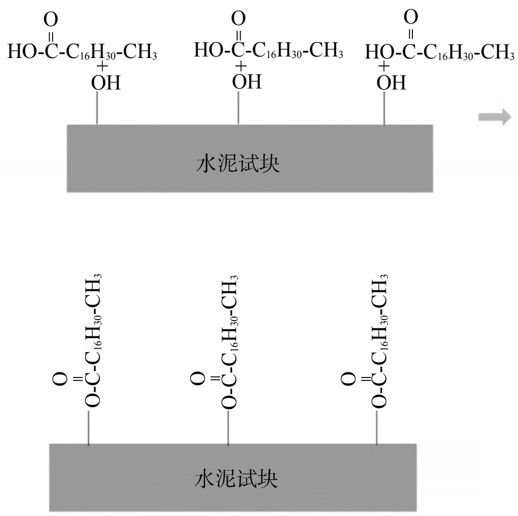


图2　水泥试块的疏水原理图

$$\begin{aligned}&Ca(OH)_2+CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH\\&\rightarrow Ca\left[OOC(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3\right]_2+H_2O\end{aligned}\tag{1}$$

3种不同油酸加量水泥试块的润湿情况见图3。当油酸加量从3%增至5%，水在OA-1水泥表面的润湿角（WCA）由128.97°增至145.18°，油酸加量继续增大时，WCA略有降低。OA-2水泥的WCA趋势与OA-1水泥相似，随着油酸加量的增大，WCA呈先增加后降低的趋势，油酸加量为6%时WCA最大，为106.91°。从WCA的偏差来看，油酸在OA-1水泥中比在OA-2水泥中分布更均匀。对于OA-2水泥，由于油酸是直接添加到水泥中，部分油酸会

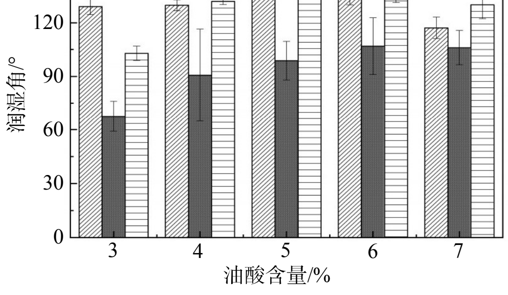


图3　油酸加量对水泥试块润湿性的影响

包裹住水泥，油酸无法分散，导致疏水性不均匀；而过量的油酸会使水泥在搅拌过程中结块，导致水泥混合不均匀，阻碍水泥水化，从而降低水泥内部的WCA。油酸加量从3%增至5%，OA-3水泥的WCA由102.90°增至137.64°，油酸加量继续增大时，WCA略有降低。

2.2　抗压强度分析

记录同一试样、同一龄期的所有合格试样的抗压强度，取其平均值，精确到0.05 MPa。取3个试件的测量值的算术平均值作为测量值。若任一实测值与中间值的差值超过中间值的15%，以中间值为实测值。如果某一组的两个测量值超过上述规定，则该组的测试结果无效。不同油酸加量下水泥试块的抗压强度如图4所示。

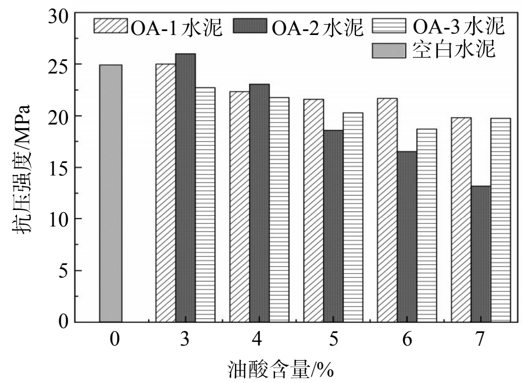


图4　油酸加量对水泥试块抗压强度的影响

当油酸加量从3%增至7%时，OA-1水泥的抗压强度从25.00 MPa降至19.80 MPa；OA-2水泥的抗压强度从26.00 MPa降至13.20 MPa，油酸加量为3%时，其抗压强度大于空白水泥。这是因为油酸中的羧基与水泥中的羟基反应生成水，在一定程度上促进了水泥的水化。水泥内部形成的致密晶体增加了其抗压强度。进一步增大油酸加量时，水泥颗粒被过量油酸包裹。当向水泥中加水时有气泡形成，说明过程中引入了一些空气，使得部分水泥无法与水结合，水泥水化不充分，导致水泥结构松散，从而影响水泥的抗压强度。OA-3水泥的抗压强度随着油酸用量的增加而略有降低，这表明异丙醇的加入降低了水泥的抗压强度；不过，异丙醇的加入可使油酸在样品中的分布较为均匀，即使油酸加量过高，试样的抗压强度仍保持在19.00～23.00 MPa。

综合考虑水泥试块的润湿性和抗压强度，优选油酸加量为5%的OA-1水泥，该水泥块的疏水性最

佳，WCA平均值为145.18°，抗压强度大于21 MPa。

2.3 岩心驱替实验分析

在0.5～6 mL/min的驱替速率下反向驱替注入空白水泥浆液和OA-1水泥浆液所形成的岩心，测定其油、水相渗透率，结果如表1。由表1可以得出，随着驱替速率的增大，空白水泥浆液所形成岩心的水相渗透率明显增大，而OA-1水泥浆液所形成岩心的水相渗透率虽有所增大，但相比空白的水相渗透率明显下降。在最低驱替速率（0.5 mL/min）下，注入空白水泥浆液和OA-1水泥浆液所形成的岩心的水相渗透率水分别为135.66×10^{-3}和38.21×10^{-3} μm^2，渗透率变化率为71.83%；在高驱替速率（6 mL/min）下，以上两种岩心的水相渗透率分别为319.35×10^{-3}和54.52×10^{-3} μm^2，渗透率变化率为82.93%。

表1 不同驱替速率下两种水泥的油、水相渗透率

驱替速率（mL·min^{-1}）	水相渗透率			油相渗透率		
	空白K_0/（10^{-3} μm^2）	OA-1K_1/（10^{-3} μm^2）	水相渗透率变化率a_1/%	空白K_0'/（10^{-3} μm^2）	OA-1K_2/（10^{-3} μm^2）	油相渗透率变化率a_2/%
0.5	135.66	38.21	71.83	80.51	103.25	28.24
1.0	152.89	40.23	73.69	83.64	108.67	29.93
2.0	180.62	41.81	76.85	93.16	123.43	32.49
3.0	203.67	44.74	78.03	101.23	135.71	34.06
4.0	240.11	47.83	80.08	113.25	149.66	32.15
5.0	276.92	50.75	81.67	123.36	164.54	33.38
6.0	319.35	54.52	82.93	140.95	189.86	34.70

注：$a_1 = \frac{(K_0 - K_1)}{K_0}$；$a_2 = \frac{(K_2 - K_0')}{K_0'}$。

随驱替速率的增大，空白水泥浆液和OA-1水泥浆液所形成的岩心的油相渗透率均逐渐增大，且后者较前者的油相渗透率有所提高。在最低驱替速率（0.5 mL/min）下，注入空白水泥浆液和OA-1水泥浆液所形成的岩心的油相渗透率分别80.51×10^{-3}和103.25×10^{-3} μm^2，渗透率变化率为28.24%；在高驱替速率（6 mL/min）下，以上两种岩心的油相渗透率分别为140.95×10^{-3}和189.86×10^{-3} μm^2，渗透率变化率为34.70%，有较为明显的增加，因为在驱替速率较大的情况下，注入压力增大，从而使油相渗透率有所升高。

整体上来看，OA-1水泥浆液所形成岩心与空白岩心相比，水相渗透率明显降低，平均渗透率变化率为77.87%，而油相渗透率明显增高，平均渗透率变化率为32.14%，说明OA-1水泥具有选择性堵水效果，能达到稳油控水的目的。

2.4 化学成分及形态分析

空白水泥和OA-1水泥的X射线衍射谱图见图5。两者的主要成分相同，即SiO_2和水泥水化产物$Ca(OH)_2$、硅酸三钙（$3CaO·SiO_2$）和硅酸二钙（$2CaO·SiO_2$）。为了进一步研究样品的内部结构，采用扫描电子显微镜（SEM）观察水泥试块内部微观形貌，结果见图6。从图6可知，加入油酸和石英砂后，水泥内部产生了不规则的针状晶体。这些沉积在水泥内部的晶体会占据部分水泥孔隙，从而使水泥孔隙变小，使得疏水效果较添加油酸前更好。

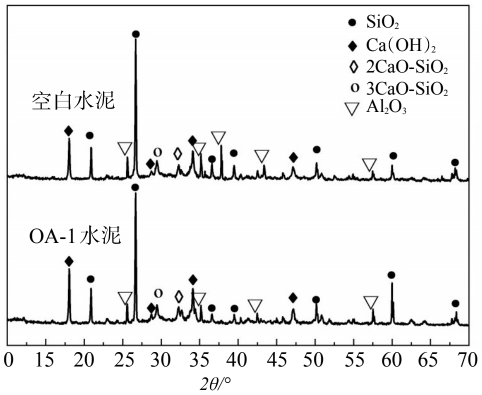
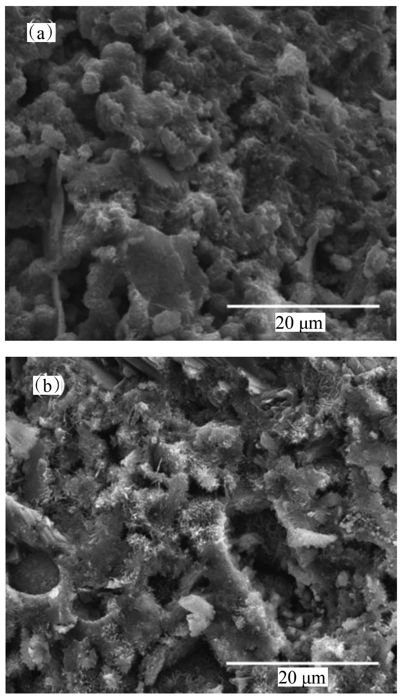


图5 空白水泥和OA-1水泥的XRD谱图



（a）空白水泥；（b）OA-1水泥（5%）

图6 水泥试块内部微观形貌

3 结论

将具有疏水效应的长链油酸分子枝接在水泥表面及内部可使水泥具备疏水效应。直接将油酸加入水泥会使水泥整体疏水性不均匀；在不使用互溶剂的情况下，利用石英砂作为载体，将油酸包裹石英砂可实现油酸在水泥中的均匀分布。

油酸的加入使水泥具有明显的疏水效果且适量油酸会促进水泥水化，在水泥内部产生不规则结晶体，占据部分水泥孔隙，使水泥更致密，从而增加防渗效果。但过多的油酸会包裹水泥，阻碍水泥的水化作用，使水泥结构松散，从而影响整体抗压强度。综合考虑各类水泥的润湿性和抗压强度分析，油酸加量为5%的OA-1水泥的疏水性最佳，润湿角平均值为145.18°，抗压强度大于21 MPa。OA-1水泥具有选择性堵水效果，可达到稳油控水的目的。

参考文献：

［1］ 王桂珠，吴家全，张朋旗，等. 新型复合凝胶堵水调剖剂制备与评价［J］. 精细石油化工，2019，36(6)：44-47.

［2］ 巩权峰，魏学刚，辛憧. 油田堵水调剖剂的研究进展［J］. 石油化工应用，2021，40(1)：10-13.

［3］ XUE C H，ZHAO L L，GUO X J，et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces by binding polystyene nanoparticles on fibers with aluminum phosphate followed by hydrophobization［J］. Chem Eng J，2020，396：125231.

［4］ PAN X Y，SHI Z G，SHI C J，et al. A review on concrete surface treatment Part I：Types and mechanisms［J］. Constr Build Mater，2017，132：578-590.

［5］ SCARFATO P，Di MAIO L，FARIELLO M L，et al. Preparation and evaluation of polymer/clay nanocomposite surface treatments for concrete durability enhancement［J］. Cem Concr Compos，2012，34(3)：297-305.

［6］ MEDEIROS M，HELENE P. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete［J］. Mater Struct，2007，41(1)：59-71.

［7］ 潘豪. 海上油田水平井稳油控水技术现状与发展趋势［J］. 石油矿场机械，2020，49(3)：86-93.

［8］ 宋金波，郑铎，梅明霞，等. 超疏水复合控水砂表面结构及疏水性能研究［J］. 油田化学，2011，28(4)：402-405.

［9］ HUANG J，LIANG G Z，LU G，et al. Conservation of acidic papers using a dispersion of oleic acid-modified MgO nanoparticles in a non-polar solvent［J］. J Cult Herit，2018，34：61-68.

［10］ NUNES C，SLÍŽKOVÁ Z. Hydrophobic lime based mortars with linseed oil：Characterization and durability assessment［J］. Cement Concrete Res，2014，61-62：28-39.

Performance Evaluation of Hydrophobic Oil Well Cement Prepared by Surface Modification Materials

FENG Mingyue，YANG Xu，XIE Tianjing，FENG Zhigang，ZHU Lilian，LI Zhaoying

(*School of Chemistry and Chemical Engineering*，*Southwest Petroleum University*，*Chengdu*，*Sichuan 610500*，*P R of China*)

Abstract: In order to make oleic acid evenly distributed in cement and prepare the hydrophilic cement material，the carrier quartz sand was modified by the hydrophobic material oleic acid，and OA-1 cement was obtained by introducing the modified quartz sand，and the overall wettability and compressive strength of cement test block was tested. At the same time，it was compared with OA-2 and OA-3 cement prepared by the direct addition of oleic acid and the dissolution of oleic acid with isopropanol，respectively. The microstructure and chemical composition of hydrophobic cement materials were characterized by SEM and XRD. The results showed that the average value of the contact angle of water on the OA-1 cement with oleic acid content of 5% could reach up to 145.18 °，indicating that the OA-1 cement had best hydrophobic effect. The compressive strength of the OA-I cement after curing for 3 days was greater than 21 MPa. Compared with that of blank cement，the water permeability of the OA-1 cement increased obviously，the average change rate was 77.87%，while the oil permeability of the OA-1 cement decreased obviously，the average change rate was 32.14%. OA-1 cement had selective water plugging effect and could achieve the purpose of oil stabilization and water control. Using quartz sand as a carrier，the oleic acid was wrapped in the surface of quartz sand without solvents，a uniform distribution of oleic acid could be achieved in the cement，thereby obtaining hydrophobic well cement.

Keywords: *cement*；*oleic acid*；*surface modification*；*hydrophobic*；*compressive strength*