

文章编号:1673-5005(2011)01-0077-05

“三高”气田固井水泥体系研究

黄洪春^{1,2}, 郑新权³, 刘爱萍⁴

(1. 中国石油大学 石油天然气工程学院, 北京 102249; 2. 中国石油集团钻井工程技术研究院, 北京 100195;
3. 中国石油天然气股份有限公司勘探与生产分公司, 北京 100007; 4. 中国石油集团海洋工程有限公司, 天津 塘沽 300451)

摘要:针对高压、高产、高含硫化氢(H_2S)气体(“三高”)气田在固井过程中面临的难点,探讨“三高”气田对固井水泥浆的要求,在分析水泥腐蚀机制的基础上,提出“三高”气田水泥防腐策略;采用水泥浆不同配料组分的颗粒粒径合理级配原理优化设计水泥,通过正交试验筛选出可形成致密水泥石、防腐性能优良的低密度高强度水泥和纤维-胶乳-微膨胀水泥 2 种体系 4 个配方,对其形成的水泥石进行抗硫化氢和二氧化碳(H_2S/CO_2)腐蚀性能评价试验,包括水泥石强度、渗透率、质量损失、腐蚀深度和腐蚀前后内部结构的变化情况,依据试验数据从理论上预测水泥石的抗腐蚀寿命。龙岗气田现场应用表明,所筛选的水泥浆的固井质量得到明显提高,可用于“三高”气田固井,并能延长气井寿命。

关键词:“三高”气田; 固井; 水泥浆; 水泥石; 腐蚀

中图分类号:TE 256 **文献标志码:**A doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2011.01.015

Cement systems for well cementation in gas fields with high pressure, high gas production rate and high sulfur content

HUANG Hong-chun^{1,2}, ZHENG Xin-quan³, LIU Ai-ping⁴

(1. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. Drilling Research Institute of PetroChina, Beijing 100195, China;
3. Petrochina Exploration & Production Company, Beijing 100007, China;
4. Offshore Oil Engineering of PetroChina, Tianjin 300451, China)

Abstract: In view of the cementing difficulties in high production gas wells with high pressure and high sulfur content (three high), related requirements for cement slurry were discussed. On the basis of the analysis of the cement corrosion mechanism, the antiseptic strategy for cement system in "three high" gas fields was proposed. An appropriate particle size distribution philosophy was used for different blending component of cement slurry to optimize the design of cement slurry formulation. Orthogonal experiments were conducted, and four kinds of formulation for two cement systems, the light-weight high-strength cement system and the fiber-latex-microdilatacy cement system, were screened out with densely packed cement sheath and favorable corrosion prevention capability. In addition, evaluation tests on the corrosion resistance of set cement against H_2S and CO_2 were carried out, including the strength, permeability, loss in weight, corrosion depth and internal structure alteration before and after corrosion. The life span of set cement under corrosion was predicted in the light of the experimental data. The application results of Longgan gas field show that the qualification for cementing can be obviously improved by using the technology. Research results can be used to provide guidance for cementing in "three high" gas fields, and to prolong the life span of gas well.

Key words: "three high" gas field; cementing; cement slurry; set cement; cement corrosion

近年来,在我国四川盆地相继发现了罗家寨、渡口河、普光 and 龙岗等大量的 高压、高产、高含硫化氢

(H_2S) 气体(简称“三高”)的气田,为国家“西气东输”和“川气东送”等工程提供了丰厚的资源基础。

收稿日期:2010-10-6

基金项目:国家科技支撑计划“十一五”重点项目(2008BAB37B01)

作者简介:黄洪春(1966-),男(汉族),江苏宜兴人,高级工程师,博士研究生,主要从事石油天然气钻井、固井完井技术方面的研究。

但是,由于该类气田开发技术不成熟,在前期勘探中就出现了许多问题,甚至出现灾难性事件,造成重大人身事故和环境问题,特别是“三高”条件给固井带来的难题,现有技术固井质量难以保证,加之高含 H_2S 的高腐蚀性,部分井在固井后不久就出现环空气窜导致井口环空带压,给气井的安全生产带来严峻的挑战^[1]。笔者从“三高”气田固井特点和水泥石腐蚀机制分析入手,筛选出几套水泥浆体系配方,再对其抗腐蚀性和流变性进行评价,结合现场试验和应用效果,给出适合川渝地区“三高”气田的固井水泥浆方案。

1 “三高”气田固井难点及对水泥浆的要求

四川盆地发现的“三高”气田地质条件复杂,都是中深井和超深井(井深3.5~7.0 km),海、陆相沉积共存,高含腐蚀性很强的 H_2S 气体(含量30~250 g/m³),固井难度大,对水泥浆要求高。主要表现为:

(1)海相沉积地层断层多,裂缝、孔隙和溶洞发育,井漏严重。如川东北地区从表层套管、技术套管到油层套管固井都出现井漏现象,要求水泥浆防漏。

(2)井深,温度、压力高,且部分地区存在高压盐水层,呈现多压力系统,要求水泥浆密度高,抗温性能好。

(3)超深井一次固井封固段长,上下温差大,极易发生水泥浆超缓凝现象,深部小间隙段固井困难,固井质量无法保证。

(4)部分气田高陡构造,地层倾角大(30°~50°),易井斜,垮塌互层,井径不规则,套管居中困难,水泥浆顶替效率差,导致固井第二界面胶结不良。

(5)高含 H_2S 和 CO_2 等酸性物质,极易腐蚀水泥石,导致其强度降低,进一步腐蚀后环空水泥石出现腐蚀通道发生气窜,甚至窜到井口出现井口环空带压。因此,水泥防腐矛盾突出。

固井水泥环柱主要起封隔地层油、气、水,支撑、保护套管,延长油气井寿命的作用,水泥环柱是套管的包被,水泥环柱的腐蚀可引起和加快套管的腐蚀和破坏。因此,对“三高”气田来讲,环空水泥石的腐蚀、腐蚀机制及抗腐蚀水泥材料的研究至关重要。

2 “三高”气田水泥浆研究

2.1 “三高”气田水泥腐蚀机制分析

“三高”气田腐蚀源主要是 H_2S 和 CO_2 等酸性气体,由水泥石腐蚀机制可知,腐蚀介质主要是与水

泥石中的成分起化学反应,降低强度和侵蚀基质^[2-4]。

(1) H_2S 的腐蚀。气态 H_2S 溶于水和潮气而形成弱多元酸,且随着压力的增高溶解度增大。水泥石中主要成分 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 在 H_2S 腐蚀介质中很不稳定, H_2S 与水泥石一接触就与其表面的 CaO 反应并生成 CaS 、 Al_2S_3 等, H_2S 含量大时生成 $Ca(HS)_2$,其中 Al_2S_3 是没有胶结性的物质,造成水泥石一层一层很快被腐蚀、脱落,逐渐进入内部,直致穿透。当水泥石失去20%的 CaO 时强度下降20%,失去30%的 CaO 时强度下降50%,导致井内水泥石快速破坏,进而腐蚀套管^[2-5]。

(2) CO_2 的腐蚀。 CO_2 主要影响水泥石的微观结构、孔隙度和抗折、抗压强度,破坏水泥结构的完整性。 CO_2 溶于水后,形成弱碳酸,当与水泥石接触时,由于其渗滤作用侵入水泥石与其成分发生一系列化学反应,生成 $CaCO_3$ 和松软的无定型硅凝胶。当更多的充满 CO_2 的水浸入水泥石基体中,反应进一步加剧,其结果是使水泥石疏松、强度下降、渗透率增加、腐蚀深入,直至穿透。在井下热力作用的影响下,碳酸对固井水泥的侵蚀难以防止^[3-5]。

水泥石的腐蚀总是和它的渗滤特性、孔隙结构和孔隙度密切相关。孔隙结构和渗透率决定腐蚀介质向水泥硬化体内部渗透的速度。水泥石孔隙特别是贯通孔道,构成腐蚀介质的通道。因此,孔隙大小、结构和渗透率直接影响腐蚀介质进入水泥石内部的速度和能力^[2]。

水泥石的孔隙分为3种类型:胶凝孔(直径为1~3 nm)、毛细孔(直径为3~100 nm)、宏观孔(直径大于10000 nm)。国外研究^[4,6]表明,腐蚀流体穿过胶凝孔的渗透速度非常小,胶凝孔对大多数液体实际上是不渗透的。水泥石的渗透性主要由毛细孔和宏观孔决定,水泥石的总孔隙率、毛细孔隙率及胶凝孔隙率随水化程度的不同而变化。一般情况下,随着水化程度的加深,总孔隙率和毛细孔隙率下降,胶凝孔隙率上升。化学外加剂及外渗料、水化温度和水泥组成对水泥石的孔隙率和渗透性有很大影响,它们能改变各种孔隙的分布和毛细孔壁的性质,从而影响腐蚀介质对孔隙的渗透性。因此,降低水泥石渗透性可以提高其抗腐蚀能力。

2.2 抗腐蚀水泥浆配方筛选

水泥石由熟料与水化相反应所得,其结构的形成与水化相有密切关系,因此必须研究水化相的耐腐蚀特性和在各种腐蚀介质作用下的腐蚀性能以及

促使耐腐蚀水化相生成的方法,通过各种抗腐蚀外加剂来调节水化相,从而研制成耐腐蚀水泥。

由上述水泥石腐蚀机制可知,腐蚀介质主要是与水泥石中的成分起化学反应,为阻止这种反应的进行,需要采用抗腐蚀添加剂和降低水泥石渗透率、孔隙度。相关研究^[2,7-8]表明,加入一定量的硅砂或硅粉,可大大提高水泥石的抗腐蚀能力。因此,在水泥浆配方选择上,既要使水泥浆具有抗腐蚀性又要具有良好的综合性能。采用高抗硫水泥和各种抗腐蚀外加剂,同时降低水泥石渗透率和孔隙度,形成致密水泥石^[6,9]。

良好的水泥浆设计是固井防气窜和保证封固质量的基础。利用不同颗粒紧密堆积理论^[7],按照“API 规范 10”所规定的方法,结合“三高”气田地质特点及固井要求,通过正交试验,调整各种处理剂的加量,使水泥浆体系的稠化时间易于调整,具有较低的失水量、良好的流变性、能堵漏和防气窜、能形成较低渗透率的水泥石等。筛选出了低密度高早强水泥和纤维-胶乳-微膨胀水泥等 2 种体系 4 种水泥浆配方,其性能见表 1(表中的抗压强度是在 90 ℃、常压和凝固 24 h 下测得的)。

1[#]配方(低密度):嘉华 G 级水泥+45% PZ 减轻剂+6% 微硅粉+10% DSJ 降失水剂+1.5% FS-31L 缓凝剂+0.5% S₆₀₃ 增强剂;

2[#]配方(低密度):嘉华 G 级水泥+30% PZ 减轻剂+6% 微硅粉+10% DSJ 降失水剂+1.4% FS-31L 缓凝剂+0.5% S₆₀₃ 增强剂;

3[#]配方(纤维-胶乳-微膨胀):嘉华 G 级水泥+35% 硅粉+12% PZW-A+4% BXF-200L+1.5% BXR-300L+2.3% BCE-210L+0.5% CF40S;

4[#]配方(纤维-胶乳-微膨胀):嘉华 G 级水泥+35% 硅粉+4.25% BCS-020S+3% BCT-800L+6.3% BXF-200L+1.6% BXR-300+1.85% BXR-300LEX+0.33% G603。

表 1 水泥浆性能参数

Table 1 Performance parameters of cement slurry

配 方	密度 $\rho_c/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	稠化 时间 $t_B/$ min	API 失 水量 V/mL	流动 度 $D/$ cm	抗压强 度 $p_c/$ MPa	水泥石 渗透率 $k_c/$ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)
1 [#]	1.35	390/405	65	22	14.2	0.102 2
2 [#]	1.45	330/342	45	23	16.5	0.045 1
3 [#]	1.90	310/320	40	22	28.6	0.023 8
4 [#]	1.88	248/260	28	23	27.7	0.034 6

2.3 水泥石抗腐蚀性能评价试验

为了评价上述水泥浆体系的抗腐蚀能力,对这 4 个配方水泥浆成型后的水泥石进行了不同时间的 H₂S 和 CO₂ 腐蚀试验,测定其质量、抗压强度、渗透率和腐蚀深度,进行环境电镜定位扫描,观察腐蚀前后内部结构变化情况。

2.3.1 水泥石试验样品制备

按上述筛选出的 4 个水泥浆配方配制成水泥浆,将水泥浆置于试模中,放在高温高压养护釜中,在 90 ℃、21 MPa 条件下养护 48 h,取出后脱模、烘干。然后钻成直径为 25 mm、长度为 30~40 mm 的标准水泥岩心样品各 10 块,作对比试验。

2.3.2 水泥石 H₂S/CO₂ 腐蚀试验

水泥石 H₂S 腐蚀试验参照 NACE TM 0177-96 标准执行。试验溶液为 CO₂ 和 H₂S 饱和溶液。

试验溶液配制方法:3.6 L 蒸馏水用高纯度 N₂ 除氧 72 h,通入 CO₂ 气体和 H₂S 气体至饱和,最后将试样浸泡在该溶液中。在浸泡过程中,每隔一定时间通入 H₂S,以保持溶液 H₂S 浓度饱和。水泥石腐蚀试验时间 720 h,最后试样取出烘干,再进行性能测试分析。

2.4 水泥石 H₂S 腐蚀试验结果分析

在水泥石经过 720 h 的 H₂S 腐蚀试验后,分别进行了水泥石试样的质量、抗压强度、渗透率、腐蚀深度、表面和内部微观组织结构的对比如分析。

2.4.1 水泥石质量损失

在水泥石腐蚀前、后对试验样品进行了称重,发现水泥石腐蚀后均发生了不同程度的质量损失,其中 2[#]配方和 3[#]配方质量损失相对较少,结果见表 2。

表 2 水泥石腐蚀前后质量对比

Table 2 Comparison of quality before and after cement corrosion

水泥浆 配方	密度 $\rho_c/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	原始质量 m_0/g	腐蚀 720 h 后 质量 m_{30}/g	质量损失率 $R_m/\%$
1 [#]	1.35	31.192	30.396	2.55
2 [#]	1.45	35.434	34.665	2.17
3 [#]	1.90	39.893	39.023	2.18
4 [#]	1.88	34.557	33.736	2.37

2.4.2 水泥石抗压强度、渗透率和腐蚀深度变化

水泥石腐蚀后呈现出抗压强度降低、渗透率升高和腐蚀深度加深的趋势,但不同的配方变化的幅度不同,结果见表 3。从数据看,随着腐蚀时间的增加,腐蚀深度和渗透率均增加,抗压强度减小,但减小速度较缓慢。

表 3 水泥石腐蚀前后抗压强度、渗透率和腐蚀深度对比

Table 3 Comparison of compressive strength, permeability and corrosion depth before and after cement corrosion

水泥浆 配方	密度 $\rho_c/$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	抗压强度(90 ℃, 常压) p_c/MPa				渗透率 $k_c/10^{-3} \mu\text{m}^2$				腐蚀深度 h_c/mm		
		腐蚀前	腐蚀 72 h	腐蚀 360 h	腐蚀 720 h	腐蚀前	腐蚀 72 h	腐蚀 360 h	腐蚀 720 h	腐蚀 72 h	腐蚀 360 h	腐蚀 720 h
1 [#]	1.35	14.2	14.7	14.1	12.8	0.101	0.107	0.118	0.133	1.1	2.2	3.2
2 [#]	1.45	16.5	16.3	15.5	15.1	0.042	0.057	0.076	0.082	1.2	2.1	2.9
3 [#]	1.90	30.1	29.7	29.2	28.9	0.023	0.036	0.051	0.060	0.9	1.8	2.2
4 [#]	1.88	28.5	28.1	27.3	26.4	0.033	0.045	0.072	0.087	1.0	2.0	2.4

2.4.3 水泥石腐蚀前后环境扫描电镜对比

对水泥石试验样品,在腐蚀前先进行环境电镜扫

描,并对观察点进行标记;待腐蚀试验完后,重新定位扫描观察水泥石组织结构变化情况,结果见图 1。

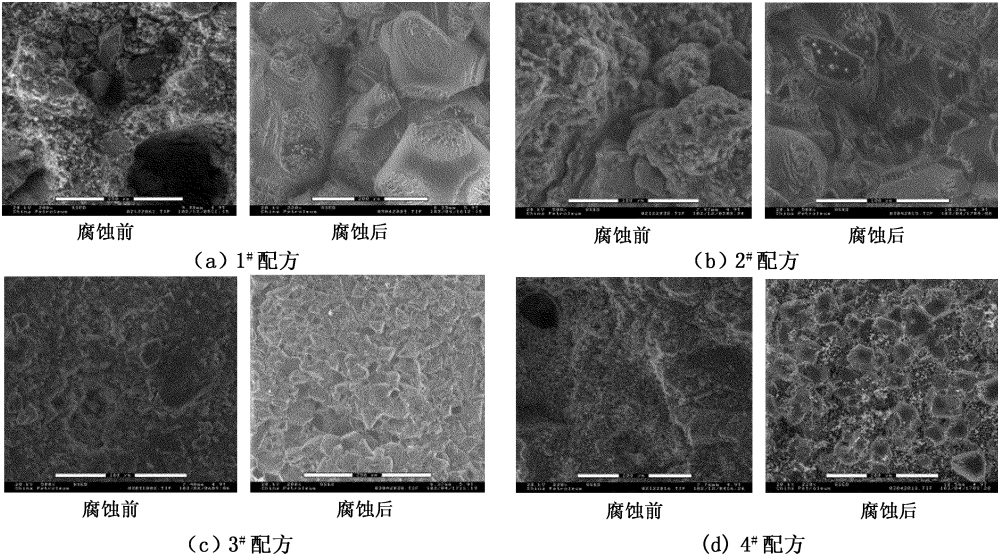


图 1 不同配方水泥石腐蚀前后内部结构环境扫描电镜

Fig.1 SEM of internal structure before and after corrosion of different formula cement

从图 1 可以看出,4 个配方水泥石都有腐蚀发生,但腐蚀程度不同。1[#]配方腐蚀前的水泥石水化好,大颗粒少;腐蚀后表面约 50% 被新生颗粒覆盖,说明腐蚀严重。2[#]配方腐蚀前的水泥石水化好,大小颗粒堆积好;腐蚀后颗粒均匀覆盖,具有一定自封性。3[#]配方腐蚀前的水泥石微颗粒普遍,堆积紧密;腐蚀后,晶体小而均匀、致密,说明抗腐蚀能力强。4[#]配方腐蚀前水泥石岩心柱边部水化好、大颗粒少;腐蚀后晶体均匀分散,间隙被填充。

2.4.4 水泥石腐蚀深度预测

H₂S 和 CO₂ 腐蚀水泥石的过程是一个错综复杂的化学过程,故影响腐蚀速率的因素很多。主要影响因素有 H₂S 和 CO₂ 分压、温度、pH 值、流体的速率和组成(H₂S、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、Cl⁻等)、水泥石的结构和水化产物,以及腐蚀深度与腐蚀时间的关

系等^[4-5]。根据 De Waard 推导,水泥石腐蚀深度与腐蚀时间呈对数关系^[10],据此,对表 3 试验实测的数据回归,可推导出 4 种不同配方形成的水泥石腐蚀深度与腐蚀时间的函数关系如下:

1[#]配方: $h_c=0.8718\ln t+0.0722$,

2[#]配方: $h_c=0.7068\ln t+0.3686$,

3[#]配方: $h_c=0.5636\ln t+0.2791$,

4[#]配方: $h_c=0.6104\ln t+0.3335$ 。

式中, h_c 为水泥石腐蚀深度,mm; t 为腐蚀时间,d。
以目前川渝地区“三高”气田完井井身结构 $\Phi 215.9$ mm 井眼下 $\Phi 177.8$ mm 或 $\Phi 139.7$ mm 油层套管,或 $\Phi 152.4$ mm 井眼下 $\Phi 127$ mm 油层套管为例,利用上述回归模型,计算可得出 10 a(3650 d) 后不同配方的水泥环腐蚀深度和腐蚀变化情况,结果见表 4。

表 4 理论计算水泥石 10 a 腐蚀深度

Table 4 Theoretical calculation cement corrosion depth for 10 years

水泥浆 配方	井眼尺寸 d_w/mm	套管尺寸 d_c/mm	水泥环厚度 h_d/mm	腐蚀深度 h_{c10}/mm	剩余未腐蚀水泥 厚度 h_{s10}/mm	腐蚀率 $R_{10}/\%$
1 [#]	215.9	177.8	19.1	9.9	9.9	52.0
	215.9	139.7	38.1	9.9	28.2	26.0
	152.4	127.0	12.7	9.9	2.8	78.0
2 [#]	215.9	177.8	19.1	8.4	10.6	44.1
	215.9	139.7	38.1	8.4	29.7	22.1
	152.4	127.0	12.7	8.4	4.3	66.2
3 [#]	215.9	177.8	19.1	6.7	12.4	35.1
	215.9	139.7	38.1	6.7	31.4	17.6
	152.4	127.0	12.7	6.7	6.0	52.7
4 [#]	215.9	177.8	19.1	7.3	11.8	38.2
	215.9	139.7	38.1	7.3	30.8	19.1
	152.4	127.0	12.7	7.3	5.4	57.3

从表 4 计算结果可以看出,10 a 后 4 个配方水泥环腐蚀深度在 10 mm 以下,腐蚀率小于 67%,从理论上可以满足“三高”气井生产要求。但实际上,由于水泥环本身总存在一定的渗透空间,加之高温、高压等复杂井下工况条件,水泥环实际寿命可能要比理论推算的要短一些^[4,6]。

综合上述试验和理论分析,4 个配方均具有良好的流变性、低渗和抗腐蚀性,但 2[#]和 3[#]配方的水泥石腐蚀后强度下降和渗透率增加较缓慢。从表面看,各水泥石表面腐蚀均显著;从微观结构看,2[#]和 3[#]配方的水泥石微观结构比其他水泥石微观结构紧凑,水化物分布均匀,微孔隙少,具有很强的自我密封性。因此,2[#]和 3[#]配方具有良好的抗腐蚀性,配制

成的水泥浆各项性能指标也能满足施工要求,可作为“三高”气田固井推荐配方。

3 现场应用

将开发的上述水泥浆体系应用于四川龙岗气田,结合固井施工工艺和环空加压候凝等技术措施^[11],固井过程中没有出现井漏,固井质量得到明显提升,特别是固井质量优质率由过去的平均 25.1% 提高到 56.86%。经过完井试气和 6~12 个月的检验,没有出现井口、喇叭口窜气和环空带压现象,很好地解决了“三高”气井固井难题。部分试验井结果见表 5。

表 5 龙岗气田试验井固井质量统计

Table 5 Statistics of testing well cementation quality of Longgang gas field

井号	套管层次	固井井深 H_c/km	水泥浆体系	固井合格 率 $I_g/\%$	固井优质 率 $I_{hg}/\%$	井口环空压力 p_{wa}/MPa
龙岗 001-2	$\Phi 127$ mm 尾管	6.747	3 [#] 配方	91.3	40.60	0
龙岗 001-6	$\Phi 244.5$ mm 技术套管	3.436	2 [#] 配方(领浆)+3 [#] 配方(尾浆)	100.0	97.65	0
龙岗 11	$\Phi 177.8$ mm 尾管回接	5.636	3 [#] 配方(双凝)	99.4	99.30	0
龙岗 21	$\Phi 244.5$ mm 技术套管	3.118	2 [#] 配方(领浆)+3 [#] 配方(尾浆)	100.0	97.82	0
龙岗 27	$\Phi 177.8$ mm 尾管	5.260	3 [#] 配方(双凝)	98.5	82.20	0
剑门 1	$\Phi 127$ mm 尾管	7.009	2 [#] 配方(领浆)+3 [#] 配方(尾浆)	88.7	31.30	0

4 结 论

(1) 套管环空水泥封固质量和水泥石抗腐蚀性是“三高”气田固井的核心。

(2) 水泥中加入硅粉,可减少 Ca 的含量和常规水泥用量,限制 H₂S/CO₂ 腐蚀反应;优化颗粒级配技术可降低孔隙度和渗透率,提高水泥石防腐性;两者有机结合可延长水泥石抗腐蚀寿命。

(3) 筛选出的低密度高早强水泥和纤维-胶乳-微膨胀水泥两种水泥浆体系,具有良好的流变性和

高抗腐蚀能力,配合使用,结合压稳设计,用于“三高”气田固井可明显提高固井质量。

参考文献:

[1] GUO Xiao, DU Zhi-min, FU De-kui. What determines sour gas reservoir development in China [R]. IPTC 11422, 2007.

[2] LECOLIER E, RIVEREAU A, FERRER N, et al. Durability of oilwell cement formulations aged in H₂S-containing fluids [R]. IADC/SPE 99105, 2006.