

高炉矿渣改善固井水泥界面胶结性能研究^{*}

程荣超 步玉环 王瑞和

(中国石油大学石油工程学院·华东)

程荣超等.高炉矿渣改善固井水泥界面胶结性能研究.天然气工业,2007,27(2):63-66.

摘 要 基于对双界面封固系统的认识和对高炉矿渣物化特性的分析,研制了用于模拟固井界面胶结的试验装置,利用胶结强度模拟试验等方法评价了高炉矿渣水泥体系的性能。结果表明,矿渣和激活剂加量范围分别为 25%~35% 和 3.5%~4.5% 时能明显提高水泥第一界面的胶结强度,且受养护温度的影响较大;矿渣水泥在干心、水湿和有滤饼 3 种界面条件下的第二界面胶结性能都优于基浆,第二界面胶结强度远小于第一界面,体系性能满足现场固井要求。试验证实了模拟装置的可行性,高炉矿渣独特的水化特点、良好的界面亲和性及与水泥间的颗粒级配为解决固井工程中的界面胶结问题提供了实际可行的解决方案和必要的理论依据。

主题词 钻井 固井 注水泥 高炉矿渣 油井水泥 水泥界面 胶结强度 研究

在石油工程固井作业中,双界面胶结强度是评价油气井固井质量的重要指标之一^[1]。常规固井水泥体系往往具有一定的物理缺陷,如力学性能均衡性差、水泥石收缩率大等,易导致水泥环界面胶结质量差及各种宏微观的地层流体窜渗,影响最终固井质量和油气井开发效率^[2]。矿渣水泥在混凝土建筑行业应用较多,作为固井材料矿渣一般应用于 MTC (mud to cement) 技术中,在改善界面性能(特别是第二界面)方面具有一定的优势^[3,4],但由于加量太大易使矿渣 MTC 固化体存在脆裂问题^[5-7],从而限制了这项技术的推广应用。本文基于矿渣成本低廉、化学组成与油井水泥类似、水化特性独特及其在提高胶结强度方面的优势,在基本不改变水泥体系主要水化产物的前提下,在油井 G 级水泥中加入少量矿渣,利用简易的剪切式试验装置对矿渣水泥界面胶结强度进行了试验研究。

一、水泥界面封固系统的分析

1. 第一界面

在油气井固井工程中,通常把套管与水泥环之间的胶结面称为固井第一界面,把水泥环与地层之间的胶结面称为固井第二界面。杨振杰等人^[8,9]在静态和动态条件下试验证明了第一界面胶结微观结构的基本结论,即由于水泥浆与钢管的胶结界面处

存在大量可溶性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和稳定性较差的高碱性 C-S-H 水化产物,Ca/Si 比值高,耐冲蚀的钙矾石和水化钙黄长石发育充分,使界面存在一个结构疏松的过渡层,成为胶结强度发育和抵抗油气水窜的薄弱环节。因此,提高第一界面胶结强度应着眼于对界面处水化产物和微观结构的优化。

2. 第二界面

第二界面封固系统由地层、水泥浆(环)、滤饼 3 部分组成,滤饼的存在使界面封固错综复杂。在固井顶替过程中,附着在井壁上厚且疏松的滤饼难以驱替干净,在顶替液固化体快速凝结定型过程中,滤饼内的水分缓慢向地层渗滤,致使滤饼体积发生收缩并伴随不同程度的粉化,易在第二界面形成窜槽的微环隙,导致界面胶结强度下降。弓玉杰等人^[10]对实滤饼及虚滤饼进行了第二界面性能分析和试验研究,结果对认识第二界面滤饼的作用具有一定的指导意义。如何实现固井液与钻井液滤饼整体固化胶结是目前解决第二界面胶结质量的技术难题,但由于受试验条件和检测手段的限制,这方面的研究还不系统,试验过程难以模拟井下实际环境条件。

二、高炉矿渣物化特征及水化机理

1. 物化特征

高炉矿渣(以下简称 BFS)的水硬活性取决于其

^{*} 本文为国家自然科学基金重点项目(编号:50234030)。

作者简介:程荣超,1980 年生,博士研究生;研究方向为井下系统、信息与控制工程。地址:(257061)山东省东营市中国石油大学石油工程学院。电话:(0546)8394360,13518660743。E-mail: chlongch-1117@163.com

化学成分和物理状态。其化学成分主要是 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 , 物理结构主要是结晶相和玻璃相的聚合物, 其中玻璃相为活性组分, 主要是由 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等碱性阳离子组成的 SiO_2 网状结构体。玻璃体含有富硅相和富钙相, 其中富钙相为连续相, 稳定性差, 是矿渣玻璃体活性的主要来源^[11,12]。

2. 水化机理

BFS 在碱性条件下才能表现出水硬活性, 其水化解体的特点为: 利用激活剂中的 OH^- 克服富钙相的分解活化能, 促使玻璃体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 很快被激活剂中的 Na^+ 、 K^+ 替换, 连接在 $\text{Si}-\text{O}$ 键或 $\text{Al}-\text{O}$ 键上, 导致玻璃体结构被破坏。随后, 富硅相逐步暴露于碱性介质之中, 发生缓慢分解和水化。主要反应过程为^[12,13]:

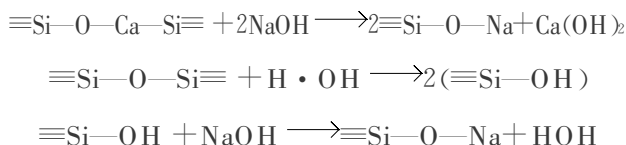


表 1 G 级水泥与高炉矿渣物化特性对比表

物料	化学组成(%)								物理性能		
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃ (FeO)	MnO	烧失量	K ₀	密度(g/cm ³)	比表面积(m ² /kg)	平均粒径(μm)
水泥	64.40	22.46	3.69	1.30	4.56	—	1.1	—	3.2	270~330	31.7
矿渣	30.55	35.61	16.38	12.20	2.50	0.97	1.52	1.62	2.7	450~750	12.3

注: K_0 为质量系数, 是 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2 + \text{MnO} + \text{TiO}_2$ 的含量比。

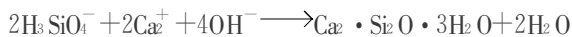
2. 试验装置

胶结强度分为水力胶结强度和剪切胶结强度, 前者是指界面的抗水压渗透能力, 后者指在外力作用下界面滑脱的剪切应力大小^[1]。由于目前对胶结强度的测试尚未形成标准, 为分析不同的界面性质对界面胶结强度的影响, 参考其他胶结强度测量装置^[1,14,15], 着重考虑数据的离散性较小、易于调整界面和制模养护与实际接近等要素, 研制了用于模拟固井界面胶结的试验装置, 如图 1 和图 2 所示。图中压块为压力机加压装置; 图 1 中水泥石直径为 54 mm, 高为 90 mm; 图 2 中岩心内径为 35 mm, 高为 100 mm, 钢套外径为 25 mm; 图 1 钢套与图 2 岩心的内表面分别用来模拟第一界面和第二界面。

胶结强度计算公式为:

$$F = \frac{10^{-3}p}{2\pi rL}$$

式中: F 为胶结强度, MPa; p 为轴向施加的载荷, kN; r 为试模内径(图 2 为钢套内径, 图 3 为岩心内径), m; L 为试模中水泥浆体的高度, m。



随着富硅相水化反应的进行, 生成的 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 凝胶不断沉积, 体系宏观强度迅速增加。此外, Al_2O_3 在水化过程中形成 $\text{H}_3\text{AlO}_4^{2-}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 两种水融性离子基团, 并与 $2\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ 一起与碱液中的 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 OH^- 反应生成沸石类水化产物, 这些水化产物不断填充于原水化产物间隙内, 使体系结构不断致密化, 水泥石的力学性能得以提高。

三、试验材料与试验装置

1. 试验材料

胜潍 G 级油井水泥(山东临朐胜潍特种水泥有限公司产, 记为 G), 磨细的高炉矿渣(济南钢铁厂副产品, 记为 BFS), 激活剂 DHG-2 和消泡剂 DHP-1(山东省德州市华联高新技术有限公司产), 降失水剂 FHZT-1 和分散剂 FHJ-1(胜利油田富海公司产)。G 与 BFS 物化特性如表 1 所示。

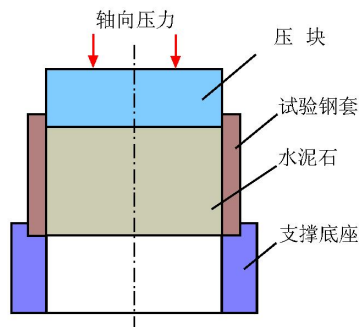


图 1 固井一界面胶结强度剪切式试验装置图

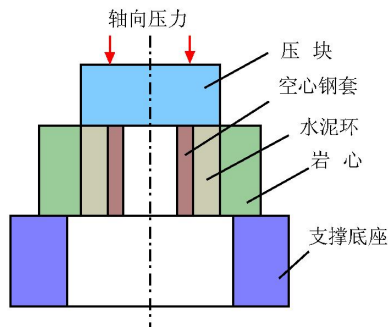


图 2 固井二界面胶结强度剪切式试验装置图

四、试验结果与分析

1. 第一界面胶结强度试验

为得到矿渣和激活剂的最佳加量范围,首先进行了第一界面胶结强度试验。试验条件:将固化体试模在常压室温下固化 24 h,然后水浴(38 ℃/75 ℃)养护 2 d 后测量胶结强度。水泥浆配方:G+BFS+DHG-2+0.8% FHZT-1+0.5% FHJ-1+0.004% DHP-1,水固比为 0.44,其中 BFS、FHZT-1 及 FHJ-1 配比按水泥量计,DHG-2 及 DHP-1 按总液量计(注:后面与此相同)。首先恒定 DHG-2 加量为 3%,改变 BFS 加量;然后恒定矿渣加量为 28%,改变 DHG-2 加量。

由分析可知,适量的矿渣和激活剂加量可有效提高第一界面胶结强度,在本试验条件下,二者最佳加量范围分别为 25%~35% 和 3.5%~4.5%。矿渣加量较小时,由于没有改变水泥的主要水化产物类型,因而固化体不会出现明显的脆裂。且由于矿渣颗粒平均细度小于水泥颗粒,比表面积较大(见表 1),从颗粒级配及紧密堆积原理考虑(如图 3 所示),细小的矿渣颗粒容易充填于水泥大颗粒间隙内,可

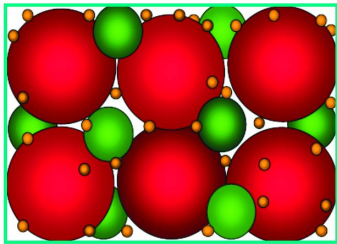


图 3 颗粒级配物理模型图

以增强体系密实程度,减小水泥石的收缩率、提高界面上体系颗粒与钢套的接触面积,从而起到改善界面密封性能的作用。此外,所用碱性激活剂的功能除了释放碱性离子破坏矿渣玻璃体结构,促进矿渣水化反应之外,还具有缓冲、交联及溶胶增强作用,使矿渣水化更加均匀,在颗粒间引入化学键合力,为浆体提供溶胶体系,与矿渣水化物一起形成固化体强度^[5]。但是随着矿渣加量的增大,会导致体系 CaO 含量降低,使矿渣中活性硅酸盐和铝酸盐成分溶解水化速率降低,影响了矿渣潜在活性的发挥,致使体系结构强度逐渐变小。而激活剂加量过大会使矿渣水化速度过快,容易在固化体内产生过大的内应力,使固化体产生裂纹。此外,因为温度对水泥和矿渣都起到加快水化反应速度的作用,所以 75 ℃下的胶结强度明显大于 38 ℃下的胶结强度,激活剂在

低温下的最佳加量大于高温下的最佳加量(高温为 3%,低温为 4.5%)。

2. 第二界面胶结强度试验

为模拟第二界面性质,取岩性相同的中空岩心若干,使岩心内壁分别处于不同的养护环境中,然后对矿渣水泥体系和基浆做第二界面胶结强度的对比试验。根据第一界面试验结果,确定矿渣与激活剂加量分别为 28% 和 3.5%。

岩心内壁界面性能:①干心或水湿;②有滤饼。其中,干心是指将岩心置于室温常压下,水湿是指将岩心在常压 75 ℃下水浴养护 24 h。由于钻井液类型繁多,且在岩心内壁很难形成真正意义的滤饼,本次试验将岩心放入只加有适量膨润土的钻井液中养护 24 h,在 7 MPa/75 ℃下形成一层薄滤饼。

界面模拟和相应装置完备后,按照 API 标准制浆,将浆体倒入试模环空,在常压室温下静置 24 h 后,然后常压 75 ℃养护 2 d 后,利用图 2 装置测量第二界面胶结强度,试验结果如表 2 所示。由表 2 可知,在相同界面性质下,矿渣水泥体系可大大提高第二界面的胶结强度,在干心、水湿及有滤饼 3 种界面

表 2 不同界面性质下第二界面胶结强度试验结果表

体系类型	基浆 I			矿渣水泥体系 II		
	a	b	c	a	b	c
界面性质						
轴向压力 (kN)	24.6	19.6	10.1	36.9	25.1	26.6
胶结强度 (MPa)	1.03	0.82	0.42	1.54	1.05	1.11

注:配方 I:G+H₂O,W/C=0.44;配方 II:G+28% BFS+3.5% DHG-2+0.8% FHG-1+0.5% MDC-1+0.004% JP-1+H₂O,水固比为 0.44。

条件下,与基浆相比胶结强度分别提高 49.4%, 27.9% 和 162.7%。界面性质对胶结强度影响很大,水湿条件下显然小于干心条件下的胶结强度;基浆在有滤饼条件下胶结强度最小,矿渣水泥体系在干心条件下胶结强度最大;矿渣水泥体系在有滤饼条件下比在水湿条件下的胶结强度略有增长,说明体系配方与滤饼的整体固化程度好于基浆。原因分析:由于 BFS 具有独特的玻璃态膜和低碱性水化产物,在矿渣胶凝浆固化液中加入激活剂之后,碱性滤液的渗透及扩散使附着在岩心内壁上的薄滤饼和残留的钻井液参与矿渣水泥水化反应和凝结固化,增强了滤饼与水泥环、岩石的亲合力,改进了水泥环—滤饼—岩石的胶结状况。此外,微细矿渣颗粒的加

入抑制了大颗粒间隙内自由水的泌出,提高了体系的降失水特性,且增强了固化体密实程度,限制了水泥石收缩,因而在一定程度上协助提高了第二界面胶结强度。

3. 第一界面与第二界面对比分析

为考察不同的界面对胶结强度的影响,对基浆Ⅰ及矿渣水泥体系Ⅱ在第一界面及第二界面的胶结强度进行了比较。对比可知,无论基浆还是矿渣水泥体系,有滤饼条件下的第二界面胶结强度都远小于第一界面胶结强度,这与现场第二界面油气水窜较严重的实际相吻合。

4. 矿渣水泥体系性能评价

试验评价了矿渣水泥体系的其他力学特征和浆体性能如表3所示。由表3可知,矿渣水泥体系各项性能均满足现场固井施工的需要,其良好的降失水特性、游离液含量及干缩特性对改善界面性能具有一定的辅助作用。由于试验时间较短,矿渣玻璃相水化不充分,致使矿渣水泥石强度发育不完全,早期强度较低,可以通过添加适量早强剂改善体系水化特性,使水泥石早期强度接近或大于基浆。

表3 矿渣水泥体系性能评价表

形态	性能参数	基浆	矿渣水泥
水泥石	抗压强度 75℃, 48 h (MPa)	25.6	18.4
	抗折强度 75℃, 48 h (MPa)	6.8	4.6
	线膨胀率 75℃, 24 h (%)	0.6	0.25
水泥浆	游离液 (mL)	1.5	0.2
	稠化性能	30 BC (min)	178
		100BC (min)	217
	流变参数	流性指数	0.65
		稠度系数	0.59
	30 min 失水量 (mL)	128	77
备注	基浆与矿渣水泥体系配方同表2;线膨胀率所用试件形状为 160 mm×40 mm×40 mm		

五、结 论

(1) 固井双界面胶结的着眼点应放在界面处水化产物的优化、封固系统的胶结机理及界面亲和性的研究上。

(2) 适量的高炉矿渣及激活剂能有效提高第一界面胶结强度,本试验条件下二者最佳加量范围分别为 25%~35% 和 3.5%~4.5%。

(3) 不同界面条件下的第二界面胶结强度差别很大。在干心、水湿和有滤饼 3 种界面性质下,矿渣水泥体系的胶结强度都明显优于基浆,矿渣水泥体系综合性能满足现场固井要求;有滤饼条件下,第二界面胶结强度远小于第一界面。

(4) 高炉矿渣具有不同于普通油井水泥的理化特性与水化机理,与水泥间可达到良好的颗粒级配,与滤饼相容性好,在改善界面胶结性能方面具有一定的发展潜力,对提高现场固井质量具有一定的指导意义。

参 考 文 献

- [1] 刘崇建,黄柏宗,等.油气井注水泥理论与应用[M].北京:石油工业出版社,2001:62-63.
- [2] 吴叶成,姚晓.低滤失双膨胀水泥浆体系的室内研究与应用[J].石油钻探技术,2005,33(2):26-29.
- [3] 周世良,牟德刚,等.推广矿渣 MTC 技术提高固井质量[J].石油钻探技术,2002,30(6):26-28.
- [4] MINGQUAN SONG, et al. Slag MTC Techniques Solve Cementing Problems in Complex Wells[J].SPE 64758, 2000.
- [5] 杨振杰,吴修宾,等.矿渣 MTC 固化体的脆裂问题及改进途径[J].石油钻采工艺,2001,23(3):31-35.
- [6] 彭志刚,何育荣,等.矿渣 MTC 固化体开裂的本质原因分析[J].天然气工业,2005,25(5):72-74.
- [7] 何育荣,彭志刚,等.矿渣 MTC 固化体开裂的解决途径[J].天然气工业,2005,25(6):59-61.
- [8] 杨振杰,李美格,等.油井水泥与钢管胶结界面处微观结构研究(I)[J].石油钻采工艺,2002,24(4):4-6.
- [9] 杨振杰,等.油井水泥与钢管胶结界面处微观结构研究(II)[J].石油钻采工艺,2002,24(5):1-4.
- [10] 弓玉杰,吴广兴,等.固井二界面问题的初步分析与试验研究[J].石油钻采工艺,1998,20(6):38-42.
- [11] 路宁,金学智.超低密度高炉矿渣水泥浆研究[J].江汉石油学院学报,1999,21(3):48-50,53.
- [12] 徐彬,蒲心诚.矿渣玻璃体分相结构与矿渣潜在水硬活性本质的关系探讨[J].硅酸盐学报,1997,25(6):729-731.
- [13] 吴达华,吴永革,等.高炉水淬矿渣结构特性及水化机理[J].石油钻探技术,1997,25(1):31-33.
- [14] 吴达华,黄柏宗,等.新型“钻井”固井液技术(II)[J].钻井液与完井液,2002,19(4):1-6.
- [15] LADVA HKJ, et al. The Cement-to-Formation Interface in Zonal Isolation[J].SPE 88016, 2004.

(修改回稿日期 2006-09-25 编辑 钟水清)