

固井液设计及应用

(下册)

张德润
张旭
编著



责任编辑: 马金华
 责任校对: 王 群
 封面设计: 李 欣

ISBN 7-5021-2890-5



9 787502 128906 >

ISBN 7-5021-2890-5/TE · 2253

定 价: 40.00 元

固井液设计及应用

(下 册)

张德润 张旭 编著

石 油 工 业 出 版 社



内 容 提 要

本书分为上下两册。下册主要介绍固井液设计的基础知识和水泥浆配方设计以及水泥浆施工设计,并介绍了固井质量的评价方法。内容包括:外加剂应用技术、水泥浆的物理性能及其影响因素、水泥浆配方设计、水泥浆设计、固井质量评价等五章,附录中还收录了常用试验仪器。

可供从事固井专业的有关科研人员及工程施工人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固井液设计及应用(下)/张德润,张旭编著.

北京:石油工业出版社,2000.10

ISBN 7-5021-2890-5

I. 固…

II. ①张…②张…

III. 固井-油井水泥-设计

IV. TE256

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 76916 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 20 印张 500 千字 印 1—1000

2000 年 10 月北京第 1 版 2000 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2890-5/TE·2253

定价: 40.00 元



序 言

进入 80 年代以后,我国的油井水泥和外加剂技术得到了突飞猛进地发展。油井水泥得到了革命性的变化,标准从 GOCT 标准过渡到 API 标准,试验方法和过程可以说更接近于井下条件。外加剂也从无到有,并在科研、生产和应用方面形成了规模。但是,至今还没有这方面的专著出版,只是一些零星的文章或资料。由于我国的信息系统还不健全,消息也不灵通,资料检索难度大,这给固井界的有关人员带来很大困难,严重影响这一学科领域的发展。

鉴于这种情况,作者经过多年的努力,参看了美国、英国、欧洲等国家和地区的 100 多篇专利和近 50 篇 SPE 文献以及在国内、外有关杂志上发表的文章;在固井和外加剂专业会议上传阅、宣讲或交流的论文、研究报告、经验介绍或会议纪要等;国外著名固井服务公司散发的产品说明书和技术专家的讲义;国内固井或化学公司散发的产品说明书等等大量文献资料写成本书。

众所周知,固井分为工艺、工具和材料,而材料又必须配成“浆液”方可泵送到井下所希望的位置,故称为固井液。它主要包括钻井液(固井时井眼钻井液)、前置液(冲洗液和隔离液)、水泥浆(领浆和尾浆)、后置液和顶替液。该书讲述的就是它们的配方设计,重点是水泥浆的配方设计 and 应用。

无论是固井工程师根据井下情况和注水泥类型进行水泥浆设计,或者是化验工程师根据性能要求和试验条件进行配方设计,都必须对油井水泥、外加剂或外掺料的性能有深入的了解,并且还要有正确的试验方法,所设计的配方才能满足注水泥施工的要求。在固井中,一旦发生施工事故或质量问题,一般都从水泥浆找原因,并且化验工程师又不懂测井,这可能就是作者为什么加入固井质量评价一章的原因。

本书作者张德润先生,从事堵水、堵漏和外加剂的研究工作已 30 余年,特别是在油井水泥、外加剂和外掺料的研究、生产和应用方面取得了很大成绩,是我国在这一学科领域的少数几位专家之一。在工作中他搜集了大量的资料,也积累了丰富的经验,并得到后起之秀张旭工程师的协助,才把它总结出来,供有关人员参考。我相信,这将对促进我国油井水泥及其外加剂的发展起到一定的指导和推动作用。

陈卓亮 1999.8.30

目 录

第四章 外加剂应用技术	(1)
第一节 外加剂的作用机理及其应用	(1)
第二节 外加剂的选择	(7)
第五章 水泥浆的物理性能及其影响因素	(11)
第一节 水泥浆的密度	(11)
第二节 水泥浆的稳定性	(22)
第三节 水泥浆的流变性	(35)
第四节 滤失作用	(52)
第五节 稠化时间	(63)
第六节 抗压强度	(79)
第七节 渗透率	(99)
第六章 水泥浆配方设计	(101)
第一节 冲洗液和隔离液	(101)
第二节 领浆	(110)
第三节 尾浆	(142)
第四节 后置液	(166)
第七章 水泥浆设计	(169)
第一节 套管注水泥及水泥浆	(169)
第二节 尾管注水泥及水泥浆	(180)
第三节 挤水泥及水泥浆	(186)
第四节 注水泥塞及水泥浆	(191)
第五节 水平井水泥浆	(196)
第六节 防气窜水泥浆	(206)
第七节 盐水水泥浆	(223)
第八节 防腐水泥浆	(237)
第九节 漏失地层的堵漏、堵水和水泥浆设计	(244)
第十节 一次注水泥成功要点	(252)
第十一节 施工实例	(255)
第八章 固井质量评价	(264)
第一节 固井质量和测井	(264)
第二节 声波测井	(267)
第三节 超声波测井	(288)
第四节 低密度水泥固井质量评价	(292)
附录 常用试验仪器	(304)
参考文献	(312)

第四章 外加剂应用技术

外加剂只能改变水泥浆的物理性质而不能改变其化学成分。水泥浆只不过是外加剂的载体。通常加量超过 5% (BWOC) 者称外掺料, 低于此者称外加剂。这些外加剂或外掺料与水和水泥之间的物理化学作用是非常复杂的, 我们不知道, 也很难知道, 一般也不需要知道。但是, 一定要知道这些外加剂对各级油井水泥的适应性和它们之间的相容性。另外, 为了降低成本, 在不降低其设计标准的前提下, 尽量少加或不加, 能用廉价的, 不用昂贵的。

本章所介绍的只是使用外加剂的普通知识, 不了解这些基础知识是不可能正确使用外加剂而作好水泥浆配方设计的。

外加剂在工业上有两种形式——水剂和粉剂, 各有其优缺点。

1. 水剂 (水溶液)

由于体积大, 包装、贮藏和运输都不方便, 而且低温容易结晶, 高温容易发霉, 有时也可能沉降和离析, 使用时应摇匀。优点是容易使用和配制, 能够很好地分散在水中。

2. 粉剂 (固体粉末)

不容易配制, 特别是在加量非常小的情况下。如果外加剂具有很高的灵敏性, 例如高温缓凝剂 (酒石酸、硼酸、柠檬酸等), 浓度稍有改变, 就能使水泥浆要么发生长时间不凝, 要么发生闪凝。粉剂一般都便宜, 且便于运输和包装。

第一节 外加剂的作用机理及其应用

由于油井水泥外加剂多数都是先与水混合, 继之再与水泥混合, 这就要发生物理化学作用。一般来说, 无机外加剂大多是电解质, 其作用主要是改变水化产物的溶解速度, 进而改变保护膜的稳定性和渗透性; 而有机外加剂主要是与水泥组分作用, 也可能与水化产物作用, 形成保护膜或改变结晶习性。不管怎样, 配制的水泥浆必须在顶替期间具有所要求的物理性能 (稠化时间、流变性和滤失量等)。

把外加剂加到水中必须遵循一定的混合顺序, 以设计最佳化学动力学、溶解性、离子化作用和作用效力等。

在贮藏期间, 如果温度和湿度不稳定, 外加剂中的有效成分, 将随时间的推移而发生变化。在任何情况下, 储存期间都不能降低外加剂的有效性, 特别是液体产品。

一、水泥和外加剂之间的作用

市售外加剂与油井水泥, 一般都具有相当好的适应性。但对相同级别的油井水泥来说, 这个水泥厂与那个水泥厂, 甚至同一个水泥厂, 这一批与那一批, 在化学指标上也是存在差异的。所以, 一种指定的外加剂与同一级别水泥的作用是不同的。这是由于每一炉熟料的化学成分和矿物组成之不同所致, 如图 4—1、图 4—2、图 4—3 和图 4—4 所示。

API 对油井水泥分类所规定的水泥的各矿物组分含量是不严格和不精确的, 例如, 高抗硫酸盐 (HSR) G 级和 H 级水泥, 所规定的硅酸三钙含量只是一个范围: $48\% < C_3S < 65\%$ 。其含量的最高点和最低点差别很大, 但却都符合 API 规范的要求, 所以它们之间的

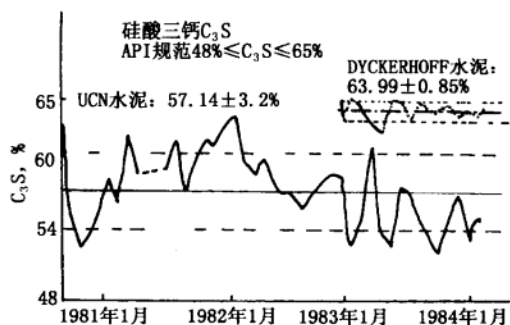


图 4—1 两种 G 级 HSR 水泥 C_3S 含量的变化

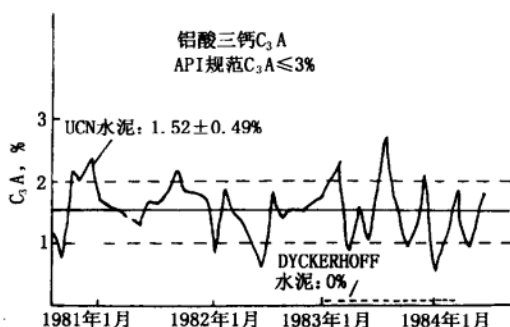


图 4—2 两种 G 级 HSR 水泥 C_3A 含量的变化

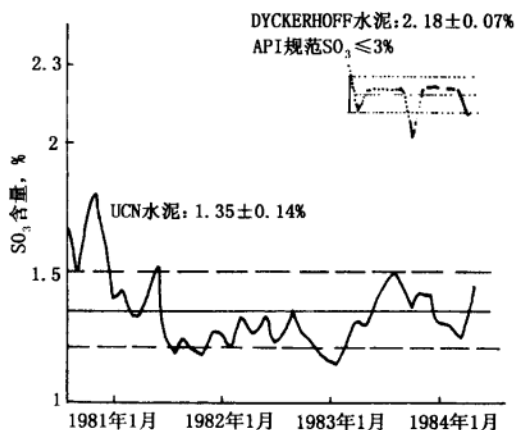


图 4—3 两种 G 级 HSR 水泥 SO_3 含量的变化

物理性质差别就大。想要得到同样的使用性能，所消耗外加剂的量却大不相同。

此外，API 分类也没有考虑 Blaine 粒度和流变性。建立更精确的分类对提高水泥的均一性是非常有益的。这既可以提高测定外加剂作用的准确性，也可以尽快地确定水泥浆配方，并能提高数据的可重复性，减少固井作业化验的费用。

由于水泥储存的时间长短不同，同一种水泥与同一种外加剂的反应也不同。在温度和稠化时间相同的情况下，新鲜水泥反应强烈，需要缓凝剂的量比陈化后的水泥大，如图 4—5 所示。事实上，随着储存时间的增长，颗粒很小 ($0 \sim 1.5 \mu m$) 的水泥分子已经

逐渐地水化，具有相对的惰性。所以说刚出厂的水泥，若用纯水泥浆固井，怕稠化时间达不到施工要求的话，可以存放一段时间后再用。但最好不要这样，因为这会降低水泥的强度，且其它性能也不好，失水增加，也不好设计配方。

二、混合水的影响

固井作业时加入的混合水（淡水、海水和盐水）类型不同（盐度不同），且钻井时所遇到的地层水也不同，所以对水泥浆性能的影响也不同。

盐度大体上相当于溶解的氯化钠浓度，其含量如下：

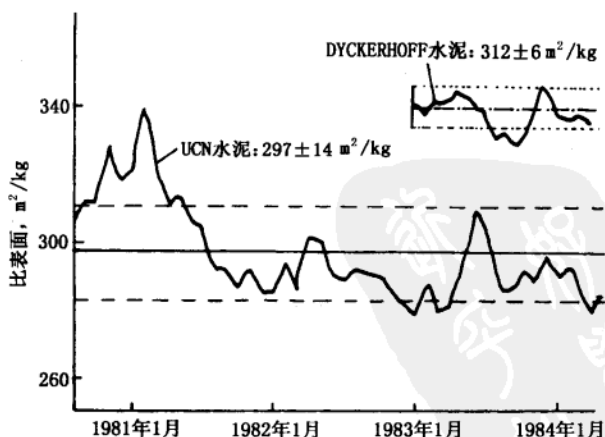


图 4—4 两种 G 级 HSR 水泥比表面的变化

淡水, 1g/L;

海水, 16~45g/L;

饱和盐水, 320g/L。

这些变化, 主要是阴离子 Cl^- 的变化, 其次是 SO_4^{2-} , 而阳离子是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 的变化。离子的种类和浓度不同, 使得混合水与水泥及外加剂之间的反应也不同, 受影响最大的是稠化时间。这是由于它们的介入加速了水泥组分的水化速度, 增大了由最初水泥水化生成的亚稳产物, 包裹在水泥颗粒外面而形成的保护膜的渗透性, 同时加强了石膏与铝酸三钙的反应, 促进了硫铝酸钙的再结晶。海水促凝, 而饱和盐水则有缓凝作用。现场施工, 要进行水质化验。地层及周围的一些无机盐类, 例如碳酸氢盐、硫酸盐等对深井固井水泥浆有很大影响。

三、外加剂的作用

每一种外加剂的主要作用和次要作用, 都能引起水泥浆性能的强烈变化。

(一) 促凝剂

促凝剂用于低温浅井, 以减少稠化时间, 其作用是把水泥浆顶替到所希望的位置后, 使之很快地发展到足够的抗压强度, 缩短进行继续钻井的候凝时间。一般来说, 稠化时间越短, 发展到具有一定抗压强度的速度越快。

根据促进硅酸盐水泥凝结速度的大小而依次排列的顺序为:

阴离子: OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 CH_3COO^- 等;

阳离子: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 和 Zn^{2+} 等。

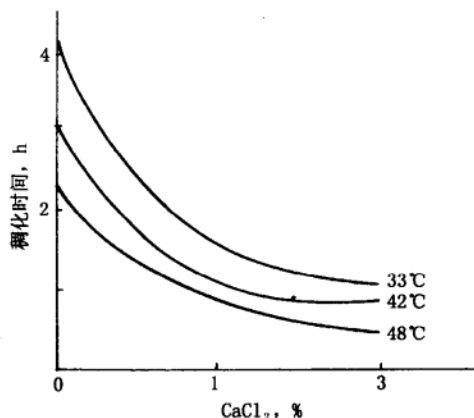


图 4—6 CaCl_2 含量对 G 级水泥稠化时间的影响

其它很少使用。

(2) 木质素磺酸盐及其衍生物。木质素磺酸盐在石灰和铝酸盐介质中的有效使用温度是

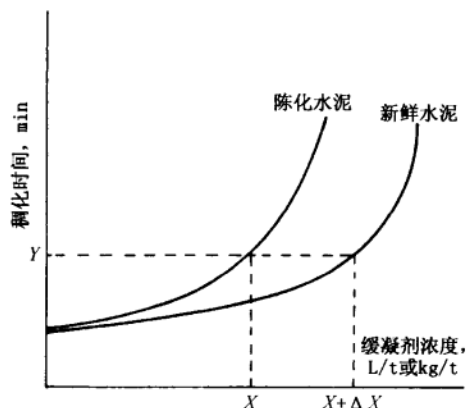


图 4—5 贮存时间对水泥活性的影响

最有代表性的促凝剂是廉价的氯化钙和海水。一般来说, 促凝剂的加量与稠化时间不成直线关系, 如图 4—6, 所以应特别注意闪凝。

(二) 缓凝剂

缓凝剂的主要作用是推迟水泥浆的凝固时间直至顶替到预定位置, 不管哪种类型, 它们均不影响水泥的最终抗压强度, 如图 4—7 所示, 但要特别注意每种缓凝剂的使用温度和加量范围, 有否增稠或稀释作用等。

(1) 饱和盐水。饱和盐水作缓凝剂只能用于 3000m 左右的井深, 且不能控制失水, 还必须加纤维素。当在高盐度地层进行注水泥作业时, 水泥的混合水一般都用饱和盐水,

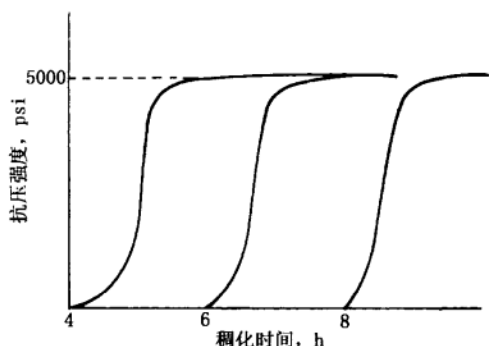


图 4—7 缓凝剂对最终抗压强度的影响

以上的高温，也有一定的分散作用。

(4) 纤维素衍生物。这些材料能在水泥颗粒周围生成不渗透的聚合物分子层。它们可作为水的增粘剂，而起到延缓水泥水化的作用。由于增加粘度，会降低水泥浆流动性，且又不宜用于 90℃ 以上的高温。所以除羧甲基羟乙基纤维素 (CMHEC) 以外，只有超低分子量的羧甲基纤维素 (CMC) 才用作缓凝剂。

(5) 辅助缓凝剂。辅助缓凝剂，例如硼砂，本身没有缓凝作用或缓凝作用很小，但可增加缓凝剂的使用温度范围，或使缓凝剂浓度与稠化时间趋于直线关系。

(三) 分散剂

这些材料的作用是促使水泥颗粒均匀地分散在水中，削弱和拆散水泥颗粒之间的成团连接，释放游离水，并改变水化产物的性状，降低内摩擦阻力。同时使水泥浆在低水灰比的情况下，依然保持可泵性，还会破坏胶凝，将其加到宾汉流体中可降低屈服值，又使塑性粘度保持不变，如图 4—8。

(四) 降失水剂

通过颗粒的反絮凝作用和分散作用，使之生成致密的泥饼而控制失水。加入降失水剂有增加粘度和电离度的作用，这种作用可滞留水分，从而降低孔隙间自由水的流动性和泥饼的渗透性，就象每个水泥颗粒周围生成一层不渗透的薄膜一样，一般水溶性聚合物都有这种作用。另外一种就是颗粒材料，它可以通过粒度大小分布的不同去堵塞地层空隙或微孔，借以达到降低失水的目的。当然，提高水泥浆的静切力或增加水泥浆的稠度也能降低失水，不过增加了注水泥施工的难度和危险性。

一般来说，纤维素聚合物，包括 CMC、羟乙基纤维素 (HEC) 和 CMHEC，是由于增粘作用而具有保水能力的。当然，它们也具有可溶胀的非离子和微粒子性质，可堵塞微孔，多用于盐岩或页岩地层的饱和盐水水泥浆。水溶性聚合物既可以是阴离子型，也可以是阳离子型，还可以是非离子型。它们的保水能力是由于增粘作用和水水泥颗粒的离子化作用。

82℃。其分子带负电，与水泥颗粒中的硅酸三钙 (C_3S) 反应，产生一层不渗透膜，延缓水泥水化。这些化合物是不稳定的，可引起胶凝。它们都具有很好的分散效果，但多加可使水泥颗粒沉降。

木质素磺酸盐的衍生物，实际上是含氧木质素，可避免胶凝。加有机酸能使其稳定，可用于 82℃ 以上的高温。它们也是极好的分散剂，用它配出的水泥浆粘度较低，适用于加膨润土的水泥浆。

(3) 多羟基有机酸和糖的衍生物。这些化合物可与水泥中的铝酸盐起作用，而用于 90℃

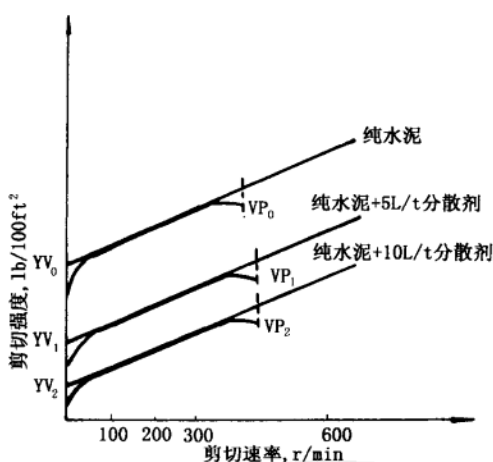


图 4—8 分散剂对水泥浆流变性的影响

(五) 填充剂

填充剂的主要作用是降低水泥浆密度,进而降低水泥浆静液柱压力,避免循环时压漏地层。此外,还可增加屈服值,防止水泥颗粒沉降和析出自由水。填充剂主要有两种类型。

(1) 惰性轻质材料。该材料是以本身的轻质而降低水泥浆密度,例如珍珠岩的密度为 2.4g/cm^3 ;重碳地蜡的密度为 1.3g/cm^3 ;而沥青的密度为 1.05g/cm^3 。它们还有桥塞性质。

(2) 吸水材料。用水作减轻剂,必须加吸水性材料,例如粘土、火山灰和可溶性硅酸盐等,防止固相的离析作用。

(六) 加重剂

一般是把高密度材料粉碎到一定细度后加到水泥浆中,以增加密度,目的是使水泥浆柱静压大于地层孔隙压力,例如重晶石、赤铁矿、钛铁矿等。

(七) 消泡剂

它可提高水泥的胶结质量。因为有些水或盐水与磺酸盐型外加剂有吸附空气的趋势,在混合期间产生气泡。这种气泡可引起水泥浆密度降低,并影响顶替效率,也影响水泥石强度和水泥浆柱高度。这些材料不溶于水,必须不断地搅拌,以保证它的有效性。

(八) 早强剂

在固井施工中,有时稠化时间很长,强度发展缓慢,进而影响施工和注水泥质量,这就需要加入早强剂借以改变硅酸盐水泥的特性,满足施工要求。严格地讲,促凝和早强是有区别的。一般地说,早强是指提高早期强度,对凝结时间不作要求。而促凝却是不管早期强度如何,只是加快水泥浆的凝固。早期强度是指 $8\sim 24\text{h}$ 的强度,而凝固时间一般不超过 4h 。促凝早强就是在促进凝固时间的前提下又能提高早期强度的发展。这样以来,早强剂必然是促凝剂,但促凝剂不一定起早强作用。在固井中对早强剂提出的要求是:加速凝结过程;提高早期强度;与其它外加剂配伍性好。

氯化钙是最常用的促凝剂,一般掺量为 $2\%\sim 4\%$ (BWOC),其促凝效果就非常显著,如表 4—1 所示。其它还有改善流变参数、降低析水等性能。况且成本低廉,来源广泛,是人们常用的促凝剂。

表 4—1 氯化钙促凝早强试验

水泥品种	水灰比	CaCl_2 % (BWOC)	初凝 h:min	终凝 h:min	稠化时间 min	24h 抗压强度 MPa
425 号 普通水泥	0.40	0	6:05	7:45		3.1
	0.40	2	6:10	7:00		4.4
	0.40	4	2:20	3:40		6.8
A 级 油井水泥	0.46	0			280	6.6
	0.46	2			115	15.5
	0.46	4			55	16.9

新研制的 SS—91 早强剂也能提高水泥的早期强度。它是以无机化合物为主要原料,按一定的摩尔比,经研磨混拌制成的,其中既有高价金属离子,也有多价酸根离子,加到水泥浆中之后,与它的水化产物反应形成复盐。从而使水泥石结构致密,强度提高。

表 4—2 列出了四种水泥浆在 95°C 、 21MPa 压力下 24h 抗压强度的对比试验。由试验结果可以看出,SS—91 能够明显地提高水泥的早期强度,并有一定的膨胀作用。

表 4—2 SS—91 早强剂与氯化钙等的对比试验

水泥	外加剂及其加量, %				密度 g/cm ³	体积变化率 %	抗压强度 MPa
	SS—91	SAF	CaCl ₂	ZG—3			
嘉华 G 级					1.91	-6.69	23.6
	1.0				1.90	0.43	30.8
			1.0		—	0.15	26.5
钟山 G 级					1.91	-0.3	21.5
	1.0				1.90	0.59	30.1
			1.0		1.90	0	24.5
林县 G 级					1.90	-0.95	26.3
	1.0				1.90	0.78	39.5
			1.0		1.91	-0.75	33.9
	1.0	0.3		0.4	1.91	0.39	30.7
林县 H 级					1.99	0	24.9
	1.0				1.99	0.68	38.5
			1.0		1.99	0.21	31.3

SAF 和 ZG—3 均为分散剂。

对水泥后期强度的影响。表 4—3 示出了 SS—91 早强剂在 95℃、21MPa 压力下, 后期强度 (7d 后强度) 与氯化钙的对比情况。从试验结果看出, 加入 SS—91 早强剂后, 随着养护时间的延长, 水泥石的抗压强度逐渐增加。而在同等条件下, 加入氯化钙的水泥石则出现强度衰退的现象。

表 4—3 SS—91 对后期强度的影响^①

水泥	外加剂加量, %		水泥浆密度 g/cm ³	体积变化率 %	抗压强度 MPa
	SS—91	CaCl ₂			
嘉华 G 级	1.0		1.91	0.79	39.1
		1.0	1.90	0.15	24.5
钟山 G 级	1.0		1.60	0.80	40.1
		1.0	1.60	-3.1	21.3
林县 G 级	1.0		1.90	0.47	49.2
		1.0	1.90	0.21	29.3

①抗压强度是在 95℃, 21MPa 条件下养护 7d 的值。

另外一些增强剂 T—90、T—50A 和 T—50B 等将在低密度水泥浆中介绍。

值得注意的是, 促凝剂、早强剂和增强剂等基本上是一样的, 都有促凝、早强和增强作用, 用法也是相同的。

(九) 特种外加剂

如硅粉、防气窜剂等。

(1) 硅粉。在温度高于 110℃ 时, 由于水泥的水化作用, 逐渐地转化成疏密状态, 渗透

性、孔隙度增大，机械强度下降。只有加硅粉来稳定水泥组分，避免这种退化作用，而且还提高了强度。以颗粒的大小分硅粉和硅砂两种，二者的区别仅仅是粒度。我们选用硅粉或硅砂是以所需要的水泥浆流变性、降失水作用和使用温度决定的。一般来说，加硅砂流动性好而失水较大，但使用温度高。加硅粉则刚好相反。

(2) 防气窜剂。在油气井注水泥期间，地层油气通过水泥柱窜入环空是非常危险的，也浪费地下资源，并且是难以控制的。防气窜剂可以避免这种情况发生。

第二节 外加剂的选择

选择外加剂应该注意的问题：首先应该选择同一个公司或同一个厂家的产品系列，否则，要做相容性试验；对缓凝剂应该优先选择适应温度范围广，稠化时间与加量成直线关系的产品；应该选用能形成很薄滤饼的降失水剂；选用不起泡或者很容易消泡的分散剂等等。

一、外加剂对温度的敏感性

在固井期间，外加剂的效果容易受到井下温度的影响：有些外加剂在低温（10~80℃）时是有效的；而有些外加剂在高温（80~200℃）时才是有效的，如图 4—9 所示。使用者必须认真考虑外加剂的使用温度界限。在温度接近它的限度时，就不能选用，否则将失去效力。例如中温外加剂，在它的温度上限或稍低一点使用时，也许就意味着要消耗大量的外加剂，否则难以达到要求。在这种情况下，最好的思路是使用少量的高温外加剂，例如，在

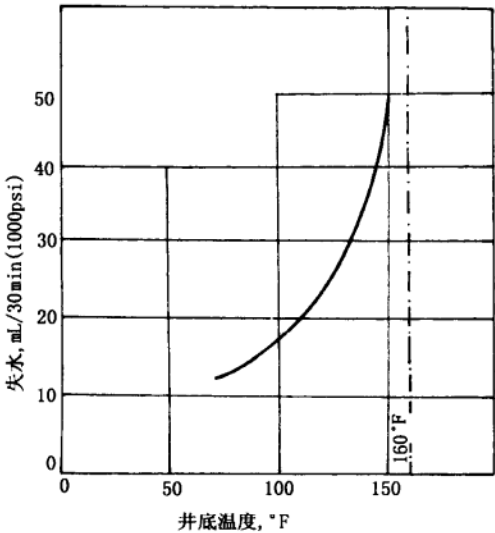


图 4—9 温度对 DS73 和 DS80 控制失水的影响
试验用密度 1.90g/cm³ 的水泥浆组分为 G 级 HSR 水泥 + 蒸馏水 + 0.30gal/skDS73 + 0.20gal/skDS80 + D47

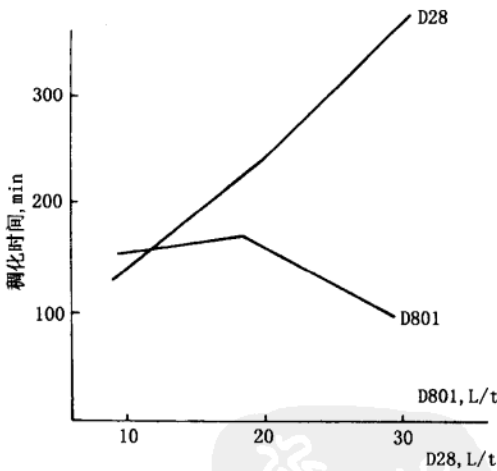


图 4—10 温度对缓凝剂的影响
试验条件为 7in 尾管 (23m³ 密度为 1.90g/cm³ 的水泥浆)，井底循环温度为 110℃，水泥浆组成 ORIGNY 水泥 + 淡水 + D47 + D603 + 13.3 (L/t) D801 或 D28，据 D-S 公司推荐下列缓凝剂的使用温度为 D801 < 120℃ 而 D28 < 200℃

110℃ 下进行的某项注水泥作业，所要求的稠化时间是 240~300min。图 4—10 和图 4—11 所示的调查结果表明，高温缓凝剂（温度多大于 200℃）比中温缓凝剂（温度小于 120℃）

用量少, 最终成本低, 固井效果也好。

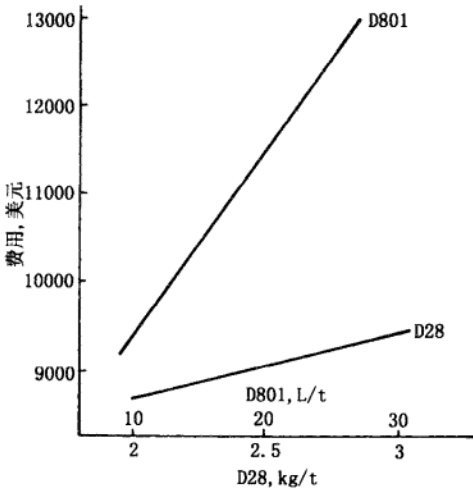


图 4-11 7in 尾管外加剂 (缓凝剂) 的费用
试验条件为 7in 尾管 (23m³ 密度为 1.90g/cm³ 的水泥浆),
井底循环温度为 110℃, 水泥浆组成 ORIGNY 水泥 +
淡水 + D47 + D603 + 13.3 (L/t) D801 或 D28

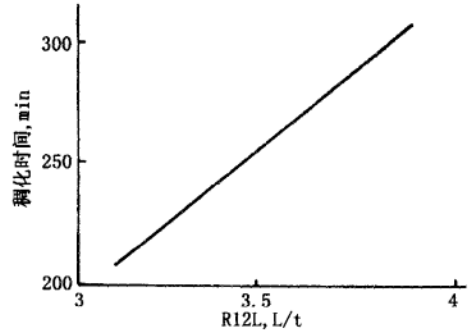


图 4-12 缓凝剂效果与浓度的关系

试验条件为密度 1.90g/cm³, 井底循环温度 74℃,
水泥浆组成 NORCRCEM G 级 HSR 水泥 + 淡水 + G21R
(0.06%) + D31L (0.9L/t) + D19L (13.9L/t) + R12L

二、外加剂对浓度的敏感性

这里仅介绍缓凝剂对浓度的敏感性。

(一) 稠化时间与浓度成直线关系

最理想的缓凝剂应是在整个使用温度区间内, 它的稠化时间随加量的变化呈直线关系, 如图 4-12、图 4-13, 遗憾的是, 在目前所有的缓凝剂中, 确实呈直线关系的缓凝剂却几乎没有。

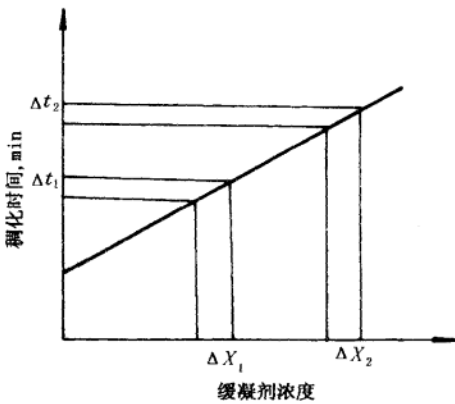


图 4-13 缓凝剂加量遵循线性关系

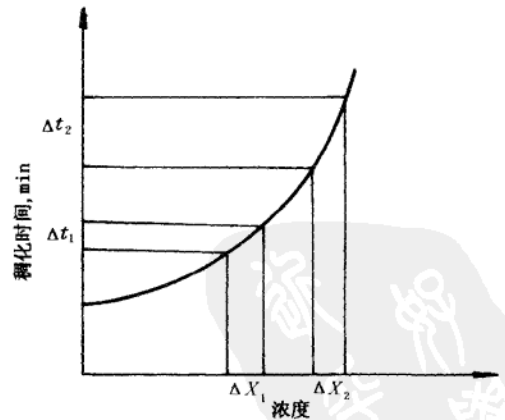


图 4-14 缓凝剂加量遵循指数关系

(二) 稠化时间与浓度成指数关系

大多数缓凝剂是遵循指数关系, 所以在一定浓度位置上控制稠化时间是不准确的, 如图 4-14。超过一定浓度 (指数规则), 缓凝剂浓度略有变化, 就可引起稠化时间的急剧变化。高温缓凝剂的灵敏性很高, 如果其加量不精确到 0.05%, 将引起过度缓凝和早凝。有些高温缓凝剂, 在浓度仅有少许变化的情况下, 其稠化时间就有很大差别, 特别是那些使用温度较高, 灵敏度又比较大的化合物, 例如酒石酸, 温度在 100℃ 以上、浓度区间在 0.2% ~

0.6%时,是典型的指数关系(非常陡的直线),其加量改变0.05%~0.10%就可能引起稠化时间2~3h的改变。这对现场施工是相当危险的。要么瞬间凝固,要么长时间不凝。所以选择缓凝剂不要太灵敏,加量相差0.1%,凝固时间改变30min最好。

(三) 稠化时间与浓度成对数关系

在许多情况下,缓凝剂超过某一浓度,不管浓度如何增加,稠化时间的值也是不能改变的,如用磺酸盐类作缓凝剂就是这样,如图4—15所示。

(四) 稠化时间与浓度成折线关系

大多数的材料,在某一温度下的某个浓度区间,其稠化时间与加量可能成直线关系,但这种材料不应称其为缓凝剂,也绝不能当缓凝剂使用。因折线关系就是没有关系,使用它是非常危险的。

(五) 其它外加剂的缓凝作用

还有一种情况,如图4—16所示,在指定温度、缓凝剂浓度和其它条件下,若再加入的分散剂浓度小于1%时,稠化时间会显著地增长。有时加降失水剂也是这样。

总之,对浓度的敏感性,这里只举了缓凝剂。其实降失水剂的滤失量也不与浓度成正比。分散剂也一样,水泥浆的流动性好坏也不与它的加量成正比。应特别注意的是促凝剂,它的加量绝不与稠化时间成正比。但加重剂却不一样,应该说,水泥浆密度与加重剂浓度成正比。减轻剂由于受到水化作用(膨润土)、破碎(空心漂珠)和压力(泡沫)的影响,其密度变化也不与加量成直线关系。这在实验室进行配方设计时应引起注意。

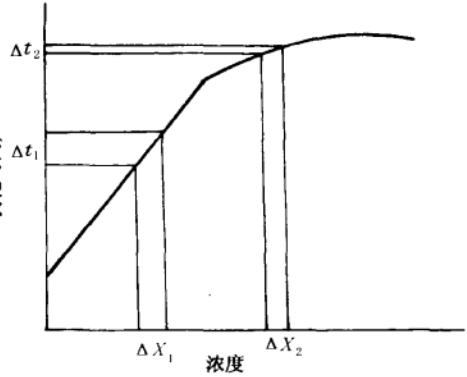


图4—15 缓凝剂加量遵循对数关系

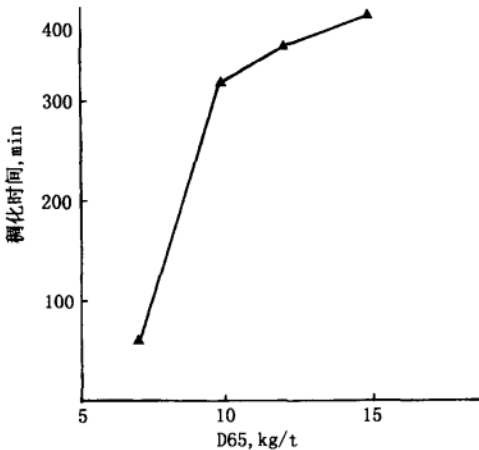


图4—16 稠化时间受分散剂加量的影响
测试条件为井底循环温度 150℃, 密度 2.10g/cm³, 水泥浆组成 ORIGNY G 级 HSR 水泥 + 淡水 + 16% 赤铁矿 + 35% 硅粉 + 6kg/t D28 + D65

三、最佳配方设计方法

要确定一个水泥浆配方,使它的各项性能参数都达到设计要求通常是比较困难的。一般是在保证稠化时间不太长的前提下,调节降失水剂和分散剂的加量,以便具有较低的失水量和较好的可泵性。降失水剂和分散剂的浓度之比,在实验室内必须认真测定(它们之间的作用是相当复杂的),以使最小的加量达到最佳的效果。也就是说,应该综合考虑降失水剂和分散剂的比例,以达到最低的成本和最低的失水量。

四、外加剂的混合顺序

所有外加剂在混合期间,一般都伴随有发泡作用,这些气泡影响泵的上水效率、顶替效率和抗压强度,应该消除。因此,所有水泥浆都应含有消泡剂。外加剂通常按下列顺序加入:

首先是消泡剂，以保证其最大的搅拌效力；然后是分散剂；最后是缓凝剂。如果水泥浆含有膨润土，必须在其它外加剂（包括消泡剂）加入之前，在混合水中预水化 30min，以增加效果。为了使用方便，一般是使用已预水化的山软木土，但应避免与水泥预先混合。

如果配方中含有降失水剂，应按如下顺序加入：消泡剂、降失水剂、分散剂和缓凝剂。

这个顺序是大多数外加剂服务公司推荐的。当然，这个顺序也是可以改变的，但事前必须在实验室对配方进行测试，并把确定的顺序通知现场作业人员，以便施工。

五、储存时间对外加剂作用效果的影响

（一）水剂

液体外加剂储存时间过长可能有变质的危险。这是由于活性成分分离析或沉降的结果，特别是在炎热和潮湿的环境中，使用前应搅拌均匀，并仔细检验其性能。

（二）粉剂

固体外加剂储存时间过长，可使产品受潮，特别是在阴暗、潮湿、不通风的环境中，易使颗粒结块，有效成分变质霉烂。

无论是水剂或是粉剂，在适当的储存条件下，这些外加剂在一年之内均能保持它的效能。如果在储存期间温度较高，只能保持 6 个月的有效性。不管什么情况，只要是储存时间较长，在使用之前，就应该重新检验。

六、相容性

（一）不同服务公司或厂家外加剂之间的相容性

建议在没有研究不同服务公司或厂家外加剂之间的相容性之前，不要混合使用。

（二）相同服务公司或厂家外加剂之间的相容性

同一个服务公司或厂家的产品，只要指明产品的使用技术规范（温度界限、混合水型以及与哪些产品不相容），一般是相容的。

（三）不相容的产品

氯化钙与纤维素类是不相容的，所以用 CMC、CMHEC 或 HEC 作缓凝剂或降失水剂时，不要用氯化钙或其它可溶性钙盐作促凝剂。

（四）混合水型

有些外加剂与浓度超过 18% 的盐水是不相容的。

如果某种外加剂只在淡水或海水中有效，那么要用于饱和盐水，其水泥浆将有较高的胶凝作用，很难产生紊流。在这种情况下必须使用抗盐的降失水剂和分散剂。否则，不能在含盐度大于 18% 时使用。



第五章 水泥浆的物理性能及其影响因素

外加剂、外掺料和它们的掺量是影响水泥浆物理性能的主要因素，例如加入加重剂或减轻剂可以增加或降低水泥浆密度，防止井涌、井喷或井漏；加入促凝剂或缓凝剂，可以调节稠化时间，保证施工安全，有利于强度发展；加入降失水剂，可以降低失水量，减少渗透性地层对水泥浆的滤失作用，防止油气藏损害；加入分散剂，可以改善水泥浆的流动性，增加顶替效率，提高固井质量等等，这是众所周知的。但是促凝或缓凝，分散和失水，它们的机理，特别是分散剂、降失水剂和调凝剂与水泥的反应机理就鲜为人知了。本章主要就是介绍水泥浆的物理性能、影响因素和作用机理以及它们的配方组成。

第一节 水泥浆的密度

水泥浆密度是一个重要参数，它是影响水泥浆物理性能的基本因素。水泥浆密度主要由水、水泥、外加剂和外掺料比例控制。一般说来，含水量越小，密度越大。

一、水灰比

众所周知，水的密度是 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，纯水泥的密度是 $3.14\sim 3.15\text{g}/\text{cm}^3$ ，加重剂的密度是 $2.63\sim 5.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。让其在高速搅拌下配成均质糊状浆液，既能在较低的流动阻力下泵送，又不能使浆体中不稳定的固体颗粒沉降而析出超过规定的清液，只有合理的水灰比才能使其适宜粒度的固相分散和悬浮。也就是说，水和水泥必须有一个适当的比例范围，才能将其配成各性能参数都符合设计和施工作业要求的水泥浆。

(1) 水化需水量。在正常情况下，水泥水化和凝固的一般需水量是 25% (BWOC) 左右，这与水泥浆具有可泵性的最小含水量 38% (BWOC) 相比，可见还存在着相当可观的游离水。这些水在水泥浆中是依靠水泥颗粒的粒度来制约的，例如 A、B 和 C 级三种水泥的比面积分别是 270、290 和 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 。水泥浆中的外加剂或外掺料有时也能控制游离水，一般地说粒度越小，允许的用水量越大，但其水化和固化用水量是不变的常数，所以多余的水在水泥凝固后就蛰伏在水泥石的晶格中。

(2) 标准用水量。就是按照水泥正常水灰比的加水量，如 G 级水泥用水量是 44% (BWOC)；A、B 级水泥是 46% (BWOC)；C 级水泥是 56% (BWOC)；D、E、F 和 H 级水泥是 38% (BWOC)。表 5—1 列出了每种水泥的标准用水量。

(3) 正常用水量。根据“水泥浆含水量的确定”，水泥浆在室温下，其常压稠度的最大值不大于 11ABc 的含水量被定义为正常用水量。试验方法见第三章 14.1。

(4) 最小用水量。根据“水泥浆含水量的确定”，在室温下，水泥浆在常压稠化仪中搅拌 20min，产生 30ABc 最大稠度的水泥浆含水量被定义为最小用水量。试验方法见第三章 14.2。

(5) 最大用水量。为了使水泥颗粒保持悬浮，直至凝固，按照“水泥浆含水量的确定”，把 27℃ 下，游离水不大于 3.5mL 的水泥浆含水量被定义为最大用水量。试验方法见第三章 14.3。