

· 快递论文 ·

自愈合微胶囊的制备及其在油井水泥中的应用

杨 威¹, 赵 军¹, 徐德洋², 余春阳^{3*}, 邱汇洋¹[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: 采用原位聚合法制备了酒石酸钾钠/脲醛微胶囊, 其结构和微观形貌经粒径分析、IR 和 SEM 表征。制备了含微胶囊的智能型自愈合水泥浆, 并测试了水泥石的自愈合性能、抗压强度和抗折强度。结果表明: 微胶囊平均粒径为 8.896 μm , 能够使得水泥浆体系具有良好的均匀性。微胶囊加量为 4% 时, 水泥石 24 h 抗压强度可达 19.3 MPa, 抗折强度为 5.18 MPa。当裂缝宽度小于 86 μm 时, 养护 28 d, 裂缝愈合率超过 85%。

关键词: 微裂缝; 自愈合; 酒石酸钾钠; 微胶囊; 制备; 油井水泥

中图分类号: TQ314.2; O63

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.19307

Preparation of Self-healing Microcapsules and Their Application in Oil Well Cement

YANG Wei¹, ZHAO Jun¹, XU De-yang², YU Chun-yang^{3*}, QIU Hui-yang¹

[1. China Oilfield Services Ltd., Yanjiao 065201, China; 2. Tianjin Branch Engineering Technology Operation Center, CNOOC(China) Co., Ltd., Tianjin 300452, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China]

Abstract: The cement sheath may crack during oil and gas production. Due to the microcrack areas of the cementing cement sheath is difficult to locate, it is possible to self-healing the microcrack by adding a self-healing material to the cement slurry. The sodium potassium tartrate/urea microcapsules were prepared by *in-situ* polymerization method. The structure and microstructure were characterized by particle size distribution, IR and SEM. In addition, the self-healing intelligent cement slurry system was prepared by adding the microcapsules into the oil well cement, and its self-healing properties and influence on the compressive strength and flexural strength of the cement stone were tested. In addition, the self-healing cement slurry system was prepared by adding the synthesized microcapsules into the oil well cement, and its self-healing properties in the oil well cement and its influence on the compressive strength and flexural strength of the cement stone were tested. The results showed that the microcapsules had an average size of 8.896 μm , which enables the cement slurry system to have good uniformity and improves the excellent particle grading between the microcapsules and the cement. When the amount of microcapsules was 4%, the compressive strength of cement stone up to 19.3 MPa, and the flexural strength was 5.18 MPa after curing for 24 h. The fracture permeability of the cement indi-

收稿日期: 2019-08-30; 修订日期: 2019-09-29

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: 杨威(1984–), 男, 汉族, 河南驻马店人, 博士, 工程师, 主要从事油气井固井技术研究。E-mail: yangwei27@cosl.com.cn

通信联系人: 余春阳, 硕士研究生, E-mail: yey0307@163.com

cated that when the crack width was less than 86 μm , the healing rate can reach more than 85% .

Keywords: microcrack ; self-healing ; sodium potassium tartrate ; microencapsulation ; preparation ; oil well cement

油气井水泥在固化过程中会出现体积收缩,固化后脆性较高,易受外部载荷的影响,最终产生微裂缝^[1]。水泥环出现微裂缝时,油井的正常生产将受到影响,甚至导致安全事故^[2-3]。由于地层的高温、高压和微裂缝的不可见性,水泥环的修复非常困难^[4]。目前,常采用挤水泥方式修复微裂缝^[5],但风险和成本较高。近年来,油井水泥自愈合技术发展迅速,对微裂缝有良好的修复效果,并且风险和成本较低^[6-8]。

酒石酸化合物已广泛应用于油井水泥中^[9-11]。Tatiana 等^[3]发现,在 270 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽和碱性碳酸盐环境下,酒石酸可以改善铝酸钙水泥的化学、机械和自愈合行为。酒石酸也是有效的油井水泥缓凝剂。在 270 $^{\circ}\text{C}$ 高温下,其缓凝效果可能被抑制,仅表现出自愈合性能

微胶囊技术可分离核心材料、增强稳定性、控制材料释放速度^[12-14]。将酒石酸化合物微胶囊化,可防止其与水泥浆过早接触,确保其在水泥水化过程中不产生缓凝现象。水泥环产生微裂缝时,微胶囊破裂,囊芯物质流出,地层水渗入,激活愈合效果,使油气井能够持续安全生产。

本文以酒石酸钾钠作为自愈合剂,以脲醛树脂为囊材,经原位聚合法^[15-16]微胶囊化,其结构和微观形貌经粒径分析、IR 和 SEM 表征。制备了含微胶囊的智能型自愈合水泥浆,并测试了自愈合性能,以及微胶囊对水泥石抗压强度和抗折强度的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WQF520 型红外光谱仪 (KBr 压片); MASTER SIZER 2000 型激光粒度分析仪; ZEISS EVO MA15 型扫描电子显微镜。

G 级油井水泥,工业品,嘉华特种水泥股份有限公司;降失水剂 SWJ-1 和分散剂 SXY,工业品,胜利油田;其余所用试剂均为分析纯。

1.2 制备

(1) 微胶囊的制备

在四口烧瓶中依次加入尿素 3.0 g, 甲醛 7.3

mL 和去离子水 10 mL, 使用三乙醇胺调至 pH 8.0~8.5, 搅拌下于 65 $^{\circ}\text{C}$ 反应约 2 h。冷却至室温,得脲醛树脂预聚物 M。

依次将 Span 85 1.8 g, OP-10 0.3 g 和十二烷基苯磺酸 0.6 g 溶于环己烷 (30 mL) 中得表面活性剂溶液 A, 将酒石酸钾钠 3.5 g 溶于去离子水 (6.5 mL) 中得芯材溶液 B。将芯材溶液 B 加入表面活性剂溶液 A 中, 乳化 10 min 得初级乳液。400 rpm 转速搅拌下, 将预聚物溶液 M 滴加到初级乳液中, 滴毕 (30 min), 升温至 65 $^{\circ}\text{C}$, 滴加 10% 氯化铵溶液 2 mL, 滴毕 (2 min), 反应 3.5 h。过滤, 乙醇洗涤, 冷冻干燥得自愈合微胶囊。

(2) 水泥浆和水泥石的制备

按表 1 制备水泥浆。制备完成后倒入直径 25 mm, 高度 50 mm 的圆柱形不锈钢模具中, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 养护 24 h 并脱模。继续于 80 $^{\circ}\text{C}$ 养护 7 d。

表 1 水泥浆组成

Table 1 Composition of cement slurry					
配方	G 级油井 水泥/g	微胶 囊/g	SYJZ-1 /g	SWJ-1 /g	水 /g
CPST-1	600	0	1.8	4.8	264
CPST-2	600	24	1.8	4.8	264

1.3 水泥石性能测试

(1) 抗压强度

用均匀加载压力试验机测试水泥石的抗压强度。

(2) 抗折强度

用电动弯曲试验机测试水泥石的抗折强度。

(3) 自愈合性能

采用岩心驱替流动装置 (入口压力 0.5 MPa, 围压 2.5 MPa) 测试表 1 中水泥石样品的断裂渗透率。

2 结果与讨论

2.1 表征

(1) IR

图 1 为微胶囊的 IR 谱图。由图 1 可见, 1835 cm^{-1} 处特征峰为酒石酸钾钠的 C=O 键吸收峰,

1749 cm^{-1} , 1918 cm^{-1} 和 1517 cm^{-1} 处特征峰为 Span 85 的 C=O, C=C 和 C—O—C 键吸收峰, 2962 cm^{-1} 附近的特征峰为 C—H 伸缩振动吸收峰, 1590 cm^{-1} 处特征峰为 N—H 键吸收峰, 1132 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} 和 615 cm^{-1} 处特征峰为十二烷基苯磺酸的 O—S—O 键吸收峰。

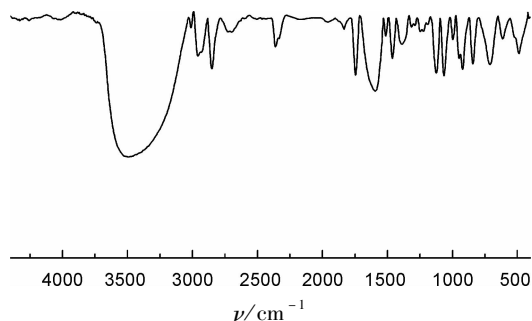


图1 微胶囊的 IR 谱图

Figure 1 IR spectrum of microcapsule

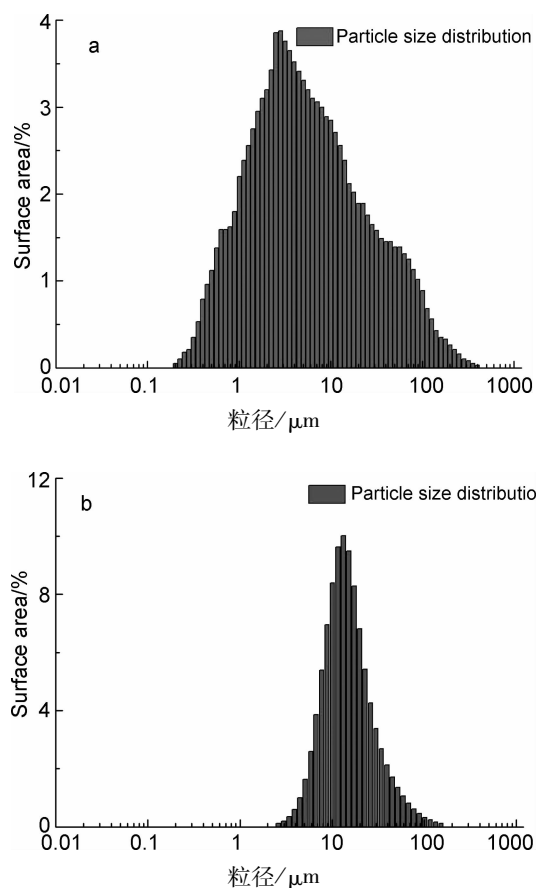


图2 微胶囊的粒径分布

Figure 2 Particle size distribution of the microcapsule (a) and the class G oil well cement (b)

(2) 粒径分析

图2为微胶囊的粒径分布。由图2可见,微

胶囊的粒径分布较宽。其原因在于:烧瓶中不同位置的乳液受到的剪切力强度不同^[17]。G级油井水泥的平均粒径为 13.12 μm ,微胶囊的平均粒径为 8.896 μm 。微胶囊的主要作用是使微裂缝自愈合。因此,可选择能与水泥形成良好颗粒级配的微胶囊,在实现微裂缝自愈合的功能的同时,通过紧密堆积效应进一步提升水泥石性能。

(3) SEM

图3为微胶囊的SEM照片。由图3a可以看出,微胶囊具有良好的球形结构,颗粒间无粘连。由图3b可见,微胶囊的表面比较粗糙。当水泥石中出现微裂纹时,粗糙的表面形态可以增加微胶囊的破碎量,提高微胶囊的填充效率,增强愈合效果^[19-20]。

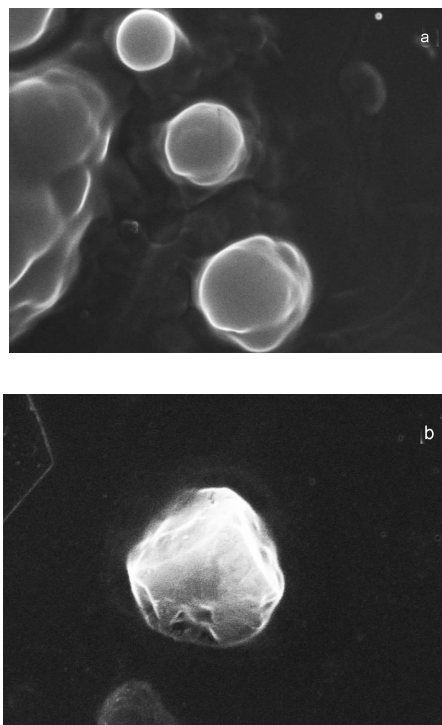


图3 微胶囊的 SEM 照片

Figure 3 SEM images of the microcapsule

2.2 水泥石性能

(1) 抗压强度

表2为 CPST-1 与 CPST-2 的抗压强度。由表2可见,CPST-1 的抗压强度高于 CPST-2。由于微胶囊的添加量相对较高,且微胶囊是一种不具备水硬化特性的非水泥基材料,可能会影响水泥浆体系的早期强度^[21]。CPST-2 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 养护 24 h 后的抗压强度为 19.3 MPa,满足射孔施工需要的水泥石强度(13.8 MPa)^[22]。

表 2 水泥石的抗压强度

Table 2 Compressive strength of cement stones

配方	抗压强度/MPa				
	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h
CPST-1	25.6	29.6	31.9	35.1	38.8
CPST-2	19.3	22.7	26.2	29.5	33.7

(2) 抗折强度

表 3 为水泥石的抗折强度。由表 3 可见,于 80 ℃ 养护 24 h 和 48 h, CPST-2 的抗折强度较 CPST-1 分别提高了 8.6% 和 5.8%。因此,加入适量微胶囊可有效改善水泥浆体系的抗折强度。

表 3 水泥石的抗折强度

Table 3 Flexural strength of cement stones

Comp	CPST-1		CPST-2	
养护时间/h	24	48	24	48
抗折强度/MPa	4.73	6.16	5.18	6.54

(3) 自愈合性能

表 4 为 CPST-1 和 CPST-2 的断裂渗透率数据。由表 4 可见,不同裂缝宽度的 CPST-2 样品渗透率在前 7 d 降低明显。CPST-1 样品随养护时间的延长,变化不大,养护 28 d 后与初始渗透率值相比,仅降低 3.5%。在第 7 d,裂缝宽度分别为 45 μm, 86 μm, 112 μm 和 165 μm 的 CPST-2 样品的裂缝渗透率分别降低了 80.9%, 73.8%, 66.3% 和 53.8%。随着养护时间的延长,断裂渗透率逐渐稳定。因此,向水泥中添加自愈合微胶囊,可以在前 7 d 内显著改善水泥石的愈合性能。当裂缝宽度小于 86 μm 时,养护 28 d 后水泥的愈合效率大于 85%。

表 4 CPST-1 和 CPST-2 的断裂渗透率

Table 4 Fracture permeability of CPST-1 and CPST-2

Comp	裂缝 宽度/μm	断裂渗透率/mD				
		0 d	3 d	7 d	14 d	28 d
CPST-1	58	45.25	44.9	44.5	44.3	43.67
	45	35.24	11.6	6.73	5.2	4.36
CPST-2	86	68.9	28.6	18.05	13.56	9.646
	112	80.23	50.29	27.04	22.6	19.25
	165	99.8	61.69	46.1	39.8	32.93

3 结论

采用原位聚合法制备了酒石酸钾钠/脲醛微胶囊,其结构和微观形貌经粒径分析、IR 和 SEM 表征。制备了含微胶囊的智能型自愈合水泥浆,并测试了其自愈合性能,以及对水泥石抗压强度和抗折强度的影响。结果表明:微胶囊平均粒径为 8.896 μm,能够使得水泥浆体系具有良好的均匀性。微胶囊加量为 4% 时,水泥石 24 h 抗压强度可达 19.3 MPa,抗折强度为 5.18 MPa。当裂缝宽度小于 86 μm 时,养护 28 d,裂缝愈合率超过 85%。

参考文献

[1] LIU H J, BU Y H, 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.

[2] 许夏斌,郑勇,杜磊,等. 渗透结晶型自修复剂及油井水泥浆体性能试验[J]. *硅酸盐通报*,2018,**37**(3):1047–1052.

[3] PYATINA T, SUGARNA T. Role of tartaric acid in chemical, mechanical and self-healing behaviors of a calcium-aluminate cement blend with fly ash funder steam and alkali carbonate environments at 270℃[J]. *Materials*,2017,**10**(4):342.

[4] 杨振杰,马成云,武星星,等. 硅烷偶联剂包覆油井水泥的性能与应用[J]. *油田化学*,2016,**33**(1):14–19.

[5] 雷鑫宇,陈大钧,李小可,等. 油井水泥缓释自修复技术研究[J]. *钻井液与完井液*,2013,**30**(5):60–62.

[6] VAN T K, DE B N. Self-healing in cementitious materials-a review[J]. *Materials*,2013,**6**(6):2182–2217.

[7] 郭丽梅,耿国伟,霍丙夏. 新型自愈合水泥研制[J]. *钻井液与完井液*,2014,**31**(6):55–57.

[8] 刘萌. 固井水泥浆用自修复材料的探索研究[D]. 成都:西南石油大学,2015.

[9] 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.

[10] ZHANG X, LU C, SHEN J. Influence of tartaric acid on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder[J]. *Construction & Building Materials*,2016,**112**:877–884.

- [11] 郭罕奇,单尚. 质子泵抑制剂兰索拉唑的合成[J]. 化工生产与技术,2011,**18**(6):6-7.
- [12] 李海超. 兰索拉唑中间体的制备方法:CN 101318879 [P].2008.
- [13] 段凤辉,郝立新. 兰索拉唑的合成[J]. 黑龙江医药,2000,**13**(5):273-274.
- [14] AHN K, KIM H, KIM J R, *et al.* A New Synthetic Process of Lansoprazole [J]. *Cheminform*, 2002, **33** (45):116-116.
- [15] 王红明,张千峰,范芳芳,等. 一种拉唑类药物中间体氯甲基吡啶衍生物的合成方法:CN 103539728A[P].2014.
- [16] KATO M. A method of producing nitrogen-containing heteroaromatic compounds having an alkoxy group:EP 0297783A3 [P]. 1989.
- [17] BARBAS R, BOTIJA M, CAMPS H, *et al.* Safety evaluation of an unexpected incident with a nitro compound [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, **11**(6):1131-1134.



(上接第 970 页)

- [11] GUO S, BU Y, LU Y. Addition of tartaric acid to prevent delayed setting of oil-well cement containing retarder at high temperatures[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, **172**:269-279.
- [12] 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.
- [13] 毛倩瑾,伍文文,梁鹏,等. 海藻酸钙/环氧微胶囊在水泥基材料中的自修复作用[J]. 材料导报, 2018,**32**(22):4016-4021.
- [14] TATIYA P D, HEDAOO R K, MAHULIKAR P P, *et al.* Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer; Synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(4):1562-1570.
- [15] HUO J H, PENG Z G, FENG Q, *et al.* Controlling the heat evaluation of cement slurry system used in natural gas hydrate layer by micro-encapsulated phase change materials[J]. *Solar Energy*, 2018, **169**:84-93.
- [16] 雷鑫宇,李小可,于小荣,等. 固井自修复水泥性能评价方法研究[J]. 精细石油化工进展,2015, **16** (2):9-11.
- [17] 王彦. 聚酰胺微胶囊的制备研究[D]. 天津:天津大学,2017.
- [18] HUO J H, PENG Z G, FENG Q, *et al.* Controlling the heat evolution of cement slurry system using microencapsulated phase change materials[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, **42**(13):4206-4220.
- [19] 张春梅,程小伟,杨永胜,等. 固井水泥环微裂纹自修复微胶囊的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018,**37**(6):2035-2041.
- [20] PEREZ G, ERKIZIA E, GAITERO J, *et al.* Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, **165**:39-48.
- [21] GIANNAROS P, KANELLOPOULOS A, AITABBAA A. Sealing of cracks in cement using microencapsulated sodium silicate[J]. *Smart Materials & Structures*, 2016, **25**(8), doi: 10.1088/0964-1726/25/8/084005
- [22] 龚雨. 自愈合水泥浆体系优化研究[D]. 成都:西南石油大学,2015.