



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104371678 B

(45)授权公告日 2018.09.04

(21)申请号 201410638311.0

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(22)申请日 2014.11.06

代理人 姚亮

(65)同一申请的已公布的文献号

(51)Int.Cl.

申请公布号 CN 104371678 A

C09K 8/467(2006.01)

(43)申请公布日 2015.02.25

C09K 8/48(2006.01)

(73)专利权人 中国石油天然气集团公司

审查员 王亚龙

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

专利权人 中国石油集团钻井工程技术研究院

(72)发明人 靳建洲 徐明 刘硕琼 张华

权利要求书1页 说明书6页

袁进平 于永金 齐奉忠 李勇

刘子帅

(54)发明名称

一种膨胀韧性固井水泥浆及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种膨胀韧性固井水泥浆及其制备方法。以重量份计，该水泥浆包括以下组分：100重量份水泥、6-14重量份增韧材料、3-80重量份增强材料、8-120重量份密度调节剂、0.5-2.5重量份悬浮稳定剂、20-40重量份高温稳定剂、35-100重量份蒸馏水、0.5-2重量份分散剂、0.5-4重量份降失水剂、0.3-4重量份缓凝剂、0.1-2重量份抑泡剂、0.1-2重量份消泡剂。本发明还提供了一种上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法。该水泥浆沉降稳定性好；水泥石具有微膨胀、高强度、低弹性模量特性，可以避免储气库井、页岩气井及致密油气水平井等后续作业中水泥环产生微裂纹、微环隙甚至破裂等现象产生，实现良好的层间封隔，为油气井的长期、安全、有效运行提供技术支撑。

1. 一种膨胀韧性固井水泥浆，以重量份计，其包括以下组分：100重量份水泥、11重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、4重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、35重量份石英砂、55重量份蒸馏水、1重量份醛酮缩合物分散剂、2.5重量份PVA降失水剂、2.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂、0.5重量份磷酸三丁酯；

所述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法包括以下步骤：

将11重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、4重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、35重量份石英砂、2.5重量份PVA降失水剂、1重量份醛酮缩合物分散剂与100重量份水泥进行干混，混合均匀，得到干混料，备用；

其中，上述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米，矿渣粉的粒径不大于0.045毫米，粉煤灰的粒径不大于0.125毫米，超细水泥的粒径不大于0.018毫米，偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米；

再将2.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份磷酸三丁酯消泡剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂与55重量份蒸馏水进行湿混，混合均匀，得到湿混料；

在搅拌条件下，将干混料加入湿混料中，搅拌均匀，得到膨胀韧性固井水泥浆。

一种膨胀韧性固井水泥浆及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明提供了一种膨胀韧性固井水泥浆及其制备方法，属于油气井固井工程领域。

背景技术

[0002] 普通硅酸盐水泥石是一种先天缺陷的脆性、多孔道、易收缩的材料，由于储气库井注采气过程中的交变应力和温度变化，页岩气井及致密油气水平井的大型体积压裂等易导致脆性的普通水泥石产生微裂纹，甚至破裂；且水泥水化收缩是硅酸盐水泥的固有特性，这一特性易导致井下的水泥环，出现环空微间隙；以上两种情况都会使水泥环失去层间封隔作用，从而出现地层流体窜流、环空带压等现象，因此对水泥石膨胀韧性改造是很有必要的。

[0003] 目前，水泥石韧性改造主要是通过在水泥浆体系中掺入胶乳、废轮胎橡胶粉、硅橡胶粉、纤维等材料进行韧性改造，虽然这些方法也可降低水泥石的弹性模量，但仍存在一些缺点：

[0004] (1) 胶乳的缺点是环境污染严重，加量大，价格贵，加入乳胶后，水泥石的弹性模量的降低程度难以满足现场应用要求；

[0005] (2) 废轮胎橡胶粉、硅橡胶粉等表面亲水性差的橡胶粉与水泥石基体的胶结能力差，影响水泥石的完整性，虽然部分研究证明可进行改性处理提高胶结强度，但增加了工业化生产成本；

[0006] (3) 纤维的缺点是分散性差，混拌难度大，价格贵，与水泥石基体胶结差，且单独的纤维水泥石的弹性模量难以满足现场应用要求。

发明内容

[0007] 为解决上述技术问题，本发明的目的在于提供一种膨胀韧性固井水泥浆。本发明的膨胀韧性固井水泥浆沉降稳定性好；水泥石具有微膨胀、高强度、低弹性模量特性，可以满足储气库井、页岩气井及致密油气水平井的现场应用要求。

[0008] 本发明的目的还在于提供一种上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法。

[0009] 为达到上述目的，本发明提供了一种膨胀韧性固井水泥浆，以重量份计，其包括以下组分：100重量份水泥、6-14重量份增韧材料、3-80重量份增强材料、8-120重量份密度调节剂、0.5-2.5重量份悬浮稳定剂、20-40重量份高温稳定剂、35-100重量份蒸馏水、0.5-2重量份分散剂、0.5-4重量份降失水剂、0.3-4重量份缓凝剂、0.1-2重量份抑泡剂、0.1-2重量份消泡剂。

[0010] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的水泥为硅酸盐水泥。

[0011] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的增韧材料为改性丁腈橡胶粉不同粒径的级配混合物；更优选地，所述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米。

[0012] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的增强材料为矿渣粉、粉煤灰、超

细水泥、微硅、超细碳酸钙、偏高岭土中的一种或两种以上的组合；更优选地，上述增强材料为矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、微硅、超细碳酸钙、偏高岭土中的任意3-4种的不同颗粒的级配混合物，上述矿渣粉的粒径不大于0.045毫米，粉煤灰的粒径不大于0.125毫米，超细水泥的粒径不大于0.018毫米，微硅的粒径不大于0.003毫米，超细碳酸钙的粒径不大于0.013毫米，偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米。

[0013] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的密度调节剂为漂珠、玻璃微珠、重晶石、精铁矿粉中的任一种。

[0014] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的分散剂可以是本领域常用的分散剂，例如醛酮缩合物或萘系分散剂。

[0015] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的降失水剂可以是本领域常用的降失水剂，例如2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)类聚合物或聚乙烯醇(PVA)，上述AMPS类聚合物的分子量为60-80万，上述PVA的分子量为 73100 ± 2150 ，聚合度为 1700 ± 50 。

[0016] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的缓凝剂可以是本领域常用的缓凝剂，例如2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)类聚合物，上述AMPS类聚合物的分子量为6-10万。

[0017] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的悬浮稳定剂为膨润土或硅藻土。

[0018] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的高温稳定剂为石英砂。

[0019] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的抑泡剂可以是本领域常用的抑泡剂，例如有机硅类抑泡剂。

[0020] 在上述的膨胀韧性固井水泥浆中，优选地，采用的消泡剂为磷酸三丁酯。

[0021] 本发明还提供了上述的膨胀韧性固井水泥浆的制备方法，其包括以下步骤：

[0022] a、将增韧材料、增强材料、密度调节剂、悬浮稳定剂、高温稳定剂、降失水剂、分散剂与水泥进行干混，混合均匀，得到干混料；

[0023] b、再将缓凝剂、消泡剂、抑泡剂与蒸馏水进行湿混，混合均匀，得到湿混料；

[0024] c、将干混料加入到湿混料中，搅拌均匀，得到膨胀韧性固井水泥浆。

[0025] 在本发明的膨胀韧性固井水泥浆中掺入低弹性模量的颗粒增韧材料，可降低体系的弹性模量达50%左右，有效降低外力的传递系数；且增韧材料与本发明的水泥浆经硬化后形成的水泥石基体胶结性好，当水泥石破裂时，可形成“纤维的拉筋”作用，使水泥石具备低弹性模量的特性，从而实现水泥石的韧性改造。

[0026] 在本发明的膨胀韧性固井水泥浆中掺入遇水、碱性物质，水泥浆外加剂发生体积微膨胀的增韧材料，可使本发明的水泥浆经硬化后形成的水泥石的体积膨胀率大于0.05%，有效抵消水泥水化造成的体积收缩，防止井下环空微裂缝的产生。

[0027] 本发明的膨胀韧性固井水泥浆以紧密堆积原理为指导，通过不同粒径颗粒级配提高体系堆积密实度，实现了高强度(抗压强度24h大于12MPa)，进而可以抵御外力对本发明的水泥浆经硬化后形成的水泥石基体的损害。

[0028] 本发明的膨胀韧性固井水泥浆沉降稳定性好，该水泥浆经硬化后形成的水泥石具有微膨胀、高强度、低弹性模量特性，可以避免储气库井、页岩气井及致密油气水平井等后续作业中水泥环产生微裂纹、微环隙甚至破裂等现象产生，实现良好的层间封隔，为油气井的长期、安全、有效运行提供技术支撑，延长了油气井使用寿命。

具体实施方式

[0029] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0030] 实施例1

[0031] 本实施例提供一种膨胀韧性固井水泥浆,以重量份计,其包括以下组分:100重量份水泥、6重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、20重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、39重量份玻璃微珠、0.8重量份膨润土、95重量份蒸馏水、1重量份醛酮缩合物分散剂、3.2重量份PVA降失水剂、1.2重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂、0.5重量份磷酸三丁酯。

[0032] 上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法,其包括以下步骤:

[0033] 将6重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、20重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、39重量份玻璃微珠、0.8重量份膨润土、3.2重量份PVA降失水剂、1重量份醛酮缩合物分散剂与100重量份水泥进行干混,混合均匀,得到干混料,备用;其中,上述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米,矿渣粉的粒径不大于0.045毫米,粉煤灰的粒径不大于0.125毫米,超细水泥的粒径不大于0.018毫米,偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米;

[0034] 再将1.2重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份磷酸三丁酯消泡剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂与95重量份蒸馏水进行湿混,混合均匀,得到湿混料;

[0035] 在搅拌条件下,将干混料加入湿混料中,搅拌均匀,得到膨胀韧性固井水泥浆。

[0036] 实施例2

[0037] 本实施例提供一种膨胀韧性固井水泥浆,以重量份计,其包括以下组分:100重量份水泥、8重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、28重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、12重量份玻璃微珠、0.5重量份膨润土、72重量份蒸馏水、1重量份醛酮缩合物分散剂、3重量份PVA降失水剂、1.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂、0.5重量份磷酸三丁酯。

[0038] 上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法,其包括以下步骤:

[0039] 将8重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、28重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、12重量份玻璃微珠、0.5重量份膨润土、3重量份PVA降失水剂、1重量份醛酮缩合物分散剂与100重量份水泥进行干混,混合均匀,得到干混料,备用;其中,上述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米,矿渣粉的粒径不大于0.045毫米,粉煤灰的粒径不大于0.125毫米,超细水泥的粒径不大于0.018毫米,偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米;

[0040] 再将1.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份磷酸三丁酯消泡剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂与72重量份蒸馏水进行湿混,混合均匀,得到湿混料;

[0041] 在搅拌条件下、将干混料加入湿混料中、搅拌均匀,得到膨胀韧性固井水泥浆。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例提供一种膨胀韧性固井水泥浆,以重量份计,其包括以下组分:100重量份水泥、11重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、4重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高

岭土的级配混合物、35重量份石英砂、55重量份蒸馏水、1重量份醛酮缩合物分散剂、2.5重量份PVA降失水剂、2.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂、0.5重量份磷酸三丁酯。

[0044] 上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法,其包括以下步骤:

[0045] 将11重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、4重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、35重量份石英砂、2.5重量份PVA降失水剂、1重量份醛酮缩合物分散剂与100重量份水泥进行干混,混合均匀,得到干混料,备用;其中,上述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米,矿渣粉的粒径不大于0.045毫米,粉煤灰的粒径不大于0.125毫米,超细水泥的粒径不大于0.018毫米,偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米;

[0046] 再将2.5重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份磷酸三丁酯消泡剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂与55重量份蒸馏水进行湿混,混合均匀,得到湿混料;

[0047] 在搅拌条件下,将干混料加入湿混料中,搅拌均匀,得到膨胀韧性固井水泥浆。

[0048] 实施例4

[0049] 本实施例提供一种膨胀韧性固井水泥浆,以重量份计,其包括以下组分:100重量份水泥、14重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、6重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、20重量份石英砂、87重量份精铁矿粉、0.8重量份膨润土、55重量份蒸馏水、0.9重量份醛酮缩合物分散剂、2重量份AMPS类聚合物降失水剂、1.9重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂、0.5重量份磷酸三丁酯。

[0050] 上述膨胀韧性固井水泥浆的制备方法,其包括以下步骤:

[0051] 将14重量份改性丁腈橡胶粉的级配混合物、6重量份矿渣粉、粉煤灰、超细水泥、偏高岭土的级配混合物、20重量份石英砂、87重量份精铁矿粉、0.8重量份膨润土、2重量份AMPS类聚合物降失水剂、0.9重量份醛酮缩合物分散剂与100重量份水泥进行干混,混合均匀,得到干混料,备用;其中,上述改性丁腈橡胶粉的粒径为0.074-0.178毫米,矿渣粉的粒径不大于0.045毫米,粉煤灰的粒径不大于0.125毫米,超细水泥的粒径不大于0.018毫米,偏高岭土的粒径不大于0.0065毫米;

[0052] 再将1.9重量份AMPS类聚合物缓凝剂、0.5重量份磷酸三丁酯消泡剂、0.5重量份有机硅类抑泡剂与55重量份蒸馏水进行湿混,混合均匀,得到湿混料;

[0053] 在搅拌条件下,将干混料加入湿混料中,搅拌均匀,得到膨胀韧性固井水泥浆。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例提供了实施例1至实施例4中的膨胀韧性固井水泥浆的性能测试实验,其中,密度的测量、流动度的测量、API失水的测量、游离液的测量、稠化时间的测量是按照GB/T19139油井水泥试验方法进行的。

[0056] 上述性能测试的结果如表1所示:

[0057] 表1

[0058]

实施例	密度 g/cm ³	流动度 cm	API 失水 mL	游离液 %	稠化时间 70Bc/min
1	1.30	21	16	0	271
2	1.60	20.5	18	0	305
3	1.90	20	14	0	326
4	2.30	19	24	0	292

[0059] 从表1可以看出,该膨胀韧性固井水泥浆具有密度适应性范围广、稠化时间可调性好、流动度好、失水量低、游离液为零等优点,可以有效提高水泥浆的现场适应性,保证固井施工的安全,保障固井的质量。

[0060] 实施例6

[0061] 本实施例提供了实施例1至实施例4中的膨胀韧性固井水泥浆硬化后得到的水泥石的性能测试实验,其中,弹性模量的测量、抗压强度的测量、体积膨胀率的测量、抗折强度的测量、渗透率的测量是按照GB/T19139油井水泥试验方法进行的。

[0062] 上述性能测试的结果如表2所示:

[0063] 表2

[0064]

实施例	围压 MPa	弹性模量 GPa/48h	抗压强度 MPa/48h	体积膨胀率 %/48h	抗折强度 MPa/48h	渗透率 $10^{-3}\mu\text{m}^2/48\text{h}$
1	20	2.7	22.5	0.07	5.7	0.05
2	20	4.4	27.6	0.09	6.1	0.03
3	20	5.3	32.2	0.12	7.2	0.02
4	20	5.8	24.8	0.11	6.4	0.04

[0065] 从表2可以看出,膨胀韧性固井水泥浆硬化后得到的水泥石具有低弹性模量、高强度、微膨胀、低渗透率等特性,可以有效改善普通水泥石脆性大、微收缩、高渗透率的缺点,降低甚至消除了环空微裂缝、微环隙等,实现了良好的层间封隔,为油气井的长期、安全、有效运行提供技术支撑。

[0066] 实施例7

[0067] 本实施例提供了膨胀韧性固井水泥浆的现场应用情况。膨胀韧性固井水泥浆已经成功应用于大港、华北、浙江等油田的4口井,并按照SY/T6592固井质量评价方法评价固井质量。上述膨胀韧性固井水泥浆的现场应用的具体情况如表3所示:

[0068] 表3

[0069]

序号	油田	井别	井号	完钻井深m	完钻钻头尺寸mm	套管尺寸mm	套管下深m	固井方式	泥浆密度g/cm ³	领浆/尾浆密度g/cm ³	固井质量
1	大港	储气库	白8库 H1	2980	241.3	177.8	2977.5	尾管	1.32	1.90/1.90	优质
2		储气库	库 2-9	2454	241.3	177.8	2451	尾管	1.23	1.90/1.90	优质
3	华北	储气库	苏 4K-P4	4900	311.2	244.5	4898	尾管	1.37	1.60/1.90	优质
4	浙江	页岩气	YS108 H3-1	4045	215.9	139.7	4042	套管	2.08	2.30/1.90	优质

[0070] 从表3可以看出,按照SY/T6592固井质量评价方法评价固井质量,评价结果全部为优质。其中,根据实际井况,合理调节水泥浆性能,确保水泥浆具有稠化时间可调性好、流动度好、失水量低、游离液为零等性能;且现场采用批混车批混水泥浆,保证浆体的均匀性;并采用裸眼环空返速大于1m/s的排量进行顶替,提高顶替效率,这些技术措施有效保证了固井施工的安全和固井质量,为油气井的长期安全有效运行提供技术支撑,实现了科技发明与生产实际应用的紧密结合。