

# 不同吸附基团对低黏吸附型缓速剂的影响

全红平<sup>1,2\*</sup>, 廖笔钰<sup>1,2</sup>

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;  
2.油气田应用化学四川省重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:**低黏吸附型缓速剂主要依靠吸附单体吸附在岩石表面形成保护膜来实现缓速效果,而不同类型的吸附单体之间性能差异大。利用丙烯酰胺(AM)、烯丙基聚乙二醇(APEG-2400)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和十四烷基马来酰胺(C14MA)分别制备一种主要靠APEG-2400吸附的缓速剂AAM(AM/APEG-2400/C14MA)和另一种靠DMC吸附的缓速剂ADM(AM/DMC/C14MA)。采用单因素实验法优化合成方案,并利用红外光谱和核磁氢谱表征缓速剂分子结构;对2种缓速剂的缓速性能进行评价,利用XPS、SEM、AFM对岩样表面进行观察。结果表明,在50℃和80℃条件下,质量浓度为9 000 mg/L的AAM和ADM型缓速酸均保持在低黏状态,AAM型缓速酸缓速性能更好,在岩石表面形成的吸附膜更致密。

**关键词:**低黏缓速酸;碳酸盐岩;吸附;非离子单体;阳离子单体

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0129-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.024

## Influence of different adsorption groups on low viscosity adsorption retardant

QUAN Hong-ping<sup>1,2\*</sup>, LIAO Bi-yu<sup>1,2</sup>

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;  
2.Sichuan Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Field Applied Chemistry, Chengdu 610500, China)

**Abstract:**Low viscosity adsorption retardant mainly relies on its adsorption monomer to adsorb on the rock surface to form a protective film to realize the retardation effect. There is a big difference in performance between different types of adsorption monomers. Acrylamide (AM), allyl polyethylene glycol (APEG-2400), methacryloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) and tetradecyl maleamide (C14MA) are used to prepare AAM (AM/APEG-2400/C14MA) retardant that adsorbs mainly by APEG-2400, and ADM (AM/DMC/C14MA) retardant that adsorbs mainly by DMC. Single factor experiment method is employed to optimize the synthesis scheme, and infrared spectroscopy and nuclear magnetic hydrogen spectroscopy are utilized to characterize the molecular structure of the retardants. The retardation performance of these two retardants is evaluated, and the surface of the rock samples is observed by means of XPS, SEM and AFM. Results show that both AAM and ADM retardant acids with a mass concentration of 9 000 mg·L<sup>-1</sup> have kept in a low viscosity state under the conditions of 50℃ and 80℃. AAM retardant acid shows better retardant performance, and forms more dense adsorption film on the surface of the rock.

**Key words:** low-viscosity retarding acid; carbonate rock; adsorption; nonionic monomer; cationic monomer

碳酸盐储层的油气藏占已探明油气储量的52%<sup>[1-3]</sup>,酸化作为碳酸盐储层增产的关键技术<sup>[4-6]</sup>,经过多年研究与实践,成为一项系统性工程,如今随着开采难度的增加,对酸化技术提出更高的要求与挑战<sup>[7-10]</sup>。国内外大多通过增大酸液黏度、降低H<sup>+</sup>在岩石表面的传质速率来实现缓速效果<sup>[11-13]</sup>,然而,高黏度的酸液不仅对设备要求高,而且易对地层造成二次伤害。基于酸岩反应原理,在岩石表面形成保护膜的低黏吸附型缓速酸也可以实现缓速效果。

Quan等<sup>[14]</sup>研究发现烯丙基聚乙二醇在碳酸钙岩石表面的吸附性能远胜丙烯酰胺。Quan等<sup>[15-16]</sup>

利用阳离子单体作为吸附单体,研制出多种低黏吸附型酸化缓速剂。研究证明了阳离子单体和非离子单体在碳酸钙岩石表面都具有吸附性,但没有对比研究2种类型的吸附单体对缓速剂性能的影响。

笔者参考文献[17-19]合成疏水单体十四烷基马来酰胺(C14MA),该单体具有良好的成膜性与可聚合性<sup>[20]</sup>。以丙烯酰胺为缓速剂主链、APEG-2400和DMC为缓速剂的吸附单体,分别研制一种主要靠APEG-2400吸附的酸化缓速剂和主要靠DMC吸附的酸化缓速剂,并探究2种吸附单体对缓速剂缓速性能的影响,针对性研究适用于低黏吸附型酸化缓速剂的吸附单体。

收稿日期:2024-02-21;修回日期:2024-09-07

基金项目:四川省中央引导地方科技发展专项项目(2023ZYD0031);国家自然科学基金(51604229)

作者简介:全红平(1982-),男,博士,教授,研究方向为油田化学品研发与应用,通讯联系人,59183228@qq.com。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

烯丙基聚乙二醇(APEG-2400),工业级,江苏海安石化有限公司生产;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),工业级,江苏飞翔化工集团生产;丙烯酰胺(AM),工业级,江西昌九农科化工有限公司生产;十四烷基马来酰胺,实验室自制;2,2-偶氮二(2-甲基丙基咪)二盐酸盐(97%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;浓盐酸(分析纯,36.0%~38.0%)、无水乙醇(优纯级,≥99.8%),成都市科隆化学品有限公司生产。

WQF520 型红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产;JNM-ECZ400S/L1 型液体核磁共振氢谱仪,日本电子株式会社生产;Nexsa 型 X 射线光子能谱仪,赛默飞世尔科技公司生产;SIGMA 300 型场发射电子显微镜,德国 Zeiss 生产;MFP 3D Bio 型原子力显微镜,美国 Oxford Instrument Asylum Research, Inc 生产。

### 1.2 缓速剂 AAM 与 ADM 的合成

称取一定质量的十四烷基马来酰胺于三颈烧瓶中,加入一定量的去离子水,搅拌状态下加入 NaOH 调节溶液为碱性使十四烷基马来酰胺完全转化成十四烷基马来酰胺钠,再加入一定质量的 AM 和 APEG-2400,完全溶解后用 HCl 溶液调节 pH 至 7,将三颈烧瓶转移至恒温水浴锅中,预热至反应温度后加入引发剂,反应 4 h 后得到粗产物,加入无水乙醇中反复剪碎、洗涤,烘干后打粉得到缓速剂 AAM。采用同样方法用 DMC 代替 APEG-2400 所合成的聚合物即为缓速剂 ADM。

### 1.3 缓速剂评价方法

参考中国石油天然气行业标准 SY/T 5886—2012《缓速酸性能评价方法》,选取规格为 2 cm×2 cm×2 cm 的碳酸钙岩样并称重,按照 1 g 岩样 10 g 20% 的盐酸溶液为标准,称取对应质量的酸液于烧杯中,再加入酸液质量分数为 0.5% 的缓速剂,配置成缓速酸溶液;岩样与缓速酸溶液在 50℃ 的条件下反应 15 min 后取出,洗净烘干并称重。计算 AAM 和 ADM 的溶蚀率:

$$\eta = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$  为溶蚀率,%; $m_1$  为岩样反应前的质量,g; $m_2$  为岩样反应后的质量,g。

采用相同规格的岩样,称重并计算岩样表面积,按照 1 cm<sup>2</sup> 对应 20 mL 20% 的盐酸溶液为准,量取

对应盐酸的体积并称重,以盐酸质量为准分别称取不同质量的缓速剂 AAM 和 ADM,将其配制成不同浓度的缓速酸溶液;岩样与缓速酸溶液在 50℃ 和 80℃ 条件下反应 15 min 后取出,洗净烘干并称重,计算 AAM 和 ADM 的缓速率:

$$V = (m_1 - m_2)/(s \times t) \quad (2)$$

$$K = [(V_0 - V)/V_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $K$  为缓速率,%; $V$  为缓速酸反应速率,g/(cm<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>); $V_0$  为空白盐酸反应速率[g/(cm<sup>2</sup>·min<sup>-1</sup>)]; $m_1$  为岩样反应前的质量,g; $m_2$  为岩样反应后的质量,g; $s$  为岩样表面积,cm<sup>2</sup>; $t$  为反应时间,min。

### 1.4 缓速剂分子结构表征

利用红外光谱仪和核磁氢谱仪对缓速剂 AAM 和 ADM 进行分子结构表征。

### 1.5 酸岩反应速率评价方法

酸岩反应速率能直接体现出酸岩反应的程度;通过采集酸岩反应过程中生成的 CO<sub>2</sub> 的体积来计算酸岩反应速率<sup>[21]</sup>。

### 1.6 岩样表面形貌分析

AAM 和 ADM 在酸岩反应过程中能在岩样表面形成吸附膜,减缓酸岩反应速率;利用 X 射线光子能谱仪、扫描电子显微镜和原子力显微镜观察岩样表面聚合物的吸附情况,探究 2 种类型缓速剂吸附性能差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体配比优化

单体之间的协同作用决定缓速剂的性能,APEG-2400 的聚氧乙烯醚长支链与 DMC 的阳离子基团均能吸附在岩样表面,C14MA 疏水长链形成的疏水膜能增强缓速剂的缓速性能,因此优化单体配比至关重要。改变缓速剂 AAM 和 ADM 的单体配比,固定引发剂质量分数为 0.5% (占单体总质量的百分比)、单体质量分数为 20% (占溶液总质量的百分比)、反应温度为 60℃、反应时间为 5 h 合成缓速剂,通过 1.3 中所述的方法评价其溶蚀率,实验结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 缓速剂 AAM 单体配比优化

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA})$	溶蚀率/%
1	34.2:0.8:1.0	25.99
2	38.0:1.0:1.0	28.75
3	47.5:1.5:1.0	28.36
4	57.0:2.0:1.0	30.77

续表

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA})$	溶蚀率/%
5	76.0:3.0:1.0	34.82
6	29.2:1.2:1.0	23.05
7	34.5:1.2:1.0	24.18
8	52.8:1.2:1.0	27.87
9	71.1:1.2:1.0	38.26
10	107.8:1.2:1.0	31.32

表 2 缓速剂 ADM 单体配比优化

序号	$n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA})$	溶蚀率/%
1	44.0:10.0:1.0	94.85
2	60.0:14.0:1.0	96.80
3	76.0:18.0:1.0	95.86
4	92.0:22.0:1.0	99.11
5	108.0:26.0:1.0	99.34
6	42.0:17.0:1.0	84.27
7	54.0:17.0:1.0	92.66
8	82.0:17.0:1.0	91.84
9	102.0:17.0:1.0	96.26
10	162.0:17.0:1.0	97.24

由表 1 可知,随着 APEG-2400 摩尔分数的增加,溶蚀率逐步增大,由于 APEG-2400 的活性较低,过量的 APEG-2400 会降低缓速剂的聚合程度,从而影响其缓速效果,但 APEG-2400 摩尔分数过低又会影响到其吸附性能,所以其最优的摩尔比为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$ 。

由表 2 可知,当  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17.0 : 1.0$  时,溶蚀率最低,缓速剂缓速效果最好,并且在研究的摩尔比范围内其溶蚀率随 DMC 摩尔分数的改变变化不明显。对比表 1 和表 2 可以发现,AAM 的溶蚀率大大低于 ADM,表明 APEG-2400 的吸附作用强于 DMC。

## 2.2 引发剂质量分数的优化

引发剂能为反应提供自由基,促进反应发生,其加量会影响缓速剂的缓速效果。分别固定 AAM 和 ADM 的单体摩尔比为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$  和  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17.0 : 1.0$ ,单体质量分数为 20%、反应温度为 60℃、反应时间为 5 h 时,引发剂质量分数对溶蚀率的影响如图 1 所示。

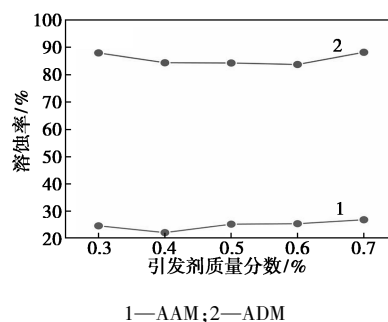


图 1 引发剂质量分数的优化

由图 1 可知,随着引发剂质量分数的增大,AAM 和 ADM 的溶蚀率均先降低后增加,当引发剂质量分数分别为 0.4% 和 0.6% 时溶蚀率最低,缓速性能最好。适量的引发剂有助于反应进行,质量分数过低不利于反应的引发,质量分数过高自由基数目增加,发生链终止概率增加,从而影响缓速剂聚合效果。

## 2.3 单体浓度优化

固定 AAM 和 ADM 的单体摩尔比为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$  和  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17.0 : 1.0$ ,引发剂质量分数为 0.4% 和 0.6%、反应温度为 60℃、反应时间为 5 h,单体质量分数对溶蚀率的影响如图 2 所示。

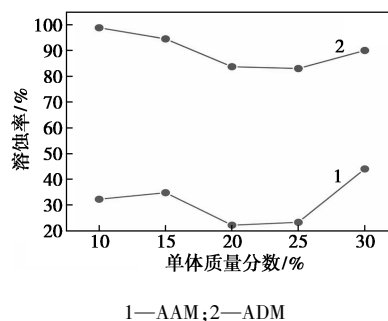


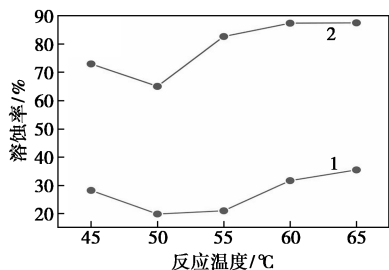
图 2 单体质量分数的优化

由图 2 可知,随着单体质量分数的增大,AAM 和 ADM 的溶蚀率均先降低后上升,当单体质量分数分别为 20% 和 25% 时溶蚀率最低,缓速性能最好。在聚合反应过程中,单体质量分数过低使得单体之间的有效碰撞概率降低,聚合程度低;单体质量分数过高使得反应体系中自由基相互碰撞概率增加,链终止的概率增大。

## 2.4 反应温度优化

固定 AAM 和 ADM 的单体摩尔比为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$  和  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17.0 : 1.0$ ,引

发剂质量分数 0.4% 和 0.6%、单体质量分数为 20% 和 25%、反应时间为 5 h, 反应温度对溶蚀率的影响如图 3 所示。



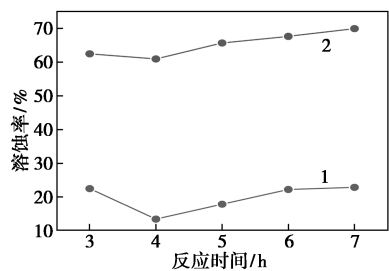
1—AAM; 2—ADM

图 3 反应温度优化

由图 3 可知, 随着温度上升, AAM 和 ADM 的溶蚀率先降低后增大, 当反应温度为 50°C 时溶蚀率最低, 缓速效果最好。反应体系温度过低, 引发剂分解速率和分子热运动慢, 聚合难以发生; 温度过高, 引发剂分解速度过快, 自由基数目增多, 发生链终止的概率增加, 从而降低缓速剂缓速性能。

### 2.5 反应时间优化

固定 AAM 和 ADM 的单体摩尔比为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$  和  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17.0 : 1.0$ 、引发剂质量分数为 0.4% 和 0.6%、单体质量分数为 20% 和 25%、反应温度为 50°C, 反应时间对溶蚀率的影响如图 4 所示。



1—AAM; 2—ADM

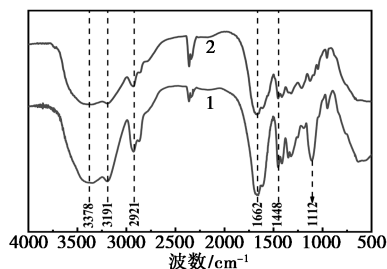
图 4 反应时间优化

由图 4 可知, 随着反应时间的增加, AAM 和 ADM 的溶蚀率均先降低后增加, 在反应时间为 4 h 时, 溶蚀率最低, 缓速效果最好。聚合反应的时间过短, 单体反应不完全, 聚合程度低, 缓速剂的官能团含量少; 聚合时间过长会增加聚合物的分子质量, 不利于低黏吸附型缓速剂, 同时不利于吸附官能团和成膜单体的官能团的协同作用。

### 2.6 红外光谱分析

采用 KBr 压片法, 利用北京瑞利分析仪器有限

公司生产的 WQF520 型红外光谱仪对缓速剂 AAM 和 ADM 进行结构表征, 结果如图 5 所示。



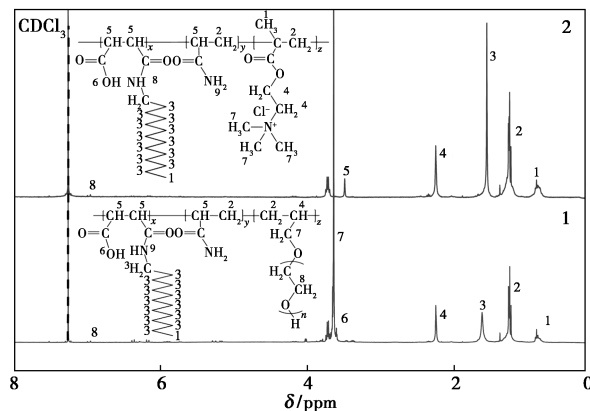
1—AAM; 2—ADM

图 5 缓速剂 AAM 和 ADM 的红外光谱图

由图 5 可知, 缓速剂 AAM 和 ADM 均在 3 384、3 191  $\text{cm}^{-1}$  处出现—N—H 的伸缩振动峰, 2 921  $\text{cm}^{-1}$  处出现—C—H 的伸缩振动峰, 1 662  $\text{cm}^{-1}$  处出现酰胺基—C=O 的伸缩振动峰, 1 448  $\text{cm}^{-1}$  处出现甲基与亚甲基剪式伸缩振动峰, 而 1 112  $\text{cm}^{-1}$  是 APEG-2400 上—C—O—C—的伸缩振动峰。初步证明缓速剂 AAM 和 ADM 成功合成。

### 2.7 核磁氢谱分析

用氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 作溶剂, 利用日本电子株式会社生产的 JNM-ECZ400S/L1 型核磁氢谱仪对缓速剂 AAM 和 ADM 进行结构表征, 结果如图 6 所示。



1—AAM; 2—ADM

图 6 缓速剂 AAM 和 ADM 的核磁氢谱图

由图 6 可知,  $\delta = 0.87$  ppm 处的峰是长碳链上— $\text{CH}_3$ —中质子的化学位移,  $\delta = 1.24$  ppm 处的峰是主链上— $\text{CH}_2$ —中质子的化学位移,  $\delta = 1.55$  ppm 处的峰是疏水单体长碳链上— $(\text{CH}_2)_{14}$ —中质子的化学位移,  $\delta = 2.25$  ppm 处的峰是— $\text{CH}-(\text{C}=\text{O})$ —中质子的化学位移,  $\delta = 3.49$  ppm 处的峰是— $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ —中质子的化学位移,  $\delta = 6.90$  ppm 处的峰是疏水单体— $\text{C}=\text{O}-(\text{NH})$ —中质子的化学位移, 由于缓速

剂 AAM 中含有聚氧乙烯醚,因此在  $\delta=3.64$  ppm 和  $\delta=3.71$  ppm 处分别代表  $-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  和  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$  中质子的化学位移。综合红外光谱和核磁氢谱分析,证明缓速剂 AAM 和 ADM 成功合成。

## 2.8 缓速剂 AAM 和 ADM 的性能评价

### 2.8.1 不同质量浓度下缓速酸的黏度与缓速率

在 20% 的盐酸溶液中分别加入不同质量的缓速剂得到不同质量浓度的缓速酸溶液,利用六速旋转黏度计分别在  $50^\circ\text{C}$ 、 $170\text{ s}^{-1}$  和  $80^\circ\text{C}$ 、 $170\text{ s}^{-1}$  的条件下测得缓速酸溶液的黏度,结果如表 3 和表 4 所示,通过 1.3 中所述的方法评价其缓速率,实验结果如图 7 和图 8 所示。

表 3  $50^\circ\text{C}$  下不同质量浓度的缓速酸溶液黏度

	mPa·s						
质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3000	5000	7000	9000	11000	13000	15000
AAM	3	6	9	12	33	60	99
ADM	3	3	6	12	21	33	39

表 4  $80^\circ\text{C}$  下不同质量浓度的缓速酸溶液黏度

	mPa·s				
质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	7000	9000	11000	13000	15000
AAM	3	3	6	12	27
ADM	3	3	3	9	18

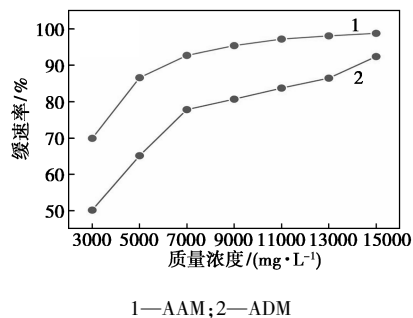


图 7  $50^\circ\text{C}$  下不同质量浓度缓速酸的缓速率

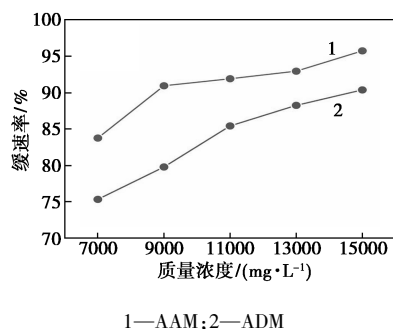


图 8  $80^\circ\text{C}$  下不同质量浓度缓速酸的缓速率

由表 3 和表 4 可知,随着缓速剂质量浓度的增大,AAM 和 ADM 型缓速酸的黏度也逐渐增大,质量浓度为  $9\ 000\text{ mg/L}$  及以下时,缓速酸黏度低,小于  $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,便于注入与返排。由图 7 和图 8 可知,随着缓速剂质量浓度的增大,AAM 和 ADM 型缓速酸的缓速率也逐渐增大,且在每个质量浓度点上,AAM 的缓速率均高于 ADM。

在  $80^\circ\text{C}$  条件下,AAM 和 ADM 型缓速酸黏度都较低,证明其缓速效果并不是由黏度实现,而是由于缓速剂 AAM 和 ADM 在岩石表面吸附形成保护膜,减缓了酸岩反应速率,并且根据缓速率证明 APEG-2400 的吸附性能优于 DMC。

### 2.8.2 酸岩反应速率研究

岩样与酸液接触面积的大小对酸岩反应速率影响较大,因此用环氧树脂包裹岩样,仅留出一面与酸液反应,固定反应面积为  $4\text{ cm}^2$ ,将制备好的岩样放入反应器中,利用注射器注入  $30\text{ mL}$  质量浓度为  $9\ 000\text{ mg/L}$  的缓速酸溶液与之反应,反应体系温度为  $70^\circ\text{C}$ ,反应总时间为  $120\text{ min}$ ,每  $5\text{ min}$  记录 1 次  $\text{CO}_2$  的累积量,通过计算得到酸岩反应速率,结果如图 9 所示。

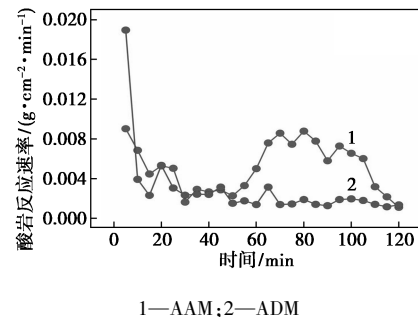


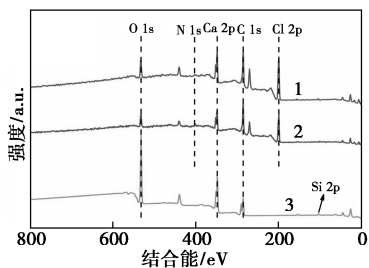
图 9 AAM 和 ADM 型缓速酸的酸岩反应速率

由图 9 可知,AAM 的初始酸岩反应速率远低于 ADM,表明 AAM 比 ADM 能更迅速地在岩样表面发生吸附形成吸附膜,证明 APEG-2400 的吸附性能优于 DMC;而随着时间的增加,ADM 的酸岩反应率先降低后趋于稳定,表明缓速剂在岩样表面形成了稳定的吸附;而 AAM 的酸岩反应率先降低后增加再降低,表明缓速剂具有先吸附后脱附的性能,可以减少由于在岩石表面吸附带来的伤害问题<sup>[16]</sup>。

## 2.9 X 射线光电子能谱分析

在酸岩反应过程中,缓速剂在岩石表面发生吸附,岩样表面的元素种类及含量也发生变化。岩样与缓速酸溶液反应后,取出并烘干,刮下表面附着的聚合物,用 X 射线光电子能谱仪分析元素种类及含

量,结果如图 10 所示。



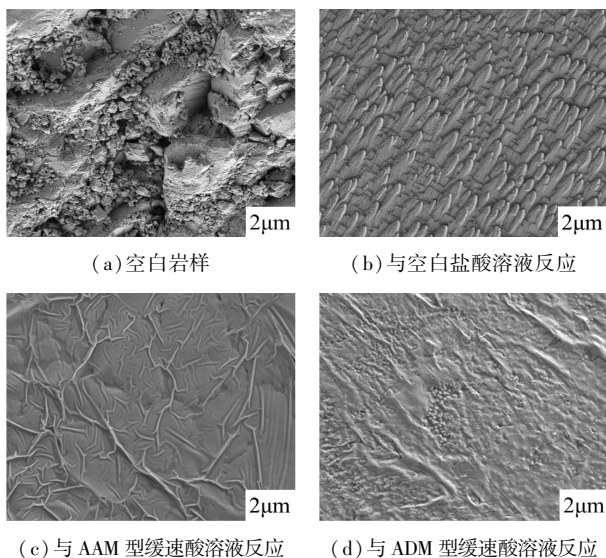
1—AAM;2—ADM;3—空白

图 10 AAM 和 ADM 的 X 射线光电子能谱图

由图 10 可知,空白岩样表面主要是 O、Ca、C 元素,岩样分别与 AAM 和 ADM 型缓速酸反应后,O、Ca、C 元素峰强度发生变化且新出现 N 元素,这是由于缓速剂在岩样表面形成吸附,使得 Ca、O 元素峰强度降低,而 C 元素峰强度增大并且新出现 N 元素,进一步证明 2 种缓速剂均在岩石表面发生了吸附行为。

### 2.10 扫描电子显微镜表征

在 20% 的盐酸溶液中加入缓速剂配制成质量浓度为 9 000 mg/L 的缓速酸溶液,在 80℃ 条件下岩样与酸液反应 15 min 后取出并烘干,用扫描电子显微镜观察岩样表面,结果如图 11 所示。



(a) 空白岩样

(b) 与空白盐酸溶液反应

(c) 与 AAM 型缓速酸溶液反应

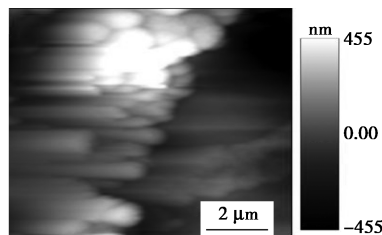
(d) 与 ADM 型缓速酸溶液反应

图 11 岩石表面在不同条件下的扫描电镜图

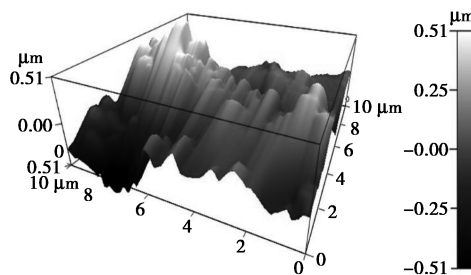
由图 11(a) 和图 11(b) 可知,初始岩样表面粗糙,与空白盐酸反应 15 min 后,岩样表面的沟壑与凸起消失变得平滑;由图 11(c) 和图 11(d) 可知,岩样与 AAM 和 ADM 型缓速酸反应后沟壑与凸起也消失了,且岩样表面均吸附有吸附膜,但 AAM 形成的吸附膜更致密,能更好地减缓  $H^+$  与岩样的接触,从而实现更加优秀的缓速效果。

### 2.11 原子力显微镜表征

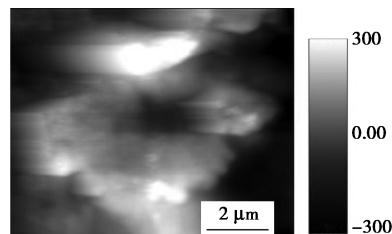
同样在 20% 的盐酸溶液中加入缓速剂配制成质量浓度为 9 000 mg/L 的缓速酸溶液,岩样在 80℃ 条件下与酸液反应 15 min 后取出并烘干,利用原子力显微镜观察岩样表面吸附膜的状态,进一步研究 2 种缓速剂在岩样表面吸附性能的差异,结果如图 12 和表 5 所示。



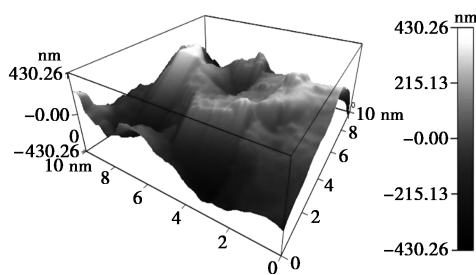
(a) 与 AAM 缓速酸溶液反应平面图



(b) 与 AAM 缓速酸溶液反应三维图



(c) 与 ADM 缓速酸溶液反应平面图



(d) 与 ADM 缓速酸溶液反应三维图

图 12 岩石表面在不同条件下的平面图与三维形貌图

表 5 岩石表面在不同条件下的粗糙度

缓速酸类型	粗糙度/nm			
	Max	Min	Ra	Rq
AAM	769.675	-702.795	157.724	221.860
ADM	367.377	-527.928	123.027	148.938

由图 12(a)、12(c)可以看出,缓速剂 AAM 和缓速剂 ADM 都在岩石表面形成吸附膜。结合三维图与表 5 可以看出,缓速剂 AAM 形成的吸附膜最大高度、 $R_a$  与  $R_q$  均大于 ADM,这是由于缓速剂 AAM 的聚氧乙烯醚长支链的结构在岩石表面的吸附能力更强<sup>[22]</sup>,附着更多的缓速剂分子,伴随机械滞留使得更多的缓速剂分子附着在先吸附在岩石表面的聚合物层上<sup>[23]</sup>,增大了聚合物层的厚度,减缓  $H^+$  到岩石表面的传质速率,从而起到更好的缓速效果,与 SEM 的检测结果一致。

### 3 结论

(1)通过单因素实验得到缓速剂 AAM 的合成条件为  $n(\text{AM}) : n(\text{APEG-2400}) : n(\text{C14MA}) = 29.2 : 1.2 : 1.0$ ,引发剂质量分数为 0.4%、单体质量分数为 20%、反应温度为 50℃、反应时间为 4 h;ADM 的合成条件为  $n(\text{AM}) : n(\text{DMC}) : n(\text{C14MA}) = 42.0 : 17 : 1.0$ ,引发剂质量分数为 0.6%、单体质量分数为 25%、反应温度为 50℃、反应时间为 4 h。

(2)50℃和 80℃条件下,质量浓度为 9 000 mg/L 及以下的 AAM 和 ADM 型缓速酸均保持低黏状态,都具有一定的缓速性能,说明 2 种类型的缓速酸并不是靠增大酸液黏度来实现缓速效果。

(3)通过 XPS、SEM 和 AFM 的表征发现,缓速剂 AAM 和 ADM 均能在岩石表面发生吸附形成吸附膜,但 AAM 在岩石表面的吸附能力更强,形成的吸附膜更厚,因此其缓速性能更好。

(4)APEG-2400 比 DMC 更适合作为低黏吸附型酸化缓速剂的吸附单体。

### 参考文献

- [1] 张合文.碳酸盐岩酸蚀蚓孔实验模拟及分形模型研究[D].北京:中国科学院研究生院,2015.
- [2] Robail F, Sanyal S, B M Noor R Azudin A N, et al. Machine learning for facies distribution of large carbonate reservoir models—A case study[C].proceedings of the International Petroleum Technology Conference, 2023.D022S038R003.
- [3] 张拓峰.碳酸盐岩缝洞型油藏水驱井间干扰特征及井网构建方法[D].北京:中国石油大学,2021.
- [4] 王永辉,李永平,程兴生,等.高温深层碳酸盐岩储层酸化压裂改造技术[J].石油学报,2012,33(S2):166-173.
- [5] 李阳,康志江,薛兆杰,等.中国碳酸盐岩油气藏开发理论与实践[J].石油勘探与开发,2018,45(4):669-678.
- [6] 刘秋均.碳酸盐岩储层异常高温井酸液体系与工艺优化技术[D].北京:中国石油大学,2021.
- [7] 王作乾,范喆,陈希,等.2022 年度全球油气开发现状、形势及启示[J].石油勘探与开发,2023,50(5):1016-1031,1040.
- [8] 何登发,贾承造,赵文智,等.中国超深层油气勘探领域研究进展与关键问题[J].石油勘探与开发,2023,50(6):1162-1172.
- [9] Liu H, Cui S, Meng Y, et al. Dynamic analysis of wellbore stress field and wellbore stability in carbonate reservoir production process [J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019, 12:1-13.
- [10] Liu Y, Tang Y, Chang Q, et al. Development of a novel heat- and shear-resistant nano-silica gelling agent [J]. Nanotechnology Reviews, 2022, 11(1):2786-2799.
- [11] Suleimanov B A, Gurbanov A Q, Tapdigov S Z. Gel system for water shut-off operations in oil wells[C].proceedings of the SPE Caspian Technical Conference and Exhibition, F, 2023.D031S018R002.
- [12] 孙亚东,杨立,李新亮.高温酸化杂化胶凝剂的研制与性能评价[J].油田化学,2023,40(2):223-228.
- [13] 葛一卓,赵文娜,张丛,等.耐高温聚乙醇酸缓速酸的制备与性能评价[J].油田化学,2023,40(3):394-400.
- [14] 全红平,杨星,刘鹏飞.碳酸盐岩储层低黏酸化缓速剂关键吸附单体研究[J].断块油气田,2023,30(4):698-704.
- [15] 吴洋,王金玉,郭帆,等.阳离子聚合物型酸液缓速剂的合成与性能评价[J].现代化工,2018,38(1):102-106.
- [16] 叶正荣,全红平,裴智超,等.低黏吸附型酸化缓速剂的合成及性能评价[J].化工进展,2020,39(4):1396-1404.
- [17] Abele S, Graillat C, Zicmanis A, et al. Hemiesters and hemiamides of maleic and succinic acid; Synthesis and application of surfactants in emulsion polymerization with styrene and butyl acrylate [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1999, 10(6):301-310.
- [18] 唐雅娟.马来酸单胺可聚合乳化剂的合成及在丙烯酸酯乳液聚合中的应用[D].南宁:广西大学,2007.
- [19] Janni D S, Rajput G, Pandya N, et al. Interfacial properties of novel surfactants based on maleic and succinic acid for potential application in personal care [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 342: 117484.
- [20] Huang K, Yoon R H. Surface forces in the thin liquid films (TLFs) of water confined between n-alkane drops and hydrophobic gold surfaces [J]. Langmuir, 2019, 35(48):15681-15691.
- [21] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean Fuels [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(5):1692-1744.
- [22] Li H, Ji D, Chen C, et al. Effect of fatty acid methyl ester polyoxyethylene ether on the rheological properties of cement filled with artificial marble waste powders [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 328:129503.
- [23] Ekanem E M, Rücker M, Yesufu-Rufai S, et al. Novel adsorption mechanisms identified for polymer retention in carbonate rocks [J]. JCIS Open, 2021, 4:100026. ■