

高温纳米复合水泥的试验研究

何鑫¹, 王胜^{*1}, 张统得², 陈绍华³, 陈礼仪¹

(1. 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;

2. 中国地质科学院探矿工艺研究所, 四川 成都 611734; 3. 钟山区自然资源局, 贵州 六盘水 553001)

摘要:针对地热开采过程中孔壁发生垮塌、漏失, 而常规水泥基材料在高温条件下各方面性能恶化, 满足不了护壁堵漏技术要求。采用理论分析和试验, 系统地开展常规水泥材料的比较研究, 筛选出多种材料及试剂进行正交试验, 获得了优化配方。通过试验, 以初始流动度、可泵期、凝结时间和抗压强度4个性能指标比较了普通硅酸盐水泥和G级油井水泥的抗高温性能, 评选出适于研究的高温下性能相对稳定的水泥; 针对高温下水泥性能衰退的问题, 筛选了几种含硅材料与试剂, 通过正交试验优化了配方, 优化配方为: 25%GS+0.6%SiO₂+0.3%JSS+1.5%SN+0.03%SC+0.3%纳米材料。性能评价结果表明, 该配方流动度等性能满足一定施工要求, 在高温下具有较好的抗压强度。

关键词: 地热开采; 护壁堵漏; 水泥基材料; 纳米材料强度衰退

中图分类号: P634 文献标识码: A 文章编号: 2096-9686(2021)S1-0227-06

Experimental study on high temperature nano composite cement

HE Xin¹, WANG Sheng^{*1}, ZHANG Tongde², CHEN Shaohua³, CHEN Liyi¹

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

2. Institute of Exploration Technology, CAGS, Chengdu Sichuan 611734, China;

3. Natural Resources Bureau of Zhongshan District, Liupanshui Guizhou 553001, China)

Abstract: As the hole wall collapse and leakage in the process of geothermal development, and the conventional cement-based materials deteriorates under the condition of high temperature, which can not meet the requirements of the wall protection and leakage control. A series of experiments and theoretical analysis were studied to solve such realistic problems. A variety of materials and reagents are selected for orthogonal experiment to obtain the optimal formula. Through experiments, high temperature resistance is compared between ordinary Portland cement and G-grade oil well cement in terms of four performance indexes of initial fluidity, pumping period, setting time and compressive strength, and the relatively stable cement suitable for research at high temperature is selected; In order to solve the problem of cement performance degradation at high temperature, several silica containing materials and reagents were selected, and the formula was optimized by orthogonal test. The optimized formula was as follows: 25% GS+0.6% SiO₂+0.3% JSS+1.5% SN+0.03% SC+0.3% nano material. The performance evaluation results show that the fluidity and other properties of the formula meet certain construction requirements, and have good compressive strength at high temperature.

Key words: geothermal development; wall protection and leakage control; cement-based materials; nano materials strength decline

收稿日期: 2021-05-31 DOI: 10.12143/j.ztgc.2021.S1.037

基金项目: 国家重点研发计划“绿色环保冲洗液体系与废浆处理技术”(编号: 2018YFC0603406)

作者简介: 何鑫, 男, 汉族, 1998年生, 地质工程专业, 硕士研究生, 主要研究方向为钻探新技术与新材料, 四川省成都市成华区二仙桥东三路1号, hexin@stu.cdut.edu.cn。

通信作者: 王胜, 男, 土家族, 1982年生, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为钻探新技术与新材料, 四川省成都市成华区二仙桥东三路1号, wangsheng10@cdut.edu.cn。

引用格式: 何鑫, 王胜, 张统得, 等. 高温纳米复合水泥的试验研究[J]. 钻探工程, 2021, 48(S1): 227-232.

HE Xin, WANG Sheng, ZHANG Tongde, et al. Experimental study on high temperature nano composite cement[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(S1): 227-232.

0 引言

随着我国“十四五”规划的提出,推进能源革命,建设清洁低碳、安全高效的能源体系,推动经济社会发展绿色转型,是未来几年能源方面的主要发展方向。地热能具有储量大、分布广、污染小、稳定性好、利用系数高等优点^[1-3],显著的经济效益与环境效益使地热能在新能源中极具竞争力。我国对地热能的开发利用逐年增多,但仍然存在许多问题亟待研究和解决。例如,由于我国地热资源主要集中在地质条件复杂的构造活动带与大型沉积盆地中^[4],随着地热开采深度的增加,孔壁垮塌、漏失等事故也常常发生^[5]。

水泥基材料以其综合性能的优异是当前主要的护壁堵漏材料之一^[6]。然而,在高温条件下,常规水泥基材料并不适用,其流动度、凝结时间及强度等性能参数与实际需求相去甚远。当前研究中,对于抗高温固井水泥配方的研究较多,通过添加纳米材料及含硅物质,都能提高水泥基材料一定的抗高温性能。但对普通水泥高温凝固特性及造成其性能缺陷的原因研究较少。

基于此,选择了常用的普通硅酸盐水泥和G级油井水泥研究其高温凝固特性,同时对部分含硅材料进行了初步的筛选。研究对高温条件下水泥水化过程的分析及抗高温水泥基材料的复合改性有一定的借鉴意义与参考价值。

1 材料与方法

1.1 试验材料及设备

试验材料包括普通硅酸盐水泥、G级油井水泥、硅灰、微硅、GS、二氧化硅粉。主要使用的仪器如表1所示。

表1 主要仪器

仪器	型号	厂家
维卡仪		沧州蓝标建筑仪器厂
高低温试验箱	TB-806	东莞市大仝仪器设备有限公司
抗折抗压试验机	YAW-300D	济南万测电气设备有限公司
数显式滚子加热炉	XGRL-4	青岛恒泰达机电设备有限公司

1.2 试验方法

1.2.1 流动度测试

水泥的流动度测试按照行业标准《水泥与减水

剂相容性试验方法》进行^[7]。当水泥浆的流动度 $< 14\text{ cm}$,该水泥浆便失去可泵性。加水时间与失去可泵性时的时间差即为可泵期。流动度测试过程如图1所示。

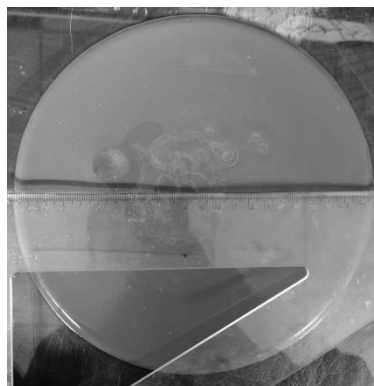


图1 流动度测试

1.2.2 凝结时间测试

凝结时间的测定依据国家标准《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》进行测定^[8]。测试过程及仪器如图2所示。



图2 凝结时间测试

1.2.3 抗压强度测试

按照国家标准《油井水泥试验方法》进行^[9]。试样强度测试过程如图3所示。

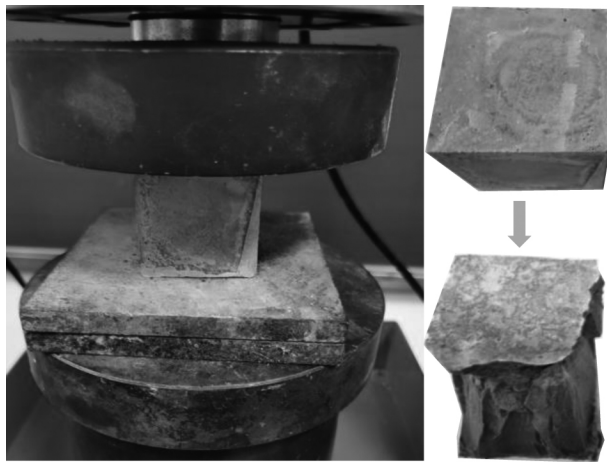


图3 抗压强度试验过程

2 结果与讨论

2.1 高温对水泥浆性能的影响

2.1.1 水泥浆流动性能及可泵期变化

高温对于水泥浆最显著的影响就是流动度的变化,由于未添加抗高温的降失水剂,水分的蒸发使得浆液的流动度在短时间内快速下降,失去可泵性。在实际工程中则表现为未到达堵漏位置便无法泵送。

在浆液配制完成测试其初始流动度后,将其放入滚子加热炉中滚加加热,模拟泵送的过程。每隔一段时间测试其流动度,最终的试验结果如图4所示。

从试验结果可以看出,随着水灰比的增加,2种水泥浆液的流动度与常温下的可泵期都有所增加。

原因显而易见,水灰比的增加使得浆液体系内固相物质占比减小,从而提高了浆液的流动度,延长了浆液的可泵送时间。对比2种水泥的实验结果来看,油井水泥在初始流动度与可泵期上都要略优于普通硅酸盐水泥。二者的差异主要是由于成分的有所不同。G级油井水泥是专用于油井固井的水泥,相比于普通硅酸盐水泥,石膏的含量有所增加。而石膏具有一定的缓凝作用,延长了水泥的水化进程,从而延长了浆液的可泵期。同时,2种水泥在高温下的表现较差,浆液的可泵期急剧缩短,不及常温下的一半。在实际应用过程中就表现为未到达堵漏地层便失去可泵性,堵塞管道。分析认为,高温导致可泵期缩短的原因表现在两方面:一方面,高温条件下水分的蒸发导致浆液的水灰比减小,使得流动性降低;另一方面,高温条件下增加了浆液中各粒子的碰撞机率,缩短了水泥的凝结时间,此结论与凝结时间试验结果相对应。

2.1.2 水泥浆凝结时间变化

将配制好的水泥浆放置于高温条件下进行养护,测得的试验结果如图5所示。

从试验结果可以看出,高温下油井水泥的凝结时间要长于普通硅酸盐水泥,这也与常温下的凝结情况相似。随着水灰比的增加,2种水泥的初、终凝时间都有所提高,但与常温下2种水泥凝结时间相比(0.55水灰比,普通硅酸盐水泥初凝时间为470 min左右,油井水泥为570 min左右),高温下的凝结时间显著减少,这对于护壁堵漏是不利的。凝结时间过短,使

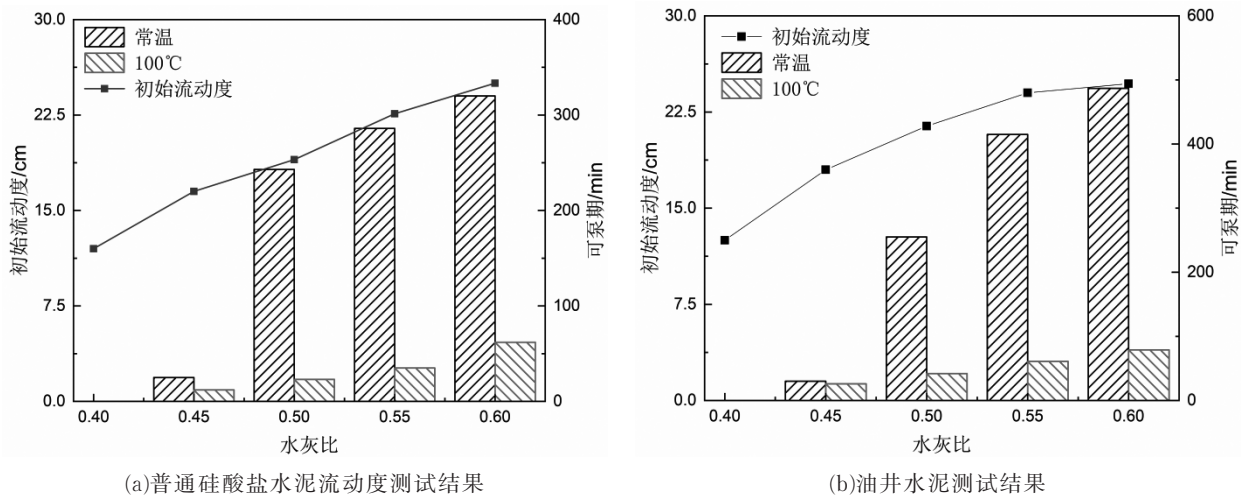


图4 流动度与可泵期测试结果

得浆液在裂隙中扩散不充分,未大量填充于孔隙便凝固,影响堵漏效果;同时,在泵送距离较远的情况下,浆液甚至会在管道内滞留、凝固,最终堵塞管道,影响施工的顺利进行。

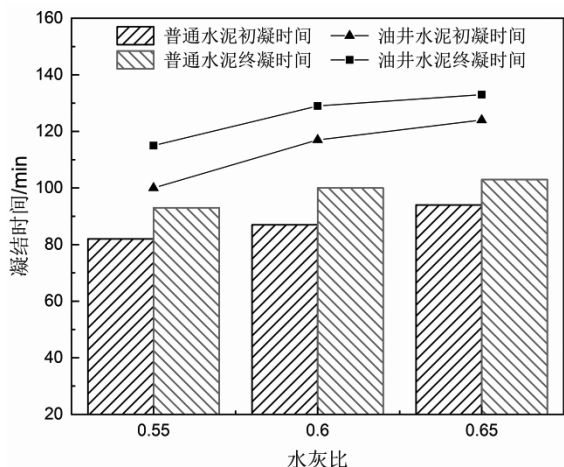


图5 2种水泥高温条件下凝结时间对比

由结果可见,高温对于水泥浆液凝固时间的影响很大。高温下,水分的大量蒸发,间接减小了水灰比,使得水泥熟料与水之间的接触减少;同时,高温条件下也促进了水泥熟料与水之间的水化反应,进而导致浆液总体的水化过程不均匀、不充分,也就使得凝结时间显著减少,结石体的强度也不理想。

2.1.3 结石体强度的变化

将普通硅酸盐水泥及G级油井水泥在常温和100°C下养护3d,抗压强度试验结果如图6所示。

由试验结果可以看出,随着水灰比的增大,不论是常温下还是高温下,结石体的强度都有所下降;且在高温下,普通硅酸盐水泥受温度影响较大,抗压强度下降幅度较大,而油井水泥相对比较稳定。在高温下,结石体的强度都受到了较大的影响。原因主要有两点:一是高温条件下水分的散失,导致水泥中熟料的水化反应受到影响,水化过程的不完全、不充分使得水化产物较为分散,彼此间联结不足,同时,高温也破坏了水化产物分子稳定性及其间形成的稳定结构;二是高温下水分的沸腾、蒸发给结石体带来的负面效应。水分的蒸发使得结石体内部孔隙增多,孔隙间的相互连接形成内部的微裂缝,这些微裂缝就是水泥石的力学薄弱点,大大降低了结石体的力学性能,在外力的作用下结石体结构会发生破坏。

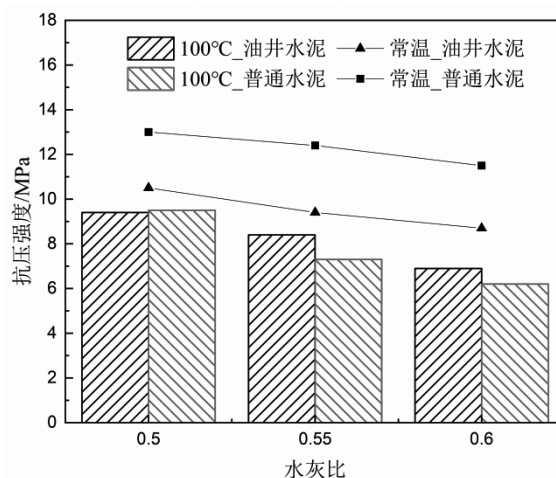


图6 抗压强度测试结果

2.1.4 小结

总的来说,高温条件下,2种水泥的性能都会受到较大的影响,均不能满足实际的生产需要。从2种水泥的试验结果来看,G级油井水泥在高温下的表现相对稳定,在抗高温水泥基材料的试验研究中,性质的稳定更容易筛选出合适的抗高温改性材料与外加剂。

2.2 配方的优化

相关研究表明,部分含硅材料加入水泥中形成的复合水泥基材料能够提高其抗高温性能^[10]。根据前期所作研究结果,选择了GS、二氧化硅及纳米材料添加至水泥浆体系中(水灰比0.6)。为改善其综合性能,加入适量的减水剂(JSS)与早强剂(SN+SC)并进行正交试验优化配方,正交试验设计及结果如表2所示。

表2 正交试验因素水平表

水平	因素			
	A	B	C	D
	SiO ₂ /%	纳米材料/%	SN+SC/%	JSS/%
1	0.2	0.1	1.5+0.02	0.1
2	0.4	0.2	1.5+0.03	0.2
3	0.6	0.3	1.5+0.04	0.3

正交试验结果如图7所示,在结果中K_i是某一个因素处于*i*(*i*=1,2,3)水平时对应试验结果的平均值,通过K_i值可确定因素的最佳水平。

分析图7可知,当因素A处于第一水平和第二水平时,对各性能指标影响相当,均能达到较优组

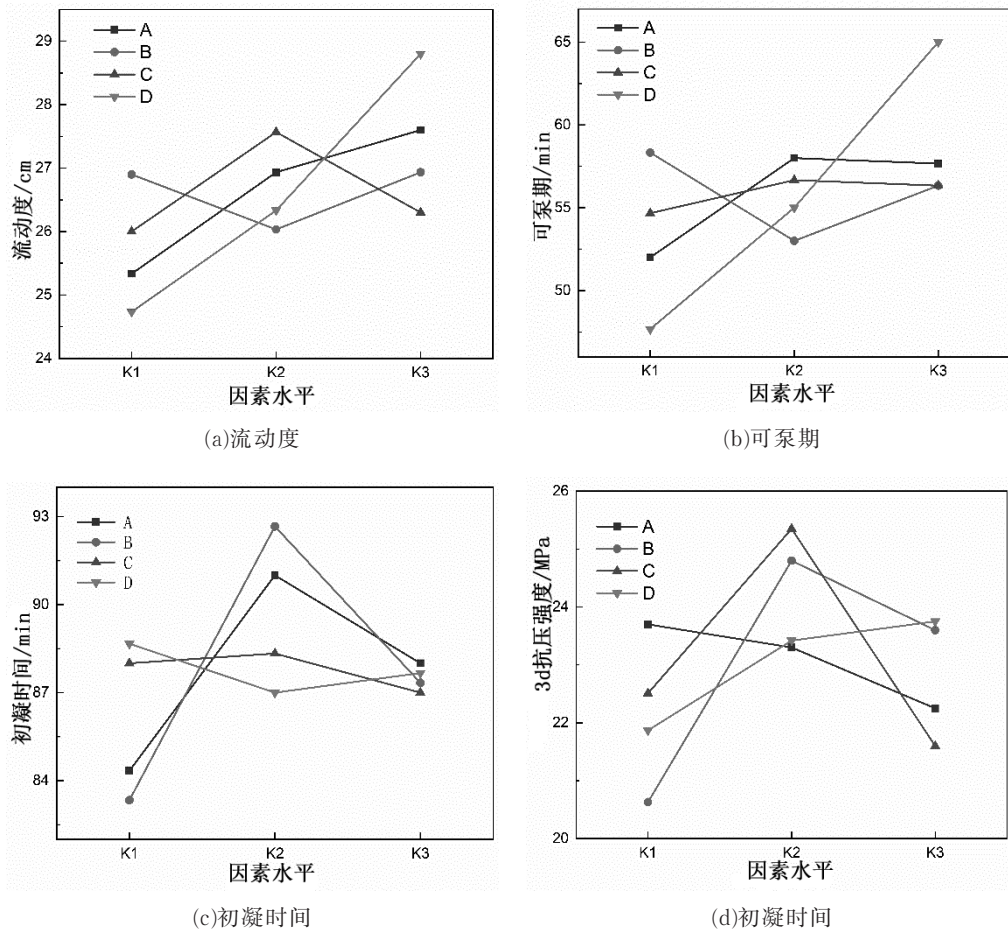


图7 极差分析

合,但基于流动度和初凝时间考虑,宜选择因素A为第一水平。对于因素B,虽然都是处于第一、第二水平时能获得较优的性能,但第一水平时,抗压强度太低,不能保证水泥石在高温下的后期质量,故以第二水平为宜。因素C处于第二水平时,强度和可泵期最优,处于第一水平时流动度和凝结时间间隔最优,但考虑到因素C处于第二水平对流动度和凝结时间影响不大,且能保证较高的强度,所以选择因素C为第二水平。至于因素D,虽然处于第三水平时强度最大、可泵期最长,但初始流动度过大,不利于浆液稳定,且凝结时间间隔太长;若处于第一水平,可泵期和强度又有所不足,所以第二水平为最优选择。

结合实际施工要求、前文研究及正交试验分析结果,纳米复合水泥基固井材料优化方案如表3所示。

表3 优化配方

水灰比	GS/%	SiO ₂ /%	JSS/%	SN+SC/%	纳米材料/%
0.6	25	0.6	0.3	1.5+0.03	0.3

2.3 优化配方性能评价

对正交试验结果得出的优化配方进行流动度、凝结时间等性能测试,结果如图8所示。从试验结果可以看出优化配方在各方面的性能都有所提升,其初始流动度及可泵期能够保证浆液在高温下顺利泵送至堵漏地点。初凝时间在85 min左右,终凝时间在105 min左右,适宜的初凝时间能够保证浆液充分填充到裂隙中,合适的初终凝间隔时间使水泥在到达预定位置后快速堵漏,解决井壁漏失与稳定性问题。在抗压强度方面,在高温下(150℃)养护3 d的试样强度为25 MPa左右,与纯油井水泥相比提升了3倍,有效解决了常规水泥材料在高温下的强度衰退问题。

综合优化配方各性能指标来看,其能够满足一定的施工需求,对于实际工程的护壁堵漏与相关研究有一定的参考价值与借鉴意义。

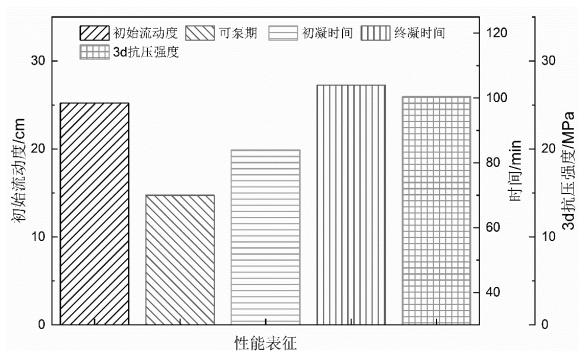


图8 优化配方性能测试结果

3 结论

(1)通过对普通硅酸盐水泥与G级油井水泥在高温条件下的各项性能指标的试验研究,发现2种水泥在高温下的性质都有所恶化,具体表现为:可泵期与凝结时间显著缩短,影响了浆液的可泵送性及护壁堵漏效果;高温条件下强度的衰退直接导致浆液的护壁堵漏效果大打折扣。

(2)针对高温条件下水泥强度衰退的问题,筛选材料进行了正交试验,得出了适应高温条件下护壁堵漏水泥基材料的优化配方,优化配方为:25%GS+

0.6%SiO₂+0.3%JSS+1.5%SN+0.03%SC+0.3%纳米材料。试验结果表明,该配方流动性(25.2 cm)、可泵期(70 min)、凝结时间适中(初、终凝间隔20 min)、抗压强度(25.94 MPa)较高,有效解决了高温下水泥强度衰退的问题,对于实际工程与类似研究有一定参考价值。

参考文献:

- [1] 赵旭,杨艳,刘雨虹,等.全球地热产业现状与技术发展趋势[J].世界石油工业,2020,27(1):53-57,73.
- [2] 申恒明.我国地热开发利用现状及发展趋势[J].科学技术创新,2019(14):20-21.
- [3] 沈军,刘徽,余国飞,等.浅议中国浅层地热开发利用现状及对策建议[J].资源环境与工程,2021,35(1):116-119.
- [4] 蔺文静,刘志明,王婉丽,等.中国地热资源及其潜力评估[J].中国地质,2013,40(1):312-321.
- [5] 陈莹,卢玮,申云飞.多工艺钻进技术在地热开发中的应用[C]//中国地质学会探矿工程专业委员会.第二十届全国探矿工程(岩土钻掘工程)学术交流年会论文集,2019.
- [6] 王茹,姚丽娟,王培铭.水泥基材料聚合物改性机理研究的最新进展[J].硅酸盐通报,2011,30(4):818-821.
- [7] JC/T 1083—2008.水泥与减水剂相容性试验方法[S].
- [8] GB/T 1346—2011.水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法[S].
- [9] GB/T 19139—2012.油井水泥试验方法[S].
- [10] 温雪丽,魏周胜,李波,等.高温水泥浆体系研究与应用[J].钻井液与完井液,2011,28(5):50-53,99.