

表面改性玻化微珠增强地热保温固井水泥研究

曹灶开¹, 谭慧静^{2*}, 廖麟祥¹, 罗龙¹, 杨科¹, 左悦²

(1. 中国地质调查局军民融合地质调查中心, 四川 成都 610036;
2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室, 四川 成都 610059)

摘要: 在地热开采井上部非储层段采用保温水泥固井, 将有利于提高出口温度, 改善能量利用效率。玻化微珠因其质轻、价廉、导热系数低等优势, 已广泛应用于建筑外墙保温中。但由于其钝化表面与水泥基质结合性较差, 随其掺量的增加, 复合水泥的强度呈线性降低。本文利用酸腐蚀、高温灼烧、喷涂硅烷偶联剂等方式, 开展玻化微珠表面改性, 并利用改性后的玻化微珠制备了地热保温固井水泥。通过SEM, XRD等微观测试手段, 对改性前后微珠的表面形态进行了表征, 测试了改性前后微珠对水泥石的强度、水化产物、微珠与水泥基质界面形貌等的影响研究。得出了以下结论: 密度较小的微珠, 等质量与水泥混合后, 水泥基质对微珠表面覆盖不足, 导致其掺入后强度的迅速降低; 60℃养护后, 改性玻化微珠水泥试块抗压强度提升了173.5%, 掺入氟硅酸镁使得强度进一步提升; 改性后, 微珠表面活性提高, 其中的无定型SiO₂与CH火山灰反应增强, 生成了起主要强度作用的C-S-H凝胶; 微珠表面粗糙度增加, 水化产物的附着增多并参与水泥整体的硬化过程中, 水泥基质与微珠表面的粘结改善, 共同提高了水泥石强度。

关键词: 地热开采井; 井口温度; 玻化微珠; 硅烷偶联剂; 表面改性

中图分类号: P634; TE256 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2024)S1-0202-06

Research on surface modified vitrified microbeads for enhanced geothermal insulation cement

CAO Zaokai¹, TAN Huijing^{2*}, LIAO Linxiang¹, LUO Long¹, YANG Ke¹, ZUO Yue²

(1. Civil-Military Integration Geological Survey Center of China Geological Survey, Chengdu Sichuan 610036, China;
2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan 610059, China)

Abstract: Using thermal insulation cement in the upper non reservoir section of geothermal extraction wells will be beneficial for increasing outlet temperature and improving energy utilization efficiency. Vitrified microbeads have been widely used in building exterior wall insulation due to their advantages of light weight, low cost and low thermal conductivity. However, due to its poor adhesion between the passivated surface and the cement matrix, the strength of the composite cement decreases linearly with the increase of its dosage. This article uses methods such as acid corrosion, high-temperature burning and spraying silane coupling agents to carry out surface modification of vitrified microspheres, and uses the modified vitrified microspheres to prepare geothermal insulation cementing cement. The surface morphology of vitrified microspheres before and after modification was characterized, the effects of modified and unmodified microspheres on the strength, hydration products, and interface morphology between microspheres and

收稿日期: 2024-07-27 DOI: 10.12143/j.ztgc.2024.S1.030

基金项目: 四川省科技计划资助项目“中-深层地热井保温增效固井水泥制备及性能调控技术研究”(编号: 2023NSFSC0781); 国家自然科学基金青年项目“基于温敏聚合物的地热井管堵型高透水固结材料研究”(编号: 41902322)

第一作者: 曹灶开, 男, 汉族, 1988年生, 工程师, 勘查技术与工程专业, 硕士, 长期从事地质工程与钻探施工管理及技术研究工作, 四川省成都市金牛区茶店子路399号, 3487164277@qq.com。

通信作者: 谭慧静, 女, 汉族, 1990年生, 硕士生导师, 副教授, 地质工程专业, 博士, 主要从事地热钻井流体相关的教学与科研工作, 四川省成都市成华区二仙桥东三路1号, tanhuijing18@cdut.edu.cn。

引用格式: 曹灶开, 谭慧静, 廖麟祥, 等. 表面改性玻化微珠增强地热保温固井水泥研究[J]. 钻探工程, 2024, 51(S1): 202-207.

CAO Zaokai, TAN Huijing, LIAO Linxiang, et al. Research on surface modified vitrified microbeads for enhanced geothermal insulation cement[J]. Drilling Engineering, 2024, 51(S1): 202-207.

cement matrix were studied by micro testing methods such as SEM, XRD, etc. The following conclusion can be drawn: for microspheres with lower density, when mixed with cement of equal mass, the cement matrix does not cover the surface of the microspheres enough, resulting in a rapid decrease in the strength of the cement stone after its addition; After curing at 60 °C, the compressive strength of the modified vitrified microsphere cement increased by 173.5%, and the addition of magnesium fluorosilicate further enhanced the strength; After modification, the increase in surface roughness of microbeads promotes the adhesion of hydration products, enhances the activity of microbeads involved in the overall hardening process of cement, and improves the bonding between cement matrix and microbead surface, collectively improving the strength of cement stone.

Key words: geothermal extraction well; wellhead temperature; vitrified microbeads; silane coupling agent; surface modification

0 引言

在地热能多井采灌模式的开采井中,由于地温梯度的存在,高温流体自井底上升至井口的过程中,流体始终向上部低温地层进行逆向传热,导致出口温度的降低。钻井作为中—深部地热能勘探及最终开发利用的唯一手段,地热流体的出口温度是确定地热能使用模式和应用效率的最重要参数之一。为提高井口温度,前期的研究工作主要集中在管道的保温涂层上^[1-3]。但从井筒的径向结构来说,套管的壁厚相对较小,固井水泥环厚度占更大比例。例如,中石化新星公司在河南濮阳开展的地热钻井施工中,设计深度为2700 m的井身结构,在0~350.0 m采用 $\varnothing 444.5$ mm井径、 $\varnothing 339.7$ mm套管,油井水泥全封固;在310.0~2200.0 m采用 $\varnothing 311.2$ mm井径、 $\varnothing 244.5$ mm套管,重叠段40 m,用油井水泥全封固,水泥浆返至重叠段;2200~2700 m储层段为裸眼完井^[4]。在一开 $\varnothing 444.5$ mm和二开 $\varnothing 311.2$ mm井段,水泥环厚度分别为52.4 mm和33.35 mm。相对于套管壁厚9.65 mm和8.64 mm来说,水泥环厚度在径向传热路径上占比更大,因此其导热系数对换热过程的影响不容忽视。因此,开发保温固井水泥十分必要^[5]。

常用的保温添加剂包含无机和有机材料,但由于有机材料在井下高温环境中易老化等缺点,无机材料可以作为优先选择,其中闭孔膨胀珍珠岩(玻化微珠)作为常用的无机保温材料,在建筑保温中已被广泛研究^[6]。玻化微珠经过高温膨胀,体积膨胀后的玻璃体便可形成多孔空腔类真空体结构,并在连续瞬时高温熔融冷却状态下,使表面形成封闭性玻璃质薄壳的轻质球形颗粒^[7]。玻璃体表面在长期储存过程中,形成Si-OH薄膜,呈现惰性状态。因此,虽然玻化微珠自身具有一定强度,但其钝化表面与水泥基质结合性较差,随其掺量的增加,复

合水泥的强度呈线性降低^[8]。应对膨胀玻化微珠的表面进行处理,增强其反应活性,从而与水泥水化产物产生连续,以及粘结性,增强材料的强度。

本文通过酸蚀、硅烷偶联剂及混合氟硅酸镁等多种改性方式,探索掺玻化微珠油井水泥强度提高的手段。开展多种改性方式前后水泥石的抗压强度研究,并通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等方法,表征改性前后玻化微珠性能,分析水泥石的水化产物种类、水泥石与玻化微珠界面形貌等。

1 原材料与实验步骤

1.1 原材料

玻化微珠,G级油井水泥,KH550硅烷偶联剂,盐酸,无水乙醇,均从市场上购买。油井水泥和玻化微珠的化学组成通过X射线荧光光谱(XRF)分析,测试结果如表1所示。KH550(CAS:919-30-2)化学结构式如图1所示。

表1 油井水泥和玻化微珠的化学组成测试结果

原材料	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	其他
G级水泥	21.43	64.07	1.98	/	3.48	4.76	1.57	
玻化微珠	72.6	8.1	3.4	11.8	2.2	0.2	/	1.7

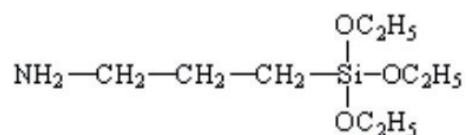


图1 硅烷偶联剂KH550化学结构式

1.2 实验步骤

1.2.1 玻化微珠表面改性

玻化微珠表面改性第I阶段:将玻化微珠放在坩埚里,用马弗炉将玻化微珠在600 °C下煅烧1.5 h,然后在室温下用浓度为2 mol/L的盐酸溶液浸泡3

h. 随后用去离子水冲洗浸泡后的玻化微珠,用0.125目筛子过滤。过滤后用DHG-9040型数显鼓风干燥箱(将玻化微珠在105℃温度下干燥3h,得到第一阶段表面改性后的玻化微珠-I(图2a)。

玻化微珠表面改性第II阶段:将玻化微珠-I浸润于KH550硅烷偶联剂的醇水溶液中(图2b),其比例为KH550硅烷偶联剂20%,无水乙醇72%,去离子水8%。用塑料袋封好烧杯,防止乙醇快速挥发。玻化微珠浸泡24h后,过滤,再用电炉箱高温550℃灼烧4h然后自然冷却,得到第二阶段表面改性后的玻化微珠-II。



(a) 玻化微珠-I (b) 浸泡硅烷偶联剂
图2 玻化微珠-I及浸泡硅烷偶联剂

水泥试件设计配比如表2所示,其中氟硅酸镁加量为与固体总量的百分比,每组试件均分为常温养护和60℃养护两类。按表2将水泥灰、玻化微珠、水称量后用FY-681型全自动行星式水泥胶砂搅拌机搅拌,注入5cm×5cm×5cm的模具中。3d后脱模,部分试件继续常温养护3d,另一部分置于HH6型数显恒温水浴锅中,继续60℃恒温养护3d。养护后,利用YAW300D型全自动水泥抗折抗压试验机对水泥试件进行单轴抗压强度测试。

表2 水泥浆配方明细

编号	水泥/g	水固比	玻化微珠种类	玻化微珠加量/g	氟硅酸镁/%
G0N50	100	1.0	未改性	100	0
G0N50F4	100	1.0	未改性	100	4
G0M50	100	1.0	改性	100	0
G0M50F4	100	1.0	改性	100	4

1.2.2 微观测试

(1) 扫描电子显微镜(SEM):水泥试块测试完抗压强度以后,将其浸泡在无水乙醇里终止水化,

然后用数显鼓风干燥箱干燥水泥试块,以便于后续进行微观测试样品的准备。采用仪器型号为ZEISS Gemini 300,取微量样品/块体/薄膜样品直接粘到导电胶上,并利用溅射镀膜仪喷金45s;随后,用扫描电子显微镜拍摄样品形貌等。

(2) X射线衍射分析(XRD):仪器型号为理学Smart Lab,通过对置于分光器(测角仪)中心的样品上照射X射线,X射线在样品上产生衍射,改变X射线对样品的衍射角度和入射角度的同时,检测并记录X射线的强度。

(3) 傅里叶变换红外光谱(FTIR):仪器型号为美国Nicolet 670,溴化钾压片测试法。取1~2mg粉末试样、200mg纯KBr研细均匀,置于模具中,在油压机上压成透明薄片,将样片放入红外光谱仪中测试,波数范围400~4000cm⁻¹。

(4) 热重分析(TGA):仪器型号为TGA4000,当被测水泥粉末在加热过程中有升华、汽化、分解出气体或失去结晶水时,被测的物质质量就会发生变化,以分析出水化产物含量占比等。

2 结果与讨论

2.1 水泥试件力学性能分析

各水泥试块的抗压强度测试结果如图3所示,由于玻化微珠的加量较大,与水泥的质量比达到1:1,在未对玻化微珠进行表面处理及加入氟硅酸镁之前,常温下G0N50的强度<0.4MPa。整体上,相对于常温养护,60℃养护后各试样强度均有所提高;改性后的水泥试块强度相比于未改性G0N50试块,强度均有较大的提高,其中60℃养护后改性玻化微珠水泥试块G0M50相对于G0N50抗压强度提升了173.5%。氟硅酸镁的加入对水泥试块强度有进一步提升,60℃养护后G0M50F4抗压强度相对于G0N50提高了228.6%。

2.2 SEM

2.2.1 玻化微珠

图4为未改性玻化微珠整体形态,颗粒尺寸,表面光滑程度的放大100、200、1000、10000倍后扫描电镜微观测试结果。图中显示,本文采用的玻化微珠颗粒尺寸从几十微米至487μm不等,大部分颗粒尺寸集中在200~400μm之间,极少超过500μm。玻化微珠的形态为不规则球状,并且表面存在些许裂缝和孔洞。这些周围微裂缝和空隙,使得玻化微

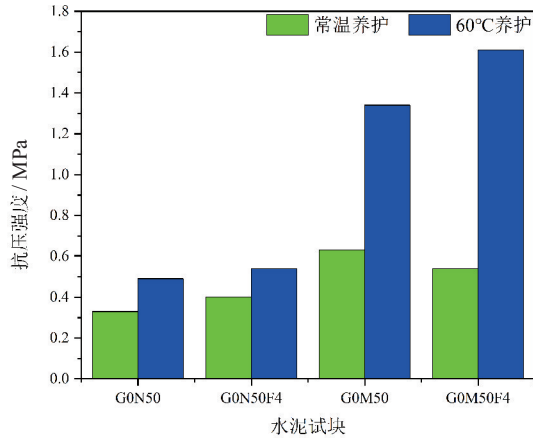


图 3 水泥试块抗压强度

珠自身强度出现一定程度降低,并直接导致了保温水泥强度的下降。同时,未改性玻化微珠表面呈现光滑平整状态,不利于其与水泥基质的粘结。

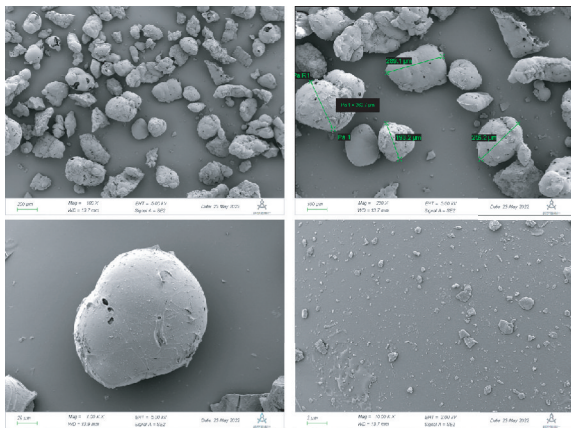


图 4 未改性玻化微珠原材料的 SEM 图像

图 5 和图 6 所示为不同阶段改性后玻化微珠的放大 100、500、10000、40000 倍后微观扫描电镜图像。经过 600 °C 的高温灼烧、2 mol/L 的 HCl 溶液浸泡,以及 KH550 硅烷偶联剂的醇水溶液处理后的玻化微珠-I、玻化微珠-II 表面微观形貌有了显著改变。玻化微珠表面有更多细小微孔出现,表面有一些凹痕。原因是 HCl 腐蚀下,玻化微珠的钝化光滑表面部分成分与盐酸反应而溶解。微珠表面粗糙度的提高,有利于增加混合水泥时水化产物的附着点位,从而提高水泥基质与玻化微珠界面的粘结性能。

2.2.2 水泥石

对 60 °C 养护的 4 组水泥试件进行微观形貌观察,以对比改性前后玻化微珠对水泥强度的影响机理。图 7 为加入未改性玻化微珠的水泥石形貌,图

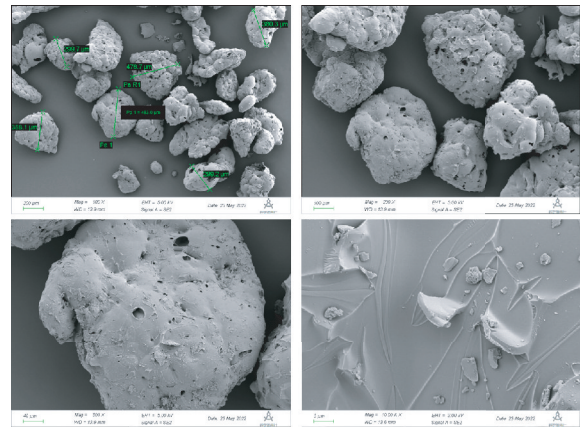


图 5 玻化微珠-I 的 SEM 图像

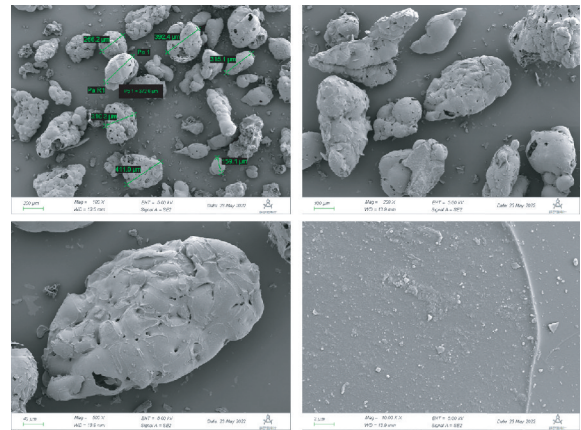


图 6 玻化微珠-II SEM 图像

中显示微珠表面上覆盖有一定厚度的水化硅酸钙凝胶(C-S-H),但水泥与玻化微珠颗粒之间的裂缝较明显。界面之间的空隙有利于降低水泥石导热系数,但由于水化产物的不连续、结构的劣化将削弱水泥石力学性能,因此 G0N50 试件的抗压强度相对较低。

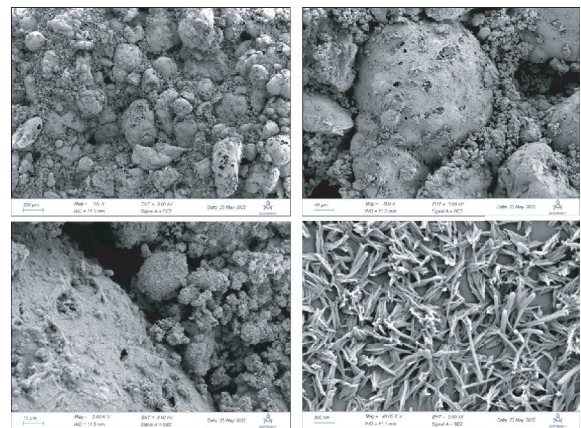


图 7 G0N50 水泥 SEM 图像

图8中显示,玻化微珠与水泥之间裂缝稍微变窄,但分界线仍然明显。加入氟硅酸镁后,微珠表面水化产物明显增多,界面处水化产物结构密实度提高,界面缝隙减小,结构增强,因此G0N50F4水泥抗压强度较G0N50有一定提高。掺量较小的氟硅酸盐具有缓凝作用,但当掺入量超过一定值时,氟硅酸盐将加速石膏的溶解,促进铝酸三钙(C₃A)水化和钙矾石(AFt)大量生成^[9]。玻化微珠内部孔隙较多,可容纳较多孔隙液,因此有纤维状AFt大量附着于微珠表面。

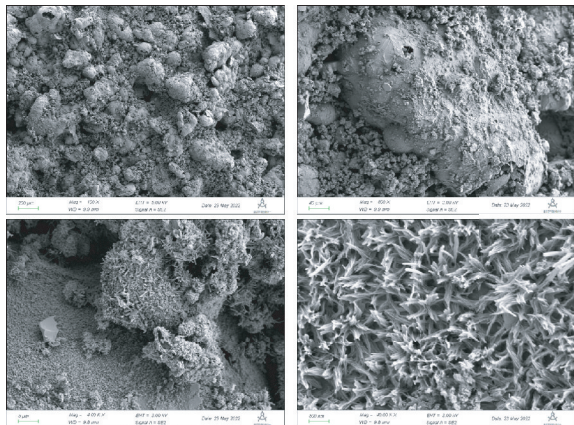


图8 G0N50F4水泥SEM图像

图9和图10分别为试件为G0M50和G0M50F4的SEM图像。图中显示,改性微珠表面水化产物形态与未改性微珠不同,由针状AFt产物转变为凝胶状产物,且微珠表面与水泥基质粘结效果增强。说明微珠表面参与水化反应程度增加,水泥基质与微珠界面因水化产物的填充而减小,界面粘结能力增强,因此相较于掺入未改性玻化微珠的试件水泥抗压强度大幅提升。4组水泥石的微观形貌显示,无论是改性前后,玻化微珠均可与水泥基质混合均匀,但整体结构均较为松散。因水泥与玻化微珠质量比例为1:1,但玻化微珠密度较低,微珠体积更大随之表面积更大,水泥掺量相对较低,导致水泥水化产物对玻化微珠表面覆盖不完全。同时钝化的未改性微珠表面与水泥基质结合能力差,水泥水化干燥收缩更加剧了水泥基质与微珠界面之间的间距,因此掺入玻化微珠将直接影响水泥强度。而经过表面改性后微珠表面粗糙度增加,酸蚀及改性有利于活化微珠的惰性表面,改善水泥基质与微珠表面的粘结、水化产物的附着并促进玻化微珠参与水化反应。

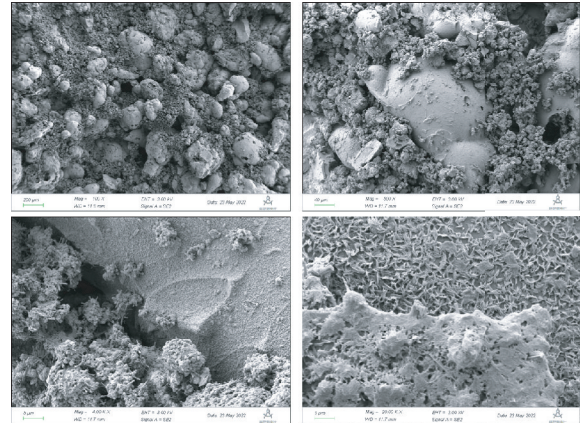


图9 G0M50水泥SEM图像

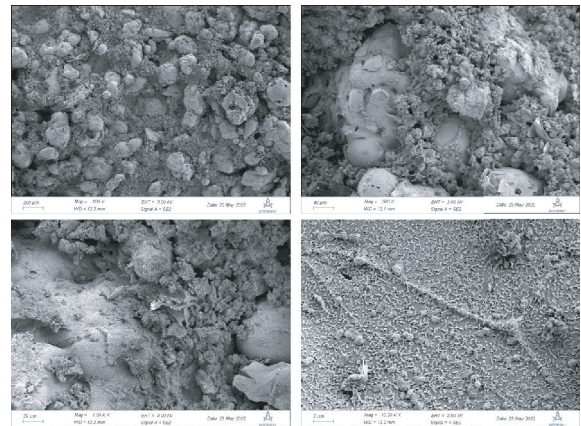


图10 G0M50F4水泥SEM图像

2.3 XRD

玻化微珠的XRD测试结果如图11所示。图中3种玻化微珠均在15°~40°之间存在一较宽衍射峰,为无定型SiO₂,说明改性前后3种玻化微珠中主要物质均为无定形的非结晶态物质。

图12中显示60℃养护后4组水泥试件的XRD

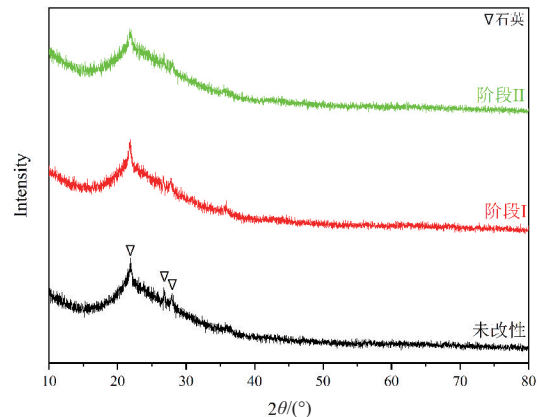


图11 玻化微珠XRD图谱

谱图。图中显示,各谱线仍然在 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 之间存在较低的宽衍射峰,来源为玻化微珠中的无定型 SiO_2 。4组谱线均在 12° 存在指向铁铝酸四钙(C_4AF)及单硫型水化硫铝酸钙(AFm), 15° 及 27° 附近存在钙矾石衍射峰。 GOM50F 试件在 11° 、 20° 及 33° 存在石膏衍射峰^[10]。除 GOM50F 外,其他3组试件均在 18° 、 34° 、 47° 、 50° 附近处存在尖锐衍射峰,指向氢氧化钙(CH),其中 GON50F4 的峰值最大, GOM50 与 GOM50F4 明显峰值降低。 CH 含量降低的原因是,玻化微珠中无定型 SiO_2 与其发生火山灰反应,生成水化硅酸钙凝胶,这与SEM的测试结果相符。说明经过酸蚀、表面修饰及灼烧等改性后,微珠表面活性提高,参与水泥整体的硬化过程中,与 CH 生成起主要强度作用的 C-S-H ,从而提高了水泥石强度。

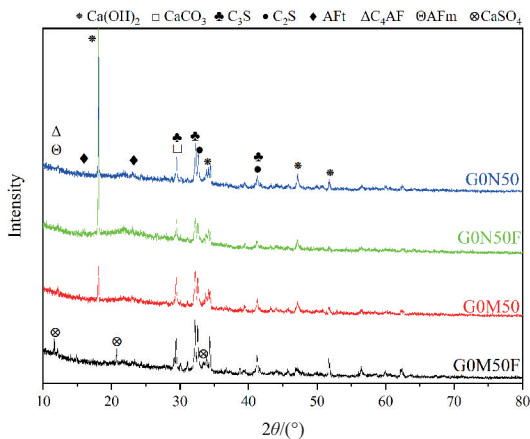


图12 水泥试件的XRD谱图

3 结论

本文面向地热井非储层段保温固井水泥体系,针对玻化微珠掺入水泥引起强度大幅下降的技术问题,开展了微珠表面改性及掺入外加剂等提高保温水泥强度的措施研究,表征了改性前后玻化微珠表面微观形态,测试了改性前后玻化微珠对水泥石强度、水泥水化产物、微珠与水泥基质界面形貌等,并得出以下结论:

(1)未改性玻化微珠表面较光滑,表面上有 Si-OH 薄膜呈现惰性,与水泥基质之间粘结较弱。并且,密度较小的微珠,等质量与水泥混合后,水泥基质对微珠表面覆盖不足,导致其掺入后水泥石强度的迅速降低。

(2) 60°C 养护后改性玻化微珠水泥试块 GOM50 相对于 GON50 抗压强度提升了173.5%。氟硅酸镁的加入对水泥试块强度有进一步提升, 60°C 养护后 GOM50F4 抗压强度相对于 GON50 提高了228.6%。

(3)改性后微珠中的无定型 SiO_2 与 CH 的火山灰反应增强,微珠表面活性提高,参与水泥整体的硬化过程中,消耗 CH 生成起主要强度作用的 C-S-H 凝胶,从而提高了水泥石强度。

(4)经过表面改性后微珠表面粗糙度增加,酸蚀及改性有利于活化微珠的惰性表面,改善水泥基质与微珠表面的粘结、水化产物的附着并促进玻化微珠参与水化反应。

参考文献:

- [1] 刘博洋,刘俊,张育平,等.中深层同轴套管井取热损失分析与内管保温影响研究[J].区域供热,2023,(5):1-9.
- [2] 杜焱森,封优生,伍晓龙,等.深部地热能开发保温管技术研究现状及发展趋势[J].钻探工程,2022,49(6):138-145.
- [3] 张科明,王智作,孙建华,等.BLD系列地热井用高效保温钢管的研制与应用[J].钻探工程,2021,48(11):56-64.
- [4] 王吉平.超深地热井设计及施工工艺[J].西部探矿工程,2015,27(11):65-68.
- [5] 张丰琰,李立鑫.地热井固井水泥石传热性能研究现状及展望[J].钻探工程,2021,48(12):54-64.
- [6] 陈振瑞.改性玻化微珠保温砂浆的研制及性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2023.
- [7] 吴仕成,严捍东.膨胀玻化微珠及其在水泥基材料中应用现状的综述和分析[J].材料导报,2012,26(23):18-23.
- [8] 王巧英.掺入玻化微珠的机制砂保温干混砂浆的性能研究[D].重庆:重庆交通大学,2020.
- [9] 汪海.氟硅酸盐对水泥性能的影响及溶出行为研究[D].北京:北京工业大学,2017.
- [10] 于林,谭慧静,任阳,等.三高条件对弹性水泥浆性能的影响及短期腐蚀机理[J].钻井液与完井液,2023,40(2):222-232.

(编辑 王文)