

PVA 改性 PLA 纤维复合地热暂堵水泥的研制及性能表征

崔曦月, 谭慧静*, 陈瑶, 郑云天, 王宇昊, 叶有

(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: 裂隙发育地层更易获得较好的地热水源补给, 钻探中的严重漏失需要采用水泥进行封堵, 但这容易造成储层损害。本文基于可降解纤维研制了地热暂堵水泥, 该材料在钻井过程中渗透率较低, 起到护壁堵漏作用, 完井后部分降解, 为地热流体产出提供通道。在 PVA 覆膜 PLA 纤维 (PVA-PLA) 的制备、改性及表征的基础上, 探究了改性纤维对水泥浆性能及高温热水浸泡前后固结水泥石性能的影响规律及机理。结果表明: 通过覆膜、热处理和硅烷改性的方式, 可实现对聚合物纤维降解性能的调控; PVA-PLA 纤维水泥石的 60 °C 抗压强度最大为 19.8 MPa、90 °C 浸泡后的孔隙率最高为 28.88%, 最符合低温堵漏、高温解堵的要求; 60 °C 下 PVA 覆膜减少了 PLA 与水泥基质接触, 90 °C 热水浸泡过程中 PVA 膜溶解、PLA 暴露在水泥碱性环境下被水解消耗, 从而在水泥石中形成较多 (大于 200 nm) 的孔隙。低温下 PVA-PLA 纤维保持完整与水泥石共同堵漏, 高温下纤维降解在水泥石内部形成通道而解堵, 可在支撑破碎孔壁的同时, 实现高温热水条件下对地热井的部分解堵。

关键词: 暂堵水泥; 改性纤维; PVA; PLA; 高温降解; 孔径分布; 地热井

中图分类号: P634.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2025)02-0125-09

Development and performance characterization of PVA modified PLA fiber composite geothermal temporary sealing cement

CUI Xiyue, TAN Huijing*, CHEN Yao, ZHENG Yuntian, WANG Yuhao, YE You

(Chengdu University of Technology, State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu Sichuan 610059, China)

Abstract: Formations with developed fractures are more likely to receive better water supply, and severe leakage during drilling requires the use of cement for sealing, but this can easily cause reservoir damage problems. In this paper, a geothermal temporary plugging cement is developed based on degradable fibers, which has a low permeability during drilling, plays the role of wall protection and plugging, and partially degrades to provide a channel for the output of geothermal fluids after the completion of the well. Based on the preparation, modification and characterization of PVA-coated PLA fibers (PVA-PLA), the effects of the modified fibers on the performance of the cement paste and the performance of cemented cement stone before and after high-temperature hot-water immersion were investigated and the mechanism was analyzed. The results showed that: the regulation of the degradation properties of polymer fibers can be achieved by coating, heat treatment and silane modification; the compressive strength of PVA-PLA fiber cementite at 60 °C was 19.8MPa at maximum, and the porosity was 28.88% at maximum after immersion at 90 °C,

收稿日期: 2024-07-03; 修回日期: 2024-08-08 DOI: 10.12143/j.ztgc.2025.02.017

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目“基于温敏聚合物的地热井暂堵型高透水固结材料研究”(编号: 41902322); 四川省科技计划资助项目(编号: 2023NSFSC0781)

第一作者: 崔曦月, 女, 汉族, 2000 年生, 硕士研究生, 地质工程专业, 主要从事地热钻井流体方面的研究工作, 四川省成都市成华区二仙桥东三路 1 号, 502997682@qq.com。

通信作者: 谭慧静, 女, 汉族, 1990 年生, 副教授, 硕士生导师, 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: 崔曦月, 谭慧静, 陈瑶, 等. PVA 改性 PLA 纤维复合地热暂堵水泥的研制及性能表征[J]. 钻探工程, 2025, 52(2): 125-133.

CUI Xiyue, TAN Huijing, CHEN Yao, et al. Development and performance characterization of PVA modified PLA fiber composite geothermal temporary sealing cement[J]. Drilling Engineering, 2025, 52(2): 125-133.

which was most in line with the requirements of low-temperature plugging and high-temperature unplugging; the coating of PVA at 60°C reduced the contact between PLA and cement matrix, and the PVA-PLA fiber cementite at 90°C was more suitable to the requirements of low-temperature plugging and high-temperature unplugging. The PVA membrane dissolved and PLA exposed to cement alkaline environment was hydrolyzed and consumed during hot water immersion at 90°C, which resulted in the formation of more pores larger than 200nm in the cement stone. The PVA-PLA fibers remain intact and plug with the cement stone at low temperature, and the fiber degradation at high temperature forms a channel inside the cement stone and unblocking, which can support the broken pore wall and at the same time, realize partial unblocking of geothermal wells under high temperature hydrothermal conditions.

Key words: temporary sealing cement; modified fibers; PVA; PLA; high temperature degradation; pore size distribution; geothermal well

0 引言

在资源紧缺和环境污染问题日益凸显的时代背景下,地热资源的合理开发利用和可持续发展备受社会各界的关注^[1]。同时,相较于太阳能和风能等清洁能源,地热资源的发电量和利用效率要高很多^[2]。地热能是指地下温度在 25 °C 以上或者高于当地恒温带 10 °C 的水流或岩土层所蕴藏的热能,地热资源是发展势头强劲的清洁可再生能源^[3]。其储量丰富、分布广泛,与其他新能源相比,具有排放环保、供能稳定、过程安全等特点^[4]。开发利用地热资源是我国绿色发展的战略选择之一。大力开发地热多能互补,对内可以实现清洁替代,对外能够提供清洁能源,这为响应国家绿色低碳发展战略、实现“双碳”目标提供了更好的途径,市场潜力巨大^[5]。大规模地开发利用地热资源,可有效应对目前全球所面临的化石能源短缺及环境污染问题^[6]。

目前已经规模化开采的水热型地热资源主要赋存于砂岩热储和碳酸盐岩热储中,其中碳酸盐岩热储常常因岩溶裂隙发育而具有良好的垂向渗流和水平径流条件,是我国地热资源最具开发利用潜力的主力储层^[7-8]。高度发育裂隙和孔洞的储层,虽然具备良好储水空间和充分流动通道,但却导致钻进施工易出现地层漏失、坍塌和井壁失稳等复杂情况。在钻井过程中钻井液无法建立循环时,可使用水泥进行堵漏处理^[9-10]。但钻井完成后,为了提高地热井的产能,必须进行解堵操作,传统的酸化解堵措施存在效率低、恢复能力差、造成储层伤害等缺点^[11]。可降解暂堵水泥体系根据地热开发过程中温度变化研制,能够随着地温的升高而自然降解,从而降低勘探开发的难度和成本。这种技术有助于简化地热资源的勘探开发过程,同时可以降低钻井成本和风险,具有重要意义。这种可降解暂堵

水泥体系可以在封堵地层后自动降解,从而避免了传统水泥解堵时对环境造成的污染,并且可以更快地恢复储层渗透性,提高地热井的产能。因此,探索可降解暂堵水泥体系对于地热能的开发具有重大意义。

综合文献、行业规范及项目资料调研结果,水泥浆堵漏施工的主要步骤及其过程中的井筒温度变化如图 1 所示^[12]:①施工前的洗井过程,以去除井壁泥皮,增强堵漏水泥与地层的胶结性;②泵入水泥浆;③重新开始钻进前的候凝过程;④重新钻进,伴随冲洗液循环;⑤钻进结束。在步骤①和步骤②,洗井与水泥浆泵送的过程中,由于液体的冷却作用井筒温度降低。步骤③的候凝过程中,由于没有液体流动,井筒温度逐渐恢复。候凝过程中水泥塞位置固定,水泥塞内部温度升高但无热水浸泡或流动情况。步骤④重新开始钻进后,由于钻井液的循环冷却,井筒温度降低。对于中低温地热井,钻井液循环温度一般不超过 80 °C。步骤⑤钻进结束后,在开始下一步工作前,井筒温度升高,逐渐恢复至地层温度。

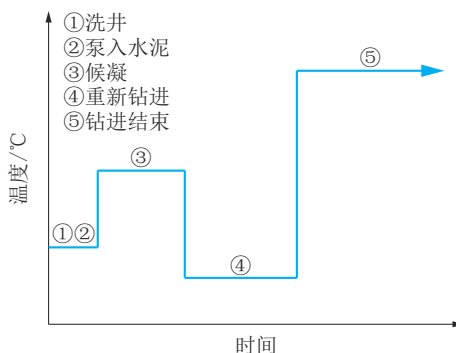


图 1 堵漏过程中井筒温度变化示意

Fig.1 Temperature change of wellbore during plugging process Schematic diagram

PLA作为目前应用较为广泛的材料,具有高强度、高拉伸模量等优点,且制备PLA的原材料可以直接从甘蔗、玉米等作物中提取,获取较为方便,便于大量制备,因此PLA被视为石油基塑料潜在的替代材料^[13-15]。因其生物降解性和相容性、无毒及加工性能好的优点,被广泛应用于包装、生物医学材料、纺织等领域^[16-18]。根据温敏聚合物的降解过程受水泥影响的变化规律,利用表面改性技术,调控聚合物在水泥中的降解特性。PLA由于在碱性条件下水解会消耗水泥中的碱,影响水化进程并削弱水泥结构^[19]。PVA纤维在温度 $<80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时几乎不溶解,而在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中溶解率迅速提升。将PVA在PLA表面做覆膜改性(PVA-PLA-1),在钻进等循环过程中,低温下PVA包覆PLA纤维保持完整、PLA不接触水泥浆防止其影响水化进程;完钻后的升温过程中PVA覆膜溶解、PLA在热碱性环境下也迅速降解,在水泥石内部形成通道,对地热井进行解堵。

热处理作为薄膜后处理常用方式,过程中PVA分子热运动加剧,微观结构趋于规整,结晶度提高,可增强覆膜的力学性能^[20]。此外,由于PVA及PLA纤维为有机物,而水泥是无机物,两者相容性差。硅烷偶联剂能提高水泥与其他材料之间的相容性与协同性,在改善水泥基材料的性能方面也表现出优异的效果^[21-22]。基于此,本文在利用PVA对PLA纤维进行覆膜以调控降解性能的基础上,通过热处理及硅烷偶联剂喷涂改性两种表面改性手段,探索表面改性手段对包覆纤维自身性能及纤维复合水泥各项性能的影响规律及机理。将3种改性纤维分别掺入油井水泥中,研究其对水泥浆密度、流动度和凝结时间的影响;测试经过不同温度下浸泡养护,水泥石抗压强度和孔径分布的变化。探讨地热环境下,利用PVA覆膜PLA制备地热可降解暂堵纤维水泥的可行性,及其表面改性手段对水泥基本性能的影响规律及机理。

1 实验材料与方法

1.1 材料与仪器

本文主要采用PLA、PVA、硅烷偶联剂KH560和油井水泥等材料进行实验。采用的实验设备如表1所示。

表1 主要仪器设备

序号	仪器类型	型号
1	数显恒温水浴锅	HH-1
2	维卡仪	JCT/T729
3	数显液体密度计	YMS 0.01-7.0
4	数显鼓风干燥箱	DHG-9040
5	标准恒温恒湿养护箱	SHBY-40B
6	微机控制电液伺服压力试验机	DYE-2000D
7	数显式滚子加热炉	XGRL-4
8	热重分析仪	PerkinElmer TGA 4000
9	压汞仪	AutoPore IV 9500

1.2 改性PLA及水泥的制备

2%PVA溶液浸泡PLA纤维后,烘干至恒重得到PVA-PLA-1;PVA-PLA-1在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热处理2h制得PVA-PLA-2。选用KH560型硅烷偶联剂均匀喷涂在PVA-PLA-1制成PVA-PLA-3。同时将3种改性PVA-PLA纤维在2%硅酸钠溶液浸泡24h前后分别进行热重分析(TGA)实验。

本文水泥浆配方如表2所示,将3种改性PVA-PLA纤维以3%的加量掺入油井水泥中,水灰比(W/C)为0.44进行实验。在常温下养护1d脱模后,分别在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和常温下养护3d后进行抗压强度实验及压汞实验。

表2 水泥浆配方

纤维种类	处理方法	纤维加量/%	水灰比
PVA-PLA-1	$90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干	3	0.44
PVA-PLA-2	$130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理2h	3	0.44
PVA-PLA-3	均匀喷涂硅烷偶联剂	3	0.44

1.3 实验方法

水泥浆密度采用数显液体密度计进行测试,凝结时间采用维卡仪,过程遵从国家标准《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346-2011)。抗压强度测试遵从石油和天然气行业标准《油井水泥石性能试验方法》(SY/T 6466-2016),采用全自动水泥抗折抗压试验机进行测试,加载速度为 10 kN/min 。热重分析(TGA)所用仪器型号为PerkinElmer TGA 4000,测试温度范围为

30~800 °C,升温速率 10 °C/min, N₂ 氛围。利用压汞仪对不同阶段的水泥石孔径分布进行测试,压力范围为 0.2~33000 psi(注:1 psi=6.895 kPa),可测孔径范围 5 nm~800 μm,仪器型号为 AutoPore IV 9500 型。

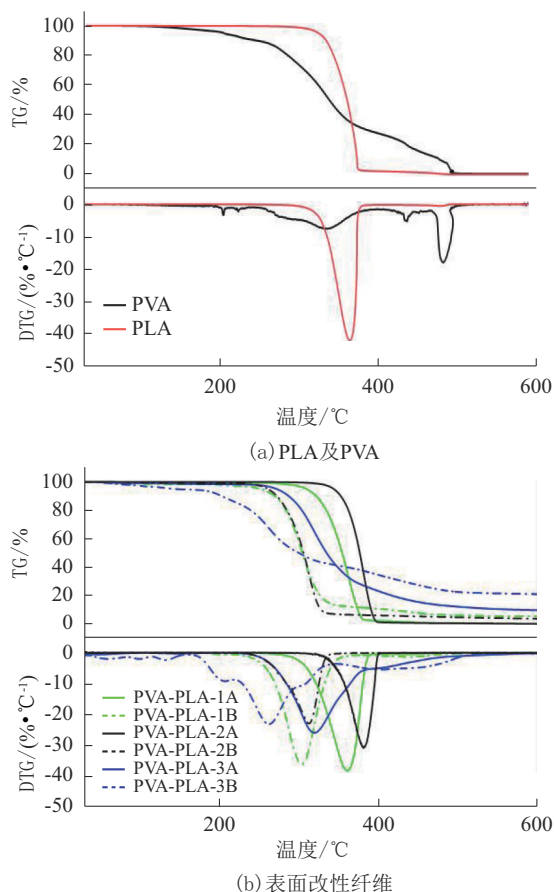
2 实验结果与分析

2.1 聚合物降解性能调控

对 PVA、PLA 两种纤维原材料及表面改性后纤维在 2% 硅酸钠溶液中浸泡 24 h 前后的热降解性能进行测试,结果如图 2 所示。热重分析的结果显示, N₂ 氛围下 PVA 的热降解峰出现在 332 °C 和 483 °C, PLA 的热降解峰位置在 365 °C 处。经过包覆改性处理后, PVA-PLA-1 的降解峰位置为 362 °C,体现了纤维成分仍以 PLA 为主,而 2% 硅酸钠溶液浸泡后该峰值位置左移至 302 °C。经过热处理的 PVA-PLA-2,降解峰位于 382 °C, 2% 硅酸钠溶液浸泡后该峰值位置左移至 314 °C。利用硅烷偶联剂对 PVA-PLA-1 改性处理形成的 PVA-PLA-3,首先纤维在浸泡过程中其大部分体积已降解,其剩余物质的降解峰位于 320 °C,相较于 PVA-PLA-1 下降了 42 °C,并且在 2% 硅酸钠溶液浸泡后其热降解过程表现为起始早、降解峰多的特点,最大的失重峰位于 263 °C。实验结果说明,通过改性的方式可以实现对聚合物降解性能的调控。

2.2 纤维对水泥浆密度及流动度的影响

将 3 种 PVA-PLA 纤维分别按照 3% 添加到油井水泥中,水泥浆密度及流动度测试结果如表 3 所示,纯水泥浆的密度最大, PVA-PLA-1 密度居中, PVA-PLA-3 密度最小。PVA-PLA 纤维的加入使得水泥浆密度略有降低,原因在于纤维会破坏水泥基的连续性,其易团聚不易在水泥基中均匀分散,搅拌时空气易混入形成空气孔^[23-24],导致密度降低。纯水泥的流动度为 154 mm,改性 PVA-PLA 的流动度为 86~90 mm,由于 PVA 具有一定的亲水性^[25], PVA-PLA 表面会吸附自由水分子,使水泥浆的流动性降低。PVA-PLA-3 的流动度略有提高,原因为纤维在硅烷偶联剂 KH560 进行表面改性的过程中,中间产物 Si-OH 与 PVA 的 -OH 之间脱水缩合, PVA 表面亲水性 -OH 减少,改性纤维吸水量减少,水泥浆流动度提高。



A—纤维在 2% 硅酸钠溶液中浸泡 24 h 前; B—纤维在 2% 硅酸钠溶液中浸泡 24 h 后烘干

图 2 聚合物原材料及表面改性后的热重分析结果

Fig.2 Thermogravimetric analysis results of polymer raw materials and surface modification

表 3 水泥浆密度

Table 3 Cement slurry density

配 方	水灰比	密度/(g·cm ⁻³)	流动度/mm
纯水泥	0.44	1.94	154
PVA-PLA-1	0.44	1.85	86
PVA-PLA-2	0.44	1.82	86
PVA-PLA-3	0.44	1.81	90

2.3 纤维对水泥凝结时间的影响

如表 4 所示, 3 种改性 PVA-PLA 纤维, 在加量为 3% 时均引起水泥浆初凝和终凝时间的延长。相对于纯油井水泥, 其初凝时间依次增加了 94.4%、150.0% 和 205.6%。加入 PVA-PLA-1 后凝结时间延长是由于 PVA 容易吸附在水泥原材料表面以及有机纤维对水泥基质连续性的破坏, 阻碍反应的进一步发生, 故延长了凝结时间^[26]; 掺入 PVA-PLA-2

后凝结时间延长,是因为当加热温度达到110℃时,PVA薄膜出现一定的分解^[20],使PVA对PLA的包裹性变差,PLA部分暴露于碱激发水泥,可能导致PLA发生水解而消耗部分碱,引起水泥的初凝和终凝时间增加^[27];添加PVA-PLA-3后,由于硅烷偶联剂对覆膜纤维进行表面改性过程中,中间产物Si-OH与PVA的-OH之间脱水缩合后,在PVA覆膜外引入了 γ -缩水甘油醚氧丙基,该官能团包含了一定数量的非极性-CH₂-基团。一方面引起了PVA表面亲水性-OH的减少,另一方面增加了非极性基团的数量,因此抑制了水泥浆体的水化反应,导致凝结时间进一步延长。

表4 水泥浆凝结时间

Table 4 Setting time of cement slurry

配 方	初凝时间/min	终凝时间/min
纯水泥	108	295
PVA-PLA-1	210	421
PVA-PLA-2	270	367
PVA-PLA-3	330	437

2.4 纤维对水泥石抗压强度的影响

在纯水泥中,随着养护温度上升,水化反应速率增大,水泥石抗压强度也随之提高^[28](见图3)。60℃和90℃抗压强度分别比常温提高了47.16%和54.67%。高温养护可以加速水泥制品中水化反应的进行,促进早期强度的提高。

在①组中,90℃和60℃抗压强度分别比常温提高了143.39%和161.90%。高温环境能够促进水

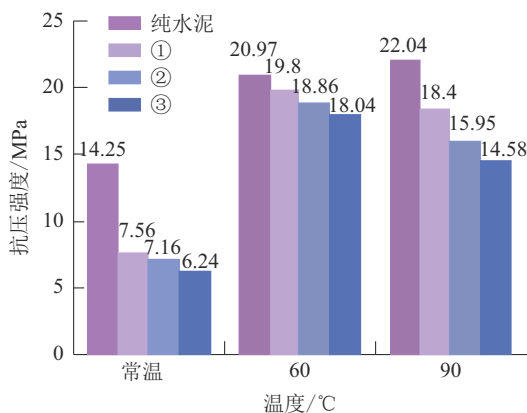


图3 水泥石不同养护温度下的抗压强度

Fig.3 Compressive strength of cement stone at different curing temperatures

泥的水化反应进程,形成更多的水化硅酸钙凝胶,对水泥石大孔隙进行填充,从而提高水泥基材料的强度和稳定性。但90℃浸泡养护的强度比60℃降低了7.07%,原因在于90℃浸泡养护,使包覆在PLA表面的PVA膜溶解,PLA暴露在水泥的碱性环境中,消耗Ca(OH)₂导致碱性降低,同时PLA水解在水泥石中形成较大孔隙,导致水泥石强度降低。且温度对强度的提升作用小于PLA对水泥强度的降低作用,最终表现为水泥石强度降低。

同一养护条件下,PVA-PLA-1、PVA-PLA-2、PVA-PLA-3三组水泥石的强度依次降低。相对于PVA-PLA-1,PVA-PLA-2强度降低的原因是:130℃条件下对PVA-PLA-1热处理2h,PVA薄膜分解后其对PLA的包裹性变差,使碱部分消耗影响水泥水化进程而导致水泥强度降低。

硅烷偶联剂作为一种含有两种不同反应性官能团的有机硅化合物,可与无机材料进行化学结合,能实现有机-无机材料之间的偶联,从而改善材料的性能。其化学结构可用通式YSiX₃表示,其中Y为亲有机材料的官能团,X为水解性官能团。其与水泥材料作用的机理如图4所示,硅烷偶联剂水解形成硅醇,再脱水缩合形成低聚物,形成的低聚物与无机材料中的-OH基结合形成氢键,在一定条件下脱水形成共价键,最终与水泥材料表面形成键合^[25]。喷涂在PVA-PLA纤维表面的硅烷偶联剂,与纤维表面紧密黏结的同时与水泥基材料键合,增强纤维与水泥基质的界面黏结性。但本文中PVA-PLA-3试样的抗压强度要略低于PVA-PLA-1,可能源于硅烷偶联剂中有机官能团的憎水作用阻碍了水化产物的连续性,使得水分不易与水泥颗粒接触,增大了水泥颗粒参与水化反应的难度,水泥水化反应程度低,导致水泥浆的强度发展减缓,致使水泥基材料强度出现一定降低^[29-31]。

2.5 水泥石的孔径分析

如图5(a)所示,掺加3%PVA-PLA-1的水泥石在常温下养护3d,孔径主要分布在12.25~77.09nm和3896.74~13937.80nm之间,分别在40.31nm和6032.88nm存在峰值;60℃条件下养护3d,孔径主要分布在21.10~151.05nm之间,峰值为53.36nm;90℃条件下养护3d,孔径主要分布在9.07~283.80nm之间,在23.04nm处存在峰值,水泥石的峰值孔径减小,曲线向左移动。

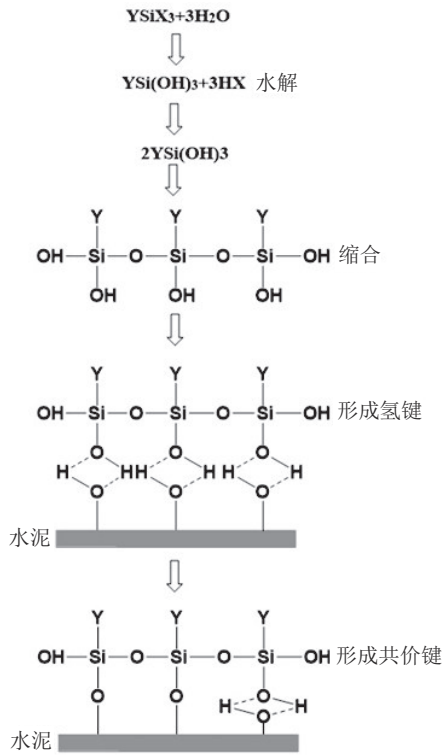
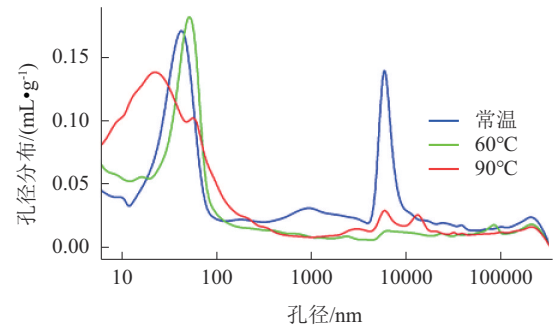


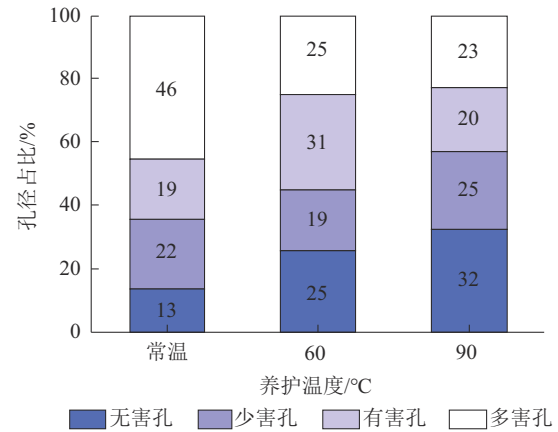
图4 硅烷偶联剂与水泥的作用机理
Fig.4 Mechanism of action between silane coupling agent and cement

吴中伟院士^[32]对不同尺寸的孔径划分为:无害孔($d \leq 20 \text{ nm}$)、少害孔($20 \text{ nm} < d \leq 50 \text{ nm}$)、有害孔($50 \text{ nm} < d \leq 200 \text{ nm}$)和多害孔($d > 200 \text{ nm}$)。如图5(b)所示,根据孔径的划分,常温养护时,水化程度低,水泥石内多害孔占比大,随养护温度升高,水泥水化速率加快,产生更多的水化产物,小于20 nm的无害孔占比增加,大于200 nm的多害孔减少。相较于常温,60 °C浸泡养护时,孔隙率由28.07%降至23.11%,降低了4.96%,细化了孔隙结构,使得结构更加密实;而90 °C时无害孔占比大,但相较于常温和60 °C浸泡养护时存在较多的少害孔和无害孔,且由图5(a)知,孔径在大于200 nm时孔径分布仍然存在明显峰值。这是由于90 °C浸泡养护,使包覆在PLA表面的PVA膜溶解,PLA暴露在水泥中,与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,消耗了PLA,留下较大孔隙,孔隙率高达28.88%。说明在高温下,可在水泥石内部形成通道,对高温地热井进行解堵。

如图6所示,内掺3%PVA-PLA-2水泥石在常温下养护3 d,孔径主要分布在13.74~151.06 nm和3892.93~11326.55 nm之间,分别在46.55 nm和



(a)孔径分布



(b)孔径占比

图5 PVA-PLA-1水泥石在不同温度下孔隙测试结果
Fig.5 Pore Test Results of PVA-PLA-1 Cement Stone

6086.92 nm存在峰值;在60 °C条件下养护3 d,孔径主要分布在17.11~120.80 nm之间,峰值为50.51 nm。在90 °C条件下养护3 d,孔径主要分布在9.07~226.73 nm之间,峰值为27.87 nm。相对于内掺3%PVA-PLA-1,平均峰值孔径增大,由于高温处理中PVA薄膜部分分解,部分PLA暴露消耗水泥中的碱而引起峰值孔径增加,水泥石强度出现一定程度的降低。

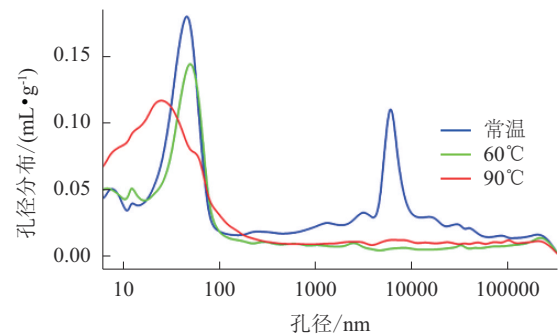


图6 PVA-PLA-2水泥石在不同温度下孔隙测试结果
Fig.6 Pore Test Results of PVA-PLA-2 Cement Stone at Different Temperatures

如图7所示,内掺3%PVA-PLA-3水泥石在常温下养护3 d,孔径主要分布在17.11~120.77 nm和1317.59~11326.07 nm之间,分别在50.39、3192.90、6230.94 nm存在峰值。在60℃条件下养护3 d,孔径主要分布在17.11~151.05 nm之间,峰值为50.39 nm。在90℃条件下养护3 d,孔径主要分布在9.07~183.11 nm之间,峰值为26.28 nm。在常温下浸泡养护时,相对于内掺3%PVA-PLA-1,添加3%PVA-PLA-3的水泥石在孔径>7000 nm时,孔径分布峰值降低,累计孔径占比变小。原因在于硅烷偶联剂可以增强纤维与水泥基材料的黏结,微米级孔径的孔减少。

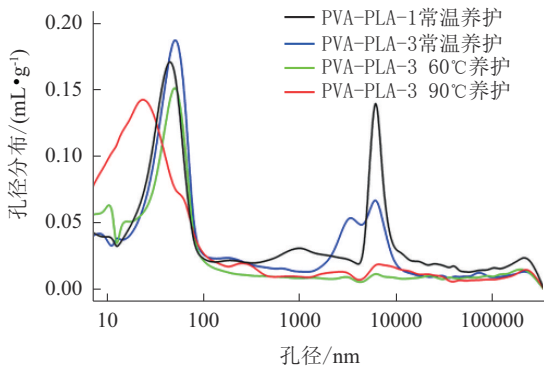


图7 PVA-PLA-3水泥石在不同温度下及PVA-PLA-1水泥石在常温下的孔隙测试结果

Fig.7 Porosity test results of PVA-PLA-3 cement stone at different temperatures and PVA-PLA-1 cement stone at room temperature

综上所述,水泥石常温养护,水化程度低,形成大量200 nm以上的多害孔;在60℃和90℃高温浸泡养护,使得孔隙充满孔隙液,以及高温促进水化,生成更多水化产物,对大孔隙进行填充,使得大孔

减小。但在90℃条件下浸泡养护,使包覆在PLA表面的PVA膜溶解,PLA暴露在水泥中,与水泥中的Ca(OH)₂反应,消耗了PLA,形成了较大孔隙,说明高温条件下可在水泥石内部形成通道,对高温地热井进行解堵。其中内掺3%PVA-PLA-1时,在60℃时强度最高,能对储层进行良好的封堵;且在高温下孔隙率最高,解堵效果最好。

3 PVA改性PLA纤维地热暂堵水泥的降解机理

PVA改性PLA纤维地热暂堵水泥的降解机理如图8所示。在95℃条件下溶解PVA制得2%PVA水溶液,对PLA进行覆膜改性,烘干后掺入油井水泥中。其抗压强度随温度升高呈先增高后降低的趋势,60℃时抗压强度最大,90℃时抗压强度减弱,孔隙率增加,PVA-PLA-1、PVA-PLA-2、PVA-PLA-3水泥石的孔隙率分别为28.88%、22.98%和26.06%。PVA-PLA-1水泥石效果最好,60℃时抗压强度最高,为19.8 MPa;90℃时孔隙率最大,为28.88%。说明PVA-PLA-1水泥石在相对低温下能实现有效封堵,在高温下能进行解堵。其原因为:PVA纤维在温度<80℃时几乎不溶解,而在90℃的水中其溶解率迅速提升。60℃时PVA包覆PLA,PLA不与水泥接触,不影响水泥水化进程,水泥石抗压强度随温度升高而增大。在90℃条件下浸泡养护,使包覆在PLA表面的PVA膜溶解,PLA暴露在水泥中,与水泥中的Ca(OH)₂反应,消耗了PLA,在水泥石中留下了较大孔隙,水泥石抗压强度降低。说明PVA改性PLA纤维地热暂堵水泥石在低温下可进行有效封堵,在高温下其内部可形成通道,对高温地热井进行解堵。

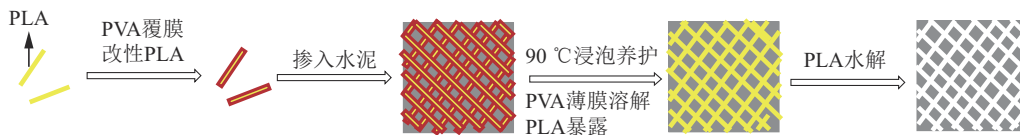


图8 PVA改性PLA纤维地热暂堵水泥的降解机理

Fig.8 Degradation mechanism of PVA modified PLA fiber geothermal temporary plugging cement

4 结论

(1)经过包覆改性处理后,3种改性PVA-PLA纤维的降解峰位置分别为362、382、320℃,相较于PLA的降解峰位置均有变化,且水泥滤液浸泡3种

改性PVA-PLA纤维后峰值温度均降低。结果说明,通过改性的方式可实现对聚合物降解性能的调控,有利于根据地热井温度变化对其进行解堵。

(2)常温养护时,水化程度低,水泥石内存在较

多大孔径,随养护温度升高,水泥水化速率加快。小于20 nm无害孔占比增加,大于200 nm的多害孔减少,细化了孔隙结构,结构密实度增加,水泥石的峰值孔径减小。其中,90 °C时小孔隙占比大,但同时存在较大孔,原因是90 °C浸泡后,改性纤维的降解在水泥石中形成了较大孔隙。

(3)在高温下,PVA包覆改性PLA纤维在钻进过程的相对低温下可保持完整封堵地层,而高温环境下随着PVA覆膜的溶解,PLA在碱性条件下逐渐水解,在水泥石内部形成通道,对地热储层进行解堵。

参考文献(References):

- [1] 林涛. 地热资源的开发利用及可持续发展策略[J]. 新型工业化, 2022, 12(7): 33-36.
LIN Tao. Development and utilization of geothermal resources and sustainable development strategies[J]. The Journal of New Industrialization, 2022, 12(7): 33-36.
- [2] 周博睿. 我国地热能开发利用现状与未来趋势[J]. 能源, 2022(2): 77-80.
ZHOU Borui. Current status and future trends of geothermal energy development and utilization in China[J]. Energy, 2022(2): 77-80.
- [3] 熊永柱, 陈峰, 黄少鹏. 基于遥感技术的腾冲地热异常区识别[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2016, 43(1): 109-118.
XIONG Yongzhu, CHEN Feng, HUANG Shaopeng. Application of remote sensing technique to the identification of geothermal anomaly in Tengchong area, southwest China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2016, 43(1): 109-118.
- [4] 荆铁亚, 赵文韬, 郜时旺, 等. 干热岩地热开发实践及技术可行性研究[J]. 中外能源, 2018, 23(11): 17-22.
JING Tieya, ZHAO Wentao, GAO Shiwang, et al. Practice and technical feasibility study of hot dry rock geothermal development[J]. Sino-global Energy, 2018, 23(11): 17-22.
- [5] 卢予北. 地球气体运移与地热资源形成机制研究[J]. 钻探工程, 2024, 51(2): 1-7.
LU Yubei. Study on migration of the earth interior gases and the formation mechanism of geothermal resources[J]. Drilling Engineering, 2024, 51(2): 1-7.
- [6] 陆川, 王贵玲. 干热岩研究现状与展望[J]. 科技导报, 2015, 33(19): 13-21.
LU Chuan, WANG Guiling. Current status and prospect of hot dry rock research[J]. Science & Technology Review, 2015, 33(19): 13-21.
- [7] 庞忠和, 庞菊梅, 孔彦龙, 等. 大型岩溶热储识别方法与规模化可持续开采技术[J]. 科技促进发展, 2020, 16(3): 299-306.
PANG Zhonghe, PANG Jumei, KONG Yanlong, et al. Large-scale karst thermal storage identification method and large-scale sustainable mining technology[J]. Science and Technology for Development, 2020, 16(3): 299-306.
- [8] 汪集暘, 庞忠和, 孔彦龙, 等. 我国地热清洁取暖产业现状与展望[J]. 科技促进发展, 2020, 16(3): 294-298.
WANG Jiyang, PANG Zhonghe, KONG Yanlong, et al. Status and prospects of geothermal clean heating industry in China[J]. Science & Technology for Development, 2020, 16(3): 294-298.
- [9] 王勇军, 聂德久, 张涛, 等. 雄安新区D19地热勘探井钻探技术及成果[J]. 钻探工程, 2023, 50(S1): 299-304.
WANG Yongjun, NIE Dejiu, ZHANG Tao, et al. Drilling technology and achievements of D19 geothermal exploration well in Xiong'an New Area[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(S1): 299-304.
- [10] 蒋欧, 曹伶, 郑秀华. 温敏型形状记忆聚合物及其在雄安新区热储钻进的应用展望[J]. 钻探工程, 2023, 50(S1): 291-298.
JIANG Ou, CAO Ling, ZHENG Xiuhua. Temperature sensitive shape memory polymer and its application expectations during geothermal reservoir drilling in Xiong'an New Area[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(S1): 291-298.
- [11] 张沛琳. 低渗透高温油藏缩膨微生物的筛选与性能研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
ZHANG Peilin. Screening and performance study of Anti-swelling microbes in low permeability high temperature reservoir [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2021.
- [12] Tan H J, Shen L, Zuo Y, et al. Light-weight temporary-sealing cement for medium temperature geothermal wells by using polyvinyl alcohol fibers and fly ash cenospheres [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 215, Part B: 110704.
- [13] Garlotta D. A literature review of poly (lactic acid)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2001, 9(2): 63-84.
- [14] Madhavan Nampoothiri K, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [15] Leslie H A, van Velzen M J M, Brandsma S H, et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood[J]. Environment International, 2022, 163: 107199.
- [16] 朱大勇, 徐俊鹏, 曹礼彬, 等. PLA热稳定性和降解性能研究及其应用[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1): 119-122.
ZHU Dayong, XU Junpeng, CAO Libin, et al. Thermal stability and the degradation performance of poly (lactic acid) and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1): 119-122.
- [17] Ahmed J, Varshney K S. Polylactides-Chemistry, properties and green packaging technology: A review [J]. International Journal of Food Properties, 2011, 14(1): 37-58.
- [18] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 17-46.
- [19] Tan H J, Zheng X H, Duan C Y, et al. Polylactic acid improves the rheological properties, and promotes the degradation of sodium carboxymethyl cellulose-modified alkali-activated cement[J]. Energies, 2016, 9(10): 823.
- [20] 刘忠科, 雍奎刚. 热处理对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 塑料科技, 2007, 35(6): 56-59.

- LIU Zhongke, YONG Kuigang. The effect of heat treatment on the properties of PVA film [J]. *Plastics Science and Technology*, 2007, 35(6): 56-59.
- [21] 陈瑜, 焦雨玲, 李永祥, 等. 硅烷偶联剂在水泥基材料与地聚合物中的应用进展 [J]. *混凝土*, 2023(11): 114-120, 125.
CHEN Yu, JIAO Yuling, LI Yongxiang, et al. Review of the application of silane coupling agents in cement-based materials and geopolymers [J]. *Concrete*, 2023(11): 114-120, 125.
- [22] 孙庭超, 曾德明, 曹明莉. 硅烷偶联剂改性钢纤维水泥基复合材料弯曲性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(7): 2326-2335.
SUN Tingchao, ZENG Deming, CAO Mingli. Flexural properties of silane coupling agents modified steel fiber cement-based composites [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(7): 2326-2335.
- [23] 张文斌, 陶燕, 李鑫鑫, 等. 玄武岩纤维水泥基复合材料基本力学性能试验研究 [J]. *新型建筑材料*, 2022, 49(6): 17-22.
ZHANG Wenbin, TAO Yan, LI Xinxin, et al. Experimental study on basic mechanical properties of basalt fiber cement composites [J]. *New Building Materials*, 2022, 49(6): 17-22.
- [24] 黄小琴, 蒋必凤. 椰壳纤维增韧水泥基材料纤维长度因素研究 [J]. *江苏建材*, 2023(4): 30-32.
HUANG Xiaoqin, JIANG Bifeng. Research on fiber length factors of coconut shell fiber toughened cementitious materials [J]. *Jiangsu Building Materials*, 2023(4): 30-32.
- [25] 高淑玲, 徐世焱. PVA纤维增强水泥基复合材料拉伸特性试验研究 [J]. *大连理工大学学报*, 2007, 47(2): 233-239.
GAO Shuling, XU Shilang. Experimental research on tension property of polyvinyl alcohol fiber reinforced cementitious composites [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2007, 47(2): 233-239.
- [26] 林欣源, 尤庆健, 李寒菲, 等. 聚乙烯醇高强磷酸钾镁水泥砂浆基本性能试验研究 [J]. *福建建设科技*, 2022(2): 56-58, 102.
LIN Xinyuan, YOU Qingjian, LI Hanfei, et al. Experimental study on basic properties of polyvinyl alcohol high strength magnesium potassium phosphate cement mortar [J]. *Fujian Construction Science & Technology*, 2022(2): 56-58, 102.
- [27] 谭慧静. 高温地热井自降解暂堵水泥的性能优化及降解机理研究 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
TAN Huijing. A study of performance optimization and degradation mechanism of self-degradable temporary sealing cement for high temperature geothermal wells [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.
- [28] 李勇, 徐协文, 杨现锋, 等. 温度对含碳纤维水泥水化及抗压强度的影响 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2014, 11(2): 98-102.
LI Yong, XU Xiewen, YANG Xianfeng, et al. Influence of temperature on the process of hydration and compressive strength of cement containing carbon fiber [J]. *Journal of Changsha University of Technology (Natural Science)*, 2014, 11(2): 98-102.
- [29] 杨振杰, 马成云, 武星星, 等. 硅烷偶联剂包覆油井水泥的性能与应用 [J]. *油田化学*, 2016, 33(1): 14-19.
YANG Zhenjie, MA Chengyun, WU Xingxing, et al. Performance and application of oil well cement coated with silane coupling agent [J]. *Oilfield Chemistry*, 2016, 33(1): 14-19.
- [30] 王胜, 欧兴贵, 解程超, 等. 钻井利器故事之“护壁堵漏材料” [J]. *钻探工程*, 2024, 51(3): 157-161.
WANG Sheng, OU Xinggui, XIE Chengchao, et al. The story of a drilling weapon: Wall protection and plugging materials [J]. *Drilling Engineering*, 2024, 51(3): 157-161.
- [31] 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.
- [32] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨 [J]. *硅酸盐学报*, 1979(3): 262-270.
WU Zhongwei. An approach to the recent trends of concrete science and technology [J]. *Journal of Ceramics*, 1979(3): 262-270.

(编辑 王跃伟)