

新型硅酸钠微胶囊基自愈性油井水泥的开发和应用

佩莱蒂埃利蒂娜, 布朗克里斯, 舒克拉艾比

所属单位: 英国工程部

摘要: 大部分的油井完整性问题都源于油井水泥的裂缝。为了解决裂缝问题, 本研究使用了定制的硅酸钠微胶囊, 在80°C的高温使用条件下为油井水泥引入自主裂缝愈合能力。作者首先对两种类型的硅酸钠微胶囊进行了评估, 它们的聚脲外壳性能不同, 适合在井筒中80°C的高温下使用。两种类型的微胶囊都显示出良好的热稳定性和混合过程中的存活率。由于前者对油井水泥强度的负面影响要小得多, 所以选择了外壳更坚硬的微胶囊, 而不是外壳更橡胶的微胶囊来进一步测试自愈效率。结果发现, 在80°C下固化时, 油井水泥本身的愈合能力非常小, 但加入微胶囊后, 明显促进了其自愈性能。在80°C下固化7天后, 含微胶囊的水泥浆实现了裂缝深度减少~58%, 吸收系数减少~76%, 抗折强度恢复~27%。微结构分析进一步证实了微胶囊的稳定性及其在高温油井水泥体系中开裂时的自愈反应。这些结果为开发基于微胶囊的油井水泥的自愈性提供了一个很好的前景。

关键词: 油井水泥; 高温; 自修复; 硅酸钠微胶囊

Development and Application of Novel Sodium Silicate Microcapsule-Based Self-Healing Oil Well Cement

Pelletier Litina, Brown Chrys, Shukla Abby

Affiliation: Department of Engineering, UK

Abstract: A majority of well integrity problems originate from cracks of oil well cement. To address the crack issues, bespoke sodium silicate microcapsules were used in this study for introducing autonomous crack healing ability to oil well cement under high-temperature service conditions at 80 °C. Two types of sodium silicate microcapsule, which differed in their polyurea shell properties, were first evaluated on their suitability for use under the high temperature of 80 °C in the wellbore. Both types of microcapsules showed good thermal stability and survivability during mixing. The microcapsules with a more rigid shell were chosen over microcapsule with a more rubbery shell for further tests on the self-healing efficiency since the former had much less negative effect on the oil well cement strength. It was found that oil well cement itself showed very little healing capability when cured at 80 °C, but the addition of the microcapsules significantly promoted its self-healing performance. After healing for 7 days at 80 °C, the microcapsule-containing cement pastes achieved crack depth reduction up to ~58%, sorptivity coefficient reduction up to ~76%, and flexural strength regain up to ~27%. The microstructure analysis further confirmed the stability of microcapsules and their self-healing reactions upon cracking in the high temperature oil well cement system. These results provide a promising perspective for the development of self-healing microcapsule-based oil well cements.

Keywords: oil well cement; high temperature; self-healing; sodium silicate microcapsules

引言:

作为最主要的建筑材料, 水泥已被广泛用于世界各地的建筑应用, 不仅用于民用基础设施, 而且还用于一系列更有针对性的应用, 包括油田的井筒。固井是在石油和天然气井上进行的最重要和最关键的操作之一。它是将水泥浆泵下, 形成水泥护套, 以水力方式封住套管和岩层之间的环形空间的过程。形成的水泥护套提供了区域隔离,

完全封闭了井筒中的石油和天然气, 防止井筒中各生产区之间的流体交流, 并阻止了流体向地面的泄漏。因此, 水泥套会受到外部和内部应力的影响, 包括水泥水化或注入蒸汽/冷流体产生的热应力、收缩引起的应力以及钻杆和其他管子在套管中撞击产生的机械应力, 这些应力从井筒固结时开始, 并贯穿于井筒的整个生命周期。

几十年来, 服务行业一直致力于改进硬化水泥的配

方、放置和性能。井下水泥系统的设计需要在广泛的温度范围内发挥作用,从永久冻土区的冰点以下到地热井中超过500℃的温度,压力范围从浅井的接近环境到深井的超过200MPa。传统的油井水泥系统表现出对其密封能力有不利影响的特性,如其脆性、收缩性以及与套管和地层的结合力弱。从固井的角度来看,高收缩率会导致水泥护层的孔隙率和应力增加。因此,强加的应力有可能在水泥柱中诱发裂缝并产生微环。薄弱的粘结力会导致水泥-套管或水泥-成型界面的失效。水泥护筒的这些缺陷可能会对其提供分区隔离的密封能力产生不利影响,导致气体/液体通过水泥失效产生的流道迁移,甚至造成严重的泄漏或井喷事故。

不良的固井与2010年墨西哥湾的马孔多石油钻井平台灾难有关,在2011年SPE“钻井和完井问题区”论坛上,据报道,在墨西哥湾的15000口活动井中,45%的井有持续的套管压力。此外,在油井或气井的生产时间结束时,由于分区隔离不好,弃井的成本将大大增加。另一个挑战是,工业界一直在推动更紧密的套管方案,包括使用可膨胀套管,这些发展将导致更窄的环形间隙,使水泥的投放和无裂缝硬化更加困难。解决裂缝问题的传统办法是通过向裂缝位置注入水泥浆进行补救性固井,这通常是不及时的,也是无效的。这也是一个极其昂贵的过程,而且井筒的不可触及性意味着很难检查损坏和修复过程。这激发了人们对开发自我修复油井水泥的兴趣,这种水泥具有内在的能力,可以在没有任何外部干预的情况下自主地修复微米级的裂缝。

膨胀型阻燃系统在聚合物的外表面加热后形成发泡炭化层,保护底层材料免受火焰的热流影响。这些系统包含三种活性成分:一种酸源、一种碳化化合物和一种发泡剂。一个由热塑性聚氨酯作为炭化剂和聚磷酸铵作为酸源和发泡剂组成的系统,导致了一个非常有效的膨胀系统。事实上,当聚磷酸铵暴露在外部热流中时,磷酸铵的分解会产生磷酸和氨。磷酸与聚氨酯反应,形成碳炭。接下来,由于氨气的挥发,碳炭会膨胀。最后,碳泡沫在表面建立起来(炭化)。碳屏障作为一个绝缘层,防止了材料的进一步分解。然而,这些系统并不持久,因为磷酸铵的水溶性和与有机材料的低兼容性。克服这一问题的解决方案包括使用微囊化。

含有硅酸钠货物的微胶囊在水泥系统中的自我修复应用是最近的发展,只在少数研究中报道过。这些微胶囊被生产成不同的尺寸范围和不同的外壳材料,并主要在传统建筑应用的水泥基系统中进行强度恢复测试。微胶囊壳壁是货物和水泥基质之间的界面,在确保微胶囊在混合和泵送过程中的存活以及随后在水泥基质的高碱性环境中的稳定性方面起着重要作用。在这些材料

中,聚脲(PU)和聚脲(PUrea)的性能和兼容性被认为符合基于微胶囊的自愈系统所要求的苛刻标准。PU和PUrea的外壳允许包含水性化合物,在传递无机盐和矿物质方面有很大的潜力。在这些研究中,无论是从裂缝扩展造成的微胶囊破裂,还是从硅酸钠的释放和随后的裂缝愈合来看,都取得了很好的结果,这为在油井水泥系统中应用一些相同的微胶囊进行自愈提供了动力。在油井水泥的应用中,还有一个额外的挑战,那就是它们在高温环境中的生存能力,对此,外壳材料的热稳定性是首要关注的问题。PUrea一般具有良好的热稳定性,最高可达约230-240℃,这使得这些微胶囊适合在这种高温条件下应用。

本文介绍了硅酸钠基自修复微胶囊在高温井筒环境下用于油井水泥的开发细节。通常情况下,50℃至120℃的温度覆盖了90%的油/气井,本研究选择80℃作为目标温度。研究了两种具有不同外壳的硅酸钠微胶囊。作者首先评估了它们在高温井筒条件下的生存能力,检查了它们的热稳定性和抗碱度。然后评估了微胶囊对新鲜油井水泥浆的流变特性和水化过程的影响,以及硬化油井水泥浆的抗压强度。根据这些评估结果,选择了更合适的微胶囊类型,通过水吸收率试验进一步研究它们在80℃的油井水泥中的自我修复性能。进行了微观结构分析,包括SEM和EDX,以观察水泥基体中的微胶囊并研究形成的愈合产物。

实验程序

材料

两种类型的聚合物微胶囊,在此称为T1和T2,被用于油井水泥的自愈研究。这些微胶囊是由Thies科技公司(美国内华达州亨德森市)采用界面聚合法生产的,以聚脲为壳壁,硅酸钠为核心材料,这是我们之间联合合作的一部分,以干燥形式交付。由于微胶囊生产过程中的高酸性条件,封装的硅酸钠在壳内聚凝为半结晶状态。两种类型的微胶囊的平均尺寸相同,都是110微米,T1的30-220微米比T2的20-250微米范围略窄。微胶囊一般由~90%的硅酸钠核心材料和~10%的聚脲壳组成,按重量计算。两者的主要区别在于其聚脲外壳,其中T1微胶囊有一个刚性的外壳,T2微胶囊有一个橡胶的外壳。微胶囊呈球状,周围有一些微小的碎片,这些碎片可能来自外壳材料或未封装的硅酸钠。

微胶囊的热稳定性和耐化学性分析

使用METTLER TOLEDO TGA/DSC 1仪器进行的热重分析(TGA)被用来描述微胶囊的热稳定性及其聚脲外壳材料。通过研磨微胶囊并用水溶解硅酸钠核心以将其与聚脲外壳分离来提取外壳材料。然后过滤悬浮液以获得壳碎片,在50℃的烤箱中干燥以去除水分。将少量,约3-5毫克的微胶囊样品和外壳材料放在一个陶瓷坩埚

中, 在50–650℃的温度范围内, 在氮气环境中以10℃/min的速度加热。为了考察微胶囊在高温和高碱性条件下的化学稳定性, 将两种微胶囊浸泡在温度为80℃的饱和Ca(OH)₂溶液(pH值≈13)中, 模拟碱性水泥环境和井筒温度。接触14天后, 用光学显微镜观察微胶囊。

油井水泥浆和样品的制备

油井水泥浆的制备是以恒定的水胶比(w/c)为0.44。在水泥中加入不同含量的微胶囊, 含量从水泥重量的0到7.5%不等。首先将微胶囊与干燥的水泥粉末充分混合约5分钟, 然后按照API规范[30]的要求加水混合。混合后, 将水泥浆放入立方体模具(40 mm × 40 mm × 40 mm)和棱柱体模具(40 mm × 40 mm × 160 mm), 然后用振动台压实。棱形试样在浇铸时, 用一根钢丝(直径为1.6毫米, 长度为130毫米)放在棱形的压缩区, 从顶部开始覆盖10毫米, 以防止样品在负载下完全解体。然后用多层塑料薄膜覆盖模具中的样品, 以防止在固化阶段通过蒸发损失水分, 然后在培养箱中(相对湿度>95%), 在规定的温度80℃下固化6小时, 以模拟井下的湿度和温度环境。这6个小时允许脱模, 硬化的水泥样品在测试前在相同的环境中进一步固化3天。

流变学、抗压强度和水吸收率测试

Brookfield DV3T流变仪被用来评估微胶囊对水泥浆流变特性(塑性粘度和屈服应力)的影响。水灰比保持在0.44, 水泥浆的制备方法是将30克水泥、13.2克水和相应数量的微胶囊在一个塑料杯中用旋涡混合器混合在一起。混合后, 将水泥浆放入流变仪样品杯中进行测试。对立方体水泥浆样品进行抗压强度测试, 以评估微胶囊对油井水泥浆强度的影响。在80℃下固化3天后, 根据BS EN 196-1和API Specification 10A, 使用带有Controls 50-C9030压缩装置的250 kN伺服液压测试架, 以2400 N/s的加载速率测试立方体的非压缩强度(UCS)。样品测试一式三份, 取其平均值。

在80℃下固化3天后, 棱镜试样在三点弯曲下开裂, 进行吸水率测试。在开裂之前, 试样在其底面上有一个缺口(深度1.5毫米, 宽度2毫米), 以确保裂纹在试样的中心开始。然后用Instron 30 kN静态测试架以0.10 mm/min的速度对缺口样品进行机械裂纹测试。裂缝的宽度是用一个夹子规来控制的, 夹子规通过固定在缺口两边的两个刀刃连接到试样的底部。水泥棱镜被加载到200微米的裂口开口位移(CMOD)。然后将开裂的试样在80℃的培养箱中再固化7天, 在密封的容器中含有水, 水位高于试样底部2–3mm。水通过毛细力被吸收到裂缝中, 以帮助愈合过程。按照ASTM C1585-13和RILEM报告中的测试程序, 在愈合7天后对开裂的棱镜试样进行了吸水率测试, 以评估其水密性的恢复情况。开裂的棱镜试

样首先在真空室中进行干燥, 直到24小时之间的质量变化小于0.1%。然后用铝带包住试样的底部和侧面, 但裂缝区域没有暴露在毛细水吸力下。试样的顶面也用保鲜膜覆盖, 以防止试验期间水分从试样上蒸发。试样被放置在一个含有浅水位的水箱中, 在整个测试过程中, 水位保持在~3毫米。在~4.5小时的规定时间间隔内, 监测试样因毛细管吸水而发生的重量变化。

结果和讨论

微胶囊的热稳定性和耐化学性

根据T1和T2微胶囊及其外壳材料的热重测量痕迹, 两组痕迹都显示了类似的趋势, 显示了从初始温度50℃开始的第一次重量损耗, 并在随后的宽温度范围内经历了逐渐的重量损耗, 直到约400℃, 在650℃达到了约70%的剩余重量。另一方面, 两种微胶囊的外壳材料一般在~160℃之前保持热恒定, 然后从~150℃到~490℃逐渐分解, 最后在650℃时, T1的残余重量达到~19%, T2达到~10%。文献中也报道了聚脲型微胶囊壳的热重痕迹的类似趋势。通过比较胶囊和外壳材料的热行为, 可以推断出, 胶囊从50℃开始的初始重量损失主要归因于水合硅酸钠核心的水分损失。硅酸钠水合物可以在~40℃的低温下开始脱水, 并在~240℃以上转变为偏硅酸。微胶囊被认为在壳壁的初始分解温度(T1为150℃, T2为160℃)之前保持完整, 这远远高于80℃的目标温度。在80℃的饱和Ca(OH)₂溶液(pH≈13)中暴露14天后, 两种类型的微胶囊都能保持其外壳的完整性, 因此壳壁作为货物的重要保护层。正如上面的热重测量结果所证明的那样, 聚脲外壳具有良好的热稳定性。据报道, 聚脲材料还具有良好的抗碱性, 这使得微胶囊能够在高温和高碱条件下生存。因此, 可以得出结论, T1和T2微胶囊都适合在油井水泥系统的高温和高碱条件下使用。

微胶囊对油井水泥浆流变特性的影响

作者观察了在20℃条件下, 随着T1或T2微胶囊的添加量从0到7.5%的增加, 油井水泥浆的塑料粘度和屈服应力的变化情况。总的来说, T1和T2微胶囊对流变学特性的影响趋势相似。将剂量从0增加到5%, 导致塑性粘度和屈服应力的线性增加, 而在7.5%的高剂量含量下, 观察到更明显的增加。同组的其他研究人员也报告了类似的趋势, 他们使用球形聚合物微胶囊。对于颗粒浓度较低的稀薄相, 流体在其附近和周围的相对运动基本上不受颗粒体积分数的影响。对于这样的稀薄相, 爱因斯坦曾发现它们的粘度与颗粒浓度的增加呈线性关系。随着微胶囊体积分数的增加, 它诱发了所谓的拥挤效应。颗粒之间的摩擦接触力也会增加, 阻碍流体在颗粒周围的运动, 导致粘度增加。大小相间的大颗粒相互拥挤, 小颗粒减少了大颗粒的自由空间。小颗粒填充了大颗粒

之间的空间,减少了自由空间,而自由空间通常比颗粒大小大。不同有效体积的颗粒拥挤在一起时,会导致死流体被困在它们之间,从而导致悬浮液的流动性迅速下降。这解释了微胶囊对7.5%剂量的屈服应力的重大影响。随着流动性的降低,需要更高的能量水平来启动水泥浆的流动,从而增加屈服应力。

水泥浆中微胶囊的存活率

根据一些与T1微胶囊(那些具有较硬外壳的微胶囊)与水泥混合时的存活性有关的图像,在玻璃载玻片上可以观察到混入水泥浆的微胶囊,显示出微胶囊有足够的强度,可以在激烈的混合过程中存活下来。在扫描电镜下,可以看到破裂的微胶囊的剩余半球形外壳均匀地分布在整个水泥基质中,这进一步证实了它们在混合过程中的存活。通过微胶囊更清晰的视图,表明在微胶囊和周围的水泥基质之间的界面上形成了良好的结合,并且在触发愈合时表现出良好的断裂行为。

微胶囊对油井水泥抗压强度的影响

对于两种类型的微胶囊,它们的加入一般都会导致油井水泥浆的抗压强度下降,而且随着微胶囊含量的增加,这种下降变得更加明显。当用量增加到7.5%时,使用T1的水泥浆的抗压强度下降了~26%,而使用T2的强度下降则更高,为~40%。观察到的小误差也间接说明了微胶囊在水泥基体中的均匀分布。抗压强度的下降主要是由于与水泥基体相比,微胶囊的刚度要低得多。因此,微胶囊形成的薄弱点成为水泥基体的缺陷,导致强度的下降。T2微胶囊比T1微胶囊的强度下降更多,这也与它们的相对硬度一致,即T1比T2微胶囊硬得多。根据上述试验,具有刚性外壳的T1微胶囊被认为更有利于在油井水泥系统中使用。因此,含有T1微胶囊的棱柱形水泥样品被浇注到80℃的自修复性能方面进行进一步的测试。

结论

本文详细介绍了含有硅酸钠作为货物的聚脲微胶囊在80℃下用于油井水泥自愈的开发和应用。这项工作的结论是:

1. 两种类型的聚脲微胶囊T1和T2显示出良好的热稳定性,最高可达约150℃,并对高碱度有良好的综合抵抗力。表征结果验证了它们适合于在80℃的高温井筒条件下用于油井水泥。
2. 添加T1和T2微胶囊导致油井水泥浆的塑料粘度和屈服应力增加,特别是当用量超过水泥重量的5%时。
3. 随着两种微胶囊添加量的增加,抗压强度下降。主要区别在于油井水泥浆的抗压强度下降的程度。添加具有橡胶外壳的T2微胶囊比具有刚性外壳的T1微胶囊导致更多的强度下降。因此,T1微胶囊被认为更适合于使用。
4. 根据对裂缝深度和吸水率的测量,可以看出,与

参考样品相比,添加T1微胶囊后,油井水泥在80℃下的自愈效率明显提高。随着微胶囊含量的增加,愈合效率普遍提高,因为为愈合提供了更多的愈合剂。微胶囊的添加量为7.5%时,裂缝深度减少达~58%,吸附系数减少达~76%。

参考文献:

- [1]Lu, Z.; Kong, X.; Yang, R.; Zhang, Y.; Jiang, L.; Wang, Z.; Wang, Q.; Liu, W.; Zeng, M.; Zhou, S.; et al. Oil swellable polymer modified cement paste: Expansion and crack healing upon oil absorption. *Constr. Build. Mater.* 2016, 114, 98 - 108.
- [2]De Belie, N.; Gruyaert, E.; Al-Tabbaa, A.; Antonaci, P.; Baera, C.; Bajare, D.; Darquennes, A.; Davies, R.; Ferrara, L.; Jefferson, T.; et al. A Review of Self-Healing Concrete for Damage Management of Structures. *Adv. Mater. Interfaces* 2018, 5, 1800074.
- [3]Schlangen, E.; Joseph, C. Self-Healing Processes in Concrete. In *Self-Healing Materials: Fundamentals, Design Strategies, and Applications*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2009.
- [4]Pelletier, M.M.; Brown, R.; Shukla, A.; Bose, A. Self-Healing Concrete with a Microencapsulated Healing Agent; Technical Report; University of Rhode Island: Kingston, RI, USA, 2011.
- [5]Giannaros, P.; Kanellopoulos, A.; Al-Tabbaa, A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate. *Smart Mater. Struct.* 2016, 25, 084005.
- [6]Alghamri, R.; Kanellopoulos, A.; Al-Tabbaa, A. Impregnation of lightweight aggregates with sodium silicate for self-healing concrete. *Constr. Build. Mater.* 2016, 124, 910 - 921.
- [7]Mostavi, E.; Asadi, S.; Hassan, M.M.; Alansari, M. Evaluation of self-healing mechanisms in concrete with double-walled sodium silicate microcapsules. *J. Mater. Civ. Eng.* 2015, 27, 04015035.
- [8]Kanellopoulos, A.; Giannaros, P.; Palmer, D.; Kerr, A.; Al-Tabbaa, A. Polymeric microcapsules with switchable mechanical properties for self-healing concrete: Synthesis, characterisation and proof of concept. *Smart Mater. Struct.* 2017, 26, 045025.
- [9]Kanellopoulos, A.; Giannaros, P.; Al-Tabbaa, A. The effect of varying volume fraction of microcapsules on fresh, mechanical and self-healing properties of mortars. *Constr. Build. Mater.* 2016, 122, 577 - 593.
- [10]Saihi, D.; Vroman, I.; Giraud, S.; Bourbigot, S. Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II. Interfacial polymerization technique. *React. Funct. Polym.* 2006, 66, 1118 - 1125.