

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

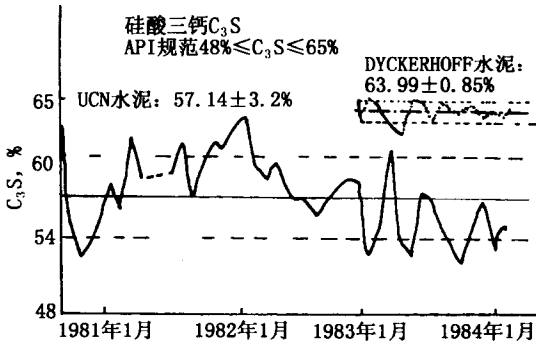


图 4—1 两种 G 级 HSR 水泥 C_3S 含量的变化

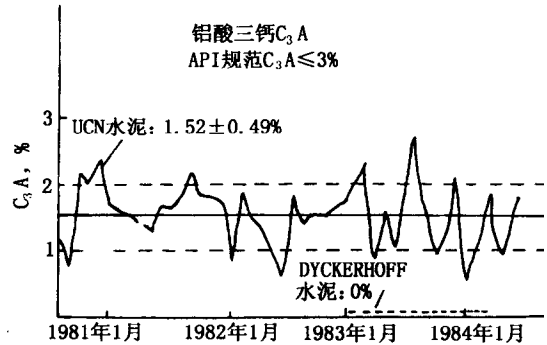


图 4—2 两种 G 级 HSR 水泥 C_3A 含量的变化

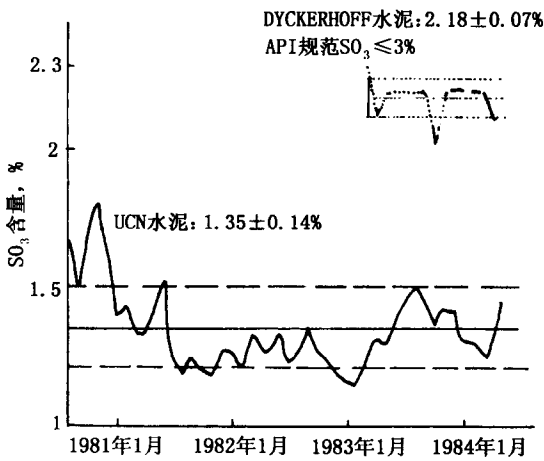


图 4—3 两种 G 级 HSR 水泥 SO_3 含量的变化

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，具有相对的情性。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：

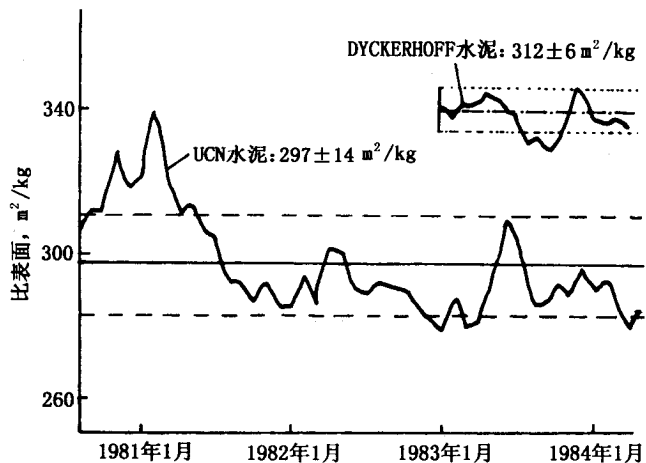


图 4—4 两种 G 级 HSR 水泥比表面的变化

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。

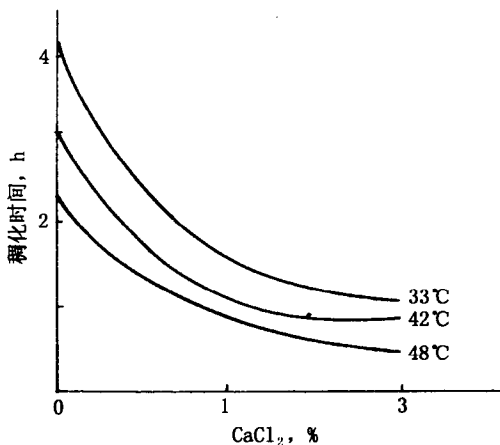


图 4—6 CaCl_2 含量对 G 级水泥稠化时间的影响

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

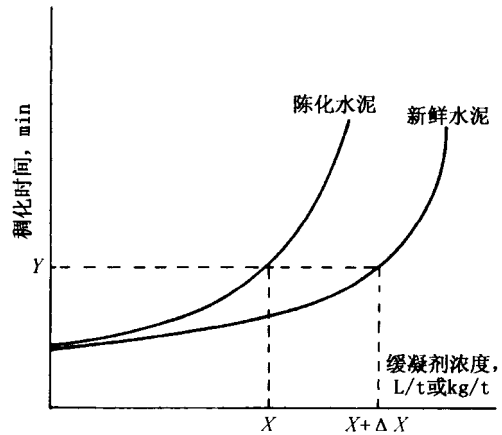


图 4—5 贮存时间对水泥活性的影响

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,

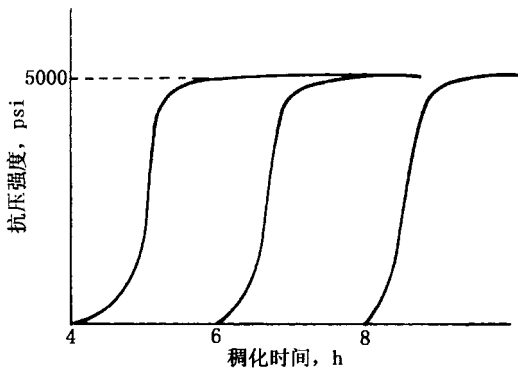


图 4—7 缓凝剂对最终抗压强度的影响

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℃

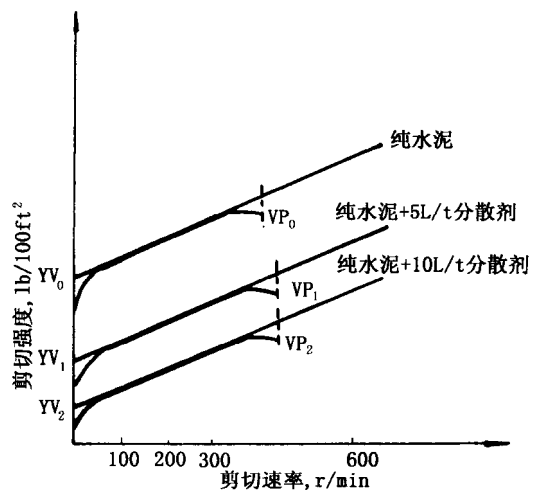


图 4—8 分散剂对水泥浆流变性的影响

(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 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ；重碳地蜡的密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ ；而沥青的密度为 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 。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

| 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 |

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，最好的思想是使用少量的高温外加剂，例如，在

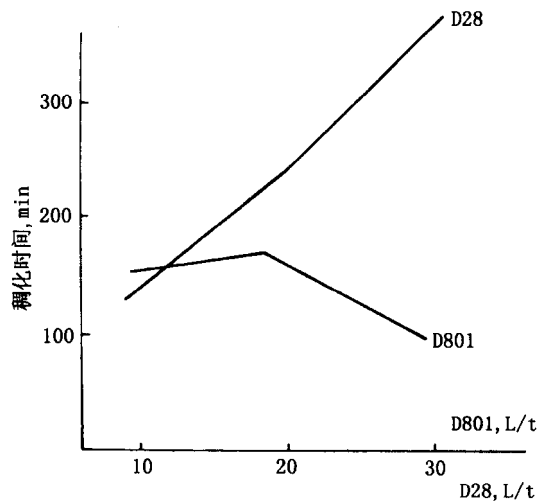
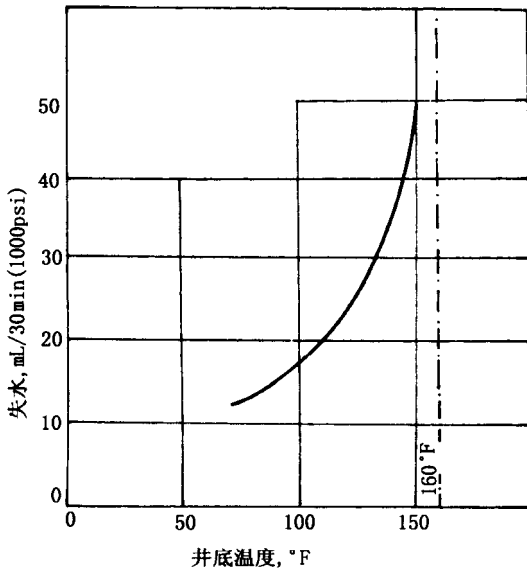


图4—9 温度对DS73和DS80控制失水的影响 图4—10 温度对缓凝剂的影响

试验用密度 1.90g/cm^3 的水泥浆组分为 G 级 HSR 水泥 + 蒸馏水 + $0.30\text{gal/skDS73} + 0.20\text{gal/skDS80} + \text{D47}$

试验条件为 7in 尾管 (23m^3 密度为 1.90g/cm^3 的水泥浆)，井底循环温度为 110°C ，水泥浆组成 ORIGNY 水泥 + 淡水 + $\text{D47} + \text{D603} + 13.3 (\text{L/t}) \text{D801}$ 或 D28 ，据 D-S 公司推荐下列缓凝剂的使用温度为 $\text{D801} < 120$ 而 $\text{D28} < 200^\circ\text{C}$

110 下进行的某项注水泥作业，所要求的稠化时间是 $240 \sim 300\text{min}$ 。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°C ）比中温缓凝剂（温度小于 120°C ）

用量少，最终成本低，固井效果也好。

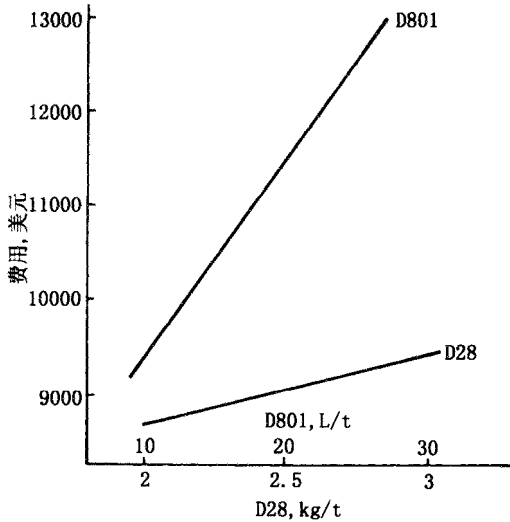


图 4—11 7in尾管外加剂（缓凝剂）的费用
 试验条件为 7in尾管（23m³密度为 1.90g/cm³的水泥浆），
 井底循环温度为 110℃，水泥浆组成 ORIGNY 水泥 +
 淡水 + D47 + D603 + 13.3 (L/t) D801 或 D28

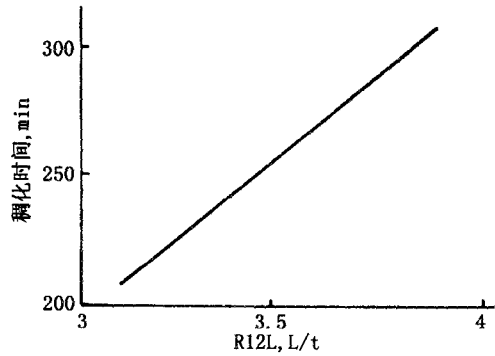


图 4—12 缓凝剂效果与浓度的关系

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。

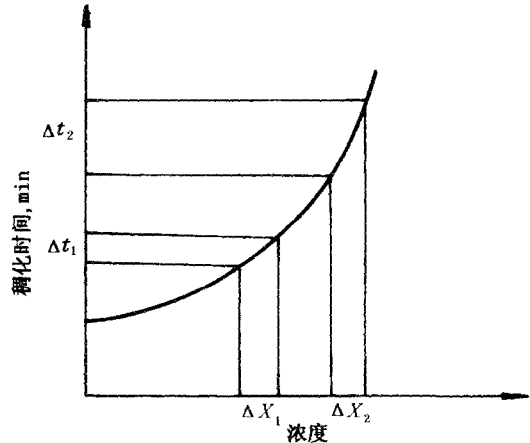
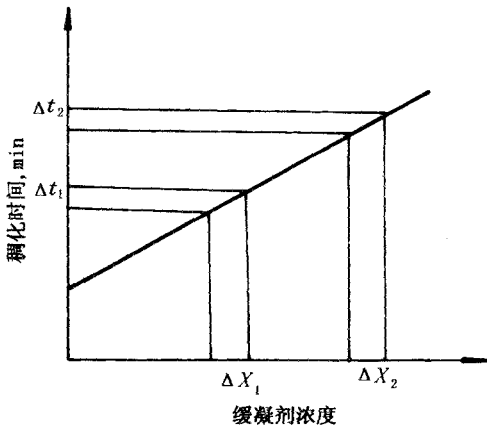


图 4—13 缓凝剂加量遵循线性关系 图 4—14 缓凝剂加量遵循指数关系

（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。

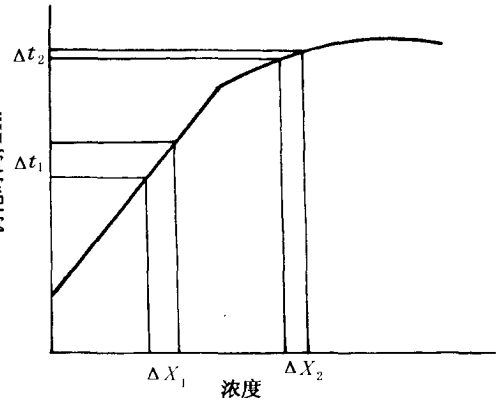


图 4—15 缓凝剂加量遵循对数关系

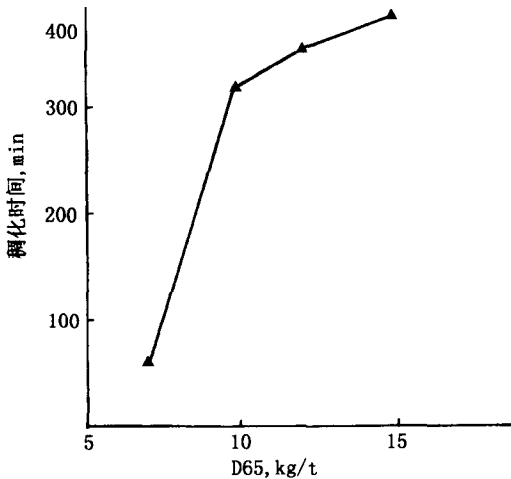


图 4—16 稠化时间受分散剂加量的影响
测试条件为井底循环温度 150℃，密度 2.10g/cm³，
水泥浆组成 ORIGNY G 级 HSR 水泥 + 淡水 + 16%
赤铁矿 + 35% 硅粉 + 6kg/t D28 + D65

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。这是由于活性成分析出或沉降的结果，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 11AB_c 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 30AB_c 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。

表 5—1 各级油井水泥最佳密度

| 水泥级别 | 用水量 L/sk | 容 积 L/sk | 密 度 g/cm ³ |
|------|-------------|-------------|--------------------------|
| A | 23.10 | 39.10 | 1.87 |
| B | 23.10 | 39.10 | 1.87 |
| C | 27.90 | 43.70 | 1.78 |
| D | 19.05 | 35.10 | 1.97 |
| E | 19.05 | 35.10 | 1.97 |
| F | 19.05 | 35.10 | 1.97 |
| G | 22.10 | 38.60 | 1.90 |
| H | 19.05 | 35.10 | 1.97 |
| J | 根据情况和试验而定 | | |

L/sk 升(水)/袋(水泥)

(6) 最佳用水量。按照“水泥浆含水量的确定”，水泥浆在室温下，搅拌 20min 的最大常压稠度值不大于 11ABc，游离水又不大于 3.5mL(或 1.4%) 的水泥浆含水量被定义为最佳含水量。试验方法参考第三章 14.4。

在配制水泥浆时应满足两个指标：稠度和游离水含量。对它们的要求是随不同的注水泥类型而改变的。这与各级油井水泥质量检测完全是两个概念(如标准规定，任何水泥浆在加压稠化仪中搅拌 15~30min 的最大稠度必须小于 30Bc，对 G 级和 H 级水泥，游离水还必须小于 3.5mL)。

(7) 水灰比与抗压强度的关系。图 5—1 表示出最大含水量、最小含水量、可泵性与抗压强度之间的关系。可以看出，水泥石的抗压强度随水泥浆含水量的增加差不多是呈直线关系。所以，各级水泥的用水量总控制在最大和最小之间。水灰比越高，虽说流动性越好，但抗压强度却越低，不能满足钻井工程的要求。水灰比较小的高密度水泥浆，虽然可以获得较大的抗压强度，但低于最小用水量时，稠度大于 30Bc，难以泵送，也不可取。

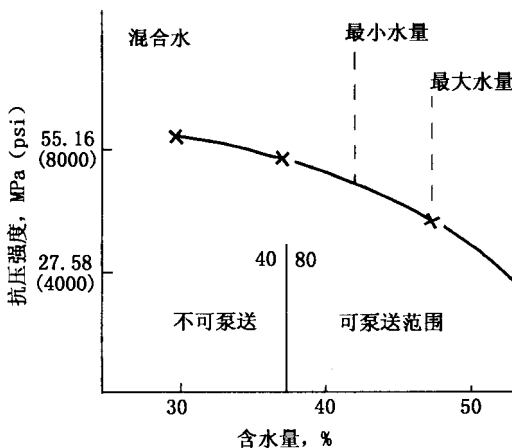


图 5—1 水泥抗压强度与含水量的关系

二、密度设计

固井工程师应该根据井下条件和施工作业的要求进行密度设计以确定水泥浆密度，其设计准则如下：

(1) 满足顶替效率要求的密度差，即钻井液 < 前置液 < 领浆 < 尾浆。若钻井液密度较大，就要用大于钻井液密度的隔离液，也可用 1.05g/cm³ 冲洗液先稀释，然后注入大于钻井液密度的领浆，再注入尾浆。总之，只有顶替液密度大于钻井液密度才能提高顶替效率。

(2) 满足井下压力条件的限制。静液柱压力及其流动阻力必须小于地层破裂压力，才不至于压漏地层。同时，静液柱压力还必须大于地层孔

隙压力，方能避免油气水的侵窜和干扰。

(3) 顶替静压差。顶替水泥浆的静液柱压差过大，也就是说，要想将其顶替到环空，需要很大的压力。要么配重钻井液，要么加大泵压。而泵压过大将使井口和地面管汇及钻井液泵功率超负荷，易出事故，也不易顶替到环空所要求的位置。

(4) 密度大，流动阻力也大，所以过大密度具有较高的摩阻系数，也应在水泥浆设计中考虑。

(5) 为控制水泥石的基本强度、渗透率和孔隙度，对于尾浆，特别是油层套管和生产尾管注水泥，绝不能小于其标准密度。作为非胶凝材料的加重剂也不宜多加，以免增大渗透率和孔隙度。

三、密度调节方法

由水灰比制约的纯水泥浆密度，因其受最佳用水量的限制，只能在 $1.78\sim 1.97\text{g}/\text{cm}^3$ 之间变化，这远不能满足注水泥施工的要求。所以，还要外加剂或外掺料，使其密度在更大的范围内变化。作领浆使用的加减轻剂的低密度水泥浆，其密度变化范围是 $0.72\sim 1.80\text{g}/\text{cm}^3$ ，这将在充填水泥浆一节中讲述。本节只讲密度在 $1.78\sim 2.68\text{g}/\text{cm}^3$ 中变化的标准水泥浆和高密度水泥浆。化验室工程师应根据水、水泥、加重剂、外掺料和外加剂进行配方设计，使按该配方在现场配制的水泥浆密度达到注水泥施工的要求。

(1) 减少水灰比，加入分散剂，提高流动性，使水泥浆在减少水灰比的情况下达到正常用水量的 11Bc 稠度或可泵性。该方法能达到的极限密度是 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

(2) 配成不同浓度的食盐水溶液，用该溶液作配浆水。该方法即使用饱和食盐水也只能使水泥浆密度达到 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。

(3) 加重剂的加量不能过大，否则影响胶结强度，一般不超过 40% (BWOC)，即使如此，也使强度降低。

上述增加水泥浆密度的方法可以配合使用，如掺入加重剂之后，再加分散剂，或使用饱和食盐水。这几种方法可使水泥浆密度增加的范围列在表 5—2 中。

表 5—2 水泥浆加重密度的范围

| 加重剂名称 | 自身密度 g/cm^3 | 细度 $\text{目}/\text{cm}^2$ | 水泥浆密度 g/cm^3 | 需水超过量 % | 对抗压强度的影响 | 对稠化时间的影响 |
|-------|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------|----------|----------|
| 细重晶石 | 4.3~4.6 | 325 | 2.28 | 20 | 降低 | 缩短 |
| 粗重晶石 | 4.3~4.6 | 16~15 | 2.40 | 无 | 略有降低 | 无 |
| 硅粉 | 2.63 | 20~100 | 2.10 | 无 | 无 | 无 |
| 赤铁矿 | 4.95~5.3 | 40~200 | 2.40 | 20 | 略有降低 | 缩短 |
| 钛铁矿 | 4.45 | 30~200 | 2.40 | 无 | 无 | 无 |
| 分散剂 | | | 2.10 | 无 | 增加 | 延长 |
| 饱和盐水 | | | 2.10 | 无 | 降低 | 延长 |

四、密度计算

这里介绍的计算方法只作化验人员在实验室或固井工程师在现场配制水泥浆时参考，应以实测密度为准。因计算的误差较大，其原因是：水泥和加重剂的绝对密度是随它的细度改变的，若含水溶物的话，误差更大；水的密度也随其纯度、温度和起泡程度而改变。

油井水泥的包装质量标准是：

| | |
|---------------|-----------------------------|
| API 标准（或美国标准） | 42.67 kg/sk (94 lb/sk) ± 5% |
| 英国和法国标准 | 49.5kg/sk ± 1kg |
| 中国油井水泥标准 | 50kg/sk ± 1kg |

API 1sk水泥的绝对体积为 13.58L，粉末压实 1kg水泥的真体积为 0.375L。国产油井水泥 1t的试验数据，绝对压实体积如下：

| | |
|--------|---------------------|
| 在空气中压实 | 0.635m ³ |
| 在柴油中压实 | 0.316m ³ |

API 水泥密度为 3.14 g/cm³；中国水泥密度为 3.14~3.15 g/cm³。

(一) 水泥浆密度

$$d_s = \frac{Q_c + Q_w}{V_c + V_w} \quad (5-1)$$

式中 d_s ——水泥浆密度，kg/m³；

Q_c ——水泥质量，kg；

Q_w ——水的质量，kg；

V_c ——水泥体积，m³；

V_w ——水的体积，m³。

(二) 1m³ 水泥浆需要水泥的质量

$$Q_c = \frac{d_c(d_s - d_w)}{d_c - d_w} \quad (5-2)$$

式中 Q_c ——需用的水泥质量，t 或 kg；

d_c ——水泥密度，kg/m³；

d_w ——水的密度，kg/m³。

(三) 1m³ 水泥浆需要水泥的袋数 (50kg/sk)

$$P_{sk} = 29.3(d_s - 1.0) \quad (5-3)$$

式中 P_{sk} ——水泥袋数。

(四) 每袋水泥用水量

$$V_w = \frac{50 - \left(\frac{50}{d_c}\right)d_s}{d_s - 1} \quad (5-4)$$

式中 V_w ——每袋水泥用水量，L。

(五) 已知水灰比 m ，1m³ 水泥浆需要干水泥量

$$Q_c = \frac{d_c}{1 + md_c} \quad (5-5)$$

式中 Q_c ——干水泥质量，t；

m ——水灰比。

(六) 已知水灰比，求水泥浆密度

$$d_s = \frac{d_c d_w (1 + m)}{d_w + md_c} \quad (5-6)$$

(七) 已知水灰比，求 1m³ 水泥浆用水量

$$V_w = \frac{md_c}{1 + md_c} \quad (5-7)$$

式中 V_w ——水泥浆用水量, m^3 。

(八) 每袋水泥配成密度为 d_s 的水泥浆体积

$$V_s = \frac{50(d_c - d_w)}{d_c(d_s - d_w)} \quad (5-8)$$

式中 V_s ——每袋水泥配成的水泥浆体积, m^3/sk 。

(九) 加重剂用量计算

由原水泥浆密度 d_s 提高至加重水泥浆密度 d'_s , $1m^3$ 水泥浆需用加重剂的重量为:

$$W = \frac{d'_s - d_s}{d_G - d'_s} \quad (5-9)$$

式中 W ——加重剂用量, kg ;

d_G ——加重剂密度, kg/m^3 ;

d_s ——原水泥浆密度, kg/m^3 ;

d'_s ——加重后的水泥浆密度, kg/m^3 。

(十) 掺入密度为 d_G 加重剂后的干水泥及加重剂混合物的密度

$$d_m = \frac{Q_T}{\frac{Q_c}{d_c} - \frac{Q_G}{d_G}} \quad (5-10)$$

式中 d_m ——混合物(干水泥 + 加重剂)密度, kg/m^3 ;

Q_T ——混合物总质量 ($Q_c + Q_G$) kg ;

Q_c ——干水泥质量, kg ;

Q_G ——加重剂质量, kg 。

(十一) 加重水泥的水泥浆体积

$$V_G = \frac{50(d_m - d_w)}{d_m(d'_s - d_w)} \quad (5-11)$$

(十二) 盐水配浆的有关计算

(1) 配 $1m^3$ 盐水水泥浆的水泥用量。

$$Q_c = \frac{d_c(d_{\text{盐}} - C)}{(d_{\text{盐}} - C) + md_cK_s} \quad (5-12)$$

式中 Q_c ——水泥用量, t ;

d_c ——水泥密度, kg/m^3 ;

$d_{\text{盐}}$ ——盐水密度, kg/m^3 ;

m ——水灰比;

C ——盐水浓度, kg/m^3 ;

K_s ——配浓度为 C 的盐水, $1m^3$ 的耗盐量 ($K_s = \frac{K}{d_{\text{盐}} - C}$), C 值与温度、压力有关。如表 5-3 和表 5-4 所示。

表 5—3 不同温度 NaCl 的溶解度

| 温 度 ℃ | 在饱和溶液中 NaCl 浓度 % (重量) | 在饱和溶液中 NaCl 浓度 % (BWOW) |
|----------|--------------------------|----------------------------|
| 0 | 26.3 | 26.3 |
| 20 | 26.5 | 36.05 |
| 50 | 27.0 | 37.00 |
| 100 | 28.5 | 39.86 |

表 5—4 在 20℃ (68 °F) 时 NaCl 水溶液的密度

| 食盐水溶液密度 g/m ³ | NaCl % (重量) | kg (NaCl) /m ³ (溶液) | NaCl % (BWOW) |
|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|------------------|
| 1.0053 | 1 | 0.628 | 1.01 |
| 1.0125 | 2 | 1.26 | 2.04 |
| 1.0268 | 4 | 2.56 | 4.17 |
| 1.0413 | 6 | 3.90 | 6.36 |
| 1.0559 | 8 | 5.287 | 8.70 |
| 1.0707 | 10 | 6.68 | 11.11 |
| 1.0857 | 12 | 8.13 | 13.64 |
| 1.1009 | 14 | 9.62 | 16.38 |
| 1.1162 | 16 | 11.52 | 19.05 |
| 1.1319 | 18 | 12.72 | 21.95 |
| 1.1478 | 20 | 14.33 | 25.00 |
| 1.640 | 22 | 15.99 | 28.21 |
| 1.1804 | 24 | 17.60 | 31.58 |
| 1.1972 | 26 | 19.43 | 35.14 |

(2) 配 1m³ 盐水水泥浆的盐水用量。

$$V_{\text{盐}} = \frac{Q_c \times m}{d_{\text{盐}} - C} \quad (5-13)$$

式中 $V_{\text{盐}}$ ——盐水体积，m³。

(3) 已知 $d_{\text{盐}}$ ，求 1m³ 盐水水泥浆水泥用量。

$$Q_c = \frac{d_c(d_{\text{盐}} - C)}{(d_{\text{盐}} - C) + md_c} \quad (5-14)$$

(4) 已知盐水水泥浆密度 d_s ，求水泥用量 Q_c 。

$$Q_c = \frac{d_s}{1 + m + mK_s} = \frac{d_s(d_{\text{盐}} - C)}{(d_{\text{盐}} - C) + md_{\text{盐}}} \quad (5-15)$$

(5) 配制 1m³ 盐水所用淡水的量 V_w 。

$$V_w = \frac{d_{\text{盐}} - C}{d_w} \text{ 或 } V_w = \frac{md_s}{d_w} \text{ (水泥浆容积)} \quad (5-16)$$

(6) 配盐水的盐量 $Q_{\text{盐}}$ 。

$$Q_{\text{盐}} = \frac{Q \times C \times m}{d_{\text{盐}} - C} \text{ (水泥浆容积)} \quad (5-17)$$

配制盐水水泥浆的公式摘自于徐惠峰主编的《钻井技术手册(二)·固井》(1990)一

书，笔者没有经过计算验证。

五、密度的测量和控制

在现场注水泥作业中，水泥浆的密度变化可能给固井作业带来严重问题。密度高时可导致早凝，封堵套管和尾管，需要进行费时的磨铣作业，而密度低时可造成候凝时间过长和不凝。因此，精确测量和严格控制水泥浆密度是极其重要的。

（一）常用仪器及精度

常压钻井液密度计、加压液体密度计、振动管密度计和核密度计等是测定水泥浆密度常用的仪器。这些仪器的测量精度，根据使用者反映均在 $0.012\sim 0.036\text{g}/\text{cm}^3$ 范围之内。但是制造商们却宣称：他们的仪器精度是 $0.1\%\sim 1\%$ 。那就是说，若测量的密度是 $1.90\text{g}/\text{cm}^3$ 的话，误差只是 $0.0019\sim 0.019\text{g}/\text{cm}^3$ 。这有三种可能：制造者有诈；操作者有误；测量外因对仪器的影响。归纳起来这些外因是：温度、压力和排量；水泥浆混合效率；空气侵入水泥浆发泡；水泥浆中颗粒发生沉降；安放密度计的位置和取样间隔有差别。

这里只简单介绍一下连续测量水泥浆密度的核密度计和振动管密度计。

（1）核密度计。从罩内的伽玛发射器发射出的低级伽玛能量，形成精确的光束穿过管壁，并在管壁另一侧的电离室内由检测器测量，测量值与产品的密度成反比。

核密度计与其它同种类型的仪器相比有许多优点。它通常由一马鞍形或链条式夹持器连接在管架上，安装非常容易，且不直接与水泥浆接触，又没有活动件，不需要维护。

（2）振动管密度计。振动管密度计有多种类型，如 U 形管型、双 U 形管型和直管型。自然共振频率随着管内液体密度的增加而下降。

在典型的振动管传感器中，放大器是仪器的主要部分。低电压信号从放大器传送到管子以其自然共振频率振动的驱动构件。液体密度的任何变化都将改变振动体的自然共振频率，而传感器将传给驱动构件一个信号，以改变相应的输出信号。

多数振动管传感器采用这一操作过程，并产生一个直接的频率输出信号，而部分仪器提供的是一种模拟读值。振动管密度计需要定期维护，以保证水泥石不粘结在振动管上。由于振动管很细，一般为 $25.4\sim 50.8\text{mm}$ ，因而通常将振动管密度计与主管架上的一根支管相连接。这类密度计的标准工作压力最大不超过 16.56MPa 。

（二）混配装置

在技术套管、油层套管和尾管注水泥时，多数采用循环混合装置和分批混合装置。用这些方法配浆所造成的水泥浆密度偏差，其精度一般在 $0.036\sim 0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。

（三）水泥浆性能随其密度的变化情况

用两种配方相同的水泥浆体系进行试验，以确定其物理性能随密度的变化情况。

将同一种配方：G 级水泥 + 硅粉 + 降失水剂 + 分散剂 + 缓凝剂 + 蒸馏水，将其分成 A 组和 B 组分别进行实验室试验。在 A 组试验中，首先将水泥和硅粉干混均匀，再将化学外加剂（降失水剂、分散剂和缓凝剂）与蒸馏水配成水溶液，然后用这样的水溶液与水泥和硅粉的干混合物配成不同密度的水泥浆。由此产生的效果与现场注水泥使用液体外加剂相同。而 B 组试验是：首先将 G 级水泥、硅粉、降失水剂、分散剂和缓凝剂，按与 A 组相同的比例干混在一起，然后将该混合物与蒸馏水配成不同密度的水泥浆。由此产生的效果与现场固井作业进行的水泥与外加剂、外掺料的干混一样。

试验表明，像 A 组那样使用液体外加剂体系时，水泥浆的物理性能受其密度变化的影响相当大。这是因为水泥浆的密度变化越大，水溶液的加量变化就越大，而制约水泥浆物理