

文章编号:1000-4092(2022)04-609-06

微纳米胶囊缓释凝胶的制备与性能评价*

康传宏¹, 费东涛¹, 孙建芳², 龚蔚青², 曹丽丽², 郭继香¹

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:为达到延缓聚合物凝胶成胶时间的目的,以部分水解聚丙烯酰胺、交联剂J₁(醋酸铬)和J₂(酚醛树脂)、除氧剂D-异抗坏血酸、疏水性气相纳米二氧化硅为原料制备了一种微纳米缓释凝胶。利用疏水颗粒在水溶液中的自组装作用将交联剂溶液封装于颗粒胶囊内部后加入聚合物溶液中,通过缓慢释放交联剂来实现延缓成胶时间的目的。研究了pH值对疏水颗粒封装能力以及疏水颗粒浓度对胶囊热稳定性、凝胶成胶时间、凝胶强度的影响。研究表明,缓释胶囊适用的溶液pH值范围为2~10,胶囊中疏水纳米二氧化硅颗粒用量为10%时,胶囊在240 h后30℃下分水率为3.33%,120℃下分水率为26.67%,稳定性良好;使用疏水纳米二氧化硅颗粒用量为10%的胶囊后,凝胶在30℃下成胶时间由48 h延长至486 h,在120℃下由1 h延长至144 h;30℃下成胶的凝胶储能模量G'由43 Pa增至313 Pa,屈服应力由102 Pa增至202 Pa。疏水颗粒制备的缓释胶囊具有较好的热稳定性,不仅能够延缓凝胶的成胶时间,而且能够增加凝胶的强度。

关键词:延缓交联;调剖堵水;纳米颗粒;微纳米胶囊

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.007

中图分类号:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

交联聚合物凝胶体系是目前油田调剖堵水以及深部调驱常用的化学体系,该体系以聚合物和交联剂为主剂,聚合物一般为部分水解聚丙烯酰胺,交联剂包括金属铬离子、铝离子、锆离子、酚醛树脂、聚乙烯亚胺以及复合交联剂等。凝胶体系的成胶时间和凝胶强度受温度、矿化度、pH等因素的影响。成胶速率过快不利于油田深部调驱和现场施工的进行,尤其在高温油藏中,成胶速率过快极大地限制了凝胶体系的应用,故延缓凝胶体系的成胶时间至关重要。目前常见的延缓成胶方法包括:形成金属离子配合物、制备固体交联剂、制备多重乳液延缓凝胶体系的成胶时间^[1-4]。但是不同金属离子、不同配位离子形成的凝胶

体系的成胶速率和凝胶强度不尽相同,无法有效控制凝胶强度,pH等因素对固体交联剂影响较大,且多重乳液稳定性较差,应用中限制较多^[5-10]。

本文采用气相疏水纳米二氧化硅将交联剂溶液包裹于其中制备了一种微纳米胶囊,然后将该微纳米胶囊加入聚合物溶液中,通过微纳米胶囊缓慢释放交联剂溶液,达到大幅度延缓凝胶体系成胶的目的,研究了pH值、温度、颗粒浓度等对微纳米胶囊的稳定性及对凝胶强度、黏弹性、延缓成胶时间效果的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

疏水气相纳米二氧化硅(40~70 nm)、D-异抗

* 收稿日期:2021-12-05;修回日期:2022-01-02。

基金项目:国家重点研发计划“稠油化学复合冷采基础研究与工业示范”(项目编号2018YFA0702400),中国石化科技攻关项目“浅层高钙镁特稠油微生物产物降黏复合驱技术”(项目编号P19018-2)。

作者简介:康传宏(1998—),男,中国石油大学(北京)材料与化工专业在读硕士研究生(2020—),从事油田化学及提高采收率技术方面的工作,E-mail:k15616309001@163.com。郭继香(1965—),女,教授,博士生导师,本文通讯联系人,通讯地址:102249北京市昌平区府学路18号中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,电话:010-89732129,E-mail:guojx002@163.com。

坏血酸(99%)、交联剂 J_1 (乙酸铬)、交联剂 J_2 (酚醛树脂),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量为 8.0×10^6 ,水解度25%,张家口胜达聚合物有限公司;实验所用水为模拟地层水,矿化度为 4.84×10^4 mg/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L)为: Na^+ 1.15×10^4 、 K^+ 126.60、 Ca^{2+} 6.60×10^3 、 Mg^{2+} 59.20、 Cl^- 2.92×10^4 、 SO_4^{2-} 260.00、 HCO_3^- 652.00,pH值为7.53。

Waring LB20ES 搅拌器,美国 Waring 公司;PHS-25 型 pH 计,上海仪分科学仪器有限公司;Frontier 5000 Multi Pro 型多功能离心机,奥豪斯国际贸易(上海)有限公司;Haake Mars III 型流变仪,德国 Thermo Haake 公司;Zeiss Primo Star 型显微镜,德国卡尔·蔡司股份公司;Quanta 200F 型场发射环境扫描电镜,美国 FEI 公司;Zeiss LSM 700 + AiryScan 激光共聚焦显微镜,德国卡尔·蔡司股份公司;Delsa™ Nano 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,美国贝克曼库尔特有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 微纳米缓释胶囊及缓释凝胶体系的制备

(1)微纳米胶囊的制备

将气相疏水纳米二氧化硅与交联剂溶液以一定质量比依次加入搅拌器中,以 16 000 r/min 的转速搅拌 1 min,取出产物“干粉”,即得到包裹交联剂溶液后的微纳米缓释胶囊^[11]。

(2)缓释凝胶体系的制备

采用模拟地层水配制质量分数为 1% 的 HPAM 溶液,取 10 mL 的聚合物溶液,加入 0.20% 的除氧剂 *D*-异抗坏血酸,加入 5 mL 的封装有交联剂溶液的微纳米缓释胶囊(胶囊内交联剂溶液质量分数为 0.4%),搅拌均匀后得到缓释凝胶体系。将凝胶体系装于玻璃瓶中在不同温度下定期取出观察成胶情况。

1.2.2 成胶时间及强度评价方法

成胶时间及强度使用凝胶强度目测代码法进行评价,通过倒置玻璃瓶观察瓶内凝胶随时间的变化状态来判断成胶情况。根据凝胶的不同流动、悬挂及吐舌状态将凝胶划分为 10 个等级(表 1)。凝胶的初始成胶时间定义为凝胶从溶液状态转化至强度代码为 D 所经过的时间^[12]。

表 1 凝胶强度代码

强度代码	凝胶名称	对应强度描述
A	非探测凝胶	体系黏度与聚合物黏度相当
B	高流动性凝胶	凝胶黏度略高于聚合物黏度
C	流动性凝胶	绝大部分凝胶可流动到瓶的另一端
D	中等流动凝胶	少部分不能流到另一端,呈舌型
E	几乎不流动凝胶	少量能缓慢流到另一端,大部分不具流动性
F	高形变不流动凝胶	翻转玻璃瓶时凝胶不能流到瓶口
G	中等形变不流动凝胶	翻转时只能流到玻璃瓶的中部
H	轻微形变不流动凝胶	翻转时只有凝胶表面发生形变
I	刚性凝胶	翻转时凝胶表面不发生形变
J	振铃凝胶	摇动玻璃瓶时,能感觉到音叉般的机械震动

1.2.3 缓释凝胶体系黏弹性的测定

采用流变仪测定凝胶体系的黏弹性,测试条件为:温度为 30 °C、转速为 0.628 rad/s、剪切频率为 1.00 Hz、剪切应力为 1~100 Pa。

1.2.4 微纳米缓释胶囊热稳定性的评价

将缓释胶囊装在带刻度的离心管中,置于不同温度的烘箱中,将烘箱中的离心管定期取出,在 3000 r/min 转速下离心 2 min,观测离心管下部释放出液体的体积,计算分水率,以评价缓释胶囊的热稳定性。

1.2.5 缓释胶囊的微观结构观察

将缓释胶囊用吸管吸取,滴一滴于载玻片上,用镊子夹取盖玻片盖于液滴之上,置于载物台上进行图像的观察和采集。

向去离子水中加入激发波长为 633 nm 的耐尔蓝 A 染料,使用染色后的去离子水配制交联剂溶液后用气相疏水纳米二氧化硅对交联剂溶液进行包裹,颗粒包裹封装后滴取少量样品至载玻片上,盖上盖玻片后使用 LSM 710 共聚焦显微镜(10×物镜,10×目镜)在荧光模式下观察微纳米胶囊,同时使用图像采集装置进行图像拍摄。

1.2.6 凝胶的微观形貌观察

使用环境扫描电镜观察缓释胶囊的微观形貌。将缓释胶囊“干粉”样品放入培养皿,浇液氮冷冻后放入冷冻干燥机中进行真空干燥处理;将一定量的缓释胶囊“干粉”样品用导电胶粘贴于测试铜板的表面,用吸耳球吹去多余样品,在样品表面喷射金粉后进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 微纳米缓释胶囊的结构

分别利用光学显微镜、扫描电镜、激光扫描共聚焦显微镜观测了微纳米缓释胶囊的微观结构, 结果如图 1 所示。

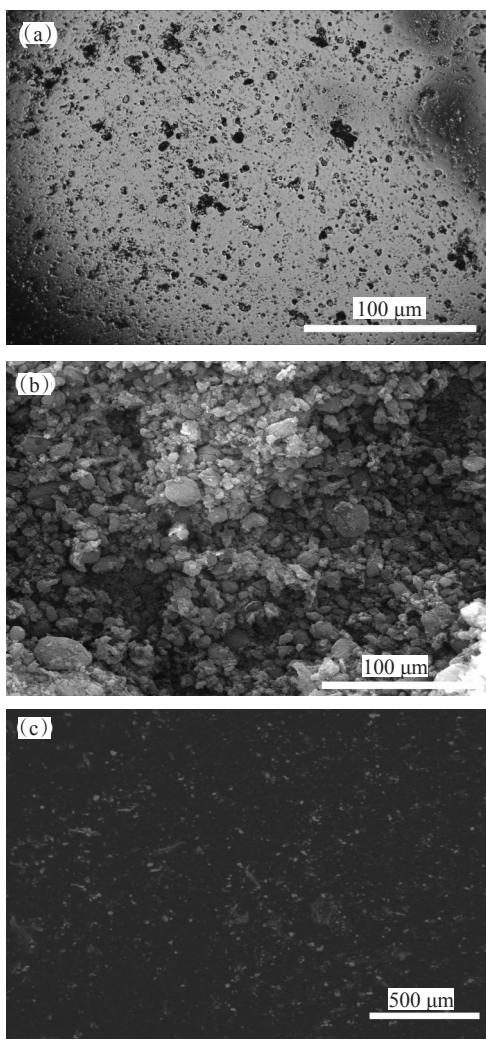


图 1 微纳米胶囊的显微镜(a)、扫描电镜(b)、激光共聚焦显微镜(c)照片

从图 1(a) 可以看到, 包裹交联剂水溶液后微纳米胶囊颗粒的分布状态。由于扫描电镜观察是在真空条件下进行的, 故图 1(b) 看到的是失水后的微纳米胶囊颗粒。为了表征疏水纳米颗粒的封装能力, 选择了共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM) 进行测试, 该测试方法不要求真空条件, 由图 1(c) 可以看到, 包裹了荧光染料标记后的“干粉”在 CLSM 荧光

模式下呈现出洋红色, 也证明了颗粒包裹水溶液的能力^[13]。

2.2 pH 对微纳米缓释胶囊的封装影响

使用盐酸以及氢氧化钠溶液调节去离子水的 pH 值在 2~12 之间, 观察疏水纳米二氧化硅颗粒对不同 pH 值的交联剂溶液的包裹封存能力, 实验发现疏水纳米二氧化硅颗粒对交联剂溶液的包裹封存能力随着溶液 pH 值的增加逐渐减弱, 溶液的 pH 值大于 10 后, 包裹后的干粉出现分水情况。这是由于 pH 值的升高会增加疏水纳米二氧化硅颗粒表面的电荷数, 进而增加疏水纳米二氧化硅颗粒的亲水性, 导致疏水纳米二氧化硅颗粒对交联剂溶液的包裹封存能力逐渐减弱, 因此可以通过水溶液的 pH 能够调节疏水纳米二氧化硅颗粒的封装能力^[14-15]。

2.3 微纳米缓释胶囊的粒径分析

不同疏水纳米二氧化硅颗粒用量下所形成的微纳米缓释胶囊的粒径分布见图 2, 未包裹水溶液的气相疏水纳米 SiO₂ 颗粒的粒径为 40 nm。微纳米胶囊的粒径随着疏水颗粒用量的增加逐渐增加, 疏水纳米二氧化硅颗粒用量分别为 2%、4%、6%、8% 时, 所形成微纳米胶囊的 D_{50} 分别为 361、558、702、1015、1556 nm。随着疏水纳米二氧化硅颗粒用量的增大, 更多的疏水颗粒参与自组装过程, 使得形成胶囊的粒径逐渐增大。疏水纳米二氧化硅颗粒用量为 2%~10% 时, 胶囊的粒径中值范围为 361~1556 nm, 部分已经达到了微米级别。

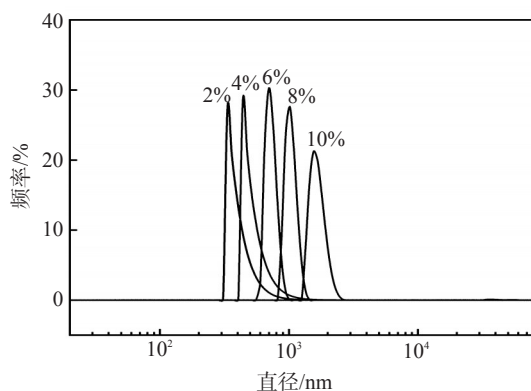


图 2 不同疏水颗粒用量下微纳米胶囊的粒径分布

2.4 微纳米缓释胶囊的热稳定性

疏水纳米二氧化硅颗粒用量为 2%~10% 时所形成的微纳米胶囊在 30~120 °C 下不同时间后的分水率如表 2 所示。

表2 微纳米胶囊的热稳定性

疏水颗粒用量/%	温度/ °C	不同时间(h)下的分水率/%						
		6	12	24	48	72	120	240
2	30	11.22	19.38	21.43	23.47	23.47	25.51	25.51
	60	18.37	30.61	30.61	31.63	32.65	32.65	32.65
	90	22.45	38.78	39.80	39.80	40.82	40.82	40.82
	120	36.73	44.90	53.06	69.39	73.47	79.60	87.76
4	30	5.21	8.33	10.56	12.50	13.54	14.58	14.58
	60	8.33	10.15	12.13	13.78	14.58	15.67	15.67
	90	12.50	13.54	15.13	16.17	16.67	16.67	16.67
	120	13.33	17.67	21.67	31.36	45.33	53.83	65.00
6	30	0	0	2.13	3.19	4.26	6.38	6.38
	60	0	0	5.32	7.45	8.51	10.64	10.64
	90	0	0	8.51	11.23	12.33	12.77	12.77
	120	7.17	11.26	13.67	18.67	24.56	32.67	42.59
8	30	0	0	0	0	2.17	4.35	4.35
	60	0	0	4.78	6.67	7.61	7.61	7.61
	90	0	0	6.67	8.67	9.78	11.33	11.33
	120	4.35	8.70	11.39	16.09	22.61	29.13	32.04
10	30	0	0	0	0	1.11	2.67	3.33
	60	0	0	1.11	2.22	2.26	3.33	5.56
	90	0	0	2.22	4.44	5.56	6.67	6.67
	120	2.22	6.67	8.33	10.13	15.33	20.33	26.67

微纳米胶囊的热稳定性随着疏水纳米颗粒用量的增加逐渐提高,随着温度的升高逐渐降低。疏水纳米颗粒用量为2%时,胶囊在不同温度下放置12 h以上时的分水率均高于20%;疏水纳米颗粒用量为4%~10%时,胶囊在30~90 °C下240 h后的分水率均低于20%。随着疏水纳米颗粒用量的增加,体系中相同体积的溶液被更多的颗粒所包裹,形成的胶囊中颗粒间的相互作用更强,体系的稳定性得到提高。

2.5 微纳米缓释胶囊对成胶时间的影响

固定聚合物用量为1%,交联剂 J_1 用量为0.20%,交联剂 J_2 用量为1.00%的条件下,研究不同浓度的疏水纳米二氧化硅颗粒包裹交联剂溶液后对凝胶体系成胶时间的影响,结果如图3所示。30、60、90、120 °C下未加缓释胶囊的凝胶体系的成胶时间分别为48、6、2、1 h。

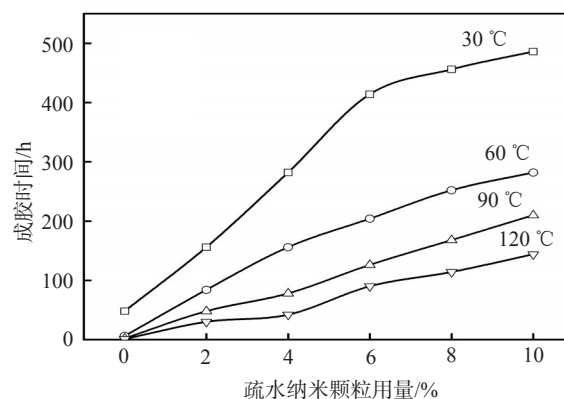


图3 不同疏水纳米颗粒浓度对凝胶成胶时间的影响

在相同温度下,缓释凝胶体系的成胶时间随着微纳米胶囊中疏水纳米颗粒用量的增加逐渐延长;在相同疏水纳米颗粒用量下,缓释凝胶体系的成胶时间随着温度的升高逐渐缩短。在30 °C下,疏水纳米颗粒用量分别为2%、10%时,缓释凝胶成胶时间分别为156、486 h,与未加缓释胶囊的凝胶体系的成胶时间相比了延长了约2.3、9.1倍;在60 °C下,疏水纳米颗粒用量分别为2%、10%时,缓释凝胶成胶时间分别为86、282 h,与未加缓释胶囊的凝胶体系的成胶时间相比了延长约13.3、46倍;在90 °C下,疏水纳米颗粒用量分别为2%、10%时,缓释凝胶成胶时间分别为48、210 h,与未加缓释胶囊的凝胶体系的成胶时间相比了延长约23、104倍;在120 °C下,疏水纳米颗粒用量分别为2%、10%时,缓释凝胶成胶时间分别为30、144 h,与未加缓释胶囊的凝胶体系的成胶时间相比了延长约29、143倍。

对于未加缓释胶囊的凝胶,其成胶时间随温度的升高迅速减少,由30 °C的48 h减少为120 °C的1 h,减少幅度为48倍;而对于缓释凝胶体系,相同的温度升高区间,成胶时间减少程度较小,疏水纳米颗粒用量为10%时,成胶时间由30 °C的486 h减少至120 °C的144 h,减少幅度仅为3.38倍。表明由疏水颗粒包裹交联剂溶液制备的微纳米缓释胶囊通过有效控制交联剂溶液的释放,能够延长凝胶体系的成胶时间,并且在高温下的延缓效果优于低温条件。

2.6 微纳米缓释胶囊对凝胶强度的影响

在30 °C下,加有不同用量疏水纳米颗粒的微纳米缓释胶囊的凝胶储能模量 G' 、损耗模量 G'' 随剪切应力的变化见图4,疏水纳米颗粒用量对凝胶屈

服应力的影响如图 5 所示。由图 4 可知, 不同疏水纳米颗粒用量的缓释凝胶体系的线性黏弹区位于 0.1~10 Pa 之间, 凝胶的储能模量 G' 随着疏水纳米颗粒用量的增加逐渐上升, 未加颗粒时凝胶的 G' 为 43 Pa, 颗粒用量为 2% 时凝胶的 G' 为 71 Pa, 颗粒用量为 10% 时凝胶的 G' 为 313 Pa。凝胶的储能模量 G' 主要表示凝胶的强度, 储能模量的提高表明加入颗粒后凝胶的网状结构更加致密, 凝胶强度增大。损耗模量 G'' 又称为黏性模量, 未加疏水纳米颗粒时凝胶的 G'' 为 1.4 Pa, 颗粒用量为 2% 时凝胶的 G'' 为 6.6 Pa, 颗粒用量为 10% 时凝胶的 G'' 为 36.1 Pa。损耗模量是凝胶运动过程中损耗的能量, 表示凝胶黏性的大小, 损耗模量的提高表明加入疏水纳米颗粒后凝胶黏性提高, 有利于凝胶在水流优势通道中停留, 易于附着在岩石表面, 从而具有更好的应用效果。

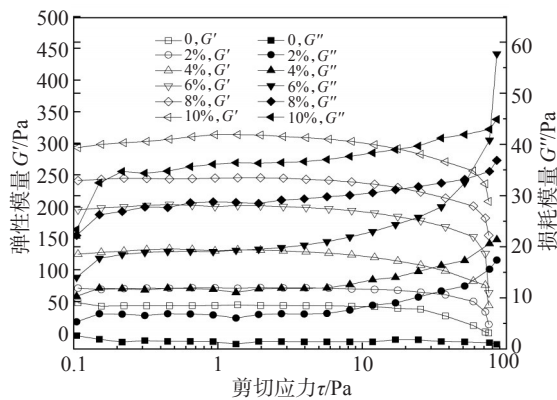


图 4 疏水纳米颗粒用量对凝胶黏弹性的影响

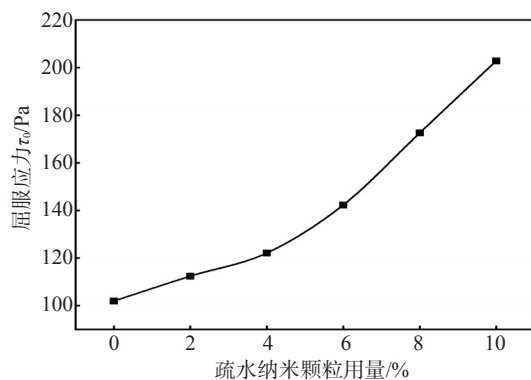


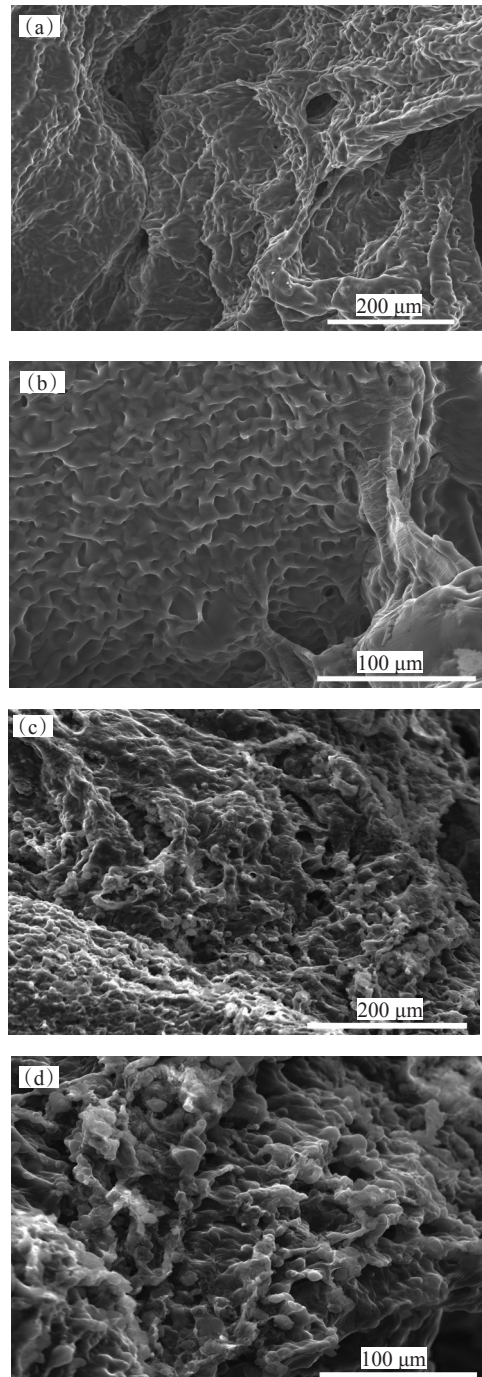
图 5 疏水纳米颗粒用量对凝胶屈服应力的影响

未加疏水纳米颗粒时, 凝胶的屈服应力为 102 Pa; 疏水纳米颗粒用量为 2% 时, 凝胶的屈服应力为 112 Pa; 疏水纳米颗粒用量增至 10% 时, 凝胶的屈服应力为 202 Pa。随着疏水纳米颗粒用量的增大, 凝胶

的屈服应力逐渐增大。屈服应力越高, 说明所形成凝胶的强度越高, 凝胶越难被破坏。因此微纳米缓释胶囊的加入有利于提高凝胶的强度^[16]。

2.7 微纳米胶囊对凝胶微观结构的影响

使用扫描电镜观察加入疏水纳米颗粒前后凝胶的微观结构, 结果如图 6 所示。



(a)(b)—未加疏水纳米颗粒;

(c)(d)—疏水纳米颗粒用量为 6%。

图 6 加入疏水纳米颗粒前后的凝胶的扫描电镜照片

由图6可以看出,未加疏水纳米颗粒的凝胶形成了致密的三维网络状结构;而加入疏水纳米颗粒用量为6%的微纳米胶囊的凝胶形成网状结构的链段上附着了大量的纳米颗粒。结合凝胶黏弹性的测试结果认为,纳米颗粒的加入增强了凝胶的强度。

3 结论

以疏水性气相纳米 SiO₂ 颗粒为原料制备的微纳米缓释胶囊,适用溶液的 pH 值为 2~10,当疏水纳米颗粒用量为 10% 时纳米缓释胶囊具有较好的热稳定性,在 120 °C 下热处理 240 h 后的分水率仅为 26.67%。

制备的微纳米胶囊封装交联剂溶液可以延缓聚合物凝胶的成胶时间,微纳米胶囊中疏水纳米颗粒为 10% 时,在 30 °C 下凝胶的成胶时间由 48 h 延长至 486 h,在 120 °C 下成胶时间由 1 h 延长至 144 h;且凝胶的储能模量 G' 由 43 Pa 提高至 313 Pa,屈服应力由 102 Pa 提高至 202 Pa。微纳米胶囊的引入不仅能够延缓凝胶的成胶时间,还可以提高凝胶强度。由于缓释胶囊具有较好的热稳定性,在高温条件下亦能够保持长时间的稳定性,因此可实现高温条件下对成胶时间的良好控制。

随着高温油藏的开发,高温条件下凝胶体系成胶过快,容易造成凝胶还未进入目的层就已经成胶,因此延缓成胶时间是未来凝胶体系的重点研究方向。

参考文献:

- [1] 王纪伟,宋丽阳,董驰,等.凝胶体系延缓交联技术研究进展[J].现代化工,2019,39(7):43-47.
- [2] 李海涛.复合乳液延缓交联体系的研究[J].油田化学,2019,36(4):615-619.

- [3] 夏鹏辉,吴松艳,王浩,等.延缓交联用双重乳液交联剂研究[J].当代化工,2017,46(3):413-415.
- [4] 孙秀秀.W/O/W型多重乳液延缓铬溶胶交联体系[D].大庆:东北石油大学,2015,5-14.
- [5] 张荣明,孙秀秀,王岩,等.柴油/渣油多重乳液延缓铬溶胶交联体系的制备及稳定性研究[J].化学研究与应用,2015,27(6):910-914.
- [6] 赵娟,戴彩丽,汪庐山,等.聚合物-多重乳液交联剂深部调剖体系研究[J].油田化学,2009,26(3):304-307.
- [7] 魏发林,刘玉章,岳湘安,等.用于延缓交联的多重乳液体系的热稳定性及运移行为[J].石油学报,2008,29(3):423-426.
- [8] 郭文,徐贵,钟水清,等.一种延缓交联深部调剖剂的研制[J].钻采工艺,2007,30(1):96-97.
- [9] 魏发林,岳湘安,侯吉瑞,等.用作延缓交联剂的多重乳液热稳定性研究[J].油田化学,2005,22(4):344-348.
- [10] 胡友林,向兴金.固体延缓交联剂研制与评价[J].化学与生物程,2004(4):46-47.
- [11] SINGH R, TONG S Y, PANTHI K, et al. Nanoparticle-encapsulated acids for stimulation of calcite-rich shales [C]// Unconventional Resources Technology Conference. Houston, 2018: 1464-1478.
- [12] 冀欣宇.中低温成胶的耐高温聚合物凝胶[D].北京:中国石油大学(北京),2018:8-10.
- [13] SINGH R, PANTHI K, MOHANTY K K. Microencapsulation of acids by nanoparticles for acid treatment of shales [J]. Energy Fuel, 2017, 31, 11755-11764.
- [14] PANTHI K, SINGH R, MOHANTY K K. Microencapsulation and stimuli-responsive controlled release of particles using water-in-air powders [J]. Langmuir, 2017, 33, 3998-4010.
- [15] BINKS B P, DUNCUMB B, MURAKAMI R. Effect of pH and salt concentration on the phase inversion of particle-stabilized foams [J]. Langmuir, 2007, 23, 9143-9146.
- [16] 汪成.纳米二氧化硅对聚合物凝胶强度的影响[J].当代化工,2021,50(5):1086-1089.

Synthesis and Performance Evaluation of Micro-nano Capsule Sustained Release Gel

KANG Chuanhong¹, FEI Dongtao¹, SUN Jianfang², GONG Weiqing², CAO Lili², GUO Jixiang¹

(1. The Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. Petroleum Exploration and Production Research Institute, Sinopec, Beijing 100083, P R of China)

Abstract: In order to delay the gelation time of polymer gel, a micro-nano sustained-release (MNSR) gel was prepared using partially hydrolyzed polyacrylamide, crosslinking agent J₁ (chromic acetate) and J₂ (phenolic resin), D-isoascorbic acid and hydrophobic fumed silica as raw materials. The crosslinking agent solution was encapsulated by the self-assembly of hydrophobic particles in aqueous solution, and then added into a polymer solution, as a result, the purpose of delaying the gelation time was achieved by slowly releasing the crosslinking agent. The influence of pH value on the encapsulation ability of hydrophobic particles

(下转第629页。to be continued on p.629)

Abstract: In order to effectively deal with the leakage or escape that may occur after CO₂ storage, a CO₂ responsive gel with excellent injectability and good sealing effect was prepared. The sol-gel state transition occurs under acidic conditions, which was suitable for CCUS geological storage conditions and could improve wellbore integrity. The rheological properties, microstructure and sealing performance of CO₂ responsive gel with different amounts of branched polyethyleneimine (1.5%—3.5%) and κ -carrageenan (0.4%—0.5%) were studied. The study showed that the viscosity of the system before the response decreased with the increase of the shear rate, and the system was a pseudoplastic fluid. When the shear rate was 100—1000 s⁻¹, the viscosity was 2—100 mPa·s, indicating that the system had good injectability. The polymer system underwent a sol-gel state transition when it encountered CO₂. The modulus of the pre-response system was in the range of 10⁻⁵—100 Pa when the shear frequency was 0.01—10 Hz; while the modulus of the CO₂ responsive gel was in the range of 80—4000 Pa when the shear frequency was 0.01—10 Hz. The modulus of the system after the introduction of CO₂ was greatly improved. After the response, the system had a three-dimensional network skeleton structure with smooth surface and uniform pore size, so that the system had high strength. The results of the core flooding experiment showed that the plugging rate of the F system (the amount of κ -carrageenan was 0.5%, the amount of branched polyethyleneimine was 3.5%) for CO₂ gas was 79.7% and the plugging rate for the water phase was 99.8%, exhibiting good anti-gas channeling performance. This paper provided a new technical route and theoretical basis for the application of CO₂ responsive gel channeling agent in the field of CCUS geological storage in the future.

Keywords: CCUS; smart gel; CO₂ response; sealants; rheological properties

(上接第 588 页。continued from p. 588)

Corrosion Resistance Improvement of Cement Paste by Waterborne Resin without Curing Agent

DENG Chenghui, JIN Yong

(CNOOC Shenzhen Branch, Shenzhen 518000, P R of China)

Abstract: Special geological conditions such as oil and gas wells with CO₂ and CO₂ geological storage wells require high corrosion resistance of cement paste. In order to improve the corrosion resistance of cement paste, a waterborne resin without curing agent was selected as the anti-corrosion material. The improvement mechanism of corrosion resistance of cement paste by waterborne resin was analyzed. The results showed that the resin could effectively improve the corrosion resistance of cement paste. After 28 days of corrosion, the corrosion depth of cement paste with 15% waterborne resin was 68.7% lower than that of blank cement paste, meanwhile the compressive strength after corrosion was 12.8% lower than that without corrosion. The mixture of resin and cement slurry not only reduced the permeability of cement paste, but also reduced the large pore volume, therefore increased the corrosion flow resistance of CO₂ aqueous solution. The corrosion product formation of cement paste was reduced after resin was added into cement slurry. The microstructure of cement paste mixed with resin was denser. The film substance in cement paste increased the inertia of corrosion reaction. The waterborne resin without curing agent could improve the corrosion resistance of cement paste by reducing the formation of alkaline hydration product, increasing the penetration resistance to acid fluid and enhancing the inertia of corrosion reaction.

Keywords: resin; well cementation; anti-corrosion; cement paste; carbon dioxide

(上接第 614 页。continued from p. 614)

and the concentration of hydrophobic particles on the thermal stability of capsules, gelation time and gel strength were studied. Experimental results showed that the pH value of the solution suitable for the sustained-release capsule was 2—10. When the particle concentration in the capsule was 10%, the water separation rate of the capsule was 3.33% at 30 °C and 26.67% at 120 °C after 240 h. When the capsules with a particle concentration of 10% were used, the gelation time of the gel was extended from 48 h to 486 h at the temperature of 30 °C, and was extended from 1 h to 144 h at the temperature of 120 °C. The gel storage modulus G' of the gel before adding the capsule was 43 Pa and yield stress was 102 Pa, while the G' of MNSR gel was 313 Pa and the yield stress was 202 Pa. The sustained-release capsules prepared by hydrophobic particles had better thermal stability, which not only delayed gelation time, but also increased the gel strength.

Keywords: retarding crosslinking; profile control and water shutoff; nanoparticles; micro-nano capsule