

北极永久冻土层固井水泥浆技术发展历程

齐 营

中海油服油田化学事业部 河北 廊坊 065000

摘 要：本文描述了北极地区永久冻土层固井水泥浆技术的发展历程。从早期给候凝期的硅酸盐水泥或添加了促凝剂的硅酸盐水泥加热，到后来的高铝水泥的尝试，最后发展到油井水泥添加石膏的水泥浆体系。硅酸盐/石膏体系在0℃以下能快速发展出足够的抗压强度。具有低水化热、抗多循环冻/化，简化施工，价格低廉等优点。

关键词：永久冻土层；水泥浆；硅酸盐/石膏水泥；高铝水泥

引言：北极地区蕴藏着丰富的油气资源，2008年美国地质调查局的调查资料显示，北极地区原油储量约800亿桶，天然气储量 $47 \times 10^{14} \text{m}^3$ ，分别占全球尚未开发石油和天然气储量的13%和30%^[1]。这些油气储量的84%都在海底，仅阿拉斯加海域油气储量就可能占总储量20%。但受制于特殊的气候、偏远和生态保护等因素，北极地区的油气资源尤其是海底还没有得到大规模开发。北极地区存在大范围的永久冻土层，陆地和近岸海底均有分布。有些地方的冻土层深达600米，对钻井包括固井作业造成极大挑战。

1 永久冻土水泥浆的难点和技术规范

1.1 难点

北极地区固井的主要难点都与低温有关，主要表现在导管和表层套管固井。冻土层以下的地温梯度恢复正常，可以按照常规手段和实验方法进行水泥浆的设计和实验。为了应对北极地区的极端气候，经过多年的研究和实践，业界逐渐对冻土层水泥浆应具备的性能和实验方法提出了相应的要求和标准。

Robert F. Mitchell等人于2006年编撰的《Petroleum Engineering Handbook, Volume II》^[2]中对永久冻土层水泥浆的基本性能要求总结为：

- ◆ 充足的泵送时间
- ◆ 无需加热就能在井下凝固
- ◆ 低水化热
- ◆ 合理的候凝时间
- ◆ 能够在0℃下凝固而不是结冻
- ◆ 能够达到足够的抗压强度
- ◆ 冻/化循环过程中保持足够的完整性

其他性能还包括：

- ◆ 现场作业人员和设备能够容易干混
- ◆ 流变性能可控
- ◆ 在低温条件下能够连续混配水泥浆

◆ 无自由水

1.2 技术规范

早期冻土水泥浆的实验并没有统一的实验标准，1971年API Cement Standardization Committee 10成立了一个由油公司、油服公司和水泥生厂商的11人团队深入北极，对北极地区的固井作业，水泥浆实验做了调研，并最终形成了北极水泥浆实验标准^[2]。该标准1974年在API RP10B第19版被列为暂行标准，并于1979年的API RP10B第21版取消暂行，正式列入规范^[2]。

2 永久冻土层固井水泥浆技术演变

纵观上世纪40年代到80年代的永久冻土层水泥浆技术发展史，可以分为两个阶段。即：技术探索期和技术成熟期。

2.1 1943-1953，技术探索期

1923-1926年，美国地质调查局对阿拉斯加北部苔原地带陆续开展地质调查，并于1930年完成调查报告。1944-1953年由美国海军主导对阿拉斯加NPR-4及其相邻区域进行了系统的钻探，并于1958年完成勘探报告^[5]。根据现在能查到的文献，在阿拉斯加的NPR-4及其相邻区域共完成了6口井的固井作业^[4]，早期对于导管和表层固井采用了硅酸盐水泥或API-C级添加促凝剂，如氯化钙等盐类。但是这种水泥在冻土层的表现差，主要问题是强度发展非常慢。也有个别井采用纯石膏固井，并取得了不错的效果^[3]。根据1958年美国内务部和海军撰写的“Exploration of Naval Petroleum Reserve No. 4 and Adjacent Area”^[5]记载，为了加速水泥浆的水化，后期采用对固井水泥浆在泵送前和候凝期加热的方式。美国海军军官Foster L. White上尉（时任助理钻井工程师）发现，硅酸盐水泥或者API-C级水泥在没有加热的情况下，不但不能在冻土层中凝固，反而会因为温度过低而结冻。结冻后的水泥在后期钻入新地层的热泥浆作用下融化，虽然最终能够发展出强度，但是因为水泥浆中的冰

晶体是联通的，会导致水泥石的渗透率增大。

2.2 1960-1974, 技术成熟期

上世纪60年代，北极油气进入大开发时代，多种低温水泥浆涌现出来，对这方面的研究论文也大量见诸于期刊。Dowell的W. M. Thorvaldson于1962年在Journal of Canadian Petroleum Technology发表《A Study of Low Temperature Cementing》^[6]，揭示了高铝水泥在加拿大冬季的固井应用研究。实验室和现场应用显示在加拿大Alberta省的冬季（地层温度在3℃-16℃）条件下，高铝水泥水化反应能够保持较高的温度，并发展起足够的强度。实验室也模拟了北极-12℃的环境，水泥的72小时抗压强度在600psi-1400psi之间。

1968年ARCO首先在Prudhoe Bay取得重大发现，开启了北极近岸浅滩的石油大开发，也迎来了冻土层固井技术也得到了巨大发展。高铝水泥能够与水发生高放热的水化反应，在候凝期间能够保持较高温度，因此能够在冻土中发展出足够的强度。但是它的缺点是高水化热^[7]易导致冻土层融化，造成漏失和垮塌。更为严重的问题是高铝水泥一旦遇到硅酸盐水泥就可能闪凝，进而导致更为严重的井下事故。另外，高铝水泥的成本极高也限制了它的推广。Joseph U. Messenger等人于1969年12月申请了用搬土和绿坡缕石等黏土配置低比重高铝水泥浆的专利-US3581825^[8]。黏土的引入提高了造浆率，在满足强度要求的同时，也降低了水化热。但还是不能解决高铝水泥跟硅酸盐水泥的不兼容问题。

1970年5月Halliburton的L. F. Maier等人发表SPE2825“Cementing Materials for Cold Environments^[9]”，提出用氯化钠NaCl为防冻抑制剂，柠檬酸钠为缓凝剂，将API油井G级水泥跟石膏的比例优化在1:1.6（质量比），同时还可以使用岩沥青（Gilsonite）降低水泥浆的密度。Halliburton将这一体系申请了专利-US3891454^[10]，并命名为《PERMAFROST[®] Cement^[4]》。体系中的石膏在低温下能迅速水化并达到500psi以上的强度，而G级油井水泥在后期当井筒温度上升后水化并达到最终强度。另外，该体系相对高铝水泥有更低的水化热，避免了溶化冻土而导致的井径扩大和漏失等复杂情况。由于石膏与硅酸盐水泥天然的相容性，对技术套管以下的水泥浆影响很小，且施工简单，现场储存和混配方便。

1970年2月Dowell的E. F. Morris等人发表了SPE2824“Evaluation of Cement Systems for Permafrost^[11]”。用低温大型试验装置对“高铝/粉煤灰”和“硅酸盐/石膏”等体系做了一系列评价。评价结果显示，硅酸盐/石膏体系对冻土层和套管的胶结强度低，并且相对于“高铝/粉煤

灰体”系的抗压强度低。“高铝/粉煤灰体系”的水化热并不足以融化冻土层。当时研究的对象包括分别以乙醇和氯化钠为防冻抑制剂的1:1的G级油井水泥/石膏体系，纯高铝体系和1:1的高铝/粉煤灰体系。

针对上述问题和对硅酸盐/石膏体系的其他一些担心，Halliburton的W. C. Cunningham等人于1972年10月在“The Journal of Canadian Petroleum Technology”发表“Arctic Cement and Cementing^[12]”对“硅酸盐/石膏”水泥体系的①氯化钠会不会导致类似冻土路面融雪剂一样对冻土层产生融化现象；②该体系水泥与冰，水泥与砂石冰的混合物的胶结强度较低；③添加防冻抑制剂氯化钠的硅酸盐/石膏体系（纯的和泥浆污染过的）对比纯高铝，高铝/粉煤灰体系的水泥石（纯的和泥浆污染过的）对套管的腐蚀；④硅酸盐/石膏，纯高铝，高铝/粉煤灰体系的多循环冻化实验下的强度发展等做了大量的实验研究。结果显示，①以一定比例混配的G级油井水泥/石膏体系对冰，砂石冰的混合物的胶结强度随着时间的推移而增长。也没有发现盐运移的现象，说明在配浆水中的盐不会融化冻土。②该体系的水泥石的电阻虽然小于高铝/粉煤灰体系，但是没有低于地层中黏土和页岩的电阻率（0.2-4欧姆*米），说明体系中的盐对金属的电化学腐蚀作用不强。③在多循环冻化实验后水泥石强度没有降低，而高铝体系的水泥石发生在2-3个冻化循环后强度衰退，甚至发生开裂的现象。

1977年，Robert Johnson为美陆军“U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory”发表编号为77-35特殊报告-“Cements for structural concrete in cold regions^[13]”也进一步从化学反应的原理上阐述了高铝水泥在低温下的水化产物变化过程对水泥石强度和渗透率的破坏。反应如下：

1. 铝酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （CA）与水反应生成不稳定六面体结构的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （ CAH_{10} ）和氧化铝凝胶 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （ AH_3 ）

2. 在合适的条件下不稳定的 CAH_{10} 再结晶成为氧化铝凝胶 AH_3 并进一步生成稳定立方体结构的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （ C_3AH_6 ）



以上反应需要在有水环境下发生，温度高于25℃反应较快。因为六面体的 CAH_{10} 比立方体的 C_3AH_6 有更大的体积，反应后水泥石的孔隙率增大，强度降低。虽然冻土层常年温度保持在0℃以下，但是油井在生命周期中会反复出现温度变化，而温度变化必然导致地层中的冰融化，那么高铝水泥的强度衰退和孔隙率增加将成

为必然。

至此G级油井水泥/石膏的体系得到完善,该体系价格低,材料方便运输和储存。各项性能指标均能满足作业需求。并由此确立了在北极冻土带表层固井的不可替代的地位。此后,Dowell, US4054461^[14]; BJ, US4482379等公司都先后开发了基于这种体系的冻土层固井水泥浆体系。

3 总结

北极永久冻土层固井技术从上世纪40年代随着阿拉斯加油气资源的勘探和开发发展起来,其间陆续诞生了早强水泥浆体系、纯石膏固井、石膏油井水泥体系和高铝水泥体系等多种固井水泥浆体系。随着研究的深入,高铝水泥和硅酸盐/石膏水泥一度成为冻土固井的双雄。也是由于不断的研究和实践最终证明,石膏油井水泥体系无论从成本、现场使用的易用性和对各种复杂地质和气候条件的适应性都优于其他体系。

参考文献

[1]Donald L. Gautier. USGS, 环北极资源评估: 北极圈以北未探明石油和天然气的评估。美国地质调查局数字数据系列- DDS60.

[2]API水泥标准化委员会10, 世界固井实践, 1991年第一版

[3]Robert F. Mitchell. 石油工程手册. 第二卷. 钻井工程. 2006年: 327-327

[4]W. C. Cunningham. 北极水泥和固井. 加拿大是有技术杂志, 1972年 第10期: (49-55).

[5]John C. Reed, CDR, USNR, 海军石油4号储备区及邻区勘探, 美国政府印刷局, 华盛顿, 1958年: 45

[6]W. M. Thorvaldson. 低温固井研究. 加拿大是有技术杂志. 1962年, 6月: (64-71).

[7]Joseph U. Messenger, 永久冻土层估计工艺, 美国专利号: 3581825A, 1971年6月1日

[8]L. F. Maier, 寒冷地区固井材料, 加拿大是有技术杂志, 1971年10月

[9]Willis C Cunningham, 用于低温地层固井的水泥浆配方和方法, 美国专利号3891454A, 1975年6月24日.

[10]E. F. Morris, 冻土层固井水泥浆体系的评价, SPE 2824, 1970年

[11]W. C. Cunningham, 北极水泥浆和固井, 加拿大石油技术杂志, 1972年10月

[12][77-35特别报告] Robert Johnson, 寒冷地区混凝土用水泥 // 美国陆军寒冷地区研究与工程实验室, 1977年: 3-4

[13]Robert C. 固井工艺, 美国专利号4054461A, 1977年10月18日

[14]Benton L. Dibrell, 冷凝水泥成分及方法, 美国专利号4482379A, 1984年11月13日.