

油基细水泥水化机理研究^{*}

宋碧涛 姚 晓 许仲梓
(南京工业大学材料科学与工程学院)

宋碧涛等.油基细水泥水化机理研究.天然气工业,2005;25(8):57~59

摘 要 采用热重分析(TG)、差热分析(DSC)、X 衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和压汞(MIP)等方法研究了选择性堵水材料——油基水泥的水化机理,并借助烧失法测定水泥石化学结合水含量,使用甘油法测量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量并分析了油基水泥水化程度。结果表明:油基水泥的初期水化速度快, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 迅速生成,并形成 CSH 等大量水化产物,硬化油基水泥石抗压强度主要受水灰比的影响,在水灰比为 0.26 处达到最高抗压强度,并在较宽的水灰比范围内良好固化,是一种优良的选择性堵水材料。相比水基水泥石,硬化油基水泥石体系孔隙度更大,这是硬化油基水泥抗压强度不高的主要原因。

主题词 固井 注水泥 油基水泥 水化 选择性堵水 研究

油基细水泥(Oil Based Fine cement Slurry, OBFS)是由油基携带液、细磨油井水泥和润湿分散剂等配制而成的一种悬浮体系,在井下水层中它与水接触后立即开始水化并最终形成强度,而在油层不发生反应,是一种选择性突出的堵水材料。油基水泥浆遇水后,油相、水相和固相形成复杂的多相体系,其水化机理十分复杂。国内外对油基水泥的水化机理研究甚少,严重影响了油基水泥选择性堵水作业的应用和推广^[1,2]。本文从油基水泥浆水化反应角度出发,采用 TG、DSC、XRD、SEM 和 MIP 等现代测试方法研究了其在不同水浆比下的水化程度以及强度变化规律。

一、试验及结果分析

1. 油基水泥浆的配制

油基水泥浆由油井水泥、柴油和润湿分散剂等组成,为了提高油基水泥进入地层的深度,常采用超细油井水泥,但超细油井水泥存在价格高、水化速度过快和后期强度衰退^[2]等缺点。因此,本文使用中等细度的 G 级油井水泥(江南水泥厂)、0 号柴油和润湿分散剂 OBS14(自制),按照 API 油井水泥测试规范 10^[3] 配制油基水泥浆,并进行各种性能测试与分析。

所采用的中等细度水泥由普通 G 级油井水泥细

磨而成,其主要性能参数为:颗粒平均粒径 16.1 μm , $D_{10}=3.6 \mu\text{m}$, $D_{50}=12.7 \mu\text{m}$, $D_{90}=33.5 \mu\text{m}$,比表面积为 606.9 m^2/kg 。普通 G 级油井水泥主要性能参数为:颗粒平均粒径 25.9 μm , $D_{10}=7.0 \mu\text{m}$, $D_{50}=19.3 \mu\text{m}$, $D_{90}=49.6 \mu\text{m}$,勃氏比表面积为 422.7 m^2/kg 。

2. 油基水泥水化后常规性能测试

按照 API 规范配制好油基水泥,测定其密度、流动度后。取油基浆 500 g,按照不同的水浆质量比(W/S)加入 10% 至 50% 的水,手动搅拌均匀后,置于瓦楞机上低速(4000 r/min)搅拌 1 min。最后形成的水泥浆装模,水浴 83℃ 养护至规定龄期,测定其抗压强度,并分别取样作 SEM、XRD、TG、DSC、MIP 等水泥水化产物和水化机理分析。油基水泥浆及其硬化后的物理性能测试结果见表 1。由表 1 可

表 1 油基水泥浆的主要物理性能

	油基水泥浆	混合水后的油基水泥浆
柴油:水泥:水	240:800:0	240:800:208
浆体密度(g/cm ³)	1.84	1.61
流动度(cm)	26	24
析出油(%)	3~4	
自由水(%)		<1
抗压强度(MPa)	—	15.40(1 d)
	—	18.40(7 d)

^{*} 本文系 863 计划(2003AA327120)资助项目。

作者简介: 宋碧涛,1976 年生,博士研究生。地址:(210009)江苏省南京市新模范马路 5 号。电话:(025)83364556。E-mail:songbh@163.com

见所配制的油基水泥浆悬浮稳定性好,沉降小于5%。按照0.2的水浆质量比配制水泥浆,此时的水灰比(W/C)为0.26,硬化后水泥石抗压强度达到14 MPa。

采用同样的配方,在不同的水灰比下,油基水泥水化后强度有较大的差异,结果见表2。可以看到,水浆比过大或过小,水泥石抗压强度均较低。水浆比在0.25~0.30的范围内,即水灰比在0.33~0.39的范围内,水泥石强度最高;过低和多高的水灰比时形成的水泥石强度均明显降低。

表2 油基水泥在不同水灰比下水化后的抗压强度

	抗压强度(MPa)					
W/S	0.10	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50
W/C	0.13	0.26	0.33	0.39	0.52	0.65
1 d	11.00	13.40	15.40	15.60	15.02	10.88
2 d	11.20	14.00	15.98	16.22	15.40	11.20
7 d	12.00	15.60	18.40	17.20	17.00	15.00

3. 化学结合法测定水化发应程度

在已硬化的水泥石中,化学结合水量随水化产物增多而增大,即随着水泥水化程度的提高而增加。研究中采用烧失量法^[4,5]测定硬化水泥石中的化学结合水量,据此计算油基水泥的水化反应程度。据实验测定和相关文献^[4,6],水灰比为0.5的纯油井水泥完全水化后,其化学结合水含量为32%。本文中油基水泥浆的水化程度采用其不同龄期化学结合水量除以32%来计算,化学结合水量测定结果和水化程度测定值见表3。从表3可以看出,油基水泥的水化程度随着水灰比的增加而增大。

表3 7 d水化样在不同 W/C 的化学结合水量和水化程度

W/C	0.13	0.26	0.39	0.52	0.65
化学结合水量(%)	14.21	17.80	19.44	20.36	20.91
水化程度(%)	44.41	55.63	60.75	63.63	65.34

4. 水泥水化产物的分析

通过化学分析,XRD、DSC、TG、MIP和SEM等手段分析油基水泥水化产物的组成和形貌。

(1) 水泥石中 $Ca(OH)_2$ 的测定

取油基水泥在不同水灰比下7 d龄期的水化试样,先使用无水乙醇中止水化,然后磨细、过筛并烘干去除非化学结合水,使用甘油法^[5]测定水泥石中 $Ca(OH)_2$ 的含量,从结果分析知其含量随着水灰比的增大而增加。

表4 7 d水化样在不同 W/C 的 $Ca(OH)_2$ 含量(化学法)

W/C	0.13	0.26	0.39	0.52	0.65
$Ca(OH)_2$ (%)	9.05	11.06	14.23	14.93	15.21

(2) XRD、DSC及TG分析

取油基水泥在不同水浆比下7 d龄期的水化试样,使用Rigaku—D MAX/RB测定其XRD曲线,与未水化水泥样品对比分析得知,当水灰比达到0.33以后,XRD衍射图谱变化不大,油基水泥主要水化产物为CSH和 $Ca(OH)_2$ 。随着水灰比的增大,样品中的 $Ca(OH)_2$ 峰高迅速增加。水灰比为0.13的试样,其XRD衍射图谱更接近未水化水泥样品,水化程度浅;水灰比越大,生成的水泥水化产物越多,特征峰也更明显,特征峰值越高。

取油基水泥在不同水浆比下7 d龄期的水化试样,使用NETZSCH STA 449C热分析仪进行TG—DSC联作,其DSC曲线如图1所示。从图1中可观察到两个明显的吸热峰和一个微小的放热峰,即位于126℃左右的CSH的吸热峰,454℃左右的 $Ca(OH)_2$ 脱水吸热峰和位于750℃左右的 $CaCO_3$ 分解放热峰。CSH脱水吸热峰受结合水和其它水泥水化产物的影响,峰值温度波动较大。 $CaCO_3$ 分解温度有所降低,则是因为水泥石试样后期存在一定程度的碳化所致。此外5条DSC曲线形状很相似,水泥水化产物基本上一致。由于峰面积积分直接和物质质量相关,通过对其中的 $Ca(OH)_2$ 峰面积进行积分,分析其相对含量与水灰比的关系,结果见图2。对比样品的热重损失(TG)曲线和 $Ca(OH)_2$ 峰面积积分曲线,可以看出,两者趋势相吻合,随着水灰比的提高,热重损失量和 $Ca(OH)_2$ 含量均增加。

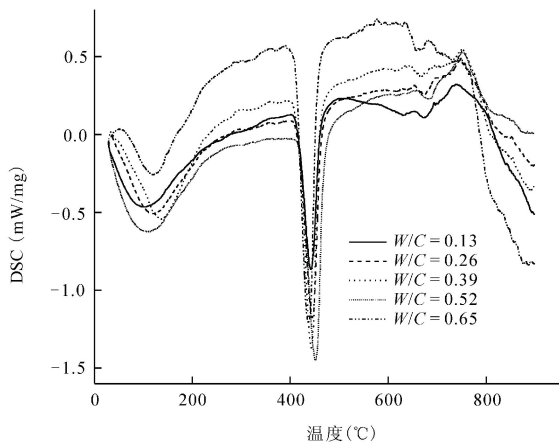


图1 不同水灰比下7 d硬化 OBFS 的DSC

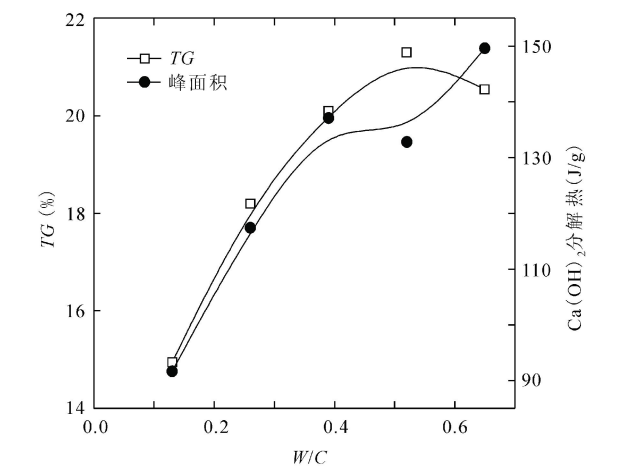


图 2 不同水灰比下油基水泥 7 d 水化样 TG 曲线和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 放热量

5. 硬化水泥石孔隙结构

选用 7 d 龄期的水灰比为 0.58 的硬化油基水泥石和相应的水基水泥石作对比压汞测试。MIP 测试发现,和普通水基水泥硬化样相比,硬化油基水泥体系中存在大量大孔隙,体系孔隙率较高,达 61.18%,而对比的水基水泥石孔隙率仅为 34.01%,同时硬化

油基水泥孔隙分布广,主要孔径分布在 $0.10 \sim 10 \mu\text{m}$,最可几孔径为 $0.4 \mu\text{m}$,而水基水泥石的主要孔径分布在 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$,最可几孔径为 $0.05 \mu\text{m}$ 。这是硬化油基水泥石抗压强度小于水基水泥石的主要原因。

6. 水化产物的微观结构

油基水泥浆遇水脱油,水化凝固,其中的油相成分并不能被完全置换,部分油相被水化产物圈闭起来,硬化后形成蜂窝状的微孔结构。图 3 显示了不同水灰比油基水泥浆 7 d 龄期试样的微观形貌,可以观察到这些微孔结构,水泥水化产物中存在大量的非晶态和无定形物质。与净水泥浆相比,油基水泥石的孔隙明显增多。在水灰比为 0.13 时,水泥颗粒水化程度很浅,可以看到明显的水泥颗粒轮廓。随着水灰比的增加,水泥水化产物增加,颗粒空隙填充了较多的纤维状或团絮状的水泥水化产物和六方片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,但是随着水灰比的增加,水化体系的孔隙增加。水灰比较高时水泥水化产物虽然增加,但是体系的孔隙度依然很大,其抗压强度较低。因此,可以从降低体系孔隙度的角度进行油基水泥浆的优化设计,进一步提高硬化油基水泥的抗压强度。

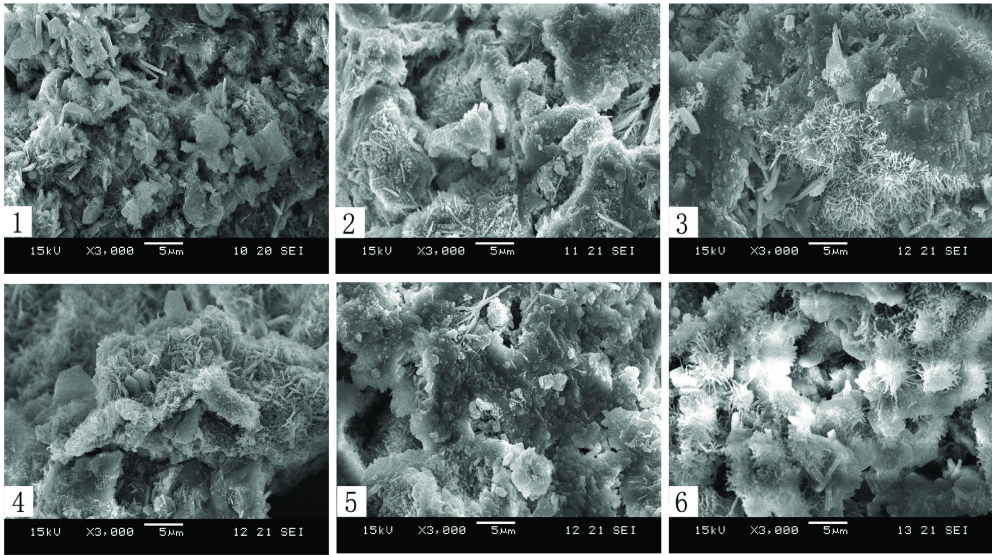


图 3 7 d 硬化油基水泥 SEM 照片

1.净浆 $W/C=0.50$; 2.OBFS $W/C=0.13$; 3.OBFS $W/C=0.26$; 4. OBFS $W/C=0.39$; 5.OBFS $W/C=0.52$; 6.OBFS $W/C=0.65$

二、结 论

- (1)采用中等粒度的油井水泥配制的油基水泥浆的悬浮稳定性好,遇水后水化迅速,形成较高强度的水泥石,用作油水井选择性堵水材料前景广阔。
- (2)水灰比是影响硬化油基水泥抗压强度的主

- 要因素。由于颗粒细小,油基水泥浆能在较宽的水灰比下均能较好水化硬化,形成高强度水泥石,并在水灰比为 0.26 处形成最高强度,更高或更低的水灰比下形成的油基水泥石强度均较低。
- (3)多种测试手段表明,在 7 d 养护龄期内 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为水泥水化主要产物,其含量随水灰比提

高而增加。

(4)由于油基水泥浆油相的不完全置换,油基水泥浆中固有的微孔隙大量存在,是影响抗压强度的主要因素。因此,使用新材料,提高体系密实程度,有可能进一步提高硬化油基水泥的抗压强度。

参 考 文 献

- 1 杜伟程,吕光明,李书玲等.油基水泥浆堵剂的室内研究.石油钻采工艺,1999;21(3)
- 2 肖翠玲,丁伟,张荣明等.油基超细水泥选择性堵剂研究.油田化学,2000;17(1)
- 3 API Recommended practice 10B. Specification for materi-

als and testing for oil well cements. 22th edition, 1997

- 4 Shondeep L, John W, Important properties of an ultrafine cement -Part I. Cem Concr Res, 2001;31
- 5 Peter C, Hewlett. Lea's chemistry of cement and concrete. Fourth Edition, 1998
- 6 姜玉英.水泥工艺试验—质量控制与检测.湖北武汉:武汉工业大学出版社,1992
- 7 陈镜泓,李传儒.热分析及其应用.北京:科学出版社,1985

(收稿日期 2004-12-26 编辑 钟水清)