

低温下物理和化学激发对矿渣活性的影响研究

郭胜来¹, 李建华², 步玉环¹

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 天津中油渤星工程科技股份有限公司, 天津塘沽 300451)

摘 要: 低温条件下矿渣活性低、水化慢。为提高低温下矿渣的活性, 通过室内试验, 测试了物理粉磨对矿渣粒径分布和矿渣水泥石强度的影响、化学激发剂对矿渣水泥石强度的影响, 研究了物理激发和化学激发对矿渣活性的影响。研究表明, 粉磨后矿渣的比表面积由 $0.718 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 增大到 $2.181 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, 水泥石在 10°C 温度下养护 24 h 的抗压强度由 0 MPa 增至 6.6 MPa; 随着化学激发剂 JFJ-1 加量的增加, 矿渣水泥的抗压强度先增大后减小, JFJ-1 的最优加量为 4%。养护温度为 10°C 时, 采用矿渣配制的密度为 1.30 kg/L 的低密度矿渣水泥浆体系养护 24 h 后的水泥石强度达 6.8 MPa, 渗透率 0.0145 mD 。而相同的养护温度下, 密度为 1.92 kg/L 的 G 级水泥浆养护 24 h 后的水泥石强度为 1 MPa, 渗透率为 0.0442 mD 。由此可知, 物理粉磨及化学激发剂对矿渣的活性均有较好的提高效果。

关键词: 矿渣 低温活性 抗压强度 水化机理 渗透率

中图分类号: TE256⁺.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0890(2013)03-0031-04

Effect of Physical and Chemical Excitation on Slag Activity under Low Temperature

Guo Shenglai¹, Li Jianhua², Bu Yuhuan¹

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao, Shandong, 266580, China; 2. Tianjin Bo-xing Engineering Science and Technology Limited Company of CNPC, Tanggu, Tianjin, 300451, China)

Abstract: Slag has slow hydration rate and low activity at low temperature. To significantly improve the activity of slag at low temperature, the effect of physical flour grinding on the particle size of slag, compressive strength of slag slurry, and the effect of chemical activator on the compressive strength of the slag slurry were studied. After grinding, the specific surface area of the slag increased from $0.718 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ to $2.181 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, and the compressive strength increased from 0 to 6.6 MPa for cured slag at 10°C for 24 h. The compressive strength of the slag slurry increased first then dropped as the amount of chemical activator JFJ-1 increased, and the optimal percentage of JFJ-1 is 4%. The compressive strength of the low density slag cement system of 1.30 kg/L reached 6.8 MPa with JFJ-1 cured at 10°C for 24 hours, and the permeability of the cement was 0.0145 mD . The compressive strength of the class G cement system with the density of 1.92 kg/L reached 1 MPa after cured at 10°C for 24 hours, and the permeability of the cement was 0.0442 mD . Both physical flour grinding and chemical activator can improve the activity of the slag at low temperature.

Key words: slag cement; low temperature activity; compressive strength; deepwater cementing

深水固井是深水油气资源高效、经济和安全开采的前提条件和重要保障, 但深水的特殊性给深水固井带来了较多挑战, 其中低温问题是制约深水表层套管固井质量的关键。深水海域的海底温度一般为 4°C 左右, 考虑到环境温度受钻井液循环以及水泥水化反应放热的影响, 固井材料候凝期间的环境温度最低为 10°C , 在该温度下, 普通 G 级油井水泥

收稿日期: 2013-03-01; **改回日期:** 2013-05-03。

作者简介: 郭胜来(1986—), 男, 河北衡水人, 2008 年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业, 油气井工程专业在读博士研究生, 主要从事固井、完井技术方面的研究。

联系方式: 18764219579, guoshenglaiupc@163.com。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目“海上大位移井钻完井关键技术开发与集成”(编号: 2012AA091501)和教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目“海洋油气井钻完井理论与工程”(编号: IRT1086)资助。

水化速度慢,水泥石强度发展缓慢,容易造成环空气窜和候凝时间的延长,无法满足深水固井短候凝时间及防窜等要求。因此,开发具有低温水化能力的优质水泥或者水泥外掺料,对提高深水表层段固井质量具有重要意义^[1-3]。矿渣的化学成分和水泥类似,具有潜在的反应活性,室温以上时,在矿渣中加入激活剂可以激活矿渣的活性,使其发生水化反应^[4-6],但低温条件下由于普通矿渣活性较低,即使加入化学激活剂,仍不能发生水化反应或水化反应过慢。矿渣的活性除与激活剂等外部条件有关外,还与矿渣本身的比表面积等因素有关,物理粉磨可以增加矿渣的比表面积。为此,笔者研究了物理粉磨对低温下矿渣活性的影响,以及化学激发剂对粉磨后矿渣的低温活性的影响,通过矿渣的物理粉磨和化学激发剂加量的优化,可以显著提高低温下矿渣的活性,拓宽了矿渣这种经济环保型胶凝材料的使用范围,提高了深水油气井的固井质量。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

矿渣,主要成分为 33.34% SiO₂, 37.55% CaO, 16.06% Al₂O₃, 0.73% Fe₂O₃, 9.89% MgO, 0.34% SO₃, 产自济南;激活剂 JFJ-1,为实验室自制的固态碱性激活剂;漂珠,产自山东聊城;微硅,产自山东东营;降失水剂 G33S,产自河南;降失水剂 G306,产自河南;分散剂 FHJZ-1,产自山东东营。

1.2 试验方法

矿渣的物理激发:采用德国 Polysis 公司的 RMS 立磨对矿渣进行研磨。矿渣的化学激发:采用向矿渣水泥浆中加入化学激活剂的方法。

采用山东济南某公司的 Rise-2000 型激光粒度仪对矿渣粉进行粒径测试;按照 API 10B-3—2004 标准,制备矿渣水泥浆,将制备好的矿渣水泥浆倒入 50 mm×50 mm×50 mm 的铜制模具中,然后用自制的 SL-B 型多功能养护釜进行低温养护,用 NYL-300 型压力机测试试块不同龄期的抗压强度;用 HK-4 型渗透率自动测定仪测定水泥石的渗透率。

2 物理激发对矿渣活性的影响

物理激发指的是对矿渣进行物理粉磨,从而

增加矿渣比表面积来提高矿渣活性的方法。对矿渣进行物理粉磨发现:粉磨前的矿渣中位径为 9.19 μm,粉磨后为 2.24 μm;粉磨加工前矿渣的平均粒径为 10.02 μm,粉磨后减小为 2.90 μm,减小了 71.06%;粉磨前比表面积为 0.718 m²/cm³,粉磨后为 2.181 m²/cm³,增大了 2.04 倍,大大增加了矿渣水化反应时的接触面积。

为了评价物理粉磨对矿渣活性的影响,对由粉磨前后的矿渣配制的水泥浆(水泥浆基本配方为矿渣+75.00%水+3.25%JFJ-1)进行了 10℃与 25℃温度下养护 24 h 后的抗压强度试验,结果为:在相同的激发剂加量下,采用粉磨前的矿渣配制的水泥浆,养护 24 h 后的水泥石强度均为 0 MPa;而采用粉磨后的超细矿渣配制的水泥浆,10℃温度下养护 24 h 后的抗压强度达 6.6 MPa,25℃温度下养护 24 h 后的抗压强度达 21.2 MPa。

分析认为,粉磨后矿渣活性增加的原因主要有:一是粉磨加工增大了矿渣的比表面积,使矿渣水化反应时与水的接触面积相应增大,相同的反应时间内反应产物的数量增加,因而造成矿渣的活性提高;二是粉磨过程中矿渣形成的晶格缺陷增多,从结晶化学角度研究可知,晶格缺陷越多,矿渣越不稳定,越有利于矿渣水化反应的进行,因而提高了矿渣的反应活性。

3 化学激发对矿渣活性的影响

化学激发指的是向矿渣中加入碱性激活剂,以激发矿渣的活性。在激活剂 JFJ-1 加量分别为 2.25%、3.00%、3.50%、3.75%、4.00% 和 4.50% 时,进行了 10℃温度下养护 24 h 与 48 h 的抗压强度试验,结果为:不同激活剂加量下,水灰比为 0.60 和 0.75 时,矿渣水泥石养护 24 h 与 48 h 后的强度如图 1、图 2 所示。试验水泥浆配方分别为:1)水灰比为 0.60,物理粉磨后的超细矿渣+JFJ-1+1.6% FHJZ-1;2)水灰比为 0.75,超细矿渣+JFJ-1。

由图 1、图 2 可知,在 10℃温度条件下,不论水灰比为 0.60 还是 0.75,JFJ-1 的加量对矿渣水泥石抗压强度的影响具有相同的规律。当 JFJ-1 加量小于 4% 时,随着 JFJ-1 加量的增加,矿渣水泥石抗压强度不断增大;当 JFJ-1 加量为 4% 时,抗压强度达到最大;当 JFJ-1 加量大于 4% 时,抗压强度开始下降。由此可知,JFJ-1 的最优加量为 4%。

当 JFJ-1 加量为 4%,水灰比为 0.60 时,养

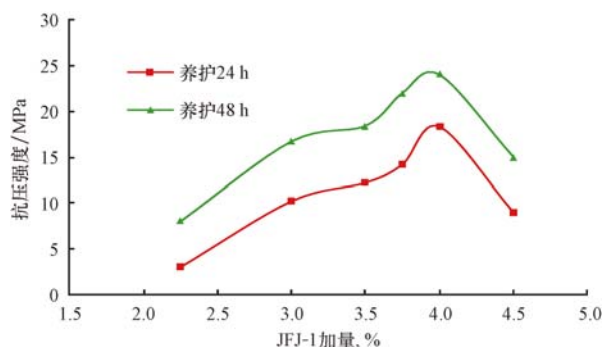


图1 水灰比为 0.60 时 JFJ-1 加量对矿渣水泥石抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of JFJ-1 amount on the strength of slag at water cement ratio of 0.60

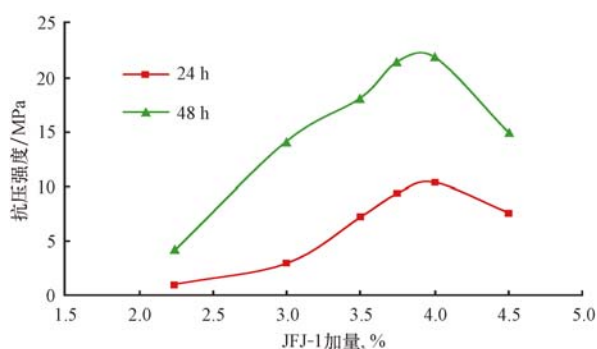


图2 水灰比为 0.75 时 JFJ-1 加量对矿渣水泥石抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of JFJ-1 amount on the strength of slag at water cement ratio of 0.75

护 24 h 后的矿渣水泥石抗压强度达到 18.3 MPa, 养护 48 h 后的抗压强度达到 24.0 MPa; 水灰比为 0.75 时, 养护 24 h 后的矿渣水泥石抗压强度达到 10.4 MPa, 养护 48 h 后的抗压强度达到 22.0 MPa。试验说明, 降低矿渣的水灰比可以有效提高矿渣水泥石在低温条件下的抗压强度。

矿渣是由玻璃相和结晶相组成的聚合物, 玻璃相为其中的活性成分, 玻璃相中主要为富钙相和富硅相^[5]。存在碱性激发剂时矿渣的水化特点是: 在碱性激发剂分解出的 OH^- 的作用下, 玻璃体结构中的 Si-O-Si 、 Si-O-Al 和 Al-O-Al 等键发生断裂, 生成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 四面体, 然后发生缩聚反应生成新的网状结构无机聚合物, 这与波特兰水泥的无机小离子组成的硬化体有本质区别。因此, 矿渣发生水化反应的本质可能是: 在中性和弱碱性环境中, 少量的 OH^- 作用不足以克服 Si-O-Si 、 Si-O-Al 和 Al-O-Al 等键的分解活化能, 因此矿渣在中性和弱碱性环境中表现出较低的

活性, 而在碱性和强碱性环境中, OH^- 的浓度很高, 足以克服 Si-O-Si 、 Si-O-Al 和 Al-O-Al 等键的分解活化能, 使得富钙相迅速水化和解体, 进而发生缩聚反应生成新的聚合物, 使水化产物的结构不断增强, 矿渣水泥石抗压强度不断增加^[7-11]。

4 矿渣低密度水泥浆综合性能研究

根据前述研究结果, 利用物理粉磨后的超细矿渣和激活剂 JFJ-1, 并根据颗粒级配理论^[12-13], 选用漂珠和微硅做为充填材料, 研究了矿渣低密度水泥浆的综合性能。漂珠、矿渣和微硅三者的粒径分布曲线如图 3 所示。

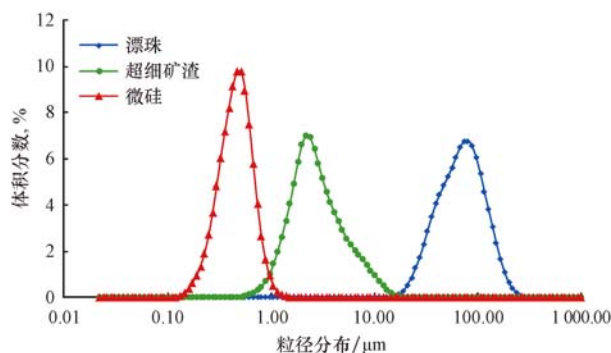


图3 粒径分布曲线

Fig. 3 Grain size distribution curve

由图 3 并经计算可知, 漂珠的粒径范围为 17.3~180.3 μm , 平均粒径为 66.0 μm , 累计体积分数为 98.34%, 漂珠的粒径最大, 可以作为一级充填; 矿渣的粒径范围为 1.0~17.3 μm , 累计体积分数为 95.47%, 平均粒径只有 2.235 μm , 只有漂珠的 1/30, 可以作为二级充填; 微硅的粒径范围为 0.10~1.00 μm , 累计体积分数为 99.46%, 平均粒径为 0.4 μm , 不到矿渣平均粒径的 1/5, 作为三级充填。这样, 漂珠、矿渣和微硅可以形成很好的三元级配。

由分形级配模型确定矿渣、漂珠和微硅的最优配比为 100 : 40 : 8; 在此比例下, 矿渣水泥浆体系的配方为: 矿渣 + 漂珠 + 4.0% 激发剂 JFJ-1 + 1.5% 降失水剂 G33S + 1.0% G306 + 1.6% 分散剂 FHJZ-1 + 水, 水固比为 0.63; G 级水泥浆配方: G 级水泥 + 44.0% 水 + 1.5% 降失水剂 G33S。在养护温度 10 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 测定矿渣水泥浆体系与 G 级水泥浆体系的性能, 试验结果见表 1。

由表 1 可知, 矿渣水泥浆体系在低温 (10 $^{\circ}\text{C}$) 条件下具有良好的低密度早强特性, 养护 24 h 后的抗压强度达 10.0 MPa, 养护 48 h 后的抗压强度达到

表1 低温下矿渣水泥浆体系与G级水泥浆体系的性能对比

Table 1 Performance comparison of slag and class G cement under low temperature

水泥浆体系	密度/ ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10℃抗压强度/MPa		渗透率/mD	18℃稠化 时间/min	18℃失水 量/mL	上下密度差/ ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	游离液/mL
		24 h	48 h					
G级	1.92	1.0	4.8	0.044 2			0.04	0
矿渣	1.30	10.0	18.6	0.014 5	243	74	0.03	0

18.6 MPa, G级水泥石的渗透率为0.044 2 mD, 而矿渣水泥石的渗透率为0.014 5 mD。这是由于三元级配体系中, 各种粒径颗粒相互级配, 形成了紧密堆积, 使得水泥石的孔隙减小, 降低了水泥石的渗透率和孔隙度, 使得矿渣水泥浆体系具有良好的性能。

5 结 论

1) 物理研磨能够使矿渣中的晶格缺陷增加, 比表面积增大, 增大了矿渣水化反应时的接触面积, 从而提高了矿渣的反应活性。

2) 碱性激发剂JFJ-1能够有效激发矿渣的活性。矿渣水泥石抗压强度与JFJ-1的加量有关, JFJ-1的加量为矿渣质量的4%时, 矿渣各龄期的抗压强度达到最大。

3) 磨细后的矿渣和JFJ-1配制的低密度矿渣水泥浆体系, 在10℃条件下具有良好的低密度早强特性, 养护24 h后的抗压强度达10.0 MPa, 养护48 h后的抗压强度达到18.6 MPa; 矿渣水泥石的渗透率为0.014 5 mD, 明显低于常规G级水泥, 能够很好地满足低温低密度固井的要求。

4) 由低密度矿渣水泥浆体系形成的水泥石的长期性能, 需要进一步研究。

参 考 文 献

References

- [1] 王瑞和, 王成文, 步玉环, 等. 深水固井技术研究进展[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2008, 32(1): 77-81.
Wang Ruihe, Wang Chengwen, Bu Yuhuan, et al. Research development of deepwater cementing technique[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2008, 32(1): 77-81.
- [2] 王成文, 王瑞和, 卜继勇, 等. 深水固井面临的挑战和解决方法[J]. 钻采工艺, 2006, 29(3): 11-14.
Wang Chengwen, Wang Ruihe, Pu Jiyong, et al. Problems existent in deepwater cementing and its solution[J]. Drilling & Production Technology, 2006, 29(3): 11-14.
- [3] 王成文, 王瑞和, 步玉环, 等. 深水固井水泥性能及水化机理[J]. 石油学报, 2009, 30(2): 280-284.
Wang Chengwen, Wang Ruihe, Bu Yuhuan, et al. Properties and hydration mechanism of deepwater cementing system[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(2): 280-284.

- [4] 路宁. 低密度高炉矿渣水泥浆固井技术[J]. 石油学报, 1999, 20(6): 87-90.
Lu Ning. A study on lightweight BFS cement slurry cementing technology[J]. Acta Petrolei Sinica, 1999, 20(6): 87-90.
- [5] 路宁, 王文斌. 高炉矿渣激活剂 BES-1[J]. 钻井液与完井液, 1997, 14(2): 18-20.
Lu Ning, Wang Wenbin. Study on activator BES-1 for blast furnace slag[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1997, 14(2): 18-20.
- [6] 王晴, 刘磊, 吴昌鹏, 等. 矿渣基无机矿物聚合材料力学性能的研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2007, 23(1): 73-75.
Wang Qing, Liu Lei, Wu Changpeng, et al. Research on mechanical property of slag based geopolymer[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2007, 23(1): 73-75.
- [7] 张景富, 俞庆森, 徐明, 等. G级油井水泥的水化及硬化[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 167-171, 177.
Zhang Jingfu, Yu Qingsen, Xu Ming, et al. Hydration and hardening of class G oil well cement[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(2): 167-171, 177.
- [8] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础: I[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2): 209-215.
Yang Nanru. The base of physical chemistry of alkali cementitious materials: I[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(2): 209-215.
- [9] 杨南如. 碱胶凝材料形成的物理化学基础: II[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(4): 459-465.
Yang Nanru. The base of physical chemistry of alkali cementitious materials: II[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(4): 459-465.
- [10] 吴达华, 吴永革, 林蓉. 高炉水淬矿渣结构特性及水化机理[J]. 石油钻探技术, 1997, 25(1): 31-33.
Wu Dahua, Wu Yongge, Lin Rong. Structure characters of blast furnace water quenched slag and its hydration mechanism[J]. Petroleum Drilling Techniques, 1997, 25(1): 31-33.
- [11] Nahm J J, Javanmardi K, Cowan K M, et al. Slag mix mud conversion cementing technology: reduction of mud disposal volumes and management of rigsite drilling wastes[R]. SPE 25988, 1993.
- [12] Funk J E, Dinger D R. Particle packing: part I: fundamentals of particle packing monodisperse spheres[J]. Interacem, 1992, 41(1): 10-14.
- [13] 黄柏宗. 紧密堆积理论的微观机理及模型设计[J]. 石油钻探技术, 2007, 35(1): 5-12.
Huang Bozong. Microscopic mechanisms and model design of close packing theory[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2007, 35(1): 5-12.

[编辑 令文学]