

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101935181 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201010251853. 4

实施例 1-2.

(22) 申请日 2010. 08. 12

邹建龙, 等. 《油井水泥缓凝剂研究进展》. 《油田化学》. 2008, 第 25 卷 (第 4 期), 386-389.

(73) 专利权人 天津中油渤星工程科技有限公司
地址 300451 天津市塘沽区津塘公路 40 号

审查员 扈春鹤

(72) 发明人 邢秀萍 谢承斌 王金芬 李立荣
霍明江

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

C04B 24/06 (2006. 01)

C09K 8/467 (2006. 01)

C04B 103/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101597487 A, 2009. 12. 09, 说明书第 4 页
实施例 1-4.

US 2005/0000734 A1, 2005. 01. 06, 全文.

CN 101537663 A, 2009. 09. 23, 说明书第 3 页

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种油井水泥中温缓凝剂

(57) 摘要

本发明涉及一种油井水泥中温缓凝剂; 由 1 重量份水、0.01 ~ 0.10 重量份有机磷酸或其盐类、0.01 ~ 0.10 重量份羟基羧酸或其盐类、0.02 ~ 0.05 重量份硼酸、0.01 ~ 0.02 重量份烷撑膦酸或盐组成; 该种温缓凝剂适用温度为 90°C ~ 140°C, 可应用于各种密度的水泥浆体系, 与多种外加剂体系配伍性强, 不影响水泥浆性能, 用此缓凝剂配制的水泥浆浆体稳定, 稠化过渡时间短, 稠化时间可调; 水泥石抗压强度发展快, 适用于中深井固井工程的需要。

1. 一种油井水泥中温缓凝剂,其特征在于:由 1 重量份水、0.01 ~ 0.10 重量份羟基乙叉二膦酸钠或羟基乙叉二膦酸钾、0.01 ~ 0.10 重量份羟基羧酸或其盐类、0.02 ~ 0.05 重量份硼酸、0.01 ~ 0.02 重量份烷撑膦酸或盐组成。

2. 根据权利要求 1 所述的油井水泥中温缓凝剂,其特征在于:羟基羧酸或其盐类,其分子结构中含有 HO-C-COO 或 HO-C-C-COO 基团。

3. 根据权利要求 1 所述的油井水泥中温缓凝剂,其特征在于:羟基羧酸或其盐类选自柠檬酸、葡庚酸、葡萄糖酸、酒石酸或其对应盐类的一种或两种。

一种油井水泥中温缓凝剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油井水泥中温缓凝剂。

背景技术

[0002] 目前在市场上可以买到的缓凝剂包含木质磺酸盐、羟乙基纤维素、羟甲基羟乙基纤维素和弱有机酸。最常用的水泥缓凝剂是木质磺酸钠或木质磺酸钙。作为缓凝剂在循环约 90℃ 的温度下能够很好地发挥作用。其缺点之一是不一致性。取决于来源是硬木还是软木,甚至可能树木砍伐的时间不同都能够观察到它们的差别。由于性能不稳定和存在杂质,使用木质磺酸盐需要做大量的试验来确定稠化时间。木质磺酸盐能够使用的最大温度约为 115℃,通过掺入有机酸或水溶性硼酸盐之类的缓凝增强剂可以使最大温度高达 200℃ 以上。通常使用的有机酸为酒石酸或葡萄糖酸,但是有机酸往往会破坏某些降失水剂的效果。

[0003] Brothers 等人,利用一种 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸 (AMPS) 共聚物做缓凝剂,这种聚合物是一种很有效的缓凝剂,但是在淡水中温度上限约为 120℃。象木质磺酸盐一样在更高的温度下需要某种缓凝增强剂。这种缓凝剂确实提供可重现的结果并产生一种稠化时间随浓度增大而延长的线性关系。

[0004] 含有羧基的聚合物有助于延缓水泥的凝结。象丙烯酰胺共聚物那样,在水泥浆的 pH 值环境中经历水解作用的聚合物可能就地产生羧基。如果共聚物中存在明显数量的丙烯酰胺,在接近 50℃ 以上的温度下,丙烯酰胺将会水解,将会使水泥严重缓凝。人们可能利用这个性能使水解产物产生缓凝作用。但在实践中这将是极其困难的。因此人们宁可利用不会水解成羧基或具有抗这种水解作用的单体。作为缓凝剂的一种明显选择是一种丙烯酸共聚物,象 AMPS (中文)/丙烯酸那样的共聚物。丙烯酸是含羧基的市场上能够买到的最简单单体。而且,AMPS 单体具有很高的抗水解性,作为水泥的聚合物外加剂已证明是很有用的。例如,丙烯酸均聚合物会使水泥缓凝,但也会严重地使水泥浆胶凝。一种 AMPS/丙烯酸共聚物也会使水泥缓凝,但几乎没有胶凝作用。

发明内容

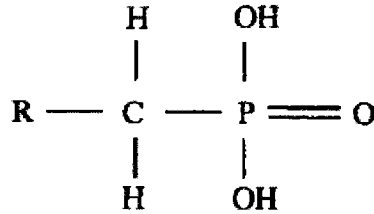
[0005] 本发明的目的是提供一种油井水泥中温缓凝剂,该水泥缓凝剂适用温度范围较广,应用温度范围 90℃ ~ 140℃;可与多种外加剂体系配伍,具有良好的相容性;对水泥浆的综合性能没有影响。

[0006] 本发明所述的一种油井水泥中温缓凝剂,由 1 重量份水、0.01 ~ 0.10 重量份有机磷酸及其盐类、0.01 ~ 0.10 重量份羟基羧酸或其盐类、0.02 ~ 0.05 重量份硼酸、0.01 ~ 0.02 重量份烷撑膦酸或盐组成。

[0007] 该中温缓凝剂中含有羟基羧酸或其盐类其分子结构中含有 HO-C-COO 或 HO-C-C-COO 基团,羟基羧酸或其盐类选自柠檬酸、葡庚酸、葡萄糖酸、酒石酸或其对应盐类的一种或两种。

[0008] 有机磷酸盐分子结构中含有以下基团:

[0009]



[0010] 有机磷酸盐可以是羟基乙叉二膦酸钠或羟基乙叉二膦酸钾。

[0011] 所述的油井水泥中温缓凝剂,在碱性条件下水解后,有些组分即转化为含有 α -羟羧基($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$)葡萄糖酸或其盐类,它将被强烈地吸附在C-S-H凝胶表面上,使其凝胶成核中心被吸附于表面上的阴离子“毒化”,从而起到抑制水泥水化的作用。

[0012] 该缓凝剂的有益结果是:

[0013] 1. 适用温度范围较广($90^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$),可以满足日益发展的钻井完井工程的需要。

[0014] 2. 可适用于各种密度水泥浆体系,与多种外加剂配伍,具有良好的相容性。

[0015] 3. 缓凝剂化学性能稳定,对水泥浆失水、浆体稳定性、强度发展等综合性能没有影响。

[0016] 4. 缓凝剂配制的水泥浆其稠化时间在同一温度下随缓凝剂掺量的增加而逐渐增加,随缓凝剂加量的减少而逐渐缩短;同一掺量缓凝剂配制的水泥浆其稠化时间在不同温度下随温度的增加而逐渐缩短,随温度的降低而逐渐增加,具有良好的规律性和可操作性,稠化过渡时间短,稠化时间容易调节。

具体实施方式

[0017] 实施例1:

[0018] 按以下重量份称取各种样品:

[0019] 水:羟基乙叉二膦酸钠:柠檬酸:硼酸:烷撑膦酸 = 1:0.02:0.02:0.05:0.01

[0020] 在搅拌杯中依次加入上述材料,打开搅拌器,搅拌速度为4000r/min,搅拌时间为5min,制成中温缓凝剂。用R01作为该缓凝剂代号。

[0021] 表1不同试验条件下掺该缓凝剂的水泥浆性能

[0022]	试验 条件	循环温度 °C	95	105	115	125	135
		静止温度 °C	110	125	140	155	170
		压力 MPa	50	55	60	65	70
[0022]	配比 (重量比)	G 级水泥	100	100	100	100	100
		硅石粉	35	35	35	35	35
		淡水	53.5	53.3	53.0	52.5	52
		R01	1.5	1.7	2.0	2.5	3.0
[0022]	水泥浆 性能	流动度 cm	24.5	24.5	25.0	24.5	24.5
		游离液含量 mL	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
		稠化时间 min	198	223	263	289	302
		24h 抗压强度 MPa	29.0	28.8	24.8	28.8	30.0

[0023] 实施例 2：

[0024] 按以下比例称取各种样品：

[0025] 水：羟基乙叉二膦酸钠：葡庚酸：硼酸：烷撑膦酸 = 1：0.01：0.03：0.08：0.01

[0026] 在搅拌杯中依次加入上述材料，打开搅拌器，搅拌速度为 4000r/min，搅拌时间为 5min，制成中温缓凝剂。用 R02 作为该缓凝剂代号。

[0027] 表 2 不同试验条件下掺该缓凝剂的水泥浆性能

[0028]	试验 条件	循环温度 °C	95	105	115	125	135
		静止温度 °C	110	125	140	155	170
		压力 MPa	50	55	60	65	70
[0028]	配比 (重量比)	G 级水泥	100	100	100	100	100
		硅石粉	35	35	35	35	35
		淡水	53.5	53.3	53.0	52.5	52
		R02	1.5	1.7	2.0	2.5	3.0
[0028]	水泥浆 性能	流动度 cm	24.5	24.5	25.0	24.5	24.5
		游离液含量 mL	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
		稠化时间 min	182	218	286	302	332
		24h 抗压强度 MPa	28.4	28.8	24.8	28.8	28.0

[0029] 实施例 3：

[0030] 按以下比例称取各种样品：

[0031] 水：羟基乙叉二膦酸钠：葡萄糖酸：硼酸：烷撑膦酸 = 1：0.05：0.02：0.10：0.02

[0032] 在搅拌杯中依次加入上述材料，打开搅拌器，搅拌速度为 4000r/min，搅拌时间为 5min，制成中温缓凝剂。用 R02 作为该缓凝剂代号。

[0033] 表 2 不同试验条件下掺该缓凝剂的水泥浆性能

[0034]

试验 条件	循环温度 °C	95	105	115	125	135
	静止温度 °C	110	125	140	155	170
	压力 MPa	50	55	60	65	70
配比 (重量比)	G 级水泥	100	100	100	100	100
	硅石粉	35	35	35	35	35
	淡水	53.7	53.5	53.2	52.6	52.3
	R03	1.3	1.5	1.8	2.4	2.7
水泥浆 性能	流动度 cm	24.5	24.5	25.0	24.5	24.5
	游离液含量 mL	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
	稠化时间 min	203	225	300	335	356
	24h 抗压强度 MPa	28.4	28.8	24.8	28.8	28.0