



三次采油耐温抗盐聚合物的合成与评价

伊卓*, 赵方园, 刘希, 张龙贵

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013

*通讯作者, E-mail: yiz.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2014-06-24; 接受日期: 2014-08-11; 网络版发表日期: 2014-10-22

doi: 10.1360/N032014-00180

摘要 以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和氢氧化钠(NaOH)为原料, 采用过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、亚硫酸钠 (Na_2SO_3) 和四甲基脒 $[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 作为新型复合引发体系, 通过共聚后水解工艺, 合成了高分子量三元共聚物(AM-AANa-AMPSNa). 考察了引发剂用量、单体浓度、pH 和引发温度对共聚物黏均分子量的影响. 确定最优条件为: 引发剂用量 0.035%, 单体质量浓度为 25%, 介质 pH 7, 引发温度 0℃. 通过红外光谱和核磁共振表征了其结构, 并系统评价了其理化性能指标、黏弹性、注入性和驱油性能. 结果表明, 该共聚物较高分子量部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)具有更优异的耐温抗盐性能. 其黏均相对分子量达到 3000 万以上, 在胜利油田 III 型盐水中, 浓度 1500 mg/L, 温度 85℃ 条件下, 溶液表观黏度达到 17.7 mPa s, 岩心驱油实验在水驱采收率 51.8% 基础上, 可再提高 15.8%. 上述性能表明, 该高分子量三元共聚物有望应用在高温高盐油藏三次采油技术中.

关键词

三次采油
聚合物驱油
耐温抗盐
黏弹性
聚丙烯酰胺

1 引言

目前, 高分子量部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)作为化学驱油剂, 在我国三次采油领域已经得到了广泛应用, 为油田的稳产和增产发挥了重要作用^[1, 2]. 随着适合化学驱一类、二类油藏可动用储量的减少, 三类高温高盐油藏将是今后增储上产的主要接替资源. 例如, 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司的三类储量达到 5.1 亿吨, 资源潜力巨大, 但由于市场上没有成熟的驱油聚合物产品, 储量难以动用, 因此成为企业发展瓶颈. 近年来, 开发三次采油耐温抗盐聚合物得到了学术界和产业界的广泛关注, 其中高分子量耐温抗盐聚丙烯酰胺是目前的主攻方向^[3~7].

采用耐温抗盐单体与丙烯酰胺(AM)共聚是改善聚丙烯酰胺耐温抗盐性能的一个行之有效的办法. 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种阴离子型耐

温抗盐单体, 近年得到了广泛研究, 其结构式中含有对钙、镁离子不敏感的磺酸基团、屏蔽的酰胺基团及不饱和双键, 使其具有优良的综合性能^[8]. 据报道, AM 与 AMPS 共聚可以显著改善聚丙烯酰胺的耐温抗盐性能^[9~12], 且随着共聚物中 AMPS 含量的提高, 共聚物耐温抗盐性能也随之提高, 但高 AMPS 含量的共聚物分子量不易做大, 影响增稠性能. 因此, 如何提高共聚物分子量是此方向研究的关键.

在之前的研究工作中, 我们采用共聚的方式合成了二元共聚物(AM-AMPSNa), 对胶体后处理工艺条件及产品性能进行了系统的研究^[13~15], 产物分子量达 2500 万, 在 10000 mg/L 矿化度模拟盐水中有良好的增黏性和耐温抗盐性能. 为了进一步增强此类聚合物在高矿化度盐水中的溶解性和增稠性能, 本文从分子设计角度出发, 采用新型复合引发体系, 优化聚合反应条件, 采用共聚后水解工艺合成超高分

子量三元共聚物(AM-AANa-AMPSNa), 并对产物进行结构表征和性能评价.

2 实验部分

2.1 原料

丙烯酰胺(AM, 山东宝莫生物化工股份有限公司, 纯度 $\geq 99\%$)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS, 日本东京化成公司, 纯度 $\geq 99\%$)、氢氧化钠(NaOH, 北京化工厂, 纯度 $\geq 96\%$). 新型复合引发体系由过硫酸铵、亚硫酸钠和四甲基脲组成. 过硫酸铵(天津市光复科技发展有限公司)、亚硫酸钠(北京化工厂)、四甲基脲(梯希爱上海化成工业发展有限公司). 共聚物对比样品为市售高分子量聚丙烯酰胺(HPAM), 其分子量为 2400 万, 型号为 MO-4000 (日本).

2.2 共聚物合成

将 200 g 单体 AM 和 200 g 单体 AMPS 加入到 5 L 聚合瓶中, 在搅拌下加入一定量的去离子水, 使单体充分溶解, 然后加入 96.5 g 浓度为 40% NaOH 水溶液, 配成浓度为 15%~40% 的单体溶液. 调节溶液 pH 至 5~10, 控制溶液温度 0~20℃. 向溶液中吹氮气以去除氧, 约 10 min 后, 当溶液体系氧含量小于 0.2 mg/L 时, 注入计量的引发剂, 引发剂占单体质量比 0.01%~0.07%, 继续吹氮气至表面热电偶开始升温, 引发聚合反应. 聚合反应约 8 h 后, 取出共聚物胶块. 进行一次造粒, 得到 4~6 mm 小胶粒, 按水解度 5%~20%, 将得到的小胶粒与氢氧化钠粒碱捏合接触, 在 80℃ 下水解 5 h, 再经干燥、粉碎、筛分得到 20~80 目干粉状共聚物产物.

2.3 共聚物结构表征

共聚物样品与溴化钾混合, 压制成片, 用 Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(德国)测定. 以 D_2O 为溶剂, 采用 Bruker AV300 型核磁共振波谱仪(德国)测定其 ^{13}C NMR 谱图.

2.4 共聚物性能评价

2.4.1 基本理化性能指标

固含量、溶解时间、表观黏度、水不溶物、过滤因子和老化黏度保留率根据胜利油田企业标准(Q/SH

1020 1572-2006)测试. 共聚物特性黏数($[\eta]$)、黏均分子量(M_η)可根据中华人民共和国石油天然气行业标准(SY/T5862-2008), 采用稀释法测定. $[\eta] = H/C_0$, $M_\eta = ([\eta]/0.000373)^{1.515}$ (此分子量为在当前测试条件下所得数据, 作为优化合成条件和筛选聚物理化性能指标的分子量参考值).

2.4.2 共聚物增黏性

黏温曲线测试中, 溶液浓度为 1500 mg/L; 黏浓曲线测试中, 试验温度为 85℃. 配液盐水为胜利油田 III 型模拟盐水, 矿化度为 32868 mg/L, 其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为 874 mg/L; Brookfield DV-III 黏度计, 7.34 s^{-1} , 0 # 转子.

2.4.3 体相流变

用 Thermo Scientific 公司的 HAAKE RheoStress 6000 型流变仪(美国)测定体相流变. 配液用盐水为胜利油田 III 型模拟盐水, 溶液浓度为 1500 mg/L, 试验温度为 30℃. 选用 C60/1 Ti L08082 锥板测量系统. 稳态剪切实验, 剪切速率的测量范围为 0.1~1000 s^{-1} . 动态剪切实验, 测试频率为 0.01~10 Hz, 外加应力为 0.05 Pa.

2.4.4 界面流变

根据胜利油田企业标准(Q/SH 1020 1572-2006)测试. 用 TRACKER 全自动液滴界面张力仪, 以正十二烷为内相, 蒸馏水配制共聚物溶液为外相, 溶液浓度为 1500 mg/L, 试验温度为 50℃.

2.4.5 阻力系数和残余阻力系数

岩心抽空饱和水, 测定孔隙体积和气相渗透率, 接着注入共聚物溶液, 压力稳定后转水驱, 直至压力稳定. 填沙管模型: $\Phi 2.5 \times 30$ cm; 气测渗透率: 1500 md; 注入速度: 0.5 mL/min; 试验温度: 85℃; 溶液浓度: 1500 mg/L. 阻力系数(R_f)和残余阻力系数(R_{ff})可根据下式计算: $R_f = \delta P_2 / \delta P_1$, $R_{ff} = \delta P_3 / \delta P_1$, 式中 δP_1 为岩心水驱压差, δP_2 为聚合物驱压差, δP_3 为后续水驱压差.

2.4.6 岩心驱油效率实验

岩心抽空饱和水, 测定孔隙体积和气相渗透率, 先水驱至含水 98%, 转注共聚物溶液 0.30 PV, 再水

驱至含水 98% 为止, 计算驱油效率和提高采收率. 驱油试验采用填沙管模型: $\Phi 2.5 \times 30$ cm; 注入速度: 0.23 mL/min; 试验温度: 85℃; 溶液浓度: 1500 mg/L.

3 结果与讨论

3.1 各因素对共聚物分子量的影响

分子量是驱油聚合物一项重要指标, 分子量越高, 聚合物分子水力学体积越大, 相应溶液表观黏度越大. 这里详细考察了反应液浓度、溶液 pH、反应初始温度和引发剂用量对共聚物表观分子量的影响. 在考察每一条件时, 均固定另外 3 个影响因素, 考察单一因素对共聚物表观分子量的影响, 确定最优合成条件.

3.1.1 引发剂质量分数的影响

固定单体浓度 25%, pH 7, 初始反应温度 5℃. 由图 1 可见, 随着引发剂质量分数的增加, 分子量逐渐升高, 达到最大值后, 随着引发剂质量分数进一步增加, 分子量又逐渐降低. 因此, 引发剂量过低或过高均不利于共聚物分子量长大. 引发剂质量分数太低, 不能有效引发聚合反应, 单体转化率低, 残余单体较多, 导致分子量低. 引发剂质量分数太高, 聚合体系产生的活性点数目过多, 聚合速率加快, 相应分子量越低. 当引发剂质量分数为 0.03%~0.045% 时, 单体转化相对完全, 残余单体含量小于 0.1%, 共聚物溶解性好, 分子量超过 2800 万.

3.1.2 pH 的影响

固定单体浓度 25%, 引发剂质量分数 0.035%, 初始引发温度 5℃. 由图 2 可见, 随着 pH 升高, 分子量逐渐增加, 在 pH 为 7.0 ± 0.2 时, 分子量达到最大值. 继续增加介质 pH, 分子量逐渐降低. 这可能是因为较高 pH 下, 丙烯酰胺水解反应产生 NH_3 , 而 NH_3 易与丙烯酰胺生成氮三丙酰胺 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_3]$, 其生成量随 pH 升高而显著增加. 氮三丙酰胺起到链转移剂和还原剂的双重作用, 导致分子量随 pH 的升高而降低. 当 pH 为 5.8~8.5 时, 均可以保证共聚物溶解时间小于 2 h, 分子量超过 2700 万.

3.1.3 初始反应温度的影响

固定单体质量分数 25%, pH 7, 引发剂质量分数

0.035%. 由图 3 可见, 分子量随着初始反应温度的升高而降低. 在较高温度下, 引发剂引发产生大量的自由基, 体系的链转移速率常数 K_t 的增加远大于链增

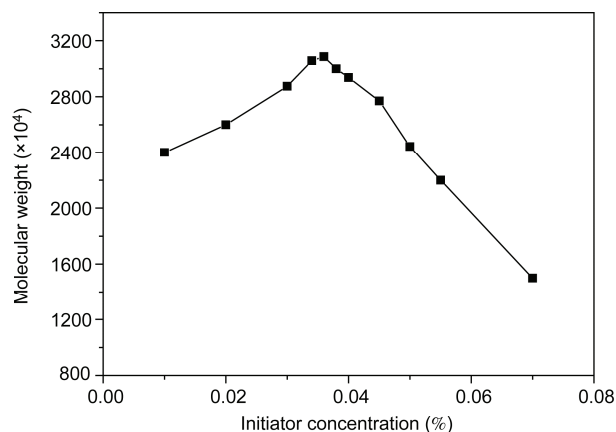


图 1 引发剂质量分数对共聚物分子量的影响

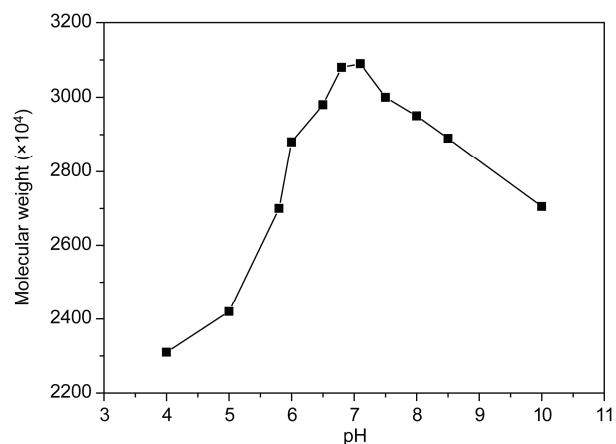


图 2 介质 pH 对共聚物分子量的影响

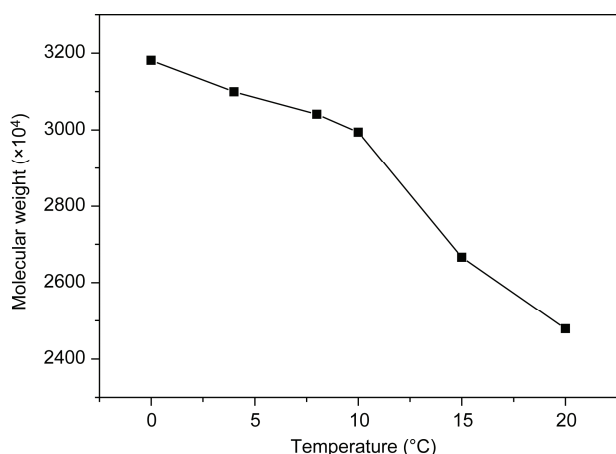


图 3 引发温度对共聚物分子量的影响

长速率常数 K_p 的增加, 使分子量降低. 要获得高分子量共聚物, 理想的引发温度应该尽可能低. 当初始反应温度为 0~10℃ 时, 共聚物分子量超过 2950 万.

3.1.4 单体浓度与分子量关系

固定初始反应温度 5℃, pH 7, 引发剂质量分数 0.035%. 从图 4 可见, 在浓度 22.5%~27.5% 范围内得到的分子量较高. 具体实验表明, 单体浓度为 15% 时, 反应速度慢, 反应不完全, 胶体软, 分子量较低; 当单体浓度为 35% 时, 反应速度快, 胶体硬, 产品水溶性较差. 在不考虑链转移反应时, 聚合度即共聚物分子量与单体浓度成正比. 但随着单体浓度的过度升高, 聚合反应放出的聚合热不能及时消散, 一方面造成聚合体系温度升高, 致使聚合速度加快, 降低分子量; 另一方面使链转移反应机率迅速增加, 产物分子结构支化严重, 导致水溶性变差, 出现大量不溶物, 以致分子量下降, 所以, 单体浓度不能太高. 当单体浓度为 22.5%~27.5% 时, 聚合反应完全, 聚合速度较为理想, 共聚物分子量超过 3050 万.

3.2 共聚物的结构表征

合成的共聚物样品用红外光光谱和 ^{13}C NMR 谱进行结构表征. 从红外光谱(图 5)可见, 3365 cm^{-1} 处的宽峰是 AM 链节中 $-\text{NH}_2$ 和 AMPSNa 链节中 $-\text{NH}-$ 的伸缩振动峰, 3200 cm^{-1} 处为 AM 链节中 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰, 2936 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰, 1655 cm^{-1} 处峰为 AM 链节中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1560 cm^{-1} 处峰为 AANa 链节中羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,

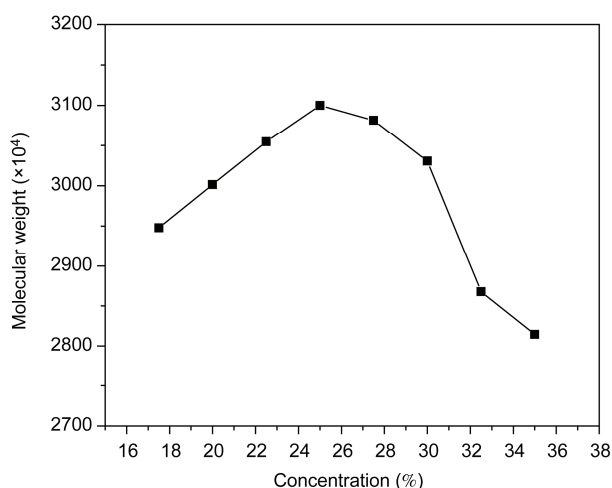


图 4 单体浓度对共聚物分子量影响

1190 cm^{-1} 处峰为 AMPSNa 链节中磺酸基 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1040 cm^{-1} 处峰为 AMPSNa 链节中磺酸基 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动峰. 图 6 所示为共聚物的 ^{13}C NMR 谱及特征峰归属. 从图 6 中可见, 化学位移在 183.5 ppm 的峰归属于羧基, 化学位移在 180.5 ppm 处的峰归属于酰氨基, 化学位移为 176.5 ppm 的峰归属于酰亚胺基. 通过计算特征峰峰面积可计算 AM 链节、AMPSNa 链节和 AANa 链节占整个三元共聚物链节的比例. 红外光谱和核磁谱图中同时存在着 AM、AANa 和 AMPSNa 三种链节的特征吸收峰, 证明所得产物确为三元共聚物(AM-AANa-AMPSNa).

3.3 共聚物性能评价

以市售高分子量聚丙烯酰胺 HPAM (分子量为

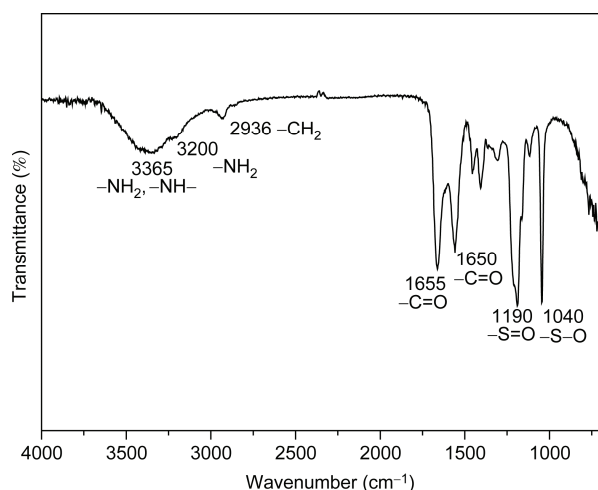


图 5 共聚物红外光谱

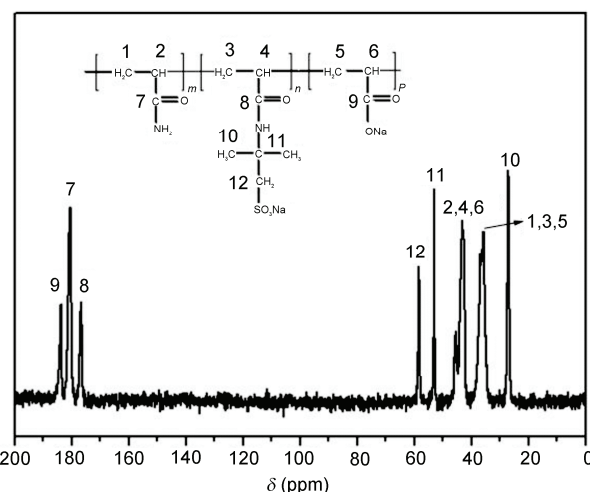


图 6 共聚物的 ^{13}C NMR 谱图(D_2O 溶剂)

2400 万, 型号为 MO-4000, 日本)作为对比, 对三元共聚物(AM-AANa-AMPSNa)进行基本理化性能指标、增黏性、体相流变、界面流变、岩心渗流试验和驱油试验评价。

3.3.1 基本理化性能指标评价

根据胜利油田三类油藏驱油聚合物测试标准, 对三元共聚物 AM-AANa-AMPSNa 的 10 项基本理化性能指标进行全面评价, 结果见表 1。共聚物特性黏数达到 3100 mL/g, 残余 AM 含量为 0.02%, 溶解时间小于 2 h, 过滤因子为 1.01, 不溶物含量为 0.1%, 在浓度 1500 mg/L, 温度 85℃, 7.34 s^{-1} 条件下测试, 溶液表观黏度可达 17.7 mPa s, 剪切黏度保留率和吸附黏度保留率均在 95%以上, 30 天老化黏度保留率为 70.3%, 以上理化性能指标说明: 共聚物产物在高矿化度胜利油田 III 型盐水中具有优异的溶解性、耐温抗盐性、抗剪切性、抗吸附性和长期老化性能。其基本理化性能指标达到胜利油田三类油藏驱油聚合物指标要求。

3.3.2 共聚物增黏性

在胜利油田 III 型盐水中, 对三元共聚物 AM-AANa-AMPSNa 和市售高分子量聚丙烯酰胺(HPAM)进行了增黏性对比分析。其表观黏度随温度变化曲线如图 7 所示。可以看到, 两者溶液表观黏度均随温度升高而下降, 这主要是因为随着溶液温度升高, 聚合物分子水化基团的水化作用减弱, 分子的流体力学体积减小, 宏观表现为溶液表观黏度下降。但对应不同温度测试点, 共聚物溶液表观黏度要明显高于 HPAM 溶液表观黏度, 在高温 85℃, 共聚物溶液表观黏度可达 17.7 mPa s, 而 HPAM 溶液的表观黏度仅为

表 1 共聚物基本理化性能指标

理化性能指标	测试结果
固含量(%)	91.2
特性黏数(mL/g)	3103
残余 AM(%)	0.02
溶解时间(h)	≤2
过滤因子	1.01
不溶物(%)	0.1
表观黏度(mPa s)	17.7
剪切黏度保留率(%)	99.4
吸附黏度保留率(%)	99.5
30 天老化黏度保留率(%)	70.3

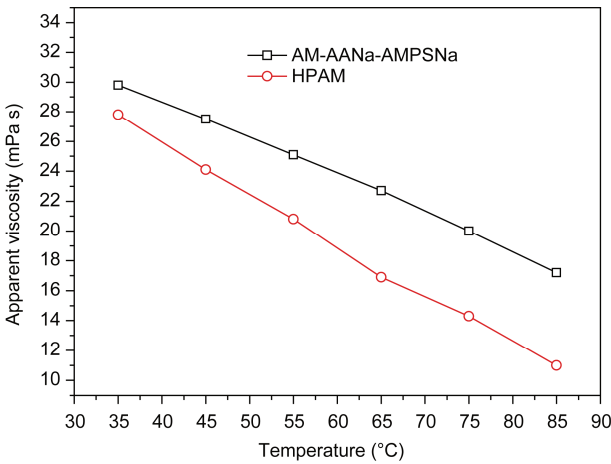


图 7 表观黏度随温度变化曲线

11.0 mPa s, 前者较后者提高近 60.9%。此外, 从图 7 还可看到, 该共聚物表观黏度随温度升高而下降的程度小于 HPAM。以 85℃的黏度与 30℃的黏度对比, 共聚物黏度保持率为 60.0%, 而在相同条件下 HPAM 为 40.0%, 共聚物黏度保留高于 HPAM, 说明其具有更强的耐温抗盐能力。

图 8 给出表观黏度随浓度变化曲线。对应不同浓度测试点, 共聚物溶液的表观黏度高于 HPAM 溶液。以 1500 mg/L 浓度溶液表观黏度为例, HPAM 溶液表观黏度为 11.0 mPa s, 要达到相同的表观黏度值, 共聚物溶液浓度仅需 1100 mg/L, 使用浓度降低了 26.7%。因此, 配制相同黏度的聚合物水溶液, 所需共聚物用量较少。从增黏性对比分析可知, 共聚物较 HPAM 具有更好的耐温性和抗盐性能。从一级结构角度, 共聚物性能的提升是 AM、AANa 和 AMPSNa 结构单元相互协同作用的结果。AMPSNa 结构单元中磺酸基的 1 个硫原子和 3 氧原子共享一个负电荷, 增加抗盐性, 两个甲基增加酰胺基在高温条件下的耐水解性。AMPSNa 大侧基空间位阻还增加共聚物分子链刚性, 使其分子在溶液中呈更伸展的状态, 降低溶液黏度受温度和矿化度影响程度。此外, AANa 结构单元增加共聚物水溶性。从二级结构角度考虑, 共聚物分子量达到 3100 万以上, 水力学体积大, 增黏效果好。

3.3.3 体相流变

图 9 所示为共聚物和 HPAM 溶液稳态流变曲线。可以看到, 两者表观黏度均随剪切速率的增加而降低, 溶液呈现假塑性流体特征。这是因为在溶液中,

聚合物分子链间分子间相互缠结, 形成物理交联结构, 该结构的弛豫时间较长, 超过外加形变时间, 在受到剪切作用时, 这种结构被破坏, 不能及时恢复到原来的缠结状态, 在宏观上表现为黏度下降^[15]. 驱油聚合物地下运移过程中剪切速率约为 10 s^{-1} , 在此剪切速率下, 共聚物溶液表观黏度明显优于 HPAM. 此外, 两者法向应力差均随剪切速率的增加而增加, 但在各个剪切速率点下, 共聚物溶液法向应力差均大于 HPAM, 说明共聚物溶液弹性性能优于 HPAM. 从分子结构角度, 共聚物黏弹性能的提高一方面归因于分子量的提高, 使聚合物分子链间缠结能力增强, 另一方面归因于 AMPSNa 结构单元的引入, 提高了分子链的抗剪切性能. 两种结构作用复合显著提升了共聚物溶液的黏弹性能.

共聚物和 HPAM 动态流变曲线对比如图 10 所示. 储能模量 G' 反应黏弹性溶液弹性大小, 损耗模量 G''

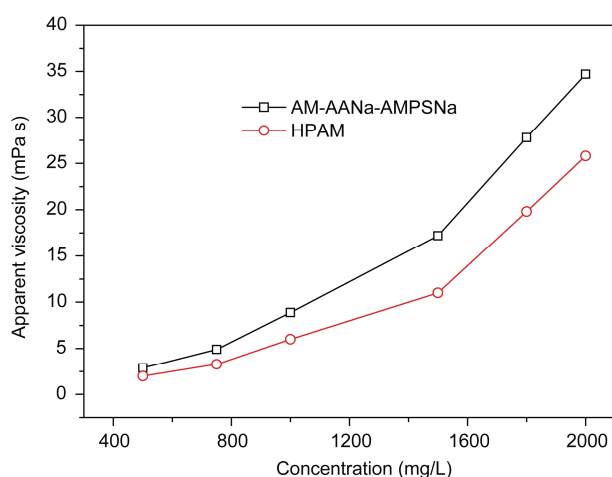


图 8 表观黏度随浓度的变化曲线

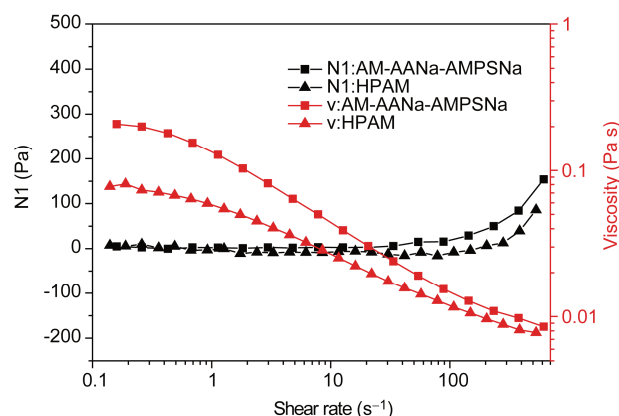


图 9 共聚物和 HPAM 溶液的稳态流变曲线

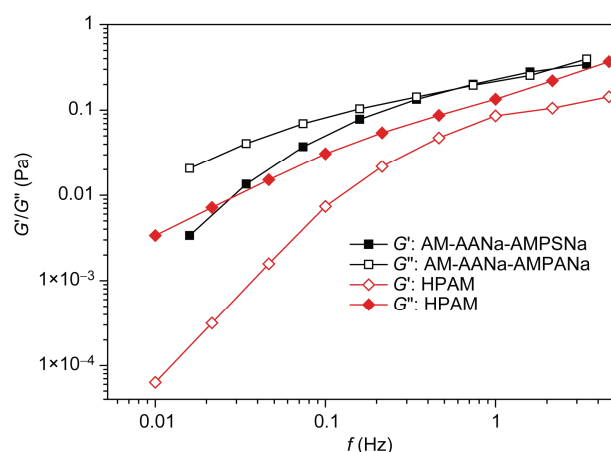


图 10 共聚物和 HPAM 的动态流变曲线

反应黏弹性溶液的弹性大小. 从图中可以看到, 无论是弹性模量 G' , 还是黏性模量 G'' , 共聚物均大于 HPAM. 通过流变对比数据可以看出, 共聚物具有良好的黏弹性, 利于扩大波及体积和提高驱油效率^[16].

3.3.4 界面流变

界面模量是表征界面流变的参数, 其值越大界面越牢固, 越不会出现界面滑脱现象, 容易将油膜剥离下来, 对驱油有利^[17]. 图 11 是正十二烷/共聚物体系界面弹性模量 E' 和界面黏性模量 E'' 随时间的变化曲线, 显示了液滴形成后, 膜趋于稳定的整个过程. 可以看出, 在界面膜中, 界面弹性模量 E' 明显大于界面黏性模量 E'' , 说明界面膜以弹性成分为主. 在测试过程中, 界面黏性模量 E'' 平稳, 界面弹性模量 E'

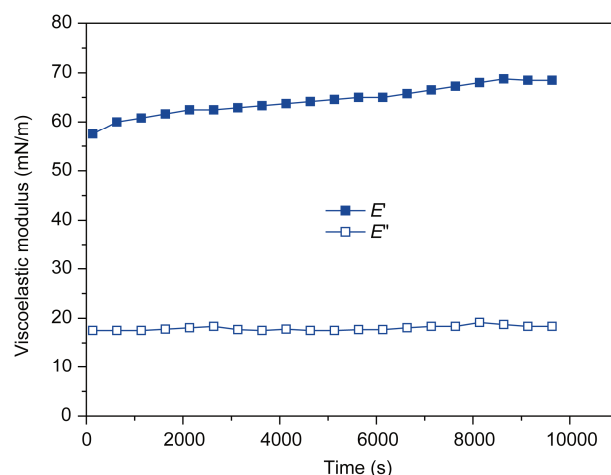


图 11 正十二烷/共聚物体系界面弹性模量 E' 和界面黏性模量 E'' 随时间的变化曲线

有所增加, 说明弹性模量对黏弹性模量的贡献比例上升. 相同测试条件下, 普通 HPAM 界面弹性模量多在 40 mN/m 左右, 共聚物界面弹性模量实测值为 65 mN/m, 明显优于 HPAM, 说明共聚物溶液具有良好的界面黏弹性.

3.3.5 岩心渗流试验

共聚物溶液注入压力随着注入体积倍数的变化曲线如图 12 所示. 一次水驱后, 注入共聚物溶液, 注入压力逐渐增加, 在 0.1 MPa 左右趋于稳定, 出现连续压力平台区, 表明没有出现堵塞岩心, 体现共聚物具有良好的注入性. 二次水驱时, 注入压力降至 0.03 MPa 左右, 压力稳定. 在岩心渗流试验中, 能顺利注入的条件下, 阻力系数越大越好, 这样聚合物驱的流度控制能力更强, 波及体积更大. 如果残余阻力系数也高, 则反映了聚合物在地层中的吸附和水动力学滞留, 会明显提高后续水驱波及体积, 从而提高采收率. 通过注入压力曲线计算共聚物溶液阻力系数为 12.8, 残余阻力系数为 3. 而一般化学驱要求 HPAM 阻力系数大于 3, 残余阻力系数大于 1.5. 岩心渗流实验说明共聚物溶液具有良好的流度控制能力.

3.3.6 驱油试验

采用胜利 III 型盐水, 实验温度 85℃, 在空气渗透率 1500 md 左右填沙管模型进行实验. 先水驱至含水 98%, 转注浓度 1500 mg/L 共聚物溶液 0.30 PV, 再水驱至含水 98%为止, 计算驱油效率和提高采收率. 驱油效果评价见表 2, 采收率和含水率与注入体积倍数关系曲线如图 13 所示. 结果表明, 共聚物在水驱采收率 51.8%的基础上, 可以提高采收率 15.8%, 说明其具有良好的驱油效果.

4 结论

采用共聚后水解工艺合成了高分子量三元共聚物(AM-AANa-AMPSNa), 优化合成条件, 考察了引发剂用量、单体浓度、pH 和引发温度对共聚物分子量的影响. 确定最优条件为引发剂用量 0.035%, 单体质量浓度 25%, 介质 pH 7 和引发温度 0℃. 通过红外和核磁表征确定了共聚物结构和组成. 根据胜利

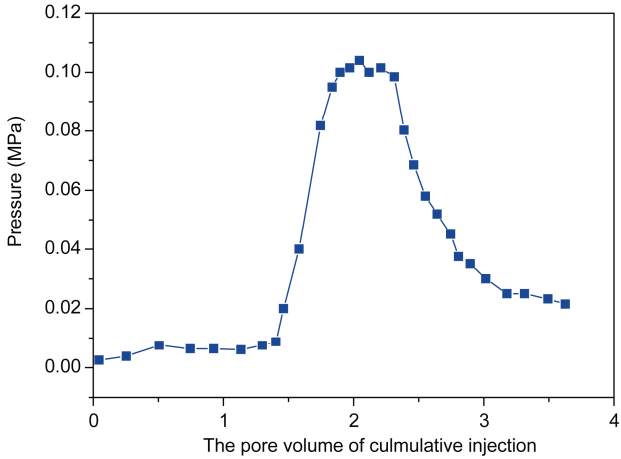


图 12 注入压力随注入体积倍数变化的曲线

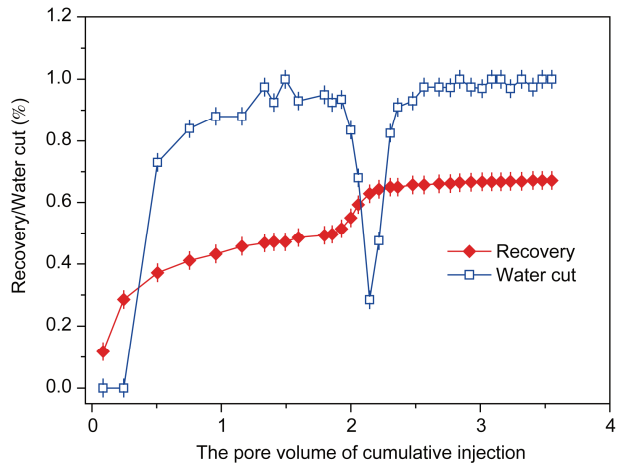


图 13 采收率和含水率与注入体积倍数关系曲线

表 2 驱油效果评价

渗透率 (md)	孔隙体积 (mL)	饱和油量 (mL)	采收率(%)		
			水驱	最终	提高
1495	51.1	44.0	51.8	67.6	15.8

油田三类油藏驱油聚合物测试标准, 对共聚物进行了全面评价. 结果表明, 共聚物具有非常好的耐温抗盐能力. 主要指标为: 溶解时间小于 2 h, AM 残单小于 0.1%, 在浓度 1500 mg/L, 温度 85℃下, 溶液表观黏度为 17.7 mPa s, 30 天老化黏度保留率大于 70%, 岩心驱油实验在水驱采收率 51.8%基础上, 可再提高采收率达 15.8%, 表现出良好的耐温抗盐性能和驱油性能.

致谢 本工作得到中国石油化工股份有限公司技术开发项目(209001)资助, 特此致谢. 感谢中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院宋新旺、李振泉、曹绪龙、祝仰文、韩玉贵、何冬月对部分实验工作的支持!

参考文献

- 1 王德民, 程杰成, 吴军政, 王刚. 聚合物驱油技术在大庆油田的应用. 石油学报, 2005, 26: 74–78
- 2 杨承志. 化学驱提高采收率. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 3 方道斌, 郭睿威, 哈润华. 丙烯酰胺聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 4 于志省, 夏燕敏, 李应成. 耐温抗盐丙烯酰胺系聚合物驱油剂最新研究进展. 精细化工, 2012, 29: 417–442
- 5 韩玉贵. 耐温抗盐驱油用化学剂研究进展. 西南石油大学学报(自然科学版), 2011, 33: 149–153
- 6 吕晓华, 肖磊, 张晋悦, 杨力生, 张丽庆, 束华东. 河南油田耐高温聚合物性能评价及筛选. 油田化学, 2012, 29: 307–311
- 7 李振泉, 张玉玺, 张云龙, 宋新旺, 曹绪龙, 吴飞鹏. 聚合物驱油剂 LH-2500 的溶液性能及模拟驱油效果研究. 油田化学, 2010, 27: 200–204
- 8 洪璋传. AMPS 的特性及应用. 合成纤维工业, 2001, 24: 38–39
- 9 谭颖, 李志强, 张志成, 潘振远, 车吉泰. AMPS 共聚物的合成及其耐盐抗温性能的研究. 精细石油化工进展, 2003, 4: 47–52
- 10 朱麟勇, 常志英, 李明宇, 李妙贞, 王尔鉴. 部分水解法制备高分子量水溶性(丙烯酰胺/丙烯酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)三元共聚物. 高分子学报, 2000, 3: 315–318
- 11 常志英, 彭立芳, 聂俊, 陈红梅, 李妙贞. AMPS/AM 共聚物的低温合成和性能. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(Suppl): 16–20
- 12 吴念, 高保娇, 徐立, 李延斌. 强阴离子型丙烯酰胺共聚物 P(AM-co-NaAMPS) 的结构与性能. 高分子学报, 2004, 3: 355–359
- 13 伊卓, 黄凤兴. AM/AMPS 二元共聚物及其干燥研究. 精细与专用化学品, 2010, 18: 25–28
- 14 赵方园, 毛炳权, 伊卓, 黄凤兴, 刘希. 绝热反应合成 AM/AMPS 共聚物及其性能. 精细化工, 2012, 29: 1226–1231
- 15 赵方园, 毛炳权, 伊卓, 黄凤兴, 刘希. 丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物合成的逐级放大及其性能的研究. 石油化工, 2013, 42: 34–38
- 16 姜海峰, 王德民, 夏慧芬. 梳型聚合物溶液的流变性及驱油效果分析. 大庆石油学院学报, 2008, 32: 61–65
- 17 曹绪龙, 李阳, 蒋生祥. 驱油用聚丙烯酰胺溶液的界面扩张流变特征研究. 石油大学学报, 2005, 29: 70–72

Synthesis and performance evaluation of temperature-tolerated and salt-resisted polymers for tertiary oil recovery

YI Zhuo^{*}, ZHAO FangYuan, LIU Xi, ZHANG LongGui

Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China

^{*}Corresponding author (email: yiz.bjhy@sinopec.com)

Abstract: The copolymer (AM-AANa-AMPSNa) was synthesized by solution polymerization of acrylamide (AM), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and sodium hydroxide (NaOH) with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2SO_3 and $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ as initiator. The effects of initiator content, monomer concentration, pH and reaction temperature on the viscosity-average molecular weight were investigated, and the optimal conditions were obtained: the initiator content of 0.035%, the monomer concentration of 25%, pH 7, reaction temperature of 0 °C. The structure of copolymer was characterized by IR spectrum and ^{13}C NMR spectroscopy. In the performance experiments, physicochemical properties, viscoelasticity, injection, oil displacement were evaluated. Results indicated that the copolymer (AM-AANa-AMPSNa) demonstrated superior temperature-resistance and salt-resistance compared to higher molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM). It was found that the viscosity-average molecular weight of the copolymer could reach 3.0×10^7 , and the viscosity of the copolymer solution, obtained with Shengli III salt water could reach 17.7 mPa s at the concentration of 1500 mg/L at 85 °C. The simulative oil displacement signified that copolymers (AM-AANa-AMPSNa) could remarkably enhance 15.8% of oil recovery ratio, especially after water flooding at the oil recovery ratio of 51.8%. These features indicated that the copolymers had a great potential application for tertiary oil recovery, especially in high-temperature and high-mineralization oil fields.

Keywords: tertiary oil recovery, polymerflooding, temperature-tolerated and salt-resisted polymers, viscoelasticity, polyacrylamide