

新材料在油气井固井水泥中的应用研究

侯国辉*

(大庆钻探工程公司钻技一公司,黑龙江 大庆 163413)

摘要:固井施工是油气井施工中非常重要的环节之一。固井水泥是将地层中的油、气、水与井筒完全隔离和密封的重要屏障,也是保障油气井安全开采的重要材料之一。传统固井水泥材料的脆性较强、拉伸强度较差,在外部载荷作用下易产生微裂缝从而影响油气井开采寿命。介绍了自修复水泥、可变形封堵材料、自感应水泥和碳纳米材料等在油气井固井水泥领域的研究和应用情况。

关键词:智能材料;固井水泥;自修复;自感应;纳米材料

中图分类号:TE256 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-5716(2025)01-0062-04

1 概述

固井施工是油气井施工中非常重要的环节之一,固井质量对后续的油气开采效果及油气井使用寿命具有直接的影响。传统的水泥材料与其他建筑材料(如金属和聚合物等)相比,脆性更强,并且拉伸强度较差。在施加外部载荷前,水泥材料由于受到塑性沉降、热应变和收缩应变的影响,其本体和界面处通常会有一些缺陷和微裂缝^[1]。当施加载荷后,这些微裂缝会扩展、聚结从而产生宏观裂纹,最终导致整体失稳并引发事故。

除了石油和天然气应用外,水泥也是建造房屋、道路和基础设施的重要材料。根据报告,2012年混凝土和水泥行业的全球市场价值就达到449亿美元,因此与水泥相关的材料研究得到了较大的投入并取得了良好的效果。

近年来,随着聚合物和纳米新材料的不断发展,自修复水泥、可变形封堵材料、自感应水泥和碳纳米增强水泥成为研究的热点。本文重点介绍了各种新材料在固井水泥中的研究和应用情况。

2 刺激响应型水泥

当受到外部条件(如温度、光、机械力、电场和磁场等)刺激时能够发生构象和化学变化的水泥材料被称为刺激响应型水泥。目前研究较为广泛的是自修复水泥^[2-3]。

自修复水泥在油气井固井作业中的作用非常重要,因为在高温高压的地层环境作用下,水泥环和套管

的损坏是不可避免的,如果没有进一步的补救措施,这种损坏会导致地层流体串层,最终严重影响油气井的完整性。

自修复水泥可分为本体自修复水泥和外在水泥两大类。前者能够通过材料本身对裂缝进行修复,而后者必须预先嵌入相应的封装愈合剂,当水泥本体出现裂缝时,愈合剂被激活并释放到裂缝中产生修复作用。

2.1 本体自修复水泥

2.1.1 基于聚合物水凝胶的本体自修复材料

水泥基材料在自修复过程中都需要水分子的参与,这也意味着在完全脱水的水泥材料中不会观察到自修复现象。为了提供恒定的水分子供应,研究人员在水泥基材料中使用了水凝胶,将水凝胶添加到水泥浆中后,随着水泥水化过程的持续,水凝胶开始释放其中的水分并开始收缩。随着水化过程的进一步发展,水泥基质开始产生细微裂纹,这时水泥中的自由水会通过裂缝流动而接触到水凝胶,水凝胶在自由水的作用下开始膨胀并超过其原始尺寸,从而密封水泥裂缝并阻止流体进一步通过,起到良好的封堵效果。

2.1.2 基于热塑性嵌段共聚物的本体自修复材料

地层中含有高浓度碳氢化合物(如甲烷、丙烷等)的油气井对固井质量的要求更高。因为气态的碳氢化合物挥发性更强,更易于穿透水泥中的微孔隙和微裂缝,使油气井的安全受到影响。美国学者Le和Marti合成了一种苯乙烯-异戊二烯颗粒材料,该材料在高温

* 收稿日期:2023-05-05

作者简介:侯国辉(1985-),男(汉族),吉林德惠人,工程师,现从事固井施工管理工作。

高压的地层环境下遇到气态烃时具有较强的溶胀特性,从而使水泥基质获得自修复能力。该种颗粒材料在水泥中的掺混浓度为2%~5%,最佳粒径为200~800 μm 。室内评价表明,该项专利技术可将地下逃逸气体的流量降低99%以上。斯伦贝谢公司已将该技术应用于地下储气库的固井施工中,使用了热塑性嵌段共聚物颗粒后,所有储气库均未检测到表面泄漏。

2.1.3 基于微生物的本体自修复材料

Jonkers等进行了基于微生物的水泥自修复技术研究。该研究的主要特点是将细菌孢子和营养物质混合到水泥浆中,当水泥基质中出现裂缝并且自由水进入裂缝时,孢子和营养物质都会溶解,从而导致细菌孢子的活化和繁殖,细菌代谢过程中会释放一定量的 CO_2 ,释放的 CO_2 与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCO_3 晶体并沉积在裂缝的表面从而产生封堵作用。但因为孢子只能在有限的时间内保持活力,所以该课题组正在研发相关的封装技术来延长孢子的存活寿命。

2.1.4 基于纳米黏土的自修复材料

Qian等人的研究表明,当纳米黏土和水混合后,纳米黏土可吸附占其自身质量95%~98%的层间水,这些层间水可为水泥后期的水合作用提供自由水,从而促进水泥的自体修复,但该项研究成果尚未开展现场应用。

2.2 外来自修复水泥

外来自修复水泥主要是将胶囊类自修复材料预埋在水泥基质中,利用温度、压力、紫外光等作为自修复的触发条件。当水泥本体被损伤时,微胶囊破裂,从而激活其中的愈合剂参与反应。愈合剂主要以四种方式起作用:①在井下高温环境作用下发生反应;②与胶凝基体自身发生反应;③与基质中预先混入的第二组分反应;④与另外一种附加胶囊发生反应。

Dry等将可聚合单体(甲基丙烯酸甲酯)封装在中空纤维胶囊中,在挤压或拉伸载荷作用下,中空纤维胶囊断裂,释放出其中封装的化学物质,这些化学物质在地层温度作用下发生聚合反应。实验结果表明,在水泥浆体系中加入纤维胶囊后其渗透率显著降低,同时抗压强度显著提高。Jonkers等人将纳米二氧化硅和聚氨酯封装在微胶囊中,当水泥基质形成裂纹后,该胶囊缓慢释放,并与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应产生硅酸钙水合物从而填充部分裂纹。Song等人基于正硅酸四乙酯的溶胶—凝胶反应制备了一种光敏型微胶囊自修复材料,当水泥本体出现裂纹后,使用紫外光进行照射,胶

囊中的光敏引发剂(安息苯二异丁基醚)会引发聚合反应,愈合剂从破裂的微胶囊中释放并填充受损区域。

3 可变形封隔材料

水溶胀性聚合物等可变形材料也普遍被用于提高水泥的性能。将可膨胀材料放置于油井套管和岩层环形空间中,当遇到地层水时水溶胀性聚合物能够通过水分子和长链聚合物之间的渗透作用吸收大量水使其体积增加,从而起到密封作用,防止地层流体串层情况的发生。但这种膨胀是可逆的,受油田注采的影响,当地层水减少时,可膨胀材料会发生体积收缩,致使密封效果变差。为了解决这一难题,Musso等人开发了一种具有可逆机械性能的水泥—橡胶反应性复合材料。该复合材料类似于含有惰性填料的橡胶,将其暴露在地层水中,体积就会显著增加,并可以保持较好的延展性。该材料干燥后其弹性模量还可以进一步增加到400MPa,仍然能满足密封需要。通过干/湿循环实验证明,该材料的弹性模量在150~400MPa之间可逆变化。

4 自感应水泥

自感应水泥的原理是在水泥中添加纳米 Fe_2O_3 、纳米 SiO_2 、碳纳米管和碳纳米纤维等纳米复合材料,这些纳米材料可以改变水泥的电阻率,并随着水泥裂纹的出现而产生相应的电阻率变化,在不破坏水泥本体结构的情况下测量水泥的应力和应变,通过反馈的数据对水泥配方进行针对性的优化调整,从而提高水泥的结构安全性并延长其使用寿命。此外,这些纳米复合材料的存在还可以增强水泥的抗压强度、弯曲强度和延展性。Ubertini等人制造了一种基于纳米碳管的动态水泥传感器。该传感器的实验结果与基于振动原理的结构监测传感器相近。但是纳米碳管在水泥材料中的溶解度低,因此如何将其有效分散到水泥基质中仍然是需要持续研究的课题。

5 碳纳米材料

纳米碳本质上是碳的同素异形体,其至少有一个维度在1~100nm的尺度上。纳米金刚石、富勒烯、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和石墨烯是纳米碳家族的重要成员。其中,石墨烯是“所有石墨形式的母亲”。它可以卷成1D纳米管或堆叠成3D石墨。有关石墨烯、石墨烯衍生物和石墨烯—聚合物纳米复合材料的发展较为迅速,有关该方向的文献已经有了大量报道,这些新型纳米复合材料在水泥方面有巨大的应用潜力。

石墨烯纳米复合材料表面积大,可以改善界面附着着力,并提供优异的机械强度。但在混凝土中掺入纯

石墨烯需要解决其在水中分散性差的难题。一些研究表明,纯石墨烯可以通过某些修饰(如添加助溶剂、超声处理、使用表面活性剂)帮助其分散在水环境中。

5.1 氧化石墨烯

一项在普通硅酸盐水泥(OPC)中掺入氧化石墨烯的研究表明,所得混凝土纳米复合材料表现出良好的机械和物理性能。由于氧化石墨烯在各种溶剂中均有较好的溶解性,该研究配方将氧化石墨烯片直接分散在水中,没有使用任何分散剂、表面活性剂或稳定剂,然后将其与胶凝材料混合。力学测试表明,只需0.05%的氧化石墨烯即可将OPC基体的弯曲强度提高到41%~59%,压缩强度提高15%~33%。氧化石墨烯的添加还提高了混凝土的延展性,并降低了混凝土突然失效的可能性,样品显示出更宽的应力—应变曲线,并且水泥石的微观结构更为致密。

另一项研究使用聚羧酸高效减水剂来改善氧化石墨烯在水泥中的分散性。实验过程中发现含48.1%的氧化石墨烯和5.0%增塑剂的石墨烯—水泥纳米复合材料的拉伸强度提高了50%。在样品的断裂表面上使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)证明氧化石墨烯纳米片分散良好,并且在基质中没有看到氧化石墨烯团聚物。

氧化石墨烯的上述优点使水泥具有更高的抗压和抗拉强度,出色的耐用性和耐腐蚀性,这种新型材料在固井行业具有显著的应用前景。此外,氧化石墨烯非常适用于海洋环境的固井施工,因为氧化石墨烯作为混凝土的添加剂不仅可以提高机械性能,还可以防止混凝土被微生物腐蚀。研究表明,氧化石墨烯具有抑菌特性,可以抑制大肠杆菌和枯草芽孢杆菌等多种细菌的生长。

5.2 碳纳米管和碳纳米纤维

碳纳米管(CNTs)具有独特的机械、电学和化学性能,也是常用的纳米增强材料。单个碳纳米管的杨氏模量约为1TPa。计算机模拟表明,碳纳米管的断裂应变在10%~15%之间,其相应的拉伸应力为65~93GPa,其超过1000的高纵横比是增强混凝土材料的关键。在胶凝基质中添加少量碳纳米管(0.05%~0.5%),可以将混凝土的抗弯强度提高10%~25%。

5.3 富勒烯

富勒烯醇或多羟基化富勒烯是很有工业应用前景的富勒烯衍生物,该类化合物具有易水溶、低毒性和可化学改性等特点。因为材料的抗冲击性在很大程度上

取决于其在载荷下变形和劣化过程中吸收机械能的能力,所以Zolo等人研究了富勒烯醇对水泥和石膏抗冲击性的影响。结果表明:将富勒烯醇加入水泥和石膏后其抗冲击性显著提高。在最佳浓度下,解冻样品的抗冲击性可增加99%,冷冻样品的抗冲击性可增加124%。研究结果表明,使用富勒烯可使凝胶材料变得更为坚韧,并且富勒烯非常适合在极端条件下使用,例如温度高达260℃,压力高达240MPa的高温高压井。

6 水泥外加剂的缓释技术

化学外加剂广泛用于控制或改变水泥材料的各种性能。最常见的外加剂包括促凝剂、缓凝剂、分散剂、加重剂、减轻剂、降失水剂和消泡剂等。然而,由于化学添加剂的作用速度太快,经常会使固井水泥的性能受到影响。例如,在低温地层的固井过程中,水泥浆中通常需要加入促凝剂,以减少水泥浆在低温下凝固所需的时间。但是,如果水泥浆的凝结速度过快,则可能导致没有足够的时间将水泥浆泵入设定的位置。在这样的工况下,则希望水泥浆有较长的可泵送时间,因此,开发一种技术来控制水泥浆体系中外加剂的作用时间是很有必要的。

6.1 层状双氢氧化物(LDH)控释技术

Raki等人开创了一种使用层状双氢氧化物(LDH)来控制水泥体系中外加剂释放速度的方法。该方法将2-硝基苯甲酸、6-萘磺酸和2-萘磺酸盐作为模型外加剂嵌入层状双氢氧化物主体材料中,通过控制层状无机材料类型、电荷密度、浓度、离子强度和pH值,可以形成多种通过插层释放的外加剂,最终使用共沉淀技术得到产物。实验结果表明,使用该控释方法可进一步增加水泥外加剂的作用时间。

6.2 封装控释技术

另一种控释方法是使用封装技术来缓释外加剂。Dry等人开发了一种自动激活防腐系统。该系统主要成分为含有硝酸钙的多孔聚丙烯纤维。纤维上涂有多元醇涂层,这种涂层在氯化物等腐蚀性盐的存在下会分解,随后释放出具有良好腐蚀抑制性的硝酸钙。在测试过程中,含有封装亚硝酸钙的混凝土样品比含有传统混合亚硝酸镁的样品表现更好,它将实验室样品中的腐蚀延迟了三周,并将总腐蚀量减少了一半以上。

Reddy等人使用了另一种控制液体外加剂释放速率的方法。该方法基于液体外加剂在多孔材料(如金属氧化物、铝硅酸盐金属盐和交联多孔聚合物材料)上

(下转第68页)