

◆固井与泥浆◆

# 新型膨胀剂在胶乳水泥浆体系中的应用

张 珍<sup>1</sup> 杨远光<sup>2</sup> 张 杰<sup>2,3</sup> 周成华<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学 研究生院, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学 石油工程学院, 四川 成都 610500; 3. 中国石化西南油气分公司 工程技术研究院, 四川 德阳 618000)

**摘要:**油井水泥固有的收缩特性是造成水泥环-地层、水泥环-套管间胶结质量不理想而诱发气窜的原因之一。在分析油井水泥膨胀剂作用机理的基础上,通过试验研制出了新型膨胀剂 PZ-3S,该膨胀剂能有效降低水泥浆的凝结收缩率和提高水泥石的界面胶结强度,改善固井水泥环与套管和地层胶结界面的胶结质量,防止界面窜流,且有助于水泥石抗压强度的提高。同时,验证了该膨胀剂与胶乳水泥浆体系具有良好的相容性,对胶乳水泥浆体系的综合性能(如失水、稠化时间、自由水、流变性等)无不良影响。现场应用表明,膨胀剂 PZ-3S 加入胶乳水泥浆体系后能有效提高水泥石的抗压强度和胶结强度,能减少微环隙产生的可能性和提高胶乳水泥浆体系的防窜性能。

**关键词:**膨胀剂;胶乳水泥浆;胶结强度;抗压强度;水泥浆性能;ZX-1井;ZX-2井

**中图分类号:**TE256<sup>+</sup>. 6      **文献标识码:**B      **文章编号:**1001-0890(2008)04-0030-04

Sabin 和 Beirute 等人的研究表明<sup>[1-2]</sup>:油井水泥浆在高温高压下凝固时,化学收缩为总体积的 2.6%~5.0%(加重水泥浆可达 7.0%),收缩量的 95%以上发生在水泥浆初凝以后。这是造成水泥环胶结质量差和诱发气窜的主要原因之一,也是目前国内外注水泥作业中尚未完全解决的问题<sup>[3]</sup>。要从根本上解决该问题,必须从补偿水泥(石)的体积收缩入手,尽量降低或消除微间隙,改善水泥环界面的胶结强度<sup>[4]</sup>。为此,笔者研制出了一种新型膨胀剂,并将其应用到具有防窜特性的胶乳水泥浆体系中,进一步提高了胶乳水泥浆体系的防窜性能,并减小了微环隙产生的概率。

## 1 试验原材料、仪器及方法

### 1.1 主要原材料

嘉华高抗硫酸盐 G 级水泥,降失水剂 LT-1A、LT-2、JS-2,胶乳 LATEX2000、PCR168L,分散剂 SXY-2,消泡剂 XP-1, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等。

### 1.2 主要仪器

OWC-9630 恒速搅拌器、OWC-2250 常压稠化仪、OWC-9710 高压失水仪、8-25-10 增压稠化仪、OWC-125 常压养护箱和 DSE-300 型抗折抗压试验

机等。

### 1.3 试验方法

常规密度水泥浆制备及性能测试按 GB/T 19139—2003《油井水泥试验法》的规定进行。通过检测掺有膨胀剂水泥浆的各物理性能来进行膨胀剂的性能评价,根据低温条件下膨胀剂的需求情况,确定试验温度为 50 ℃,同时验证膨胀剂样品在 75 ℃条件下的膨胀情况。水泥浆的配制、抗压强度试验和失水试验等均按行业标准 SY/T5546—2000《油井水泥应用性能试验方法》的规定进行。

## 2 新型膨胀剂性能测试

所选膨胀材料经过特殊的物理化学方法处理后,能在水泥不同水化阶段保持稳定的体积膨胀。在塑性状态下,膨胀材料中反应活性高的组分首先与水泥的水化产物反应,在相对受限的水化环境下,使水泥浆体积膨胀,从而减少或避免由水泥浆体积

收稿日期:2008-02-28;改回日期:2008-04-14

基金项目:中国石油天然气集团公司“高含硫气藏安全开发理论基础研究”(编号:06A100101)部分内容

作者简介:张珍(1980—),女,2006 年毕业于四川农业大学应用化学专业,西南石油大学油气井工程专业在读硕士研究生。

联系电话:13408477727

收缩引起水泥浆柱压力降低造成地下流体窜入井内和环空的情况。在水泥浆凝结硬化初、后期,反应活性较低的组分起主要作用,其膨胀驱动力来自于膨胀性组分反应产物的晶体生长压,即晶体尺寸随反应时间延长而增大,使水泥石的体积膨胀,进而降低水泥石的孔隙度,提高水泥石的胶结强度及抗压强度<sup>[5-9]</sup>。笔者经过大量试验,优选出几种原材料配制成了膨胀剂,其典型的膨胀剂样品组成见表 1。

表 1 膨胀剂样品组成及代号

序号	样品质量组成/g				膨胀剂代号
	A	B	C	D	
1	3	0	0	0	PZ-1S
2	2	0.50	0.2	0.30	PZ-2S
3	2	0.25	0.3	0.45	PZ-3S

## 2.1 膨胀剂对纯水泥浆膨胀率和胶结强度的影响

经过大量的试验研究,确定出各膨胀剂的加量为 3%。图 1 和图 2 是 50 ℃常压条件下,纯水泥浆(密度 1.90 kg/L)加入 3%膨胀剂 PZ-1S、PZ-2S 和 PZ-3S 后的相对膨胀率和胶结强度的试验结果。

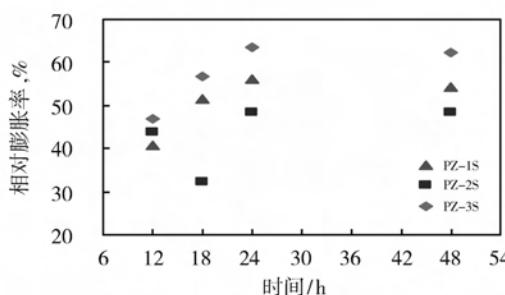


图 1 不同膨胀剂对相对膨胀率的影响

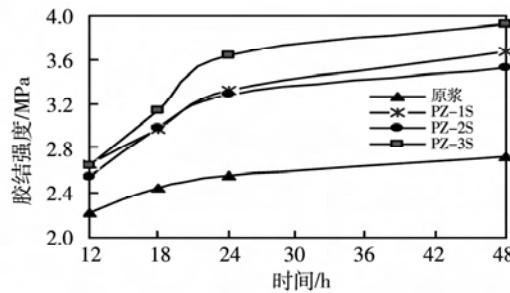


图 2 不同膨胀剂对胶结强度的影响

从图 1 可看出:3 种膨胀剂样品对纯水泥浆均有一定膨胀作用,能有效补偿水泥浆凝结后的“化学收缩”。其中 PZ-3S 膨胀效果最为明显,12 h 时相对膨胀率为 46.81%,18 h 时为 56.72%,而 24 h 和 48 h 时趋于稳定,相对膨胀率均在 60% 以上。同时,从图 1 中还可看出,随着凝结时间的增加,3 种膨胀剂的膨胀效果越来越明显。

从图 2 可看出:3 种膨胀剂样品对纯水泥浆的

胶结强度均有不同程度的增强作用,并随着时间的增加而增强,其中 PZ-3S 的增强作用最为明显。

## 2.2 膨胀剂对纯水泥石抗压强度的影响

为检测加入膨胀剂后水泥浆的抗压强度是否满足要求,在 50 ℃常压条件下,测试了加入 3%膨胀剂 PZ-1S、PZ-2S、PZ-3S 纯水泥浆所形成水泥石在不同养护时间的抗压强度,结果见表 2。

表 2 不同膨胀剂对水泥石抗压强度的影响

膨胀剂	水泥石抗压强度/MPa			
	12 h	18 h	24 h	48 h
无	8.89	8.68	17.15	20.96
PZ-1S	11.96	14.18	12.69	22.32
PZ-2S	11.55	14.83	18.19	22.10
PZ-3S	10.34	15.99	19.05	22.98

从表 2 可看出:加入膨胀剂的纯水泥浆所形成水泥石的抗压强度比纯水泥浆形成的水泥石高,其中 PZ-3S 的增强效果优于 PZ-1S 和 PZ-2S。

由上述试验结果可知,膨胀剂 PZ-3S 有明显的膨胀效果,同时对水泥石的胶结强度和抗压强度有明显的增强作用,其组成 A、B、C、D 的质量比为 40:5:6:9。

## 2.3 PZ-3S 在 75 ℃下纯水泥浆中的膨胀情况

为进一步评价 PZ-3S 在不同温度下的膨胀性能,在 75 ℃条件下,进行了 PZ-3S 对纯水泥浆膨胀率、胶结强度和抗压强度的影响试验,结果见表 3。由表 3 可知,PZ-3S 在 75 ℃下纯水泥浆中具有良好的膨胀效果,可以降低水泥浆的收缩率、提高胶结强度和水泥石的抗压强度。

表 3 PZ-3S 在 75 ℃下对纯水泥浆收缩率及强度的影响

养护时间/h	收缩率, %		胶结强度/MPa		抗压强度/MPa	
	A	B	A	B	A	B
12	4.37	2.03	1.74	1.98	17.54	17.94
18	4.84	2.07	1.85	2.24	19.40	19.38
24	5.77	1.27	2.62	3.15	20.10	22.17
48	5.79	1.21	2.73	3.29	22.06	26.01

A 为纯水泥浆;B 为纯水泥浆 +3%PZ-3S。

## 3 PZ-3S 对胶乳水泥浆性能的影响

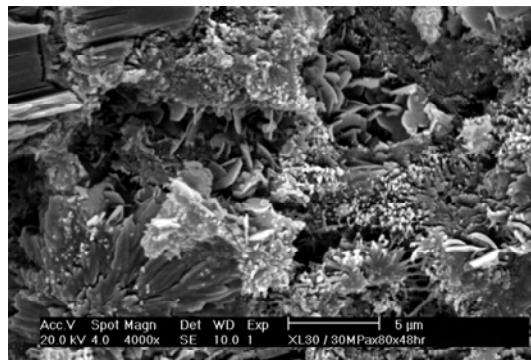
为验证膨胀剂 PZ-3S 的实用性,进行了其对胶乳水泥浆综合性能影响的试验,结果见表 4。由表 4 可看出,PZ-3S 对胶乳水泥浆有较显著的膨胀作用,与胶乳水泥浆相容性好,对其综合性能(如稳定性、稠化时间及失水等)无不良影响。

表 4 PZ-3S 对胶乳水泥浆主要性能的影响

温度 / ℃	PZ-3S 加量, %	自由 水, %	API 失 水/mL	稠化时 间/min	抗压强度 /MPa		胶结强度 /MPa		流变性	
					24 h	48 h	24 h	48 h	n	K/Pa · s <sup>n</sup>
50	0	0.5	12.0	356	5.46	6.84	2.48	2.65	0.88	0.24
	3.0	0	8.0	332	8.95	10.52	3.23	3.73	0.82	0.26
75	0	0.5	15.5	294	8.82	9.76	2.02	2.29	0.78	0.28
	3.0	0	11.0	286	11.12	12.94	2.98	3.47	0.77	0.29
90	0	0.5	22.0	245	9.54	11.70	1.98	2.08	0.75	0.34
	3.0	0	18.0	231	12.48	15.94	2.74	3.05	0.75	0.33

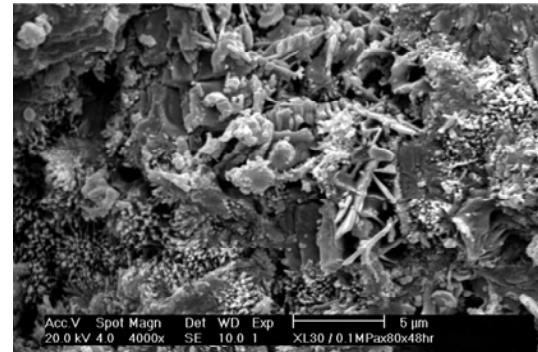
#### 4 PZ-3S 在胶乳水泥浆中的膨胀机理

膨胀材料在水泥水化早期有堵孔作用,使水泥浆凝结硬化形成的水泥石更为致密。图 3、图 4 所示为胶乳水泥浆加入 PZ-3S 前后所形成水泥石的扫描电镜图。从图 3、4 可看出:原浆凝结水泥石空隙较大,且有大量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体生成;当加入膨胀剂 PZ-3S 后,水泥石更致密,水泥石空隙中充满了膨胀产物,而没有明显的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体生成<sup>[10]</sup>。经采用微观电泳仪测试,膨胀材料的  $\zeta$  电位为  $-11.8 \text{ mV}$ ,它在水泥水化早期(此时水泥浆的  $\zeta$  电位  $-12.2 \text{ mV}$ <sup>[11]</sup>),通过静电作用与水化水泥颗粒形成网状结构,圈闭了大量的自由水,故能有效地控制析水。同时随着时间的延长,由于生成的晶体体积膨胀,附加压力增大,使胶乳水泥浆水泥石胶结强度增加更显著。

图 3 胶乳水泥浆形成的水泥石电镜扫描( $50^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ h}$ )

#### 5 应用实例

ZX-1 井实际完钻井深 3 942 m,油顶 2 650 m,油底 3 890 m,完钻时钻井液密度为  $1.52 \text{ kg/L}$ , $\phi 139.7 \text{ mm}$  生产套管下深 3 930 m,固井水泥浆返高 2 225 m,封固井段长 1 705 m。该井油气显示多,油气活跃,固井前上窜速度  $38 \text{ m/h}$ ,并且油气层与水层相隔较近,固井后水泥浆候凝期间易发生油

图 4 加入 PZ-3S 的胶乳水泥浆形成的水泥石电镜扫描( $50^{\circ}\text{C} \times 48 \text{ h}$ )

气层与水层互窜。为了防止水泥浆候凝期间发生油气层与水层互窜和提高层间封隔质量,该井采用了加入膨胀剂 PZ-3S 的胶乳水泥浆体系,并采取了以下技术措施:

- 1) 利用固井设计软件模拟套管居中度,确定扶正器位置,该井共加入 140 个扶正器,全井套管居中度大于 67%。
- 2) 采用固井冲洗液 + 可加重隔离液组成前置液,实现平衡压力固井,前置液紊流接触时间大于 7 min,冲洗、隔离效果好,有利于提高顶替效率和第一、二界面水泥环胶结质量。
- 3) 缩短水泥浆稠化时间,减少水泥浆失重造成的气窜。
- 4) 采用进口胶塞,防止注水泥浆期间,水泥浆在套管内窜槽。
- 5) 环空加回压 3~4 MPa,防止水泥浆在候凝期间发生气窜现象,提高层间封固质量。

该井固井施工时注入冲洗液  $5 \text{ m}^3$ ,排量  $0.8 \sim 1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ ;注入密度  $1.60 \text{ kg/L}$  隔离液  $10 \text{ m}^3$ ,排量  $0.7 \sim 1.0 \text{ m}^3/\text{min}$ ;注入密度  $1.90 \text{ kg/L}$  加入膨胀剂 PZ-3S 的胶乳水泥浆  $41.8 \text{ m}^3$ ,排量  $0.8 \sim 1.2 \text{ m}^3/\text{min}$ 。

图 5 为 ZX-1 井固井后油层段的测井曲线,图 6 为邻井 ZX-2 井固井后油层段的测井曲线。ZX-2 井固井时采用的水泥浆是未加入膨胀剂的胶乳水泥

浆。对比图5、图6可以看出,ZX-1井的固井质量明显好于ZX-2井,这说明胶乳水泥浆中加入膨胀剂PZ-3S能提高固井质量。

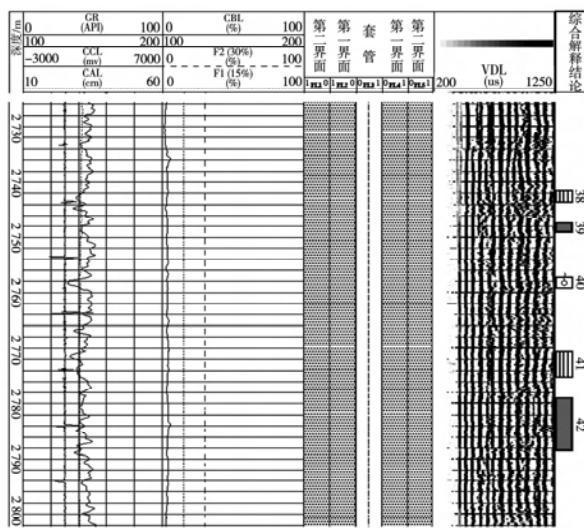


图5 ZX-1井油层段测井曲线

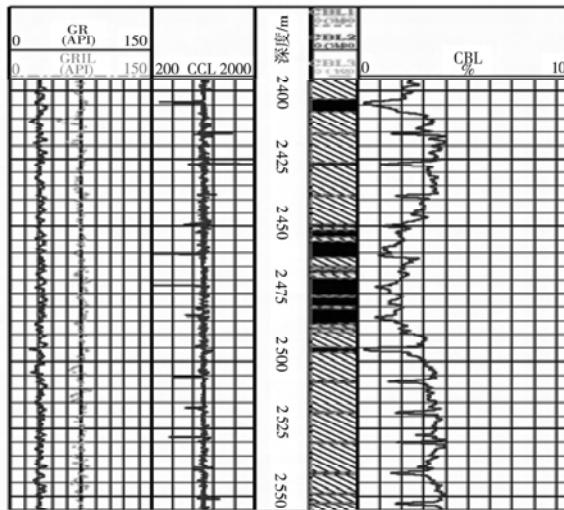


图6 ZX-2井油层段测井曲线

## 6 结 论

1) PZ-3S具有显著的膨胀效果,能够有效补偿水泥浆的凝结收缩,提高水泥石与界面的胶结强度,并可促进水泥石抗压强度的发展。

2) PZ-3S与胶乳水泥浆体系配伍性好,对胶乳水泥体系的综合性能(如稠化时间、失水和流变性等)无不良影响。

3) 现场应用表明,胶乳水泥浆体系加入膨胀剂PZ-3S能有效提高水泥石的胶结强度和抗压强度,能减小微环隙产生的概率和提高胶乳水泥浆体系的防窜性能。

## 参 考 文 献

- [1] Sabin F L, Thwley J M, Sutton D L. Transition time of cement slurries between the fluid and set state [R]. SPE9285, 1980.
- [2] Bairute R M. True expansive characteristics of commercially available expansive cement [R]. SPE6013, 1976.
- [3] 姚晓, 邓敏, 唐明述. DB型油井水泥膨胀剂的研究 [J]. 油田化学, 1999, 16(2): 109-112.
- [4] 张清玉, 谢承斌, 刘勇, 等. 一种低温油井水泥膨胀剂的研究和应用 [J]. 石油钻探技术, 2007, 35(3): 37-39.
- [5] Zebovit S, KriSek R J, Atmatzidis D K. Injection of fine sands with very fine cement grout [J]. Journal of Geotechnical Engineering, 1989, 115 (12): 1717-1733.
- [6] Barclay Ian S, Johnson Carl R, Staal Timo W. Utilizing innovative flexible sealant technology in rigless plug and abandonment [R]. SPE89622, 2004.
- [7] Baumgarte C, Thiercelin M, Klaus D. Case studies of expanding cement to prevent microannular formation [R]. SPE56535, 1999.
- [8] 刘宏梁, 代礼杨, 徐学军, 等. 不收缩微膨胀水泥浆研究 [J]. 石油钻采工艺, 2005, 27(增刊): 22-27.
- [9] Erik B Nelson. 现代固井技术 [M]. 刘大为, 译. 辽宁沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [10] 桑来玉, 丁士东, 赵艳. 油井水泥膨胀剂室内检测与评价 [J]. 石油钻探技术, 2000, 28(3): 24-26.
- [11] 姚晓. 油井水泥分散剂 FDN 作用机理研究 [J]. 油田化学, 1992, 9(3): 205-209.

[审稿 毛克伟]

## The Development of New Style Expansion Agent and Its Applications in Latex Cement System

Zhang Zhen<sup>1</sup> Yang Yuanguang<sup>2</sup> Zhang Jie<sup>2,3</sup> Zhou Chenghua<sup>1</sup>

(1. Graduate School, Southwest University of Petroleum, Chengdu, Sichuan, 610500, China; 2. School of Petroleum Engineering, Southwest University of Petroleum, Chengdu, Sichuan, 610500, China; 3. Engineering & Technology Research Institute, Southwest Branch company, Sinopec, Deyang, Sichuan, 618000, China)

**Abstract:** The well cement shrinkage is the main reason to cause the poor quality between cement-sheath and formation, cement-sheath and casing, which resulting in gas migration at the agglutinate interface. A new style swelling agent PZ-3S was developed on the basis of analysis of the theory of swelling agent. It can reduce the coagulation shrinkage and increase the interfacial cementing strength, improving the cementing quality between cement-sheath and formation, cement-sheath and casing to prevent gas migration, which helps the improvement of the slurry compression strength. Furthermore, the expansion agent is fit for latex cement systems and does not impact the comprehensive performance (such as water loss, thickening time, mobile water, flow properties etc.). The field application indicates that by adding swelling agent PZ-3S to the latex cement systems increased the cement compression strength and consolidation strength, reduced the occurrence of minor gap and prevented of gas migration.

**Key words:** expansion agent; latex cement slurry; bond strength; compressive strength; cement slurry property; Well ZX-1; Well ZX-2