文章编号：1000-4092（2021）03-412-05

纳米溶胶在水泥浆中的应用*

王晓亮[1]，许明标[1]，杨晓榕[2]，文 华[2]，刘 郢[2]，张 敏[2]

（1. 长江大学非常规油气湖北省协同创新中心，湖北 武汉 430100；2. 荆州嘉华科技有限公司，湖北 荆州 434000）

摘要：纳米SiO_2可改善水泥石的力学性能，但其不能在水泥浆中被充分分散。针对这一问题，以Alko-S烷氧基硅烷为原料制得一种能在水泥浆中被有效分散的纳米溶胶MCRO-T1。研究了MCRO-T1对水泥浆常规性能、水泥石力学性能、渗透率和微观形貌的影响，并在渤海湾进行了现场应用。结果表明，MCRO-T1中的SiO_2固相含量为45%，平均粒径为25 nm。当加入1%的MCRO-TI，水泥浆早期强度发展时间缩短了1/3，水泥石抗压强度提高62.3%，抗折强度提高21.4%，渗透率降低52.1%。纳米颗粒填充在水泥石内部的空隙中，增加了水泥石结构的致密性，提高了水泥石的韧性。将MCRO-T1应用到渤中尾管固井水泥浆体系中，水泥石早期强度得到有效提高，固井质量明显改善，解决了渤海湾油气藏地层密封失效的问题，对渤海湾潜山气藏的勘探具有重要意义。图5表2参16

关键词：二氧化硅；纳米溶胶；分散性；水泥浆

中图分类号：TE256 **文献标识码：**A **DOI：**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.006

0 前言

固井的目的就是在套管与井眼之间的环空中注入水泥形成水泥环来封隔地层、确保井内流动通道的密封性。国内学者从管柱泄漏、顶替效率、水泥浆设计及固井后水泥环受力状态对环空带压产生的原因进行了研究，结果表明固井水泥浆石力学性能的好坏直接关系到油气井的固井质量及固井屏障整体的寿命，是解决油气井封固问题的关键环节[1-2]。研究表明，添加了纳米SiO_2材料的水泥石的力学性能得到明显改进，水泥石强度发展得到提高。但在水泥浆的制备过程中，具有比表面积大、表面能高的纳米粉体粒子易于凝结、团聚成粒径更大的二次粒子，使得纳米粒子固有的功能丧失[3-4]。因此，研制分散效果好的含纳米SiO_2材料，并开展其水泥石的力学特性研究，对于解决油气井固井封固问题具有重要的现实意义。

在纳米SiO_2材料对水泥石力学性能影响方面，叶青等[5-7]在水泥材料中添加纳米SiO_2制得纳米复合水泥，发现硅灰的火山灰活性比纳米SiO_2低，随着纳米SiO_2的加入，水泥浆流动性变差，早期强度增大。陈荣升等[7]研究发现纳米SiO_2能有效减少水化产物中$Ca(OH)_2$的含量，使得水泥石的微观结构变得致密。由于粉体纳米硅不易分散、费用高，一直未被广泛采用。20世纪90年代，Bjordal等[7-8]提出用硅溶胶代替硅粉悬浮液，用于解决储存、运输上产生的胶凝现象。国内现场施工中，水泥浆材料基本没有加入硅溶胶，含硅溶胶的水泥浆仍多处于实验室研究阶段。硅溶胶是一种SiO_2的水性分散体，粒度在3～35 nm，其中SiO_2的含量约15%～50%。根据水溶液的特性，硅溶胶可分为碱性硅溶胶和酸性硅溶胶两种类型，其中碱性硅溶胶在水泥基材料中的应用比较广泛。符军放等[9-10]从固井角度出发，评价了硅溶胶W8的性能，提出硅溶胶的火

* **收稿日期：**2020-12-17；**修回日期：**2021-02-26。
基金项目：国家科技重大专项"海外复杂地层固井及修井液技术"（项目编号2017ZX05032004-004）。
作者简介：王晓亮（1982—），男，高级工程师，长江大学油气井工程专业硕士（2011），从事油气井特殊井固井技术、材料的研发工作，通讯地址：434020 湖北省荆州市沙市开发区荆州嘉华科技有限公司固井技术部，E-mail：wangxiaoliang031@163.com。

山灰活性比硅粉高，掺入1%的硅溶胶即可促进水泥浆早期强度发展，达到促凝效果，渗透率得到明显降低。同时颗粒表面的硅羟基与水泥浆中的Ca^{2+}形成离子键，起到了稳定浆体的作用。通过对127、165 ℃两个温度点的考查，发现硅溶胶具有预防水泥石强度衰退的功效。这些研究表明，具有火山灰活性的纳米硅是直径在10～100 nm的晶体硅颗粒，有一定的疏水性，加入到水泥中能提高水泥石的早期强度和抗渗透能力，但在水泥中的分散性差，需要进行亲水性处理；而硅溶胶具有分散性好、性价比高的特点，但在国内应用较少。

为了保证纳米SiO_2增强剂在固井水泥浆中具有良好的分散性，能提高水泥石强度发展，在研制过程中把控好反应的温度及pH值，采用Alko-S烷氧基硅烷水解法制备了一种高性能纳米溶胶MCRO-T1，研究了MCRO-T1的性能及其对固井水泥浆（石）的影响规律。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

嘉华G级水泥，四川嘉华特种水泥厂；淡水（自来水）；Alko-S烷氧基硅烷为工业级、氨水、有机硅类消泡剂CX66L、磺酸盐类分散剂CF40L、有机磷酸盐类缓凝剂H63L、异氰酸基高分子化合物类黏合剂AS，荆州嘉华科技有限公司；丙烯酰胺-AMPS（2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸）共聚物类降失水剂CG80L、纳米多孔溶胶MCRO-T1，自制。

KWC-610纳米粒度分析测试仪、TG-3060恒速搅拌器、TG-3060六速旋转黏度计、TG-8040高温高压稠化仪、TG-71高温高压失水仪，沈阳泰格石油仪器设备制造有限公司；YJ-2001匀加荷压力试验机，青岛森欣机电设备有限公司；5265型静胶凝强度测试仪，美国千德乐工业仪器公司；SU8010冷场发射扫描电子显微镜，日本日立公司；HCY-2高温高压岩心流动试验仪，海安华达石油仪器有限公司；HY-20080微机控制电子万能材料试验仪，上海衡翼精密仪器有限公司。

1.2　实验方法

（1）纳米溶胶MCRO-T1的制备。在蒸馏水中加入Alko-S烷氧基硅烷并进行搅拌，其中Alko-S的质量分数为1%，反应过程中添加适量的氨水，控制pH值在8.5～10之间，加入黏合剂AS，水合硅酸在碱性环境下与AS逐渐聚合形成溶胶分散液，然后采用减常压法脱水，得到所需的4.5%溶胶（晶体颗粒），溶胶的粒径为20～30 nm。该胶液由一个长的碳链两端分别连着一个芳香环和由亲水性基团组成的非离子表面活性剂。在分散过程中，芳香环附着在纳米SiO_2的表面，亲水基团则增加了纳米SiO_2在水中的溶解性，从而改善了MCRO-T1的分散性。

（2）MCRO-T1的物性特征评价。通过水浴加热，将干燥的MCRO-T1晶体颗粒液化，在自然条件下等水分挥发后，用研钵捣碎，恢复粉末状后，用纳米粒度分析测试仪进行粒径分析，测定其物性特征。

（3）水泥石渗透率的测定。参照国家标准GB/T 19139—2012《油井水泥试验方法》制模养护，采用高温高压岩心流动试验仪测定水泥石渗透率。

（4）水泥浆性能评价。按照国家标准GB 10238—2005《油井水泥》和GB/T 19139—2012评价水泥浆的性能。采用六速旋转黏度计测定水泥浆的流变性，测定条件为80 ℃×20 min；采用高温高压失水仪测定水泥浆的失水量，测定条件为80 ℃×6.9 MPa×30 min；采用高温高压稠化仪测定水泥浆的稠化时间，测定条件为80 ℃×45 MPa×45 min。水泥浆基础配方为100%（以此为基数计算添加剂的加量）嘉华G级水泥+49%淡水+0.8%消泡剂+1%分散剂CF40L+4%降失水剂CG80L +1%缓凝剂H63L，在基础配方中加入0、1%、2%、3% MCRO-T1的水泥浆编号分别为A1、A2、A3、A4。

（5）水泥石微观结构评价。将水泥石80 ℃下养护，达到一定养护龄期后取出压碎，选取其中表面较为规整的薄片烘干冷却，然后放在试样台中间，采用冷场发射扫描电子显微镜对未添加MCRO-TI的水泥石与添加1% MCRO-TI的水泥石进行微观结构分析。

2　结果与讨论

2.1　MCRO-T1的物性特征

对MCRO-T1的理化性能测试结果表明：SiO_2的含量为45%，远高于国外液硅SiO_2的含量（一般为20%～35%）。MCRO-T1的pH值为9，呈碱性，纳米级别的晶体颗粒在碱性环境中具有较高的活性，能促进水泥颗粒水化。MCRO-T1的平均粒径为25

nm。由MCRO-T1的扫描电镜照片可见（见图1），MCRO-T1的颗粒微小，可有效充填到水泥颗粒间，降低水泥石的渗透率，提高水泥石的强度。

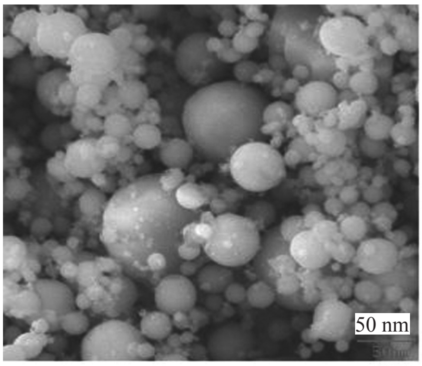

图1 MCRO-T1的扫描电镜照片

2.2 MCRO-T1对水泥浆性能的影响

2.2.1 对水泥浆常规性能的影响

水泥浆常规性能主要包括水泥浆的流变性、失水量及稠化时间。水泥浆具有良好的流变性，可以达到提高水泥浆顶替效率和注水泥质量的目的。水泥浆失水量过大，使水泥浆流动性变差，对地层带来伤害，同时改变稠化时间，促使水泥浆过早凝固，造成环空桥堵、层间串流等问题[11]。水泥浆稠化时间是影响注水泥施工安全的主要因素[12]。加入不同量MCRO-T1的水泥浆体系的流变性、失水量和稠化时间如表1所示。随着MCRO-T1加量增大，水泥浆的流性指数（n）呈现降低趋势，均大于0.5；稠度系数（K）呈上升趋势，均小于0.7 Pa·s^n，表示MCRO-T1的加入使得水泥浆摩阻降低，水泥浆稳定性和流变性好，能满足实际施工要求。相比于配方A1、A3和A4，加入1% MCRO-T1的水泥浆失水量明显减小，当MCRO-T1加量超过1%时，失水量增大。由此可知，MCRO-T1加量对水泥浆的失水量有显著影响，对水泥浆稠化时间和流变性的影响较小，推荐MCRO-T1的加量为1%。

表1 MCRO-T1加量对水泥浆常规性能的影响

水泥浆编号	MCRO-T1加量/%	n	K/(Pa·s^n)	失水量/mL	稠化时间/min
A1	空白	0.87	0.57	50	233
A2	1	0.85	0.58	36	190
A3	2	0.82	0.63	47	188
A4	3	0.79	0.68	48	210

2.2.2 对水泥石力学性能的影响

选择A1、A2配方开展水泥石静胶凝强度对比分析。由图2可见，不含MCRO-T1水泥浆80 ℃时的胶凝强度从48～240 Pa（100.27～501.36 lb/100 ft^2）的发展时间为17 min，含1% MCRO-T1水泥浆80 ℃时的胶凝强度从48～240 Pa（100.27～501.36 lb/100 ft^2）的发展时间为6 min。由此说明，含1% MCRO-T1的水泥石早期强度明显高于不含MCRO-T1的水泥浆，有利于候凝期间水泥浆发挥防窜作用。

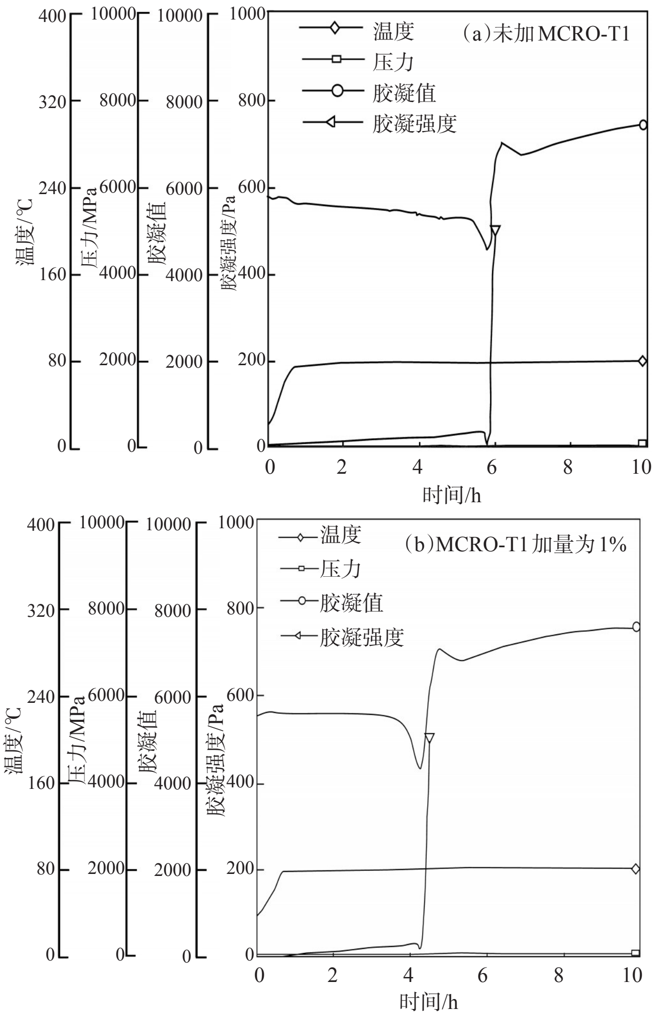

图2 水泥浆静胶凝强度发展曲线图

水泥石力学性能对固井质量有一定的影响，抗压强度能支承住井内的套管，承受住钻进时的冲击载荷及承受酸化压裂[13]。80 ℃下，含不同加量MCRO-T1水泥石的力学性能测试结果如表2所示。在水泥浆中加入MCRO-T1能显著提高水泥石抗压强度。当掺入1%的MCRO-T1时，水泥石抗压

强度提高62.3%；当MCRO-T1加量超过1%时，水泥石抗压强度随着MCRO-T1增多略有下降。这主要因为此时浆体过稠，纳米SiO_2在水泥浆中的分散性不好，影响了其力学增强性能[14]。除此之外，MCRO-T1的加入从一定程度改善了水泥石的韧性，当加入1% MCRO-T1时，水泥石的抗折强度提高了21.4%。

表2　MCRO-T1加量对水泥石力学性能的影响

MCRO-T1加量/%	24 h抗压强度/MPa	24 h抗压强度提高/%	24 h抗折强度/MPa
0	21.2	—	4.2
1	34.4	62.3	5.1
2	30.3	42.9	5.3
3	29.5	40.1	5.6

2.2.3　对水泥石渗透率的影响

渗透率是指水泥石抵抗流体通过的能力。水泥石的孔隙率对渗透率有直接影响，水泥石的渗透率对于防止气窜和控制腐蚀速度具有重要意义。参照国家标准GB/T 19139—2003制模养护，采用高温高压岩心流动试验仪测定水泥石的渗透率[13]。不加MCRO-TI水泥石的渗透率为1.4×10^{-5} μm^2，随着MCRO-TI加量的增大，水泥石渗透率逐渐降低，加入1%、2%、3% MCRO-TI水泥石的渗透率分别为8.7×10^{-6}、7.3×10^{-6}、7.1×10^{-6} μm^2。由此可见，多孔胶液MCRO-T1能展现纳米SiO_2在水泥浆中的优良特性，使得水泥石力学性能得到明显改善。

2.2.4　对水泥石微观形貌的影响

采用冷场发射扫描电子显微镜对未添加MCRO-TI的水泥石与加入1% MCRO-TI的水泥石进行微观结构分析。由图3可见，未加MCRO-TI的水泥石中有许多孔洞，伴随着片状物质团聚，质地显得松软；掺入1% MCRO-TI的水泥石中，有许多呈单丝分布的纤维状物质与硅酸盐发生化学反应，最后形成互穿网络结构，改进颗粒间的粘结[15]，从而改善水泥石的致密性。纳米MCRO-T1材料能有效充填到水泥颗粒间，起到刚性充填的作用，显著降低水泥石的渗透率。另外，纳米MCRO-T1能与氢氧化钙发生二次水化，促进水泥浆中C—S—H凝胶的快速形成[16]，使得水泥石强度更早发展。

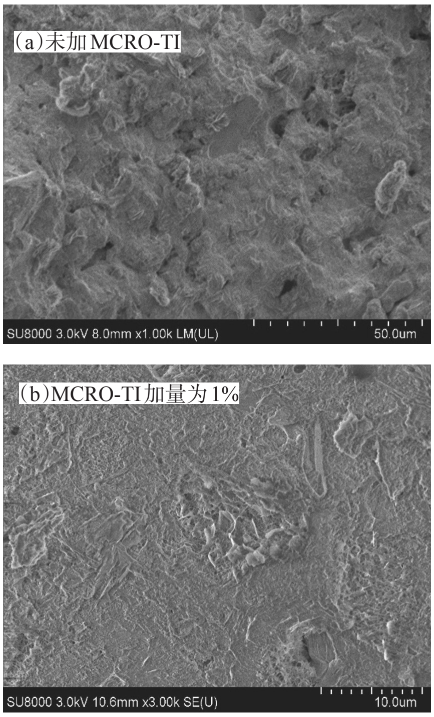

图3　水泥石电镜扫描照片

2.3　现场试验

渤海湾中钻层位均属于气井，其中某井存在气窜风险，最终影响固井质量和井筒完整性问题。BZ19-6区块尾管固井项目作为总公司重点勘探项目，对勘探渤海湾潜山气藏具有重要意义。前期尾管固井3700～4050 m段沙河街组灰质粉砂岩气层活跃，固井质量普遍偏差。为改善水泥浆体系防窜性能，需要改进现场水泥浆配方。在体系配方中加入1%纳米溶胶MCRO-T1，使得水泥石早期强度得到有效提高，固井质量明显改善，解决了渤海湾油气藏地层密封失效的问题，相对幅值((待判井段声波幅度/自由套管声波幅度)×100%)小于15%，固井质量优秀。

3　结论

以Alko-S烷氧基硅烷为原料制得一种具有早期强度高、防窜特性的纳米多孔溶胶MCRO-T1材料，其SiO_2含量为45%，平均粒径为25 nm。MCRO-T1可改善水泥浆的流变性，提高水泥浆的稳定性，提高水泥石的韧性，改善水泥石的致密性。当加入1%的MCRO-TI时，水泥石早期强度发展时间缩短了1/3，水泥石抗压强度提高62.3%，抗折强度提高21.4%，渗透率降低52.1%。在渤中

BZ19-6尾管固井现场试验中，在水泥浆中加入1% MCRO-T1，使得水泥石早期强度有效提高，固井质量明显改善。MCRO-T1的成功应用对渤海湾潜山气藏的勘探具有重要意义。

参考文献：

[1] 华苏东，姚晓. 油井水泥石脆性降低的途径及其作用机理[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2007，31(1)：108-113.

[2] 刘伟，陶谦，于士东. 页岩气水平井固井技术难点分析与对策[J]. 石油钻采工艺，2012，34(3)：40-43.

[3] 贾晓琳，谭伟. 纳米粉体分散技术发展概况[J]. 非金属矿，2003，26(4)：1-3.

[4] 沙菲，王滨，杨力. 纳米粉体的团聚，分散及表面改性[C]//上海市颗粒学会2005年年会论文集. 2005：58-62.

[5] 叶青. 纳米复合水泥结构材料的研究与开发[J]. 新型建筑材料，2001(11)：4-7.

[6] 叶青，张泽南，陈荣升，等. 纳米SiO_2与水泥硬化浆体中$Ca(OH)_2$的反应[J]. 硅酸盐学报，2003，31(5)：517-523.

[7] 王小燕. 纳米材料改性水泥浆(石)结构性能研究[D]. 北京：中国石油大学，2016：1-10.

[8] BJORDAL A，HARRIS K L. Colloidal silica cement：Description and use in North Sea operations [C]//SPE Offshore Europe. Aberdeen，United Kingdom，1993：431-434.

[9] 符军放，张浩，项先忠. 等. 硅溶胶在固井水泥浆中的应用性能研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版)，2013，28(3)：78-82.

[10] 程荣升，叶青. 掺纳米SiO_2与掺硅粉的水泥硬化浆体的性能比较[J]. 混凝土，2002(1)：7-10.

[11] 黄峰，许明标，宋建建，等. 一种碳纤维分散液的制备及其在固井水泥浆中的应用[J]. 科学技术与工程，2019，19(8)：74-80.

[12] 张兴国，高兴原，冯明. 固井质量影响因素分析[J]. 钻采工艺，2002，25(2)：10-13.

[13] 高秋月. 固井水泥纳米复合结构与性能研究[D]. 北京：中国石油大学，2016：23-25.

[14] 刘慧婷，刘硕琼，张华，等. 纳米硅溶胶DRN-1L在固井水泥浆中的研究与应用[J]. 硅酸盐通报，2016，35(11)：3537-3540.

[15] 郭进忠，罗霄，华苏东，等. 抗冲击防窜水泥浆体系性能研究[J]. 钻井液与完井液，2010，27(4)：59-65.

[16] JO B W，KIM C H，TAE G H，et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO_2 particles [J]. Constr Build Mater，2007，21(6)：1351-1355.

Application of Nano Sol in Cement Slurry

WANG Xiaoliang[1]，XU Mingbiao[1]，YANG Xiaorong[2]，WEN Hua[2]，LIN Ying[2]，ZHANG Min[2]

(*1. Hubei Collaborative Innovation Center for Unconventional Oil and Gas，Yangtze University，Wuhan，Hubei 430100，P R of China；2. Jingzhou Jiahua Technology Company，Ltd，Jingzhou，Hubei 434000，P R of China*)

Abstract: Nano-SiO_2 can improve the mechanical properties of cement paste，but it cannot be fully dispersed in cement slurry. Aiming at this problem，a nano sol MCRO-T1 which could be effectively dispersed in cement slurry was prepared using alko-S alkoxysilane as raw material. The effects of MCRO-T1 on the conventional property of cement slurry，mechanical property，permeability and micro morphology of cement paste were studied. Finally，nano sol MCRO-T1 was applied in Bohai Bay. The results showed that the content of solid SiO_2 in MCRO-T1 was 45% and the average particle size was 25 nm. When 1% MCRO-T1 was added，the early strength development time of cement slurry was shortened by 1/3，the compressive strength of cement paste was increased by 62.3%，the flexural strength was increased by 21.4%，and the permeability was reduced by 52.1%. Nano particles filled in the voids inside the cement stone，which increased the compactness of cement stone structure and improved the toughness of cement stone. After MCRO-T1 was applied to the cementing slurry system in Bozhong liner，the early strength of cement stone was effectively improved，the cementing quality was significantly improved，and the problem of formation sealing failure of oil and gas reservoir in Bohai Bay was solved，which was of great significance to the exploration of buried hill gas reservoir in Bohai Bay.

Keywords: *silica*；*nano sol*；*dispersion*；*cement slurry*