

胶乳防腐水泥浆在元坝地区的应用

瞿 佳¹, 严思明², 许建华³

(1. 中国石化勘探南方分公司, 四川成都 610041; 2. 西南石油大学化学化工学院, 四川成都 610500; 3. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘 要: 元坝地区高压气层天然气中普遍含有 H_2S , 影响固井质量和气井的寿命。为此, 借鉴其他地区应用胶乳水泥浆的经验, 结合元坝地区的特点, 确定了胶乳水泥浆的基本配方。通过室内试验分析了影响胶乳水泥浆性能的敏感因素, 结果表明, 剪切速率、水质和密度等因素对其性能影响不大, 虽然水泥浆的稠化时间随温度升高而缩短, 但能满足元坝地区固井施工要求。采用扫描电镜观察水泥石腐蚀前后的结构变化、对比水泥石腐蚀前后的抗压强度和渗透率、测试水泥石的腐蚀率, 评价了胶乳防腐水泥浆抗 H_2S 腐蚀的性能, 分析了胶乳防腐水泥浆抗 H_2S 腐蚀的机理。试验结果表明, 胶乳防腐水泥浆形成的水泥石具有较好的抗 H_2S 腐蚀性能, 在 H_2S 体积分数为 4.0% 环境中的腐蚀率不到 16%, 远低于常规水泥石的腐蚀率。34 井次的现场应用表明, 胶乳防腐水泥浆可提高元坝地区气井固井质量。

关键词: 胶乳水泥浆 固井 硫化氢腐蚀 稠化时间 元坝地区

中图分类号: TE256 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0890(2013)03-0094-05

Application of Corrosion Resistant Latex Cement Slurry in Yuanba Area

Qu Jia¹, Yan Siming², Xu Jianhua³

(1. Sinopec Exploration Southern Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China; 3. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, 100101, China)

Abstract: In Yuanba Area where high-pressure gas zones are commonly encountered in exploratory wells, and hydrogen sulfide (H_2S) is contained in the natural gas, it is of crucial importance to employ latex cement slurry that can prevent gas channeling and corrosion to increase life span of wells. In view of the formation characteristics of Yuanba Area and combined with the application experience of latex cement slurry in other regions, the fundamental formula of latex cement slurry was worked out. Lab experiments prove that all the sensitive factors, such as shear rate, water quality and density had little effect on the properties of latex cement slurry, which is suitable for the sophisticated circumstances in Yuanba Area. Although the thickening time shortens with the rise in temperature, it fulfills the requirements of cementing operation in Yuanba Area. The corrosion resistivity of the latex cement slurry was evaluated by observing the structure changes of cement stones under scanning electron microscope (SEM) before and after corrosion, and comparing the strength and permeability measured before and after corrosion by H_2S , and the tested rates of corrosion, and the corrosion resistant mechanism of latex cement slurry was investigated as well. The cement stone formed by latex cement slurry exhibited preferable corrosion resistant performance to H_2S . In the environment with a 4.0% volume fraction of H_2S , its rate of corrosion was less than 16%, which was much lower than that of the cement stone formed by conventional cement slurry. Field application results indicated that utilization of corrosion resistant latex cement slurry in Yuanba Area could improve cementing quality and prevent the corrosion of H_2S on cementing quality.

Key words: latex cement slurry; well cementing; hydrogen sulfide corrosion; thickening time; Yuanba Area

元坝地区大部分高压气层富含 H_2S 气体, 而且含量较高^[1]。近 2 年中国石化在该地区钻井 47 口, 天然气中 H_2S 体积分数为 4%~7%。 H_2S 属于腐蚀性酸性气体, 对套管、固井工具及其附件易产生氢脆和腐蚀破坏^[2-3], 特别是对固井水泥石的腐蚀, 不仅造成油气井和设备的寿命缩短、设备损坏等损失,

有毒有害气体还可能窜至地面, 造成重大安全事故。

收稿日期: 2013-03-12; **改回日期:** 2013-04-25。

作者简介: 瞿佳(1965—), 男, 贵州松桃人, 1987 年毕业于西南石油学院石油工程专业, 高级工程师, 长期从事井筒复杂流动与控制、钻完井工程方面的研究。

联系方式: nfqzgz@126.com。

胶乳是通过乳液聚合反应,形成一定细度又分散在乳化剂中的颗粒。胶乳水泥浆就是加入胶乳后的水泥浆。应用胶乳水泥浆封闭气层时,随着水泥水化反应的进行,环绕水泥颗粒的水被消耗,胶乳局部体积分数升高,产生颗粒聚集,形成空间网络状非渗透薄膜,填充在水泥颗粒间的空隙内,使水泥石的孔隙度和渗透率非常低,阻止了 H₂S 向水泥石内部扩散,从而有利于防止水泥石的腐蚀。

1 试验仪器、材料与方

1.1 试验仪器

OWC-4060A 型恒速搅拌器,OWC-2990F 型增压水泥养护釜,TYE-A 型数显式电液压力机,扫描电镜(SEM) 分析仪,X-ray 衍射分析仪,5265 型超声波静胶凝强度分析仪,CHANDLER7150 型气窜模拟分析仪,自制高温高压 H₂S 腐蚀装置,自制水泥石渗透率测定装置。

1.2 试验材料

嘉华 G 级高抗硫油井水泥 JHG,减阻剂 SXY,降失水剂 HS-2A和 BS100,缓凝剂 SN-2 和 BS200R,消泡剂 XP-1 和 BP-1B,胶乳 JR,胶乳稳定剂 WD-1,纯硫化氢气体(99.99%)。

1.3 试验方法

水泥浆和水泥石的性能测定按石油行业标准 SY/T 5546—2002 进行。水泥石试样的制备、腐蚀试验方法、水泥腐蚀率的分析方法、水泥石渗透率和孔隙度的测定与计算方法见参考文献[4]。

2 影响胶乳水泥浆性能的因素

根据其他地区应用胶乳水泥浆的经验,结合元坝地区的特点,确定胶乳防腐水泥浆由丁苯胶乳 JR、非渗透防气窜降失水剂 BS100 以及相配套的油井水泥外加剂组成,胶乳与水泥的质量比为 12%~15%,其他外加剂根据设计需要调整,其基本配方为:嘉华 G 级水泥+0.50% BS100+15.00% 胶乳 JR+0.14% WD-1+0.07%~0.14% BP-1B+27.71% 水。其基本性能为:密度 1.90 kg/L,API 失水量 11 mL,110 ℃、75 MPa 下的稠化时间 217 min,析水 0 mL,流动度 20 cm,110 ℃下 48 h 抗压强度 16 MPa,90 ℃下 48 h 抗压强度 9.4 MPa,六速旋转

黏度计的读数为 146/85/64/37/6/5。
从胶乳防腐水泥浆的基本性能看,浆体流变性较好,API 失水量小,没有过缓凝现象,90 ℃下抗压强度可以达到 9 MPa,满足工程需要,另外胶乳水泥浆添加剂全部为液态,现场配制比较方便。

2.1 温度对失水及稠化时间的影响

测试不同温度下胶乳防腐水泥浆的 API 失水量和稠化时间,以考察温度对 API 失水量和稠化时间的影响,结果见表 1。

表 1 温度对胶乳防腐水泥浆 API 失水和稠化时间的影响
Table 1 Effect of temperature on API fluid loss and thickening time of the corrosion resistant latex cement slurry

温度/℃	API 失水量/mL	稠化时间/min
50 升至 110		235
110 降至 80		341
110	11	208
115	12	141
120	17	107
110 ^①		228

注:① 在 110 ℃ 停机 20 min。

从表 1 可以看出:胶乳防腐水泥浆在不同温度下的 API 失水量都没有超过 50 mL,可以满足固井施工要求;随着温度升高稠化时间缩短。

鉴于胶乳水泥浆在低温下有稠度升高的现象,模拟井下固井的降温过程测试了稠化曲线,结果见图 1。从图 1 可以看出,温度升至 120 ℃ 和降至 100 ℃ 后稠度保持在 13 Bc 左右,能满足泵送要求。

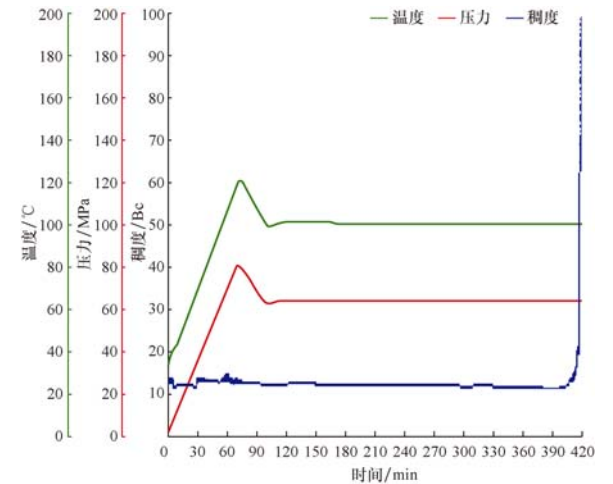


图 1 胶乳防腐水泥浆降温稠化曲线

Fig. 1 Thickening curve of the latex cement slurry corrosion resistant

2.2 剪切速率对稠化时间的影响

通过改变配浆时搅拌机的机械转速,来测定剪

切速率对胶乳防腐水泥浆稠化时间的影响,搅拌机转速 4 000 r/min、4 000 r/min 升至 8 000 r/min 和 4 000 r/min 升至 12 000 r/min 时所配制水泥浆的稠化时间分别为 230、225 和 208 min。由此可看出,剪切速率对胶乳防腐水泥浆的稠化时间影响不大,表明胶乳防腐水泥浆的机械稳定性较好,可以适应现场的复杂情况。

2.3 水质对稠化时间的影响

测试采用不同区块现场配制的胶乳防腐水泥浆的稠化时间,评价该水泥浆的现场适用性。采用马 1 井、元坝 3 井、304-3 井现场水与实验室自来水配制水泥浆的稠化时间分别为 208、222、180 和 203 min。由此可以看出,水质对胶乳防腐水泥浆的稠化时间没有明显的影响。

2.4 密度对稠化时间的影响

测试不同密度胶乳防腐水泥浆的稠化时间,以考察密度对其稠化时间的影响。密度 1.90 和 1.93 kg/L 胶乳防腐水泥浆的稠化时间分别为 208 和 193 min,这表明密度对胶乳防腐水泥浆的稠化时间有一定的影响,但影响不大。

2.5 配浆水陈化对稠化时间的影响

考虑到现场的复杂情况,因此测试了未陈化和陈化 4 d 的配浆水配制的胶乳防腐水泥浆的稠化时间。未陈化和陈化 4 d 的配浆水配制的水泥浆其稠化时间分别为 208 和 203 min,表明配浆水是否陈化对水泥浆的稠化时间没有影响。

3 性能评价

为了评价胶乳防腐水泥浆的抗 H_2S 腐蚀性能,

以纯水泥浆和常规水泥浆作参照。纯水泥浆的配方为:嘉华 G 级水泥+0.30% SXY+0.14% SN-2+0.01%~0.07% XP-1+44.00% 水;常规水泥浆的配方为:嘉华 G 级水泥+0.71% SXY+1.50% HS-2A+0.01%~0.07% XP-1+44.00% 水。

3.1 水泥石的渗透率和孔隙度

H_2S 对水泥石内部物质的腐蚀速度主要取决于 H_2S 进入水泥石内部的速度和 H_2S 与内部物质的反应速度。由于 H_2S 对水泥石的腐蚀实质上是水泥石内部碱性物质与酸性 H_2S 的化学反应,因此, H_2S 扩散到水泥石内部的速度是首要条件,即水泥石的渗透性是腐蚀发生的关键因素。纯水泥浆、常规水泥浆和胶乳防腐水泥浆形成水泥石的渗透率分别为 0.000 80、0.000 49 和 0.000 41 mD,孔隙度分别为 12.50%、7.66% 和 6.41%。由此可以看出,胶乳防腐水泥浆的渗透率和孔隙度非常低,能够阻止 H_2S 向水泥石内部扩散,即有利于防止 H_2S 腐蚀。

3.2 H_2S 对水泥石的腐蚀研究

用纯 H_2S 对不同水泥浆形成的水泥石进行腐蚀试验,腐蚀时间 10 d,对腐蚀后的水泥石表面和内部进行扫描电镜分析,测定水泥石腐蚀前后的渗透率、抗压强度,以了解胶乳防腐水泥浆的抗 H_2S 腐蚀性能。

3.2.1 H_2S 腐蚀前后水泥石的电镜分析

对腐蚀后水泥石进行电镜扫描,结果见图 2—4。

从图 2—4 可以看出:纯水泥浆和常规水泥浆所形成水泥石经腐蚀后,表面有大量的 CaS (立方晶体)、 FeS 和 Al_2S_3 (层状、块状晶体、针状晶体)晶体,

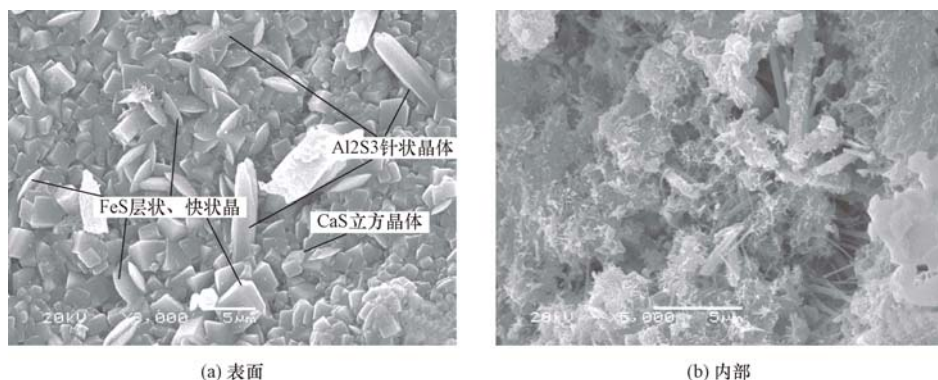


图 2 纯水泥浆形成水泥石 H_2S 腐蚀后的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM graphs of cement stone formed from pure cement slurry and after corrosion by H_2S

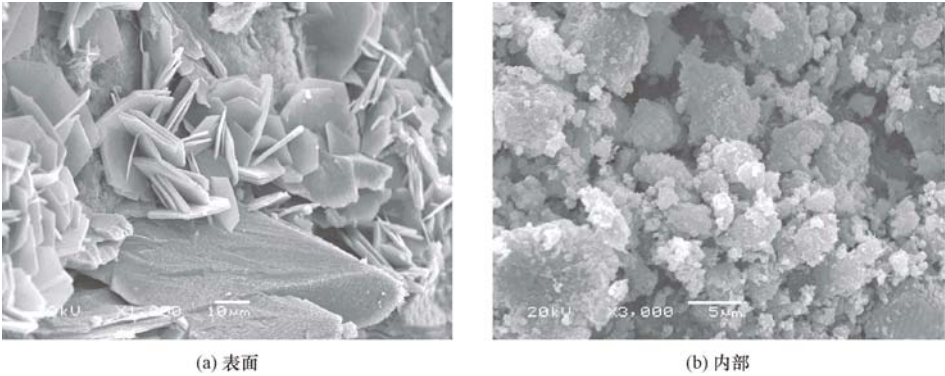


图 3 常规水泥浆所形成水泥石经 H₂S 腐蚀后的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM graphs of cement stone formed by conventional cement slurry and after corrosion by H₂S

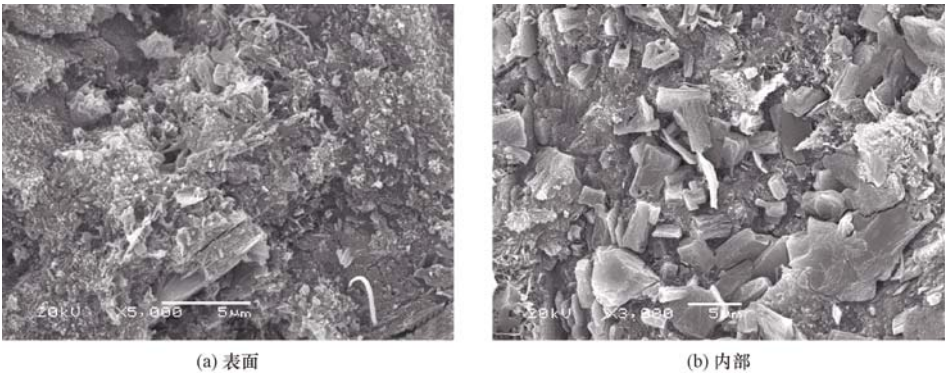


图 4 胶乳水泥浆所形成水泥石经 H₂S 腐蚀后的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM graphs of cement stone formed by latex cement slurry and after corrosion by H₂S

而胶乳水泥浆所形成的水泥石经腐蚀后,表面无明显的晶体结构;纯水泥浆和常规水泥浆所形成的水泥石经腐蚀后由于 Ca、Fe、Al 等物质晶型的转变,内部出现了较大的孔隙,而胶乳水泥浆所形成的水泥石经腐蚀后内部结构完整,无明显的孔洞,说明胶乳水泥浆具有抗 H₂S 腐蚀的能力。

3.2.2 腐蚀前后水泥石的抗压强度和渗透率

表 2 和表 3 为纯水泥浆、常规水泥浆和胶乳防腐水泥浆所形成的水泥石在 H₂S 腐蚀前后的渗透率和抗压强度。

表 2 水泥石在 H ₂ S 腐蚀前后的渗透率		
Table 2 Permeability of cement stones before and after corrosion by H ₂ S		
	mD	
水泥石	腐蚀前	腐蚀后
纯水泥浆	0.000 80	0.054 0
常规水泥浆	0.000 49	0.038 0
胶乳防腐水泥浆	0.000 41	0.005 1

表 3 水泥石被 H₂S 腐蚀前后的抗压强度

Table 3 Compressive strength of cement stone before and after corrosion by H₂S

水泥石	抗压强度/MPa		强度损失率, %
	腐蚀前	腐蚀后	
纯水泥浆	23.73	9.40	60.39
常规水泥浆	21.28	14.76	30.64
胶乳防腐水泥浆	26.45	21.68	18.03

由表 2 和表 3 可以看出,胶乳防腐水泥浆形成的水泥石在腐蚀后,渗透率变化小,强度损失小。结合电镜分析和 X 衍射分析可以确定, H₂S 对水泥石的腐蚀主要是 H₂S 与水泥石中的 Ca(OH)₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等碱性物质发生化学反应,使水泥石的渗透率增大,抗压强度降低。由于胶乳防腐水泥浆形成的水泥石最初渗透率小,有较好的抗 H₂S 腐蚀能力,能有效防止因 H₂S 腐蚀引起的渗透率增大和抗压强度降低。

3.3 胶乳防腐水泥浆抗 H₂S 腐蚀性能

元坝地区气井产出气中 H₂S 的体积分数一般

为4.0%~8.0%，以常规水泥浆为参照，用化学法测定腐蚀率，以评价胶乳防腐水泥浆抗H₂S腐蚀的能力，结果见表4。试验条件：温度75℃，腐蚀时间10 d，气体(N₂+H₂S)总压力为10.00 MPa，H₂S分压分别为0.40和0.80 MPa，即H₂S体积分数分别为4.0%和8.0%。

表4 不同水泥浆所形成的水泥石的防腐性能

Table 4 Test results of corrosion resistance of cement stones formed by different cement slurries

水泥石	H ₂ S 体积 分数, %	水泥石质量/g		腐蚀率, %
		腐蚀前	腐蚀后	
常规水泥浆	4.0	0.131 0	0.060 5	53.82
	8.0	0.121 8	0.041 4	66.01
胶乳防腐 水泥浆	4.0	0.115 4	0.097 1	15.86
	8.0	0.108 7	0.086 2	20.70

由表3可以看出，胶乳防腐水泥浆有较好的防H₂S腐蚀能力，其原因主要有2方面：一是由于胶乳柔性填充，降低了水泥石的渗透性，控制了腐蚀性气体向水泥石内部扩散的速度；二是在水泥固化后，部分胶乳形成的有机膜覆盖于水泥石中碱性成分晶相(如Ca(OH)₂晶体)表面，延缓了腐蚀速度。

4 现场应用

元坝地区气层埋深普遍在7 000 m左右，地层温度高^[5]，长兴组储层H₂S体积分数为4%~7%，因此要求封固储层的水泥浆具有良好的耐H₂S腐蚀性能。室内试验结果表明，胶乳防腐水泥浆具有较好的抗H₂S腐蚀能力，因此使用胶乳防腐水泥浆封固储层。截至2012年，胶乳防腐水泥浆在元坝地区含硫天然气井固井中应用34井次，固井质量均合格，目前生产正常，满足了勘探开发的要求。

元坝29井是一口预探直井，三开井身结构，三开下入φ193.7 mm+φ206.4 mm复合套管，下深6 968.00 m，采用尾管固井。设计水泥封固段4 788.30~6 968.00 m，井底循环温度145℃，压力130 MPa。由于封固段的长兴组和吴家坪组地层气层显示活跃，同时上下跨度较大，因此采用三凝水泥浆，分界面分别为井深6 400.00和6 700.00 m，领浆采用密度为1.95 kg/L的膨胀水泥浆，中间浆和尾浆采用密度为2.00 kg/L的胶乳防腐水泥浆。固井时，注入先导浆40 m³，注入隔离液10 m³，注入领浆40 m³，注入中间浆5 m³，注入尾浆6 m³，替入钻井液98.5 m³，未碰压。固井施工顺利，固井质量优良。

领浆配方：嘉华G级水泥+35.0%石英砂+2.0% BS500+1.5% BS100+10.0% BS100F+1.7% BS200R+1.0% BP-1B+35.0%水。

中间浆配方：嘉华G级水泥+35.0%石英砂+15.0%胶乳JR+2.0% BS500+1.5% BS100+1.5% BS200R+1.0% BP-1B+34.0%水。

尾浆配方：嘉华G级水泥+35.0%石英砂+15.0%胶乳JR+2.0% BS500+1.5% BS100+1.3% BS200R+1.0% BP-1B+34.0%水。

5 结 论

1) 胶乳防腐水泥浆具有较好的抗H₂S腐蚀性能，由其形成的水泥石在H₂S体积分数为4.0%环境中的腐蚀率小于16%。

2) 胶乳防腐水泥浆在元坝地区应用34井次，固井质量合格，说明采用胶乳水泥浆可以解决元坝地区因为H₂S腐蚀带来的固井质量问题。

参 考 文 献

References

- [1] 周仕明,李根生,方春飞.元坝地区φ146.1 mm尾管固井技术难点与对策[J].石油钻探技术,2010,38(4):41-44.
Zhou Shiming, Li Gensheng, Fang Chunfei. Difficulties and countermeasures for φ146.1 mm liner cementing in Yuba Area [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(4): 41-44.
- [2] 马开华,周仕明,初永涛,等.高温下H₂S腐蚀水泥石机理研究[J].石油钻探技术,2008,36(6):4-8.
Ma Kaihua, Zhou Shiming, Chu Yongtao, et al. H₂S corrosion to cement stone at high temperature [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(6): 4-8.
- [3] 岑芳,李治平,张彩,等.含硫气田硫化氢腐蚀[J].资源·产业,2005,7(4):79-81.
Cen Fang, Li Zhiping, Zhang Cai, et al. Hydrogen sulfide corrosion in sour gas reservoir [J]. Resources & Industries, 2005, 7(4): 79-81.
- [4] 严思明,王杰,卿大咏,等.硫化氢对固井水泥石腐蚀研究[J].油田化学,2010,27(4):366-370.
Yan Siming, Wang Jie, Qing Dayong, et al. Research on corrosion of oil well cement stone by H₂S [J]. Oilfield Chemistry, 2010, 27(4): 366-370.
- [5] 李真祥,王瑞和,高航献.元坝地区超深探井复杂地层固井难点及对策[J].石油钻探技术,2010,38(1):20-25.
Li Zhenxiang, Wang Ruihe, Gao Hangxian. Technical challenges arising from cementing ultra deep wells in Yuanba Area [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(1): 20-25.

[编辑 刘文臣]