

一种压驱一体化乳液稠化剂的制备及性能研究

魏俊*, 戴秀兰

(中石化江汉石油工程有限公司页岩气开采技术服务公司, 湖北 武汉 430074)

摘要:以丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠为聚合单体,向聚合反应中引入功能单体双键改性的纳米材料,以溶解速度、增黏能力和润湿性为评价指标对其部分聚合条件进行了优化,通过乳液聚合法合成了一种压驱一体化压裂用乳液稠化剂 DW-1。结果表明,该乳液稠化剂最佳的聚合条件为单体质量分数为 25%、功能单体加量为 0.2%、引发剂加量为 0.12%、聚合温度为 25℃、聚合反应 3 h;通过红外光谱证明了其分子结构设计的合理性;该乳液稠化剂具有良好的溶解性能和增黏性能,1 min 黏度即达到最大黏度的 90%以上,可用于配制一体化压裂液;配制的压裂液具有良好的耐温耐剪切性能,降阻率大于 70%;破胶液的驱油效率高达 15.63%。

关键词: 纳米材料; 条件优化; 乳液稠化剂; 压裂-驱油一体化工作液; 驱油效率

中图分类号: TQ323.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S1-0139-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.026

Preparation and properties of a lotion thickener for fracturing-oil displacement integrated working fluid

WEI Jun*, DAI Xiu-lan

(Shale Gas Development Technology Service Company, Sinopec Jianghan Oil Engineering Co., Ltd., Wuhan 430074, China)

Abstract: Taking acrylamide, acrylic acid, and sodium 2-acrylamide 2-methylpropane sulfonate as monomers along with double bonds modified nano materials (functional monomer), DW-1, a lotion thickener for fracturing-oil displacement integrated working fluid, is synthesized via lotion polymerization method. Some polymerization conditions are optimized with the dissolution rate, thickening ability, and wettability as evaluation indicators. The optimum polymerization conditions for the lotion thickener are obtained as follows: the concentration of monomer is 25%, the amount of functional monomer is 0.2%, the dosage of initiator is 0.12%, the polymerization temperature is 25℃, and the polymerization reaction is 3 h. The rationality of design of the molecular structure is proved by means of infrared. This lotion thickener has good solubility and thickening properties, and its viscosity in 1 minute can exceed 90% of the maximum viscosity, which can be used to prepare an integrated fracturing fluid. The fracturing fluid prepared from this thickener presents good temperature resistance and shear resistance, with a resistance reduction rate greater than 70%. The oil displacement efficiency of the gel breaking fluid with the thickener is as high as 15.63%.

Key words: nano materials; condition optimization; lotion thickener; fracturing-oil displacement integrated working fluid; oil displacement efficiency

致密油藏多采用水平井细分段,针对每一段分别进行加砂压裂,可有效提高致密油藏的动用体积。当地层能量逐渐衰竭,部分油田采用单井注水或注气吞吐的方式补充地层能量,以提高采收率^[1-3]。但由于储层基质渗透率低,在现有条件下,通过井间驱替采油的方式难以建立有效注采井网,提高采收率难度极大。且常规压裂作业后期,大约有 30%~80% 的前期注入流体返排出来,一方面产生了大量的油田作业废液需要进行处理,另一方面将前期注入大量流体携带的能量也释放出来,造成了 90% 以上的能量损失^[4-6]。

为了高效开发致密油藏,解决现有压裂及注水面临的难点问题,本文合成了一种压驱一体化压裂

液用聚丙烯酰胺类乳液稠化剂,在聚合物合成的过程中引入一种纳米活性材料类功能单体,并对其合成条件进行优化。该乳液稠化剂不仅能很好地满足大规模一体化加砂压裂施工,同时压裂液破胶后还具有优良的洗油、驱油功能,返排过程中能对储层基质内原油进行驱替,显著提高原油采收率^[7-12]。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

丙烯酰胺(AM),工业品,济南晴天化工科技有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠(AMPS),工业品,寿光荣晟新材料有限公司;功能单体双键改性纳米蒙脱土 W,自制;SP-80、TW-60,工业品,江苏

收稿日期:2024-05-16;修回日期:2024-12-31

作者简介:魏俊(1988-),男,硕士,高级工程师,研究方向为油田化学,通讯联系人,553044317@qq.com。

海安石油化工有限公司;丙烯酸(AA)、过硫酸钾、四甲基乙二胺、氯化钠、环己烷均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

DF-101S 恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司;250 mL 四口烧瓶、渗吸瓶,成都蜀牛玻璃仪器公司;BSA223S-CW 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;多功能岩心驱替装置,江苏拓创科研仪器有限公司;悬浮搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;MARS60 高温流变仪(密闭圆筒系统、PZ38 转子),德国 HAAKE 公司;Fann35 六速旋转黏度计,青岛海通达专用仪器有限公司;自动接触角测量仪,上海艾飞思精密仪器有限公司;摩阻测试系统,济南思明特科技有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,武汉凯尔文光电技术有限公司。

1.2 乳液稠化剂的合成

水相:将各单体(丙烯酰胺:丙烯酸:2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠=3:2:0.5)用 51 g 超纯水溶解,加入一定量的双键改性纳米蒙脱土 W 并搅拌均匀,待单体溶解完全后再加入 3 g NaCl,体系 pH 用 NaOH 调至 8,搅拌均匀备用。

油相:将 25 g SP-80 和 TW-60 复配的 HLB 为 9.16 的乳化剂溶于 75 g 环己烷中,搅拌均匀后备用。

聚合反应:取上述水相 44 g,在匀速搅拌条件下逐滴加入到 66 g 油相中,加完后继续搅拌,待乳液清澈透明时即形成了稳定的乳液。将乳液加入四口烧瓶中,设置水浴锅温度为反应温度,向四口烧瓶的液体中通入纯度为 99.99% 的 N_2 ,并用 300~500 r/min 的转速搅拌 1 h,升温至聚合温度,继续搅拌 0.5 h 后,称取引发剂(过硫酸钾与四甲基乙二胺的摩尔比为 1:1)用超纯水溶解,然后用滴管逐滴加入到四口烧瓶中,聚合完成后得到的产物即为乳液型稠化剂 DW-1。DW-1 分子结构设计如图 1 所示。

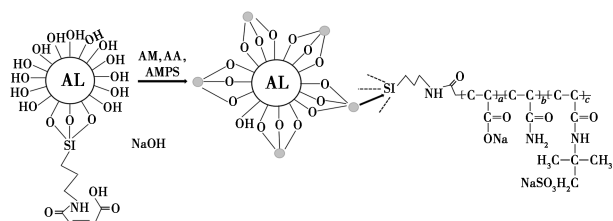


图 1 DW-1 分子结构设计图

1.3 实验方法

1.3.1 溶解增黏性能

取 500 mL 自来水于烧杯中,调节悬臂搅拌器的

速度至 $(1\ 100 \pm 50)$ r/min,开启搅拌器,待搅拌速度稳定后,使用注射器向漩涡中匀速加入乳液稠化剂,全部加入后开始计时,观察液体的拉丝时间,并测试搅拌 1 min 和 5 min 时的液体表观黏度。

1.3.2 润湿反转性能

准备 5 mm 左右厚度的低渗砂岩岩心切片,用砂纸将切面打磨平整后,用酒精和蒸馏水清洗砂岩岩心片,在 105℃ 烘箱中放置一天进行干燥;将岩心片放入原油中,60℃ 浸泡 48 h 以上进行老化,使其成为油湿表面;取出砂岩岩心片,用纸将表面油擦拭干净,向岩心表面滴上待测液体,使用接触角测量仪测量液体滴上岩心表面 5 min 后岩心片表面、空气、水三相接触角。

1.3.3 耐温耐剪切性能

采用高温流变仪,将 70 mL 制备好的压裂液装入密闭系统,设定剪切速率为 $170\ s^{-1}$,在测试温度条件下恒定剪切 90 min,得到样品在该温度下的黏温曲线。

1.3.4 降阻性能

使用管道环路摩阻测试系统对减阻剂进行摩阻测试,提前配制测试液 10 L,测试管线内径 8 mm,调节流速,当排量达到最大排量(约 $4.0\ m^3/h$)时,记录摩阻的数据,与清水的摩阻数据对比,绘制降阻率-时间曲线图。

1.3.5 渗吸驱油性能

将实验岩心抽真空用模拟地层水饱和,用恒压恒速泵驱替 5 PV 以上,测定水相渗透率;接着进行油驱水,将实验岩心驱替至束缚水状态,记录驱出水体积,该体积即为岩心中的含油量;将实验岩心放入装有待测样品的自吸仪,让岩心自吸排油,记录随时间变化的排油量;当排出油的体积连续 72 h 不再变化,记录总的排油体积,进行自吸效率计算:

$$\text{渗吸驱油效率} / \% =$$

$$(\text{自吸排油体积} / \text{油驱水驱出水体积}) \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 乳液稠化剂合成条件优化

2.1.1 聚合单体浓度优化

单体浓度主要影响聚合物的增黏能力,因此通过检测聚合物增黏性来对单体浓度进行优化。固定引发剂加量为单体总质量的 0.2% (过硫酸钾和四甲基乙二胺的摩尔比为 1:1)、反应温度为 35℃、功能单体的加量为单体总质量的 0.2%,改变单体总质量分数分别为 20%、25%、30%、35%、40%,其他反

应条件参照 1.2, 合成聚合物后, 测试其溶解增黏性, 测试结果如图 2 所示。

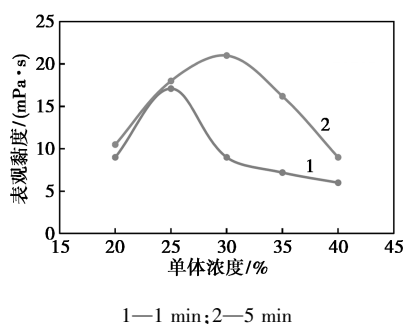


图 2 单体质量分数对聚合物产品性能的影响

由图 2 数据可以看出, 当单体质量分数为 30% 时, 聚合物的分子量最大, 即增黏性最好, 但是其溶解性相比于单体质量分数为 25% 时的产物略差, 随着单体质量分数增加, 自加速效应增大, 反应单体间接触几率增大, 聚合物的黏度随之增加; 当质量分数超过 30% 之后, 单体大量参与反应, 放出的大量热量得不到及时释放使得分子之间发生链转移, 大分子链发生断裂, 聚合物溶液黏度反而有所下降, 且得到的产物稳定性差。因此最佳的单体总质量分数为 25%。

2.1.2 功能单体浓度优化

双键改性纳米蒙脱土 W 的用量主要影响聚合物破胶后的表面活性。固定聚合条件, 调整 W 的加量分别为单体总质量的 0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%, 将得到的聚合物配制成 0.2% 的水溶液, 加入 0.005% 的过硫酸铵搅拌均匀, 置于 90℃ 水浴锅恒温 2 h 制备破胶液, 测试破胶液在岩心片表面 5 和 60 s 的接触角, 实验结果见表 1。

表 1 功能单体加量对聚合物溶液润湿性能的影响

功能单体加量/%	0.2% 液体黏度/ (mPa·s)	5 s 接触角/ (°)	60 s 接触角/ (°)
0	21.0	108.9	102.2
0.1	19.5	96.0	81.1
0.2	18.0	48.2	31.0
0.3	15.0	54.4	29.2
0.4	9.0	52.8	27.7

由表 1 中实验数据可以看出, 功能单体的加入可以显著提高液体的润湿性, 降低其在油湿表面的接触角, 但功能单体因具有较大的空间位阻, 随着用量的增加, 聚合反应程度降低, 即液体表观黏度降低, 因此功能单体最佳加量为 0.2%。

2.1.3 引发剂加量优化

根据自由基聚合机理可知, 在一定条件下, 引发剂加量影响聚合物分子量, 因此同样通过考察聚合物的溶解时间和增黏能力优化引发剂加量, 实验结果见图 3。

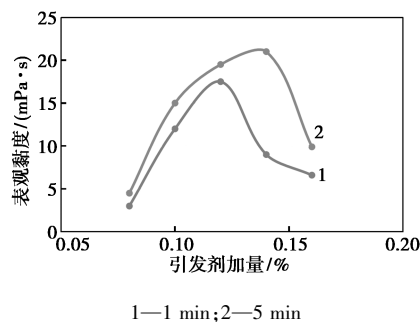


图 3 引发剂加量对聚合物产品性能的影响

由图 3 数据可以看出, 在引发剂质量分数小于 0.12% 时, 聚合物的增黏能力随着引发剂加量的增加而增加, 引发剂质量分数大于 0.12% 时, 增黏能力则快速下降。主要因为引发剂浓度增大, 其分解的初级自由基数量不断增加, 除了被杂质消耗一部分外还可以让单体进行充分的反应, 因此聚合物的增黏能力增强; 但是引发剂达到一定浓度后, 分解的初级自由基太多, 反应速度会过快, 加大了链终止的机会, 聚合度也大大下降, 同时放热过快, 链终止的机会加大, 也会降低聚合物的增黏能力。另外, 引发剂的浓度过大容易发生爆聚, 有安全隐患。综合考虑溶解时间和增黏能力, 得到最佳的引发剂质量分数为 0.12%。

2.1.4 聚合温度优化

聚合温度对聚合物的分子结构和引发剂的分解速率产生影响, 聚合温度的优化结果见图 4。由图 4 结果可以看出, 在聚合过程中, 提高反应温度可以增加分子间的酰亚胺化交联和分子间叔碳自由基的偶合交联反应, 进而影响产物的溶解性能, 使产物的溶解性变差甚至无法溶解, 因此最佳的反应温度为 25℃。

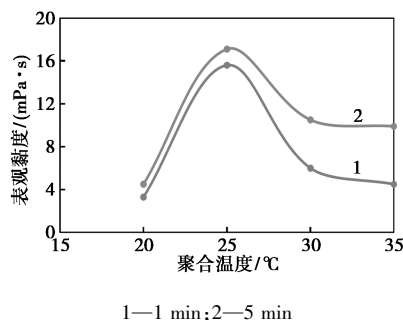


图 4 聚合温度对聚合物产品性能的影响

2.1.5 反应时间优化

当聚合温度保持不变的情况下,单体的转化率会受到引发剂半衰期的影响,因此在聚合反应的过程中,当引发剂的半衰期和聚合反应进行的时间相近时,引发剂的利用效率较高。但是延长聚合反应的时间会在提高单体转化率的同时降低生产设备的利用率,导致生产成本提高。由图 5 实验数据可以看出,液体黏度随着聚合时间的延长而增加,当聚合时间超过 3 h 后,聚合物的增黏能力变化很小接近平稳,即此时继续延长聚合时间对聚合物性能的提高十分有限,因此选用聚合时间为 3 h。

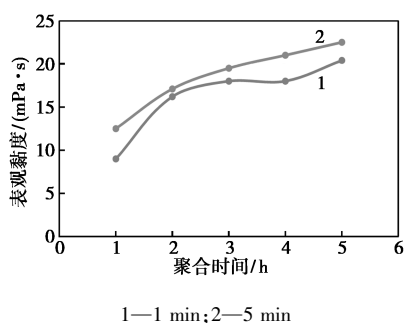


图 5 聚合时间对聚合物产品性能的影响

2.2 乳液稠化剂表征及压驱一体化压裂液性能评价

2.2.1 DW-1 红外光谱

将聚合物稠化剂提纯后充分干燥,采用 KBr 压片法对聚合物稠化剂进行红外光谱分析,结果如图 6 所示。在图 6 的红外谱图中,位于 $1\ 713\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 651\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是来自于 AA 中 $-\text{C}-\text{O}-$ 的对称和反对称振动,在 $3\ 423\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 AA 和 AMPS 的 $\text{O}-\text{H}$ 键拉伸振动,在 $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰, $1\ 651\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰归属于 AM 和 AMPS 中 $\text{C}-\text{N}$ 的拉伸振动, $1\ 049\ \text{cm}^{-1}$ 处的信号是源于 AMPS 中磺酸基的特征峰,位于 $565\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自于黏土夹层中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动,在 $779\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的伸缩振动。这些结果表明,对双键改性纳

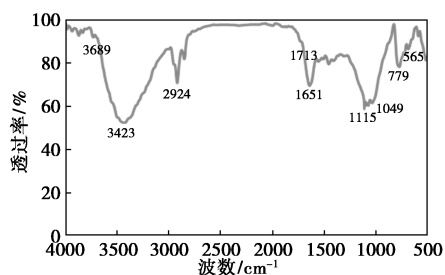
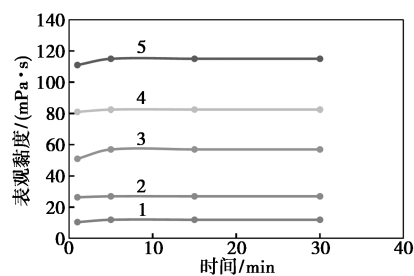


图 6 DW-1 红外光谱图

米蒙脱土 W 的接枝改性是成功的,同时证明之前的分子结构设计也是合理可行的。

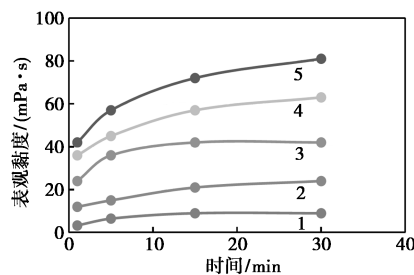
2.2.2 溶解时间及增黏能力

改变 DW-1 的使用量,测试其在清水和 20 000 mg/L 的盐水中的黏度随时间的变化情况,测试数据见图 7、图 8。由图 7 可以看出,随着 DW-1 用量的增加,液体的表观黏度增加,当 DW-1 用量为 0.5% 时,液体表观黏度为 $57\ \text{mPa}\cdot\text{s}$,表现出较强的增黏能力;当 DW-1 的用量固定时,液体 1 min 时的黏度能达到 5 min 黏度的 90% 以上,5 min 时液体的黏度基本趋于稳定。DW-1 在 20 000 mg/L 矿化度的盐水起黏时间比清水中略长(图 8),这是因为溶液中的金属离子会引起聚合物链段的蜷缩,使其不能充分展开,而 DW-1 的分子链中引入了强抗盐基团磺酸基团,因此盐水对其起黏时间影响较小,15 min 黏度达到最大黏度的 80% 以上,表明该乳液稠化剂具有良好的抗盐性能。



1—0.1%;2—0.3%;3—0.5%;4—0.7%;5—0.9%

图 7 不同 DW-1 使用量在清水中液体黏度随时间的变化情况



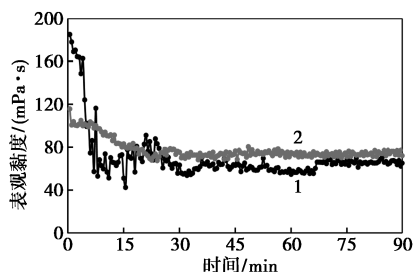
1—0.1%;2—0.3%;3—0.5%;4—0.7%;5—0.9%

图 8 不同 DW-1 用量在盐水(20 000 mg/L)中液体黏度随时间的变化情况

2.2.3 耐温性能

图 9 是压裂液的耐温耐剪切性能测试曲线。可以看出,液体在升温阶段,随着温度的升高黏度下降。这是因为聚合物分子链在一定温度下会发生降解,当温度达到预定值之后,由于液体的结构强度达到平衡,压裂液黏度保持稳定。两组配方在不同实

验温度下,体系黏度均能够保持在 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上,充分证明该压裂液在实验温度及应力场中保持着较强的空间结构,具有很好的耐温耐剪切性能。

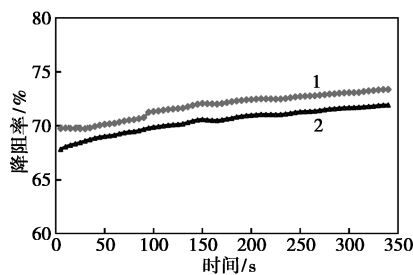


1—0.2% DW-1-120℃;2—0.8% DW-1-90℃

图9 DW-1溶液耐温耐剪切性能测试

2.2.4 降阻性能

由图10可以看出,当排量稳定后,由DW-1所配制的不同浓度的滑溜水降阻率也逐渐趋于平稳,在 $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 的排量下,以上几种浓度的稠化剂配制的滑溜水降阻率均在70%以上。

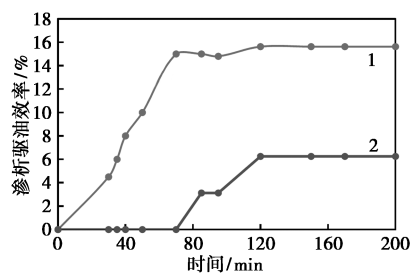


1—0.1% DW-1;2—0.4% DW-1

图10 DW-1溶液降阻性能测试

2.2.5 渗吸洗油性能

渗吸洗油实验数据见图11。



1—0.1% DW-1;2—0.1%普通降阻剂+0.1%助排剂

图11 DW-1溶液驱油效率测试曲线

由实验结果可以看出,在相同的实验条件下,乳液稠化剂DW-1配制的压裂液体系的渗吸速率为15.63%,明显高于普通压裂液体系的6.25%,且DW-1破胶液中很快出油,80 min时出油量即达到

最大值,普通压裂液破胶液则接近80 min才见油。这主要源于DW-1对岩心具有更强的润湿性,可以更快地渗吸到岩心的孔隙中,进而将油驱替出来。

3 结论

(1)以丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠为聚合单体,向聚合反应中引入双键改性的纳米材料,采用乳液聚合法合成了一种乳液稠化剂。该乳液稠化剂最佳的聚合条件为单体质量分数为25%、功能单体加量0.2%、引发剂加量为0.12%、聚合温度为25℃、聚合反应3 h;通过红外对该乳液稠化剂进行了表征,证明了其分子设计的合理性。

(2)该乳液稠化剂具有良好的溶解性和增黏能力,1 min黏度即达到最大黏度的90%以上;可用于配制压裂-驱油一体化工作液,配制的压裂液具有良好的耐温耐剪切性能,降阻率大于70%;压裂液破胶液的驱油效率高达15.63%。

参考文献

- [1] 马腾,胡克剑,金田,等.一种分子修饰纳米驱油剂的合成与提高采收率机理的研究[J].当代化工,2023,52(12):2915-2922,2940.
- [2] 李鸿儒,卢祥国,王晓燕,等.纳米驱油剂提高原油采收率效果及作用机理分析[J].油田化学,2023,40(2):305-311.
- [3] 齐美瑛.基于改性纳米 SiO_2 复合驱油剂的制备与性能研究[D].开封:河南大学,2023.
- [4] 金智荣,侯晓蕊,马巍,等.江苏某油田渗吸洗油剂性能评价[J].石油化工应用,2023,42(4):28-33.
- [5] 解统平,何皓楠,宋君,等.纳米 SiO_2 表面活性剂对高盐低渗储层的驱油效果[J].现代化工,2022,42(5):183-187.
- [6] 敖文君,张宁,郑金定,等.智能纳米驱油剂的研究现状与应用进展[J].精细石油化工进展,2021,22(5):1-5.
- [7] 李永寿,魏辉龙,罗攀登,等.以纳米颗粒为核的支化驱油聚合物合成及性能[J].化工科技,2021,29(4):28-32.
- [8] 任晓娟,王睿,潘谦宏,等.纳米驱油剂在增注驱油中的作用[J].油田化学,2021,38(1):147-151.
- [9] 曾慧勇,陈立峰,陈亚东,等.压裂-驱油一体化工作液研究进展[J].油气地质与采收率,2022,29(3):162-170.
- [10] 白晓虎,齐银,何善斌,等.致密储层水平井压裂-补能-驱油一体化重复改造技术[J].断块油气田,2021,28(1):63-67.
- [11] 魏宁,贺怀军,张建成.特低渗油田压裂兼驱油一体化工作液体系评价[J].化学工程师,2020,34(7):44-46,38.
- [12] 严娇.压裂-驱油一体化工作液研制与应用基础研究[D].西安:西安石油大学,2019.■