

粉煤灰矿渣对油井水泥石自愈合性能的影响

赵军¹, 杨威¹, 徐鲲², 夏小龙³, 王清顺¹, 方国伟¹, 余春阳^{3*}

(1. 中海油田服务股份有限公司, 河北 燕郊 065201;

2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司工程技术作业中心, 天津 300452;

3. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:将粉煤灰和矿渣加入普通硅酸盐水泥中, 制备了自愈合水泥浆体系, 并对其抗压强度、自愈合性能进行了测试。结果表明, 固化 24 h 后水泥石的抗压强度随粉煤灰、矿渣以及粉煤灰矿渣复合加量的增加而降低。水泥石产生裂缝后愈合 28 d, CB、CFSL_{35%} 水泥浆体系断裂渗透率分别降低 6.8%、60.3%, CB 水泥浆体系微裂缝宽度仅减少 0.008 mm, CFSL_{35%} 水泥浆体系的表面微裂缝已实现愈合。水泥石的微观结构表明, 粉煤灰和高炉矿渣进一步水化产生 C-S-H 凝胶使水泥石微裂缝愈合。

关键词:油井水泥; 粉煤灰; 矿渣; 自愈合; 微裂缝

中图分类号: TQ314.2; O63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0186-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.040

Effect of fly ash and slag on self-healing properties of oil well cement

ZHAO Jun¹, YANG Wei¹, XU Kun², XIA Xiao-long³, WANG Qing-shun¹,

FANG Guo-wei¹, YU Chun-yang^{3*}

(1. China Oilfield Services Limited, Yanjiao 065201, China;

2. EnerTech Center of Tianjin Branch, CNOOC (China) Limited, Tianjin 300452, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Fly ash and slag are added into ordinary portland cement to prepare a self-healing cement slurry system, and its compressive strength and self-healing properties are tested. Results show that the compressive strength of the cement stone after curing for 24 h decreases with the increasing addition amount of fly ash, slag and fly ash slag compound. After the cement stones are cracked, it spends 28 d for them to self-heal. It is found after 28 days that the fracture permeabilities of the CB and CFSL 35% cement slurry systems are reduced by 6.8% and 60.3%, respectively; the microcrack width of the CB cement slurry system is only narrowed by 0.008 mm while the surface microcracks of the CFSL 35% cement slurry system have been healed. The microstructure of cement stone explains that further hydration of fly ash and blast furnace slag produces C-S-H gel to heal microcracks of cement stone.

Key words: oil well cement; fly ash; slag; self-healing; microcrack

近 20 年来, 土木工程领域对水泥自修复进行了不断探索^[1-4]。固井过程需要在套管和地层之间泵注水泥浆形成水泥环, 达到支撑套管和层间封隔的目的, 从而使油气井得以安全生产。但是, 在油气井的生产过程中, 水泥环受地层复杂环境的影响会产生微裂缝, 从而造成水泥环封隔失效^[5-6]。目前, 微裂缝修复的主要方法为二次挤水泥作业, 但其作业风险高且成本昂贵。由于水泥环产生微裂缝的位置难以确定, 因此自修复技术是解决水泥环微裂缝的有力措施^[3,7-8]。

煤燃烧后产生的粉煤灰以及炼铁后产生的高炉矿渣是我国目前数量较大的工业废渣, 如何将其资源化利用是当前面临的一个主要问题^[9-10]。Termkhajornkit 等^[11]研究了粉煤灰在混凝土中的自

愈能力。粉煤灰是一种火山灰质材料, 与水泥水化中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶。由于矿渣水化反应比水泥熟料慢, 因此在数年后, 水泥中仍有未反应的矿渣颗粒。这些未反应的矿渣颗粒进一步水化使水泥具有自愈合的能力^[12-13]。由粉煤灰和高炉矿渣水化产生的 C-S-H 凝胶可以封堵微裂缝, 因此预计用水泥和粉煤灰矿渣制成的固井水泥浆体系可以表现出自愈能力^[14]。

目前, 粉煤灰和矿渣可用于制备低密度水泥浆体系^[15], 二者对混凝土试件耐久性和力学性能的影响已有研究^[11,16-17]。本文将工业废料粉煤灰和矿渣加入普通硅酸盐水泥中, 制备了自愈合水泥浆体系。对水泥浆体系的抗压强度进行了测试, 通过岩心驱替流动装置测试了不同水泥浆体系的自修复性

收稿日期: 2020-03-13; 修回日期: 2020-07-07

基金项目: 中海油服攻关课题“渤海调整井防水窜水泥浆体系研究”(YHB19YF004)

作者简介: 赵军(1979-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事油气井固井技术研究工作; 余春阳(1993-), 男, 硕士生, 主要从事钻完井研究, 通讯联系人, ycy0307@163.com。

能,使用读数显微镜对水泥石表面微裂缝进行愈合实验研究,并使用扫描电子显微镜对水泥石的微观结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料

实验中所用的 G 级油井水泥由嘉华有限公司提供。分散剂(SYJZ-1)与降失水剂(SWJ-1)由胜利油田提供。表1和表2分别是嘉华 G 级油井水泥的矿物组成与物理性质、主要化学成分。实验对 G 级水泥、粉煤灰和矿渣的粒径进行了测试,结果如图1所示。

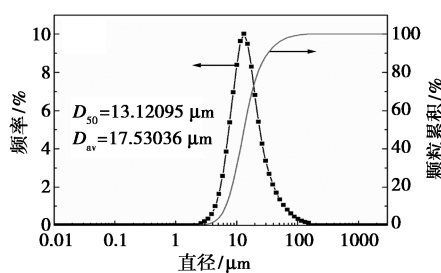
表1 G 级油井水泥的组成(质量分数)和物理性质

C ₃ S/ %	C ₂ S/ %	C ₃ AC/ %	C ₃ AF/ %	比重/ (kg·L ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·kg ⁻¹)
53.7	30.46	2.8	8	3.17	332

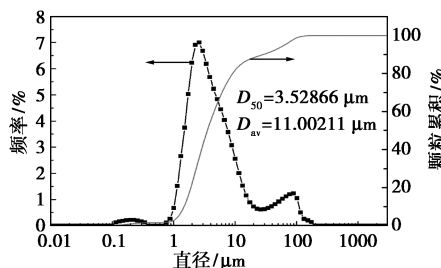
表2 G 级油井水泥、粉煤灰及矿渣的主要化学成分

名称	wt%				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
水泥	22.8	4.55	2.82	65.30	2.92
粉煤灰	60.1	23.40	4.14	3.52	0.46
矿渣	34.6	11.60	—	35.90	5.70

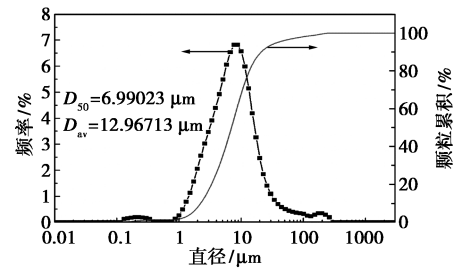
名称	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{eq}	LOI
	水泥	2.74	—	—	0.55
粉煤灰	0.80	0.42	2.13	—	5.34
矿渣	10.70	0.80	0.60	—	1.27



(a) G 级水泥



(b) 粉煤灰



(c) 矿渣

图1 G 级油井水泥、粉煤灰、矿渣粒径分布图

1.2 水泥浆体系制备

水泥浆体系的制备及测试均按照 API Spec. 10B-3-2004 执行。实验设计并测试了 10 组不同的自愈水泥浆体系,如表3所示。

表3 自愈水泥浆体系组成

样品	水泥	粉煤灰	矿渣	SYJZ-1	SWJ-1	水	wt%
CB	100	0	0	0.3	0.6	44	
CFA _{20%}	80	20	0	0.3	0.6	44	
CFA _{35%}	65	35	0	0.3	0.6	44	
CFA _{50%}	50	50	0	0.3	0.6	44	
CSL _{20%}	80	0	20	0.3	0.6	44	
CSL _{35%}	65	0	35	0.3	0.6	44	
CSL _{50%}	50	0	50	0.3	0.6	44	
CFSL _{20%}	80	10	10	0.3	0.6	44	
CFSL _{35%}	65	17.5	17.5	0.3	0.6	44	
CFSL _{50%}	50	25	25	0.3	0.6	44	

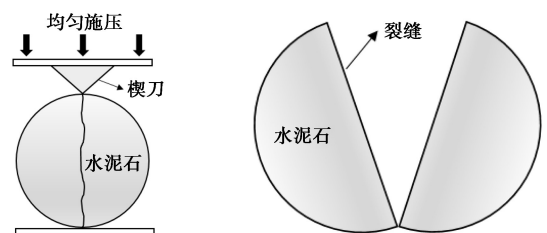
注:SYJZ-1、SWJ-1 和水的质量分数以水泥、粉煤灰和矿渣干粉的质量为基准。

1.3 水泥石抗压强度的测试

水泥浆在 80℃ 中养护一定时间后从抗压强度模具(50.8 cm×50.8 cm×50.8 cm)中取出,采用压力试验机测试各自愈合水泥浆体系不同养护时间的抗压强度。

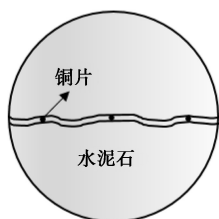
1.4 水泥石微裂缝的制备

水泥浆在 80℃ 中养护一定时间后从直径为 2.5 cm、高度 5 cm 的圆柱形模具中取出,80℃ 继续养护至 2 周后,将试样置于压力试验机下以均匀加载速度加压,直至将水泥石分成两半,如图2所示。



(a) 均匀加载一定压力

(b) 断裂水泥石



(c) 一定宽度的微裂缝

图 2 穿透轴向裂缝的制备示意图

1.5 断裂渗透率测试

通过岩心驱替流动装置(实验室自行设计,测试条件为:驱替压力 0.5 MPa,围压 2.5 MPa)测试微裂缝水泥石的渗透性,如图 3 所示。

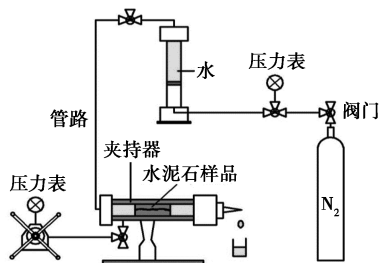


图 3 岩心驱替流动装置

1.6 SEM 分析

使用 SEM(ZEISS EVO MA15) 观察自愈合水泥浆体系的表面形态。在进行 SEM 成像之前,对水泥石样品进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 水泥浆体系抗压强度

研究了粉煤灰和矿渣对水泥石抗压强度的影响,结果如表 4 所示。可以看出,固化 24 h,水泥石的抗压强度随粉煤灰、矿渣以及粉煤灰矿渣复合加量的增加而降低。由于粉煤灰和矿渣的低化学活性,在水泥水化前期粉煤灰与矿渣的水化程度比水泥低,当粉煤灰、矿渣以及粉煤灰矿渣复合加量取代等量的水泥时,水泥石固化所需要的实际水灰比高于理论水灰比,水灰比的增大使得水泥石密实程度降低,存在的孔隙较多,抗压强度降低,这种影响大于粉煤灰、矿渣的填充效应所带来的强度增加效应,

表 4 水泥石的抗压强度 MPa

养护时间/h	CB	CFA _{20%}	CFA _{35%}	CFA _{50%}	CSL _{20%}
24	22.5	17.6	15.3	11.6	18.4
48	28.5	25.8	21.6	17.8	24.6
养护时间/h	CSL _{35%}	CSL _{50%}	CFSL _{20%}	CFSL _{35%}	CFSL _{50%}
24	16.5	10.8	19.2	16.4	11.8
48	21.2	17.8	25.8	23.6	19.2

从而使得水泥石试样的抗压强度随着粉煤灰、矿渣掺量的增大而降低^[15,18]。随着养护时间的增加,水泥石的抗压强度增加。

2.2 断裂渗透率

通过断裂渗透率评价水泥石的自愈合性能,渗透率的降低表明水泥石具有自愈合的能力,水泥石断裂渗透率下降越多,自愈合率越高。不同粉煤灰和矿渣添加量水泥石的断裂渗透率见表 5,可以看出,添加粉煤灰、矿渣后,随着养护时间的增长,水泥石的渗透率降低,并在 14 d 后迅速降低。CB 水泥浆体系具有自愈合的能力,28 d 的愈合率仅为 6.8%,这主要是由于水泥固有的愈合现象^[19-20]。水泥石造缝后养护 14 d, CFA_{20%}、CFA_{35%}、CFA_{50%}、CSL_{20%}、CSL_{35%}、CSL_{50%}、CFSL_{20%}、CFSL_{35%} 和 CFSL_{50%} 水泥浆体系断裂渗透率分别降低了 9.9%、21.9%、12%、8.7%、14%、9.4%、16%、27.7% 和 19.5%;随着水泥石养护时间的增加,断裂渗透率继续下降,水泥石造缝后养护 28 d,上述各水泥浆体系断裂渗透率依次降低了 23.4%、34.9%、29.2%、15.4%、30.0%、25.4%、32.3%、60.3% 和 57.6%。

表 5 水泥石样品断裂渗透率 mD

样品	0 d	3 d	7 d	14 d	28 d
CB	121.9	118.3	115.7	113.6	113.5
CFA _{20%}	132.3	126.9	123.8	119.2	104.3
CFA _{35%}	128.7	116.3	107.1	100.4	83.2
CFA _{50%}	142.3	137.8	131.5	125.2	100.8
CSL _{20%}	135.5	130.6	127.8	123.6	114.7
CSL _{35%}	126.1	119.4	114.3	108.4	85.4
CSL _{50%}	130.3	123.8	119.2	118.1	97.2
CFSL _{20%}	145.6	135.6	129.4	121.9	98.6
CFSL _{35%}	148.8	129.7	115.6	107.5	59.1
CFSL _{50%}	142.2	131.9	125.3	114.5	60.3

2.3 表面微裂缝愈合研究

基于以上粉煤灰和矿渣对水泥浆体系自愈合性能和抗压强度的影响,对自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 和空白水泥浆体系造缝后继续养护 28 d,水泥石表面微裂缝的自愈合如图 4、图 5 所示。空白水泥浆体系的表面微裂缝宽度 0.093 mm,愈合 28 d 后微裂缝宽度为 0.085 mm,仅减少 0.008 mm,在裂缝表面没有出现明显的自愈合产物,说明水泥本身具有一定的自愈合能力。而自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 产生微裂缝后愈合 28 d,宽度为 0.088 mm 的表面微裂缝已愈合,说明自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 具有改善水泥石自愈合性能的作用。

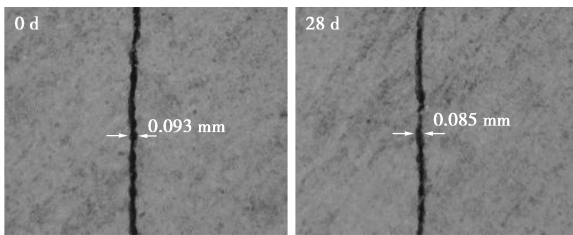
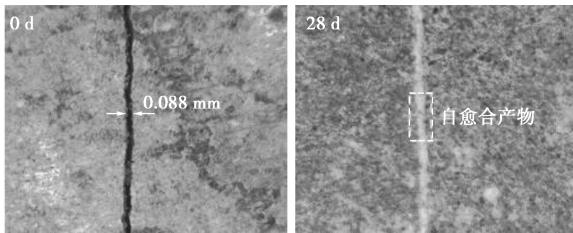
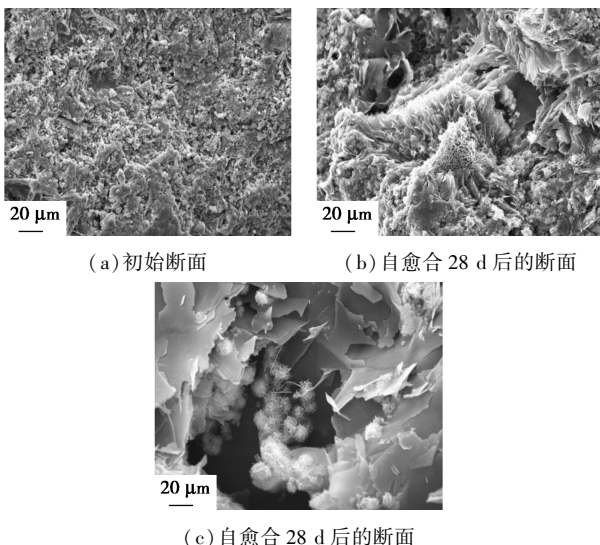


图4 空白样水泥浆体系表面微裂缝

图5 CFSL_{35%}水泥浆体系表面微裂缝

2.4 自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 的微观结构

自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 初始形貌及自愈合 28 d 后在断面处产生的自愈合产物的形态如图 6 所示。图 6(a) 显示,在自愈合之前,CFSL_{35%} 断面比较平整且有少量孔隙,无自愈合产物生成。水泥石固化 28 d 后对其进行造缝,之后在水浴中继续养护 28 d,从图 6(b)、(c) 中可以看出,裂缝处断面形态出现了较大差别,图 6(b) 中的自愈合产物呈现卷箔状凝胶,图 6(c) 中的自愈合产物呈现团簇状凝胶。水泥石产生裂缝后,粉煤灰矿渣自愈合水泥浆中存在未反应的粉煤灰矿渣颗粒,这些未反应的颗粒进一步水化产生 C-S-H 凝胶使水泥石的微裂缝愈合,赋予水泥石自愈合的能力。

图6 自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 的扫描电镜图

3 结论

本文将粉煤灰和矿渣加入普通硅酸盐水泥中,

制备了自愈合水泥浆体系。当粉煤灰、矿渣以及粉煤灰矿渣复合加量取代等量的水泥时,水泥石固化所需要的实际水灰比高于理论水灰比,水灰比的增大使得水泥石密实程度降低,存在的孔隙较多,抗压强度降低,随着养护时间的增加,水泥石的抗压强度增加。CB 水泥浆体系具有自愈合的能力,28 d 的愈合率仅为 6.8%,这主要是由于水泥固有的愈合现象。水泥石造缝后愈合 14、28 d,CFSL_{35%} 水泥浆体系断裂渗透率分别降低 27.7%、60.3%。愈合 28 d,空白水泥浆体系的表面微裂缝宽度为 0.085 mm,较初始表面微裂缝宽度仅减少 0.008 mm,裂缝表面没有出现明显的自愈合产物;而自愈合水泥浆体系 CFSL_{35%} 的表面微裂缝已愈合。扫描电镜图显示,自愈合产物呈现卷箔状凝胶和团簇状凝胶,水泥石产生裂缝后,粉煤灰和高炉矿渣进一步水化产生 C-S-H 凝胶使水泥石的微裂缝愈合。

参考文献

- [1] 张鹏,冯竟竟,陈伟,等.混凝土损伤自修复技术的研究与进展[J].材料导报,2018,32(19):3375-3386.
- [2] 阚黎黎,王明智,史建武,等.超高韧性水泥基复合材料自愈合研究进展[J].功能材料,2015,46(5):5001-5006.
- [3] Van Tittelboom K, De Belie N. Self-healing in cementitious materials—A review[J]. Materials, 2013, 6(6):2182-2217.
- [4] Hassan M M, Milla J, Rupnow T, et al. Microencapsulation of calcium nitrate for concrete applications [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2018, 2577(1):8-16.
- [5] 陈大钧,李芹,雷鑫宇,等.油井水泥自愈合剂的改性研究[J].科学技术与工程,2013,13(23):6846-6850.
- [6] Coppola L, Coffetti D, Crotti E. Use of tartaric acid for the production of sustainable portland-free CSA-based mortars[J]. Construction & Building Materials, 2018, 171:243-249.
- [7] Peng Z, Yu C, Feng Q, et al. Preparation and application of microcapsule containing sodium potassium tartrate for self-healing of cement[J]. Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects, 2019, 8:1-13.
- [8] Liu H, Bu Y, Sanjayan J G, et al. The application of coated superabsorbent polymer in well cement for plugging the microcrack [J]. Construction & Building Materials, 2016, 104:72-84.
- [9] 刘军,齐玮,刘润清,等.粉煤灰对泡沫混凝土物理力学性能的影响[J].材料导报,2015,29(16):111-114.
- [10] Zhu Y, Yang Y Z. Mechanical properties of engineered cementitious composites with high volume fly ash [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2009, 24(s1):166-170.
- [11] Termkhajornkit P, Nawa T, Yamashiro Y, et al. Self-healing ability of fly ash-cement systems [J]. Cement & Concrete Composites, 2009, 31(3):195-203.

(下转第 194 页)

介孔结构产生了毛细凝聚现象^[8],与未改性的 P-ZS 吸脱附曲线一致,这表明改性后的 P-ZS 仍具有介孔结构。但经过改性后,回滞环明显减小,且不同的改性方式对其影响不同。[Ag, Al]P-ZS 的回滞环减小最多,(Ag, Al)P-ZS 其次,说明介孔孔径减小。由图 5(b)可知,改性后的 P-ZS 在 3~5 nm 处孔径分布明显减少。甲硫醚的分子直径为 0.461 9 nm,据对介孔材料脱除甲硫醚的研究^[4], [Ag, Al]P-ZS 孔径的减小将有助于对甲硫醚的吸附。

由表 1 可知,经过负载法改性的 (Ag)/P-ZS 和 [Ag]/P-ZS 比表面积从 396.9 m²/g 分别减小到 350.7 和 352.9 m²/g,孔容从 0.241 3 cm³/g 减小到 0.198 3 和 0.193 6 cm³/g,平均孔径由 3.933 nm 减小到 2.262 和 2.195 nm;而经过银氨原位法改性的 [Ag, Al]P-ZS 分子筛比表面积(310.5 m²/g)、孔容(0.150 1 cm³/g)及孔径(2.194 nm)等下降更明显,原因可能是有更多的银元素取代了骨架中的硅、铝或负载在 P-ZS 表面和孔道中所致^[9]。

由以上分析可知, [Ag, Al]P-ZS 多级孔分子筛具有结构稳定、孔径相对较小、出现强 Lewis 酸及酸量大等特点。

3 结论

(1)通过银氨原位合成法成功制备得到改性 [Ag, Al]P-ZS 多级孔分子筛。[Ag, Al]P-ZS 仅在 425℃ 出现一个氢气还原峰,比其他银引入方式温度高,说明其结构更加稳定。

(2)通过 BET、XRD 分析可知,与 P-ZS 相比, [Ag, Al]P-ZS 比表面积、孔容及孔径等明显减小,但晶型和骨架结构未发生改变,分析认为这是银嵌

入分子筛骨架取代了硅或铝所致。

(3)Py-FTIR 和 NH₃-TPD 表征显示, [Ag, Al]P-ZS 产生了强 Lewis 酸,酸性位点数量增多,整体酸量明显增加。

参考文献

- [1] Veses A, Puértolas B, López J M, *et al.* Promoting deoxygenation of bio-oil by metal loaded hierarchical ZSM-5 zeolites [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1653-1660.
- [2] Wang L, Sang S, Meng S, *et al.* Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology [J]. Materials Letters, 2007, 61(89): 1675-1678.
- [3] Zhou Y, Zhang L X. Preparation of mesoporous ZSM-5 zeolites by simple hydrothermal synthesis [J]. Journal of Nanjing Tech University, 2016, 38(1): 19-26.
- [4] 张晓丹. 负载金属离子的介孔材料吸附脱除甲硫醚 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [5] Scarano D, Zecchina A, Bordiga S, *et al.* Fourier-transform infrared and raman spectra of pure and Al-, B-, Ti- and Fe-substituted silicalites: Stretching-mode region [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1993, 89(22): 4123-4130.
- [6] Ni Y, Hai G, Hu J, *et al.* The preparation of nano-sized H[Zn, Al] ZSM-5 zeolite and its application in the aromatization of methanol [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 143(2): 435-442.
- [7] Anuar M, Izzati N, Andas J, *et al.* Synthesis and characterization of biomass supported Ag, Co and Ag-Co nanoparticles [J]. Materials Science Forum, 2016, 857: 480-484.
- [8] Meunier F C, Verboekend D, Gilson J P, *et al.* Influence of crystal size and probe molecule on diffusion in hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by desilication [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2012, 148(1): 115-121.
- [9] Gu Y L, Liu S Z, Li C Y, *et al.* Selective conversion of glycerol to acrolein over supported nickel sulfate catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2013, 301(5): 93-102. ■
- [10] (上接第 189 页)
- [12] Sahmaran M, Yildirim G, Erdem T K. Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials [J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 35(1): 89-101.
- [13] Qian S, Zhou J, De Rooij M R, *et al.* Self-healing behavior of strain hardening cementitious composites incorporating local waste materials [J]. Cement & Concrete Composites, 2009, 31(9): 613-621.
- [14] 朱航征. 粉煤灰混凝土的自修复效果 [J]. 建筑技术开发, 2014, 41(2): 56-59.
- [15] Huo J, Peng Z, Ye Z, *et al.* Preparation, characterization and investigation of low hydration heat cement slurry system used in natural gas hydrate formation [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 170: 81-88.
- [16] Huang H, Ye G, Damidot D. Effect of blast furnace slag on self-healing of microcracks in cementitious materials [J]. Cement & Concrete Research, 2014, 60: 68-82.
- [17] Kan L, Shi R, Zhu J. Effect of fineness and calcium content of fly ash on the mechanical properties of Engineered Cementitious Composites (ECC) [J]. Construction and Building Materials, 2019, 209: 476-484.
- [18] 丁路静. 粉煤灰诱导水泥石微裂缝形成—自愈合作用机制研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [19] Liu H, Bu Y, Sanjayan J G, *et al.* The application of coated superabsorbent polymer in well cement for plugging the microcrack [J]. Construction and Building Materials, 2016, 104: 72-84.
- [20] Hu M, Guo J, Yu Y, *et al.* Research advances of microencapsulation and its prospects in the petroleum industry [J]. Materials, 2017, 10(4): 1-19. ■