

乳液型水基微球的合成及性能评价

王浩颐^{1,2,3}, 苏程^{1,2,3}, 李翔^{1,2,3}, 徐国瑞^{1,2,3}, 刘丰钢^{1,2,3}, 常振^{1,2,3}

1. 海洋油气高效开发全国重点实验室 天津 300459
2. 天津市海洋石油难动用储量开采重点实验室 天津 300459
3. 中海油田服务股份有限公司 天津 300459

通讯作者: Email: wanghy117@cosl.com.cn

项目支持: 中国海洋石油集团有限公司科研项目“超分子微球调驱技术优化及应用”(YSB21YF004)

引用: 王浩颐, 苏程, 李翔, 等. 乳液型水基微球的合成及性能评价[J]. 油气井测试, 2024, 33(6): 27-35.

Cite: WANG Haoyi, SU Cheng, LI Xiang, et al. Preparation and performance evaluation of multicomponent water-based supramolecular microspheres [J]. Well Testing, 2024, 33(5): 27-35.

摘要 针对低渗透油藏常规调驱剂耐温耐盐性差、注入困难的问题, 以水作为溶剂, 通过乳化剂、pH 缓冲剂、丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和多种疏水性单体, 采用乳液聚合法合成了乳液型水基超分子微球。利用红外光谱、核磁共振、扫描电镜、粒度分析、黏度测试以及岩心实验等多种测试手段对乳液型水基超分子微球进行了结构表征与性能测试。结果表明, 单体总用量和交联剂含量决定了微球的初始粒径和黏度变化, 通过优选浓度合成出的粒径约 200 nm、黏度 5~6 mPa·s 的微球, 在不同矿化度盐浓度和环境温度中表现出良好的耐温耐盐性能。岩心实验结果表明, 不同浓度的超分子微球, 在渗透率 100~1 000 mD 的岩心内封堵率均高于 85%, 在三层非均质岩心驱油效果评价中, 水驱基础上采收率增幅可高达 14% 以上。该实验结果对提高油田采收率具有一定的指导作用。

关键词 低渗透油藏; 调驱; 疏水性单体; 乳液聚合法; 水基超分子微球; 交联剂含量; 性能评价; 封堵效果

中图分类号: TE358 文献标识码: A DOI: 10.19680/j.cnki.1004-4388.2024.06.005

Preparation and performance evaluation of multicomponent water-based supramolecular microspheres

WANG Haoyi^{1,2,3}, SU Cheng^{1,2,3}, LI Xiang^{1,2,3}, XU Guorui^{1,2,3}, LIU Fenggang^{1,2,3}, CHANG Zhen^{1,2,3}

1. National Key Laboratory of Offshore Oil and Gas Exploitation, Tianjin 300459, China
2. Tianjin Key Laboratory of Marine Oil Hard-to-use Reserves Exploitation, Tianjin 300459, China
3. China Oilfield Services Limited, Tianjin 300459, China

Abstract: Aiming at the problems such as poor temperature and salt resistance and difficult injection of conventional flooding agent in low-permeability reservoir, multicomponent water-based supramolecular microspheres were prepared by emulsion polymerization with water as solvent, acrylamide acrylic acid 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid as emulsifier and various hydrophobic monomers. The structure and properties of water-based supramolecular microspheres were characterized by IR, NMR, SEM, particle size, viscosity and core experiments. The research results indicate that the initial particle size and viscosity of microspheres were determined by the total amount of monomer and the content of crosslinking agent. The microspheres with particle size of about 200 nm and viscosity of about 5~6 mPa·s were prepared by optimization, and showed good temperature and salt resistance at different salinity concentrations and ambient temperatures. Core experiments show that the plugging rate of supramolecular microspheres with different concentrations is higher than 85% in cores with permeability of 100~1 000 mD. In the evaluation of oil displacement effect of three-layer heterogeneous core, the recovery rate can be increased by more than 14% on the basis of water flooding. The experimental results have a certain guiding role in improving oil recovery.

Keywords: low permeability reservoir; displacement; hydrophobic monomer; emulsion polymerization; water-based supramolecular microspheres; crosslinker content; performance evaluation; plugging effect

低渗油藏孔隙发育主要以裂缝为主, 且存在较强的非均质性, 在长期水驱和化学驱开发过程中

难免在裂缝和高渗透条带内形成水窜通道, 致使注入液在孔道内低效无效循环, 影响整体水驱开

发效果^[1-3]。目前,向低渗透层注入调驱控制剂的技术是改善储层水驱开发效果、实现油田增油降水的有效手段^[4-5]。而聚合物微球调剖技术是近些年来在发展起来的一种适用于低渗油藏的深部调驱技术,可通过“封堵-运移-变形-突破-再封堵”的过程,逐步运移至油藏深部,实现油藏逐级深部调驱^[6-7]。近年来,在大庆、胜利、长庆等油田低渗区块进行的矿场试验^[8-9],均取得了明显的控水增油效果。

白小芳以丙烯酰胺类反应单体为主要原料,通过反相乳液法合成了聚合物微球深部调驱剂。孟令韬等^[10]同样以丙烯酰胺类反应单体为主要原料,通过分散聚合法合成了“水包水”聚合物纳米微球深部调驱剂,两类微球由于结构中含有大量的强亲水基团,具有较好的吸水膨胀性能,能在油藏深部实现对窜流通道的封堵,然而,其容易在高温高盐环境下发生破裂,长期封堵性显著降低,使得深部调驱作用发挥失效^[11-12]。向煜琪通过同时采用 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺和金属交联剂或 PEI 交联剂,合成了具有双重交联结构的耐温聚合物微球,但该类聚合物微球在合成中需要使用大量的有机溶剂,生产成本相对较高,对环境污染也有一定影响。因此亟待研制出高温高盐环境下稳定性好,传输运移能力强,环境友好、经济适用的深部调驱剂^[13]。

本文采用乳液聚合的方法,通过引入多种疏水单体,发挥疏水基团与亲水基团在溶液中超分子作用,合成了高固含量、低黏度和小粒径的乳液型水基超分子微球,利用红外光谱、核磁氢谱、扫描电镜、粒度分析和黏度测试对微球进行了性能表征,最后采用室内岩心实验评价了微球在不同渗透率岩心内的封堵效果和驱油效果,形成适合海上油田的水基超分子微球体系。

1 实验部分

本文以渤海某油田低渗、中高温的油藏环境为依据,针对次级孔道治理方面进行研究,通过室内实验制备筛选出油田现场适用性良好的乳液型水基微球。实验分别从微球合成、性能表征及物理模拟岩心实验三方面对乳液型水基微球进行研究,并对其进行性能评价。

1.1 试剂与仪器

本实验所用试剂与材料见表 1。

表 1 试剂及纯度明细表

Table 1 Source and purity of reagents and materials

试剂名称	纯度
丙烯酰胺 (AM)	AR
丙烯酸 (AA)	AR
疏水性单体 A	AR
疏水性单体 B	AR
疏水性单体 C	AR
N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)	AR
甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (METAC)	AR
阳离子乳化剂	AR
阴离子乳化剂	AR
pH 缓冲剂	AR
2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)	AR

本实验所用仪器设备包括 Nicolet 6700 型号的傅里叶变换红外光谱仪、ANANCE 型号的核磁共振波谱仪、NanoBrook Omni 型号的多角度粒度与高灵敏度 Zeta 电位分析仪和 Nova Nano 450 型号的扫描电子显微镜。

微球注入性实验的岩心为石英砂环氧树脂人造均质小圆柱岩心,外观尺寸直径 Φ2.5 cm×10 cm;驱油效果评价实验的岩心为三层人造非均质岩心,尺寸为长×宽×高=4.5 cm×4.5 cm×30 cm,渗透率 K_g 为 100~1 000 mD。实验用水为模拟地层矿化水,矿化度 12 000 mg/L 左右,钙镁离子含量 200~300 mg/L,注入水悬浮物含量(钠土)150 mg/L。

岩心实验设备包括平流泵、压力传感器、手摇泵和中间容器等。除手摇泵和平流泵外,其他设备均置于油藏温度 95 ℃ 恒温箱内,如图 1 所示。

1.2 微球合成

1.2.1 配置种液

(1)底料:去离子水,乳化剂 A,乳化剂 B,pH 缓冲剂,疏水性单体 A,疏水性单体 B,疏水性单体 C,丙烯酸 (AA)。

(2)预乳液:去离子水,乳化剂 A,乳化剂 B,疏水性单体 A,疏水性单体 B,疏水性单体 C,丙烯酸 (AA),丙烯酰胺 (AM),甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (METAC),2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)和交联剂。

(3)引发剂液:由引发剂与去离子水配置而成。

1.2.2 聚合反应

室温下向反应瓶中加入底料用水、阴离子、非离子型乳化剂和缓冲剂,30 ℃ 时加入釜底单体,升温至 50 ℃,通入 N₂,加入引发剂液的 1/4,加热至 82~84 ℃,结束通 N₂,开始滴加预乳液和剩余引发

剂液,3 h 加完并保温 1 h 后,降低温度至室温,过滤 出料得到乳液型水基微球。

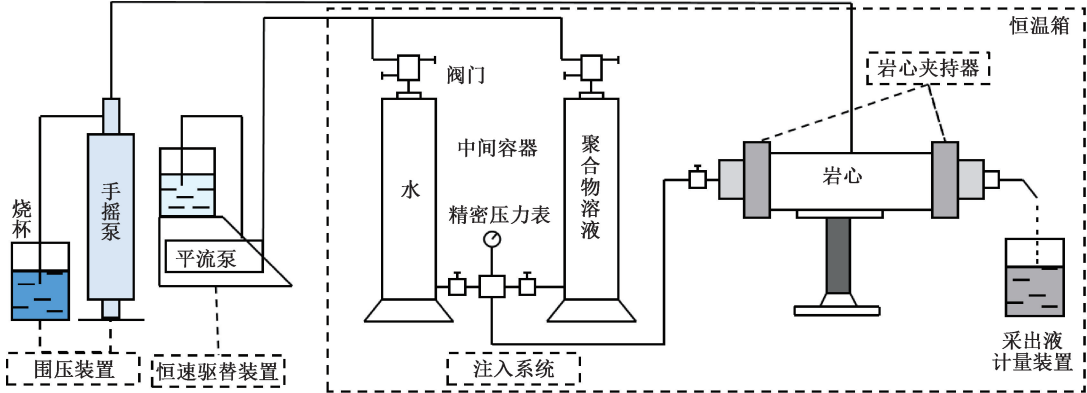


图 1 岩心封堵实验设备和流程示意图

Fig. 1 Core plugging experimental equipment and process diagram

1.3 性能表征及物理模拟岩心实验

1.3.1 性能表征

采用傅立叶变换红外光谱仪对乳液型水基微球进行表观基团分析,范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 32 次;采用核磁共振仪在室温下对三元超分子微球结构进行表征,测试样品浓度为 5 mg/mL ;采用场外扫描电子显微镜对乳液型水基聚合物微球进行表征,测试前样品需要镀膜处理。采用多角度粒度与高灵敏度 Zeta 电位分析仪对乳液型水基聚合物微球粒径进行测量,试样与去离子水质量比为 1:100,测试前使用 300 W 超声震荡器进行震荡至粉体均匀分散。

1.3.2 物理模拟岩心实验

(1) 注入性实验

分别选取不同渗透率的小圆柱均质岩心,水驱至压力稳定后分别向岩心内注入不同浓度的水基超分子微球 4 PV;在 95 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下老化 7 d,再后续水驱至压力稳定,期间记录稳定压

力值。

(2) 封堵性试验

分别选取 100 ~ 1 000 mD 不同渗透率的小圆柱均质岩心,岩心抽真空饱和水,计算岩心的孔隙体积 V_p ;水驱至压力平稳,再注入 1 PV 的水基超分子微球,在 95 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下老化 7 d,再后续水驱至压力稳定,期间实时记录的压力变化情况。

(3) 驱油实验

非均质岩心抽真空饱和地层水,计算岩心孔隙体积 V_p ,在油藏温度 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,饱和模拟油达到 60% 左右,后水驱至含水率 90%,注入水基超分子微球 0.3 PV,并在恒温箱内老化 7 d 后,再后续水驱到含水率 98% 以上,计算最终采收率。

1.4 方案设计

(1) 微球合成配方优化

通过改变水溶液中疏水单体 A 和交联剂的含量,来探究其对乳液型体系超分子微球结构及性能影响,合成实验中各组分比例如表 2 所示。

表 2 不同组分对乳液型水基超分子微球的影响实验配方设计表

Table 2 Effect of different components on emulsion water-based supramolecular microspheres experimental formulation design table

序号	乳化剂 A/g	乳化剂 B/g	疏水性单 体 A/g	疏水性单 体 B/g	疏水性单 体 C/g	AA/g	AM/g	METAC/ g	AMPS/ g	MBA/ g	去离子水/ g
1	0.35	1.5	25	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.01	25
2	0.35	1.5	35	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.01	25
3	0.35	1.5	45	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.01	25
4	0.35	1.5	55	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.01	25
5	0.35	1.5	45	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0	25
6	0.35	1.5	45	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.02	25
7	0.35	1.5	45	15	2.5	1.5	0.5	0.5	0.1	0.03	25

(2) 水基超分子微球注入性评价

岩心: 小圆柱岩心, $K_g = 100、400、700、1\ 000$

和 3 000 mD;

注入浓度: $C_p = 500、1\ 000、1\ 500、2\ 000、2\ 500$

和 3 000 mg/mL;

注入速度:1 mL/min;

注入体积:4 PV;

评价指标:阻力系数 F_R 。

(3) 水基超分子微球封堵性评价

岩心:小圆柱岩心, $K_g = 100、200、300、400、500、$

600、700、800、900 和 1 000 mD;

注入浓度: $C_p = 1\ 000、1\ 500、2\ 000、2\ 500$ 和

3 000 mg/mL;

注入速度:1 mL/min;

注入体积:1 PV;

评价指标:封堵率 R_p 。

(4) 水基超分子微球驱油效果评价

岩心:三层非均质岩心, $K_g = 200、500$ 和

800 mD;

注入浓度: $C_p = 1\ 000、2\ 000$ 和 3 000 mg/mL;

注入速度:1 mL/min;

注入体积:0.3 PV;

评价指标:注入压力、含水率和采收率。

2 结果与分析

从疏水单体 A 含量和交联剂含量着手,来优化乳液型水基超分子微球合成配方,通过实验表征手段和物理模拟岩心实验对微球进行性能评价。

2.1 不同组分对乳液型水基超分子微球的影响

(1) 疏水单体 A 含量对乳液型水基超分子微球的影响

通过改变疏水单体 A 含量,如表 2 序号 1~4 方案所示,探究其不同含量对乳液型水基超分子微球粒径和黏度的影响。

如图 2 所示,合成微球粒径与疏水单体 A 成正比相关,随着疏水单体 A 用量增加,微球粒径也逐渐增加。当疏水单体 A 用量 < 35% 时,体系内单体的浓度较低,聚合速率较慢,导致成核期延长,一些粒子无法得到足够的单体使其增长,粒子尺寸相对较小;随疏水单体 A 用量的增加,体系内单体的浓度的增大,乳胶粒粒径增大;当疏水单体 A 用量增大到 > 50%,乳化剂无法有效保护时,体系处于不稳定状态,粒子间易碰撞聚并,形成凝胶。与此同时,微球乳液的黏度随着单体含量增加而变小,导致其黏度增大,因此只有将疏水单体 A 含量控制在一定范围内,才能获得粒径分布较窄的乳胶粒,因此优选疏水性单体 A 的含量控制在 50% 内。

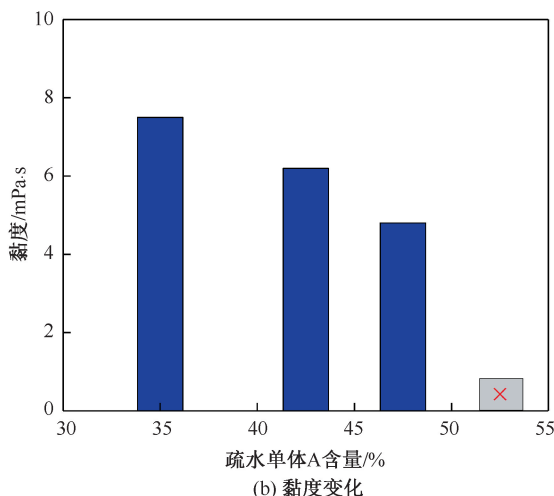
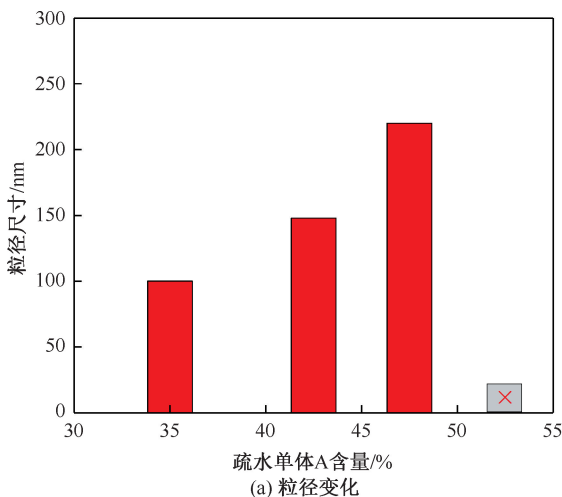


图 2 疏水单体 A 含量对乳液型水基超分子微球的影响
Fig. 2 The effect of the hydrophobic monomer A content on emulsion water-based supramolecular microspheres

(2) 交联剂含量对乳液型水基超分子微球的影响

通过改变交联剂含量,如表 2 序号 3、5~7 方案所示,探究不同含量交联剂对乳液型水基超分子微球粒径和黏度的影响。

如图 3 所示,随着交联剂含量的增加,乳液中的微球粒径增大,黏度逐渐变小,发现当交联剂含量 > 0.04% 时,乳液变得逐渐不稳定,容易发生团聚现象而形成凝胶。分析认为,随着交联剂含量增加,聚合物分子聚集体与交联剂发生交联反应概率增大,参与交联反应的分子聚集体尺寸增大,微球粒径也逐渐增大,此时的微球处于微乳液胶粒状态,体系相对比较稳定,对应的黏度也较高;当交联剂含量增加到 0.04% 以后,反应的微球粒径尺寸也随之增大,逐渐从反应溶液中析出形成更大的聚集体结构,此时的微球处于一个团聚状态,后逐渐反应凝胶形成凝胶,因此优选交联剂的含量控制在 0.04% 以内。

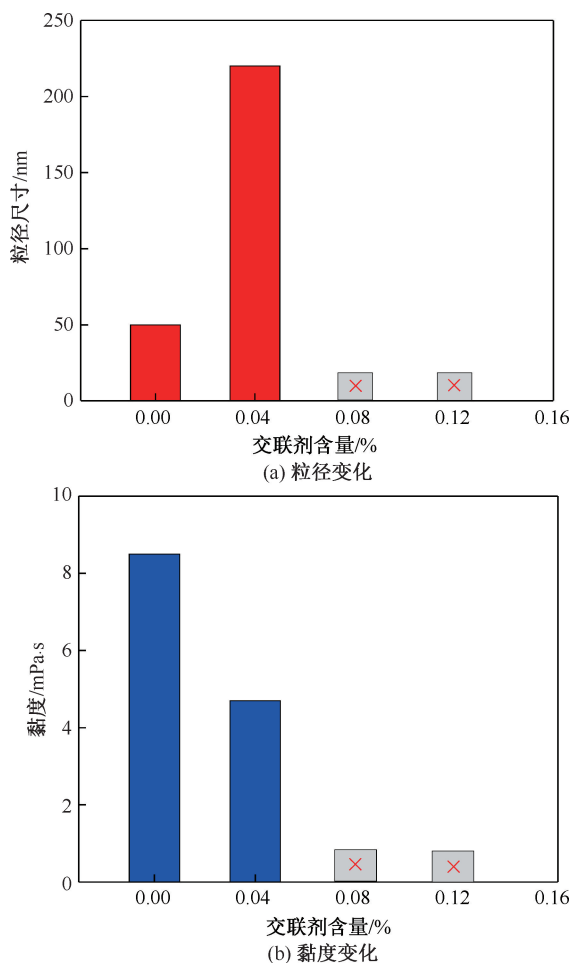


图3 不同交联剂含量对乳液型水基超分子微球的影响

Fig. 3 The effect of different crosslinker content on emulsion water-based supramolecular microspheres

2.2 结构表征

(1) 乳液型水基超分子微球红外光谱分析

在 $400 \sim 4\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内对乳液型水基超分子超分子微球进行了红外光谱测定,测试结果见图4。

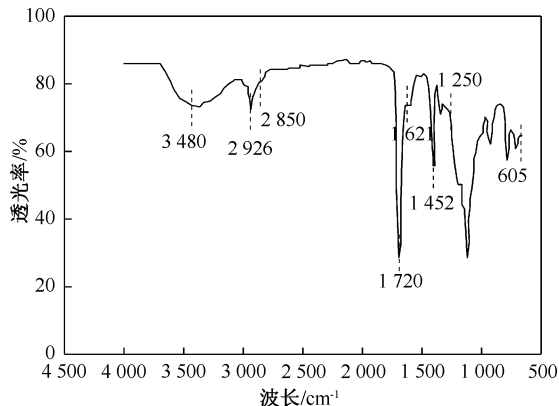


图4 乳液型水基超分子微球红外图

Fig. 4 Infrared image of emulsion water-based supramolecular microspheres

由图4可见,在波长 $3\,480\text{ cm}^{-1}$ 处为缔合—NH₂的特征吸收峰, $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 为亚甲基反对称伸缩振动的特征吸收峰, $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 为亚甲基对称伸缩振动的特征吸收峰,另外 605 cm^{-1} 为多个亚甲基的C—H伸缩振动峰,表明合成物质中含有大量的疏水单体引入。 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处为羰基的特征吸收峰,对应于酰胺 I (C=O 伸缩振动峰), $1\,621\text{ cm}^{-1}$ 处为酰胺 II (N—H 弯曲振动峰)的特征峰, $1\,452\text{ cm}^{-1}$ 为—N⁺(CH₃)₃ 的甲基变形振动带,在波长 $1\,250\text{ cm}^{-1}$ 处为—C—O—官能团的伸缩振动峰,表明 AA 和 METAC 都参与了聚反应合。

(2) 乳液型水基超分子微球核磁共振氢谱表征

在室温下对乳液型水基超分子微球的结构进行了核磁表征,测试结果见图5。

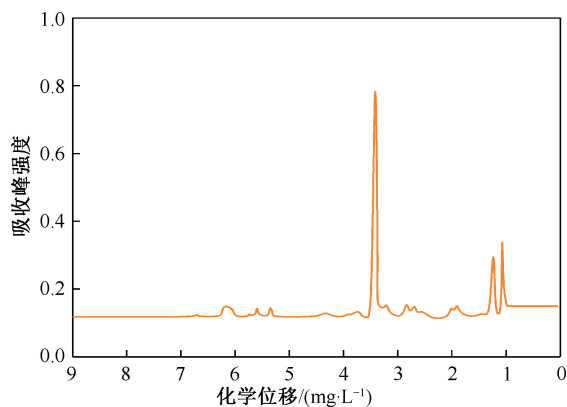


图5 乳液型水基超分子微球核磁图

Fig. 5 Nuclear magnetic (NMR) of emulsion water-based supramolecular microspheres

由图5可见,微球结构存在着大量的亚甲基(a)和次甲基(b)位移分别在 1.26 mg/L 和 2.06 mg/L 处,说明有大量疏水性单体成功引入。此外,带正离子部分的甲基峰(d)位于 2.57 mg/L 处,则说明阳离子单体的引入, 1.11 mg/L (c) 则是聚合物上剩余的甲基峰。

(3) 乳液型水基超分子微球的形貌表征

乳液型水基超分子微球微观形貌表征如图6所示,微球整体分散均匀、球形规则、大小均匀,粒径大小在 200 nm 左右。

(4) 乳液型水基超分子微球粒径表征

使用多角度粒度与高灵敏度 Zeta 电位分析仪测定乳液型水基超分子微球粒径以及粒径分布,结果显示,乳液微球的大小平均分布在 220 nm 左右,与 SEM 图像观察到的微球粒径一致。

2.3 乳液型水基超分子微球耐盐性能

不同浓度和种类的盐溶液中乳液型水基超分

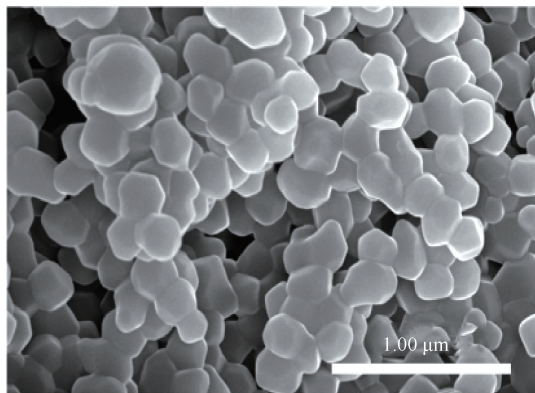


图 6 乳液型水基超分子微球 SEM 图
Fig. 6 SEM image of emulsion water-based supramolecular microspheres

子微球的耐盐实验,向不同盐浓度和种类盐溶液中加入微球,配置浓度为 3 000 mg/L,搅拌至完全分散后观察期粒径和黏度的变化,测试结果见图 7。

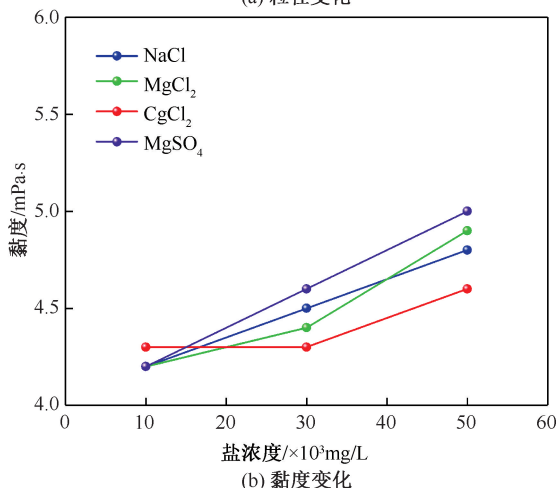
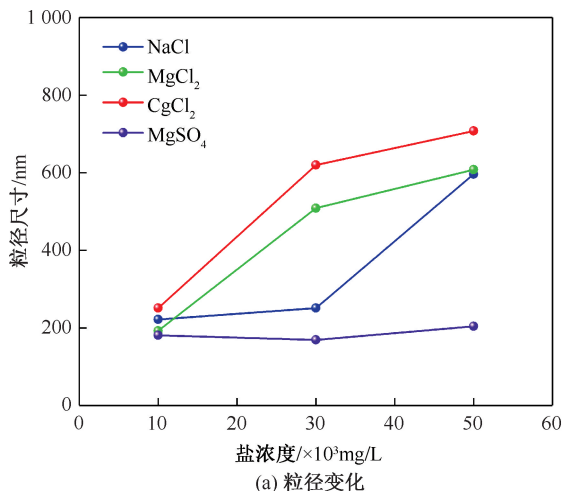


图 7 微球粒径和黏度变化曲线

Fig. 7 Particle size and viscosity curves of microspheres

由图 7 可见,微球的粒径随着盐溶液浓度的升高呈现缓慢增大的趋势,微球粒径均在纳米-亚微米之间,其中二价金属 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对其影响较大。

与此同时,盐溶液浓度对微球黏度的影响不大,不同种类离子溶液中,超分子微球的表观黏度均在 4~5 mPa·s 左右,且随着盐浓度的升高,溶液的黏度呈现缓慢上升趋势,表明该微球耐盐性良好。

2.4 乳液型水基超分子微球的耐温性能

将乳液型水基超分子微球溶液分别置于 80 ℃、95 ℃ 和 110 ℃ 的烘箱中,每隔 7 d 时间取出测试溶液的粒径和黏度,体系浓度为 5 000 mg/L,实验测试结果如图 8 所示。

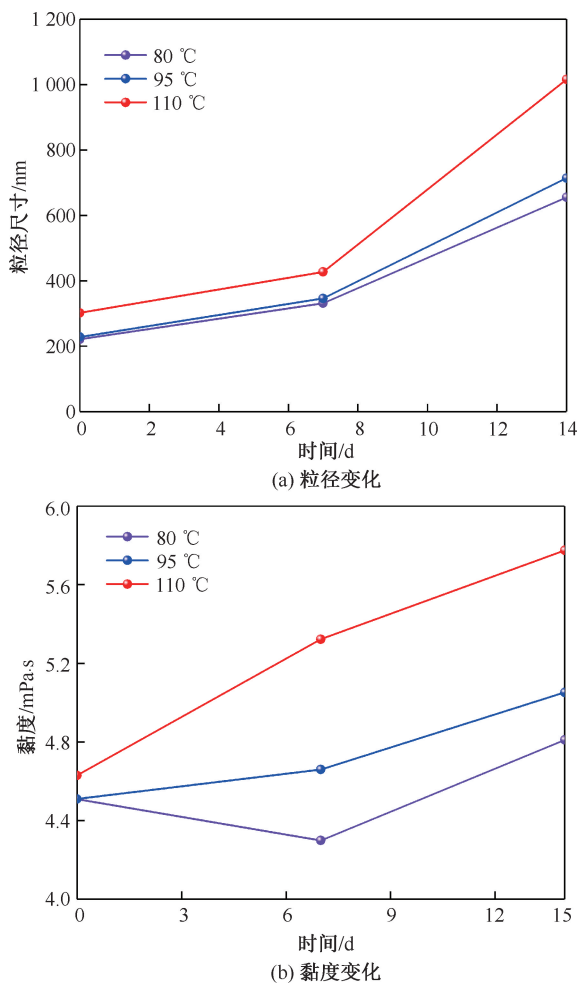


图 8 微球的粒径和黏度随时间的变化关系图

Fig. 8 Ationship between particle size and viscosity of microspheres

从图 8 可以看出,微球粒径与老化时间和温度存在正相关,随着老化时间增加,微球粒径也随着增大;随着老化温度升高,微球粒径增大幅度较为明显。此外在不同温度下,微球老化前后黏度变化较为稳定,均在 4~6 mPa·s 左右。

2.5 水基超分子微球注入性评价

采用不同浓度水基超分子微球,分别在 100、400、700、1 000 和 3 000 mD 渗透率的岩心中开展注

入实验,样液浓度与渗透率之间对应的阻力系数数据见表 3。超分子微球浓度分别为 500 mg/L 和 1 000 mg/L 时,在不同渗透率岩心中注入压力与 PV 数关系见图 9。

表 3 样液浓度与渗透率之间对应的阻力系数数据表
Table 3 The corresponding resistance coefficient data table between sample concentration and permeability

岩心渗透率 /mD	超分子微球浓度/(mg·L ⁻¹)					
	500	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
100	3.30	3.41	3.62	3.94	4.33	4.84
400	2.90	3.11	3.23	3.49	3.97	4.46
700	2.59	2.77	2.93	3.11	3.62	4.10
1 000	2.40	2.48	2.58	2.78	3.19	3.80
3 000	2.17	2.21	2.30	2.51	2.91	3.59

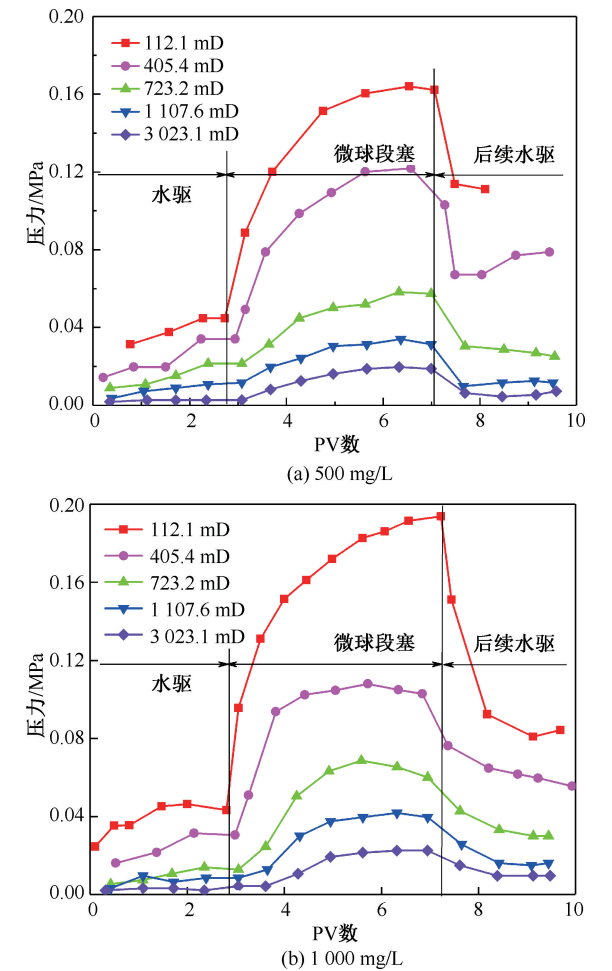


图 9 注入压力与 PV 数关系图
Fig. 9 The relationship between injection pressure and PV number

从表 3 和图 9 可以看出,当注入微球的浓度一定时,随着渗透率的增大,注入压力随之减小。注入初期,随注入量增加压力呈现上升趋势,老化 7 d 后,再后续水驱的压力逐渐下降,但均高于初期水驱压力。超分子微球浓度分别为 1 500 mg/L、2 000

mg/L、2 500 mg/L、3 000 mg/L 时在不同渗透率岩心中注入压力与 PV 数关系趋势曲线与图 12 基本相同。可以看出,不同浓度和渗透率岩心的阻力系数均小于 5,表明超分子微球在岩心内部建立了有效封堵。水基超分子微球在渗透率 100~3 000 mD 岩心注入的过程中,并没有出现“端面封堵”效应造成的较大程度的憋压、突破现象,说明水基超分子微球具有良好的注入性能。

2.6 水基超分子微球封堵性评价

通过对比每组岩心的注入压力曲线的变化,以此来研究微球浓度对地层的封堵效果,从而选择出最佳注入浓度范围,动态特征曲线如图 10 和图 11 所示。

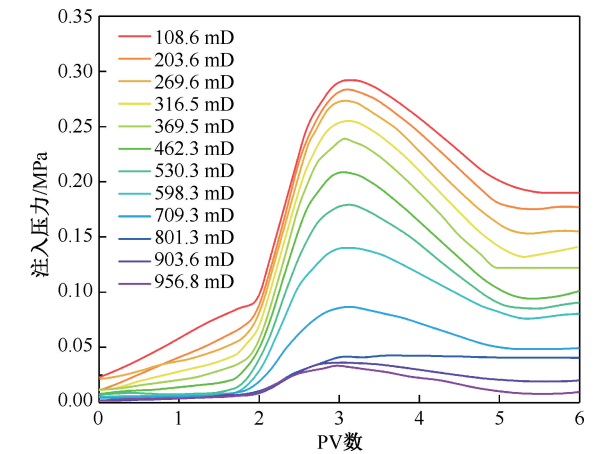


图 10 注入压力与 PV 数关系拟合图
Fig. 10 Fitting diagram of the relationship between injection pressure and PV number

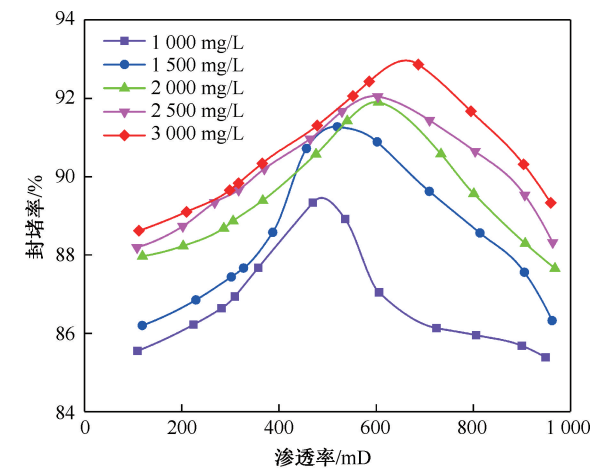


图 11 封堵能力评价效果图
Fig. 11 Evaluation effect diagram of plugging ability

从图 10 和图 11 可以看出,在岩心的渗透率基本接近,微球注入速度相同的条件下,随微球注入浓度的增加,岩心封堵率也逐渐增大,但不同浓度

的超分子微球在渗透率 100~1 000 mD 的岩心内封堵率均高于 85%,表现出较好的封堵效果。

当岩心渗透率相对较低时(<300 mD),注入压力相对较高,岩心封堵率相对较低;当岩心渗透率相对较高时(>800 mD),注入压力和岩心封堵率也都相对较低。由此分析认为,低渗透率岩心内的孔隙尺寸相对较小,进入岩心内部的微球溶液也相对较少,很难实施有效封堵;同时高渗透率岩心由于孔隙尺寸远大于微球尺寸,岩心内滞留的微球易被后续水驱冲开,进入地层的微球溶液也难以建立封堵效果。故推荐岩心最佳注入的渗透率为 300~800 mD。

2.7 水基超分子微球驱油效果评价

不同浓度的水基超分子微球在三层非均质岩心内的增油效果数据,如表 4 所示,动态关系曲线如图 12 所示。

表 4 水基超分子微球驱油采收率数据表

Table 4 Water-based supramolecular microspheres oil displacement effect

超分子 微球浓度/ (mg·L ⁻¹)	原油饱 和度/%	阶段采收率/%			
		水驱	微球 段塞	后续 水驱	采收率 增幅
1 000	75.11	18.02	25.33	32.48	14.46
2 000	74.32	17.39	26.63	35.04	17.65
3 000	75.23	17.19	26.54	35.75	18.56

从表 4 和图 12 可以看出,在水驱起始阶段,水驱注入压力变化浮动较小,水驱采收率约 18%,推测注入水在岩心高渗层内可能率先形成了水流优势通道。在注入微球段塞阶段,初期未见到明显的采收率变化,但注入压力明显增大,表明超分子微球已在水流优势通道内发生聚集封堵。老化 7 d 后,再后续水驱,注入压力在后续水驱初期发生突跃,后随着水驱的进行,注入压力开始缓慢下降,后逐渐趋于稳定,但稳定后的压力明显高于第一次水驱的压力稳定值。表明先期注入的水基超分子微球在水窜通道内发生了封堵,致使后续注入流体发生液流转向,进入含油饱和度较高的中低渗透层,采收率增幅较为明显,水驱基础上提高采收率值可达 14% 以上。与此同时,随着水基超分子微球浓度增加,阶段采收率增幅也逐渐增大,其中,当注入溶度小于 2 000 mg/L 时,微球段塞采收率增幅较大;当注入浓度大于 2 000 mg/L 时,微球段塞采收率增幅相对较小,因此优选注入浓度为 2 000 mg/L。

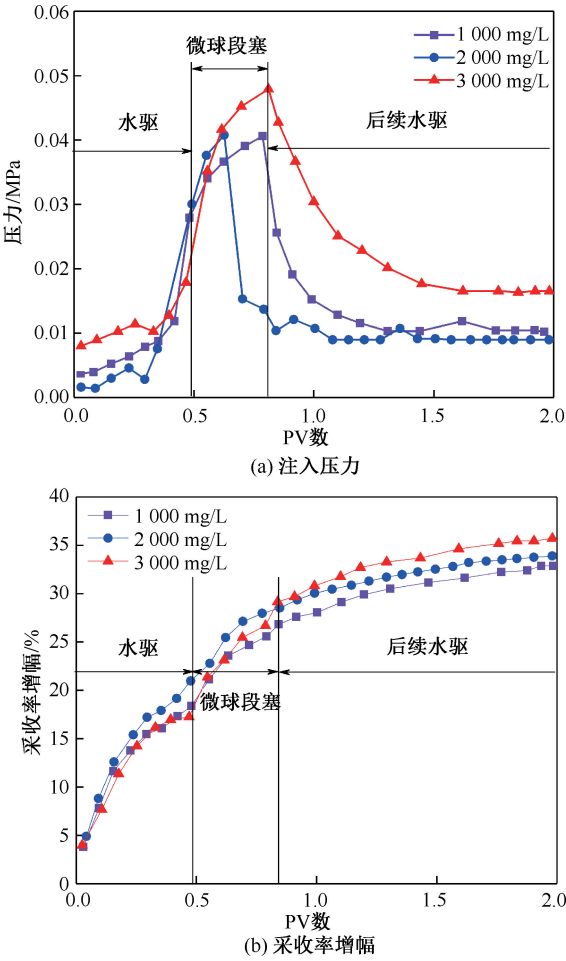


图 12 水基超分子微球调驱动态特征曲线
Fig. 12 Dynamic characteristic curves of water-based supramolecular microsphere profile control

3 结论

- (1) 通过改变疏水单体用量和交联剂含量,优选合成出了粒径在 200 nm 左右、黏度在 5~6 mPa·s 左右且稳定性好的乳液型水基超分子微球。
- (2) 不同种类盐溶液中,乳液型水基超分子微球的粒径随着盐溶液浓度的升高呈现缓慢增大的趋势,而盐溶液浓度对微球黏度的影响不大,表明该微球耐盐性良好。
- (3) 在不同环境温度下,微球粒径与老化时间和温度存在正相关,而微球老化前后黏度变化较为稳定。
- (4) 对比每组岩心注入不同浓度微球的实验中,微球在岩心内的封堵率均高于 85%,阻力系数均小于 5,具有良好的注入性和封堵效果,优选岩心最佳渗透率为 300~800 mD。
- (5) 驱油实验表明,随微球注入浓度增加,采收率增幅逐渐增大,水驱基础上采收率均在 14% 以

上,当微球浓度超过 2 000 mg/L 时,采收率增加幅度变缓,故推荐微球注入浓度为 2 000 mg/L。

致谢:中国海洋石油集团有限公司“超分子微球调驱技术优化及应用”科研项目技术人员提供了大量数据支持,在此表示感谢。

参考文献

- [1] 王伟, 杨辉, 黄春霞, 等. 特低渗非均质油藏水窜后提高波及效率研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, 38(3): 107-113.
WANG Wei, YANG Hu, HUANG Chunxia, et al. Researches on Improving sweep efficiency after water breakthrough in ultra-low permeability heterogeneous reservoir[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2016, 38(3): 107-113.
- [2] 卢祥国, 曹豹, 谢坤, 等. 非均质油藏聚合物驱提高采收率机理再认识[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(1): 148-155.
LU Xiangguo, CAO Bao, XIE Kun, et al. Eor mechanisms of polymer flooding in a heterogeneous oil reservoir[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(1): 148-155.
- [3] 刘雪芬, 辜文治. 注水在特低/超低渗透油藏开发中的研究现状与展望[J]. 石油化工应用, 2017, 36(6): 4-8.
LIU Xuefen, GU Wenzhi. Status and prospect of water injection in the development of oil reservoirs with extra/ultra-low permeability[J]. Petrochemical Industry Application, 2017, 36(6): 4-8.
- [4] 张金元, 杨彪强, 李育, 等. 弱凝胶调驱技术在低渗油田中的应用[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2021, 23(6): 18-22.
ZHANG Jinyuan, YANG Biaoqiang, LI Yu, et al. Application of weak gel profile control technology in low permeability oilfields[J]. Journal of Chengde Petroleum College, 2021, 23(6): 18-22.
- [5] 刘光普, 常振, 刘丰钢, 等. 耐高温聚合物凝胶调剖体系研究及应用[J]. 精细石油化工, 2023, 40(3): 5-8.
LIU Guangpu, CHANG Zhen, LIU Fenggang, et al. Research and field application of temperatureresistant polymer gel profile control system[J]. Speciality Petrochemicals, 2023, 40(3): 5-8.
- [6] 秦山, 王健, 倪聪, 等. 低渗油藏二次交联凝胶与聚合物微球复合调剖体系[J]. 新疆石油地质, 2016, 37(1): 69-73.
QIN Shan, WANG Jian, NI Cong, et al. Composite profile control system of secondary crosslinking gels and polymer microspheres for low permeability reservoir[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2016, 37(1): 69-73.
- [7] 王代流, 肖建洪. 交联聚合物微球深部调驱技术及其应用[J]. 油气地质与采收率, 2008, 15(2): 86-88, 116-117.
WANG Dailiu, XIAO Jianhong. Application of deep-profile

control and displacement technology of crosslinked polymer micro-ball system[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2008, 15(2): 86-88, 116-117.

- [8] 黎晓茸, 张营, 贾玉琴, 等. 聚合物微球调驱技术在长庆油田的应用[J]. 油田化学, 2012, 29(4): 419-422.
LI Xiaorong, ZHANG Ying, JIA Yuqin, et al. Application of polymer microspheres profile-controlling technology in Changqing oilfield[J]. Oilfield Chemistry, 2012, 29(4): 419-422.
- [9] 王聪, 辛爱渊, 张代森, 等. 交联聚合物微球深部调驱体系的评价与应用[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(6): 23-25.
WANG Cong, Xin Aiyuan, ZHANG Daisen, et al. Laboratory study and application of linked polymer micro-ball system for deep profile control[J]. Speciality Petrochemicals, 2008, 9(6): 23-25.
- [10] 孟令韬, 王彦玲, 许宁, 等. 一种低渗油藏深部调驱用聚合物纳米微球的制备与性能研究[J]. 应用化工, 2021, 50(7): 1757-1760.
MENG Lingtao, WANG Yanling, XU Ning, et al. Study on preparation and performance of polymer nanospheres fordeep profile control and flooding in low permeability reservoir[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1757-1760.
- [11] 王雷, 邓勇辉, 府寿宽, 等. 反相微乳液合成亲水性聚合物纳米微球[J]. 复旦学报(自然科学版), 2001(6): 677-682.
WANG Lei, DENG Yonghui, FU Shoukuanet, et al. Direct synthesis of hydrophilic nanoscale magnetic polymer particles in inverse microemulsion[J]. Journal of Fudan University: Natural Science, 2001(6): 677-682.
- [12] 谭雄辉, 杨欢, 顾晓敏, 等. 核壳聚合物微球调驱剂的合成及性能[J]. 合成化学, 2020, 28(2): 123-127.
TAN Xionghui, YANG Huan, GU Xiaomin, et al. Synthesis and evaluation of core-shell polymer microspheres[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2020, 28(2): 123-127.
- [13] 杨志国, 岳湘安, 邵明鲁, 等. 纳米级微球调剖剂的性能评价及自聚集封堵特性[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43(2): 178-186.
YANG Zhiguo, YUE Xiang'an, SHAO Minglu, et al. Performance evaluation and self-aggregation plugging characteristic of nano microspheres as profile control agent[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2021, 43(2): 178-186.

编辑 方志慧

第一作者简介:王浩颐,女,1989年出生,工程师,博士研究生,2020年毕业于中国石油大学(北京),主要从事海上油田提高采收率研究与应用方面的研究。电话:022-59552301, Email:wanghy117@cosl.com.cn。通信地址:天津市滨海新区中海油服股份有限公司,邮政编码:300459。