

油气田刺激响应性材料应用现状及前景展望

谢坤¹, 程前¹, 刘长龙², 曹杰³, 殷庆国⁴, 何佳伟¹, 曹伟佳¹

[1. 东北石油大学 提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司渤海石油研究院, 天津 300459; 3. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 4. 大港油田公司石油工程研究院, 天津 300280]

摘要: 油田化学品在钻井完井、压裂酸化、调剖堵水、乳化降黏、油水分离等环节发挥关键作用, 但低渗透、高温、高盐、极端 pH 及使用过程中温度、pH 变化等苛刻油气藏环境, 给应用于油田化学品的聚合物和表面活性剂的研发带来了严峻的挑战。引入磺酸基等抗温抗盐基团或增大驱油剂相对分子质量等传统方式已难以满足油田需求。该文介绍了温度敏感聚合物、pH 敏感聚合物、磁响应聚合物、CO₂ 敏感聚合物及表面活性剂、盐度敏感聚合物响应环境变化的刺激响应原理和性能; 综述了 5 种刺激响应性材料在钻井完井、提高采收率、乳化破乳、压裂酸化、调剖堵水、油水分离等方向的应用, 展望了刺激响应性材料在油气开采中的发展前景。

关键词: 刺激响应材料; 油气开采; 温度敏感; pH 敏感; 磁响应; CO₂ 敏感; 盐度敏感

中图分类号: TE39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1478-16

Application status and prospects of stimuli-responsive materials in oil and gas fields

XIE Kun¹, CHENG Qian¹, LIU Changlong², CAO Jie³, YIN Qingguo⁴, HE Jiawei¹, CAO Weijia¹

[1. Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery of Education Ministry in Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2. Bohai Oilfield Research Institute, Tianjin Branch of CNOOC (China) Co., Ltd., Tianjin 300459, China; 3. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; 4. Petroleum Engineering Research Institute of Dagang Oilfield Company, Tianjin 300280, China]

Abstract: Oilfield chemicals play a crucial role in drilling and completion, fracturing and acidizing, profile control and water plugging, emulsification and viscosity reduction, oil-water separation, etc. However, the harsh oil reservoir environment such as low permeability, high temperature, high salinity, extreme pH, and changes in temperature or pH has brought severe challenges to the research of polymers and surfactants used in oilfield chemicals. The traditional methods of introducing sulfonic groups to achieve temperature-resistant or salinity-resistant and increasing the relative molecular mass of oil displacement agents can no longer meet the oilfield needs. In this review, the principle and properties of temperature-sensitive polymers, pH-sensitive polymers, magnetic-responsive polymers, CO₂-sensitive polymers and surfactants, and saline-sensitive polymers in response to environmental changes were introduced. The application of 5 types stimuli-responsive materials in drilling and completion, enhanced oil recovery, emulsification and demulsification, fracturing and acidizing, profile control and water plugging, oil-water separation and so on were summarized. Finally, the development prospect of stimuli-responsive materials in oil and gas production was discussed.

Key words: stimuli-responsive materials; oil and gas production; temperature-sensitive; pH-sensitive; magnetic-responsive; CO₂-sensitive; salinity-sensitive

油田化学品种类繁多, 广泛应用于油气开采的钻井完井、压裂酸化、调剖堵水、三次采油、乳化降黏、油水分离等环节^[1-7], 是油气开采不可或缺的关键材料。随着油气开采向低渗、致密、深海、高

收稿日期: 2023-05-22; 定用日期: 2023-09-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230411

基金项目: 国家自然科学基金项目(52204037、U19B2011); 黑龙江省重点研发计划项目(JD22A004); 2021年度中央支持地方高校改革发展基金优秀青年人才项目

作者简介: 谢坤(1991—), 男, 博士, 副教授, E-mail: xiekun725@163.com。

温、高盐等恶劣环境下转移, 苛刻、复杂多变的油藏环境给油田化学品带来了巨大的挑战。钻采过程中使用的油田化学品要从地面泵送到目的层, 可能还会经历返排或循环工艺, 由于作用环境发生温度(低-高-低)及矿化度的变化导致其黏度降低。阴离子聚丙烯酰胺的性能易受配制水和无机盐的影响; 温度高于 75 °C, 聚丙烯酰胺的酰胺基会水解成羧酸根, 与高价阳离子络合、发生沉淀分相, 导致黏度损失; 含有羧酸根、硫酸根的离子型表面活性剂在高温、高矿化度油藏中也存在沉淀分相、功能丧失的现象^[8-9]。此外, 油田化学品还面临酸化和碱-表面活性剂-聚合物(ASP)三元复合驱过程中 pH 的变化、CO₂ 驱过程中 CO₂ 气窜、调剖堵水材料高温高盐环境下脱水等问题。

为了增强油田化学品对苛刻环境的适应能力, 传统方法是在油田化学品分子结构中引入磺酸基等耐温抗盐基团, 或者增大聚合物驱油剂的相对分子质量, 从而增大其受高温、高盐影响后的黏度保留率^[10-13], 但这些方式已难以满足油田的需求, 无法从根本上解决问题。石油界众多学者提出借鉴医学、生物、农学等领域的成功经验和先进成果, 研发更

高效、绿色、智能的材料, 用于油气钻井、开采和后处理等方面。随着纳米材料、微流控芯片和人工智能等新兴技术的发展, 可尝试将刺激响应性生物医学材料和载药体系应用于油气开采过程中^[14-22]。在刺激响应性材料和油气工业结合的进程中, 油藏与人体面临的环境因素极为类似^[23], 人体与油藏的温度、pH、CO₂、磁场、盐度等条件如图 1 所示。通过在油田化学品分子结构中引入刺激响应性基团或超分子作用力^[24-26], 将油藏中天然存在的热、pH、CO₂、磁场、盐度等作为刺激因子, 油田化学品“感知”刺激时, 其自身结构(包括化学组分、分子构型等近程结构, 分子链构象、尺寸等远程结构及织态、结晶态等聚集态结构)和性能参数(表面能、形状、渗透率等)发生改变, 形成有利于性能增强的聚集体, 实现性能经过“被动抵抗-主动适应”的转变^[27-31]。刺激响应性材料的刺激响应性包含“识别”和“执行”步骤, 符合油田化学品适应环境和性能调控的需求, 在压裂液、钻井液、堵漏材料、调剖堵水、油水分离、提高采收率等方面具有广阔的应用前景^[32-38], 是实现智能化油田的重要技术。

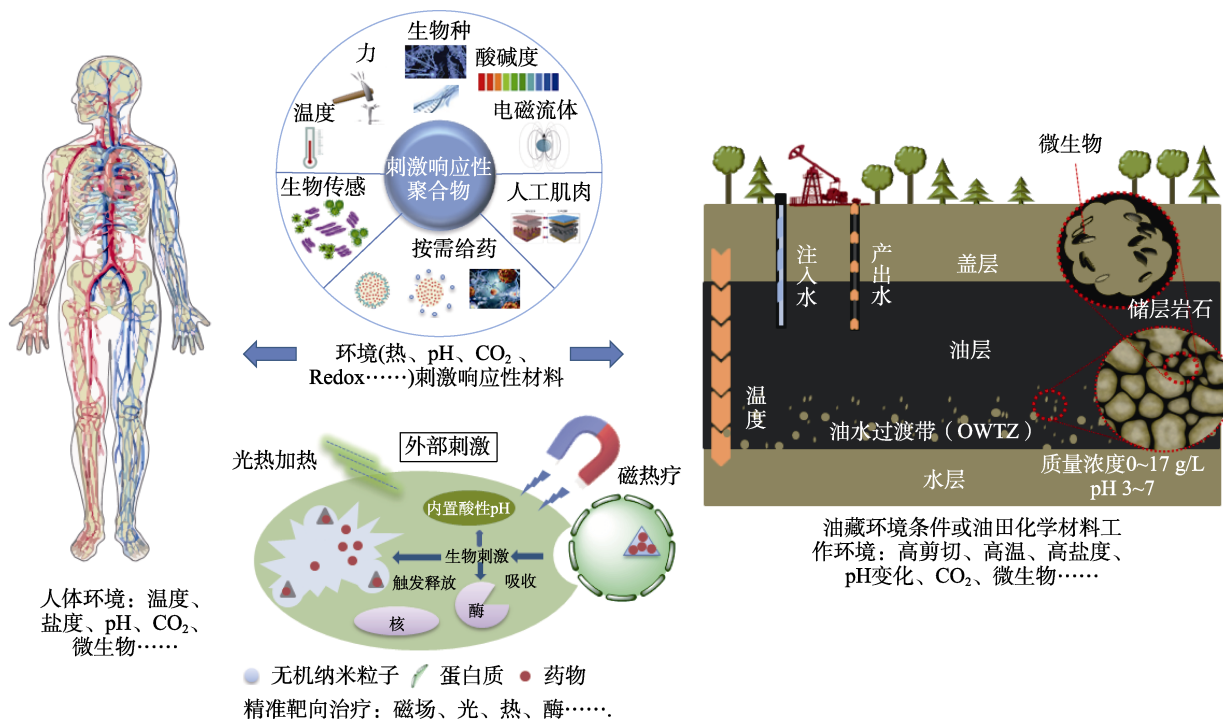


图 1 油藏与人体的相似性及生物医学环境刺激响应性材料研发思路用于油田化学材料研究^[23]

Fig. 1 Similarity between reservoir and human body and the idea of biomedical environment stimulus response material research and development applied to study of oilfield chemical materials^[23]

本文对温度敏感聚合物、pH 敏感聚合物、磁响应聚合物、CO₂ 敏感材料、盐度敏感聚合物在石油与天然气行业的研究进展和应用现状进行综述, 并对刺激响应性材料在油气工业中的挑战、发展趋势进行讨论。

1 刺激响应性材料在油气田中的应用

1.1 温度敏感聚合物

温度敏感聚合物能够对环境温度改变进行响应, 发生化学性质转变或物理结构变化, 如体积、

渗透性、黏度或形貌的变化,并且该响应模式对环境无污染,因此,在工业催化、药物控释及污水处理等领域具有潜在的应用。目前,国内外专家对温敏聚合物在油气钻探、开采等方面的应用探索,开发出用于防窜调堵和驱替原油的聚合物^[39]。

1.1.1.1 防窜调堵

1997年,ALTUNINA等^[40]开发出一种高非均质储层提高波及效率和控制渗流的热可逆聚合物凝胶(TRPG),由具有低临界相变温度(LCST)的温敏单体制备而成。该体系处于低温环境时为溶液,温度升高后形成凝胶,该体系具有显著的温敏可逆相变性能,可以达到堵而不死的效果。王卓飞等^[41]对克拉玛依浅层稠油油藏非均质性特点进行分析,优选热可逆凝胶(METKA)体系改善汽窜严重的井区。体系根据储层温度变化可发生可逆相变,选择性地封堵汽窜通道,实现了渗流量调节和暂堵调剖。

纤维素醚(CE)是最有矿场应用前景的热可逆聚合物,CE溶液的黏度随温度的变化(室温至95℃)与其他聚合物不同,开始升温时,溶液黏度缓慢降低;继续升温时,体系黏度急剧增加,发生胶凝。为改变热可逆凝胶的胶凝温度、延缓凝胶成胶时间,使其适应不同温度的地层,赵贲^[42]研制了一种热可逆纤维素醚水基凝胶封窜剂。封窜剂由溶液转变为凝胶的温度为70℃,向其中加入无机、有机添加剂,可在40~120℃调节其凝胶温度及成胶时间。杨立军等^[43]优选羟丙基甲基纤维素作为温敏可逆凝胶调剖剂主剂,该调剖剂耐高温(250℃)及耐高矿化度(100g/L),成胶强度高、无毒环保、成胶温度和时间可控。在西伯利亚油田、辽河油田和胜利油田均开展了大范围热可逆凝胶提高石油采收率技术的先导性试验^[44]。1998年,俄罗斯卢克石油公司在西伯利亚注井91口,原油增产 9.45×10^4 t,国内矿场试验平均单井增油350t,综合含水率降低了8%以上。

聚合物微凝胶是提高流体波及效率、增油降水的经济有效的体系,但常规聚合物微凝胶在复杂苛刻油藏中的应用受到限制。英国石油公司(BP Amoco)研发出一种新型、延时、高度膨胀的热活性聚合物微凝胶(TAP)^[45],并于2001年在印尼Minas油田应用取得较大的成功。微凝胶由高度交联的含磺酸盐的聚丙烯酰胺构成,使用2种稳定性不同的交联剂赋予了微凝胶温敏性,微凝胶在低温下可吸水膨胀20倍;温度高于80℃时,不稳定聚乙二醇双丙烯酸酯(PEGDA)交联剂在高温下裂解,微凝胶在剩余热稳定交联剂的约束下进一步膨胀到160倍,微凝胶溶胀机理如图2所示。CHEN等^[46]采用无水反相悬浮聚合法制备了温敏性纳米微凝

胶,该技术比正常反相悬浮聚合法使用更少的表面活性剂,且溶剂可循环使用,降低了生产成本;生成的凝胶颗粒为干燥微球,且易分散在水中,不需要经过脱水和研磨等后处理。室内实验采用多孔膜模型研究了微凝胶的封堵性能,当微凝胶直径与膜孔匹配或小于膜孔时,溶胀的微凝胶能有效封堵膜孔。

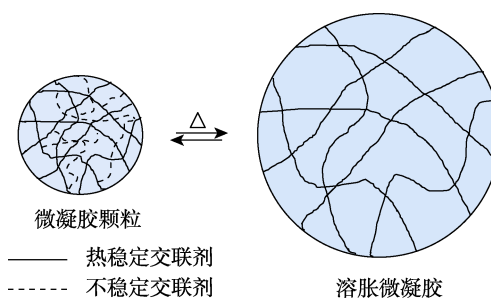


图2 双交联微凝胶在40和80℃水中溶胀机理示意图^[45]
Fig. 2 Swelling mechanism of bi-crosslinking microgels in water at 40 and 80 °C^[45]

温敏可逆凝胶的防窜调堵效果显著,矿场试验效果良好,实现了汽窜通道的高效封堵,井底温度降低后可以变为溶液,避免凝胶阻碍正常油气生产^[47],TAP可以直接用于常规注水井,适用于高温高盐储层,注入时损失小,不会使油水乳化,降低了采出液处理成本。但温敏凝胶和TAP成胶温度调节困难,适用区间小,TAP现场应用的二次溶胀定位困难,胶凝过程不可逆,是温敏凝胶难以大范围推广的主要原因。

1.1.1.2 驱替原油

常规原油资源的开发对象已经从常规油藏转变为复杂油藏,高温高盐油藏是复杂油藏的重要组成部分。苛刻环境要求驱油剂具有良好的耐温抗盐性能,常规驱油剂在高温下驱油能力急剧下降,而温敏聚合物的黏度可大幅增加,因此在高温油藏中有良好的应用前景^[48]。

针对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的热稳定性和耐盐性差,无法在高温高盐油藏应用的问题,HOURET等^[49]提出热增黏聚合物(TVP)的思路,即在聚丙烯酰胺聚合物上接枝具有LCST的侧链,如图3所示,当温度在LCST以下时,侧链与水分子间形成氢键,表现出强亲水性;温度高于LCST时,聚合物周围的水化层结构坍塌,热增黏聚合物趋于疏水。加入无机盐可以增强聚合物链之间的疏水缔合,从而建立起更强的疏水网络。热增黏聚合物水溶液在温度升高时,表现出从亲水性到疏水性的微观转变及黏度大幅增加的宏观转变。SU等^[50]比较了TVP和HPAM(相对分子质量 1×10^7)在多孔介质内的流变行为和驱油效率。结果表明,油藏

温度下 TVP 溶液的黏度远高于 HPAM, 在多孔介质中吸附滞留量更多, 且不会堵塞岩心, 因此 TVP 溶液的阻力系数 (RF) 和残余阻力系数 (RFF) 更高。LI 等^[48]在 3 种苛刻模拟油藏环境下对比了法国 SNF 公司研发的 SAV-A、SAV-T 热增黏聚合物和大庆油田有限责任公司研发的 PT-2500 型 HPAM 聚合物的黏温关系。SAV-A 和 SAV-T 均表现出热增黏和盐增黏响应, 而 PT-2500 只出现热降黏行为。TVP 比油田常用 HPAM 聚合物有更好的热稳定性, 在多孔介质中有更好的孔喉配伍性和更低的 TVP 浓度, 其采收率比 PT-2500 高 5% 以上。这些研究成果为高温高盐油藏用驱油剂提供了新的选择^[51]。

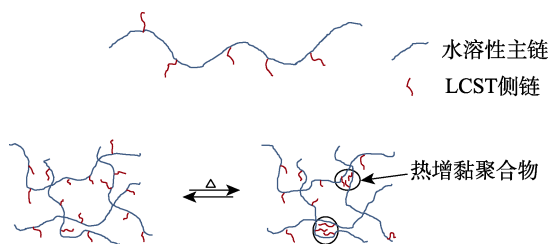


图 3 热增黏聚合物的生成示意图^[49]

Fig. 3 Schematic diagram of thermal viscosification polymer formation^[49]

为解决三采领域表面活性剂吸附滞留损失、高成本问题, 白小林^[52]利用空腔结构的温敏微胶囊包裹表面活性剂, 避免了吸附损失。在聚(*N*-羟甲基丙烯酰胺)微胶囊囊壁中嵌入聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)温敏亚微球作为微型调节阀, 在 LCST 以上时, 温敏亚微球会收缩形成通道, 表面活性剂更快地被释放, 通过调节温敏亚微球的体积及 LCST, 调控微胶囊内部包载表面活性剂的释放速度, 微胶囊控释机理如图 4 所示。但微胶囊在地层条件下的实际缓释效果有待研究^[53-54], 也可以针对高矿化度油藏开发出离子响应性微胶囊。

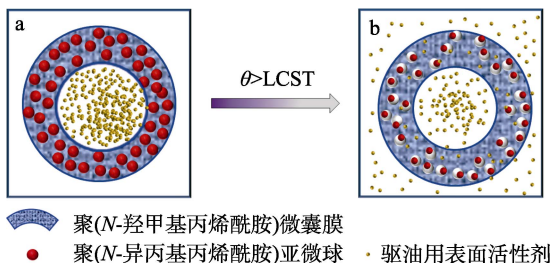


图 4 包载表面活性剂微胶囊的控释机理示意图 (环境温度高于 LCST 时, 驱油表面活性剂快速释放)^[52]

Fig. 4 Schematic diagram of controlled release mechanism of surfactant-encapsulated microcapsules (when ambient temperature is higher than LCST, the oil displacement surfactant rapid release)^[52]

温敏驱油剂是油气开采中的重要研究方向, 具

有种类多、功能多样、针对性强等优点。无论是纳米粒子驱油剂还是微胶囊或温敏凝胶驱油剂, 均能引入亲、疏水基团, 赋予其温敏特性, 也能接枝其他基团, 增加驱油剂的附属性能, 有效提高驱油效果^[55-56]。但温敏聚合物耐高温、抗剪切能力稍有不足, 因此, 开发出耐温性能更好的温敏聚合物是温敏驱油剂的发展方向。

1.2 pH 敏感聚合物

pH 敏感聚合物的网状结构中含有碱性或酸性基团, 具有一定的 pH 敏感特性, 当外界体系的 pH 发生改变时, 此类聚合物可进行“溶胀-收缩”、“溶液-凝胶”和“亲水-疏水”等转变。其独特的刺激响应特性被应用到液流转向、采出液处理好油井堵漏等领域。

1.2.1 深部液流转向

当前用于苛刻油藏三次采油的是高黏聚合物, 其具有良好的流度控制能力, 但需要增加注入压力, 且长期注水开发对近井区造成污染, 也使聚合物注入难度增大。pH 敏感聚合物体系能有效改善这一问题, 是一种有巨大潜力的新型深部液流转向技术^[57]。AL-ANAZI 等^[58]利用 pH 敏感聚合物进行深部液流转向, 该聚合物对 pH 非常敏感, 在低 pH 条件下, 聚合物分子链紧密缠绕, 吸水量小, 其初始黏度很低, 有利于聚合物以低注入压力进入储层。向地层中注入聚合物和盐酸 24 h 后, 酸与地层矿物质发生反应, 体系的 pH 升高并形成刚性凝胶, 其相变过程如图 5 所示。

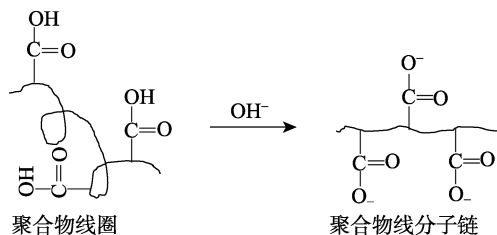


图 5 聚丙烯酸在中性/碱性溶液中电离膨胀^[58]

Fig. 5 Swelling of polyacrylic acid upon ionization in neutral/alkaline solution^[58]

加入足量盐酸后, 可以使聚合物从凝胶再次转变为溶液, 这种流变性变化是可逆的。该聚合物适用于一价阳离子浓度高的区域, 若应用于高盐油藏, 需加入更多的碱性溶液, 屏蔽多价阳离子对聚合物电离的阻碍, 条件比较苛刻。CHOI 等^[59]考察了 pH 敏感聚合物在多孔介质中的传输运移能力, 聚合物在岩心中大量滞留, 同时与高价阳离子反应生成沉淀。为解决聚合物滞留、沉淀问题, CHOI 等^[60]提出利用高浓度部分水解聚丙烯酰胺的 pH 敏感性进行液流转向和驱油, 高浓度聚合物溶液注入高渗透

区后增黏,使后续注入的流体液流转向及降低聚合物注入过程中井筒附近的高压降。酸-盐反应速度和流体注入速度共同决定了 HPAM 能到达的深度,但酸性条件会增加聚合物吸附,导致成本增加。因此,在应用中需根据储层渗透率、盐度及注入条件确定最佳配方。

LALEHROKH 等^[61]研究了 pH 敏感交联聚合物在裂缝性砂岩、碳酸盐岩油藏深部液流转向的可行性。研究发现,低 pH 体系注入砂岩油藏后,酸液和岩石中的白云母等发生化学反应, pH 逐渐升高;应用到碳酸盐岩油藏时,低 pH 体系与碳酸盐岩反应速度更快,聚合物成胶速度更快,残余阻力系数更高。因此,要选择合适的注入液 pH,控制酸-岩反应速度。此外, pH 敏感交联聚合物封堵裂缝的难度更大,对应用于裂缝性油藏的交联聚合物的机械强度的要求更高。

pH 敏感聚合物的深部调剖和流度控制能力优异,但存在成本高、热稳定性差和电离情况复杂等问题,需要优选聚合物和添加剂的种类、比例,通过现场实验和经济评价,确定与地层匹配的酸液和最佳注入配方。

1.2.2 采出液处理

高含油废水及油水乳液加剧了石油的污染,已经对人类生活和自然环境造成了严重的危害,油水乳液的分离已成为世界范围内理论、实践研究的重要领域。超亲/疏水表面设计及其在油水分离领域的应用备受关注,通过表面的化学性质和微观结构的设计,可实现亲/疏水转变并保持表面润湿态的稳定性,具有 pH 响应的润湿表面是亲/疏水表面设计的简单、有效的技术^[62]。

三聚氰胺海绵 (MS) 比表面积大、孔隙率高,具有优异的吸收存储能力,可对重油、轻油选择性吸收、可循环使用,且敏感响应性突出,是制备油水分离材料的理想基材。LEI 等^[63]用聚 4-乙烯基吡啶 (PVP) 接枝三聚氰胺海绵,海绵在 pH=1 的水溶液中具有超亲水-超疏油性,在 pH=7 的中性溶液中具有超疏水-超亲油性。改性三聚氰胺海绵不仅能在 pH=7 时吸附含油污水中的油,而且在 pH=1 时能快速释放水中的油,不留下任何残留物,几乎不会对环境造成危害。王景凤^[64]采用原位化学氧化聚合法在海绵表面生长苯胺,一步合成出具有微/纳多级结构的聚苯胺 (PANI)/海绵复合材料。聚苯胺结构具有氧化/还原反应的可逆性,可以在亲水性和疏水性之间任意切换,其转变机理如图 6 所示,该过程通过改变酸碱性实现油水智能分离,有效分离油/水/油三相复杂体系。PANI/海绵复合材料对油品的吸油能力可达 95 g/g,吸油速率快、材料性能稳定,循环

使用 20 次后除油率仍保持在 95% 以上。PANI 多级结构复合材料表面油品黏附力低,不通过外力挤压即可将吸收的油品释放出去,油品回收简单,具有抗污染性,在恶劣环境中也可以广泛使用。

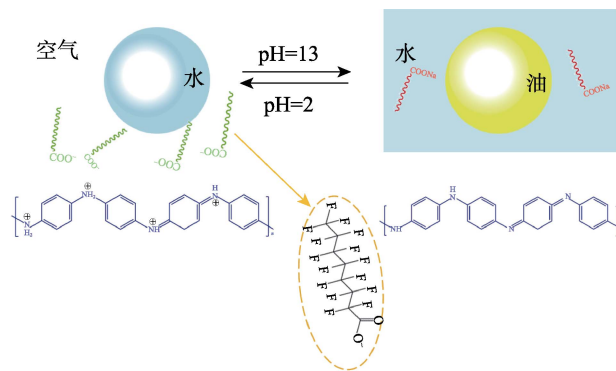
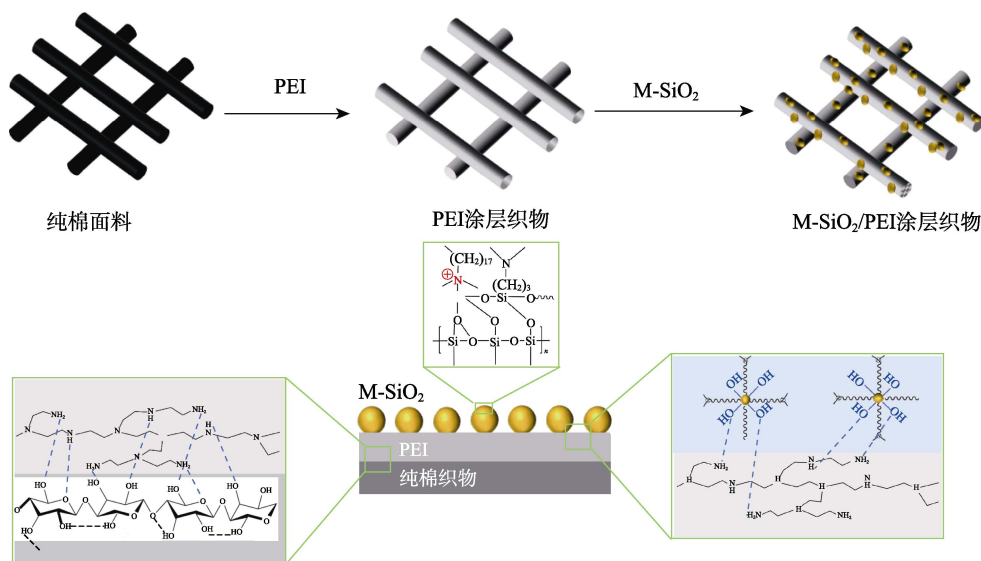


图 6 pH 智能响应性材料 PANI 的润湿性切换机理示意图^[64]
Fig. 6 Schematic diagram of wettability switching of pH intelligently responsive materials PANI^[64]

将纳米粒子通过静电作用、氢键或配位键沉积到基底上来构建表面形貌,使基材具备界面活性和 pH 响应性,在油水分离领域具有广阔的应用前景。张帆等^[65]采用丁二酸酐和醋酸酐对 pH 敏感的纳米淀粉粒子进行化学修饰,采用溶液喷涂浸渍法将改性淀粉粒子涂覆在滤纸表面,利用其与戊二醛之间的羟醛缩合反应,实现粒子在滤纸表面的固定,既使滤纸表面变粗糙,又完成了润湿性随 pH 的智能响应,同时在分离中有效吸附水中的阳离子染料。以油水乳液作为对象进行分离实验, pH 为 5 时,滤纸表面的纳米球质子化,表现出疏水性,不能实现有效的油水分离;当 pH 为 1~3 时,构成滤纸的纤维素发生缠结,滤纸的孔径变小;当 pH 为 10~13 时,纳米球去质子化,表现出亲水性,有效实现油水分离。WANG 等^[66]用聚乙烯亚胺 (PEI) 将改性的 SiO₂ 纳米粒子 (M-SiO₂) 固定在多孔介质表面,形成一层 pH 响应性涂层 (M-SiO₂/PEI),其制备流程如图 7 所示,可以有效地分离各种油水混合物,效率高达 99.9%。该材料的化学稳定性、力学性能和循环使用性能良好,可在恶劣、生物污染环境处理油水混合物。该涂层可在海绵、棉布、滤纸和铜网表面构建出分级的纳米结构,通过 pH 调控表面润湿性,实现高稳定油水选择性分离。

用于油水分离的 pH 敏感聚合物具有净化效果好、可重复使用、环保程度高等优势,但也存在稳定性较差、制备过程复杂、药剂用量多、难以实现工业化生产等问题。因此,开发机械强度高、成本低、制备过程简单、易于实现工业化生产的 pH 敏感聚合物是该领域的研究重点。

图 7 M-SiO₂/PEI 涂覆棉布的制备流程示意图^[66]Fig. 7 Schematic diagram of preparation of M-SiO₂/PEI coated cotton fabric^[66]

1.2.3 油气井及管道堵漏

井下高温、高压、腐蚀、磨损环境和管道年久老化易导致油井和管道泄漏,有必要开发更高效的密封堵漏材料和技术来满足生产需求。目前,国内外已经将 pH 敏感聚合物应用于油井密封堵漏,进行了大量室内实验和矿场应用,其封堵性能良好。

智能型渗漏封堵材料可以通过微纳米尺度狭缝处环境因素的变化,对狭缝处进行定点识别、聚集,通过自身交联和堆积,实现对渗漏点的有效封堵。张庆生等^[67]将甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸丁酯(BA)共聚物[P(MMA-BA)]包覆在高密度CaCO₃内核上,制备出具有pH响应性的有机-无机复合封堵剂,微粒封堵剂分散于环空保护液中。当管套丝扣处出现裂纹时,环空保护液向外渗漏,岩石土壤中呈碱性的矿物质、无机盐等渗入管套,堵漏剂中的聚乙烯醇与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在碱性和高温条件下发生酯交换交联反应,使CaCO₃-PMMA微粒间形成交联网络结构,在裂缝处发生体积膨胀并堵住漏点,防止环空保护液继续渗漏。但CaCO₃-P(MMA-BA)的玻璃化转变温度为130℃,更适用于低温环境堵漏。

压差激活密封剂是油田堵漏领域新的研究方向,密封剂在压差足够大的条件下才会在渗漏边缘聚合、固化,最终形成高弹性固体材料,是一种经济、安全、环保的修复方案。常露露^[68]研究出模拟生物创伤自修复的泡沫压差激活密封剂,最佳工艺是1%(质量分数,下同)发泡剂+0.6%发泡助剂+0.5%稳定剂,良好的发泡能力和泡沫稳定性均满足低气压井堵漏施工要求。研究发现,pH对堵漏剂黏弹性和离子型发泡剂发泡能力的影响很大,在弱酸

性或中性环境下,堵漏剂的力学性能较好,堵漏成功率高;pH影响发泡剂电离,pH为中性时产生最高发泡高度。对压差激活密封剂的配方进行优化,可增强原有配方的耐温性和力学性能,但井深大于4000m的井漏问题及耐高温需求无法有效解决。目前,压差密封激活剂在现场应用超过2000次,在油气井封堵中展现出广阔的应用前景^[69]。

TAVASSOLI等^[70]选用pH敏感的Corbopol型聚丙烯酸微凝胶作为堵漏剂,研究了pH敏感微凝胶的流变性和作用机理,并建立数值模型模拟微凝胶在狭缝处的流动,验证了井筒裂缝修复的可行性,有望解决CO₂在水泥井筒裂缝泄漏等问题,pH敏感微凝胶分散液与水泥井筒裂缝反应如图8所示。由图8可知,Corbopol型凝胶体系与水泥接触后pH升高,分子链伸展、黏度增大,具有更高的屈服应力和压力梯度,膨胀前可以通过水泥裂缝迁移。随着pH的增加,体系沉积在裂缝表面形成凝胶层,在高pH条件下有效封堵漏失通道,但要防止凝胶与Ca²⁺发生络合反应。该凝胶使用方便、成本低廉,已形成一定的商业规模,但凝胶承压能力有限,当酸性液体接触凝胶时会逆转pH引发的凝胶化,导致凝胶溶解,但缺少其长期化学稳定性的研究。

丙烯酸类共聚物在油井和管道堵漏中具有广泛的应用,但存在易二次泄漏、承压能力差、对环境有损害等问题。压差激活密封剂操作简单、修复成本低、堵漏效果好及对地层伤害小,在带压堵漏方面应用前景好,但作为新兴技术需要深入研究和应用。

pH敏感聚合物在液流转向、采出液处理、密封堵漏等多领域具有广泛的应用。但在液流转向和污

水净化的应用中，需要向体系中反复加入酸或碱来调节 pH，产生的副产物盐对 pH 敏感聚合物的响应灵敏度及可逆性有不良的影响，并造成地层污染，导致 pH 敏感聚合物的应用受到限制；油井堵漏材

料存在耐温能力差、临界 pH 难调节等问题，可着重研究压差激活密封技术。因此，应继续提高 pH 敏感聚合物性能，拓宽其使用范围，加快工业化应用^[71]。

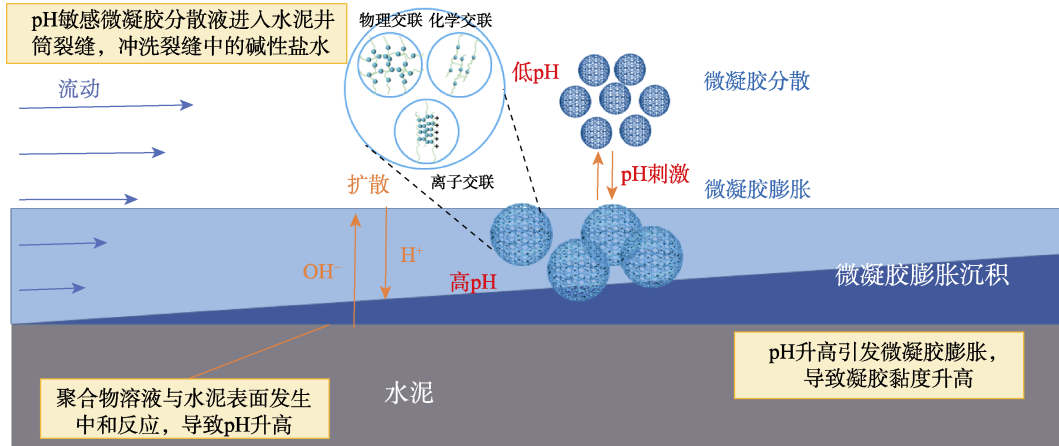


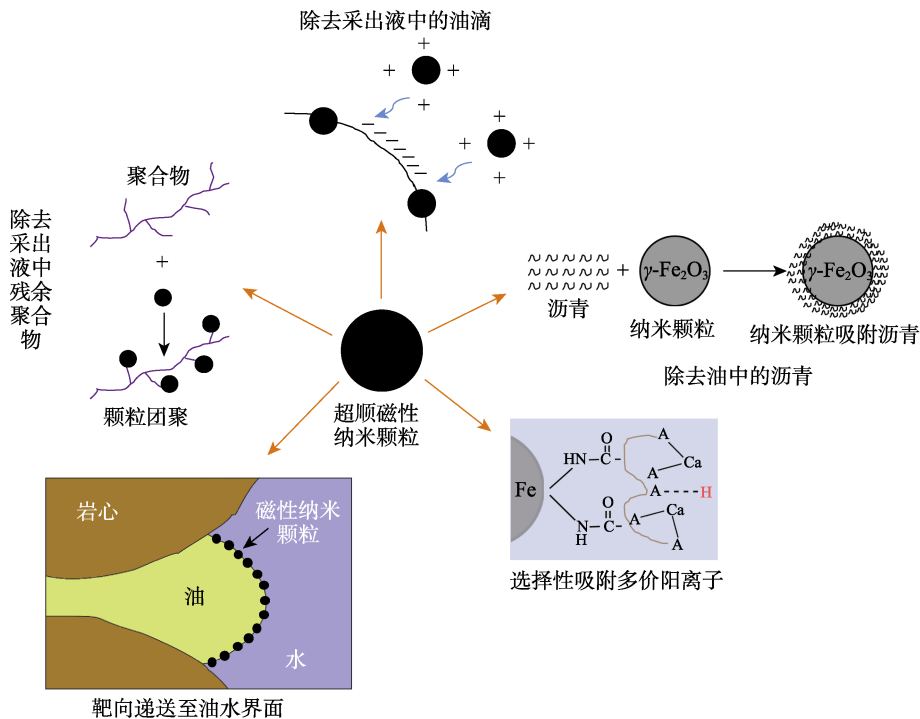
图 8 pH 响应微凝胶分散液与水泥井筒裂缝之间的反应示意图^[70]

Fig. 8 Schematic diagram of reaction between pH sensitive microgel dispersion and cement fracture^[70]

1.3 磁响应聚合物

磁响应聚合物是由无机磁性材料和聚合物复合而成的新型功能材料。Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒 (Fe₃O₄-NP) 耐温性好、各向异性低、饱和磁化强

度高、超顺磁性 (SPM)、成本低；聚合物易通过物理化学方法修饰改性，且能抑制磁性纳米颗粒聚集。因此，磁响应聚合物在油气开发领域中具有广阔的发展前景，其应用如图 9 所示^[72]。



A 代表超顺磁性纳米颗粒上的反应位点，可吸附 H⁺ 和 Ca²⁺

图 9 超顺磁性纳米颗粒油田应用实例图^[72]

Fig. 9 Examples of superparamagnetic nanoparticles use for oilfield applications^[72]

1.3.1 深部调驱

磁响应聚合物驱油是近几年兴起的深部调驱技术，基于磁响应聚合物的响应原理和特性，可以分

为 2 种应用形式：核壳复合微球是磁响应聚合物在油田应用中最广泛的形态^[73]，微球可在外加磁场作用下向高渗透层迁移，有效封堵高渗透层，且磁化

后的微球黏度低、磁性好, 有利于采出液后处理; 磁响应聚合物受到特定频率范围的磁场振荡作用, 自身弛豫发热形成凝胶堵塞中高渗透层, 也是一种新颖的调驱思路。

磁响应聚合物兼具高封堵强度和膨胀变形能力, 且结构易调变。涂伟霞等^[74]采用分散聚合合法合成了以改性的磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 为内核和聚(丙烯酸-丙烯酸)为外壳的稳定复合结构。考察了磁性纳米粒子的耐温、耐盐和水化性能。结果表明, 该微球在高温、高盐环境溶胀 12 d 后膨胀为原来的 6 倍; 室内滤膜封堵实验发现, 微球分散体系的封堵能力先增强后减弱, 溶胀 4 d 时体系封堵能力最强; 微球在外加磁场作用下表现出不同的磁化强度, 可有效调控堵水性能, 实现选择性堵水。ZHOU 等^[75]以苯乙烯和分散的 Fe_3O_4 纳米颗粒为单体, 制备出具有球形均匀、热稳定性良好和超顺磁性的有机-无机磁性纳米球。通过四因素三水平正交实验, 确定磁性纳米球最佳合成条件, 得到粒径分布较窄、平均粒径为 60 nm 的纳米球。在外加磁场作用下, 纳米

球受到垂直向上的磁力, 在垂直方向上有序、牢固地排列, 更紧密地堵塞储层高渗透层, 纳米球携带液更易进入中低渗透层、驱替剩余油, 石油采收率提高了 14.41%, 具有较好的调剖性能。

基于生物医学中“磁热疗”应用的启发^[76], DAVIDSON 等^[77]首先将磁热疗应用到稠油的生产与运输中。超顺磁性纳米颗粒进入储层或管道中, 会在孔隙壁和管道表面上产生薄吸附层, 经历局部感应加热后形成滑移层。PANTHI 等^[78]将纳米 Fe_3O_4 ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$) 加入到水解聚丙烯酸-聚乙烯亚胺、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素可在储层中形成凝胶的聚合物中, 并考察了 3 种聚合物在不同温度和盐度下的胶凝行为, 以及添加磁性纳米粒子对聚合物凝胶化的影响。结果表明, 胶凝聚合物和 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ 注入井中后以不同速度流入不同层中, 将磁振荡器放入高渗透条带, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ 在磁振荡下发生粒子弛豫产生热量, 使高渗透层的聚合物胶凝, 精确有效地封堵高渗透层, 而不伤害中低渗透层, 磁热疗凝胶形成过程如图 10 所示。

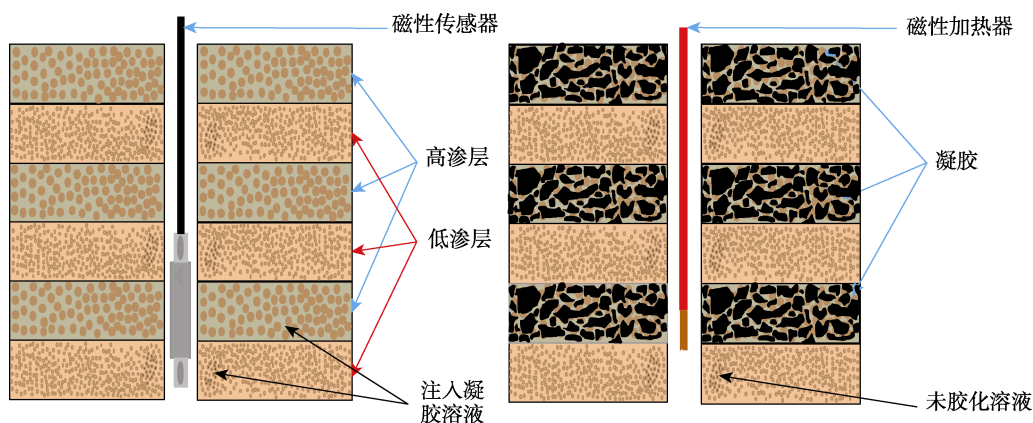


图 10 超顺磁性纳米颗粒波及控制示意图^[78]

Fig. 10 Schematic diagram of gel formation by magnetic hyperthermia before and after magnetic heating^[78]

磁响应聚合物驱油是物理法和化学法相结合、具有很大应用价值的多功能调驱技术^[79-80], 该技术突破压力高、成本低廉、利用率高、堵剂用量少、有效寿命长, 是一种结构稳定的选择性堵水剂, 既适用于深部调驱, 又可用于磁性控制堵水。

1.3.2 油水分离

油田污水含油高、含盐高、pH 范围宽, 易发生腐蚀和结垢, 含油废水的处理是重点关注的问题。磁响应聚合物兼具磁响应和纳米尺寸的特点, 在外加磁场的作用下迁移并吸附分散油滴, 通过结构设计和表面改性还可赋予其他特性, 如比表面积大、化学性能稳定、易回收和相容性好等, 已经成为油水分离领域的研究热点^[81-82]。

磁响应性纳米颗粒在油田污水处理时发挥破乳

作用, 可在外加磁场作用下多次回收和循环使用。WANG 等^[83]采用逐步缩合法, 制备出具有和不具有树枝状结构的超疏水磁性核-壳介孔有机硅纳米粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@DMONs$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@MONs$), 可实现对水包油乳液中微小油滴的快速高效分离, 吸油过程如图 11 所示。由磁性核和疏水壳组成的树枝状核壳结构具有的超疏水性、比表面积大和指向中心的孔道易实现对乳液的高效分离和强力且大量的吸附; 其良好的磁响应特性有利于实现纳米粒子的聚集、可控移动和高效分离。乙醇可以除去 $\text{Fe}_3\text{O}_4@DMONs$ 中吸附的油, 5 次回收再利用后分离效率仍高达 98%, 在实际含油废水处理中应用良好。为实现高油含量乳液中微小油滴的高效快速回收, ELMOBARAK 等^[84]将超支化聚甘油 (HPG) 涂覆在纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 颗

粒 (Fe-Si-MNPs) 表面, 制备出高效、环保的破乳剂 HPG-Fe₃O₄-SiO₂, 并研究了乳液的 pH、油浓度和表面活性剂浓度对破乳剂破乳效率的影响。结果表明, 破乳剂的破乳效率随 pH 和表面活性剂浓度的降低而升高, pH 为 4、表面活性剂质量浓度为 0.05 g/L 时破乳效果最好。表面改性增强了 Fe-Si-MNPs 吸附能力和吸附容量, 独特的超支化结构有利于捕获乳液中分散的纳米尺度油滴, 有效改善油水分离效果, 使用寿命更长, 降低了环境污染程度。

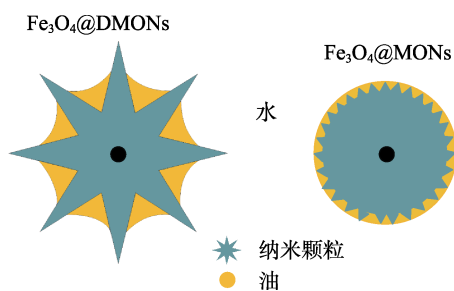


图 11 Fe₃O₄@DMONs 和 Fe₃O₄@MONs 的吸附油过程示意图^[83]

Fig. 11 Schematic diagram of oil adsorption process for Fe₃O₄@DMONs and Fe₃O₄@MONs^[83]

氧化石墨烯 (GO) 是具有层状纳米结构的多孔材料, 其比表面积大、易于功能化、机械性能和化学性质稳定, 分子链上的疏水性碳骨架和亲水性羧基、羟基赋予 GO 两亲性, 在油水分离领域具有广阔的应用前景。为提高 GO 的可回收性, 将其与磁性铁氧体聚合是一种有效的方法, LIU 等^[85]研发出 Fe₃O₄@SiO₂ 修饰的 GO 纳米片, 发现低质量浓度的 GO (20~100 mg/L) 也具有优异的破乳效率; 量子化学模拟非共价相互作用表明, GO 纳米片和沥青间强烈的 π - π / σ - π 相互作用是破乳的主要驱动力, 但 GO 不能在碱性环境下应用。为了拓宽磁性 GO 的应用范围, XU 等^[86]研发出适应宽 pH 环境的磁性可回收破乳剂 MR-GO, 在 GO 表面接枝 Fe₃O₄@SiO₂-APTES (3-氨基丙基三乙氧基硅烷) 和乙二胺, SiO₂ 保护 Fe₃O₄ 的完整性, APTES 可提供易修饰的含氨基疏水表面, 乙二胺调节 GO 表面官能团, 实现其在不同 pH 下的润湿性和表面电荷转变。系统考察了 MR-GO 加入量和乳液 pH 对破乳剂破乳性能的影响。结果表明, MR-GO 在 pH 为 2~10 时均表现出良好的破乳性能, MR-GO 的质量浓度为 200 mg/L、乳液 pH 为 6 时, 破乳效果最佳。

油水分离用磁响应聚合物具有高效、廉价、环保的特点, 但在油田应用中存在着很多的挑战和问题, 如对磁响应聚合物和 O/W 型乳状液相互作用机理的研究不够深入, 磁响应对油田设备和空间的要求苛刻, 开发出油田需要的废水处理设备也是亟须

解决的问题^[87]。在深部调驱和油水分离领域, 磁响应聚合物具有成本低廉、绿色环保、利用率高、有效寿命长等优势。目前, 存在磁性纳米粒子的选择及表面改性引入官能团的种类、结构的设计等方面不够优化, 有机-无机材料表面与乳状液反应机理认识不足等问题。

1.4 CO₂ 敏感聚合物及表面活性剂

CO₂ 作为刺激源具有如下优点: (1) 价格低廉、无毒无污染, 易从体系中排出; (2) CO₂ 是一种来源广泛的可再生资源, 具有良好的生物相容性和膜渗透性。因此, 可作为刺激响应材料的调控开关, 不仅降低了开关聚合物的成本, 同时符合绿色、可持续发展的主题^[88-90]。因此, CO₂ 敏感材料在绿色化工、环境保护及油气开采等领域具有广阔的应用前景^[91]。

1.4.1 乳化降黏

CO₂ 敏感材料本质上是 pH 敏感材料, 分子链上的弱碱基团与水中的碳酸相结合, 生成碳酸氢盐, 随着 CO₂ 的通入和排出, 体系的相态、pH 及分子结构发生相应改变, 从而实现宏观调控^[92]。高敏感、良好流变性、可循环使用的 CO₂ 响应材料对储层伤害低, 且有效解决了采出液后处理问题, 已成功应用于表面活性剂和乳液等体系的智能调节^[93]。

CHEN 等^[94]将阴离子脂肪酸(油酸)和 1,3-二(氨丙基)四甲基二硅氧烷通过静电作用自组装, 得到 CO₂ 响应性表面活性剂 (BTOA)。BTOA 在正庚烷中自发形成稳定的 O/W 型乳液, 向乳液中交替通入 CO₂ 和 N₂, 实现体系可逆的相分离和再稳定, 这归因于 BTOA 分子链上油酸的解离与缔合。BTOA 可显著降低油水界面张力和界面能, 向 O/W 乳液中加入极少量的 BTOA 后, 乳液的界面张力快速降至 5 mN/m; 同时能减少乳液制备过程中表面活性剂的用量, 为未来工业化应用带来巨大的经济效益。DU 等^[95]将阴离子表面活性剂对甲苯亚磺酸钠 (STPS) 加入到 N,N-二甲基辛酰胺丙基叔胺 (DOAPA) 中原位形成 W/O 乳液, 其具有良好的乳化和降低界面张力的能力。向 DOAPA/STPS 体系中交替通入和除去 CO₂, 可实现反复乳化-破乳, 黏度和微观结构随之变化 (1.3~4000 mPa·s, 蠕虫状-球形胶束)。注入 0.5 倍孔隙体积 (PV) 的胶束溶液可使采收率提高 32%, 驱替机理是降低流度比、界面张力及贾敏效应, 改善非均质性, 减少驱替相的指进, 如图 12 所示。环境友好的新型 CO₂ 响应性可切换表面活性剂在提高采收率和油水分离方面具有巨大的优势和潜力^[96]。

1.4.2 压裂增产

1997 年, 美国 Schlumberger 公司研制出对地层无伤害、无污染的黏弹性表面活性剂 (VES)^[97], 破胶后其动态网络结构未破坏、无残渣, 提高了压

裂施工效率, 具有体系循环利用的巨大潜力, 但其耐温性较差。WU 等^[98]制备了 CO₂ 响应性表面活性剂芥酸酰胺丙基二甲胺 (EA), EA 溶液与 CO₂ 作用前后宏观、微观变化如图 13 所示, 将 EA 溶液与水杨酸复配得到清洁压裂液, 迅速的 CO₂ 响应性增黏能力使其在优势渗流通道和储层碳封存方面存在潜在的应用价值。为减少压裂液的吸附损耗, 戴彩丽等^[99]以动物油酸、植物油酸和 3-二甲氨基丙胺为原料, 合成了非离子 CO₂ 响应性黏弹性表面活性剂 C₁₈AKO, 与对甲苯磺酸钠 (PtsNa) 复配形成可循环的清洁压裂液体系, 体系中通入 CO₂ 后形成三维

网络蠕虫胶束, 具有良好的黏弹性、减阻、耐温和界面活性。鲁红升等^[100]将甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 与丙烯酰胺 (AM) 共聚, 制备了 CO₂ 响应黏度可控聚合物, 聚合物溶液与 CO₂ 反应后, 聚合物分子在溶液中的存在形式及分子相互作用 (氨基质子化/去质子化、疏水/亲水性) 的改变, 引起聚合物聚集体尺寸和溶液黏度的变化。将 DMAEMA 与温敏单体 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 共聚, 设计出热/CO₂ 双重响应增黏聚合物。VES 在国内外油田进行超过 5000 次压裂作业, 取得了很好的压裂效果。

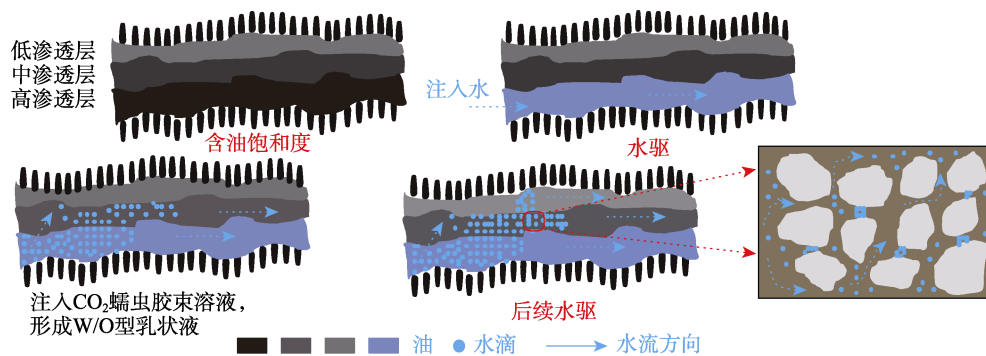


图 12 W/O 乳液提高采收率机理示意图^[95]

Fig. 12 Schematic diagram of mechanism of W/O emulsion to improve oil recovery^[95]

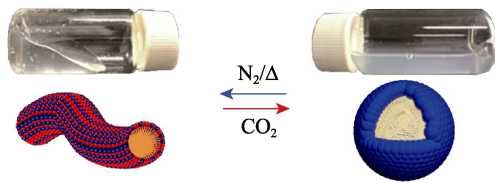


图 13 EA 溶液与 CO₂ 作用前后实物图及蠕虫/球形胶束转变示意图

Fig. 13 Pictures of EA solution before and after interacting with CO₂; and illustration of transition between a wormlike and spherical micelles

CO₂ 敏感材料在调控过程中只涉及气体的通入和排出, 循环过程中无副产物生成, 避免了 pH 响应聚合物多次响应造成的盐累积问题^[101], 大大提高了材料的使用寿命和适用范围。

1.4.3 储层封窜

低渗透油藏 CO₂ 驱过程中流动性气体引起的严重气窜及储层的非均质性, 导致注入气体波及效率低, LI 等^[102]将甲基丙烯酸和叔胺共聚, 合成 CO₂ 响应性纳米颗粒, 纳米颗粒悬浮液在高温高压环境 (160 °C、10 MPa) 的 CO₂ 气氛中原位生成大量稳定泡沫 (阻力系数 > 1000), 其具有良好的封窜和流动控制能力, 增强了 CO₂ 的驱油能力。PU 等^[103]研制出互穿网络的 CO₂ 响应性预成型聚(丙烯酰胺-丙烯酸酯基脂肪醇聚氧乙醚)凝胶颗粒 (IPN-PAASP), 其与 CO₂ 接触后平均粒径为 7.32 μm, 对裂缝储层

的封堵效率达到 99%, 完成封堵后 CO₂ 驱采收率提高了 23.1%, 是致密油藏 CO₂ 驱裂缝封堵的理想选择。LAI 等^[104]制备出控制气体流动的 CO₂ 响应性纳米颗粒, 纳米颗粒溶液中通入 CO₂ 后, 颗粒表面叔胺基团质子化呈正电性, 阻碍颗粒聚集; 在 N₂ 气氛中叔胺基团去质子化, 颗粒间静电作用减弱, 颗粒聚集形成团簇。纳米颗粒聚集体对 3.3 mD 岩心的封堵率为 93.3%, 采收率提高了 26%, 纳米颗粒吸附在岩石孔隙上, 使亲油岩石表面变为水湿, 也有助于提高驱油效率。后续可通过分子动力学、热力学探究 CO₂ 响应性纳米颗粒的驱油机理。

由于 CO₂ 响应性蠕虫胶束独特的微观结构和可控的开关性能, 已成为低渗油藏 CO₂ 驱常用的封窜剂。SHEN 等^[105]从 10 余种含叔胺的油田化学品中优选出 *N,N*-二甲基芥酸叔胺 (DEMTA)。溶液中通入 CO₂ 后, DEMTA 自组装形成 5~500 nm 的蠕虫胶束, 溶液黏度增至 605700 mPa·s。交替通入和除去 CO₂ 时, 溶液在高、低黏度之间可逆循环, 胶束在 CO₂ 气氛中具有黏性恢复能力, 保证其被 CO₂ 击穿后仍具有高残余阻力。该流体在低渗透裂缝性地层中注入性、耐温性和流变性良好, 能有效抑制气窜, 使 CO₂ 驱采收率提高 21.7%。ZHANG 等^[106]从多种化学品和 CO₂ 敏感基团中优选出 DOAPA/SPTS 体系来缓解 CO₂ 窜流问题, 体系通过蠕虫状胶束生成

块状本体凝胶，对气窜通道的封堵效率为 99.2%，CO₂ 采收率提高 20%，其封窜机理如图 14 所示。DU 等^[107]将 CO₂ 响应性蠕虫胶束 (CTWM) 和 CO₂ 凝胶颗粒 (CRPGP) 耦联，耦联体系中通入 CO₂ 后，体系黏度和微观结构改变 (10~2340 mPa·s，

蠕虫-球形胶束)，多轮次注入 0.5 PV (PV 为初始的总孔体积) 的 CO₂ 响应性耦联体系，可以建立更大的压力梯度，后续 CO₂ 驱采收率提高 22.8%，为 CO₂ 捕集、利用与埋存-提高采收率 (CCUS-EOR) 提供新的思路。

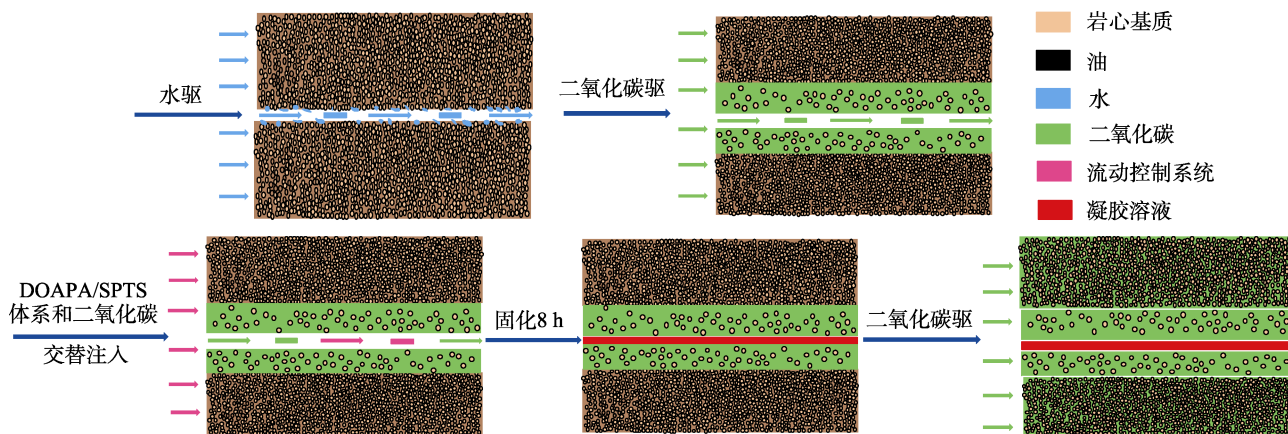


图 14 超低渗油藏 CO₂ 驱 DOAPA/SPTS 体系 EOR 机理示意图^[106]

Fig. 14 Schematic diagram of enhanced oil recovery mechanisms for DOAPA/SPTS system in CO₂ flooding^[106]

CO₂ 敏感材料的增黏能力突出、敏感性好、循环响应后性能无衰减、绿色无害，但存在乳化效果弱、盐稳定性较差等问题。CO₂ 响应性材料是吸收、固定、捕集大气环境或工业废气中 CO₂ 的潜在材料，研发高效、适应不同环境的 CO₂ 响应性材料，实现 CO₂ 响应性材料在室温常压下的高效捕集和释放，是油气领域的新兴研究方向。

1.5 盐敏感聚合物

高温高矿化度油藏开采中面临矿化度高、遇盐降黏、管道腐蚀等问题，热稳定性良好、抗盐能力优异、能“适应”高矿化度和高水敏地层的盐响应聚合物可有效改善这些问题。目前，盐响应聚合物在饱和盐水钻井液、调剖剂和油水分离的应用取得很好的效果。

JIANG 等^[108]将阳离子单体 3-丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵 (TAC)、阴离子单体 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、AM 共聚，制备出 2 种盐响应性两离子聚合物乳液 [高相对分子质量低离子度 (HvL) 和低相对分子质量高离子度 (LvH)]，其分子链构象在盐离子刺激下发生了从卷曲到伸展的可逆转变。以 HvL 和 LvH 为核心复配出的高性能饱和盐水钻井液热稳定性好，具有优良的调节流变性和降滤失作用，在西部钻探工程有限公司应用效果良好。SUN 等^[109]以 AM、[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)氢氧化铵 (MEDS) 和 N-乙烯基己内酰胺 (NVCL) 为单体进行自由基共聚，合成了一种盐响应两性离子聚合物 PAMN，PAMN

在盐溶液中膨胀如图 15 所示，将其分散在饱和盐水钻井液中，钻井液黏度增长了 5 倍。为降低钻井液对环境的伤害，LI 等^[110]在环境友好的纤维素纳米晶体表面上接枝 AM 和 AMPS，有效提高了生物质钻井液的耐温性；SUN 等^[111]制备了一种基于酶解木质素纳米颗粒的盐响应聚合物刷，为开发环境友好智能钻井液提供了新思路。

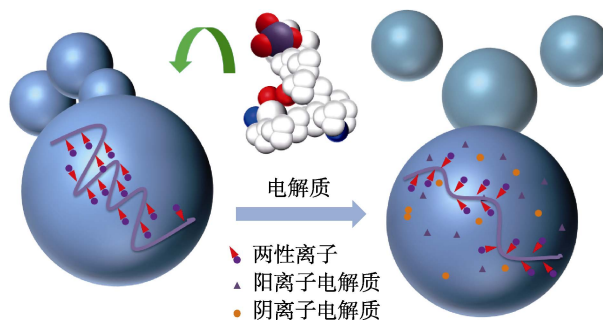


图 15 两性离子聚合物在电解液中的膨胀示意图^[109]

Fig. 15 Schematic diagram of expansion of zwitterionic polymer with the electrolyte^[109]

不同于常规的可溶胀水凝胶颗粒，盐响应水凝胶在高盐油藏中表现出“抵抗盐-盐友好”的转变，XUE 等^[112]研制出两性离子基团修饰的两性水凝胶 (IHPA)，多孔网络结构赋予其优异的吸水性能，在 LCST 以上或高矿化度水中，凝胶吸水率和溶胀度比常规环境显著提高了 80%，是适用于高温高盐油藏的凝胶封堵剂。PU 等^[113]将 Cr³⁺嵌入聚丙烯酰胺微凝胶网络中，削弱微凝胶的盐敏感性，在纯水

和盐水中完全溶胀的微凝胶的尺寸和封堵性能相同, 在改善微凝胶堵水和提高采收率方面显示出较大的潜力。

盐响应分离膜受到盐刺激后, 滤膜分子链自发地由折叠链转变为伸展构象, 滤膜的孔径或表面性质改变, 且具有抗污和自清洁能力, 在油水分离领域应用前景广阔。ZHAO 等^[114]制备出盐响应性聚醚砜-聚磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯膜 (PES-*b*-PSBMA), 膜孔中的 PSBMA 链充当智能门 (盐离子破坏磺酸基和氨基的静电作用, 使 PSBMA 链收缩/溶胀), 滤膜在纯水中呈开放状态, 在盐水中呈闭合状态, 并伴随着渗透通量变化。WANG 等^[115]用两性离子纳

米水凝胶 (ZNG) 接枝聚丙烯酸-*g*-聚(偏二氟乙烯) (PAA-*g*-PVDF) 微孔膜, 制备出超高选通比 (盐溶液和纯水溶液渗透通量之比) 和高灵敏度的盐响应性膜 ZNG-*g*-PVDF, 滤膜的制备过程及其在不同盐浓度溶液中的孔径变化如图 16 所示。滤膜对 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的选通比分别为 8.76、89.6 和 89.3, 这意味着经过滤膜的二价离子盐溶液的迁移距离远大于一价离子和纯水溶液, 滤膜有望在水传输调节和油水分离领域得到广泛应用。但两性离子纳米水凝胶的制备工艺复杂, 产率较低, 不能应用于大规模工业化生产, 分离膜的力学性能也是实际应用中需要改善的问题。

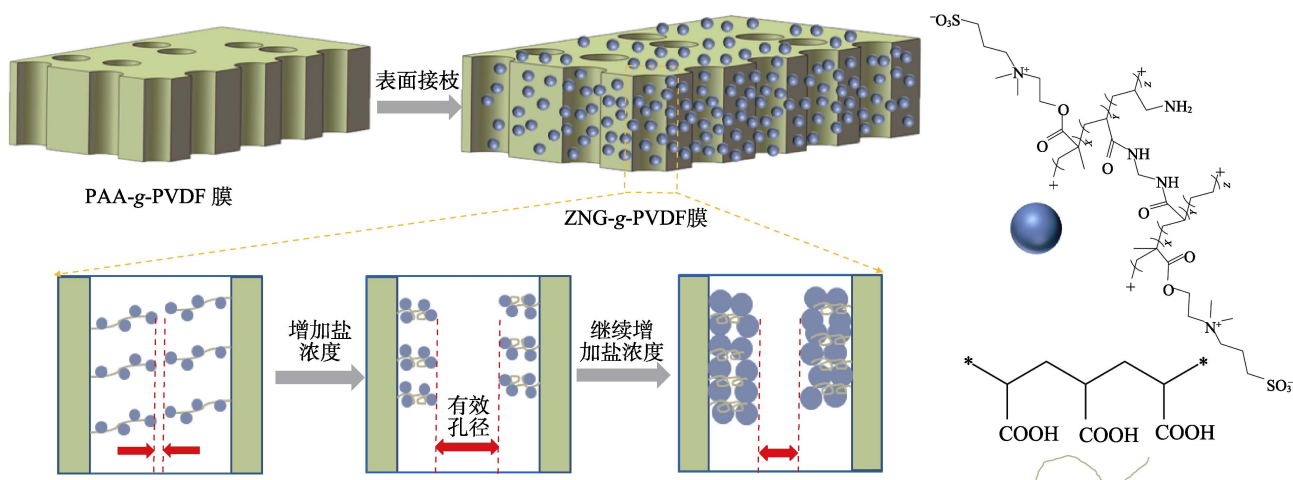


图 16 ZNG-*g*-PVDF 膜的制备过程及其在不同盐浓度溶液中的孔径变化示意图^[115]

Fig. 16 Schematic illustration of the fabrication process of ZNG-*g*-PVDF membrane and its pore size change corresponding to different salt concentration^[115]

上述盐响应性两性离子聚合物乳液热稳定性好, 抑制性能优异, 满足饱和盐水钻井液向高温、高密度方向发展的需求^[116]; 盐响应水凝胶在高温高盐油藏中表现出更高的溶胀率, 解决了可膨胀水凝胶颗粒在苛刻油藏环境下封堵性能显著降低的问题; 盐响应分离膜具有超高选通比和高灵敏的特点, 在水处理和油水分离领域有较大的应用潜力。但目前盐敏聚合物种类及其应用较少, 应加强盐响应聚合物在驱油剂和压裂液上的应用探索, 研发提高驱油效果的星形聚合物和盐响应聚合物处理剂。

2 现状总结与展望

近年来, 响应性突出、针对性强、环境污染小、自调节能力显著的刺激响应性材料受到了广泛关注, 在油气领域得到广泛应用。该文综述了 5 种刺激响应性材料在钻井完井、提高采收率、乳化破乳、酸化压裂、调剖堵水、油水分离等方向的研究, 表 1 为油气工程油田化学品应用局限性和现有 5 种刺激响应性材料的研究进展。

刺激响应性材料在油气工业应用中所面临的问题和未来发展方向如下:

(1) 温敏聚合物在油气田领域应用广泛, 如温敏凝胶用于堵漏、堵水, 温敏聚合物微球、微胶囊和热增黏聚合物用于驱油。储层高温、高压、高盐环境对聚合物凝胶黏度的影响显著, 这是温敏凝胶在现场应用中面临的主要问题, 开发多响应聚合物 (热/pH、热/磁、热/CO₂ 响应) 可有效缓解温敏凝胶黏度损失的问题。此外, 温敏表面活性剂、光热驱动温敏聚合物在油气开发中的应用研究也有待加强。

(2) 油气田使用的 pH 响应聚合物主要有 pH 响应性润湿表面、凝胶、密封堵漏剂等, 通过调节环境中的 pH, 聚合物溶液发生“溶胀-收缩”、“溶液-凝胶”、“亲水-疏水”转变。但由于其热稳定性较差、酸碱调节造成的环境污染等问题, 在油气田应用中受到限制。开发 pH 响应纳米材料, 可进一步提高其应用范围和效果, pH 响应聚合物与纳米材料和超渗透、浸润表面结合, 是其在油气领域的主要研究方向。

表 1 油气工程油田化学品应用的局限性和现有刺激响应材料研究进展

Table 1 Application limitations of chemicals in oil and gas engineering and research progress of existing stimuli-response materials

领域	应用局限性	现有研究进展	未来发展方向
钻井	高含盐环境下常规聚合物处理剂失效、钻井液体系失稳,引入磺酸基团的强亲水体系的抗高温、抗盐效果不足,严重污染环境	带等量阴、阳离子电荷、识别含盐量变化、调节分子链构象转变,实现体系黏度增加的两性离子聚合物;天然聚合物接枝磺酸基团作为滤失添加剂	研发响应高价阳离子的钻井液,提高钻井液对地层污染的识别和抵抗能力
油气开采	三次采油 常规驱油剂在高温、高盐油藏下驱油能力急剧降低;纳米驱油剂易团聚、亲水亲油性难调控	对温度、磁场、CO ₂ 气体响应,改变驱油剂亲/疏水性、分散性和粒径大小;纳米颗粒中引入刺激响应基团、聚合反应制备刺激响应驱油体系;磁场控制超顺磁性有机/无机纳米颗粒流动方向或弛豫加热、形成凝胶;磁性纳米颗粒实现油水乳液破乳和分离,回收利用;CO ₂ 响应表面活性剂控制乳液的乳化和破乳转变,提高体系界面活性和黏度	加强纳米颗粒和表面活性剂在岩石表面的吸附、团聚损失研究;在复杂油藏使用承压能力和稳定性待考察及现场应用极少,降低成本以推进现场使用;加强纳米材料、表面活性剂的结构设计,改善刺激响应材料的结构组成
防窜调堵	传统聚合物凝集堵漏体系成胶时间难以控制,堵漏材料无法有效到达漏失位置;常规调堵体系对稠油油藏汽窜通道调堵性能差;低渗油藏 CO ₂ 驱后期气窜,凝胶封窜剂黏度损失、难注入、封堵效率低;高含 CO ₂ 酸性气藏开发条件下固井水泥腐蚀严重	根据温度、pH、盐度变化进行溶胶-凝胶转换或吸水膨胀,对不同地层进行智能封堵;设计构造响应 CO ₂ 气体的敏感基团,以纳米颗粒或表面活性剂形式进入储层	加强承压和抗温抗盐性能研究;合理设计响应机制,精确控制响应性,进一步改善注入性和配伍性
采出液处理	常规油水分离材料吸油效果一般、选择性分离效率低;油污堵塞材料表面,导致材料吸油能力和水通量降低;传统破乳剂对环境造成二次污染且难以去除	具有可切换润湿性的智能分离材料、高分离效率的微纳结构表面、抗蛋白黏附性和防污性材料相结合;超支化、多孔结构材料与磁性纳米颗粒聚合定向吸附分散油滴,循环使用,并赋予其自清洁性能;调节 CO ₂ 的量来控制材料的表面活性功能,改变体系流变性	增强材料表面微纳结构和化学组成的稳定性;深入研究油污的清洗方式和效果;研发同时分离油包水/水包油混合物的材料;精简合成步骤,以利于大规模生产;开发空气/CO ₂ 开关控制材料表面活性

(3) 磁性纳米流体在磁场作用下定向迁移、排列,及在磁场振荡作用下弛豫发热形成凝胶,可以有效封堵中、高渗透条带,具有较好的调剖效果;磁响应聚合物微球兼具高封堵强度和膨胀变形能力,能通过磁场调控堵水效率,具有良好的应用前景。磁响应聚合物非常适合油/水分离,如果能够进一步控制成本,磁响应纳米粒子和磁响应破乳剂在油水分离领域将有更多的应用。未来要运用多学科知识交叉,开发出适合非常规油藏使用的磁响应聚合物,设计磁性材料的回收和分离设备,早日实现磁响应聚合物的工业化应用。

(4) 封窜用 CO₂ 响应性纳米流体、CO₂ 响应性清洁压裂液、驱油用热/CO₂ 双重响应性增黏聚合物、CO₂ 响应性乳化剂和 CO₂ 响应性蠕虫胶束是目前的研究热点,CO₂ 响应性蠕虫胶束在调剖、封窜、压裂、CO₂ 封存等方面具有良好的应用前景,适宜尺寸的 CO₂ 响应性微凝胶也是一种潜在的智能吸附剂。在“碳达峰、碳中和”背景下,CO₂ 响应性材料将 CCUS-EOR 结合,对于石油企业落实碳减排任务,在更大范围、更深层次推进 CO₂ 工业应用具有深远意义。

(5) 盐度响应聚合物在钻井液、调剖堵水、油水分离等方面的应用取得了较好的效果,应结合盐响应聚合物在医学、生物、农业等领域的先进成果和成功经验,开发出更高效的油气钻井、开采、水处理用聚合物。

3 结束语

目前,刺激响应性材料是思路最新颖、针对苛刻复杂和非常规油藏设计的新一代油田用智能材料。近 10 年来,越来越多的国内外研究人员关注并投入到这一领域的研究中,但目前大多数的研究还停留在实验室阶段,在现场实施中仍然存在严峻挑战:第一,刺激响应性材料的成本较高;第二,需要考虑材料在恶劣地层环境下的长期老化稳定性;第三,刺激响应性材料的种类较少,需要研发更多与复杂油藏匹配的刺激响应性材料;第四,部分刺激响应性材料容易发生团聚,对刺激响应性材料在多孔介质中传输运移机理和响应行为缺乏认识。

总体而言,刺激响应性材料在油气田开发领域的研究和应用仍处在起步阶段,且显现出较低智能化程度,需进一步研发具有更高级智能的刺激响应

性材料。未来应继续推进刺激响应性材料的研究、成果转化和工业化应用, 研发低成本的刺激响应性材料, 及使用少量刺激响应性材料作为高效材料; 探索刺激响应性材料的低成本、规模化合成方法; 开展针对特定油藏的模拟驱油实验, 深入研究聚合物在温度、pH、磁场等条件的响应行为, 以及与无机盐和油的作用机理, 指导单体和聚合物分子结构的设计和合成。改变传统思维模式, 借鉴其他学科的先进经验, 拓宽刺激响应性材料在油气田的应用场景, 推动油气田刺激响应性材料的创新性、实用性和智能化发展。

参考文献:

- [1] ZOVEIDAVIANPOOR M. Introductory chapter: Oil field chemicals-every time ingredients in petroleum industry[J/OL]. Petroleum Chemicals-Recent Insight, 2019. DOI:10.5772/intechopen.85957.
- [2] WYLDE J. Technology focus: Oilfield chemistry[J]. Journal of Petroleum Technology, 2021, 73(9): 57.
- [3] WYLDE J. Technology focus: Oilfield chemistry[J]. Journal of Petroleum Technology, 2020, 72(9): 78.
- [4] REYNOLDS M A. A technical playbook for chemicals and additives used in the hydraulic fracturing of shales[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(12): 15106-15125.
- [5] TONG M L (佟曼丽), CHEN D J (陈大钧), YAO X (姚晓). Oilfield Chemistry[M]. Dongying: University of Petroleum Press (石油大学出版社), 1996.
- [6] FINK J. Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids[M]. Waltham MA, USA: Gulf Professional Publishing, 2021.
- [7] STANDNE D C, SKJEVRAK I. Literature review of implemented polymer field projects[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 122: 761-775.
- [8] HSIEH H L, MORADI-ARAGHI A, STAHL G A, *et al.* Water-soluble polymers for hostile environment enhanced oil recovery applications[J]. Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia, 1992, 64(1): 121-135.
- [9] FRANCOIS J, MEDJAHDI G, MESTDAGH M, *et al.* Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: Stability in the presence of alkaline earth cations[J]. Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 1997, 38(25): 6115-6127.
- [10] JIN Z Y (靳志远), SHAN G R (单国荣), PAN P J (潘鹏举). Preparation and heat and salt resistance of AM/AMPS/SSS terpolymer[J]. CIESC Journal (化工学报), 2023, 74(2): 916-923.
- [11] XU H (徐辉), SONG M (宋敏), SUN X Z (孙秀芝), *et al.* Study on oil displacement performance of a new type of polymer with ultra-high temperature and hydrolysis resistance[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率), 2021, 28(4): 101-106.
- [12] ZHANG Y, FENG Y J, LI B, *et al.* Enhancing oil recovery from low-permeability reservoirs with a self-adaptive polymer: A proof-of-concept study[J]. Fuel, 2019, 251: 136-146.
- [13] CHENG J C (程杰成). A study on the synthesis of ultra-high molecular weight polyacrylamide and its application in enhanced oil recovery[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2000.
- [14] LI L, YUAN X B, SUN J S, *et al.* Vital role of nanotechnology and nanomaterials in the field of oilfield chemistry[C]//International Petroleum Technology Conference, 2013.
- [15] FANI M, POURAFSHARY P, MOSTAGHIMI P, *et al.* Application of microfluidics in chemical enhanced oil recovery: A review[J]. Fuel, 2022, 315: 123225.
- [16] LI H, YU H Y, CAO N, *et al.* Applications of artificial intelligence in oil and gas development[J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2020, 28(3): 937-949.
- [17] STUART M A, HUCK W T, GENZER J, *et al.* Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. Nature Materials, 2010, 9(2): 101-113.
- [18] MURA S, NICOLAS J, COUVREUR P. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery[J]. Nature Materials, 2013, 12(11): 991-1003.
- [19] KHALIL M, JAN B M, TONG C W, *et al.* Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges[J]. Applied Energy, 2017, 191(c): 287-310.
- [20] LI X G (李小刚), XIE S Y (谢诗意), YANG Z Z (杨兆中), *et al.* Research progress of nanomaterials in oilfield chemical engineering[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2021, 50(2): 465-469.
- [21] ZHANG Y, ZHAO X Z, HAN P H, *et al.* Visualization of adaptive polymer flow and displacement in medium-permeable 3D core-on-a-chip[J]. Petroleum Science, 2023, 20: 1018-1029.
- [22] KASPAR C, RAVOO B J, WIEL W G V, *et al.* The rise of intelligent matter[J]. Nature, 2021, 594(7863): 345-355.
- [23] FENG Y J (冯玉军). Environmentally self-adaptive oilfield chemicals: A literature review[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2020, 37(4): 730-737, 758.
- [24] LEHN J M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2007, 36(2): 151-160.
- [25] LEHN J M. Perspectives in chemistry-aspects of adaptive chemistry and materials[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54(11): 3276-3289.
- [26] LIU K, KANG Y T, WANG Z Q, *et al.* Reversible and adaptive functional supramolecular materials: "Noncovalent interaction" matters[J]. Advanced Materials, 2013, 25(39): 5530-5548.
- [27] FENG Y J (冯玉军), WANG Y (王毓), LU Z Y (鲁智勇), *et al.* Water-soluble polymers for tertiary oil recovery: Progress and challenges[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学), 2010, 18(S1): 197-201.
- [28] THEATO P, SUMERLIN B S, O'REILLY R K, *et al.* Stimuli responsive materials[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(17): 7055-7056.
- [29] CAO P F, MANGADLAO J D, ADVINCULA R C. Stimuli-responsive polymers and their potential applications in oil-gas industry[J]. Polymer Reviews, 2015, 55(4): 706-733.
- [30] WU J C (吴景春), SHI F (石芳), ZHAO Y (赵阳), *et al.* Research progress of functional nano-oil displacement agent[J]. Journal of Northeast Petroleum University (东北石油大学学报), 2020, 44(5): 70-77.
- [31] ZHANG Y S (张玉松), LIU Q (刘琦), PENG B (彭勃), *et al.* Development of smart nanomaterials for enhanced oil recovery[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2020, 40(6): 19-23.
- [32] SHEN H K (沈浩坤), SUN J S (孙金声), LYU K H (吕开河), *et al.* Research progress and application prospects of intelligent organic treatment agent for water-based drilling fluid[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2022, 39(1): 155-162.
- [33] SAGBANA P I, ABUSHAIKHA A S. A comprehensive review of the chemical-based conformance control methods in oil reservoirs[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2021, 11(5): 2233-2257.
- [34] SUN J S (孙金声), LIU B S (柳丙善), LEI S F (雷少飞), *et al.* Research progress and application prospects of smart materials in lost circulation control of drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版), 2020, 44(4): 100-110.
- [35] PAN Y (潘一), XU M L (徐明磊), GUO Q (郭奇), *et al.* Research

- progress of smart plugging materials for drilling fluid[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(9): 9223-9230.
- [36] DUTTA K, DE S. Smart responsive materials for water purification: An overview[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(42): 22095-22112.
- [37] YAN Z H (严志虎), DAI C L (戴彩丽), ZHAO M W (赵明伟), *et al.* Research and application progress of cleaning fracturing fluid[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2015, 32(1): 141-145, 150.
- [38] FU L P, WEI M, LIAO K L, *et al.* Application of environmentally stimuli-responsive materials in the development of oil and gas field[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 219: 111088.
- [39] PAN Y (潘一), XUN M L (徐明磊), HOU B (侯冰), *et al.* Research progress of temperature-sensitive polymer in oil and gas production[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(4): 2109-2119.
- [40] ALTUNINA L K, KUVSHINOV V A, STASYEVA L A, *et al.* Thermoreversible polymer gels for EOR[C]//IOR 1997-9th European Symposium on Improved Oil Recovery, 1997.
- [41] WANG Z F (王卓飞), WEI X C (魏新春), JIANG L (江莉), *et al.* Experimental study on chemical profile control technology for shallow heavy oil huff and puff well in karamay[J]. *Oil Drilling & Production Technology (石油钻采工艺)*, 2007, 29(5): 69-74.
- [42] ZHAO B (赵贲). Thermotropic reversible hydrogel for permeability profile modification and steam channelling prevention and its pilot trial uses[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2008, 25(3): 214-217.
- [43] YANG L J (杨立军), XI H K (喜恒坤). Preparation and application of thermotropic reversible gel profile control agent[J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute (大庆石油学院学报)*, 2011, 35(3): 55-59, 117-118.
- [44] XIE Z Q (谢志勤). Development and application of thermosensitive and thermally reversible gel blocking system[J]. *China Science Encepaper (中国科技论文)*, 2018, 13(3): 334-339.
- [45] FRAMPTON H, MORGAN J C, CHEUNG S K, *et al.* Development of a novel waterflood conformance control system[C]//SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [46] CHEN Z, SCHUMAN T P, GENG J M, *et al.* Water-free synthesis of temperature-sensitive polyacrylamide microgels and pore modeled oil recovery performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(13): 44581.
- [47] OKEKE T E. Simulation and economic screening of improved oil recovery methods with emphasis on injection profile control including waterflooding, polymer flooding and a thermally activated deep diverting gel[C]//SPE Western Regional Meeting, 2012.
- [48] LI S W, BRAUN O, LAUBER L, *et al.* Enhancing oil recovery from high-temperature and high-salinity reservoirs with smart thermoviscosifying polymers: A laboratory study[J]. *Fuel*, 2021, 288: 119777.
- [49] HOURDET D, L'AIIORET F, AUDEBERT R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions[J]. *Polymer*, 1994, 35(12): 2624-2630.
- [50] SU X, FENG Y J. Thermoviscosifying smart polymers for oil and gas production: State of the art[J]. *ChemPhysChem*, 2018, 19(16): 1941-1955.
- [51] FENG Y J (冯玉军), HUANG R H (黄荣华), ZHANG X (张熙). Thermoviscosifying water-soluble polymers for tertiary oil recovery: State of the art[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2013, 26(9): 96-106.
- [52] BAI X L (白小林). Preparation of intelligent microcapsules and study on the loading and release characteristics of surfactants[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2014.
- [53] PETRUŠIĆ S. Macro and micro forms of thermosensitive hydrogels intended for controlled drug release applications[D]. Belgrade: University of Belgrade, 2011.
- [54] JEONG H S, KIM E, NAM C, *et al.* Hydrogel microcapsules with a thin oil layer: Smart triggered release *via* diverse stimuli[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 31(18): 2009553.
- [55] WANG W J, QIU Z S, ZHONG H Y, *et al.* Thermo-sensitive polymer nanospheres as a smart plugging agent for shale gas drilling operations[J]. *Petroleum Science*, 2017, 14(1): 116-125.
- [56] SHI F, WU J C, JIN Z H, *et al.* Preparation and application of targeted response nanocapsules for oil displacement[J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 6222-6233.
- [57] OUYANG C X (欧阳传湘), LIU A X (刘骛焯), LI X W (李晓伟). Experimental study of pH response type polymer deep profile control technology in fractured low permeability reservoirs[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2014, 14(24): 54-58, 63.
- [58] AL-ANAZI H A, SHARMA M M. Use of a pH sensitive polymer for conformance control[C]//Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [59] CHOI S K, ERMEL Y M, BRYANT S L, *et al.* Transport of a pH-sensitive polymer in porous media for novel mobility-control applications[C]//Society of Petroleum Engineers, 2006.
- [60] CHOI S K, SHARMA M M, BRYANT S L, *et al.* pH-sensitive polymers for novel conformance-control and polymer-flood applications[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2010, 13(3): 926-939.
- [61] LALEHROKH F, BRYANT S L. Application of pH-triggered polymers for deep conformance control in fractured reservoirs[C]// Society of Petroleum Engineers, 2009.
- [62] LIU F, URBAN M W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(1/2): 3-23.
- [63] LEI Z W, ZHANG G Z, DENG Y H, *et al.* Surface modification of melamine sponges for pH-responsive oil absorption and desorption[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 798-804.
- [64] WANG J F (王景凤). Preparation and application of pH-responsive hierarchical structure material for oil-water separation[D]. Harbin: Harbin Engineering University (哈尔滨工程大学), 2019.
- [65] ZHANG F (张帆), WANG P X (王丕新), TAN Y (谭颖), *et al.* pH responsive Starch-based materials for the separation oil-in-water emulsions[C]//2019 Second Conference on Research and Application of Natural Materials (2019 第二届天然材料研究与应用研讨会), 2019.
- [66] WANG F, PI J, LI J Y, *et al.* Highly-efficient separation of oil and water enabled by a silica nanoparticle coating with pH-triggered tunable surface wettability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 65-75.
- [67] ZHANG Q S (张庆生), LI Z H (李智慧), DAI Y (代翼), *et al.* Study on the preparation of pH-responsive composite particle and microcrack plugging[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2020, 48(11): 264-267, 271.
- [68] CHANG L L (常露露). Application and foaming process development of pressure-activated sealant[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2016.
- [69] XU L, HUANG X H, HUANG X, *et al.* Systematic experimental investigation on *in-situ* self-adaptive sealing property of composite pressure-activated sealant for curing minor tubular leaks[J]. *Energies*, 2020, 13(21): 5597-5610.
- [70] 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.
- [71] RAI M, NGUYEN T A. *Nanomaterials Recycling*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2022.
- [72] KO S, HUH C. Use of nanoparticles for oil production applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 172: 97-114.
- [73] YAO C J (姚传进), LEI G L (雷光伦), GAO X M (高雪梅), *et al.* Study on in-depth profile control and flooding of pore-scale elastic

- microspheres under heterogeneous condition[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率)*, 2012, 19(5): 61-64.
- [74] TU W X (涂伟霞), XIA H H (夏海虹). Studies on magnetic polymer microspheres as flooding profile control and water shutoff agent[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas (石油与天然气化工)*, 2012, 41(5): 504-507, 540.
- [75] ZHOU M, ZOU J X, GU Y H, *et al.* Preparation of magnetic polymer nanosphere and its profile control[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2019, 41(4): 557-565.
- [76] CAMPEA M A, MAJCHER M J, LOFTS A, *et al.* A review of design and fabrication methods for nanoparticle network hydrogels for biomedical, environmental, and industrial applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(33): 2102355.
- [77] DAVIDSON A, HUH C, BRYANT S L. Focused magnetic heating utilizing superparamagnetic nanoparticles for improved oil production applications[C]//*Society of Petroleum Engineers*, 2012.
- [78] PANTHI K, MOHANTY K K, HUH C. Precision control of gel formation using superparamagnetic nanoparticle-based heating[C]//*Society of Petroleum Engineers*, 2015.
- [79] HUSSAIN C M, PATANKAR K K. *Fundamentals and industrial applications of magnetic nanoparticles[M]*. Cambridgeshire: Woodhead Publishing, 2022.
- [80] SOLEIMANI H, LATIFF N R A, YAHYA N, *et al.* Magnetization of ferrofluid and its influence on improving oil recovery[J]. *Defect and Diffusion Forum*, 2019, 390: 161-167.
- [81] DONG Y W (董沉武), LIU J X (柳建新), CHEN J J (陈金建), *et al.* Surface functionalized modification of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and its application in oil and gas field development[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(7): 1953-1957, 1961.
- [82] LIANG G B (梁光兵), LI Y H (李艳红), ZHANG Y Q (张远琴), *et al.* Progress on magnetically responsive oil absorption materials[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2019, 33(23): 3999-4007.
- [83] WANG B X, WEI Y Z, WANG Q F, *et al.* Superhydrophobic magnetic core-shell mesoporous organosilica nanoparticles with dendritic architecture for oil-water separation[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(7): 2184-2191.
- [84] ELMOBARAK W F, ALMOMANI F. Enhanced oil recovery using hyperbranched polyglycerol polymer-coated silica nanoparticles[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131295.
- [85] LIU J, WANG H J, LI X C, *et al.* Recyclable magnetic graphene oxide for rapid and efficient demulsification of crude oil-in-water emulsion[J]. *Fuel*, 2017, 189: 79-87.
- [86] XU H Y, WANG J Q, YANG X H, *et al.* Magnetically recyclable graphene oxide demulsifier adapting wide pH conditions on detachment of oil in the crude oil-in-water emulsion[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(5): 6748-6757.
- [87] ALI N, ZHANG B L, ZHANG H P, *et al.* Interfacially active and magnetically responsive composite nanoparticles with raspberry like structure; Synthesis and its applications for heavy crude oil/water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 472: 38-49.
- [88] MU M (穆蒙), NING X W (宁学文), LUO X J (罗新杰), *et al.* Fabrications, properties, and applications of stimuli-responsive polymer microspheres[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2020, 32(7): 882-894.
- [89] LIU H B, LIN S J, FENG Y J, *et al.* CO₂-responsive polymer materials[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(1): 12-23.
- [90] HAN D H, TONG X, BOISSIERE O, *et al.* General strategy for making CO₂-switchable polymers[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(1): 57-61.
- [91] LI D X, ZHANG L, LIU Y M, *et al.* CO₂-triggered gelation for mobility control and channeling blocking during CO₂ flooding processes[J]. *Petroleum Science*, 2016, 13(2): 247-258.
- [92] GUO S (郭爽), CHEN Z Q (陈志强), REN X F (任笑菲), *et al.* CO₂-responsive emulsion systems[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2017, 29(7): 695-705.
- [93] JESSOP P G, HELDEBRANT D J, LI X, *et al.* Reversible nonpolar-to-polar solvent[J]. *Nature*, 2005, 436(7054): 1102.
- [94] CHEN A, CHEN J S, WANG D, *et al.* CO₂/N₂-responsive oil-in-water emulsions using a novel switchable surfactant[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 571: 134-141.
- [95] DU D J, PU W F, CHEN B W, *et al.* Experimental study on EOR potential of water-in-oil emulsion via CO₂/N₂ triggered wormlike micelle solution[J]. *Fuel*, 2021, 288: 119639.
- [96] LIU Y X, JESSOP P G, CUNNINGHAM M, *et al.* Switchable surfactants[J]. *Science*, 2006, 313(5789): 958-960.
- [97] SAMUEL M, DAN P, GRAHAM D, *et al.* Viscoelastic surfactant fracturing fluids: Applications in low permeability reservoirs[C]//*SPE Rocky Mountain Regional/Low-Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition*, 2000.
- [98] WU X P, ZHANG Y, SUN X, *et al.* A novel CO₂ and pressure responsive viscoelastic surfactant fluid for fracturing[J]. *Fuel*, 2018, 229: 79-87.
- [99] DAI C L (戴彩丽), GAO M W (高明伟), ZHAO M W (赵明伟), *et al.* Construction and gelation mechanism of a reusable carbon dioxide smart response clean fracturing fluid system[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2020, 44(5): 103-113.
- [100] LU H S (鲁红升), JIANG J F (蒋继锋), HUANG Z Y (黄志宇). Synthesis of a CO₂-triggered viscosity-sensitive copolymer *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate and acrylamide and its mechanism evaluation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(6): 759-764.
- [101] TIAN T (田彤), LI J H (李景辉), WANG Y (王耀). Research progress of intelligent CO₂-responsive materials[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2015, 36(3): 399-410.
- [102] LI D X, REN S R, ZHANG P F, *et al.* CO₂-sensitive and self-enhanced foams for mobility control during CO₂ injection for improved oil recovery and geo-storage[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 120: 113-120.
- [103] PU W F, DU D J, FAN H C, *et al.* CO₂-responsive preformed gel particles with interpenetrating networks for controlling CO₂ breakthrough in tight reservoirs[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 613: 126065.
- [104] LAI N J, ZHU Q R, QIAO D Y, *et al.* CO₂/N₂-responsive nanoparticles for enhanced oil recovery during CO₂ flooding[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 393.
- [105] SHEN H, YANG Z H, LI X C, *et al.* CO₂-responsive agent for restraining gas channeling during CO₂ flooding in low permeability reservoirs[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120306.
- [106] ZHANG Y, GAO M W, YOU Q, *et al.* Smart mobility control agent for enhanced oil recovery during CO₂ flooding in ultra-low permeability reservoirs[J]. *Fuel*, 2019, 241: 442-450.
- [107] DU D J, CHEN B W, PU W F, *et al.* CO₂-responsive gel particles and wormlike micelles coupling system for controlling CO₂ breakthrough in ultra-low permeability reservoirs[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129546.
- [108] JIANG G C, HE Y B, CUI W G, *et al.* A saturated saltwater drilling fluid based on salt-responsive polyampholytes[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(2): 401-406.
- [109] SUN J S, CHANG X F, LV K H, *et al.* Salt-responsive zwitterionic copolymer as tackifier in brine drilling fluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 319: 114345.
- [110] LI M C, WU Q, HAN J, *et al.* Overcoming salt contamination of bentonite water-based drilling fluids with blended dual-functionalized cellulose nanocrystals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31): 11569-11578.