

文章编号:1000-4092(2019)02-306-08

# 水溶性两亲聚合物稠油乳化剂的制备及驱油效率\*

陈明贵<sup>1</sup>,陈登亚<sup>2</sup>,梁洁<sup>3</sup>,金庭浩<sup>1</sup>

(1. 长江大学石油工程学院,湖北 武汉 430100;2. 中国石油新疆油田分公司,新疆 克拉玛依 834000;3. 乌鲁木齐高新技术产业开发区,新疆 乌鲁木齐 830001)

**摘要:**为了提高稠油采收率、避免ASP三元复合体系在油藏中的色谱分离现象,以丙烯酰胺(AM)、苯乙烯磺酸钠(PSS)、甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠C<sub>12</sub>AMPS为单体,采用水溶液自由基合法制备了含刚性基团的水溶性两亲聚合物稠油降黏剂P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS)。采用红外光谱(FTIR)仪分析了合成聚合物的分子结构,评价了合成聚合物溶液的性能(增黏性、界面活性、耐温耐盐性和热稳定性),并考察了两亲聚合物驱及两亲聚合物驱增效蒸汽驱效果。研究表明,合成两亲聚合物的黏均相对分子质量是 $12 \times 10^4$  g/mol,热降解温度为223℃。质量浓度1000 mg/L的两亲聚合物溶液与大庆原油间界面张力为0.132 mN/m。由于两亲聚合物中表面活性单体C<sub>12</sub>AMPS单元含量高,聚合物以分子内缔合为主,合成两亲聚合物的相对分子质量较低,其增黏能力不如高分子量疏水缔合聚合物AP-P4的,质量浓度1500 mg/L的两亲聚合物溶液对水测渗透率 $330 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 填砂管的阻力系数为51.6,残余阻力系数为16.5,具有良好的流度控制能力。在45℃下用渗透率 $300 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的非均质方岩心模拟大庆条件驱替实验表明,在注入量0.6 PV时,质量浓度1500 mg/L两亲聚合物驱提高采收率(18.94%)与大庆ASP三元复合驱的(20.18%)接近,是一种三元复合驱的有效接替技术。在250℃下将 $1000 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 高温填砂管用于旅大超稠油降黏蒸汽驱吞吐,注入0.2 PV的质量浓度1500 mg/L的两亲聚合物稠油降黏剂闷井5 h再进行蒸汽驱,驱油效率比单纯蒸汽驱的提高了27%,是一种低成本的提高采收率技术。图11表3参19

**关键词:**两亲聚合物;合成;溶液性能;稠油蒸汽吞吐;化学驱

**中图分类号:**TE357.46;O647.2 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.023

## 0 前言

我国三次采油技术的潜力巨大,其中复合驱和聚合物驱增加可采储量最大,占三次采油技术增加可采储量的76%<sup>[1]</sup>。现场应用实践表明,碱-表面活性剂-聚合物(ASP)三元复合驱可在水驱基础上提高采收率20%以上,比聚合物驱提高采收率多10%<sup>[2]</sup>。但是ASP三元复合驱会产生严重的结垢现象,从而损坏举升设备,此外,ASP三元复合驱的产出液难于破乳,这使得ASP三元复合驱的推广受到限制<sup>[3]</sup>。

两亲聚合物具有较大的空间位阻作用,分子聚集的吉布斯自由能较大,分子中的表面活性剂单元与原油的乳化作用大大强于表面活性剂胶束与原油的乳化作用,因而具有更强的乳化稳定性。由于两亲聚合物是改性聚丙烯酰胺,其产出液与常规聚丙烯酰胺的处理方法相同<sup>[4-6]</sup>,因此简化了污水处理工艺。此外,两亲聚合物可与稠油形成O/W乳液,对稠油具有乳化降黏作用。两亲聚合物单剂可避免ASP三元复合体系在油藏中的色谱分离,具有较好的注入性和流度控制能力<sup>[6]</sup>。驱油实验证明,具

\* 收稿日期:2017-06-09;修回日期:2018-06-29。

**基金项目:**国家自然科学基金“Gemini表面活性剂对原油-水界面性质的影响”(项目编号51404039),国家自然科学基金“基于温敏聚合物的水基钻井液恒流变特性研究”(项目编号51404040)。

**作者简介:**陈明贵(1982-)男,副教授,西南石油大学应用化学专业博士(2011),主要从事油田化学和提高采收率方面的科研工作,通讯地址:430100湖北省武汉市蔡甸区大学路111号长江大学石油工程学院,E-mail:cmgswwpi@126.com。

有较高流度控制作用和乳化作用的两亲聚合物在非均质稠油油藏化学驱中具有较大的应用潜力<sup>[7-8]</sup>。在传统蒸汽吞吐的基础上复配两亲聚合物降黏剂的稠油蒸汽吞吐改善技术,能够扩大蒸汽波及体积、提高热采洗油效率,从而改善稠油油田的蒸汽吞吐开发效果<sup>[9-10]</sup>。水溶性两亲聚合物在化学驱和化学增效热采中均具有潜在的应用优势,是一种新的低成本提高采收率的化学剂。刚性基团苯乙烯磺酸钠的引入可使聚合物中表面活性单体的摩尔含量从0.3%提高到0.9%,提高了聚合物的表面活性,使得两亲聚合物具有良好的乳化降黏作用和沥青分散能力。研制和开发地层适用的具有强乳化作用的含刚性基团的两亲聚合物对化学驱油有重要意义。

本文以丙烯酰胺(AM)、苯乙烯磺酸钠(PSS)、甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠C<sub>12</sub>AMPS为反应单体,采用水溶液自由基聚合法制备了含刚性基团的两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS),对其合成条件作了优化,并对两亲聚合物进行了红外光谱表征和溶液性能评价,最后还通过室内非均质岩心驱油实验和热采驱油效率实验考察了具有乳化和降黏作用的两亲聚合物提高采收率效果。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM)、苯乙烯磺酸钠PSS、甲基丙烯酸、过硫酸钠、亚硫酸氢钠、碳酸钠、氢氧化钠、无水乙醇、碳酸铵、异丙醇、尿素、三乙醇胺、偶氮二异丁脒盐酸盐AIBA,均为分析纯,上海阿拉丁试剂公司;4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)(ACVA),廊坊豪科技发展有限公司;2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(C<sub>12</sub>AMPS),长江大学石油工程学院。高纯石英砂(20~40目,60~80目),湖北锐腾石英科技有限公司。高温发泡剂Enordert AOS1618,美国壳牌公司;胜利石油磺酸盐PS,中胜国际石油化工集团公司;商业聚合物表面活性剂BH3,大庆油田研究院;大庆炼化HPAM,相对分子质量1900万,固含量90.2%,水解度20%;烷基苯磺酸盐,固含量50%,大庆炼化公司。大庆模拟地层水为6000 mg/L NaCl溶液;渤海模拟地层水,矿化度9374.13 mg/L,主要

离子质量浓度(单位mg/L):Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> 3091.96、Ca<sup>2+</sup> 276.17、Mg<sup>2+</sup> 158.68、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 14.21、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 311.48、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 85.29、Cl<sup>-</sup> 5436.34。大庆原油,黏度7.1 mPa·s(45℃);渤海原油,渤海稠油与柴油按一定比例混合得到的模拟油,黏度70 mPa·s(65℃)。

DV-III型黏度计(美国Brookfield公司);TX500C旋转滴界面张力仪(美国科诺工业有限公司);Brook Tensor型FTIR红外光谱仪(德国布鲁克公司);Diamond TG/DTA型热重/差热综合热分析仪(铂金-埃尔默仪器(上海)有限公司);RE52A型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);GW-1型高温高压岩心驱替实验装置,海安县石油科研仪器厂,包括高温热采填砂模型管、恒温箱、高温恒速恒压泵、围压泵、中间容器、蒸汽发生器、精密压力表、精密回压控制阀和液样收集器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS)的合成

将一定量的丙烯酰胺(AM)、苯乙烯磺酸钠(PSS)、甲基丙烯酸(MAA)、表面活性单体C<sub>12</sub>AMPS和蒸馏水加入烧杯中,磁力搅拌至充分溶解;加入氢氧化钠中和至pH=8;通氮气除氧30 min后,按顺序加入一定量的亚硫酸氢钠、过硫酸钾和偶氮类引发剂,然后加入链转移剂甲酸钠和尿素、三乙醇胺等助溶剂,密封磁力搅拌30 min;在40℃恒温水浴中反应16 h后得到胶状固体。将所得到的胶状固体剪成小块,用无水乙醇浸泡24 h,放入烘箱中在80℃下烘12 h;将得到的聚合物粗产物配制成10000 mg/L的母液,反复用乙醇提纯,烘干后称重得到两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS),产率为96.1%。

#### 1.2.2 ASP驱油体系的配制

ASP驱油体系的配制:在45℃恒温水浴中配制质量浓度为5000 mg/L的大庆炼化HPAM聚合物母液,搅拌2 h,熟化10 h;配制质量分数5%的烷基苯磺酸盐表面活性剂母液和质量分数5%的碳酸钠母液。在搅拌条件下,首先加入5%的碱母液,再加入聚合物母液搅拌0.5 h,最后加入表面活性剂母液,加地层水稀释到所需浓度,得到大庆ASP三元复合体系(1.2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1800 mg/L HPAM+0.3%烷基苯磺酸盐)。

两亲聚合物体系配制:先用模拟地层水配制

5000 mg/L 的两亲聚合物母液, 搅拌 2 h, 熟化 16 h; 然后用模拟地层水稀释到所需浓度, 熟化 24 h。

### 1.2.3 聚合物相对分子质量测定

根据中华人民共和国国家标准 GB/T 12005.1-1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》<sup>[11]</sup>, 采用特性黏数法测定聚合物的相对分子质量<sup>[12]</sup>。首先采用 0.1 mol/L 的氯化钠溶液配制不同质量分数的聚合物溶液, 然后测定不同质量分数的聚合物溶液以及纯溶剂在毛细管中流出的时间, 计算相对黏度 $\eta_r$ ; 进而得到 $\ln\eta_r/c$ , 通过 $\ln\eta_r/c$ 对 $c$ 作图, 外推至 $c=0$ 时所得截距就是特性黏数 $[\eta]$ , 再由公式(1)计算得到两亲聚合物的黏均相对分子质量 $M_n$ 。

$$\bar{M}_n = 802[\eta]^{1.25} \quad (1)$$

其中,  $\bar{M}_n$ —黏均相对分子质量;  $[\eta]$ —特性黏数。

### 1.2.4 溶液黏度测定

用 Brookfield DV-III 黏度计在 65℃、7.34 s<sup>-1</sup> 下测定两亲聚合物体系的表现黏度。

### 1.2.5 界面张力测定

采用 TX500C 旋转滴界面张力仪, 在温度 65℃、转速 5000 r/min 下测定不同浓度的两亲聚合物溶液与原油(渤海稠油或大庆稀油)间的界面张力, 取 30 min 后的稳定值。

### 1.2.6 乳化性能测定

将 5 mL 的质量浓度为 1500 mg/L 的聚合物溶液倒入 10 毫升的具塞试管中, 加入预热好的原油至 10 mL; 密封后放入 45℃ 的水浴锅中预热 30 min, 充分摇匀混合; 然后在室温下静置, 每隔一段时间观察析水量, 计算乳液的脱水率。

### 1.2.7 耐温抗盐性能测定

用布氏黏度计测定在不同温度、剪切速率 7.34 s<sup>-1</sup> 条件下 5000 mg/L 的聚合物溶液的黏度。用不同浓度的 NaCl 溶液将质量浓度为 5000 mg/L 的聚合物母液稀释成质量浓度为 1500 mg/L 的溶液, 用布氏黏度计在 45℃、剪切速率 7.34 s<sup>-1</sup> 条件下测定不同盐浓度下聚合物溶液的表现黏度。

两亲聚合物溶液通氮气除氧 30 min, 加塞密封, 然后放置在 80℃ 的恒温箱中老化, 每隔一定时间取出测定溶液的黏度。

### 1.2.8 聚合物的热重分析

根据行业标准 SN/T3003—2011《塑料聚合物的热重分析法》对聚合物试样进行热重分析, 得到试

样的 TG-DTG 曲线。样品量为 15 mg, 检测温度范围 40~600℃, N<sub>2</sub> 气氛, 升温速率 10℃/min。

### 1.2.9 聚合物的红外光谱表征

采用溴化钾粉末压片制样, 用 Brook Tensor 红外光谱仪对两亲聚合物结构进行红外光谱表征。

### 1.2.10 蒸汽驱油实验

为了对比注入两亲聚合物改善稠油蒸汽驱开发效果, 设计 6 组蒸汽驱实验。考察不同注入方式、渗透率、注入时机、不同化学剂浓度对蒸汽驱稠油采收率的影响。记录整个过程中压力、含水率和采收率的变化。具体驱油实验步骤如下: ①填砂管准备: 高温填砂管(φ3.8 cm×40 cm)干燥称重后充填石英砂; 将岩心管抽空, 饱和模拟地层水, 测定填砂管的孔隙体积和渗透率, 控制渗透率误差不超过 10%; ②饱和油: 设置出口回压为 255℃ 水蒸汽压(2.5 MPa), 保证高温填砂管中为 220℃ 蒸汽驱, 开启高温恒温箱预热 5 h, 将稠油以低速注入岩心建立束缚水饱和度; ③注化学剂: 用恒压泵注入 0.2 PV 的化学剂, 关闭岩心两端阀门后在 220℃ 下焖井 5 h; ④蒸汽驱油: 在模型两端建立一定压差(大于测定油相端点渗透率的压差值), 按相似准则折算 3 mL/min 的驱动速度恒速驱替, 记录不同时间的产油量、产液量、进出口压力; 当含水率达到 99.5% 以上且压差稳定后结束实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两亲聚合物合成优化

两亲聚合物合成的优化实验中固定丙烯酰胺(AM)摩尔含量占 75%、苯乙烯磺酸钠(PSS)摩尔含量占 5%、甲基丙烯酸(MAA)和表面活性剂单体的 C<sub>12</sub>AMPS 摩尔含量占控制在 20%, 优化实验主要对表面活性剂单体 C<sub>12</sub>AMPS 含量、引发剂浓度及种类、链转移剂加量进行优化。单体质量占总体系质量的 28%, 引发剂和链转移剂加量是基于单体总质量的质量百分含量。反应条件对合成聚合物的产率及所配制的质量浓度 10000 mg/L 的聚合物溶液黏度的影响见表 1。采用两段式复合引发剂体系, 其中氧化还原引发剂 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/NaHSO<sub>3</sub> 作为中低温引发剂体系具有分解速率高, 引发反应快的优势, 在反应开始后 0.5 h 发挥作用; 而偶氮类引发剂作为高温引发剂在反应的中后期可进一步扩大聚合物的

相对分子质量,在反应开始后10 h后发挥作用。AIBA分解温度是44℃,ACVA是69℃,AIBA与氧化还原引发剂的分解温度相近,两种引发剂同时分解,不能起到协同作用;而ACVA可在氧化还原体系引发反应后体系温度升高到其分解温度后再引发反应,起到协同增效作用,从而可以提高聚合物的产率和相对分子质量。

表1 两亲聚合物合成条件优化

C <sub>12</sub> AMPS 摩尔含 量/%	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 加量/%	NaHSO <sub>3</sub> 加量/%	偶氮引 发剂/%	链转移 剂加 量/%	黏度/ (mPa·s)	产率/ %	
0.3	0.030	0.1	AIBA	0.3	—	1573	57.8
0.5	0.030	0.1	AIBA	0.3	—	497	54.1
1.0	0.030	0.1	AIBA	0.3	—	186	30.4
0.3	0.015	0.1	ACVA	0.045	—	1380	78.0
0.3	0.045	0.1	ACVA	0.045	—	683	87.0
0.3	0.045	0.1	ACVA	0.045	0.06	513	88.7
0.5	0.045	0.1	ACVA	0.045	0.06	105	88.6
1.0	0.045	0.1	ACVA	0.045	0.06	1291	75.4
2.0	0.045	0.1	ACVA	0.045	0.30	611	96.1

为了保证两亲聚合物对稠油的乳化降黏作用,应尽可能地提高反应单体中表面活性剂单体的含量,当表面活性单体摩尔含量增至2.2 mol%时,两亲聚合物变得只能溶胀而不溶解,通过增加链转移剂用量和尿素(0.2 mol%)、三乙醇胺(0.1 mol%)等添加剂可提高两亲聚合物的溶解性。通过单体含量,引发剂体系和用量的,链转移剂和助溶剂三个步骤的优化后,选出了最佳合成方案,如表1中最后一排,两亲聚合物的产率为96.1%,两亲聚合物中表面活性剂大单体摩尔含量为2%的两亲聚合物稠油降黏剂P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS)。

## 2.2 红外光谱分析

图1为所合成的两亲聚合物的红外光谱图。在波长2976 cm<sup>-1</sup>附近为羧酸氢键二聚体的O—H伸缩吸收峰;在波长1122 cm<sup>-1</sup>附近为硫酸盐的伸缩振动的吸收峰;在波长3653 cm<sup>-1</sup>附近为磺酸—OH剪切振动峰;在波长1452 cm<sup>-1</sup>附近为长链—CH<sub>2</sub>剪切振动特征吸收峰,在波长2976 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰为—CH<sub>3</sub>不对称伸缩峰;在波长2873 cm<sup>-1</sup>附近为—CH<sub>2</sub>对称伸缩峰;在波长1404 cm<sup>-1</sup>附近为酰胺中C—N伸缩振动的特征吸收峰;在波长3442.8 cm<sup>-1</sup>附近为

酰胺中N—H伸缩振动的特征吸收峰;在波长1697.5 cm<sup>-1</sup>附近为酰胺基伸缩振动的特征吸收峰;在波长1547 cm<sup>-1</sup>附近为苯环上复合频谱带吸收峰。红外光谱分析说明合成产物为目标产物。

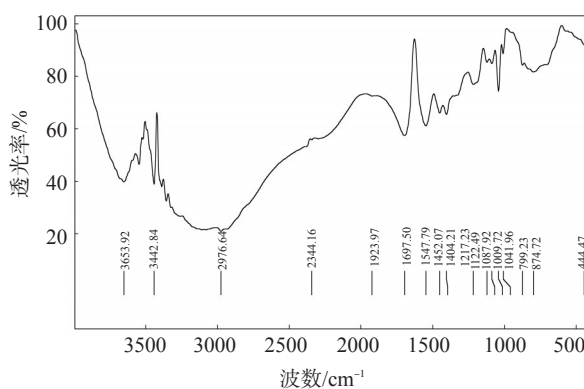


图1 合成两亲聚合物的红外光谱图

## 2.3 两亲聚合物溶液性能

### 2.3.1 两亲聚合物增黏性能

采用特性黏数法测定了合成两亲聚合物的黏均相对分子质量,约为12×10<sup>4</sup>g/mol。不同质量浓度的合成两亲聚合物溶液的黏度见图2。浓度低于2000 mg/L时,两亲聚合物溶液的黏度比普通高分子量聚丙烯酰胺SNF3630S和梳形聚合物KYPAM溶液的黏度高;浓度高于2000 mg/L时,两亲聚合物的增黏能力不如SNF3630S和KYPAM。高相对分子质量聚合物的分子间缔合作用<sup>[14]</sup>使得聚合物溶液的黏度大幅度提高;而合成两亲聚合物的相对分子质量较低且分子中存在大量的表面活性单体,大分子以分子内缔合为主,无明显的临界缔合浓度,表现为表观黏度低,乳化能力强。合成的两亲聚合物主要靠对原油的乳化降黏作用来提高驱油效率,适用浓度范围为800~1500 mg/L。

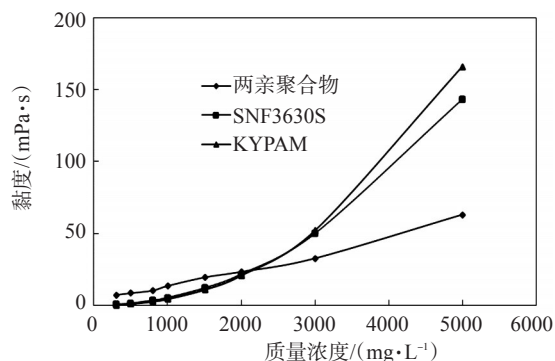


图2 聚合物溶液黏度与质量浓度关系(40℃)

### 2.3.2 两亲聚合物的界面性能

不同浓度合成两亲聚合溶液分别与大庆原油和渤海原油间的界面张力见图3。所合成的两亲聚合物可将油水界面张力降至 $10^{-1}$ 数量级,浓度3000 mg/L的两亲聚合物溶液与大庆原油间的界面张力最低,为0.132 mN/m。合成两亲聚合物的分子链中同时含有亲水基团与疏水基团,聚合物可以定向吸附于油水界面上,由于高分子链的构象熵限制了两亲聚合物胶束中表面活性剂单体的解离,因此两亲聚合物乳液比表面活性剂胶束更稳定。

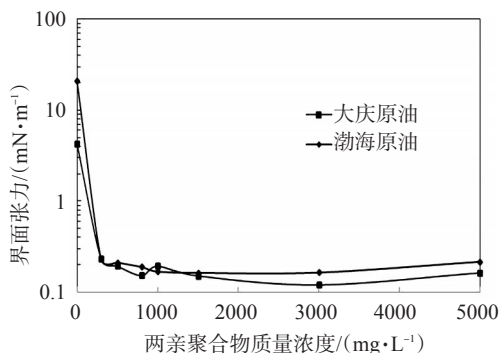


图3 不同浓度两亲聚合溶液与原油间的界面张力

质量浓度为1500 mg/L的聚合物溶液与大庆原油按油水比1:1混合得到乳化液的脱水率随放置时间的变化见图4。从图4可以看出,由高分子量聚丙烯酰胺3630S溶液与大庆原油所形成的乳液在2 h内完全破乳,而由合成两亲聚合物与大庆原油所形成的乳液相对比较稳定,在放置10 d后原油和水才全部分离,脱水率达到98%。两亲聚合物体系油水界面张力为 $10^{-1}$  mN/m数量级,既能乳化携带原油,又能避免了ASP三元复合驱由于超低界面张力形成微乳液而造成破乳难的问题。

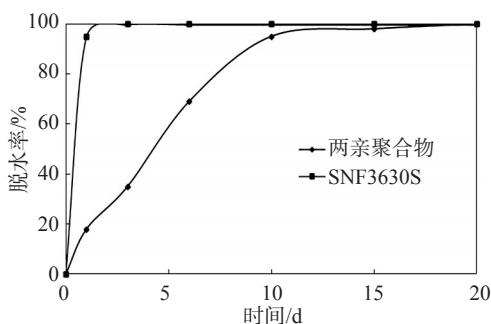


图4 乳化液的脱水率随放置时间的变化

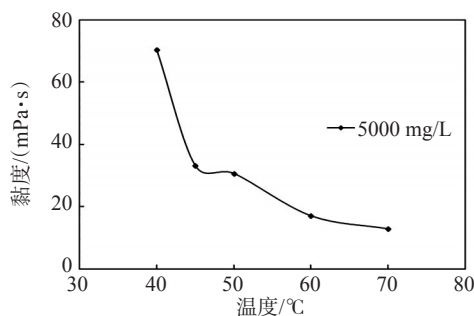
### 2.3.3 两亲聚合物耐温耐盐性能

Zaitou<sup>[15]</sup>研究发现,温度高于60℃时,聚合物分子中的丙烯酰胺单元开始水解生成丙烯酸。如果

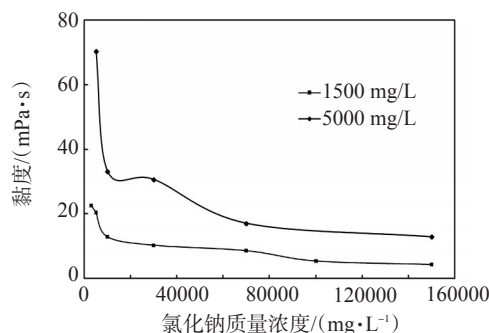
地层水中存在大量的 $\text{Ca}^{2+}$ 时,HPAM中的丙烯酸含量太高导致聚合物沉淀析出,这限制了聚丙烯酰胺在高温油藏的应用。Moradi-Araghi和Doe<sup>[16]</sup>指出了不同温度下,HPAM容忍二价离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的极限:75℃、88℃、96℃和204℃时分别为2000、500、270和20 mg/L。Seright<sup>[17]</sup>发现在含有黄铁矿的还原性环境的75℃的地层中氧气在4 h内消耗完全,在除氧和地层水中无二价离子的情况下,HPAM可用于120℃的高温油藏,聚合物溶液黏度降至原来的一半需要2年。

两亲聚合物溶液的黏度随温度和NaCl浓度的变化如图5所示。随着温度的升高,溶液黏度下降;70℃时的黏度小于20 mPa·s。两亲聚合物溶液的黏度随着NaCl浓度的升高而呈现降低的趋势。当NaCl浓度超过5000 mg/L时,黏度大幅度下降。增大氯化钠浓度可促进两亲聚合物的分子内缔合,分子链尺寸减小,从而导致溶液的表观黏度降低。由于两亲聚合物的相对分子质量小,聚合物中存在大量疏水基团分子内缔合,对氯化钠的耐受能力为 $15 \times 10^4$  mg/L。总之,所合成小分子两亲聚合物溶液的黏度受温度和矿化度的影响较大,由于两亲分子的分子内缔合作用使其具有较好的氯化钠耐受性。

### 2.3.4 两亲聚合物的热稳定性



(a) 质量浓度5000 mg/L



(b) 温度45℃

图5 两亲聚合物的耐温耐盐性能

两亲聚合物溶液在 80℃ 下老化一定时间后的黏度见图 6。随着老化时间的延长,两亲聚合物溶液的黏度缓慢降低,最后趋于稳定,80℃ 下老化 60 d 后,浓度分别为 1500、5000 mg/L 的两亲聚合物溶液黏度的保留率分别为 78.5% 和 86.5%, 这表明所合成两亲聚合物具有较好的热稳定性。

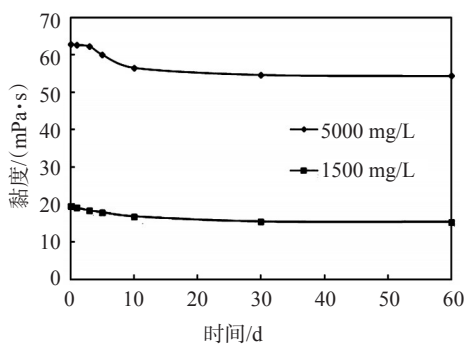


图 6 两亲聚合物溶液的黏度随老化时间的变化

合成两亲聚合物的热重曲线见图 7。在 30~400℃ 范围内有三个失重峰,其中第一个失重峰在 53℃ 附近,两亲聚合物失去了分子内和分子间的水<sup>[18]</sup>;第二个失重峰在 223℃ 附近,两亲聚合物主链上的官能团如酰胺基团和羧基发生了降解<sup>[18]</sup>;第三个失重峰在 346℃ 附近,两亲聚合物主链发生降解。因此,模拟稠油热采吞吐条件即 250℃ 焖井反应 5 h,不会造成两亲聚合物官能团的明显分解,也不会对两亲聚合物的乳化降黏性质有明显影响。

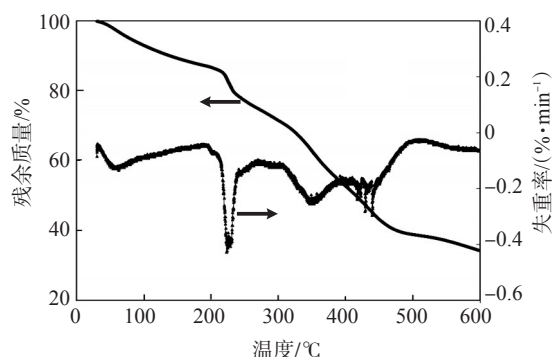


图 7 两亲聚合物的热重分析曲线

#### 2.4 两亲聚合物的流度控制能力和驱油效率

聚合物的流度控制作用是聚合物驱提高采收率的关键。使用填砂管(尺寸 $\phi 2.5 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ ,孔隙度 44%,水测渗透率  $330 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ )测定两亲聚合物的流度控制作用;恒速注水(0.35 mL/min)至压力稳定在 0.01 MPa;恒速注 1500 mg/L 的两亲聚合物

(0.35 mL/min)至压力稳定在 0.516 MPa;后续水驱(0.35 mL/min)至压力稳定在 0.165 MPa,得到两亲聚合物的阻力系数  $RF=51.6$ ,残余阻力系数  $RRF=16.5$ 。说明两亲聚合物溶液可以建立起比较高的残余阻力系数和阻力系数,较高的残余阻力系数反映了两亲聚合物分子在填砂管中存在大量的疏水单元疏水缔合作用引起的多层吸附<sup>[19]</sup>。

两亲聚合物驱(1500 mg/L 两亲聚合物)、聚合物表面活性剂驱(1500 mg/L BH3)和 ASP 复合驱(1.2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1800 \text{ mg/L HPAM} + 0.3\%$  烷基苯磺酸盐)的驱油效果见表 2。由表 2 可知,合成的两亲聚合物驱提高采收率达 18.94%, 优于商业聚表剂(BH3)驱,和 ASP 复合驱的提高采收率值相当。但 ASP 复合驱的色谱分离严重,产出液的破乳困难,而且碱的注入会对地层造成损害,因此,两亲聚合物驱的综合性能优于 ASP 复合驱的。两亲聚合物驱和 ASP 复合驱的注入压力随注入体积变化见图 8。两亲聚合物注入压力低于 ASP 复合驱,后续水驱阶段注入压力高于 ASP 复合驱;从采收率曲线上看,ASP 复合驱提高采收率主要在 ASP 复合驱段塞的注入阶段,而两亲聚合物驱提高采收率在药剂注入阶段和后续水驱阶段都有贡献,后续水驱阶段主要是两亲聚合物的解吸附和就地乳化驱油特征,采收率响应比较慢。

表 2 两亲聚合物化学驱实验结果

驱油体系	水测渗透率/ ( $10^{-3} \mu\text{m}^2$ )	孔隙体积/ mL	原始含油饱和度/ %	采收率/%		
				水驱	化学驱+后续水驱	提高采收率/%
两亲聚合物	313	62.5	75.2	55.74	74.68	18.94
聚表剂 BH3	305	175	78.28	46.72	64.52	17.80
大庆 ASP	290	177	75.7	50.6	70.78	20.18

#### 2.5 两亲聚合物增效蒸汽驱效果

纯蒸汽驱(250℃)和先注入 0.2 PV 化学剂驱再进行蒸汽驱的驱油效果见图 9,最终采收率见表 3,化学剂驱体系分别为 3000 mg/L 高温发泡剂 AOS+1500 mg/L 自制两亲聚合物+3000 mg/L 石油磺酸盐降黏剂 FY-01(体系 I)、饱和碳酸铵溶液(体系 II)、3000 mg/L 高温发泡剂 AOS+饱和碳酸铵溶液(体系

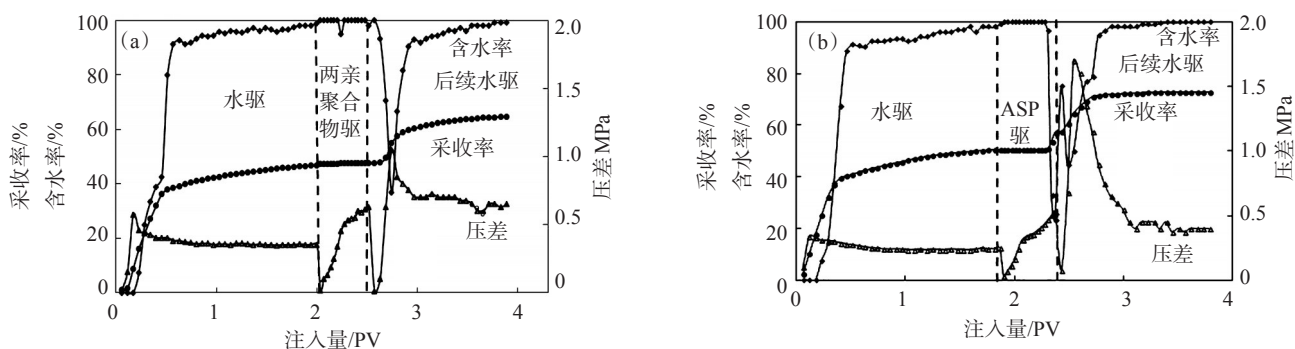


图8 两亲聚合物驱和ASP复合驱的采收率、含水率、压差随注入体积变化(45℃)

Ⅲ)、1500 mg/L 乳化降黏型两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS)(体系Ⅳ)和3000 mg/L 石油磺酸盐降黏剂FY-01(体系Ⅴ)。由图9可知,除纯蒸汽驱外,其它5组添加不同化学剂的驱油实验在驱替前期采油速率均明显提高。其中高温发泡剂AOS的加入会导致蒸汽驱的累计采收率降低,表明加入高温发泡剂并不能显著提高整个体系的驱油能力;加入合成两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS)或石油磺酸盐降黏剂FY-01均可显著提高蒸汽驱的累计采收率,说明降黏剂乳化分散稠油、提高稠油流动性对驱油所起的作用更强。随着填砂管中含油饱和度的下降,在累积注入蒸汽1.2 PV时,体系Ⅰ+蒸汽、体系Ⅱ+蒸汽、体系Ⅲ+蒸汽、体系Ⅳ+蒸汽、体系Ⅴ+蒸汽的采收率分别比纯蒸汽驱的采收率高12.9%、13.1%、12.9%、27.1%、20.1%。化学剂注入后焖井4 h再进行蒸汽驱,驱替前期增产效果显著;驱替中后期增幅逐渐减小。由于扩大波及体积和提高洗油效率作用,先注入合成两亲聚合物体系再进行蒸汽驱的最终累计采收率最高,达77.14%。

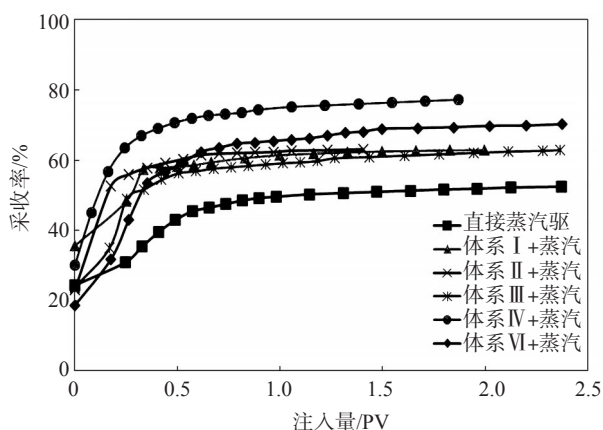


图9 不同类型化学剂驱增效蒸汽驱的采收率随注入量变化(250℃)

表3 不同药剂驱增效蒸汽驱的采收率\*

驱替方案	原始含油饱和度/%	渗透率/(10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> )	稳定压差/MPa	累计采收率/%
体系Ⅰ+蒸汽	66.48	1170	0.3	62.94
体系Ⅱ+蒸汽	76.23	865	0.2	63.08
体系Ⅲ+蒸汽	73.25	1270	0.3	62.92
体系Ⅳ+蒸汽	66.48	1170	0.4	77.14
体系Ⅴ+蒸汽	76.23	1225	0.2	70.15
蒸汽	66.48	1170	0.1	50.06

\*体系Ⅰ:化学剂驱体系分别为3000 mg/L 高温发泡剂AOS+1500 mg/L 自制两亲聚合物+3000 mg/L 石油磺酸盐降黏剂FY-01;体系Ⅱ:饱和碳酸铵溶液;体系Ⅲ:3000 mg/L 高温发泡剂AOS+饱和碳酸铵溶液;体系Ⅳ:1500 mg/L 乳化降黏型两亲聚合物P(AM-MAA-PS-C<sub>12</sub>AMPS);体系Ⅴ:3000 mg/L 石油磺酸盐降黏剂FY-01。

### 3 结论

(1)以丙烯酰胺(AM)、苯乙烯磺酸钠(PSS)、甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠C<sub>12</sub>AMPS为单体通过水溶液自由基聚合反应合成的含刚性基团的两亲聚合物,热稳定性、耐温抗盐性良好,具有很好的控制流度、提高波及系数的能力,能够满足一些高温高盐油藏化学驱的要求。

所合成的两亲聚合物驱的提高采收率效果明显,与ASP复合驱的相当。与表面活性剂热采吞吐技术相比,合成两亲聚合物驱增效蒸汽驱的驱油效率明显提高。该两亲聚合物具有良好的乳化和降黏性质,可用于聚合物驱后提高采收率的接替技术,进一步取代ASP三元复合驱;也可用在稠油化学增效热采中大幅度提高单井超稠油蒸汽吞吐效果。

## 参考文献:

- [1] 朱有益, 候庆峰. 化学驱提高石油采收率技术基础研究及应用[M]. 北京:石油工业出版社, 2013:3-4.
- [2] 程杰成, 吴军政, 胡俊卿, 等. 三元复合驱提高原油采收率关键理论与技术[J]. 石油学报, 2014, 35(2): 310-318.
- [3] ZHU Y, HOU Q, LIU W, et al. Recent progress and effects analysis of ASP flooding field tests [R]. SPE-151285-MS, 2012.
- [4] CO L, ZHANG Z, MA Q, et al. Evaluation of functionalized polymeric surfactants for EOR applications in the Illinois basin [J]. J Petrol Sci Eng, 2015, 22(6):116-120.
- [5] RAFFA P, BROEKHUIS A A, PICCHIONI F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: a review[J], J Petrol Sci Eng, 2016, 145(6): 723-733.
- [6] 徐晓慧, 张健, 崔盈贤, 等. 两亲聚合物ICJN对原油的乳化与降黏作用研究[J]. 油田化学, 2016, 33(3): 456-461.
- [7] 陈明贵, 周智, 杨光, 等. 两亲聚合物对非均质稠油油藏化学驱的适用性研究[J]. 油气地质与采收率, 2015, 22(6): 116-120.
- [8] 杨光, 张凤英, 康晓东, 等. 多孔介质中两亲聚合物驱稠油渗流规律实验研究[J]. 中国海上油气, 2016, 28(5): 61-65.
- [9] 陈登亚. 渤海油田化学辅助热采提高稠油采收率可行性研究[M]. 武汉:长江大学, 2016.
- [10] 何春百, 张健, 崔盈贤, 等. 海上油田蒸汽吞吐化学增效技术研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(5): 172-176.
- [11] GB/T 12005.1—1989, 聚丙烯酰胺特性黏数测定方法[S].
- [12] GB/T 12005.10—1992, 聚丙烯酰胺分子量测定黏度法[S].
- [13] SN/T 3003—2011, 塑料/聚合物的热重分析法(TG)一般原则[S].
- [14] 陈明贵, 吕行. 非常规稠油开采用新型磺化疏水缔合聚合物的研制与性能评价[J]. 油田化学, 2013, 30(3):398-402.
- [15] ZAITOUN A, POTIE B. Limiting conditions for the use of hydrolyzed polyacrylamides in brines containing divalent ions [R]. SPE 11785, 1983.
- [16] DOE P H, MORADI-ARAGHI A, SHAW, J E, et al. Development and evaluation of EOR polymers suitable for hostile environments Part 1: copolymers of vinyl pyrrolidone and acrylamide[J]. SPE Res Eng, 1987, 2(4):461-467.
- [17] SERIGHT R S, CAMPBELL A, MOZLEY P, et al. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations [J]. SPE J, 2010, 15 (2) : 341-348.
- [18] GAABOUR L H. Spectroscopic and thermal analysis of polyacrylamide/chitosan (PAM/CS) blend loaded by gold nanoparticles[J]. Results Phys, 2017(7):2153-2158.
- [19] VOLPERT E, SELB J, CANDAU F, et al. Adsorption of hydrophobically associating polyacrylamides on clay [J]. Langmuir, 1998, 14(7):1870-1879.

### New Water Soluble Amphiphilic Block Copolymer for Emulsion Flooding of Heavy Oil

CHEN Minggui<sup>1</sup>, CHEN Dengya<sup>2</sup>, LIANG Jie<sup>3</sup>, JING Tinghao<sup>1</sup>

(1. College of Petroleum Engineering Yangtze University, Wuhan 430100, P R of China; 2. Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 3. Urumqi High-tech Industry Development District, Urumqi, Xinjiang 830001, P R of China)

**Abstract:** In order to enhance heavy oil recovery and avoid the chromatographic separation of the alkaline, surfactant, polyacrylamide(ASP) compound flooding in the reservoir, a new amphiphilic block copolymer(ABC) with hindrance group was synthesized by free radical reaction of acrylamide (AM), methyl acrylate (MAA), phenylethylene sulfonate sodium (PSS) and unsaturated surfactant monomer 2-(acrylamido)-dodecanesulfonic acid C<sub>12</sub>AMPS. The structure of the ABC was determined by FTIR. The properties of the ABC solution, including viscosity increasing, interfacial ability, temperature and salinity tolerance, and thermal stability were investigated. The ABC flooding and ABC flooding + steam flooding was carried out. The viscosity average molecular weight of the ABC was 12 × 10<sup>4</sup> g/mol. Thermal analysis showed the ABC decomposed at the temperature of 223 °C, which was applicable for cyclic steam stimulation. 1000 mg/L ABC could reduce interfacial tension between Daqing crude oil and the water to a value of 0.132 mN/m. Core flood tests showed the resistant factor and the residual resistant factor for 1500 mg/L amphiphilic polymer in the sand pack with the water phase permeability of 330 × 10<sup>-3</sup> μm<sup>2</sup> was 51.6 and 16.5, respectively, which showed large profile modification effect. After water flooding, a slug of 0.6 PV ABC flooding with the concentration of 1500 mg/L was injected and the enhanced oil recovery was 18.94%, which was similar to that of ASP flooding (20.18%), indicating that The ABC flooding was an alternative method for ASP flooding. The oil recovery of the 1500 mg/L ABC (0.2 PV, stew time 5 h) modified steam flooding in the sand pack with the water phase permeability of 1000 × 10<sup>-3</sup> μm<sup>2</sup> was 27% higher than that of the pure steam flooding, which showed that the ABC flooding was a high performance EOR technique.

**Keywords:** amphiphilic polymer; synthesis; solution property; heavy oil steam flooding; chemical flooding