

油田化学品与油田添加剂

一种大温差耐温耐盐缓凝剂的合成及性能评价

张健¹, 彭志刚^{1*}, 黄仁果², 杨朝阳³, 梁壬鑫⁴, 邹长军¹

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 川庆钻探有限责任公司 测井公司, 四川 成都 610051; 3. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060; 4. 中海油田服务股份有限公司 油田化学事业部塘沽作业公司, 天津 300459)

摘要: 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酸 (AA)、二烯丙基二甲基氯化铵 (DMDAAC) 为单体, 改性蒙脱土为活性填料合成了一种有机-无机复合型大温差缓凝剂 (PMC-180)。利用 FTIR、XRD 和 TG 对产物进行了结构表征, 并对其应用性能进行了评价。结果表明: PMC-180 具有插层剥离复合结构, 初始热解温度为 267.27 °C。含 PMC-180 的水泥浆在 90~180 °C 耐温缓凝性能和抗盐性能良好, 初始稠度低于 30 Bc, 稠化时间可调, 曲线平稳无“鼓包”等异常现象; 含 PMC-180 的 24 h 水泥石低温强度高于 14 MPa, 满足长封固段固井要求。PMC-180 的缓凝机理及大温差适应机理为: PMC-180 通过吸附屏蔽及络合抑制作用延缓 Ca(OH)₂ 晶核、晶体生长; PMC-180 片层间距随温变化及阴阳离子竞争吸附减缓低温过渡吸附, 使 PMC-180 具有良好的大温差适应性。

关键词: 长封固段; 大温差; 耐温耐盐; 蒙脱土; 缓凝剂; 油田化学品

中图分类号: TQ317; TQ172; TE256 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)07-1240-08

Synthesis and Performance Evaluation of a Temperature Resistance and Salt Tolerance Retarder for Large Temperature Difference Cementing

ZHANG Jian¹, PENG Zhi-gang^{1*}, HUANG Ren-guo², YANG Zhao-yang³,
LIANG Ren-xin⁴, ZOU Chang-jun¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. Logging company, Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd., Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Co., Ltd., Lanzhou 730060, Gansu, China; 4. Oilfield Chemicals Division, China Oilfield Services Ltd., Tianjin 300459, China)

Abstract: A polymer/inorganic composite retarder (PMC-180) was prepared by *in-situ* intercalated polymerization method using 2-crylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA) and diallyl dimethyl ammonium chloride (DMDAAC) as monomers, modified montmorillonite as active polymerization filler. The as-prepared retarder was characterized by FTIR, XRD and TG. And its application performance was evaluated. The results showed that PMC-180 had an intercalation and exfoliation composite structure with an initial pyrolysis temperature of 267.27 °C. The cement paste containing PMC-180 exhibited good retarding property, salt tolerance and temperature resistance under 90~180 °C. The initial consistency was lower than 30 Bc and the thickening time could be regulated effectively. Furthermore, the thickening curves of different kinds of cement paste were stable without abnormal phenomenon such as bulging. The compressive strength of cement stone containing PMC-180 was greater than 14 MPa at low temperature, which could be applied to long sealing and large temperature range cementing operation. The retarding mechanism and temperature adaptation mechanism of PMC-180 were as follows: when PMC-180 was adsorbed on the surface of cement particles, the hydration adsorption and complexation reaction between PMC-180 and Ca²⁺ inhibited Ca(OH)₂ crystal nucleus or crystal growth.

收稿日期: 2017-06-30; 定用日期: 2017-10-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170527

基金项目: 国家“863”计划课题 (2012AA091501-003)

作者简介: 张健 (1990—), 男, 博士生。联系人: 彭志刚 (1976—), 博导, 教授, E-mail: 401817890@qq.com。

Both interlayer spacing change with temperature and competition adsorption between cations and anions in PMC-180 could effectively decrease excessive adsorption of the retarder at low temperature, which made PMC-180 have good adaptability of large temperature difference.

Key words: long cementing segment; large temperature difference; temperature resistance and salt tolerance; montmorillonite; retarder; oil-field chemicals

Foundation item: National High Technology Research and Development Program of China (2012AA091501-003)

石油浅层易采储量不断减少,油田勘探开发已向深井、超深井方面发展,长封固段固井的井次越来越多,长封固段固井主要采用一次性注水泥封固技术,由于水泥浆一次性上返封固段长、封固段顶部和底部温差大($>40\text{ }^{\circ}\text{C}$),造成固井水泥外加剂跨温区适用,经常出现底部水泥浆能够按照施工要求凝固,而顶部水泥浆出现缓凝或超缓凝现象^[1-4],这一现象不但严重影响固井质量,延缓钻井作业进程,还增加了后续钻井作业的安全风险^[5]。为此,研制耐温耐盐性能良好的大温差缓凝剂对解决长封固段固井施工难题至关重要。

目前,广泛应用于油井水泥的缓凝剂种类繁多,主要包括早期使用的木质素磺酸盐类、糖类化合物、硼酸及其盐类、有机膦等缓凝剂和20世纪90年代发展起来的聚合物类缓凝剂^[6-7],虽然这些材料廉价易得且具有良好的缓凝作用,但因其结构非均性而导致使用效果差异多变,或多或少存在超缓凝或加量敏感、抗温抗盐性差等缺点^[8],难以适应当前苛刻的现场施工条件,特别是长封固段大温差固井。近年来,国内外油化工作者有针对性地研究了大量耐盐抗温聚合物缓凝剂,其中以2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)类聚合物最为引人注目,凭借其稳定的性能逐渐成为深井和超深井固井施工首选缓凝剂,且已成为现阶段国内外研发热点^[9-10]。而蒙脱土具有片层状结构、离子异价类质同象置换特性、水热膨胀以及热稳定性高等特点^[11-13],制备有机聚合物/无机蒙脱土插层复合材料,不仅有可能将无机材料热稳定性与聚合物的韧性、易加工性结合于一体,还可能实现不同温度下膨润土硅酸盐夹层之间有机聚合物的控制释放功能,近而达到减缓甚至消除聚合物类缓凝剂低温情况下过渡缓凝的目的,获得一种抗温抗盐性能优异且适用于大温差固井的新型缓凝剂。

为此,本文首先用可聚合季铵盐〔二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)〕对钠基蒙脱土进行有机化改性,通过在蒙脱土层间引入可聚合双键增强蒙脱土与单体的相容性,然后以其作为活性聚合填料,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酸(AA)、二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)作为共聚单体,

采用溶液聚合原位插层法制备出一种聚合物基/蒙脱土复合型大温差油井水泥缓凝剂(PMC-180),表征了合成产物的结构,评价了其应用性能,并进一步探讨了其缓凝机理及适应大温差机理。这对进一步自主研制耐温抗盐且适应大温差固井用缓凝剂具有一定的参考价值。

1 实验部分

1.1 主要试剂

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),AR,青岛奥陆石油机械有限公司;丙烯酸(AA),AR,济南沃尔德化工有限公司;二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC),AR,烟台开发区星火化工有限公司;钠基蒙脱土〔离子交换容量(CEC): 1.16 mmol/g 〕,新疆中非夏子街膨润土有限公司;过硫酸钾(KPS),AR(在 $40\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用去离子水进行重结晶后使用),成都市科龙化工试剂厂;G级高抗硫油井水泥,四川嘉华企业(集团)股份有限公司;硅粉,200目筛筛余小于4%、 SiO_2 质量分数不低于98%,安县华西矿粉有限公司;SZ1-2、LT-2(分散剂),成都川锋化学工程有限公司。

1.2 PMC-180的合成

在经过24h预水化的蒙脱土悬浮液(固含量为5%)中加入10.8g二烯丙基二甲基氯化铵,放入超声波清洗器中超声分散2h,即得二烯丙基二甲基氯化铵改性的有机蒙脱土悬浮液,然后冷却至室温离心分离,水洗两遍,乙醇溶液洗涤至硝酸银溶液检测不再有沉淀产生,最后 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥,研磨粉碎即得改性蒙脱土(O-MMT)。

在装有搅拌器、冷凝管、温度计、100 mL去离子水的250 mL四口烧瓶中,先加入20.0 g的改性有机蒙脱土,再依次加入12.50 g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、8.30 g 丙烯酸(AA)、4.17 g 二烯丙基二甲基氯化铵(DMDAAC)搅拌充分溶解(总单体质量分数为30%),用NaOH溶液调节体系的 $\text{pH}=6$,之后升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,待有机蒙脱土被反应单体充分饱和吸收后,升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,向反应体系中滴加0.123 g引发剂溶液同时通入氮气15 min,待

引发剂滴加完毕后恒温反应 7 h, 得到黏稠的橘红色液体缓凝剂 PMC-180。

1.3 PMC-180 结构表征及缓凝性能评价方法

1.3.1 红外及 XRD 表征

用乙醇提取液相反应物, 过滤并干燥研磨成粉, 然后溶解在蒸馏水中再用丙酮萃取, 反复 3 次后, 得到橘红色粉末, 对所得橘红色粉末分别进行红外光谱分析。红外光谱分析采用 WQF-520 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolette 公司), KBr 压片法, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} 。

XRD 分析采用 X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪, 扫描范围 $2\theta=3^\circ \sim 10^\circ$ 。

1.3.2 热重分析

对粉末样品采用 STA449F3 同步综合热分析仪 (德国耐驰公司) 进行失重分析 (TG), 测试条件为: 测试温度 50~500 $^\circ\text{C}$; 升温速度 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$; 测试氛围 N_2 。

1.3.3 吸附量测试

配制加有缓凝剂 PMC-180 的水泥浆, 常压设定温度下稠化 20 min 后高速离心, 收集上层清液。取一定量的离心液, 用重铬酸钾法测定 COD (化学需氧量) 的原理^[14]分析液相中缓凝剂高分子含量, 推算出 PMC-180 在水泥颗粒上的吸附量。

1.3.4 缓凝性能评价

根据 SY/T5504.1-2005《油井水泥外加剂评价方法第一部分: 缓凝剂》和 GB/T19139-2003《油井水泥实验方法》对所得产品进行性能评价, 主要包括: 高温缓凝性能、抗盐性、大温差适应性测试等。

实验中所用配方如下 (式中的百分数均为相对于嘉华 G 级水泥的质量分数):

(<110 $^\circ\text{C}$) 600 g 嘉华 G 级水泥+0.8%降失水剂 (SZ1-2)+PMC-180+44%自来水(盐水);

(>110 $^\circ\text{C}$) 600 g 嘉华 G 级水泥+35%硅粉+1.0%降失水剂(SZ1-2)+PMC-180+44%自来水(盐水)。

2 结果与讨论

2.1 PMC-180 的结构表征及热稳定性分析

2.1.1 PMC-180 的 FTIR 分析

蒙脱土、改性蒙脱土、PMC-180 的红外谱见图 1。

从图 1 中可以看出, 改性前后均出现蒙脱土的特征峰, 如 3410 cm^{-1} 为蒙脱土中 O—H 伸缩振动峰, 1030 cm^{-1} 为蒙脱土中 Si—O 伸缩振动峰, 527 cm^{-1} 和 462 cm^{-1} 为蒙脱土中 Al—O 和 Si—O 的弯曲振动峰。比较曲线 a 与 b 还可以看出, 相对于蒙脱土, 有机改性蒙脱土在 2800~3000 cm^{-1} 出现了两组新峰, 应属于甲基或亚甲基的伸缩振动峰, 这说明二烯丙基二甲基氯化铵成功对蒙脱土进行了有机化改

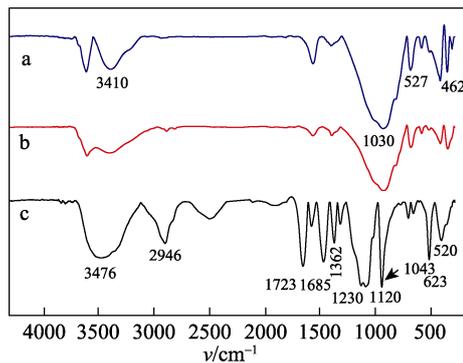


图 1 蒙脱土(a)、改性蒙脱土(b)、PMC-180(c)的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of montmorillonite(a), modified montmorillonite(b) and PMC-180(c)

性。从图 1c 可知, 3476 cm^{-1} 处是丙烯酸中 O—H 的伸缩振动吸收峰; 2946 cm^{-1} 处是—CH₃ 的伸缩振动吸收峰; 1723、1685 cm^{-1} 处分别是丙烯酸和 AMPS 中 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1230、1043 cm^{-1} 处是 SO₃ 的伸缩振动吸收峰; 1362 cm^{-1} 处是季胺盐的—CN 的伸缩振动吸收峰; 1120、623 和 520 cm^{-1} 处的吸收峰不是当前聚合物的特征峰而是复合材料中蒙脱土的 Si—O 伸缩振动以及 Al—O 和 Si—O 的弯曲振动峰; 上述分析可知, 谱图中出现了 3 种单体和有机蒙脱土所对应的官能团, 这表明聚合物与改性蒙脱土成功复合, 所得产物为目标产物。

2.1.2 PMC-180 的 XRD 分析

蒙脱土、改性蒙脱土、PMC-180 的 XRD 测试结果见图 2。

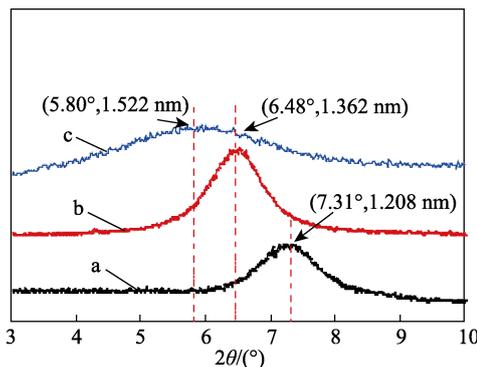


图 2 蒙脱土(a)、改性蒙脱土(b)、PMC-180(c)的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of montmorillonite(a), modified montmorillonite(b) and PMC-180(c)

从图 2 可以看出, 蒙脱土的层间距为 1.208 nm ($2\theta=7.31^\circ$), 经二烯丙基二甲基氯化铵改性后蒙脱土衍射峰左移且增强, 层间距变为 1.362 nm ($2\theta=6.48^\circ$), 说明二烯丙基二甲基氯化铵已经进入蒙脱土层间, 实现对蒙脱土的有机化插层改性; 缓凝剂 PMC-180 衍射峰发生左移且强度明显降低, 峰型呈现宽而漫散的隆起包状, 层间距增大为 1.522 nm

($2\theta=5.80^\circ$), 说明聚合物已经成功插入蒙脱土片层之间, 形成具有插层结构复合材料, 由文献可知^[15-16], 层间距增大至超出小角 X 衍射范围时仅能衍射出插层部分, 衍射强度下降, 说明聚合物同时生成部分剥离型结构复合材料。

2.1.3 PMC-180 的热重曲线

PMC-180 的失重曲线和失重速率曲线见图 3。

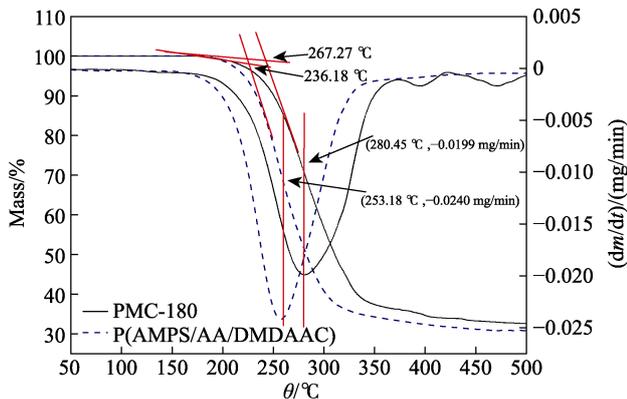


图 3 缓凝剂 PMC-180 的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 3 TGA and DTG curves of retarder PMC-180

从图 3 可以看出, P(AMPS-AA-DMDAAC)的起始热分解温度约为 236.18 °C, 在 253.18 °C 时失重率达到最快, 对应的失重速率为 -0.024 mg/min, 热失重总量约为 28%, 在 350 °C 范围内热失重总量约为 65%; 而添加蒙脱土的 PMC-180 复合缓凝剂的起始热分解温度提高至 267.27 °C, 在高达 280.45 °C 时失重率降为 32%, 对应的失重速率降低至 -0.020 mg/min, 在 350 °C 范围内热失重总量约为 60%; 上述现象表明无机材料蒙脱土的加入明显提高了缓凝剂 PMC-180 的热稳定性, 使得该复合插层聚合物具有较好的抗温、耐温特性。一方面无机材料蒙脱土的加入将自身的刚性和热稳定性赋予了聚合物, 另一方面, 部分聚合物插入蒙脱土片层之间, 蒙脱土片层结构有效屏蔽了部分热分解效应和阻碍了聚合物分子在热分解中产生的小分子运动, 因此该聚合物表现出良好的热稳定性。

2.2 PMC-180 应用性能评价

2.2.1 耐温缓凝性能

不同加量 PMC-180 的水泥浆体系在不同温度下的稠化时间见图 4, 不同加量 PMC-180 的水泥浆体系对应的稠化曲线见图 5~7。

由图 4~7 可知, 在 90~180 °C 温度范围内, 当温度相同时, 水泥浆的稠化时间随着 PMC-180 加量的增加而延长, 当 PMC-180 加量相同时, 水泥浆稠化时间随温度升高而缩短, 稠化时间与加量、温度存在较好的线性关系, 说明 PMC-180 对油井水泥有明显的缓凝效果及良好的稠化时间可调性。由图 5~7

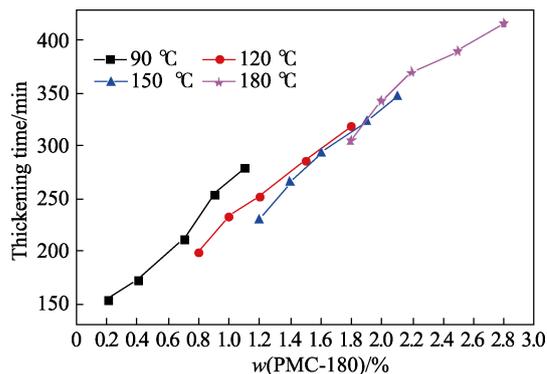


图 4 不同温度下 PCM-180 加量对稠化时间的影响
Fig. 4 Effect of mass fraction of PCM-180 on the thickening time at different temperatures

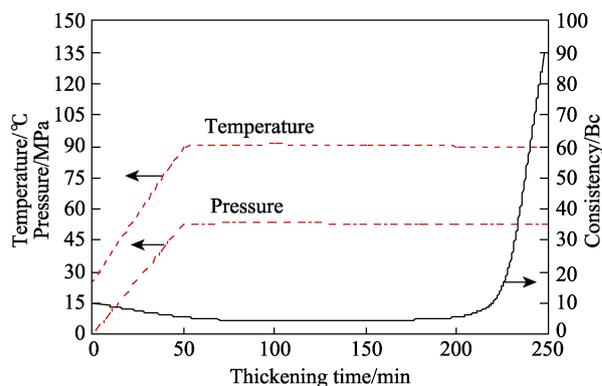


图 5 $w(\text{PMC-180})=0.75\%$ 的水泥浆在 90 °C 下的稠化曲线
Fig. 5 Consistency curve of cement paste with $w(\text{PMC-180})=0.75\%$ at 90 °C

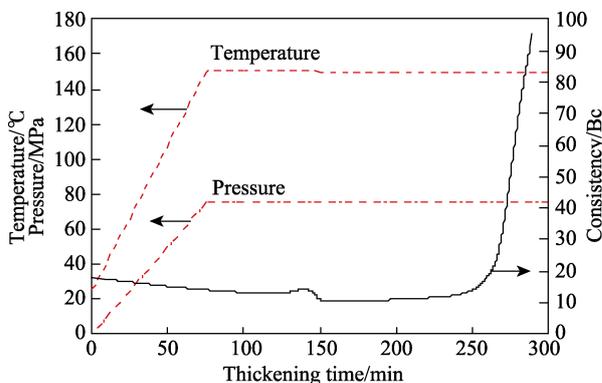


图 6 $w(\text{PMC-180})=1.60\%$ 的水泥浆在 150 °C 下的稠化曲线
Fig. 6 Consistency curve of cement paste with $w(\text{PMC-180})=1.60\%$ at 150 °C

可知, 不同加量 PMC-180 的水泥浆在不同温度下的稠化曲线初始稠度均低于 30 Bc, 过渡时间小于 15 min, 无“鼓包”、“走台阶”等异常现象, 利于保持浆体良好的高温稳定性及环空防油气窜性能。

2.2.2 抗盐性能

120 °C 下不同盐水泥浆体系稠化性能见表 1、流变性能及稠化曲线见图 8。

由表 1 可知, 掺有 PMC-180 的水泥浆稠化时间随着 NaCl 质量分数的增加而延长, 抗压强度逐渐降

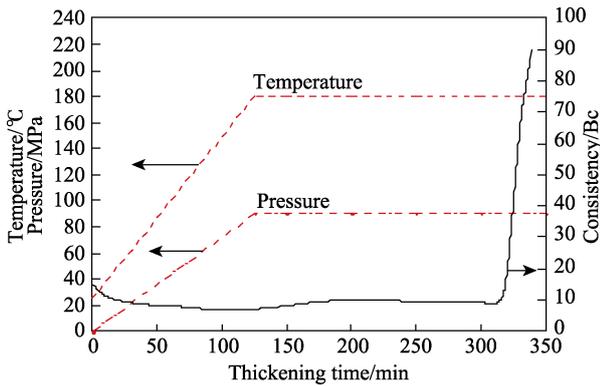


图 7 $w(\text{PMC-180})=2.0\%$ 的水泥浆在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下的稠化曲线
Fig. 7 Consistency curve of cement paste with $w(\text{PMC-180})=2.0\%$ at $180\text{ }^\circ\text{C}$

表 1 含 PMC-180 水泥浆抗盐性能评价

Table 1 Salt-resistance evaluation of cement paste with PMC-180

$w(\text{NaCl})/\%$	初始稠度/ Bc	过渡时间/ min	稠化时间/ min	抗压强度/ MPa	流性 指数
0	12	15	238	26.42	0.72
5	10	13	245	25.93	0.68
8	12	16	267	22.04	0.75
10	9	15	276	19.47	0.79
18	11	17	298	16.34	0.74

注：抗压强度为水浴养护 24 h 后所测值，下同。

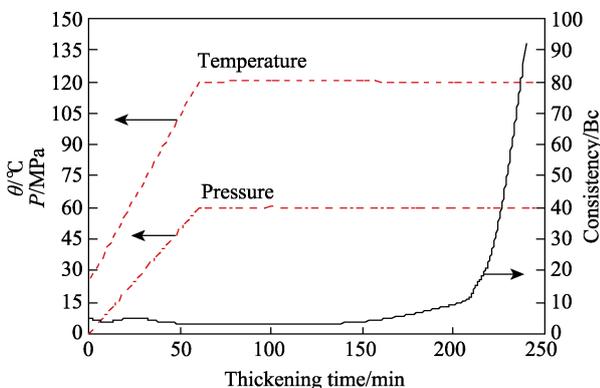


图 8 $w(\text{PMC-180})=1.4\%$ 的水泥浆在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下的稠化曲线 [$w(\text{NaCl})=8\%$]
Fig. 8 Consistency curve of brine cement paste [$w(\text{NaCl})=8\%$] with $w(\text{PMC-180})=1.4\%$ at $120\text{ }^\circ\text{C}$

低，流性指数变化不大；当 NaCl 质量分数为 5% 时，稠化时间与淡水基水泥浆稠化时间基本一致，而当 NaCl 质量分数大于 5% 时，稠化时间相比淡水基水泥浆相对延长，抗压强度明显降低，但其抗压强度依然维持在 14 MPa（后续钻井施工基本强度要求）以上；由图 8 可知，盐水基水泥浆体系稠化曲线平稳，无“鼓包”、“走台阶”等异常现象。上述表明缓凝剂 PMC-180 具有优良的抗盐性能，可应用于盐膏层段的固井作业。出现上述现象一方面由于 NaCl

是一种强电解质，Cl⁻ 离子强的电负性破坏了水化层的可逆平衡状态，对水和水泥颗粒的直接接触产生部分屏蔽作用，从而延长了稠化时间，对水泥早期抗压强度发育产生延缓作用^[17]；另一方面可能与缓凝剂的分子结构有关，由于 PMC-180 分子中同时含有阳离子和阴离子基团，存在分子内和分子间两种缩合作用，在水泥颗粒表面产生竞争吸附，导致吸附于水泥颗粒的有效基团减少，缓凝效果减弱，而 NaCl 的屏蔽作用拆散了原分子当中及分子之间的缩合结构，使得缓凝剂分子链舒展，增加了缓凝剂的吸附及包裹作用，破坏了水泥颗粒形成的絮凝结构，使得稠化时间延长，流变性良好^[18]。

2.2.3 大温差适应性

PMC-180 对不同顶底温差下水泥石强度的影响见表 2。

表 2 PMC-180 对不同顶底温差下水泥石强度的影响
Table 2 Effect of PMC-180 on the strength of cement stone under different temperature difference

$w(\text{PMC-180})/\%$	井底静止 温度/ $^\circ\text{C}$	抗压强度 /MPa	不同温差下养护不同时间后 水泥石抗压强度/MPa			
			返深温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$		返深温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$	
			24 h	72 h	24 h	72 h
1.2	120	27.61	17.31	26.82	15.12	23.44
1.4	135	27.83	16.20	23.63	14.89	22.72
1.6	150	28.42	17.13	27.45	14.56	22.13
1.8	180	29.35	16.84	26.28	14.32	20.82

由表 2 可以看出，添加不同质量分数 PMC-180 的水泥浆在高于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的井底静止温度下养护 24 h 后，抗压强度均大于 25 MPa，同时发现随着养护温度的升高，抗压强度也随之升高。分析认为，加有缓凝剂的水泥浆高温水化养护过程中存在缓凝作用及自身水化作用，随着温度的升高，水泥水化速度加快直至占据主导地位，生成更多水化硅酸钙凝胶，出现抗压强度增加的现象。不同顶部温度下养护，水泥石也表现出良好的早期发育强度，在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 24 h 的抗压强度 16.0 MPa， $60\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 24 h 的抗压强度也达到 14.0 MPa。

添加质量分数为 1.6% PMC-180 的淡水水泥浆体系（ $150\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下稠化时间 293 min）高速混拌以后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、20 MPa 条件下养护的抗压强度发展曲线见图 9，其中，1in=2.54 cm，1psi=6894 kPa。

从图 9 可以看出，该水泥浆 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 养护的抗压强度在 15 h 时开始快速发展，24 h 时达到 14.02 MPa，30 h 后强度发展放缓达到 17.25 MPa，之后仍有上升趋势。以上现象说明，含有 PMC-180 的水泥浆体系具有良好的大温差适应性，并在一定程度上克

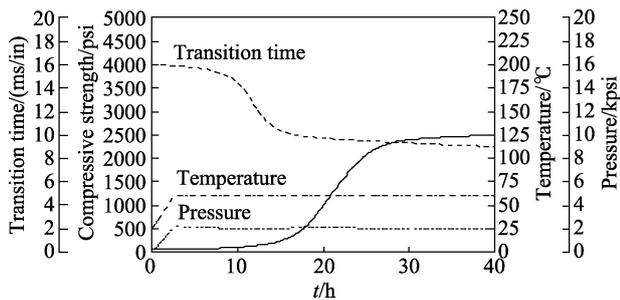


图 9 水泥浆在 60 °C/20 MPa 条件下的抗压强度发展曲线
Fig. 9 Compressive strength development curve of cement paste at 60 °C/20 MPa (lin=2.54 cm, 1psi=6894 kPa)

服了大温差因素造成的顶部(低温层段)“超缓凝”问题, 满足长封固段大温差固井施工要求。

2.3 大温差缓凝机理研究

2.3.1 PMC-180 在水泥颗粒上的吸附量与稠化时间的关系

配制不同 PMC-180 加量的水泥浆体系, 考察不同温度下其在水泥颗粒上的吸附量及与稠化时间的关系, 结果见图 10。

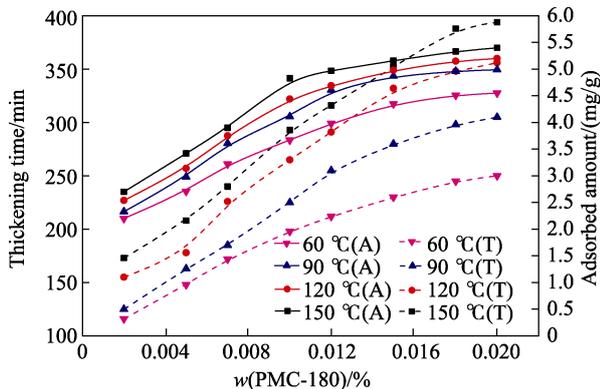


图 10 PMC-180 吸附量和稠化时间的关系
Fig. 10 Relationship between adsorption capacity of PMC-180 and thickening time

由图 10 可知, 在相同温度下, 随着 PMC-180 质量分数的增加, 在水泥浆体中吸附量逐渐增大直至平衡, 水泥浆稠化时间也经历了逐渐延长最后增加放缓的过程; 在相同加量下, 随着温度的升高, 吸附量逐渐增加, 稠化时间也相应增加; 上述现象表明聚合物通过在水泥颗粒形成有效吸附层来实现延缓水泥水化的目的。

2.3.2 PMC-180 对水泥水化产物的影响

添加 PMC-180 和未加缓凝剂水泥水化产物的 XRD 谱见图 11, 其中, CH 表示 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 微观结构的 SEM 扫描图片见图 12。

由图 11 中两种水泥浆体的 XRD 衍射分析可知, 两种浆体的水化产物种类基本相同, 图中主要出现

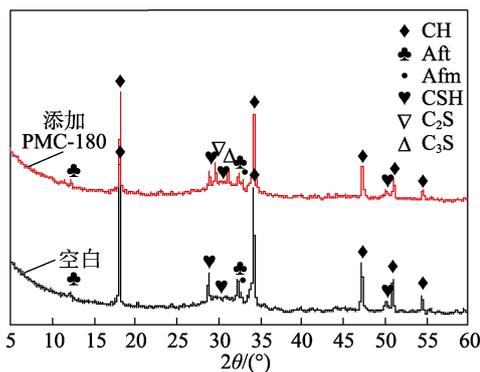


图 11 PMC-180 缓凝剂对水泥水化产物的影响
Fig. 11 XRD patterns of cement paste with or without retarder PMC-180

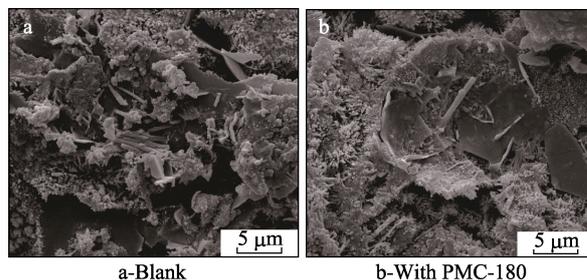


图 12 PMC-180 缓凝剂对水泥石微观结构的影响
Fig. 12 SEM photographs of cement paste with or without retarder PMC-180

了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4.92、2.628、1.927 nm)、钙矾石 (Aft) (2.773、2.616 nm)、单硫型水化硫铝酸钙 (Afm) (2.74 nm) 和水化硅酸钙凝胶 C—S—H (3.35~3.12 nm) 的特征衍射峰^[19-22]。通过对比发现, 加入缓凝剂 PMC-180 的浆体水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Aft 的衍射峰强度明显减弱, 其他水化产物衍射峰强度无明显变化, 因此上述现象表明, 缓凝剂 PMC-180 具有抑制水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体形成和生长, 延长水泥水化诱导期的作用。

由图 12 可知, 空白水泥水化产物主要有薄片板层状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、尺寸较小的片状单硫型水化硫铝酸钙(AFm)晶体、针柱状的多硫型水化硫铝酸钙 (Aft) 晶体以及团簇等大粒子状的水化水化硅酸钙凝胶 C—S—H^[23-24]; 而加有 PMC-180 的水泥水化产物形态发生了较大变化, 薄片板层状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体变小并且减少, 片状的单硫型水化硫铝酸钙 (Afm) 晶体以及针柱状的多硫型水化硫铝酸钙 (Aft) 晶体也相应减少, 水化硅酸钙凝胶转变成针刺状、草状形态, 并且相互搭接交结形成三维网状结构。

结合 XRD 及 SEM 分析可知: PMC-180 对水泥水化产物种类无影响, 但对氢氧化钙晶体含量及水化硅酸钙凝胶形态产生了比较明显的影响, 因此,

可以推断, PMC-180 可能与钙离子 (Ca^{2+}) 产生络合作用, 降低了浆体中钙离子浓度, 推迟了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶核的析出, 进而延长了水泥水化的诱导期。

2.3.3 温度与 PMC-180 层间距、稠化时间的关系 (XRD)

为了探索 PMC-180 的大温差适应机理, 测定了不同温度下蒙脱土层间距变化、对应温度下加有 PMC-180 的水泥浆稠化时间, 同时与纯聚合物 P(AMPS/AA/DMDAAC) 进行了对比, 实验结果见图 13。

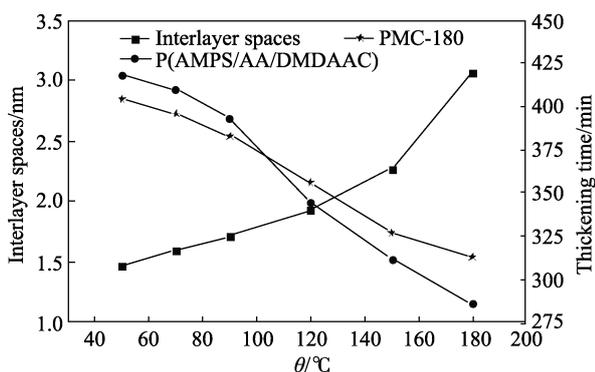


图 13 温度对蒙脱土层间距及 PMC-180 稠化时间的影响
Fig. 13 Effect of temperature on montmorillonite spacing and PMC-180 thickening time

由图 13 可知, 温度对蒙脱土层间距具有较明显的影响, 随着温度的升高, 层间距逐渐增大, 当温度低于 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 层间距变化较小, 当温度大于 $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 层间距增长明显。还可以看到, 随着温度的升高, 两种缓凝剂的缓凝效果均呈现下降趋势, 但 PMC-180 的下降趋势比较平缓。当两种缓凝剂加量相同时, 在温度较低 ($<103\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时纯聚合物 P(AMPS/AA/DMDAAC) 的缓凝效果好于 PMC-180, 而当温度较高 ($>103\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, PMC-180 的缓凝效果好于纯聚合物。PMC-180 中聚合物分子链部分存在于蒙脱土片层之间, 部分缠绕于蒙脱土片层之外, 在低温下, 由于分子当中的阴阳离子静电作用以及蒙脱土片层结构的束缚作用, 分子主链部分处于缩合包埋状态及夹层蜷缩状态, 有效吸附基团减少, 缓凝性能减弱; 随着温度的升高, 分子热运动加剧及蒙脱土层间距逐渐增大, 低温下的缩合状分子链及夹层束缚的分子链逐渐伸展, 有效吸附基团增加, 缓凝性能增强。因此, PMC-180 在低温下表现为束缚削弱缓凝, 高温下表现释放增强缓凝, 有效协调解决了水泥浆高温稠化时间长与低温强度发展缓慢的矛盾。

2.3.4 缓凝剂作用机理

通过分析 PMC-180 在水泥颗粒上的吸附量与

稠化时间关系可知, PMC-180 吸附量越大, 稠化时间越长, 说明缓凝剂在水泥颗粒上的吸附对水泥的水化速率有重要影响, 因此, 通过设计不同分子结构的缓凝剂适当控制其在水泥颗粒表面吸附程度可以达到有效调控缓凝性能的目的。同时通过分析 PMC-180 对水泥水化产物及形态的影响可知, 聚合物中具有强配位作用的磺酸根基团与羧酸根基团, 与水化过程中的钙离子形成螯合物, 吸附于正在发育的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶核上, 阻止 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体形成和生长, 致使水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体含量明显降低和诱导期延长, 因此说明任何可以减缓 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体成核过程和晶核发育的高分子聚合物均可实现水泥浆的有效缓凝。通过研究温度对蒙脱土层间距的影响及 PMC-180 与 P(AMPS/AA/DMDAAC) 缓凝效果对比可知, 利用蒙脱土片层结构及水热膨胀性能, 可以实现低温下束缚有效吸附基团, 抑制部分缓凝性能, 高温释放有效吸附基团, 增强缓凝性能, 可以有效解决长封固段大温差固井中高温稠化时间长与低温强度发展缓慢甚至超缓凝的矛盾。

综合以上分析, 认为 PMC-180 的缓凝机理和大温差适应机理为: (1) PMC-180 通过在水泥颗粒表面形成吸附包裹层及与游离 Ca^{2+} 形成络合物, 从而延长了水泥与水的接触时间及抑制了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的形成和生长过程, 有效延缓了水泥水化反应及水化诱导期, 进而延长水泥浆稠化时间; (2) 利用蒙脱土片层结构、水热膨胀性能, 通过温度控制 PMC-180 中片层结构的变化实现有效缓凝基团的吸附束缚释放, 同时阴阳两性离子产生竞争吸附, 达到高温下具有较强缓凝效果, 低温下又表现为部分缓凝效果。

3 结论

(1) 由 XRD、IR、TG 分析可知, 所合成共聚产物 (PMC-180) 为目标产物且为插层型和剥离型结构复合材料, 初始热解温度为 $267.27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 含有 PMC-18 的水泥浆在 $90\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内具有良好的缓凝性能和抗盐性能, 初始稠度均低于 30 Bc , 稠化时间线性可调, 稠化曲线平稳无“鼓包”等异常现象, 可用于高温层段及盐膏层段的固井作业。

(3) 含 PMC-180 的水泥石顶部强度发展良好, 24 h 抗压强度均高于 14.0 MPa , 可有效解决了顶部水泥浆强度发展缓慢甚至超缓凝的问题。

(4) PMC-180 主要通过吸附于水泥颗粒表面形成水化吸附层及与 Ca^{2+} 形成络合物, 抑制了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

晶核、晶体的正常生长,降低了水泥的水化速率;利用蒙脱土片层结构、水热膨胀性能,通过温度控制 PMC-180 中片层结构的变化实现有效缓凝基团的吸附束缚释放,同时阴阳两性离子产生竞争吸附,达到高温下具有较强缓凝效果,低温下又表现为部分缓凝效果,对解决长封固段固井问题具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] Zou Jianlong (邹建龙), Qu Jiansheng (屈建省), Xu Yongshen (许涌深), *et al.* Developments of Retarders for Oil Well Cementing Compositions[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2008, 25(4): 386-388.
- [2] Dong Wenbo (董文博), Zhuang Jia (庄稼), Ma Yanlong (马彦龙), *et al.* Terpolymerization and Retardation of A High Temperature Cement Retarder Poly 2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid/Sodium Styrene Sulfonate/Itaconic Acid for Oil Well[J]. *Journal of the chinese ceramic society (硅酸盐学报)*, 2012, 40(5): 704-705.
- [3] Guo J T, Xia X J, Liu S Q, *et al.* A high temperature retarder HTR-300L used in long cementing interval[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(5): 611-615.
- [4] Zhang Rui (张瑞), Huo Jinhua (霍锦华), Chen Dajun (陈大钧), *et al.* Synthesis and Characterization of Retarder HJH-1 Used in High Temperature Oil Well Cement[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(9): 1061-1066.
- [5] Guo S L, Liu H J, Shan Y, *et al.* The application of a combination of treated AMPS/IA copolymer and borax as the retarder of calcium aluminate phosphate cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 142: 51-58.
- [6] Cheung J, Jeknavorian A, Roberts L, Silva D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement[J]. *Cement And Concrete Research*, 2011, 41(12): 1289-1309.
- [7] Shaoqiu Y U, Xiangguo L I, Tan H, *et al.* Adsorption behavior and retarding mechanism of sodium citrate on cement hydration process [J]. *Concrete*, 2013, 45(10): 72-75.
- [8] Bensted J, Callaghan I C, Lepre A. Comparative study of the efficiency of various borate compounds as set-retarders of class G oilwell cement[J]. *Cement And Concrete Research*, 1991, 21(4): 663-668.
- [9] Hall D A, Stevens R, El-Jazairi B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar[J]. *Cement And Concrete Research*, 2001, 31(3): 455-465.
- [10] Liu H, Bu Y, Sanjayan J G, Nazari A. The application of coated superabsorbent polymer in well cement for plugging the microcrack [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 104: 72-84.
- [11] Liu Guangfa (刘光法), Miao Xiqing (苗锡庆). Influence Factor Analysis on Hydration Swelling of Clay Minerals[J]. *petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术)*, 2009, 37(5): 81-84.
- [12] Sharifipour M, Pourafshary P, Nakhaee A. Study of the effect of clay swelling on the oil recovery factor in porous media using a glass micromodel[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 141(1): 125-131.
- [13] Laurent J, Michot E, Ferrage D, Jim é nez-Ruiz M. Influence of layer charge, hydration state and cation nature on the collective dynamics of interlayer water in synthetic swelling clay minerals[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 119(2): 375-384.
- [14] Roy D M. Rheological properties of cement mixes: methods, preliminary experiments and adsorption studies[J]. *Cement and Concrete Research*, 1978, 8(6): 753-764.
- [15] Xu B W, Ge M L, He P S. Nonisothermal crystallization kinetics of polyoxymethylene/montmorillonite nano composite[J]. *Journal of applied polymer science*, 2001, 28(9): 2281-2289.
- [16] Ray S, Bhowmick A K. Synthesis, characterization and properties of montmorillonite clay-polyacrylate hybrid and its effect on the properties of engageclay hybrid composite[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2001, 74(5): 835-845.
- [17] Zhao Baohui (赵宝辉), Zou Jianlong (邹建龙), Liu Aiping (刘爱萍), *et al.* Performance evaluation and application of novel retarder BCR-260L[J]. *Petroleum Drilling Technology (石油钻探技术)*, 2012, 40(2): 55-58.
- [18] Yue L, Wang P, Zhong Z G, Qing J D, *et al.* Micro-Mechanical Properties of Individual Phases in Cement Pastes under Brine Solution Using Nanoindentation and Scanning Electron Microscopy [J]. *Journal of Nano Research*, 2017, 4542(46): 31-44.
- [19] Eoff L S, Buster D. High temperature synthetic cement retarder[R]. SPE28957, 1995.
- [20] Lin Zongtao (林宗寿). *Engineering of Inorganic Nonmetallic Materials (in Chinese) [M]*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2008: 195-203.
- [21] Yuan Runzhang (袁润章). *Cementitious Material Science (in Chinese) [M]*. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996: 93-95.
- [22] Joel O F. The secondary effects of lignosulfonate cement retarder on cement slurry properties[J]. *Journal Eng Appl Scis*, 2009, 4(9): 1-7.
- [23] Ilesanmi O R, Hilal B, Gill S, Brandl A. 2013. Long term well bore isolation in a corrosive environment[C]//SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference & Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Dubai.
- [24] Knapen E, Genmert D. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(1): 6-13.