

提高油井水泥石抗CO₂腐蚀外掺料的性能

张亮¹ 姚晓¹ 罗霄¹ 毛敬勋² 王顺利² 张嵇南²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏南京 210009; 2. 吉林石油集团有限公司 钻井工艺研究院, 吉林 松原 138000)

摘要:为提高油井水泥石抗CO₂腐蚀的能力,进而提高油气藏开采质量和油井开采寿命,开发了抗CO₂腐蚀外掺料F1。通过测试水泥石腐蚀前后抗压强度、渗透率、孔结构(MIP法测定)等性能及分析水泥石样品微观形貌和其腐蚀产物,评价了掺入F1水泥石的抗腐蚀性能。结果表明:在CO₂分压2 MPa、150℃腐蚀介质中养护28 d,掺入抗CO₂腐蚀外掺料F1能够明显提高水泥石的抗CO₂腐蚀性能。主要表现为:水泥石试块腐蚀后的抗压强度较未腐蚀水泥石试块有所提高;与原浆加砂水泥石相比,水泥石总孔隙率明显降低,且孔径分布趋于无害孔化(<50 nm);水泥石在7 MPa驱替压力下的水驱渗透率为0(原浆加砂水泥石的渗透率为0.91×10⁻³ μm²)。F1的掺入使水泥石生成结构稳定的铝取代的雪硅钙石,有利于水泥石抗CO₂腐蚀能力的提高。

关键词:固井;油井水泥;掺料水泥;二氧化碳腐蚀;抗腐蚀性

中图分类号:TE256⁺.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2010)04-0015-04

Research on the Performance of An Additive to CO₂ Corrosion Resistance in Oil Well Cement

Zhang Liang¹ Yao Xiao¹ Luo Xiao¹ Mao Jingxun² Wang Shunli² Zhang Jinan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu, 210009, China; 2. Drilling Technology Institute of Jilin Oilfield, Songyuan, Jilin, 138000, China)

Abstract: In order to improve oil well cement's CO₂ corrosion resistance, service quality and life of reservoir, a corrosion-resistant mixture F1 was developed. By testing compressive strength, permeability and pore structure (method of mercury intrusion pore measurement, MIP) before and after the corrosion, and by analyzing the micro-structure and corrosive products, the cement performance of anti-corrosion was evaluated after adding F1. Results showed that adding F1 can effectively improve the anti-corrosion ability of cement in the environment with CO₂ partial pressure of 2 MPa and being kept in 150℃ for 28 days. The compressive strength of cement with F1 is higher than that of non-corrosion sample. The total porosity of cement by adding F1 is reduced compared with the cement by adding sand. The pore sizes are mainly in the harmless pore size (<50 μm). The permeability at pressure of 7 MPa is 0 (the permeability of cement with adding sand to the initial slurry is 0.91×10⁻³ μm²). Therefore, adding F1 to cement has produced a tobermorite containing aluminium element with a stable structure to improve the anti-corrosion ability of cement in CO₂ environment.

Key words: well cementing; oil well cement; admix cement; carbon dioxide corrosion; erosion resistance

我国的油气资源中大部分含有CO₂,如南海西部油田CO₂含量为10%,四川气田有80%为酸性天然气,华北油田伴生气的CO₂含量为42%,吉林油田天然气中CO₂含量为20%~97%^[1-2]。在油气井开发中,由于CO₂腐蚀造成危害十分严重,且

收稿日期:2009-12-10;改回日期:2010-05-28

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目“低渗透油气藏复杂井用非水泥基固井材料研究”(编号:2006AA06Z225)资助

作者简介:张亮(1984—),男,河北鹿泉人,2007年毕业于淮海工学院材料化学专业,在读硕士研究生。

联系方式:(025)83587253,zl0503102125@163.com

随着对高含 CO_2 气藏的开发及 CO_2 驱油技术的推广, CO_2 对井下水泥环和井下管材的腐蚀问题也越来越严重。 CO_2 腐蚀问题已成为油气田开发行业的一大技术难题,也是固井工程技术人员急需解决的重大问题之一。

国内外研究人员对油井水泥石抗 CO_2 腐蚀性能进行了诸多研究^[3-7],对 CO_2 腐蚀水泥石的基本原理及其影响因素进行了考察,并提出了一些防腐措施,如加入活性硅灰或设法提高水泥浆密度等,但应用范围窄、防腐效果较差。为此,笔者针对吉林油田富含 CO_2 气井深层固井需求,开发了抗 CO_2 腐蚀

外掺料 F1,并通过对比各配方水泥石的抗压强度、水相渗透率和孔结构等物理性能,分析了抗腐蚀外掺料 F1 的作用效果。

1 试验材料和方法

1.1 试验原料

主要试验原料:G 级油井水泥(四川嘉华);石英砂(江苏南京),200 目;抗腐蚀外掺料 F1(自制);硅灰(河北承德)。试验所用原料的化学组成(质量分数)见表 1。

表 1 原料的主要化学组成

| 原料 | SiO_2 | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | CaO | MgO | P_2O_5 | $\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ | SO_3 | % |
|-----------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|------------------------|---|---------------|---|
| G 级油井水泥 | 22.43 | 4.10 | 4.76 | 64.77 | 1.14 | 0 | 0.41 | 1.67 | |
| 抗腐蚀外掺料 F1 | 61.93 | 0.66 | 16.72 | 16.38 | 0.27 | 0.13 | 0.15 | 0 | |
| 硅灰 | 92.34 | 0.79 | 0.25 | 1.45 | 0.41 | 0.28 | 0 | 0 | |

注:G 级油井水泥的烧失量为 0.54%。

1.2 试验配方

对原浆加砂水泥、硅灰加砂水泥及掺有抗腐蚀外掺料 F1 的加砂水泥在高温下的抗 CO_2 腐蚀性能进行比较。水泥浆配方分别为:

1#(原浆加砂水泥石)为 G 级油井水泥 +25% 石英砂;

2#(硅灰加砂水泥石)为 G 级油井水泥 +25% 石英砂 +16% 硅灰;

3#(掺 F1 的加砂水泥石)为 G 级油井水泥 +25% 石英砂 +16% 抗腐蚀外掺料 F1。

1.3 试验方法

按 API SPEC 10 要求配置水泥浆。将配置的水泥浆倒入 25.4 mm×25.4 mm 的圆柱形试模,置于高温高压养护釜中,在 150 °C、21 MPa 条件下养护 48 h,取出脱模。将制备好的水泥石试块置于盛有 1% 盐水的高温高压 CO_2 腐蚀仪中,升温至 150 °C,盐水中通入 CO_2 加压至 2 MPa,保持腐蚀仪内压力、温度恒定,养护 28 d 后测定水泥石试块的抗压强度和碳化深度(剖面酚酞显色法测定);以水为介质测定水泥石试块的渗透率,对破形后的水泥石试块进行 MIP 和 SEM 分析,研究腐蚀前后水泥石试块的微观结构变化。

为了便于分析,腐蚀水泥石试块必须与相同温度、压力条件下的未腐蚀水泥石试块进行比较。

2 试验结果与分析

2.1 水泥石抗压强度和碳化深度分析

CO_2 溶于水后对水泥石产生腐蚀作用,不同配方的水泥石在不同养护介质中养护 28 d 后的抗压强度和碳化深度变化见表 2。

表 2 水泥石养护 28 d 后的抗压强度和碳化深度

| 水泥石 | 抗压强度 / MPa | | 增长率, % | 碳化深度 / mm |
|-----|------------|------|--------|-----------|
| | 盐水养护 | 腐蚀养护 | | |
| 1# | 30.9 | 26.4 | -14.50 | 12.20 |
| 2# | 28.7 | 27.6 | -3.69 | 6.22 |
| 3# | 34.2 | 35.3 | 3.13 | 3.86 |

由表 2 可知:

1) 在盐水中养护 28 d 后,原浆加砂水泥石(1#)抗压强度较高,硅灰加砂水泥石(2#)抗压强度比原浆加砂水泥石低,而掺入 F1 的加砂水泥石(3#)28 d 抗压强度比原浆加砂水泥石提高了 10.68%,说明抗腐蚀外掺料 F1 可有效改善水泥石的胶凝特性,提高水泥石的抗压强度。

2) 在 CO_2 介质中腐蚀 28 d 后,原浆加砂水泥石的抗压强度明显降低,较未腐蚀试块降低了 14.50%;硅灰加砂水泥石腐蚀 28 d 后的抗压强度也低于未腐蚀试块;而掺 F1 的加砂水泥石腐蚀 28 d 后的抗压强度,较未腐蚀试块提高了 3.13%。可见,抗腐蚀外掺料有利于提高油井水泥石的抗

压强度,且掺F1的加砂水泥石其抗CO₂腐蚀能力明显优于原浆加砂水泥石和硅灰加砂水泥石。

不同水泥石试块在CO₂介质中腐蚀28 d的剖面图见图1。

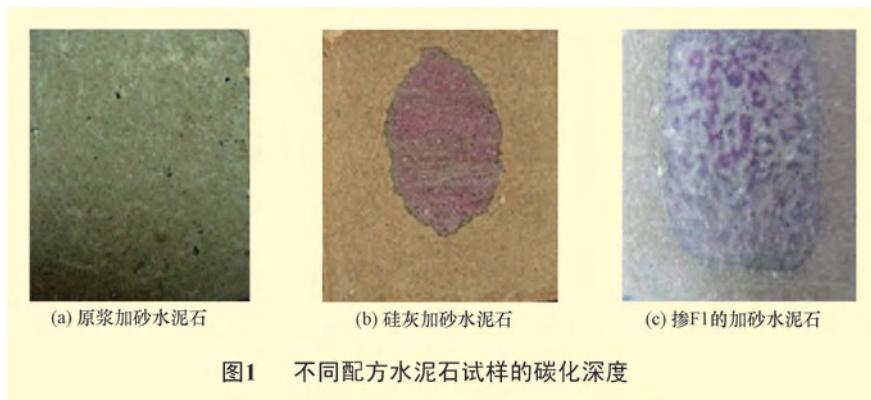


图1 不同配方水泥石试样的碳化深度

从图1可以看出,水泥石断面明显不同,原浆加砂水泥石腐蚀后整个断面呈黄灰色,滴入酚酞指示剂后颜色无变化(无碱性),说明CO₂已完全渗入水泥石中心,与水泥石中的部分组分发生反应,水泥石基本被腐蚀;硅灰加砂水泥石断面处腐蚀界面清晰,试块中心为水泥石未腐蚀部分(粉红色部分),试块外层为碳化层,呈土黄色,水泥石碳化深度为6.22 mm,说明CO₂已渗入水泥石试块较深部位;掺入F1加砂水泥石的断面处也存在腐蚀界面,试块中心为水泥石基体未腐蚀部分(粉红色部分),

碳化深度(外层)明显减小。可见,抗腐蚀外掺料F1可有效减缓CO₂对油井水泥石的腐蚀,且其改善作用明显优于硅灰。

2.2 水泥石渗透率和孔结构分析

油井水泥石固有的多孔性为腐蚀介质提供了通道,孔隙大小和结构决定了腐蚀介质进入水泥石内部的速度和能力。通常水泥石的渗透性主要由水泥石基体中的有害孔(>100 nm)决定^[7]。表3为不同配方水泥石腐蚀前后孔结构和渗透率的测试结果。

表3 水泥石养护28 d后的孔结构参数和渗透率

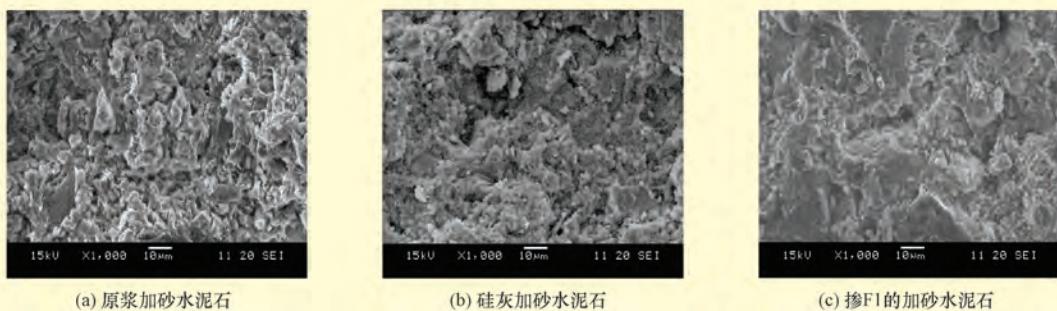
| 水泥石 | 养护方式 | 孔隙率, % | 孔径比例, % | | | 渗透率/10 ⁻³ μm ² |
|-----|------|--------|---------|-----------|---------|--------------------------------------|
| | | | <50 nm | 50~100 nm | >100 nm | |
| 1# | 盐水养护 | 28.95 | 31.04 | 28.61 | 40.35 | 0.46 |
| | 腐蚀养护 | 34.14 | 20.64 | 26.86 | 52.50 | 0.91 |
| 2# | 盐水养护 | 20.68 | 63.13 | 21.57 | 15.30 | 0 |
| | 腐蚀养护 | 24.09 | 43.30 | 36.24 | 20.46 | 0 |
| 3# | 盐水养护 | 17.22 | 83.46 | 3.37 | 13.17 | 0 |
| | 腐蚀养护 | 21.67 | 64.35 | 21.14 | 14.51 | 0 |

注:养护温度为150 °C;渗透率测试条件为驱替压力7 MPa×5 h,围压10 MPa。

由表3可知,盐水养护28 d后,原浆加砂水泥石的孔隙率和有害孔比例均较大,掺入16%硅灰后,水泥石孔结构有所改善。而掺入16%抗腐蚀外掺料F1后,水泥石密实性和抗渗性能明显提高,水泥石渗透率为0。CO₂介质腐蚀28 d后,不同配方水泥石孔隙率和有害孔比例都高于其同龄期盐水养护下水泥石,原浆加砂水泥石的孔隙率明显增大,较未腐蚀试块增大了17.93%;硅灰水泥石腐蚀28 d后的孔隙率也高

于未腐蚀试块(增大了16.49%);而掺入F1加砂水泥石在CO₂介质中腐蚀28 d后的孔隙率,远低于净浆水泥石的孔隙率。这说明F1的加入,改变了水泥石的内部结构和孔隙结构,使水泥石结构致密、不渗透,从而延缓了CO₂进入水泥石基体内部的速率,降低了水泥石的碳化深度。此外,抗腐蚀外掺料F1对水泥石结构性能的改善要优于硅灰(见表3)。不同配方水泥石试块腐蚀28 d后的显微形貌如图2所示。的孔隙率和渗透率增大,抗压强度降低^[1]。硅灰加砂水泥石在CO₂介质中腐蚀28 d后,内部孔隙少,但存在微裂缝,水泥石结构仍然不够致密,不利于提高水泥石长期抗CO₂腐蚀的能力。掺入F1加砂水泥石

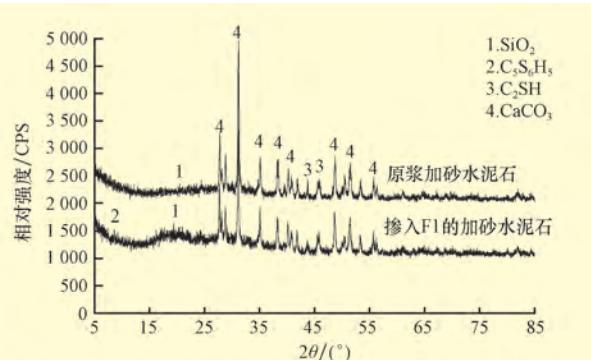
从图2可以看出,CO₂介质腐蚀28 d后,原浆加砂水泥石结构松散,均匀程度差,大孔数量多,说明CO₂渗入水泥石基体与部分水化产物发生了反应,持续的淋滤作用造成水泥石疏松多孔,使水泥石

图2 水泥石经CO₂介质腐蚀28 d后的显微形貌

在CO₂介质中腐蚀养护28 d后,水泥石结构均匀、致密,说明掺入F1的水泥石能够抵抗CO₂的腐蚀,降低CO₂的腐蚀速率,水泥石抗CO₂腐蚀性能优异。

2.3 水泥石碳化腐蚀产物分析

采用X-射线衍射分析测试碳化腐蚀后的原浆加砂水泥石、掺入F1的加砂水泥石外层腐蚀试块并进行比较,结果如图3所示。

图3 水泥石在CO₂介质腐蚀28 d后的X衍射成分分析

从图3可以看出,CO₂介质腐蚀28 d后,原浆加砂水泥石的腐蚀产物主要是CaCO₃、C₂SH和SiO₂,凝胶物质基本消失。抗腐蚀外掺料F1中的富铝成分可与雪硅钙石反应生成部分铝取代的雪硅钙石,水泥石抗CO₂腐蚀的能力提高。因为掺有抗腐蚀外掺料F1的加砂水泥石腐蚀层的主要矿物成分中存在少量低碱度的雪硅钙石,从而赋予水泥石较高的抗压强度和较低的渗透率,阻挡了CO₂的渗入并防止或抑制了CO₂对水泥石的腐蚀。

3 结论

1) 原浆加砂水泥石抗CO₂腐蚀性能差。水泥石在CO₂介质中(150 °C, CO₂分压为2 MPa)腐蚀28 d后,试块基本被腐蚀,较未腐蚀试块抗压强度降低了

14.50%,渗透率增大了97.83%,孔隙率增大了17.93%,且孔径中有害孔比例最大(占52.50%)。

2) 抗腐蚀外掺料F1有利于油井水泥石抗压强度的提高。150 °C盐水养护28 d后,F1掺量为16%的加砂水泥石其抗压强度为34.2 MPa(比原浆加砂水泥石提高了10.68%);CO₂介质腐蚀28 d后,水泥石抗压强度达到35.3 MPa,较未腐蚀试块提高了3.22%(同比原浆加砂水泥石下降14.50%)。

3) 抗腐蚀外掺料F1能够显著提高水泥石抗CO₂腐蚀的能力。CO₂腐蚀28 d后,掺16%抗腐蚀外掺料F1的加砂水泥石的孔隙率为21.67%,有害孔比例为14.51%(原浆加砂水泥石的孔隙率为34.14%,有害孔比例为52.50%),试块的碳化深度为3.8 mm,在驱替压力7 MPa下5 h的渗透率为0,其抗腐蚀性能明显优于原浆加砂水泥石(碳化深度为12.2 mm,渗透率为 $0.91 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$),且生成结构稳定的铝取代的雪硅钙石,有利于提高水泥石抗CO₂腐蚀的能力。

参 考 文 献

- [1] 周仕明,王立志,杨广国,等.高温环境下CO₂腐蚀水泥石规律的实验研究[J].石油钻探技术,2008,36(6):9-13.
- [2] 姚晓.二氧化碳对油井水泥石的腐蚀及其防护措施[J].钻井液与完井液,1998,15(1):8-12.
- [3] Lécolier E, Rivereau A, Le Saout G, et al. Durability of hardened portland cement paste used for oil well cementing[J]. Oil & Gas Science and Technology, 2007, 62(3):335-345.
- [4] 牟春国,杨远光,施太和,等.水泥石碳化腐蚀影响因素及抗腐蚀方法研究[J].石油钻探技术,2008,36(2):42-44.
- [5] 姚晓,唐明述.油井水泥石CO₂腐蚀的热力学条件[J].油田化学,1999,16(1):10-13.
- [6] 张景富,徐明,朱健军,等.二氧化碳对油井水泥石的腐蚀[J].硅酸盐学报,2007,35(12):1651-1656.
- [7] 黄柏宗,林恩平,吕光明,等.固井水泥环柱的腐蚀研究[J].油田化学,1999,16(4):377-383.