

文章编号:1000-4092(2022)04-623-07

# 用于CCUS地质封存的CO<sub>2</sub>响应型智能凝胶封窜体系\*

刘琦<sup>1</sup>, 赵莉<sup>1,3</sup>, 马忠诚<sup>2</sup>, 刘子龙<sup>3</sup>, 彭勃<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 温室气体封存与石油开采利用北京市重点实验室, 北京 102249; 2. 中国建筑材料科学研究总院, 绿色建筑材料国家重点实验室, 北京 100024; 3. 中国石油大学(北京)理学院, 油气光学探测技术北京市重点实验室, 北京 102249)

**摘要:**为了有效应对封存CO<sub>2</sub>后可能会发生的泄漏或逃逸, 制备了一种注入性优良、封堵效果良好的CO<sub>2</sub>响应型凝胶, 在酸性条件下发生溶胶-凝胶态转变, 适用于CCUS地质封存条件以提高井筒完整性。研究了不同的支化聚乙烯亚胺用量(1.5%~3.5%)、 $\kappa$ -卡拉胶用量(0.4%~0.5%)下CO<sub>2</sub>响应型智能凝胶体系的流变性能、微观结构与封堵性能。研究表明, 对于响应前的聚合物体系, 剪切黏度随着剪切速率的增加而下降, 为假塑性流体, 当剪切速率在100~1000 s<sup>-1</sup>时, 黏度为2~100 mPa·s, 表明响应前的聚合物体系具有良好的注入性。该聚合物体系遇到CO<sub>2</sub>时会发生溶胶-凝胶态转变。响应前聚合物体系在剪切频率为0.01~10 Hz时, 模量在10<sup>-5</sup>~100 Pa范围内; 而CO<sub>2</sub>响应凝胶在剪切频率为0.01~10 Hz时, 模量在80~4000 Pa范围内, 通入CO<sub>2</sub>气体后的体系模量大幅度提升。发生响应后, 体系具有表面平整、孔径均匀的三维网络骨架结构, 使得体系具有较高的强度。岩心驱替实验结果显示F凝胶封窜体系( $\kappa$ -卡拉胶用量为0.5%, 支化聚乙烯亚胺用量为3.5%)对CO<sub>2</sub>气体的封堵率为79.7%, 对后续注入水的封堵率为99.8%, 具有良好的封窜性能。本文为未来CO<sub>2</sub>响应型凝胶封窜剂在CCUS地质封存领域的应用提供了新的技术路线与理论依据。

**关键词:**CCUS; 智能凝胶; CO<sub>2</sub>响应; 封窜体系; 流变性能

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.009

中图分类号:TE357.45; TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



CO<sub>2</sub>捕集、利用与封存技术(CCUS)是有效实现化石能源低碳利用的重要技术之一, 但在地质封存过程中存在CO<sub>2</sub>泄漏的风险<sup>[1-4]</sup>。因此, 如何避免CO<sub>2</sub>在封存后发生泄漏或逃逸, 实现长期安全封存是CCUS技术亟需解决的关键问题之一。硅酸盐水泥的降解、注入CO<sub>2</sub>后产生的压差和CO<sub>2</sub>水溶液的酸性对水泥产生的腐蚀等, 会使油井水泥及井筒作业区引发孔隙、断层, 导致井筒完整性受到影响, 从

而发生地质结构的损伤, 导致CO<sub>2</sub>泄漏。CO<sub>2</sub>潜在的泄漏主要是由生产井和注入井的失效和不完整性引起, 因而提高井筒完整性、确保封存场地的安全性是CCUS技术发展的关键问题<sup>[5-7]</sup>。

目前, 国内外提高井筒水泥完整性的措施大多采用掺入添加剂, 如硅灰、聚合物等改善水泥的防腐性能。但即使增强了油井水泥的抵御力, 一旦水泥环完整性失效, 这些添加剂将无法发挥其作

\* 收稿日期:2021-09-06; 修回日期:2022-03-16。

**基金项目:**国家自然科学基金项目“CCUS地质封存中CO<sub>2</sub>-咸水-地层岩-油井水泥相互作用机理的研究”(项目编号51604288), 绿色建筑材料国家重点实验室开放基金项目“CO<sub>2</sub>-EOR过程中的油井水泥侵蚀机理”(项目编号2019GBM10), 中国石油大学(北京)科研基金项目“CCUS地质封存中固井水泥智能响应封窜体系协同调控机制研究”(项目编号ZX20200133)。

**作者简介:**刘琦(1984—), 男, 副研究员, 英国诺丁汉大学化学工程专业博士(2012), 研究方向为油气田化学工程与低碳能源工程, 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, E-mail:liuqi@cup.edu.cn。

用<sup>[8-9]</sup>。常规的补救措施在选择性、注入性、适用性及经济性等方面都存在一定的局限性。与常规封窜体系相比,pH响应型聚合物凝胶体系的黏度低,流动性强,可被挤压到常规水泥颗粒无法到达的微小孔隙中,在微小的孔隙中产生不可渗透的隔离屏障,具有良好封窜效果,且化学稳定性较好<sup>[10-13]</sup>。CO<sub>2</sub>响应型智能凝胶封窜体系是pH响应型聚合物凝胶的主要类型之一,由于会在酸性条件下发生溶胀作用,因此更适用于CO<sub>2</sub>地质封存条件下在预防或封堵井筒泄漏方面应用<sup>[14]</sup>。近年来,有学者研究发现,表面活性剂与小分子胺类体系可在CO<sub>2</sub>存在下形成蠕虫状胶束,通过N<sub>2</sub>吹扫实现可逆转变,该体系在致密裂缝油藏中提高CO<sub>2</sub>驱油效果方面具有潜在应用。戴明利等<sup>[15]</sup>利用小分子胺类化合物和一种改性长链烷基阴离子表面活性剂制备的一种CO<sub>2</sub>响应性凝胶封窜体系,接触CO<sub>2</sub>后黏度会急剧增大。Shen等<sup>[13,16]</sup>通过实验发现芥酸酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐或十二烷基硫酸钠与二乙烯三胺体系在发生CO<sub>2</sub>响应后可自组装成蠕虫状胶束。Luo等<sup>[2]</sup>制备了一种双重响应增稠聚合物,升高温度和注入CO<sub>2</sub>都可使体系增黏,可以用来控制气窜。Wu等<sup>[17]</sup>合成了一种CO<sub>2</sub>响应型表面活性剂(芥子酰胺丙基二甲胺),主要研究了其在压裂液方面的应用,但作者预测可以用于提高采收率或者防止气窜。

笔者采用一锅法制备了一种强度较高、耐高温性较好的CO<sub>2</sub>响应型智能凝胶封窜体系,其智能性体现在当外界pH值变化时,水凝胶发生溶胶-凝胶态转变。该体系碱性条件下为溶胶态,遇到CO<sub>2</sub>时会发生响应变为凝胶态,从而实现CO<sub>2</sub>封窜。该体系制备工艺较为简单,具有灵敏的响应性特征及良好的注入性能。本文主要研究了不同支化聚乙烯亚胺、 $\kappa$ -卡拉胶用量下CO<sub>2</sub>响应型智能凝胶体系的微观结构、流变性能与封堵性能,为今后CO<sub>2</sub>响应型凝胶封窜剂在CCUS地质封存领域的应用提供了参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

$\kappa$ -卡拉胶,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;支化聚乙烯亚胺,质量分数为30%的水溶液,相对分子质量为50 000,华威锐科公司;高纯CO<sub>2</sub>气体,

北京海谱气体有限公司。驱替实验用水为去离子水;实验用岩心为自制的油井水泥石,长度为6.199 cm、直径为2.575 cm,孔隙度为8%,缝宽为0.34 mm。

RS600型流变仪,德国Hakke公司;Quanta 200F型场发射环境扫描电镜,美国Fei公司;OWC-1080型常压养护箱,中国建筑材料科学研究总院;高温高压驱替装置,北京永瑞达石油技术有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 CO<sub>2</sub>响应型凝胶体系的制备

首先,称取一定质量的 $\kappa$ -卡拉胶粉末溶于一定量的去离子水中,用数显恒温搅拌器在75 °C下充分搅拌约1 h后老化24 h,备用;其次,称取一定质量的支化聚乙烯亚胺水溶液,加入一定量的去离子水后置于数显恒温搅拌装置中,进行充分搅拌约45 min,得到一定浓度的聚乙烯亚胺水溶液;分别取一定质量的 $\kappa$ -卡拉胶溶液和支化聚乙烯亚胺溶液进行混合,置于数显恒温搅拌器中,在75 °C下充分搅拌约1 h,老化24 h后备用。取制备好的溶胶,向体系中通入CO<sub>2</sub>气体,体系发生溶胶-凝胶态转变。CO<sub>2</sub>响应型凝胶体系中 $\kappa$ -卡拉胶和支化聚乙烯亚胺用量如表1所示,A1、B1、C1、D1、E1、F1为响应前的体系,A2、B2、C2、D2、E2、F2为响应后的体系。

表1 不同比例的聚合物体系

凝胶体系	$\kappa$ -卡拉胶用量/%	支化聚乙烯亚胺用量/%
A1	0.4	1.5
B1	0.4	2.5
C1	0.4	3.5
D1	0.5	1.5
E1	0.5	2.5
F1	0.5	3.5

#### 1.2.2 测试与表征

##### (1)扫描电镜观察

对响应前的聚合物体系和CO<sub>2</sub>响应型凝胶进行环境扫描电镜分析。在观测前需要对凝胶进行前处理:将上述体系在液氮中淬灭,以保持其形貌,再置于冷冻干燥箱中,在-50 °C下进行冷冻干燥,约48 h,得到冻干后的不同类别的聚合物凝胶体系。然后取适量的干燥样品做成薄片,使用导电胶将其黏贴在样品台上,为了增强导电性,在使用电镜观察时更加清晰,对样品进行喷金处理。

(2) 流变性能的测试

采用流变仪对响应前后的凝胶体系进行流变特性的测试, 包括动态振荡剪切、稳态剪切测试。测试温度为 50 ± 0.05 °C, 动态振荡剪切测试中剪切频率范围为 0.01 ~ 10 Hz, 稳态剪切测试中剪切速率为 0.001 ~ 1000 s<sup>-1</sup>。

(3) 封堵性能的测试

以油井水泥石为驱替实验所用岩心, 采用高温高压驱替装置(图 1)探究凝胶体系对裂缝性油井水泥石的封堵性能及恒压驱替方式下凝胶体系对气体的封堵效果。具体步骤如下: 首先对岩心进行饱和水处理; 然后向岩心中注 CO<sub>2</sub> 气体, 建立气体窜逸通道, 并计算渗透率; 再向岩心中通入凝胶体系, 关闭驱替装置 8 h 后通入 CO<sub>2</sub> 气体, 使聚合物溶液发生溶胶-凝胶态转变, 并测定渗透率; 最后向岩心中注入水, 测定渗透率。

在稳定压力、流量的情况下, 测定流经裂缝性岩石介质的流量和稳定 10 min 以上的前段压力, 由达西定律按式(1)计算渗透率:

$$K = \frac{QL\mu}{A\Delta p} \quad (1)$$

其中,  $K$  为介质的绝对渗透率,  $Q$  为流量,  $L$  为岩心的长度,  $\mu$  为流体黏度,  $\Delta p$  为岩心前后端的压差, 本实验采取的是恒压驱替, 因此公式中压差中的出口压力为大气压, 前段压力为注入压力。

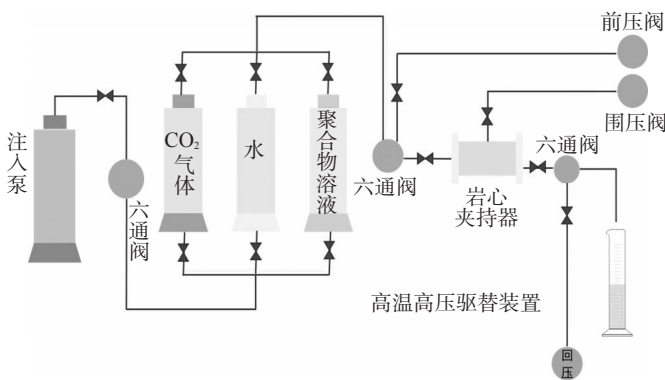


图 1 高温高压驱替装置示意图

2 结果与讨论

2.1 CO<sub>2</sub> 响应型凝胶的流变特性

响应前的凝胶体系的剪切黏度( $\eta$ )与剪切速率( $\dot{\gamma}$ )的稳态剪切曲线如图 2 所示。不同卡拉胶和聚

乙烯亚胺质量分数的体系, 剪切黏度随着剪切速率的增加而下降, 说明体系为假塑性流体<sup>[18-20]</sup>。随着卡拉胶和聚乙烯亚胺质量分数的增大, 体系剪切变稀行为越来越明显。这是由于随着剪切速率的增加, 高分子链由静止时的相互缠绕或蜷缩态发生变化, 分子链以流动方向为取向, 内部阻力减小, 表现为宏观的黏度减小<sup>[21]</sup>。在剪切速率为 10 s<sup>-1</sup> 时, A1 的黏度开始急剧下降, 推测原因为此时的剪切速率已经破坏了体系中两种高分子的物理缠绕作用, 高分子链由原本的蜷缩态随着剪切作用而变得舒展, 分子链之间的阻力减小, 宏观上表现为黏度下降。A1 与 D1、B1 与 E1、C1 与 F1 中聚乙烯亚胺浓度均为定量, 随着体系卡拉胶质量分数的提高, 体系整体的黏度得到了大幅度的提高。推测原因为卡拉胶在凝胶体系中起到了“强度支撑”的作用<sup>[21]</sup>。A1、B1、C1、D1、E1、F1 在剪切速率范围 100 ~ 1000 s<sup>-1</sup> 时的黏度为 2 ~ 100 mPa·s, 说明响应前的凝胶体系具有良好的注入性。

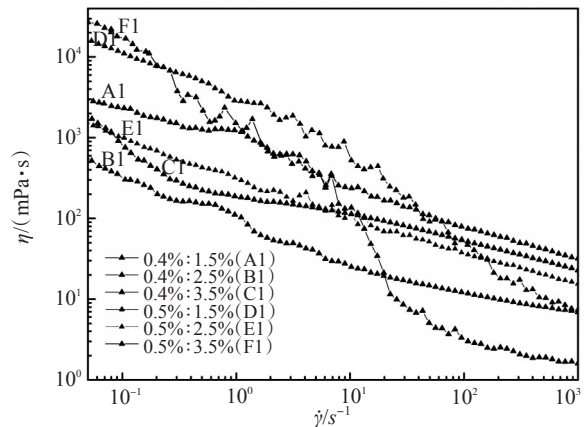


图 2 凝胶体系的稳态剪切曲线(50 °C)

将部分实验中得到的数据根据式(2)进行拟合<sup>[22]</sup>:

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

其中,  $\kappa$  为稠度系数, 单位为 Pa·s<sup>n</sup>, 体系的  $\kappa$  值越大, 黏度越大, 宏观呈现较为黏稠的状态;  $\tau$  为流动切应力, 在对体系稳态剪切后, 输出的数据包含流动切应力;  $\dot{\gamma}$  为剪切速率;  $n$  为流动行为指数, 用以判断流体偏离牛顿流体的程度。将得到的稳态剪切数据使用幂律模型拟合得到如表 2 的数据, 结果表明该凝胶体系为假塑性流体。  $n$  值越小, 剪切速率增加时, 高分子链相互作用之间的阻力变大的趋势越

慢,其内部分子结合受到的阻力由于构造破坏而减少。

表2 不同凝胶体系的流变参数

凝胶体系	剪切速率/ $s^{-1}$	$\kappa/(Pa \cdot s^n)$	$n$	流体类型
A1	0.005~1000	0.59612	0.08381	假塑性流体
B1	0.005~1000	0.03229	0.77523	假塑性流体
C1	0.005~1000	0.28325	0.63695	假塑性流体
D1	0.005~1000	3.48793	0.11397	假塑性流体
E1	0.005~1000	0.2219	0.6134	假塑性流体
F1	0.005~1000	0.03236	0.98101	假塑性流体

响应前的聚合物体系与 $CO_2$ 响应凝胶的储能模量( $G'$ )和损耗模量( $G''$ )随剪切频率( $f$ )的振荡流变曲线如图3和图4所示。在动态振荡测试中, $G'$ 和 $G''$ 分别代表体系的弹性和黏度两个特征<sup>[22]</sup>。A1, B1, C1中的卡拉胶用量均为0.4%,随着聚乙烯亚胺用量的增大,模量先减小后增加,这是因为随着聚乙烯亚胺用量的增大,体系中两种高分子的物理交联作用增加,因此体系的保水能力有所增加,使体系的模量有所下降,即凝胶保水能力的增加会使体系的力学性能降低<sup>[23]</sup>;而随聚乙烯亚胺用量的进一步增加,体系中两种高分子的物理交联作用更加紧密,高分子骨架的强度提升幅度大于体系保水能力的提升幅度。因此,随着聚乙烯亚胺用量的增加,流变曲线的变化表现为模量先减小再增加。图3中的D1、E1、F1及图4中的A2、B2、C2和D2、E2、F2的流变曲线也呈现相似的变化规律。A1~E1的 $G'$ 均大于 $G''$ ,且 $G'$ 和 $G''$ 均随着频率的增加而增大,是典型的由共价键和物理交联的水凝胶体系所具有的特征<sup>[24]</sup>。而F1的 $G'$ 大于 $G''$ ,说明随着两种高分子质量分数的提高,静电相互作用进一步增加,使体系的模量也有所增加,推测F1体系在剪切时形成了三维网络,使 $G'$ 占优势。从图4可知, $CO_2$ 响应凝胶的模量基本不受剪切频率的影响,保持较为平稳的状态,说明所生成的凝胶为强凝胶,具有良好的强度。响应前凝胶体系在剪切频率为0.01~10 Hz时,模量在 $10^{-5}$ ~100 Pa范围内;而 $CO_2$ 响应凝胶在剪切速率频率为0.01~10 Hz时,模量在80~4000 Pa范围内,通入 $CO_2$ 气体后的凝胶体系模量大幅度提升。

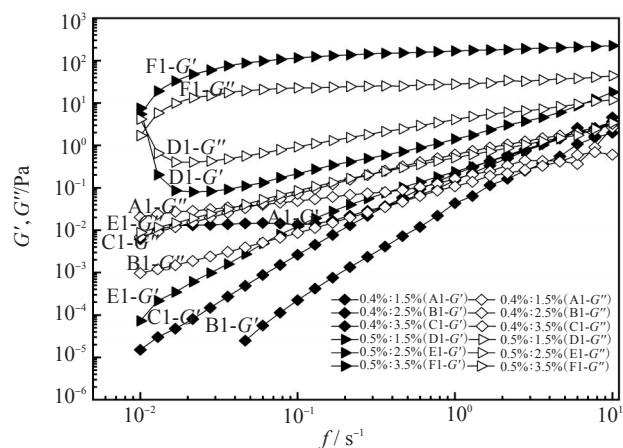


图3 响应前凝胶体系的振荡流变曲线(50 °C)

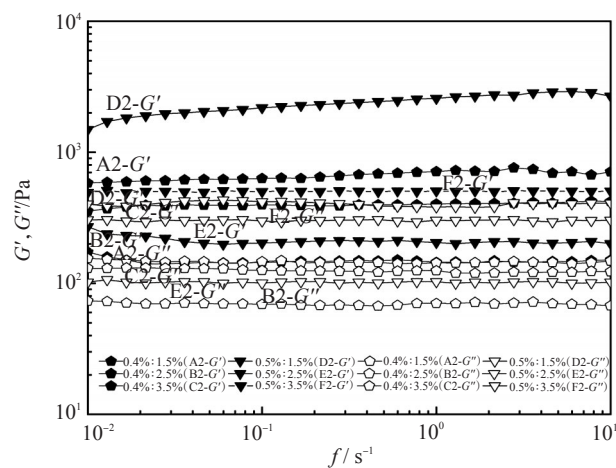


图4  $CO_2$ 响应型凝胶的振荡流变曲线(50 °C)

$CO_2$ 响应型聚合物凝胶是一种聚离子复合物水凝胶,向聚合物溶液体系中通入 $CO_2$ 气体后,会发生溶胶-凝胶态转变<sup>[25]</sup>,成胶机理如图5所示。体系中具有两种高分子,向体系中通入 $CO_2$ 后,聚乙烯亚胺发生质子化反应,使其长链带正电,成为聚阳离子,与带负电荷的卡拉胶(聚阴离子)发生静电相互作用,形成均匀的三维网络结构。在体系响应前,两

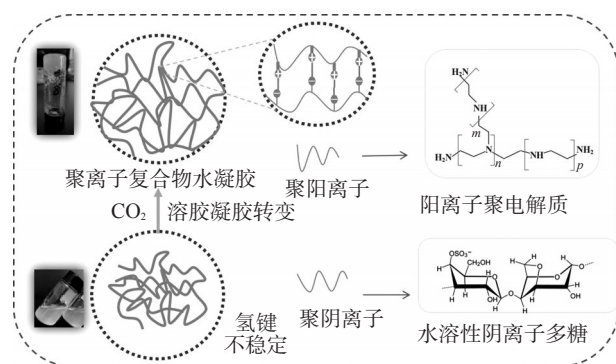


图5  $CO_2$ 响应型凝胶的成胶机理

种高分子以物理缠绕的方式相互作用,主要是通过氢键连接,因此体系容易受到温度的影响。

## 2.2 CO<sub>2</sub>响应型凝胶的微观结构

对响应前的C1、F1和CO<sub>2</sub>响应型凝胶C2、F2进行环境扫描电镜分析,结果如图6所示。由图6可知,体系发生响应后,聚合物三维网络结构更加完整,孔径更加均匀,表面更为平整;而响应前的体系表面有明显的凹陷,推测原因是通入CO<sub>2</sub>前两种长链高分子发生物理缠绕,连接点分布不均匀,且由于交联程度较小,导致内部支撑不足,容易受外部环境的影响而发生结构的破坏。

随着CO<sub>2</sub>气体的通入,聚乙烯亚胺发生质子化反应而生成聚阳离子,与带负电荷的卡拉胶聚阴离子发生相互作用,这种静电相互作用使整个体系均匀舒展,形成更加均匀、完整的三维网络结构,使得凝胶体系的结构较为稳定。

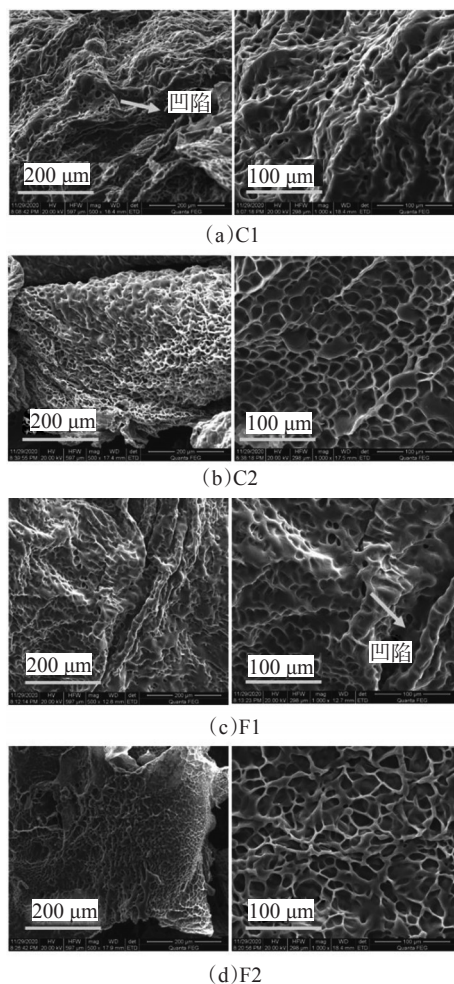


图6 响应前的聚合物体系和CO<sub>2</sub>响应型凝胶的微观形貌

## 2.3 CO<sub>2</sub>响应型凝胶的封堵性能

在常规的动态岩心封堵或驱油评价实验中,常常使用阻力系数、残余阻力系数、封堵率来评价封堵剂的封堵性能<sup>[26]</sup>。选用F体系,主要通过封堵率来评价CO<sub>2</sub>响应型凝胶对气体的封堵效果,结果如表3所示。由表3可得,聚合物体系对CO<sub>2</sub>气相的封堵率为79.7%,对水相的封堵率为99.8%。在注聚合物体系前后,通入去离子水和CO<sub>2</sub>的注入压力差变化较大,水相注入压力由5.03 MPa变为37.27 MPa,气相注入压力由28.55 MPa变为35.45 MPa,表明了CO<sub>2</sub>响应型凝胶可以实现对裂缝性水泥岩心形成有效的封堵,封堵效果较好。

表3 CO<sub>2</sub>响应型凝胶的封堵性能(80 ℃)

步骤	注入流体	注入压力/ MPa	流量/ (mL·min <sup>-1</sup> )	围压/ MPa	渗透率/ (10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> )	封堵率/ %
1	蒸馏水	5.03	0.08	35	0.009433	—
2	二氧化碳	28.55	0.20	35	0.000671	—
3	聚合物溶液	35.17	—	38	—	—
4	二氧化碳	35.45	0.05	38	0.000136	79.7
5	蒸馏水	37.27	0.01	39	0.000016	99.8

## 3 结论

对于响应前的聚合物体系(支化聚乙烯亚胺用量为1.5%~3.5%、κ-卡拉胶用量为0.4%~0.5%),剪切黏度随着剪切速率的增加而下降,为假塑性流体,当剪切速率在100~1000 s<sup>-1</sup>时,黏度为2~100 mPa·s,表明响应前的聚合物体系具有良好的注入性。

该聚合物体系遇到CO<sub>2</sub>时会发生溶胶-凝胶态转变。响应前聚合物体系在剪切频率为0.01~10 Hz时,模量在10<sup>-5</sup>~100 Pa范围内;而CO<sub>2</sub>响应凝胶在剪切速频率为0.01~10 Hz时,模量在80~4000 Pa范围内,通入CO<sub>2</sub>气体后体系的模量大幅度提升。发生响应后,体系具有表面平整、孔径均匀的三维网络骨架结构,使得体系具有较高的强度。

凝胶封窜体系(κ-卡拉胶用量为0.5%,支化聚乙烯亚胺用量为3.5%)对CO<sub>2</sub>气体的封堵率为79.7%,对后续注入水的封堵率为99.8%,具有良好的封窜性能。

该体系制备工艺较为简单,具有灵敏的响应性

特征及良好的注入性能,为今后 CO<sub>2</sub>响应型凝胶封窜剂在CCUS地质封存领域的应用提供了参考依据。

#### 参考文献:

- [1] 任韶然, 任博, 李永钊, 等. CO<sub>2</sub>地质埋存监测技术及其应用分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2012, 36(1): 106-111.
- [2] LUO X J, ZHENG P F, GAO K, et al. Thermo-and CO<sub>2</sub>-triggered viscosifying of aqueous copolymer solutions for gas channeling control during water-alternating-CO<sub>2</sub> flooding [J]. Fuel, 2021, 291: 120171.
- [3] KUTCHKO B G, STRAZISAR B R, DZOMBAK D A, et al. Degradation of well cement by CO<sub>2</sub> under geologic sequestration conditions [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (13): 4787-4792.
- [4] LI D X, ZHANG L, REN B, et al. Experimental study of CO<sub>2</sub>-sensitive chemicals for enhanced sealing of leakage pathways in CO<sub>2</sub> geological storage process[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 4646-4657.
- [5] 中国二氧化碳地质封存环境风险研究组. 中国二氧化碳地质封存环境风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 36-108.
- [6] CAREY J W, SVEC R, GRIGG R, et al. Wellbore integrity and CO<sub>2</sub>-brine flow along the casing-cement microannulus [J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 3609-3615.
- [7] JAFARZADE G. Leakage of CO<sub>2</sub> along annular well cement[D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2014: 3-108.
- [8] 代丹, 岳蕾, 罗宇维, 等. 聚合物对油井水泥石微观结构和抗腐蚀性能的影响[J]. 电子显微学报, 2016, 35(3): 235-239.
- [9] 彭志刚, 张健, 冯茜, 等. 环境响应型聚合物对水泥石抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能的影响[J]. 石油学报, 2018, 39(6): 703-711.
- [10] PU W F, DU D J, FAN H C, et al. CO<sub>2</sub>-responsive preformed gel particles with interpenetrating networks for controlling CO<sub>2</sub> breakthrough in tight reservoirs [J]. Colloid Surface A, 2021, 613: 126065.
- [11] TAVASSOLI S, HO J F, SHAFIEI M, et al. An experimental and numerical study of wellbore leakage mitigation using pH-triggered polymer gelant[J]. Fuel, 2018, 217: 444-457.
- [12] LI D X, ZHANG L, REN S R, et al. Leakage mitigation during CO<sub>2</sub> geological storage process using CO<sub>2</sub> triggered gelation [J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(8): 3395-3406.
- [13] SHEN H, YANG Z H, LI X C, et al. CO<sub>2</sub>-responsive agent for restraining gas channeling during CO<sub>2</sub> flooding in low permeability reservoirs[J]. Fuel, 2021, 292: 120306.
- [14] 赵莉, 刘琦, 马忠诚, 等. 用于 CO<sub>2</sub>地质封存的 pH 响应型智能凝胶封窜剂研究进展[J]. 油田化学, 2020, 37(2): 374-380.
- [15] 戴明利, 魏发林, 卢拥军, 等. 一种新型的 CO<sub>2</sub>响应性凝胶封窜体系[J]. 石油钻采工艺, 2020, 42(6): 772-778.
- [16] YANG Z, LI X, LI D, et al. New method based on CO<sub>2</sub>-switchable wormlike micelles for controlling CO<sub>2</sub> breakthrough in a tight fractured oil reservoir[J]. Energ Fuel, 2019, 33(6): 4806-4815.
- [17] WU X, ZHANG Y, SUN X, et al. A novel CO<sub>2</sub> and pressure responsive viscoelastic surfactant fluid for fracturing[J]. Fuel, 2018, 229: 79-87.
- [18] TAKO M, NAKAMURA S. Indicative evidence for a conformational transition in κ-carrageenan from studies of viscosity-shear rate dependence[J]. Carbohydr Res, 1986, 155: 200-205.
- [19] YURYEYEV V P, BLUMENFELD A L, BRAUDO E E, et al. Interaction of sodium and potassium ions with κ-carrageenan[J]. Colloid Polym Sci, 1991, 269(8): 850-854.
- [20] 李艳. 微生物多糖黄原胶高黏度发酵的搅拌系统特性研究[D]. 江苏: 江南大学, 2008: 2-15.
- [21] 佟超, 李鹤然, 李贞, 等. κ-卡拉胶流变学性质研究[J]. 中国药理学杂志, 2017, 52(2): 130-134.
- [22] 申迎华, 刘慧敏, 李国卿, 等. pH 响应型 P(HEMA/MAA) 纳米微凝胶分散液的凝胶化行为和流变性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(8): 1919-1925.
- [23] 王春莹. 物理凝胶力学性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 10-33.
- [24] PARK S, EDWARDS S, HOU S, et al. A multi-interpenetrating network (IPN) hydrogel with gelatin and silk fibroin [J]. Biomater Sci-Uk, 2019, 7(4): 1276-1280.
- [25] 陈万煜. 非共价作用下形成的聚两性电解质凝胶及超分子凝胶研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008: 20-50.
- [26] LI D X, ZHANG L, LIU Y M, et al. CO<sub>2</sub>-triggered gelation for mobility control and channeling blocking during CO<sub>2</sub> flooding processes[J]. Petrol Sci, 2016, 13(2): 247-258.

### CO<sub>2</sub> Responsive Smart Gel Sealants for CCUS Geological Storage

LIU Qi<sup>1</sup>, ZHAO Li<sup>1,3</sup>, MA Zhongcheng<sup>2</sup>, LIU Zilong<sup>3</sup>, PENG Bo<sup>1</sup>

(1. The Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing Key Laboratory of Greenhouse Gas Storage and CO<sub>2</sub>-EOR, Beijing 102249, P R of China; 2. State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, P R of China; 3. Beijing Key Laboratory of Optical Detection Technology for Oil and Gas, College of Science, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 100024, P R of China)

**Abstract:** In order to effectively deal with the leakage or escape that may occur after CO<sub>2</sub> storage, a CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> responsive gel with different amounts of branched polyethyleneimine (1.5%—3.5%) and  $\kappa$ -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<sup>-1</sup>, 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 CO<sub>2</sub>. The modulus of the pre-response system was in the range of 10<sup>-5</sup>—100 Pa when the shear frequency was 0.01—10 Hz; while the modulus of the CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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  $\kappa$ -carrageenan was 0.5%, the amount of branched polyethyleneimine was 3.5%) for CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> responsive gel channeling agent in the field of CCUS geological storage in the future.

**Keywords:** CCUS; smart gel; CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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