



天津大学
Tianjin University

天津大学油田化学品实验室



目录

汇报提纲

- 一. 团队介绍
- 二. 绿色建筑材料的研发及推广
- 三. 研究成果

01 团队介绍



◆ 实验室研究团队



团队负责人

英才教授-博导 | 高分子系系主任

13821341810jtguo@tju.edu.cn

天津大学化工学院英才教授，美国威斯康辛大学-麦迪逊访问教授，绍兴名士之乡“英才计划”创新人才；全国二氧化氯专家组组长，中国石油学会石油工程专业委员会固井学组委员

主要学术成就

负责主持国家自然科学基金项目、中石油关键核心技术攻关项目及各类企事业委托项目50余项。与中国石油集团工程研究院有限公司、中国石油化工股份有限公司西北油田分公司、中国石油集团渤海钻探工程有限公司等建立了长期合作关系，研究成果高性能复杂工况古井材料在中石油项目工程中应用川渝、大港、长庆、辽河等10余个油田多口井，解决了多项工程难题。

2022年荣获中国石油与化学工业联合会科技进步三等奖
荣获天津市科技进步二等奖（1/8）

中国石油学会石油工程专业委员会2018年固井技术研讨会论文一等奖等多个奖项

已有学术论文200余篇（SCI收录110余篇），获授权发明专利30余项，硕博论文62篇

◆ 实验室研究团队

副研究员

15822890856, mmhu1990@tju.edu.cn



天津大学化工学院，研究方向为杂化固井外加剂，水泥自修复，废旧水泥绿色循环应用，已获得国家自然科学基金、博士后基金，天津市自然科学基金资助。

学术成果

2022年中国石油与化学工业联合会科技进步三等奖；天津市科技进步二等奖（4/8）、中国石油学会石油工程专业委员会2020年固井技术研讨会论文二等奖、中国石油学会石油工程专业委员会2018年固井技术研讨会论文一等奖等多个奖项；发表论文20余篇，获授权国家发明专利十余项。



博士研究生 | 博士后

18822176152 mmmingliu@163.com

研究方向：油井水泥韧性结构设计及自愈合剂研究

- 2023年毕业于天津大学材料化工专业；
- 2024.01-至今，入职天津大学浙江研究院（绍兴）郭锦棠团队



俞佳愚

硕士研究生 | 工程师

15267550160 yujiayu1@sina.com

研究方向：高性能水泥添加剂的研发及放大工作

- 2016年毕业于英国伯明翰大学高等化学工程专业；
- 2017年2月入职浙江闰土股份有限公司；
- 2021.6-至今，入职天津大学浙江绍兴研究院郭锦棠团队



孟繁茹

硕士研究生 | 高级工程师

18857540525 tdsx_meng@163.com

研究方向：高性能水泥添加剂的研发及生产工作

- 2009年毕业于天津大学化工学院
- 2011年入职，浙江恒业成有机硅有限公司
- 2022年-至今，入职天津大学绍兴研究院郭锦棠教授团队
- 主持制定行业标准一项
- 主持浙江省国内领先科技项目一项，并顺利投产

课题组现有研究生19名，其中博士研究生8名



02绿色建筑材料的研究及推广



民生根本：基础设施建设

每一栋年久失修老楼=一颗定时炸弹

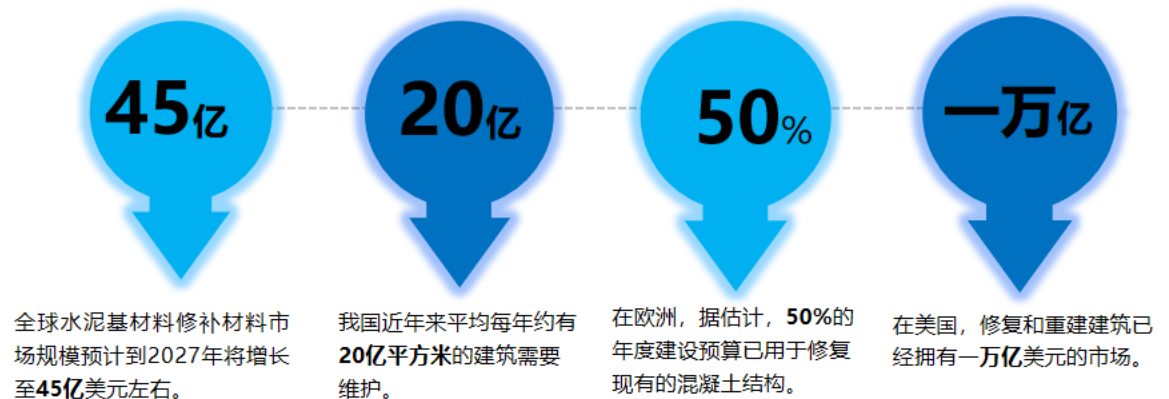


水泥基材料是基建之母

重点难题：建筑开裂

- 科研工作——研究背景

市场分析



自愈合



环境响应型自愈合剂

水泥机械增强

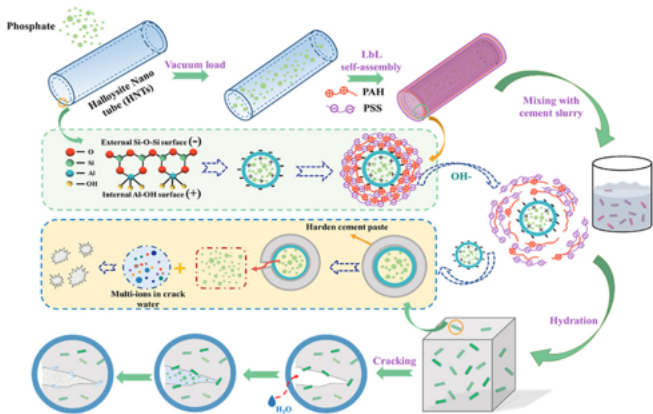


高分散性氧化石墨增强水泥材料

02-1 智能响应自愈合剂



➤ pH响应自愈剂

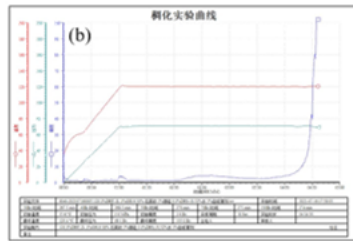


利用层层自组合法封装自愈合矿物，其具有高效的pH响应性能，可实现水环境下的高效修复，且修复区域的具有良好的致密性

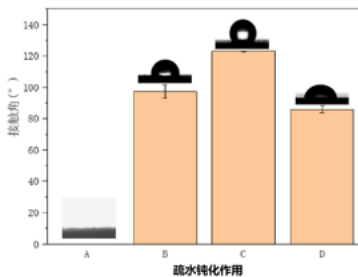
内部微小裂缝，流体接触困难，如何修复

裂缝响应自愈剂

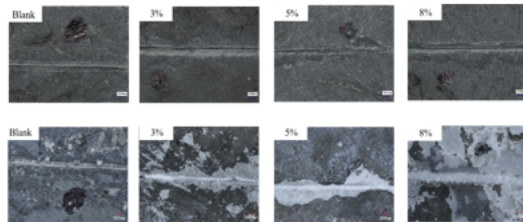
➤ 渗透结晶自愈剂CS-1



120°C的固化曲线



疏水钝化试验



CS-1自愈剂的修复效果图



渗透结晶自愈剂CS-1 应用证明

固井水泥环具有支撑保护套管，限制流体在地层中的流动，隔离生产和未生产区的作用，作为套管的外部屏障，其在使用期限内承受较高的压力，抵抗腐蚀性流体。重井水泥环的开裂将破坏地层流体（气体、石油和水）造成密封失效，与常规的道路高速公路、隧道等基础设施不同，水泥环所处位置较为特殊，地下上千米的环境。未固的胶结，超高温高压流体对水泥环的破坏作用极为严重。

针对固井水泥环开裂问题，由天津大学郭锦棠团队与中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一固井分公司历时2年联合开发的渗透结晶自愈剂CS-1可实现深达下的裂缝修复，对120°C以下的水泥环具有优异的修复效果。该产品已在实际应用中验证，且已完成生产，目前正在中石油集团渤海钻探山港队4号气井等4处10x井中进行应用。

特此证明！

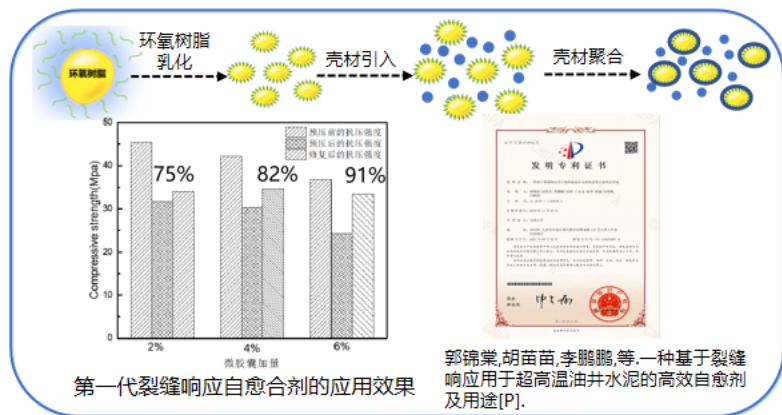
中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一固井分公司
2023年10月29日

由天津大学郭锦棠团队与中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一固井分公司历时2年联合开发的渗透结晶自愈剂CS-1已完成生产

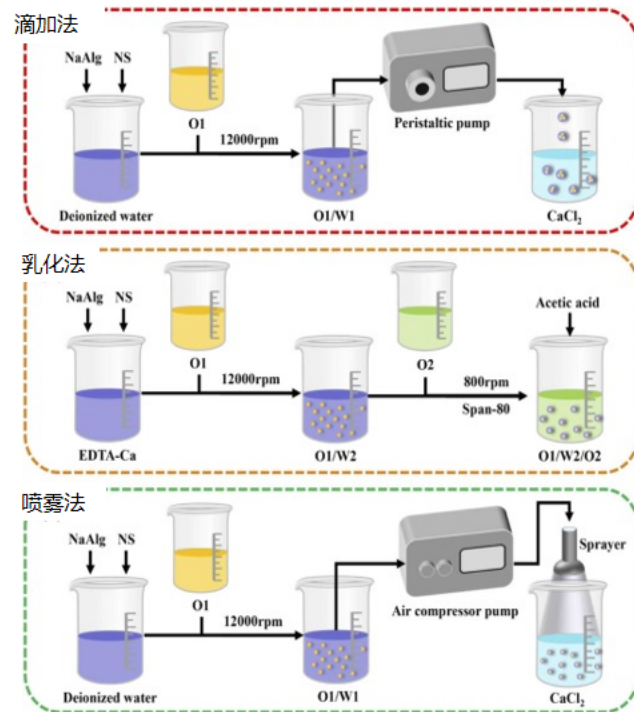


- *Cement and Concrete Composites* (128) 2022, 104419
- 基于自生愈合的有机-无机复合水泥基自愈剂及制备方法与应用 (ZL2021110579659.7)
- *Construction and Building Materials*, 2018, 185, 445-452.
- 一种油井用硅酸盐自修复剂及制备方法及应用, 201711204470.X
- 一种适用于高矿化度水环境下的固井水泥自修复剂ZL202310588958.6

● 第一代裂缝响应自愈合剂 (2019年)



● 第二代裂缝响应自愈合剂



传统的高温聚合

通过室温下的络合代替高温聚合反应, 制备微胶囊

绿色制备

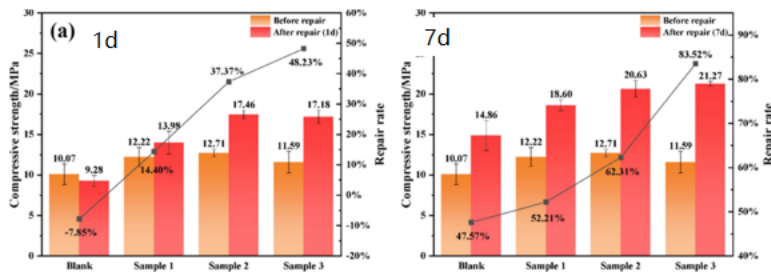
水化后期胶囊开裂困难

研发遇水软化、干燥脆化壳材, 实现脆-韧-脆的转变

壳材智能响应

胶囊拌浆时容易破裂

● 修复效率



样品2在养护1d和7d后的抗压强度恢复效率

● 关键指标对比

产品关键指标对比	响应条件	自愈合效率	
		1d	7d
渗透结晶自愈合剂	水、CO ₂	15%	51%
市售自愈合凝胶		30%	47%
裂缝响应自愈合剂	开裂	43%	83%

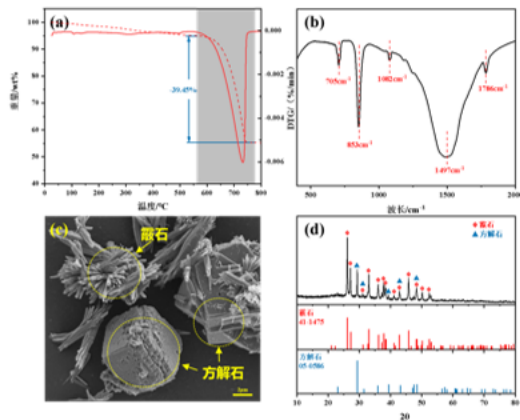


获授权专利证书



已发表的论文首页

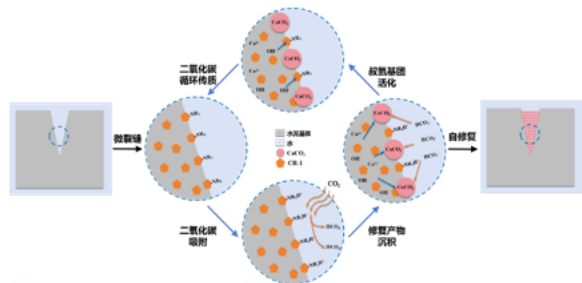
针对CO₂环境下水泥环的开裂，研发了CO₂响应自愈合剂CR-1,其可通过加速水泥裂缝处的矿化反应，促进碳酸钙生成实现水泥微裂缝的快速修复，该过程具有多次可循环特性，可持续修复开裂结构。



CR-1作用下自愈合产物的结构



CR-1的自愈合效果

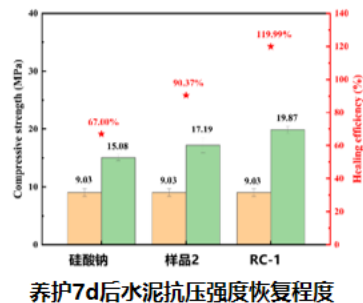
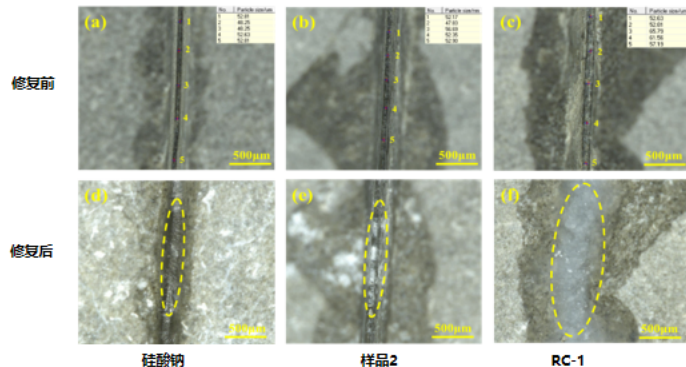


CR-1的作用机理

经过多次二氧化碳传质循环之后水泥微裂缝被填充，自愈合产物由大量霏石与少量的方解石构成，其结构致密，密封性好，可有效

活化修复剂—解决已出现裂缝的修复难题

水泥自修复剂对于**确保新浇筑体系的长效作用意义重大**，然而该策略无法解决**现有基础设施开裂难题**。针对已有裂缝，研发了活化-交联修复体系RC-1，赋予水泥基体二次水化的能力以**高效修复已有裂缝**。



RC-1样品呈透明溶液，喷涂于建筑表面，7d后裂缝即可全部愈合，抗压强度恢复程度高达119.99%，远高于市售的硅酸钠样品。



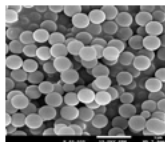
获授权专利

02-2 纳米材料增强水泥

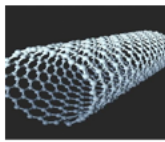


纳米(nm)和米、微米等单位一样，是一种长度单位，一纳米等于十的负九次方米，约比化学键长大一个数量级。
当粒子的尺寸减小到纳米量级时，将导致声、光、电、磁、热性能呈现新的特性。

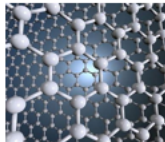
微观结构



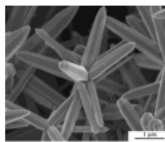
纳米二氧化硅



碳纳米管



氧化石墨烯



纳米氧化锌

作用效率?



水泥体系中实际作用效率与理论差别大

氧化石墨烯在水泥中的应用

- 第一篇将GO引入水泥中的文章发表于2011年
- 关于GO增强水泥大量的研究工作出现在2017年之后

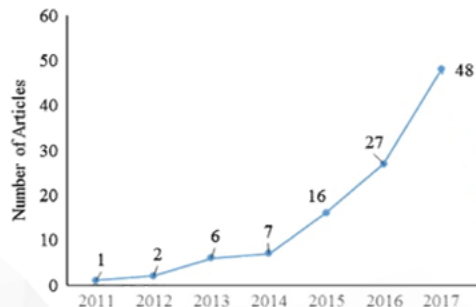


图2 GO增强水泥的研究工作总结

Construction and Building Materials 171 (2018) 291–302

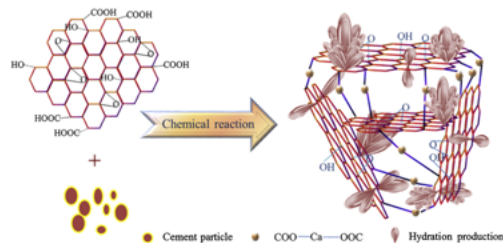


图1 氧化石墨烯改性水泥的模型.

Constr. Build. Mater. 126 (2016) 730–739

性质

微观结构致密化

水化程度增强

孔结构细化

界面增强

功能

电磁屏蔽

压敏监测

防火水泥

机械增强

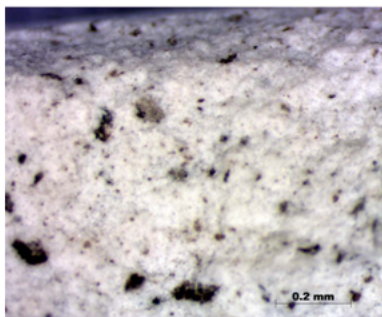
- 加量少，作用范围广
- 强度和韧性同时提高
- 增韧效率高 (20%–56%)

氧化石墨烯高效作用的前提是水化过程中保持良好分散性，尽管GO在**含氧基团亲水性**及**静电斥力的作用下**可以在水泥保持分散性，但水化过程中的**高碱性**、**多离子**环境极易破坏分散平衡，使其趋于团聚。

- 高碱性介质中的氧化石墨烯的去氧化
- 水化过程中含氧基团与 Ca^{2+} 的络合

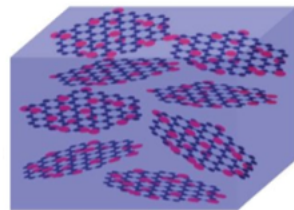


如何避免水化过程中的团聚？



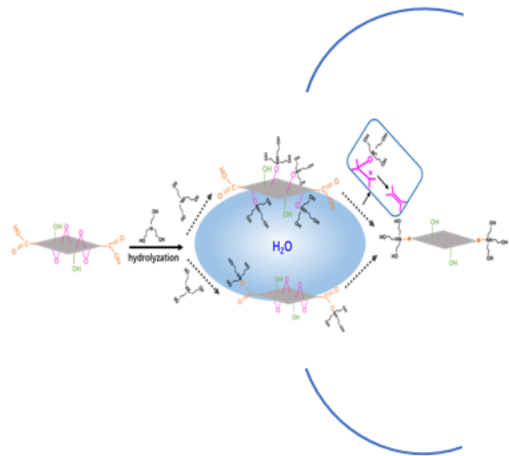
水泥中的氧化石墨烯团聚体

力学缺陷
降低的成核效应
弱的界面粘合力

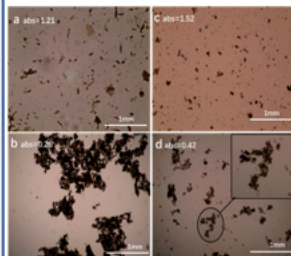
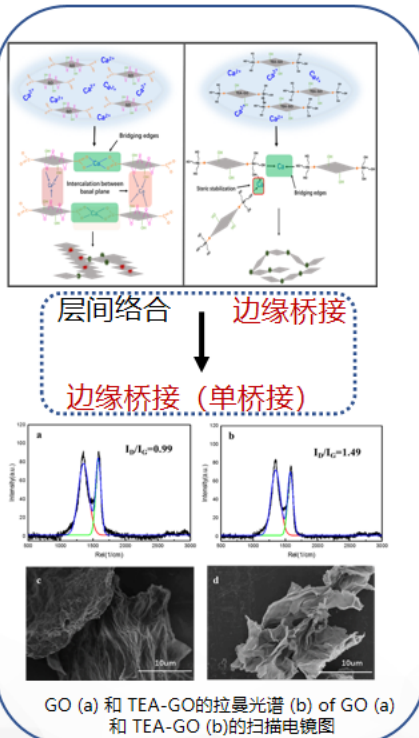


化学官能团改性和纳米复合材料

三乙醇胺改性氧化石墨烯增强水泥



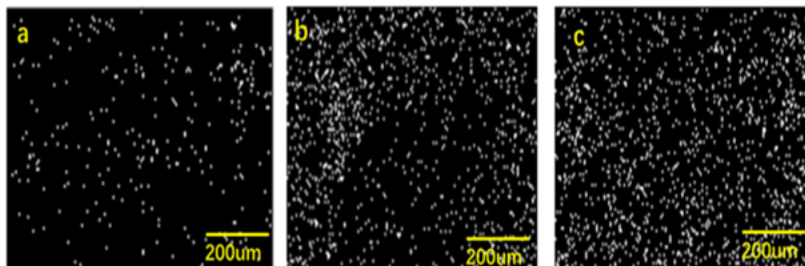
分散性研究



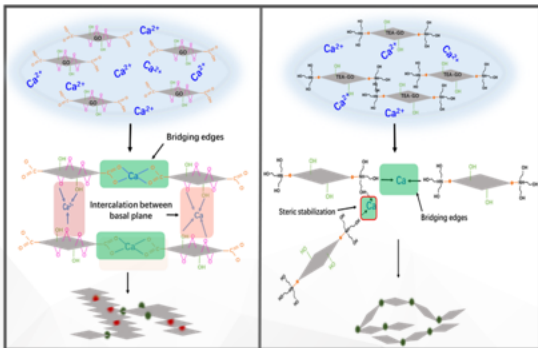
GO (a) 和 TEA-GO 的拉曼光谱 (b) of GO (a) 和 TEA-GO (b) 的扫描电镜图

三乙醇胺改性氧化石墨烯的分散性

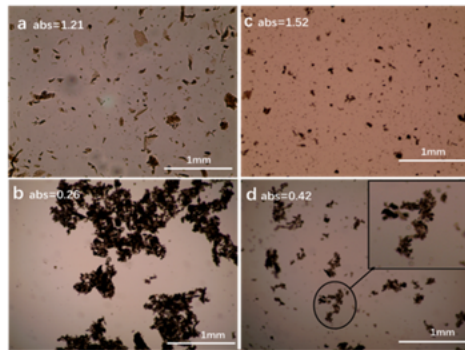
氧化石墨烯在水泥中的分散性



氧化石墨烯的团聚作用



氧化石墨烯在孔隙溶液中的分散性

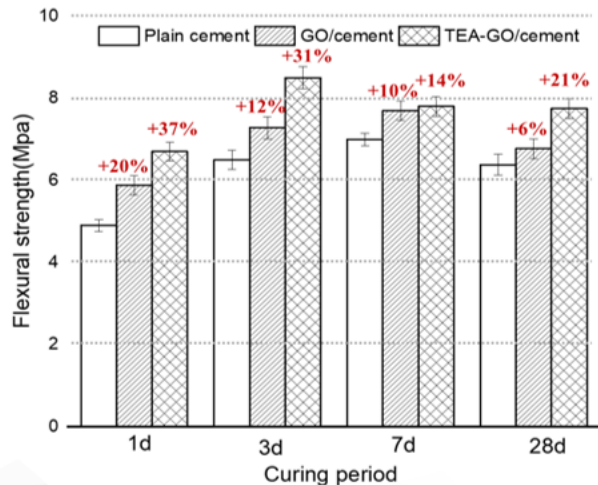


- 紫外光谱中，GO在230 nm处的吸收峰 (abs) 对应于来自石墨烯骨架中芳族C-C键的 $\pi-\pi^*$ 等离子体激元峰 (Plasmon peak)。
- GO增强水泥中的C分布存在聚集区域及空白区域，GO分散稳定性较差
- TEA-GO在水化后的水泥中分布相对均匀

三乙醇胺改性氧化石墨烯的增韧作用

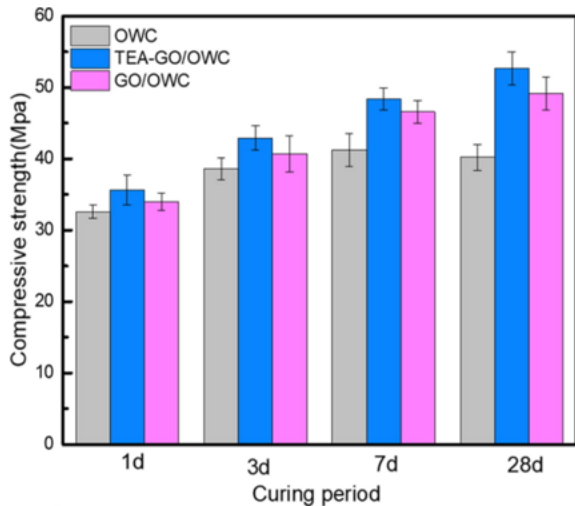
TEA-GO增强水泥的机械性能

增韧性能



TEA-GO的加入使抗折强度增加了**14%-37%**，远

高于GO

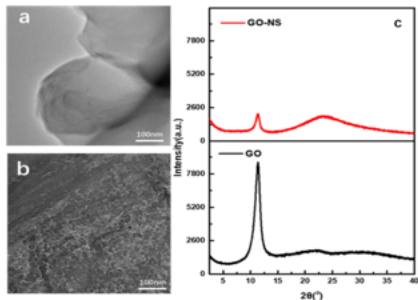
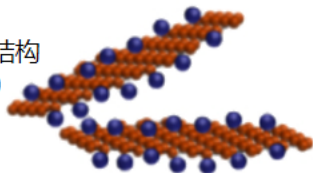


TEA-GO的加入使抗压强度增加了**9%-31%**，远
高于GO

化学结合的氧化石墨烯和纳米二氧化硅 (GO-NS)

GO-NS结构研究

GO-NS的微观结构 (溶胶-凝胶法)



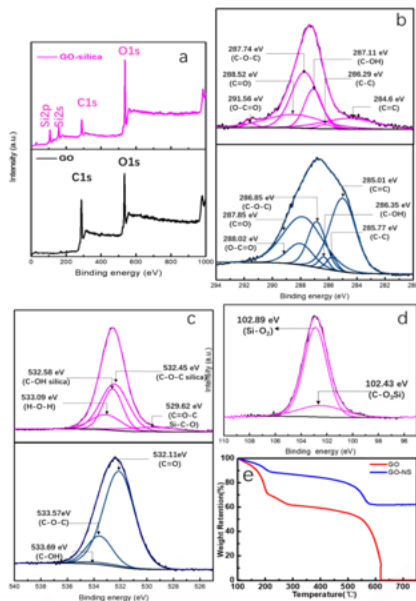
GO(a) 和 GO-NS(b) 的 TEM 图片; GO 和 GO-NS 的 XRD 图

 $2\theta = 11^\circ$

GO的层间距



无定形硅层的形成



GO-NS的XPS谱图分析

529.62 eV and 102.43 eV

GO与纳米二氧化硅间的 化学键合

532.58eV , 532.45eV , 102.89 eV

纳米二氧化硅的生成

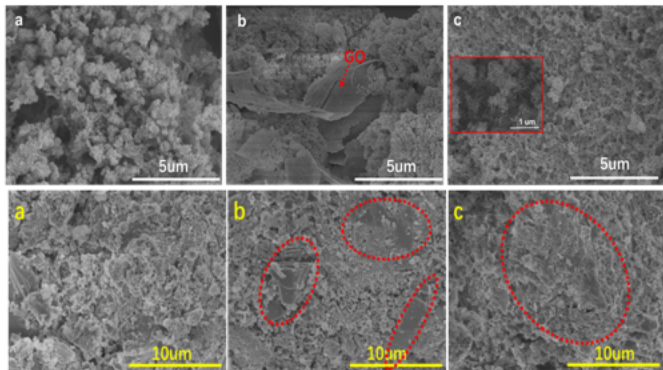
纳米SiO₂的含量是62.1%

纳米二氧化硅均匀地沉积在GO表面上。GO在二氧化硅涂层形成过程中充当模板

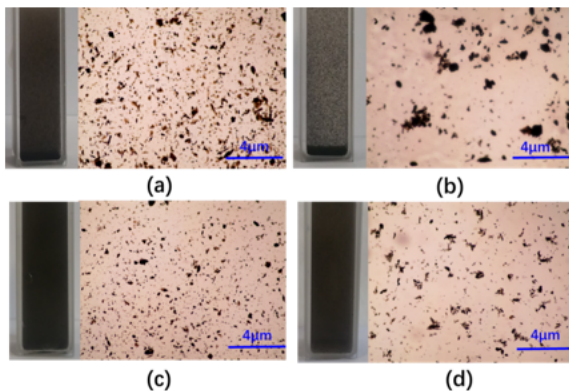
纳米二氧化硅均匀地沉积在GO表面上, GO在二氧化硅涂层形成过程中充当模板

化学结合的氧化石墨烯和纳米二氧化硅 (GO-NS)

GO-NS的分散状态

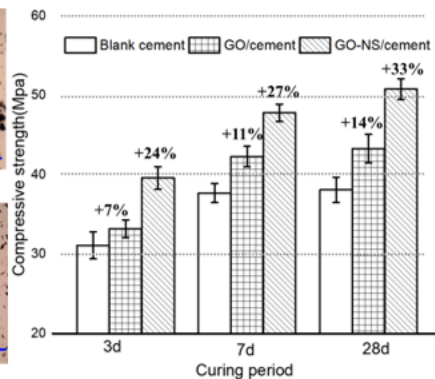


GO 和 GO-NS 在C-S-H (b 和 c) 和 水泥 (b 和 c)中的分散状态

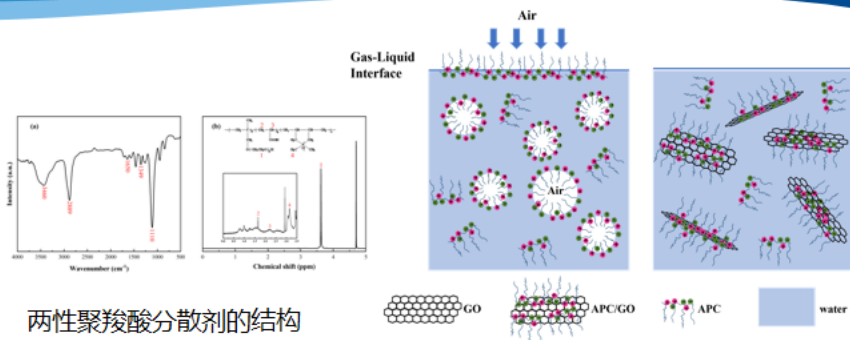


GO 和 GO-NS 在水中 (a 和 c) 和 饱和 Ca(OH)_2 溶液(b 和 d)中的分散状态

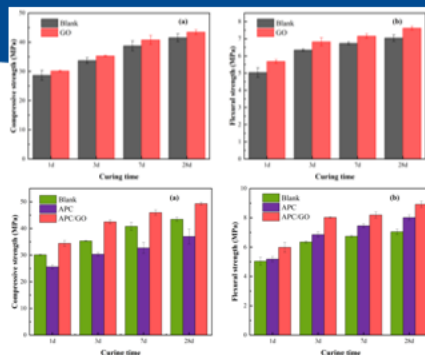
GO-NS的增强作用



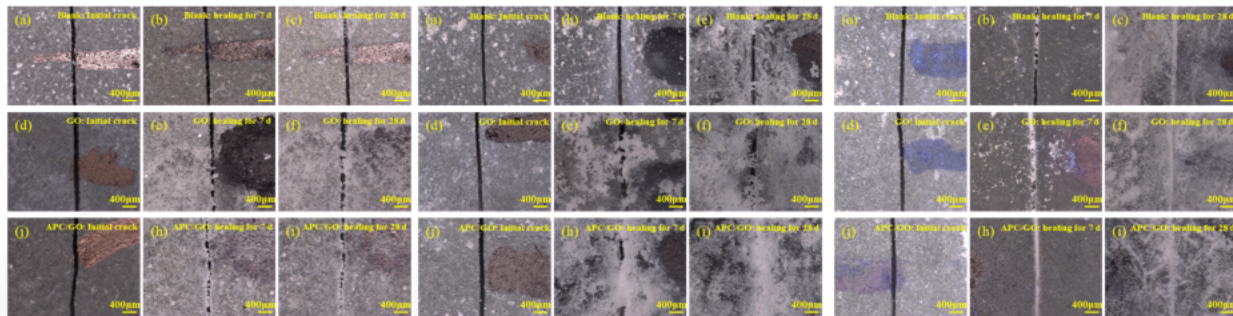
- GO-NS在水和饱和 Ca(OH)_2 溶液中都表现出**良好的整体宏观分散性**
- GO上的二氧化硅颗粒**形成物理屏障**，可有效防止GO与 Ca^{2+} 络合
- GO-NS 的加入促使水泥复合材料的抗压强度提高了24%-33%，远高于GO对水泥复合材料的增强作用



APC与GO在水泥中的作用



- 添加GO后, 水泥石抗压强度较纯水泥提升4.78%; 抗折强度提升8.15%
- APC/GO改性水泥石抗折强度提高约26.64%;抗压强度提高46.95%

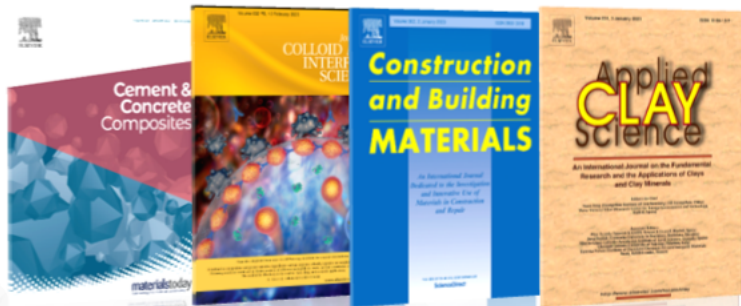


- 在纯水环境中，修复产物主要为 CH_4 ;
- 在地层水环境中，修复产物则由 CH_4 和弗里德尔盐 (Fs) 共同组成
- 在 CO_2 富集环境下，修复产物则为方解石

03 研究成果



◆ 实验室研究成果



发表论文及授权专利

- 共发表论文100余篇
- 获授权专利16项，2项专利完成技术转化

相关成果获奖



郭锦棠; 靳建洲; 于永金; 胡苗苗; 冯亚凯; 齐奉忠; 徐杨; 张弛. 复杂工况下水泥浆及固井关键技术创新与应用, 天津市科学技术委员会, 科技进步, 二等奖, 2020

郭锦棠; 于永金; 胡苗苗; 刘文明; 卢海川. 深井超深井高温高压固井密封关键材料创新与工程应用, 2022年, 中国石油化学工业联合会科技进步, 三等奖, 2022年

实验室研究成果

产品应用证明

中国石油集团工程技术研究院有限公司

高温抗盐降水剂 DRF-2L 应用证明

深部超深部, 非常规已成为油气增储上产重要接替领域, 储气库是天然气生产调峰、资源储备的重要保障。深部超深气井高温高压, 非常规水平井大型体积压裂和储气库井筒腐蚀等复杂工况对固井水泥浆及关键材料提出严格要求, 固井难度大, 要求高, 固井质量难以保障, 严重制约了油气井安全高效开发和储气库井长期安全运行。

降水剂是确保固井水泥浆综合性能的关键之一, 对保障固井作业安全和提高固井质量具有非常重要的作用。由天津大学靳建洲教授团队与中国石油集团工程技术研究院有限公司联合研制的超深部超深部水泥浆降水剂 DRF-2L, 耐温 200℃, 抗盐和盐析, 创新形成了高温高盐度耐性水泥浆。高温高压水泥浆, 高温抗盐析浆水泥浆等多种功能兼备。该产品可明显改善水泥浆体系综合性能, 确保固井作业安全和固井质量。

高温抗盐降水剂在川渝安岳气田高石梯-磨溪区块, 川西北地区超深部气井固井应用 100 余井次, 川渝页岩气井应用 200 余井次, 中深井及储气库井应用 50 余井次, 效果显著, 并创造多项固井纪录。其中, 该成果在川渝第一深井-双探 6 井成功应用, 创造了该区块页岩气井 3 项纪录, 即: 最深 (8305 米)、最长裸眼段 (4185 米)、最长封固段 (4588 米), 为川渝超深井固井打下基础, 为西南油气田深部油气资源勘探开发提供工程技术支撑。

特此证明!

中国石油集团工程技术研究院有限公司固井研究所
2021 年 10 月 29 日

渗透结晶自愈合剂 CS-1 应用证明

固井水泥环具有支撑保护套管, 限制流体在地层间的流动, 隔离生产和未生产区的作用。作为套管的外部屏障, 其在使用期间必须承受较高的压力、抵抗腐蚀性流体。固井水泥环的开裂通常伴随地层流体(气体、石油和水)高速流动而失效。与常规的诸如高速公路、隧道等其他设施不同, 水泥环所处位置较为特殊, 地下上千米的深度、未知的地势、超高温度和压力致使开裂后结构的修复难度重重。

针对固井水泥环开裂难题, 由天津大学郭锦棠团队与中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一固井分公司历时 2 年联合开发的渗透结晶自愈剂 CS-1 可实现高道下的裂缝修复, 对 120℃ 以下的水泥环具有良好的修复效果。该产品室内实验各项性能达标, 且已商业生产, 目前正在冀东油田曹妃甸苏松山 4 井(中深井 4 井)中进行应用。

特此证明!

中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一固井分公司
2022 年 10 月 29 日

研发平台



天津大学化工学院

- 天津大学化工学科是1952年院系调整时，由当时的北洋大学、南开大学、燕京大学、辅仁大学、北京大学、清华大学、河北工学院、唐山铁道学院等高校的化工系合并组成，1997年，在原化工系的基础上成立了天津大学化工学院
- 天津大学化工学院瞄准世界科技前沿领域和影响国计民生的核心技术与关键技术，发挥学科优势，努力提高学科的科技创新能力，形成了具有明显优势和特色的研究方向；
- 本团队所在的高分子科学与工程学科成立于1958年，目前的研究内容覆盖了高分子材料合成与改性、结构与性能、制备与成型(工艺、设备、新技术)、以及高分子新材料的开发与应用；油田高分子是特色分支之一，数为石油行业输送工程及科研型人才数10人，其中2人获得孙越崎青年科学奖。

工业化平台

天津大学浙江研究院(绍兴)

- 天津大学浙江绍兴研究院首批建设“三中心一园”，即精细化工和先进材料研究中心、生物医药研究中心、化工安全环保研究与培训中心、产业孵化园；
- 研究院将依托天津大学化工等学科优势，聚焦传统产业改造提升和新兴产业培育壮大，建设世界一流的科学研究与产业化平台；
- 本团队隶属精细化工和先进材料研究中心，设计了胶乳放大生产线、高性能外加剂定制研发中心，为相关产品的工业化奠定基础。



实验区



接待区



周边环境



办公区域



研究院4800平方米过渡场地

◆ 研究平台

➢ 项目组经过长期科研积累，在固井外加剂测试方面具有完善的仪器、设备。



OWC-2000D型
恒速搅拌机



TCH-9508D型
高温高压水泥浆失水仪



GG571-B型
高温高压失水仪



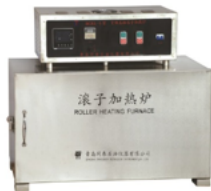
ZNS-2A型
中压失水仪



Viscotester iQ AIR型
哈克流变仪



GJS-B12K型
双轴变频高速搅拌机



BGRL-5型
变频五轴辊子加热炉



TCH-2250B型
常压稠化仪



水泥维卡仪



YAW-300D型
抗压抗折一体机

◆ 研究平台

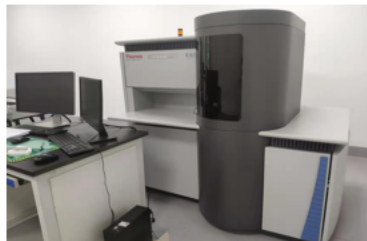
天津大学是“211工程”、“985工程”首批重点建设的大学，入选国家“世界一流大学建设”A类高校。天津大学分析测试中心及天津大学化工学院测试平台拥有材料方面的结构表征和性能研究的各种分析测试仪器，可满足各种宏微观测试需求。



扫描电子显微镜



场发射透射电子显微镜



X射线光电子能谱分析仪



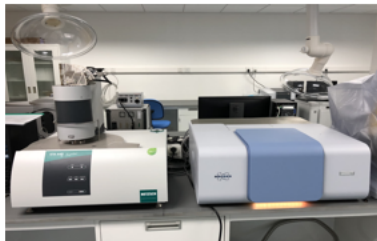
液体核磁共振仪 (400MH)



X射线衍射仪 (布鲁克铜靶)



稳定同位素质谱仪



显微红外和热重分析联用系统



总有机碳分析仪

◆ 天津大学浙江绍兴研究院 提供产品中试、生产平台



高分子材料合成实验室



高分子材料中试研究区域

本团队位于研究院大楼二层，占用实验室面积约146平方米，中试场地面积约280平方米。中试场地最高配备单台380V，20KW用电，可满足中试需求。

◆ 天津大学浙江绍兴研究院 提供产品中试、生产平台

➢ 团队在固井外加剂方面部分仪器、设备展示。



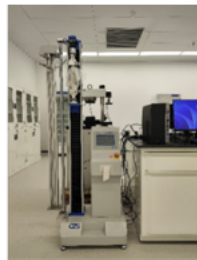
YSF-50L(EX)型双
层玻璃反应釜+
GDSZ-50/20型高
低温循环装置



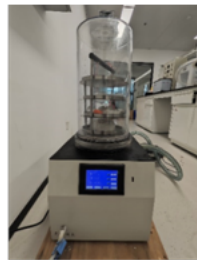
YAW-300D型
微机控制恒应力抗
压抗折试验机



YC-015型
喷雾干燥机



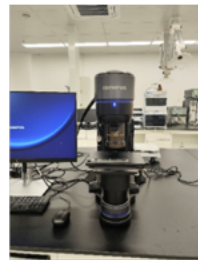
B617B-S型
电子万能拉力试
验机



FD-1A-50型
真空冷冻干燥机



SMARTLAB型
微管射流高剪切
混合器



DSX1000型
超景深显微镜



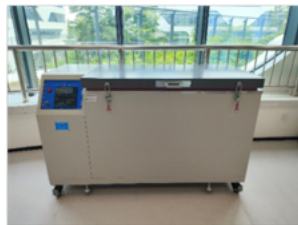
PT-403B型
UV紫外线老化试验箱



SY-9A型
盐雾腐蚀试验箱



AH-pilot型
高压均质机



TH-W型
碳化箱



QFN-LE-5 (定制) 型
离心气流双用喷雾干燥机

谢谢！

