

疏水聚合物微球制备及其缓膨和封堵效果评价

鲍文博^{1*}, 卢祥国¹, 刘义刚², 张云宝^{1,2}, 喻 琴¹, 闫 冬¹, 郅婧文¹

(1. 东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室, 大庆 163318;

2. 中海石油(中国)有限公司 天津分公司研究院, 天津 300450)

摘要:与聚合物溶液相比较, 聚合物微球分散液为非连续相, 并且微球粒径分布比较集中, 可以做到“堵大不堵小”, 在一定程度上增加了水相波及体积, 减缓了“剖面反转”现象。近年来, 聚合物微球调驱技术研究和矿场试验受到广泛重视。为了适应海上油田调驱技术需求, 本文采用反相乳液聚合方法合成一种疏水缔合聚合物微球, 综合利用化学表征手段和岩心渗流实验, 开展了聚合物微球粒径分布、缓膨性、封堵性和油藏适应性以及传输运移能力的一系列实验研究。结果表明, 采用水溶性单体 AMPS 和疏水单体 α -甲基苯乙烯可以与丙烯酰胺和丙烯酸钠等共聚形成无规分布疏水缔合共聚物即微球材料。在此基础上, 采用四因素三水平正交试验法合成了 9 个微球样品(代号 AMPS), 来研究水溶性单体 AMPS 含量、乳化剂含量、引发剂含量以及温度对微球粒径的影响。其中, AMPS-8 微球初始粒径在 $2\mu\text{m}$ 左右, 水化 240h 后, 粒径稳定在 $18\mu\text{m}$ 左右, 膨胀倍数达到 8 至 9 倍。同时在岩心渗透率为 $1600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时的残余阻力系数最大, 达到 9.53, 说明其渗透率极限为 $1600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 且在岩心中具有较强滞留封堵效果。在渤海油田注入水的条件下, AMPS 疏水聚合物微球粒径中值差异不大, 表明其具有良好抗盐性。采用膨胀效果较好的 AMPS-8 微球进行 60cm 长岩心的传输运移实验, 结果表明, 入口端附近的残余阻力系数高达 19.417, 岩心中部的残余阻力系数为 6.6, 岩心出口附近的残余阻力系数为 2.8, 说明 AMPS-8 微球具有较好的深部传输运移能力。

关键词:反相乳液聚合方法; 疏水微球; 粒径分布; 缓膨性能; 封堵效果; 物理模拟

引言

渤海主要油藏具有储层平均渗透率高、厚度大、非均质性严重、注采井距大、单井注水强度高、注入水矿化度高和采用筛管完井方式等特点, 目前采用注入水开发方式。受到储层非均质性影响, 注入水不仅优先进入渗流阻力较小的高渗透层, 而且随着注水开发时间延长, 高渗透层因岩石结构破坏吸水量会大幅度增加, 形成注入水低效和无效循环^[1~5]。聚合物驱油技术是利用聚合物溶液在多孔介质内滞留来增加高渗透层渗流阻力, 进而提高注入压力和增加中低渗透层吸液压差, 最终达到增加中低渗透层吸液量即扩大中低渗透层波及体积作用^[6,7]。随着聚合物驱油过程持续进行, 聚合物在中低渗透层内滞留所引起渗流阻力增加值要远大于高渗透层中的值, 于是造成中低渗透层吸液启动压力升高。由于受到储层岩石破裂压力和设备耐压能力限制, 注入压力不能无限制地提高。因此, 中低渗透层吸液压差(注入压力-启动压力)就会逐渐减小, 吸液量逐渐降低, 最终产生“剖面反转”现象, 聚驱后仍有约 50% 原油储量未被采出^[8~10]。与聚合物溶液相比较, 聚合物微球分散液为非连续相, 并且微球粒径分布比较集中, 可以做到“堵大不堵小”, 在一定程度上增加了相波及体积, 减缓了“剖面反转”现象。近年来, 聚合物微球调驱技术研究受到广泛重视^[11,12], 矿场试验也取得明显增油降水效果。此外, 由于聚合物微球调驱不需要熟化工艺环节, 解决了长期困扰海上油田聚合物熟化效果差的技术难题。但也必须看到, 与矿场试验规模和应用效果相比较, 微球调驱机理研究成果和认识还不能满足实际需求, 微球缓膨性能还有待于进一步提

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.03.006

收稿:2018-05-08;修回:2018-12-06;

基金项目:国家自然科学基金(51574086), 国家“十三五”科技重大专项(2016ZX05058-003-010);

* 通讯联系人: 鲍文博, 男, 在读硕士, 主要从事提高油气采收率技术实验与理论研究。Tel: 0459-6503406, E-mail: 18345968720@163.com.

高^[13]。依据矿场实际需求,本文以物理化学、高分子材料学和油藏工程等理论为指导,以化学分析、仪器检测和物理模拟等为技术手段,以注入压力和膨胀率等为评价指标,以渤海油田储层和流体物性为模拟对象,开展了新型疏水聚合物微球合成和性能评价,这对丰富聚合物微球种类和提高矿场调驱效果都具有重要意义。

1 实验条件

1.1 药剂和水

水溶性单体丙烯酰胺(AM),分析纯,用于合成水溶性聚合物微球;水溶性单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,用于合成抗温抗盐聚合物微球;疏水单体 α -甲基苯乙烯(α -MSt),形成阴离子聚合物时解缔合作用使聚合物微球遇水发生膨胀;丙烯酸(AA),分析纯;氢氧化钠,分析纯;过硫酸铵(APS)与亚硫酸钠(Na_2SO_3),氧化还原引发剂,分析纯;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺,交联剂,分析纯;Tween-80 和 Span-80,乳化剂,分析纯;液体石蜡,分析纯。以上试剂由天津市大茂试剂厂提供或从市场购买。

聚合物微球包括实验室合成微球 AMPS-1、AMPS-2、AMPS-3、AMPS-4、AMPS-5、AMPS-6、AMPS-7、AMPS-8 和 AMPS-9 以及其它公司生产或提供微球 SMG 和微球 COSL。实验用水为 LD10-1 油田和 QHD32-6 油田模拟注入水,水质分析见表 1。

表 1 水质分析
Table 1 Water quality analysis

溶剂水 来源	离子组成和含量(mg/L)							总矿化度 (mg/L)
	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
LD10-1	2549.8	166.0	684.0	5340.0	0.1	162.0	0	8901.9
QHD32-6	921.7	75.1	7.5	737.5	12.6	61.6	1077.7	2893.7

1.2 岩心

实验岩心为石英砂环氧树脂胶结人造均质方岩心^[14,15](见图 1(1)),微球缓膨效果评价实验用岩心气测渗透率 $K_g=500\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 、 $800\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 、 $1600\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 和 $3000\times10^{-3}\mu\text{m}^2$,外观尺寸:宽 $\times$ 高 $\times$ 长=4.5cm $\times$ 4.5cm $\times$ 30cm。微球传输运移能力实验用岩心渗透率为 $2000\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ (见图 3.1(2)),外观尺寸:宽 $\times$ 高 $\times$ 长=4.5cm $\times$ 4.5cm $\times$ 60cm。

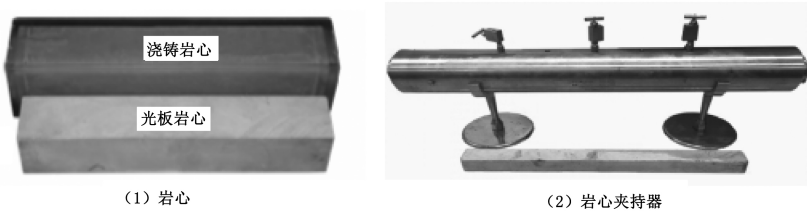


图 1 人造岩心和岩心夹持器实物图

Figure 1 Physical drawings of artificial cores and core grippers

1.3 仪器设备

1.3.1 微球合成 微球合成仪器包括恒温水浴锅、铁架台、搅拌器、四颈烧瓶、玻璃棒、烧杯若干和氮气瓶等。

1.3.2 性能表征

(1)红外光谱测试

采用 Nicolet Magna-IR 750 傅立叶红外分析测试仪,将提纯了样品与 KBr 粉末研细压制成膜进行

测试。

(2)微球缓膨效果

聚合物微球配制和储存仪器设备包括 HJ-6 型多头磁力搅拌器、电子天平、烧杯、试管和 HW-Ⅲ A 型恒温箱等,微球配制后须立即开展粒径检测或岩心流动性实验,以减小放置时间对微球水化膨胀效果带来的影响。采用奥特光学仪器公司生产 BDS400 倒置生物显微镜观测聚合物微球外观形态和尺寸分布及其变化规律。

(3)扫描电镜测试

采用 Quanta FEG450 场发射扫描电子显微镜(SEM,美国 FEI 公司)对聚合物微球的提纯样品进行测试。

(4)XRD 测试

采用日本岛津公司 LabXXRD-6000 型 X 射线衍射仪对聚合物微球的提纯样品进行测试。

(5)岩心中微球缓膨效果

岩心驱替实验设备主要包括平流泵、压力传感器、手摇泵和中间容器等。除平流泵和手摇泵外,其它部分置于渤海油藏温度 65℃恒温箱内。

聚合物微球密度略大于水,微球溶液长时间放置微球会发生沉淀。为确保微球能够注入岩心,实验中采用具有搅拌功能中间容器。

1.4 实验步骤

1.4.1 微球合成

(1)配制种液

油相:按照配方比例依次称取液体石蜡、SP-80、TW-80 于小烧杯中搅拌均匀,其中液体石蜡用量筒称量体积。

水相:另取一小烧杯,按照配方比例依次称取去离子水、NaOH、AA、AM、AMPS、MBA 溶于烧杯中,然后加入 α -甲基苯乙烯,通过高速搅拌使其分散于水相中。

引发剂:取一定量去离子蒸馏水分别溶解一定量 APS 和 Na_2SO_3 于两个小烧杯中,用保鲜膜封口备用。

将种液的油相加入四颈烧瓶中搅拌,同时将刚刚搅拌分散过 α -甲基苯乙烯的种液的水相逐滴滴入油相中,搅拌(预乳化)30min 后开始升温,至一定温度时,向四颈烧瓶中充氮气保护 30min,同时用针管逐滴滴入上述引发剂,反应 1h。

(2)配制滴液

油相、水相和引发剂配制步骤与配制种液时一样,只是各药剂的加量不同。将滴液的油相置于烧杯中搅拌,同时将滴液的水相逐滴滴入油相,搅拌(预乳化)30min。

(3)聚合反应

待种液反应 1h 后,将搅拌(预乳化)30min 后的滴液倒入恒压滴定漏斗中,将恒压滴定漏斗置于四颈烧瓶上,将滴液逐滴滴入到盛有种液的四颈烧瓶中,同时充氮气保护 30min,并用针管将滴液的引发剂分别逐滴滴入到四颈烧瓶中。然后,将各颈口堵住,同时充氮气保护,反应 4h^[16~19]。

1.4.2 性能表征

(1)红外光谱(共聚物微球纯化及红外光谱测试)

将乳液和无水乙醇以体积比 1 : 10 比例混合,充分搅拌进行破乳,在烧杯底部生成大量白色絮凝状沉淀。为除去微球表面吸附表面活性剂,经多次蒸馏水洗涤,抽滤后得到滤饼。再以体积比“1 : 5”的乙醇洗涤、抽滤,得到滤饼自然风干,得到白色粉末,以便后续红外测试。

采用疏水单体 α -甲基苯乙烯(α -MSt)、水溶性单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM)以及丙烯酸(AA)四元共聚得到聚合物微球,经过上述步骤纯化后进行红外光谱测试分析。

(2)微球粒径分布及其缓膨性能

采用 LD10-1 油田或 QHD32-6 油田模拟注入水配制 3000mg/L 微球分散液,置于 65℃保温箱中,定期取样检测。检测前先搅拌 1min~2min,再用医用注射器吸取少量样品滴到载玻片上,之后采用生物显微镜定期观测微球形态和尺寸,确定微球外观尺寸与水化时间关系,统计微球膨胀前后粒径分布。

(3)扫描电镜测试

将粉末样品分散均匀,分散到导电胶或样品托上后,先用手轻磕,并用空气吹干净未粘牢的粉末,然后用热风吹干,最后放置样品台上进行测试。

(4)XRD 测试

取适量的聚合物微球样品粉末,设定扫描角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim90^{\circ}$,扫描速度为 $0.02^{\circ}/\text{min}$,X 射线管电压 40kV,管流 40mA 的环境下对聚合物微球进行 XRD 测试,并对测试结果进行谱图分析。

(5)微球岩心内缓膨性能

聚合物微球缓膨能力实验步骤:a.采用油田注入水配制设计浓度聚合物微球分散液,将微球分散液装入实时搅拌型中间容器内,保持中间容器内搅拌桨一直处于工作状态,以避免微球发生沉淀;b.将平流泵、中间容器和岩心夹持器用管线连接,形成一个注采系统,除夹持器放置在油藏温度条件下恒温箱内,其它部件置于保温箱外;c.提高夹持器环压压力到 5MPa 以上,确保环压压力大于注入压力 1MPa 以上;d.启动平流泵,以 $3\text{mL}/\text{min}\sim6\text{mL}/\text{min}$ 超高速将设计 PV(岩心孔隙体积倍数)数微球溶液注入岩心,停泵;e.将岩心从夹持器取出,切掉岩心注入端 $1.5\text{cm}\sim3.0\text{cm}$ 长度(消除微球在岩心端面附近区域滞留而形成的“桥堵”效应),再将岩心按原状态放回夹持器;f.以正常注入速度 $0.3\text{mL}/\text{min}$ 进行水驱,记录初期水驱稳定时注入压差 δP_1 ;g.夹持器继续保留在恒温箱内,进行后续水驱,水驱稳定后记录注入压差。

1.5 方案设计

1.5.1 微球合成 在前期工作基础上,本实验采用正交试验方法。选定水溶性单体(AMPS)、乳化剂、引发剂和温度等为评价因素,选择 4 因素 3 水平正交试验表安排实验,见表 2。

表 2 正交试验表
Table 2 Orthogonal test table

微球样品编号	AMPS	乳化剂	引发剂	温度
AMPS1	1	1	1	1
AMPS2	1	2	2	2
AMPS3	1	3	3	3
AMPS4	2	1	2	3
AMPS5	2	2	3	1
AMPS6	2	3	1	2
AMPS7	3	1	3	2
AMPS8	3	2	1	3
AMPS9	3	3	2	1

在表 2 中,水溶性单体 AMPS 三个用量水平为 0.02mol 、 0.01mol 和 0.03mol ,乳化剂为 9%、9.5% 和 10%,引发剂为 0.2%、0.1% 和 0.3%,温度为 40°C 、 45°C 和 50°C 。具体配方组成见表 3。

1.5.2 性能表征

(1)微球缓膨性能

12 个微球样品,每个样品测试初期、24h、72h、120h、196h 和 240h 等 6 个时刻,确定微球粒径和粒径分布与时间关系。

表 3 聚合物微球合成配方组成(4 因素)

Table 3 Formula composition of polymer microspheres (4 factors)

参数	AMPS		乳化剂(SP/TW)		引发剂(APS/SS)		温度
	种液	滴液	种液	滴液	种液	滴液	
1	0.844	3.376	3.85/0.429	15.4/1.716	0.043/0.043	0.172/0.172	40℃
2	0.422	1.688	3.996/0.44	15.984/1.76	0.0215/0.0215	0.086/0.086	45℃
3	1.266	5.064	4.212/0.468	16.848/1.872	0.0645/0.0645	0.258/0.258	50℃

(2)聚合物微球封堵效果

向岩心(均质岩心, $K_g=500\times10^{-3}\mu\text{m}^2\sim3000\times10^{-3}\mu\text{m}^2$,注入水)中注入 1.2PV 聚合物微球分散液(AMPS-1、AMPS-5、AMPS-8 和微球 COSL,浓度 0.3%),缓膨 8d,后续水驱至压力稳定。

(3)聚合物微球传输运移能力

向岩心(均质岩心, $K_g=3000\times10^{-3}\mu\text{m}^2$,注入水)中注入 1.2PV 聚合物微球(选取封堵效果较好微球,浓度 0.3%),记录每个测压点压力变化。缓膨 8d,后续水驱至压力稳定,再次记录测压点压力变化。

2 结果分析

2.1 聚合物微球材料红外光谱分析

聚合物微球材料红外光谱曲线见图 2。

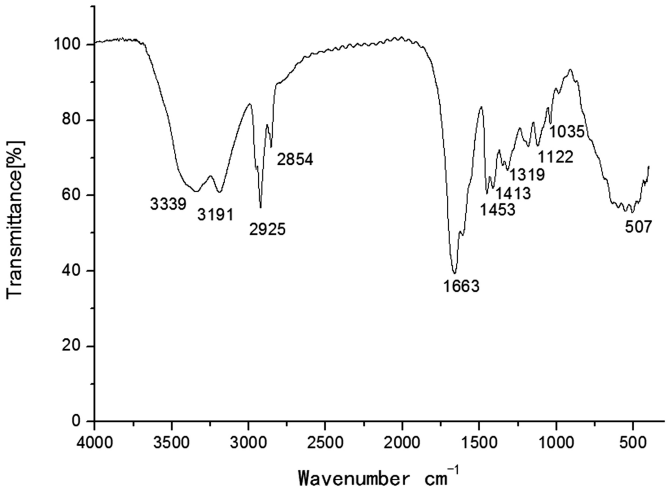


图 2 红外光谱图

Figure 2 Infrared spectrogram

从图 2 可以看出,1659.81 cm^{-1} 和 1452.86 cm^{-1} 附近谱带说明—NH—存在,在 3190.52 cm^{-1} 处吸收峰是苯环不饱和碳氢伸缩振动峰,2924.74 cm^{-1} 处是—C—H 的吸收峰,1035.62 cm^{-1} 和 1121.67 cm^{-1} 处是—SO₃H特征吸收峰。由此说明,疏水单体 α -甲基苯乙烯(α -MSt)疏水基团苯环和水溶性单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)的抗温抗盐基团磺酸基团均在聚合物微球材料上,表明成功发生了共聚反应。

2.2 聚合物微球粒径分布及其缓膨性能

2.2.1 微球粒径 不同水化时间下微球粒径中值测试结果汇总见表 4。

从表 4 可以看出,在 12 种微球中,水化 72h 后微球 AMPS-1 和 AMPS-8 粒径增加速度明显加快,240h 后粒径变化幅度逐渐减小,最终微球 AMPS-8 粒径中值达到 18.45 μm ,膨胀倍数超过 8,明显高于其它微球样品。

表 4 粒径中值测试结果(μm)
Table 4 Median particle size measurement results (micron)

参数	水化时间/h					
	0(初始)	24	72	120	192	240
AMPS-1	1. 61	2. 52	4. 61	5. 45	6. 32	6. 76
AMPS-2	3. 15	3. 58	4. 13	5. 75	6. 82	7. 42
AMPS-3	1. 48	2. 89	5. 78	7. 25	7. 83	8. 37
AMPS-4	1. 02	3. 48	4. 68	6. 79	7. 72	8. 28
AMPS-5	1. 49	4. 05	6. 89	7. 67	8. 19	8. 49
AMPS-6	1. 43	3. 77	6. 76	7. 39	8. 45	8. 87
AMPS-7	2. 75	3. 42	6. 57	7. 39	7. 87	8. 59
AMPS-8	2. 01	3. 82	5. 84	17. 74	18. 24	18. 45
AMPS-9	1. 69	3. 64	4. 79	6. 74	8. 67	8. 43
SMG	1. 00	2. 78	3. 34	4. 28	5. 63	5. 94
COSL	1. 29	2. 26	3. 49	4. 63	6. 35	6. 88

注:SMG 和 COSL 为国内在用聚合物微球。

2. 2. 2 微球膨胀倍数 微球膨胀倍数(粒径中值)与时间关系见图 3。

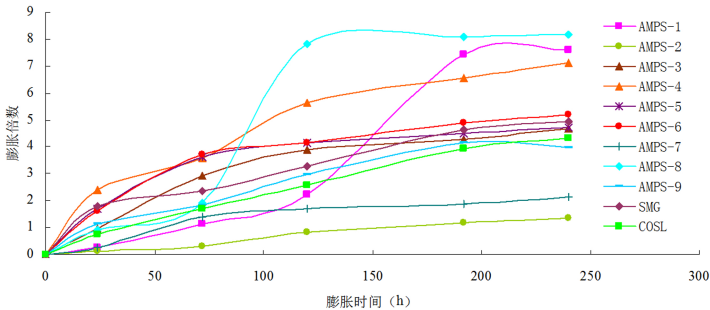


图 3 微球膨胀倍数与时间关系
Figure 3 The relation between expansion multiplier and time

从图 3 可以看出,随水化时间延长,微球粒径膨胀倍数增加,72h 前膨胀速率较快,之后膨胀速度减缓。与其它微球相比较,72h 后微球 AMPS-1 和 AMPS-8 粒径膨胀速率突然加快,192h 后趋于稳定。从水化效果即膨胀倍数方面考虑,12 种微球性能优劣关系:AMPS-1 和 AMPS-8>AMPS-5、AMPS-6 和 AMPS-9>AMPS-3、AMPS-4 和 AMPS-0>微球 COSL 和微球 SMG>AMPS-7 和 AMPS-2。因此,推荐微球 AMPS-8、AMPS-1、AMPS-5 和微球 COSL 等用于后续岩心中缓膨效果评价实验。

2. 2. 3 聚合物微球的抗盐性 聚合物微球抗盐性实验结果见表 5。

从表 5 可以看出,在溶剂水矿化度和测试时间不同条件下,3 种聚合物微球粒径中值差异不大,表明 AMPS 疏水聚合物微球具有良好抗盐性。

2. 3 扫描电镜结果分析

通过上述聚合物微球粒径分布及缓膨性能研究,优选出初始粒径较小且膨胀倍数较大的 AMPS-1 和 AMPS-8 微球进行扫描电镜实验并进行元素分析。扫描电镜照片如图 4 所示。

如图 4 所示,将聚合物粉末直接撒在导电胶片上,会导致粉末不能完全分散开,同时,因为聚合物粉末粒径较小,易发生团聚,所以图中所示为大量聚合物微球聚集在一起的形态,但仍可以看出其规则的球

表 5 微球粒径中值测试结果(μm)

Table 5 Median particle size measurement results (micron)

溶剂水和微球		水化时间/h					
		0(初始)	24	72	120	192	240
QHD32-6 油田 (2893.7mg/L)	AMPS-1	1.65	2.55	4.60	5.57	6.41	6.84
	AMPS-5	2.32	3.70	5.49	6.29	7.42	8.49
	AMPS-8	2.38	4.68	6.97	11.56	14.78	17.14
LD10-1 油田 (8901.9mg/L)	AMPS-1	1.61	2.52	4.61	5.45	6.32	6.76
	AMPS-5	1.49	4.05	6.89	7.67	8.19	8.49
	AMPS-8	2.01	3.82	5.84	17.74	18.24	18.45

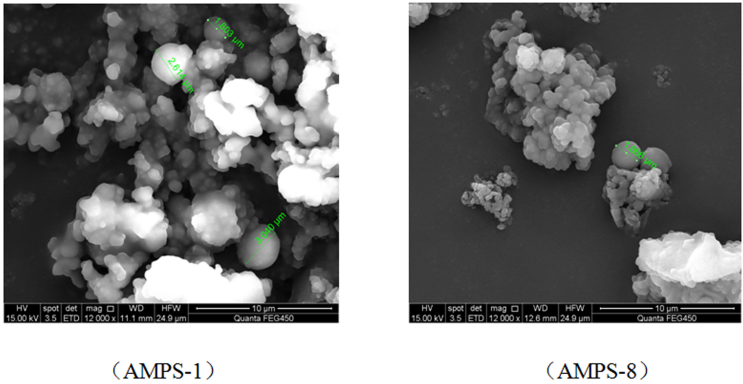


图 4 聚合物微球的 SEM 照片

Figure 4 SEM photographs of polymer microspheres

形边界。其中,个别较大微球的粒径均在 2μm 左右,其余呈聚集态的微球粒径均较小,为纳米级。

元素分析结果如图 5 及表 6 所示。

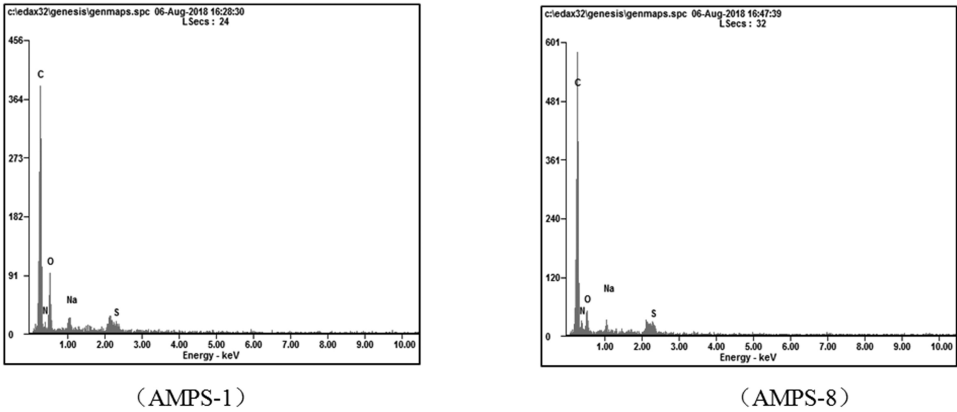


图 5 元素分析结果图

Figure 5 Elemental analysis diagram

由表 6 可知,AMPS-8 中硫元素含量较 AMPS-1 中硫元素含量大,是因为二者引发剂含量相同,而前者合成配方中 AMPS 含量较大。

表 6 元素分析表
Table 6 Element analysis table

参数	元素	Wt%	At%
AMPS-1	CK	53.9	61.68
	NK	7.93	7.78
	OK	31.61	27.16
	NaK	3.31	1.98
	SK	3.25	1.39
AMPS-8	CK	56.27	63.49
	NK	16.06	15.54
	OK	20.45	17.33
	NaK	3.55	2.09
	SK	3.67	1.55

2.4 XRD 测试分析

选取 AMPS-1 和 AMPS-8 聚合物微球进行 XRD 测试,结果如图 6 所示。

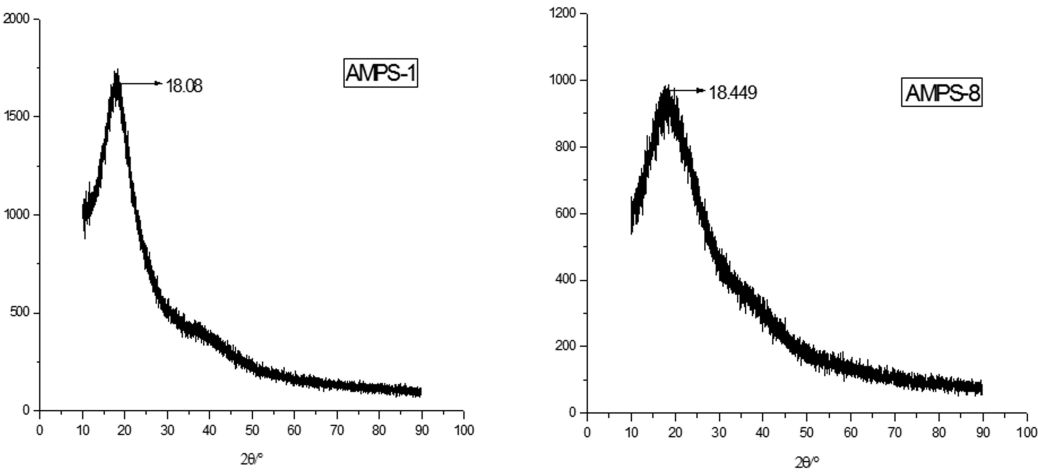


图 6 XRD 测试图
Figure 6 XRD test chart

由图 6 可知,两种聚合物微球在 $2\theta=18.08^{\circ}$ 和 $2\theta=18.449^{\circ}$ 左右出现一个强弥散峰,说明两种聚合物微球分子结构为非晶态结构,无未反应单体,表明聚合反应充分。

2.5 聚合物微球在岩心孔隙内缓膨和封堵效果

聚合物与储层岩心配伍性是指聚合物分子线团尺寸与孔喉尺寸间的匹配关系,通常把某种相对分子质量聚合物通过岩心不发生堵塞的最低渗透率称之为渗透率极限^[21~24]。

2.5.1 聚合物微球封堵效果 在浓度 3000mg/L 条件下,聚合物微球岩心孔隙内缓膨 192h 后阻力系数和残余阻力系数测试结果见表 7。

从表 7 可以看出,后续水驱结束后,微球残余阻力系数低于阻力系数。当岩心渗透率从 $500\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 增加到 $1600\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 后,阻力系数逐渐降低,残余阻力系数升高。继续增加至 $3000\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 后,残余阻力系数又开始降低。由此可见,当岩心渗透率低于 $K_g=1600\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 时,微球粒径与岩心孔隙尺寸配伍性较差,微球在注入端存在过滤作用,产生“阻力系数较大,但残余阻力系数较小”现象。因此,该批聚合物微球适用渗透率范围应高于 $1600\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。

表 7 阻力系数和残余阻力系数

Table 7 Resistance coefficient and residual resistance coefficient

参数	微球类型	岩心渗透率 $K_g(\times 10^{-3}\mu\text{m}^2)$	残余阻力系数(无因次)
1	AMPS-1	500	1.33
2	AMPS-8		1.43
3	AMPS-5		1.24
4	COSL		1.18
5	AMPS-1	800	4.04
6	AMPS-8		3.75
7	AMPS-5		3.58
8	COSL		3.21
9	AMPS-1	1600	8.46
10	AMPS-8		9.53
11	AMPS-5		6.92
12	COSL		6.77
13	AMPS-1	3500	5.57
14	AMPS-8		6.48
15	AMPS-5		4.71
16	COSL		4.28

2.5.2 传输运移能力 微球 AMPS-8($C_p=3000\text{mg/L}$)注入岩心各阶段不同区间压力梯度实验结果见表 8,注入压力与 PV 数关系见图 7。

表 8 压力梯度数据

Table 8 Pressure gradient data

参数	微球类型和浓度	压力梯度(MPa/m)		残余阻力系数
		微球注入结束	后续水驱结束	
入口~测压点 1	微球 AMPS-8 ($C_p=3000\text{mg/L}$)	0.022	0.033	19.417
测压点 1~测压点 2		0.012	0.014	6.602
测压点 2~测压点 3		0.007	0.010	2.816
测压点 3~出口		0.001	0.001	1.000

从表 8 可以看出,在聚合物微球注入过程中,离注入端愈近,压力梯度愈高。由于微球注入过程中岩心入口端附近区域存在“端面效应”,与其它区间相比较,入口与“测压点 1”区间压力梯度值较高。在后续水驱阶段,与其它区间相比较,入口与“测压点 1”区间压力梯度升高幅度也较大,表明该区域微球滞留量较大。“测压点 3”处压力梯度几乎保持不变,表明微球还未运移到此处。

从图 7 可以看出,在聚合物微球注入过程中,岩心入口测压点处压力首先开始快速升高,之后“测压点 1”处压力开始快速升高,“测压点 2”处压力升高时间比较晚,且压力升高幅度不大,处压力几乎无变化。在后续水驱阶段,入口压力上升明显,之后呈现“上下波动”态势,“测压点 1”和“测压点 2”处压力略有上升,同时也呈现“轻微波动”态势,表明在后续水推动下微球在多孔介质内不断以“运动、捕集、再运动和再捕集”方式向前运移。与其它测压点相比较。“测压点 3”压力几乎未发生变化,表明聚合物微球还未运移此处。

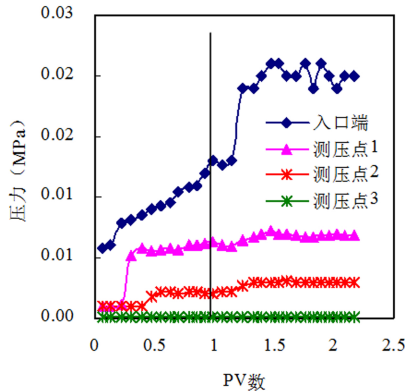


图 7 各区间注入压力与 PV 数关系

Figure 7 Relation between injection pressure and PV number in each interval

3 结论

- (1)采用水溶性单体 AMPS 和疏水单体 α -甲基苯乙烯可以与丙烯酰胺和丙烯酸钠等共聚形成无规分布疏水缔合共聚物即微球材料；
- (2)通过仪器检测和岩心封堵实验,确定微球样品 AMPS-8 具有较小初始粒径和较大膨胀倍数,初始粒径为 $2\mu\text{m}$ 左右,水化 240h 后粒径在 $18\mu\text{m}$ 左右,膨胀倍数超过 8 倍,同时在合适的岩心渗透率条件下具有较强封堵效果,残余阻力系数达到 9.53。在不同矿化度的 LD10-1 和 QHD32-6 油田注入水条件下,AMPS 疏水聚合物微球粒径中值差异不大,表明其具有良好抗盐性；
- (3)为确保聚合物微球进入油藏深部,微球初始粒径中值必须小于岩心渗透率极限值所要求粒径中值。否则,微球就会在注入井井壁发生滞留和形成“桥堵”,难以实现深部液流转向目标。AMPS 疏水聚合物微球渗透率极限值为 $1600\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 左右；
- (4)在传输运移实验中,AMPS-8 微球在入口端附近的残余阻力系数高达 19.417,岩心中部的残余阻力系数为 6.6,岩心出口端附近的残余阻力系数为 2.8,说明 AMPS-8 微球具有较好深部传输运移能力。

参考文献：

[1] 姜汉桥,郑伟,张贤松,等.中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(6):95~98.

[2] 张新民,郭拥军,冯茹森.油田化学,2012,29(3):322~325.

[3] 刘义刚,卢琼,王江红,等.油气地质与采,2009,16(4):68~73.

[4] 王力群,李超,李其正,等.岩性油气藏,2013,25(5):24~30.

[5] 朱伟林,李建平,周心怀,等.沉积学报,2008,26(4):575~582.

[6] 徐长贵,姜培海,武法东,等.沉积学报,2002,20(4):588~594.

[7] 刘超,马奎前,吴东昊,等.海相油气地质,2015,20(2):56~59.

[8] Ecological Analysts Inc. American Petroleum Institute, 1981.

[9] Sydansk R D. SPE 17329-MS, 1988.

[10] 朱怀江,刘强,沈平平,等.石油勘探与开发,2016,33(5):609~613.

[11] Vargas-Vasquez S M, Romero-Zeran L B. Petrol Sci Technol, 2008, 26(4):481~498.

[12] Cheng M, Wang C, McCool C S, et al. SPE 93354-MS, 2005.

[13] Mack J C, Smith J E. SPE 27780-MS, 1994.

[14] 卢祥国,宋合龙,王景盛.石英砂环氧树脂胶结非均质模型制作方法.中国发明专利,200510063665.8,2005-09-07.

[15] 卢祥国,高振环,闫文华.大庆石油地质与开发,1994,13(4):53~55.

[16] Yu X R, Pu W F, Chen D J, et al. Rsc Adv, 2015, 5:62752~62762.

[17] 曲文驰,宋考平.油田化学,2015,32(2):198~203

- [18] 闵敬丽.聚丙烯酰胺类耐温抗盐聚合物的合成及其性能研究.济南:山东大学硕士毕业论文,2017.
- [19] 潘元佳.新型功能聚合物微球的制备、表征及其应用研究.上海:复旦大学博士毕业论文,2013.
- [20] 陈斌,吴彬彬,陈士佳,等.辽宁石油化工大学学报,2017,37(4):1~5.
- [21] 卢祥国,牛金刚,戚连庆.石油学报,2006(3):84~86.
- [22] 牛丽伟,卢祥国,杨怀军,等.中国石油大学学报(自然科学版),2014(1):148~154.
- [23] 郑民,李建忠,吴晓智,等.石油勘探与开发,2016,43(6):219~227.
- [24] 白瑞婷,李治平,南珺祥,等.天然气地球科学,2016,27(1):142~147.

Preparation of Hydrophobic Polymer Microspheres and Evaluation of Its Slow Swelling and Plugging Effect

BAO Wen-bo^{1*}, LU Xiang-guo¹, LIU Yi-gang², ZHANG Yun-bao^{1,2}, YU Qin¹, YAN Dong¹,
KUAI Jing-wen¹

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery of Education Ministry, Northeast Petroleum
University, Daqing 163318, China;

2. Cnooc (China) Co., LTD, Tianjin Branch Institute, Tianjin 300450, China)

Abstract: Compared with the polymer solution, the polymer microsphere solution is a discontinuous phase, and the particle size distribution of the microspheres is more concentrated. It can “plug large pores and not plug small pores”, to a certain extent, the swept volume of water phase were increased, and the phenomenon of “profile inversion” was slowed down. In recent years, polymer microsphere flooding technology research and field test have received extensive attention. In order to meet the needs of profile control technology in offshore oilfield, a hydrophobically associating polymer microsphere was synthesized by inverse emulsion polymerization. Chemical characterization and core seepage experiments were used to study the particle size distribution, slow swelling, plugging, reservoir adaptability and transmission and migration capacity of polymer microspheres. The results show that the water-soluble monomer AMPS and the hydrophobic monomer alpha methylstyrene can be copolymerized with acrylamide and sodium acrylate to form a random distributed hydrophobically associating copolymer, that is microsphere material. On this basis, nine microsphere samples (AMPS) were synthesized by four-factor three-level orthogonal test to study the effects of AMPS content, emulsifier content, initiator content and temperature on microsphere particle size. The initial particle size of AMPS-8 microsphere is about $2\mu\text{m}$, and the particle size is stable at about $18\mu\text{m}$ after the hydration of 240h. The expansion ratio reached 8 to 9 times, and the residual resistance coefficient is the largest when the core permeability is $1600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, reaching 9.53, indicating that the permeability limit is $1600 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ and the microsphere has a strong retention and plugging effect in the core. Under the condition of injected water in Bohai oilfield, there is little difference in the median size of AMPS hydrophobic polymer microspheres, indicating that it has good salt resistance. The transport and migration experiments of 60cm long core were carried out by using AMPS-8 microspheres with better expansion effect. The results show that the residual resistance coefficient near the entrance is as high as 19.417, the residual resistance coefficient of the middle is 6.6, and the residual resistance coefficient near outlet is 2.8, indicating that AMPS-8 microspheres have good deep transport and migration ability.

Key words: Reverse phase emulsion polymerization; Hydrophobic microspheres; Particle size distribution; Slow expansion performance; Plugging effect; Physical simulation