

引用本文: 王义昕, 于天帅, 代丹, 白珊, 孙平川, 王粉粉. 低场核磁共振研究芦丁对油井水泥早期水化行为的调控 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 302-310.

Citation: WANG Yi-xin, YU Tian-shuai, DAI Dan, BAI Shan, SUN Ping-chuan, WANG Fen-fen. A Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Study on the Regulation of Early Hydration Behavior of Oil Well Cement by Rutin [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 302-310.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0302-09

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026040302

低场核磁共振研究芦丁对油井水泥早期水化行为的调控*

王义昕¹, 于天帅¹, 代丹¹, 白珊¹, 孙平川^{2**}, 王粉粉^{2**}

(¹中海油田服务股份有限公司油田化学研究院, 三河 065201 ²南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 文章研究了天然化合物芦丁在不同温度 (50、70、90 °C) 及不同掺量 (20、40 mg) 条件下对油井水泥早期水化过程的影响。低场核磁共振 (LF-NMR) 横向弛豫时间 (T_2) 演化图谱表明, 芦丁的加入显著延缓了水泥浆体中毛细孔水、受限水向结合水的转化过程。水化热测试结果进一步证实, 芦丁有效延长了水泥水化的诱导期, 降低了早期水化放热速率, 且对最终水化程度无显著影响。温度依赖性研究发现, 芦丁的缓凝效果随温度升高而减弱: 50 °C 下, 掺加 0.05% 芦丁可将诱导期延长至约 12 h; 当温度升至 90 °C 时, 诱导期缩短至约 4 h, 表明芦丁更适用于中低温固井环境。该研究为芦丁用作环境友好型油井水泥缓凝剂提供了理论依据。

关键词: 芦丁, 油井水泥, 早期水化, 低场核磁共振

中图分类号: TQ172.46 **文献标志码:** A

1 前言

在油井固井作业中, 水泥浆的稠化时间控制是保障施工安全与层间封隔质量的关键。对于深井、超深井工况, 水泥浆需在高温下长期维持良好的可泵性, 因此缓凝剂成为不可或缺的添加剂^[1-2]。目前, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 共聚物^[3-5]、木质素磺酸盐^[6]等传统油井水泥缓凝剂虽性能良好, 但普遍存在生物降解性差的问题, 长期使用易对地下水和海洋生态环境造成累积污染。随着全球环保管控标准的日趋严格, 开发兼具优良缓凝性能与环境相容性的可生物降解型缓凝剂, 已成为油井水泥外加剂领域的重要研究方向^[7-9]。

芦丁是一种天然黄酮类化合物, 广泛存在于荞麦、槐米等植物, 具有良好的金属络合能

力^[10]与生物相容性^[11]。已有研究表明, 芦丁可与钙离子形成稳定络合物, 并能吸附于水泥颗粒表面, 延缓水泥水化进程^[12]。芦丁对水泥颗粒具有较强的吸附能力, 其吸附量随平衡浓度的增加呈线性增长, 该吸附行为是其延长水泥水化诱导期和稠化时间的主要机制^[12]。此外, 芦丁的添加方式会显著影响其缓凝效果, 延迟加入可有效降低水泥浆的初始稠度、延长稠化时间, 同时有利于硬化水泥浆体抗压强度的发展^[13]。Wang 等^[12]系统研究了芦丁对 G 级油井水泥稠化时间、抗压强度及水化产物的影响, 发现 0.075% 掺量下芦丁可将稠化时间延长至 300 min 以上, 且硬化水泥浆体满足抗压强度要求。然而, 现有研究主要集中于宏观性能表征与终点产物分析, 对芦丁作用下油井水泥早期水化过程中水分赋存状态与动态迁移行为的研究

* 收稿日期: 2026-06-30

基金项目: 油气重大专项 (项目号 2025ZD1403200)。

作者简介: 王义昕 (1994—), 女, 硕士, 研究方向为固井外加剂开发。

**通信作者: 孙平川, E-mail: spclbh@nankai.edu.cn; 王粉粉, E-mail: wff@nankai.edu.cn。

究仍较为薄弱。

低场核磁共振 (LF-NMR) 弛豫技术以水分子中的 ^1H 核为探针, 通过量化孔隙水弛豫时间谱与信号幅值的对应关系, 实现对多孔介质内部水分含量及其物理约束状态的原位、无损、快速检测^[14]。基于横向、纵向弛豫时间 (T_2 、 T_1) 分布特征, 可非侵入式获取水泥中的水分状态、孔径分布等信息, 实现长期连续监测, 已广泛应用于水泥早期水化动力学研究^[15-16]。其中, 卡尔-珀塞尔-迈博姆-吉尔 (CPMG) 脉冲序列由一个 90° 脉冲和一系列 180° 重聚脉冲组成: 90° 激发脉冲将磁化矢量翻转至横向平面, 促使磁化矢量发生散相; 间隔时间 τ 后施加 180° 重聚脉冲实现自旋相位反转, 再次经 τ 时间完成相位重聚, 并形成自旋回波信号。通过反复施加 180° 重聚脉冲, 可多次重聚横向磁化矢量, 从而采集一系列回波信号。该序列能够有效消除磁场不均匀性的影响, 获取样品真实的衰减信号, 经反演得到 T_2 分布, 反映不同孔隙环境的弛豫特征^[17]。根据 NMR 弛豫理论, 水泥浆体中水分子的 T_2 与其运动自由度密切相关: $T_2 < 0.1\text{ ms}$ 对应化学结合水, 如水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶结构水; T_2 在 $0.1\sim 10\text{ ms}$ 区间, 对应与水泥颗粒表面发生相互作用或受限於微小孔隙内的水 (受限水/毛细孔水), 其中 C-S-H 层间水、凝胶孔水、小毛细孔水的 T_2 区间分别为 $80\sim 120\text{ }\mu\text{s}$ 、 $250\sim 500\text{ }\mu\text{s}$ 、 1 ms ; $T_2 > 10\text{ ms}$ 对应大孔隙内的自由水^[18]。上述归属机制为本文分析芦丁作用下水泥浆体内部水分状态与迁移行为提供了理论依据。

本文采用 LF-NMR 的 CPMG 序列, 结合等温量热法, 系统研究不同温度 (50 、 70 、 $90\text{ }^\circ\text{C}$) 及不同芦丁掺量 (20 、 40 mg) 下油井水泥浆体的早期水化过程。区别于传统研究仅针对单一时间点开展 T_2 谱分析的局限, 本文将 CPMG 采集的系列 T_2 谱按水化时间序列堆叠, 构建 T_2 弛豫时间-水化时间二维演化图谱, 以弛豫时间为横坐标、水化时间为纵坐标, 信号强度以色阶/等高线表示。该二维图谱可连续追踪水化进程中水分子从自由态向结合态迁移的完整动态过程, 为揭示芦丁缓凝作用的微观机制提供新的可视化解译手段。结合水化放热特征, 系统探讨芦丁对水泥水化动力学及水分迁移行为的调控规律, 为芦丁用作环境友好型油井水泥缓凝剂提供理论支撑。

2 实验部分

2.1 实验试剂

实验所用水泥样品为葛洲坝石门特种水泥有限公司生产的 G 级高抗硫酸盐型油井水泥 (HSR 级)。该批次水泥呈灰色粉末状, 无结块、无受潮, 色泽均匀, 流动性良好。采用 X 射线衍射 (XRD, D8 ADVANCE, 德国布鲁克公司) 全谱拟合定量分析法测定其矿物相组成, 结果如表 1 所示。水泥熟料中的主要硅酸盐相——阿利特 (C_3S) 总含量为 59.13% , 其中 M1 型为 19.09% , M3 型为 40.04% , M1/M3 为 0.48 , 表明熟料烧成温度较高且冷却制度较为合理; 贝利特 (C_2S) 总含量为 16.93% , 以 β 型为主 (12.94%), α 型与 αH 型合计为 3.82% , γ 型仅为 0.17% , 说明熟料冷却速度较快, 有效抑制了低活性 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的生成。 C_3S 与 C_2S 总含量达 76.06% , 整体熟料品质优良。中间相方面, 铝酸三钙 (C_3A) 总含量仅为 1.54% , 其中立方晶系占 0.66% 、斜方晶系占 0.88% , 极低的 C_3A 含量赋予该水泥优异的抗硫酸盐侵蚀能力; 铁铝酸四钙 (C_4AF) 含量为 15.94% , 有助于改善水泥的抗折强度和抗硫酸盐性能。此外, 游离氧化钙 (CaO) 含量仅为 0.07% , 方镁石 (MgO) 含量为 0.42% , 二者均处于极低水平, 表明熟料煅烧充分, 水泥浆体体积安定性良好。石膏相中, 二水石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 含量为 2.97% , 半水石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 含量 0.23% , 无水石膏 (CaSO_4) 含量为 0.20% , 石膏总含量为 3.40% , 其中 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 占比约 87.4% 。少量单钾芒硝 (0.59%)、无水芒硝 (0.81%) 等碱金属硫酸盐属于正常范围。芦丁 (纯度 $\geq 98\%$) (分子式见图 1) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 所有试剂均直接使用, 未进一步提纯。

表1 G级油井水泥的化学成分 (质量分数)。
Table 1 Chemical composition (by mass percentage) of G-class oil well cement.

C_3S (%)	C_2S (%)	C_3A (%)	C_4AF (%)	CaO (%)	MgO (%)	石膏相 (%)
59.13	16.93	1.54	15.94	0.07	0.42	3.40

2.2 样品配置

样品水灰比统一为 0.4 。对照组样品制备方法如下: 将 80 g G 级油井水泥与 32 g 蒸馏水在

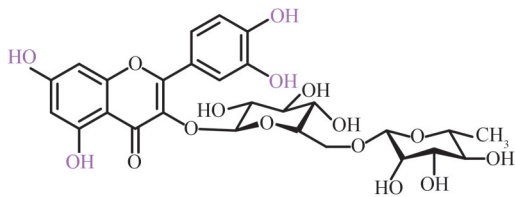


图1 芦丁的分子式。

Figure 1 Molecular formula of rutin.

搅拌杯中混合均匀,以2000 r/min的转速高速搅拌40 s,获得水泥净浆。掺入芦丁的实验组样品:在净浆制备完成1 min后,分别加入20、40 mg芦丁粉末,对应水泥质量分数为0.025%和0.05%,继续以2000 r/min搅拌30 s,确保芦丁粉末在浆体中均匀分散。所有水泥浆体搅拌完成后立即用于后续测试。将样品用滴管注入10 mm玻璃核磁管内,样品高度为1.0~1.5 cm。为便于表述,本文采用Rutinx-y命名规则: x 为芦丁相对水泥的质量分数(%), y 为测试温度($^{\circ}\text{C}$)。例如,Rutin0.05-70表示芦丁掺量为0.05%、测试温度为70 $^{\circ}\text{C}$ 的样品。空白对照组命名为Ref-y。水泥浆体配比见表2。

表2 水泥浆体配比。

Table 2 Cement slurry ratio.

样品名称	水泥 (g)	水 (g)	芦丁 (mg)	测试温度 ($^{\circ}\text{C}$)
Ref-70	80	32	0	70
Rutin0.025-70	80	32	20	70
Rutin0.05-50	80	32	40	50
Rutin0.05-70	80	32	40	70
Rutin0.05-90	80	32	40	90

2.3 方法与数据处理

水泥浆水化热性能评价方法参照《水泥水化热测定方法》(GB/T 12959—2024)。实验前24 h将水化热分析仪(TAM-AIR, TA仪器)环境温度设置为目标实验温度,保证仪器内部温度分布均匀。按照API RP 10B标准配制水泥浆,制备完成后取15 g待测样品注入透明玻璃安瓿瓶,2 min内置入水化热分析仪,监测其水化放热速率和水化放热量。水泥石抗压强度测试根据API RP 10B标准开展。

LF-NMR测试在Bruker minispec mq20低场核磁谱仪(Bruker公司,德国)上完成,仪器静磁场强度为0.5 T,质子频率为20 MHz,配备了宽温度范围的静态探头。样品温度由具有可加

热流动空气的BVT3000变温单元控制。90 $^{\circ}$ 脉冲宽度为3.4 μs ,接收器的死时间约为13 μs 。实验选用LF-NMR的CPMG脉冲序列,序列基本形式为:90 $^{\circ}$ $_x$ — $[\tau$ —180 $^{\circ}$ $_y$ — τ —回波] $_n$ 。通过多次180 $^{\circ}$ 重聚脉冲消除磁场不均匀干扰,获取水分子的固有 T_2 分布特征。测试参数设置如下:延迟时间 R_D =10.0 s,回波时间 T_E =0.1 ms,回波数量 N_E =12000,扫描次数 N_S =8。将新拌水泥浆体迅速装入直径10 mm的核磁专用样品管,密封后置于恒温测试腔内,分别在50、70、90 $^{\circ}\text{C}$ 下连续监测水化过程。各样品的水化监测时长根据水化进程确定,以 T_2 峰左移至基本趋于稳定为早期水化结束的判定依据,样品测试时长为6~24 h。实验每30 min采集一次CPMG衰减曲线。

原始回波信号经Tikhonov正则化与非负最小二乘算法反演^[19],得到 T_2 分布曲线。将不同水化时刻的 T_2 谱按时序堆叠,即生成CPMG信号二维演化图谱,可直观展示水分随水化时间的动态演化过程。

3 结果与讨论

3.1 芦丁含量对水化过程影响的LF-NMR T_2 谱分析

基于LF-NMR的 T_2 谱能够灵敏反映水泥浆体中水分从自由水向结合水的转化过程,进而揭示芦丁对早期水化动力学的影响。图2为70 $^{\circ}\text{C}$ 下空白组水泥、Rutin0.025及Rutin0.05样品在不同水化时间的 T_2 谱,以及对应的归一化主峰值随水化时间的变化曲线。对于空白组水泥,水化初期0~2 h的 T_2 谱主峰稳定在4.3 ms,对应于水泥颗粒表面相互作用的水(受限水),该阶段为水泥浆的诱导期;水化2 h后,水分子运动受限程度增强,主峰逐渐向短弛豫方向偏移; T_2 主峰移至0.8 ms,该信号归属为内部水化产物,0.5 ms内的信号来源于C-S-H层间水和C-S-H凝胶水。对于Rutin0.025-70样品,水化初始3 h内, T_2 谱主峰位维持在4.2 ms,与空白水泥组基本一致,仍为受限水,表明低掺量芦丁对水分子的运动状态影响较小。与空白组水泥2 h即明显左移不同,Rutin0.025样品的主峰在2~4 h仅缓慢左移,3 h时主峰仍维持在3.5 ms,尚未进入C-S-H相关水的弛豫范围(<1 ms),说明

0.025% 芦丁可有效延长诱导期,显著延缓受限水向结合水的转化进程。水化 6 h 后,主峰进一步左移至 0.5 ms, 归属为 C-S-H 层间水及凝胶孔水,标志着进入水化加速期。相比 Rutin0.025, 更高掺量芦丁表现出显著的缓凝效果。水化初始阶段,主峰仍位于约 4.4 ms, 与空白及低掺量样品一致,但其左移趋势明显减缓:6 h 内,主峰位置仅从 4.0 ms 缓慢移至 3.8 ms,仍属于受限水范围,未见明显的凝胶水信号;水化 7 h 后,

主峰开始加速左移,8 h 降至 1.05 ms,为毛细孔水;水化 10 h 降至 0.6 ms,逐渐出现 C-S-H 凝胶水特征峰。通过归一化峰值的比较分析(图 2(d))可知,随着芦丁掺量从 0 提升至 0.05%, T_2 谱主峰的左移速率逐渐减小,自由水向结合水的转化过程显著延后,表明芦丁对油井水泥早期水化存在浓度依赖性缓凝效应,其本质源于芦丁在水泥颗粒表面的有效吸附及其对钙离子的络合,从而抑制了水化产物的成核与生长。

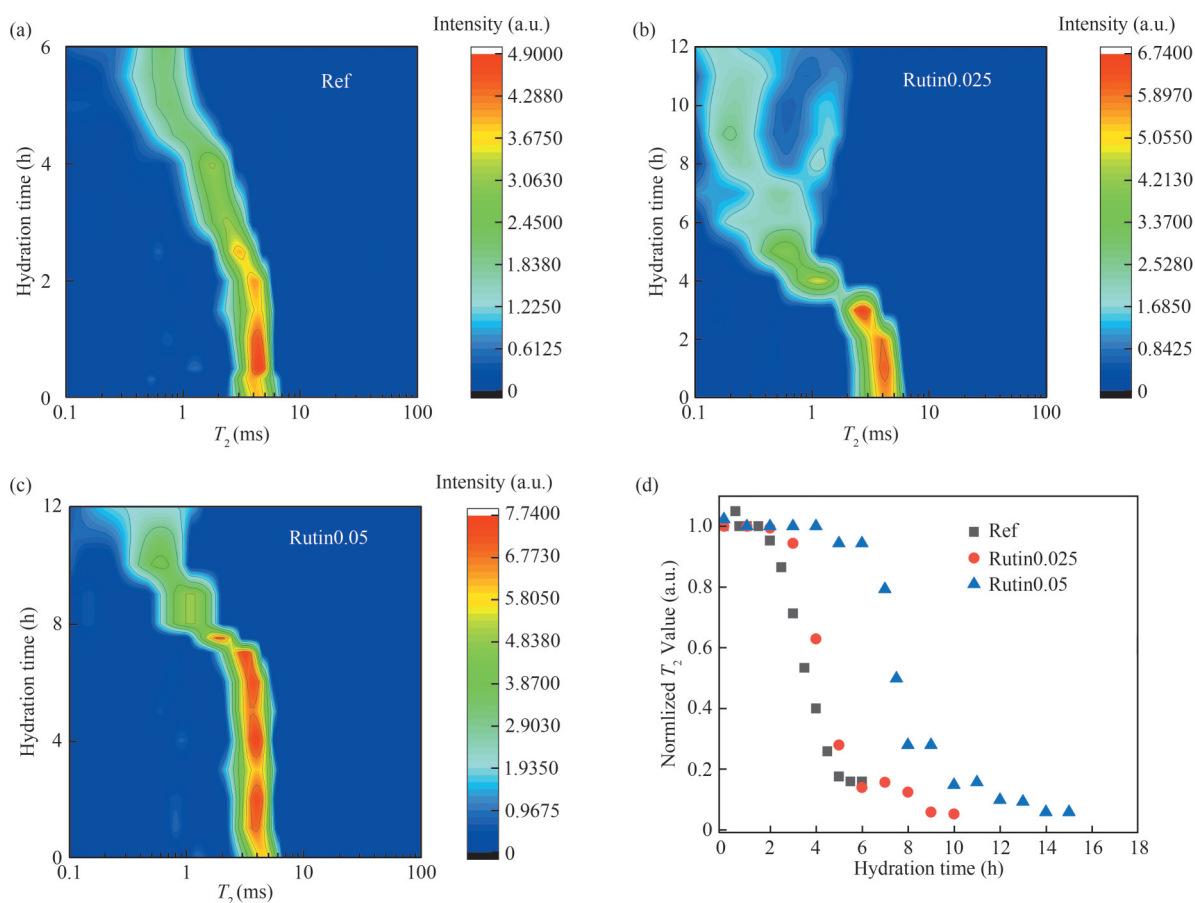


图2 (a) 0%、(b) 0.025%、(c) 0.05% 芦丁掺量水泥浆样品在 70 °C 水化过程中 T_2 随水化反应时间的演化曲线; (d) 不同芦丁掺量下 T_2 峰值随水化时间的变化曲线。

Figure 2 Evolution curves of T_2 with hydration reaction time for cement slurry samples with (a) 0%, (b) 0.025% and (c) 0.05% rutin content in hydration process at 70 °C; (d) Curve showing the change of T_2 peak value with hydration time under different rutin contents.

3.2 养护温度对水化过程影响的 LF-NMR T_2 谱分析

LF-NMR 可通过控温装置设定养护温度,实现不同温度下水化过程的原位监测,进而揭示温度对水化动力学的影响。图 3(a) 展示了 Rutin0.05-50 样品的水化过程:水化初始阶段,

T_2 主峰位于约 5.9 ms, 归属为小毛细孔水与大毛细孔自由水之间的过渡区域,主要为受限水。12 h 内,主峰仅从 5.9 ms 缓慢左移至 2.19 ms,仍处于受限水范围,尚未出现 C-S-H 层间水或凝胶孔水特征峰,说明在 50 °C 下,0.05% 芦丁掺量可将诱导期延长至 12 h 后,显著推迟水化产

物中结合水的出现。升温至 70 °C 得到 Rutin0.05-70, 结果如图 3(b) 所示, 芦丁同样表现出缓凝效果。水化初始阶段, 主峰仍位于约 4.4 ms, 但左移趋势相较于 50 °C 明显加快: 6 h 内, 主峰位置从 4.0 ms 移至 3.8 ms; 水化 7 h 后, 主峰开始加速左移, 8 h 时降至 1.05 ms, 为毛细孔水; 水化 10 h 时降至 0.6 ms, 出现归属于 C-S-H 凝胶水的特征峰, 升温过程加速了水化, 降低了缓凝效果。Rutin0.05-90 样品的水化过程如图 3(c) 所示, 其初始主峰位于 4.6 ms。水化 2 h 后, 主峰左移至约 2.7 ms; 4 h 时主峰进一步降至 0.48 ms

(C-S-H 凝胶孔水), 且 0.08~0.12 ms 范围内出现显著的 C-S-H 层间水特征峰。相较于 70 °C, 90 °C 下诱导期缩短, 水化加速期内结合水的生成速率大幅提高。对比不同温度下的缓凝效果 (图 3(d)) 可知: 芦丁的缓凝作用在 50 °C 时极为显著, 能够长期抑制自由水向化学结合水的转化; 随着温度升至 90 °C, 芦丁对水化进程的延缓能力显著下降, 其 T_2 谱演化特征趋近于未加缓凝剂的空白组水泥。该结果为芦丁用作中低温环境友好型缓凝剂提供了微观水分动态依据。

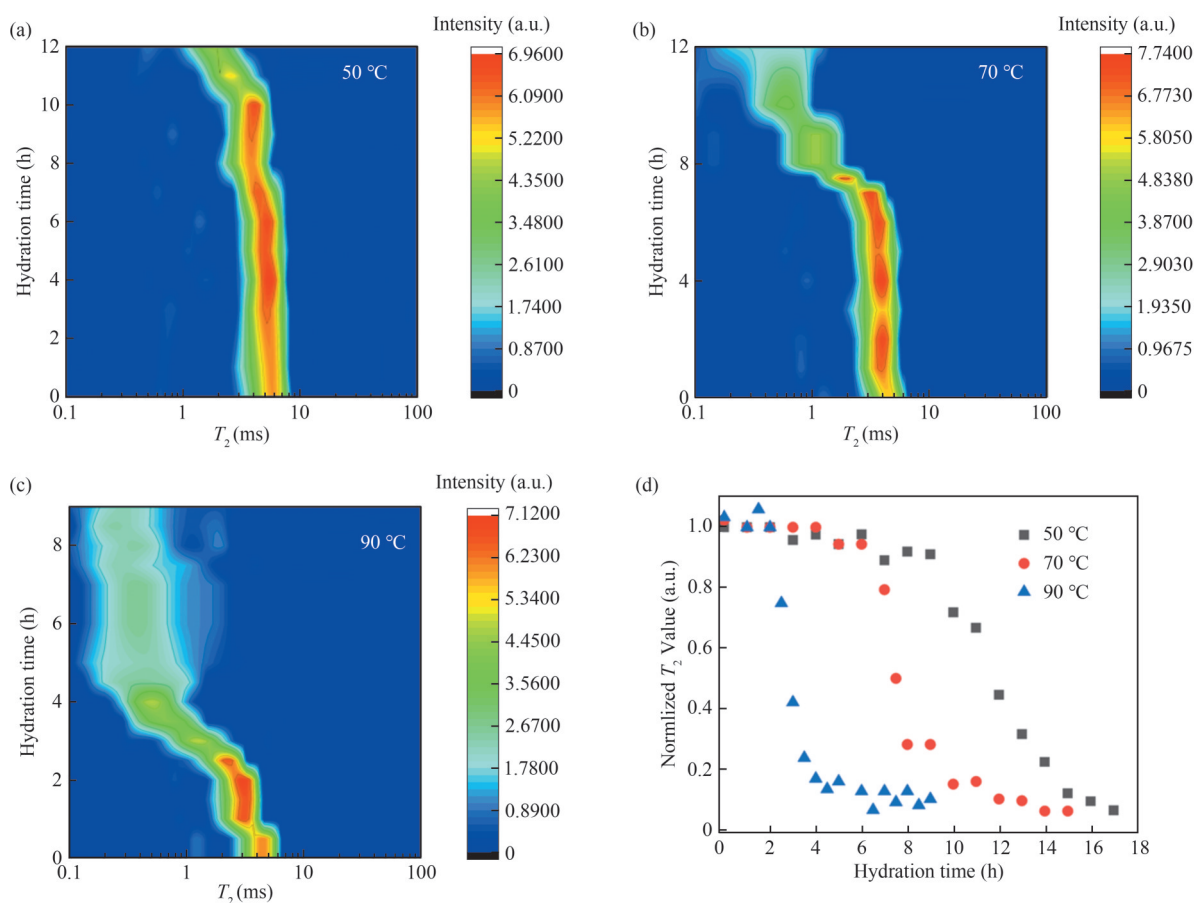


图3 芦丁掺量0.05%的水泥浆样品在 (a) 50 °C、(b) 70 °C、(c) 90 °C 水化过程中 T_2 随水化反应时间的演化曲线; (d) 不同水化反应温度下 T_2 峰值随水化时间的变化曲线。

Figure 3 Evolution curves of T_2 with respect to the hydration reaction time in the cement slurry sample with 0.05% rutin content during (a) 50 °C, (b) 70 °C, and (c) 90 °C hydration processes; (d) Changes in the peak value of T_2 with respect to the hydration time at different hydration reaction temperatures.

3.3 水化热分析

水化热测试通过等温量热法连续记录水泥水化过程中的放热速率与累积放热量, 可定量表征水化反应的动力学进程。水泥水化放热主

要源于水泥矿物相 (尤其是 C_3S 和 C_3A) 与水反应生成水化产物 (如 C-S-H 凝胶和氢氧化钙) 时释放的化学能。水化放热曲线通常呈现初始峰、诱导期、加速期、减速期和稳定期 5 个阶段, 其

中主放热峰对应 C_3S 大量水化形成C-S-H凝胶的加速反应阶段,是衡量水泥水化进程的关键特征。如图4(a)所示,空白组样品Ref-70在约0.5 h后进入加速期,主放热峰出现在3.8 h,峰值约为238 mW/g。掺入0.025%芦丁后,诱导期明显延长,加速期起始时间推迟至约3 h,主峰出现在4.3 h,峰值为252 mW/g。当芦丁掺量增至0.05%时,诱导期进一步延长至6 h,主峰出现在10.2 h,峰值为238 mW/g。上述结果表明,芦丁延迟了水化进程,但未显著抑制最终水化程度。

如图4(b)所示,芦丁固定掺量为0.05%时,

随着温度从50℃升至90℃,水化放热峰显著前移:50℃下主峰出现在约14 h,70℃下为10.2 h,90℃下仅为7.8 h,对应峰值的放热速率分别为112、252和210 mW/g,说明高温加速了水化反应,部分抵消了芦丁的缓凝效果。水化热曲线的诱导期与 T_2 谱中主峰稳定在受限水区(2~5 ms)的时间段基本吻合;主放热峰的出现时间与 T_2 主峰快速左移并进入C-S-H凝胶水区的过程相对应(图4(c))。二者从反应热力学和水分动态演变两个角度相互印证,表明芦丁通过延长诱导期、推迟水化加速期,实现对水泥水化的缓凝调控。

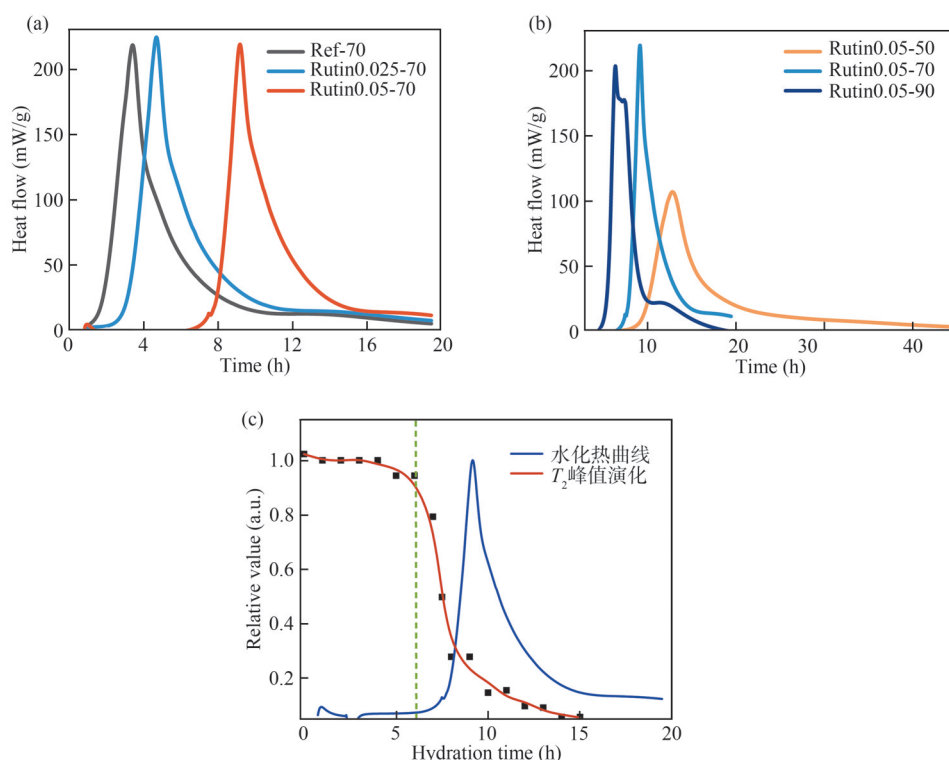


图4 (a) 不同芦丁掺量样品在70℃下水化热曲线; (b) 0.05%芦丁掺量的水化热曲线; (c) Rutin0.05-70样品水化热曲线和 T_2 峰值演化曲线对比。

Figure 4 (a) Waterization heat curves of samples with different rutin addition amounts at 70℃; (b) Waterization heat curve of 0.05% rutin addition; (c) Comparison of waterization heat curves and T_2 peak evolution curves of Rutin0.05-70 samples.

3.4 抗压强度分析

为考察芦丁掺量对水泥石早期抗压强度的影响,对各组样品开展1 d养护龄期下的抗压强度测试,结果如图5(a)所示。空白对照组样品Ref-70抗压强度为30.6 MPa,掺入0.025%芦丁后, Rutin0.025-70样品的抗压强度提升至31.7 MPa,较空白组提高约3.6%。进一步将芦

丁掺量增至0.05% (Rutin0.05-70), 抗压强度升至32.3 MPa, 相较于空白组提高约5.6%。结果表明,在70℃条件下,适宜掺量的芦丁在延缓水泥水化的同时并未牺牲早期力学强度,反而可以有效提升抗压强度。其原因在于:芦丁分子中的酚羟基和羰基具有较强的钙离子络合能力,可在水泥颗粒表面形成吸附层,延缓C-S-H

凝胶的析出,使水化产物分布更均匀、致密;同时,缓凝作用有利于降低水泥浆体早期的大

毛细孔占比,优化孔径分布,从而对界面过渡区产生强化效果,最终实现抗压强度的提高。

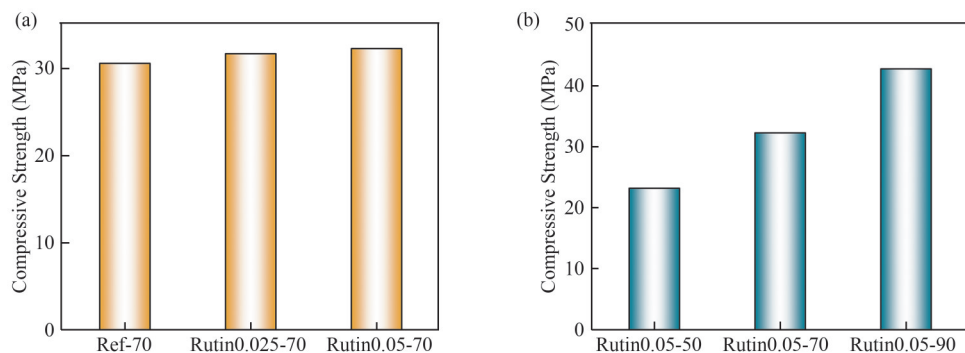


图5 (a) 不同芦丁掺量样品的抗压强度; (b) 不同温度下水泥的抗压强度。

Figure 5 (a) Compressive strength of samples with different rutin additions; (b) Compressive strength of cement at different temperatures.

如图5(b)所示,对于相同芦丁掺量(0.05%)的样品,50、70、90℃养护温度下水泥石抗压强度分别为23.2、31.7和42.8 MPa,可见抗压强度随温度升高呈显著增长趋势:70℃较50℃提高约36.6%,90℃较70℃提高约35.0%,该规律符合油井水泥水化反应的温度敏感性特征。在较低温度(50℃)下,芦丁的缓凝作用较强,水化进程被大幅推迟,养护1 d时水泥水化程度相对较低,水化产物生成量不足,孔隙未被充分填充,因此抗压强度偏低。随着温度升至70和90℃,芦丁缓凝效率有所下降,水化加速期提前,1 d内形成C-S-H和氢氧化钙等更充分的水化产物,结构密实度提升,抗压强度随之增大。需要注意,90℃下样品抗压强度可达42.8 MPa,远高于API标准对G级油井水泥的基本要求,表明即使在高温下,芦丁仍能保证水泥良好的早期强度发展。

4 结论

本文通过LF-NMR的CPMG序列结合等温量热法,系统研究了不同温度及不同掺量(20、40 mg)下芦丁对G级油井水泥早期水化过程的影响,主要结论如下:

(1) 芦丁显著延长了水泥水化的诱导期,降低了早期水化放热速率,且缓凝效果随掺量增

加而增强。

(2) 温度升高削弱了芦丁的缓凝作用。在50℃下,0.05%掺量的芦丁可将诱导期延长至约12 h;当温度升至90℃时,诱导期缩短至约4 h,芦丁对水分迁移的延缓能力显著下降,表明其更适用于中低温固井环境。

(3) 基于LF-NMR构建的 T_2 弛豫时间-水化时间二维演化图谱,可直观呈现水化进程中水分从受限水向C-S-H层间水、凝胶孔水及化学结合水的连续迁移路径。芦丁通过吸附于水泥颗粒表面并络合钙离子,减缓了自由水向结合水的转化速率,该图谱从微观水分动态层面为揭示缓凝剂作用机制提供了直接证据。

(4) 抗压强度测试结果表明,芦丁的缓凝作用未对水泥石早期力学性能产生负面影响。70℃下,0.05%芦丁掺量样品1 d抗压强度为32.3 MPa,较空白组样品(30.6 MPa)提高约5.6%;90℃下抗压强度达42.8 MPa,满足API标准对G级油井水泥的强度要求。

综上所述,芦丁作为一种天然黄酮类化合物,在中等温度范围内展现出良好的缓凝性能与环境相容性,具备作为环境友好型油井水泥缓凝剂的潜力。本文为芦丁在固井工程中的应用提供了理论依据,也为天然产物在油井水泥外加剂领域的开发利用提供了新的研究思路。

参考文献

- 1 Fikeni K G, Pang X Y, Yu Y J, et al. An overview of oil well cement retarders and the retardation mechanisms [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, **2024**, 241: 213116.
- 2 Nwaichi P I, Ridzuan N, Nwaichi E O, et al. Recent advances and prospects on retarder application in oilwell cement: A review [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, **2024**, 241: 213103.
- 3 Bian J F, Ye Z B, Zheng X C, et al. High-temperature resistant copolymer oil well cement retarder: Synthesis, assessment of performance, and mechanism of retardation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **2024**, 141(18): e55316.
- 4 Zhang R, Huo J H, Peng Z G, et al. Investigation of poly(AM/AMPS/MA) on the retarding performance of oil well cement [J]. *Applied Magnetic Resonance*, **2016**, 47(9): 987-1001.
- 5 Wu W C, Yu X R, Hu A B, et al. Amphoteric retarder for long-standing cementing: Preparation, properties and working mechanism [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, **2023**, 223: 211524.
- 6 Colombo A, Geiker M R, Justnes H, et al. On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, **2017**, 100: 435-444.
- 7 Sun Y W, Wang X, Cao Y X, et al. Retardation behavior and mechanism of organic retarders on geopolymers at high temperatures and their effects on mortar properties [J]. *Construction and Building Materials*, **2025**, 493: 143148.
- 8 Wang J Q, Hu S, Zhou X, et al. Hydration control and performance enhancement of cementitious materials with a sustainable retarder derived from waste cheese whey [J]. *Construction and Building Materials*, **2026**, 509: 145215.
- 9 Chen P Y, Zhang L H, Wang J L, et al. Exploring vitamin-C as a retarder for calcium sulfoaluminate cement [J]. *Construction and Building Materials*, **2021**, 312: 125334.
- 10 Zhou Y Y, Tang R C, Xing T L, et al. Flavonoids-metal salts combination: A facile and efficient route for enhancing the flame retardancy of silk [J]. *Industrial Crops and Products*, **2019**, 130: 580-591.
- 11 杨美玲, 杨培菊, 宋玉民. 芦丁金属配合物的合成、表征及与血清白蛋白的相互作用 [J]. *无机化学学报*, **2005**, 21(4): 483-489.
- 12 Wang C Y, Wang L Y, Yao X, et al. The effect of rutin on the early-age hydration of oil well cement at varying temperatures [J]. *Cement and Concrete Composites*, **2022**, 128: 104438.
- 13 Wang C Y, Wang L Y, Geng C Z, et al. Benefits of delayed addition of rutin on the thickening time and compressive strength of oil well cement [J]. *Construction and Building Materials*, **2022**, 322: 126287.
- 14 Zhang X Y, Zhou C S, Qiao J, et al. Multi-exponential inversion of the relaxometry data of low-field nuclear magnetic resonance for cement-based materials [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, **2024**, 22(1): 33-46.
- 15 Huo J H, Peng Z G, Ye Z B, et al. Characterization of the initial hydration process of ordinary Portland cement based on low-field NMR [J]. *Applied Magnetic Resonance*, **2019**, 50(1): 187-198.
- 16 Huo J H, Peng Z G, Ye Z B, et al. Characterising the hydration process of cement slurry system based on low-field NMR [J]. *Advances in Cement Research*, **2020**, 32(1): 12-19.
- 17 Halperin W P, Jehng J Y, Song Y Q. Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste [J]. *Magnetic Resonance Imaging*, **1994**, 12(2): 169-173.
- 18 凯伦·斯克里夫纳, 鲁本·斯内林斯, 芭芭拉·洛滕巴赫. 水泥基材料微结构分析方法 [M]. 孔祥明, 李克非, 阎培渝, 译. 北京: 科学出版社, **2021**.
- 19 Venkataramanan L, Song Y Q, Hurlimann M D. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2.5 dimensions [J]. *IEEE Transactions on Signal Processing*, **2002**, 50(5): 1017-1026.

A Low-Field Nuclear Magnetic Resonance Study on the Regulation of Early Hydration Behavior of Oil Well Cement by Rutin

WANG Yi-xin¹, YU Tian-shuai¹, DAI Dan¹, BAI Shan¹, SUN Ping-chuan^{2*}, WANG Fen-fen^{2*}

(¹Oilfield Chemicals Division, COSL, Sanhe 065201, China; ²College of Chemistry, Nankai University, Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract This study investigated the effect of the natural compound rutin on the early hydration process of oil well cement under different temperatures (50, 70, and 90 °C) and dosages (20 and 40 mg). Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) transverse relaxation time (T_2) evolution profiles indicated that the addition of rutin significantly delayed the transformation of capillary water and bound water into interstitial water within the cement paste. Hydration heat tests further confirmed that rutin effectively prolonged the induction period of cement hydration, reduced the early-stage heat release rate, and had no significant impact on the final degree of hydration. Temperature-dependent studies revealed that the retarding effect of rutin decreased with increasing temperature: at 50 °C, adding 0.05% rutin extended the induction period to approximately 12 hours; however, at 90 °C, the induction period shortened to about 4 hours, indicating that rutin is more suitable for medium-to low-temperature cementing environments. This work provides a theoretical basis for using rutin as an environmentally friendly retarder in oil well cement.

Keywords Rutin, Oil well cement, Early hydration, Low-field nuclear magnetic resonance

* **Corresponding author:** SUN Ping-chuan, E-mail: spclbh@nankai.edu.cn; WANG Fen-fen, E-mail: wff@nankai.edu.cn.