

文章编号: 0253-2697(2014)06-1188-09 DOI: 10. 7623/syxb201406017

固井水泥浆与钻井液接触污染作用机理

李 明^{1,2} 杨雨佳² 李早元¹ 程小伟² 郑友志³ 郭小阳¹

(1 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 四川成都 610500;

2. 西南石油大学材料科学与工程学院 四川成都 610500; 3. 中国石油西南油气田公司采气工程研究院 四川广汉 618300)

摘要: 针对固井时水泥浆和钻井液掺混易产生接触污染,造成注水泥憋泵和危及作业安全的问题,对接触污染的作用机理进行了研究。比较了掺混钻井液和钻井液处理剂前、后的水泥浆性能,利用红外光谱、X-射线衍射仪、扫描电镜对掺混前、后水泥浆的物相和微观形貌进行对比,确定钻井液和钻井液处理剂对水泥浆性能及结构的影响;利用原子吸收分光光度计测定水泥浆滤液中离子种类及含量,考察了各类金属离子对钻井液和处理剂溶液的影响。研究结果表明了接触污染作用机理:水泥浆中 Ca^{2+} 对钻井液产生“钙侵”造成钻井液流变性能变差;水泥水化产生的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 可与钻井液中的多种聚合物类处理剂交联形成凝胶,凝胶的形成加之处理剂对水泥颗粒的吸附架桥,造成水泥浆体多级絮凝结构的加强,导致混浆流动性急剧降低。根据作用机理,可使用抗钙先导浆、在隔离液中加入掩蔽剂等措施来解决接触污染。解决接触污染措施在 ST1 井、MX17 井尾管固井中的应用效果良好,为保证深井注水泥安全提供了有力的技术支持。

关键词: 钻井液; 水泥浆; 固井; 接触污染; 作用机理; 交联

中图分类号: TE 256

文献标识码: A

Mechanism of cement contamination by drilling fluid

Li Ming^{1,2} Yang Yujia² Li Zaoyuan¹ Cheng Xiaowei² Zheng Youzhi³ Guo Xiaoyang¹

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploration, Southwest Petroleum University,

Sichuan Chengdu 610500, China; 2. School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum

University, Sichuan Chengdu 610500, China; 3. Gas Production Engineering Research Institute,

PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Sichuan Guanghan 618300, China)

Abstract: Mixing between the cement slurry and drilling fluid during cementing commonly leads to contact contamination, further causing pump blocking and thereby affecting the operation safety. Laboratory research was conducted to analyze the mechanism underlying contact contamination of cement slurry by drilling fluid. The properties of cement slurry before and after mixed with drilling fluid and drilling fluid additives are compared; additionally, the hydration phase composition and microstructure of cement slurry were analyzed using infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy, in order to determine the influence of drilling fluid and drilling fluid additives on cement properties and structure. Moreover, the species and contents of metal ions in cement slurry were analyzed using atomic absorption spectroscopy, in order to examine the influence of metal ions on drilling fluid and drilling fluid additives. The results showed that Ca^{2+} contained in cement slurry caused calcium invasion to drilling fluid, leading to a reduction in the fluidity. Al^{3+} and Fe^{3+} generated from hydration of cement slurry cross-linked with different polymer drilling fluid additives, leading to gel formation. The gelatification, together with adsorption bridging of additive over cement particles, strengthened the multi-level flocculated structure of cement slurry, leading to a rapid decrease in the fluidity of mixed slurry. Based on the above mechanism, it is recommended to take measures such as using an anti-calcium pilot slurry and adding masking agents into the spacer fluid, in order to prevent cement contamination. The proposed measures were applied to liner cementing of wells ST1 and MX17, which achieved satisfactory results. This study provided a strong technical support to ensure the safety of deep well cementing.

Key words: drilling fluid; cement slurry; cementing; contact contamination; mechanism; cross-linking

受井眼状况、水泥浆和钻井液性能、环空内顶替流态的影响,固井中水泥浆与钻井液常会掺混而出现接触污染,即混浆段出现流动性急剧变差的现象,这在深井、大斜度井和水平井固井中尤为常见^[1-5]。接触污染

的危害在于:①混浆流动性下降不仅影响顶替效率,还可能使泵压快速升高,易压漏薄弱地层造成注水泥“低返”与“漏封”;②混浆出现“假凝”(也称早凝或过早稠化),造成“灌香肠”或“插旗杆”事故(钻具被水泥封固

基金项目: 油气藏地质及开发工程国家重点实验室资助项目(PLN1213)和国家重点基础研究发展计划(973)项目“页岩气水平井钻完井关键基础研究”(2013CB228003)资助。

第一作者: 李明,男,1977年7月生,1999年获江汉石油学院学士学位,2011年获西南石油大学油气井工程博士学位,现为西南石油大学材料科学与工程学院讲师,主要从事固井材料与固井工程的教学与研究工作。Email: swpulm@126.com

通信作者: 郭小阳,男,1951年5月生,1977年获西南石油学院学士学位,现为西南石油大学教授、博士生导师,主要从事固井材料与固井工程研究。Email: guoxiaoyangswpi@126.com

卡死),如塔河油田 TP40X 井的“灌香肠”事故,塔参 1 井、LG001-3 井和也门 Rabaa-1 井尾管固井的“插旗杆”事故;③混浆段絮凝物质黏附在第 1、第 2 界面,使水泥环胶结质量下降^[6-9]。

在接触污染作用机理方面,除钻井液受“钙侵”以外^[10],杨香艳等^[11]认为钻井液中的无机离子和聚合物会影响水泥水化;马勇等^[12]认为某些钻井液处理剂会与水泥外加剂相互作用而使混浆稠度迅速增加;刘世彬等^[13]认为某些钻井液处理剂对水泥浆起促凝作用。国外的 Shehab、Joel 和 Sarap 等^[4,5,14]认为主要原因是钻井液受“钙侵”或是某些钻井液用表面活性剂对水泥浆起促凝作用,并认为隔离液能有效隔离钻井液与水泥浆。在接触污染的解决措施方面,主要有调整钻井液性能、使用隔离液、固井前进行相容性实验并调节水泥浆和隔离液配方^[11,15]。上述研究的不足在于:①在作用机理上,缺少水泥浆和钻井液二者间交互作用的分析;②钻井液与水泥浆均大量使用聚合物,聚合物受金属离子的影响较大,而水泥水化恰恰会产生多种金属离子,金属离子对聚合物的影响研究很少;③解接触污染主要以混浆流动度和稠化时间为指标,反复调节工作液配方以保证最低安全要求,有很大的盲目性。

在川渝地区的多次固井实践中,初步认识到除“钙侵”以外,生物聚合物增黏剂(即黄原胶,代号 XC)、聚丙烯酰胺钾盐(KPAM)和聚阴离子纤维素(PAC)等钻井液处理剂也是造成接触污染的重要因素;同时水泥浆的水化产物对接触污染也有影响^[16]。因此,为探明接触污染作用机理,笔者研究了钻井液和钻井液处理剂对水泥浆的影响和水泥浆水化产物对钻井液和混浆的影响。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验材料:夹江 G 级油井水泥(四川夹江水泥厂生产);分散剂 SXY-2(成都川锋化工公司生产);膨胀剂 SDP-1、降失水剂 SD18、增韧剂 SD66、缓凝剂 SD21、消泡剂 SD52(广汉圣油科技开发公司生产);石英砂、微硅、生物聚合物增黏剂 XC、聚丙烯酰胺钾盐 KPAM 等以及取自现场的 L104 井钻井液(密度分别为 1.85 g/cm^3 和 2.26 g/cm^3);工业级 FeCl_3 、 AlCl_3 、 CaCl_2 、 MgCl_2 (成都科龙化工厂生产)。

实验钻井液和水泥浆配方均为深井体系。水泥净浆配方(代号 C1)为:夹江 G 级油井水泥 + 0.4% SXY-2,水/灰比为 0.45,密度为 1.90 g/cm^3 ;常规密度水泥浆配方(代号 C2)为夹江 G 级油井水泥 + 2.0% SDP-1 + 1.4% SD18 + 0.4% SXY-2 + 1.0% SD 66 + 0.12% SD21 + 0.2% SD52,水/灰比为 0.45,密度为 1.90 g/cm^3 ;高密

度水泥浆配方(代号 C3)为夹江 G 级 + 35% 石英砂 + 77% 铁矿粉 + 2.5% SDP-1 + 6.0% SD10 + 1.2% SD32 + 0.1% SD21 + 4% 微硅,水/灰比为 0.30,密度为 2.30 g/cm^3 。钻井液配方为:水 + 23% 膨润土 + 3% ~ 5% SMC + 5% ~ 6% SMP-I + 3% JD-6 + 0.3% ~ 0.5% KPAM + 0.5% RLC-101 + 1.5% RLC-101 + 0.3% ~ 0.5% XC + 适量 SMT + 重晶石粉,钻井液为聚磺体系。表 1 为 L104 井钻井液中的主要处理剂的代号、类型及加量范围。

表 1 L104 井主要钻井液处理剂

Table 1 Drilling fluid additives of Well L104

代号	名称	类型	加量范围/%
KPAM	聚丙烯酰胺钾盐	页岩抑制剂	0.3~1.0
SMP-1	磺甲基酚醛树脂	降滤失剂	1~10
SMC	磺化褐煤	降滤失剂	1~6
JD-6	改性树脂	降滤失剂	1~4
SMT	磺化单宁	降黏剂	0.3~2.5
SLSP	磺化木素磺 甲基酚醛树脂	抗高温抗盐 降滤失剂	0.5~1.5
RLC-101	钻井液用润滑 固壁防卡剂	封堵防塌剂	0.5~3.0
XC	黄原胶	增黏剂	0.2~0.3

实验仪器:OWC-9530C-1 常压稠化仪、OWC-9380 增压稠化仪、OWC-9490 增压养护釜、FEI Quanta 450 环境扫描电子显微镜、XRD-7000X 射线衍射仪、IR200 傅立叶变换红外光谱及 AA-7020 原子吸收分光光度计等。

1.2 实验方法

依据 GB/T 19139-2012《油井水泥试验方法》^[17]和 GB/T 5005-2010《钻井液材料规范》^[18]测试工作液性能。首先测定不同比例混浆的流动度、稠化时间、抗压强度、剪切胶结强度,确定钻井液与水泥浆的接触污染;然后开展钻井液对水泥浆的影响研究,最后研究水泥浆滤液对钻井液的影响。具体步骤为:①确定单一处理剂对水泥浆性能的影响;②用 X 射线衍射仪对掺入处理剂前、后的水泥浆样品进行物相分析;③用红外光谱仪测定处理剂基团,对掺入处理剂前、后水泥浆样品进行红外光谱分析;④用扫描电镜观察加入处理剂前、后水泥浆(石)微观形貌;⑤用失水仪获得水泥浆滤液,用原子吸收分光光度计测定滤液中离子种类及含量;⑥分析水泥浆滤液对钻井液流变性能的影响;⑦分析金属离子对钻井液和处理剂溶液的影响。

2 钻井液处理剂对水泥浆结构及性能的影响

2.1 钻井液与水泥浆的混浆性能

L104 井钻井液与常规密度水泥浆(C2)污染实验

结果见表2,由表2可知钻井液与水泥浆相容性差,在3种掺混比例下,混浆的流动度和稠化时间均明显下降,当70%水泥浆与30%钻井液掺混时,混浆稠化时间仅为水泥浆稠化时间的26%,施工安全难以保证。

L104井钻井液、水泥浆和隔离液的不同比例混浆的抗压强度与剪切胶结强度见表3。由表3可知,与水泥浆对比,混浆的抗压强度和界面胶结强度严重下降,随着养护时间增长,强度衰减明显,不利于水泥环的完整性。

表3 混浆的抗压强度与剪切胶结强度

Table 3 Compressive and interfacial bonding strength of drilling fluid and cement slurry contamination

混浆编号	钻井液体积比例/%	水泥浆体积比例/%	隔离液体积比例/%	抗压强度/MPa			胶结强度/MPa		
				24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
1	100	0	0	21.10	26.20	31.55	3.13	3.69	3.64
2	30	70	0	13.90	12.10	10.34	1.13	0.59	0.34
3	20	70	10	14.74	13.17	11.60	1.16	0.65	0.40

注:混浆的养护温度和压力分别为130℃和21 MPa。

表2 钻井液与水泥浆污染实验结果

Table 2 Experimental results of drilling fluid and cement slurry contamination

序号	水泥浆比例/%	钻井液比例/%	隔离液比例/%	90℃流动度/cm	稠化时间/ t_{100k}/min
1	100	0	0	24	300
2	70	30	0	15	78
3	33	33	34	17	132
4	70	20	10	17	143

注:稠化时间的实验条件为水泥浆在50 min内由室温匀速升温至110℃,同时压力上升至70 MPa。

2.2 钻井液处理剂对水泥浆性能的影响

实验中,参照国内外固井相容性实验中钻井液与水泥浆掺混比例范围,并以处理剂在钻井液中的含量为基础(见表1),大致确定钻井液处理剂在水泥浆中的加量。针对处理剂对C2水泥浆流动度的影响进行了实验,结果见表4。

表4 单一钻井液处理剂对水泥浆流动度的影响

Table 4 Influence of drilling fluid additive on fluidity of cement slurry

处理剂加量/%	加入处理剂的水泥浆流动度/cm							
	SMT	SMC	SMP-1	JD-6	SLSP	XC	KPAM	RLC-101
0.1	24	20	24	21	24	24	11	23
0.2	22	21	22	20	21	19	10	22
0.3	22	20	23	19	22	18	11	24
0.4	22	21	19	21	20	16	10	23
0.5	21	20	13	20	18	15	10	23

注:水泥浆在90℃下养护30 min后,测定水泥浆流动度。

C2水泥浆的稠化时间为300 min,8种处理剂对C2水泥浆稠化时间的影响如表5。

表5 钻井液处理剂对水泥浆稠化时间的影响

Table 5 Influence of drilling fluid additive on thickening time of cement slurry

处理剂加量/%	加入处理剂的水泥浆稠化时间/min							
	SMT	SMC	SMP-1	KHM	SLSP	XC	KPAM	RLC-101
0.1	256	295	274	338	437	231	-	368
0.2	252	321	354	345	322	178	-	306
0.3	245	350	454	378	317	115	-	321
0.4	240	378	271	408	427	67	-	297
0.5	238	420	206	430	514	63	-	340

注:稠化时间的实验条件为水泥浆在50 min内由室温匀速升温至110℃,同时压力上升至70 MPa。

由结果可知:在一定加量内,SMC、KHM、SLSP、RLC-101能延长水泥浆稠化时间,且对流动度无不良影响;XC、KPAM急剧缩短水泥浆稠化时间;KPAM与水泥浆掺混会使浆体丧失流动性,其稠化时间也无法测定;SMT、SMP-1能缩短水泥浆稠化时间,但影响较小。

2.3 钻井液处理剂对水泥浆结构的影响

根据上述实验结果发现,XC、KPAM在加量极小(0.1%加量)时仍造成水泥浆流动性恶化,这说明:①当水泥浆与钻井液的掺混比例很小时(例如掺混比例为95%:5%),XC和KPAM在水泥浆中的含量为0.01%~0.015%和0.015%~0.05%,此时接触污染可能还不严重;②当水泥浆与钻井液的掺混比例增加(例如掺混比例为75%:25%),XC和KPAM在水泥浆中的含量为0.05%~0.075%和0.075%~0.25%,此时接触污染现象可能已明显显现;③在复杂深井中,井眼状况一般不够理想,环空内顶替流态复杂,水泥浆与钻井液常会出现较大比例的掺混,因此深井固井中常出现接触污染。实验表明XC和KPAM是造成接触污染的主要因素,因此需考察XC和KPAM对水泥浆结构和微观形貌的影响,以探明其造成接触污染的作用历程。

2.3.1 红外光谱分析结果

XC和KPAM的红外光谱分析结果见图1、图2。XC主要有羟基、羧基、醛酮基、酯基等,其 β 主链上含有D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸;KPAM主要有羧基、羟基、胺基、酰胺基、磺酸基等。

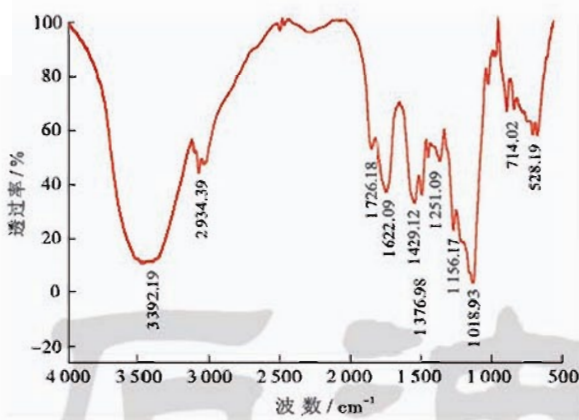


图1 XC 红外光谱分析结果

Fig. 1 IR spectrum analysis of XC

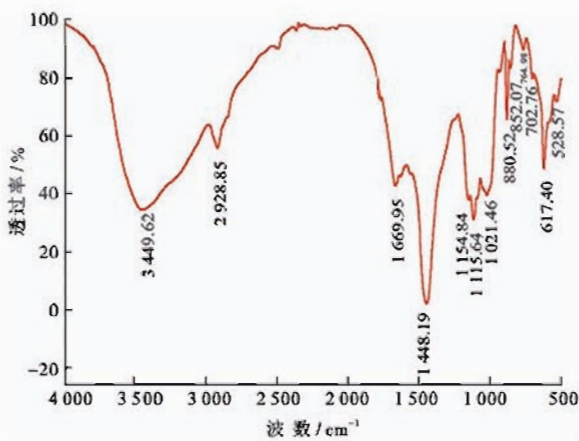


图2 KPAM 红外光谱分析结果

Fig. 2 IR spectrum analysis of KPAM

水泥净浆 C1、加入 0.3%XC 的水泥浆的红外光谱如图 3 所示。由图 3 可知,与水泥净浆相比,加入 XC 后,水泥石中 C_3S 的特征峰强度 (980 cm^{-1} , 450 cm^{-1})有所增加,可能是二者在一定程度上抑制了 C_3S 的水化,但其他特征峰未改变,无新物质生成。

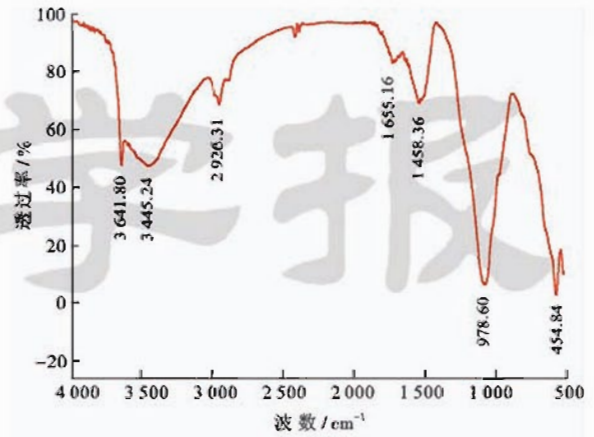
2.3.2 XRD 分析结果

水泥净浆 C1、加入 0.3%KPAM 和加入 0.3%XC 的水泥浆的 XRD 图谱如图 4 所示。由图 4 可知水泥中物相主要有 $Ca(OH)_2$ 、 C_3S 、 C_2A 、 C_3AF 等。加入 0.3%KPAM 和 0.3%XC 后 $Ca(OH)_2$ 的特征峰 ($2\theta = 18^\circ$ 、 34° 、 47° 、 52° 左右)强度下降,可能是加入二者后水泥水化过程延缓。除 $Ca(OH)_2$ 的特征峰外,其他特征峰强度无明显变化,且特征峰一致重合,说明掺入二者水泥浆无新物相生成。

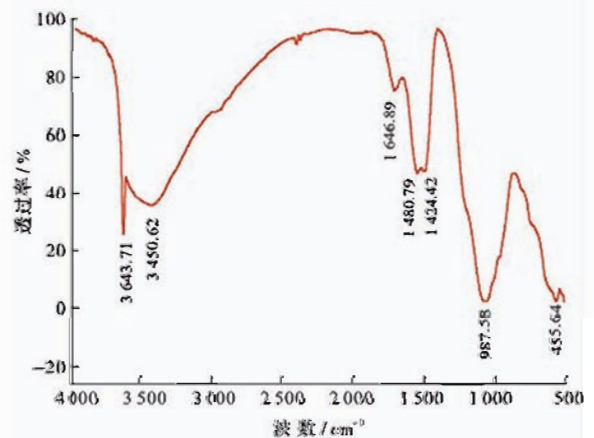
2.3.3 SEM 分析结果

将不同水化时间的水泥浆、加入 0.1%KPAM 和加入 0.5%XC 的水泥浆用液氮冷冻,使水化反应停止,观察浆体微观形貌(图 5)。由图 5 可知,XC 和 KPAM 与水泥浆掺混后,随养护时间的增加聚合成

网,形成比较大的空间网架结构,同时水泥浆中自由水因为这种反应而被圈闭,微观图像中孔洞也随之减少,直至稠化。这种微观上的变化,在宏观上的表现即是混浆中的水分不断减少,造成流动度不断降低,直至失去可泵性。



(a) 水泥净浆



(b) 加入 0.3%XC 水泥浆

图3 水泥净浆和加入 0.3%XC 水泥浆的 IR 图

Fig. 3 IR spectrum analysis of pure slurry and slurry with 0.3% XC

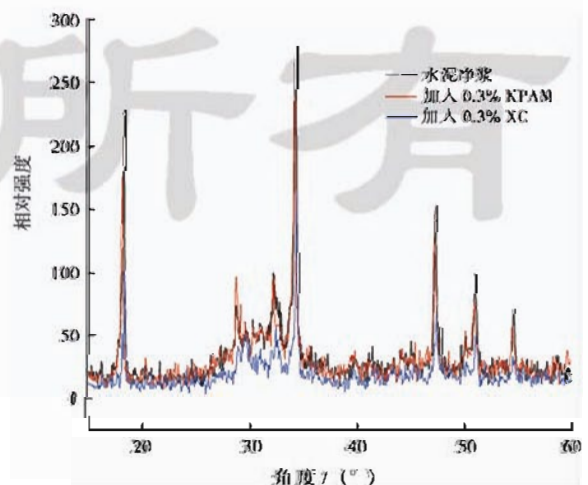


图4 水泥浆 XRD 图

Fig. 4 XRD analysis of cement slurry

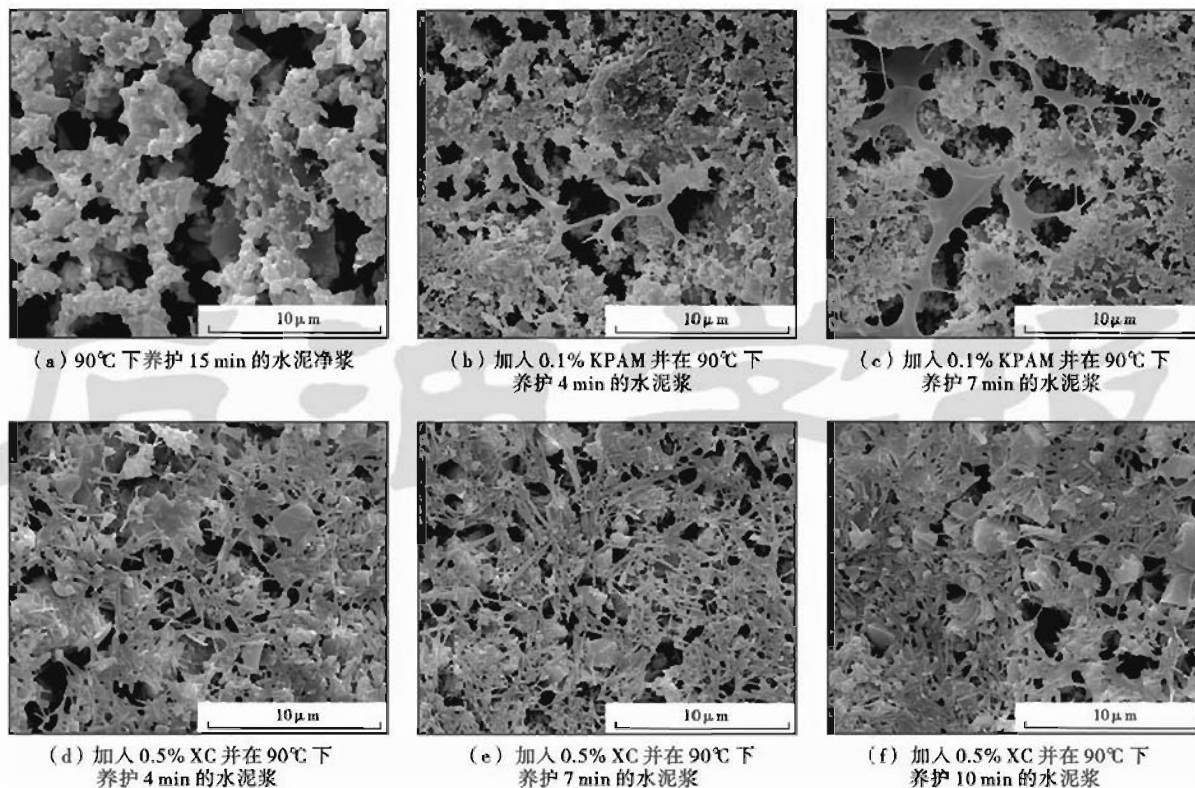


图5 不同阶段3种水泥浆 SEM图

Fig. 5 Structure of cement slurry at different stages by SEM

上述3类水泥浆在90℃下养护48h成水泥石,水泥石微观形貌如图6所示。由图6可知,与水泥净浆相比,掺混XC和KPAM后的水泥石的水化产物形状变化不

大,水化产物主要有C-S-H凝胶、AFt晶体和Ca(OH)₂晶体,但致密程度下降,结构疏松并有絮团类物质存在。这可能是导致混浆强度急剧下降(见表3)的主要原因。

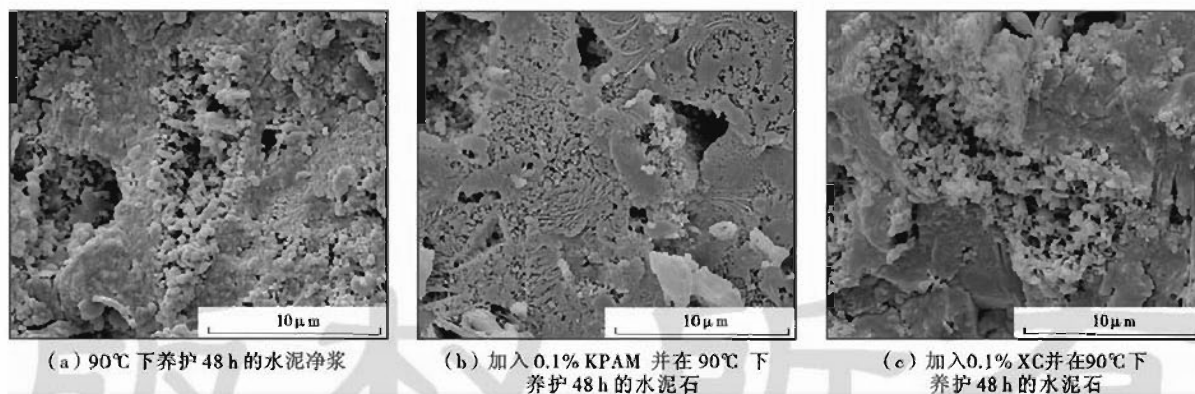


图6 水泥石 SEM 图片

Fig. 6 Structure of cement stone of scanning electron microscope

3 水泥浆滤液对钻井液及钻井液处理剂的影响

通过上述实验发现,KPAM及XC等处理剂与水泥浆掺混后并无新物质生成,但是水泥浆的微观形貌发生了显著的改变,这可能与水泥浆水化产生的金属离子与聚合物处理剂发生交联有关。为此,研究了水泥浆滤液对钻井液和钻井液处理剂溶液的影响。

3.1 水泥浆滤液中金属离子种类及含量

水泥浆滤液中主要金属离子种类及含量如表6所示。由实验数据可知,3种水泥浆的金属离子含量变化巨大,其原因为:①水泥的主要矿物组分为C₃S、C₂S、C₃A和C₄AF和少量的MgO、碱和重金属等,在水化的初始快速反应阶段,水泥的化学过程为表面水解,各种离子逸出进入溶液,水泥熟料在水化过程中可以溶解出一定量的Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺和Mg²⁺等^[17];②C₂

和 C3 的离子浓度与水泥净浆的相差很大,原因在于 C2 和 C3 中加入了大量的降失水剂和缓凝剂等,而这些外加剂对水泥水化速度有显著影响,这造成了离子浓度的差异^[20];③C3 中含有大量的钛铁矿粉,钛铁矿中的主要化学成分为 FeTiO_3 ,主要物相为 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MnO_2 等,钛铁矿粉中的化学成分和物相在碱性环境中的反应可能是造成其 C3 的离子浓度与 C2 有显著差异的原因。

表 6 水泥浆滤液中主要金属离子种类及含量

Table 6 Variety and content of metal ions in cement slurry filtrate

离子种类	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		
	水泥净浆 C1	常规密度水泥浆 C2	高密度水泥浆 C3
Ca^{2+}	258	413	187
Mg^{2+}	0	6.13	5.3
Fe^{3+}	0.005 6	51.82	9.58
Al^{3+}	29.6	99.6	400

注:C1、C2、C3 水泥浆均在 90℃ 和常压条件下养护水化 1h。

3.2 水泥浆滤液中金属离子对处理剂溶液和钻井液的影响

将水泥浆滤液及滤液中金属离子加入到钻井液后,钻井液出现流动度迅速下降、流性指数明显降低的

现象,结果如表 7 所示。各金属离子影响程度顺序为 $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

表 7 水泥浆滤液对钻井液流动度和流性指数的影响

Table 7 Influence of mud filtrate on fluidity and liquidity index of drilling fluid

水泥浆滤液及金属离子 + 钻井液	钻井液流动度/cm	钻井液流性指数
100% 钻井液	24	0.8625
5% 水泥净浆滤液 + 95% 钻井液	18	0.773 2
钻井液内加入 0.5% 的 Ca^{2+}	20	0.833 2
钻井液内加入 0.5% 的 Mg^{2+}	22	0.850 2
钻井液内加入 0.5% 的 Fe^{3+}	15	0.575 4
钻井液内加入 0.5% 的 Al^{3+}	13	0.483 7

注:实验温度为 90℃,实验压力为常压。

配制 0.5% 浓度的 XC 溶液和 KPAM 溶液,加入 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 的 FeCl_3 、 CaCl_2 、 AlCl_3 、 MgCl_2 ,实验现象如图 7 所示:①加入 Al^{3+} 后,溶液中迅速生成大量胶态分散凝胶,随着 Al^{3+} 的加量增大,凝胶量不断增多;②加入 Fe^{3+} 后,溶液迅速生成大量棕黄色胶态分散凝胶,随着加量增大,凝胶体积不断增大;③加入 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 后溶液无明显变化。

上述现象的原因可能是,XC 与 KPAM 的侧链上含有羧基和酰胺基,可与水泥浆水化产生的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 发生交联,形成凝胶并大量包裹吸附水^[21]。

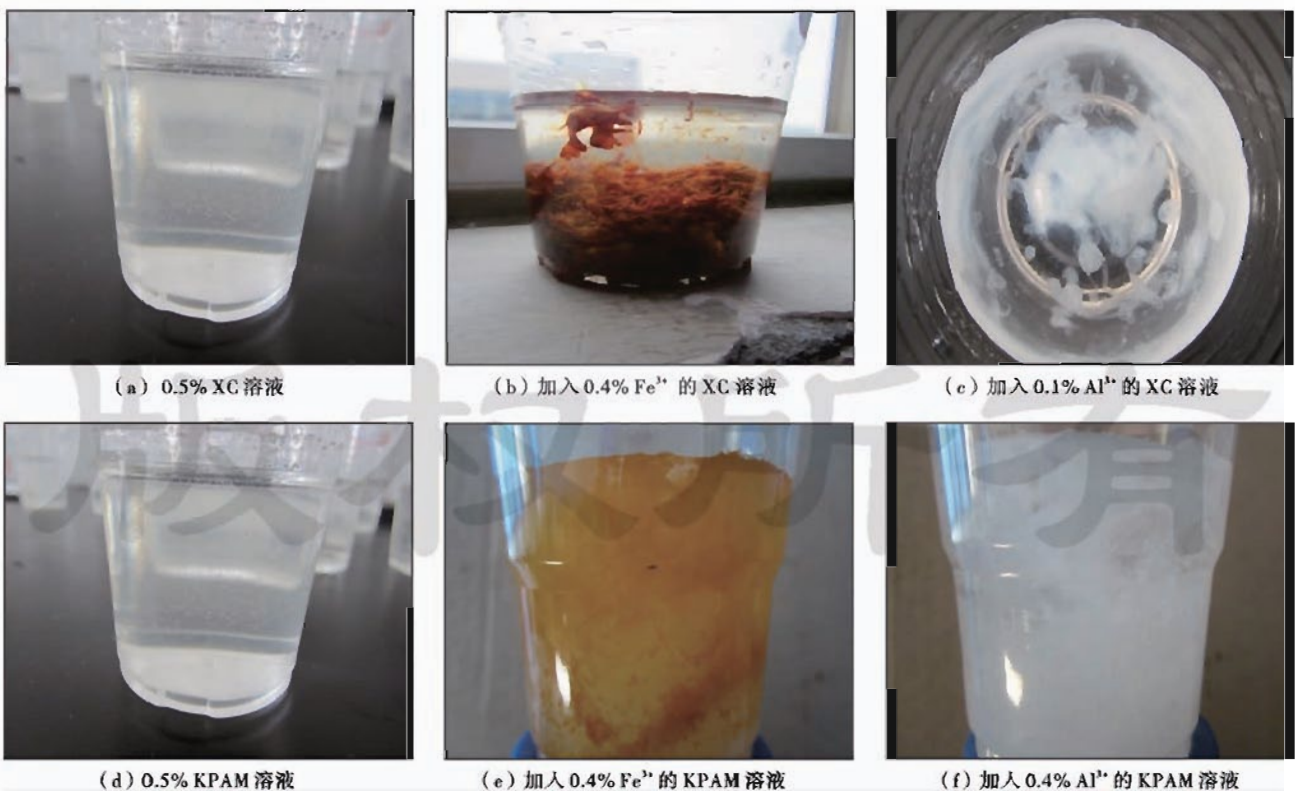


图 7 金属离子对 XC 和 KPAM 溶液的影响

Fig. 7 Influence of metal ions on XC and KPAM

4 钻井液与水泥浆接触污染的作用机理

4.1 接触污染作用机理

综合上述实验结果得到接触污染的作用机理为：
 ①水泥浆具有流动性的原因是未加分散剂的水泥浆体中的水泥颗粒是以多级絮凝结构存在^[22]，级次可分为 I、II、III、IV、V…，其中级次越高，絮凝结构越紧密，颗粒间孔隙越小(图 8)。由于浆体内的水泥颗粒和水泥水化颗粒一般处于非永久性连接，加入分散剂后非永久性连接的水泥絮凝结构被打破，絮凝结构中的水被释放，水泥浆体中的自由水增多，水泥浆具有良好的流动性。
 ②随水化进行，水泥浆产生一定量的 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ，钻井液是由膨润土、水、各类处理剂组成的多相分散体系，KPAM、XC 及磺化单宁等常用处理剂在其中维持体系性能。
 ③受井眼条件所限，固井中水泥浆和钻井液会出现掺混。
 ④水泥浆中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与钻井液中 Na^+ 发生离子交换，使钠质黏土变成钙质黏土，导致钻井液黏土颗粒变粗，网状结构加强加大，致使钻井液流变性能变差，但此影响较弱，可以通过在钻井液中加入纯碱的办法消除。
 ⑤混浆后，水泥浆水化产生的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等高价金属离子与钻井液中的 XC 及 KPAM 等聚合物类处理剂接触，与处理剂中的羟基和羧基等基团作用使聚合物分子链发生交联生成凝胶，根据聚合物和金属离子浓度的不同表现为冻胶、弱凝胶、胶态分散凝胶^[23-27]。凝胶一方面会大量包裹吸附混浆中自由水，使混浆中维持流动性的自由水减少，造成流动度急剧降低；另一方面，XC 及 KPAM 等聚合物类处理剂中含有大量的吸附性基团，可以吸附水泥颗粒或水泥水化产物，经由聚合物的长链吸附架桥，造成多级絮凝结构的永久性连接和加强，其作用恰恰和分散剂所起的作用相反(图 9)^[28,29]。
 ⑥凝胶的产生使混浆的稠度快速增加，混浆出现“假

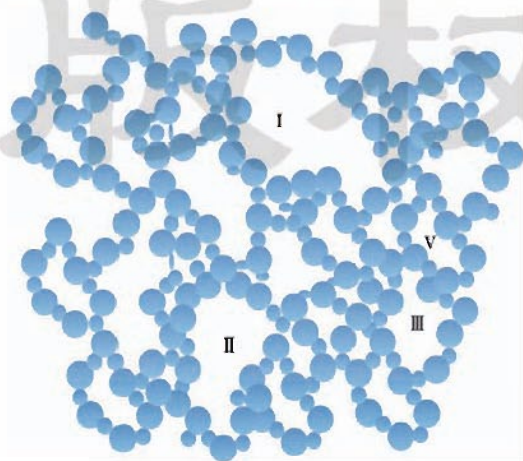


图 8 水泥浆絮凝结构级次示意

Fig. 8 Flocculation structure of cement

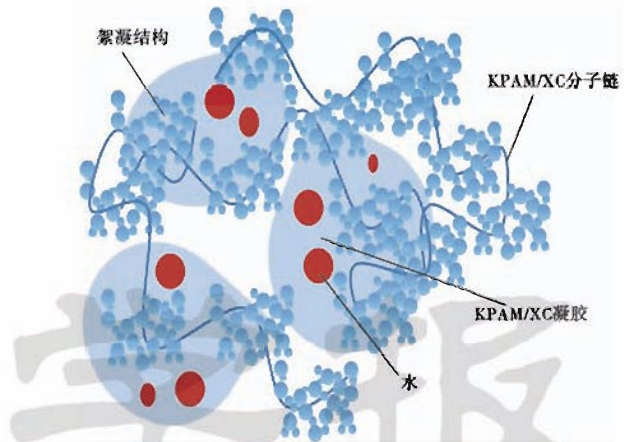


图 9 KPAM/XC 对水泥浆絮凝结构的影响示意

Fig. 9 Influence of the flocculation structure by KPAM/XC

凝”，稠化时间大为缩短，同时凝胶大量包裹吸附水也使得水泥水化进程延缓，表现为水泥石强度发展缓慢。

4.2 基于接触污染作用机理的解决措施

基于接触污染的作用机理，解决接触污染的技术措施有：
 ①使用“抗钙”先导浆，这一措施在钻井中早有应用；
 ②根据单一钻井液处理剂对水泥浆性能影响评价结果，在钻井液处理剂选材时，用性能类似但基团不同的处理剂代替易导致接触污染的处理剂，但这实施难度较大，原因是 KPAM 和生物聚合物都是最常用的钻井液聚合物处理剂，有时甚至是不可替换的；
 ③最有效的措施是降低混浆中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等高价金属离子的浓度，使用螯合剂(具有两个或多个配位体的物质)与金属离子形成螯合环，降低混浆中的金属离子浓度。在固井中可使用 GYW 隔离液或使用先导浆，并在其中加入优选获得的掩蔽剂以螯合金属离子，从而显著降低混浆中 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的浓度，抑制“钙侵”并减弱 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 引起的交联效应，从而保证固井施工安全。

5 现场应用

上述解接触污染技术已在四川 3 口深井固井中成功应用。以 MX17 井为例，该井是西南油气田的一口预探井，钻达 5040 m 后采用 $\phi 168.3$ mm 尾管固井封固 2150~5039 m 井段；井底静止温度为 134℃，循环温度为 114℃，井底压力约 100 MPa，三凝水泥浆密度为 2.20 g/cm³。该井固井难点为：环空间隙小，下套管困难；高温高压，上下温差大；高密度钻井液与高密度水泥浆间接接触污染严重；固井施工摩阻大，泵压高。

固井中采用下列解接触污染措施：
 ①配制了 20.7 m³ 先导浆，先导浆黏度和切力较低，抗钙能力较强；
 ②使用了加入掩蔽剂的 GYW 隔离液，共使用 12.6 m³ 前

隔离液和 7.5 m³ 后隔离液;③作业时先泵注先导浆,然后泵注前隔离液,最后再在中心管附近泵注后隔离液防止污染。采用上述措施后,MX17 井 $\phi 168.3$ mm 尾管固井施工顺利完成,施工时间约 250 min,成功碰压,钻井液、先导浆、隔离液和水泥浆返出界面清晰,无严重接触污染。

ST1 井是四川盆地双鱼石潜伏构造上的一口重点预探井,电测井温 159℃,实际完钻井深 7308.65 m,是川渝地区垂深最深井。本井五开 $\phi 127$ mm 尾管固井下深 7308 m,钻井液密度为 1.90 g/cm³。由于井深和环空间隙小,为保证注水泥安全,在环空流体结构设计时采用钻井液密度<先导浆密度<隔离液密度<水泥浆密度的钻井液,使用先导浆、隔离液、水泥浆的环空浆柱结构。设计的先导浆配方为:钻井液+10%水+一定比例抗污染剂 A+一定比例抗污染剂 B+重晶石。先导浆满足以下要求:①在其中加入螯合剂,先导浆具有抗污染特点,且密度和流变性与现场钻井液接近;②良好的沉降稳定性,经 90℃ 养护后浆体上、下密度差不高于 0.02 g/cm³;③相容性良好,先导浆与钻井液、水泥浆、隔离液有良好的相容性,按不同比例混合不影响水泥浆稠化时间;④合适的用量,先导浆用量建议按紊流接触时间 7~10 min 计算。ST1 井 $\phi 127$ mm 尾管固井中钻井液、先导浆、隔离液、水泥浆密度分别为 1.90 g/cm³、1.90 g/cm³、1.92 g/cm³ 和 2.02 g/cm³,固井时对 4 种浆体进行四相污染稠化实验(水泥浆稠化时间为 290 min),实验结果见表 8。

表 8 钻井液与水泥浆污染实验结果

Table 8 Experimental results of drilling fluid and cement slurry contamination

水泥浆 比例/%	钻井液 比例/%	隔离液 比例/%	先导浆 比例/%	初始 稠度/Bc	稠化 时间/min
70	30	-	-	23	190
70	20	10	-	20	223
70	20	-	10	22	300
70	10	10	10	17	300

注:稠化时间的实验条件为水泥浆在 60 min 内由室温匀速升温至 143℃,同时压力上升至 90 MPa。

先导浆体积用量为 28.5 m³,隔离液体积用量为 20.1 m³,经注替参数临界排量公式计算,施工排量为 10 L/s,尾管段总替浆量 6.7 m³,替浆总量为 43.4 m³。从固井后的声幅测井结果来看,合格率达到 84.7%。固井结果表明采用解接触污染措施能有效避免钻井液与水泥浆的接触污染,保证注水泥施工安全,提高固井质量。

6 结 论

(1) 水泥浆具有流动性的原因是加入分散剂后

非永久性连接的水泥絮凝结构被打破,絮凝结构中的水被释放,水泥浆体中自由水增多,具有良好的流动性。

(2) 水泥浆水化过程会产生 Fe³⁺、Al³⁺ 等高价金属离子,混浆后 XC 和 KPAM 等处理剂与 Fe³⁺、Al³⁺ 等生成弱凝胶或胶态分散凝胶,凝胶会包裹吸附混浆中自由水;XC 及 KPAM 等聚合物的吸附架桥作用也造成水泥颗粒絮凝结构的永久性连接和加强,上述作用使混浆流动性急剧变差。

(3) 使用抗钙先导浆、在隔离液中加入掩蔽剂等措施能够缓解或消除接触污染。上述措施在多次固井作业中成功应用,保证了深井固井安全,提高了固井质量。

参 考 文 献

- [1] Pelipenko S, Frigaard I A. Two-dimensional computational simulation of eccentric annular cementing displacements [J]. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 2004, 69(6): 557-583.
- [2] 郑永刚. 定向井层流注水泥顶替的机理[J]. *石油学报*, 1995, 16(4): 133-138.
Zheng Yonggang. Displacement mechanism of laminar flow cementing in deviated wells [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 1995, 16(4): 133-138.
- [3] 高永海, 孙宝江, 刘东清, 等. 环空水泥浆顶替界面稳定性数值模拟研究[J]. *石油学报*, 2005, 26(5): 119-122.
Gao Yonghai, Sun Baojiang, Liu Dongqing, et al. Numerical simulation on stability of cement displacement interface in annulus [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 26(5): 119-122.
- [4] Joel O F, Ndubuisi E C, Ikeh L. Effect of cement contamination on some properties of drilling mud[R]. SPE 163023, 2012.
- [5] Fakhredin Y E, Sharji H, Aghbari S A, et al. Novel technique to determine cement contamination[R]. SPE 148527, 2011.
- [6] 宋正聪, 李青, 刘毅, 等. 塔河油田超深井裸眼段打水泥塞事故原因分析及对策[J]. *钻采工艺*, 2012, 35(6): 119-120.
Song Zhengcong, Li Qing, Liu Yi, et al. Analysis on trouble of pipe stuck while cementing in cementing job of Tahe oilfield [J]. *Drilling & Production Technology*, 2012, 35(6): 119-120.
- [7] 张君亚, 夏柏如, 曹永宾, 等. Rabaa-1 井 $\phi 177.8$ mm 尾管固井“插旗杆”事故处理[J]. *石油钻采工艺*, 2010, 32(4): 33-36.
Zhang Junya, Xia Bairu, Cao Yongbin, et al. Handling of $\phi 177.8$ mm liner sticking occurred when cementing in Rabaa-1 well [J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2010, 32(4): 33-36.
- [8] Sarap G D. The use of high-performance spacers for zonal isolation in high-temperature high-pressure wells [R]. SPE 124275, 2009.
- [9] Olandele O O, Victor O O, Ochuko E E, et al. Use of setttable spotting fluid improves expandable casing process-case history [R]. SPE-77751-MS, 2002.
- [10] 郑捷年. 钻井液工艺学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2001: 153-159.

- Yan Jienan. Drilling fluid technology[M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 2001: 153-159.
- [11] 杨香艳. 有助于提高界面胶结质量的淡水基前置液体系研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2007: 61-67.
Yang Xiangyan. The research of fresh water-base pad fluid system that's helpfull to improves interface cementation quality of cement sheath[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2007: 61-67.
- [12] 马勇, 郭小阳, 姚坤全, 等. 钻井液与水泥浆化学不兼容原因初探[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(6): 46-48.
Ma Yong, Guo Xiaoyang, Yao Kunquan, et al. Research of chemical contamination between drilling fluids and slurry[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2010, 27(6): 46-48.
- [13] 刘世彬, 郑轶, 张弛, 等. 川渝地区深井超深井固井水泥浆防污染试验[J]. 天然气工业, 2010, 30(8): 51-54.
Liu Shibin, Zheng Kun, Zhang Chi, et al. An experimental study on the prevention of cement slurry contamination during deep or ultradeep well cementing at Sichuan and Chongqing oil/gas fields[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(8): 51-54.
- [14] Shelah G, Vaeth J F, Johnston L K. Well cementing; US 6675895 [P], 2004-01-13.
- [15] 聂世均, 冯彬, 刘世彬, 等. 改善水泥浆与 CO₂ 污染钻井液的相容性技术措施[J]. 天然气工业, 2013, 33(9): 91-97.
Nie Shijun, Feng Bin, Liu Shibin, et al. Technical measures for improving compatibility of cement slurry with CO₂-contaminated drilling fluid; A case study[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(9): 91-97.
- [16] 李明, 王伟, 郑友志, 等. 单因素法分析钻井液处理剂对水泥浆性能的影响[J]. 石油与天然气化工, 2014, 43(3): 297-301.
Li Ming, Wang Wei, Zheng Youzhi, et al. Study of drilling fluid additive impact on the performance of the cement slurry by single-factor[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2014, 43(3): 297-301.
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19139-2012 油井水泥试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
AQSIQ. GB/T 19139-2012 Testing of well cements[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5005-2010 钻井液材料规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
AQSIQ. GB/T 5005-2010 Specifications of drilling fluid materials[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [19] Alan J M, Arthur V T. Structure and properties of poly(γ -benzyl-L-glutamate) cast from dimethylformamide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1968, 72(4): 1157-1161.
- [20] 本斯迪德 J, 巴恩斯 P. 水泥的结构和性能[M]. 廖欣, 译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 60-63.
Bensted J, Barnes P. Structure and Performance of Cements[M]. Translated by Liao Xin. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 60-63.
- [21] 景艳, 吕鑫. 延缓交联水基凝胶的制备、性能及溶液微观结构[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(1): 124-127.
Jing Yan, Lü Xin. Reparation characterization and structure of delay-action cross-linked aqueous gel[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009, 25(1): 124-127.
- [22] Knapen E, Cizer O, Van Balen K, et al. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(11): 3431-3438.
- [23] 左彦峰. 聚羧酸系超塑化剂对新拌混凝土性能的影响及机理研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学研究院, 2004: 27-28.
Zuo Yanfeng. Effect of Poly-carboxylic acid series super plasticizer on the properties of fresh concrete and mechanism[D]. Beijing: Building Materials Science Research Institute, China, 2004: 27-28.
- [24] Prince W, Edwards-Lajnef M, Aitein P C. Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(1): 79-85.
- [25] Richards J J, Weigandt K M, Pozzo D C. Aqueous dispersions of colloidal poly(3-hexylthiophene) gel particles with high internal porosity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 364(2): 341-350.
- [26] Li Yinwen, Yang Chaolong, Zhang Yunfei, et al. Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 324-332.
- [27] Kontoleonos F, Tsakiridis P E, Marinos A, et al. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: physicochemical and microstructural characterization[J]. Construction and Building Materials, 2012, 35: 347-360.
- [28] 张力冉, 王栋民, 张伟利, 等. 运用激光扫描共聚焦显微镜观察新拌浆体多级絮凝结构[J]. 电子显微学报, 2013, 32(3): 231-236.
Zhang Liran, Wang Dongmin, Zhang Weili, et al. Observation of the multi-level flocculation structures of fresh cement pastes by confocal laser scanning microscope[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2013, 32(3): 231-236.
- [29] 王栋民, 张力冉, 张伟利, 等. 超塑化剂对新拌水泥浆体多级絮凝结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2012, 15(6): 755-759.
Wang Dongmin, Zhang Liran, Zhang Weili, et al. Effects of superplasticizers on multi-level flocculation structure of fresh cement paste[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(6): 755-759.

(收稿日期 2014-06-07 改回日期 2014-10-04 编辑 宋宁)