

纳微米聚合物颗粒驱油剂的表征及性能评价

龙运前¹, 朱维耀², 王明³, 韩宏彦², 黄小荷⁴

1. 浙江海洋学院创新应用研究院, 舟山 316022
2. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083
3. 中国石化中原油田分公司石油勘探开发研究院, 濮阳 457001
4. 浙江海洋学院石化与能源工程学院, 舟山 316022

摘要 蒸馏沉淀聚合法制备 AM/AA/MMA 聚合物颗粒, 利用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和激光粒度仪进行表征, 研究 NaCl 质量浓度对聚合物颗粒水化膨胀性能的影响及水化时间对聚合物颗粒运移封堵性能的影响, 并在不同渗透率的岩心中进行驱油实验。实验结果表明, AM/AA/MMA 聚合物颗粒为规则球形, 干球粒径约为 500 nm。随着水化时间增加, 聚合物颗粒粒径逐渐增加, 水化时间增至 200 h 后, 粒径基本不再增加。随着 NaCl 质量浓度增加, 聚合物颗粒的膨胀倍数逐渐减小, 质量浓度由 5 g/L 增至 20 g/L, 膨胀倍数减小了 1.01。随着水化时间增加, 聚合物颗粒对岩心的封堵作用增强, 水化时间由 24 h 增至 120 h, 岩心封堵率增大了 40.62%。注入 0.5 倍孔隙体积、质量浓度为 1.5 g/L 的聚合物颗粒溶液段塞, 可平均提高采收率 9% 以上, 随着渗透率增加, 提高的采收率逐渐增加, 当渗透率大于 $50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 后, 提高的采收率基本不变。

关键词 蒸馏沉淀聚合; 纳微米聚合物颗粒; 水化膨胀; 运移封堵; 采收率

在低渗透油田开发过程中, 由于储层具有孔喉细小, 孔隙结构复杂和非均质性强等特点, 使得油井含水急剧上升, 产量迅速下降^[1,2]。在中、高渗透油藏已成功推广应用的能够大幅度提高采收率的化学采油技术, 如表面活性剂驱、聚合物驱、碱驱等, 在低渗透油层的应用都不同程度地受到了限制^[3,4]。能否不受这些方法的限制, 开拓新的开发思路和方法, 由此使低渗透油田具有更大开发价值, 纳米技术在石油工业中的应用为低渗透油藏有效开发找到了一个有效的途径。

纳微米聚合物微球调驱技术是近年来研究的热点^[5-7], 其针对油藏岩石喉道直径为微米级, 通过纳微米材料合成方法, 由聚合物单体、交联剂、引发剂和活性剂等聚合而成, 制备得到与喉道直径匹配的聚合物微球, 具有粒径小、粒径分布及形貌、尺寸可调控等特点。有很多学者已经开展相关的研究, 如 Chauveteau 等^[8]合成了新型尺度可控的聚合物凝胶微球, 且研究了微球吸附性能对驱替效果的影响; Wang 等^[9]利用改性无皂乳液聚合法合成了交联聚苯乙烯微球, 并对其结构进行了表征; Hua 等^[10]研究了交联聚合物微球的形状和大小, 及微球粒径与孔径大小的匹配关系; 孙焕泉等^[11]制备了新型聚合物微球, 并对微球水化前后的粒径、形态的变化及封堵性能进行了研究; 雷光伦等^[12]合成了孔喉尺度聚合物凝胶

微球, 研究表明微球具有良好的耐温性、耐矿化度特性和弹性变形能力; 王聪等^[13]制备了一种交联聚合物微球深部调驱体系, 室内研究表明在高温高矿化度条件下, 该微球具有较好的水化膨胀性; 鲁光亮等^[14]测定了新型孔喉尺度调堵剂微球的形态和膨胀倍率。文献中微球的合成方法大都以悬浮聚合法、反相微乳液法和分散聚合法等为主, 本研究以丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯为单体, 以 N, N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 通过蒸馏沉淀聚合法^[15]制备 AM/AA/MMA 聚合物颗粒, 并研究该聚合物颗粒的水化膨胀性能、运移封堵性能和驱油效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、乙醇、氯化钠、氯化钾、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氯化镁、氯化钙、氢氧化钠、盐酸, 均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司; 地层水矿化度为 0.5 g/L; 模拟油, 室温下黏度为 2.52 mPa·s; 去离子水, 实验室自制; 人造岩心, 长度约为 5 cm, 直径约为 2.5 cm。

收稿日期: 2015-06-16; 修回日期: 2015-11-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2013CB228002); 国家自然科学基金项目 (50934003, 11472246); 浙江海洋学院科研启动项目

作者简介: 龙运前, 助理研究员, 研究方向为化学驱提高采收率技术, 电子信箱: longyunqian@163.com

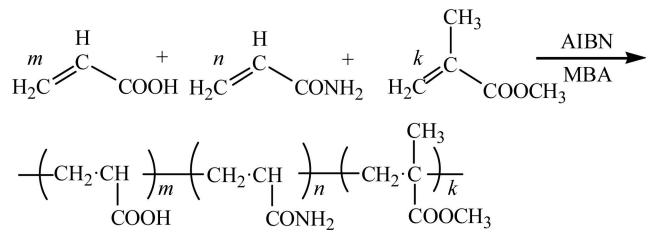
引用格式: 龙运前, 朱维耀, 王明, 等. 纳微米聚合物颗粒驱油剂的表征及性能评价[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 156-161; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.025

主要仪器:S-360型扫描电子显微镜,英国 Cambridge 公司,分辨率 10 nm,工作电压 20 kV;Nexus670 型 FT-IR 光谱仪,美国 Nicolet 公司,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,KBr 压片;Master Sizer 2000 型激光粒度分析仪,英国 Malvern 公司,采用 He-Ne 光源,激光电源的功率为 10 mW,测定波长为 633 nm,仪器测试范围 0.02~2000 μm ,测定温度为 25°C;岩心驱替装置,江苏海安县石油科研仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物颗粒的制备

以丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯为单体,以 N, N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在乙腈溶剂中进行蒸馏沉淀聚合反应。采用偶氮二异丁腈引发体系引发聚合,将反应液加入圆底烧瓶中,并置于恒温油浴锅中,油浴锅温度保持在 90°C 左右,反应液温度由常温升至沸腾,保持沸腾状态 15 min,待反应液由无色变成淡蓝色,再逐渐变成乳白色,然后调节油浴锅温度至 115°C,其回流比保持为 2 左右,反应 90 min,蒸馏出全部溶剂后,将瓶底粉末用乙醇分散、清洗和离心,在 50°C 的烘箱中干燥 12 h,烘干即得到需要的纳微米 AM/AA/MMA 聚合物颗粒。丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯三元共聚属于自由基共聚,在引发剂偶氮二异丁腈和交联剂 N, N-亚甲基双丙烯酰胺作用下共聚反应方程式为



通过改变引发剂、交联剂、单体浓度及单体配比等合成条件,可以得到尺寸在 200 nm~2 μm 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒,本文实验所用聚合物颗粒制备条件为:AM/AA/MMA 组分质量比为 5:2:3,交联剂质量分数为 5%,单体总质量浓度为 25 g/L,引发剂质量为 0.02 g。

1.2.2 聚合物颗粒的表征

取一定量的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒粉末置于干净的盖玻片上,对样品表面进行喷金处理,利用英国 Cambridge 公司生产的 S-360 型扫描电镜对样品进行 SEM 测试,观察分析聚合物颗粒的形貌。

样品制备采用溴化钾压片法,利用美国 Nicolet 公司 Nexus670 型 FT-IR 光谱仪测定纳微米聚合物颗粒的红外光谱图,扫描范围为 4000~400 cm^{-1} ,通过谱图分析颗粒的组成与结构。

配制质量浓度为 1.5 g/L 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液在 60°C 水化 1 d,将英国 Malvern 公司 MasterSizer2000 型激光粒度分析仪预热 30 min 后,将 AM/AA/MMA 颗粒溶液放入样品池中,测定聚合物颗粒的粒径分布。

1.2.3 水化膨胀性能测试

分别用不同容量瓶配制 AM/AA/MMA 聚合物颗粒浓度为

1.5 g/L,NaCl 质量浓度为 5、10、15、20 g/L 的溶液,置于 60°C 的恒温摇床中进行水化膨胀,取不同水化时间的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液利用英国 Malvern 公司 MasterSizer2000 型激光粒度分析仪测定 AM/AA/MMA 聚合物颗粒的粒径分布,得到不同水化时间 AM/AA/MMA 聚合物颗粒的中值粒径,水化膨胀性能用膨胀倍数表示,为

$$e = (d_2 - d_1) / d_1 \quad (1)$$

式中, e 为膨胀倍数; d_2 为颗粒水化膨胀后的中值粒径, μm ; d_1 为颗粒水化膨胀前的中值粒径, μm 。

1.2.4 运移封堵特性测试

利用岩心驱替装置进行岩心封堵测试,岩心抽真空饱和和地层水后,开始注水驱替,等压力平衡一段时间后,转注质量浓度为 1.5 g/L 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液,压力稳定后再进行后续水驱,记录实验过程中压力变化,并计算得到阻力系数和残余阻力系数,分别用水化 24 h 和 120 h 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液重复上述实验过程。实验过程中容器罐和夹持器放置在 60°C 恒温箱中,所用岩心渗透率约为 $27 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

聚合物颗粒溶液渗流过程中,流度降低的度量用阻力系数来表示,聚合物颗粒的滞留或部分堵塞导致多孔介质对水的渗透率下降的度量用残余阻力系数来表示,分别定义为

$$RF = \Delta P_2 / \Delta P_1 \quad (2)$$

$$RRF = \Delta P_3 / \Delta P_1 \quad (3)$$

式中, RF 为阻力系数; RRF 为残余阻力系数; ΔP_1 为水驱稳定压差,MPa; ΔP_2 为聚合物颗粒分散体系驱替时稳定压差,MPa; ΔP_3 为后续水驱稳定压差,MPa。

聚合物颗粒溶液对岩心的封堵特性由封堵率表示,定义为

$$\eta = (K_1 - K_3) / K_1 \times 100\% \quad (4)$$

式中, η 为封堵率,%; K_1 为水驱时岩心的渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; K_3 为后续水驱时岩心的渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

1.2.5 岩心驱油效果测试

利用岩心驱替装置进行 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液的驱油实验,具体步骤为:建立束缚水,将岩心抽真空 8 h,饱和和地层水,计算孔隙度;用模拟油驱替岩心,直到出口无水产出为止,计算原始含油饱和度;进行水驱,当含水率达到 98% 时停止,计算水驱采收率;改注 0.5 倍孔隙体积、质量浓度为 1.5 g/L 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液段塞,再进行后续水驱,直到出口无油产出为止,计算采收率,分别在渗透率为 9.26×10^{-3} 、 20.15×10^{-3} 、 53.76×10^{-3} 、 74.39×10^{-3} 、 $95.35 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 岩心中重复上述实验过程。实验过程中水罐、油罐、颗粒溶液罐和夹持器放置在 60°C 恒温箱中,驱替速度为 0.3 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

AM/AA/MMA 聚合物颗粒的扫描电镜图片见图 1。由图 1 可知,AM/AA/MMA 聚合物颗粒基本呈规则的球形,干球的

平均粒径在 500 nm 左右, 颗粒大小分布较为均匀。

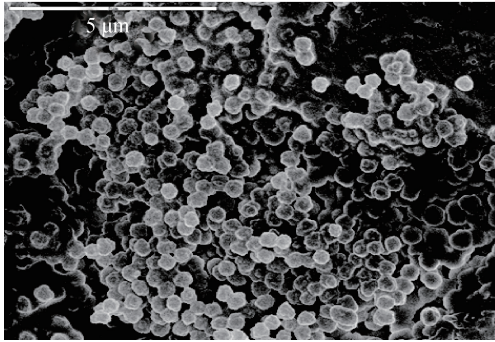


图 1 AM/AA/MMA 聚合物颗粒的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photo of AM/AA/MMA polymer particles

2.2 FT-IR 表征

AM/AA/MMA 聚合物颗粒的红外光谱见图 2。由图 2 可知, AM/AA/MMA 聚合物颗粒红外光谱曲线中 3351、3203 cm^{-1} 双峰为伯酰胺的 N—H 自由振动; 2951、1451 cm^{-1} , 说明有 C—H₃ 存在; 1718、1211 cm^{-1} 处有极强的吸收, 为碳酸酯的特征吸收; 1718 cm^{-1} 处由羧酸 C=O 基团引起; 984 cm^{-1} 为成键的 O—H 面外弯曲振动, 以上特征振动说明该颗粒是由丙烯酰胺、丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯共聚得到的聚合物产物。

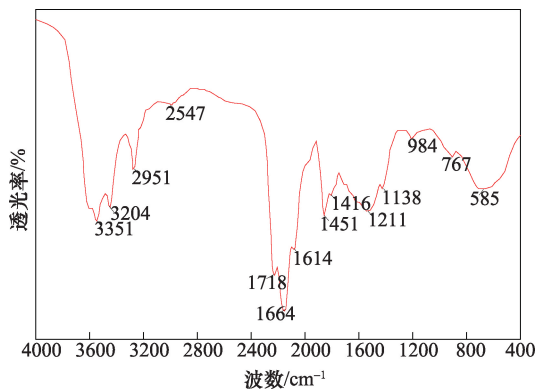


图 2 AM/AA/MMA 聚合物颗粒的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of AM/AA/MMA polymer particles

2.3 粒度分布表征

AM/AA/MMA 聚合物颗粒的粒径分布见图 3。由图 3 可知, 水化 1 d 后, AM/AA/MMA 聚合物颗粒体积分布曲线基本呈正态分布, 粒径分布在 0.56~2.83 μm , 体积分布频率最大值对应的颗粒粒径为 1.26 μm , 分布频率值达 16.24%, 为干球粒径的 2.52 倍, 说明聚合物颗粒具有一定的水化膨胀能力。累计分布曲线以较平缓的增长方式分布, 说明聚合物颗粒的粒径分布呈现多分散性特征。

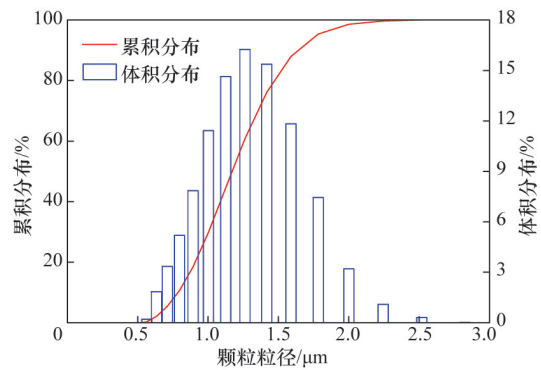


图 3 AM/AA/MMA 聚合物颗粒粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of AM/AA/MMA polymer particles

2.4 水化膨胀性能

AM/AA/MMA 聚合物颗粒在水化时间为 24、72、129、240、360 h 的粒径分布见图 4。由图 4 可知, 随着水化时间增加, 聚合物颗粒水化膨胀尺寸逐渐增大, 粒径分布曲线逐渐右移, 体系中分布频率最大的聚合物颗粒粒径逐渐增大, 但所占比例逐渐降低。

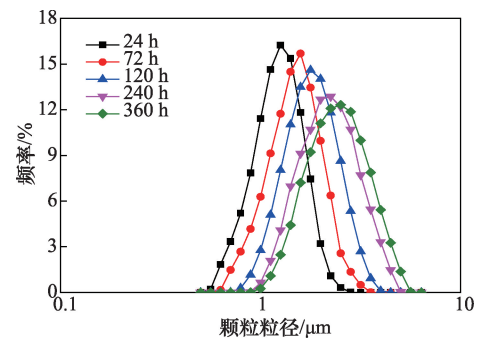


图 4 水化时间对 AM/AA/MMA 聚合物颗粒粒径分布的影响

Fig. 4 Influence of hydration time on particle size distribution of AM/AA/MMA polymer particles

NaCl 质量浓度对 AM/AA/MMA 聚合物颗粒膨胀性能的影响见图 5。由图 5 可知, 在相同 NaCl 质量浓度条件下, 随着聚合物颗粒水化时间增加, 在初始阶段, 聚合物颗粒的膨胀倍数增加速度较快, 而当水化时间增大到 200 h 后, 聚合物颗粒的膨胀倍数增速变缓, 甚至不再发生变化。NaCl 质量浓度对聚合物颗粒的膨胀倍数影响较大, 随着 NaCl 质量浓度增加, 聚合物颗粒的膨胀倍数逐渐减小。当水化时间为 200 h 时, NaCl 质量浓度由 5 g/L 增加到 20 g/L, 聚合物颗粒的膨胀倍数由 1.87 减小到 0.86。说明聚合物颗粒水化后, 溶剂水进入聚合物分子吸附层, 随着聚合物分子链间的静电斥力逐渐增强, 聚合物分子链舒展程度增加, 分子链表面水化层逐渐增厚, 聚合物颗粒尺寸逐渐增大。聚合物颗粒膨胀受 NaCl 影响归根结底是由于阳离子进入聚合物分子吸附层后, 分子链

间的静电斥力大大减弱,聚合物分子链卷曲程度增加,阳离子浓度越高,聚合物颗粒水化受到的影响越大。

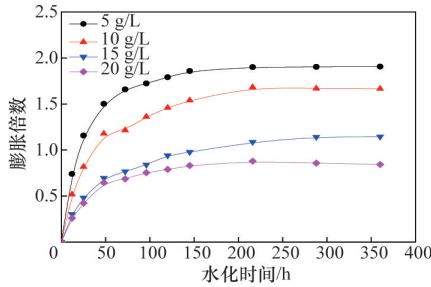


图 5 NaCl质量浓度对AM/AA/MMA 聚合物颗粒膨胀倍数的影响

Fig. 5 Influence of NaCl mass concentration on expansion ratio of AM/AA/MMA polymer particles

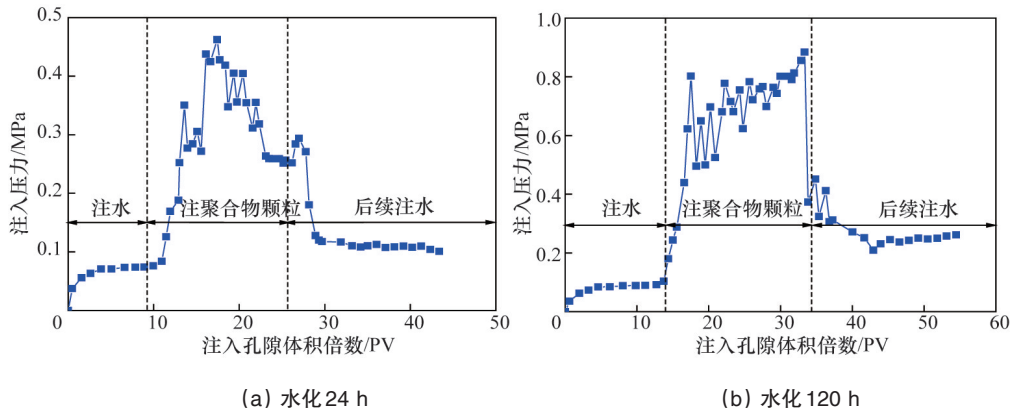


图 6 水化时间对AM/AA/MMA 聚合物颗粒运移封堵的影响

Fig. 6 Influence of hydration time on migration plugging of AM/AA/MMA polymer particles

水化时间为24、120 h的AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液注入相近渗透率岩心的封堵特征参数见表1。

由表1可知,随着AM/AA/MMA 聚合物颗粒水化时间增大,聚合物颗粒粒径增大,聚合物颗粒溶液通过岩心的阻力系数和残余阻力系数均逐渐增大。说明随着聚合物颗粒粒径增大,通过颗粒架桥产生封堵的喉道数量增多,封堵效果逐渐增强,对流体流量控制逐渐加大,岩心的渗透率下降。当聚合物颗粒粒径较小时,封堵主要以孔道处聚集滞留为主,对聚合物颗粒的流动影响较小;聚合物颗粒粒径较大时,封堵主要以喉道处封堵滞留为主,对聚合物颗粒的流动影响较大。

表 1 水化时间对AM/AA/MMA 聚合物颗粒封堵特征参数的影响

Table 1 Influence of hydration time on blocking feature parameters of AM/AA/MMA polymer particles

| 实验编号 | 水化时间/h | 颗粒平均粒径/ μm | 阻力系数 | 残余阻力系数 | 封堵率/% |
|------|--------|-----------------------|------|--------|-------|
| 1 | 24 | 1.35 | 3.39 | 1.33 | 24.75 |
| 2 | 120 | 1.98 | 8.99 | 2.89 | 65.37 |

2.5 运移封堵性能

在渗透率相近的两块岩心上分别注入水化时间为24、120 h的AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液,其注入压力随注入孔隙体积倍数的变化关系见图6。

由图6可知,随着水化时间增长,聚合物颗粒粒径增大,聚合物颗粒在岩心中的注入压力增大。聚合物颗粒在岩心流动过程中,在喉道处产生封堵滞留,或者变形通过,在孔道处聚合物颗粒聚集,导致颗粒流动阻力增大,这些都会反映在注入压力曲线上,注入压力曲线不是一条光滑的曲线,在注入压力达到基本稳定之前,压力总是处于不停的跳跃变化。聚合物颗粒粒径越大,聚合物颗粒分散体系的注入压力曲线这种变化趋势越明显,且后续注水后所能达到的平衡压力越高。

2.6 岩心驱油效果

AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液在不同渗透率岩心上的驱油效果见表2。

由表2可知,在水驱基础上,聚合物颗粒溶液可平均提高采收率9%以上。随着岩心渗透率增加,聚合物颗粒溶液提高的采收率逐渐增加,但当渗透率大于 $50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 后,聚合物颗粒溶液提高的采收率变化幅度不大。当渗透率由 $9.26 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 增大到 $53.76 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时,提高的采收率增大了

表 2 渗透率对AM/AA/MMA 聚合物颗粒驱油效果的影响
Table 2 Influence of permeability on oil displacement effect of AM/AA/MMA polymer particles

| 实验编号 | 渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$ | 孔隙度/% | 原始含油饱和度/% | 水驱采收率/% | 总采收率/% |
|------|------------------------------|-------|-----------|---------|--------|
| 1 | 9.26 | 18.01 | 61.22 | 47.35 | 53.60 |
| 2 | 20.15 | 19.24 | 65.42 | 50.40 | 60.32 |
| 3 | 53.76 | 20.52 | 67.97 | 54.49 | 65.34 |
| 4 | 74.39 | 21.23 | 69.49 | 55.91 | 67.14 |
| 5 | 95.35 | 21.77 | 71.89 | 57.04 | 68.43 |

4.60%, 而由 $53.76 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 增大到 $95.35 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时, 提高的采收率仅仅增大了 0.54%。可见, 当聚合物颗粒粒径与岩心的渗透率相匹配时, 聚合物颗粒提高的采收率效果较好。

水驱时, 优势通道中的油得以驱动采出, 出口端出油量较大, 出口端见水后, 水驱采收率增幅较小。聚合物颗粒的注入一方面使得在大孔道中, 聚合物颗粒呈现疏松的网状聚集产生滞流, 随着液流方向缓慢移动, 该孔道内的流体流速降低, 促使后续液流转向; 而另一方面在较小的孔道和喉道中, 聚合物颗粒依靠弹性变形能力沿液流方向对喉道或者孔道进行封堵, 使压力呈现波动式变化, 压力的突然增大, 可以使注入流体克服较大的阻力进入更小的喉道或孔道中, 两方面的作用均可以扩大波及体积, 使得岩心中的部分剩余油被启动采出, 从而提高驱油效果。

3 结论

1) 以丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯为单体, 以 N, N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 以偶氮二异丁腈引发剂, 采用蒸馏沉淀聚合反应制备了 AM/AA/MMA 聚合物颗粒, 聚合物颗粒为规则球形, 干球粒径约为 500 nm。

2) AM/AA/MMA 聚合物颗粒水化后, 粒径分布曲线呈正态分布, 具有较强的水化膨胀能力, 随着水化时间增加, 粒径逐渐增加, 当水化时间增至 200 h 后, 粒径基本不再发生变化。NaCl 质量浓度对聚合物颗粒的膨胀性能影响较大, 随着 NaCl 质量浓度增加, 聚合物颗粒的膨胀倍数逐渐减小。

3) 随着 AM/AA/MMA 聚合物颗粒水化时间增加, 聚合物颗粒对岩心的封堵作用增强, 阻力系数和残余阻力系数均逐渐增大, 岩心的渗透率下降。水化时间由 24 h 增至 120 h, 岩心封堵率由 24.75% 增至 65.37%。

4) 注入 0.5 倍孔隙体积、质量浓度为 1.5 g/L 的 AM/AA/MMA 聚合物颗粒溶液段塞, 可平均提高采收率 9% 以上。随着岩心渗透率增加, 聚合物颗粒溶液提高的采收率逐渐增加, 但当渗透率大于 $50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 后, 聚合物颗粒溶液提高的采收率基本不变。

参考文献 (References)

[1] 孙春辉, 刘卫东, 田小川. 用于低渗透高温油藏降压增注的表面活性剂二元体系[J]. 油田化学, 2009, 26(4): 419-421.
Sun Chunhui, Liu Weidong, Tian Xiaochuan. An alkaline /surfactant system for injection well stimulation in low permeability and high temperature oil reservoirs[J]. Oilfield Chemistry, 2009, 26(4): 419-421.

[2] 刘建军, 刘先贵, 胡雅荃. 低渗透岩石非线性渗流规律研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, 22(4): 556-561.
Liu Jianjun, Liu Xiangui, Hu Yaren. Study on nonlinear seepage of rock of low permeability[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, 22(4): 556-561.

[3] 冯岸洲, 张建强, 蒋平, 等. 低渗透油藏高浓度表面活性剂体系降压增注试验研究[J]. 油田化学, 2011, 28(1): 69-73.
Feng Anzhou, Zhang Jianqiang, Jiang Ping, et al. Experimental study of depressurization and augmented injection by high concentration surfac-

tant system for low permeability reservoir[J]. Oilfield Chemistry, 2011, 28(1): 69-73.

[4] 李延军, 彭钰, 赵连玉, 等. 低渗透油层物理化学采油技术综述[J]. 特种油气藏, 2008, 15(4): 7-12.
Li Yanjun, Pang Yu, Zhao Lianyu, et al. An overview of physical and chemical oil recovery techniques for low permeability reservoirs[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2008, 15(4): 7-12.

[5] 李娟, 朱维耀, 龙运前, 等. 纳微米聚合物微球的水化膨胀封堵性能[J]. 大庆石油学院学报, 2012, 36(3): 52-57.
Li Juan, Zhu Weiyao, Long Yunqian, et al. Hydration expansion and plugging properties of nano/micron-sized polymer particles in porous media [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2012, 36(3): 52-57.

[6] Zhang Q, Han Y, Wang W C, et al. Preparation of fluorescent polystyrene microspheres by gradual solvent evaporation method[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2): 550-556.

[7] Noriko Y, Daisuke N, Mikio K. Soap-free synthesis of highly monodisperse magnetic polymer particles with amphoteric initiator[J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288(1): 55-61.

[8] Chauveteau G, Denys K, Zaitoun A, et al. New insight on polymer adsorption under high flow rates[C]//SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium 2002. Tulsa Oklahoma, USA: Society of Petroleum Engineers Inc, 2002: 1-6.

[9] Wang X, Zhang Y, Lü F, et al. Cross-linked polystyrene microspheres as density-reducing agent in drilling fluid[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 78(2): 529-533.

[10] Hua Z H, Lin M Q, Guo J R, et al. Study on plugging performance of cross-linked polymer microspheres with reservoir pores[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2013, 105(3): 70-75.

[11] 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 Huanquan, Wang Tao, Xiao Jianhong, 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.

[12] 雷光伦, 郑家朋. 孔喉尺度聚合物微球的合成及全程调驱油新技术研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2007, 31(1): 87-90.
Lei Guanglun, Zheng Jiapeng. Composing of pore-scale polymers microsphere and its application in improving oil recovery by profile control [J]. Journal of China University of Petroleum: Nature science edition, 2007, 31(1): 87-90.

[13] 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]. Advance in Fine Petrochemicals, 2008, 9(6): 23-25.

[14] 鲁光亮, 王健, 鲁道素, 等. 孔喉尺度调堵剂微球在高温高盐条件下的性能[J]. 新疆石油地质, 2009, 30(6): 748-750.
Lu Guangliang, Wang Jian, Lu Daosu, et al. Performance of pore-throat scale microsphere as profile control agent in conditions of high temperature and high salinity[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2009, 30(6): 748-750.

[15] 张雪龄, 朱维耀, 田巍, 等. 蒸馏沉淀法制备聚丙烯酰胺复合聚合物微球[J]. 功能材料, 2014, 45(20): 20127-20132.
Zhang Xueling, Zhu Weiyao, Tian Wei, et al. Synthesis of polyacrylamide composite microspheres by distillation precipitation polymerization[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(20): 20127-20132.

Characterization and performance evaluation for nano/micron-sized polymer particles flooding agent

LONG Yunqian¹, ZHU Weiyao², WANG Ming³, HAN Hongyan², HUANG Xiaohe⁴

1. Innovation Application Institute, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China

2. School of Civil & Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3. Research Institute of Petroleum Exploration & Production, Sinopec Zhongyuan Oilfield Company, Puyang 457001, China

4. School of Petrochemical & Energy Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China

Abstract AM/AA/MMA nano/micron-sized polymer particles are prepared by distillation precipitation polymerization method and characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and laser particle size instrument. The effect of NaCl mass concentration on the hydration expansion property of polymer particles and the effect of hydration time on the migration plugging property of polymer particles are investigated. The oil displacement experiments are carried out in different permeability cores. The experimental results show that AM/AA/MMA polymer particles are regular spherical and the dry particle size is about 500 nm. The polymer particle size gradually increases with the increase of hydration time; But after 200 h, the size of the particle is no longer increased. The expansion ratio of polymer particles decreases gradually with the increase of NaCl mass concentration; when the NaCl mass concentration increases from 5 g/L to 20 g/L, the expansion ratio is reduced by 1.01. The plugging effect of polymer particles on core may enhance with the increase of hydration time; From 24 h to 120 h, the core plugging rate is increased by 40.62%. The injection of 0.5 times pore volume polymer particles solution with 1.5 g/L mass concentration can increase by an average of more than 9% of the recovery rate. With the increase of permeability, the enhanced oil recovery increases gradually. But the enhanced oil recovery will remain constant when the permeability is higher than $50 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$.

Keywords distillation precipitation polymerization; nano/micron-sized polymer particles; hydration expansion; migration plugging; recovery rate

(编辑 田恬)