



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105331341 A

(43) 申请公布日 2016.02.17

(21) 申请号 201510668601.4

(22) 申请日 2015.10.13

(71) 申请人 嘉华特种水泥股份有限公司

地址 614003 四川省乐山市市中区九峰路马
鞍山2号

(72) 发明人 古安林 曾雪玲 阳运霞 张斌
张凌志

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通
合伙) 51211

代理人 赵丽

(51) Int. Cl.

C09K 8/467(2006.01)

C04B 28/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种高温油气井的固井材料

(57) 摘要

本发明公开了一种高温油气井的固井材料,属于油井固井材料领域。主要解决现有技术中,固井材料在高温使用时高温强度低,耐久性差的问题。本发明的固井材料包括以下按重量百分比计的原材料:油井水泥40~70%,偏高岭土10~50%,硅质材料0~35%,熟矾土0~28%。通过原料物质反应生成具有钙长石结构的水化产物,该水化产物在高温时不发生晶型转化,从而明显提高固井质量,延长井体使用寿命。

1. 一种高温油气井的固井材料,其特征在于:包括以下按重量百分比计的原材料:油井水泥 40 ~ 70%,偏高岭土 10 ~ 50%,硅质材料 0 ~ 35%,熟矾土 0 ~ 28%。

2. 如权利要求 1 所述的高温油气井的固井材料,其特征在于:所述油井水泥为 D 级水泥。

3. 如权利要求 1 所述的高温油气井的固井材料,其特征在于:所述偏高岭土中 SiO_2 的重量百分比为 50 ~ 65%, Al_2O_3 的重量百分比为 38 ~ 45%。

4. 如权利要求 1 所述的高温油气井的固井材料,其特征在于:所述硅质材料为石英砂、微硅、珍珠岩、松脂岩中的至少一种,硅质原料中二氧化硅的含量大于 70%。

5. 如权利要求 1 所述的高温油气井的固井材料,其特征在于:所述熟矾土为粉体,其平均粒径小于 $80 \mu\text{m}$, Al_2O_3 含量 $\geq 70\%$ 。

一种高温油气井的固井材料

技术领域

[0001] 本发明涉及油井固井材料领域,特别是涉及一种高温油气井的固井材料。

背景技术

[0002] 目前,随着我国油气资源的开发,非常规的油气藏越来越多,高温井是其中之一。常用的 G 级油井水泥在温度不高的情况下,具有很好的工作性能、强度及耐久性,其水化产物能有效起到支撑和悬挂套管及封隔地层的作用。当井温超过 110℃,G 级水泥的水化物将由低钙型的硅酸钙凝胶会转变为高钙性的硅酸钙凝胶,伴随着体积收缩,导致固井水泥抗压强度倒缩、渗透率增加。在高温油气井及地热井中,最常用的高温固井材料是 G 级油井水泥加 20-40% 的石英砂,当温度在 110℃ 以上时, 细石英粉和水泥反应生成 $C_5S_6H_5$ (雪硅钙石)。这是由于 SiO_2 吸收水泥水化时析出的 $Ca(OH)_2$, 水热合成为 CSH(B), 降低了“液相”中 Ca^{2+} 浓度, 从而打破了形成 C_2SH_2 或 $C_2SH(A)$ 、 $C_2SH(C)$ 等高钙水化硅酸盐的水化平衡。继续水化时, 就逐渐转变为低钙硅酸盐, 使 CSH(B) 成为水泥石的主要水化产物。当温度超过 200℃ 后, 水化产物中开始出现硬硅钙石 C_6S_6H , 温度超过 250℃ 后, 会形成白钙镁沸石 ($C_7S_{12}H_3$)。虽然掺石英砂能够明显降低 G 级油井水泥的强度衰减情况, 但大量研究和实践表明, 当温度超过 160℃ 时, 无论石英砂的掺量、结构、细度怎样变化, 随着养护时间的增加, 水泥石强度都呈衰减趋势, 只是衰减的速度不同而已, 在高温条件下该水泥体系形成的井体结构寿命普遍较短。

[0003] 国家知识产权局于 2010 年 12 月 8 日公开了一件公开号为 CN201010234926.9, 名称为“一种高温特种油井水泥材料及其制备方法”的发明专利, 该专利采用高贝利特水泥加石英砂作为高温固井水泥, 由于高贝利特水泥中的钙含量更低, 降低了水化物的碱度, 可与石英砂反应生成大量的低钙型的水化产物, 一定程度提高水泥的高温稳定性, 但高贝利特水泥加石英砂的水化产物仍然为水化硅酸钙, 在高温条件下仍会发生晶型转变和强度衰减现象。

[0004] 又如, 国家局于 2015 年 1 月 21 日公开了一件公开号为 CN201410490627.X, 名称为“高温固井材料体系及组成”的发明专利, 采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO 的无水泥熟料体系作为高温固井水泥, 该种水泥在高温条件能生成部分耐高温的水化产物, 但是由于 SiO_2 、 Al_2O_3 都是惰性材料, 不能在井温条件下反应生成大量的水化产物, 有较大部分的 CaO 在水泥石凝固后才开始与水反应生成 $Ca(OH)_2$, 这对水泥的体积稳定性和耐久性都会产生不利影响。

发明内容

[0005] 本发明旨在解决现有技术中, 高温油井固井材料在高温 (160~260℃) 下使用时, 高温强度低, 耐久性差的问题, 提出一种新型的高温油气井的固井材料, 该材料在高温条件下能够反应生成具有良好的体积稳定性、抗高温性和耐久性的水化产物, 能明显提高高温固井质量和延长井体使用寿命。

[0006] 为了实现上述发明目的, 本发明的技术方案如下:

一种高温油气井的固井材料,其特征在于:包括以下按重量百分比计的原材料:油井水泥 40 ~ 70%,偏高岭土 10 ~ 50%,硅质材料 0 ~ 35%,熟矾土 0 ~ 28%。

[0007] 本发明中,还包含硅质材料 0 ~ 35%,熟矾土 0 ~ 28%,一般来说,生成本发明所述的水化产物油井水泥和偏高岭土就可以实现,油井水泥的水化产物主要为水化硅酸钙(C-S-H),在高温条件下与偏高岭土中的 SiO_2 、 Al_2O_3 发生化学反应,最终生成硅铝酸钙即钙长石。但由于偏高岭土的吸水性强,如果提供二氧化硅和氧化铝的主体都是偏高岭土,水泥泥浆的流动性差,为提高其流动性,方便固井操作,可通过添加特定比例的硅质材料和熟矾土来替代偏高岭土,既能提高水泥泥浆的流动性,又可为生成钙长石提供所需的原料物质;在制备高温低密度固井材料时,由于水的添加量大,流动性较好,故硅质材料和 / 或熟矾土可为 0%。

[0008] 作为优选,所述油井水泥为 D 级水泥, D 级水泥本身就是高温油井水泥,适用于高温度的固井中,相对于其他油井水泥,添加的外加剂少,性能稳定,成本更低。

[0009] 所述偏高岭土中 SiO_2 的重量百分比为 50 ~ 65%, Al_2O_3 的重量百分比为 38 ~ 45%, 该特定组成的偏高岭土活动最好, SiO_2 、 Al_2O_3 任何一个的含量过高,都会影响偏高岭土的活性,降低固井的强度。

[0010] 本发明所述的硅质材料为含有二氧化硅的一类原料物质的总称,所述硅质材料为石英砂、微硅、珍珠岩、松脂岩中的至少一种,硅质原料中二氧化硅的含量大于 70%。

[0011] 所述熟矾土为粉体,其平均粒径小于 $80 \mu\text{m}$, Al_2O_3 含量 $\geq 70\%$, 其粒径越小、 Al_2O_3 的含量越高,熟矾土的活性越高,固井强度越高。

[0012] 相对于现有的油气井固井材料,本发明具有以下有益效果:

本发明的固井材料,通过采用油井水泥与偏高岭土等材料以特定的比例制得适用于高温油气井固井的材料,该材料在高温使用时,产生的水化产物为钙长石结构,其分子式为: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 该水化产物的耐高温性和化学稳定性好,其本身不会随温度升高而发生晶型的转变,通过反应得到的钙长石是一个连续的整体,起到油井水泥石的封固作用。

[0013] 本发明的固井材料具有良好的抗高温性、抗腐蚀性和体积稳定性,可提高固井质量,延长井体的使用寿命,从而降低成本,提高经济效益;另外,本发明的固井材料实用性强,可用于高温井、稠油开采井、地热井的封固,具有良好的运用前景。

具体实施方式

[0014] 下表 1 中,序号 1 ~ 6 为本发明固井材料的配方的实施例 1 ~ 6, 序号 7 为对比例,具体为净水泥浆,序号 8 为对比例,具体为最常用的高温固井水泥-加砂油井水泥,项目 1 ~ 8 的配比如下:

表 1

组成 \ 序号	1	2	3	4	5	6	7	8
油井水泥 (%)	70	50	60	60	45	40	100	70
偏高岭土 (%)	30	50	10	10	10	12	0	0
石英砂 (%)	0	0	0	0	30	20	0	30
珍珠岩 (%)	0	0	18	0	0	0	0	0
微硅	0	0	0	0	5	0	0	0
松脂岩	0	0	0	18	0	0	0	0
熟矾土	0	0	12	12	0	28	0	0

说明：实施例 1（序号 1）的固井材料配方中，油井水泥选用 D 级油井水泥，实施例 2 中的油井水泥为 G 级油井水泥，实施例 3 的油井水泥为 D 级油井水泥，实施例 4 的油井水泥为 F 级油井水泥，实施例 5 的油井水泥为 E 级油井水泥，实施例 6 的固井水泥为 C 级油井水泥；

上述实施例中，所选用的偏高岭土中， SiO_2 的重量百分比为 50 ~ 65%， Al_2O_3 的重量百分比为 38 ~ 45%，该范围值内的氧化硅和氧化铝含量更有利于钙长石的生成，达到固井的目的。

[0015] 为了保证钙长石的生成量，达到固井效果，上述实施例中，硅质材料中二氧化硅含量至少为 70%。

[0016] 上述实施例 1 中，熟矾土的平均粒径为 $60\ \mu\text{m}$ ，其 Al_2O_3 的含量 $\geq 70\%$ ；实施例 2 中，熟矾土的平均粒径为 $78\ \mu\text{m}$ ；实施例 3 中，熟矾土的平均粒径为 $66\ \mu\text{m}$ ；实施例 4 中，熟矾土的平均粒径为 $64\ \mu\text{m}$ ；实施例 5 中，熟矾土的平均粒径为 $75\ \mu\text{m}$ ；实施例 6 中，熟矾土的平均粒径为 $70\ \mu\text{m}$ 。

[0017] 上述实施例中的偏高岭土、石英砂为嘉华特种水泥股份有限公司制备，珍珠岩采购自河南信阳，氧化铝粉购自河南涿源兄弟材料有限公司，通过对原材料种类、配比以及质量控制，从根本上提高本发明固井材料的操作性和质量稳定性，达到提高高温固井质量和延长井体使用寿命的目的。

[0018] 为进一步说明本发明的效果，按照 GB 1038 制备水泥浆，装模后放入高温养护釜进行养护，高温养护温度为 160°C 、 300°C ，凝期为 3 天、7 天，检测水泥抗压强度，结构如下表 2。

[0019] 表 2

实施例 指标		1	2	3	4	5	6	7	8
水灰比		0.44	0.50	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
密度(g/cm ³)		1.89	1.75	1.90	1.91	1.91	1.92	1.91	1.90
游离液		0	0	0	0	0	0	0	0
160℃抗压强度(MPa)	3d	29.1	18.5	26.0	25.4	20.8	14.6	16.0	25.5
	7d	33.7	30.5	37.3	36.7	24.6	19.6	5	20.4
300℃抗压强度(MPa)	3d	34.5	20.5	28.7	27.5	24.3	18.6	2	24.5
	7d	35.2	26.4	32.1	33.5	25.8	26.3	0	18.3

从表 2 可以看出,本发明的固井材料用于高温条件下的固井,抗压强度远远高于市面上常见的固井水泥-加砂油井水泥,可大幅度提高固井的质量、延长井体使用寿命,从而降低工程成本、提高经济效益。从上表 1 和表 2 还可看出,用于本发明的油井水泥较佳的为 D 级水泥,且粒径越小,井体的抗压强度越高。