

文章编号:1000-4092(2019)02-245-05

# 成膜型控砂剂的分子模拟、制备及性能评价\*

宋金波<sup>1</sup>,汪庐山<sup>2</sup>,李常友<sup>1</sup>,武明鸣<sup>1</sup>,魏庆彩<sup>1</sup>

(1. 胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东 东营,257000;2. 胜利油田分公司,山东 东营,257000)

**摘要:**成膜型控砂剂有效期取决于其在储层孔隙表面的吸附性能。为了延长成膜型控砂剂有效期,采用分子力学与蒙特卡洛相结合的方法研究了不同阳离子化合物在岩石表面的吸附性能,根据分子模拟结果设计和制备了两亲型有机阳离子聚合物作为新型成膜型控砂剂,研究了成膜型控砂剂的耐冲刷性能,并在胜利油田进行了现场应用。模拟计算结果表明,二酸类单体己二酸(HDA)、二胺类单体对环己二胺(DMI)与水互溶差而与油互溶性好,HDA-DMI型聚酰胺链段具有较好的吸附性能,在石英上的吸附能为-56.34 kcal/mol,热力学和机械性能较好。按照HDA-DMI结构合成的嵌段型高分子控砂剂具有良好的耐冲刷能力,耐冲刷性能高于标准要求的3倍以上。成膜型控砂剂在胜利油田应用达10口井,控砂效果较好,控砂有效期长。图2表2参12

**关键词:**成膜型控砂剂;分子模拟;两亲型阳离子聚合物;吸附能

**中图分类号:**TE358 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.011

## 0 前言

随着油田开发进入中后期,高泥质、粉细砂、见聚井增多,防砂后油井产量下降快,提液难度大,低液现象的问题突出。统计699井次二次防砂井,其中429口低液井,占到60%;3个月液量降幅>10%的总占比为35%。造成以上问题的主要原因有:泥质含量高,泥质、粉细砂堵塞在储层近井地带,渗流能力迅速下降;生产过程中,地层微粒运移至砾石充填带,混合层导流能力下降;注聚区高黏液体加剧地层微粒运移,提液难度大。

目前使用的阳离子聚合物类控砂剂由于分子结构设计的缺陷,导致耐冲刷性能差,有效期短,难以满足提液及防砂后稳产储层及充填层的要求<sup>[1-3]</sup>。因此需要研究可以生成黏滞膜的控砂剂,原位固定地层微粒,解决地层微粒运移导致的油井产量下降快、提液难度大、低液现象的问题。

成膜型控砂剂是一种含有双亲基团的有机阳离子化合物,注入地层后在岩石表面自组装成分子沉积膜,改变储层表面电性和润湿性,降低微粒表面的Zeta电位,压缩扩散双电层的水膜厚度,实现微粒的自聚,从而在孔隙表面原位固定黏土、粉细砂等微粒。成膜型控砂剂的有效期取决于分子膜控砂剂在储层岩石表面的吸附性能,吸附越好,有效期越长。因此有必要明确分子结构和吸附之间的关系,从而为分子膜控砂剂结构的改进提供理论依据。

分子模拟又称“计算机模拟”,不仅可以模拟现实中能进行的实验过程,而且可以用来模拟、研究分子在各种表面上的动态行为。分子力学和蒙特卡洛是分子模拟的两种方法,分子力学只能保证搜索局部能量最低构型,而分子力学结合蒙特卡洛方法可以克服高势能壁垒的影响,获得全局能量最低构型<sup>[4-6]</sup>。

\* 收稿日期:2018-11-07;修回日期:2019-03-18。

基金项目:中国石化股份公司重点项目“采油化学剂的研发与应用”(项目编号217024-4)。

作者简介:宋金波(1973-),男,高级工程师,中国石油大学(华东)化学工程硕士(2004),从事油水井防砂及化学剂研发工作,通讯地址:257000 山东省东营市东营区西三路306号中国石化股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院,E-mail:songjinbo.slyt@sinopec.com。

本文采用分子力学与蒙特卡洛相结合的方法模拟计算控砂剂在岩石表面的吸附能。根据吸附能模拟结果设计合成了具有双亲结构的聚合物,对合成产物的结构进行表征,通过室内实验评价了成膜型控砂剂的性能,并在胜利油田低产低效井治理中发挥了积极作用。

## 1 分子模拟

### 1.1 功能性单体或官能团的选择

制备新型黏滞成膜型聚酰胺类聚合物控砂剂,功能性单体和官能团的选择是关键。本文采用 Dmol<sup>3</sup> 和 Blends 计算模块(模块均来自 Materials Studio 5.0 软件包, Biovia 公司, 后同)对功能性单体和官能团进行模拟优化设计。Dmol<sup>3</sup> 是独特的密度泛函理论量子力学软件,可以研究气相、溶液、表面和固体系统。由于它独特的静电学近似, Dmol<sup>3</sup> 一直是最快的分子密度泛函计算方法之一,使用非局域化的分子内坐标,可以快速优化分子和固体系统的结构。使用 LST/QST 算法和共扼梯度结合, Dmol<sup>3</sup> 可以有效地搜索过渡态,避免了耗时的海森矩阵的计算。过渡态搜索功能可以应用于分子和周期系统。本文主要使用 Dmol<sup>3</sup> 模块对选择的单体进行量子力学结构优化,从而获得最稳定的构型。结构优化的单体二胺类包括乙二胺、丙二胺、丙烯胺、苯乙烯二胺、丁烷二胺、三乙烯四胺、对苯乙烯二胺、对环己二胺等;单体二酸类包括:辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、辛二酸、月桂酸、己二酸、果酸等。

针对优化的单体,采用 Blends 模块计算与油和水的互溶性参数,从而选择不易溶于水而溶于油的单体,为后续的实验合成提供一定的理论依据。选择四氢萘和苯作为油相的模型化合物,根据模拟计算结果筛选出与水互溶差而与油互溶性好的单体二酸类有:辛二酸、壬二酸、癸二酸、己二酸(DA)、长碳链己二酸(HDA);二胺类有:乙二胺、丙二胺、DM1、DM2(DM1 和 DM2 表示对环己二胺及其同系物)。

### 1.2 控砂剂聚合物分子结构设计

Synthia 模块采用经验和半经验的方法模拟计算聚合物的热力学性质和机械性质。要求聚合物的分解温度在 170℃ 以上,最大应力为 30 MPa,应变能为 300%。通过模拟计算得到物理性能达标的结

构类型有:乙二酸-DM1、乙二酸-DM2、DA-DM1、DA-DM2、HDA-DM1、HDA-DM2、DA-乙二胺、HDA-乙二胺,不达标的结构类型有:辛二酸-DM1、辛二酸-DM2、癸二酸-DM1、癸二酸-DM2、癸二酸-乙二胺、己二酸-乙二胺、DA-丙二胺、HDA-丙二胺。再采用 Dmol<sup>3</sup> 模块优化选定的岩石和黏土矿物的结构,得到能量最低最稳定的构型,如图 1 所示。

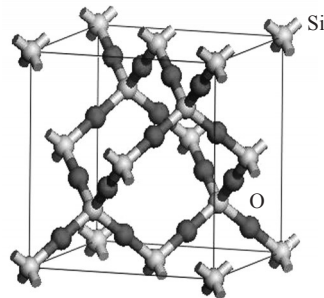


图1 方石英的晶胞结构

通过计算吸附能,可以直观地选择在岩石上吸附性较好的单体。根据计算模块 MS 5.5 中提供的吸附能计算方法,单体在岩石上的吸附属于放热反应,因此,放出的热量越多,其吸附性能越好。模拟计算得到己二酸-DM1、己二酸-DM2、DA-DM1、DA-DM2、HDA-DM1、HDA-DM2 的吸附能(单位 kcal/mol)分别为 -32.50、-44.31、-62.23、-50.46、-56.34、-60.08。HDA-DM1、DA-DM1、HDA-DM2 型聚酰胺链段均具有较好的吸附性能,综合合成难度及成本因素,本文采用 HDA-DM1 结构合成嵌段型高分子控砂剂。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与仪器

DA(己二酸或丁二酸)、DM(对环己二胺),分析纯,上海试剂集团;催化剂 CP 溶液(5%水溶液);石英砂,胜利油田方圆公司;高岭土,中国高岭土有限公司;氯化钾,分析纯,上海试剂集团。

反应釜,烟台科立化工设备有限公司;ATR-FTIR 红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;高温高压岩心流动仪,中国石油大学(华东)仪表厂;真空泵,常州纳西姆真空设备有限公司。

### 2.2 实验方法

#### (1) 控砂剂的制备

将一定量的 DA、DM 和催化剂 CP 溶液加入备

有机械搅拌、进出气口的2 L压力反应釜中,通入氮气去除釜中的氧气,然后搅拌、加热至90℃左右,保温1 h得到酰胺树脂盐。继续加热升温至约150℃,在常压下反应2 h,最后抽真空进一步减压压缩聚30~60 min,出料、冷却、切粒,得到控砂剂产品。

### (2) 结构表征

将控砂剂置于80℃烘箱中干燥数小时,研磨成粉末状,用KBr压片测定控砂剂的红外光谱。

### (3) 控砂剂耐冲刷性能的测定

①称取一定量的石英砂和高岭土,混合均匀后装入直径为25 mm、长度为100 mm(出口直径为1.5 mm)的岩心管中,震实。将控砂剂溶于复合溶剂中配制成特定浓度的溶液。岩心管抽真空饱和控砂剂溶液,静置后装入驱替流程,调节柱塞泵排量,用3%氯化钾盐水驱替。收取所有排出液样,倒入已称量的滤纸中过滤,将滤纸连同滤出物移入烧杯中,放入烘箱中烘干至恒重。②制备不同粒径石英砂的填砂管,用3%氯化钾盐水驱替后测得最初出砂排量 $Q_0$ 和最大临界出砂排量 $Q_{max}$ 。首先将不同粒径的石英砂填入填砂管,然后分别加入质量分数为7%的控砂剂溶液,逐步提高排量测试不同排量下不同粒径石英砂的出砂量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 成膜型控砂剂控砂机理

油田常用的化学类固砂剂,如尿醛、酚醛等树脂类固砂剂,通过化学键的作用胶结地层砂产生强度,但其注入地层后对地层伤害较大,地层伤害率达到40%以上<sup>[7]</sup>;而阳离子聚合物类高分子抑砂剂虽然对地层伤害小,但仅靠分子间的电性吸附作用与地层砂粒结合,不能满足粉细砂地层大量出砂的要求。成膜型控砂剂兼具两亲性分子结构,其阳离子基团与呈负电性砂岩和黏土之间有很强的电性相吸作用,通过降低粉细砂和黏土表面的Zeta电位实现自聚;引入的柔性链段提高膜的拉伸强度,刚性基团的有序排列可提高膜的规整性,增强膜与基底的结合力。因此,刚性基团与柔性链段的优化组合在低粉细砂和黏土表面形成稳定均匀的黏性分子膜,实现地层粉细砂或黏土颗粒原位固定,表现出良好的耐冲刷性能<sup>[8]</sup>。

### 3.2 控砂剂产物结构

控砂剂产品的红外光谱图(图2)中,将DA、DM摩尔比分别为0.8、0.9、1.0、1.1、1.2时合成的聚酰胺树脂分别标记为a、b、c、d、e。3299  $\text{cm}^{-1}$ 处为仲胺的N—H伸缩振动;2923  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H面内弯曲振动和C—N伸缩振动的组合倍频<sup>[9]</sup>;1632  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺I带C=O的伸缩振动;1536  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺II带的N—H弯曲振动和C—N伸缩振动的组合;1417  $\text{cm}^{-1}$ 处为—CH<sub>2</sub>—的剪式振动;1273  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺III带C—N—H耦合振动;935/688  $\text{cm}^{-1}$ 附近峰归属于酰胺IV/V带,为 $\alpha$ 晶相平面锯齿结构的特征峰,935  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺IV带的C—CO伸缩振动,688  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺V带的N—H摇摆振动;1199  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—C=O骨架振动的特征吸收带。谱图中—COOH的强特征吸收峰不可见,说明单体成盐后参与共缩聚。

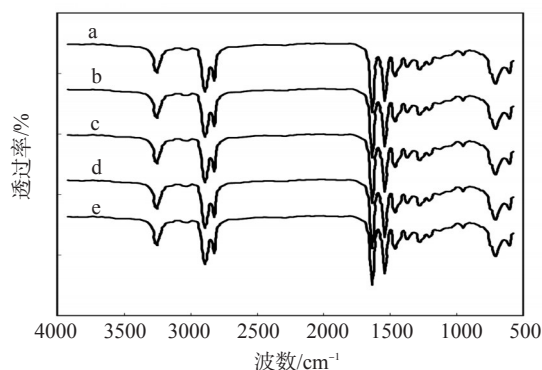


图2 控砂剂的衰减全反射傅里叶变换红外谱图

### 3.3 性能评价

#### 3.3.1 控砂剂对黏土微粒耐冲刷性能的影响

柱塞泵流量为30、50、60、80、100 mL/min时,控砂剂处理前岩心的冲出砂量分别为70、100、1300、900 mg/L,控砂剂处理岩心后的出砂量小于50 mg/L,耐冲刷排量大于100 mL/min,远大于胜利油田采购标准Q/SLCG 0097—2014《分子膜抑砂剂》中耐冲刷排量30 mL/min的指标,表明控砂剂对黏土微粒的原位固定作用良好。

#### 3.3.2 控砂剂对不同粒径砂体耐冲刷性能的影响

盐水驱替不同粒径石英砂填砂管后的最初出砂排量 $Q_0$ 和最大临界出砂排量 $Q_{max}$ 见表1。未经控砂剂处理的填砂管,在极低的排量下即出砂, $Q_{max}$ 在4 mL/min左右。不同排量下控砂剂处理后不同粒径石英砂填砂管的出砂量见表2。冲砂排量在30

~100 mL/min 范围内,控砂剂对不同粒径石英砂的抑砂能力不同。在不同流量冲砂下,粒径较小的砂柱出砂量低于粒径大的。这是由于粒径小的石英砂比表面积大,覆膜程度高,结合能力强。

表1 未经控砂剂处理的不同粒径石英砂出砂排量

石英砂粒径/ mm	控砂剂处理前的排量/(mL·min <sup>-1</sup> )	
	$Q_0$	$Q_{max}$
0.1~0.2	1.0	4
0.2~0.4	1.5	4
0.4~0.8	1.2	5
0.8~1.0	1.8	4

表2 不同排量下控砂剂处理后不同粒径石英砂的出砂量

$Q_{max}/$ (mL·min <sup>-1</sup> )	不同粒径(mm)石英砂的出砂量/(mg·L <sup>-1</sup> )			
	0.1~0.2	0.2~0.4	0.4~0.8	0.8~1.0
30	0	0	0	0.015
50	0.010	0.012	0.008	0.023
60	0.022	0.016	0.021	0.036
80	0.042	0.038	0.047	0.049
100	0.043	0.045	0.047	0.050

### 3.4 现场应用

自2017年5月起,成膜型控砂剂已经在胜利油田应用达10口井,控砂效果比较显著。胜利油田YMSN106井Y油层属于中强水敏,中等渗透率。2016年10月因出砂严重导致停产,该井的出砂以粉细砂为主,泥质含量较高。2017年2月注入1%的成膜型控砂剂,通过井口含砂在线监测设备<sup>[9]</sup>比较挤入控砂剂前后的出砂情况。挤入成膜型控砂剂前,最大出砂速率为0.34 g/s;挤入成膜型控砂剂后第376 d,最大出砂速率为0.19 g/s,可见成膜型控砂剂的控砂效果较好,有效期达376 d,且持续有效。

## 4 结论

通过采用Dmol<sup>3</sup>和Blends计算模块对功能性单

体和官能团进行模拟优化设计、Synthia模块计算聚合物的物理性质模拟,根据计算模块MS 5.5中的方法计算单体在石英表面的吸附能,选择HDA-DM1结构合成嵌段型高分子控砂剂。

成膜型控砂剂实现了进入地层后在砂岩表面吸附均匀成膜并固结细粉砂粒的过程,其控砂机理及合成工艺合理且可行。其形成的分子膜耐冲刷性能优越,冲刷排量是同类产品的3倍以上。控砂剂对不同粒径石英砂微粒均具有较好的控砂作用,对地层微粒控制及充填层稳定效果明显。在胜利油田现场应用10口井,控砂效果较好。

### 参考文献:

- [1] 王世军,李乐梅,于金佩,等. 吸附膜型阳离子抑砂剂的室内研究[J]. 精细石油化工进展, 2012, 5(10): 12-14.
- [2] 卫然,董海生,高斌,等. 中高渗透稠油油藏新型防膨抑砂剂的研制及应用[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25(1): 75-77.
- [3] 赵鹏,梅雷,曹骥骥,等. 稠油油藏用防膨抑砂剂的研制与性能研究[J]. 石油化工应用, 2017, 36(3): 125-128.
- [4] BOEK E. Pore scale simulation of flow in porous media using Lattice-Bohmann computer simulations [C]. //SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, USA, 2010: 42-55.
- [5] GRILLO M E, ANDZELM J W, GOVIND N, et al. Computational materials science [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2004: 207-221.
- [6] KIRKPATRICK S, GELATT C D, VECCHI M P. Optimization by simulated annealing [J]. Science, 1983, 220 (4598): 671-680.
- [7] 文华,刘义坤,程航,等. 新型固砂剂的合成与性能实验研究[J]. 油田化学, 2015, 32(4): 507-510.
- [8] 桑林翔,杨兆中,杨果,等. 高黏稠油生物降黏驱替技术实验研究[J]. 特种油气藏, 2017, 24(6): 148-151.
- [9] 宋汐瑾,张丽娟,党博. 油气井出砂监测模拟实验方法研究[J]. 管道技术与设备, 2018, 25(1): 4-6.
- [10] 侯影飞,孟新迪,齐升东,等. 水分散型活性固砂剂的制备及性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(1): 75-80.
- [11] 马京缘,潘宜党,于培志,等. 近十年国内页岩抑制剂研究进展[J]. 油田化学, 2019, 36(1): 181-187.
- [12] 朱维耀,刘青,岳明,等. 考虑支撑剂裂缝导流能力计算及缝内支撑剂运移模拟[J]. 天然气与石油, 2019, 48(2): 75-78.

### Molecular Simulation, Synthesis and Performance Evaluation of Film-forming Sand Control Agent

SONG Jinbo<sup>1</sup>, WANG Lushan<sup>2</sup>, LI Changyou<sup>1</sup>, WU Mingming<sup>1</sup>, WEI Qingcai<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 2. Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China)

**Abstract:** The effective period of film-forming sand control agent depended on the molecular adsorption performance onto the surface of reservoir rock. In order to prolong the effective period of film-forming sand control agent, the adsorption performance of some cationic compounds onto the rock surface was simulated by combining molecular simulation with Monte Carlo method. According to the results of molecular simulation, the amphiphilic cationic polymer was designed and synthesized as a new film-forming sand control agent. The erosion resistance performance of film-forming sand control agent was studied, and it was implemented in Shengli oilfield. The results of simulation computation showed that hexane diacid monomer (HDA) and cyclohexane diamine monomer could not be well dissolved in water, but could be well dissolved in oil. HDA-DM1 polyamide chain had relatively good adsorption performance with  $-56.34$  kcal/mol adsorption energy on the surface of quartz, indicating good thermal and mechanical performance. The core flooding experiment results showed that HDA-DM1 had good wash-resistant ability which was 3 times higher than that of standard requirement. The film-forming sand control agent was applied on 10 wells successfully, the sand control effect was obvious and the sand control life extended.

**Keywords:** film-forming sand control agent; molecular simulation; amphiphilic cationic polymer; adsorption energy

(上接第 239 页。continued from p.239)

### Performance Evaluation of Emulsion Polymerization Gel Control System

YI Wenjun<sup>1,2,3</sup>, LIU Wenhui<sup>4</sup>, LI Xiang<sup>4</sup>, TIE Leilei<sup>4</sup>, HOU Jirui<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Fenglan<sup>1,2,3</sup>

(1. Research Institute of Enhanced Oil Recovery, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. Key Laboratory of Marine Oil & Gas Reservoirs Production, Sinopec, Beijing 102249, P R of China; 3. Key Laboratory of Petroleum Engineering (Ministry of Education), Beijing 102249, P R of China; 4. China Oilfield Services Limited, CNOOC, Tianjin 300450, P R of China)

**Abstract:** In order to improve the oil displacement efficiency of offshore oilfields and meet the operational requirements of offshore platforms, an emulsion polymer gel system suitable for deep flooding of offshore oilfields was obtained by measuring the viscosity of emulsion polymer solution and gel system with time. The sealing performance and oil displacement effect of the emulsion polymer gel were studied by a sand-filling model plugging experiment with a length of 1 m and a homogeneous core flooding experiment. The results showed that the stability of the emulsion polymer was good, and the viscosity retention was 71.15% after the solution was placed for 31 days. The polymer gel consisting of two phenolic cross-linking agents and an emulsion polymer had a gelation time of 8 days and a gelling viscosity of  $911$  mPa·s indicating good stability. When the injection rate of water flooding and polymer flooding was 5 m/d, the plugging effect of the sand filling model was relatively good, and the plugging rate along the sand pack was more than 90%. In the core flooding experiment, the recovery degree increment of the core with a permeability of  $5000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$  was 12.46% and 3.83% higher than that of  $1000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$  and  $3000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ . Therefore, the polymer gel system could enter the deep part of the reservoir to achieve deep adjustment and drive under high permeability conditions, and improve the effect of water flooding.

**Keywords:** emulsion polymer; weak gel; plugging performance; profile control