文章编号:1000-4092(2023)04-614-07

页岩油地层固井用改性铝酸盐水泥的水化行为及性能*

万向臣[1,2],张 健[1,2],陈小荣[1,2]

(1. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院,陕西 西安 710018;2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室,陕西 西安 710018)

摘要:页岩油原位转化的资源潜力巨大,属于中国油气的战略性替代资源。但是,低成熟度页岩油在原位转化过程中极端高温会导致固井水泥石强度衰退。系统研究了改性材料六偏磷酸钠对铝酸盐水泥水化行为及在650 ℃高温环境下应用性能的影响规律,并对其宏观性能和微观结构进行了深入探究。低场核磁共振分析测试技术显示,改性材料六偏磷酸钠对铝酸盐水泥初期水化行为存在较为显著延缓作用,且可有效改善其流变性能。50 ℃环境下,掺入六偏磷酸钠能显著降低铝酸盐水泥石的渗透率,但对强度提升不明显;650 ℃处理后,掺入5%六偏磷酸钠的改性铝酸盐水泥石的抗压强度最高为47.19 MPa。铝酸盐水泥石在650 ℃处理前后水化产物发生明显转化,主要是C_3AH_6和AH_3转化为$C_{12}A_7$和CA,其中,C_3AH_6和AH_3主要在180～400 ℃期间发生热分解。同时,压汞孔径分布显示,净浆铝酸盐水泥石以及5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石孔径范围主要分布在100～1000 nm之间,且两种类型水泥石高温650 ℃处理后由于晶型的转化均导致孔隙明显增大。

关键词:页岩油原位转化;铝酸盐水泥;六偏磷酸钠;力学强度;水化产物

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.008

中图分类号:TE256+.1 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

随着社会不断发展及对能源需求的不断增加,传统油气资源已不能满足当前经济发展需要,因此须加大对非常规油气资源的勘探与开发[1-2]。页岩油通常是一种未成熟的烃源岩,其中所包含的有机质在特定条件下可受热发生降解,形成可以流动的烃类物质[3-4]。页岩油地下原位转化技术是一种利用水平井电加热轻质化技术,将埋藏深度为30～3000 m页岩中的重质油、沥青和各类有机物大规模转化为轻质油和天然气的物理化学过程[5-7]。固井作业是保障深部油气资源产能释放的关键,其主要作用是分割油气储层及支撑套管等。但是,页岩油原位转化过程中需在井下将油气储层温度加热至500～650 ℃,且须维持较长时间以确保页岩油原位转化完全,如此高温工况及作业周期对固井水泥石性能提出了更加苛刻的要求[8-9]。通常固井水泥基材料主要以硅酸盐水泥为主,然而研究表明,硅酸盐水泥耐温性能较差,易出现高温强度衰退现象,严重影响后期油气资源安全、高效开采。

铝酸盐水泥具有凝结硬化快、早期力学强度高、水化释热量大、耐火性能突出及耐腐蚀性强等性能优势,是一种广泛应用的水泥基耐火材料[10]。铝酸盐水泥矿物组成不同于硅酸盐水泥,主要包括铝酸一钙(CA)、二铝酸一钙(CA_2)和七铝酸十二钙($C_{12}A_7$),其水化产物受养护温度影响较大,水化反

* **收稿日期**:2023-04-02;**修回日期**:2023-05-17。

基金项目:中石油低渗透油气田勘探开发国家工程实验室科技创新项目"含CO_2环境下水泥环自修复固井技术研究"(项目编号ZCY2022B-05)。

作者简介:万向臣(1985—),工程师,长江大学应用化学专业学士(2008),从事固井水泥浆体系及外加剂的研发,E-mail:wanxcg_gcy@cnpc.com.cn。张健(1990—),高级工程师,本文通讯联系人,西南石油大学化学工程与技术专业博士(2019),从事固井功能材料的设计研发,通讯地址:710018 陕西省西安市未央区凤城四路长庆科技大厦,电话:029-865915533,E-mail:zhangjian_gcy@cnpc.com.cn。

应的温度不同，水化产物的类型也不同。换言之，铝酸盐水泥具有十分明显的温度敏感性[11-13]。水化反应温度低于15 ℃时，铝酸盐水泥水化产物主要为十水铝钙（CAH_{10}）；水化反应温度进一步升高至15～27 ℃时，其水化产物主要为CAH_{10}、八水铝二钙（C_2AH_8）和铝凝胶相（AH_3）；水化反应温度达到50 ℃时，其水化产物主要为六水铝三钙（C_3AH_6）和AH_3。铝酸盐水泥在常温条件下养护成型后由于晶型转变（CAH_{10}与C_2AH_8转化为C_3AH_6）容易出现孔隙增加、渗透率增大和强度倒退明显等现象。此外，不仅局限于常温条件，高温下铝酸盐水泥石同样会发生晶型转变（C_3AH_6和AH_3转化为$C_{12}A_7$），水泥石的微观结构也受到了较大程度的影响[14-17]。

目前，针对铝酸盐水泥常温及高温条件下发生晶型转变致使水泥石微观结构变化、孔隙度增大、渗透率增大及强度衰退等问题，国内外学者采用矿渣、粉煤灰、微硅、磷酸盐和火山灰等改性剂进行深度处理，旨在提升铝酸盐水泥石的高温稳定性[18-19]。六偏磷酸钠在溶液中具有带负电荷的絮状结构，可以很好地吸附在水泥颗粒表面上，使得铝酸盐水泥悬浮液具有较好的分散效果，同时，基于酸碱反应效应可以进一步提升铝酸盐水泥石的耐高温性能，有效避免铝酸盐水泥石在高温下强度衰退现象的发生[20]。鉴于此，本文研究通过模拟页岩油原位转化工况环境，系统研究了改性材料六偏磷酸钠对铝酸盐水泥水化行为及其水泥石在650 ℃高温环境下应用性能的影响规律，并对其宏观性能和微观结构进行了深入探究。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

铝酸盐水泥，工业品，含47.14% CaO、39.13% Al_2O_3、4.61% SiO_2、4.58% TiO_2、2.52% Fe_2O_3、0.59% K_2O、0.56% SO_3、0.29% MgO，粒径为0.3 ～ 165 μm，郑州嘉耐特种铝酸盐有限公司；六偏磷酸钠、分散剂SXY-1、消泡剂G603、降滤失水剂BXF-200L，均为工业品，由油服企业提供；配浆水为实验室自来水。

HTD3070型瓦楞搅拌机，青岛海通达专用仪器有限公司；YAW型压力试验机，济南中创工业测试系统有限公司；PQ-001型核磁共振分析仪，苏州纽迈分析仪器股份有限公司；TGA1200Q型热重分析仪，上海埃提森仪器科技有限公司；AutoPore V型全自动压汞法孔径分析仪，麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司；XRDynamic 500型X射线衍射分析仪，奥地利Anton Paar公司。

1.2　实验方法

（1）改性铝酸盐水泥浆的制备

改性铝酸盐水泥浆的制备按照GBT 19139—2012《油井水泥试验方法》规范规定执行。水泥浆基浆的组成为：100 g铝酸盐水泥+0.1 g定优胶+1 g分散剂SXY-1+ 4 g降滤失水剂BXF-200L+ 1 g消泡剂G603，水的用量根据密度进行调整，固定水泥浆密度为1.90 g/cm^3，水泥浆基浆中加入0、1%、2%、5%、10%或15%的改性材料六偏磷酸钠后的水泥浆试样分别命名为GNC_0、GNC_1、GNC_2、GNC_5、GNC_{10}、GNC_{15}。

（2）改性铝酸盐水泥石的制备及养护

将配制好的改性铝酸盐水泥浆倒入内部尺寸为φ25 × 70 mm的塑料管中，然后置于温度为50 ℃的恒温水浴养护箱中静置养护7 d，养护完成后将水泥石试样从塑料管中脱模取出，并切割打磨处理成尺寸为φ25 × 50 mm的水泥石试样，即得饱和状态水泥石。取部分水泥石试样在常温环境下抽真空处理7 d，即得干燥状态水泥石；为模拟井下高温环境对水泥石中水分蒸发的影响，取部分水泥石试样在高温烘箱中升温至650 ℃处理7 d，以模拟页岩油原位转化工况条件，即可得650 ℃高温处理水泥石。

（3）改性铝酸盐水泥早期水化行为分析

通过低场核磁共振测试分析技术（Low-Field NMR）分析不同改性材料六偏磷酸钠加量的铝酸盐水泥的早期水化行为。采用PQ-001型核磁共振分析仪测试不同改性材料六偏磷酸钠加量的铝酸盐水泥浆在水化早期（24、48 h）的横向弛豫时间（T_2），测试参数：质子共振频率为23 MHz，磁体恒定控温32 ℃的磁场梯度，CPMG脉冲序列，回波个数为1000，回波时间为1200 ms，采集所得弛豫数据经仪器自带反演软件进行反演计算，得到不同铝酸盐水泥在不同水化龄期的T_2分布。低场核磁实验中质子^{1}H的弛豫信号对多孔性材料周围的物理和化学环境变化特别敏感，水的转化是水泥浆水化的主要表现形式，水化反应就是自由水向物理、化学和孔

隙结构水转化的过程，水状态的转化和水化动力学之间存在一定的相关性，因此可通过测试不同状态水分子的质子信号来研究水泥浆的水化过程。

（4）水泥石渗透率测试

参照文献[21–22]测试水泥石试样的渗透率，具体地，分别采用水（黏度系数1.0 mPa·s）和氮气（黏度系数0.0172 mPa·s）作为测试介质，对常温抽真空处理岩心进行气测渗透率，对处理前岩心和650 ℃处理7 d岩心进行液测渗透率。

（5）水泥石抗压强度的测试

在常温下，采用YAW型压力试验机对测试渗透率后的改性铝酸盐水泥石试样进行抗压强度测试，每组试样样品个数为3个，测试完成后取平均值。

（6）X射线衍射分析

采用XRDynamic 500型X射线衍射分析仪对改性铝酸盐水泥水化产物进行晶型分析，测试样品取自改性铝酸盐水泥石内部断面结构处，研磨至粉体状态即可。实验参数：Cu靶，射线波长为0.1541837 nm，工作电压为30 kV，电流为10 mA，扫描角度2θ为5 ～ 70º，扫描速率为0.02 °/min。

（7）压汞法测试水泥石的孔隙度

参照文献[22]，采用AutoPore V型全自动压汞法孔径分析仪测试改性铝酸盐水泥石试样的孔隙度。

（8）热重分析

采用TGA1200Q型热重分析仪对改性铝酸盐水泥水化产物进行热重分析。实验参数为：室温～1000 ℃，升温速率为5 ℃/min，氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥的水化行为

低场核磁共振分析测试技术具有无损测试样品的优势，被广泛应用于塑性水泥浆初期水化行为分析及固化水泥石孔隙度和孔径分布分析。水泥水化过程本质上体现为自由水逐渐演变为物理结合水、物理结合水逐渐演变为化学结合水的过程。T_2与水泥浆体系中所含水组分的状态及其含量息息相关，弛豫时间分布曲线下所形成的面积即可定量地表征水泥浆中各种状态水的相对含量，出峰位置和峰面积的变化可定性地表征水泥浆体中各种状态水之间的转化，如自由水、物理结合水、化学结合水等。首先，利用低场核磁共振分析测试技术，基于不同水化龄期横向弛豫时间值（T_2），研究了改性铝酸盐水泥浆试样GNC_1、GNC_5和GNC_{15}的水化早期（24、48 h）水化行为，结果如图1所示。随六偏磷酸钠加量的逐渐增大，同一水化龄期，改性铝酸盐水泥浆的横向弛豫时间T_2值逐渐增大，且弛豫时间峰逐渐偏向于长弛豫时间方向。图1所示T_2分布曲线中靠左且峰面积较大的弛豫时间峰对应于水泥浆中束缚结构水，结合此状状态水的T_2值及弛豫峰面积即可表征六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥初期水化行为，具体如表1所示。由此分析，六偏磷酸钠加量较大时对铝酸盐水泥的水化反应存在一定延缓作用；同时，T_2及其弛豫峰面积也反映出六偏磷酸钠对铝酸盐水泥浆的流变性具有一定的改善效果，致使水泥浆试样GNC_{15}中束缚结构水含量降低。

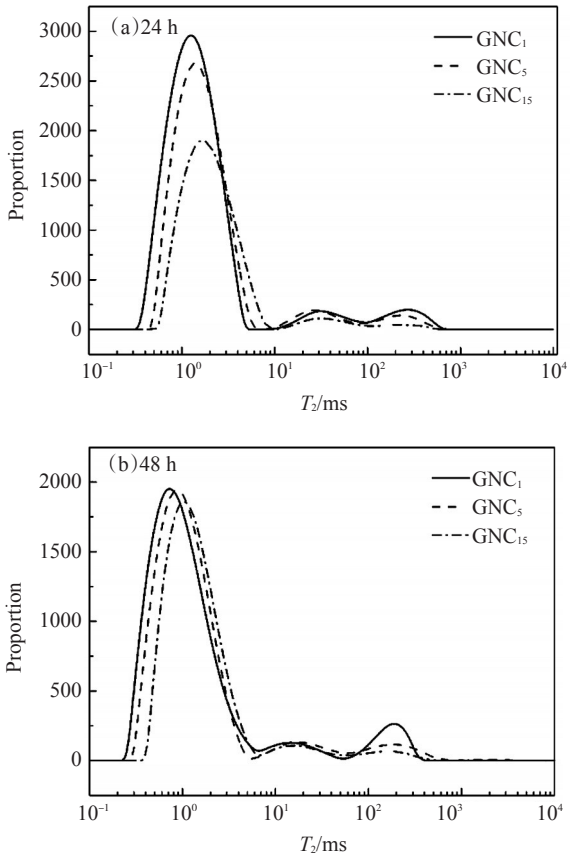

图1 改性铝酸盐水泥浆水化早期（24、48 h）的T_2分布曲线

2.2 六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石的力学强度

磷酸盐对铝酸盐水泥石力学强度存在较为显著的影响，不同六偏磷酸钠掺量下对3种不同状态铝酸盐水泥石的抗压强度的影响如图2所示。六偏

表1　水化早期(24、48 h)的 T_2 分布参数

水泥浆试样	弛豫峰起始位置/ms		T_2/ms		弛豫峰面积	
	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
GNC_1	0.3259	0.2283	1.2158	0.7361	32951	25941
GNC_5	0.4298	0.2814	1.3962	0.9263	31740	25967
GNC_{15}	0.5175	0.3619	1.6811	1.0871	25641	25828

磷酸钠掺量低于5%时，饱和状态的水泥石抗压强度变化不太明显，当掺量达到10%和15%时，改性铝酸盐水泥石抗压强度出现降低趋势。六偏磷酸钠掺量较高时，由于对水化有抑制作用(低场核磁实验结果)，因此抗压强度会出现降低的趋势[23]。当六偏磷酸钠掺量低于5%时，干燥状态改性铝酸盐水泥石抗压强度提升2～3倍。抗压强度的提升主要与水泥石中孔隙水压力的降低和水泥石中毛细孔吸力的增加有关[24]；当六偏磷酸钠掺量高于5%时，干燥状态改性铝酸盐水泥石抗压强度提升约1～3倍。当六偏磷酸钠掺量低于5%时，650 ℃高温处理试样抗压强度相对常温抽真空干燥状态降低明显，六偏磷酸钠掺量为5%时，抗压强度最高为47.19 MPa，当六偏磷酸钠掺量高于5%时，抗压强度没有明显的变化规律。

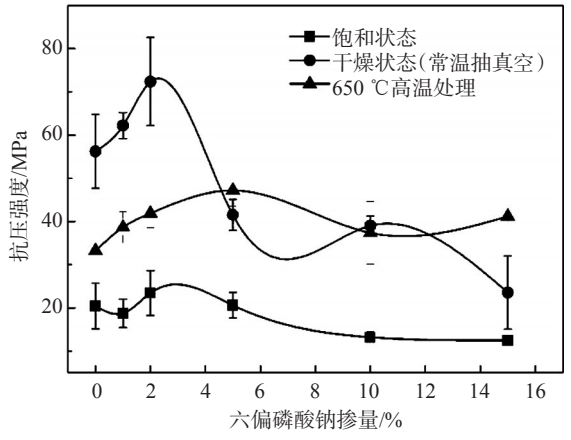

图2　六偏磷酸钠掺量对3种不同状态铝酸盐水泥石抗压强度的影响

2.3　六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石的渗透率

六偏磷酸钠掺量对3种不同状态铝酸盐水泥石渗透率的影响如图3所示。随六偏磷酸钠掺量的增加，饱和状态下水泥石的液测渗透率呈现明显的降低趋势，表明六偏磷酸钠可以很好地提升水泥浆的流动性，且对改善铝酸盐水泥的水化产物结构有积极作用，实验结果与低场核磁共振一致。当六偏磷酸钠掺量低于5%时，干燥状态的水泥石相对于饱和状态水泥石渗透率增长了约1个数量级。当六偏磷酸钠掺量低于5%时，650 ℃处理后水泥石的渗透率相对常温抽真空处理后增长约1个数量级，当六偏磷酸钠掺量高于5%时，水泥石渗透率变化没有明显规律。

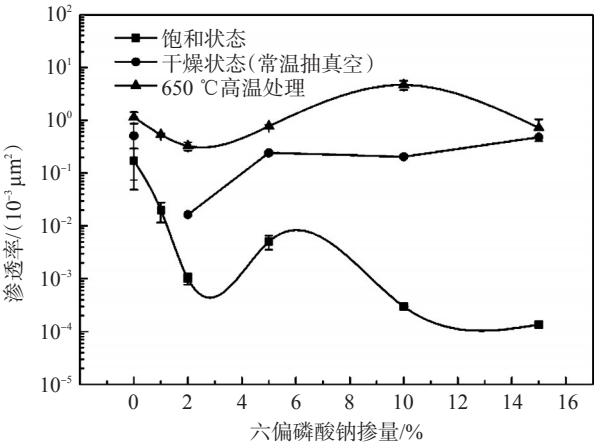

图3　六偏磷酸钠掺量对3种不同状态铝酸盐水泥石渗透率的影响

2.4　六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥水化产物类型

铝酸盐水泥石和掺加5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石在50 ℃和650 ℃条件下的XRD图谱如图4所示。无论是在50 ℃还是在650 ℃条件下，六偏磷酸钠并没有明显改变铝酸盐水泥石的水化产物。研究表明[16-17, 25]，在常温环境下，六偏磷酸钠不参与铝酸盐水泥石的水化反应。在50 ℃环境下，水泥石的主要物相组成为：C_3AH_6，AH_3 和未反应的 C_2AS；在650 ℃处理后，水泥石的主要物相为：$C_{12}A_7$，CA，CA_2 和 C_2AS，这一晶型的转变主要与50 ℃环境下生成的水化产物脱水有关，具体的反应方程如式(1)和(2)所示[16-17, 25]：

$$C_3AH_6 + 3AH_3 \rightarrow C_{12}A_7 + 33H \quad (1)$$

$$C_3AH_6 + AH_3 + A \rightarrow 3CA + 9H \quad (2)$$

另外，相关研究也显示六偏磷酸钠与铝酸盐水泥之间发生的酸碱反应取决于反应时的温度[16-17, 25]。铝酸盐水泥溶解在六偏磷酸钠溶液中，在高温条件下铝酸盐水泥与水的反应速率被降低，无定形的 $NaCaPO_4 \cdot xH_2O$ 和氧化铝凝胶 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 主要通过离子交换形成。当高温养护时间足够长时(200 ℃，28 d)，无定形 $NaCaPO_4 \cdot xH_2O$ 转化为结晶型羟基磷

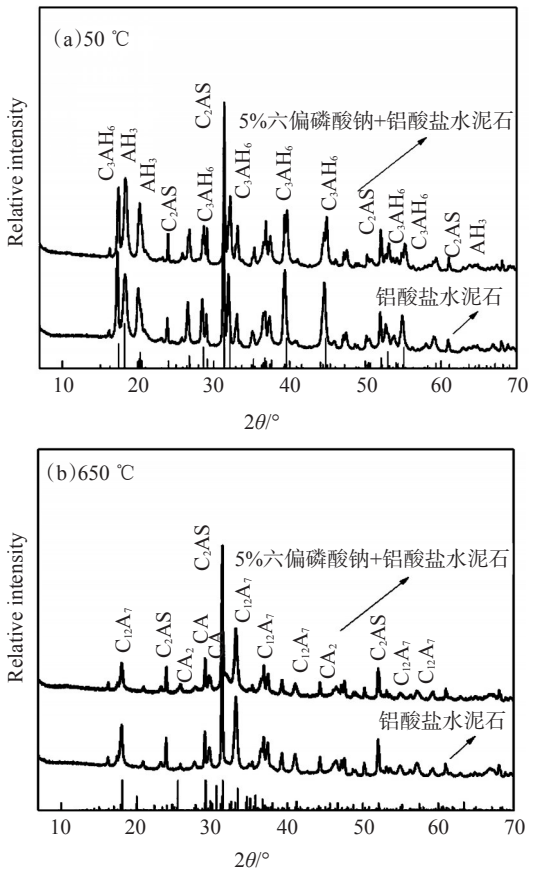

图4 铝酸盐水泥石和改性铝酸盐水泥石在高温处理前后的XRD图谱

灰石$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$,为铝酸盐水泥提供显著的结合作用。

图5和图6为净浆铝酸盐水泥石和掺加5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石在50 ℃和650 ℃条件下的TG-DTG图谱。可以明显看出,650 ℃处理前水泥石质量损失较高,净浆水泥石和掺加5%六偏磷酸钠改性水泥石质量损失分别为15.89%和15.34%,而650 ℃高温处理后质量损失分别约5.67%和1.73%。表明六偏磷酸钠可以促进铝酸盐水泥水化得更彻底。对于50 ℃的水泥石,从DTG图可以明显看出在105～400 ℃之间有明显的分解峰,这主要与水化产物C_3AH_6和AH_3的脱水有关,由于C_3AH_6和AH_3的分解温度比较接近,因此从DTG图谱上不能明显看出两者之间的差别。对于650 ℃高温处理后的水泥石,净浆水泥石和六偏磷酸钠改性水泥石的DTG曲线并未有明显的分解峰,这主要与$C_{12}A_7$,CA,CA_2,C_2AS比较稳定有关[16-17, 25],在高温环境下几乎完全脱水,因此650 ℃处理后的铝酸

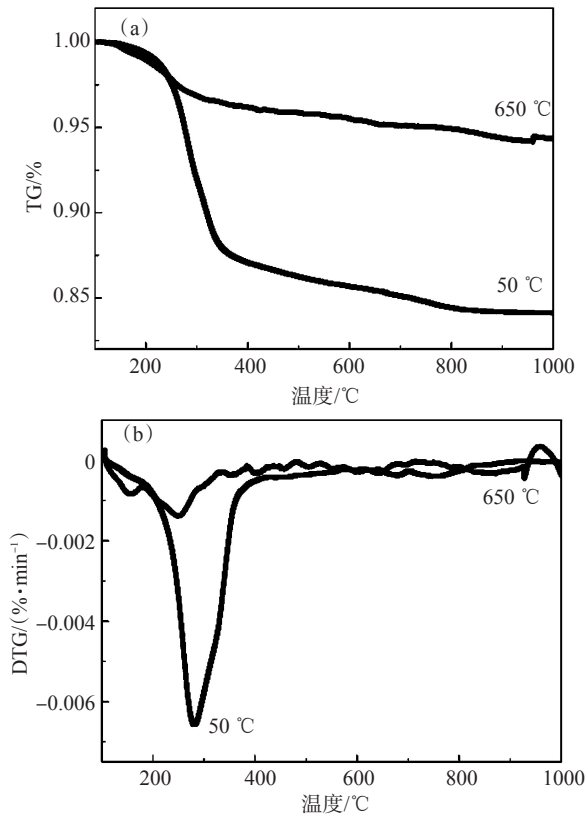

图5 铝酸盐水泥石TG(a)和DTG(b)分布曲线

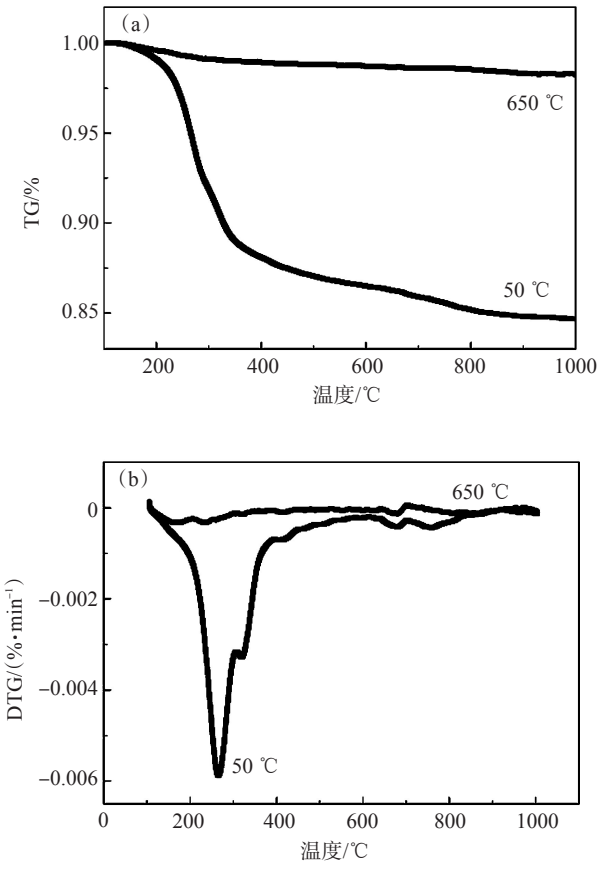

图6 改性铝酸盐水泥石TG(a)和DTG(b)分布曲线

盐水泥石仍有较高的强度。

通常，不同水化产物对应不同的分解温度，结合文献可以粗略估算各水化产物相对质量损失情况（水化产物分解峰之间有部分重叠）[16-17, 22-24]。水泥石水化产物在相应温度范围内的质量损失比见表2。温度低于180 ℃时，主要对应的水化产物为无定型的AH_3-gel；温度在180 ～ 290 ℃之间时，主要对应水化产物为结晶度较好的AH_3；温度在290 ～ 400℃之间时，主要对应水化产物为结晶度较好的C_3AH_6；温度在400 ～ 1000 ℃之间时，主要对应热稳定性较好的水化产物。在50 ℃环境下，5%六偏磷酸钠改性水泥石中AH_3-gel损失量与净浆水泥石相比逐渐增加（从0.38%增至0.53%），表明改性后的铝酸盐水泥石在50 ℃环境下水化更彻底；在290～400 ℃之间，5%六偏磷酸钠改性水泥石中C_3AH_6的损失质量逐渐减少（从6.06%减至4.40%），表明六偏磷酸钠可以很好地改善铝酸盐水泥石的水化程度，这一结果与文献[16-17, 25]一致。在800～1000 ℃之间，5%六偏磷酸钠改性水泥石中水化产物$C_{12}A_7$的损失质量略微增加（从0.31%增至0.52%），表明六偏磷酸钠可以促进高温环境下转化更多的$C_{12}A_7$。在650 ℃高温环境下，由于主要水化产物AH_3和C_3AH_6均已分解转化，因此并没有表现出明显的规律。

表2　水泥石水化产物类型及相对质量损失

温度/℃	物相	铝酸盐水泥净浆/%		铝酸盐水泥+5%六偏磷酸钠/%	
		50 ℃	650 ℃	50 ℃	650 ℃
105～180	AH_3-gel	0.38	0.73	0.53	0.28
180～220	AH_3-gel、C_2ASH_8*	0.70	0.70	0.91	0.21
220～290	AH_3	5.79	1.57	6.07	0.39
290～400	C_3AH_6	6.06	0.81	4.40	0.20
400～800	Residual AH_3 and C_3AH_6	2.65	1.28	2.91	0.39
800～1000	$C_{12}A_7$	0.31	0.58	0.52	0.27

2.5　六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石孔径分布

净浆铝酸盐水泥石、5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石在高温处理前后的孔径分布如表3所示。50 ℃条件下，净浆铝酸盐水泥石以及5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石孔径范围主要分布在100～1000 nm之间，且六偏磷酸钠改性后的水泥石孔隙度增大。650 ℃处理后，尽管净浆铝酸盐水泥石和5%六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石的主要孔径范围仍在100～1000 nm之间，但相对50 ℃条件下有明显的改变，孔隙度明显增大。

表3　铝酸盐水泥石及改性水泥石的孔径分布对比

试样	处理温度	孔径体积分布/%			孔隙度/%
		<10 nm	10～100 nm	>100 nm	
铝酸盐水泥	常温	2.23	6.40	14.46	21.56
	650 ℃	1.88	11.92	29.21	43.05
铝酸盐水泥+5%六偏磷酸钠	常温	0.48	7.45	18.98	26.92
	650 ℃	1.56	14.88	26.43	42.89

3　结论

磷酸盐对铝酸盐水泥石力学强度和渗透率存在较为显著的影响。六偏磷酸钠掺量低于5%时，650 ℃高温处理改性铝酸盐水泥试样抗压强度相对干燥状态降低明显；水泥石的渗透率相对干燥状态增长了约1个数量级；当掺量为5%时，改性铝酸盐水泥石抗压强度最高为47.19 MPa，掺量大于5%时，二者没有明显的变化规律。

磷酸盐对铝酸盐水泥水化产物类型影响较小。净浆铝酸盐水泥石和六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石水化产物类型较为一致，650 ℃高温处理改性铝酸盐水泥石的主要物相包括$C_{12}A_7$，CA，CA_2和C_2AS，但六偏磷酸钠可以促进铝酸盐水泥水化得更彻底，且可以促进高温环境下转化生成更多的$C_{12}A_7$。

磷酸盐可以改善铝酸盐水泥石孔径分布，净浆铝酸盐水泥石以及六偏磷酸钠改性铝酸盐水泥石孔径范围主要分布在100 ～ 1000 nm之间，并且六偏磷酸钠改性后的水泥石可以明显提升在此范围内孔隙的数量，但高温650 ℃环境下热处理导致净浆铝酸盐水泥石及改性铝酸盐水泥石的孔径明显增加。

参考文献：

[1]　贾承造，郑民，张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发，2012，39(2)：129-136.

[2]　窦立荣，李大伟，温志新，等. 全球油气资源评价历程及展望[J]. 石油学报，2022，43(8)：1035-1048.

[3]　李年银，王元，陈飞，等. 油页岩原位转化技术发展现状及展望[J]. 特种油气藏，2022，29(3)：1-8.

[4] 赵静，刘增琪，康志勤，等. 原位开采状态下油页岩渗透特性演化规律研究[J]. 岩石力学与工程学报，2021，40(5)：892-901.
[5] 赵文智，胡素云，侯连华. 页岩油地下原位转化的内涵与战略地位[J]. 石油勘探与开发，2018，45(4)：9.
[6] 郭秋麟，侯连华，王建，等. 原位转化页岩油资源潜力评价方法及其应用[J]. 石油学报，2022，43(12)：1750-1757.
[7] 邹才能，潘松圻，荆振华，等. 页岩油气革命及影响[J]. 石油学报，2020，41(1)：1-12.
[8] 李守定，李晓，王思敬，等. 页岩油化学生热原位转化开采理论与方法[J]. 工程地质学报，2022，30(1)：127-143.
[9] 张斌，于聪，崔景伟，等. 生烃动力学模拟在页岩油原位转化中的应用[J]. 石油勘探与开发，2019，46(6)：1212-1219.
[10] CHOTARD T，GIMET-BREART N，SMITH A，et al. Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age[J]. Cement Concrete Res，2001，31(3)：405-412.
[11] Chotard T J，Boncoeur-Martel M P，Smith A，et al. Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement [J]. Cement Concrete Comp，2003，25(1)：145-152.
[12] 朱鹏飞，赵飞，刘进，等. 硫铝酸盐-铝酸盐水泥基复合材料水化过程与力学性能研究[J]. 青岛理工大学学报，2023，44(2)：35-42.
[13] XU W T，DAI J G，DING Z，et al. Polyphosphate-modified calcium aluminate cement under normal and elevated temperatures：Phase evolution，microstructure，and mechanical properties [J]. Ceram Int，2017，43(17)：15525-15536.
[14] PACEWSKA B，NOWACKA M. Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method[J]. J Therm Anal Calorim，2014，117(2)：653-660.
[15] LEE N K，KOH K T，PARK S H，et al. Microstructural investigation of calcium aluminate cement-based ultra-high-performance concrete (UHPC) exposed to high temperatures [J]. Cement Concrete Res，2017，102：109-118.
[16] KHALIQ W，KHAN H A. High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete[J]. Constr Build Mater，2015，94(30)：475-487.
[17] ANTONOVIC V，KERIENE J，BORIS R. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure[J]. Procedia Eng，2013，57：99-106.
[18] 张永涛，邓成辉，王家栋，等. 高炉矿渣改性铝酸盐水泥的性能研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版)，2022，24(3)：45-51.
[19] HIDALGO A，GARCÍA J L，ALONSO M C，et al. Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash [J]. J Therm Anal Calorim，2009，96(2)：335-345.
[20] CHENG B，YAO C，XIONG J，et al. Effects of sodium hexametaphosphate addition on the dispersion and hydration of pure calcium aluminate cement[J]. Materials，2020，13(22)：5229.
[21] 李宁，庞学玉，艾正青，等. 200 ℃加砂硅酸盐水泥配方优化设计及强度衰退机理[J]. 硅酸盐学报，2020，48(11)：1824-1833.
[22] PANG X Y，QIN J K，SUN L J，et al. Long-term strength retrogression of silica-enriched oil well cement：A comprehensive multi-approach analysis[J]. Cement Concrete Res，2021，144：106424.
[23] YURTDAS I，BURLION N，SKOCZYLAS F. Triaxial mechanical behavior of mortar：effects of drying[J]. Cement Concrete Res，2004，34(7)：1131-1143.
[24] YURTDAS I，PENG H，BURLION N，et al. Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying[J]. Cement Concrete Res，2006，36(7)：1286-1293.
[25] XU W，DAI J G，DING Z，et al. Polyphosphate-modified calcium aluminate cement under normal and elevated temperatures：Phase evolution，microstructure，and mechanical properties[J]. Ceram Int，2017，43(17)：15525-15536.

Hydration Behavior and Properties of Modified aluminate Cement for Well Cementing in Shale Oil Formation

WAN Xiangchen[1,2]，ZHANG Jian[1,2]，CHEN Xiaorong[1,2]

(*1. Drilling & Production Engineering Technology Research Institute，CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Ltd，Xi'an，Shaanxi 710018，P R of China；2. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-permeability Oil & Gas Fields，Xi'an，Shaanxi 710018，P R of China*)

Abstract: The resource potential of in-situ conversion of shale oil is enormous，and it is a strategic replacement resource for China's oil and gas industry. However，extreme high temperatures under low maturity shale oil in-situ conversion conditions can lead to a decline in the strength of hardened cement. The influence of modified material sodium hexametaphosphate on the hydration behavior of aluminate cement and the application performance of cement slurry at the high temperature environment of 650 ℃ was systematically studied，and its macro performance and microstructure were deeply explored. low field nuclear magnetic resonance

(下转第626页。to be continued on p.626)

Performance Evaluation of Gel Plugging System for High Pressure Water Injection Well under Pressure Operation

WANG Wanfei[1], FU Hong[2]

(*1. No.9 Oil Production Plant, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Yinchuan, Ningxia 750006, P R of China; 2. No.3 Oil Production Plant, Changqing Oilfield Company, PetroChina, Yinchuan, Ningxia 750006, P R of China*)

Abstract: In order to meet the strength, gelling time and gel breaking performance requirements of the gel plugging system for high pressure water injection wells under pressure operation, a temperature-resistant and salt-resistant gel plugging system was developed. This system utilized acrylamide (AM)/2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as a binary polymer system and trimethylol compound (Smel30) as crosslinking agent. The effects of temperature, inorganic salt, simulated oil content, and shear time on gelling time and gel strength of the system were investigated. Additionally, the influence of sodium persulfate on gel breaking effect of the system was studied. The results showed that when the temperature increased from 40 ℃ to 100 ℃, the gelling time of the system decreased from 23.5 hours to 2.0 hours, while the gel strength increased from 39.4 Pa to 88.6 Pa. Inorganic salts could reduce the distance between polymer chains, which led to shorter gelation time and a slight increase in gel strength. Three inorganic salts were arranged according to the effects on gelling time and gel strength of the system in following order: NaCl < $MgCl_2$ < $CaCl_2$. The gel system exhibited strong resistance to oil stains and shear forces. The addition of 1%—10% simulated oil increased the gelation time from 8 hours to 15 hours, with minimal change in gel strength. After shearing at 60 ℃ and 500 r/min for 60 minutes, the gelling time increased from 7 hours to 17 hours, while the gel strength remained 81%. The gel system displayed good thermal stability. There was no significant dehydration after aging at 60 ℃ for 15 days, and then the gel strength remained at 67 Pa. Sodium persulfate was an effective and cost-efficient gel breaker. After adding 30% (mass fraction) sodium persulfate with dosage of 30% volume fraction to the gel system, the gel breaking time at 60 ℃ was 20 hours, and then the apparent viscosity of the residual liquid was 64.4 mPa·s. The gel breaking residual liquid could be easily displaced to the ground using gas or water, meeting on-site construction requirement.

Keywords: *high pressure water injection well; pressure operation; gel; gelling time; gel strength; glue breaking*

(上接第620页。continued from p. 620)

analysis and testing technology showed that the sodium hexametaphosphate had a significant retarding effect on the initial hydration behavior of aluminate cement and could effectively improve its rheological properties. In addition, at the temperature of 50 ℃, addition of sodium hexametaphosphate could significantly reduce the permeability of hardened aluminate cement, at the same time, which had no significant impact on the strength. After treatment at the temperature of 650 ℃, the maximum compressive strength of was 47.19 MPa by adding 5% sodium hexametaphosphate to modify hardened aluminate cement. Simultaneously, before and after treatment at 650 ℃, the hydration products of aluminate cement slurry underwent significant transformation, the C_3AH_6 and AH_3 converted into $C_{12}A_7$ and CA mainly. C_3AH_6 and AH_3 underwent thermal decomposition mainly during the period of 180—400 ℃. the pore size distribution of mercury intrusion showed that the pore size range of clean hardened aluminate cement and 5% sodium hexametaphosphate modified hardened aluminate cement was mainly between 100 and 1000 nm, and the pore size of both types of cement stones increased due to the transformation of crystal form after high-temperature treatment at the temperature of 650 ℃.

Keywords: *shale oil in-situ conversion; aluminate cement; sodium hexametaphosphate; mechanical strength; hydration products*