

石油工业技术监督丛书 8

石油

油井水泥及外加剂 质量检验

《油井水泥及外加剂质量检验》编写组 编著



石油工业出版社

石油工业技术监督丛书 8

油井水泥及外加剂

质量检验

《油井水泥及外加剂质量检验》编写组 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书着重介绍油井水泥的化学成分分析和物理性能检验方法、油井水泥外加剂性能检验方法和产品质量的评价。对水泥的生产工艺、化学成分、矿物组成、水化反应、凝结硬化以及油井水泥外加剂做了简单介绍,便于有关人员了解、掌握和改进其作用性能。

本书适用于各油井水泥、油井水泥外加剂质检机构及其生产厂家实验室检测人员阅读,也可供各油井水泥及外加剂研究机构的研究人员参考。

* * * * *

本书第一章由肖瑞华、聂臻、李维春编写,第二章由王金芬、刘翠微编写,第三章由安耀彬编写,第四章由聂臻编写。

图书在版编目 (CIP) 数据

油井水泥及外加剂质量检验 / 《油井水泥及外加剂质量检验》编写组编.

- 北京: 石油工业出版社, 1997.4

(石油工业技术监督丛书; 8)

ISBN 7-5021-1907-8

I. 油…

II. 油…

III. ①油井水泥-质量检验

②油井水泥-水泥外加剂-质量检验

IV. TQ172.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 24975 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 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

*

850×1168 毫米 32 开本 7 $\frac{3}{4}$ 印张 201 千字 印 1—2500

1997 年 4 月北京第 1 版 1997 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-1907-8/TE·1606

定价: 18.00 元

《石油工业技术监督丛书》编审委员会

顾 问 张永一 李天相 金钟超 史久光

主 任 张兴儒

副主任 金志俊

委 员 (按姓氏笔划为序)

石国栋 杨 果 张及良 张克勤

张孝文 张宗愚 张家茂 李儒沛

李鹤林 周 明 陈賡良 赵宗仁

郭福民

主 编 金志俊 (兼)

《油井水泥及外加剂质量检验》编写组

组 长 肖瑞华

组 员 肖瑞华 安耀彬 王金芬 聂 臻

刘翠微 李维春

审 定 石国栋 黄柏宗 覃维祖 廉慧珍

序 言

随着社会主义市场经济的不断发展,技术监督工作作为宏观调控和规范市场的有效手段,作为建立和完善现代企业制度的重要基础工作,作为国际接轨的桥梁和纽带日趋重要。石油工业是我国国民经济的重要支柱产业、随着我国石油工业生产建设的不断发展,石油工业技术监督工作在其发展进程中发挥着十分重要的作用。多年来,石油工业技术监督工作迅速发展,取得了很大成绩。然而,如何进一步提高石油工业技术监督队伍素质和人员水平,以保证石油工业技术监督工作的顺利发展,同时为广大石油工业技术基础工作者和石油企业管理工作者提供一套系列参考书,始终是我们工作中需要解决的一个重要课题。为此,中国石油天然气总公司技术监督局组织有关单位的专家和技术监督工作者在总结多年来石油工业技术监督工作成果和经验的基础上编写了《石油工业技术监督丛书》。

本套丛书在组织编写过程中坚持遵循法规性、科学性、专业性和实用性的原则,力求在认真贯彻国家有关技术监督法律法规和方针政策的同时努力体现石油工业技术监督工作的特色,使之能够成为石油工业技术监督工作的培训教材和石油工业技术监督工作者必备之实用参考书。

本套丛书包括 12 册,即

石油工业标准化

石油工业标准化发展史

石油工业计量管理与保证

石油天然气计量仪表的检定

油田化学剂质量检验

油井水泥及外加剂质量
检验

原油、天然气质量检验
与评价

石油专用管质量检验

油气田矿场计量技术

石油钻采设备质量检验

石油专用计量器具的检定与校准

石油工业质量管理

随着石油工业技术监督工作的发展和深化,今后我们还将对丛书做进一步的补充和完善,以适应新形势的要求。

本套丛书的编写者都是从事石油工业技术监督工作多年,具有丰富生产实践和技术管理经验的技术和管理工作者,为保证丛书的编写质量,还特邀了部分相应专业的专家组成编审委员会,对丛书进行了认真的审查,从书的编写和审定得到了原石油工业部副部长、原中国石油天然气总公司副总经理李天相同志和原中国石油天然气总公司副总经理、国家原油大流量计量检定站站长金钟超同志的关心和具体指导。

我们希望本套丛书能够系统反映石油工业技术监督工作的特点,为推动石油工业技术监督工作的发展起到其应有的作用,同时也热忱欢迎广大读者批评指正。

金志俊

1995年4月

目 录

第一章 油井水泥及外加剂	(1)
第一节 概论	(1)
第二节 油井水泥	(3)
第三节 硅酸盐油井水泥的化学组成及矿物组成	(18)
第四节 硅酸盐油井水泥的水化和凝结硬化	(24)
第五节 油井水泥外加剂	(26)
第六节 油井水泥外加剂的应用	(45)
第二章 油井水泥化学成分分析	(48)
第一节 化学分析基础知识	(48)
第二节 油井水泥化学分析常用仪器设备	(67)
第三节 样品的制备	(74)
第四节 试剂的制备	(76)
第五节 油井水泥化学成分分析原理及注意事项	(81)
第六节 油井水泥化学成分分析方法	(99)
第七节 减少实验误差提高分析结果的准确度	(113)
第三章 油井水泥物理性能检验	(116)
第一节 油井水泥物理性能定义	(116)
第二节 样品的采取、制备和保管	(119)
第三节 水泥浆的制备	(121)
第四节 稠化时间的检验	(123)
第五节 水泥浆游离液检验	(135)
第六节 油井水泥抗压强度检验	(137)
第七节 油井水泥安定性检验	(146)
第八节 油井水泥比表面积测定	(152)
第九节 油井水泥密度测定	(161)
第四章 油井水泥外加剂质量检验	(164)
第一节 评价油井水泥浆性能的主要技术参数	(166)

第二节	水泥浆实验室实验技术	(167)
第三节	油井水泥外加剂的取样	(180)
第四节	油井水泥降失水剂的检验与评价	(194)
第五节	油井水泥缓凝剂的检验与评价	(206)
第六节	油井水泥分散剂的检验与评价	(211)
第七节	油井水泥促凝剂的检验与评价	(218)
第八节	油井水泥用空心微珠的检验与评价	(221)
第九节	油井水泥用粉煤灰的检验与评价	(227)
附录		(231)
本书引用标准		(237)
参考文献		(238)

第一章 油井水泥及外加剂

第一节 概 论

一、油井水泥环的重要作用

1. 水泥环的形成过程

钻井后进行固井施工，即将金属套管放置于井筒中，进行注水泥作业。

注水泥是固井施工的重要环节，它是将水泥浆泵送入套管并且返入套管与井壁之间的环空中，待水泥浆凝结和硬化后产生一定的强度，固定住套管。套管与井壁之间的环形空间中形成的水泥石即水泥环。

2. 水泥环的重要作用

水泥环除能支护井壁和支撑套管之外，主要起封隔作用，使含水层与含油和含气的生产层实现有效的封隔。如果是多层油矿，则使各层之间封隔开来，从而集中开采生产层。为此要求水泥环与套管和井壁必须胶结良好，此外还要求水泥环自身密实，密度均布，以防在水泥环中形成窜槽。由此可见，水泥环的质量优劣对于油、气井的生产和寿命有举足轻重的作用，如果水泥环在井内不能完全封隔，就会发生高压油气层向低压地层的窜流，造成产能损失，因此，油、气井的开采就不能达到其全部产能。

二、油井水泥及其外加剂产品质量的重要性

注水泥之前，要根据油、气井的井下温度、压力、地质和环境情况等进行水泥浆的配方设计与试验。水泥浆是由油井水泥、外加剂或外掺料、水组成的。如果是封固表层套管或浅井时，一般用A级、B级、C级油井水泥，或用G级（H级）油井水泥与促凝早强剂配制水泥浆。如果进行深井、超深井注水泥，一般

用D级、E级、F级油井水泥、或用G级（H级）油井水泥与缓凝剂和含硅材料配制水泥浆，根据需要还要掺入分散剂、降失水剂等外加剂及低比重材料、加重材料等外掺料。油井水泥、油井水泥外加剂和外掺料产品质量的优劣直接影响到水泥环的质量，影响水泥环的封隔性能，是决定油、气井的固井质量、寿命和产能保护的重要因素。

到目前为止，已研制出八个级别的油井水泥、若干种特种油井水泥（如耐高温水泥、膨胀水泥、抗盐水泥、微粒水泥等）及各种类型的油井水泥外加剂（如促凝剂、缓凝剂、填充剂、加重剂、分散剂、降失水剂、堵漏剂、消泡剂等），以满足各种油、气井注水泥的需要。

三、检验工作必须贯穿生产、采购及注水泥作业的全过程

油井水泥及其外加剂产品质量直接关系到固井质量，要想生产和采购优质产品，设计出性能优良的水泥浆，必须经过产品检验工作，通过检验把住产品质量关，使注水泥作业顺利进行，保证固井质量。

1. 油井水泥的质量检验

油井水泥的质量检验需要进行化学成分分析和物理性能试验。油井水泥化学成分分析方法采用GB 176（建筑水泥的化学分析方法），物理性能试验则与建筑水泥试验不同，应按GB 10238〔与API规范10（油井水泥材料和试验规范10）等同〕进行下列试验：

（1）稠化时间试验。稠化时间是在给定的实验条件（温度、压力）下，对于给定的水泥浆，其稠度达到100Bc（Bc，为稠度单位）所需的时间即称为稠化时间。伯登（Bearden）Bc是表示高温高压稠化仪测得的水泥浆的稠度单位。ABc是表示用常压稠化仪测得的水泥浆的稠度单位。当稠度单位小于30Bc时，Bc与ABc的关系为 $Bc \times 0.69 = ABc$ 。按API规范10要求，油井水泥稠化时间试验有五个试验方案（方案4、方案5、方案6、方案8、方案9）。

- (2) 抗压强度试验。
- (3) 游离液含量试验。
- (4) 细度（比表面积）试验，按 GB 8074 进行。
- (5) 安定性（压蒸膨胀）试验，按 GB 750 进行。

2. 油井水泥外加剂的质量检验

外加剂的质量是通过外加剂配制的水泥浆物理性能检验来控制的，按 API 规范 10〔油井水泥材料和试规范 10〕要进行下列试验：

- (1) 稠化时间试验。
- (2) 抗压强度试验。
- (3) 游离液试验。
- (4) 失水试验。
- (5) 流变性能试验。
- (6) 相对密度试验。

3. 保证检验结果准确的关键性问题

检验的最终结果是出具准确可靠的数据。为达到此目的，要有配套的软件管理，主要是：

- (1) 仪器、设备按周期进行计量检定，确保其精度。
- (2) 检验人员经过培训，持证上岗，按标准操作，操作技术熟练、准确。
- (3) 按标准取样，样品要具有代表性。
- (4) 试验过程严格执行标准。

第二节 油 井 水 泥

一、油井水泥的概念

1. 水泥的定义

凡是磨细成粉末状，加入适量水后成为塑性浆体，既能在空气中凝结硬化，又能在水中继续硬化而增长强度，并能将砂石等散粒或纤维材料牢固地胶结在一起的水硬性胶凝材料都称为水

泥。由定义可以看出，水泥的种类很多，如主要用于大量土木建筑工程的有：硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥和粉煤灰硅酸盐水泥等；具有专门用途的水泥有：油井水泥、砌筑水泥等；某种性能比较突出的水泥，有：快硬硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥等。

凡将石灰质物质与粘土质物质或其它含二氧化硅、氧化铝及氧化铁的物质均匀混合，在烧结温度下煅烧，并将所得熟料加适量石膏共同磨细，制成的产品称为硅酸盐水泥。油井水泥大部分是硅酸盐水泥。

2. 油井水泥所处的环境及性能要求

1) 油井水泥所处的环境

众所周知，油、气井的地质情况非常复杂，决定了油井水泥使用的温度范围广，它是用于井下温度从永冻层的低于冰点至高达 350°C ，压力从接近常压的浅井至高达 200MPa ，还要应付松软地层、多孔隙地层及腐蚀性液体和高压地层流体等复杂条件。

2) 对油井水泥的性能要求

油井水泥与建筑水泥因使用条件、环境不同，对其性能要求也不相同。对油井水泥主要要求以下性能：

(1) 渗透性低；

(2) 与套管或井壁的粘结强度高；

(3) 长期处于井底的温度、压力下性能稳定，并要能够承受由继续钻进所引起的振动。

此外，还要求油井水泥有保护套管，防止井下液体的侵蚀和预防井下由于岩石蠕变造成塌陷损坏套管，延长油、气井使用寿命的功能。

注水泥时，要按照油、气井的温度、压力等条件进行水泥浆的固井配方设计，要求水泥浆具有足够的注水泥顶替泥浆的时间，并允许中间停泵（固井设备出故障时的应急维修），又要防止水泥浆过度缓凝，以保证固井完毕水泥浆能尽快地凝结、硬

化，产生足够的抗压强度以确保继续钻进施工。

二、硅酸盐油井水泥生产工艺简介

1. 油井水泥的生产概况

生产时所用原材料、工艺流程等与生产建筑用硅酸盐水泥的基本相同，但由于油井水泥使用条件更为苛刻，所以生产油井水泥时从原材料、燃料的选择和对其质量的控制、生料制备及均化、煅烧时燃料状态（包括避免还原气氛）、熟料冷却、熟料与石膏的粉磨工艺、包装、储存、运输等都要求更加严格，尽可能做到原材料性能、配料参数、生产工艺变化小，保证油井水泥产品性能稳定，特别是生产 G 级、H 级油井水泥时，对生产中各个环节的要求更加严格。因为烧成时间的长短、窑内最高温度和冷却速度都影响熟料的相组成，也影响相组成之间的相互关系和结构特征，如晶体大小和形状及活性。油井水泥应避免过烧及水泥窑要避免还原气氛，因为还原的最终结果导致流变性、抗压强度不良、稠化时间缩短；慢冷却的熟料会导致凝结（稠化）时间缩短；冷却之后，熟料与大约 2%~4% 的石膏在球磨机内混合研磨，研磨温度应保持尽量低，以尽量避免二水石膏脱水变成半水石膏，否则可能引起水泥浆闪凝，导致泵送或顶替期间水泥浆流变性能不良；石膏掺量要适量，提高油井水泥抗硫酸盐的腐蚀能力；严格控制游离 CaO 的含量。

1) 生产油井水泥所用的原料

作为硅酸盐水泥原料，其主要化学成分为氧化钙（CaO）、二氧化硅（ SiO_2 ）、三氧化二铝（ Al_2O_3 ）和三氧化二铁（ Fe_2O_3 ）。生产水泥的主要原料是石灰质原料和粘土质原料，再加入一些辅助性原料（如铁质原料、硅质原料、镁质原料、铝质原料、助溶剂、石英）。

（1）石灰质原料。石灰质原料的主要成分是碳酸钙（ CaCO_3 ），是水泥熟料中氧化钙（CaO）的主要来源，提供水泥碱性成分。用于生产油井水泥的石灰石要求氧化钙含量高些，一般要求大于 50%。MgO 含量应尽量少些。

(2) 粘土质原料。粘土质原料的主要成分为二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铝 (Al_2O_3) 和三氧化二铁 (Fe_2O_3)。

生产油井水泥要选用二氧化硅 (SiO_2) 含量高的粘土 (一般要求 SiO_2 含量为 60%~70%)，三氧化二铝 (Al_2O_3) 含量要低，三氧化二铁 (Fe_2O_3) 的含量要适量，偏低为好，对粘土中的氧化钾 (K_2O) 和氧化钠 (Na_2O) 含量控制要严格 ($(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) < 5\%$)。油井水泥对含碱量的限制要求很严，以保证水泥熟料的烧结质量和保持水泥的凝结时间的稳定。

(3) 辅助原料 (也称调整材料)。仅用石灰质和粘土质原料烧制水泥，往往 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的含量不能满足配料要求，因此，生料配比时还需加入一、二种辅助材料以弥补上述三种氧化物的不足，通常使用下列三种辅助原料：

①铁质辅助原料，用以弥补生料中的 FeO_3 的不足。水泥厂常用铁矿粉作为铁质辅助原料。我国多数水泥厂多采取三组分配料，即以石灰石、粘土、铁矿粉配制生料，因而铁质辅助原料是水泥生产厂必用原料之一。

②硅质辅助原料，用以补充生料中 SiO_2 量的不足，常用砂岩、硅石、硅藻土等。此种辅助原料一般水泥厂家不用，只在生产 API G 级高抗硫酸盐油井水泥时，若粘土中的硅率偏低时，需添加硅质辅助原料，以提高生料中的硅含量，从而确保水泥中硅酸三钙和硅酸二钙含量满足规范要求。

③石膏：作为油井水泥的调凝剂，在粉磨熟料时掺入，应使用二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，要求 SO_3 含量大于 30%。

2) 生产油井水泥所用的燃料

大多数水泥厂以煤作燃料，少数厂家使用油或天然气。生产油井水泥时对煤的质量要求高，最好使用热值高，灰分低的优质煤。

3) 生产工艺

硅酸盐水泥的生产过程大致如下：将原料 (石灰石、粘土、铁粉或其它调整材料) 分别破碎、干燥 (使含水量小于 1%)，

按照不同级别的油井水泥所需要的配合比进行混合、磨细成生料（要求粉磨细度为 $0.80\mu\text{m}$ ，方孔筛筛余小于 10%），将生料送入煅烧窑中烧至部分熔融状态（煅烧围绕温度约 $1450\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ），原料发生液相和固相的物理—化学变化后，变成水泥熟料（粒状物体），熟料从高温状态下经过急冷后存放一定时间，再加入适量石膏磨到一定细度，各项技术性能经测试合格后，即可作为油井水泥成品包装出厂。因此，水泥的生产过程可分为以下三个阶段：

（1）生料制备阶段。将石灰质原料、粘土质原料与少量铁质校正原料经破碎后按一定比例配合磨细，并调配成分合适、质量均匀的生料。

（2）熟料烧成阶段。生料在水泥窑中煅烧至部分熔融得到以硅酸钙为主要成分的水泥熟料。

（3）水泥的粉磨阶段。熟料添加适量石膏，有时还有一部分混合材料或外加剂共同磨细成为水泥。生产 G 级、H 级水泥时只允许掺入少量石膏共同粉磨，不允许掺入任何其它混合材料或外加剂共同粉磨。

生料制备、熟料煅烧和水泥粉磨这三个阶段，也可简称为“两磨一烧”的工艺过程。

2. 油井水泥生产工艺流程

水泥的生产方式因生料制备方法不同，可分为湿法、干法和半干法三种。

湿法生产是原料粉磨时加水制成含水分 32%~38% 的料浆，在旋窑内烧制水泥熟料，其优点是制备生料时扬尘少，易于调和均匀，有利于提高熟料质量，但由于蒸发多余的水分要耗用大量的能量，其热耗比干法生产时要高。目前，随着能源的紧缺，湿法生产正逐步为新型的干法窑所取代。

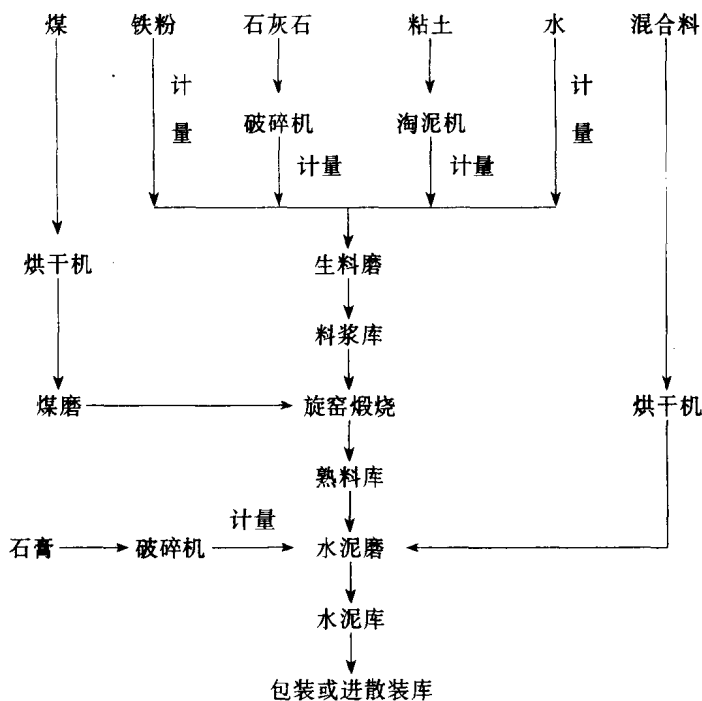
干法生产的特点是生料采取干法粉磨，原料需经干燥设备烘干，配料调和比较困难，扬尘较多，但热耗较低。近代随着生产技术的发展，原料预均化、生料风动搅拌及收尘设备的完善与提

高，干法生产已由原始的中空回转窑或带余热锅炉型回转窑发展为立窑预热、旋风预热以及现代先进的窑外分解窑。水泥熟料烧成热耗现已降至 $3140 \sim 3559 \text{ kJ/kg}$ 熟料，单机能力也大幅度提高，先进的干法生产是当代水泥工业的主流，是水泥工业节能挖潜的主要方向，有着广阔的发展前景。

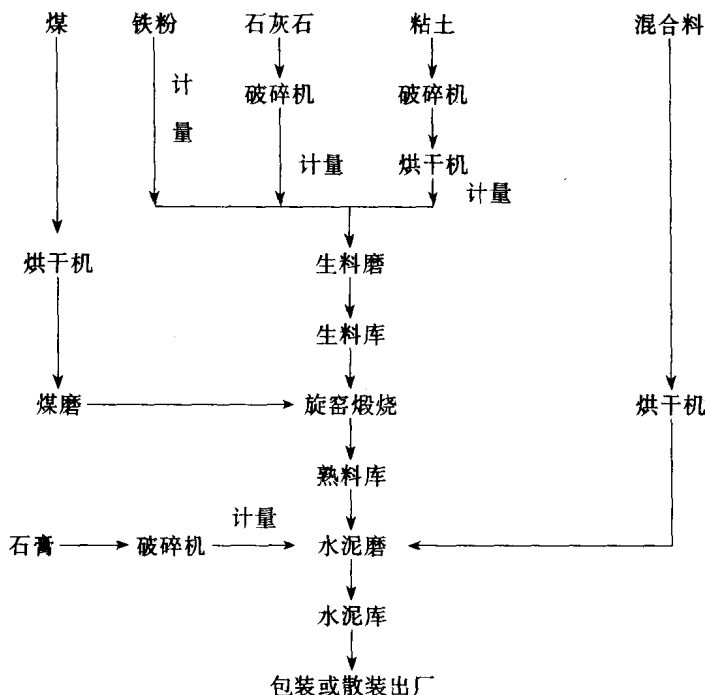
半干法生产是将干生料加水成球（水分 $12\% \sim 15\%$ ）后入窑煅烧，主要优点是单机产量较高而热耗较低。

现将湿法回转窑、干法回转窑生产的典型工艺流程介绍如下：

1) 湿法生产的工艺流程



2) 干法生产的工艺流程



上述水泥生产工艺是连续性很强的过程，无论哪一道工序控制不好，都将影响水泥产品的质量，所以必须把质量控制工作做到水泥生产的全过程中去。

三、油井水泥的品种及其性能要求和应用

至目前为止，已研制出 8 个级别的油井水泥（A、B、C、D、E、F、G、H），每个级别的油井水泥都有不同的性能，并研制出特种油井水泥。

1. 8 个级别硅酸盐油井水泥的应用及性能要求

1) A、B 级油井水泥

(1) A 级油井水泥：A 级油井水泥是通过粉磨掺有适量石膏的硅酸盐水泥熟料而制成的产品，主要由水硬性硅酸钙组成。如