



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105952413 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(21)申请号 201610261770.0

C04B 28/04(2006.01)

(22)申请日 2011.07.05

C09K 8/467(2006.01)

(30)优先权数据

10290450.5 2010.08.17 EP

(62)分案原申请数据

201180043052.1 2011.07.05

(71)申请人 普拉德研究及开发股份有限公司

地址 英属维尔京群岛多多拉岛

(72)发明人 西尔凡·勒罗伊-德拉热

洛尔·马丁-阿勒-哈提卜

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51)Int. Cl.

E21B 33/13(2006.01)

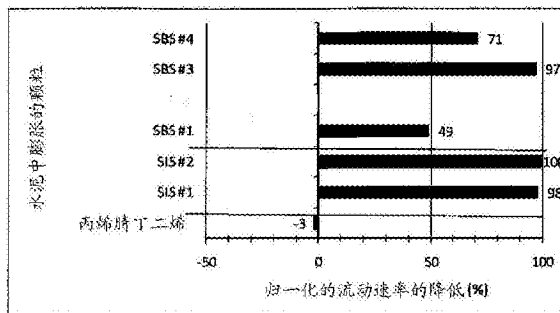
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

自修复水泥

(57)摘要

一种自适应水泥配制物包含水泥、水和热塑性嵌段聚合物颗粒。凝固水泥证明当暴露于甲烷时具有自体愈合的性质,并且特别适用于固井应用。在设置并固化后,如果凝固水泥与形成物或套管柱之间的粘结被破坏,或者如果在凝固水泥基质中出现裂缝或缺陷,或者如果发生这两种情况,则自体愈合的性质帮助保持层间隔离。



1. 一种用于在地下井中保持层间隔离的方法,其中井眼穿透一种或多种包含烃的地层,所述的方法包括:

(i)将包含热塑性三嵌段聚合物颗粒的水泥浆泵入所述的井中,其中所述热塑性三嵌段聚合物的结构为A-b-B-b-A,其中A表示为玻璃态或半晶态的嵌段,而B为弹性体的嵌段;以及

(ii)使得所述的水泥浆凝固从而形成水泥壳;

其中如果在所述的水泥壳中形成了微环隙、裂缝或缺陷,则允许得自所述的地层的烃与所述的颗粒相接触,从而使得所述的颗粒膨胀,并能够使所述的水泥壳具有自体愈合的性质,

其中所述热塑性三嵌段聚合物的抗张强度在1.5MPa至40MPa之间,并且所述的烃包含至少91mol%的甲烷。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述的颗粒包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯聚合物颗粒、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯聚合物颗粒、或者这二者。

3. 权利要求1或2所述的方法,其中所述的颗粒的浓度占水泥浆固体的体积的10%至55%。

4. 权利要求1或2中所述的方法,其中所述的颗粒的尺寸为100 μ m至900 μ m。

5. 权利要求1或2中所述的方法,其中所述的水泥浆进一步包括以下列举物的一种或多种颗粒,其中所述的列举物包括:甜菜碱基团的聚合物的水性逆乳浊液、聚-2,2,1-二环庚烷(聚降冰片烯)、烷基苯乙烯、交联的取代的乙烯基丙烯酸酯共聚物、硅藻土、天然橡胶、硫化橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙烯基醋酸酯橡胶、氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丙烯腈丁二烯橡胶、乙烯丙烯单体橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯/丙烯/二烯单体、溴化聚(异丁烯-共-4-甲基苯乙烯)、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、聚丙烯酸酯橡胶、聚氨酯、硅橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、氯化聚乙烯、表氯醇乙炔氧化物共聚物、乙烯丙烯酸酯橡胶、乙烯丙烯二烯三元共聚物橡胶、磺化聚乙烯、氟代硅橡胶、含氟弹性体以及取代的苯乙烯丙烯酸酯共聚物。

6. 权利要求1或2中所述的方法,其中所述的凝固水泥所暴露的、所述的烃的压力高于3.5MPa。

7. 热塑性三嵌段聚合物颗粒赋予水泥配制物以自体愈合的性质的用途,其中所述的水泥配制物被设置在能够穿透一种或多种含烃地层的地下井中,当所述的水泥与得自所述的地层的烃相接触时,会形成其中所述的颗粒发生膨胀的水泥壳;并且所述热塑性三嵌段聚合物的结构为A-b-B-b-A,其中A表示为玻璃态或半晶态的嵌段,而B为弹性体的嵌段,

其中所述热塑性三嵌段聚合物的抗张强度在1.5MPa至40MPa之间,并且所述的烃包含至少91mol%的甲烷。

8. 权利要求7所述的用途,其中所述的颗粒包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯聚合物颗粒、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯聚合物颗粒、或者这二者。

9. 权利要求7或8所述的用途,其中所述的颗粒的浓度占水泥浆固体的体积的10%至55%。

10. 权利要求7或8中所述的用途,其中所述的颗粒的尺寸为100 μ m至900 μ m。

11. 权利要求7或8中所述的用途,其中所述的水泥浆进一步包括以下列举物的一种或

多种颗粒,其中所述的列举物包括:甜菜碱基团的聚合物的水性逆乳浊液、聚-2,2,1-二环庚烷(聚降冰片烯)、烷基苯乙烯、交联的取代的乙烯基丙烯酸酯共聚物、硅藻土、天然橡胶、硫化橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙烯基醋酸酯橡胶、氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丙烯腈丁二烯橡胶、乙烯丙烯单体橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯/丙烯/二烯单体、溴化聚(异丁烯-共-4-甲基苯乙烯)、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、聚丙烯酸酯橡胶、聚氨酯、硅橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、氯化聚乙烯、表氯醇乙烯氧化物共聚物、乙烯丙烯酸酯橡胶、乙烯丙烯二烯三元共聚物橡胶、磺化聚乙烯、氟代硅橡胶、含氟弹性体以及取代的苯乙烯丙烯酸酯共聚物。

12. 权利要求7或8中所述的用途,其中所述的凝固水泥所暴露的、所述的烃的压力高于3.5MPa。

自修复水泥

[0001] 本申请是国际申请日为2011年7月5日、国际申请号为PCT/EP2011/003442、国家申请号为201180043052.1且发明名称为“自修复水泥”之分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及自适应水泥。具体而言,本公开涉及“自体愈合”的凝固水泥,即,能够适应于补偿水泥物理结构中的变化或缺陷、或者在油、气、水或地热井等的固井中在水泥凝固阶段之后适应于水泥的结构配制物。

背景技术

[0003] 在建造井的过程中,使用水泥来牢固和支持井内的套管,并防止不同的地下含流体层之间的流体流通或所产生的不需要的流体进入到井中。

[0004] 已经研发出多种方法来防止水泥壳的失效。一种方法为设计出考虑了物理应力的水泥壳,所述的这种物理应力在水泥壳的存在期内可能会遭遇到。该方法在例如US 6,296,057中有所描述。另一种方法为在水泥组合物中包含能够改善凝固水泥的物理性质的材料。US 6,458,198描述了将非晶体金属纤维加入到水泥浆中,从而改善其强度和对冲击损坏的抗性。EP 1129047和WO 00/37387描述了将挠性材料(橡胶或聚合物)加入到水泥中从而赋予水泥壳以一定程度的挠性。

[0005] 然而,一旦水泥壳由于形成了裂缝或微环隙而实际上发生了失效,上述方法则不能恢复层间隔离。

[0006] 已知许多自体愈合混凝土用于建造工业中。例如在US 5,575,841、US 5,660,624、US 5,989,334、US 6,261,360和US 6,527,849,以及在标题为“Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability”, Dry, C.M., Cement and Concrete Research 30 (2000)1969-1977的文件中有所描述。

[0007] 但是,由于这些自体愈合混凝土需要在设置过程中能够可泵送的材料,所以它们都不能立即用于井的固井操作。

[0008] 最终,研发出用于油和气工业应用的“自体愈合”水泥,例如在US 2007/0204765 A1、WO 2004/101951和WO 2004/101952A1中所述。这些配制物通常包含在与井底流体接触时能够反应和/或膨胀的添加剂。当水泥壳开始劣化时,将水泥基质或水泥壳表面暴露于井底流体,则添加剂会产生应答并密封裂缝或裂隙,由此恢复水泥基质的完整性和层间隔离。井的水泥在发挥作用的过程中潜在地暴露于多种类型的流体,包括液态和气态的烃、水、卤水和/或二氧化碳。因此,根据预计的井眼(wellbore)环境,理想的是引入能够对一种或多种类型的井底流体产生应答的添加剂。

[0009] 尽管由现有技术得到了许多有价值的贡献,但是理想的是使用对包含高浓度的气态烃的配制流体产生应答的自体愈合凝固水泥。

[0010] 发明概述

[0011] 本公开提供了在暴露于烃时是自体愈合的凝固水泥,以及可以制备该水泥并使该水泥应用于地下井的方法。

[0012] 在一个方面中,多个实施方案涉及用于将层间隔离保持在地下井中的方法,其中所述的地下井穿透一种或多种含烃地层。

[0013] 在另一个方面中,多个实施方案涉及热塑性嵌段聚合物颗粒赋予水泥配制物以自体愈合性质的用途,其中所述的水泥配制物被设置在穿透一种或多种含烃地层的地下井中。

[0014] 附图简述

[0015] 图1为在各种温度和压力下,在甲烷存在下,示出苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)颗粒的膨胀特征。

[0016] 图2为测量断裂的水泥样品的自体愈合能力的实验仪器示意图。

[0017] 图3表示对于暴露于甲烷的包含SIS和SBS的凝固水泥而言,归一化的流动速率降低的情况。

[0018] 图4表示对于暴露于甲烷的包含SIS和SBS颗粒的凝固水泥而言,水泥浆密度对归一化的流动速率降低情况的影响。

[0019] 图5表示对于在不同压力下暴露于甲烷的包含SIS和SBS的凝固水泥而言,归一化的流动速率降低的情况。

[0020] 发明详述

[0021] 开始时,应该注意的是在任何此类实际实施方案的研发中,必须对大量的实施方式作出特定的决策以达到研发者特定的目标,例如顺应与系统相关的和商业相关的限制,这会使一个实施方式与另一个实施方式不同。此外,应该理解的是此类研发努力可能是复杂的并耗时的,但是对于具有本公开的权益的本领域的普通技术人员而言,这仍然是常规的事业。此外,本文所使用/公开的组除了所引用的那些以外,还可以包含一些成分。在发明概述和本部分的发明详述中,除非在内容中另作说明,否则每个数值都应该如同被术语“大约”(除非已经明确地表达如此修饰)所修饰那样读取一次,接着如同未被如此修饰那样再读取一次。此外,在发明概述和本部分的发明详述中,应该理解的是作为有用的、合适的等而列出或描述的浓度范围都被预计为在该范围内(包含端点)的任何且每个浓度都被认为是已经陈述过的。例如,“从1至10的范围”被读作表示了沿着大约1至大约10之间的连续统的每一个可能的数。因此,即使具体的数点处于一定的范围内或者甚至数点不在范围内被明确地确认或者仅适用于较少的具体的点,但是应该理解的是发明人了解并理解在一定范围内的任何且所有数点都被认为是确定的,并且发明人具有整个范围和该范围内所有点的知识。

[0022] 本公开关于用于固井地下井的组合物,其包含可凝固的材料、水以及在凝固材料(即,水泥壳)发生结构失效或损坏时能够膨胀的至少一种添加剂。这种行为在失效区域中恢复并保持物理学和水力学屏障。结果,在地下井中,层间隔离被保持。此类凝固水泥被称为“自体愈合”或“自修复”。在本申请中,这两个术语可以无差别使用,并被理解为在水泥壳遭受基质渗透性增加、结构缺陷(例如裂缝或裂隙)、或者由套管或形成表面上松解(即,微环隙)之后恢复水力学隔离的能力。

[0023] 可凝固材料的实例包括(但不限于)Portland水泥、超细水泥、地聚合物、水泥与地

聚合物的混合物、石膏、石灰-硅石混合物、树脂、磷镁水泥或化学键合的磷陶瓷(CBPC)。

[0024] 如上文所述,需要自体愈合的凝固水泥,具体而言,该自体愈合的凝固水泥能够在包含高浓度气态烃的环境下操作。令人惊奇的是,发明人发现可以通过在水泥配制物中引入热塑性嵌段聚合物颗粒而在所述的环境中得到自体愈合的性质。典型的嵌段聚合物包含一种化学化合物的部分被不同的化学化合物的部分、或低分子量的偶联基团交替隔离。例如,嵌段聚合物可以具有结构(A-b-B-b-A),其中A表示为玻璃态或半晶态的嵌段,而B为弹性体的嵌段。原则上,A可以为通常被认为是热塑性的任何聚合物(例如聚苯乙烯、聚甲基甲基丙烯酸酯、全规聚丙烯、聚氨酯等),而B可以为通常被认为是弹性体的任何聚合物(例如聚异戊二烯、聚丁二烯、聚醚、聚酯等)。

[0025] 其他实施方案涉及用于在具有钻孔(borehole)的地下井中保持层间隔离的方法,其中所述的井眼会穿透一种或多种含烃地层。该方法包括将包含热塑性嵌段聚合物的颗粒的水泥浆泵入到所述的井中,并允许水泥浆形成水泥壳。本领域的技术人员将认识到,在将水泥浆设置于所述的井中的过程中其将经历的整个温度范围下,在剪切速率为 100s^{-1} 下,当水泥浆的粘度低于或等于 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时,水泥浆通常被认为是可泵送的。水泥壳可以位于井的套管与井眼的壁之间,或者位于套管与另一个套管柱之间。如果在水泥壳、套管-水泥的界面、或者水泥-井眼壁的界面中形成微环隙、裂缝或缺陷,则所述的颗粒将会暴露与地层烃中,从而导致它们膨胀并能够使水泥壳具有自体愈合的性质。

[0026] 另一些实施方案的目的在于热塑性嵌段聚合物颗粒在地下井中赋予凝固水泥壳以自体愈合的性质的用途,其中所述的地下井会穿透一种或多种含烃地层。当所述的颗粒与得自地层的烃(特别是气态烃)相接触时,其会膨胀。

[0027] 就所有的方面而言,嵌段聚合物的抗张强度可以在大约 1.5MPa 至 40MPa 、优选的是 3.4MPa 至 34MPa 之间改变(但不限于此)。甚至更优选的是,抗张强度可以为 2MPa 至 3.45MPa ,或者 28MPa 至 34MPa 。

[0028] 优选的热塑性嵌段聚合物包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)以及它们的混合物。嵌段聚合物添加剂可以为一种或多种形状,包括(但不限于)球形、卵形、纤维状、带状以及网状形式。

[0029] 嵌段聚合物颗粒的浓度优选占水泥浆中固体体积(也称为混合物的体积百分率(BVOB))的大约 10% 至 55% 。更优选的颗粒浓度处于大约 20% 至 50% BVOB。粒径范围优选为大约 $100\mu\text{m}$ 至 $900\mu\text{m}$,并且更优选的是大约 $200\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$ 。

[0030] 目前工业上所面对的一个挑战为在一些井中高浓度气态烃(例如甲烷、丙烷和/或乙烷)的存在。这种比液态形式的烃具有更强的挥发性的气态烃往往穿透水泥壳以及可能存在的失效和/或微环隙,并由此减少对井的压力和安全条件(作为整体)的修改。发明人确定在直到极高浓度的气态烃条件下,本发明的组合物都可以解决所述的问题。在优选的实施方案中,烃流体的气态浓度高于大约 $91\text{mol}\%$,并且更优选的是高于大约 $95\text{mol}\%$ 。此外,水泥壳所暴露的烃压力优选高于大约 3.5MPa ,更优选的是高于大约 6.9MPa ,并且最优选的是高于大约 13.7MPa 。

[0031] 嵌段聚合物颗粒可以进一步被保护层封装。保护层在暴露于一种或多种引发剂时可以破裂或降解,其中所述的引发剂包括(但不限于)与烃接触、裂缝在凝固水泥基质中扩大、时间和/或温度。

[0032] 除了嵌段聚合物颗粒以外,水泥浆还可以包含常用的添加剂,例如阻滞剂、催速剂、增补剂、滤湿控制添加剂、堵漏添加剂、防气窜剂和防沫剂。此外,水泥浆可以包含增强凝固水泥的挠性和/或韧性的添加剂。此类添加剂包括(但不限于)杨氏模量低于大约5000MPa且泊松比高于大约0.3的挠性颗粒。优选的是,此类颗粒的杨氏模量低于大约2000MPa。实例包括(但不限于)聚丙烯、聚乙烯、丙烯腈丁二烯、苯乙烯丁二烯和聚酰胺。此外,此类添加剂还可以包括选自聚酰胺、聚乙烯和聚乙烯醇的纤维。此外,还可以包括金属微带。

[0033] 此外,嵌段聚合物颗粒还可以用于加工粒径的水泥配制物,该配制物涉及小颗粒、中等颗粒和粗糙颗粒的三峰或四峰共混物。此类配制物为在US 5,518,996和/或CA 2,117,276中举例说明的配制物。

[0034] 嵌段聚合物颗粒可以进一步与一种或多种化合物有关,其中所述的化合物得自:包含甜菜碱基团的聚合物的水性逆乳浊液、聚-2,2,1-二环庚烷(聚降冰片烯)、烷基苯乙烯、交联的取代的乙烯基丙烯酸酯共聚物、硅藻土、天然橡胶、硫化橡胶、聚异戊二烯橡胶、乙烯基醋酸酯橡胶、氯丁橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、氢化丙烯腈丁二烯橡胶、三元乙丙橡胶、乙烯丙烯单体橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯/丙烯/二烯单体、溴化聚(异丁烯-共-4-甲基苯乙烯)、丁基橡胶、氯磺化聚乙烯、聚丙烯酸酯橡胶、聚氨酯、硅橡胶、溴化丁基橡胶、氯化丁基橡胶、氯化聚乙烯、表氯醇乙烯氧化物共聚物、乙烯丙烯酸酯橡胶、乙烯丙烯二烯三元共聚物橡胶、磺化聚乙烯、氟代硅橡胶、含氟弹性体以及取代的苯乙烯丙烯酸酯共聚物。

[0035] 本领域的那些技术人员将会理解的是所公开的方法和用途可以不必用于待固井的地下间隔的整个长度。在这种情况下,相继设置一种以上的水泥浆组合物。第一种水泥浆被称为“头”,而最后的水泥浆被称为“尾”。在这些环境下,优选的是设置本发明的水泥浆使得其存在于存在烃的区域。在大多数情况下,这将在井的底部或底部附近;因此,本发明的方法和用途优选的是用于所述的尾。此外,本领域的那些技术人员还将会理解的是所公开的方法和用于不仅用于常规固井,而且还用于补注固井操作,例如挤水泥固井和塞固井。

[0036] 通过阅读以下实施例的描述,并与附图结合考虑,其他以及进一步的目标、特征和优点对于本领域的技术人员而言将容易地显现。

实施例

[0037] 以下实施例进一步说明本公开。

[0038] 表1列出了在实施例中使用的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)聚合物和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)聚合物。

[0039]

性质	SIS#1	SIS#2	SBS#1	SBS#2	SBS#3	SBS#4
供应商	ICO Polymers	Kraton	ICO Polymers	ICO Polymers	ICO Polymers	Kraton
产品名	ICO1	D1161 PTM	ICO3	ICO4	ICO5	D1192 EM
熔体指数 (200°C/5kg)(g/10min)	13	13.5	<1	23-37	<1	<1
密度(kg/m ³)	963	920	940	940	981	940
断裂抗张强度(MPa)	17	21	16	10	33	
硬度, Shore A(30s)	24	32			72	70
断裂延展率	1400	1300	680	900	880	

[0040] 表1. 在实施例中使用的SIS和SBS聚合物的供应商和性质。*

[0041] 测试方法:

[0042] ISO 1133(熔体指数测量)

[0043] ISO 37(断裂抗张强度和断裂延展率测量)

[0044] ISO 2781(密度测量)

[0045] ISO 868(ICO Polymers)和ASTM 2240(Kraton)(硬度测量)

[0046] 实施例1

[0047] 将多个聚合物颗粒设置在装配有窗的压力传感器内,其中所述的窗允许人们观察材料传感器内的行为。压力传感器的供应商为Temco Inc.,Houston,Texas(USA)。传感器的温度也是可调节的。照相机捕获压力传感器内的图像,并使用图像分析软件来解释材料在传感器内的行为。就粒径的测量而言,所述的软件检测了颗粒在传感器内的横截面积。

[0048] 在将聚合物颗粒引入到传感器中之后,密封传感器。然后将传感器加热到所需的温度。测量内部粒径。

[0049] 然后,将甲烷气体管线与传感器连接,并在3分钟的时间内将甲烷的压力升至21MPa。将传感器的压力保持2hr,之后再次测量粒径。

[0050] 在22°C和42°C下,在SIS聚合物(SIS#1得自表1)和SBS(SBS#3)聚合物中进行测试。结果示于图1中。在两个温度下,SIS和SBS聚合物都证明了良好的性能。

[0051] 实施例2

[0052] 测量包含SIS或SBS颗粒的水泥浆的性质。测试符合由国际标准化组织(International Organization for Standards(ISO))所公开的标准的方法:“Petroleum and natural gas industries-Cements and materials for well cementing-Part 2: Testing of well cements”国际标准化组织公开No.ISO10426-2。对两种水泥浆都进行测试—一种含有SIS颗粒(SIS#1),而其他包含SBS颗粒(SBS#3)。测试条件如下一井底静态温度:53°C;井底循环温度:44°C;井底压力:21MPa(3000psi)。

[0053] 包含SBS的水泥浆的组成在表2中给出,并且测试结果示于表3和4中。水泥浆的密度为1606kg/m³,并且水泥浆的固体体积级份(SVF)为51.8%。

[0054]

成分	类型	质量(kg/m ³)
水泥	G级 Portland 水泥	696
自体愈合颗粒	SBS#3	214.5
硅石	200目(74μm)	200.5
水	新鲜的	395
轻质颗粒	丙烯腈-丁二烯共聚物	5
防沫剂	聚丙烯二醇	4
分散剂	聚蜜胺磺酸酯	9
抗沉降剂	90%结晶二氧化硅; 10%多糖生物聚合物	1
滤湿添加剂	RHODOFLAC™, 得自 Rhodia Nederland	72
阻滞剂	木素磺酸钙	2.5

[0055] 表2.作为自体愈合的颗粒的、包含SBS的测试水泥浆的组成。

[0056]

混合	20min 条件
PV:233cP Ty: 4.3kPa(9 lbf/100ft ²)	PV:219cP Ty: 8.1kPa(17 lbf/100ft ²)

[0057] 表3.作为自体愈合的颗粒的、包含SBS的测试水泥浆的流变性质

[0058]

测量	结果
游离的流体	0.8%
滤湿添加剂	13mL
稠化时间	8.53(至 70Bc)
抗压强度发展	
	<ul style="list-style-type: none"> • 在 23:42 之后 500psi[3.4 MPa](UCA) • 在 72:58 之后 1000psi[7MPa](UCA) • 783psi[5.4MPa](crush); 在 24:00 之后 512psi[3.5MPa](UCA) • 在 72:00 之后 1316psi[9MPa] 压碎 (996psi[6.9MPa] UCA);
抗张强度*	1.9MPa

[0059] 表4.作为自体愈合的颗粒的、包含SBS的测试水泥浆的其他性质

[0060] *在测量抗张强度之前,在53℃和20MPa下将水泥固化7天。

[0061] 包含SIS的水泥浆的组成在表5中给出,并且测试结果示于表6和7中。水泥浆的密度为1606kg/m³,并且水泥浆的固相体积份数(SVF)为51.7%。

[0062]

成分	类型	质量(kg/m ³)
水泥	G级Portland水泥	694
自体愈合添加剂	SIS#1	208
防沫剂	聚丙烯二醇	5
硅石	200目(74μm)	219
水	新鲜的	393
分散剂	聚蜜胺磺酸酯	8
抗沉降剂	生物聚合物	1
滤湿添加剂	RHODOFLAC™,得自Rhodia Nederland	81

[0063] 表5.作为自体愈合的颗粒的、包含SIS的测试水泥浆的组成。

[0064]

混合	20min 条件
PV:119cP	PV:107cP
Ty: 6.7kPa(14 lbf/100ft ²)	Ty: 9.1kPa(19 lbf/100ft ²)

[0065] 表6.作为自体愈合的颗粒的、包含SIS的测试水泥浆的流变性质

[0066]

测量	结果
游离的水	0.3%
稠化时间	4:13(至 70 Bearden consistency)
抗压强度发展(通过 UCA 测量)	<ul style="list-style-type: none"> • 在 11:52 之后 500psi[3.4 MPa] • 在 32:00 之后 1000psi[7MPa] • 在 24:00 之后 867psi[6MPa] • 在 72:00 之后 1260psi[8.7MPa]

[0067] 表7.作为自体愈合的颗粒的、包含SIS的测试水泥浆的其他性质

[0068] 实施例3

[0069] 针对自体愈合的性质来评估包含SIS或SBS的多种水泥配制物。水泥浆组合物示于表8中。包含丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶(ABCR)的配制物被包含在内,作为不具有自体愈合的能力的对照。

[0070]

颗粒类型	单元	ABCR	SIS#1	SIS#2	SBS#1	SBS#2	SBS#3	SBS#4
密度	(kg/m ³)	1571	1498	1606	1498	1498	1498	1606
SVF	(%)	55	50.3	52.3	50	50.6	50	52
颗粒	(kg/m ³)	286	240	210	243	239	243	213
水泥		616	560	645	555	563	553	641
硅石		219	199	281	197	200	196	279
水		436	494	459	498	491	497	463
防沫剂*		3	4	3	4	4	6	3
分散剂*		5	0	5	0	0	3	5
抗沉降剂*		1	1	1	1	1	1	1
阻滞剂*		5	0	0	0	0	0	0

[0071] 表8.用于自体愈合测试的水泥浆的组成。

[0072] *防沫剂:聚丙二醇;分散剂:聚蜜胺磺酸酯;抗沉降剂:90%结晶二氧化硅,10%多

糖生物聚合物;阻滞剂:木素磺酸钙。

[0073] 根据在ISO公开10426-2所述的方法制备各种水泥浆,并按照实施Brazilian抗张强度测试所需的方式制备样品。此外,该测试在ISO公开10426-2中还有所描述。水泥核样品的长度为66mm,直径为22mm。将样品在室温和大气压力下固化。固化时间示于表9中。具有两个数的列表示进行了两次测试。

[0074]

颗粒名称	ABCR	SIS#1	SIS#2	SBS#1	SBS#2	SBS#3	SBS#4
固化时间(天)	40/121	48	104	101	79/77	78/105	100

[0075] 表9. 固化时间。

[0076] 通过Brazilian方法使样品断裂,然后转移至钢管中,并通过密封水泥弄牢固。如图2所示,钢管101的长度为180mm。其中具有两个90mm的部分,就直径而言,一个部分的内部直径为31.5mm,另一个部分的内部直径为29.5mm。将断裂的水泥样品102设置在管内,并在样品的周围施加密封用的水泥103。沿着水泥样品的中途,由于管直径的不同,边缘104可以防止水泥样品滑动。

[0077] 密封用的水泥的组成为 $1.88\text{kg}/\text{m}^3$ Portland水泥浆,其包含 $2.7\text{mL}/\text{kg}$ 磺化聚羧分散剂、 $2.7\text{mL}/\text{kg}$ 聚硅氧烷防沫剂、 $178\text{mL}/\text{kg}$ 苯乙烯丁二烯胶乳和2.1重量%水泥氯化钙催速剂。

[0078] 接着,在21MPa背景压力和背景温度(20°C - 23°C)下,在24小时内,将纯的甲烷注入通过断裂的样品。记录流动速率和压力的改变,并计算归一化的流动速率。结果示于图3中。

[0079] 引入SIS颗粒的水泥基质证明归一化的流动速率降低大于98%。引入SBS颗粒的水泥基质的性能证明流动速率的降低为49%至97%。对照为显示出流动速率的降低。

[0080] 实施例4

[0081] 使用实施例3所述的方法,研究水泥浆密度对包含SIS#1或SBS#3的凝固水泥的性能的影响。水泥浆的组成示于表10中。

[0082]

密度	(kg/m ³)	1606	1606	1498	1498
SVF	(%)	52	51.5	50.3	50.7
颗粒类型		SIS#1	SBS#3	SIS#1	SBS#3
颗粒	(kg/m ³)	213	216	240	242.5
G级水泥		641.5	635.5	560	554.3
硅石		280	277	199	196
水		462.5	467.5	494	496.5
防沫剂		5	5	4	4
分散剂		3	3	0	3
抗沉降剂		1	1	1	1

[0083] 表10. 用于自体愈合测试的水泥浆的组成。

[0084] 在53℃和20MPa下将水泥浆固化7天。自体愈合测试的结果示于图4中。就两种水泥基质而言,密度改变未影响流动速率降低的性能。

[0085] 实施例5

[0086] 使用实施例3所述的方法,研究压力对包含SIS#1或SBS#3的凝固水泥的性能的影响。测试由表9得到的1606kg/m³配制物。

[0087] 在53℃和20MPa下将样品固化7天。在4种甲烷压力:3.5MPa、7MPa、13.7MPa和20MPa下,进行流动速率降低的测量。图5所示的结果表明对于包含SIS的凝固水泥而言,在3.5MPa下流动速率降低,而对于包含SBS的凝固水泥而言,在7MPa下流动速率降低。

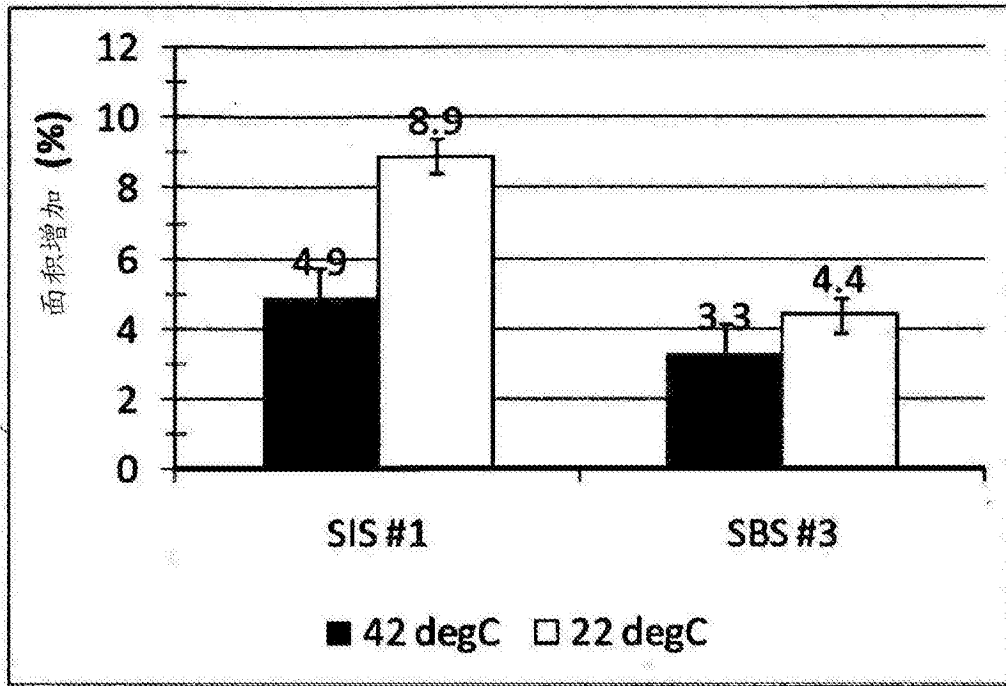


图1

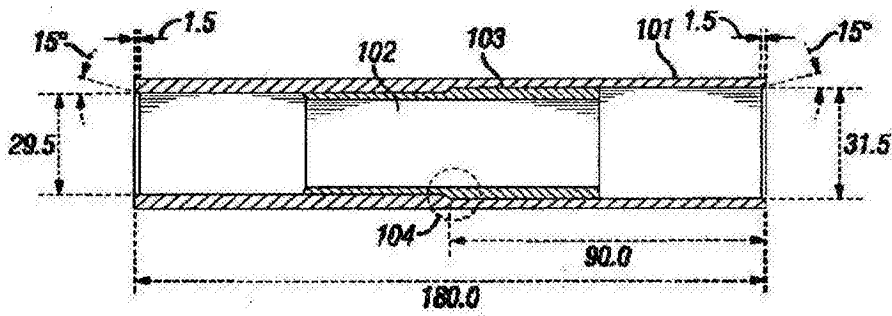


图2

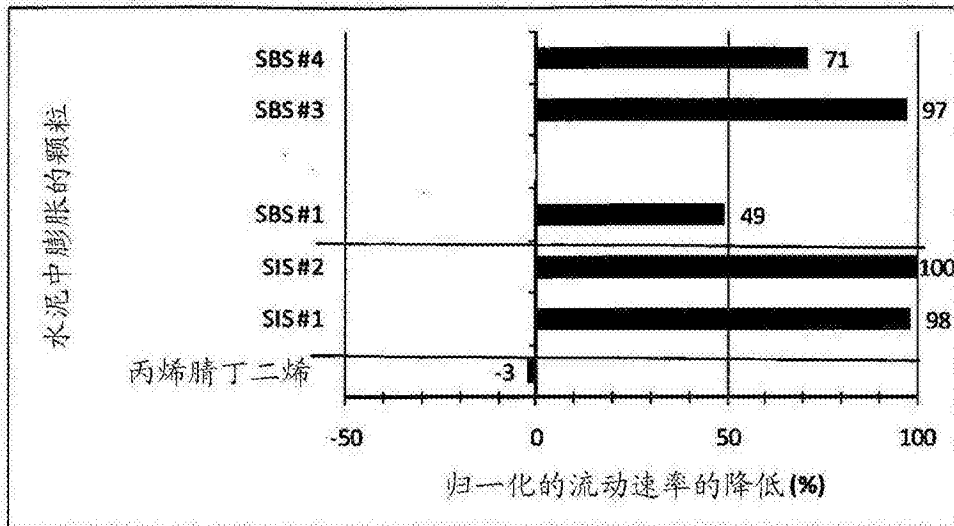


图3

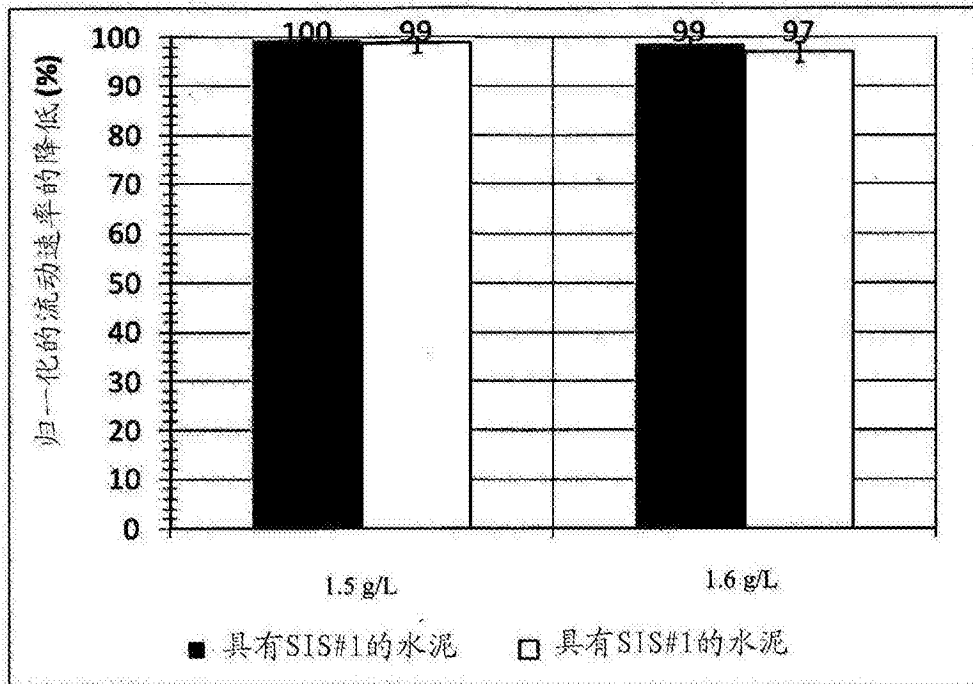


图4

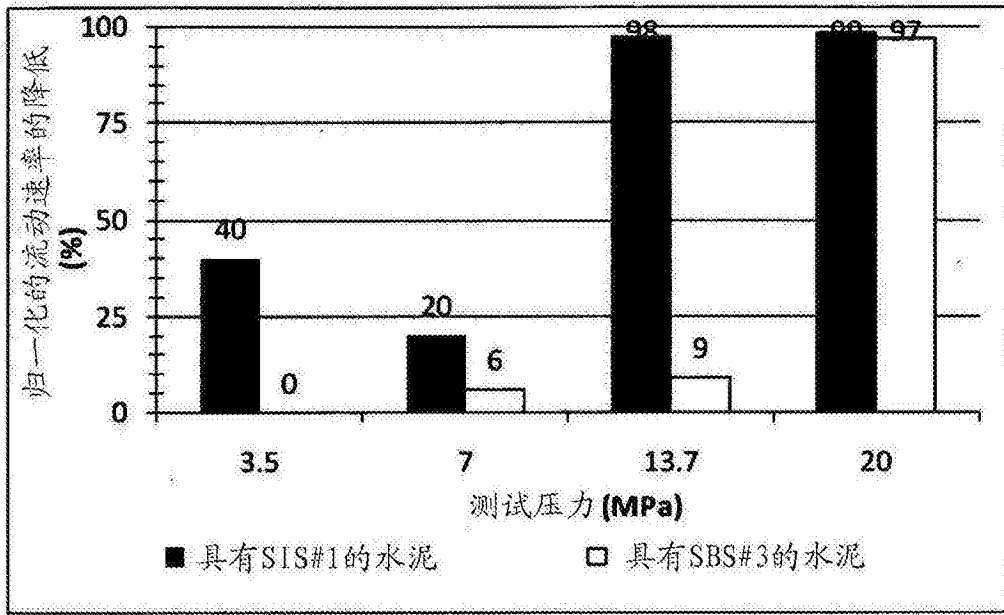


图5