

纳微米级丙烯酰胺微球调剖剂的应用性能研究

马国艳^{1*}, 沈一丁¹, 高瑞民², 郭兴¹, 武哲¹

(1. 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021;
2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710075)

摘要:以丙烯酰胺(AM)为主要单体, 丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为功能性单体, 采用反相微乳液聚合合法合成了1种纳微米级丙烯酰胺微球调剖剂(PAMAS)。利用激光粒径分析仪考察了PAMAS吸水溶胀后粒径变化, 通过吸水膨胀倍数表征了PAMAS的耐温性、耐盐性, 通过流变分析仪表征了PAMAS的注入性, 采用封堵实验研究了PAMAS的封堵特性。结果表明, 随着溶胀时间的增加, PAMAS微球的粒径从0.733 μm膨胀至3.291 μm; 在60℃下, PAMAS的吸水膨胀倍数增至2.5倍; 随着剪切速率的增加, PAMAS乳液表现出剪切变稀的特性。室内封堵实验表明, 其运移性良好, 采收率提高至78.62%。

关键词:丙烯酰胺共聚物; 吸水膨胀倍数; 耐温性; 耐盐性; 封堵特性

中图分类号: TE357.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0094-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.12.023

Application properties of nano-/micro-size acrylamide copolymer microsphere as profile control agent

MA Guo-yan^{1*}, SHEN Yi-ding¹, GAO Rui-min², GUO Xing¹, WU Zhe¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710015, China)

Abstract: A nano-/micro-size acrylamide (PAMAS) copolymer microsphere is prepared as profile control agent via inverse micro-emulsion polymerization method by using acrylamide (AM), acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomers. The particle size of PAMAS was measured by laser particle size analyzer. The swelling resistance of PAMAS is characterized by water swelling ratio. The injection property of PAMAS is characterized by rheological analyzer. The plugging property is also investigated. The results show that with the increment of the swelling time, the particle size is increased from 0.733 μm to 3.291 μm. The water absorption capacity is up to 2.5. With the increment of the shear rate, the viscosity is decreased, suggesting a slight shear-thinning behavior. The microspheres have a good migration performance, and the recovery efficiency can be reach 78.62% in the plugging experiment.

Key words: acrylamide copolymer; water absorption capacity; temperature resistance; salinity resistance; plugging property

为了提高低渗透裂缝性油藏的水驱效果, 国内特低渗油田通过调整注采比和采油强度的方法进行增油控水, 但效果并不明显, 因此开发调驱技术来提高低渗透油藏采收率是非常必要的^[1-3]。调驱技术能够实现注入水在油藏内部的滞留并转化成地层能量, 地层深部流体转向提高扩大注入波及体积, 从而达到较好的增油降水效果^[4-5]。

笔者通过反相微乳液聚合合法制备丙烯酰胺共聚物来提高油藏采收率。利用来源广泛的丙烯酰胺为主要单体, 通过与丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚, *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联单体, 以溶剂油为油相, 在乳化剂的作用下合成了可水化膨胀的丙烯酰胺共聚物微球调剖剂(PAMAS), 并重点研

究了PAMAS在提高采收率方面的耐温性、耐盐性、注入性及封堵特性等性能。

PAMAS随着驱替液进入地层的深部并封堵高渗水通道, 使液体流向改变, 扩大水驱波及体积, 最终达到提高采收率的目的。PAMAS微球可通过氢键吸附在由于水冲刷而暴露出来的地层表面, 交联剂交联的聚合物为1个网络, 充满网络的水与流动的水是同相。水流动时, PAMAS在水中伸展, 整个网络保持膨胀状态, 水的流动阻力大; 油流动时, 油与冻胶网络中的水非同相, 油相可对水相施加压力, 该压力使冻胶网络中的水析出, 引起冻胶网络收缩, 减小了油的流动阻力^[6]。其封堵调剖机理如图1所示。

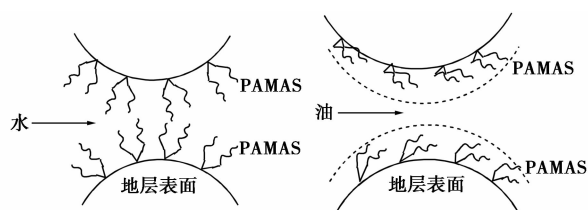


图1 PAMAS微球封堵调剖机理

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酰胺(AM)、氢氧化钠(NaOH),工业品,江阴泽峰有限公司生产;溶剂油、2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐(V50引发剂),工业品,浙江正信石油科技有限公司生产;失水山梨糖醇脂肪酸酯(Span80)、脂肪醇聚氧乙烯醚,工业品,上海市百科化工有限公司生产;丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),工业品,南通宏申化工有限公司生产;过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3),分析纯,天津红岩化学试剂有限公司生产。

1.2 PAMAS微球的制备

(1)油相的配制:将一定量的溶剂油加入三口烧瓶中,然后将占体系总质量5%的乳化剂Span80加入三口瓶中,开启搅拌装置并搅拌均匀。

(2)水相的配制:首先配制质量分数为30%的AM水溶液,然后向其中加入一定量的AA、AMPS、MBA,以及占单体总质量0.1%的引发剂APS,占单体总质量0.12%的V50引发剂,控制体系温度为5~10℃,放在磁力搅拌器上搅拌均匀,用40%NaOH水溶液调节水相体系pH至6~7,得透明水相溶液。油水质量比为1.15:1,单体总质量分数为30%,其中,AA占AM质量的6%,AMPS占AM质量的4%,MBA占AM质量的0.14%。

(3)将步骤(2)制得的透明水相溶液缓慢加入油相中,转速为300 r/min,温度为30℃,乳化30 min后得到透明微泛黄稳定的乳液,通入氮气20~30 min,以排除体系中的氧气,之后滴加还原性引发剂 NaHSO_3 (质量分数为1%),控制在1 h内滴加完毕,之后继续反应3~5 h,其中, NaHSO_3 占单体总质量的0.1%。

(4)向步骤(3)中加入转相剂脂肪醇聚氧乙烯醚进行转相,转相剂与乳化剂质量比为2:1。30 min后即得水分散性良好的丙烯酰胺共聚物反相乳液。

1.3 PAMAS微球的性能测试

粒径测试:利用去离子水配制质量浓度为5 g/L

的PAMAS微球乳液的水分散液,并分别于60℃水浴中溶胀0、5、10、15 d后,采用马尔文激光粒度分析仪对PAMAS的初始粒径和膨胀后粒径进行测试。

耐温性测试:将0.5 g PAMAS加入100 mL盛有去离子水的具塞量筒中,于40~80℃条件下溶胀15 d后,记录加入PAMAS溶胀前后体积分别为 V_1 、 V_2 ,计算PAMAS的吸水膨胀倍数:

$$\text{吸水膨胀倍数} = (V_2 - V_1) / V_1 \quad (1)$$

耐盐性测试:将0.5 g PAMAS加入100 mL盛有矿化度为 $5 \times 10^4 \sim 8.5 \times 10^4$ mg/L的盐水的具塞量筒中,于60℃条件下溶胀1 d后,记录溶胀前后体积分别为 V_1 、 V_2 ,根据式(1)计算PAMAS的吸水膨胀倍数。

流变性测试:利用标准盐水配制质量浓度为5 g/L的PAMAS溶液,并采用美国TA公司生产的AR2000ex型动态流变仪来表征PAMAS溶液的流变特性。在60℃条件下溶胀15 d后测试PAMAS微球乳液黏度随剪切速率的变化。

封堵性测试:将所制得的PAMAS配制成质量浓度为5 g/L的PAMAS水分散液,并在60℃下进行10 d预膨胀后进行填砂管调驱试验。注入0.5 PV,本次封堵实验岩心渗透率为 $0.58 \mu\text{m}^2$,孔隙度为13.56%。

2 结果与讨论

2.1 PAMAS微球粒径测试

PAMAS微球的初始粒径尺寸只有非常小才可顺利地通过地层近井地带的孔喉,而在进入地层的过程中,要求其能慢慢地膨胀形成足够大的团聚体,以封堵渗水通道的孔喉,迫使注入水改向,达到降水增油的目的^[8]。PAMAS微球的初始及溶胀后粒径尺寸如表1所示。从表1中可以看出,随着溶胀时间的增加,PAMAS微球的粒径从 $0.733 \mu\text{m}$ 膨胀至 $3.291 \mu\text{m}$,说明PAMAS微球可以使其顺利地通过狭窄较小的孔喉,进入到地层深部。

表1 溶胀不同时间后PAMAS微球的粒径

样品	未溶胀	溶胀5 d	溶胀10 d	溶胀15 d
粒径/ μm	0.773	1.446	2.455	3.291

2.2 PAMAS微球耐温性测试

微球随注入液一起注入地层后,在油藏条件下,微球在地层中吸水膨胀。不同温度下微球吸水膨胀倍数的变化情况如表2所示。

表2 不同温度下PAMAS的吸水膨胀倍数

温度/℃	40	45	50	55	60	65	70	75	80
吸水膨胀倍数/倍	1.5	1.7	1.8	1.9	2.5	2.4	2.4	2.4	2.4

从表 2 中可以看出, PAMAS 微球的吸水膨胀倍数随着温度的升高逐渐增大。当 PAMAS 微球遇到水时, 亲水的羧酸钠、磺酸钠基团和水分子以氢键作用相结合, 亲水性基团中离子基团开始水解成 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 和游离的 Na^+ , 水分子逐渐扩散至 PAMAS 微球结构内部, 由此造成 PAMAS 微球网络中内外相水中的离子浓度的差异。此差异使得外围水可以持续渗透入微球内部, 随温度的升高, 此进程加快, 使得微球膨胀加快。当膨胀倍数增大至约为 2.5 倍时, 最终达到溶胀平衡^[9]。由此说明, PAMAS 微球可以在地层温度下使用, 表现出良好的耐高温性能。

2.3 PAMAS 微球耐盐性测试

不同矿化度下 PAMAS 微球的吸水膨胀倍数如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 随着矿化度的增加, PAMAS 微球的吸水膨胀倍数从 3 倍逐渐降低至 2.2 倍。随着矿化度的增加, 水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浓度增加, 微球内部与水中离子浓度差降低, 从而使得 PAMAS 微球的吸水倍率下降, 限制了微球的膨胀。但在高矿化度下, PAMAS 微球仍能保持相当的膨胀倍数, 说明其耐矿化度性能优异。且制备过程引入了抗盐单体 AMPS, $-\text{SO}_3^-$ 的存在使得 PAMAS 受外界金属离子的影响较小, 从而使其具有一定的抗盐性。

表 3 不同矿化度下 PAMAS 的吸水膨胀倍数

矿化度/($10^4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5
吸水膨胀倍数/倍	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5	2.2	2.2

2.4 PAMAS 微球的流变性测试

不同剪切速率下 PAMAS 微球乳液的表观黏度如图 2 所示。由图 2 可以看出, 此 PAMAS 微球乳液的初始黏度为 $3.683 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 随剪切速率的升高, 黏度明显降低, 具有剪切变稀的特性, 低黏度值及剪切变稀性保证 PAMAS 微球乳液具有良好的现场注入性。

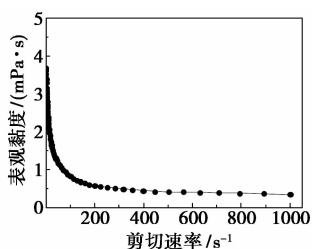


图 2 不同剪切速率下 PAMAS 的表观黏度

2.5 PAMAS 微球的封堵性测试

2.5.1 压力曲线

入口处总压力随注入水体积数的变化情况如图

3 所示。当岩心注水压力稳定后开始注 PAMAS 微球, 注入后, 压力从 0.14 MPa 上升至 0.24 MPa , 注入 PAMAS 微球 0.5 PV 后, 进行后续水驱, 压力继续上升, 当压力升高到一定值后又突然降低, 呈波动式变化, 这说明 PAMAS 微球先在孔喉处封堵, 之后微球变形通过喉道, 水流通道打开, 注入压力降低; 当在下一喉道处再次封堵时, 表现为压力再升高, 突破, 逐渐向前运移。说明 PAMAS 微球对该渗透率岩心具有较好的封堵特性^[10]。

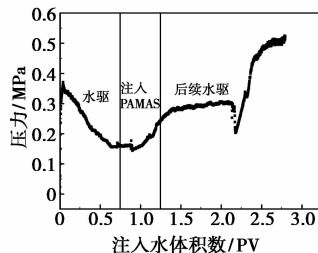


图 3 总压力随注入水 PV 数变化

2.5.2 总采收率曲线图

注入 PAMAS 微球后的采收率曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 注入 0.5 PV 的 PAMAS 微球后, 砂管总采收率由水驱的 69.50% 上升至 78.62% , 提高了 13.12% 。由此可见, 采用 PAMAS 微球作为封堵调剖剂可有效提高采收率。

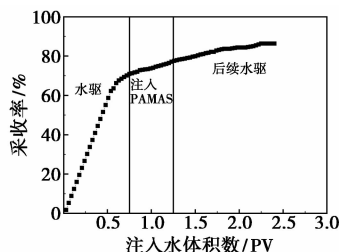


图 4 采收率曲线

3 结论

(1) 采用反相乳液聚合合法合成的 PAMAS 聚合物微球乳液可以应用于注水井的封堵调剖; 随着溶胀时间的增加, 微球的粒径增大, 说明 PAMAS 可以使其顺利地通过狭窄较小的孔喉。

(2) PAMAS 聚合物微球可在地层温度下使用, 耐高温性、耐盐性良好。

(3) PAMAS 聚合物微球表现出剪切变稀的特性, 保证 PAMAS 微球具有良好的现场注入性。

(4) 封堵实验表明, PAMAS 聚合物微球对该渗透率岩心具有较好的封堵特性, 将其作为封堵调剖剂使用可有效达到提高采收率的目的。

(下转第 98 页)

生产;1,2-二氯乙烷,质量分数大于 99.0%,天津市光复科技发展有限公司生产;三氯化硼乙醚,质量分数(以 BF_3 计)为 47.0%~47.4%,沈阳国药化学试剂有限公司生产;甲苯、乙酸乙酯、盐酸、无水乙醇等有机溶剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

仪器: MAGNA-IR750 傅里叶红外光谱仪 (FTIR),美国尼高力仪器公司生产;TM3000 型电镜扫描仪,日立中国公司生产;TGA4000 型热重分析仪,铂金埃尔默仪器有限公司生产;1790F 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产;DZF-6050 型真空干燥箱,SFX-2L 型旋转蒸发仪和 DF-101S 集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;PARR4523 型催化实验装置,美国 PARR 公司生产。

1.2 氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体 ([$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl) 的合成

首先将环氧氯丙烷开环聚合得端羟基聚环氧氯丙烷 (PECH)^[14]。称取质量比为 2:1 的甲苯和 PECH 的混合溶液倒入装有回流冷凝管的三口烧瓶中,开启搅拌。采用分液漏斗向上述体系中缓慢滴加溴素,滴加完毕后室温下继续反应 2 h,然后采用逐步升温再保温(不超过 50℃)方式反应 3 h。再将过量氨水缓慢滴加到上述溶液中,继续反应直到溶液颜色由红褐色变为无色并分层;再将温度保持在 30℃,反应约 3 h 后将下层油状液体用分液漏斗分离出来,得到端氨基的聚醚溶液。然后用去离子水洗涤 5 次后于 80℃、0.09 MPa 条件下旋转蒸发,除去甲苯溶剂及小分子物质,得到端氨基聚环氧氯丙烷。

将端氨基聚环氧氯丙烷与 *N*-甲基咪唑按一定质量比加入到三口烧瓶中,开启搅拌,在 80℃ 的恒温水浴下反应 24 h,所得产品用乙酸乙酯洗涤 3 次,置入干燥箱内 70℃ 干燥 12 h,得到深棕色黏稠液体

即为目标产物氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体 [$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl (缩写 PIIL)。其合成过程及化学结构如图 1 所示。

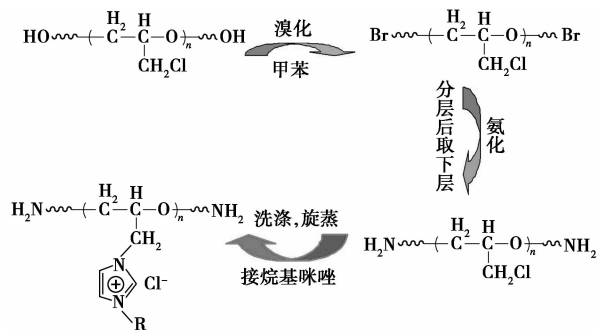


图 1 [$\text{H}_2\text{N-PECH-MIM}$]Cl 的合成过程和化学结构

1.3 负载锆离子液体的合成

首先配制氯化锆质量比为 1:5 的氯化锆水溶液,加入与氯化锆同质量的乙醇溶液于固定容积的圆底烧瓶中并加以搅拌,制得混合溶液。然后按氯化 1-氨基聚醚-3-甲基咪唑离子液体与上述混合溶液的质量比为 4:1 的比例缓慢加入聚醚离子液体至混合溶液中,在搅拌作用下逐渐呈现油珠状悬浮液体系。继续搅拌体系颜色逐渐变淡,油珠逐渐消失,黏度逐渐增大,逐渐凝固成胶体状。在 60℃ 条件下陈化此胶体 6 h 后,将凝胶状体系置于干燥箱内 150℃ 干燥 24 h,得固体产物,研磨后得淡黄色固体粉末即为负载锆型聚醚咪唑离子液体催化剂 (Zr-PIIL),其合成过程如图 2 所示。采用红外光谱仪和核磁共振谱仪测定负载锆型咪唑离子液体的化学结构;采用热重分析仪测试其热稳定性;采用电镜扫描仪测定其表观形貌。

(上接第 96 页)

参考文献

- [1] 喻琴,蒋鑫浩.聚丙烯酰胺微球在油田调剖堵水中的应用研究进展[J].精细石油化工进展,2011,12(7):13-16.
- [2] Lin M,Zhao Q,Dang S, et al. Preparation and properties of terpolymeric microspheres for deep profile control in oilfields[J]. Materials Research Innovations,2015,19(5):574-579.
- [3] Wang Z B,Zhao X T,Bai Y R, et al. Study of a double cross-linked HPAM gel for in-depth profile control[J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2016,37(7):1010-1018.
- [4] Ma S D,Liu C,Xu Q, et al. Investigation on the synthesis of self-crosslinking polyamideamine-epichlorohydrin as in-depth profile control agent and its properties[J]. Materials Research Innovations,2015,19(9):282-284.

- [5] He J,Yue X G,Sun Y, et al. Preparation of uniform poly(acrylamide-co-DVB) microspheres in a low toxicity solvent by dispersion polymerization[J]. Aust J Chem,2015,68:1276-1281.
- [6] 杨长春,岳湘安,周代余,等.耐温耐盐聚合物微球性能评价[J].油田化学,2016,33(2):254-260.
- [7] Lu H,Feng Y,Zhang T, et al. Retention behaviors of hydrophobically associating polyacrylamide prepared via inverse microemulsion polymerization through porous media[J]. Journal of Macromolecular Science,Part A,2010,47(6):602-607.
- [8] Hua Z,Lin M,Dong Z, et al. Study of deep profile control and oil displacement technologies with nanoscale polymer microspheres[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2014,424:67-74.
- [9] 马斐,程冬炳,王颖,等.聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9.
- [10] 贾晓飞,雷光伦,尹金焕,等.孔喉尺度聚合物弹性微球膨胀性能研究[J].石油钻探技术,2011,39(4):87-89. ■