

三维约束条件下 MgO 膨胀剂对油井水泥石 早期性能的影响

诸华军¹, 华苏东², 吴其胜¹, 张长森¹, 杨 涛²

(1. 盐城工学院材料工程学院, 江苏盐城 224051; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210009)

摘要:为探讨三维约束条件下 MgO 膨胀剂对油井水泥石早期性能的影响,通过水泥石线膨胀率、抗压强度和孔结构的测定,结合 XRD、DSC、SEM/EDS 等微观分析手段,对掺入 MgO 膨胀剂油井水泥石的早期性能和 MgO 膨胀作用机制进行研究。结果表明:三维约束条件下,MgO 水化产生的膨胀力有利于油井水泥石抗压强度和孔结构的优化,有望改善水泥环的胶结强度和防窜性能;MgO 膨胀剂掺量为 12% 时,油井水泥石经 80 °C 养护 1 d 和 7 d 的自由线膨胀率分别为 0.034% 和 0.072%,水泥石三维约束膨胀经 80 °C 养护 3 d 和 7 d 的抗压强度为 27.5 MPa 和 31.6 MPa,较净浆油井水泥石提高了 41.8% 和 49.1%,较自由膨胀水泥石提高了 9.6% 和 16.2%;80 °C 养护 7 d 的三维约束膨胀水泥石孔隙率仅为 22.7%,较净浆油井水泥石降低了 30.8%,较自由膨胀油井水泥石降低了 16.8%,且孔径尺寸向小孔(无害孔)方向移动;80 °C 养护 7 d 的油井水泥石试样出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰,DSC 测试在 365 °C 附近出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的吸热峰,水泥石结构致密,且检测到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体的存在,证实了 MgO 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的过程。

关键词:油井水泥; 三维约束条件; 膨胀剂; 致密程度

中图分类号:TE 256

文献标志码:A

Effect of MgO expanding agent on early performance of oil well cement under three dimensional constraint

ZHU Hua-jun¹, HUA Su-dong², WU Qi-sheng¹, ZHANG Chang-sen¹, YANG Tao²

(1. School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: In order to explore the effect of MgO expanding agent on the early performance of oil well cement under three-dimensional constraint, the early performance of oil well cement with the addition of MgO expanding agent and expansion mechanism of MgO were studied through the analysis of expansion rate, compressive strength, pore structure of cement and different methods of micro-analysis, such as XRD, DSC and SEM/EDS. The results show that under three-dimensional constraint the expansive force from MgO hydration can improve the compressive strength of oil well cement and porosity. The bonding strength and property for channeling prevention of cement sheath can also be enhanced. When the dosage of MgO expanding agent is 12%, the free-expansion rate of oil well cement curing at 80 °C for 1 days and 7 days are 0.034% and 0.072% respectively. Under three-dimensional constraint, compressive strength of cement with MgO curing at 80 °C for 3 days and 7 days were 27.5 MPa and 31.6 MPa, which increase by 41.8% and 49.1% compared with that of cement paste, and 9.6% and 16.2% compared with that of free-expansion cement paste, respectively. The porosity of cement with MgO under three-dimensional constraint, which is 22.7%, decreases by 30.8% compared with that of cement paste and 16.8% compared with that of free-expansion oil well cement, and the pore size tends to be smaller (harmless pores). A $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diffraction peak exists in the XRD spectrum of oil well cement curing at 80 °C for 7 days. Endotherm peak of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ appears at 365 °C in DSC curves. The com-

收稿日期:2013-01-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51072080); 江苏省自然科学基金项目(BK20130428); 江苏省高校自然科学研究面上项目(12KJB430014); 江苏省新型环保重点实验室开放课题基金项目(AE201113); 江苏省生态环境材料重点建设实验室开放课题项目(EMI201209)

作者简介:诸华军(1981-),男,讲师,博士,博士后,主要从事油井水泥基础及性能优化研究。E-mail:hjzhu2008@163.com。

pactness of cement structure and existence of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystal proved the reaction behavior that MgO forms $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Key words: oil well cement; three-dimensional constraint; expanding agent; compactness

油气资源的开发质量和开采效率与油气井固井质量密切相关,而油井水泥浆体作为油气藏固井的基本材料,其性能的优劣直接影响油气井固井质量。常规油井水泥浆体存在硬化体收缩率大的缺陷,是造成固井一界面和二界面胶结质量差的主要原因,严重时会引起地层流体窜流和井口窜冒等事故,不仅降低油气采收率,且带来严重的环境和安全问题^[1-5]。目前普遍认为加入晶体膨胀剂是解决水泥浆体收缩的有效方法^[6-9],相继开展了 CaO 类膨胀剂、 MgO 类膨胀剂、钙矾石类膨胀剂、发气剂和复合型膨胀剂^[10-14] 等方面的研究工作,进而对水泥石的收缩性能进行改性优化。Spangle 和 Cheung 等^[15-16] 对油井水泥用 MgO 膨胀剂的制备工艺进行了研究分析;马洪洁和华苏东等^[17-18] 研究了膨胀剂掺量对水泥石的补偿收缩性能的影响;Saidin 等^[19] 对不同温度条件下油井水泥浆体中 MgO 膨胀剂的作用效果进行了评价,姚晓^[20] 对加入 MgO 膨胀剂的油井水泥浆体性能及其影响因素进行了深入探讨。此外,Chandler 公司、中国海洋石油总公司、部分高校及研究院也针对油井水泥浆体膨胀率的测定进行了测试仪器的开发研究^[21-22]。相关研究主要集中在自由条件下膨胀剂对水泥浆体性能的影响作用,而在实际应用过程中,油井水泥浆体服役于井壁-套管-环空水泥浆柱的三维空间。笔者通过在油井水泥中加入不同掺量的 MgO 膨胀剂,对自由膨胀和三维约束膨胀条件下水泥石的抗压强度和孔径分布情况进行分析,并结合三维约束条件下 MgO 膨胀剂的水化模型,采用水化产物 XRD、DSC、SEM/EDS 分析等方法对 MgO 膨胀机制进行研究。

1 试 验

1.1 原材料

G 级高抗硫油井水泥(南京); MgO 膨胀剂(江苏华博),样品经 $80\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛筛余量为 5%;USZ 减阻剂(河南卫辉)。

1.2 试验方法

油井水泥浆体制备按 API SPEC 10 规范进行, MgO 膨胀剂掺量以水泥质量计(内掺法),掺量分别为 3%、6%、9% 和 12%,浆体水灰比为 0.44,掺入 MgO 膨胀剂的水泥浆体中加入适量 USZ 减阻剂对浆体的流动性能进行调节,水浴养护温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

三维约束抗压强度试样成型模具为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的正方体钢模(模具见图 1),浆体注入模具后,随模密封养护,至规定龄期时脱模测试水泥石抗压强度;测长试样成型模具为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 60\text{ mm}$ 的长方体钢模,试样硬化后拆模,至规定龄期测试试样长度。通过 GT-60 型压汞仪(美国)、ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士)、STA449C 型综合热分析仪(德国)和 JSM-5900 型扫描电子显微镜(日本)对 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护 7 d 水泥石试样的结构、成分和微观形貌进行测试分析。



图 1 三维约束试样成型模具

Fig. 1 Appearance of forming mould for three dimensional constraint samples

2 试验结果分析

2.1 水泥石性能结构分析

(1) 水泥石线膨胀率。图 2 为自由膨胀条件下,不同 MgO 掺量的油井水泥石经 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护不同龄期时的线膨胀率。

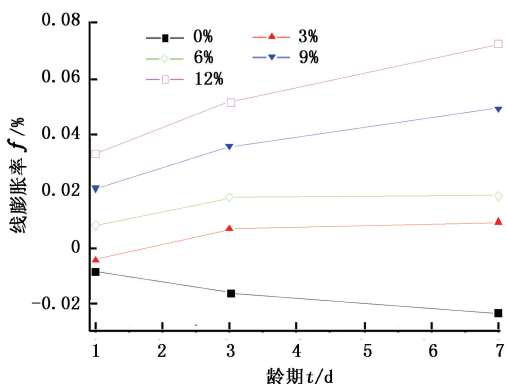


图 2 不同 MgO 掺量油井水泥石的自由膨胀曲线

Fig. 2 Expansion curves of oil well cement stone with different dosage of MgO in unrestrictive conditions

由图 2 可见, MgO 膨胀剂的加入能有效提高油井水泥石的线膨胀率。净浆油井水泥石具有收缩特性,且随着养护龄期的延长,收缩率逐渐增大,水泥

石养护 1 d 和 7 d 时线膨胀率分别为 -0.008% 和 -0.023% 。加入 MgO 能有效改善油井水泥石的收缩性能。同龄期时,水泥石线膨胀率随着 MgO 掺量的增大而逐渐提高;在相同 MgO 掺量时,油井水泥石的线膨胀率随养护龄期的延长而逐渐增大,但增长速率逐渐减缓;当 MgO 掺量为 12% 时,油井水泥石

1 d 和 7 d 的线膨胀率分别为 0.034% 和 0.072% 。掺入 MgO 的油井水泥石具有的膨胀性能,在约束条件下产生体积膨胀,有利于水泥环一、二界面胶结性能的提高。

(2) 水泥石抗压强度。图 3 为不同 MgO 掺量的油井水泥石经 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护不同龄期时的抗压强度。

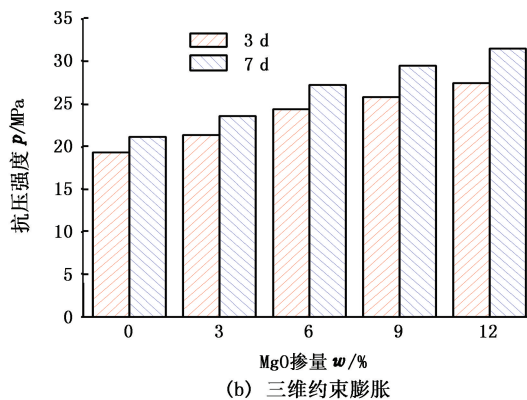
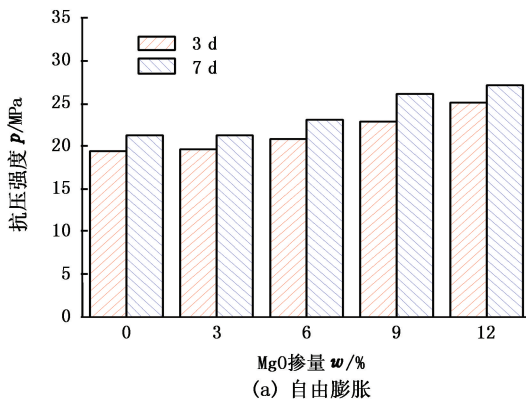


图 3 不同 MgO 掺量的油井水泥石抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of oil well cement stone with different dosage of expansive agent

由图 3 可见,自由膨胀和三维约束膨胀条件下,MgO 膨胀剂的加入均有利于油井水泥石抗压强度的提高,且抗压强度随着 MgO 掺量的增大而逐渐提高。净浆油井水泥石 3 d 和 7 d 的抗压强度分别为 19.4 MPa 和 21.2 MPa,当 MgO 掺量为 12% 时,自由膨胀油井水泥石 3 d 和 7 d 的抗压强度为 25.1 MPa 和 27.2 MPa,而三维约束膨胀水泥石 3 d 和 7 d 的抗压强度为 27.5 MPa 和 31.6 MPa,较同龄期净浆水泥石试样提高了 41.8% 和 49.1%,且较自由膨胀试样提高了 9.6% 和 16.2%。油井水泥石抗压强度的提高有利于油气井固井质量的改善。

(3) 水泥石孔结构。图 4 为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护 7 d 时,不同 MgO 掺量的油井水泥石的孔径分布曲线。由图 4 可见,自由膨胀和三维约束膨胀条件下,MgO 膨胀剂的加入均有利于油井水泥石孔结构性能的优化。净浆油井水泥石的孔隙率较大,为 32.8%,最可几孔径为 $58.8\text{ }\mu\text{m}$;随着 MgO 掺量的增大,油井水泥石孔隙率逐渐减小,且孔径尺寸逐渐向小孔方向移动。当 MgO 掺量为 12% 时,自由膨胀试样的孔隙率为 27.3%,最可几孔径为 $48.0\text{ }\mu\text{m}$;而三维约束膨胀试样的孔隙率仅为 22.7%,分别较净浆油井水泥石和自由膨胀油井水泥石降低了 30.8% 和 16.8%,且水泥石最可几孔径降低为 $31.1\text{ }\mu\text{m}$ 。MgO 的加入使水泥石孔隙率大幅降低,孔径尺寸得到细化,显著提高了水泥石的致密程度,有助于油井水泥石综合性能(抗渗、抗腐蚀、胶结强度等)的提高。

2.2 MgO 膨胀剂的膨胀作用机理

(1) 水泥浆体膨胀模型。图 5 为三维约束条件下掺 MgO 膨胀剂油井水泥浆体的膨胀模型。

水泥的水化是一个长期连续过程,油井水泥中加入 MgO 膨胀剂后,MgO 水化生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,体积发生膨胀(体积膨胀率为 212.6%^[23]),但在三维约束条件下,油井水泥浆体的总体积不变,MgO 水化产生的体积膨胀只能作用于水泥浆体,而水泥浆体具有黏弹性,在 MgO 水化产生的膨胀力作用下将产生黏性流动,挤占水泥浆体中的孔体积,进而降低水泥浆体的孔隙率,提高水泥石的致密程度。MgO 掺量越高,水化产生的膨胀力越大,越有利于水泥石密实性的提高。

(2) 水泥石 XRD 分析。图 6 为三维约束条件下,净浆油井水泥石和掺 12% MgO 膨胀剂的油井水泥石经 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护 7 d 时的 XRD 图谱。

由图 6 可见,净浆油井水泥石和掺入 12% MgO 膨胀剂油井水泥石中主要含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、AFm 及少量未完全反应的 C_3S 、 C_2S 矿物。分析发现,掺入 12% MgO 膨胀剂的油井水泥石试样中,在 18.5° 、 38.0° 、 50.8° 、 68.2° 、 68.9° 和 72.1° 位置出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰,由于 MgO 掺量及其转化率的影响, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰较小,且部分与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰重叠,而净浆油井水泥石未发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的衍射峰。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 衍射峰的出现表明 MgO 反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 过程的进行。

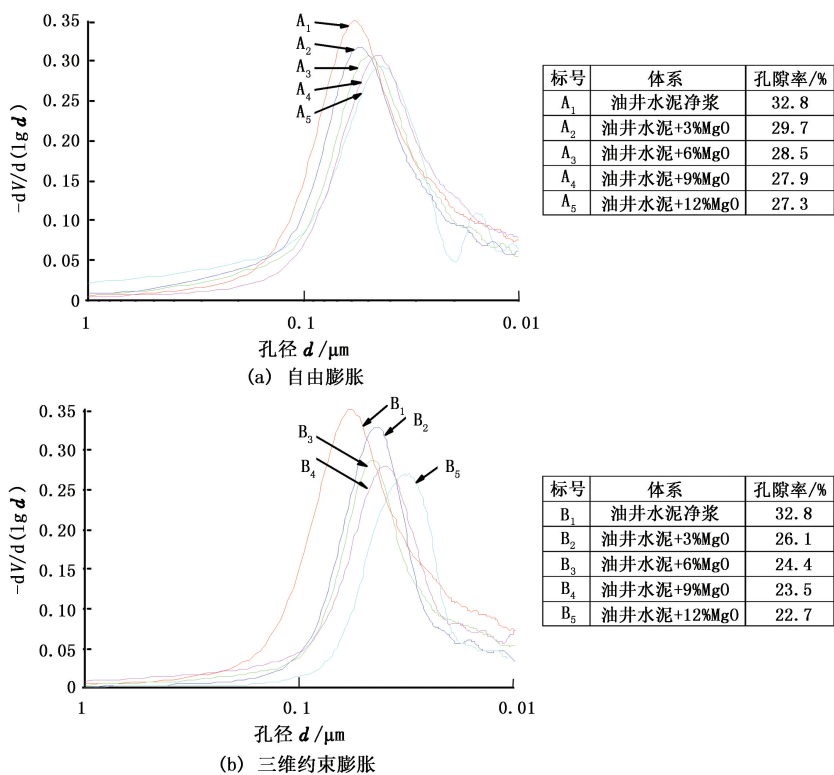


图 4 不同 MgO 掺量时油井水泥石的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of oil well cement stone with different dosage of expansive agent

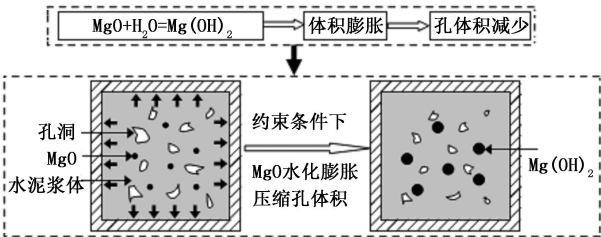


图 5 三维约束条件下掺 MgO 油井水泥浆体的膨胀模型

Fig. 5 Expanding model of oil well cement paste with MgO under three dimensional constraint

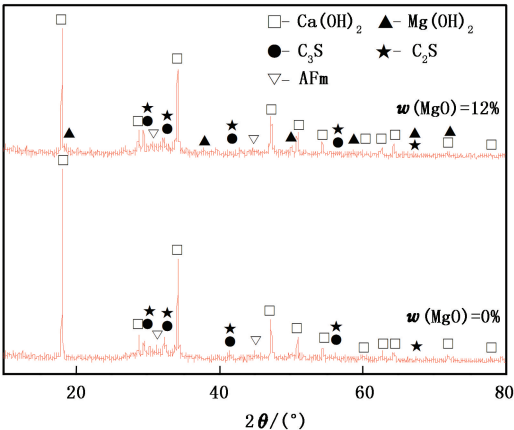


图 6 三维约束条件下油井水泥石的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of oil well cement stone under three dimensional constraint

(3) 水泥石 DSC 分析。图 7 为三维约束条件下,净浆油井水泥石和掺 12% MgO 的油井水泥石经 80 ℃ 养护 7 d 时的 DSC 曲线。

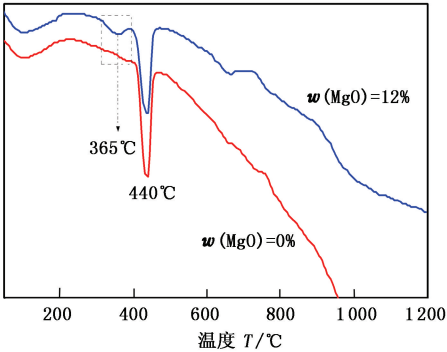


图 7 三维约束条件下油井水泥石的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of oil well cement stone under three dimensional constraint

由图 7 可见,净浆油井水泥石和掺入 12% MgO 油井水泥石的 DSC 曲线基本类似。两曲线的最强吸热峰均出现在 440 ℃ 附近,该吸热峰是由 Ca(OH)₂ 脱水形成。在 365 ℃ 附近,掺入 12% MgO 油井水泥石的 DSC 曲线上出现了吸热峰,而净浆油井水泥石未出现该吸热峰,该温度区域吸热峰是由 Mg(OH)₂ 脱水形成 MgO 所致,辅助证明了 MgO 反应生成了 Mg(OH)₂。

(4) 水泥石 SEM/EDS 分析。图 8 为三维约束条

件下,油井水泥石经 80 ℃ 养护 7 d 时的 SEM 照片。

由图 8 可见,油井水泥中加入 MgO 有利于水泥石致密程度的提高。净浆油井水泥石中含有许多微孔,整体结构较疏松;而加入 12% MgO 的油井水泥石试样结构致密。主要原因是 MgO 膨胀剂水化产生的膨胀力作用于油井水泥浆体,压缩了水泥浆体中的孔体积,提高了水泥石的致密程度。图 9 为 80 ℃ 养护 7 d 时掺 12% MgO 的油井水泥石中区域 A 的 SEM-EDS 选区分析,可见在水泥浆体中形成了层状结构晶体。通过能谱仪(EDS)对区域 A 进行元素分析,发现其中主要元素为 Mg、O、Ca 和 Si,对其进行原子配比分析

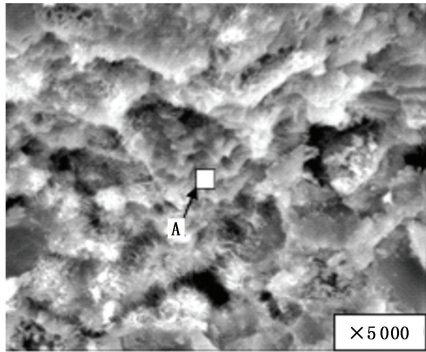


图 9 三维约束条件下掺 12% MgO 油井水泥石的 SEM 照片及区域 A 的 EDS 谱
Fig. 9 SEM micrograph and EDS spectra of area-A of oil well cement stone with 12% MgO expansive agent under three dimensional constraint

3 结 论

(1)自由膨胀条件下,MgO 膨胀剂的加入能有效补偿油井水泥石的体积收缩,并产生体积膨胀。当 MgO 掺量为 12% 时,油井水泥石经 80 ℃ 养护 1 d 和 7 d 的线膨胀率分别为 0.034% 和 0.072%。

(2)三维约束条件下,MgO 膨胀剂的加入有利于油井水泥石早期性能的提高。当 MgO 掺量为 12% 的油井水泥石经 80 ℃ 养护 3 d 和 7 d 时,三维约束膨胀试样抗压强度较净浆油井水泥石提高了 41.8% 和 49.1%,较自由膨胀水泥石提高了 9.6% 和 16.2%;养护 7 d 时水泥石的孔隙率仅为 22.7%,较净浆油井水泥石降低了 30.8%,较自由膨胀油井水泥石降低了 16.8%,且孔径尺寸向小孔(无害孔)方向移动。

(3)三维约束条件下,掺 12% MgO 膨胀剂的油井水泥石经 80 ℃ 养护 7 d 时,水泥石试样出现了 $Mg(OH)_2$ 的衍射峰,DSC 测试在 365 ℃ 附近出现了 $Mg(OH)_2$ 的吸热峰,水泥石结构连续、致密,且检测到 $Mg(OH)_2$ 晶体的存在,证实了 MgO 反应生成 Mg

可知,该晶体产物应为 $Mg(OH)_2$ 。

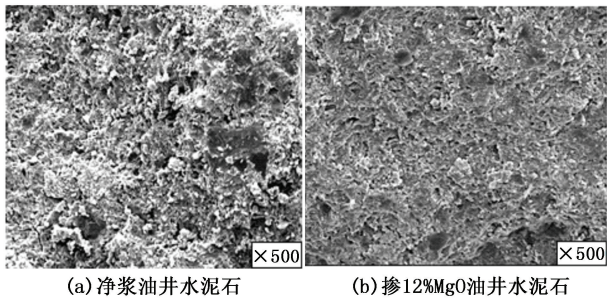
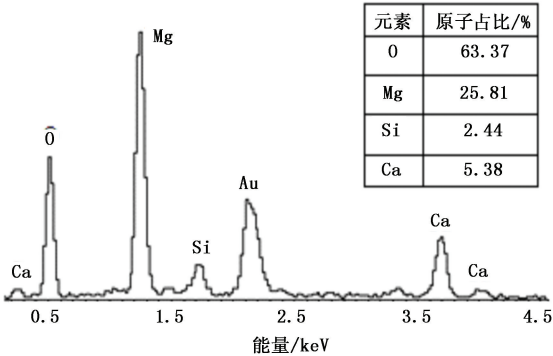


图 8 三维约束条件下油井水泥石的微观形貌
Fig. 8 SEM micrograph of oil well cement stone under three dimensional constraint



(OH)₂ 的过程。

参考文献:

[1] REDDY B R, XU Y, RAVI K. Cement shrinkage measurement in oilwell cementing: a comparative study of laboratory methods and procedures [J]. SPE Drilling and Completion, 2009,24(1):104-114.

[2] RAVI K, BOSMA M, GASTEBLED O. Improve the economics of oil and gas wells by reducing the risk of cement failure[C]//ADC/SPE Drilling Conference. Dallas: Society of Petroleum Engineers, 2002:377-389.

[3] EL-HASSAN H, SULTAN M, SAEED A A, et al. Using a flexible, expandable sealant system to prevent microannulus formation in a gas well: a case history [C]//SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Kingdom: Society of Petroleum Engineers, 2005:39-45.

[4] 姚晓. 油井水泥膨胀剂研究(I):水泥浆体的收缩与危害[J]. 钻井液与完井液, 2004,21(4):52-55.
YAO Xiao. Study on expandant of oil well cement (I): volume shrinkage and damage [J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2004,21(4):52-55.

[5] 步玉环,柳华杰,宋文字. 晶格膨胀剂对水泥-套管界

- 面胶结性能的影响实验[J]. 石油学报, 2011, 32(6): 1067-1071.
- BU Yu-huan, LIU Hua-jie, SONG Wen-yu. Experimental study on effects of lattice expansive agent on cement-casing interfacial bonding quality[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(6): 1067-1071.
- [6] NOKKEN M R. Expansion of MgO in cement pastes measured by different methods [J]. ACI Materials Journal, 2010, 107(1): 80-84.
- [7] ZHANG Z B, XU L L, TANG M S. Synergistic effect of MgO-based expansive agent and shrinkage-reducing admixture on compensating the shrinkage of cementitious materials[J]. ACI Special Publication, 2009, 262: 395-408.
- [8] BAUMGARTE C, THERCELIN M, KLAUS D. Case studies of expanding cement to prevent microannular formation[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: Society of Petroleum Engineers, 1999: 3-6.
- [9] RUDI R R S. New additive for improving shearbond strength in high temperature and pressure cement[C]//SPE Asia Pacific Drilling Technology. Kuala Lumpur: Society of Petroleum Engineers, 2000: 28.
- [10] 徐鹏, 邹建龙, 赵宝辉, 等. 油井水泥膨胀剂研究进展[J]. 油田化学, 2012, 29(3): 368-374.
- XU Peng, ZOU Jian-long, ZHAO Bao-hui, et al. Developments of expanding additives for oil well cementing compositions[J]. Oilfield Chemistry, 2012, 29(3): 368-374.
- [11] APPAH D, REICHETSEDER P. Selection and use of CaO-expanding cements [J]. Energy Exploration and Exploitation, 2001, 19(6): 581-591.
- [12] NOCUN-WCZELIK W, KONIK Z, STOK A. Blended systems with calcium aluminate and calcium sulphate expansive additives[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(2): 939-943.
- [13] MO L W, DENG M, TANG M S. Effects of calcination condition on expansion property of MgO-type expansive agent used in cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(3): 437-446.
- [14] 孙凌, 吕容平, 蔡涛, 等. 氮气膨胀剂的研究与应用[J]. 钻井液与完井液, 2006, 23(2): 33-36.
- SUN Ling, LÜ Rong-ping, CAI Tao, et al. Study and application of nitrogen-expanding agent for cement slurry [J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2006, 23(2): 33-36.
- [15] SPANGLE L B. Expandable cement composition: US, 04797159[P]. 1989-01-10.
- [16] CHEUNG P S. Expanding additive for cement composition: US, 5942031[P]. 1999-08-24.
- [17] 马洪洁. 利用晶格膨胀剂提高二界面固井质量技术[J]. 石油天然气学报, 2008, 30(1): 271-272.
- MA Hong-jie. Application of lattice expansive agent to improve the cementing quality of two contacts cementing system[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2008, 30(1): 271-272.
- [18] HUA S D, YAO X. Properties and application of high toughness oil-well cementing material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(6): 786-790.
- [19] SAIDIN S, SONNY I, NURUDDIN M F. A new approach for optimizing cement design to eliminate microannulus in steam injection wells [C]//International Petroleum Technology Conference. Kuala Lumpur: International Petroleum Technology Conference, 2008: 1527-1541.
- [20] 姚晓. 油井水泥膨胀剂研究(II): 膨胀机理及影响因素[J]. 钻井液与完井液, 2004, 21(5): 43-48.
- YAO Xiao. Study on expandant for oil well cement (II): expanding mechanism [J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2004, 21(5): 43-48.
- [21] 罗宇维, 方国伟, 冯克满, 等. 研究水泥浆膨胀率的新型设备及方法[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(6): 47-51.
- LUO Yu-wei, FANG Guo-wei, FENG Ke-man, et al. New-type of apparatus and method of researching cement slurry swelling rate[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2011, 28(6): 47-51.
- [22] 彭园, 姚晓, 郭盈盈, 等. 高温高压水泥浆体体积稳定性测定仪的研制[J]. 石油钻探技术, 2012, 40(4): 115-118.
- PENG Yuan, YAO Xiao, GUO Ying-ying, et al. Development of measuring instrument for evaluating volume stability of HTHP cement slurry [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012, 40(4): 115-118.
- [23] 方坤河. 过烧氧化镁的水化及其对混凝土自生体积变形的影响[J]. 水力发电学报, 2004, 23(4): 45-49.
- FANG Kun-he. Hydration of excessively combusted magnesium oxide and its influence on autogenous volume change of concrete [J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2004, 23(4): 45-49.