

水泥减水剂在护孔堵漏中的应用

成都地质学院探工系泥浆研究室

水泥减水剂是一种能减少水泥拌和用水又能保持水泥流动性能的外掺剂,一般也称作水泥分散剂或扩散剂。它对水泥颗粒有明显的分散作用,可把水泥凝聚体中所包含的水释放出来,使水泥得到充分水化。实践表明,水泥减水剂可使水泥单位用水量减少10~20%,和易性大为增加,泌水性相应减少,节约水泥10%,强度提高5~10%,且抗渗性也相应提高。1977年以来地质系统在四川省地质局所属地质队应用减水剂进行护孔堵漏生产性试用,效果良好。近十年来,减水剂发展迅速,应用日益广泛,主要产品有三种: NNO型,成分是亚甲基二萘磺酸钠; MF型,成分为次甲基 α 甲基萘磺酸钠; M型,成分为木质素磺酸钠。随着生产发展的需要,近年又出现有 FDN型、Na-Hm型、建1型等。一般来说,水泥减水剂大约有五种系列:一、木质素磺酸盐系列(如M型);二、芳香族多环聚合物磺酸盐系列(如NNO、MF、FDN),称为高效能减水剂;三、水溶性密胺树脂磺酸盐系列(如三聚氰胺树脂);四、醚密系列(如已糖二酸钙);五、腐植酸盐系列(如NaHm)。其中一、二系列目前国内使用较多,三、四系列由于原料不足、价昂和减水效果不理想而少用,五系列处于试验阶段。从地质系统使用前景出发,着重对NNO型高效减水剂的作用和应用进行探讨。

NNO型减水剂是一种阴离子亲水性表面活性剂,其化学名称为亚甲基二萘磺酸钠,化学分子式为 $C_{21}H_{14}(SO_3Na)_2$,溶于水后,亲水性基官能团磺酸钠 SO_3Na 发生电离为 SO_3^- 和 Na^+ ,而使亲水基带负电。水泥颗粒及其水化产物对这种表面活性物质具有很强的吸附能力。颗粒表面吸附了一层 $R-SO_3^-$ 后就形成了一层带有电荷的吸附水膜,使吸附水膜厚度增大形成溶媒层,结果水泥颗粒的距离增大,减少了水泥颗粒之间的分子吸引力。同时又因水泥颗粒表面具有负电荷的

官能团,因 SO_3^- 的存在,水泥颗粒电位增大,产生静电斥力增大。由于这两个条件的存在,破坏了水泥浆体的凝聚结构,而变成一种分散性结构,因此原来被水泥凝聚结构包围的游离水就被释放出来,发挥其吸附及润湿作用,从而减少了拌和水用量,达到了改善水泥浆的流动性能和减水的目的。

关于减水剂的增强机理,据日本有关资料认为:掺入减水剂使水泥颗粒得到高度分散,能增加水泥颗粒的比表面,即增加了水泥颗粒的水化点,进一步充分水化,发挥了水泥的胶凝作用和改善水泥石的内部结构而增大了水泥石的强度和密实性。另外,根据水泥凝结硬化理论得知,水泥浆在凝结过程进行水化的理论水灰比为0.21~0.25,为改善和易性且采用过大的水灰比,这些多余水在水泥硬化中保留在凝聚体中,当水分蒸发后形成了水泥胶体中许多微细孔隙和连续的毛细管体系,从而降低了水泥强度和密实性。因此掺入减水剂可降低水灰比和拌和水用量,排除了多余水对水泥强度和密实性的影响,使水泥的强度增加,密实性提高。

NNO减水剂分散性很强,减水增强效果好,是一种高效减水剂。由于它是萘磺酸钠与甲醛的缩合物,其聚合度不同,减水性能也不同,为提高减水增强效果可制成多个萘磺酸钠与甲醛聚合,聚合度可达10~13,称为多聚合的NNO减水剂。D型就是其中一种,减水效果比低聚合度的好。此外NNO减水剂的浓度有高浓和低浓两种,高浓度产品减水效果较好。表1是对国产高浓度NNO、多聚体NNO、MF以及国外TM密实剂进行两种混凝土的减水、强度对比试验。

从减水率看,高浓度或多聚体NNO和MF的减水效果都比TM为好。从强度看,三种减水剂抗压强度都有提高,从三天强度比较,高浓度NNO>多聚体NNO>MF>TM。三种减水剂都能提高水泥抗渗能力一

表 1

		500 号 普 通 水 泥					500 号 矿 渣 水 泥		
		空 白	高 浓 NNO1%	多 聚 体 NNO1%	MF 0.5%	TM 1%	空 白	NNO 1%	MF 0.5%
水 灰 比		0.595	0.47	0.465	0.48	0.525	0.63	0.49	0.50
坍落度(厘米)		5.8	5.9	5.4	5.3	0.5	6.8	7.3	6.9
减 水 率 %		0	21	21.8	19.3	11.8	0	20.8	18.7
抗压强度 (公斤/厘米 ²)	8 天	113	183	136	127	127	118	182	136
	7 天	174	238	242	194	182	192	289	395
	28天	365	400	422	390	360	317	395	322
抗 渗 性 (渗透高度, 厘米)		15	12.4	9.3	11.1	15	8.7	8.1	/

表 2

减水剂名称	减水率 %	坍落度	抗压强度 %	节省水泥 %	凝结时间	抗渗能力	掺 量 %	备 注
NNO	22~25	2 倍	20~35	15	提 前	1 倍以上	0.5~1	搅拌无起泡
MF	14~18	1.5倍	10~20	10	略 长	"	0.25~1	搅拌起泡
M	10~15	1 倍	10~15	10	延 缓	15%	0.2~0.4	搅拌严重起泡

倍以上,而TM没有提高。表2是国内常用的三种减水剂性能综合对比。

钻探过程中,常碰到水敏性或松散岩层的垮塌或掉块引起孔径的扩大造成卡钻、埋钻等,有时也遇到裂隙发育岩层和溶岩引起冲洗液部分或全部漏失。目前护孔堵漏方法很多,较广泛使用的是水泥护孔堵漏,被称为“常规武器”。但在实际使用中存在水泥品种少,标号低,水泥掺剂选用不当,配方复杂等问题。为了满足泵送水泥浆时有良好的流动性能,通常解决的办法是加大水灰比(达50%甚至60~70%)。这样就导致水泥浆的严重稀释,造成凝结时间过长或不凝固,强度低,抗渗差,甚至发生水泥浆在孔内严重漏失。为了提高水泥护孔堵漏的质量,除了合理选用水泥品种外,必须重视选用有效的外掺剂,最重要的是如何减少和防止水泥浆的严重稀释问题。

为探讨水泥减水剂在水泥护孔堵漏的应用,首先对常用几种减水剂的流动性能进行了对比试验(表3)。试验用水泥为400号矿渣水泥。

从表3看出,NNO、MF、M以及FeLS都具有改善流动度和减水效果。在满足流动度为16厘米,使水泥浆水灰比0.4具有良好

可泵性的条件下,不同减水剂合适掺量分别为:NNO型为0.5%;M型为0.3%;MF型为0.5%。若加大减水剂掺量,满足可泵性要求水灰比还可相应降低。

目前地质钻探用于护孔堵漏的水泥多为硅酸盐水泥或矿渣水泥,还有正逐步推广的超早强变性水泥或铝矾土水泥。这两种水泥性能有着明显的差异,前者凝结时间较长,早期强度较低,后者凝结时间短,早期强度较高。基于两种类型水泥性能的差异,如何合理使用减水剂是一个值得研究的课题。下面对这个问题进行了方案性的对比试验和探讨。

普通硅酸盐水泥中减水剂的应用

普通硅酸盐水泥凝结时间较长,早期强度低,要满足护孔堵漏的要求,应采用速凝早强剂与高效能减水剂复合的外掺剂。据美国ASTM材料试验协会规定,减水剂中掺入氯盐(NaCl, CaCl₂)为速凝早强有效复合方案。在此对比试验中选用了高效能减水剂NNO与NaCl复合;高效减水剂NNO与三乙醇胺复合;采用正交设计方法以两种不同标号的普通硅酸盐水泥,不同水灰比,不同掺量的外掺剂对两种复合配方进行了对比

表 8

减水剂	水灰比	掺量 %	流 动 度 (厘米)		
			8 分	30 分	60 分
NNO 型	0.40	0	13.5	流不动	—
		0.3	17.4	14.4	15
		0.5	18.5	15	16.5
	0.35	0	8.5	流不动	—
		0.3	12.4	9.4	10.9
		0.5	13.4	12.4	11.4
		0.8	15.4	14.1	12.2
	0.30	0	流不动		
		0.5	9		
		0.8	15		
M 型	0.40	0	18.5	流不动	—
		0.3	21.2	18.2	16.3
		0.5	20.0	19.5	19.5
	0.35	0	8.5	流不动	—
		0.3	15.2	13.5	13.5
		0.5	16.5	15.8	14.8
		0.3	9.4	8.5	
		0.5	8.8	—	
		1	11.4	—	
MF 型	0.40	0	13.5	流不动	—
		0.3	17	14.9	11.6
		0.5	20.4	18.7	—
	0.35	0	8.5	流不动	
		0.3	15.3	11.4	11.4
		0.5	17.4	14	13.5
FeLs (现场代用品)	0.40	0	13.5		
		0.3	16.5		
		0.5	19		
		0	8.5	—	—
		0.3	13	12	11.4
		0.5	12	10.5	11.7

试验(表4、表5)。

对比试验表明:

1. 不论选用600号硅酸盐普通水泥或500号矿渣水泥,单掺NNO减水剂或复合配方与净浆相比,在满足流动度条件下,拌和水都有明显减少,水灰比由0.5降至0.35。

2. 不同品种、标号的水泥单掺NNO或复合配方与净浆相比,在满足流动度条件下,1~2天早期强度均有明显提高,且密实性也相应提高。凝结时间也有不同程度提前。

3. NNO与NaCl复合配方性能较NNO与NaCl加三乙醇胺复合配方为好。用复合配方在四川202地质队进行现场护孔试用获得较好的效果。

用普通水泥进行堵漏,为防止水泥浆过早流失就要求尽快凝结,可在上述配方中加速凝剂(如711)。不同减水剂用于堵漏的复合配方性能对比试验见表6。

从表6看出:经过多方案室内试验以表中复合配方为好。采用711速凝剂由于凝结时间很快,配合使用时不论用NNO、MF、FeLs减水剂,复合性能均能达到流动性能好,且凝结时间可以控制在1小时左右。此复合配方在四川202地质队用在护孔和堵漏均能满足要求。应当指出:由于普通水泥品种和标号不同,在使用时应根据水泥品种通过室内试验以寻求外掺剂的加量和合适配方。

超早强水泥中减水剂的应用

上海洋泾水泥厂生产的超早强变性水泥具有速凝、早强、微膨胀等特点,有D、R、H三种型号,这三种型号除了早强性能不同外,其凝结时间有较大差别,如D型在十几分钟就凝结,R型在四十分钟凝结,H型

表 4

水泥 标号	水 灰 比	外 掺 剂 加 量 %			水 泥 性 能						备 注
		NNO	NaCl	三乙 醇胺	流 动 度 (厘 米)		凝 结 时 间 (时 : 分)		抗 压 强 度 (公 斤 / 厘 米 ²)		
					8 分	10 分	初 凝	终 凝	一 天	二 天	
普600	0.5				20	20	8 : 10	10 : 10	30	100	
	0.4	0.5			21.5	20.5	7 : 45	7 : 55	110	200	
	0.4	0.5	2		19.7	18.7	7 : 10	7 : 45	100	220	
	0.35	1	2		19	15.5	6 : 45	8 : 05	150	250	
	0.35	0.3	1.5		16.5	15.5	5 : 50	6 : 45	110	7200	正交设计法
	0.42	0.2	0.5	0.05	16.8	15.3	11 : 23	13 : 45	40	110	最优方案

表 5

水泥 标号	水 灰 比	外掺剂加量%			水 泥 性 能						备 注
		NNO	NaCl	三乙 醇胺	流动度(厘米)		凝结时间 (时:分)		抗压强度 (公斤/厘米 ²)		
					8分	10分	初凝	终凝	一天	二天	
矿渣500	0.40				18.5	14.5	7:15	10:28	17	90	正交设计最优方案
"	"	0.3			23.5	22	9:13	12:33	16	68	
"	0.35	0.4	1.5		23	22	8:56	10:05	25	100	
"	0.35	0.35	1	0.02	21.5	20	9:56	11:55	29	115	

表 6

水泥 品种	水 灰 比	外 掺 剂 加 量 %				流 动 度 (厘 米)		凝 结 时 间 (时 : 分)	
		减水剂	三乙醇胺	NaCl	7:1	10分	20分	初凝	终凝
普400号	0.5	NNO 0.3	0.4	0.2	8	15.8	14.4	45分	1.20
		MF 0.5	0.3	0.3	8	16.7	16	50分	4.06
		FeLs 0.2	0.4	1	8	18	16.5	45分	1.06

表 7

水泥 类型	水 灰 比	减水剂掺量%			流 动 度 (厘 米)	凝 结 时 间 (分)		抗 压 强 度 (公 斤 / 厘 米 ²)	备 注
		NNO	NaHm	FeLs		初凝	终凝		
超D型	0.5	1	1.1	1	流不动	12	16	115~185(2小时)	长时间搅拌 对强度有影 响
					22(5分); 14(15分)	25	30	100~120(2小时)	
					18(5分); 16.5(15分)	75	85	80~100(4小时)	
					16(5分); 13(15分)	66	80	70~80(4小时)	
					19.5(5分); 16.5(40分)	122	130	80~100(8小时)	
					20(5分); 16.5(60分)	180	192	60~80(8小时)	

表 8

水 泥 类 型	水 灰 比	减水剂掺量%			流 动 度 (厘 米)			凝 结 时 间 (时 : 分)		抗 压 强 度 (公 斤 / 厘 米 ²)	
		NNO	M	FeLs	8分	10分	30分	初凝	终凝	6~7 小时	一天
超R型	0.55	1	1	1	14	9		1:09	2:32	90	150
					20	18.5		2:43	3:11	140	>160
					18.5	18		8:05	4:27	25	150
					20.5	18.5		2:45	4:10	40	120

要在三小时才凝结。用D型H型水泥由于凝结时间快,不仅要求凝结前有良好流动性能,还要特别注意泵送时因速凝而造成堵塞,所以使用时一定要采用减水剂改善流动性能,并按泵送要求调节凝结时间。用H型水泥由于凝结时间慢些,使用时可只考虑改善泵送时流动性能的问题。因此,不同型号水泥使用减水剂要合理地选用。我们认为对D型水泥应采用具有缓凝作用的减水剂,一般可用M型、MF型、NaHm(腐植酸钠)型以及稀释剂FeLs,也可以用NNO

高效减水剂,但应考虑加大掺量。对R、H型水泥采用高效NNO、FDN型减水剂。表7、表8为两种型号超早强变性水泥用不同减水剂的对比试验。

从表7中看出,用D型水泥在同样水灰比加不同减水剂相等掺量情况下,其性能以缓凝型为好。对NNO型减水剂的应用,四川111地质队实践表明,可加大掺量或增大水灰比来满足性能要求。

从表8看出,用R型超早强水泥在同样水灰比,不同减水剂,相同掺量条件下,其

表 9

序 号	孔 号	灌 注 目 的	孔 径	水 灰 比 %	水 泥 型 号	NNO 掺 量 %	水 泥 量 (公斤)	灌 注 法	灌 注 高 度 (米)	灰 芯 强 度 级	凝 固 时 间 (小时)	效 果
1	6—2	固壁	φ91	55	D	1.5	200	泵入	1.3	8~4	5	不良
2	"	"	"	"	"	"	"	"	5.35	"	"	不太好
3	"	"	"	"	"	"	100	"	1.91	"	7	好
4	"	"	"	"	"	"	200	"	"	"	"	"
5	1—37	"	"	45	R	0.4	350	"	16	4	18	良好
6	"	"	"	"	"	"	250	"	7	"	"	"
7	"	"	"	"	"	"	"	"	3	"	30	"
8	5—35	固套管	"	55	D	1.5	200	倒入	1	"	"	"
9	5—21	固壁	φ110	"	"	1.0	150	"	6	"	"	全部漏失
10	2—72	"	φ51	45	R	0.4	"	泵入	"	"	"	好
11	"	"	"	"	"	"	350	"	"	"	"	"
12	1—13	"	"	55	D	1.5	200	"	2.05	"	4	良好
13	"	"	"	"	"	"	"	"	3.80	4	10	"
14	"	"	"	"	"	"	"	"	4.20	"	11	"
15	1—43	"	"	"	"	"	300	"	6.40	"	18	"
16	"	"	"	"	"	"	350	"	15.14	"	12	"
17	"	"	"	"	"	"	400	"	18	"	10	"
18	"	"	"	"	"	"	700	"	44	"	11	"
19	"	"	"	"	"	"	500	"	17.01	"	14	"
20	"	"	"	"	"	"	150	"	1.18	"	14	"
21	"	"	"	"	"	"	500	"	"	"	"	"

性能以高效减水剂NNO为好。同样对H型超早强水泥可按其净浆性能,调节NNO减水剂掺量,在降低水灰比条件下满足流动性能要求,进行护孔堵漏。

生产实践中,为合理使用超早强水泥,普通硅酸盐水泥与超早强水泥混合使用,以不同混合配比来调节凝结时间,再配合使用减水剂NNO改善流动性能是一个行之有效的方案。四川202地质队采用普通水泥(500号)与D型超早强水泥配比为2:1,再加NNO减水剂1~1.2%,初凝时间可调节在1小时左右,护孔效果较好。现以四川地质局111队和202队使用情况介绍如下。

一、111队使用情况 该队地层为前震旦系会理群天宝山组,岩性硬、脆、碎,蚀变强烈,地层构造复杂,裂隙节理十分发育,钻进时孔壁极不稳定,经常出现掉块、活石以致长井段坍塌,95%的钻孔全部漏失。

1978年以来使用D型超早强水泥加NNO减水剂,先后在8个钻孔进行30次灌注,成功率达80%。一次灌注量由100到700公斤均取得较好的效果(表9)。

二、202地质队使用情况 地层自上而下为飞仙关泥岩,裂隙发育,漏失,孔壁一

般较稳定;长兴灰岩,岩溶发育,漏失严重;龙潭煤系为砂泥岩互层,以泥岩居多,有煤七层,坍塌掉块严重,钻进时上漏下垮。

最初采用NNO减水剂与NaCl复合配方,使用600号硅酸盐水泥,配方比例NNO:NaCl为0.5%:2%,水灰比0.4,在孔深350米处对煤系进行护孔,泵送灌浆。灌注前先将NNO,NaCl溶于称好的水中,再拌入水泥不断搅拌,几分钟即可搅拌均匀。水泥浆和易性良好,有明显的油腻润滑感,无结块现象。灌注30分钟左右完毕。候凝48小时,取出水泥芯密实性好,两天强度相当于4级岩石,经透孔约80米未发现因钻杆撞击掉块现象,固壁成功。后来该队用NNO减水剂,采用D型超早强水泥与普通水泥混合使用,在041孔、18—9孔等进行多次固结探头石和煤系掉块坍塌取得较好效果。

结 论

几年来初步实践证明,在钻探施工中进行水泥护孔堵漏,用普通水泥或超早强水泥加NNO高效减水剂均获得良好效果,尤其对改善水泥浆流动性,满足可泵性要求,起到安全灌注的积极作用,有推广使用价值。

(全国第二届探工学术会议论文选登,本刊有删节)