

文章编号:1673-5005(2008)04-0127-05

# 交联聚合物微球分散体系封堵性能

韩秀贞, 李明远, 郭继香, 林梅钦, 吴肇亮

(中国石油大学 提高采收率中心, 北京 102249)

**摘要:**用低压差核孔膜过滤实验、动态光散射实验和填充砂管实验对交联聚合物微球分散体系的封堵性能及其影响因素进行了研究。结果表明:交联聚合物微球分散体系可以对1.2 μm的核孔膜形成有效封堵,而聚丙烯酰胺溶液(HPAM)基本不对核孔膜产生封堵;随着水化时间的增加,微球分散体系通过1.2 μm核孔膜的过滤速率逐渐减小,对核孔膜的封堵程度逐渐增强,15 d时封堵性能最好;随着NaCl质量分数的升高,微球分散体系的粒径逐渐减小,封堵性能也逐渐减弱;随着微球质量分数的增大,微球分散体系对1.2 μm核孔膜形成的封堵性能增强;随着水化温度的升高,微球分散体系的溶胀速度加快,封堵能力减弱;交联聚合物微球分散体系能够进入填充砂管中深部,具有较好的深部运移能力和封堵能力。

**关键词:** 交联聚合物微球; 核孔膜; 封堵; 水化时间

**中图分类号:** TE 357. 46 **文献标识码:** A

## Plugging property of linked polymer micro-spheres dispersed system

HAN Xiu-zhen, LI Ming-yuan, GUO Ji-xiang, LIN Mei-qin, WU Zhao-liang

(Enhanced Oil Recovery Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The plugging property and the affecting factors of linked polymer micro-spheres dispersed system were studied by using nuclear pore film under low pressure, dynamic light scattering (DLS) and sand pack core displacing instrument. The results show that under the same experimental condition, the dispersed system had the better plugging efficiency than HPAM in nuclear pore film of 1.2 μm. The filtrate velocity of the micro-spheres dispersed system through nuclear pore film of 1.2 μm decreased with the hydration time increasing, the plugging degree of the dispersed system increased, and the plugging degree was the best on the 15th day. The plugging property of the dispersed system was related to NaCl concentration, the plugging efficiency of the dispersed system slightly decreased with NaCl concentration increasing and the size of the dispersed system decreased. The plugging efficiency of the dispersed system increased with micro-spheres concentration increasing. The swelling rate increased and the plugging efficiency of the dispersed system was lessened with hydration temperature increasing. The results show that the dispersed system could enter into the mid-depth of the sand pipe and had the better blocking property and deep migratory capability.

**Key words:** linked polymer micro-spheres; nuclear pore film; plugging; hydration time

交联聚合物微球技术是近年来在交联聚合物溶液<sup>[1-2]</sup>基础上发展起来的一项新型的油藏深部调驱堵水技术<sup>[3-7]</sup>,该技术依靠纳米级和微米级遇水可膨胀的微球来逐级封堵地层孔喉,实现其逐级深部调剖堵水的效果。交联聚合物微球是由丙烯酰胺、丙烯酸、交联单体反相微乳液共聚形成的预交联聚合物颗粒,交联聚合物微球分散体系是具有纳米级的

交联聚合物颗粒在水中的分散体,该分散体受外界影响较小,如可以直接用污水配制,具有耐温、耐盐特性,并且具备低粘度,无污染,成本较低等优点。在现场深部调剖时,要考虑交联聚合物微球分散体系在地层中的变形封堵能力。笔者采用微孔滤膜实验、动态光散射实验和填充砂管实验对交联聚合物微球分散体系的封堵性能及其影响因素进行评价,

收稿日期:2008-02-23

基金项目:重质油加工国家重点实验室开放基金资助项目(2000013)

作者简介:韩秀贞(1978-),女(汉族),山东潍坊人,博士,研究方向为胶体与界面化学。

为交联聚合物微球分散体系更好地应用于矿场试验提供理论指导。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

由反相微乳液合成的交联聚合物微球经破乳、沉淀分离得到固体样品,以索氏抽提器抽提杂质后使用。部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的粘均相对分子质量  $1.4 \times 10^7$ ,水解度 25.8%,固含量 92.0%,由大庆助剂厂生产。氯化钠为分析纯试剂,去离子水经  $0.22 \mu\text{m}$  的醋酸纤维素微孔滤膜过滤。微孔滤膜为聚碳酸酯核孔膜,孔径  $1.2 \mu\text{m}$ ,孔密度  $5 \times 10^6$  个/ $\text{cm}^2$ ,膜直径 48 mm,膜厚  $10 \mu\text{m}$ ,由中国原子能科学研究院提供。填充砂管长度 100 cm,内径 2.5 cm。石英砂密度  $2.65 \text{ g/cm}^3$ 。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 微球分散体系的配制

称取一定量的交联聚合物微球母液,加入浓度为 10% 的 NaCl 母液,再用去离子水稀释,搅拌均匀,得到实验要求的交联聚合物微球分散体系。将配制好的分散体系置于恒温  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下,使交联聚合物微球水化。

#### 1.2.2 膜过滤实验

低压差下核孔膜过滤实验装置和方法见文献[2]。在 2 kPa 的压力下,用核孔膜过滤分散体系样品,记录每滤出 2.5 mL 分散体系样品的时间。为减小压差较高时很快在滤膜上形成滤饼对本实验结果带来的影响,更真实地从封堵现象反映体系中线团的形态和大小,采用低压差下过滤交联聚合物微球分散体系。

#### 1.2.3 动态光散射(DLS)实验

采用英国 Malvern 公司制 Zetasizer-Nano-Zs 粒径分析仪的 DLS 技术测定分散体系的粒径。光源是 He-Ne 激光光源,激光器功率为 4.0 mW,波长 633 nm,测量时散射角度  $90^\circ$ ,测试温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。取配制好的分散体系样品,放入样品池中,将样品池放入已预热 30 min 的纳米粒度分析仪中,设定各项参数后,测定分散体系样品中分散相的流体力学直径。

#### 1.2.4 填充砂管实验

填充砂管实验装置如图 1 所示。注入的水为含 NaCl (质量分数  $2 \times 10^{-3}$ ) 的模拟水,注入的聚合物为微球质量分数  $3 \times 10^{-4}$ ,NaCl 质量分数  $2 \times 10^{-3}$  的分散体系。在注入过程中,水与微球分散体系交替注入,注入液流量均为  $1 \text{ mL/min}$ ,填充砂管渗透率

为  $2.017 \mu\text{m}^2$ 。整个实验过程系统压力随时间的变化由计算机压力采集系统得到。

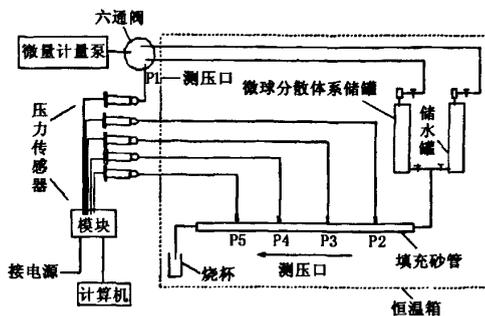


图 1 交联聚合物微球分散体系填充砂管实验装置

## 2 实验结果分析

### 2.1 交联聚合物微球分散体系的封堵性能

$40 \text{ }^\circ\text{C}$  下水化 15 d 的质量分数  $1 \times 10^{-4}$  的微球分散体系用质量分数为  $2 \times 10^{-3}$  的 NaCl 溶液稀释 100 倍,与质量分数为  $1 \times 10^{-4}$  的 HPAM 稀溶液分别通过  $1.2 \mu\text{m}$  核孔膜时,测得其过滤体积与过滤时间的关系如图 2 所示。

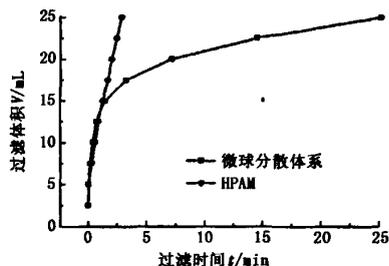


图 2 交联聚合物微球分散体系和 HPAM 溶液的过滤体积与过滤时间的关系

从图 2 中可以看出,HPAM 溶液与稀释后的微球分散体系的过滤规律不同,HPAM 溶液在流过较大体积范围内过滤速率的变化不大,说明未对滤膜造成封堵。微球分散体系由于其聚合物微球浓度低至  $1/100$ ,开始过滤速率较大,而后突然过滤速率迅速下降,说明此时发生封堵。微球分散体系的封堵规律说明封堵是由于吸附架桥滞留造成的。

DLS 实验测定的 HPAM 与交联聚合物微球分散体系的平均流体力学直径( $D_h$ )数据见表 1,其中,聚合物的质量分数为  $100 \times 10^{-6}$ 。由表 1 可知,相同 NaCl 质量分数的 HPAM 线团的尺寸略大于交联聚合物微球的尺寸。因此,图 2 中 HPAM 溶液与微球分散体系过滤速率的不同主要不是由于线团的尺寸差异造成的,而是由于聚合物线团的形态不同。

HPAM 溶液中,HPAM 分子形态为无规线团,可以舒展,在一定的压差下,较易随流动的剪切作用拉伸成线形,较快通过滤膜,很难相互间架桥,因此不能对其造成封堵。交联聚合物微球分散体系中,微球结构近似球形,并且存在交联点,其形态的变化受到很大的限制。由表 1 可以看出,交联聚合物微球流体力学半径小于  $0.46R$  ( $R$  为核孔膜半径),因此这些大量的聚合物微球颗粒能够在微孔滤膜内部有效地形成架桥截留,使过滤由膜内过滤逐渐过渡到表面滤饼层过滤,形成强度较大的封堵。

表 1 HPAM 与交联聚合物微球分散体系的平均流体力学直径

溶液种类	流体力学直径	
	NaCl 质量分数 $w_{\text{NaCl}}/10^{-6}$	平均流体力学直径 $D_h/\text{nm}$
HPAM	2 000	564
分散体系	2 000	487
分散体系	0	1 798
分散体系	500	831.7
分散体系	1 000	583.4
分散体系	5 000	460.8
分散体系	10 000	456.2

2.2 水化时间的影响

交联聚合物微球质量分数为  $1 \times 10^{-6}$ , NaCl 质量分数为  $2 \times 10^{-3}$  的分散体系在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下水化不同时间,进行膜过滤实验如图 3 所示。

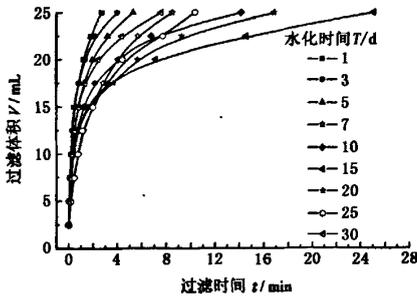


图 3 不同水化时间的微球分散体系过滤体积与过滤时间的关系

从图 3 可以看出,在实验考察的水化时间范围内,交联聚合物微球分散体系通过核孔膜的过滤体积与过滤时间的关系曲线都是斜率变小的曲线,这说明水化前后该体系在  $2\text{ kPa}$  压力下都能对  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  的核孔膜形成封堵。但是不同水化时间下微球分散体系的封堵性能不同,随着水化时间的增加,微球分散体系通过  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  核孔膜的过滤时间逐渐增加,说明其封堵性能逐渐增强,15 d 时微球封堵能力达到最强,20 d 后封堵能力有所减弱。这是因为随着水化时间的增加,分散介质水进入微球内部使

其溶胀,水化分子尺寸增大,同时分散相的刚性特征减弱,因此封堵能力增加。水化更长的时间后,水化微球的变形能力变得更强<sup>[4]</sup>,容易透过核孔膜,过滤时间变短,因此微球分散体系的封堵能力有所减弱。

2.3 NaCl 质量分数的影响

质量分数为  $1 \times 10^{-6}$  的交联聚合物微球在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下不同 NaCl 质量分数的分散体系中水化 15 d,考察其通过  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  核孔膜的过滤体积与过滤时间的关系,结果如图 4 所示。

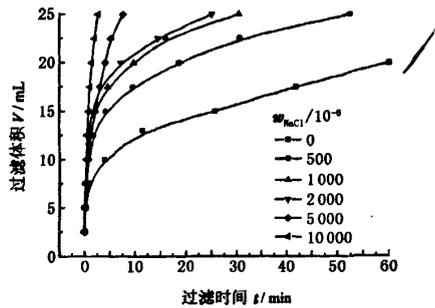


图 4 不同 NaCl 质量分数的微球分散体系过滤体积与过滤时间的关系

从图 4 可以看出,当微球分散体系中不含 NaCl 时,20 mL 微球分散体系通过核孔膜需要 60.8 min, DLS 测得此时微球流体力学直径为 1 798 nm(表 1),已经超过了核孔膜的直径,滤膜对微球的作用主要以机械截留为主,微球颗粒滞留在滤膜表面,此时分散体系对滤膜的封堵速率最大。以后随着 NaCl 质量分数的增加,微球分散体系通过核孔膜的过滤时间逐渐减少,说明分散体系的封堵性能随着 NaCl 质量分数的增加而逐渐减弱。从表 1 可以看出, DLS 测得的微球粒径随 NaCl 质量分数的增加逐渐减小,这是由于交联聚合物微球在水中分散水化后,大分子链上存在着羧基负离子,邻近的羧基之间有相互静电排斥作用。随着 NaCl 质量分数的增大,外加强电解质使已电离的羧基的双电层和水化层变薄,减弱了同一交联聚合物分子上同种电荷基团的排斥作用,造成交联聚合物微球分子链卷曲,流体力学体积变小,测得的微球  $D_h$  变小,并且此时微球的相对刚性特征也较强,微球之间形成的架桥封堵能力减弱,因此宏观表现为通过核孔膜的过滤时间逐渐减小,分散体系的封堵能力变弱。

2.4 微球质量分数的影响

质量分数不同的交联聚合物微球分散体系在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下水化 15 d,测其通过  $1.2\text{ }\mu\text{m}$  核孔膜的过滤

体积与过滤时间的关系,结果如图5所示。

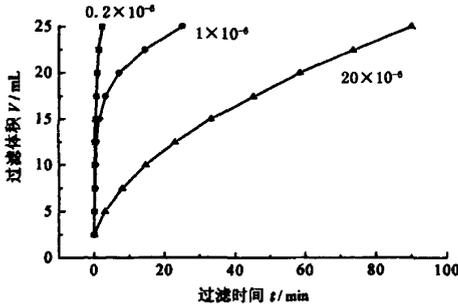


图5 不同交联聚合物微球质量分数的分散体系过滤体积与过滤时间的关系

从图5中可以看出,交联聚合物微球浓度对其封堵性能有很大影响,随着微球质量分数的增大,分散体系通过核孔膜的过滤时间显著增加。当微球质量分数为 $0.2 \times 10^{-6}$ 时,25 mL分散体系通过核孔膜的过滤时间约为2.28 min,而25 mL质量分数为 $20 \times 10^{-6}$ 的微球分散体系通过核孔膜的过滤时间可达到91 min。这说明交联聚合物微球质量分数越高,分散体系的封堵性能越好。原因在于微球质量分数高的分散体系中,单位体积的分散体系中微球数量增加,容易吸附架桥滞留,因此对于相同核孔膜的封堵速率就会增大,也就表现为封堵能力增强。

### 2.5 水化温度的影响

图6是交联聚合物微球质量分数为 $1 \times 10^{-6}$ 的分散体系分别在40,70和90℃下水化15 d时通过1.2 μm核孔膜的过滤体积与过滤时间的关系曲线。

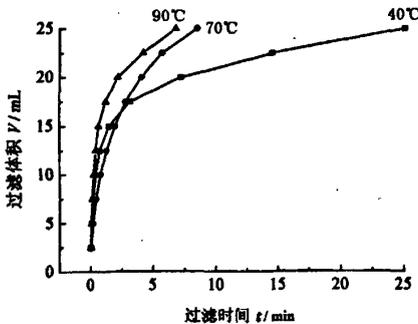


图6 不同温度下交联聚合物微球分散体系的过滤体积与过滤时间的关系

从图6中可以看出,在较高的水化温度下,随着水化温度的升高,微球水化15 d时,通过1.2 μm核孔膜的过滤时间逐渐变短。虽然升高温度有利于增加高聚物的溶胀度<sup>[8]</sup>,使交联聚合物微球溶胀速率加大,溶胀平衡时间缩短,但高温有氧条件下溶胀开的微球内部高分子链可能发生降解,使得微球的尺

寸变小,同时微球的变形能力增加,更容易通过微孔滤膜,因此封堵能力减弱。

### 2.6 填充砂管实验与结果分析

将微球质量分数为 $3 \times 10^{-6}$ ,NaCl质量分数为 $2 \times 10^{-3}$ 的分散体系40℃下水化15 d后,注入到填充砂管内,测定填充砂管上不同位置的测压口P<sub>1</sub>~P<sub>5</sub>(V<sub>p</sub>为孔隙体积)的变化,实验结果如图7所示。

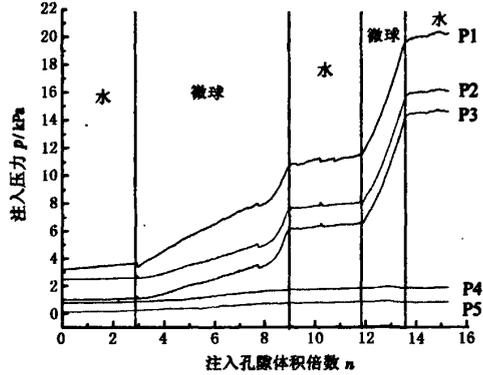


图7 交联聚合物微球分散体系封堵压力曲线

从图7中可以看出,注入盐水2.8V<sub>p</sub>时,达到一定的平衡压力。注入微球质量分数为 $300 \times 10^{-3}$ 、水化15 d的交联聚合物微球分散体系9.0 V<sub>p</sub>后,测压口P<sub>1</sub>~P<sub>5</sub>的压力迅速上升,注入微球分散体系的过程中相邻两点之间的压差逐渐变大,说明注入过程中微球在逐渐滞留。改注水后,压力仍能保持或略有升高,说明滞留的微球并没有被水驱出或者微球在水驱压力之下继续向深部运移,在深部进一步实现封堵。第二次注微球分散体系时,P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>,P<sub>3</sub>压力升高更快,P<sub>3</sub>和P<sub>4</sub>之间的压差最大,表明交联聚合物微球分散体系在第二次注入时,主要封堵在P<sub>3</sub>和P<sub>4</sub>测压口之间。P<sub>4</sub>和P<sub>5</sub>压差在整个注入过程中一直都很小,说明微球在此处没有形成有效的封堵。以上现象表明,水化15 d的微球分散体系能够进入填充砂管中深部,具有一定的深部运移能力和封堵能力。

## 3 结论

(1)交联聚合物微球分散体系在2 kPa的压力下可以对1.2 μm的核孔膜形成有效封堵,而HPAM基本不对核孔膜产生封堵。

(2)微球分散体系的封堵性能随着水化时间的增加而逐渐增大,15 d时封堵能力达到最大,之后封堵能力由于微球的水化变形能力增强而减弱。

(3)微球分散体系随着 NaCl 质量分数的增加,水化微粒的粒径变小,刚性变强,架桥封堵能力减弱,封堵能力减小。

(4)微球分散体系随着微球质量分数的增大,单位体积内颗粒数目增多,封堵能力增强。

(5)在较高的水化温度下,交联聚合物微球分散体系随着水化温度的升高,变形能力增强,通过微孔滤膜的速率加大,封堵能力减弱。

(6)水化 15 d 的微球分散体系能够进入填充砂管中深部,具有较好的深部运移能力和封堵能力。

#### 参考文献:

- [1] 许关利,林梅钦,李明远,等. 交联聚合物溶液驱油效果的实验研究[J]. 石油大学学报:自然科学版, 2003,27(4):113-115.  
XU Guan-li, LIN Mei-qin, LI Ming-yuan, et al. Experimental study on oil displacement of linked polymer solution [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2003,27(4):113-115.
- [2] 董朝霞,吴肇亮,林梅钦,等. 盐浓度对交联聚合物线圈形态的影响[J]. 油田化学,2002,19(1):80-84.  
DONG Zhao-xia, WU Zhao-liang, LIN Mei-qin, et al. The influence of salt concentration on the conformation of the linked polymer coils [J]. Oilfield Chemistry, 2002, 19(1):80-84.
- [3] 赵怀珍,吴肇亮,郑晓宇,等. 水溶性交联聚合物微球的制备及性能[J]. 精细化工,2005,12(1):62-65.  
ZHAO Huai-zhen, WU Zhao-liang, ZHENG Xiao-yu, et al. Preparation and performance research of water-soluble crosslinked polymer microspheres [J]. Fine Chemicals, 2005,12(1):62-65.
- [4] 马海霞,林梅钦,李明远,等. 交联聚合物微球体系性质研究[J]. 应用化工,2006,35(6):453-457.  
MA Hai-xia, LIN Mei-qin, LI Ming-yuan, et al. Study of property of linked polymer micro-ball [J]. Applied Chemical Industry, 2006,35(6):453-457.
- [5] 王涛,孙焕泉,肖建洪,等. 孤岛油田东区 1-14 井组聚合物微球技术调驱矿场试验[J]. 石油天然气学报, 2005,27(6):779-781.  
WANG Tao, SUN Huan-quan, XIAO Jian-hong, et al. Polymer micro-spheres technique in 1-14 well of the eastern Gudao Oilfield as in-depth permeability control agent: laboratory study and field test [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2005,27(6):779-781.
- [6] 王涛,肖建洪,孙焕泉,等. 聚合物微球的粒径影响因素及封堵特性[J]. 油气地质与采收率,2006,13(4):80-82.  
WANG Tao, XIAO Jian-hong, SUN Huan-quan, et al. Study on the size influence factors and the plugging properties of polymer microspheres [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006,13(4):80-82.
- [7] 孙焕泉,王涛,肖建洪,等. 新型聚合物微球逐级深部调剖技术[J]. 油气地质与采收率,2006,13(4):77-79.  
SUN Huan-quan, WANG Tao, XIAO Jian-hong, et al. Novel technique of in-depth profile control step by step by polymer microspheres [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006,13(4):77-79.
- [8] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:35-146.

(编辑 刘为清)

## 中国石油大学(华东)7项成果获山东省研究生优秀科技创新成果奖

2008年山东省研究生优秀科技创新成果评比结果公布。中国石油大学(华东)2项成果获一等奖,5项成果获三等奖。

2008年山东省研究生优秀科技创新成果共评选出一等奖10项,二等奖28项,三等奖62项。中国石油大学(华东)赵振宇等完成、周瑶琪指导的“海洋潮间带贝壳生长纹层韵律与古环境变迁、地月轨道参数演化的关系”,齐宁等完成、张琪指导的“纤维复合无筛管防砂技术”获一等奖;曹晴云等完成、金有海指导的“CFB锅炉旋风分离器内气固两相流动的研究”,柴永明等完成、刘晨光指导的“用于生产超清洁柴油的预硫化型加氢催化剂制备技术”,林立刚等完成、孔瑛指导的“渗透汽化膜分离法脱除汽油中有机硫化物的技术研究”,占焕校等完成、王勇指导的“合金钢轧辊表面宽带激光熔凝数值仿真及裂纹敏感性研究”,朱颖超等完成、张在旭指导的“油公司与服务公司在工程技术服务上的合作模式研究”获三等奖。

(摘自中国石油大学(华东)校园网)