

YL型有机缓凝剂的制备及其应用

于浩洋, 李云洲*, 何万通

(中煤浙江地质集团有限公司杭州分公司, 浙江 杭州 310000)

摘要: 油气井漏失是钻井中常见的问题, 解决这种问题最常见的方法是利用水泥进行封堵。然而, 普通水泥自重过大易导致堵漏失败, 低密度水泥由此在堵漏中得到了快速推广。应用中认识到低密度水泥与缓凝剂的适配性尤为重要, 缓凝剂会严重影响水泥性能。针对上述问题, 制备了一种低密度水泥用缓凝剂。红外和热重结果表明, 缓凝剂的制备达到了理想效果, 抗温性能为450℃。高温高压稠化仪测试结果显示, 在120℃、68 MPa条件下, 0.4%缓凝剂的缓凝时间为225 min, 具备良好的缓凝效果。通过使用六速粘度计、稠化仪和无侧限抗压仪, 研究了缓凝剂对低密度水泥浆液常规性能的影响, 实验结果证实, 不同浓度的缓凝剂对水泥的流变性和抗压强度不产生显著影响, 温度的升高会缩短水泥浆液的稠化时间。制备的缓凝剂与低密度水泥一同进行了现场应用, 结果证明, 该缓凝剂效果优异, 满足现场施工需求, 值得进一步推广。

关键词: 油气井漏失; 低密度水泥浆液; 有机缓凝剂; 堵漏

中图分类号: P634 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9686(2024)03-0131-05

Preparation and application of YL organic retarders

YU Haoyang, LI Yunzhou*, HE Wantong

(Hangzhou Branch, China Coal Zhejiang Geological Group Co. Ltd., Hangzhou Zhejiang, 310000, China)

Abstract: Oil and gas well leakage is a common problem in drilling, usually sealed with cement. However, the heavy weight of ordinary cement can easily lead to failure in plugging. Meanwhile, low-density cement has been rapidly promoted in plugging. The compatibility between low-density cement and retarders is particularly important, which the performance of cement is effected seriously by retarders. In response to the above issues, a retarder for low-density cement. The infrared and thermogravimetric results indicated that the preparation of the retarder has achieved ideal results, with a temperature resistance of 450°C. The test results of the high-temperature and high-pressure thickener showed that a retarding time of 225 minutes was obtained for the low-density cement with 0.4% retarder under the conditions of 120°C and 68MPa, which is a good retarding effect. By using a six speed viscometer, thickener, and unconfined compression tester, the effect of retarders on the conventional performance of low-density cement slurry was studied. The experimental results confirmed that different concentrations of retarders did not have a significant impact on the rheological properties and compressive strength of cement, and an increase in temperature would shorten the thickening time of cement slurry. The prepared retarder has been applied on site together with low-density cement, and the on-site results have shown that the retarder has excellent effects and meets the needs of on-site construction, which is worthy of further promotion.

Key words: oil and gas well leakage; low density cement slurry; organic retarder; plugging leakage

近年来国内的油气开发得到了长足的发展, 水 了保证水泥浆在钻井液中安全成功的使用, 改善水
泥堵漏和水泥固井得到了广泛的研究与应用。为 泥浆高温高压下的稠化性能显得十分重要^[1-6]。在

收稿日期: 2023-10-14; 修回日期: 2024-01-17 DOI: 10.12143/j.ztgc.2024.03.017

第一作者: 于浩洋, 男, 汉族, 1995年生, 助理工程师, 资源勘查工程专业, 主要从事油气钻井及煤矿防治水钻井工作, 浙江省杭州市新塘路342号, 604928232@qq.com。

通信作者: 李云洲, 男, 汉族, 1991年生, 助理工程师, 钻探技术专业, 主要从事油气钻井及煤矿防治水钻井工作, 浙江省杭州市新塘路342号, 1280055010@qq.com。

引用格式: 于浩洋, 李云洲, 何万通. YL型有机缓凝剂的制备及其应用[J]. 钻探工程, 2024, 51(3): 131-135.

YU Haoyang, LI Yunzhou, HE Wantong. Preparation and application of YL organic retarders[J]. Drilling Engineering, 2024, 51(3): 131-135.

水泥中加入缓凝剂,可以确保水泥在使用时有充足的安全施工时间,从而达到预期的施工效果。钻井中,经常由于未能计算出准确的水泥浆稠化时间,导致缓凝剂加量少,出现钻具被固化到井底或钻具被封堵^[7-8]。施工失误会导致施工成本剧增,严重的会出现井眼报废,造成不可逆转的损失^[9-10]。因此研究高效、经济的缓凝剂十分重要。目前国内外针对缓凝剂的研究,主要集中在AMPS类共聚物。共聚物可以分为二元共聚物^[11-12]和多元共聚物^[13]。二元共聚物中衣康酸的研究最多^[14]。多元共聚物是在二元共聚物的基础上引入具有特征功能的基团,在增加水泥浆的某些性能方面具有独特的优势^[15]。除此之外,部分研究集中在非AMPS类共聚物缓凝剂,研究显示,非AMPS类共聚物缓凝剂缓凝效果优异,可以有效降低水泥水化释放的热量和速度,同时延缓水化放热峰值,适应性非常好^[16]。复配聚合物也得到较大的发展,该缓凝剂稠化时间长,适用温度范围较广,但是其自身的高温缓凝性不强。目前虽然针对缓凝剂已经开展了大量研究,然而,改变缓凝剂种类及其用量时,将对水泥的各项性能产生不同影响^[17],因此,本文针对上述问题,制备了YL型高温固井、低密度水泥堵漏用有机缓凝剂,红外和热重测试显示,该缓凝剂制备成功,具有良好的抗温性能。高温高压稠化仪评价显示制备的缓凝剂可以有效延长水泥浆液的稠化时间。室内基础实验评价显示,其具有良好的流变性和抗温性。同时,不会降低水泥试块的抗压强度。在邢台盐矿井的现场应用效果优异,值得进一步推广。

1 试验材料和仪器

1.1 试验材料和仪器

试验材料主要有:硅醇、液碱、烧碱、聚合物,普通硅酸盐水泥、膨润土、自来水等。其中聚合物主要由2-丙烯酰胺和2-甲基丙磺酸等组成。

试验仪器包括:DF101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,Nicolet Nexus 470型傅立叶红外光谱,TA型热重分析仪,HTD80型高温高压稠化仪,ZNN-D6型六速旋转粘度计。

1.2 有机缓凝剂合成方法

(1)将硅醇、烧碱和液碱10 g按照一定的比例(3:1:1),在水浴中加热到60~70℃,磁力搅拌器的搅拌速度为240 r/min,搅拌时间大约30 min(以搅

拌均匀为准)。

(2)磁力搅拌器保持匀速搅拌,加入5 g聚合物升温到80℃±5℃,通过水浴确保反应物在80℃匀速搅拌6 h。

(3)停止搅拌和加热,使反应物降至室温时,得到液态的有机缓凝剂。

1.3 有机缓凝剂的表征

(1)红外光谱分析:通过傅立叶红外光谱证实了有机缓凝剂的制备,并对制备的有机缓凝剂进行结构分析,验证其是否完成合成。

(2)热重分析:通过热重仪分析了有机缓凝剂的抗温性能,在30~600℃,升温速率为10℃/min。在氮气条件下,对制备的有机缓凝剂进行热稳定性分析。

(3)对水泥浆性能的分析:低密度水泥浆液的配方为20 m³水+10%悬浮剂+12%矿渣+20%水泥。在缓凝剂加量为0.2%、0.4%、0.6%和0.8%条件下,测定水泥浆稠度和流变特性。28℃下恒温养护28天后,测试水泥试块的抗压强度。在缓凝剂加量为0.4%时,测定水泥浆液在不同温度(60、80、100、120、140和160℃)下的稠化时间。

2 实验表征和测试

2.1 红外光谱分析

图1是有机缓凝剂的结构表征图。由图1可知,1640.93 cm⁻¹和3330.78 cm⁻¹处的吸收峰属于醇基(-OH);979.23 cm⁻¹的吸收峰分别归属于-CH₃的吸收振动峰和伸缩振动峰;420.84 cm⁻¹处有一个Si-O-Si的伸缩振动峰。综上所述,单体已经参加反应,不稳定的C=C键反应生成稳定的-CH₃。因此认为有机缓凝剂制备成功。

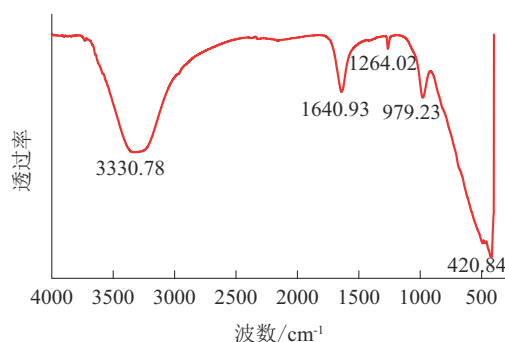


图1 有机缓凝剂的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of organic retarder

2.2 热稳定性分析

有机缓凝剂的热稳定性分析如图 2 所示,实验数据显示,温度达到 100 °C 时,缓凝剂质量出现了大幅度的降低,100 °C 后趋于稳定;这是水分蒸发导致的,因为有机缓凝剂属于液态。当温度达到 450 °C 时,质量再次出现降低,这说明制备的有机缓凝剂的实际初始分解温度大约为 450 °C,证明其稳定性良好,主要是因为不稳定的 C=C 双键转变成了稳定的 -CH₃;同时, Si-O-Si 具有高稳定性,因此有机缓凝剂可以耐高温。

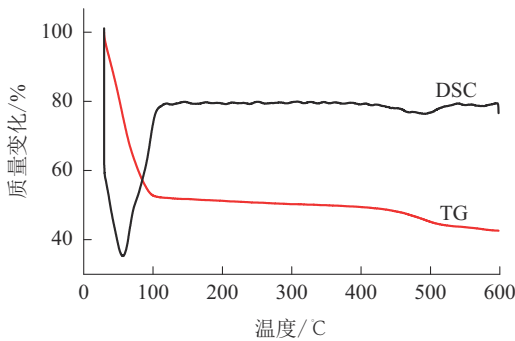


图 2 有机缓凝剂的热重分析
Fig.2 Thermogravimetric analysis of organic retarders

3 有机缓凝剂的性能测试

3.1 有机缓凝剂加量对水泥稠化时间的影响

缓凝剂制备是否成功,不能只看合成是否顺利,必须考虑缓凝剂是否可以延长水泥浆液的稠化时间。本实验研究了 120 °C、68 MPa 下,不同缓凝剂加量(0.2%、0.4% 和 0.6%)对水泥缓凝时间的影响。实验结果如图 3 所示,当缓凝剂加量是 0.2%、0.4% 和 0.6% 时,水泥浆液的稠化时间分别是 123、225 和 310 min。结果显示,该缓凝剂具备良好的缓凝效果。

3.2 有机缓凝剂对水泥流变性的影响

流变性是评价水泥浆液能否正常使用的必要参数。缓凝剂的加入必然会对水泥浆的流变性产生一定的影响。本实验评价了不同缓凝剂加量对水泥流变性的影响。实验结果如图 4 所示,随着缓凝剂加量的增加,水泥浆液的表现粘度和塑性粘度略有降低;静切力和动切力没有出现显著的变化。因此认为,缓凝剂的加量对水泥浆液的流变性影响不大。

3.3 温度对水泥稠化时间的影响

由于低密度水泥经常应用于不同温度情况下,

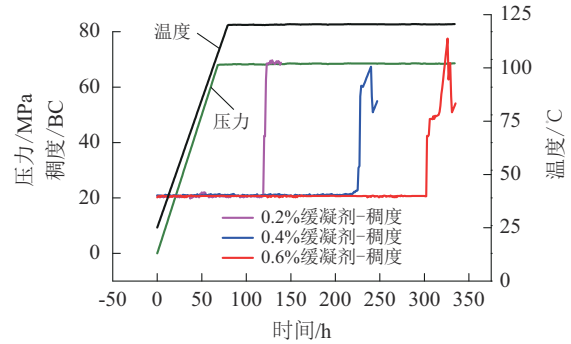


图 3 不同缓凝剂加量下的稠化时间
Fig.3 Thickening time under different retarder dosages

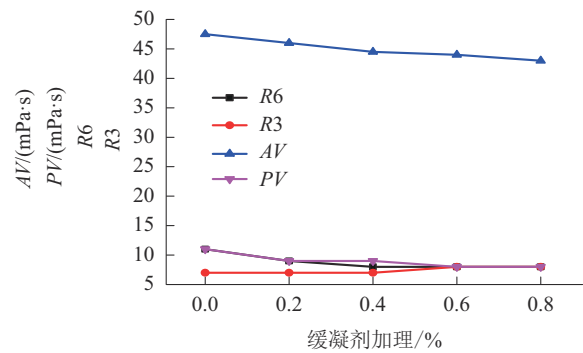


图 4 不同缓凝剂加量对水泥流变性的影响
Fig.4 Effect of different retarder dosages on the rheological properties of cement

因此需要评价其抗温性能。综合考虑实际情况,在加入 0.4% 缓凝剂时,评价了水泥在 60~160 °C 条件下稠化时间(如图 5 所示)。实验数据显

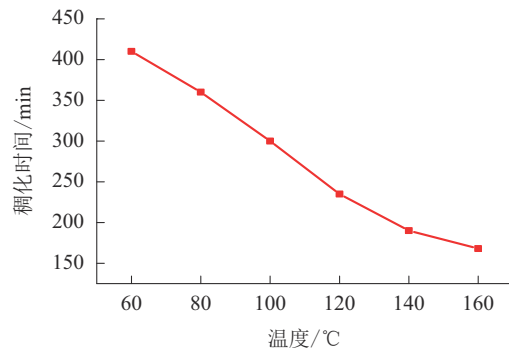


图 5 不同温度条件下水泥浆液的稠化时间
Fig.5 Thickening time of cement slurry under different temperature conditions

示,随着温度的升高,水泥的稠化时间出现了一定的缩短。主要原因是缓凝剂的加量较少。然而本实验数据依旧显示,该缓凝剂可以适用于不同的温

度。与图3相比,高温高压(120℃、68.5 MPa)稠化实验证明,加入0.4%的缓凝剂,稠化时间为225 min。常压实验结果显示,加入0.4%的缓凝剂,在120℃条件下,低密度水泥的缓凝时间可以达到235 min。不同压力条件下,低密度水泥的稠化时间接近,说明压力不影响缓凝剂的作用效果。

3.4 有机缓凝剂对低密度水泥强度的影响

为了研究缓凝剂对低密度水泥强度的影响,在低密度水泥配方中加入不同浓度的缓凝剂(0.2%, 0.4%, 0.6%和0.8%)与没有加缓凝剂的样品进行对照(如图6所示)。实验数据显示,当缓凝剂的加量是0.2%和0.4%时,水泥试块的抗压强度略有增加。当缓凝剂的加量是0.6%和0.8%时,水泥试块的抗压强度略有降低。通过实验发现,当缓凝剂加量在0.8%以内时,缓凝剂对低密度水泥的抗压强度影响不大。

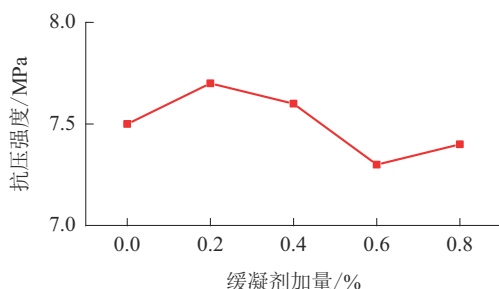


图6 不同缓凝剂加量对水泥试块强度的影响

Fig.6 Effect of different retarder dosages on the strength of cement test blocks

4 现场应用

4.1 邢台盐矿井井漏及处理情况

开窗侧钻后,在井深2594~2596 m出现渗漏、渗涌,在井深2598~2599 m井段漏失比较严重;存在开泵漏失、停泵涌水现象。综合上述漏失情况,判定漏层位于2594~2599 m。采用惰性材料、大颗粒材料堵漏都进不去,复合堵漏剂全部未进去,显示堵漏失败。采用常规水泥堵漏,漏层以上探测到水泥塞,但漏层部位未探测到水泥塞,基于现场施工现状,推测高密度水泥自重大,易于从漏层流失,从而被地下水稀释,导致堵漏失败。

4.2 双液法堵漏技术

4.2.1 凝胶堵漏

水泥堵漏前使用凝胶堵漏,可有效防止地下水

污染低密度水泥,导致水泥失效。本井漏层段为2594~2599 m,漏层裸眼容积(不考虑井径扩大)0.165 m³。配置2 m³凝胶封堵漏失层,凝胶的配方为4%成胶剂+2%缓凝剂+0.6%交联剂。由于本井井眼小、环空间隙小,为确保堵漏施工安全,将钻杆下至2435 m处,确保钻具位于漏层以上。漏点在裸眼段下部,因此凝胶堵漏浆出钻具水眼后,关闭封井器,使高失水堵漏浆直接向下流动,总替浆量12.5 m³,随后起钻至安全作业段。

4.2.2 低密度水泥堵漏

利用低密度水泥进行钻井堵漏,可有效降低井底压力,防止高液柱压力破坏固结的失水凝胶,避免地下水与低密度水泥接触,既可保证低密度水泥的性能,同时又有助于提高堵漏的成功率。低密度水泥浆液的配方为5 m³水+10%悬浮剂+0.4%有机缓凝剂+12%矿渣+20%水泥。凝胶堵漏浆候凝2 h后,注入5 m³低密度水泥浆液。将钻杆里的低密度水泥顶替到设定位置,直到起钻时钻杆内低密度水泥液面与环空低密度水泥液面平行为宜。候凝10 h后(期间起下钻、换钻头),对凝固后的低密度水泥进行扫塞,辅助一定浓度随钻堵漏浆,随钻堵漏浆的作用是在低密度水泥表面快速形成新的强化泥皮,强化堵漏效果。全部施工完成后,循环验漏。

4.3 低密度水泥浆及缓凝剂应用效果

利用运输到现场的堵漏材料,在现场重复室内试验,验证室内实验的准确性,排除运输过程中的干扰因素。结果表明,本次施工配制的低密度水泥与室内实验结果一致,现场的材料在50~65℃的稠化时间与实验室样品稠化时间一致,抗压强度良好。低密度水泥候凝10 h,水泥固化达到设计强度。现场配制的低密度水泥粘度低,完全满足现场注入要求。低密度水泥的注入过程顺利,无任何施工事故发生。注入量和挤入量严格按照施工设计进行。漏失层2494~2599 m有水泥塞,封堵位置准确,堵漏效果显著,通过3 h的循环验漏,排量提高到正常钻进14 L/s,无漏失情况,证明堵漏成功。

5 结论

(1)通过使用硅醇、液碱、烧碱、聚合物制备了YL低密度水泥用有机缓凝剂,红外测试显示,制备的缓凝剂非常成功。热重测试显示,该缓凝剂抗温

性能达到了450℃。有机缓凝剂抗高温的主要原因是稳定的C=C双键转变成了稳定的-CH₃。

(2)常规性能测试显示,缓凝剂的加量对水泥的流变性和抗压强度没有显著的改变。温度的升高会缩短水泥浆液的稠化时间,属于正常的变化规律和设计范围。

(3)高温高压(120℃、68.5 MPa)稠化实验证实,制备的缓凝剂具有良好的缓凝效果,可以在高温高压的条件下,随着缓凝剂加量增加,逐渐延长水泥浆液的稠化时间;加入0.4%的缓凝剂,稠化时间为225 min。上述试验数据,已经满足现场施工要求,具备了应用条件。通过在邢台盐矿井的现场应用,证明制备的缓凝剂拥有良好的应用效果,满足了施工的需求,能够延长低密度水泥浆液的稠化时间。

参考文献(References):

- [1] 徐生江,鲁铁梅,戎克生,等.准噶尔盆地车排子火山岩地层防漏堵漏技术[J].油田化学,2022,39(2):216-221.
XU Shengjiang, LU Tiemei, RONG Kesheng, et al. Leakage prevention and plugging technology of Chepaizi volcanic rock formation in Junggar Basin[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(2): 216-221.
- [2] 王宏超.低密度膨胀型堵漏浆在湘页1井的应用[J].石油钻探技术,2012,40(4):43-46.
WANG Hongchao. Application of expandable low-density slurry plugging technique in Well Xiangye 1[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012, 40(4): 43-46.
- [3] 狄强.防漏增稠低密度水泥浆体系在固平27-29井的应用[J].石化技术,2018,25(2):221.
DI Qiang. Application of leak proof and toughened low-density cement slurry system in Guping 27-29 well[J]. Petrochemical Technology, 2018, 25(2): 221.
- [4] 李锦峰.恶性漏失地层堵漏技术研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2019,46(5):19-27.
LI Jinfeng. The status and development direction of plugging technology for severe circulation loss formation[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2019, 46(5): 19-27.
- [5] 刘金华.顺北油气田二叠系火成岩漏失分析及堵漏技术[J].钻探工程,2023,50(2):64-70.
LIU Jinhua. Leakage analysis and plugging technology for Permian igneous rock in Shunbei Oil and Gas Field[J]. Drilling Engineering, 2023, 50(2): 64-70.
- [6] 蒋炳,严君凤,张统得.HTD-3型高温堵漏材料研制及性能评价[J].钻探工程,2022,49(1):57-63.
JIANG Bing, YAN Junfeng, ZHANG Tongde. Development and performance evaluation of HTD-3 high temperature plugging material[J]. Drilling Engineering, 2022, 49(1): 57-63.
- [7] 王胜,吴丽钰,蒋贵,等.深孔纳米复合水泥基护壁堵漏材料研究[J].钻探工程,2021,48(12):7-13.
WANG Sheng, WU Liyu, JIANG Gui, et al. Nano composite cement based wellbore protection and plugging materials for deep drilling[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(12): 7-13.
- [8] 周建伟,余保英,孔亚宁,等.热处理对聚合物改性纤维增韧水泥基复合材料物理力学性能的影响[J].硅酸盐通报,2021,40(2):392-400.
ZHOU Jianwei, YU Baoying, KONG Yaning, et al. Effect of heat treatment on physical and mechanical properties of polymer modified fiber toughened cement-based composites[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(2): 392-400.
- [9] 张宝,夏书良,潘华峰,等.低密度高强度固井水泥浆的研究与应用[J].断块油气田,2009,16(5):120-122.
ZHANG Bao, XIA Shuliang, PAN Huafeng, et al. Research and application of low density and high strength cementing slurry[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2009, 16(5): 120-122.
- [10] 肖昌,景艳波,姚棋文,等.井壁稳定性预测方法研究与应用[J].断块油气田,2015,22(1):108-112.
XIAO Chang, JING Yanbo, YAO Qiwen, et al. Research and application of prediction method of wellbore stability[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2015, 22(1): 108-112.
- [11] 赵常青,张成金,孙海芳,等.油井水泥宽温带缓凝剂SD210L的研制与应用[J].天然气工业,2013,33(1):90-94.
ZHAO Changqing, ZHANG Chengjin, SUN Haifang, et al. Development and application of the well cement retarder SD210L with a wide high temperature range[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(1): 90-94.
- [12] Guo S., Bu Y., Shen Z., et al. The effect of synthesis conditions on the performance of large temperature difference retarder[J]. Research Journal of Applied Sciences Engineering & Technology, 2013(5):4751-4756.
- [13] Zhang L., Zhuang J., Liu H., et al. Terpolymerization and performance of 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid/itaconic acid/N-vinyl-2-pyrrolidone[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(5).
- [14] 卢娅,李明,郭子涵,等.聚合物类油井水泥缓凝剂的研究现状概述[J].塑料工业,2016,44(2):23-26,33.
LU Ya, LI Ming, GUO Zihan, et al. Advances in polymer-based oil well cement retarder[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2): 23-26, 33.
- [15] 严思明,李省吾,高金,等.AA/SSS/APO三元共聚物缓凝剂的合成及性能研究[J].钻井液与完井液,2015,32(1):81-83.
YAN Siming, LI Xingwu, GAO Jin, et al. The synthesis of and study on AA/SSS/APO terpolymer retarder[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2015, 32(1): 81-83.
- [16] 汪晓静,桑来玉,周仕明,等.超高温缓凝剂DZH-3的性能研究[J].石油钻探技术,2009(3):22-25.
WANG Xiaojing, SANG Laiyu, ZHOU Shiming, et al. Lab research on DZH-3: An ultra-high-temperature retarder[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009(3): 22-25.
- [17] 张乔生.缓凝剂对水泥砂浆流动性能和力学性能的影响[J].当代化工,2023,52(8):1831-1834,1843.
ZHANG Qiaosheng. Effect of retarders on flowability and mechanical properties of cement mortar[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(8): 1831-1834, 1843.

(编辑 荐华)