

https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.095



# 海域天然气水合物地层固井水泥浆技术挑战与展望

李丽霞<sup>1,2,3,4</sup>, 梁前勇<sup>1,2,3\*</sup>, 谢文卫<sup>1,2,3</sup>, 杨胜雄<sup>1,2,3,5</sup>, 于彦江<sup>1,2,3</sup>, 蒋国盛<sup>6</sup>,  
刘天乐<sup>6</sup>, 史浩贤<sup>1,2,3</sup>

1. 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东广州 511458
2. 中国地质调查局天然气水合物工程技术中心, 广东广州 511458
3. 广州海洋地质调查局天然气水合物勘查开发国家工程研究中心, 广东广州 511458
4. 中山大学海洋科学学院, 广东珠海 519082
5. 南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东广州 511458
6. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074

**摘要:** 固井是天然气水合物及其他深水油气资源安全稳定开发的关键环节和重要保障。当前, 国内外开发了多种固井水泥浆体系以应对深水天然气水合物地层固井面临的低温、低破裂压力、水合物易分解、浅层高压气、水窜流等难题。概述了当前具有代表性的 4 类水合物地层固井水泥浆技术的研究现状, 对比分析了低温早强固井水泥浆体系、低密度早强固井水泥浆体系、低热固井水泥浆体系、防窜固井水泥浆体系的优缺点。进一步探讨了新型固井水泥浆技术如保温隔热水泥浆体系、微生物自修复固井水泥浆体系、抗盐固井水泥浆体系在水合物地层中的适用性及应用前景, 旨在为相关领域专家、学者提供关于天然气水合物地层固井水泥浆技术的最新研究动态, 促进海域天然气水合物地层固井技术及相关领域学科的发展。

**关键词:** 天然气水合物; 固井水泥浆; 低温; 早强; 低水化热; 防窜; 自修复; 深水钻探; 海洋地质学。

中图分类号: TE53 文章编号: 1000-2383(2024)12-4530-16 收稿日期: 2024-07-01

## Challenges and Prospects of Cement Slurry Technology for Gas Hydrate-Bearing Sediments in Marine Environments

Li Lixia<sup>1,2,3,4</sup>, Liang Qianrong<sup>1,2,3\*</sup>, Xie Wenwei<sup>1,2,3</sup>, Yang Shengxiong<sup>1,2,3,5</sup>, Yu Yanjiang<sup>1,2,3</sup>, Jiang Guosheng<sup>6</sup>,  
Liu Tianle<sup>6</sup>, Shi Haoxian<sup>1,2,3</sup>

1. Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 511458, China
2. Engineering Technology Center for Gas Hydrate, China Geological Survey, Guangzhou 511458, China
3. National Engineering Research Center for Gas Hydrate Exploration and Development, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 511458, China
4. School of Marine Sciences, Sun Yat-Sen University, Zhuhai 519082, China

**基金项目:** 广东省基础与应用基础研究重大项目(No.2023B0303000021); 国家自然科学基金项目(No.42406230); 广东省基础与应用基础研究重大项目(No.2020B0301030003); 南沙区重点领域科技计划项目(No.2023ZD017)。

**作者简介:** 李丽霞(1992-), 女, 博士后, 从事天然气水合物勘探与开发、微生物自修复固井理论与技术相关研究工作。ORCID: 0009-0003-0138-232X. E-mail: gmgsllx2304@163.com

\* **通讯作者:** 梁前勇, 教授级高工, 博士生导师, 从事天然气水合物开发资源环境评价工作。ORCID: 0000-0002-9172-1828. E-mail: tomlqy@163.com

**引用格式:** 李丽霞, 梁前勇, 谢文卫, 杨胜雄, 于彦江, 蒋国盛, 刘天乐, 史浩贤, 2024. 海域天然气水合物地层固井水泥浆技术挑战与展望. 地球科学, 49(12): 4530-4545.

**Citation:** Li Lixia, Liang Qianrong, Xie Wenwei, Yang Shengxiong, Yu Yanjiang, Jiang Guosheng, Liu Tianle, Shi Haoxian, 2024. Challenges and Prospects of Cement Slurry Technology for Gas Hydrate-Bearing Sediments in Marine Environments. *Earth Science*, 49(12): 4530-4545.

5. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory, Guangzhou 511458, China

6. College of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The role of cementing in the secure and steady exploitation of natural gas hydrates and other deepwater hydrocarbon resources is of paramount importance. In addressing the distinctive challenges posed by deepwater gas hydrate formations, such as low temperatures, minimal fracture pressures, the inclination towards hydrate dissociation, high-pressure shallow gas zones, and aqueous migration, a spectrum of cement slurry systems has been developed with innovation both domestically and internationally. This scholarly work presents an exhaustive overview of the contemporary research status concerning four pivotal cementing slurry technologies that are specifically adapted for hydrate formations. It conducts a rigorous analysis of the merits and limitations of cementing slurry systems characterized by low-temperature early-strength, low-density early-strength, low-heat generation, and anti-migration properties. Furthermore, it thoroughly investigates the applicability and promise of nascent cementing slurry technologies, which encompass insulating and thermal barrier cementing slurries, microbially induced self-healing cementing slurries, and salt-tolerant cementing slurries, for their utilization in hydrate formations. This contribution aims to furnish the latest understanding and insights into the progressive trajectory of cementing slurry technologies within natural gas hydrate formations, benefiting both researchers and professionals, and catalyzing the advancement of cementing technology in marine natural gas hydrate formations and contiguous scientific fields.

**Key words:** natural gas hydrates; cementing slurry; low-temperature; early-strength; low hydration heat; anti-tamper; self-healing; deepwater drilling; marine geology.

## 0 引言

深水油气资源被认为是石油工业的一个重要前沿领地,已成为美、英等西方发达国家竞相开采的热点.深水泥线下地层中的天然气水合物是典型的非常规深水油气资源,世界天然气水合物的储量约为  $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$ ,其有机碳约占全球有机碳的 53.3%,而天然气水合物蕴藏量约为现有地球化石燃料(石油、天然气和煤)总碳量的 2 倍.地球上的天然气水合物蕴藏量丰富,约 27% 的陆地(大部分分布在冻结岩层)和 90% 的海域都含有天然气水合物,陆地上的天然气水合物存在于 200~2 000 m 深处,海底之下沉积物中的天然气水合物埋深为 500~800 m(王屹和李小森,2013).此外,天然气水合物具有较低的碳排放和较高的能量密度,开采潜力巨大,对于应对气候变化、推动清洁能源的发展,减少对传统化石能源的依赖具有重要意义.

由于水合物仅在低温高压条件下稳定存在.在水合物层钻进时,温度、压力条件的改变极易导致水合物分解,天然气水合物的分解可以产生 170 多倍体积增加的变化,释放出的大量气体会侵入水泥浆内,一方面可能使本已胶结良好的水泥环与井壁之间出现微环空裂隙,进而导致固井质量下降,水合物分解气体不断地向上喷发,最终可能诱发严重的井喷事故;另一方面,水合物的分解还可能影响地层的稳定性,进而引发井壁失稳、甲烷逸散,甚至

海底滑坡等重大地质灾害(Aranha *et al.*, 2011; Qiu *et al.*, 2015; Bu *et al.*, 2020).中国南海某深水探井固井候凝作业时,遥控潜水器(ROV, remotely operated vehicle)观测到表层导管与泥线界面处发生气窜,气泡直径达到 0.1 m 左右,且在井口附近地层发生了不均匀沉降和开裂(王磊等, 2022).我们认为导致这种现象发生的原因极有可能是固井过程中固井水泥浆水化放热引起井周地层温度场变化,进而导致储层中水合物受热发生大量分解,最终导致固井失效,引发环空窜流、甲烷泄露、地层沉降.我国两轮可燃冰试采结果表明,短期开采不会引起甲烷泄露等环境风险,但是对开采后的井口以及周边地层进行长期监测的过程中发现,存在甲烷泄露、井口地层开裂的现象,推测其原因极有可能是固井水泥环结构劣化导致井下水合物分解产生的气体向井口迁移.因此,在水合物长期开采过程中,安全高效固井是天然气水合物长期稳定开采必须要攻克的技术难题.

水合物地层固井水泥浆技术是实现深水油气资源安全高效开采的关键技术手段之一,也是天然气水合物长期稳定开采的重要保障.天然气水合物地层固井水泥浆技术的研发对于推动清洁能源的开发利用,减少温室气体排放具有重要的意义.虽然近年来深水固井水泥浆技术已取得了长足发展(Wang *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2020),但是针对天然气水合物层的深水固井技术还存在许多亟待解

决的问题.当前水合物地层固井主要面临储层低温、高盐、低破裂压力、水合物相变、浅层气窜流等问题.在水合物地层固井过程中需要降低水泥浆水化放热量,减小因天然气水合物分解对固井质量产生的不利影响,同时,水泥浆还需具有低温早强、防气窜等特性,以保障井筒稳定性.本文系统地概述了近年来水合物地层固井水泥浆技术的研究进展,并结合当前水合物及其他深水油气资源长期安全高效稳定开采需求,对水合物层固井水泥浆技术的未来发展方向进行了展望,以期为广大读者更全面了解当前天然气水合物地层固井水泥浆的研究现状,探索更前沿的固井水泥浆技术提供技术思考.

## 1 海域天然气水合物地层固井水泥浆技术挑战

目前,在深水油气开采过程中,固井是保障油气井安全生产的重要环节,为防止浅部地层欠压实、承载能力低导致的井口倾斜或侧翻,通常会在浅表层进行套管固井作业,以保持井口稳定性.然而,在固井过程中以及生产阶段,因固井质量不佳导致的天然气水合物分解,可能会导致严重的环境、地质灾害.海域天然气水合物储层温度低、地层破裂压力低、水合物不稳定、浅层气窜流、深部热流体影响、海水高盐度环境等给水合物地层安全高效固井带来了巨大的挑战,如图1所示.

### 1.1 低温

天然气水合物通常赋存于水深超过800 m的深水区,海洋泥线温度随着海水深度的增加而降低,在海水深度达到2 km时,泥线温度就已降至2 °C以下,海域天然气水合物储层环境温度通常在10 °C左右(Wei *et al.*, 2020).低温环境会导致水泥水化速率降低,水泥浆的静胶凝强度发展缓慢,凝结时间变长,从而产生胶凝失重现象,水泥浆作用于下部地层的有效静液柱压力降低,容易引发环空中浅层的水、气窜流,加剧水泥环结构劣化.此外,低温环境下,水泥石无法在短时间内达到足够的剪切应力以支撑套管重量,在钻井过程中就很可能发生井壁坍塌事故.另外,长时间的候凝会增加深水作业成本,特别是在深水平台日租金较高的情况下,将大幅度增加钻井作业费用.因此,迫切需要研发在低温环境下具有较高早期强度的固井水泥浆体系.

### 1.2 低破裂压力

深水天然气水合物储层埋藏浅,储层沉积物胶

结松散或是弱胶结,导致破裂压力很小,破裂压力与坍塌压力之间的密度窗口较窄.在进行深水固井作业时,水泥浆在泵送过程中会产生高液柱压差,当水泥浆经过低破裂压力地层时极有可能发生漏失现象,水泥浆失水导致其自身水灰比变化,流动性变差,稠化时间缩短,稠度急剧增加,水泥浆注替泵压增加,很可能导致固井失败.中国神狐海域天然气水合物在泥线以下203~277 m处,所预测的目的层破裂压力仅为1.14~1.15 MPa,孔隙压力1.03~1.05 MPa(李庆超, 2020).狭窄的安全作业密度窗口,给井底压力控制带来巨大的挑战,极易诱发井漏事故.同时,低破裂压力限制了流体循环和顶替过程中所能承受的最大流速,导致环空中固井水泥浆的顶替困难.因此,精确控制固井水泥浆的密度,设计在安全窗口内钻完井用的低密度固井水泥浆体系,是水合物地层固井要解决的关键问题.

### 1.3 水合物不稳定

天然气水合物仅存在低温、高压条件下,当在水合物地层固井时,固井水泥浆水化放热极易引起近井壁储层中水合物受热分解,使得井径扩大、环空气窜,固井失效,进而可能引发井喷等灾害.另外,生产作业过程管道中流体循环会将深部地层的热量传递至浅部的水合物层,也可能导致水合物分解.大量的热量还会引起套管膨胀,使水泥环柱挤向可变形的松软地层,套管、水泥环和井壁之间出现微裂隙,导致环空封隔失效,浅层水、气窜流(步玉环等, 2023).水合物的二次生成也是不容忽视的问题.当钻头附近的水合物分解成甲烷气进入环空,运移至防喷器附近,由于浅层温度较低,可能会再次生成水合物,引起防喷器或节流管线的堵塞.因此,如何合理控制天然气水合物开采过程中的相态变化,对于实现水合物长期安全开采至关重要.因此,开发适于水合物地层的新型低热固井水泥浆体系与抑制水合物生成的固井水泥浆添加剂很有必要.

### 1.4 浅层气水窜流

浅层气对深水油气开发来说是一种地质灾害,浅层气会降低浅部地层土质的剪切强度,影响水下井口的稳定性,诱发井涌、井喷等事故.在常规深水钻井中,如果浅层气较集中,足以对钻井安全构成威胁.日本在南海海槽某井位进行钻井过程中就使用了无隔水管钻进的方式,来避免钻井过程中浅层气造成安全事故(Qiu *et al.*, 2015).因此,提升固井

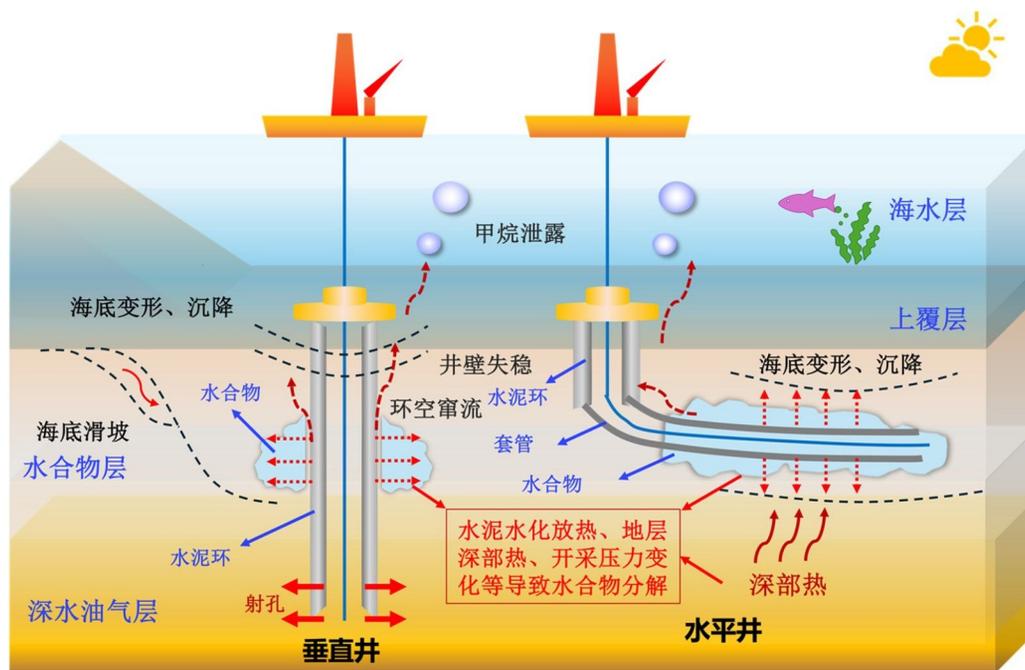


图1 天然气水合物地层固井失效诱发潜在的地质环境灾害示意

Fig.1 Schematic illustration of potential geoenvironmental disasters triggered by cementing failure in natural gas hydrate bearing formations

水泥浆的防窜性能对于防止深水钻探过程中浅层气水窜流问题具有重要的工程意义。

### 1.5 储层高泥质含量

由于水合物地层地质疏松、岩土胶结性差、泥质含量高、孔隙度高达30%~50%，具有较强的可压缩性和蠕变特性(崔玉东等, 2023)，因此，在水合物开采过程中井筒会发生明显的缩径现象，如果天然气水合物的分解不能得到控制，产生的气体渗透速率远小于气体的聚集速率，导致超孔隙压力的累积，从而挤压周围土体，引起井口周围土体大变形，甚至引起气体逸出现象。因此，水泥环应该具有足够的强度以支撑井壁，防止井口缩径。

### 1.6 高盐水环境

海水中高浓度的氯离子对固井水泥环及套管、井筒的稳定性构成了严峻挑战。氯离子具有很强的穿透性，能穿透水泥石进入水泥环与套管之间的微小裂缝或孔隙，与套管中的钢筋接触，降低钢筋周围的pH值，破坏钢筋表面的钝化膜，诱发电化学腐蚀。钢筋的锈蚀会导致套管体积膨胀，进而对周围水泥环施加压力，引起裂纹扩展，加速水分和氯离子的侵入，从而形成恶性循环(蒋金洋等, 2010)。此外，高浓度的氯离子会提高水泥浆的失水率，增加氯离子及其他腐蚀介质的渗透路径，导致水泥浆在

凝固过程中的析水现象加剧，进而形成较大的孔隙，降低水泥浆体的密实性。高浓度氯离子侵蚀作用，还会干扰水泥的水化过程，降低水泥环的强度和抗渗性，影响水泥浆的胶结性能，导致水泥与套管及地层之间的界面胶结强度下降，影响井筒的整体稳定性。在海洋环境中，除了氯离子之外，还存在 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 以及 $\text{K}^+$ 等多种离子也会对混凝土的结构造成破坏，从而造成水泥基材料耐久性降低。因此，在进行深水油气资源开发固井过程中，还应充分考虑水泥浆的抗盐能力。

## 2 水合物地层固井水泥浆体系

针对深水水合物储层低温、低破裂压力、水合物受热易分解、浅层气、水窜流等特点，国内外主要开发了低温早强固井水泥浆体系、低密度早强固井水泥浆体系、低热固井水泥浆体系、防窜固井水泥浆体系4类具有代表性的深水固井水泥浆体系，如图2所示。虽然这4类水泥浆体系能较好的应对天然气水合物开发中的大部分问题，但仍不够全面，如针对因深部地层热传导引发水合物分解，间接导致储层失稳，以及长期开采过程中固井水泥环质量变差，因固井水泥环结构劣化导致的固井失效问题的研究尚处于起步阶段。本文对比了当前常见深水



图2 深水固井水泥浆体系概览

Fig.2 Overview of deep-water cement slurry system

表1 常见低温早强固井水泥浆体系对比

Table 1 Comparison of common low-temperature early-strength cement slurry systems

水泥浆类型	优缺点	在水合物层中适用性	参考文献
快凝石膏水泥浆	早期强度高,放热集中,放热量大	不适用	张清玉等(2007)
高铝水泥浆	低温下早期强度高,放热集中,不环保	不适用	王建东等(2005)
PSD水泥浆	高早期强度,高固相含量,良好流变性,低失水量	适用性强	王建东等(2005)
复配早强剂水泥浆	高早期强度,悬浮稳定性好	适用性强	郭永宾等(2019);崔策等(2022)

固井水泥浆体系在水合物地层中的适用性,还探讨了新型固井水泥浆如保温隔热水泥浆体系、微生物自修复固井水泥浆体系、抗盐固井水泥浆体系等在水合物地层中的可行性及应用前景。

## 2.1 低温早强固井水泥浆体系

低温早强固井水泥浆体系在深水浅层气中应用较为广泛,目前发展有快凝石膏水泥浆、高铝水泥浆、颗粒粒径分布(PSD, particle size distribution)水泥浆以及复配早强剂的水泥浆。各种低温早强固井水泥浆的性能及其在水合物地层中的适用性对比如表1所示。

**2.1.1 快凝石膏水泥浆** 快凝石膏水泥浆其本质是一种半水石膏与油井水泥的混合材料,半水石膏可以促进水泥浆低温环境下强度快速发展。国外学者提出一种密度为  $1.56 \text{ g/cm}^3$  的石膏水泥浆,在  $15^\circ\text{C}$  下 15 h 抗压强度为 345 kPa, 16.5 h 抗压强度为 3 450 kPa, 22 h 抗压强度为 7 452 kPa。虽然,快凝石膏水泥浆体系在促进早期强度发展方面作用明显,但却表现出集中放热现象,放热量大,考虑到水合物受热易分解的特性,因此,快凝石膏水泥浆近年来逐渐在深水固井中被淘汰(王清顺等, 2006; 张清玉等, 2007; 屈建省等, 2011; Li *et al.*, 2021)。

**2.1.2 高铝水泥浆** 高铝水泥浆一般由大量活性铝、水泥和适配外加剂组成,可适用于低温及易发生流体侵入的井眼,早期强度发展迅速,在  $20^\circ\text{C}$  环境下,高铝水泥 1 d 抗压强度可达到 28 d 抗压强度的 80%(王建东等, 2005)。但高铝水泥铝酸盐含量高,水化反应十分剧烈,放热集中在水化早期,对水合物稳定性不利,且高铝水泥可能会对海洋环境造成污染,无法满足生态环保要求,因此高铝水泥浆并不适用于海域水合物地层固井。

**2.1.3 PSD水泥浆** PSD(粒径优化)水泥浆是通过优化材料粒径分布实现颗粒紧密堆积的高性能水泥浆,其本质在于通过形成良好的颗粒级配来提高水泥浆的堆积密度,增加单位体积水泥浆体系中的固相含量(王建东等, 2005)。PSD水泥浆在低温下早期强度发育较快,具有良好的流变特性,候凝时间短,能在短时间内对地层流体实现有效的封固,渗透率和孔隙度低、施工简单。Schlumberger公司基于紧密堆积原理开发了密度为  $0.96\sim 1.56 \text{ g/cm}^3$  的低温低密度型 PSD水泥浆,水泥石强度发展比传统水泥浆体系快,在  $11^\circ\text{C}$  的模拟温度下养护 16 h 后达到 3.5 MPa。Halliburton公司同样基于紧密堆积理论研发的水泥浆密度为  $1.5 \text{ g/cm}^3$ ,  $10^\circ\text{C}$  时,养护 12 h

后抗压强度为 1.28 MPa、24 h 后为 3.57 MPa、72 h 后为 6.13 MPa,稠化时间为 360 min,过渡时间为 30 min,失水量为 55 mL。15.5 °C 时,养护 12 h 后抗压强度为 1.48 MPa、24 h 后为 4.58 MPa、72 h 后为 6.94 MPa,稠化时间为 233 min,过渡时间为 10 min,失水量为 63 mL。

**2.1.4 复配早强剂水泥浆** 早强剂主要是通过加速水泥水化进程,从而提高水泥浆的早期强度。常用的水泥浆早强剂主要包括氯盐类(如氯化钙、氯化钠)、硫酸盐类(如硫酸钠)以及有机化合物(如三乙醇胺)等。郭永宾等(2019)提出将铝酸盐水泥和 G 级水泥按 1:1 质量比混合后,配合储能微球、密度减轻剂、早强剂(0.06% 三乙醇胺)、降失水剂(1% 聚乙烯醇类)、降失水剂(CML)、缓凝剂(0.35% 硼酸)、分散剂(1.5% SYJZ-1),构建了一种低温早强低水化放热水泥浆,其在 4 °C 下养护 24 h 的抗压强度可达到 5.9 MPa。中海油服自主研发了基于低密度水泥浆的全液体化低温水泥浆技术(PC-Ext-CEM 体系),在室内 20 °C 环境下,水泥石养护 24 h、48 h 的抗压强度分别为 2.6 MPa、3.9 MPa(崔策等,2022)。

## 2.2 低密度固井水泥浆体系

井筒的压力控制关系着天然气水合物钻井的安全,低密度固井水泥浆技术是重要的井筒压力控制手段。由于水合物储层破裂压力低,目前主要通过采用低密度材料或调整水灰比等方式来调节水泥浆的密度,减轻整个井筒结构承受的载荷。根据减重原理不同,目前主要有加水膨胀水泥浆、泡沫水泥浆、低密度矿物添加剂水泥浆、液体减轻剂水泥浆,如表 2 所示,对比了这 4 种固井水泥浆的优点及在水合物地层中的适用性。

**2.2.1 吸水膨胀水泥浆** 常用的遇水膨胀材料主

要有膨润土、凹凸棒土、火山灰、硅灰、硅酸钠、硅酸钾和硅藻土等。膨润土是应用最为广泛的遇水膨胀剂,具有很强的增粘、保水、悬浮能力,可以有效防止固液分离,减少自由水的损失,但过量膨润土会降低水泥石强度。水玻璃是一种常用的具有火山灰性质的吸水膨胀材料,可以与水泥中的游离石灰发生反应生成致密的硅酸钙凝胶,维持较高的水灰比而不出现离析,但水玻璃会降低其他添加剂的效果。遇水膨胀水泥浆虽然可以降低固井费用,但存在游离液含量较大、失水量较难控制等问题,且凝结后会明显的自收缩现象,导致较高的孔隙率和渗透率,水泥环力学强度低、密封完整性差(李绍晨,2013)。

**2.2.2 泡沫水泥浆** 泡沫水泥浆是以固体水泥为主料,发泡剂、起泡剂和稳定剂等外加剂为辅料,以及结合氮气形成的三相可压缩流体。较之于常规水泥浆,泡沫水泥浆具有更低的密度,体系密度可低于 1.0 g/cm<sup>3</sup> 以下。泡沫水泥浆隔热性能较好,具备优异的顶替效率和防窜能力。同时,相比常规水泥石,泡沫水泥石具备更好的塑性,能够很好的解决深水表层套管固井过程中浅层水、气窜问题。国内外学者开发了多种泡沫水泥浆体系(胡伟,2012),如矿渣泡沫水泥浆,铝酸钙泡沫水泥浆、化学发泡泡沫水泥浆、高强中空微珠化学发泡泡沫水泥浆、直角稠化泡沫水泥浆以及低水灰比泡沫水泥浆等。虽然泡沫水泥浆在低密度、防窜方面表现出较大的优势,但其力学强度不足、具有高孔隙率性和高渗透性。

**2.2.3 低密度矿物水泥浆** 目前在深水油气开采中使用较为广泛的是添加轻质矿物材料的低密度矿物添加剂水泥浆。常用的低密度矿物材料主要有粉煤灰、矿渣、空心玻璃微珠、漂珠、微硅、岩沥青、

表 2 常见低密度固井水泥浆体系对比

Table 2 Comparison of common low-density cement slurry systems

水泥浆类型	减重剂材料类型	优缺点及在水合物层中适用性	参考文献
吸水膨胀水泥浆	膨润土、凹凸棒土、火山灰、硅灰、硅酸钠、硅酸钾和硅藻土	密度低,但力学强度低;失水量大;可能会发生自收缩 不适用水合物地层	李绍晨(2013)
泡沫水泥浆	矿渣、铝酸钙、化学发泡剂、中空微珠	低密度,力学强度不足;高孔隙率、高渗透性 不适用水合物地层	胡伟(2012)
低密度矿物水泥浆	粉煤灰、矿渣、空心玻璃微珠、漂珠、微硅、岩沥青、膨胀珍珠岩、蛭石	低密度,低水化热,稠化时间长;力学强度不足;难分散,体积收缩,不适用水合物地层	顾军等(2018);郑少军等(2021)
复配液体减轻剂水泥浆	液体减轻剂	低温下早期强度高,悬浮稳定性强,适用于水合物地层	崔策等(2022)

膨胀珍珠岩、蛭石等。这些轻质材料的密度和胶凝性能均低于水泥颗粒,能在降低密度的同时降低水泥浆的水化热。目前应用较为广泛的主要有漂珠低密度水泥浆、空心玻璃微珠低密度水泥浆、岩沥青低密度水泥浆等。

漂珠低密度水泥浆整体稳定性较差,凝固时间长,容易出现分层现象,因此难以将密度降低至  $1.50 \text{ g/cm}^3$  以下。相比于空心玻璃微珠,漂珠价格虽低廉,但漂珠本身密度较高,往往需要更多的用量来制备相同密度的低密度水泥浆,而且漂珠承压能力差,易破碎,限制了其使用井深。顾军等采用漂珠、微硅、矿渣等进行复配,优选出一种新型低温低密度水泥浆,密度为  $1.53 \text{ g/cm}^3$ ,稠度达到 30 Bc 的时间是 40 min,达到 70 Bc 的时间是 122 min,API 泌水量为 72 mL,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下养护 24 h、48 h、72 h 的抗压强度分别为 4 MPa、12 MPa、18 MPa,可满足天然气水合物地层固井要求(顾军等, 2018)。

在相同密度下,空心玻璃微珠低密度水泥浆可以在较低的水灰比条件下降低水泥浆的密度并提高水泥浆的固相含量,因而具有游离液少、性能稳定、早期强度发展快速、防窜性能好等优点。采用空心玻璃微珠可设计密度为  $0.90\sim 1.20 \text{ g/cm}^3$  的超低密度水泥浆。中海油服油化事业部基于人造空心微珠与 2 种防气窜剂研发了深水 PC-LOLET 低密度固井水泥浆,该固井水泥浆成功应用于 26 口深水井固井,固井一次成功率为 100%,产层固井质量优质率为 100%(崔策等, 2022)。郑少军等研发了一种可适用于深水低破裂压力梯度地层固井的高固相低密度水泥浆体系,流变性能和稳定性能良好,在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下 24 h 抗压强度达 8.39 MPa,28 d 抗压强度达 49.53 MPa(郑少军等, 2021)。

岩沥青低密度水泥浆虽然具有良好的抗压强度、高效的泥浆驱替作用和储层分隔能力。但是,岩沥青具有表面能低和憎水的特点,与水泥浆配伍性较差,难以均匀分散。膨胀珍珠岩低密度水泥浆和蛭石低密度水泥浆早些年在低破裂压力梯度地层有一定的应用,但膨胀珍珠岩强度低,且水分很容易进入膨胀珍珠岩的空腔,导致水泥浆密度的额外增加和流动性变差。蛭石低密度水泥浆在高温条件下能保持较好的力学性能,但存在较为明显的体积收缩现象。因此,近年来这两种低密度水泥浆很少使用。

**2.2.4 复配液体减轻剂水泥浆** 针对深水表层固井问题,Schlumberger、Halliburton、Baker Hughes 三大国际石油服务巨头研发了相关的液体减轻深水固井用低温低密度水泥浆。Halliburton 公司研发的 LiteCRETE 低密度水泥浆,可在  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  的低温条件下具有较高的强度发展,8 h 抗压强度可达 8.3 MPa,2003 年在美国墨西哥湾格林峡谷 608 区块深水 Marco Polo 油田开发中,采用了这种固井水泥浆技术,并成功实现了对深水表层段的固井,施工结果显示该水泥浆工程应用优良。中海油田服务股份有限公司开发出一种新型液体减轻材料 PC-P81L(崔策等, 2022),并以此构建了深水固井液体减轻低密度水泥浆体系,即 PC-ExtCEM 体系。PC-P81L 是一种以纳米二氧化硅为主要成分的液体悬浮减轻剂,其具有纳米级粒径,可悬浮在水泥颗粒空隙间。PC-P81L 在水泥浆中可与水泥颗粒快速形成化学交联网状结构,在物理与化学的双重作用下,PC-ExtCEM 体系具有良好的悬浮稳定性。C-P81L 在水泥浆中可与游离的  $\text{Ca}^{2+}$  反应,形成水化硅酸钙晶核,加速水泥水化进程,从而促进水泥石在深水低温条件下早期强度的发展。

### 2.3 低热固井水泥浆体系

固井水泥浆水化放热极易引发水合物分解,导致环空带压、环空气窜等现象,严重影响固井质量和油气井的寿命,为保证固井过程中水合物不分解,国内外学者基于低水化热胶凝材料、相变材料、水合物分解抑制剂等研发了多种低热固井水泥浆。为防止水合物二次形成对固井质量产生的不利影响,国内外学者还开展了水合物生成抑制剂在固井水泥浆中的应用研究。表 3 对比了不同类型低热固井水泥浆的性能、优缺点以及在水合物地层中的适用性。

**2.3.1 低水化热胶凝材料** 常见的低水化热胶凝材料如粉煤灰、矿渣及硅粉等,可以替代部分油井水泥,通过减小水泥原料中水化活性物质的含量,从而降低水泥整体水化热。霍锦华等(2019)通过低场核磁共振分析测试技术、X 衍射分析、热重分析及扫描电镜分析等进一步探究了粉煤灰、矿渣降低水化热的作用机理,研究发现粉煤灰和矿渣可以通过延长钙矾石(Aft)的稳定存在时间,进而延缓了水泥水化反应,减小了水化放热和水化温升。齐志刚(2009)基于矿渣和粉煤灰,复配无机有机复合激活剂,研发的低水化热水泥配方,可兼顾水泥石强度

表 3 常见低热固井水泥浆体系对比

Table 3 Comparison of common low-heat cement slurry systems

控热剂类型	低热组分类型	优缺点及适用性	参考文献
低水化热胶凝材料	粉煤灰、矿渣、硅粉等	低水化热,适用性强	齐志刚(2009);邢希金等(2018);张俊斌等(2020);霍锦华(2019);姜春萌等(2023)
相变材料	石蜡类、无机水合盐类、多元醇、脂肪酸类、合成相变材料、相变微胶囊	吸热,但可能会导致体积收缩、合成工艺复杂、开发成本高,应用前景广	黄守国(2012);廖易波等(2019);宋建建等(2019);颜帮川等(2019);Liu <i>et al.</i> (2020);杨国坤等(2021);Yang <i>et al.</i> (2022);王龙等(2023);夏冬(2024)
放热平衡抑制剂	石蜡类、无机水合盐类、多元醇、脂肪酸类 相变材料复配形成	吸热效果好,开发成本高,相互作用机制不明确,适用性有待进一步验证	许明标等(2010);黄守国(2012);邢希金等(2018)
水合物分解抑制剂	醇类(如乙醇、甲醇)、表面活性剂、以及改性聚合物等	能抑制水合物分解,对水泥石力学强度略微产生负面影响,适用性还不足	杜文祥(2020);郑明明等(2021)

的改善和降低水泥水化热之间的平衡。姜春萌等(2023)采用粉煤灰替代部分水泥,制备了低热水泥胶凝体系,计算得出,该体系下粉煤灰最终水化热为 126.6 J/g,矿渣最终水化热为 172.4 J/g。邢希金等(2018)基于矿渣和低热磷铝酸盐特种水泥建立了一套可适于深水浅层水合物层固井的低热水泥浆体系,主要成分包括 40% 低热磷铝酸盐特种水泥、48% 高贝利特硫铝酸盐水泥和 12% 矿渣(以上均为质量分数),其密度为 1.40~1.60 g/cm<sup>3</sup>,3 d 的水化热均小于 200 J/g,水泥石在 10 °C 下养护 24 h 后的抗压强度大于 3.5 MPa,失水量小于 50 mL。张俊斌等(2020)采用低热胶凝材料、早强剂、降滤失剂等构建了深水水合物层固井低水化热水泥浆体系,具有低温条件下放热量低、抗压强度满足施工要求等优良特性,可避免水合物层发生分解,并已在南海某深水井固井作业中取得成功应用,未发生水合物分解引发的气窜问题。

**2.3.2 相变材料** 相变材料具有显著的吸热能力和温度保持性能,是降低水泥水化热的理想添加剂。相变材料主要有:石蜡类、无机水合盐类、多元醇、脂肪酸类。黄守国等(2012)通过对复掺煤焦沥青、松香及石蜡水泥浆体系水化行为及力学性能进行研究,相变材料煤焦沥青水泥浆体系在 10 °C、20 MPa 下,水化温升为 14.5 °C,强度为 4.8 MPa,可满足低热水泥的要求。

除了常见的相变材料,研究学者们也尝试合成新型相变材料。廖易波等研制了一种相变温度为 15.0~15.8 °C,相变焓为 136.6 J/g 的新型相变材料,该新型相变材料掺入水泥浆中后明显降低了水泥浆水化热和水化温度升高幅度(廖易波等, 2019)。宋建建等(2019)研发了一种新型相变材料,其相变

峰值温度为 15.5 °C,相变温度在井下低温与常温之间,且相变潜热较大,可以改善水泥浆体系的稳定性,对低热水泥浆体系的抗压强度影响不大,加入 8% 相变材料的水泥石抗压强度也达到 8.9 MPa,抗压强度最大下降幅度小于 5%,可满足天然气水合物层固井需求。

由于相变材料在经历固-液相态转变时,会伴随着体积的变化,尤其是在吸热导致的液化阶段,体积缩减现象可能导致与之结合的水泥基体内部产生裂隙,进而影响其强度表现。为防止其直接与水泥浆体接触而引发结构破坏,人们采用微胶囊技术来包覆相变材料。霍锦华等以低熔点石蜡为芯材,脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法成功制备了相变微胶囊型热控材料,综合利用活性材料粉煤灰、矿渣及自研改性热控材料建立了密度分别为 1.67 g/cm<sup>3</sup> 和 1.61 g/cm<sup>3</sup> 的低温低水化热水泥体系 LTH-1 和 LTH-2。相较于常规水泥浆,LTH-1 和 LTH-2 水化温升分别下降了 60.26% 和 68.83%(霍锦华等, 2019)。颜帮川等(2019)运用自组合法,以碳酸钙为壁材,工业石蜡为芯材,制备了微胶囊型热控材料 IPCM-1,IPCM-1 以 12.0%(质量百分比)加入到固井水泥浆,水泥浆的水化温升下降 23.4 °C,24 h 水泥浆水化热降低了 67.54%,抗压强度提升 8.6%,48 h 水泥浆水化热降低 45.67%,抗压强度提升了 10.7。王龙等(2023)采用界面聚合法合成了一种相变微胶囊材料(MPCM, microencapsulated phase change material),研究发现添加 12% 的 MPCM,可使水泥浆水化温升下降了 22.28%,24 h 水化放热下降了 28.46%。夏冬(2024)采用熔融吸附、沉积封堵两步法制备了固固相变吸热剂(SSP, solid-solid phase change material),结果表明加入

15%SSP 固相变吸热剂可以有效降低水泥浆绝热温升 50%，随后，通过优选超细水泥与低温早强剂、降失水剂、减阻剂等外加剂的基础上，最终构建出低温低水化热早强水泥浆密度为  $1.78 \text{ g/cm}^3$ ，相较于水泥基浆 24 h 水化放热量降低 40%，绝热温升理论值降低 30%，浆体 API 标准失水量为 41 mL、游离液量为 0、悬浮稳定性较好、稠化时间为 263 min，具有较好的防窜性能。15℃ 养护 24 h 抗压强度为 13.5 MPa，表现出较好的低水化热、低温早强性能。Liu *et al.* (2020) 采用聚甲基丙烯酸甲酯微球，对相变材料进行涂覆处理，制备粒径为 200~250  $\mu\text{m}$  的储能微球，具有较高的封装效率和良好的热储存性能，可直接、稳定地应用于水泥混合物中，加入储能微球的水泥浆在 4℃ 水浴养护 24 h 后，抗压强度达到 11.5 MPa，具有良好的低热早强性能。Yang *et al.* (2022) 采用自组装法制备了以二元烷烃为芯材、 $\text{CaCO}_3$  为壁材的控温相变微胶囊。通过在芯材中加入疏水性改性石墨，提高了相变微胶囊的温度敏感性，与标准组相比，添加微胶囊后水泥浆的最大水化温度降低 3.7℃。杨国坤 (2021) 等以  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  为控温芯材、硬脂酸为壁材、E-51 环氧树脂为水泥石自修复材料和芯壁材粘接剂，利用油相分离法制备了一种深水固井水泥浆控温自愈用微胶囊，研究发现随着微胶囊含量的增加，固井水泥浆的流动性有小幅提高，抗压强度最高可提升 47.1%，抗折强度最高可提升 52.2%，渗透率最多可降低 61.1%。水泥浆放热峰值温度最多可降低 1.8℃，峰值温度出现的时间最多可滞后 520 min。

微胶囊封装技术虽能改善相变材料的分散性与稳定性，但仍需优化壁材性能，提高芯材利用率和潜热保持能力。此外，相变微胶囊的合成工艺复杂、成本高，合成原材料多为聚合物，存在环境安全隐患，未来应更多考虑如何降低相变微胶囊的合成成本、实现相变微胶囊的量产。

**2.3.3 放热平衡抑制剂** 放热平衡抑制剂同相变材料类似，它能够吸收水泥浆水化放热产生的热量，将水泥浆温度控制在一定范围内，以保证水合物层的稳定和固井质量。黄守国等 (2012) 通过对石蜡类、无机水合盐类、多元醇、脂肪酸类相变材料 (PCM, phase change material) 进行筛选、复配，研发了一种能够调节水泥浆水化放热过程的放热平衡抑制剂，可使水泥浆在与水合物地层接触时不会因为升温过大导致水合物分解。邢希金等 (2018) 优选

了煤焦沥青作为水泥浆体系中的吸热材料，通过调控煤焦沥青的添加量，有效地降低了水泥浆体系的水化温升，从而避免了因水化热过高导致水合物分解的问题。许明标等 (2010) 通过筛选和研制放热平衡抑制剂，使其在低温下能够吸收水泥水化产生的热量，平衡抑制热量，控制温度上限，有效降低水泥水化热。尽管放热平衡抑制剂能够调节水泥浆水化过程中的热量释放，但目前对于放热平衡抑制剂的具体调控机制尚不明确，未来应加强放热平衡抑制剂与其他添加剂之间的相互作用机理研究，以更好的指导设计满足水合物地层固井需求的低热固井水泥浆体系。

**2.3.4 水合物分解抑制剂** 水合物分解产物在固井水泥浆中可能会二次生成，导致水泥浆稠度异常增加、流动性能下降，进而导致固井水泥环结构劣化 (郑明明等, 2021)。针对此问题，人们开展了水合物分解抑制剂在固井水泥浆中的应用研究。常用的水合物分解抑制剂主要包括醇类 (如乙醇、甲醇)、表面活性剂、以及改性聚合物等。醇类抑制剂通过降低水的冰点来阻止水合物的形成，而表面活性剂则通过改变水分子与气体分子之间的相互作用，干扰水合物晶体的生长过程。此外，一些研究探索了多功能复合型抑制剂，它们不仅能抑制水合物生成，还能改善水泥浆的流变特性。杜文祥 (2020) 基于卵磷脂设计研发了一种可以直接加入到固井水泥浆中且能抑制水合物分解的抑制剂 MBCW-1。MBCW-1 分子两端的甲基会吸附在水合物表面，减少水合物晶体结构破坏，阻止甲烷分子逸出，从而有效地抑制水合物的分解，且对固井水泥石力学性能负面影响较小。该研究表明随 MBCW-1 在固井水泥中加量增加，水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶的弹性模量略微降低，当加量达到 1.5% 时 C-S-H 凝胶的弹性模量下降 6.08%。但是，目前的研究多数集中在单一抑制剂的研发上，缺少对多种抑制剂的协同作用机制研究。此外，未来应重点研发适于水合物地层固井水泥浆的新型复合抑制剂，在抑制水合物受热分解也要考虑防止水合物二次形成，综合提升固井水泥浆性能。

## 2.4 防窜固井水泥浆体系

在深水钻井过程中钻遇水合物层，由于温度、压力条件的改变导致水合物不断分解，极易发生环空窜流现象，井下流体沿着水泥环与地层之间的界面向井口运移，导致甲烷泄露，甚至引发井喷事故。

表 4 常见防窜固井水泥浆体系对比

Table 4 Comparison of common anti-migration cement slurry systems

水泥浆类型	水泥浆性能及适用性	参考文献
膨胀水泥浆	水泥石微膨胀,后期防窜效果好,早期防窜效果不明显	García Calvo <i>et al.</i> (2020); 李鹏飞等(2023)
液硅水泥浆	水泥浆稳定性好,失水量低,防窜效果强	穆海鹏(2012)
胶乳水泥浆	失水量低,防窜效果好	张海山等(2015); 高元等(2016); 宋建建等(2021)
直角稠化水泥浆	稠化性能好,强度发展快,但目前主要应用于高温大温差固井	许明标等(2007)
发气水泥浆	低密度、流动性好,较高早期强度,防窜性能好	罗宇维等(2001); 焦少卿等(2013); 王翔等(2018); 崔策等(2022)

针对深水油气钻井过程中早期环空窜流问题,国内外学者从提高水泥石体积膨胀率,降低水泥浆渗透率,缩短过渡时间,补偿孔隙压力下降等方面入手,以切断水泥浆基体与界面环隙处窜流通道,减小气侵动力,增大气侵阻力为目的,设计出了膨胀水泥浆、液硅水泥浆、胶乳水泥浆、直角凝固水泥浆、发气水泥浆等特种防气窜水泥浆。如表4所示,对比了不同类型防窜固井水泥浆性能及优缺点。但是,目前这类固井水泥浆的水化放热特征及对水合物稳定性的影响尚不明确,因此其在水合物储层中的适用性还有待进一步研究。

**2.4.1 膨胀水泥浆体系** 膨胀水泥浆体系主要是通过后期宏观体积膨胀,改善界面胶结质量,消除微环隙。晶格膨胀剂生成的水化产物充填于空隙中,在空洞中扩散与生长,能提高水泥石致密性。膨胀水泥浆体系主要发生在水化后期,其早期的防窜效果并不明显(García Calvo *et al.*, 2020; 李鹏飞等, 2023)。

**2.4.2 液硅水泥浆** 液硅为平均颗粒粒径为0.15  $\mu\text{m}$ 的悬浊液,具有极强的表面活性,能有效束缚孔隙中自由水,增加气体置换难度。同时液硅颗粒细微,可提高水泥浆滤饼致密性,提升水泥浆抗窜阻力。不同于微硅,液硅水泥浆稳定性较好,失水得到严格控制,并且表现出较强的触变性能在较短时间形成一定凝胶结构,限制气体运移。

**2.4.3 胶乳水泥浆** 胶乳是一种乳化聚合物,胶乳中聚合物粒径在0.05~0.50  $\mu\text{m}$ 范围。胶乳作为典型的防气窜处理剂,能与水泥浆形成空间网架结构,在一定压差作用下聚结形成比较致密的硬胶饼,阻止水泥浆失水,保证水泥颗粒充分水化,有助于水泥孔隙结构的发育,增大水泥浆抗窜阻力,减少油气水窜发生,目前该种水泥浆已在国内外油田取得了成功应用(张海山等, 2015; 高元等, 2016; 宋建建等, 2021)。

**2.4.4 直角稠化水泥浆** 直角稠化水泥浆对于提高施工效率,更好地密封井筒与地层间隙,减少流体漏失,保障深水油气资源的高效安全开发至关重要。目前直角稠化水泥浆主要应用于高温大温差固井,展现出良好的可控稠化时间和强度发展能力。许明标等(2007)研发的低密度水泥浆体系具有良好的低温直角稠化性能,过渡时间为2 min,近零稠化,能满足深水固井作业中抑制浅层流、防止浅层流灾害的需要。

**2.4.5 发气水泥浆** 发气固井水泥浆的研究主要集中在提高水泥浆流动性和密封性能方面(罗宇维等, 2001; 焦少卿等, 2013; 王翔等, 2018)。研究者们致力于开发新型添加剂,如气体分散剂和泡沫稳定剂,以生成稳定细腻持久的气泡,实现低密度且具有良好的流动特性的水泥浆体。这种水泥浆能有效应对复杂井眼条件,如深井、大斜井和高温高压环境,减少水泥浆体沉降,提高顶替效率。中海油服自主研发的PC-LOLET水泥浆体系密度为1.45  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,在30  $^{\circ}\text{C}$ 条件下,该体系静凝胶过渡时间为28 min,具有良好的防窜性能。在20  $^{\circ}\text{C}$ 条件下,PC-LOLET体系具有较高的早期强度,能够更有效地避免气窜现象的发生(崔策等, 2022)。

## 2.5 其他新型固井水泥浆

**2.5.1 保温隔热固井水泥浆** 目前对于生产作业时的热量扩散以及深部流体热量传递导致水合物分解的问题,步玉环等(2023)针对提出采用低水化热早强保温隔热水泥浆对水合物层段进行封固,通过向水泥浆中添加适量的中空微球材料使水泥浆在保持合理的水泥石强度的同时具有较低的水泥石热导性,复配材料加量为10%时水泥石的导热系数从0.8  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 降低至0.32  $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。虽然该保温隔热水泥浆可以有效降低热传导率,但其自身会随着水泥浆水化反应的进行,内部会产生热量,如图3所示,在水泥浆体系中加入保温隔热材料仅略微降低

水泥浆整体水化温度峰值,并不能达到降低水泥浆水化热的要求.由于水泥浆水化放热会对水合物稳定性产生重要影响,因此,未来在进行水合物地层固井水泥浆体系设计时,除了考虑提高水泥浆保温隔热特性时,还需同时兼顾水泥浆水化放热问题.

**2.5.2 自修复固井水泥浆体系** 水泥环的耐久性直接关系到钻井平台的安全与深水油气开采的作业成本.深水固井都会面临低温、浅层气、水流动、地层弱胶结等问题,在长期开采或增产作业过程中所产生的热应力或液压应力,极易导致水泥环本身和水泥环与地层之间产生裂纹,从而形成高压流体的窜流通道.当裂缝进一步扩展,可能会导致井壁坍塌,地层失稳,甚至井喷现象.由于传统二次挤水泥作业成本高、施工难度大、修复效果也不理想.因此,国内外学者研发了自修复固井水泥浆体系,通过向固井水泥浆中预先埋入对周围环境具有响应的修复剂,当水泥环或环空界面处发生开裂时,自修复剂会自行释放或生成新的物质,自发的封闭、愈合微裂缝,从而实现层间有效封隔,保障井筒长期稳定性.目前用于固井水泥浆的自修复剂主要有吸水膨胀自修复剂、吸油膨胀自修复剂、油水双吸膨胀自修复剂,以及具有生态友好性的微生物成矿自修复剂.膨胀自修复与微生物自修复作用原理分别如图 4a 和 4b 所示.

吸水膨胀自修复剂主要成分是吸水膨胀树脂,通过直接添加或以芯材形式包覆于微胶囊中,与固井水泥浆混合,形成吸水膨胀自修复固井水泥浆.如 Keith *et al.* (2004) 在固井水泥浆体系中加入高吸水树脂添加剂,实现了水泥石裂缝的修复.吸油膨胀自修复剂的本质是自修复材料可以与石油或天然气接触反应膨胀,从而实现自修复. Mueller *et al.* (2008) 研发的自修复水泥体系包括水泥、水、用膨胀聚合物包裹的低活性颗粒,该聚合物材料在遇到碳氢化合物时会发生膨胀,从而实现自修复. Darbe *et al.* (2009) 模拟井下条件,测试了油气触发自修复水泥石的快速修复性能,研究发现 5 h 后原油流量减少 50%, 48 h 后流量减少 98%, 5 d 后流量降低至 0, 裂缝修复效果明显. 斯伦贝谢研发的自修复水泥浆 (future self-healing) 在数小时内即可封闭油气通道,恢复水泥环完整性,可实现多次修复. 哈利伯顿研发的 LifeCem 固井水泥浆体系中的修复材料在环空中通常保持休眠状态,当遭遇有害的环空窜流时能自发响应膨胀,重建环空密封,抑制油气

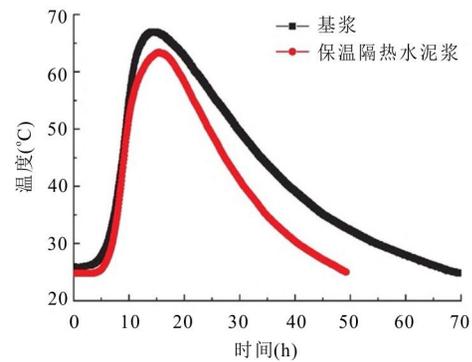


图 3 添加保温隔热材料的固井水泥浆水化热测试结果(步玉环等, 2023)

Fig 3 Hydration heat test of cement slurry with added thermal insulation materials (Bu *et al.*, 2023)

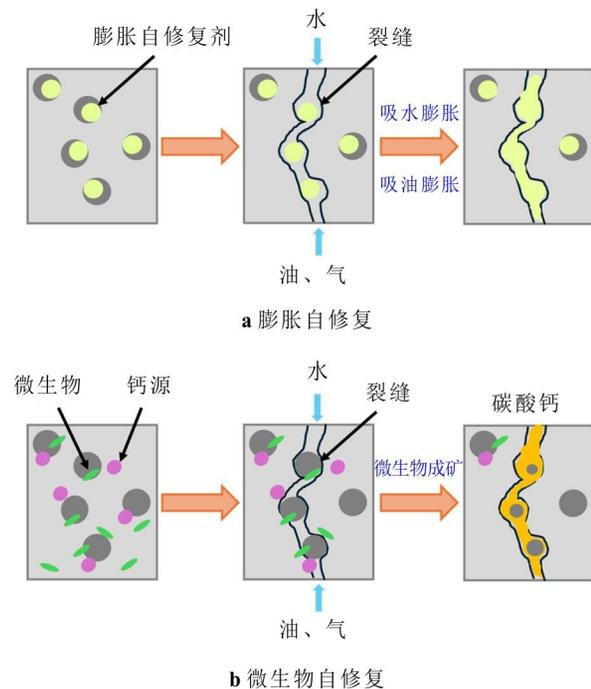


图 4 自修复固井水泥浆作用原理示意图

Fig 4 Schematic diagram of the principle of self-healing cement slurry

的窜流(张浩等, 2013). 针对井下油水互层条件, 王春雨(2018)开发了油水双吸膨胀材料, 依靠其自选择性吸液膨胀, 无论是遇水流还是油流, 都能实现微裂缝的自修复.

吸水膨胀材料需要在水充足的环境中才能实现较好的修复效果, 不能实现多次循环修复, 且收缩后留下的空洞对水泥石力学强度不利, 因此, 吸水膨胀自修复技术在固井水泥浆中的应用有一定局限性. 油气响应自修复材料虽然应用效果较好,

不仅能实现多次修复,且能快速恢复水泥环完整性,但是吸油膨胀材料在水泥浆中很难分散,影响水泥石自修复效果.油水双吸膨胀材料合成工艺复杂,合成材料大多为聚合物,可能造成一定的环境安全隐患.

近年来,微生物自修复技术因其环境友好性、自修复潜力大等特点成为自修复领域的研究热点,但目前微生物自修复固井水泥浆技术仅在中深井以浅陆地井开展了应用研究(Li *et al.*, 2021),对于深水油气资源开发,该技术需要克服深水低温高压、高盐、缺氧等复杂环境,同时还需要考虑微生物自修复剂与水合物地层的兼容性问题.笔者近年来开展了关于微生物自修复固井水泥浆在水合物地层中的适用性评价工作,探讨了微生物固井水泥浆在模拟水合物储层环境下的性能演化规律,研究发现微生物自修复固井水泥浆在不降低原低热水泥浆配方力学强度和抗渗性的基础上,具有更低的水化热,这为自修复固井水泥浆在水合物储层中的应用提供了良好的基础.

因此,探讨新型微生物自修复固井水泥浆体系在水合物地层中的适用性,加强微生物自修复作用机制等相关理论研究,以及开展微生物自修复固井质量监测技术研发非常有必要,可为提升水合物长期开采的安全性,降低固井水泥环后期的维护成本提供技术支撑.

**2.5.3 抗盐固井水泥浆体系** 在海洋环境中,固井水泥环及套管面临的侵蚀极为严峻,主要侵蚀性离子包括氯离子、硫酸根离子和镁离子等,这些离子对混凝土结构的耐久性构成不同程度的威胁.氯离子进入水泥石内部后,部分与水化产物反应形成结合态,其余则以游离态存在,后者会加速内部套管钢筋的锈蚀.深水低温环境下,盐冻效应增大了水泥石内部毛细孔的渗透率,水合物的二次形成会产生内部应力,导致结构破坏.此外,海洋环境中的硫酸根离子、镁离子及空气中的二氧化碳也会影响混凝土的耐久性.氯离子作为套管电化学腐蚀的促进剂,通过强化离子通道的形成,提高水泥石的吸湿性,减小阴阳极间的电阻,加快电化学反应速率.针对这些问题,许明标等(2015)人提出使用饱和盐水泥浆体系来改善盐层固井胶结质量,通过优选外加剂,该体系可将水泥浆与模拟盐岩地层的剪切胶结强度提升20%以上.

然而,目前对抗氯盐固井水泥浆体系的研究主

要面向盐膏层,其在海洋环境中的适用性尚不明确.海洋深水环境具有低温、饱水、高盐等特点,易产生盐冻现象.井下温度变化会导致盐冻循环,其剥蚀作用远超单纯的冻融循环,对水泥基材料的耐久性极为不利.尽管有研究表明加入火山灰质掺和料可以改善混凝土的抗盐剥蚀能力,但这会降低其抗冻耐久性.因此,未来应结合海洋环境特征,研发适用于水合物地层的高抗盐水泥浆体系,以提高固井质量和井筒的长期稳定性.

### 3 结论与展望

(1)开发天然气水合物地层固井水泥浆技术是实现天然气水合物长期安全高效开采的重要途径,对于保障国家能源安全和促进国民经济具有重要意义.

(2)当前应用较为广泛的低温早强固井水泥浆体系、低密度早强固井水泥浆体系、低热固井水泥浆体系、防窜固井水泥浆体系能较好地应对水合物开发过程中的低温、低破裂压力、水化放热导致水合物分解、浅层气水窜流等问题,但仍有许多不足.保温隔热固井水泥浆体系、微生物自修复固井水泥浆体系、高抗盐固井水泥浆体系等新型水泥浆体系在水合物地层中具有一定的应用前景.

(3)未来应聚焦于开发适于水合物地层特性新型多功能固井水泥浆体系,同时关注深海固井设备的智能化发展,提高固井设备与新型固井水泥浆体系的适配性,加强水合物地层固井过程中环境影响评估与监测技术的研发,全方位提升固井效率,确保固井施工质量,以实现天然气水合物长期稳定安全高效开采.

### References

- Aranha, P. E. E., Miranda, C. R. R., Magalhaes, J. V. M. V. M., et al., 2011. Dynamic Aspects Governing Cement-Plug Placement in Deepwater Wells. *SPE Drilling & Completion*, 26(3): 341–351. <https://doi.org/10.2118/140144-pa>
- Bu, Y.H., Shen, S.D., Liu, H.J., et al., 2023. Concept and Feasibility of Crossing Type Hydrate Layer Cementing to Enhance Long Production Life of Oil and Gas Wells. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 47(4): 93–101 (in Chinese with English abstract).
- Bu, Y. H., Tian, L. J., Guo, B. L., et al., 2020. Experi-

- ment and Simulation on the Integrity of Cement Ring Interface in Deep Water Shallow Formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 190: 107127. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107127>
- Cui, C., Zhang, H., Feng, Y.T., et al., 2022. Deep-Water Surface Cement Slurry Technology. *Petrochemical Industry Application*, 41(4): 1–5 (in Chinese with English abstract).
- Cui, Y.D., Lu, C., Guan, Z.Y., et al., 2023. Effects of Creep on Depressurization-Induced Gas Well Productivity in South China Sea Natural Gas Hydrate Reservoirs. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 13 (6): 809–818 (in Chinese with English abstract).
- Darbe, R., Pewitt, K., Karcher, J., 2009. Dynamic Test Evaluates the Effectiveness of Self-Healing Cement Systems in the Downhole. *Actas Españolas de Psiquiatría*, 42(5):242–249. <https://doi.org/10.2118/125904-ms>
- Du, W.X., 2020. Molecular Structure Design and Evaluation of Hydrate Decomposition Inhibitors Suitable for Cementing Cement (Dissertation). China University of Petroleum, Qingdao (in Chinese with English abstract).
- Gao, Y., Sang, L.Y., Yang, G.G., et al., 2016. Cement Slurry Treated with Latex Nano Liquid Silica Anti-Gas-Migration Agent. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 33(3): 67–72 (in Chinese with English abstract).
- García Calvo, J. L., Pedrosa, F., Carballosa, P., et al., 2020. Evaluation of the Sealing Effectiveness of Expansive Cement Grouts through a Novel Water Penetration Test. *Construction and Building Materials*, 251: 118974. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118974>
- Gu, J., Tao, L., Gan, P., et al., 2018. Optimization Test of Low-Temperature and Low-Density Cementing Slurry System for Natural Gas Hydrate Drilling. *Drilling Engineering*, 45(1): 24–27 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y.B., Li, Z., Liu, H.X., et al., 2019. Development of a Low Temperature Early Strength Cement Slurry with Low Exothermic Heat of Hydration. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 36(4):500–505 (in Chinese with English abstract).
- Hu, W., 2012. Study and Application of Foam Cement Slurry System (Dissertation). Northeast Petroleum University, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Huang, S.G., 2012. Study on Low-Hydrating Heat Cement Slurry Suitable for Deep Water Drilling (Dissertation). Yangtze University, Jingzhou (in Chinese with English abstract).
- Huo, J.H., 2019. Study on Low-Temperature Low-Hydrating Heat Cement Slurry System for Cementing in Deep Water Natural Gas Hydrate Layers (Dissertation). Southwest Petroleum University, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Jiang, C.M., An, S.H., Gong, J.W., et al., 2023. Evolution and Prediction on Mechanical Properties of Fly Ash and Low Heat Cement Pastes under Sulfate Attack. *Water Power*, 49(7): 107–113 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, J.Y., Sun, W., Wang, J., et al., 2010. Resistance to Chloride Ion Diffusion of Structural Concrete under Bending Fatigue Load. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 40(2): 362–366 (in Chinese with English abstract).
- Jiao, S.Q., Zhou, H.S., Quan, J.Z., et al., 2013. Application of Dual-Thickening Anti-Channeling Cement Slurry System in Ultra-Deep Gas Well LY1. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 30(5): 67–70, 100 (in Chinese with English abstract).
- Li, L. X., Liu, T. L., Jiang, G. S., et al., 2021. Interactive Mechanism of Manufacturing Factors on the Properties of Microbial Cementing Slurry. *Construction and Building Materials*, 311: 125308. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125308>
- Li, P.F., Wang, J.W., Yang, X.T., et al., 2023. Research and Application of Compound Expansive & Flexible Agent. *Speciality Petrochemicals*, 40(5): 10–14 (in Chinese with English abstract).
- Li, Q.C., 2020. Research on Engineering Geological Hazards in the Process of Drilling and Exploitation of Shallow Unconsolidated Hydrate Formations in Deep Water (Dissertation). China University of Petroleum, Qingdao (in Chinese with English abstract).
- Li, S.C., 2013. Research and Application on Water Swelling Cement Slurry. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 30 (3): 67–69, 96–97 (in Chinese with English abstract).
- Liao, Y.B., Wei, H.S., Wei, Y.S., et al., 2019. Study and Application of Low-Hydrating Heat Cement Slurry System for Cementing in Deep Water Natural Gas Hydrate Formations. *Chemical Industry Management*, (30): 195–197 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X. J., Feng, Q., Peng, Z. G., et al., 2020. Preparation and Evaluation of Micro-Encapsulated Thermal Control Materials for Oil Well Cement Slurry. *Energy*, 208: 118175. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118175>
- Luo, Y.W., Zhang, G.C., Liu, H.Y., et al., 2001. Cement Slurry Study for Cementing Preventing Gas Channeling

- at HTHP in Gas Well. *Journal of Southwest Petroleum Institute*, 23(6): 18–20(in Chinese with English abstract).
- Mueller, D. T., Brannon, H. D., Bray, W. S., 2008. Self-Sealing Well Cement Composition. BJ Services Company. Houston, TX, U.S.A..
- Qi, Z. G., 2009. Study on Low-Temperature Low-Hydrating Heat Cementing Cement Slurry System(Dissertation). China University of Petroleum, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Qiu, K. B., Yamamoto, K., Birchwood, R., et al., 2015. Well-Integrity Evaluation for Methane-Hydrate Production in the Deepwater Nankai Trough. *SPE Drilling & Completion*, 30(1): 52–67. <https://doi.org/10.2118/174081-pa>
- Qu, J. S., Xi, F. Z., Tan, W. L., et al., 2011. Study on Shallow Formation Cement Slurry Performance in Deepwater Drilling. *Petroleum Drilling Techniques*, 39(2): 22–26(in Chinese with English abstract).
- Song, J. J., Xu, M. B., Wang, X. L., et al., 2019. The Effects of a New Phase Change Material on the Properties of Low Heat Cement Slurries. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 36(2): 218–223(in Chinese with English abstract).
- Song, J. J., Xu, M. B., Wang, X. L., et al., 2021. Research and Application of Latex Powder Cement Slurry System. *Oilfield Chemistry*, 38(3): 406–411 (in Chinese with English abstract).
- Wang, C. Y., Bu, Y. H., Shen, Z. H., 2018. Study on the Mechanism of Self-Healing Agents for Oil Well Cement Expansion. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 35(6): 98–102, 107(in Chinese with English abstract).
- Wang, J. D., Qu, J. S., Gao, Y. H., 2005. The Review of Deep Sea Cementing Slurry Technology Abroad. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 22(6): 54–56, 61, 89 (in Chinese with English abstract).
- Wang, L., Wu, J. R., Peng, Z. G., et al., 2023. Preparation and Application of Phase Change Microcapsules for Gas Hydrate Layer Cementing. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 31(7): 519–526(in Chinese with English abstract).
- Wang, L., Yang, J., Li, L. L., et al., 2022. Study on the Stability of Drilling Wellhead in Deepwater Hydrate-Bearing Strata. *Journal of Geotechnical Engineering*, 44(12): 2312–2318(in Chinese with English abstract).
- Wang, Q. S., Yue, Q. S., Xu, S. C., 2006. Deep Water Cement Slurry Technique. *Journal of Oil and Gas Technology*, 28(3): 109–111, 446(in Chinese with English abstract).
- Wang, X., Wang, X. X., Wang, C. W., et al., 2018. Preparation and Application of Chemically Nitrogen Filled Foamed Cement Slurry. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 35(4): 97–101(in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Li, X. S., 2013. Research Progress of Natural Gas Hydrate Production Technology. *Advances in New and Renewable Energy*, 1(1): 69–79(in Chinese with English abstract).
- Wei, J. G., Wu, T. T., Zhang, W., et al., 2020. Deeply Buried Authigenic Carbonates in the Qiongdongnan Basin, South China Sea: Implications for Ancient Cold Seep Activities. *Minerals*, 10(12): 1135. <https://doi.org/10.3390/min10121135>
- Xia, D., 2024. Study on Low-Temperature Low-Hydrating Heat Cementing Cement Slurry System for Natural Gas Hydrates in the South China Sea(Dissertation). China University of Petroleum, Qingdao(in Chinese with English abstract).
- Xing, X. J., Wu, Z. Q., Geng, Y. N., et al., 2018. Laboratory Study on a New Low Heat Cement. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 35(3): 94–99(in Chinese with English abstract).
- Xu, M. B., Huang, S. G., Wang, X. L., et al., 2010. Study on Heat Release of Hydration of Deepwater Cementing Slurry. *Journal of Oil and Gas Technology*, 32(6): 112–115, 126, 530(in Chinese with English abstract).
- Xu, M. B., Zeng, J., Tang, H. X., et al., 2007. Research on a Cement Slurry for Deepwater Cementing Operation in Zero Thickening Transition Period at Low Temperature. *Journal of Oil and Gas Technology*, 29(3): 104–107(in Chinese with English abstract).
- Yan, B. C., Li, Z., Liu, X. J., et al., 2019. Study on Controlling Effects of Fly Ash and Slag on Early Hydration Heat Evaluation of Cement Slurry System. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 38(1): 52–59(in Chinese with English abstract).
- Yang, G. K., Jiang, G. S., Liu, T. L., et al., 2021. Analysis on Preparation of Temperature Controlled Self-Repairing Microcapsules and Its Application in Cement Slurry for Hydrate Formation. *Materials Reports*, 35(2): 2032–2038(in Chinese with English abstract).
- Yang, G. K., Liu, T. L., Aleksandravich, B. P., et al., 2022. Temperature Regulation Effect of Low Melting Point Phase Change Microcapsules for Cement Slurry in Nature Gas Hydrate-Bearing Sediments. *Energy*, 253: 124115. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124115>
- Zhang, H., Fu, J. F., Xiang, X. Z., et al., 2013. Advance

- Research on Application of Self-Healing Cement System in Oil Cementing. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 39(16): 76–79(in Chinese with English abstract).
- Zhang, H.S., Wang, Y.S., Gong, J.Z., et al., 2015. Study and Application of Toughness Enhanced and Anti-Channeling Cement Slurry Used in Offshore Well Cementing. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 32(4): 59–62, 108–109(in Chinese with English abstract).
- Zhang, J.B., Li, B., Jin, H., et al., 2020. Study and Application of a Low Hydration Heat Cement Slurry System for the Cementing of Deepwater Hydrate Layer. *China Offshore Oil and Gas*, 32(1): 119–124(in Chinese with English abstract).
- Zhang, Q.Y., Zou, J.L., Zhu, H.J., 2007. Advances in Deep Water Cementing Technology. *Oilfield Chemistry*, 24(2): 175–178(in Chinese with English abstract).
- Zheng, M.M., Wang, X.Y., Zhou, K.R., et al., 2021. Hydrate Reservoir Physical Properties Response and High-Pressure Gas-Water Reverse Penetration during Deepwater Oil and Gas Cementing. *Coal Geology & Exploration*, 49(3): 118–127(in Chinese with English abstract).
- Zheng, S.J., Wang, K.L., Liu, S.Y., et al., 2021. Design of Low Density Cementing Slurry Based on Close Packing Theory. *Drilling Engineering*, 48(3): 94–100(in Chinese with English abstract).
- ### 中文参考文献
- 步玉环, 沈晟达, 柳华杰, 等, 2023. 提升油气井长效生产寿命的穿越型水合物层固井理念及可行性. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 47(4): 93–101.
- 崔策, 张浩, 冯颖韬, 等, 2022. 深水表层固井水泥浆技术. *石油化工应用*, 41(4): 1–5.
- 崔玉东, 陆程, 关子越, 等, 2023. 南海海域天然气水合物降压开采储层蠕变对气井产能影响. *油气藏评价与开发*, 13(6): 809–818.
- 杜文祥, 2020. 适于固井水泥的水合物分解抑制剂分子结构设计及评价(博士学位论文). 青岛: 中国石油大学.
- 高元, 桑来玉, 杨广国, 等, 2016. 胶乳纳米液硅高温防气窜水泥浆体系. *钻井液与完井液*, 33(3): 67–72.
- 顾军, 陶雷, 干品, 等, 2018. 天然气水合物钻探低温低密度水泥浆体系优选试验. *探矿工程(岩土钻掘工程)*, 45(1): 24–27.
- 郭永宾, 李中, 刘和兴, 等, 2019. 低温早强低水化放热水泥浆体系开发. *钻井液与完井液*, 36(4): 500–505.
- 胡伟, 2012. 泡沫水泥浆体系研究与应用(博士学位论文). 大庆: 东北石油大学.
- 黄守国, 2012. 适合于深水钻井的低热水泥浆研究(博士学位论文). 荆州: 长江大学.
- 霍锦华, 2019. 深水天然气水合物层固井低温低水化热水泥浆体系研究(博士学位论文). 成都: 西南石油大学.
- 姜春萌, 安世浩, 宫经伟, 等, 2023. 硫酸盐侵蚀作用下粉煤灰—低热水泥浆体力学性能演化与预测. *水力发电*, 49(7): 107–113.
- 蒋金洋, 孙伟, 王晶, 等, 2010. 弯曲疲劳荷载作用下结构混凝土抗氯离子扩散性能. *东南大学学报(自然科学版)*, 40(2): 362–366.
- 焦少卿, 周回生, 全家正, 等, 2013. 双凝抗盐防气窜水泥浆在超深气井 LY1 井的应用. *钻井液与完井液*, 30(5): 67–70, 100.
- 李鹏飞, 王建伟, 杨先涛, 等, 2023. 复合型膨胀增韧剂的研究与应用. *精细石油化工*, 40(5): 10–14.
- 李庆超, 2020. 深水浅层未成岩水合物地层钻采过程工程地质灾害分析研究(博士学位论文). 青岛: 中国石油大学.
- 李绍晨, 2013. 遇水膨胀水泥浆体系的研究与应用. *钻井液与完井液*, 30(3): 67–69, 96–97.
- 廖易波, 韦红术, 魏裕森, 等, 2019. 深水天然气水合物地层固井低水化热水泥浆体系研究与应用. *化工管理*, (30): 195–197.
- 罗宇维, 张光超, 刘云华, 等, 2001. 海洋高温高压气井固井防气窜水泥浆研究. *西南石油学院学报*, 23(6): 18–20.
- 齐志刚, 2009. 低温低水化热固井水泥浆体系研究(博士学位论文). 北京: 中国石油大学.
- 屈建省, 席方柱, 谭文礼, 等, 2011. 深水油气井浅层固井水泥浆性能研究. *石油钻探技术*, 39(2): 22–26.
- 宋建建, 许明标, 王晓亮, 等, 2019. 新型相变材料对低热水泥浆性能的影响. *钻井液与完井液*, 36(2): 218–223.
- 宋建建, 许明标, 王晓亮, 等, 2021. 胶乳粉固井水泥浆体系研究与应用. *油田化学*, 38(3): 406–411.
- 王春雨, 步玉环, 沈忠厚, 2018. 油井水泥膨胀性自修复剂机理研究. *钻井液与完井液*, 35(6): 98–102, 107.
- 王建东, 屈建省, 高永会, 2005. 国外深水固井水泥浆技术综述. *钻井液与完井液*, 22(6): 54–56, 61, 89.
- 王磊, 杨进, 李莅临, 等, 2022. 深水含水合物地层钻井井口稳定性研究. *岩土工程学报*, 44(12): 2312–2318.
- 王龙, 吴佳容, 彭志刚, 等, 2023. 天然气水合物层固井用相变微胶囊的制备及应用. *合成化学*, 31(7): 519–526.
- 王清顺, 岳前升, 徐绍诚, 2006. 深水固井水泥浆技术研究. *石油天然气学报(江汉石油学院学报)*, 28(3): 109–111, 446.
- 王翔, 王星星, 王成文, 等, 2018. 化学充氮泡沫水泥浆制备原理与应用. *钻井液与完井液*, 35(4): 97–101.
- 王屹, 李小森, 2013. 天然气水合物开采技术研究进展. *新能源进展*, 1(1): 69–79.
- 夏冬, 2024. 南海天然气水合物低温低水化热固井水泥浆体系研究(博士学位论文). 青岛: 中国石油大学.

- 邢希金, 武治强, 耿亚楠, 等, 2018. 一种新型低放热水泥材料的室内性能研究. 钻井液与完井液, 35(3): 94—99.
- 许明标, 黄守国, 王晓亮, 等, 2010. 深水固井水泥浆的水化放热研究. 石油天然气学报, 32(6): 112—115, 126.
- 许明标, 王晓亮, 姜智博, 2015. 一种能改善盐岩层固井胶结质量的饱和盐水胶乳水泥浆体系的研制. 长江大学学报(自然科学版), 12(2): 61—65, 6.
- 许明标, 曾晶, 唐海雄, 等, 2007. 适于海洋深水固井的零稠化转化时间低温水泥浆体系研究. 石油天然气学报, 29(3): 104—107.
- 颜帮川, 李中, 刘先杰, 等, 2019. 粉煤灰及矿渣对水泥浆体系早期水化热效应的控制研究. 硅酸盐通报, 38(1): 52—59.
- 杨国坤, 蒋国盛, 刘天乐, 等, 2021. 控温自修复微胶囊的制备及在水合物地层固井水泥浆中的应用. 材料导报, 35(2): 2032—2038.
- 张海山, 王永松, 宫吉泽, 等, 2015. 海上增韧防窜固井水泥浆体系研究及应用. 钻井液与完井液, 32(4): 59—62, 108—109.
- 张浩, 符军放, 项先忠, 等, 2013. 油田固井水泥自修复技术研究进展. 内蒙古石油化工, 39(16): 76—79.
- 张俊斌, 李彬, 金颢, 等, 2020. 深水水合物层固井低水化热水泥浆体系研究及应用. 中国海上油气, 32(1): 119—124.
- 张清玉, 邹建龙, 朱海金, 2007. 国外深水固井水泥浆技术进展. 油田化学, 24(2): 175—178.
- 郑明明, 王晓宇, 周珂锐, 等, 2021. 深水油气固井水合物储层物性响应与高压气水反侵研究. 煤田地质与勘探, 49(3): 118—127.
- 郑少军, 王凯伦, 刘思雨, 等, 2021. 基于紧密堆积理论的低密度固井水泥浆设计. 钻探工程, 48(3): 94—100.