



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106367048 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201510434661.X

(22)申请日 2015.07.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106367048 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
工程技术研究院

(72)发明人 刘仍光 周仕明 陶谦 刘建

杨红岐 张林海

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

代理人 刘烽 吴大建

(51)Int.Cl.

C09K 8/467(2006.01)

C04B 28/02(2006.01)

C04B 16/04(2006.01)

C04B 20/10(2006.01)

(56)对比文件

US 6444316 B1,2002.09.03,

CN 1370788 A,2002.09.25,

US 7156174 B2,2007.01.02,

CN 102604614 A,2012.07.25,

CN 102604610 A,2012.07.25,

CN 104371678 A,2015.02.25,

WO 2011036462 A1,2011.03.31,

CN 102492404 A,2012.06.13,

审查员 何涛

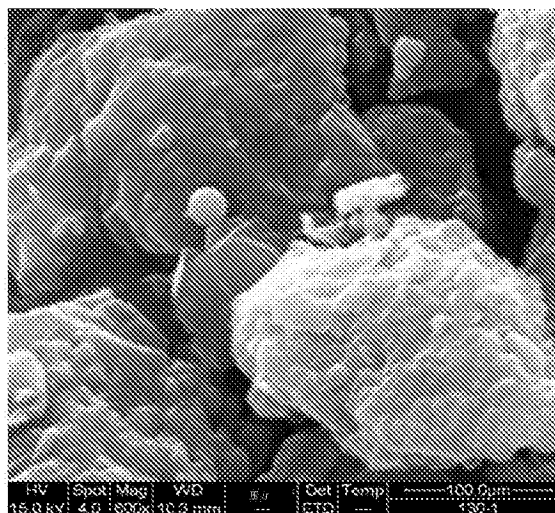
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

固井水泥浆增塑剂及其制备方法和由其制备的水泥浆

(57)摘要

本发明涉及一种核壳结构的固井水泥浆增塑剂,其特征在于,所述增塑剂以140~180目数的橡胶颗粒为核,以平均粒径在100~300nm的纳米微硅为壳,是通过PCS包裹工艺制备的平均粒径为80~120 μm的核壳结构的复合颗粒。本发明还涉及所述增塑剂的制备方法以及由该增塑剂制备的水泥浆。



1. 一种核壳结构的固井水泥浆增塑剂,其特征在于,所述增塑剂是以140~180目数的橡胶颗粒为核、以平均粒径在100~300nm范围内的纳米微硅为壳构成的平均粒径为80~120 μm 的核壳结构的复合颗粒。

2. 根据权利要求1所述的增塑剂,其特征在于,所述增塑剂以160目数的橡胶颗粒为核。

3. 根据权利要求1或2所述的增塑剂,其特征在于,所述纳米微壳的平均粒径为150~250nm。

4. 根据权利要求3所述的增塑剂,其特征在于,所述纳米微壳的平均粒径为180~220nm。

5. 根据权利要求1或2所述的增塑剂,其特征在于,所述橡胶颗粒选自于丁苯橡胶。

6. 根据权利要求1或2所述的增塑剂,其特征在于,所述纳米微硅选自于硅灰。

7. 根据权利要求6所述的增塑剂,其特征在于,所述硅灰为铁合金在冶炼硅铁和工业硅时,矿热电炉内产生的 SiO_2 和Si气体排放后与空气氧化冷凝沉淀而成的硅灰。

8. 根据权利要求1或2所述的增塑剂,其特征在于,所述复合颗粒的平均粒径为95~105 μm 。

9. 根据权利要求8所述的增塑剂,其特征在于,所述复合颗粒的平均粒径为100 μm 。

10. 一种水泥浆,其特征在于,其掺有根据权利要求1~9中任意一项所述的增塑剂。

11. 根据权利要求10所述的水泥浆,其特征在于,在40~140 $^{\circ}\text{C}$,60MPa条件下,所述水泥浆的密度为1.65~2.25g/cm³,水泥浆的流动性大于18cm,析水量小于0.5%,上下密度差小于0.02g/cm³。

12. 根据权利要求10或11所述的水泥浆,其特征在于,在养护24~96小时后,所述水泥浆中的水泥石的弹性模量在4~8GPa的范围内,水泥石抗压强度大于14MPa。

13. 根据权利要求12所述的水泥浆,其特征在于,在养护48小时后,所述水泥浆中的水泥石的弹性模量在4~8GPa的范围内,水泥石抗压强度大于14MPa。

14. 根据权利要求1~9中任意一项所述的增塑剂的制备方法,包括如下步骤:将橡胶颗粒与纳米微硅按1-10:1的比例加入颗粒复合系统的混合机,调整定量计量系统的实验工艺参数,使纳米微硅能够与橡胶颗粒在主机中充分的接触、混合,在控制系统的控制下,在收集器收集装置中获得的粉体,形成一种微硅包覆橡胶颗粒的核壳结构。

15. 根据权利要求14所述的制备方法,其特征在于,将橡胶颗粒与纳米微硅按2:1的比例加入颗粒复合系统的混合机。

固井水泥浆增塑剂及其制备方法和由其制备的水泥浆

技术领域

[0001] 本发明涉及一种增塑剂,尤其涉及一种水泥浆增塑剂。本发明还涉及所述增塑剂的制备方法以及由该增塑剂制备的水泥浆。

背景技术

[0002] 射孔完井时水泥环受到较大的冲击荷载,为了稳产、增产,各油田都相继进行注水、压裂、酸化等增产措施,不同的作业过程必然会引起井下套管和水泥环受力状态的改变。常规油井水泥浆体系形成的水泥石是脆性材料,形变能力较差,韧性低,容易导致水泥环受损,在油井后期生产或作业过程出现裂纹或者微环隙,从而使得水泥环失去密封能力,影响后期生产。同时后期生产过程中,由于井下温度、套管内压力的变化,引起水泥环应力状态发生变化,因常规水泥石的缺点易导致水泥环受损而产生裂纹及其进一步的扩展,造成地下油气水层之间的窜流和套管的腐蚀破坏,严重时导致油气井报废。根据《固井技术规范-2009》,产层段水泥石24~48小时的抗压强度应不小于14MPa。在本领域,一般要求弹塑性固井水泥石的弹性模量低于8GPa,抗压强度大于14MPa。因此,本领域急需开发一种新型增塑剂,既能提高水泥石的韧性,同时又不会大幅降低的水泥石的强度。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种新型的固井水泥浆增塑剂,其既能提高水泥石的韧性,同时又不会大幅降低的水泥石的强度,以解决现有技术中存在的问题。

[0004] 为了实现前述目的,本发明提供了一种核壳结构的固井水泥浆增塑剂,其特征在于,所述增塑剂是以140~180目数的橡胶颗粒为核、以平均粒径在100~300nm范围内的纳米微硅为壳构成的平均粒径为80~120 μ m的核壳结构的复合颗粒。

[0005] 本发明的发明人意外地发现,将上述核壳结构的新型增塑剂加入到固井水泥浆体系中时,具有本发明的适宜粒径的颗粒材料将均匀分布于水泥颗粒间;水泥浆凝固硬化后,增塑剂颗粒填充于水泥石中的骨架颗粒之间。当水泥石受荷载作用时,水泥石体系中的骨架结构,在水泥石破碎前是冲击力的传递介质,由于骨架结构之间填充了增塑剂颗粒,所以骨架结构将冲击力传递到增塑剂颗粒之上,继而弹性颗粒吸收部分的能量产生一定的缓冲作用,从而提高水泥石的变形能力和抗冲击韧性,破坏时由普通油井水泥石的脆性破坏转变为塑性破坏。因此,本发明的新型增塑剂的颗粒能够填充水泥水化所形成的骨架的间隙,通过颗粒“止裂增韧”作用约束微裂缝的产生和扩展,同时形成吸收应变能的结构形变中心,从而降低油井水泥石的脆性和提高抗冲击韧性。固井水泥环具有较好的形变能力和抗冲击韧性,可减小井下作业及环境条件作用对水泥环的损伤。

[0006] 在本发明的一个优选的实施方式中,本发明的壳核结构的增塑剂是通过颗粒复合系统(PCS)包裹工艺制备的。

[0007] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述增塑剂以160目数的橡胶颗粒为核。

[0008] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述纳米微壳的平均粒径为150~250nm,优

选为180~220nm。

[0009] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述橡胶颗粒选自于丁苯橡胶。

[0010] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述纳米微硅选自于硅灰,所述硅灰优选为铁合金在冶炼硅铁和工业硅时,矿热电炉内产生的SiO₂和Si气体排放后与空气氧化冷凝沉淀而成的硅灰。

[0011] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述复合颗粒的平均粒径为95~105μm、优选100μm。

[0012] 本发明的另一个目的在于,提供一种水泥浆,其特征在于,所述水泥浆掺有上述增塑剂。

[0013] 水泥浆的稳定性可以以析水量和上下密度差表征。在本发明的一个优选的实施方式中,在40~140℃,60MPa条件下,所述水泥浆的密度为1.65~2.25g/cm³,水泥浆的流动性为大于18cm,析水量小于0.5%,上下密度差小于0.02g/cm³。包括本发明的增塑剂的本发明的水泥浆具有良好的相容性。

[0014] 在本发明的一个优选的实施方式中,在养护24~96小时、优选48小时后,所述水泥浆中的水泥石的弹性模量在4~8GPa的范围内,水泥石抗压强度大于14MPa。

[0015] 本发明的再一个目的在于,提供上述的增塑剂的制备方法,包括如下步骤:将橡胶颗粒与纳米微硅按1~10:1的比例、优选为2:1的比例加入颗粒复合系统的混合机,调整定量计量系统的实验工艺参数,使纳米微硅能够与橡胶颗粒在主机中充分的接触、混合,在控制系统的控制下,在收集器收集装置中获得的粉体,形成一种微硅包覆橡胶颗粒的核壳结构。

[0016] 如图1所示。本发明的增塑剂的具体制备方法包括如下步骤:将橡胶颗粒与纳米微硅按一定比例加入颗粒复合系统的混合机(1),调整定量计量系统(2)的实验工艺参数,使纳米微硅能够与橡胶颗粒在主机(3)中充分的接触、混合,在控制系统(5)的控制下,最后在收集器(4)收集装置中获得粉体,形成一种微硅包覆橡胶颗粒的核壳结构。

[0017] 本发明的增塑剂的制备方法利用了颗粒复合系统,使用了机械化学法中的干式冲击复合法原理,利用设备旋转产生的高速气流挟带粒子做高速相对运动,通过冲击使母颗粒与子颗粒以范德华引力与静电作用力发生复合。

[0018] 在本发明的一个优选的实施方式中,利用PCS包裹工艺制备本发明的核壳结构的增塑剂,平均粒径为100μm,纳米微硅连续无孔包裹橡胶颗粒。

[0019] 在本发明中,术语“油井水泥浆体系”与“固井水泥浆体系”可互换地使用。

[0020] 在本发明中,除非另有说明,所有份数均为重量份数。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] (1) 本发明的增塑剂经过表面处理后亲水性较好,配浆容易;

[0023] (2) 本发明的与各种外加剂配伍性好,固井水泥浆性能稳定,满足高温固井

[0024] 施工要求;

[0025] (3) 当油井水泥浆中加入适量的本发明的增塑剂时,对硬化后的油井水泥石抗压强度影响较小,但提高了水泥石抗折强度,降低了水泥石的弹性模量;本发明的增塑剂有效降低了固井水泥石的脆性,提高了抗冲击荷载韧性并保持满足要求抗压强度;

[0026] (4) 相对胶乳油井水泥浆体系价格低廉,节约了成本;

[0027] (5) 由本发明的耐高温固井水泥浆增塑剂配制的固井水泥浆凝结硬化后,不仅提

高了水泥石的抗折强度和抗冲击韧性,而且降低了水泥石的弹性模量,改善了水泥石的脆性,提高其受力后的变形能力,满足高温高压气井固井需求,尤其适合于当前高产气井及页岩油气井中的应用。

附图说明

[0028] 图1.本发明的增塑剂的扫描电子显微镜图。

[0029] 图2.本发明的增塑剂的制备方法的流程图。其中,1为混合机,2为定量计量系统,3为主机,4为收集器,5为控制系统。

具体实施方式

[0030] 以下结合非限制性的具体实施例来对本发明进行进一步的说明。

[0031] 在下列实施例中使用的水泥是嘉华G级油井水泥,购自四川嘉华水泥厂。降滤失剂型号是DZJ-Y,分散剂型号是DZS,缓凝剂是DZH-2,消泡剂是DZX-1,加重剂是赤铁矿粉,纳米微硅液型号是SCLS,以上外加剂均来自德州大陆架石油工程技术有限公司。高温温定剂是硅粉,来自凤阳光明工业材料有限公司,水采用北京地区的自来水。

[0032] 实施例1

[0033] 利用PCS包裹工艺,制备本发明的增塑剂:将160目数的橡胶颗粒与200nm的纳米微硅按2:1的比例加入颗粒复合系统的混合机,调整定量计量系统的实验工艺参数,使纳米微硅能够与橡胶颗粒在主机中充分的接触、混合,在控制系统的控制下,在收集器收集装置中获得粉体,形成一种微硅包覆橡胶颗粒的核壳结构。

[0034] 对制得的增塑剂进行扫描电子显微镜观察,扫描电子显微镜图如图1所示。测得增塑剂的平均粒径为100 μm 。即制得以160目数的橡胶颗粒为核、以200nm的纳米微硅为壳、复合颗粒的平均粒径为80 μm 的增塑剂。

[0035] 对比例1

[0036] 采用油井水泥(嘉华G级)100重量份,降滤失剂(DZJ-Y)5重量份,分散剂(DZS)1重量份,缓凝剂(DZH-2)0.5重量份,水40重量份,消泡剂0.2重量份,配置出密度为1.90g/cm³油井水泥浆体系,93℃和20MPa环境下养护48小时,测试弹性模量为10.3GPa,泊松比为0.19,抗压强度为22.3MPa。

[0037] 实施例2

[0038] 采用油井水泥(嘉华G级)94重量份,降滤失剂(DZJ-Y)5重量份,分散剂(DZS)1重量份,缓凝剂(DZH-2)0.5重量份,水40重量份,消泡剂0.2重量份,由实施例1制得的增塑剂6重量份,配置出密度为1.90g/cm³油井水泥浆体系,流动度为20cm,上下层密度差为0.93℃和20MPa环境下养护48小时,测试弹性模量为6.0GPa,泊松比为0.20,抗压强度为20.6MPa。与对比例1的常规水泥石相比,掺有本发明的新的增塑剂的水泥石的弹性模量大幅度降低,说明韧性得到了提高,且抗压强度没有大幅降低,基本保持一致,说明保持较高的强度,形变能力明显改善。

[0039] 对比例2

[0040] 采用油井水泥(嘉华G级)100重量份,高温稳定剂(80目硅粉)30重量份,降滤失剂(DZJ-Y)5重量份,分散剂(DZS)1.2重量份,加重剂(赤铁矿粉,250目)70重量份,缓凝剂

(DZH-2) 0.1重量份, 纳米液硅5重量份, 水67重量份, 消泡剂0.2重量份, 配置出常规性能的高密度水泥浆体系, 密度为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$, 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 12.6GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 26.3MPa 。

[0041] 实施例3

[0042] 采用油井水泥(嘉华G级) 92重量份, 高温稳定剂(80目硅粉) 30重量份, 降滤失剂(DZJ-Y) 5重量份, 分散剂(DZS) 1.2重量份, 加重剂(赤铁矿粉, 250目) 70重量份, 缓凝剂(DZH-2) 0.1重量份, 纳米液硅5重量份, 水67重量份, 消泡剂0.2重量份, 由实施例1制得的增塑剂8重量份, 配置出密度为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 固井水泥浆体系, 流动度为20cm, 上下层密度差为0。 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 4.3GPa , 泊松比为0.20, 抗压强度为 18.6MPa 。与对比例2相比, 本发明的实施例3的添加有本发明的增塑剂的水泥石的力学性能明显改善。

[0043] 实施例4

[0044] 与实施例1类似地制备增塑剂, 不同之处仅在于实施例4的增塑剂以140目数的橡胶颗粒为核、以100nm的纳米微硅为壳、复合颗粒的平均粒径为 $80\mu\text{m}$ 。用上述增塑剂替代实施例1制备的增塑剂, 与实施例3类似地配制出油井水泥浆体系, 流动度为20cm, 上下层密度差为0。 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 5.6GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 17.1MPa 。对弹性模量有明显的改善, 对抗压强度影响较小。

[0045] 实施例5

[0046] 与实施例1类似地制备增塑剂, 不同之处仅在于实施例5的增塑剂以180目数的橡胶颗粒为核、以300nm的纳米微硅为壳、复合颗粒的平均粒径为 $120\mu\text{m}$ 的增塑剂, 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 5.1GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 15.6MPa 。对弹性模量有明显的改善, 对抗压强度影响较小。

[0047] 对比例3

[0048] 与实施例1类似地制备增塑剂, 不同之处仅在于对比例3的增塑剂以120目数的橡胶颗粒为核、以80nm的纳米微硅为壳、复合颗粒的平均粒径为 $60\mu\text{m}$ 的增塑剂。 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 8.3GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 13.6MPa 。对弹性模量改善作用不够显著, 抗压强度有较大的降低。

[0049] 对比例4

[0050] 与实施例1类似地制备增塑剂, 不同之处仅在于对比例4的增塑剂以200目数的橡胶颗粒为核、以320nm的纳米微硅为壳、复合颗粒的平均粒径为 $140\mu\text{m}$ 的增塑剂, 130°C 和 20MPa 环境下养护48小时, 测试弹性模量为 6.1GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 11.6MPa 。对弹性模量有一定的改善作用, 但抗压强度降低较多。

[0051] 对比例5

[0052] 采用油井水泥(嘉华G级) 100份, 降滤失剂(DZJ-Y) 5份, 分散剂(DZS) 1份, 缓凝剂(DZH-2) 0.1份, 水41份, 消泡剂0.2份, 市售橡胶颗粒降脆增韧材料8份, 测试弹性模量为 7.9GPa , 泊松比为0.19, 抗压强度为 12.6MPa , 抗拉强度为 1.3MPa 。掺入橡胶颗粒, 虽然降低了弹性模量, 有一定的增塑效果, 但是显著降低了水泥石的抗压强度和抗拉强度。

[0053] 应当注意的是, 以上所述的实施例仅用于解释本发明, 并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述, 但应当理解为其中所用的词语为描述性

和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

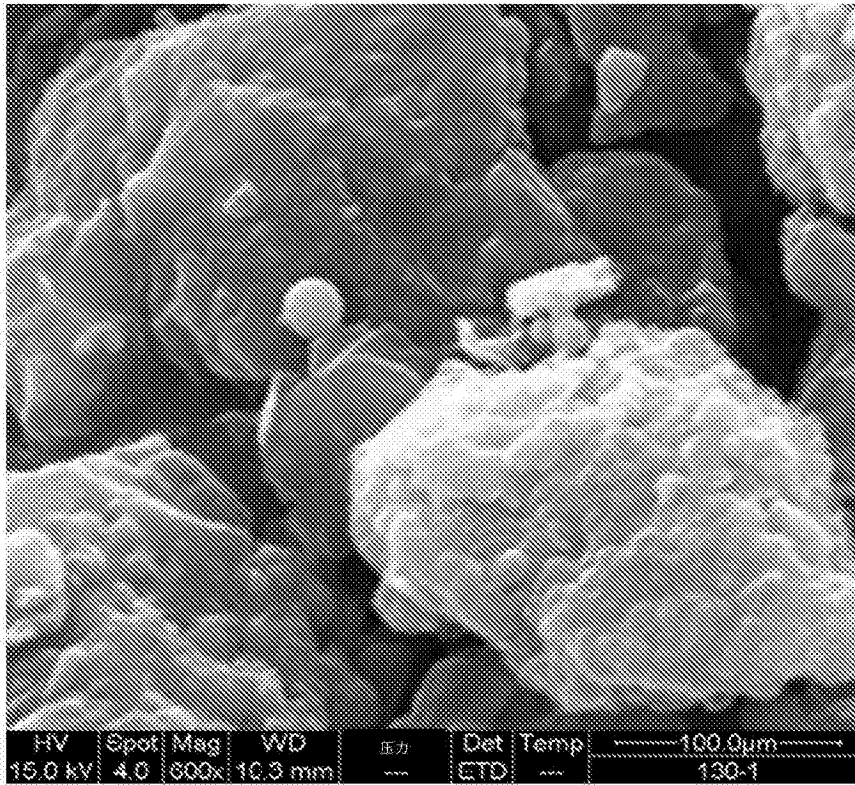


图1

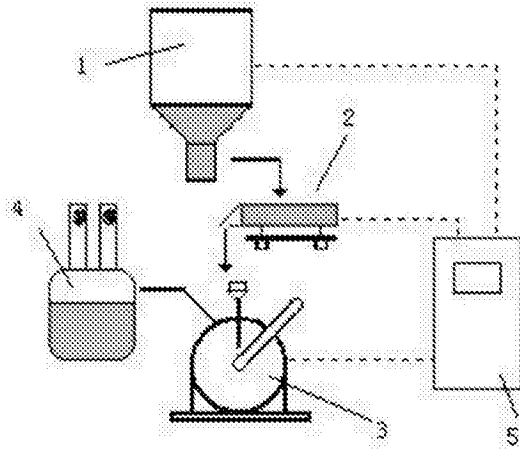


图2