

文章编号: 0253-2697(2012)S2-181-08

# 碳酸盐岩油气藏高温防窜防腐固井技术

程荣超<sup>1</sup> 严海兵<sup>2</sup> 汪海阁<sup>1</sup> 张富成<sup>1</sup> 王世永<sup>3</sup>

(1. 中国石油集团钻井工程技术研究院 北京 100195; 2. 川庆钻探工程有限公司井下作业公司 四川成都 610051;

3. 中国石油玉门油田分公司钻采工程研究院 甘肃酒泉 735019)

**摘要:**针对四川龙岗气田在固井过程中面临的井漏、封固井段长、大温差“超缓凝”、高温高压及高含 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 酸性气体等难题,根据不同套管层次的固井要求提出了应对策略,通过机理分析和实验对比方法,成功研制了防漏增韧、抗盐大温差及防腐等 3 种水泥浆体系。室内实验结果表明:不同尺度、不同弹性模量的纤维群具有阻止微裂纹扩展和搭桥成网的作用,可有效解决固井漏失问题;优选的有机酸淀粉类复合缓凝剂 SD210 及共聚物类抗盐降失水剂 SD130 可抗高温 160℃,防气窜性能好,可解决 177.8 mm 尾管固井水泥浆超缓凝难题;通过腐蚀前后水泥石抗压强度、渗透率变化对比及 X 射线衍射(XRD)与扫描电镜法(SEM)分析,证实了通过提高水泥石致密性实现高效防腐的可行性。龙岗气田现场应用表明,所研制的水泥浆的固井质量得到明显提高,可用于碳酸盐岩酸性气田固井,并能延长气井寿命。

**关键词:**碳酸盐岩;酸性气田;固井;水泥浆;高温高压;防腐;防气窜

**中图分类号:**TE 256

**文献标识码:**A

## Anti-channeling and anti-corrosion cementing technology for carbonate reservoirs in high temperature

CHENG Rongchao<sup>1</sup> YAN Haibing<sup>2</sup> WANG Haige<sup>1</sup> ZHANG Fucheng<sup>1</sup> WANG Shiyong<sup>3</sup>

(1. CNPC Drilling Research Institute, Beijing 100195, China;

2. Downhole Operation Company, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Ltd., Chengdu 610051, China;

3. Drilling and Production Engineering Research Institute, PetroChina Yumen Oilfield Company, Jiuquan 735019, China)

**Abstract:** Difficulties are encountered in cementing the Longgang gas field in Sichuan Basin, primarily due to the lost circulation, long cementing section, super retarder induced by large temperature difference, high temperature and high pressure, and high content of acidic gases such as H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. Then response strategies were proposed in accord with the cementing requirements of different casing programs. Through mechanism analysis and experimental comparison, three cement slurry systems were developed, i. e., the leak-proof toughening system, the salt-resistant system featuring large temperature difference, and the anti-corrosion system. Laboratory experiments showed that the fiber groups of different scales and elastic modulus prevented the propagation of micro-cracks and played a role in bridging the cracks in a network, thus effectively solving the lost circulation problem. The optimized organic acid and starchy composite retarder SD210 and the copolymeric salt-proof fluid loss agent SD130 were resistant to a high temperature of 160℃ and showed good anti-gas-channeling performance, thus helping to solve the “super retarder” problem in the 177.8 mm liner cementing. Comparative analysis of the compressive strength and permeability of set cement before and after corrosion combined with X-Ray diffraction and scanning electron microscopy verified that it was feasible to enhance the anticorrosion effect of set cement by improving the density. Field application in the Longgang gas field showed that the prepared slurry systems were significantly improved in cementing quality, and were applicable for cementing carbonate acidic gas fields as well as prolonging the lifetime of gas wells.

**Key words:** carbonate rock; acidic gas field; cementing; cement slurry; high temperature and high pressure; anti-corrosion; anti-gas-channeling

海相碳酸盐岩已成为国内发现大油气田的重要领域。与国外相比,国内海相碳酸盐岩油气藏具有时代老、埋藏深、储层溶洞裂缝发育、气藏温压差异大、富含酸性气体等显著特点<sup>[1-3]</sup>,致使其勘探开发成为一系列传统方法不能有效解决的工程技术难题。对于固井技术,必须解决海相碳酸盐岩特殊地质条件下的高压防气窜、深井抗高温水泥浆体系、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 环境下水泥石的防腐问题等。特别是在高酸性气体的高腐蚀条

件中,固井水泥石极易受到腐蚀而改变原有性能,失去封固能力从而导致环空气窜,使固井质量难以保证,从而带来严重的经济损失<sup>[4-5]</sup>。笔者以川东北龙岗气田为研究对象,针对龙岗构造不同层位出现的主要技术难点,在水泥浆技术方面进行攻关,并结合现场实践,形成了系统、成熟的龙岗地区固井水泥浆技术方案,为其他碳酸盐岩复杂油气藏固井技术的发展与应用提供了一定的借鉴。

**基金项目:** 中国石油天然气股份有限公司重大科技专项(2008E-0713)资助。

**第一作者及通讯作者:** 程荣超,男,1980年11月生,2008年毕业于中国石油大学(华东),现为中国石油集团钻井工程技术研究院高级工程师,主要从事钻井提速技术、固完井技术及钻井战略规划方法研究。Email: crcdri@cnpc.com.cn

## 1 龙岗地区固井难点及技术思路

### 1.1 固井难点

龙岗构造位于川中坳陷低平构造区带平昌构造带,有利储层为二叠系的长兴组生物礁和三叠系的飞仙关组鲕滩储层,气藏埋深超过 6 000 m,固井技术难点多、难度大,经常需要在一次固井作业中解决多种复杂井下问题。主要体现在<sup>[6-8]</sup>:

(1) 裂缝、孔隙和溶洞发育,压力窗口窄,存在严重井漏。从表层套管、技术套管到油层套管固井都出现井漏现象。

(2) 储层埋藏深,温度、压力高,部分地区存在高压盐水层,水泥浆密度高,要求抗高温性能好。

(3) 受钻头尺寸和套管层次的限制,一次固井封固段长(2 000~3 000 m 以上),上、下温差大(50℃~70℃以上),极易发生水泥浆超缓凝现象。

(4) 地层纵横展布,呈现多压力系统,油气显示活跃,防气窜难度大;且深部小间隙段水泥环薄,强度低,固井后易发生环空带压现象。

(5) 碳酸盐岩储层富含 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 等酸性物质,极易腐蚀水泥石,导致其强度降低,进一步腐蚀后会出现腐蚀通道发生气窜,甚至窜到井口,出现井口环空带压。水泥防腐是目前固井的主要难点。

### 1.2 技术思路

根据龙岗地区固井难点,对不同套管层次固井有针对性地优化设计水泥浆体系。

(1) 研制防漏增韧水泥浆体系,利用不同尺度、不同弹性模量的纤维群组成纤维防漏材料,对裂缝搭桥成网,解决固井漏失问题。

(2) 针对封固段长、温差大(从顶部 70℃ 静止温度到底部 110℃ 以上循环温度)且穿越长段膏盐层的特点,优选复合缓凝剂及配套抗盐耐温降失水剂,研制大温差水泥浆体系,解决  $\phi 177.8$  mm 尾管固井水泥浆超缓凝难题。

(3) 以提高水泥石强度和降低渗透率为基本原

则,优选堵孔型降失水剂、抗腐蚀增强剂、富含硅材料、防窜膨胀剂等,提高界面胶结强度,增强水泥石防腐功能,解决含酸性气体的长兴组和飞仙关组储层固井防窜防腐难题。

## 2 防漏增韧水泥浆体系

### 2.1 纤维防漏作用机理

利用不同尺度、不同弹性模量的高强度有机聚合物纤维群构成纤维防漏材料 SD66,其作用在于:①在水泥浆顶替过程中,不同尺度的纤维材料能进入漏失性地层不同尺寸的裂缝并搭桥成网,达到防漏堵漏的目的;②高弹模纤维吸附在低弹模纤维表面上,其结合体可大大提高与水泥石基体界面的粘结强度。在 80℃ 下,堵漏测试效果见表 1 和表 2。在裂纹起裂阶段高弹模纤维会阻止裂纹,提高水泥石抗裂性能[图 1(a)];在裂纹扩

表 1 SD66 纤维防漏剂裂缝堵塞实验结果

Table 1 Plugging test results of SD66 for different cracks

水泥浆	缝板尺寸/ mm	实验压力(0.7 MPa)		10 min 承 压/MPa	堵塞情况
		漏失时间/s	漏失量/mL		
净浆	1×35	40	2000	0	完全漏失
	2×35	30	2000	0	完全漏失
	3×35	10	2000	0	完全漏失
SD 66	1×35	30	150	7.0	完全堵住
	2×35	60	300	6.5	完全堵住
	3×35	80	500	6.0	完全堵住

表 2 SD66 纤维防漏剂孔隙堵塞实验结果

Table 2 Plugging test results of SD66 for different pores

水泥浆	滤网孔径/ mm	实验压力(0.7 MPa)		10 min 承 压/MPa	堵塞情况
		漏失时间/s	漏失量/mL		
净浆	0.5	20	2000	0	完全漏失
	1.0	15	2000	0	完全漏失
	2.0	10	2000	0	完全漏失
	3.0	7	2000	0	完全漏失
SD 66	0.5	20	80	7.2	完全堵住
	1.0	10	190	7.0	完全堵住
	2.0	8	200	6.5	完全堵住
	3.0	6	600	6.0	完全堵住



(a) 微纤维阻止微裂纹扩展



(b) 长纤维桥联裂纹

图 1 高弹模微纤维与低弹模长纤维对裂纹的作用示意

Fig. 1 Effect of high-MOE short fiber and low-MOE long fiber on cracks

展阶段,低弹模纤维桥联裂纹,提高水泥石延展性和径向剪切应力[图 1(b)]。由于两种纤维能同时提高延展性和阻裂性,因此水泥石抗冲击韧性和漏失层承压能力被显著提高<sup>[9]</sup>。

## 2.2 防漏增韧水泥浆体系性能评价

针对龙岗构造不同套管层序,以纤维材料 SD66 为主设计了不同密度、适应不同温度范围的 3 类防漏增韧水泥浆体系。配方 1 为夹江 G 级水泥 + 漂珠 + 硅粉 + 微硅 + 5%SD10 + 3%SDP-1 + 0.8%FS-31L + 2%SD66 + 0.2%XP-1。配方 2 为夹江 G 级水泥 + 硅粉 + 5.0%SD10 + 3%SDP-1 + 3%FS-31L + 1.5%SD66 + 0.2%XP-1。配方 3 为夹江 G 级水泥 + 加重

剂 + 硅粉 + 5.0%SD10 + 3%SDP-1 + 2%FS-31L + 1.5%SD66 + 0.2%XP-1。

上述配方中各类添加剂是与纤维防漏材料 SD66 配套使用的材料,其中 SD10 为堵孔型降失水剂,SDP-1 为晶格膨胀剂,FS-31L 为缓凝剂,XP-1 为消泡剂。各体系性能见表 3 所示。

对低密度、常规密度和高密度 3 种不同配方的实验结果表明,SD66 对水泥浆密度基本无影响,可改善水泥浆的流动性能,并能明显降低水泥浆的失水量和析水率,且其稠化曲线正常。该水泥浆体系具有防漏、高强度、低滤失、零析水率、流变性好,稠化时间的过渡时间短、防气窜能力强的特点。

表 3 纤维堵漏水泥浆体系性能

Table 3 Properties of fiber plugging cement slurry system

配方	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	温度/ °C	流变性能		API 失水/ mL	稠化时间/min		防窜性能 系数	抗压强度/ MPa
			流性指数	稠度系数		40Bc	100Bc		
1	1.50	100	0.72	0.64	45	280	282	1.25	14.5
2	1.90	110	0.69	0.81	36	254	256	1.20	14.5
3	2.25	105	0.62	1.52	30	282	290	1.15	16.8

注:Bc(伯登)为油井水泥浆体系的稠化度单位。

## 3 抗盐大温差水泥浆体系

针对龙岗  $\phi 177.8$  mm 尾管固井面临的大温差“超缓凝”和过盐膏层的难题,优选了在高温下强缓凝而在低温下无缓凝的缓凝剂 SD210 以及与缓凝剂配套的抗盐抗高温降失水剂 SD130。在此基础上,重点调节水泥浆凝固特性和防气窜性能,保证低温下 48 h 强度满足后续作业要求,且浆体具有低滤失、悬浮稳定性好、过渡时间短的特性以增强前期防气窜性,水泥石不收缩、韧性强以保证后期套管-水泥环-地层密封系统的完整性。同时,优选配套的分散剂、悬浮稳定剂、膨胀剂、增韧剂等,使水泥浆以及水泥石具有优良的工程性能。

### 3.1 高温缓凝剂 SD210 性能评价

SD210 是一种有机酸淀粉类复合缓凝剂,具有易操作、不变质、物化性能稳定的特点。由不同温度下 SD210 加量与稠化时间的关系可知(图 2),SD210 高温缓凝效果好,最大适用温度达 160℃。在 90℃~160℃ 范围内,加量与水泥浆稠化时间具有较好的线性关系,便于根据工程需求调整加量以满足高温缓凝需求。此外,还开展了不同批次水泥的对比实验以及配浆水陈放实验。结果表明,SD210 与不同批次水泥的适应性较好,不同水泥和相同缓凝剂加量下的稠化时间最大变化幅度不超过 30 min,且均呈直角稠化趋势;使用特殊材质罐,配浆水在 4 d 内不会影响水泥浆的稠化时间。

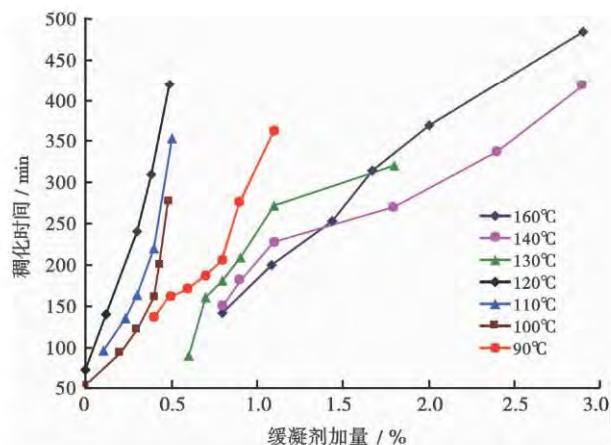


图 2 缓凝剂 SD210 加量与稠化时间关系

Fig. 2 Dosage of SD210 vs. thickening time of cement slurry

### 3.2 抗盐降失水剂 SD130 性能

SD130 是以 AM(丙烯酰胺)及 AMPS(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)为主要原料的共聚物,分子结构中具有酰胺基,并有强阴离子性和亲水性官能团磺酸基,可显著提高共聚物的稳定性和抗盐性。聚合物中的  $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$  等基团能紧密吸附在水泥颗粒表面,形成可变形的黏弹性高分子吸附层,在压差作用下堵塞在水泥颗粒孔隙中并粘结在一起,起到降低失水量的作用。在有盐的情况下, $-\text{COO}^-$  吸附量将减少,同时,强电解质的碱金属离子压缩水泥颗粒表面的双电层,减小极化层厚度,释放出更多的自由

水,因而相对淡水条件失水量会有所增大。

图3给出了110℃/7 MPa、淡水条件下两种批次的SD130加量对失水量的影响,当加量在2.5%时水泥浆失水量能控制在100 mL/30 min以内。随着水泥浆密度的增大,水泥浆的降失水性能越易控制。

图4是两个批次SD130(加量为5.0%)在不同温度下对失水量的影响曲线。实验配方为G级水泥+35%硅粉+5.0%SD130+淡水,密度为1.85 g/cm<sup>3</sup>,温度高于110℃时加适量缓凝剂。可以看出,降失水性能会随着温度的升高而有所下降,但在140℃的高温条件下,SD130仍能控制30 min失水量小于100 mL,可见其抗温性能良好。

为了评价高温盐水条件下失水情况,采用18%浓度盐水,在80℃~160℃范围内测量了不同SD130加量对水泥浆失水量的影响,如表4所示。由分析可知,SD130在盐水和高温条件下仍具有很好的降失水性能。这是由于聚合物中的-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>具有很强的高温抗水解能力,使其在有益和高温的苛刻环境中仍能发挥降失水作用。

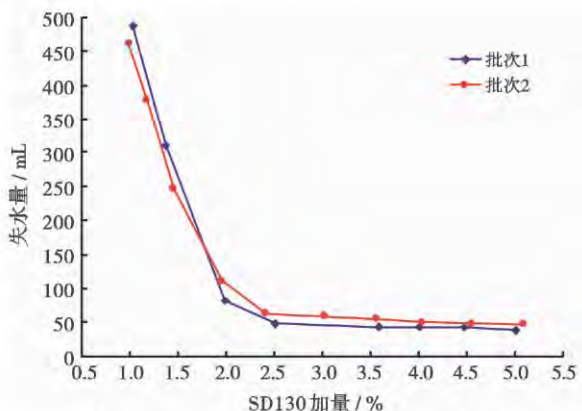


图3 降失水剂SD130加量对失水量的影响

Fig. 3 Effect of dosage of fluid loss additive SD130 on fluid loss content

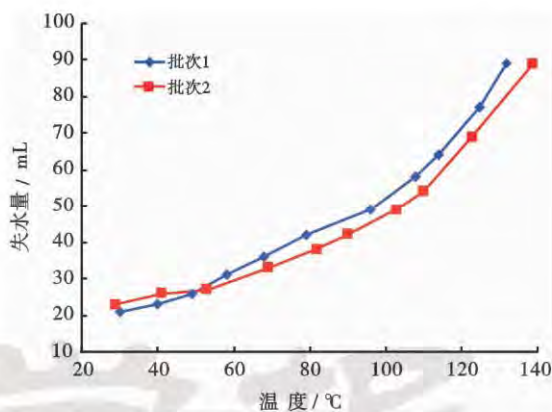


图4 温度对失水量的影响

Fig. 4 Effect of temperature on fluid loss content

表4 在18%浓度盐水中SD130的抗温性能

Table 4 Temperature resistance test of SD130 under 18% NaCl solution

试验温度/ C	降失水 剂加量/%	失水量/ [mL·(30 min) <sup>-1</sup> ]
80	4	48
100	4	52
120	5	70
140	5	82
160	5	98

### 3.3 水泥浆体系抗大温差及防窜性能

评价水泥浆抗大温差性能的实验方法为:将稠化时间超过400 min的水泥浆配方按稠化实验程序升温至130℃恒温搅拌1 h后降温至90℃取出,然后将此浆体放入超声波强度仪中测试70℃条件下抗压强度及静胶凝强度发育情况。

以低密度水泥浆体系为例,分析抗大温差性能。水泥浆配方为夹江G级水泥+微珠+超细胶凝材料+高温缓凝剂SD210+抗盐降失水剂SD130+纤维防漏材料SD66+晶格膨胀剂SDP-1+消泡剂SD52。结果如表5所示。

表5 不同温度下低密度水泥浆稠化时间及顶部强度发展

Table 5 Thickening time and top strength development of low density cement slurry under different temperatures

密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )	序号	流动度/ cm	温度/ C	稠化时间/min		70℃顶部强度/ [MPa·(24 h) <sup>-1</sup> ]
				40Bc	100Bc	
1.3	1	20	130	345	346	12
	2	20	120	395	396	16
	3	20	110	398	399	18
1.4	1	19.5	130	460	461	14
	2	20	120	412	413	16
	3	20	110	435	436	18
1.5	1	20	130	439	441	14
	2	20	120	445	446	14.4
	3	20	110	378	379	14
	4	19.5	130	460	461	14
	5	20	120	412	413	16

由分析可知,低密度水泥浆在每个温度点的稠化时间都能线性调整,且呈直角稠化特征,有利于防气窜要求。在 70℃ 条件下水泥石强度达到 10 MPa 的时间不超过 24 h,表明该体系能解决大温差超缓凝问题。

四种典型配方的性能见表 6。可以看出:大温差防气窜水泥浆体系流性指数  $n$  大于 0.7;API(美国石油

协会)失水量小于 30 mL/30 min(6.9 MPa);喇叭口 48 h 高温抗压强度大于 6.9 MPa,静胶凝强度发展快,水泥浆稠度由 40Bc 到 100Bc 的过渡时间小于 20 min,稠化时间在 200~450 min 可调;水泥浆性能系数(SPN)均小于 3,具有良好的防气窜能力,综合性能指标满足工程要求。

表 6 在 70~130℃ 大温差下防气窜水泥浆综合性能

Table 6 Overall performance of anti-channeling cement slurry under large temperature difference of 70—130℃

密度/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	温度/ ℃	流变性能		失水量/ mL	防窜性 能系数	抗压强度/MPa		稠化时间/min	
		$n$	$K$			130℃/24h	70℃/48h	40Bc	100Bc
1.50	130	0.77	0.73	24	1.05	15.5	8	175	182
1.90	130	0.92	0.21	40	1.07	19.6	10.5	266	271
1.90	130	0.90	0.28	40	1.44	20.8	12.8	343	351
2.20	130	0.81	0.52	30	1.20	15.8	10.9	359	366

## 4 高温防腐水泥浆体系

### 4.1 酸性气体条件下水泥石腐蚀机理

龙岗地区碳酸盐岩储层含有  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CO}_2$  等酸性气体,腐蚀介质主要是与水泥石中的成分起化学反应,降低强度和侵蚀基质。

(1)  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀。气态  $\text{H}_2\text{S}$  溶于水和潮气会形成弱多元酸,且溶解度随压力的增高而增大。 $\text{H}_2\text{S}$  的电离常数比  $\text{H}_2\text{CO}_3$  低,当  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{CO}_2$  共存时, $\text{H}_2\text{S}$  的电离常数加大,能破坏水泥石几乎所有的成份,特别是水泥石的主要成分  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  与水泥石一接触就与其表面的  $\text{CaO}$  反应并生成  $\text{CaS}$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$  等,当  $\text{H}_2\text{S}$  含量大时,生成  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ ,其中  $\text{Al}_2\text{S}_3$  没有胶结性,造成水泥石很快被腐蚀、脱落,逐渐进入内部,直致穿透。当水泥石失去  $\text{CaO}$  时,强度会急剧下降,导致井内水泥石快速破坏,进而腐蚀套管<sup>[10-12]</sup>。

(2)  $\text{CO}_2$  腐蚀。 $\text{CO}_2$  主要影响水泥石的微观结构、孔隙度和抗折、抗压强度,破坏水泥结构的完整性。 $\text{CO}_2$  溶于水后电离出  $\text{H}^+$ ,与水泥石表面层中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应,使水泥石表面渗透率增大,抗压强度降低。当水泥石中游离  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  消耗完, $\text{CO}_2$  会与水泥石中  $\text{CSH}$ (水化硅酸钙)反应生成非胶结性的无定型  $\text{SiO}_2$ ,破坏水泥石的整体胶结性。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量的减少抑制了  $\text{Aft}$ (钙矾石)的生成,使水泥石体积显著收缩,增大了其孔隙率和渗透率。在高温高压地层中, $\text{CO}_2$  以超临界状态的形式发生酸性腐蚀(临界温度 31℃,临界压力 7.3 MPa),与高温下水泥水化产物反应,其腐蚀强度与  $\text{CO}_2$  分压有直接的关系。在井下热力作用的影响下,碳酸对固井水泥的侵蚀难以防止<sup>[13-16]</sup>。

结合酸性气体腐蚀机理,在目前仍以硅酸盐水泥

作为封固油气层主要材料的情况下,对水泥材料的改性方法主要有以下 3 种:①加入富含硅质材料,如微硅,粉煤灰,硅粉等,降低钙硅比和水泥石碱性,优化水泥水化产物,尽量减小水化产物中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的含量。②孔隙大小、结构和渗透率直接影响腐蚀介质进入水泥石内部的速度和能力。加入胶乳、石墨、耐酸聚合物等材料,利用其成膜、填充、堵孔等作用,减少孔隙率和大孔隙的量,增加水泥石的致密性。③尽量减小水灰比,减少自由水,增强水泥混配设备的混合能力,保证水泥充分分散和水化,从而减小水泥石的孔隙率。

### 4.2 防腐水泥浆体系研发

根据高含酸性气体井固井要求,以提高水泥石强度和降低渗透率为原则,优选可控制水泥浆游离液且能增强水泥石防腐能力的增强剂 SD100,堵孔型降失水剂 SD10,微硅,中温缓凝剂 SD21,晶格膨胀剂 SDP-1、高温缓凝剂 SD27 等添加剂,研制了防腐水泥浆方案,并在此基础上开展了 API 失水、稠化时间、游离液含量、底部强度和顶部强度以及水泥浆防腐性能检测等实验,逐步建立水泥浆体系抗  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的评价方法,确定了防腐水泥浆基本配方:G 级水泥 + 33% 硅粉 + 3%~5% 微硅 + 3% SDP-1 + 5%~8% SD10 + 0.1% SD21 + 0.8% SD27 + 0.2% SD52 + 43% 水,密度为  $1.89\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

### 4.3 防腐水泥浆体系性能评价

$\text{H}_2\text{S}$  是有毒物质,对实验室设备条件和人员安全保障具有非常高的要求,笔者主要评价了在  $\text{CO}_2$  的腐蚀环境下的防腐体系性能。

#### 4.3.1 水泥石抗压强度与渗透率变化

根据上述防腐体系基本配方,通过正交试验,调整各种处理剂的加量,使水泥浆稠化时间易于调整、失水

量较低、流变性好、能堵漏和防气窜、水泥石渗透率较低等,筛选出密度分别为  $1.35 \text{ g/cm}^3$ ,  $1.45 \text{ g/cm}^3$  和  $1.89 \text{ g/cm}^3$  的3种防腐体系。

根据表7 腐蚀前后抗压强度和渗透率的变化情

况可知,水泥石腐蚀后呈现出抗压强度降低和渗透率升高的趋势,不同配方的变化幅度不同;随着腐蚀时间的增加,渗透率略有增加,抗压强度减小,但减小速度较缓慢,说明水泥体系具有较好的防腐性能。

表7 水泥石腐蚀前后抗压强度与渗透率对比

Table 7 Comparison of compressive strength and permeability before and after cement corrosion

密度/ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	抗压强度(90℃,常压)/MPa				渗透率/mD			
	腐蚀前	腐蚀 72 h	腐蚀 360 h	腐蚀 720 h	腐蚀前	腐蚀 72 h	腐蚀 360 h	腐蚀 720 h
1.35	14.4	14.8	14.1	12.6	0.102	0.106	0.114	0.131
1.45	16.2	16.6	15.7	15.2	0.040	0.051	0.068	0.075
1.89	28.9	28.4	27.6	26.1	0.032	0.043	0.071	0.082

#### 4.3.2 腐蚀前后水泥石矿物组成

利用X射线衍射方法(XRD)分析了密度为  $1.89 \text{ g/cm}^3$  的硅酸盐原浆水泥石和防腐水泥石腐蚀前与  $\text{CO}_2$  腐蚀 40 d 后的矿物组成,分别如图5和图6所示。

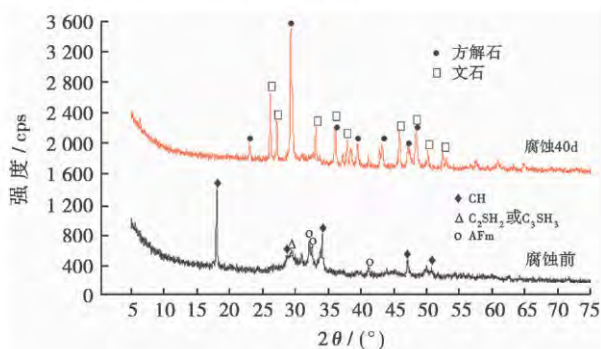


图5 硅酸盐原浆水泥石腐蚀前后的 XRD 图谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Portland base cement before and after corrosion

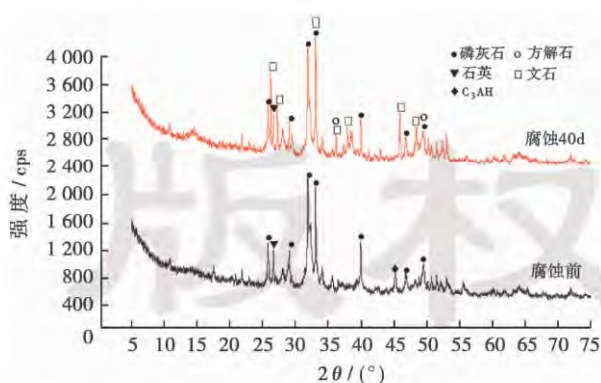


图6 防腐水泥石腐蚀前后的 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of corrosion-resistant cement before and after corrosion

分析可知:①腐蚀前的硅酸盐水泥石中主要含有CH(氢氧化钙)、 $\text{C}_2\text{SH}_2$ (硅酸二钙)或 $\text{C}_3\text{SH}_3$ (硅酸三钙)、AFm(水化硫铝酸钙)等矿物,腐蚀 40 d 后这些矿物基本消失,腐蚀后主要含有方解石和文石等矿物。②腐

蚀前的防腐水泥石中主要含有磷灰石、石英和少量的 $\text{C}_3\text{AH}_6$ (水化铝酸三钙),腐蚀 40 d 后磷灰石和石英矿物的峰值强度基本不变, $\text{C}_3\text{AH}_6$  矿物的特征峰基本消失,腐蚀后水泥石中含有较多量的方解石和文石矿物。这说明磷灰石和石英矿物基本没有受到腐蚀, $\text{C}_3\text{AH}_6$  矿物受到腐蚀后消失,腐蚀后的水泥石中的方解石和文石等  $\text{CaCO}_3$  矿物是  $\text{C}_3\text{AH}_6$  与  $\text{CO}_2$  反应的产物。

#### 4.3.3 腐蚀前后水泥石微观形貌

利用扫描电镜法(SEM)对比观察防腐水泥石腐蚀前和腐蚀 40 d 后的内部结构,如图7和图8所示。

由SEM分析可知:原浆试样腐蚀后内部出现大量板状、堆积片状或球状颗粒,胶结质量差,结构疏松,为腐蚀介质提供了侵入通道,致使水泥石腐蚀严重<sup>[13]</sup>。而防腐水泥石腐蚀前后的密实程度基本相同,没有出现因腐蚀形成的孔洞结构仍然致密,内部并未受到酸性气体腐蚀,主要结构仍是CSH凝胶体。微观结构测试分析进一步证明,防腐水泥浆体系的抗腐蚀性性能十分突出。

#### 4.4 水泥浆防腐机理

降失水剂SD10本身为磺化聚合物,其作用就是通过堵孔形成致密泥饼来降低浆体失水速率,聚合物

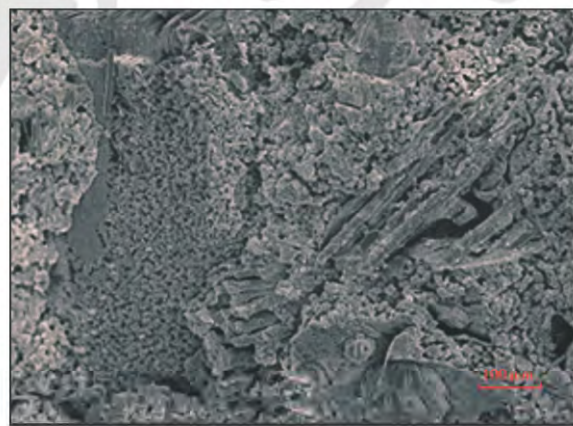


图7 防腐水泥石腐蚀前的内部结构 SEM 图

Fig. 7 SEM image of internal structure before corrosion

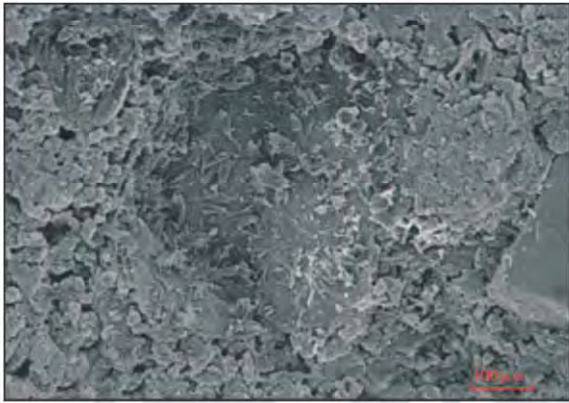


图 8 防腐水泥石腐蚀后的内部结构 SEM 图

Fig. 8 SEM image of internal structure after corrosion

填充于水泥石孔隙当中,能有效降低渗透率,且该聚合物本身具有良好的防腐能力,不会被酸性介质溶解,能有效隔绝腐蚀流体与水泥石接触。

CO<sub>2</sub> 在水溶液中或溶于潮气才会产生腐蚀,H<sub>2</sub>S 以气体和溶解态时都可以腐蚀水泥石,水泥石中羟钙

石、水化铝酸三钙最易被腐蚀,而该体系中加入活性硅和硅粉材料,在低温和高温下都能参与水泥反应,它们可与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应生成水化硅酸钙新物相(C-S-H-II),消耗水泥中的 Ca(OH)<sub>2</sub>,减少水泥水化产物的钙硅比,同时新物相 C-S-H-II 结构致密,可大大提高水泥石抗 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 腐蚀的能力。

## 5 现场应用

将研发的防漏增韧水泥浆体系,抗盐大温差防漏水泥浆体系以及防腐水泥浆体系成功应用于四川龙岗气田,结合固井施工工艺和环空加压候凝等技术措施,固井质量得到明显提升,没有出现井口、喇叭口窜气和环空带压现象,很好地解决了碳酸盐岩油气藏固井过程中易漏、压力窗口窄、封固段长、温差大、防腐难度大等的难题,部分试验井结果见表 8。其中,防腐水泥浆体系共开展现场应用约 11 井次,127 mm 尾管固井质量平均优质率为 49.47%,合格率为 84.50%,分别比之前提高 15.26% 和 20.12%。

表 8 龙岗气田试验井固井质量统计

Table 8 Statistics of cementing quality of Longgang gas field

水泥浆体系	井号	套管层次	固井井深/m	固井合格率/%	固井优质率/%
防漏增韧体系	龙岗 36	244.5 mm 套管	4 104	97.6	78.19
	龙岗 001-6	127 mm 尾管	6 301	100	55.86
抗盐大温差体系	龙岗 001-8-1	177.8 mm 尾管	4 994	97.4	38.6
	龙岗 001-23	177.8 mm 尾管	4 104	90.5	69.6
	龙岗 68	168.3 mm 尾管	6 950	91.7	59.8
防腐体系	龙岗 36	127 mm 尾管	6 956	100	67.10
	龙岗 001-8-1	127 mm 尾管	6 425	100	85.10
	龙岗 001-28	127 mm 尾管	5 076	100	71.30

## 6 结 论

(1) 防漏堵漏、长封固段大温差“超缓凝”和水泥石抗腐蚀性是龙岗碳酸盐岩气田固井的核心。

(2) 采用不同尺度、不同弹性模量的纤维群可起到阻止微裂纹扩展和搭桥成网的作用,能有效解决固井漏失问题。

(3) 将有机酸淀粉类复合缓凝剂 SD210 配合共聚物类抗盐降失水剂 SD130 研制的抗大温差水泥浆体系,可解决 177.8 mm 尾管固井水泥浆超缓凝难题。

(4) 水泥中加入硅粉,可减少 Ca 的含量和常规水泥用量,限制 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 的腐蚀反应;降低孔隙度和渗透率,可显著提高水泥石防腐性能;两者有机结合可延长水泥石抗腐蚀寿命。

(5) 根据不同套管层次固井需求,配合使用防漏增韧水泥浆体系、抗盐大温差水泥浆体系及高温防腐

水泥浆体系,结合压稳设计,用于龙岗气田可明显提高固井质量。

## 参 考 文 献

- [1] 侯路,胡军,汤军. 中国碳酸盐岩大气田硫化氢分布特征及成因[J]. 石油学报,2005,26(3):26-32.  
Hou Lu, Hu Jun, Tang Jun. Distribution and genesis of hydrogen sulfide in giant carbonate gas fields of China[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(3): 26-32.
- [2] 邱中建,康竹林,何文渊. 从近期发现的油气新领域展望中国油气勘探发展前景[J]. 石油学报,2002,23(4):1-6.  
Qiu Zhongjian, Kang Zhulin, He Wenyuan. The recent new discoveries of oil and gas fields in China and their implications[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(4): 1-6.
- [3] 马永生,蔡勋育,赵培荣,等. 四川盆地大中型天然气田分布特征与勘探方向[J]. 石油学报,2010,31(3):347-354.

- Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Zhao Peirong, et al. Distribution and further exploration of the large-medium sized gas fields in Sichuan Basin[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(3): 347-354.
- [4] Guo Xiao, Du Zhimin, Fu Dekui. What determines sour gas reservoir development in China[R]. IPTC 11422, 2007.
- [5] Lecolier E, Rivereau A, Ferrer N, et al. Durability of oil well cement formulations aged in H<sub>2</sub>S-containing fluids[R]. IADC/SPE 99105, 2006.
- [6] 黄洪春, 郑新权, 刘爱萍. “三高”气田固井水泥体系研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2011, 35(1): 77-81.  
Huang Hongchun, Zheng Xinquan, Liu Aiping. Cement systems for well cementation in gas fields with high pressure, high gas production rate and high sulfur content [J]. *Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science*, 2011, 35(1): 77-81.
- [7] 黄洪春, 刘爱萍, 陈刚, 等. 川渝气区“三高”气井固井技术研究[J]. 天然气工业, 2010, 30(4): 70-73.  
Huang Hongchun, Liu Aiping, Chen Gang, et al. Cementing technologies for gas wells with high pressure and high sulfur content and high risk in Sichuan and Chongqing gas fields[J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(4): 70-73.
- [8] 李铁成, 周仕明. 普光气田整体固井工艺技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(1): 78-82.  
Li Tiecheng, Zhou Shiming. Overall cementing technology for Pu-guang gas field[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2011, 39(1): 78-82.
- [9] 步玉环, 穆海朋, 王瑞和, 等. 复杂应力环境下纤维水泥阻裂机理实验研究[J]. 石油学报, 2008, 29(6): 922-926.  
Bu Yuhuan, Mu Haipeng, Wang Ruihe, et al. Crack resistance mechanism of fiber cement under the action of complex stress [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2008, 29(6): 922-926.
- [10] 张景富, 徐明, 朱健军, 等. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(12): 1651-1655.
- Zhang Jingfu, Xu Ming, Zhu Jianjun, et al. Corrosion of oilwell cement by carbon dioxide[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(12): 1651-1655.
- [11] 马开华, 周仕明, 初永涛, 等. 高温下 H<sub>2</sub>S 气体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. Corrosion to cement stone caused by H<sub>2</sub>S at high temperature [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2008, 36(6): 4-8.
- [12] 万伟, 陈大钧. 水泥石防 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 腐蚀性能的室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(5): 57-59.  
Wan Wei, Chen Dajun. Laboratory studies on the resistance of set cement to corrosion caused by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S [J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2009, 26(5): 57-59.
- [13] Krilov Z, Loncaric B, Miksa Z. Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment[R]. SPE 58771, 2000.
- [14] 周仕明, 王立志, 杨广国, 等. 高温环境下 CO<sub>2</sub> 腐蚀水泥石规律的实验研究[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(6): 9-13.  
Zhou Shiming, Wang Lizhi, Yang Guangguo, et al. Experimental study on CO<sub>2</sub> corrosion mechanism on set cement under high temperature [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2008, 36(6): 9-13.
- [15] Santra A, Reddy B R, Liang F, et al. Reaction of CO<sub>2</sub> with Portland cement at downhole conditions and the role of pozzolanic supplements[R]. SPE 121103, 2009.
- [16] 张亮, 姚晓, 罗霄, 等. 提高油井水泥石抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀外掺料的性能[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(4): 15-18.  
Zhang Liang, Yao Xiao, Luo Xiao, et al. Research on the performance of an additive to CO<sub>2</sub> corrosion resistance in oil well cement [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2010, 38(4): 15-18.

(收稿日期 2012-08-01 改回日期 2012-10-25 责任编辑 黄小娟)

版权所有