

文章编号:1000-4092(2020)04-675-08

# 适合二类油层驱油用抗盐聚合物的制备与性能评价\*

韩培慧

(国家能源陆相砂岩老油田持续开采研发中心,大庆油田有限责任公司勘探开发研究院,黑龙江 大庆 163712)

**摘要:**大庆油田聚合物驱油已转向储层物性较差的二类油层。清水配液污水稀释常规部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)溶液不仅导致聚合物用量增加,而且致使聚合物驱效果变差。为降低聚合物用量,提高其注入能力,改善聚合物驱技术效果,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、1-丙烯酰胺-4-甲基吡啶(AMP)为单体,采用水溶液共聚再NaOH水解的合成方法,通过优化合成参数,制备了一种高分子量的抗盐共聚物AM/AANA/AMPSNa/AMP(命名为聚合物A)。对比评价了聚合物A与同分子量HPAM的各项性能。结果表明,聚合物A适宜的制备条件为:AM、AMPS、AMP的加量分别为20%~21%、7.5%~10%、0.1%~0.5%,复合引发体系 $K_2S_2O_8$ -NaHSO<sub>3</sub>-偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐(Va-044)占单体总质量的0.01%,初始引发温度为2℃,链转移剂异丙醇加量占单体总质量的0.2%。聚合物A的抗盐、耐热稳定、黏弹性和注入能力等性能优于同分子量的HPAM,1000 mg/L的聚合物A溶液可注入岩心渗透率下限为 $112 \times 10^{-3} \mu m^2$ ,比HPAM低 $53 \times 10^{-3} \mu m^2$ 。天然岩心驱油结果表明,相同用量下聚合物A的采收率增幅比HPAM高4.2%。抗盐聚合物A耐热稳定性好、注入能力强,提高采收率幅度高,适用于大庆油田二类油层的高效开发。图9表4参20

**关键词:**二类油层;抗盐聚合物;采收率;大庆油田

**中图分类号:**TE357.46 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.019

聚合物驱油技术是大庆油田持续稳产的主导技术之一<sup>[1]</sup>。该技术在油田的工业化推广始于1995年。目前,已完成在一类油层的推广应用,开始转向储层物性较差的二类油层。相比一类油层,二类油层的河道砂发育规模和厚度均下降,砂体连续性变差,导致储层有效渗透率偏低( $100 \times 10^{-3} \sim 500 \times 10^{-3} \mu m^2$ ),渗透率分布更加离散<sup>[2]</sup>。油田常用的高分子量部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)在较低渗透率的层位出现注入困难的问题;同时,大庆二类油层采用“清水配制聚合物母液,污水稀释至注入浓度”的溶液配制方式,来实现油田采出污水的循环使用。油田采出污水的高矿化度(5200 mg/L,其中 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 总质量浓度为50 mg/L)、弱碱性(pH值

7.1~8.3)、复杂组分(铁离子、硫化物、残余聚合物及化学助剂)及多菌落(烃降解菌、 $NO_3^-$ 和 $SO_4^{2-}$ 还原菌、腐生菌、铁细菌和发酵菌等),大幅降低HPAM溶液的地下黏度,使得聚合物干粉用量增加40%~65%,严重影响聚合物驱开发的技术、经济效益<sup>[3-7]</sup>。截至2019年底,大庆二类油层剩余地质储量7.53亿吨,研发适合二类油层驱油用的抗盐聚合物产品,已成为大庆老油田持续稳产的关键技术之一。

采用特定结构的功能单体与丙烯酰胺(AM)共聚,是提升聚丙烯酰胺应用性能的有效方法<sup>[8-13]</sup>。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)作为常用的耐温抗盐单体,其分子结构中,—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的2个 $\pi$ 键与3个强负性氧共用一个负电荷,使其对阳离子的进攻不

\* 收稿日期:2020-10-15;修回日期:2020-11-01。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(项目编号2016ZX05054)。

作者简介:韩培慧(1963-),男,教授级高级工程师、企业首席技术专家,中国地质大学(北京)油气田开发专业博士(2009),从事聚合物驱和聚合物驱后进一步提高采收率技术研究,通讯地址:163712 黑龙江省大庆市让胡路区勘探开发研究院,电话:0459-5596971, E-mail: hanph@petrochina.com.cn。

敏感,提升抗盐能力;酰胺基团被临近的双甲基屏蔽,一定程度上可抑制其水解<sup>[14]</sup>。具有环结构的单体,如 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、对苯乙烯磺酸钠等<sup>[15-16]</sup>,能提升聚合物分子链的抗蜷曲性能,使得分子链更为伸展,降低分子链缠绕成团的概率,有利于通过储层孔喉。哌嗪类化合物含有六元环结构,其在油气开采方面的报道较少<sup>[17]</sup>。基于上述思路,利用自制的1-丙烯酰基-4-甲基哌嗪(AMP)单体和AMPS、AM单体,采用水溶液共聚再NaOH水解的合成方法,通过优化合成参数,制得高分子量抗盐共聚物AM/AANa/AMPSNa/AMP(命名为聚合物A,分子结构式见图1)。其中,AANa为丙烯酸钠,由聚合后的酰胺基团经过NaOH水解后生成。通过核磁共振对聚合物A的分子结构进行表征,并选取相同分子量的HPAM,对比评价了两种聚合物的各项性能。

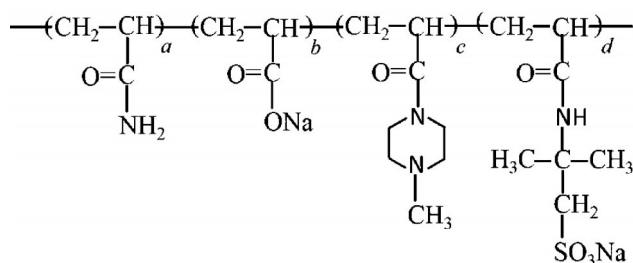


图1 聚合物A的分子结构示意图

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )、亚硫酸氢钠( $NaHSO_3$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1-丙烯酰基-4-甲基哌嗪(AMP),纯度98.7%,自制;偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐(Va-044),分析纯,天津光复科技发展有限公司;NaOH、尿素、异丙醇,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;NaCl、 $CaCl_2$ 、 $MgSO_4$ ,分析纯,辽宁泉瑞试剂有限公司;部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),相对分子质量约 $2.5 \times 10^7$ ,固含量90%,中国石油大庆炼化公司;现场清水, $Na^+$ 、 $K^+$ 总质量浓度238 mg/L, $HCO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的质量浓度分别为536、81、64 mg/L,矿化度950 mg/L,取自大庆某聚合物配制站;现场污水,矿化度5200 mg/L, $Ca^{2+}$ 、

$Mg^{2+}$ 总质量浓度为50 mg/L,取自大庆某联合站,经静置和脱脂棉过滤后备用;模拟清水为矿化度950 mg/L的NaCl溶液;模拟污水为矿化度20 g/L, $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 总质量浓度为50 mg/L的NaCl溶液;模拟原油,某联合站外输原油与航空煤油按一定比例配制,黏度9~10 mPa·s;人造岩心,由石英砂胶结、压制成圆柱状,直径约2.5 cm,长度约10 cm,有效渗透率 $40 \times 10^{-3} \sim 800 \times 10^{-3} \mu m^2$ ,东北石油大学制作;中低渗透率的天然岩心,钻取自天然储层砂岩,在润湿性不变的条件下,经溶剂汽油浸洗、烘干后备用,直径约2.5 cm,长度约10 cm,有效渗透率 $100 \times 10^{-3} \sim 300 \times 10^{-3} \mu m^2$ 。

LP3200D 电子天平,德国赛多利斯集团;SYD-2560 乌氏黏度计,北京绿野创能机电设备有限公司;Milli-Q Integral 10 超净水系统,默克密理博实验室设备(上海)有限公司;101-AB 电热恒温鼓风干燥箱,天津泰斯特仪器有限公司;FW-100 高速万能粉碎机,上海齐欣科学仪器有限公司;DV-II Pro+ 黏度计,美国Brookfield工程实验室公司;恒温厌氧手套箱,美国Coy 试验仪器有限公司;PET1/2 过滤因子测量系统,北京盛维基业科技有限公司;MCR301 流变仪,安东帕(上海)商贸有限公司;800 MHz 核磁共振波谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司;QY-C12 多功能聚合物驱油装置,江苏华安科技有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 聚合物A(AM/AANa/AMPSNa/AMP)的制备

采用水溶液共聚再NaOH水解的方法制备聚合物A。分别称取一定质量的尿素、AM、AMPS和自制的AMP单体,加入去离子水中,搅拌至充分溶解后,用NaOH调节溶液pH值为7~10,加入一定量的链转移剂异丙醇,并控制水浴温度为0~20℃,通入高纯氮气除氧约20 min后得到反应液。向上述反应液中加入一定量的Va-044溶液,5 min后再次向反应液中加入一定量的 $K_2S_2O_8$ 、 $NaHSO_3$ 溶液。继续通入高纯氮气直至反应液变得黏稠。将反应体系置于保温容器中,减少反应热向环境的扩散。待聚合反应充分进行,体系温度降至室温后,取出胶块并切割,按水解度10%~25%混入NaOH颗粒进行造粒。将小胶粒密封置于90℃烘箱中水解2 h后,再经烘干、粉碎和筛分,得到聚合物A颗粒。

### 1.2.2 聚合物A分子结构表征

利用核磁共振谱图来表征聚合物A的分子结构。取适量纯化后的聚合物A充分溶解于D<sub>2</sub>O中,然后将样品管移至核磁管,用核磁共振波谱仪测试其<sup>1</sup>H NMR和<sup>13</sup>C NMR图谱,利用图谱分析表征聚合物A的分子结构。

### 1.2.3 共聚物性能评价

通过测定不同配方聚合物A的黏均分子量、表观黏度和过滤因子,优选共聚物合成参数。同时,选取大庆油田驱油用高分子量HPAM作为对比样品。对比评价了聚合物A和HPAM的增黏、抗盐、耐热稳定、流变、注入能力和驱油效率等应用性能。

(1)黏均分子量。依据国家标准GB/T 12005.10—1992《聚丙烯酰胺分子量测定 黏度法》,用乌氏黏度计分别测定溶剂和溶液的流经时间,然后作图求出特性黏数,最后利用经验公式 $[\eta]=K\overline{M}_\eta^\alpha$ (式中,K、 $\alpha$ 为经验常数, $K=9.33\times 10^{-3}$ , $\alpha=0.7$ ; $[\eta]$ 为特性黏数,mL/g),得出聚合物黏均分子量 $\overline{M}_\eta$ 。缓冲溶剂为1 mol/L NaCl水溶液,聚合物质量浓度为0.25~0.30 mg/mL,测定温度30℃。

(2)表观黏度。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水稀释成1 g/L的溶液。在0#转子、剪切速率6 s<sup>-1</sup>、温度45℃的条件下(后续聚合物溶液黏度的测定均在此条件下进行),用DV-II Pro+黏度计测定聚合物溶液的表观黏度。

(3)过滤因子。利用PET1/2 过滤因子测量系统测定过滤因子。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水稀释成1 g/L的溶液。记录滤出100、200、300 g聚合物溶液的时间 $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ ,计算过滤因子数值。

(4)增黏性能。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水将上述母液分别稀释成200~2000 mg/L的溶液。利用DV-II Pro+黏度计测定稀释溶液的黏度,并绘制黏度—浓度关系曲线。

(5)抗盐性能。采用模拟清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用模拟污水将上述母液稀释成质量浓度为1 g/L、矿化度分别为950~10000 mg/L的溶液。利用DV-II Pro+黏度计测定稀释溶液的黏度。将不同矿化度溶液的黏度与矿化

度为950 mg/L溶液的黏度对比,绘制黏度保留率随矿化度变化的关系曲线。

(6)耐热稳定性。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水稀释成质量浓度为1 g/L的溶液。将稀释后的溶液置于45℃厌氧手套箱中恒温老化。利用DV-II Pro+黏度计测定不同老化时间下溶液的黏度,并与老化初始黏度对比,绘制黏度保留率随老化时间的关系曲线。

(7)流变性能。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场清水稀释成2 g/L的溶液。利用MCR301流变仪测量不同剪切速率下,黏度与第一法相应应力差随剪切速率的变化。剪切速率范围0~1000 s<sup>-1</sup>,测试温度45℃。

(8)注入能力。通过测定岩心流动实验中聚合物溶液在岩心中的可注入渗透率下限,来衡量聚合物的注入能力。相同浓度条件下,聚合物溶液的可注入渗透率下限越低,其注入能力越好。采用现场清水配制质量浓度为5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水稀释为750~2000 mg/L的溶液。利用多功能聚合物驱油装置,在45℃下开展人造岩心流动实验。具体步骤如下:将人造岩心置于岩心加持器中,抽真空2 h;以特定速率向抽空后的岩心饱和现场污水,测定岩心的孔隙体积和有效渗透率;注入现场污水,记录注入压力平稳时的数值;注入3.0 PV的聚合物溶液,记录注入结束时的压力数值,计算阻力系数 $F_r$ ;注入3.0 PV的现场污水,记录注入结束时的压力数值,计算残余阻力系数 $F_{rr}$ 。注入速率为0.2 cm<sup>3</sup>/min。降低岩心的有效渗透率,重复上述实验步骤,当 $F_{rr}$ 大于4/5的 $F_r$ 或者注入压力持续升至0.5 MPa时,聚合物溶液达到可注入的渗透率下限。

(9)驱油效率。通过测定物理模拟驱油实验中聚合物驱油的采收率增幅来衡量其驱油效率。采用现场清水配制5 g/L的聚合物溶液母液,再用现场污水稀释至1200 mg/L。利用多功能聚合物驱油装置,在45℃下开展天然岩心驱油实验。具体步骤如下:将天然岩心置于岩心加持器中,抽真空2 h;以特定速率向抽空后的岩心饱和现场污水,测定岩心的孔隙体积和渗透率;以特定速率向岩心饱和模拟原油,模拟原始含油饱和度,并于45℃下熟化24 h;注入现场污水,直至产出液含水达到98%,水驱结束;注入0.6 PV的聚合物溶液;注入现场污水进行后续



水驱,直至产出液含水再次达到98%,驱替实验结束,记录并计算驱替过程中各阶段采收率数值。注入速率为 $0.2\text{ cm}^3/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物合成参数的优选

分子量是评价聚合物驱油剂的一项重要指标。通常而言,聚合物分子量越高,其溶液的本体黏度越高,有利于改善油水流动度比,提高波及效率。聚合物A的分子量受各合成参数的影响。在AM质量分数20%~21%,复合引发体系 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ -Va-044占单体总质量分数0.01%的条件下,考察了功能单体用量、引发温度以及链转移剂用量对聚合物黏均分子量、表观黏度和过滤因子的影响,确立较优的合成条件。

#### 2.1.1 功能单体加量

固定链转移剂异丙醇占单体总质量分数0.2%和引发起始温度 $1^\circ\text{C}$ 的条件下,功能单体加量对聚合物黏均分子量的影响见表1。从实验1~4可见,随着AMPS加量的增大,聚合物分子量呈现先增加后减小的趋势。这是由于当AMPS的含量较少时,共聚物侧链的位阻效应和磺酸基团的静电排斥力使得自由基链终止几率减小,有利于分子量的增加,表观黏度增加;当AMPS用量过高时,磺酸基团的水合作用使得大分子自由基和单体扩散困难,增大链终止几率,导致分子量减小,表观黏度降低<sup>[18]</sup>;从实验2、5~9可见,AMP单体的加量从0.1%增至0.5%,侧链的位阻效应使得聚合物的分子量小幅增加,而AMP单体加量高于0.7%后,聚合物的溶解性

表1 AMPS、AMP加量对聚合物参数的影响

| 实验编号 | AMPS加量/% | AMP加量/% | $\bar{M}_w/10^4$ | 表观黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) |
|------|----------|---------|------------------|------------------------------------|
| 1    | 5.0      | 0.3     | 2445             | 33.6                               |
| 2    | 7.5      | 0.3     | 2587             | 36.9                               |
| 3    | 10.0     | 0.3     | 2502             | 34.1                               |
| 4    | 15.0     | 0.3     | 2267             | 28.3                               |
| 5    | 7.5      | 0.1     | 2424             | 33.4                               |
| 6    | 7.5      | 0.5     | 2513             | 34.1                               |
| 7    | 7.5      | 0.7     | 2358             | 31.5                               |
| 8    | 7.5      | 1.0     | 水不溶物增加           |                                    |
| 9    | 7.5      | 2.0     | 聚合物只溶胀不溶解        |                                    |

开始变差,含量太高甚至会完全不溶。当AMPS、AMP的加量分别为7.5%~10%、0.1%~0.5%时,聚合物具有较高的分子量和表观黏度。

#### 2.1.2 引发温度

由图2可见,在链转移剂异丙醇占单体总质量分数0.2%、功能单体AMPS和AMP加量为7.5%和0.5%的条件下,聚合反应的最佳引发温度为 $2^\circ\text{C}$ 。再提高引发温度,聚合物分子量逐渐下降;同时,降低引发温度至 $0^\circ\text{C}$ 以下,聚合物的分子量大幅降低,低温引发并未实现分子量的增长。较高的引发温度会加速自由基的生成,增大链终止和链转移的概率,导致聚合物的相对分子量降低。当起始反应温度过低时,氧化还原引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 生成自由基速率较慢,导致聚合反应后段温度偏低,偶氮类引发剂Va-044未能完全参与反应,从而使得聚合物的分子量偏低。

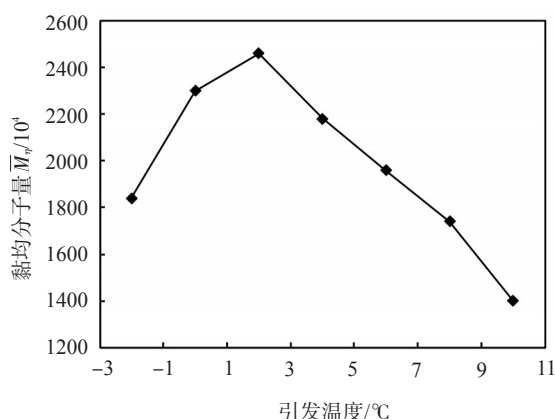


图2 引发温度对聚合物黏均分子量的影响

#### 2.1.3 链转移剂加量

固定引发起始温度( $2^\circ\text{C}$ )和功能单体AMPS、AMP(加量为7.5%和0.5%)的条件下,链转移剂异丙醇的用量可有效调节聚合物A的分子量和溶解性<sup>[19]</sup>。由表2可见,链转移剂的加入虽然降低了聚合物的分子量与表观黏度,却能有效减少聚合过程中不溶物的产生,提升聚合物的溶解性(过滤因子降低)。在链转移剂异丙醇加量占单体质量比为0.2%时,聚合物具有较高分子量的同时,过滤因子也符合石油天然气行业标准SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》(过滤因子通常要求低于2)。较低的过滤因子也有利于提升聚合物A的注入能力。

表 2 链转移剂加量对聚合物参数的影响

| 异丙醇加量/% | $\overline{M}_w/10^4$ | 表观黏度/<br>(mPa·s) | 过滤因子  |
|---------|-----------------------|------------------|-------|
| 0.05    | 只溶胀不溶解                | 无法测量             | 无法测量  |
| 0.10    | 只溶胀不溶解                | 无法测量             | 无法测量  |
| 0.15    | 2517                  | 37.3             | 2.214 |
| 0.20    | 2458                  | 36.9             | 1.125 |
| 0.25    | 2235                  | 33.6             | 0.985 |
| 0.30    | 1820                  | 28.5             | 0.854 |

通过上述合成参数的优选,聚合物 A 的最佳制备条件为:AM、AMPS、AMP 的质量分数分别为 20%~21%、7.5%~10%、0.1%~0.5%,复合引发体系  $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$ 、Va-044 占单体总质量分数 0.01%,链转移剂异丙醇加量占单体总质量的 0.2%,初始引发温度为 2℃。

2.2 共聚物的结构表征

由聚合物 A 的  $^1H$  NMR 谱图(见图 3)可见,1.4、2.0 ppm 处的双重峰和三重峰分别归属于烷基主链中的  $CH_2$  与  $CH$  的质子峰,二者积分面积约为 2:1;在 6.6~7.8 ppm 处的两个峰源于丙烯酰胺中的  $NH_2$  和  $NHD$ (由于  $NH_2$  与溶剂  $D_2O$  交换质子产生)的质子峰;3.7 ppm 处的峰为 AMPS 中与磺酸基团相连的  $CH_2$  的质子峰;2.6 ppm 处的峰为 AMP 中  $NCH_3$  的质子峰。

由聚合物 A 的  $^{13}C$  NMR 谱图(见图 4)可见,179.5 ppm 处的峰归属于主链结构中丙烯酰胺  $C=O$  结构的 C,而 182.9 ppm 处的峰归属于主链结构中丙烯酸钠  $C=O$  结构的 C,表明部分酰胺基团被  $NaOH$  水解成羧酸钠,利用积分面积可推算聚合物水解

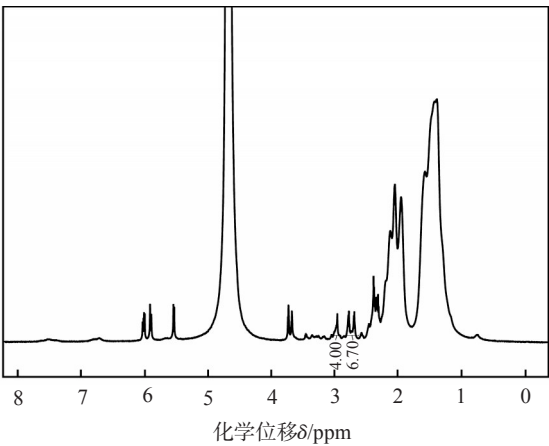


图 3 聚合物 A 的  $^1H$  NMR 谱图

度。综上所述,谱图中同时存在 AM、AANA、AMP-SNa 以及 AMP 结构单元的特征峰,表明合成产物为预期的 AM/AANa/AMPSNa/AMP 四元共聚物。

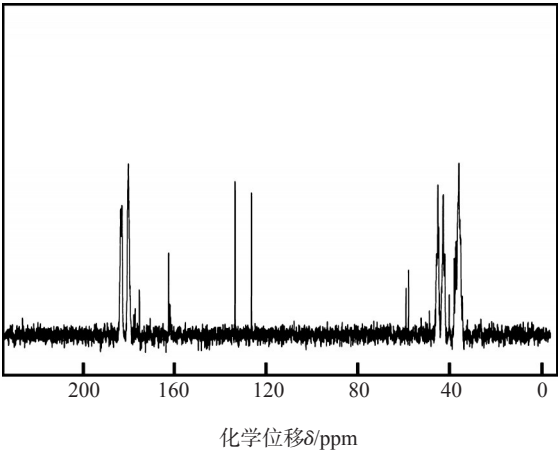


图 4 聚合物 A 的  $^{13}C$  NMR 谱图

2.3 共聚物的性能评价

2.3.1 增黏性能

聚合物 A 和同分子量 HPAM 的黏度—浓度关系曲线如图 5 所示。聚合物溶液的黏度均随着浓度的增加而增加。在 200~1000 mg/L 的区间内,聚合物 A 和 HPAM 的黏度相当;随着质量浓度增大至 1000~2000 mg/L 时,聚合物 A 的增黏能力小幅低于 HPAM。这是由于在聚合物 A 的分子结构中引入了少量的 AMP 单体,其哌嗪六元环的侧基能提高聚合物分子链的抗蜷曲性能,使得分子链缠绕成团的概率低于 HPAM 聚合物,降低了分子的流体力学体积。

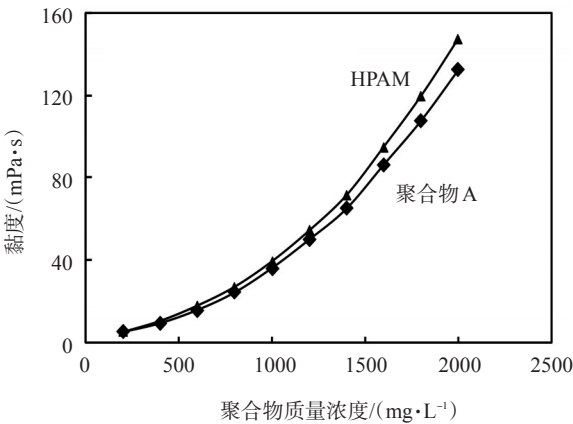


图 5 聚合物 A 和同分子量 HPAM 的黏度—浓度关系曲线

### 2.3.2 抗盐性能

油田污水降低聚合物溶液黏度的主要原因在于,污水的高矿化度会压缩聚合物双电层,高价阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等)会置换出低价的 $\text{Na}^+$ ,进一步加剧聚合物双电层的压缩作用,使得聚合物分子蜷曲成团,流体力学体积降低,黏度下降。由图6可见,聚合物A和同分子量HPAM的黏度保留率均随着矿化度的增加而降低。相同矿化度条件下,聚合物A的黏度保留率高于HPAM。当矿化度为10 g/L时,聚合物A和HPAM的黏度保留率分别为40.36%和29.78%。聚合物A分子结构中的AMP单体为非离子型基团,AMPS的 $-\text{SO}_3^-$ 基团中,两个 $\pi$ 键与3个强负性氧共用一个负电荷,使其对阳离子的进攻不敏感,均在一定程度上降低了分子链的蜷曲程度,故黏度保留率要高于HPAM。

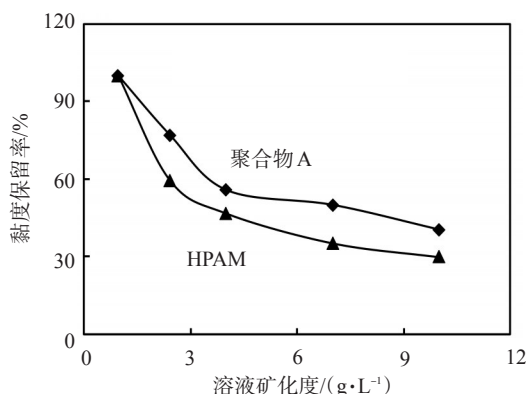


图6 聚合物A和同分子量HPAM的黏度保留率与矿化度的关系曲线

### 2.3.3 老化稳定性

聚合物从注入油藏到生产井采出,需要在地底厌氧条件下恒温老化一段时间。聚合物A和同分子量HPAM在模拟油藏45℃、厌氧条件下的老化曲线如图7所示。随着老化时间增加,二者的黏度保留率

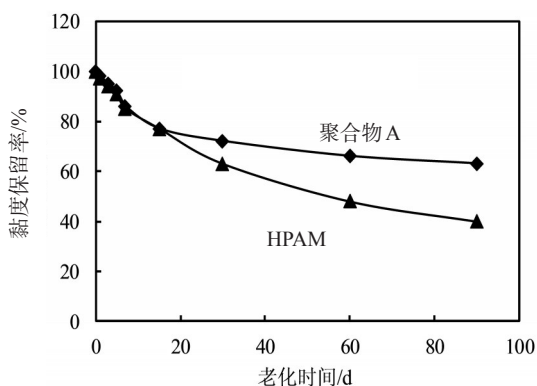


图7 聚合物A与HPAM溶液的黏度保留率随老化时间的变化

留率均呈下降趋势,聚合物A在老化17 d后的黏度降幅趋缓。老化90 d后,聚合物A和HPAM的黏度保留率分别为63%和40%。聚合物A老化黏度保留率较高的原因在于,酰胺基团被AMPS的双甲基,以及AMP的大位阻侧基所屏蔽,一定程度上可抑制其水解。长期老化数据表明,聚合物A的溶液具有更好的热稳定性,更适宜现场使用。

### 2.3.4 流变性能

聚合物A和HPAM溶液的稳态流变曲线如图8所示。二者的黏度均随着剪切速率的增加而降低,表现出剪切变稀的特性。在外力剪切作用下,聚合物分子链解缠绕,使得水动力学半径减小,黏度降低。聚合物A中含有环结构,能提高聚合物分子链的抗蜷曲性能,降低分子链缠绕几率,在较低的剪切速率下,聚合物A的黏度略低于HPAM。随着剪切速率增加,聚合物分子链完全解缠绕,二者黏度几乎一致。二者的法相应力差均随着剪切速率的增大而增加。在相同剪切速率下,聚合物A的法相应力差高于HPAM,原因在于AMPS和AMP单体的位阻效应能提升聚合物分子链的抗剪切性能。稳态流变结果表明,聚合物A的黏弹性较好,有利于扩大波及体积和驱油效率<sup>[20]</sup>。

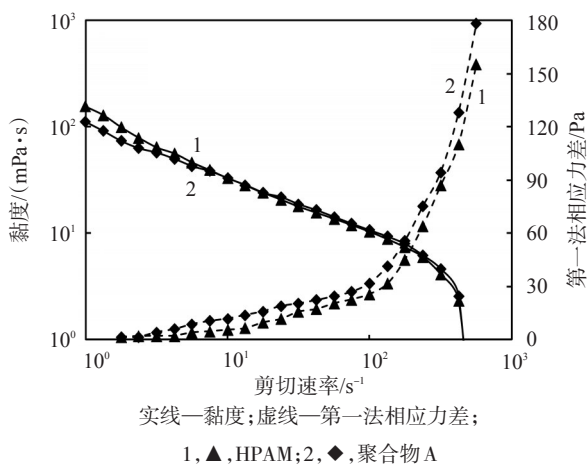


图8 聚合物A与HPAM溶液的稳态流变曲线

### 2.3.5 注入能力

在测定1500 mg/L聚合物A溶液可注入渗透率下限过程中,注入压力随注入量的变化如图9所示。在渗透率为 $256.32 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心中注入聚合物A,注入压力上升克服黏弹性流体在运动中的阻力,待聚合物突破岩心后,注入压力保持小幅波动;后续水驱阶段,由于驱替液的黏度降低,以及聚合

物在岩心中的吸附滞留,使得注入压力出现一定幅度的降低后保持小幅波动。随着岩心渗透率逐渐降低至 $145.26\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ ,聚合物驱和后续水驱阶段,压力平台的数值逐渐提高,聚合物溶液仍可通过该渗透率的岩心。当岩心渗透率降至 $122.33\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 时,注入聚合物溶液后,压差迅速上升且不存在平台,表明聚合物溶液在该渗透率的岩心中发生堵塞。据此,得出 1500 mg/L 的聚合物 A 溶液可注入的渗透率下限介于 $122.33\times10^{-3}\mu\text{m}^2\sim145.66\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 之间,取区间平均值 $134.00\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 作为其可注入渗透率下限。

按照上述方法,测定质量浓度为 750~2000 mg/L 的聚合物 A 和 HPAM 的可注入渗透率下限(见表 3)。相同浓度下,聚合物 A 的可注入渗透率下限低于 HPAM,表明聚合物 A 的注入能力优于 HPAM。聚合物 A 中引入了具有环结构的 AMP 单体,能提高聚合物分子链的抗蜷曲性能,使得分子

链更为伸展,降低分子链缠绕成团的概率,有利于通过储层孔喉。

2.3.6 驱油效率

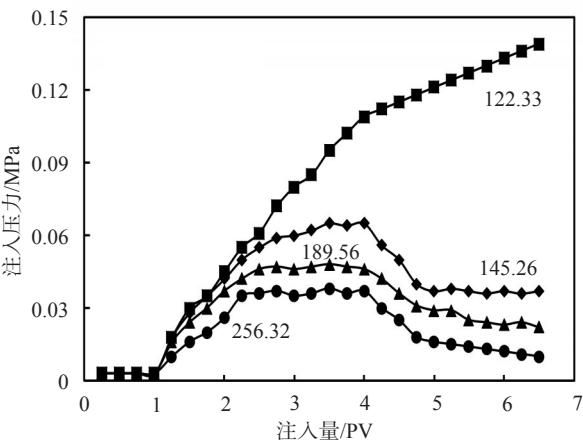
驱油实验结果(见表 4)表明,在相同聚合物用量下,聚合物 A 可提高聚合物驱采收率 15%,比 HPAM 高 4.2%。在相同采收率增幅下,聚合物 A 的质量浓度要低 350 mg/L,节约干粉用量近 30%。聚合物 A 驱油效率高的原因在于功能单体的引入能有效提升其注入能力,进而提高聚合物驱的波及效率;同时,流变性能测定结果表明聚合物 A 的黏弹性较好,可有效提高驱油效率。基于上述原因,聚合物 A 可有效提高大庆二类油层的聚合物驱开发效率,可用于工业化推广。

表 4 聚合物 A 和 HPAM 驱油实验的采收率

| 聚合物   | 质量浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 渗透率/<br>( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ) | 含油饱和<br>度 $S_o/\%$ | 采收率/% |      |      |      |
|-------|--------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------|------|------|------|
|       |                                            |                                    |                    | 水驱    | 最终   | 增幅   | 平均   |
| 聚合物 A | 1200                                       | 363                                | 70.4               | 50.2  | 64.8 | 14.6 | 15.0 |
| 聚合物 A | 1200                                       | 372                                | 69.8               | 50.5  | 65.8 | 15.3 |      |
| HPAM  | 1200                                       | 342                                | 69.8               | 48.6  | 60.0 | 11.4 | 10.8 |
| HPAM  | 1200                                       | 361                                | 70.8               | 49.3  | 59.4 | 10.1 |      |
| 聚合物 A | 850                                        | 395                                | 70.2               | 47.9  | 58.6 | 10.7 | 10.7 |

3 结论

以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、1-丙烯酰基-4-甲基哌嗪(AMP)为单体,采用水溶液共聚再 NaOH 水解的合成方法,制备了一种高分子量的抗盐共聚物 AM/AANa/AMPSNa/AMP(聚合物 A)。聚合物 A 适宜的制备条件为:AM、AMPS、AMP 的加量分别为 20%~21%、7.5%~10%、0.1%~0.5%,复合引发体系  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸盐(Va-044)占单体总质量的 0.01%,初始引发温度为 2℃,链转移剂异丙醇加量占单体总质量的 0.2%。聚合物 A 的抗盐、耐热稳定、黏弹性和注入能力等性能优于同分子量的 HPAM,1000 mg/L 聚合物 A 溶液的可注入岩心渗透率下限为 $112\times10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。天然岩心驱油实验结果表明,抗盐聚合物 A 可比水驱提高采收率 15%,在相同用量下的采收率增幅比 HPAM 高 4.2%。抗盐聚合物 A 耐热稳定性好、注入能力强,提高采收率幅度高,适用于大庆油田聚合物驱高效开发。



图内数值为岩心的渗透率,单位为 $10^{-3}\mu\text{m}^2$

图 9 1500 mg/L 的聚合物 A 溶液在岩心中的注入压力随注入量的变化

表 3 聚合物 A 和 HPAM 流动实验可注入渗透率下限

| 聚合物质量浓度/<br>( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 可注入渗透率下限/( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ) |        |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------|--------|
|                                               | 聚合物 A                               | HPAM   |
| 750                                           | 100.13                              | 151.69 |
| 1000                                          | 112.54                              | 165.87 |
| 1250                                          | 120.38                              | 178.93 |
| 1500                                          | 134.00                              | 190.28 |
| 1750                                          | 165.55                              | 223.10 |
| 2000                                          | 222.47                              | 253.04 |



## 参考文献:

- [1] 王德民, 程杰成, 吴军政, 等. 聚合物驱油技术在大庆油田的应用[J]. 石油学报, 2005, 26(1): 74-78.
- [2] 邵振波, 张晓芹. 大庆油田二类油层聚合物驱实践与认识[J]. 大庆石油地质与开发, 2009, 28(5): 163-168.
- [3] 樊剑, 韦莉, 罗文利, 等. 污水配制聚合物溶液黏度降低的影响因素研究[J]. 油田化学, 2011, 28(3): 250-253.
- [4] 马海禹. 污水配制聚合物对提高采收率影响研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(19): 4766-4769.
- [5] 丁玉娟, 张继超, 马宝东, 等. 污水配制聚合物溶液增黏措施与机理研究[J]. 油田化学, 2015, 32(1): 123-127.
- [6] 任佳维, 周锡生, 张栋. 污水配制聚合物溶液影响因素及增黏效果分析[J]. 当代化工, 2016, 45(2): 272-275.
- [7] 王雨, 林莉莉, 斯绍雄, 等. 聚合物驱采油污水的水质深化处理技术[J]. 油田化学, 2018, 35(2): 356-361.
- [8] 邹燕, 何培新, 张玉红, 等. 耐温抗盐型聚丙烯酰胺研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(3): 138-140.
- [9] 伊卓, 赵方园, 刘希, 等. 三次采油耐温抗盐聚合物的合成与评价[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(11): 1762-1770.
- [10] 李宗阳, 王业飞, 曹旭龙, 等. 新型耐温抗盐聚合物驱油体系设计评价及应用[J]. 油气地质与采收率, 2019, 26(2): 106-112.
- [11] 姚峰. 耐温抗盐聚合物性能及驱油效率研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(9): 192-197.
- [12] ZHANG Peng, BAI Shixun, CHEN Shilan. Preparation, solution characteristics and displacement performances of a novel acrylamide copolymer for enhanced oil recovery (EOR) [J]. Polym Bull, 2017, 75(3): 1-11.
- [13] 白清贤, 丁志光, 孔柏林. 一种高注入性抗盐采油用聚合物、三元复合体系及其制备方法: CN 201910116732.X [P]. 2019-02-15.
- [14] 洪璋传. AMPS 的结构、性能及在提升腈纶品味中的作用[J]. 金山油化纤, 2003, 22(4): 6-8.
- [15] LIU Rui, PU Wanfen, Peng Qin, et al. Synthesis of AM-co-NVP and thermal stability in hostile saline solution [J]. Adv Mater Res, 2013, 602(5): 1349-1354.
- [16] YE Zhongbin, GOU Guangjun, GOU Shaohua, et al. Synthesis and characterization of a water-soluble sulfonates copolymer of acrylamide and *N*-allylbenzamide as enhanced oil recovery chemical [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 128(3): 2003-2011.
- [17] 张庆伟, 张保寅, 周爱南, 等. 4-哌嗪啉啉苯甲酰胺类化合物的设计、合成及抗肿瘤活性研究[J]. 中国药物化学杂志, 2015, 25(4): 255-260.
- [18] 宋华, 翟永刚, 丁伟, 等. AM/AMPS 共聚物的合成与耐温抗盐性能研究[J]. 能源化工, 2013, 34(5): 49-52.
- [19] 秦雪峰. 超高分子量聚丙烯酰胺的合成与工业化生产[D]. 杭州: 浙江大学, 2005: 34-38.
- [20] 王德民, 程杰成, 杨清彦. 黏弹性聚合物溶液能够提高岩心的微观驱油效率[J]. 石油学报, 2000, 21(5): 45-51.

## Preparation and Performance Evaluation of Salt-resistant Polymer for Oil Displacement in the Type II Oil Layers

HAN Peihui

(Research and Development Center for the Sustainable Development of Continental Sandstone Mature Oilfield by National Energy Administration, Exploration and Development Research Institute of Daqing Oilfield Company Limited, Daqing, Heilongjiang, 163712, P R of China)

**Abstract:** Polymer flooding in Daqing oilfield has shifted to the type II oil layers with poorer physical properties. As the conventional partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) for polymer flooding is prepared with clean water and then diluted with produced water, more polymer powders are consumed, leading to worse recovery factor. In order to reduce polymer consumption, improve the injectivity and effects of polymer flooding, a salt-resistant polymer with high molecular weight, AM/AANa/AMPSNa/AMP (named polymer A), was synthesized with acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonic acid (AMPS), and 1-acryloyl-4-methyl piperazine (AMP). By optimizing the synthesis parameters, polymer A was firstly co-polymerized in water and then hydrolyzed with NaOH. General property evaluations for polymer A and HPAM with the same molecular weight were carried out. The results showed that the appropriate preparation condition of polymer A was obtained as follows: 20%—21%, 7.5%—10% and 0.1%—0.5% monomer dosages of AM, AMPS and AMP, 0.01% initiators combination of  $K_2S_2O_8$ - $NaHSO_3$  and 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride (Va-044) dosage for total monomers in quality, 0.2% chain transfer agent isopropyl alcohol dosage for total monomers in quality, 2°C initiation temperature. The salt-resistance, thermal stability, visco-elasticity and injectivity for polymer A were better than those of HPAM with the same molecular weight. The lower permeability limit for polymer A of 1000 mg/L was  $112 \times 10^{-3} \mu m^2$ , which was lower than that of HPAM by  $53 \times 10^{-3} \mu m^2$ . Natural core flooding experiment results showed that the enhanced recovery factor of polymer A was 4.2% higher than that of HPAM under the same consumption. Due to the better thermal stability, injectivity and higher recovery factor, polymer A was suitable for the efficient development of the type II oil layers in Daqing oilfield.

**Keywords:** type II oil layers; salt-resistant polymer; recovery factor; Daqing oilfield