文章编号:1000-4092(2019)04-604-06

粉末丁腈橡胶对固井水泥浆性能的影响*

蒋 凯

(中国海洋石油国际有限公司,北京 100027)

摘要:为开发适用于复杂井固井的柔性水泥浆体系,研究了粉末丁腈橡胶对固井水泥浆性能的影响,并观察了粉末丁腈橡胶水泥石微观形貌。研究结果表明,粉末丁腈橡胶表面包覆稳定,对水泥浆流变性和稠化时间影响较小,可以降低水泥浆的失水量,改善水泥浆稳定性。养护7 d后,含有3%粉末丁腈橡胶的水泥石试样的抗压强度较空白水泥石下降12.9%,但是其抗折强度和抗冲击强度分别提高了17.3%和19.7%。与空白水泥石相比,含有4%粉末丁腈橡胶的水泥石试样最大应变提高了58.1%,弹性模量下降49%。粉末丁腈橡胶加入到水泥浆中,水泥浆固化后橡胶粉填充在水泥水化产物之间,降低了水泥石脆性,提高了抵抗冲击载荷的能力。粉末丁腈橡胶能用于设计性能优良的柔性水泥浆体系。图11表2参18

关键词:粉末丁腈橡胶;固井;水泥浆;力学性能;弹性模量

中图分类号:TE256 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.007

0 前言

随着油气田开发的不断深入,对固井水泥浆体系及性能提出了更高的要求。固井水泥浆不仅要满足管柱封固和层间封隔的要求,还需要具有良好的抗冲击性能和长期的水泥石完整性[1-2]。油井水泥是固井水泥浆的主要组成部分,所形成的水泥石具有先天脆性[3]。因此,改善油井水泥石力学性能,赋予油井水泥石韧性形变能力,对油气井开采有着重要的作用。

对于页岩气井等需要进行压裂开发的井来说,柔性水泥浆是满足压裂井封固的最好选择[4]。李早元[5]、程小伟[6]和龙丹[7]等研究了橡胶粉在油井水泥浆中的作用,橡胶粉的掺入降低了水泥石的弹性模量,增大了水泥石的弹性变形能力,同时提高了水泥石的抗冲击性能。Agapiou等[8]将3种不同橡胶材料掺入水泥浆中,与纯水泥石相比,橡胶水泥石的抗压强度和弹性模量下降。现有的研究表明,橡胶粉对固井水泥浆柔性的改善有较好的作用,但是常规橡胶粉表面存在憎水基团,在水泥浆中应用之前通常需要进行亲水改性。

粉末丁腈橡胶(PNBR)是一种无机包覆材料分隔的弹性橡胶体材料,常规状态下橡胶粉不团聚,在水中稳定性和分散性好,且具有较强的机械性能、柔韧性以及耐油性,在汽车、器械、管材等行业用作增韧助剂,但是目前还没有将粉末丁腈橡胶应用在油井水泥中的报道。针对油井水泥石脆性大、弹韧性差的缺陷,研究了粉末丁腈橡胶对固井水泥浆性能的影响,为柔性水泥浆体系的设计提供支持与参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

G级水泥,葛洲坝特种水泥厂;降失水剂FLO-S、缓凝剂H21L、增强剂STR、分散剂CF44S,荆州嘉华科技有限公司。粉末丁腈橡胶是一种超细碳酸钙分隔的丁二烯丙烯腈共聚物,外观为黄白色粉末,粒径0.05～0.4 mm,密度1.05 g/cm^3,法国

* **收稿日期**:2019-02-28;**修回日期**:2019-08-15。

作者简介:蒋凯(1964–),男,高级工程师,华东石油学院钻井工程专业学士(1987),从事钻完井技术研究及管理工作,通讯地址:100027 北京市东城区东直门外小街6号海油石油大厦,E-mail:jiangkai@cnooc.com.cn。

伊立欧化学公司。

TG-3060A 型恒速搅拌器，沈阳泰格石油仪器设备有限公司；OFITE900 型流变仪，美国 OFITE 公司；TG-8040DA 型增压稠化仪，沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司；TG-71 型高温高压失水仪，沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司；YAW-300C 型全自动水泥抗折抗压试验机，济南中路昌试验机制造有限公司；HJJY-50 型液晶显示简支梁冲击试验机，承德市世鹏检测设备有限公司；HY-20080 型微机控制电子万能材料试验仪，上海衡翼精密仪器有限公司；SU 8010 型冷场发射扫描电镜，日本 HITACHI 公司。

1.2　实验方法

水泥浆的配制和性能测试依据国家标准 GB 10238—2005《油井水泥》[9] 和 GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》[10] 的相应规定进行。水泥石的应力-应变行为按照国家标准 GB/T 50266—2013《工程岩体试验方法标准》[11] 进行测试。抗压强度测试所用水泥石试样的尺寸为 50.8 mm×50.8 mm×50.8 mm，每组测试 2 个试样，取平均值；抗折强度测试所用水泥石试样的尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm，每组测试 3 个试样，取平均值；抗冲击强度测试所用水泥石的试样尺寸为 10 mm×15 mm×120 mm，每组测试 8 个试样，去掉最大值和最小值后取平均值。水泥石试样水浴养护条件为 90℃×0.1 MPa；水泥浆流变性测试条件为 90℃×0.1 MPa×20 min；水泥浆稠化时间测试条件为 90℃×45 MPa×45 min；水泥浆失水测试条件为 90℃×6.9 MPa×30 min；自由液测试量筒规格为 250 mL。水泥浆基本配方为 2.5%降失水剂 FLO-S + 1.5% 增强剂 STR + 0.5% 分散剂 CF44S+0.5%缓凝剂 H21L，水灰比为 0.44。

2　结果与讨论

2.1　粉末丁腈橡胶表面包覆稳定性

由于粉末丁腈橡胶颗粒表面使用超细碳酸钙包覆，因此其亲水性较好，在水泥浆中使用时不需要亲水改性也能较好地分散在油井水泥浆中。当粉末丁腈橡胶添加到水泥浆中时，橡胶粉在水中表面包覆的稳定性与其应用效果密切相关。若包覆材料在水中与橡胶粉表面脱离，可能会使橡胶粉亲水性降低。因此，为了研究粉末丁腈橡胶表面包覆的稳定性，将粉末丁腈橡胶在水中浸泡 6 h，然后干燥观察橡胶颗粒微观形貌变化。橡胶粉浸泡前后微观形貌分别见图 1 和图 2。从图 1 和图 2 对比可以看出，粉末丁腈橡胶在水中浸泡前后的微观形貌基本上没有变化，在橡胶粉表面可以观察到包覆的超细碳酸钙的状态。粉末丁腈橡胶颗粒表面包覆状态稳定，在水泥浆中使用时不会影响橡胶粉的亲水性。

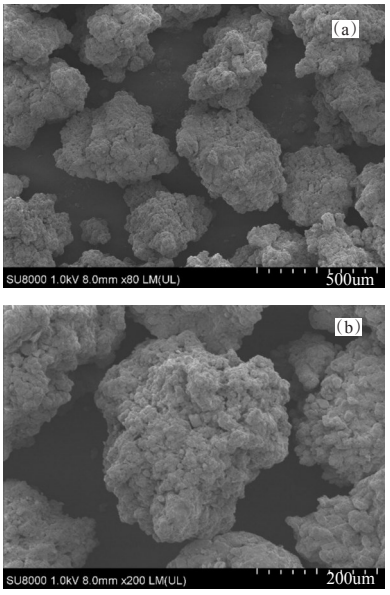

图 1　粉末丁腈橡胶浸泡前微观形貌

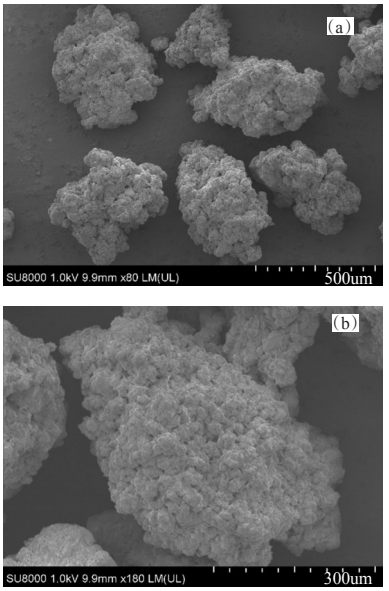

图 2　粉末丁腈橡胶浸泡后微观形貌

2.2　粉末丁腈橡胶水泥浆的施工性能

水泥浆的施工性能主要包括流变性、稠化时间、失水量和自由液量。水泥浆的流变性对固井过程中各种参数的确定起决定性作用，良好的流变性可以保证水泥浆在固井施工过程中具有很好的泵

送性能[12]。影响施工安全的最主要因素是水泥浆的稠化时间，室内测试的稠化时间是确定水泥浆安全施工作业时间的依据[13]。水泥浆失水量与固井施工安全和固井质量密切相关。失水量过大会使水泥浆过早脱水，改变稠化时间，促使水泥浆过早凝固，同时降低水泥浆强度，造成环空桥堵、层间窜流等问题[14]。自由液量是评价水泥浆体系稳定性的一个重要指标[15]。

为评价粉末丁腈橡胶对油井水泥浆施工性能的影响，测试了不同粉末丁腈橡胶加量水泥浆体系的流变性、稠化时间、失水量和自由液，水泥浆的流变性和自由液测试结果见表1，水泥浆稠化时间和失水量分别见图3和图4。从表1可看出，在90℃条件下，粉末丁腈橡胶的掺入对水泥浆流变性影响较大，但橡胶粉加量在4%以内时，Φ300小于300，能够满足固井施工要求。橡胶粉降低了水泥浆的流动能力，当橡胶粉加量大于4%时，需要加入适量的分散剂以调整水泥浆的流变性从而达到固井施工要求。此外，橡胶粉提高了水泥浆体系的稳定性，无橡胶粉水泥浆体系存在少量自由液，而加入丁腈橡胶粉后，水泥浆稳定性得到改善，没有自由液存在。从图3可以看出，随着粉末丁腈橡胶加量的增大，水泥浆的失水量逐渐降低。这可能是因为粉末丁腈橡胶的加入增大了水泥浆的稠度，降低了自由液量，同时，粉末丁腈橡胶填充在滤饼空隙提高了滤饼的致密程度，从而降低了水泥浆的失水量。从图4可以看出，少量粉末丁腈橡胶的加入延长了水泥浆的稠化时间；但当加量大于3%时，水泥浆稠化时间缩短。当橡胶粉加量为4%时，水泥浆稠化时间较空白水泥浆的缩短了5.7%。以上研究结果表明，随着粉末丁腈橡胶加量的增大，水泥浆的流动性逐渐降低，水泥浆的稠化时间先延长后缩短，水泥浆的失水量和自由液逐渐降低，水泥浆稳定性有所改善。

表1 粉末丁腈橡胶加量对水泥浆流变性和自由液量的影响*

粉末丁腈橡胶加量/%	Φ600	Φ300	Φ200	Φ100	Φ6	Φ3	自由液量/%
0	254	147	114	64	7	4	0.2
1	300+	216	153	89	9	5	0
2	300+	286	202	111	9	6	0
3	300+	287	211	121	12	7	0
4	300+	296	226	131	12	9	0

*Φ600、Φ300、Φ200、Φ100、Φ6、Φ3分别为流变仪在600、300、200、100、6和3 r/min时的读数。

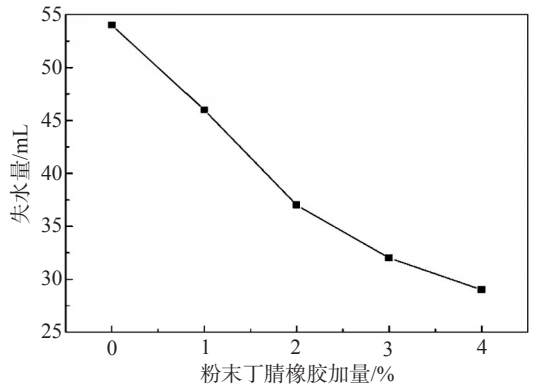

图3 粉末丁腈橡胶加量对水泥浆失水量的影响

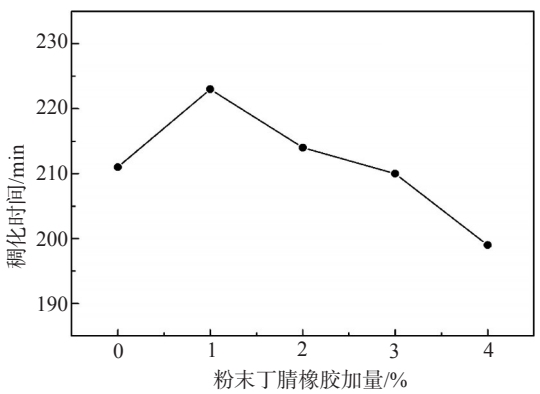

图4 粉末丁腈橡胶加量水泥浆的稠化时间的影响

2.3 粉末丁腈橡胶油井水泥石的抗压强度

抗压强度是指破坏水泥石试样单位面积所作用的压力，一般中等强度(13.7～20.6 MPa)的水泥石就具有较好的密封性能[16]。研究粉末丁腈橡胶对抗压强度的影响关系到油井寿命和采收率。不同养护龄期的丁腈橡胶粉水泥浆形成的水泥石的抗压强度见图5。从图5可以看出，粉末丁腈橡胶水泥石抗压强度小于空白水泥石的。随着养护时间的延长，空白水泥石(R0)抗压强度明显增大，且增大幅度大于粉末丁腈橡胶水泥石的。当养护时间达到7 d时，空白水泥石的抗压强度最大，粉末丁腈橡胶加量分别为1%、2%、3%和4%的粉末丁腈橡胶水泥石R1、R2、R3、R4的抗压强度较空白水泥石R0分别的分别下降7.8%、11.2%、12.9%、21.2%。在不同养护龄期内，水泥石的抗压强度都在22 MPa以上，能较好地满足固井要求。与空白水泥石相比，

粉末丁腈橡胶水泥石的抗压强度随加量的增大呈下降趋势。这可能是由于丁腈橡胶颗粒是一种弹性材料,填充到水泥石内部后提高了基质的弹性而降低了其抵抗外部压缩载荷的能力,降低了水泥石的抗压强度。

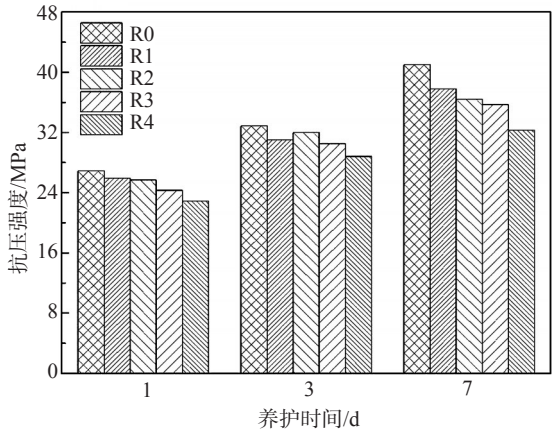

图5　不同加量下粉末丁腈橡胶水泥石的抗压强度

2.4　粉末丁腈橡胶油井水泥石的抗折强度

当外力与物体轴线相垂直时,物体受外力作用后先呈弯曲到折断瞬间的极限抵抗能力称为抗折强度[17]。室内根据三点弯曲原理测试了水泥试样抗折强度,结果见图6。从图6可以看出,随着粉末丁腈橡胶加量的增大,水泥石的抗折强度先增大后减小,说明粉末丁腈橡胶加量只有在合理范围内才能有效提高水泥石抗折强度。在不同养护龄期内,粉末丁腈橡胶水泥石的抗折强度均比空白水泥石的大,粉末丁腈橡胶的加入可提高水泥石的抗折强度。与空白水泥石试样R0相比,粉末丁腈橡胶水泥石试样R1、R2、R3、R4的抗折强度,养护时间为1 d时分别提高了19.7%、36.1%、39.3%和23%;养护时间为7 d时分别提高了22.4%、29.6%、17.3%和14.3%。

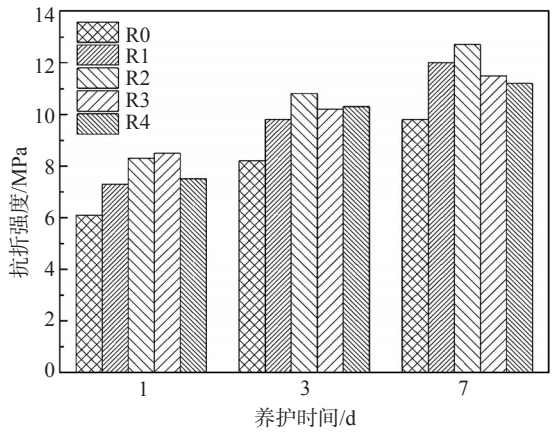

图6　不同加量下粉末丁腈橡胶水泥石的抗折强度

2.5　粉末丁腈橡胶油井水泥石的抗冲击强度

在钻井过程中,水泥环在起下钻、划眼、下套管时会不断受到外力的撞击,由于水泥石是非均质的,在外力的作用下容易产生应力集中,这就要求水泥石具有较好的韧性来有效抵御冲击[18]。不同加量下的粉末丁腈橡胶水泥石的抗冲击强度见图7。从图7可以看出,随着粉末丁腈橡胶加量的增大,水泥石的抗冲击强度先增大后减小,少量粉末丁腈橡胶的加入可提高水泥石的抗冲击强度,而过多的粉末丁腈橡胶的加入会降低水泥石的抗冲击强度。随着养护时间的延长,水泥石的抗冲击强度增大。当养护时间为7 d时,R1、R2、R3和R4水泥石的抗冲击强度比纯水泥石R0分别提高了8.2%、12%、19.7%和3.3%。实验结果表明,粉末丁腈橡胶的加入可提高水泥石的抗冲击强度,增强水泥石的韧性,从而提高水泥石抵抗外部冲击作用的能力。

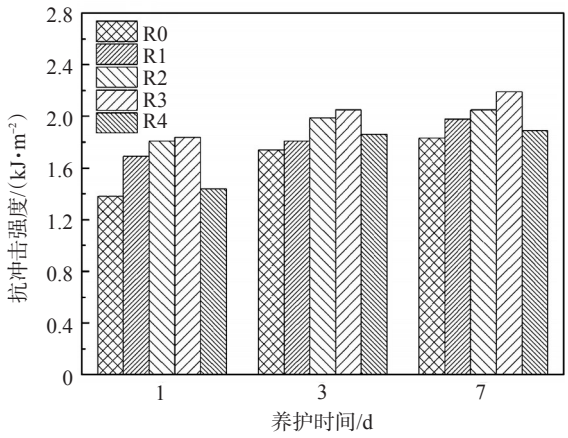

图7　不同加量下的粉末丁腈橡胶水泥石的抗冲击强度

2.6　粉末丁腈橡胶油井水泥石的应力-应变行为

油井水泥浆固井施工后封隔井下流体,除了需要较好的力学性能外,还要求水泥浆具有较好的形变能力。水泥石的应力-应变行为是水泥石在外部应力作用下的形变规律,表示水泥石抵抗外力破坏的能力。不同加量下粉末丁腈橡胶水泥石养护7 d后的单轴应力-应变行为见表2。从表2可以看出,加入粉末丁腈橡胶的水泥石和未加丁腈橡胶的水泥石在外部载荷作用下应力-应变行为差异较大。随着粉末丁腈橡胶加量的增大,水泥石最大应变增

大。在水泥石被压缩时，试样R4的应变大于试样R3、R2、R1和R0。根据测试结果得到水泥石弹性模量。与空白水泥石R0相比，试样R4的最大应变较试样R0提高了58.1%，弹性模量下降49%。实验结果表明，粉末丁腈橡胶明显提高了水泥石的变形能力，降低了弹性模量，这对于增强水泥石抵抗井下载荷破坏具有重要意义。

表2 粉末丁腈橡胶油井水泥石的应力-应变测试结果

水泥石编号	粉末丁腈橡胶加量/%	最大应力/MPa	最大应变/%	弹性模量/GPa
R0	0	41.0	0.43	9.6
R1	1	37.8	0.51	8.3
R2	2	36.4	0.54	7.6
R3	3	35.7	0.61	6.2
R4	4	32.3	0.68	4.9

2.7 粉末丁腈橡胶油井水泥石的微观形貌

采用扫描电镜对试样R4水泥石的微观形貌进行了观察，实验结果见图8。从图8可以看出，粉末丁腈橡胶分散在油井水泥石内部，粉末丁腈橡胶“镶嵌”在水泥石中，在水泥石内部形成了以橡胶为核心的柔性结构。当橡胶粒子加入水泥浆中，橡胶粉填充在水泥水化产物之间，在水泥石基质之间形成能够约束微裂缝产生和发展、吸收应变能的结构变形中心，提高了水泥石的弹性[5]。同时，当水泥石受到外部载荷的冲击作用时，外部冲击载荷通过水泥基质传递到充填于水泥石基质中间的橡胶颗粒，橡胶粒子发生弹性变形对冲击力起缓冲作用，并吸收部分能量，从而提高水泥石的抗冲击性能。

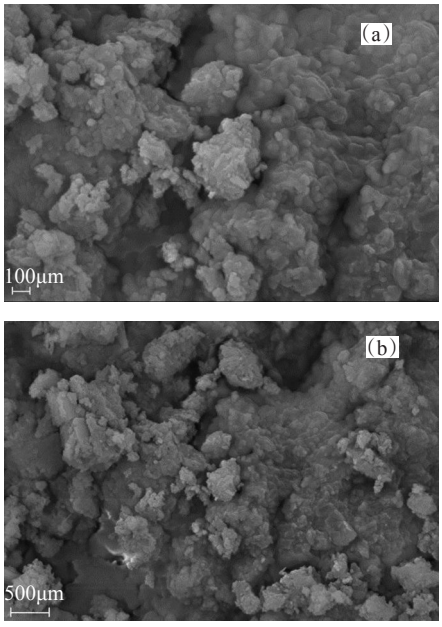

图8 粉末丁腈橡胶水泥石微观形貌

3 结论

粉末丁腈橡胶表面包覆稳定，掺入水泥浆中后会降低水泥浆的流动性，粉末丁腈橡胶加量增大，水泥浆的稠化时间先延长后缩短，但是能降低水泥浆的失水量和自由液量，改善水泥浆稳定性。

与空白水泥石相比，粉末丁腈橡胶虽会降低水泥石的抗压强度，但可提高水泥石的抗折强度和抗冲击强度，增强水泥石的韧性，提高水泥石抵抗外部冲击作用的能力。

粉末丁腈橡胶明显提高了水泥石的形变能力，降低了水泥石的弹性模量，这有利于提高固井水泥浆体系在井下的长期密封完整性。

当橡胶粒子加入到水泥浆中，橡胶粉填充在水泥水化产物之间，提高水泥石的变形能力和对外部冲击力的缓冲作用，降低水泥石脆性和抵抗冲击载荷的能力。

参考文献：

[1] 李明，邓双，严平，等. 纤维/晶须材料对固井水泥石的增韧机理研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2016，38(5)：151-156.

[2] BOUKHELIFA L，MORONI N，JAMES S G，et al. Evaluation of cement systems for oil and gas well zonal isolation in a full-scale annular geometry[J]. SPE Drill Complet，2004，20(1)：44-53.

[3] 华苏东，姚晓. 油井水泥石脆性降低的途径及其作用机理[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2007，31(1)：108-113.

[4] HUDSON M D，SHEPERD P，RICCI J. Flexible cement slurry survives multistage hydraulic fracturing treatment[R]. SPE 185068，2017.

[5] 李早元，郭小阳. 橡胶粉对油井水泥石力学性能的影响[J]. 石油钻探技术，2008，36(6)：52-55.

[6] CHENG X，CHEN H，SHENG H，et al. Improvement of the properties of plasma-modified ground tire rubber-filled cement paste[J]. J Appl Polym Sci，2012，126(6)：1837-1843.

[7] 龙丹，程小伟，时宇，等. 微细橡胶粉对油井水泥基复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报，2015，34(9)：2629-2633.

[8] AGAPIOU K，GAMWELL C R，SODHI T S. Influence of recycled rubber tire morphology on the mechanical properties of well cements [C]// 50th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. Houston：American Rock Mechanics Association. 2016：ARMA 16-321.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB10238—2005 油井水泥[S]. 北京：中国标准出版社，2005.
[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T19139—2012 油井水泥试验方法[S].北京：中国标准出版社，2012.
[11] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50266—2013 工程岩体试验方法标准[S]. 北京：中国计划出版社，2013.
[12] PAULA J N D，CALIXTO J M，LADEIRA L O，et al. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes[J]. J Petrol Sci Eng，2014(122)：274–279.
[13] LIU H，BU Y，SANjAYAN J，et al. Effects of chitosan treatment on strength and thickening properties of oil well cement[J]. Construct Build Mater，2015，75：404–414.
[14] 宋建建，许明标，周俊，等. 针状硅灰石微粉改善固井水泥浆性能研究[J]. 硅酸盐通报，2018，37(8)：2656–2661.
[15] 刘浩. 提高长垣地区水平井水泥浆稳定性研究[D]. 大庆：东北石油大学，2016，14–15.
[16] 刘崇建，黄柏宗，徐同台. 油气井注水泥理论与应用[M]. 石油工业出版社，2001，62.
[17] ESMAEILI J，MOHAMMADjAFARI A R. Increasing flexural strength and toughness of cement mortar using multi-walled Carbon nanotubes[J]. Int J Nano Dimens，2014(5)：399–407.
[18] 王银东.页岩气储层弹韧性水泥浆体系研究[D].青岛：中国石油大学(华东)，2015，10–11.

Effect of Powdered Acrylonitrile-butadiene Rubber（PNBR）on the Properties of Cement slurry

JIANG Kai
（*CNOOC International Limited，Beijing 100027，P R of China*）

Abstract: In order to develop a flexible cement slurry system used for complex well cementing，the effect of powdered acrylonitrile-butadiene rubber（PNBR）on the properties of oil well cement-based composites was studied，and the micromorphology of cement sample with PNBR was observed. The results showed that surface coating of PNBR was stable，and it could reduce the water loss and improve the stability of cement slurry，while had little effect on the rheology and thickening time. After curing for 7 d，the compressive strength of cement stone with 3% PNBR was 12.9% lower than that of blank cement stone，but the flexural strength and impact strength of the samples was increased by 17.3% and 19.7%，respectively. Compared with the blank cement paste，the maximum strain of cement paste with 4% PNBR was increased by 58.1% and the elastic modulus was reduced by 49%. When PNBR was added to the cement slurry，the rubber powder was filled among the cement hydration products after the cement slurry solidification，which reduced the brittleness of the cement paste and improved the toughness of the cement paste.PNBR can be used to design flexible cement slurry system with excellent performance.

Keywords: *powdered acrylonitrile-butadiene rubber*；*cementing*；*cement slurry*；*mechanical properties*；*elastic modulus*