文章编号:1000-4092(2022)01-016-05

油井水泥石增强用材料的制备与性能评价*

刘学鹏

(中国石化石油工程技术研究院,北京 100101)

摘要:橡胶颗粒表面的亲水性差、与水泥胶结性欠佳,作为弹性粒子用于固井会降低水泥石的抗压强度。为改善现有技术的不足,以二苯基甲烷二异氰酸酯、聚环氧丙烷二醇、硅酸盐水溶液、重质碳酸钙等为原料制备了一种多相颗粒材料,并对其结构进行了表征。在水泥中加入多相颗粒制得水泥浆或水泥石,评价了水泥浆的流变性、稳定性和水泥石的力学性能。结果表明,多相颗粒主要呈现两种结构。第一相为多孔洞状连续相,第二相呈球状。多相颗粒中第二相嵌合于第一相的孔洞之内,且球状第二相中含有19.6%的Si元素。与净浆水泥石相比,含多相颗粒的水泥石弹性模量低,强度基本保持。多相颗粒对水泥浆的稠化时间和流变性的影响较小。多相颗粒界面的球型结构含有的大量硅羟基参与或部分参与了水泥的水化,与水泥在界面处以化学键紧密连接,保证了水泥水化结构的连续性,弥补了橡胶弹性粒子与水泥石界面黏结力不足的缺陷。

关键词:固井;水泥石;弹性模量;多相颗粒

文献标识码:A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.01.004

中图分类号:TE256^{+}.6 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

油气井固井工程包括下套管和注水泥。在注水泥过程中,水泥浆被泵入井壁与套管之间的环空,水泥石硬化后起到封固地层内各类流体、保护且支撑套管的作用[1]。水泥石属于脆性材料,水泥环在井下受钻进、注采、压力、温度等复杂因素的影响容易产生微裂缝与微环隙,致使水泥环的完整性破坏,影响油气井的产能、生产寿命及安全[2-4]。

目前,一般在油井水泥中掺入弹韧性的材料来改善水泥石的高脆性缺陷,常用方法为添加改性的橡胶弹性粒子[5-8]。这种由弹性粒子构成的水泥石具有更低的杨氏模量和较高的泊松比,能更好地吸收外因素导致水泥石变形的能量,从而降低水泥环被破坏的风险。但是,将橡胶弹性粒子用于固井有一些缺点,如橡胶颗粒表面的亲水性差、与水泥胶结性欠佳等。这一方面会导致水泥石的抗压强度降低;另一方面在应力的作用下,弹性粒子会与水泥石脱层,成为严重缺陷[9-10]。

为改善现有技术的不足,本文制备了一种多相颗粒,其特殊结构可弥补弹性粒子与水泥石界面黏结力不够的缺陷。一方面多相颗粒材料可利用自身的弹性体特征吸收并缓释外应力,从而降低水泥石的脆性[11-12];另一方面颗粒材料本身具有可参与水泥水化的成分或基团,使得水泥石中的材料与水泥水化产物接触的界面形成水化结构(有化学键连接),从而不破坏硬化水泥石的连续结构,保证水泥石强度。

* **收稿日期:**2021-10-11;**修回日期:**2021-11-17。

基金项目:国家科技重大专项课题"彭水地区常压页岩气勘探开发示范工程"(项目编号2016ZX05061),中国石化科研前瞻项目"具有分子键合作用的水泥石增强材料研制"(项目编号P18006-1)。

作者简介:刘学鹏(1982—),男,高级工程师,中国科学院物理化学专业博士(2010),从事油田化学品和材料开发,通讯地址:100101 北京市朝阳区亚运村北辰时代大厦520室,E-mail:lxpfj@tju.edu.cn。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI100），烟台万华化学集团；聚环氧丙烷二醇（DL1000），数均分子量1000，官能度为2，蓝星集团山东东大化学股份有限公司；硅酸盐水溶液（TLD38），固含量为38%，张家口市同力达泡花碱有限公司；重质碳酸钙，河北易县胜蓝矿物制粉厂；四川嘉华API G级油井水泥；有机硅类消泡剂，山东德州大陆架公司；蒸馏水。

8240高温高压反应釜、7350高温高压养护釜，美国Chandler Engineering公司；RCT磁力搅拌器，德国IKA仪器设备有限公司；JSM-7200F场发射扫描电子显微镜（SEM），日本电子株式会社（JEOL）；V-Sorb 2800P比表面积及孔径分析仪，北京金埃谱科技有限公司；OCA50接触角表面性能测定仪，德国Dataphysics公司；Analysette3振动筛、Analysette22激光粒度仪，德国Fritsch公司；PRAXFmax.300KN抗压抗折试验仪，德国Toni公司；ZNN-D6S六速旋转黏度计，青岛恒泰达机电设备有限公司。

1.2　实验方法

（1）多相颗粒的制备

将MDI100与DL1000混合，95 ℃下反应3 h，制得多异氰酸酯与聚醚多元醇形成的聚氨酯预聚物，作为A组分。将硅酸盐水溶液、重质碳酸钙混合搅拌3 h，得到B组分。将A、B组分按一定质量比混合，搅拌速度2000 r/min，混合温度70 ℃，混合时间20 s，之后倒入板式模具，70 ℃下固化10 h得到固化片材。片材经粉碎、用不同孔径的筛网振动过筛，得到平均粒径为0.5～0.6 mm的多相颗粒。

（2）测定方法

采用SEM和其自带的能谱扫描仪（EDS）测试样品表面；按照国家标准GB/T 19587—2017《气体吸附BET法测定固态物质比表面积》测定多相颗粒的比表面积；按照国家标准GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》测定多相颗粒的抗压强度；按照国家标准GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》测定拉伸强度；按照国家标准GB/T 16777—2008《建筑防水涂料试验方法》测定水泥石界面黏结力。在25 ℃时，采用抗压抗折试验仪测定水泥石模块的抗压强度、抗折强度、弹性模量。水泥浆配制及实验方法均依据国家标准GB/T 19139—2012。

2　结果与讨论

2.1　多相颗粒的制备

按照多相颗粒制备方法合成两组多项颗粒。样品1、2中的有机组分含量分别为17%、50%。多相颗粒的比表面积、水接触角、pH值等参数如表1所示。力学性能测试结果为：样品1的抗压强度为55 MPa、拉伸强度为10 MPa、与水泥石的界面黏结力为3.0 MPa；样品2的抗压强度为65 MPa、拉伸强度为3.5 MPa、与水泥石的界面黏结力为4.5 MPa。

表1　合成的多相颗粒参数

样品编号	原料组成/g		A、B质量比	比表面积/（$m^2 \cdot g^{-1}$）	水接触角/°	pH值	表观密度/（$g \cdot cm^{-3}$）
	DL1000	$CaCO_3$					
1	307.7	40	1∶5	28	40.0	8.0	1.25
2	222.2	35	1∶1	26	37.5	9.5	1.45

注：MDI100和TLD38的加量均为100 g。

2.2　多相颗粒的结构表征

多相颗粒的红外谱图（图1）中，3462.74 cm^{-1}为Si—OH的吸收峰，3358.16 cm^{-1}为—NH的伸缩振动峰，2936.57 cm^{-1}和2860.68 cm^{-1}为C—H的伸缩振动峰，2235.42 cm^{-1}为—NCO的反对称伸缩振动吸收峰，1697.89 cm^{-1}和1669.47 cm^{-1}为氨酯基中的—C=O伸缩振动峰，1601.07 cm^{-1}为苯环的碳碳伸缩振动峰，1538.51 cm^{-1}和1510.50 cm^{-1}为—NHCOO—的吸收峰，1310.16 cm^{-1}为C—H弯曲振动吸收峰，1230.29 cm^{-1}为氨酯基中的C—O—C伸缩振动峰，

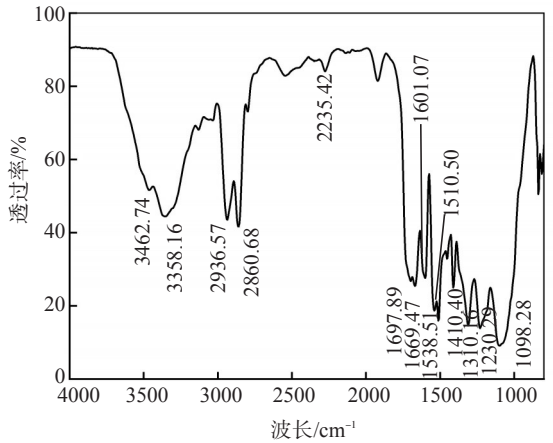

图1　多相颗粒的红外光谱图

1098.28 cm^{-1}为聚醚中的C—O—C吸收峰。由此可见，MDI100与DL1000充分反应，并且多相颗粒表面存在硅羟基结构。

多相颗粒样品1的SEM照片如图2所示。多相颗粒主要呈现两种结构：第一相为棱柱状，第二相为具有土壤状松散结构的连续相。棱柱状第一相的长度为4～8 μm，直径为0.5～4 μm。多相颗粒样品1的EDS能谱测定结果表明，具有土壤状松散结构的第二相中，Si、C元素的含量分别为18.4%、20.9%；棱柱状第一相中，Si、C元素的含量分别为1.9%、65.2%（有机成分占比大）。第二相与第一相中的Si元素含量之比为9.7。

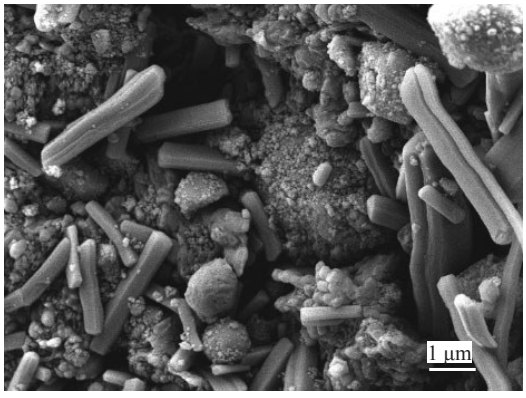

图2 多相颗粒样品1的SEM照片

多相颗粒样品2的SEM照片如图3所示。多相颗粒主要呈现两种结构：第一相为多孔洞状的连续相；第二相基本呈现球状。第一相孔洞的孔口尺寸为5～10 μm，第二相球状的直径为2～8 μm。第二相嵌合于孔洞内。多相颗粒的EDS能谱测定结果表明，多孔洞状第一相中的Si、C元素含量分别为1.9%、76.5%（有机成分占比大，称为有机连续相）；球状第二相中的Si、C元素含量分别为19.6%、34.5%。第二相与第一相中的Si元素含量之比为10.3。

多相颗粒样品1与样品2的主要区别在于以下几个方面：（1）样品1中的有机组分含量低，为棱柱状分散相；样品2中的有机组分含量高，为多孔洞状的连续相。这主要是由于合成时A组分（由有机原料制备）和B组分（由无机原料组成）的占比不同。样品1、2的A组分占比分别为17%、50%。（2）样品1的微观结构较为松散。样品1在合成时无机成分占比较多，该成分在体相中占绝大部分，主要表观为土壤状松散结构。（3）样品2的微观结构较为规整有序。样品2的有机部分形成连续的孔洞聚集体，而无机部分由于相容性差，与有机部分发生一定的球形分离，因此在样品2中形成了更为规整的球形镶嵌蜂巢状结构。（4）在硅含量方面，样品1和样品2的无机组分的硅含量均远高于有机组分的硅含量，即硅成分主要在无机组分中聚集。

2.3 水泥石力学性能评价

在水泥中加入多相颗粒材料，制备成水泥浆。分别倒入4 cm×4 cm×16 cm（用于测量抗折和弹性模量）和5.08 cm×5.08 cm×5.08 cm（用于测量抗压强度）的养护模块中，放入90 ℃的水浴中养护24 h，取出已经凝固的水泥（图4）。将得到的水泥石模块进行力学性能的测定，结果如表2所示。由表可见，与净浆水泥石相比，加入样品1和样品2水泥石的弹性模量低，强度高。同等加量下，加入样品2的水泥石具有更低的弹性模量和强度。另外，样品2的拉伸强度（3.5 MPa）小于样品1（10 MPa）。这主要是

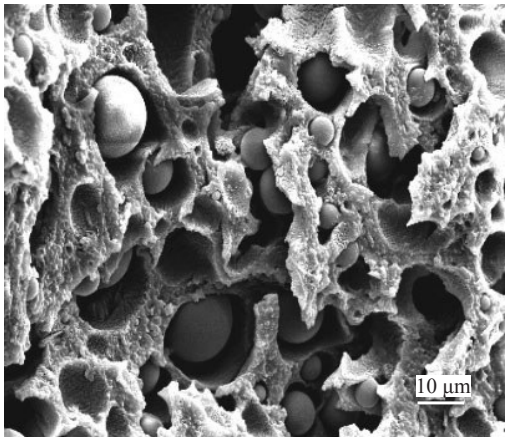

图3 多相颗粒样品2的SEM照片

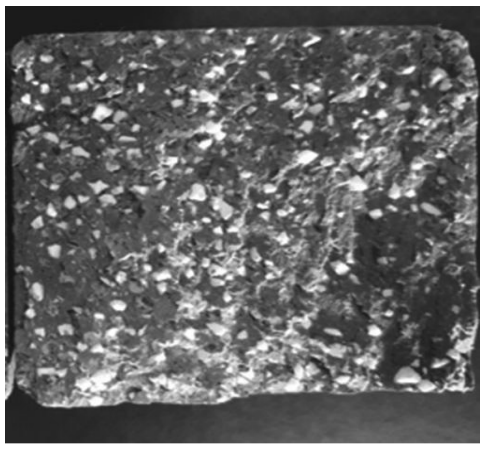

图4 多相材料加入水泥浆形成水泥石的照片

由于样品 2 中的有机组分含量（50%）高于样品 1（17%）。较高的有机组分能更好地降低弹性模量，但也使得强度有一定损失。

表 2　水泥石力学性能测定结果

多相颗粒	颗粒加量/%	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	弹性模量/GPa
无	0	23.4	6.2	8.7
样品 1	10	35.7	7.5	7.5
样品 1	5	29.6	7.2	8.1
样品 2	10	24.5	6.1	6.9
样品 2	5	29.1	7.0	7.7

2.4　多相颗粒对水泥浆性能的影响

以样品 2 为例，考察其对水泥浆性能的影响，结果如表 3 所示。与净浆相比，加入多相颗粒水泥浆的流变性、沉降稳定性（水泥浆上下密度差）等均没有明显改变，稠化时间略有延长。

表 3　多相颗粒对水泥浆性能的影响

多相颗粒	颗粒加量/%	水泥浆上下密度差/（g·cm^{-3}）	六速旋转黏度计读数	稠化时间/min
无	0	0	292/174/125/73/8/5	101
样品 2	10	0	295/170/118/69/7/5	113

注：水泥浆体的初始密度均为 1.88 g/cm^3，六速旋转黏度计读数为 6 个转速下的读数，稠化实验条件为 70 ℃/35 MPa。

2.5　水泥石与多相颗粒界面嵌合表征

传统橡胶粉末用作固井弹性粒子使得水泥石具有更低的弹性模量，同时由于橡胶颗粒表面的亲水性与水泥胶结性差，导致水泥石的抗压强度降低。本文研究的多相颗粒在降低水泥石弹性模量的同时，相较净浆并没有降低水泥石的强度。为了解释这一现象，进一步测试了材料与水泥石之间界面的微观结合性。含多相颗粒水泥石的电镜扫描照片如图 5 所示。

水泥石中水泥部分和多相颗粒部分的 EDS 能谱测定结果表明：水泥石部分含 74.8% Ca 元素，不含碳元素；多相颗粒部分含 14.8% Ca 元素、40.3%碳元素。这主要是由于多相颗粒部分含有有机成分，其 C 元素含量较高。由图 5 可见，多相颗粒与水泥很好地嵌合在一起，且界面处的水化结构完整。这可能是由于多相颗粒界面的球型结构含有大量硅羟基，其参与或部分参与了水泥的水化，在界面处有化学键连接，形成了完整的结构。既增大了颗粒表面积，同时也不破坏水泥水化结构的连续性，因此水泥石的力学性能得以提高。同时，多相颗粒具有近似蜂巢状的球嵌结构，具有一定的吸能储能作用。样品 2 与水泥石的界面黏结力（4.5 MPa）高于样品 1（3.5 MPa），这也进一步验证了上述结果。

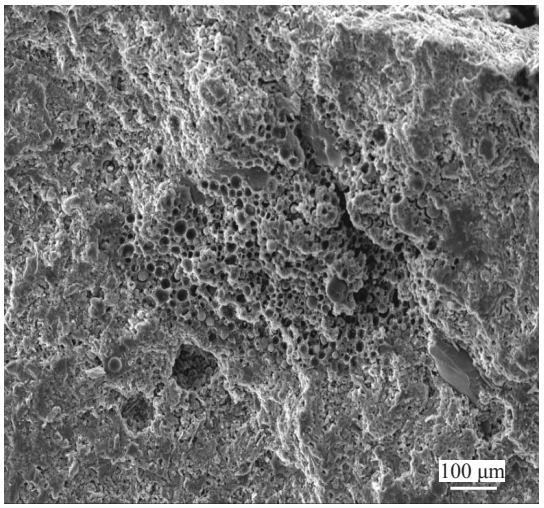

图 5　样品 2 与水泥石的微观形貌

3　结论

以二苯基甲烷二异氰酸酯、聚环氧丙烷二醇、硅酸盐水溶液和重质碳酸钙等为原料制备了具有特殊结构的多相颗粒材料。第一相为多孔洞状的连续相，第二相呈现球状，第二相嵌合于第一相的孔洞内。与净浆水泥石相比，含多相颗粒水泥石的弹性模量低，强度保持。同时，多相颗粒对水泥浆的稠化时间和流变性的影响较小。

多相颗粒一方面能利用自身的弹性体特征吸收并缓释外应力，从而降低水泥石的脆性；另一方面多相颗粒界面的球型结构含有的大量硅羟基参与了水泥的水化，在界面处有化学键连接，形成穿渗的完整结构，保证了水泥水化结构的连续性。

参考文献：

[1]　张明昌. 固井工艺技术[M]. 北京：中国石化出版社，2017：5.

[2]　蒙飞，袁进平，丁煜翰，等. 氧化石墨油井水泥基复合材料的力学性能研究[J]. 硅酸盐通报，2016，35(1)：39–43.

[3]　杨元意. 一种储气库固井增韧水泥浆体系的研究[D]. 成都：西南石油大学，2014：1–2.

[4]　姚晓，吴叶成，黎学年. 国内外固井技术难点及新型水泥外加

剂特性评析[J]. 钻井液与完井液，2005，22(2)：11–16.
[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] 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.
[7] 刘仍光，周仕明，陶谦，等. 掺橡胶乳液和弹性粒子柔性油井水泥石的微结构[J]. 硅酸盐学报，2015，43(10)：1475–1482.
[8] 李斌. 硅烷偶联剂改性橡胶粉对固井水泥浆性能的影响[J]. 当代化工，2019，48(3)：538–542.
[9] 严思明，严圣东，吴亚楠，等. 功能材料对固井水泥石力学性能的影响[J]. 石油钻采工艺，2018，40(2)：174–178.
[10] 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.
[11] 蒋凯. 粉末丁腈橡胶对固井水泥浆性能的影响[J]. 油田化学，2019，36 (4)：604–609.
[12] 刘昱亮，李早元，薛元陶，等. 固井水性环氧树脂水泥石力学性能研究[J]. 硅酸盐通报，2019，38(2)：339–343.

Preparation and Performance Evaluation of Reinforced Material for Oil Well Cement

LIU Xuepeng
(*Petroleum Engineering Research Institute*, *Sinopec*, *Beijing 100101*, *P R of China*)

Abstract: The surface of rubber particle has poor hydrophilicity and poor cementation with cement, which will reduce the compressive strength of cement stone during cementing. In order to improve the shortcomings of existing technology, a heterogeneous granular material was prepared by diphenylmethane diisocyanate, polyepoxypropane glycol, silicate aqueous solution and heavy calcium carbonate. Its structure was characterized. The cement slurry or cement stone was prepared by adding multiphase particles into the cement. The rheology and stability of the cement slurry and the mechanical property of the cement stone were evaluated. The results showed that there were two main structures in multiphase particles. The first phase was a porous continuous phase, and the second phase was spherical. In the multiphase particles, the second phase embedded in the pores of the first phase, and the spherical second phase contained 19.6% Si. Compared with the cement stone, the cement stone containing multiphase particles had low elastic modulus and basically maintained its strength. Multiphase particles had little effect on the thickening time and rheology of cement slurry. The spherical structure at the interface of multiphase particles contained a large number of silicon hydroxyl groups, which participated or partially participated in the hydration of cement, and was closely connected with cement at the interface by chemical bonds, so as to ensure the continuity of cement hydration structure and made up for the defect of insufficient interfacial adhesion between rubber elastic particle and cement stone.

Keywords: *well cementation*; *cement stone*; *modulus of elasticity*; *multiphase particle*