



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105802596 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201610243235.2

C04B 28/06(2006.01)

(22)申请日 2016.04.19

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105802596 A

CN 104559981 A, 2015.04.29, 实施例1, 第0027-0037段.

(43)申请公布日 2016.07.27

CN 101134892 B, 2011.11.09, 第0009-0021段.

(73)专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区
区长江西路66号中国石油大学(华东)
石油工程学院

CN 101054513 A, 2007.10.17, 全文.

CN 105462571 A, 2016.04.06, 全文.

CN 101144011 A, 2008.03.19, 全文.

CN 101519291 A, 2009.09.02, 全文.

CN 102382633 A, 2012.03.21, 全文.

(72)发明人 步玉环 郭权庆 郭胜来 邵子璇

张秋香, 等. 纳米二氧化硅改性石蜡微胶囊相变储能材料的研究.《高分子学报》.2015, (第6期), 摘要.

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司

11429

代理人 张祥明

审查员 何涛

(51) Int. Cl.

C09K 8/487(2006.01)

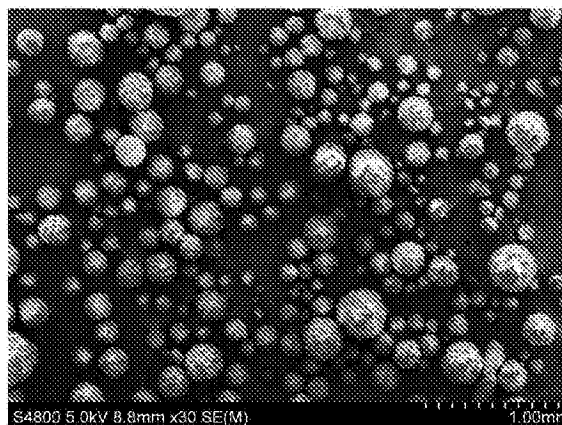
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种适用于深水浅层固井的早强低水化放热水泥浆体系

(57)摘要

本发明公开了一种用于低水化放热固井水泥浆体系,体系包括如下组分:水泥100份、相变吸热材料5~10份、密度减轻剂10~30份、悬浮材料8~15份、减阻剂0.5~1份、缓凝剂0.3~0.55份、降失水剂0.7~1份、消泡剂0.7~1份、早强剂0.06~0.1份、水68.2~82.3份。本发明的水泥浆体系在低温下具有良好的早强特性,水化放热量小,稠化性能、流动性能、沉降稳定性能良好,具有直角稠化特性、失水量较小满足现场施工要求。该体系可以解决深水水合物层的表层固井,能够节约作业时间与成本,为深水水合物层的油气资源开采提供技术支持。



1. 一种早强低水化放热水泥浆体系,其特征在于:由以下重量份的组分组成:水泥100份、亲水性石蜡微胶囊5份,Y-6000漂珠23.3份,早强剂三乙醇胺0.10份,缓凝剂四硼酸钠0.45份,悬浮材料微硅12份,磺化醛酮类减阻剂0.5份,AMPS类降失水剂0.7份,消泡剂磷酸三丁脂0.7份,水70.2份;

或由以下重量份的组分组成:水泥100份,亲水性石蜡微胶囊10份,Y-6000玻璃漂珠30份,早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂四硼酸钠0.55份,悬浮材料微硅15份,磺化醛酮类减阻剂1份,AMPS类降失水剂1份,消泡剂磷酸三丁脂1份,水68.2份;

所述100份水泥由20份胜潍G级水泥和80份菁华CA-50铝酸盐水泥组成;

所述亲水性石蜡微胶囊的制备方法为:将甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、熔融石蜡混合均匀形成油相,再将纳米二氧化硅与去离子水在75℃中搅拌十分钟形成水相;将上述油相缓慢导入水相中,85℃水浴加热,2000转/分钟高速搅拌2小时即可制得石蜡微胶囊;其中所述甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、石蜡、纳米二氧化硅、水的质量比为100:3:0.5:100:16:1000。

一种适用于深水浅层固井的早强低水化放热水泥浆体系

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于深水浅层固井的早强低水化放热水泥浆体系,适用于深水低温、深水水合物层固井作业,也可用于陆上高纬度地区的永久冻土带浅、表层段固井,属于油气井固井工程领域。

背景技术

[0002] 随着全球对于能源需求的增加,人们开始向极有挑战性的环境进行资源开采,比如:深水海域、高压高温地层等。近些年来,深水(水深在400~1500m)、超深水(水深超过1500m)油气勘探与开采成为欧美等发达国家开发的焦点。1990-1999年,全球发现的巨型油田储量的36%分布于陆地,64%分布于海域,其中浅海占44%,深水区占20%。截止2001年底,在全球6大洲18个盆地大于500m水深海域中,已找到了79.2亿t油当量的深水油气。目前,全球深水区投产油气田的总量仅占开发总储量的25%,其中以巴西、墨西哥湾、西非居多。据Douglas-Westwood Ltd统计2000~2005年,西非有17个深水油气田投产;巴西2000年石油日产近 17.8×10^4 t,其中70%来自400~2000m的深水海域,2005年其深水油气田日产已达 25.3×10^4 t,从而使该国石油达到自给。在我国南海的北部琼东南盆地、珠江口盆地、台西南盆地和南海南部南沙海域13个新生代沉积盆地均具有很好的资源潜力。初步估测,南海北部陆坡深水区石油资源量高达 19.0×10^8 t,天然气资源量达 2.4×10^{12} m³。早在“十一五”期间,我国已经把南海深水油气资源开采纳入计划。

[0003] 天然气水合物存在的条件在于:(1)温度低于10℃、压力不低于10MPa;(2)天然气和含水介质;(3)有利的储集空间,如低温冰冻层、深水海洋的浅部地层等。而深水海洋的环境和地质条件天然气水合物对海底浅部地层的蕴藏提供了充足的条件。为此,深水中蕴藏着丰富的油气资源的同时也存在大量的天然气水合物。据估算,全球深水天然气水合物中大于含有6.4万亿吨的甲烷气体。天然气水合物以固体形式存在,含有大量的甲烷气体。世界范围内,存在于天然气水合物中的甲烷气体大约含有10万吨碳元素。这相当于地球上化石燃料含碳量的2倍。天然气水合物具有笼型结构,作为主体的分子会按照一定的空间结构排列,在每个笼型结构中会束缚一个或者多个客体分子。天然气水合物的平均分子组成为1mol甲烷气体和5.75mol水分子。在标准状态下,当天然气水合物因不稳定因素发生分解时,1L天然气水合物会产生70~180L甲烷气体。

[0004] 深水浅层的复杂地质环境给固井作业带来了许多的挑战,如低温(一般在4℃左右,最低可达0℃),致使水泥早期强度低不能满足快速凝固的需求,在高地层压力下易产生窜流问题,同时延长建井周期、增加建井成本;低地层破裂压力,常规密度水泥浆密度下易压漏地层,污染海洋环境;高压和低地层破裂压力的同时存在,导致固井水泥浆密度难以调整,且低密度水泥浆体系不能快速硬化;地层蕴含水合物在水泥快速水化凝结的要求下水合物分解释放大量天然气,造成井眼直径扩大、产生气窜、影响泥浆顶替效率等问题,最终对固井质量造成影响。此外,天然气水合物的分解还会造成异常高压,产生井喷甚至井涌事故。严重时还会诱发海地地震、海啸等事故的发生,会造成无法挽回的损失,对于深水固井

是很大的安全隐患。然而深水地层中水合物的存在却一直都没有引起足够的重视。

[0005] 目前用于深水固井的水泥体系有(1)G级水泥掺加增强材料体系,孙晓杰等人,通过研制减轻增强材料S1并优选出高效的复合早强剂CA-5S提高硅酸盐水泥在低温下水化能力,促进水泥石早期强度的发展,优选BXF-500S作为降失水剂,但是该体系的密度最低只能达到 $1.40\text{g}/\text{cm}^3$,且体系只是在 30°C 环境中早强效果较好,使用温度与深水泥线温度 4°C 相差较大,此外,该水泥浆没有考虑水化放热,无法保证深水水合物的稳定性;(2)颗粒级配水泥体系,斯伦贝谢公司研制的DeepCRETE通过颗粒级配原理并加入不缓凝分散剂和促凝剂缩短水泥浆候凝时间,在 18°C 密度 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的条件下该水泥浆体系呈现出良好的早强特性,但是该水泥浆体系的使用温度和密度与深水环境泥线温度 4°C 左右和低地层破裂压力对水泥浆密度 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 左右的要求有较大差别,而且该水泥浆没有考虑水化放热对天然气水合物稳定性的影响;(3)高铝水泥浆体系,Boncan V G等人研究的硅酸铝水泥浆体系向快硬水泥中加入活性硅酸铝,加入快凝石膏、聚乙烯醇类降失水剂、氯化钙等促凝剂,该水泥浆可以快速的发展静胶凝强度,但是该水泥浆体系没有考虑到高铝水泥浆的水化放热相对较高,研究表明在 20°C 密闭环境中高铝水泥浆水化放热产生的温度可以达到 100°C 以上,这对高压下稳定存在温度不超过 18°C 的天然气水合物的稳定存在极其不利;(4)泡沫水泥浆体系,该体系可以用G级水泥或者铝酸盐水泥,其中Raghava研制的以高铝水泥为主,充入氮气,木质素磺酸钠为缓凝剂,氯化钙作为促凝剂,聚冬氨酸为分散剂,配制出密度 $1.32\sim 1.44\text{g}/\text{cm}^3$ 的水泥浆, 10°C 养护24小时,抗压强度最高 2.64MPa ,该水泥浆呈现出的早强性能不是很好,海上钻机设备的高日租金要求水泥浆低温早强性能良好;(5)快凝石膏水泥浆,该水泥浆在 15°C 左右的环境中具有较好的早强特性,但是水泥浆的密度在 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,应用于深水固井体系密度偏高,且在泥线温度 4°C 左右的环境中快凝石膏水泥浆的早强性能较差,不宜用于深水固井中。上述的几种应用于深水固井的水泥浆都存在自身的缺陷,且这些水泥浆都没有考虑水化反应放热对天然气水合物的稳定性的破坏作用。

[0006] 针对深水水合物层固井存在的这些问题,研制出一种低温下强度发展快、水化放热量少、密度低的深水水合物层固井水泥浆体系对于深水油气开采具有重要的意义。

发明内容:

[0007] 本发明旨在解决上述现有技术中存在的缺陷之一,提供一种适用于深水浅层固井的早强低水化放热水泥浆体系。

[0008] 本发明解决该技术问题的具体技术方案是:

[0009] 本发明提供了一种适用于深水浅层固井的早强低水化放热水泥浆体系,该配方系统包括以下重量份的组分:

[0010] 硅酸盐-铝酸盐复合水泥(质量比1:4~5:5)100份、相变吸热材料5~10份、密度减轻材料10~30份;

[0011] 悬浮材料10~15份;

[0012] 早强剂0.06~0.1份;

[0013] 减阻剂0.5~1份;

[0014] 缓凝剂0.3~0.55份;

[0015] 降失水剂0.7~1份;

[0016] 消泡剂0.7~1份

[0017] 水68.2~82.3份。

[0018] 优选的,所述相变吸热材料为石蜡微胶囊,胶囊芯材为石蜡,壳材为聚甲基丙烯酸甲酯,且含有纳米二氧化硅作为分散剂。

[0019] 优选的,所述石蜡熔点为40℃。

[0020] 优选的,所述石蜡微胶囊的制备方法为:将甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、熔融石蜡混合均匀形成油相,再将纳米二氧化硅与去离子水在75℃中搅拌十分钟形成水相;将上述油相缓慢导入水相中,85℃水浴加热,2000转/分钟高速搅拌2小时即可制得石蜡微胶囊;其中所述甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、石蜡、纳米二氧化硅、水的质量比为100:3:0.5:100:16:1000。

[0021] 优选的,所述密度减轻材料是空心玻璃漂珠,型号Y-12000,真实密度0.80g/cm³,抗压强度82.75MPa,中间粒径35μm,产自中钢集团马鞍山矿山研究院,型号Y-6000,真实密度0.46g/cm³,抗压强度41.34MPa,中间粒径45μm,产自中钢集团马鞍山矿山研究院;

[0022] 优选的,所述悬浮材料为微硅,粒度为400~500目;

[0023] 优选的,所述早强剂为三乙醇胺、氯化锂中的一种;

[0024] 优选的,所述减阻剂为磺化醛酮类减阻剂;

[0025] 优选的,所述缓凝剂为柠檬酸、硼酸、硫酸铝、四硼酸钠中的一种或几种;

[0026] 优选的,所述降失水剂为AMPS类降失水剂;

[0027] 优选的,所述消泡剂为磷酸三丁脂。

[0028] 优选的,所述水泥为硅酸盐-铝酸盐复合水泥体系(质量比1:4~5:5),其矿物组成和质量百分比为:氧化铝25.3%~46.9%、氧化钙39.2%~44.8%、二氧化硅6.5%~21.7%、氧化铁1.9%~2.7%、氧化钛1.2%~2.3%、三氧化硫1.1%~2.1%、氧化镁1.0%~1.3%、余量为微量元素。

[0029] 上述低水化放热深水低温低密度早强水泥体系的制备方法,首先将水泥、石蜡微胶囊、漂珠、微硅进行干混,然后将干混后的体系与水按照API 10B-3-2004标准进行配浆。

[0030] 本发明采用特殊的组分和工艺开发出具有一定强度、分散性良好的石蜡微胶囊,然后将石蜡微胶囊加入水泥体系中,同时在水泥中引入微硅,防止石蜡微胶囊和漂珠的沉降。石蜡微胶囊中的石蜡熔点为40℃,在体系水化反应过热过程中能够吸收体系放出的热量。当体系水化温度超过石蜡熔点时石蜡会发生固相到液相的转变,而石蜡的相变潜热很大。因此石蜡微胶囊可以在体系水化反应中吸收大量的热量,降低水泥体系反应的温升。当体系温度低于石蜡熔点时,石蜡又会释放相变潜热,维持体系温度,保证体系的水化反应速率。此外石蜡微胶囊的密度很低,可以充当密度减轻剂的作用。

[0031] 本发明的水泥体系为G级油井固井水泥-铝酸盐水泥的混合体系,铝酸盐的引入可以弥补G级水泥在低温下水化反应速率过慢的缺点,提高早期强度。G级水泥的引入可以使整个体系在维持早期强度的基础上,水化放热低于纯铝酸盐水泥体系。

[0032] 本发明优选磺化醛酮类减阻剂作为分散剂调节水泥浆的流变性能;优选硼酸作为缓凝剂调节水泥浆的稠化性能,使水泥浆具有足够的稠化时间以满足现场施工的要求;优选三乙醇胺或者一水氯化锂作为水泥浆体系的早强剂,提高水泥浆的早期水化能力以获得较高的早期强度缩短施工时间提高经济效益;优选AMPS类降失水剂调节水泥浆的失水性

能,保证水泥浆失水量较低提高施工的成功率;优选磷酸三丁脂作为消泡剂,降低水泥石中气泡的数量,保证水泥石的强度。

[0033] 本发明所述的一种低水化放热深水低温低密度早强固井水泥体系具有以下特点:(1)低温下具有良好的早强特性,在7℃下仍然具有较高的早期强度;(2)水化放热量小,在保证早强强度的基础上有效控制了水化反应放热量,克服了常规早强体系水化放热量大的缺点,有利于提高水合物层固井质量,减少固井事故。(3)水泥浆稠化性能、流动性能、沉降稳定性能良好、具有直角稠化特性、失水量较小满足现场施工要求;(4)该体系可以解决深水水合物层的表层固井,能够节约作业时间与成本,为深水水合物层的油气资源开采提供技术支持。

[0034] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0035] 图1是本发明的相变石蜡微胶囊的显微图(×100);

[0036] 图2是本发明的相变石蜡微胶囊的显微图(×220);

[0037] 图3是低水化放热深水固井水泥体系24h水化反应测试温度曲线图。

具体实施方式

[0038] 以下结合具体实例,对本发明进行详细说明。

[0039] 对照例1

[0040] 水泥浆配方:胜潍G级水泥100份,水44份。

[0041] 制备方法:将油井水泥与水按照API 10B-3-2004油井水泥试验方法配制水泥浆。

[0042] 实施例1

[0043] 水泥浆配方:水泥100份(30份胜潍G级水泥和70份菁华CA-50铝酸盐水泥),早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂(0.4份柠檬酸+1份硼酸+0.3份硫酸铝),磺化醛酮类减阻剂0.3份,水44份。

[0044] 其中:30份胜潍G级水泥+70份菁华CA-50铝酸盐水泥的矿物组成和质量百分比为:氧化铝42.6%、氧化钙40.3%、二氧化硅9.5%、氧化铁2.1%、氧化钛2%、三氧化硫1.3%、氧化镁1.1%、余量为微量元素。

[0045] 制备方法:将早强剂、缓凝剂溶于水,然后将所得水溶液与水泥按照API 10B-3-2004油井水泥试验方法配制水泥浆。

[0046] 实施例2

[0047] 水泥浆配方:水泥100份(50份胜潍G级水泥和50份菁华CA-50铝酸盐水泥),实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊5份,早强剂三乙醇胺0.10份,缓凝剂硼酸0.35份,悬浮材料微硅10份,磺化醛酮类减阻剂0.5份,AMPS类降失水剂0.5份,消泡剂磷酸三丁脂0.5份,水58.2份。

[0048] 制备方法:将水泥、相变材料和漂珠干混,将早强剂、缓凝剂溶于水,然后将所得水溶液与干混水泥按照API 10B-3-2004油井水泥试验方法配制水泥浆。

[0049] 实施例3

[0050] 水泥100份(50份胜潍G级水泥和50份菁华CA-50铝酸盐水泥)、实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊10份,Y-6000空心玻璃漂珠10份,早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂硼酸0.35份,悬浮材料微硅10份,磺化醛酮类减阻剂0.5份,AMPS类降失水剂0.7份,消泡剂磷酸三丁脂0.7份,水68.6份。实验结果见表1。

[0051] 实施例4

[0052] 水泥100份(20份胜潍G级水泥和80份菁华CA-50铝酸盐水泥)、实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊5份,Y-6000漂珠23.3份,早强剂三乙醇胺0.10份,缓凝剂四硼酸钠0.45份,悬浮材料微硅12份,磺化醛酮类减阻剂0.5份,AMPS类降失水剂0.7份,消泡剂磷酸三丁脂0.7份,水70.2份。实验结果见表1。

[0053] 实施例5

[0054] 水泥100份(20份胜潍G级水泥和80份菁华CA-50铝酸盐水泥)、实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊10份,Y-6000玻璃漂珠30份,早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂四硼酸钠0.55份,悬浮材料微硅15份,磺化醛酮类减阻剂1份,AMPS类降失水剂1份,消泡剂磷酸三丁脂1份,水68.2份。实验结果见表1。

[0055] 实施例6

[0056] 水泥100份(50份胜潍G级水泥和50份菁华CA-50铝酸盐水泥)、实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊5份,Y-6000玻璃漂珠25份,早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂硼酸0.35份,悬浮材料微硅15份,磺化醛酮类减阻剂1份,AMPS类降失水剂1份,消泡剂磷酸三丁脂1份,水82.3份。实验结果见表1。

[0057] 实施例7

[0058] 水泥100份(50份胜潍G级水泥和50份菁华CA-50铝酸盐水泥)、实施例8制备的亲水性石蜡微胶囊10份,Y-12000玻璃漂珠25份,早强剂三乙醇胺0.06份,缓凝剂硼酸0.35份,悬浮材料微硅10份,磺化醛酮类减阻剂1份,AMPS类降失水剂1份,消泡剂磷酸三丁脂1份,水82.3份。实验结果见表1。

[0059] 测试了对比例1、实施例1-7所得水泥浆的密度、析水率、流动度、API失水量、稠化时间,测试结果如表1所示。根据对比例1、实施例1-7所得水泥石的抗压强度测试结果如表1所示。

[0060] 表1

[0061]

性能测试		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	对照例
密度 (g/cm ³)		1.81	1.64	1.60	1.35	1.30	1.27	1.36	1.89
析水率 (ml)		0	0	0	0	0	0	0	1.5
流动度 (cm)		25.5	25.0	24.0	24.0	20.0	23.0	23.0	20.0
API 失水量 (mL/30min)		36	44	43	56	61	67	71	-
15°C 稠化时间 (min)		237	265	248	178	183	181	234	-
30~100Bc (min)		20	35	17	23	56	44	15	-
7°C 抗压 强度 (MPa)	24h	17.3	8.8	6.7	15.4	13.4	4.9	5.8	0.3
	48h	28.1	10.3	8.6	26.4	23.0	6.7	8.3	0.5

[0062] 测试条件:7°C,10MPa。

[0063] 掺入相变材料和漂珠,水泥石1天抗压强度呈减小趋势,这主要是因为相变材料和漂珠本身不具备胶凝能力,但是对抗压强度影响不大因为加入的相变材料和漂珠本身的抗压强度较高。本专利中使用的相变材料经过包裹处理具有较高的强度和良好的配伍性,对体系的稠化性能和强度影响不大。

[0064] 实施例2、4、6放热曲线相似,实施例3、5、7放热曲线相似。实施例1、4、7水化放热曲线测试条件:20°C,0.1MPa,测试结果如图3所示。

[0065] 实施例1中没有掺入相变材料,因此1天水化放热较高,其水化放热峰值温度达到了95°C,高于对照例的82°C。掺入相变材料的实施例的水化放热峰值温度有了明显降低了水化放热温度,以及水化放热的总的热量。掺入5份相变材料和10份相变材料可以将体系的水化放热峰值温度降低到60°C左右,且掺入的相变材料越多水化放热温度峰值以及水化放热量越低。这是由于相变材料可以在水化反应中吸收水泥体系放出的热量,当体系温度达到相变材料相变温度时相变材料会发生相变从而吸收大量热量,降低水化反应温度峰值的升高。相变材料的掺入可以大大降低体系水化反应放出的热量,对于维持天然气水合物层水合物的稳定性十分有利。

[0066] 实施例8

[0067] 一种亲水性石蜡微胶囊的制备方法,包括以下步骤:将甲基丙烯酸甲脂、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、熔融石蜡混合均匀形成油相,再将纳米二氧化硅与去离子水在75°C中低速搅拌十分钟形成水相;将上述油相缓慢导入水相中,85°C水浴加热,2000转/分钟高速搅

拌2小时即可制得本发明的石蜡微球；其中所述甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰、二乙烯基苯、石蜡、纳米二氧化硅、水的质量比为100:3:0.5:100:16:1000。其显微图如图1、2所示。

[0068] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例和比较例，本领域的普通技术人员可以理解：在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

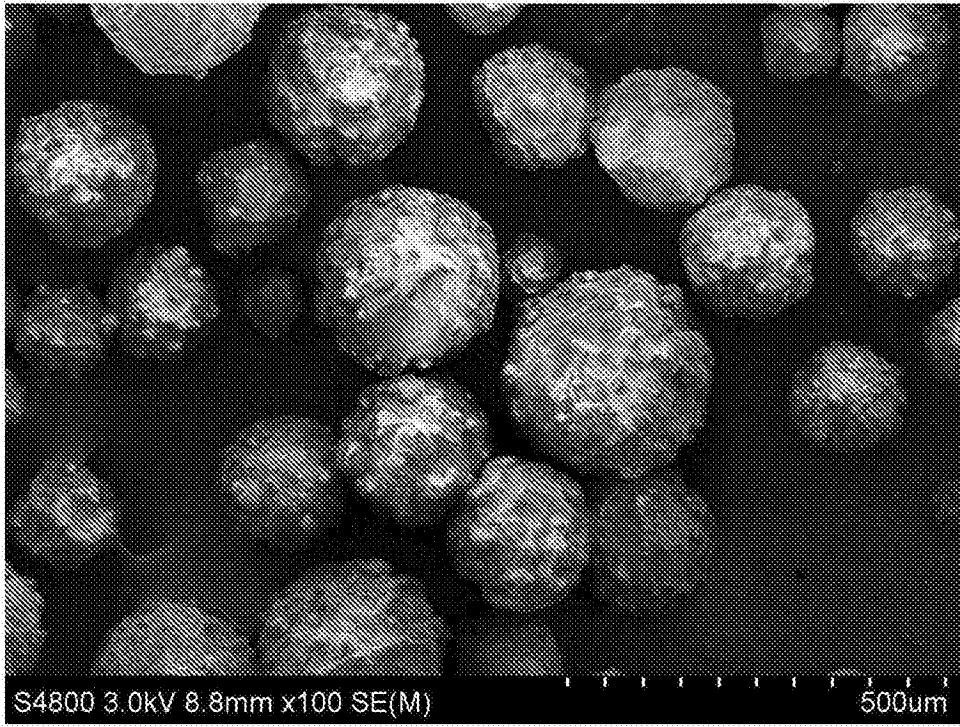


图1

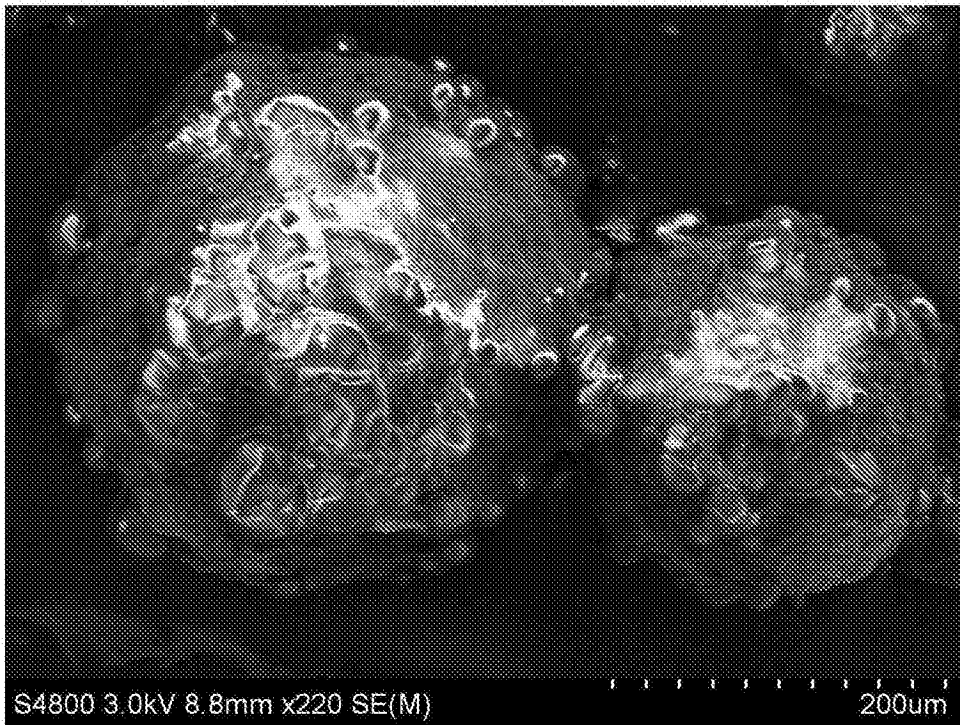


图2

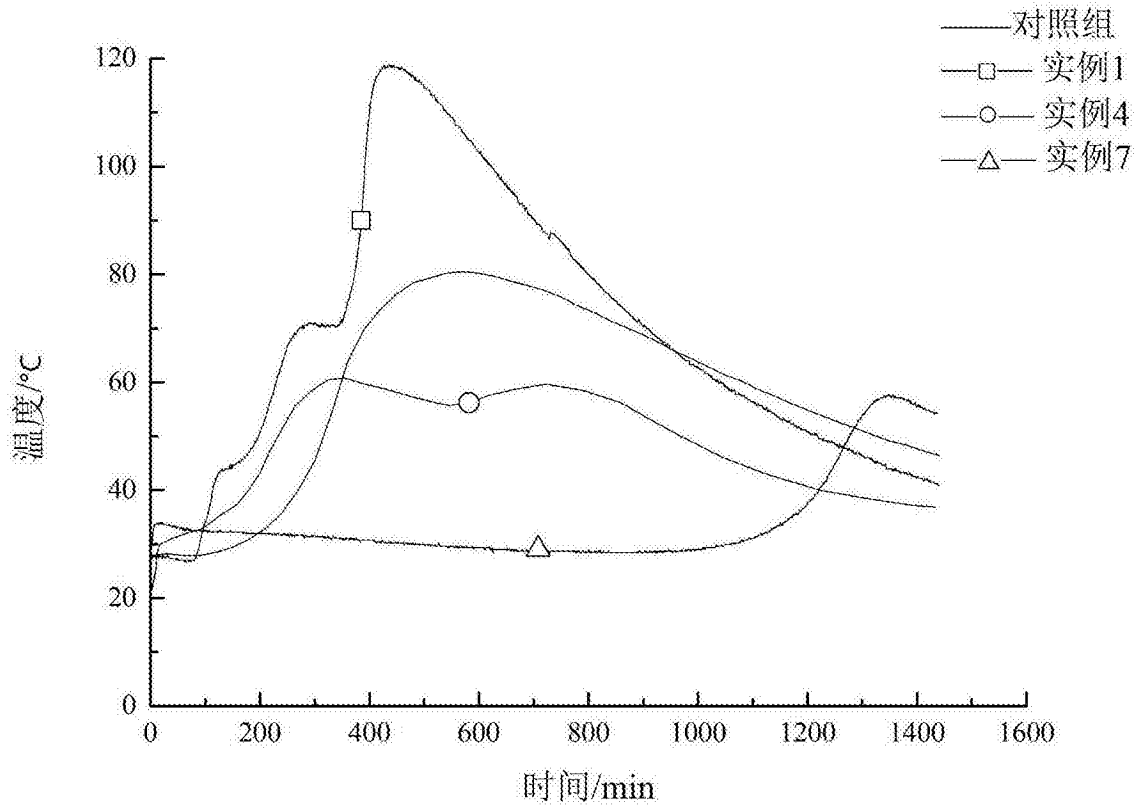


图3