



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104293329 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201410490627. X

(22) 申请日 2014. 09. 24

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266555 山东省青岛市黄岛区长江西路
66 号

(72) 发明人 王成文 孟凡昌 王瑞和 徐伟祥

(51) Int. Cl.

C09K 8/42(2006. 01)

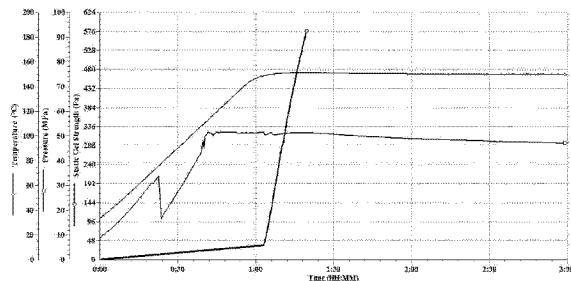
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

高温固井材料体系及组成

(57) 摘要

本发明提供了一种新型高温固井材料体系, 主要解决目前油井水泥的高温强度衰退和高温力学稳定性差的问题, 适用于油气井固井领域。该新型高温固井材料体系各组份以及质量份数组成为: SiO₂占 36 ~ 71 份、Al₂O₃占 3. 5 ~ 25 份、CaO 占 18 ~ 52 份、CaCO₃占 2. 0 ~ 10 份、X_aO_b占 0. 7 ~ 3. 8 份、ZnO 占 0. 0 ~ 5. 0 份、占 M_aB_bO_c · dH₂O 占 0. 0 ~ 4. 5 份。本发明的高温固井材料体系不仅能够满足深井、超深井高温高压油气井固井作业, 具有现场施工方便、成本低的优势, 而且与油井水泥生产相比可明显减少 CO₂排放量, 应用前景广阔。



1. 一种新型的高温固井材料体系,其特征在于各组份以及质量份数组成如下:

SiO_2	36~71 份;
Al_2O_3	3.5~25 份;
CaO	18~52 份;
CaCO_3	2.0~10 份;
X_aO_b	0.7~3.8 份;
ZnO	0.0~5.0 份;
$\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$	0.0~4.5 份。

2. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 SiO_2 为白色或浅黄色固体粉末,晶型为六方晶系,密度介于 $2.20 \sim 2.70\text{g}/\text{cm}^3$,粒径介于 $7.0 \sim 90 \mu\text{m}$ 。

3. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 Al_2O_3 为白色固体粉末,晶型为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,密度介于 $3.65 \sim 3.90\text{g}/\text{cm}^3$,粒径介于 $15 \sim 45 \mu\text{m}$ 。

4. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 CaO 是由碳酸钙矿石在 $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ 高温煅烧制得,冷却后粉碎而成,为一种白色固体粉末,密度介于 $3.10\text{--}3.25\text{g}/\text{cm}^3$,粒径介于 $18\text{--}72 \mu\text{m}$ 。

5. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 CaCO_3 为球形结晶粉末,密度介于 $2.50 \sim 2.55\text{g}/\text{cm}^3$,粒径介于 $1.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

6. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 X_aO_b 为固体氧化物粉末,其中 X 为 B、Zr、Ti、Bi、Ba 元素中的一种,原子数 a 的个数介于 $1 \sim 2$,原子数 b 的个数介于 $1 \sim 3$,粒径介于 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

7. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 ZnO 为白色固体粉末,密度介于 $5.30 \sim 5.45\text{g}/\text{cm}^3$,粒径介于 $5.0 \sim 18 \mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 1 的高温固井材料体系,其中所述 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 是一种结晶粉末,其中 M 为 K、Ca、Li、Na 元素中的一种,原子数 a 的个数介于 $1 \sim 2$,原子数 b 的个数介于 $1 \sim 4$,原子数 c 的个数介于 $2 \sim 7$,结晶水 d 的个数介于 $4 \sim 8$ 。

9. 根据权利要求 1 和权利要求 8 所述的 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 物质,可以是 $\text{K}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 结晶物中的一种或几种结晶物组合。

10. 根据权利要求 1 和权利要求 8 所述的 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 物质,其粒径介于 $20 \sim 65 \mu\text{m}$ 。

高温固井材料体系及组成

技术领域

[0001] 本发明涉及一种深井、超深井高温固井材料体系,尤其涉及一种耐高温新型固井材料体系及其组成。

背景技术

[0002] 深层油气资源勘探开发已成为我国油气发展的一个重要领域,固井将面临着突出的超深井、深井高温固井问题。众所周知,油井水泥在高温条件下(温度超过 110℃)存在着强度衰退、渗透率急剧增大现象,常用的解决方法是在水泥中掺加 30-40%硅砂,使水化硅酸钙凝胶(CSH)的 CaO 与 SiO₂(C/S)摩尔比(平均为 1.5)降低到 1.0 左右,防止 CSH 凝胶转变为 α-C₂SH 水合物,使 CSH 凝胶在温度超过 110℃时转变为 Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O(雪硅钙石),温度超过 150℃时 Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O 转变为 Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂(硬硅钙石)、Ca₈Si₁₂O₃₀(OH)₄·7H₂O(白钙沸石)和其它类型的水化硅酸钙晶体,减弱水泥石高温强度衰退。然而,在更高温度环境下,油井水泥+40%硅砂体系仍会出现强度衰退,甚至开裂现象,致使地层封隔失效,严重影响油气井生产和安全。针对深层高温固井,发展新的高温固井材料、形成新的固井技术,就显得十分迫切。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种在能够利用深井、超深井的井下高温高压环境,通过不同金属氧化物与水溶剂在高温高压条件下发生水热反应,生成具有良好抗压强度、耐高温的硅酸盐类胶结产物,实现对深井、超深井进行有效固井封隔的新型固井材料体系,以解决目前油井水泥不耐高温的不足。

[0004] 为达到以上技术目的,本发明提供以下技术方案。

[0005] 一种高温固井材料体系,由以下各组分按照其质量份数组成:

[0006] SiO₂ 36 ~ 71 份;

[0007] Al₂O₃ 3.5 ~ 25 份;

[0008] CaO 18 ~ 52 份;

[0009] CaCO₃ 2.0 ~ 10 份;

[0010] X_aO_b 0.7 ~ 3.8 份;

[0011] ZnO 0.0 ~ 5.0 份;

[0012] M_aB_bO_c·dH₂O 0.0 ~ 4.5 份;

[0013] 所述 SiO₂ 为固体粉末,晶型为六方晶系,密度介于 2.20 ~ 2.70g/cm³,粒径介于 7.0 ~ 90 μm。

[0014] 所述 Al₂O₃ 为固体粉末,晶型为 α-Al₂O₃,密度介于 3.65 ~ 3.90g/cm³,粒径介于 15 ~ 45 μm。

[0015] 所述 CaO 是由碳酸钙矿石在 900-1100℃高温煅烧制得,冷却后粉碎而成,为一种白色固体粉末,密度介于 3.10-3.25g/cm³,粒径介于 18-72 μm。

[0016] 所述 CaCO_3 为球形结晶粉末,密度介于 $2.50 \sim 2.55\text{g/cm}^3$,粒径介于 $1.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0017] 所述 X_aO_b 为固体氧化物粉末,其中 X 为 B、Zr、Ti、Bi、Ba 元素中的一种,原子数 a 的个数介于 $1 \sim 2$,原子数 b 的个数介于 $1 \sim 3$,粒径介于 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0018] 所述 ZnO 为固体粉末,密度介于 $5.30 \sim 5.45\text{g/cm}^3$,粒径介于 $5.0 \sim 18 \mu\text{m}$ 。

[0019] 所述 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 是一种结晶粉末,其中 M 为 K、Ca、Li、Na 元素中的一种,原子数 a 的个数介于 $1 \sim 2$,原子数 b 的个数介于 $1 \sim 4$,原子数 c 的个数介于 $2 \sim 7$,结晶水 d 的个数介于 $4 \sim 8$ 。

[0020] 所述 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 结晶粉末物可以是 $\text{K}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 结晶物中的一种或几种结晶物组合。

[0021] 所述 $\text{M}_a\text{B}_b\text{O}_c \cdot d\text{H}_2\text{O}$ 结晶粉末物的粒径介于 $20 \sim 65 \mu\text{m}$ 。

[0022] 本发明的高温固井材料体系在使用时,可加入一定质量百分数的水,水的质量与高温固井材料体系所有固体的总质量之比值(水固比)为 $0.35 \sim 0.90$,制备出的浆体密度为 $1.50 \sim 1.92\text{g/cm}^3$ 。

[0023] 本发明的优点:(1) 本发明实现了一种可通过不同氧化物颗粒优化组合、实现 SiO_2 与 CaO 摩尔比能够准确控制的新型高温固井材料体系,该体系与水混合后能够配制出满足固井作业的浆体,并在油气井深井、超深井的高温高压条件下发生水热反应生成具有高温力学性能稳定性的托贝莫来石和硬硅钙石,达到油气井固井目的。(2) 本发明的高温固井材料体系只有在一定的高温高压条件下才会发生水热反应,充分地利用了深井、超深井高温高压环境,将目前深井、超深井固井所面临的高温高压不利因素转变为有利条件。(3) 本发明的高温固井材料体系形成的产物不含杂质,高温力学性能稳定、耐腐蚀能力强,非常有助于解决高温水泥石强度衰退难题。(4) 生产 1 吨本发明的高温固井材料体系约排放 $0.20 \sim 0.35$ 吨 CO_2 ,而油井水泥 1 吨要排放 $0.80 \sim 0.90$ 吨 CO_2 ,因此,本发明高温固井材料体系的应用有利于减少 CO_2 排放量,减小环境污染。

[0024] 本发明提供了一种技术可靠、现场施工方便、成本低,能满足深井、超深井高温高压固井作业的固井材料体系,填补了高温固井材料体系的空白。随着我国加快深层油气资源开采,本发明的高温固井材料体系有着十分广阔的应用前景。

附图说明

[0025] 图 1 是本发明的高温固井材料,以水固比 0.44 制备浆体,在 150°C 、50MPa 条件下采用美国 Chandler 公司 Static Gel Strength Analyzer (Model 5265U with UCA functionality) 测试的静胶凝强度发展曲线图。

[0026] 图 2 是本发明的高温固井材料,以水固比 0.44 制备浆体,在 150°C 、50MPa 条件下采用美国 Chandler 公司 Static Gel Strength Analyzer (Model 5265U with UCA functionality) 测试的抗压强度发展曲线图。

具体实施方式

[0027] 实验方法:按标准 GB/T 19139-2003 “油井水泥试验方法”制备高温固井浆体,并参考标准 SY/T 6544-2003 “油井水泥浆性能要求”、SY/T 6466-2000 “油井水泥石抗高温性能评价方法”测试高温固井浆体的性能。

[0028] 实施例 1 :高温固井材料体系组成

[0029] 一种高温固井材料体系可由以下氧化物等组成,各物质的质量份数具体为:SiO₂ 为 51.4 份、Al₂O₃ 为 9.8 份、CaO 为 30.2 份、CaCO₃ 为 5.6 份、ZrO₂ 为 1.2 份、ZnO 为 1.0 份、LiBO₂·8H₂O 为 0.8 份。

[0030] 实施例 2 :高温固井材料体系浆体性能测试

[0031] 以实施例 1 高温固井材料体系为测试对象,先将配浆的高温固井材料体系固体干灰组份和液体水组份各自称量好并混匀,然后按标准 GB/T 19139-2003 “油井水泥试验方法”制备浆体。试验结果见表 1。

[0032] 表 1 高温固井材料体系的浆体性能

[0033]

编号	水固比	密度/(g/cm ³)	流动度/cm	稠化时间/min(150℃×50MPa)
1	0.38	1.80	16.5	135
2	0.44	1.75	18.0	141
3	0.50	1.70	20.5	159
4	0.60	1.67	21.0	170

[0034] 实施例 3 :高温固井材料体系的抗压强度测试

[0035] 以实施例 1 高温固井材料体系为测试对象,先将配浆的高温固井材料体系固体干灰组份和液体水组份各自称量好并混匀,然后按标准 GB/T 19139-2003 “油井水泥试验方法”制备浆体,高温高压养护后测定抗压强度,。试验结果见表 1。

[0036] 表 2 高温固井材料体系的抗压强度性能

[0037]

编号	抗压强度/MPa (150℃×20MPa×24h)	抗压强度/MPa (150℃×20MPa×48h)	抗压强度/MPa (250℃×30MPa×24h)	抗压强度/MPa (250℃×30MPa×48h)
1	21.37	28.40	27.60	35.24
2	20.15	27.66	26.07	34.00
3	18.29	24.73	25.26	31.98
4	15.86	21.90	22.56	28.11

[0038] 当然,以上所述仅是本发明的一种实施方式而已,应当指出本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰均属于本发明权利要求的保护范围之内。

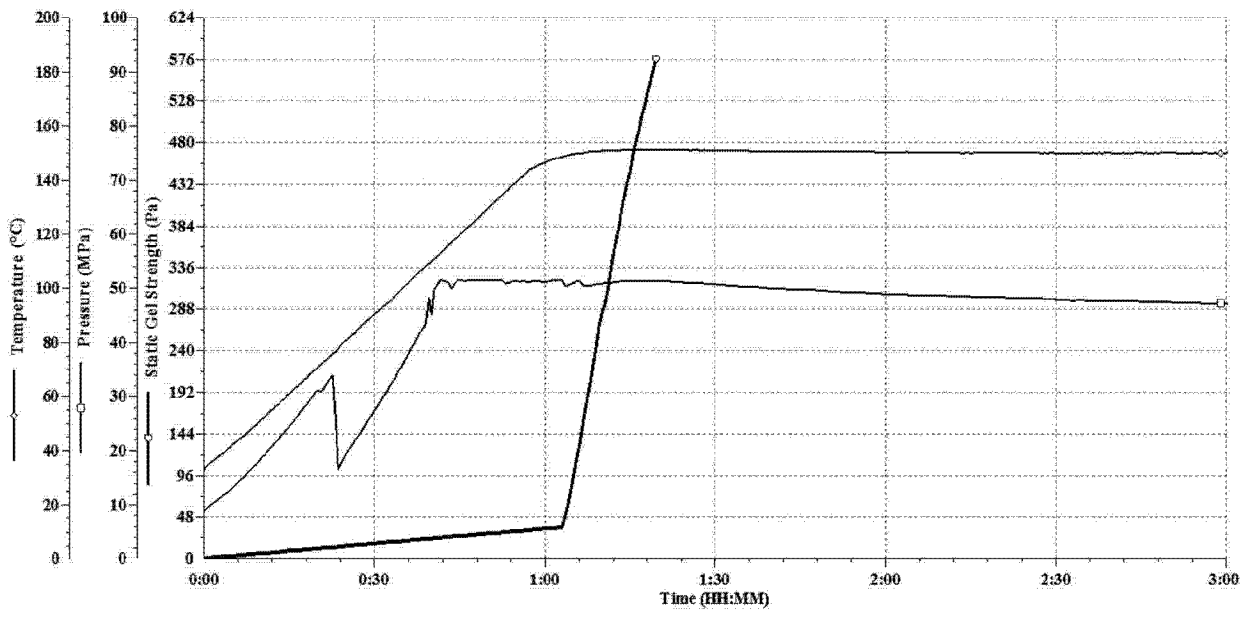


图 1

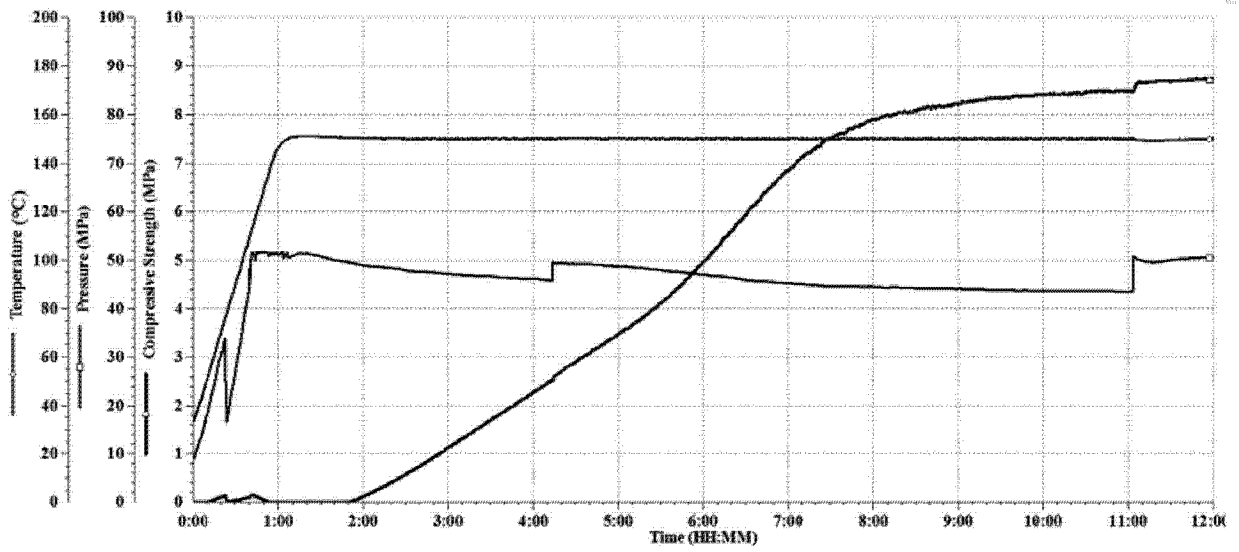


图 2