文章编号:1000-4092(2020)02-374-07

用于CO_2地质封存的pH响应型智能凝胶封窜剂研究进展*

赵 莉[1],刘 琦[1],马忠诚[2],彭 勃[1]

(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,绿色建筑国家重点实验室,北京 100024)

摘要:CO_2捕集、利用与封存技术(CCUS)对实现温室气体深度减排具有重要意义,但在其注入和封存过程中,可能发生CO_2的泄露或逃逸。井筒完整性的失效是CO_2泄露的主要途径。目前,提高井筒水泥完整性的技术大多是关于防腐蚀水泥体系的改性或者补注水泥。但注入性更佳、稳定性更强且成本较低的聚合物凝胶,可实现井筒完整性失效的预防及修复。pH响应型聚合物凝胶目前受到广泛的关注,其可以对地层环境的变化做出智能响应;即地层pH发生变化时,水凝胶会吸水膨胀,体积变大,进而实现对完整性失效水泥的有效封窜。本文详细论述了国内外用于CO_2地质封存封窜剂的研究进展,重点分析了pH响应型凝胶的封窜机理和封窜性能,并讨论了其未来发展方向及应用前景。图2参58

关键词:CCUS;井筒完整性;油井水泥;pH响应型凝胶;封窜剂;综述

中图分类号:O648.17:TE172.75 **文献标识码**:A **DOI**: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.02.033

0 前言

CO_2捕集、利用与封存技术(CCUS)是一项有望实现化石能源低碳利用的新兴技术,也是目前唯一能够大规模减少温室气体排放、减缓全球变暖的可行性措施,是我国应对气候变化、实现减排目标的重要途径。如何避免CO_2在封存后发生泄露或逃逸,实现长期安全封存是CCUS技术亟需解决的关键问题之一,特别是固井质量差的井筒或老化井筒等将会是泄漏发生的主要区域[1-3]。CO_2地质封存中可能发生的泄露途径如图1所示。

Alcalde等指出注入地质储层的CO_2,将有98%可以实现永久地下封存,而2%的CO_2主要会在废弃的注入井筒中发生逃逸[4]。CO_2注入井井筒完整性的失效是其泄露的主要原因,而CO_2对油井水泥的腐蚀是影响井筒完整性的主要因素之一。油井水泥在地质封存条件下,会受到CO_2的腐蚀,进而发生结构损伤、封隔功能退化。CO_2被注入地层中后将会溶于地层水中,发生水解反应生成碳酸,导致地

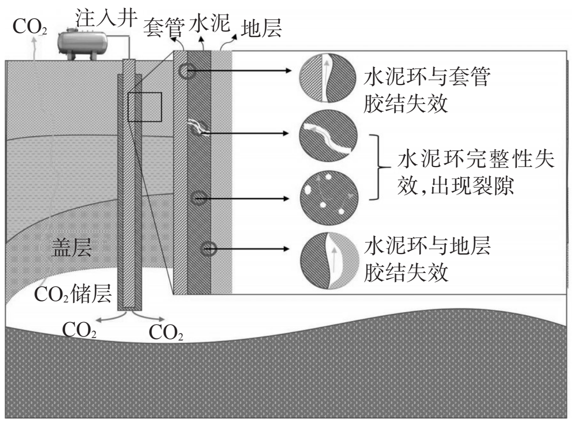

图1 CO_2地质封存可能发生的泄露途径

* 收稿日期:2019-11-12;修回日期:2020-01-25。

基金项目:国家自然科学基金“CCUS地质封存中CO_2-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“CO_2-EOR过程中的油井水泥侵蚀机理”(项目编号2019GBM10)。

作者简介:赵莉(1995-),女,中国石油大学(北京)化学工程专业在读硕士研究生(2018-),研究方向为低碳能源工程,E-mail:2018210509@student.edu.cup.cn。刘琦(1984-),男,副研究员,硕士生导师,英国诺丁汉大学化学工程博士(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。

层水体系的pH值下降。碳酸会与水泥水化产物氢氧化钙（$Ca(OH)_2$）、水化硅酸钙（C-S-H）和钙矾石（AFt）等相互作用生成碳酸钙（$CaCO_3$）和不具有胶结能力的无定型硅胶。随着碳酸不断消耗氢氧化钙，溶液pH值下降，发生中性化作用。水化硅酸钙颗粒相互靠拢收缩，发生碳化收缩作用。

地质封存环境下CO_2对油井水泥的腐蚀机理如以下[5-7]：

$$CO_2+H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \tag{1}$$

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \tag{2}$$

$$H_2CO_3 + \text{C-S-H} \rightarrow CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O（无定型） \tag{3}$$

$$AFt + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O + Al(OH)_3 + H_2O \tag{4}$$

上述反应生成的碳酸钙沉淀会使水泥的孔隙度和渗透率降低，机械强度增加，这步反应为碳化作用。碳酸钙继续与碳酸反应生成碳酸氢钙，使钙离子在水的作用下被运移出水泥，会使水泥的孔隙度和渗透率增加而机械强度降低[8-9]，这一过程称为淋滤脱钙反应，如反应式（5）所示。

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \tag{5}$$

碳酸水溶液与水泥水化产物相互作用生成$CaCO_3$沉淀等，导致水泥的抗压强度和渗透率发生变化[10]。Bachu等的研究工作验证了油井水泥会在CO_2饱和溶液中发生地球化学反应而使井筒完整性失效[11]，其中$Ca(OH)_2$是最易与CO_2发生反应的水化产物。如上所述的碳化、中性化、碳化收缩以及淋滤脱钙等作用使得水泥孔隙度增加。

传统的油井水泥具有高碱性、多孔性等特征，固化后收缩、胶结性能不足，且易受酸性流体的腐蚀，导致水泥的封隔性能下降、使用寿命缩短，造成环空密封失效[6, 12-13]。目前，国内外提高井筒水泥完整性的技术大多采用掺入添加剂，如硅灰、聚合物等改善水泥的防腐蚀性能[12, 14-20]，但即使增强了油井水泥的抵御力[21]，一旦水泥环完整性失效，这些技术将无法发挥其作用[22]。有学者也提出采用补注水泥的方式[23]，但水泥的孔隙直径小于400 μm（一般10～300 μm），而油井水泥颗粒的直径在100～150 μm范围内，无法到达直径小于该范围的孔隙，因此该措施同样也无法对孔隙进行有效的封窜。除此之外，也有学者指出用地聚合物水泥（碱性铝硅酸盐）、氧化镁水泥等非波特兰水泥替代常规的油井水泥（即波特兰水泥），但由于其材料成本较高，不适合在现场大规模应用[7, 24-25]。

环空水泥封隔能力降低已被证明是造成井筒完整性问题和后续CO_2泄漏的最根本原因之一[3]，但井筒隔离失效（如水泥微环）修复难度高，常规的补救措施在选择性、可操作性、适用性及经济性等方面都存在一定的局限性[26-30]。预防封窜水泥在CO_2封存过程中可能发生的泄露势在必行。pH响应型聚合物凝胶较常规封窜剂有着以下优点：（1）在改变pH值条件下引发的体积膨胀作用能强化水泥环与套管、地层之间的界面胶结作用，在微小的孔隙中产生不可渗透的隔离屏障，实现良好的封窜效果；（2）黏度低，流动性强，可被挤压到传统水泥颗粒无法到达的孔隙中，因此具有良好的注入性；（3）化学稳定性好，可有效实现长期封存；（4）制备工艺较为简单，且成品价格较为低廉[31]。本文详细论述了pH响应型聚合物凝胶作为封窜剂的溶胀机理及性能，分析了pH响应型聚合物凝胶在应用方面可能存在的问题，并展望了其未来趋势。

1　pH响应型聚合物水凝胶

水凝胶分为传统水凝胶和智能水凝胶，传统水凝胶的溶胀性不受外界环境影响，智能高分子水凝胶又叫环境敏感型水凝胶，是由高分子通过物理、化学等交联方式形成三维交联网络结构的聚合物[31]，其智能性主要体现在水凝胶对外界环境的响应，当温度、pH值等变化时水凝胶可以产生可逆的、不连续的体积变化（溶胀或收缩），这种突变称为体积相转变，它可以吸水溶胀至平衡体积。由于水凝胶网络的亲水性，水分子以结合水、束缚水和自由水等形式存在于高分子网络中而失去流动性，水凝胶则能保持一定的形状[32]。

1.1　pH响应机理

高分子通过交联形成大分子网络，网络中含有可离子化的酸（碱）性基团可以提供或接受质子，随着体系pH值的变化，这些基团会发生电离，而电荷之间的静电斥力使聚合物链的水动力体积发生变化，网络内大分子链段间氢键的解离引发不连续的溶胀体积变化[32-33]。交联结构的高分子聚合物与溶剂接触时，溶剂分子易进入聚合物内部，引起网状分子链向三维空间伸展，凝胶表现为体积膨胀；而

分子链的伸展受到的应力会引起构象熵的降低，导致分子链产生收缩力，凝胶表现为体积收缩；当两种作用力相互抵消时，体系达平衡状态，凝胶表现为体积稳定状态。溶胀平衡时的体积与溶胀前的体积的比值称为溶胀比，其与温度、压力、交联度以及溶剂的性质等有关。溶液中的聚合物高分子呈无规则线团状，解离作用产生的抗衡离子分布在高分子离子的周围，随着溶液浓度的升高，高分子链由舒展态逐渐变为蜷缩态，尺寸也随之缩小。若加入强电解质，高分子链会更加卷曲，尺寸也更小。

适用于地质封存的pH响应型水凝胶主要为阴离子型、阳离子型水凝胶以及复合凝胶。阴离子型水凝胶的可离子化基团主要为酸性的磺酸、羧酸等，如聚丙烯酸类水凝胶，其在pH值较低的介质中处于收缩状态；在pH值处于弱酸至弱碱之间时，溶胀率急剧增大；当介质的碱性继续增大时，凝胶又处于收缩态[32]。在低pH值时，羧酸基团几乎不解离，体系内没有静电斥力的作用，基团之间存在较强的氢键作用使得分子链收缩、缠绕在一起，凝胶呈收缩态，水分子难以进入凝胶内部，因此溶胀度会降低。随着体系pH值的增加，尤其在高于丙烯酸的pKa（4.28）时[34]，羧酸基团解离程度增加，分子之间静电斥力增强，使得分子链伸展、凝胶网络形变加大，溶胀度变大，当pH值在弱酸与弱碱之间时，溶胀率急剧变大；当pH值增至强碱时，解离趋于完全，且凝胶内外离子浓度基本相等，这时凝胶内外的渗透压趋于零，凝胶逐渐收缩，处于消溶胀态[32, 35]。根据阴离子型水凝胶的响应机理，在弱碱性或碱性时凝胶会发生溶胀，因此可以推断阴离子型水凝胶适用于弱碱性或碱性体系的封窜。

阳离子型水凝胶的可离子化基团主要为伯胺、仲胺、叔胺等，如*N*, *N*-二甲基/乙基氨乙基甲基丙烯酸甲酯、乙烯基吡啶、丙烯酰胺、甲基丙烯酸-*N*, *N*-二乙氨基乙酯（DEAEM）等[36-37]。氨基被质子化的程度越大，水凝胶的水化作用越强，因此阳离子型水凝胶在低pH值时发生质子化反应，表现为溶胀作用，如图2所示。例如pH响应型聚膦腈水凝胶，由于聚合物中存在叔胺基，因此可以在酸性条件下发生溶胀，被质子化的基团相互排斥使链段更加舒展。但叔胺基易与多价阴离子形成离子键，提高交联程度，使凝胶溶胀度降低[38]。阳离子型水凝胶主要在酸性条件下发生质子化作用，所以适用于酸性体系的封窜。

复合凝胶的pH响应机理与前两者有相似之处，响应机理由凝胶高分子链携带的可离子化基团的种类而定。与前两者的不同之处可能在于复合凝胶中一些功能性单体的添加，可增强或削弱凝胶的某些性质，如添加纳米黏土可以增加凝胶强度等。

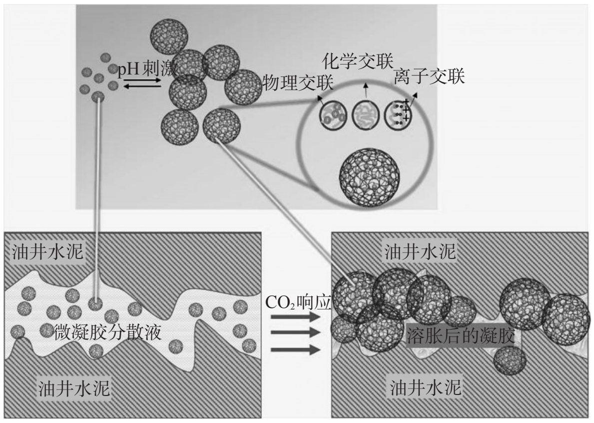

图2 pH响应型水凝胶溶胀、封窜机理

综上所述，阴离子型水凝胶的pH响应性能受到凝胶内聚电解质的离解平衡、高分子链静电斥力及凝胶内外Donna平衡影响，其中静电斥力为主要影响因素；而阳离子水凝胶的pH响应性能主要受到氨基质子化程度的影响，质子化程度越剧烈，水化作用越强，溶胀度越大[34]。

1.2 溶胀作用机理

pH响应性能主要是从高分子的结构角度体现的，而水凝胶的吸水溶胀则是从水分子的渗透作用体现的。一般来说，溶胀可以分为三个阶段：第一阶段，在与水接触前凝胶是固态的三维网络结构，高分子链的基团未发生电离；第二阶段，凝胶与水接触后，水分子向网络内部扩散，高分子链形成水化层，离子化基团电离得到的聚离子之间相互排斥，此过程较为迅速；第三阶段，为了保持电中性，反离子在凝胶内聚集，凝胶内外形成渗透压（凝胶起到了半透膜的作用），水分子进入凝胶内部。在此过程中，网络结构受到相反的弹性收缩力，当收缩力（阻力）与静电斥力（推动力）相等时，凝胶达到溶胀平衡。在碱（酸）性溶液中，由于小分子电解质与聚离子发生离子键合，使高分子链之间的静电斥

力减小，导致凝胶收缩，析出水分子，即所谓的离子屏蔽效应[39-43]。

凝胶处于溶胀平衡态时，由Flory-Huggins理论可知，水凝胶的溶胀度随着亲水作用和离子基团的电荷密度的增大而增大，随交联密度和离子强度的增加而减小，另外温度、压力等外界因素也对溶胀度有一定的影响。

1.3　水凝胶在多孔介质中的运移作用

水凝胶在地层多孔介质中起到物理堵塞和吸附作用。水凝胶在聚合物交联后不经干燥而直接在携带介质中磨细形成一种黏弹体，在孔隙结构的喉部由于前后压差的增大通过变形而产生致密的封堵层。当其大小接近孔隙喉道大小时，则慢慢通过孔隙喉道并恢复原状。当压差达到某一临界值后，微粒将快速通过喉道，同时在剪切力的作用下，水凝胶微粒被剪切破碎，进而向地层孔隙深部更小的喉道运移、聚集、堵塞。目前，有研究者提出阳离子型水凝胶更易与带负电的砂岩表面相互作用，比如水凝胶与岩石表面存在氢键作用[43-45]，而有关聚合物凝胶与水泥表面的吸附作用的研究较少，因此，关于水凝胶与水泥表面是否存在吸附等作用也将是未来研究重点。

2　pH响应型水凝胶封窜性能研究现状

阴离子型水凝胶用作封窜剂的研究目前已做到中试阶段。对于井筒完整性已经失效的油井水泥，Ho等注入Carbopol® 934（Lubrizol公司，一种pH响应型聚丙烯酸聚合物，pH值在2.5～3.0之间），当聚合物接触水泥孔隙时，由于OH^-离子的存在使孔隙液pH值增加，聚合物链上羧酸基团发生解离，分子之间静电斥力增强，使得分子链伸展，黏度增大，并产生较大的屈服应力，溶胀为凝胶态，从而封窜孔隙。但当Ca^{2+}离子从水泥的水化产物中运移进入凝胶中时，羧酸离子易与钙离子结合，导致高分子链的收缩和聚合物结构的坍塌，这就需要先用三磷酸钠或EDTA螯合剂对油井水泥进行预处理除去Ca^{2+}离子，以防止凝胶与Ca^{2+}离子发生络合反应，随后再注入聚合物。相关试验表明聚合物溶液对经预处理的水泥的封窜性能优于对未处理过的水泥的[27-28, 46-47]。

相关研究指出Carbopol® 934具有良好的注入性，可以像水一样较容易地被注入水泥孔隙中，且由于不需要掺入添加剂，也不需要考虑胶凝时间、交联剂等因素，故该聚合物方便使用且成本低廉，目前已有一定的商业规模。因为凝胶所能承受的压力梯度与裂缝孔径成反比，所以其对孔径较小的孔隙封窜效果较好。然而，一旦凝胶无法承受特定的压差时，且当酸性（低pH值）液体接触凝胶的表面积增大，则能够逆转pH引发的凝胶化，导致凝胶迅速溶解[28]。目前大多研究只是探讨了该聚合物凝胶作为CO_2封窜剂的可行性，对于其长期化学稳定性并未开展深入的研究。

Shafiei等探究了pH对Carbopol® 940微观结构的影响，发现在低pH值（pH=2.1）时，聚合物呈网络结构，分子链之间的孔隙较大；随着pH的增加，分子链之间进一步发生相互作用，形成更加紧密的三维网络结构，并附着水分子，屈服应力也随pH的增加而增加[48]。

阳离子型水凝胶用作CO_2封存封窜剂的研究较少。Durucan（2016）等研究发现聚丙烯酰胺类凝胶可以降低多孔介质渗透率；聚合物类型、分子量、聚合物浓度、交联剂浓度、聚合物与交联剂的比例、温度等参数对聚合物凝胶溶液的凝胶化过程和工作时间有影响。随着聚合物浓度的增加，聚丙烯酰胺基聚合物凝胶体系的凝胶化时间缩短[49-50]。Mosleh等利用化学驱油藏模拟软件UTCHEM和E300对聚丙烯酰胺类凝胶进行了评价和可行性分析，结果表明凝胶可以有效防止CO_2泄露[51]。Goodman（2018）等测试了封窜剂的封窜性能，发现甲基丙烯酸酯聚合物对泄漏量较低的井段封窜效果优于泄漏量较高的井段，可以承受30 kPa/m的压力梯度，这种聚合物可以在低pH值（中性或酸性）下膨胀60倍于自身体积[52]。

复合水凝胶则是另一方面的研究重点。Li（2019）等合成了在酸性高温条件下的聚丙烯酰胺-乌托洛品-间苯二酚凝胶体系，通过CMG-STAR油藏模拟软件验证了该凝胶封窜CO_2泄露的可行性。在反应体系中，乌托洛品作为交联剂的携带者，在酸性（CO_2存在下）、地层温度条件下水解生成甲醛，甲醛分别和PAM、间苯二酚缩聚生成线型高分子化合物，再进一步缩聚成体型高聚物，进而实现封窜[26]；该体系具有良好的CO_2响应性能，在80℃下

的凝胶强度为H(目测代码法)。并且由于温度越高体系的黏度相对越低,保证了凝胶在地层温度下的注入性[53-54]。Lashari等在该体系中添加二氧化硅颗粒,改性后的聚合物分子比传统复合凝胶高分子之间的连接更紧密,结构更规整,强度由35000 Pa增至38650 Pa。这是因为二氧化硅颗粒表面上有大量的羟基,可防止凝胶脱水。该凝胶的热稳定性较好,置于60℃烘箱中保存90 d后,凝胶的强度仍为G[55]。

3 结论与展望

CCUS地质封存过程中存在CO_2泄露风险,井筒的长期完整性(油井水泥)是制约CCUS技术能否顺利大规模实施的关键问题之一[57]。而油井水泥的腐蚀主要发生在CO_2的注入阶段[5],若在注入CO_2前提高油井水泥的完整性,将会避免或极大减少CO_2的泄露。

因此,封窜剂的选择是保证井筒长期完整性的关键所在。pH响应型水凝胶作为一种新兴的功能型智能材料,在pH等刺激下吸水膨胀,具有无固相、黏度低、良好的注入性、优良的封窜性能、长期耐用性、成本低、制备工艺简单等优点,可以大幅度降低介质渗透率,实现较好的封窜效果,在提高油井水泥完整性方面具有广阔的开发潜力和应用前景。该体系目前已被广泛用于提高原油采收率方面,而作为一种智能封窜剂在提高油井水泥完整性等方面应用较少。

现场应用聚合物凝胶封窜油井水泥需注意以下几点:(1)聚合物凝胶封窜性能若不能维持较长的时间,可采用定期注入,保证完整性;比如可用于提高井筒完整性的3%的Carbopol类凝胶在地层条件下至少可以保持封窜性能一年[47];(2)聚合物凝胶可能会提前膨胀,导致颗粒难以进入,或颗粒膨胀性较小,可以通过控制凝胶的膨胀时间来解决[58];(3)水泥的孔隙液存在大量的多价金属离子,因而水凝胶的溶胀性能可能会受离子种类及其浓度的影响,因此可以通过选择聚合物主干上的亲水基是耐盐性基团的水凝胶,或者提前注入螯合剂对油井水泥进行预处理,再注入聚合物凝胶,提高其封窜性能。

未来封窜剂的使用还需要注重不同类型封窜剂的综合协同应用,例如分阶段耦合使用多种封窜剂:先注入微水泥承受压差,再注入聚合物凝胶形成化学屏障[57],或者合理调整封窜剂各组分的比例、掺入添加剂等,有效规避泄露风险。

参考文献:

[1] 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: 1-80.

[2] CAREY J W, SVEC R, GRIGG R, et al. Wellbore integrity and CO_2-brine flow along the casing-cement microannulus[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 3609-3615.

[3] JAFARZADE G. Leakage of CO_2 along annular well cement[D]. Norway: Norwegian University of Science and Technology, 2014.

[4] ALCALDE J, FLUDE S, WILKINSON M, et al. Estimating geological CO_2 storage security to deliver on climate mitigation [J]. Nat Commun, 2018, 9 (1): 2201.

[5] SHI F, MORREALE B . Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology [M]. Amsterdam: Elsevier, 2015: 333-362.

[6] 辜涛. 二氧化碳地质封存条件下固井水泥石腐蚀损伤与防护研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.

[7] BENGE G. Improving wellbore seal integrity in CO_2 injection wells [J]. Energy Procedia, 2009, 1 (1): 3523-3529.

[8] CAO P, KARPYN Z T, LI L. Dynamic alterations in wellbore cement integrity due to geochemical reactions in CO_2-rich environments [J]. Water Resour Res, 2013, 49 (7): 4465-4475.

[9] OZYURTKAN M H, RADONJIC M. An experimental study of the effect of CO_2 rich brine on artificially fractured well-cement [J]. Cement Concrete Comp, 2014, 45:201-208.

[10] 张景富, 徐明, 朱健军, 等. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀[J]. 硅酸盐学报, 2007, (12): 1651-1656.

[11] BACHU S, BENNION D B. Experimental assessment of brine and/or CO_2 leakage through well cements at reservoir conditions [J]. Int J Greenh Gas Con, 2009, 3(4): 494-501.

[12] 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.

[13] 陈雷. 硫氧镁树脂网络互穿胶凝体系研究及封井应用[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(6): 87-92.

[14] 杨远光, 郭小阳, 张玉隆, 等. 抗腐蚀低密度水泥体系的研究与应用[J]. 天然气工业, 2001, (2):48-51.

[15] 姚晓. 二氧化碳对油井水泥石的腐蚀及其防护措施[J]. 钻井液与完井液, 1998, (1):9-13.

[16] 张大翔. 抗CO_2腐蚀油井水泥浆体系研究及原理分析[J]. 西部探矿工程, 2017, 29(7): 59-61.

[17] 万伟, 陈大钧. 水泥石防CO_2、H_2S腐蚀性能的室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(5): 57-59.

[18] 彭志刚, 张健, 冯茜, 等. 环境响应型聚合物对水泥石抗CO_2腐蚀性能的影响[J]. 石油学报, 2018, 39(6): 703-711.

[19] MIGNON A, SNOECK D, FERNANDEZ VELASCO L, et al. Smart superabsorbent polymers for self-sealing and-healing of mortarc[C]// Proceedings of the 5th International conference on self-healing materials. Durham, USA, 22–24 June, 2015.

[20] DAHI TALEGHANI A, LI G, MOAYERI M. Smart expandable cement additive to achieve better wellbore integrity [J]. J Energ Resour Asme, 2017, 139 (6): 062903.

[21] 李早元，祁凌，辜涛，等. 微米与纳米级$CaCO_3$对油井水泥石酸溶特性的影响[J]. 硅酸盐通报，2018，37(8)：2576–2582.

[22] 宋建建，陈小龙，许明标，等. 页岩气井环空带压防治难点分析及对策[J]. 钻采工艺，2019，42(2)：32–35.

[23] GOODWIN K. Principles of squeeze cementing[C]// Proceedings of the Permian Basin Oil and gas recovery conference. Texas, 8–9 March, 1984.

[24] NASVI M C M, RANJITH P G, SANJAYAN J. Effect of different mix compositions on apparent carbon dioxide (CO_2) permeability of geopolymer: suitability as well cement for CO_2 sequestration wells [J]. Appl Energ, 2014, 114 (2): 939–948.

[25] NASVI M, RANJITH P, SANJAYAN J. Comparison of mechanical behaviors of geopolymer and class G cement as well cement at different curing temperatures for geological sequestration of carbon dioxide[C]// Proceedings of the 46th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. Chicago, 24–27 June, 2012.

[26] LI D, ZHANG L, REN S, et al. Leakage mitigation during CO_2 geological storage process using CO_2 triggered gelation[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58 (8): 3395–3406.

[27] HO J F, PATTERSON J W, TAVASSOLI S, et al. The use of a pH-triggered polymer gelant to seal cement fractures in wells [C]// Proceedings of SPE Annual Technical Conference. Texas, 28–30 September, 2015.

[28] HO M. The use of a pH-triggered polymer gelant to seal cement fractures in wells [D]. Texas: The University of Texas at Austin, 2015.

[29] MANCEAU J C, HATZIGNATIOU D, DE LARY L, et al. Mitigation and remediation technologies and practices in case of undesired migration of CO_2 from a geological storage unit—Current status [J]. Int J Greenh Gas Con, 2014, 22:272–290.

[30] PENG S. Overview of CO_2 leakage problems and sealants for CO_2 leakage remediation [D]. Missouri: Missouri University of Science and Technology, 2017.

[31] WILLIS E C. Smart polymer gels as sealants for wells[P]: US LA-UR-18-22217. 2018-03-15.

[32] 李志军，王振武，宋宏立. 智能水凝胶的研究进展[J]. 化学工业与工程技术，2006，(1):6–9.

[33] 姚康德，彭涛，高伟. 智能性水凝胶[J]. 高分子通报，1994 (2):103–111.

[34] 肖君，崔英德，范会强，等. pH敏感性水凝胶的制备与作用原理[J]. 河南化工，2003，(8):5–7.

[35] 杨猛，周树柏，刘凤岐. 智能水凝胶的研究进展[J]. 化工科技，2015，23(1)：66–71.

[36] 林松柏. 高吸水性聚合物[M]. 北京：化学工业出版社，2013：281–300.

[37] YIWEN C, TINGTING Z, BINGSHEN W, et al. Highly sensitive CO_2-responsive polymeric microgels that respond within seconds [J]. Langmuir, 2015, 31 (29): 8138–8145.

[38] 洪挺，刘志玲，周圆圆，等. pH响应性聚膦腈水凝胶的制备与表征[J]. 高等学校化学学报，2010，31(2)：413–417.

[39] 杨玉霞，杨怀玉. 聚丙烯酸类水凝胶的制备及其在碱性溶液中的pH敏感性[J]. 材料研究学报，2012，26(1)：85–90.

[40] 方道斌. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京：化学工业出版社，2006：1–80.

[41] GUPTA P, VERMANI K, GARG S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery [J]. Drug Discov Today, 2002, 7 (10): 569–579.

[42] 高国荣，杜高来，孙元娜，等. 高强韧与响应型高分子水凝胶研究进展[J]. 中国材料进展，2015，34(Z1)：571–581.

[43] 董雯. 水凝胶的制备与应用研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2007.

[44] 柴德民，张峻，张桂意，等. 胜坨油田水膨体堵剂的研究与应用[J]. 油气地质与采收率，2004，(2):73–75.

[45] 董雯. 阳离子型水凝胶的合成与性能评价[J]. 精细石油化工进展，2014，15(4)：14–17.

[46] 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.

[47] SHAFIEI M, BRYANT S, BALHOFF M, et al. Hydrogel formulation for sealing cracked wellbores for CO_2 storage [J]. Appl Rheol, 2017, 27 (6): 64433.

[48] SHAFIEI M, BALHOFF M, HAYMAN N W. Chemical and microstructural controls on viscoplasticity in carbopol hydrogel [J]. Polymer, 2018, 139:44–51.

[49] DURUCAN S, KORRE A, SHI J-Q, et al. The use of polymer-gel solutions for CO_2 flow diversion and mobility control within storage sites[J]. Energy Procedia, 2016, 86:450–459.

[50] SYED A, PANTIN B, DURUCAN S, et al. The use of polymer-gel solutions for remediation of potential CO_2 leakage from storage reservoirs[J]. Energy Procedia, 2014, 63:4638–4645.

[51] MOSLEH M H, GOVINDAN R, SHI J Q, et al. The use of polymer-gel remediation for CO_2 leakage through faults and fractures in the caprock [J]. Energy Procedia, 2017, 114: 4164–4171.

[52] GOODMAN H, ESPIE T, MINNIG C, et al. Testing advanced sealants to address wellbore seepage of CO_2 behind casing at the Mont Terri Underground Research Laboratory[C]// Proceedings of the 14th greenhouse gas control technologies conference. Melbourne, 21–26 October, 2018.

[53] LI D X , ZHANG L , LIU Y M , et al. CO_2-triggered gelation for mobility control and channeling blocking during CO_2 flooding

processes[J]. Petrol Sci, 2016, 13(2): 247-258.

[54] LI D, ZHANG L, REN B, et al. Experimental study of CO_2-sensitive chemicals for enhanced sealing of leakage pathways in CO_2 geological storage process [J]. Energy Procedia, 2014, 63:4646-4657.

[55] LASHARI Z A, YANG H, ZHU Z, et al. Experimental research of high strength thermally stable organic composite polymer gel [J]. J Mol Liq, 2018, 263:118-124.

[56] TONGWA P, NYGAARD R, BLUE A, et al. Evaluation of potential fracture-sealing materials for remediating CO_2 leakage pathways during CO_2 sequestration[J]. Int J Greenh Gas Con, 2013, 18 (7): 128-138.

[57] 冯福平，刘子玉，路大凯，等. CO_2对水泥石腐蚀机理及密封性的影响研究进展[J]. 硅酸盐学报，2018，46(2)：247-255.

[58] 吕开河，刘阳，乔伟刚，等. 高强度预交联凝胶堵漏剂研究[J]. 油田化学，2011，28(4)：359-362.

Progress on pH Responsive Smart Gels as Sealants for CO_2 Geologic Storage

ZHAO Li[1], LIU Qi[1], MA Zhongcheng[2], PENG Bo[1]

(*1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing key Laboratory of Greenhouse Gas Storage and CO_2-EOR, Beijing 102249, P R of China; 2. State Key Laboratry of Green Building Materials, China Building Materials Acadamy, Beijing 100024, P R of China*)

Abstract: Carbon dioxide capture, utilization and storage (CCUS) technology is of great significance for the mitigation of climate change. However, CO_2 leakage may occur during gas injection and storage. The failure of wellbore integrity is the main way of CO_2 leakage. At present, the research of wellbore cement integrity is mostly about the modification of anticorrosive cement system or cement squeezing. Thus, choosing polymer gel with better inject ability, stronger stability and lower cost can prevent and repair the failure wellbore. Smart polymer gels are currently receiving widespread attention, which can respond intelligently to changes in the formation environment. When the pH of the formation changes, the hydrogel will swell and expand, and the shape will become larger, thereby achieving effective sealing of the failure cement. The research progress of sealants for carbon dioxide geological storage was introduced in detail in this study, and the sealing mechanism and sealing performance of pH-responsive gels were critical reviewed, and then the future development direction and application prospects were discussed as well.

Keywords: *CCUS; wellbore integrity; oil well cements; pH responsive gels; sealants*

（上接第343页。continued from p.343）

[10] 邹剑，陈磊，刘长龙，等. β-环糊精对油田两亲聚合物类堵塞物的解堵机理[J]. 油田化学，2019，36(3)：440-443.

[11] 古昕. 二氧化碳驱采出水中结垢机理研究[D]. 武汉：华中科技大学，2011：26-27.

[12] 蒋伟，郑云萍，司先锋，等. 油田水结垢预测研究综述[J]. 特种油气藏，2006，13(5)：15-18.

[13] 路遥，陈立滇. 油田水结垢问题[J]. 油田化学，1995，12(3)：281-286.

[14] 闫方平. 江苏油田韦2断块油井挤注防垢技术研究与应用[J]. 钻采工艺，2009，32(4)：80-82.

[15] 王荣茹. 注聚欠注井注入特征及堵塞机理研究[D]. 荆州：长江大学，2013：15-16.

[16] 周万富，赵敏，王鑫，等. 注聚井堵塞原因[J]. 大庆石油学院学报，2004，28(2)：40-42.

Component Analysis and Interaction Mechanism of Fouling in Polymer Flooding Well in Bohai Oilfield

GAO Shang[1], LIU Yigang[1], LAN Xitang[1], FU Yangyang[1], LIU Changlong[1], ZHANG Lu[1], ZHANG Liping[1], YANG Hongbin[2]

(*1. Tianjin Branch of CNOOC (China) Co. Ltd, Tianjin 300459, P R of China; 2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China*)

Abstract: The injection of polymer in Bohai oilfield has caused the blockage in injection well, which has seriously affected oil exploitation. In order to clarify the composition of fouling and the interaction mechanism of each component in X injection well in Bohai oilfield, the component, content and microtopography of fouling, water compatibility, interactions between inorganic scale or crude oil and polymer were analyzed by means of synchronous thermal analyzer, SEM, Malvern laser particle size analyzer, inductively coupled plasma mass spectrometer, etc. The results showed that the fouling had a complex structure which was mainly composed of polymer, inorganic scale, crude oil and clay particle. The polymer was the main composition of the fouling. The injected water and formation water of Bohai oilfield was not compatible, which was easy to produce inorganic scale. The inorganic scale crystal would wrap polymer chain and grow, resulting in the increase of hydraulic diameter for the polymer micelle. The polymer scale was wrapped by crude oil to form a flexible material that was difficult to be swollen by formation water, which seriously blocked the formation.

Keywords: *polymer scale; plug; component; interaction; Bohai oilfield*