Hans Journal of Chemical Engineering and Technology 化学工程与技术, 2022, 12(6), 381-386
Published Online November 2022 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/hjcet
https://doi.org/10.12677/hjcet.2022.126049

MTA方法的化学反应过程与实验证据

高宏原

河南科技学院化学化工学院，河南 新乡

收稿日期：2022年10月3日；录用日期：2022年11月1日；发布日期：2022年11月8日

摘 要

基于MTA (Mud Cake to Agglomerated Cake，即泥饼仿地成凝饼)方法，分析了MTA的化学反应方程、固化反应过程、固化反应动力学模型、凝饼胶结形成过程和地质成岩模式，给出MTA解决水泥－地层界面问题的力学性能、微观结构和流体溶蚀等实验证据，对进一步改进MTA方法和解决水泥－地层界面封隔问题具有一定的指导意义。

关键词

MTA方法，泥饼，凝饼，化学反应，实验证据，水泥－地层界面

Chemical Reaction Process and Experimental Evidence Based on MTA Method

Hongyuan Gao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan

Received: Oct. 3rd, 2022; accepted: Nov. 1st, 2022; published: Nov. 8th, 2022

Abstract

Based on MTA (Mud Cake to Agglomerated Cake) method, the chemical reaction equation, solidification reaction process, solidification reaction kinetic model, cake cementation process and geological diagenesis model of MTA are analyzed, and experimental evidences such as mechanical properties, microstructure and fluid dissolution of MTA to solve the problem of cement-formation interface are given. It has certain guiding significance for further improving MTA method and solving the isolation problem of cement-formation interface.

文章引用: 高宏原. MTA 方法的化学反应过程与实验证据[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(6): 381-386.
DOI: 10.12677/hjcet.2022.126049

Keywords

MTA Method, Mud Cake, Agglomerated Cake, Chemical Reaction, Experimental Evidence, Cement-Formation Interface

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

迄今水泥－地层界面封隔能力问题仍十分突出的根本原因是实际钻出的井眼存在两个客观事实：一是井径不规则，二是泥饼较厚，两者即形成镶嵌于水泥浆与地层壁面之间的广义泥饼。研究表明[1] [2]，只要有泥饼存在，不管多薄，水泥环与地层岩石之间都会存在不同程度的剥离而形成微裂缝，导致界面胶结强度下降。解决水泥－地层界面封隔能力问题的难点有二：一是长达几千米的极不规则的广义泥饼性状难以描述，二是互不相容的钻井液与水泥浆两相接触会在胶结界面形成絮凝物[3] [4]。MTA (Mud Cake to Agglomerated Cake，即泥饼仿地成凝饼)方法[5] [6]是以改性钻井液但不改变水泥浆为理念，利用凝饼形成剂和泥饼改性剂的共同作用，将疏松多孔的泥饼转化为胶结密实的凝饼，实现泥饼固化和界面交联，显著提高了水泥－地层界面胶结质量和封隔能力。

MTA 方法已在大庆油田、青海油田、玉门油田、胜利油田和河南油田的 58 口老区调整井中进行了现场应用，套管－水泥界面、水泥－地层界面的胶结质量合格率均为 100%，固井优质率较之前获得了显著的提高[7]，保证了油气生产的可持续进行，产生了显著的经济社会效益。本论文进一步分析了 MTA 方法的化学反应过程，并给出了相关的实验证据。

2. 化学反应过程

2.1. 化学反应方程

MTA 方法的化学反应分为三步：第一步，凝饼形成剂对泥饼界面的修饰和处理及其与泥饼改性剂的初步反应；第二步，凝饼胶结物的形成；第三步，致密凝饼的形成。

① 改性反应：

$H_2O + SiO_2 + NaOH \rightarrow NaH_3SiO_4$

$NaH_3SiO_4 \rightarrow Na^+ + H_3SiO_4^-$

$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$

$NaAlO_2 \rightarrow Na^+ + AlO_2^-$

② 解聚反应：

$\equiv Si\text{-}O\text{-}Ca\text{-}O\text{-}Si\equiv + NaOH \rightarrow 2(\equiv Si\text{-}ONa) + Ca(OH)_2$

$\equiv Si\text{-}O\text{-}Mg\text{-}O\text{-}Si\equiv + NaOH \rightarrow 2(\equiv Si\text{-}ONa) + Mg(OH)_2$

$\equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + H{\cdot}OH \rightarrow 2(\equiv Si\text{-}OH)$

$\equiv Si\text{-}OH + NaOH \rightarrow \equiv Si\text{-}ONa + H{\cdot}OH$

$H_2O + \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv + OH^- \rightarrow H_3SiO_4^-$

$H_2O + =Al\text{-}O\text{-}Al= + OH^- \rightarrow AlO_2^-$

③ 成岩反应：

$OH^- + SiO_4^{4-} + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow Ca_{4.5}[Si_6O_{15}(OH)_3]\cdot 2H_2O$ (CSH)

$OH^- + AlO_2^- + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$ (Ett)

$OH^- + AlO_2^- + H_3SiO_4^- + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow CaAl_2Si_7O_{18}\cdot 6H_2O$ (FZ)

$Na^+ + OH^- + AlO_2^- + H_3SiO_4^- + Ca^{2+} + H_2O \rightarrow NaCa_2Al_5Si_5O_{20}\cdot 6H_2O$ (RZ)

2.2. 固化反应过程

① 反应控制阶段(0~3 min)。这个阶段为泥饼固化的前期阶段，主要为泥饼表面的修饰和处理作用。当用凝饼形成剂配置的前置液中的 Na^+、SO_4^{2-}、SiO_3^{2-} 和 OH^-等离子，溶蚀泥饼且因浓度差而发生局部扩散，在泥饼表面聚集大量的离子，使泥饼表面的潜在水硬性物质水化而生成了新的物质，从而使泥饼表面物质成分发生变化，进而使结构发生改变，当油井水泥浆顶替完钻井液和前置液后，油井水泥浆遇水也在发生剧烈水化，水化产生的 Ca^{2+}和 SO_4^{2-} 进一步修饰泥饼与油井水泥浆之间的界面。

② 扩散控制阶段(3 min~30 h)。在接下来的时间内，油井水泥中的 C_3S 和 C_2S 水化生成 C-S-H 和 CH，C_3A 与水反应生成钙矾石和单硫酸盐物质。Ca^{2+}和 OH^-等离子在正压差作用下不断扩散进入泥饼本体内部，泥饼中的动力学主要受最慢速率的扩散控制。

③ 复合控制阶段(30 h~)。油井水泥水化已基本结束，颗粒与颗粒以及浆体与集料之间发生粘结，泥饼的固化相对变迟缓，且动力学状态接近稳定，水泥－地层界面已初步整体固化。动力学效应研究发现，离子的扩散和化学物质的反应起着相当的动力学作用。

2.3. 固化反应动力学模型

MTA 方法固化胶结反应作用十分复杂，难以准确判定扩散与化学反应到底哪个起着更重要的作用，但可将整个动力学过程分为两个阶段。从宏观角度看，前期阶段因受界面物相修饰的影响，主要为化学反应控制动力学过程；后期阶段因浓度差的减小，主要是扩散起主要作用。从微观角度看，泥饼中的泥饼改性剂已经使泥饼化学成分发生了改变，而凝饼形成剂则推动并强化了这一过程。MTA 方法的固化反应可用 Kamal 复合动力学模型来描述，即 50℃恒温条件下 MTA 方法的固化胶结反应动力学模型为

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(0.833 + 0.149\alpha^{0.16}\right)\left(1-\alpha\right)^{1.34}$$

式中：α 为固化率，$d\alpha/dt$ 为固化反应速率。

2.4. 凝饼胶结形成过程

第一步，界面的修饰和处理作用及水泥浆水化离子与泥饼改性剂的反应。碱交代泥饼粘土矿物，发生硅的溶蚀、铝的置换和层间阳离子的交换等反应，达到界面修饰和组装；以泥饼改性剂为基础的成岩组分复合体在水泥浆水化离子的作用下其连续相结构键能被破坏，释放活性硅、铝。

第二步，凝饼胶结物的形成。活性态硅、铝富集在水泥浆滤液中发生成岩反应生成 C-S-H(I)凝胶和沸石类凝胶。

第三步，致密凝饼的形成。在水泥水化后期，凝饼网状结构单元的孔隙水溶液中，由于富含碱土元素以及 S、Mg、Fe、Ca、Si 等元素富集到一定浓度，受孔隙水环境的影响，使这些元素自由络合形成新的矿物充填在原孔隙水空间。

2.5. MTA 地质成岩模式

MTA 的地质成岩作用极其复杂，尽管与凝灰岩火山沉积作用有很好的相似性，但也有其自身的成岩

特征。它是凝灰岩成岩反应在特定成岩地质条件下的极大化表现。泥饼仿地成凝饼的成岩模式可化分为四个主要的成岩作用阶段。

第 I 阶段：火山碎屑物沉积阶段。在钻井液中添加一定比例(1%~3%)的火山灰类的活性物质材料(泥饼改性剂)，在井底内外压差的作用下，钻井液主要组分蒙脱石矿物与泥饼改性剂形成致密的泥饼结构体。

该阶段发生的主要仿地成岩现象：火山喷发的火山碎屑物质(主要是凝灰级火山碎屑、火山灰或火山尘等)与分选良好粘土矿物共同沉积，并在地层沉降过程中，由上覆地层压实作用，排除多余水分形成以火山碎屑物质成分占少数的火山碎屑沉积体。

第 II 阶段：火山玻屑碱交代－水解脱玻－活性组分溶解阶段。固井作业时，先将用凝饼形成剂配制的前置液与油井水泥浆注入套管，顶替环空钻井液。凝饼形成剂对泥饼界面进行修饰和处理，使得油井水泥水化过程中产生的大量离子在正压差的作用下渗入泥饼，对泥饼改性剂进行碱激发作用，同时泥饼粘土矿物也受到碱交代溶蚀作用。

该阶段发生的主要仿地成岩现象：火山碎屑降落在碱性偏高的封闭盐湖中，大量炙热的火山碎屑提高了封闭盐湖的水体温度，并且火山碎屑在落入常温水体中会发生水淬、晶裂等现象，形成具有潜在反应活性的火山玻屑物质。火山碎屑自身携带的碱质、碱土金属大量溶入盐湖水体，进一步提高水体的 pH 值碱度。高 pH 值的水体反过来溶蚀火山碎屑的硅组分，以及水体中钠离子活性极强的元素对粘土矿物层间阳离子、火山碎屑晶体格架中阳离子发生交代置换作用，二者共同作用导致火山碎屑物质晶体结构被破坏，水解脱玻作用使得大量活性硅、铝、钙、镁、铁等离子都溶入水体中。

第 III 阶段：活性元素重组化合反应搭建网架结构阶段，即凝饼胶结物的形成。该阶段实际上是第 II 阶段的后续部分。大量活性硅、铝、钙、镁、铁等离子都溶入水体(即油井水泥浆滤液)中，以及成岩流体中残留的钠、钾离子，这些原本储存在火山玻璃体内惰性元素即刻发生化合作用，根据流体中的钙硅比，以及各种阳离子的相对百分含量，硅的相对浓度，反应生成 C-S-H(I)凝胶和沸石类矿物。

第 IV 阶段：垃圾矿物元素析晶充填阶段，即凝饼充填阶段垃圾矿物的生成。该阶段发生的主要仿地成岩现象属于火山沉积晚期成岩作用。前面第 III 阶段的成岩作用生成一些凝胶物质，在凝饼内部形象网状结构，而网状结构单元中依然存在成岩流体，成岩流体物质成分基本属于第 III 阶段成岩作用后垃圾元素，如来自粘土矿物或火山碎屑物质的铁离子、硫离子、镁离子等，而且此时油井水泥水化基本结束，以及火山碎屑物质碱质消耗殆尽，成岩流体的 pH 值下降，因此早期强碱性环境下无法形成晶体矿物的元素组分此时开始析出固体晶体矿物，如硫化铁、方解石，以及被碱溶蚀的流体中多余的硅质也析出石英晶体或石英的胶状物。

3. 实验证据

3.1. 力学性能证据

水泥－地层界面胶结强度的实验方法、过程和仪器见参考文献[8] [9]。从水泥－地层界面胶结强度的对比实验结果(表 1)可以看出：养护时间 14 d 以上时，MTA 方法的水泥－地层界面胶结强度较研究前平均提高了 753.16%~1606.31%，且 MTA 方法的水泥－地层界面胶结强度均随养护时间的延长而显著增大，而研究前的则基本维持在 0.1 MPa 左右，而 MTA 方法的水泥－地层界面胶结强度的绝对值达到了 0.67 MPa 以上。

3.2. 微观结构证据

因泥饼与水泥硬化体是分离的，因此无法获得界面胶结样品。图 1 为水泥硬化体－凝饼界面的 ESEM 测试结果，图中左边为凝饼，右边为水泥硬化体。由图 1 可以看出，凝饼表面形成了一层均匀的硬化体，

凝饼与水泥硬化体已紧密地胶结为一个整体，结构致密，孔洞很少，且左右两部分之间有少量相互渗透，界面处没有裂缝，表明凝饼与水泥硬化体两部分的体积变化系数基本相同，在干燥过程中能够协同变形，从而保证了凝饼与水泥硬化体的良好粘接性能。此外，还可以看出，凝饼中均匀分布有粘土颗粒，且被水化产物所包裹。这些都说明凝饼与水泥硬化体两部分已经实现了整体固化胶结，用肉眼观察发现两部分已充分胶结为一体，难以用简单的物理方法从结合界面处将业已胶结为一体的两部分分开，即二者已整体固化胶结。

Table 1. Comparison of cementation strength of cement-formation interface before and after the study
表 1. 研究前后水泥－地层界面胶结强度对比

养护时间/d	平均水泥－地层界面胶结强度/MPa		MTA 方法较研究前提高/%
	研究前	MTA 方法	
14	0.079	0.674	753.16
21	0.094	0.897	854.26
28	0.112	1.095	877.68
63	0.111	1.894	1606.31

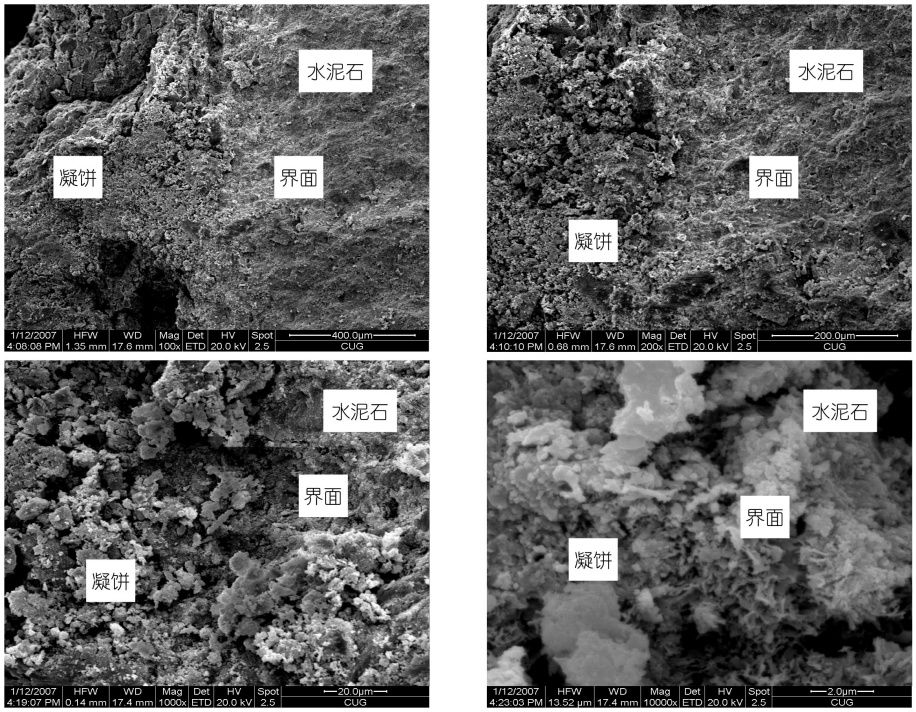

Figure 1. ESEM diagram of interface between cement hardened body and agglomerated cake
图 1. 水泥硬化体－凝饼界面的 ESEM 图

3.3. 流体溶蚀证据

为了更直观地验证泥饼仿地成凝饼和水泥－地层界面整体固化胶结，进行了流体溶蚀试验。由研究前(泥饼)后(凝饼)流体溶蚀实验结果(图 2)可以看出，浸泡 28 d 后泥饼已消失，即泥饼还原成为浑浊的稀钻井液，而研究后则泥饼仿地成了凝饼，表现为杯内自来水清澈且凝饼与水泥硬化体已胶结在了一起，水泥－地层界面整体固化胶结显而易见。

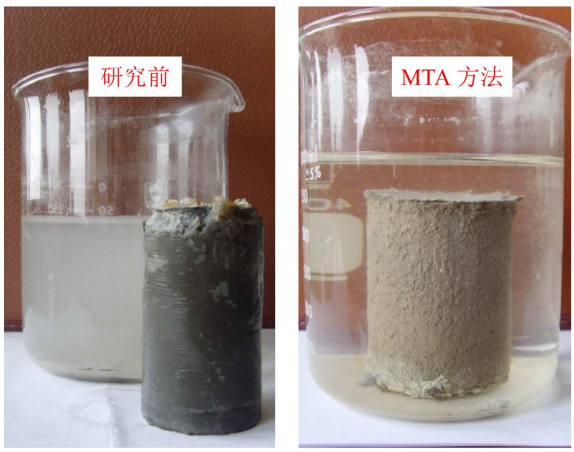

Figure 2. Comparison of fluid corrosion test of mud cake and agglomerated cake
图 2. 泥饼和凝饼的流体溶蚀试验对比

4. 结束语

MTA 方法实现泥饼固化和界面交联包括固化反应、地质成岩等复杂过程。该方法虽已成功应用于 5 个油气田 58 口井且效果显著，但其作用机理尚待进一步探索和研究，以更好地解决油气井的水泥－地层界面封隔问题。

参考文献

[1] 赵黎安, 孟宪宝, 杜卉, 等. 钻屑与油井水泥的胶结特性[J]. 大庆石油学院学报, 1996, 20(2): 90-93.

[2] 顾军, 高德利, 石凤歧, 等. 论水泥-地层界面封固系统及其重要性[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(2): 7-10.

[3] 刘崇建, 黄柏宗, 徐同台, 等. 油气井注水泥理论与应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 113-314.

[4] Gu, J., Wang, B. and Yang, B. (2011) The Influences of Interface Missing and Formation Property on Shearing Strength at Cement-Formation Interface. *Petroleum Science and Technology*, **29**, 633-639. https://doi.org/10.1080/10916460903436796

[5] 顾军, 秦文政. MTA 方法水泥-地层界面整体固化胶结实验[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(2): 226-231.

[6] 刘浩亚, 邵春, 董利飞, 等. 不同条件下泥饼固化提高水泥-地层界面胶结强度的实验研究[J]. 石油天然气化工, 2012, 41(2): 191-195.

[7] 顾军, 杨亚馨, 张鹏伟, 等. MTA 防窜固井技术原理及现场应用分析[J]. 石油钻探技术, 2012, 40(1): 17-21.

[8] 张玉广, 李新宏, 高玉堂, 等. 养护时间和泥饼改性剂加量对固井二界面胶结强度的影响[J]. 油田化学, 2010, 27(2): 124-127.

[9] Gu, J., Zhang, W.P., Huang, J., *et al.* (2017) Reducing Fluid Channelling Risk after Hydraulic Fracturing Using Mud Cake to Agglomerated Cake Method in Coalbed Methane Well. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, **14**, 201-215. https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2017.082044