

文章编号:1000-4092(2021)02-317-07

耐温抗盐疏水缔合聚合物的制备与性能评价*

祝仰文¹, 郭拥军², 徐 辉¹, 庞雪君¹, 李华兵³

(1. 中国石化胜利油田分公司勘探开发研究院, 山东 东营 257015; 2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500; 3. 四川光亚聚合物化工有限公司, 四川 南充 637500)

摘要:传统的聚合物驱油剂难以满足耐温耐盐和长期老化热稳定性的要求。以 *N*-苯乙基-*N*-十二烷基甲基丙烯酰胺(PEDMAM)为疏水单体、2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸(AMPS)为功能单体,与丙烯酰胺(AM)共聚制备了水溶性疏水缔合聚合物PSA,考察了最优单体(AM、AMPS、PEDMAM)质量比为83:15:2时共聚物的综合性能。结果表明,与传统的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)相比,三元共聚物PSA具有良好的增黏性能、耐温耐盐性、抗剪切性、老化稳定性及驱油性能。在85℃和32 g/L矿化度(钙镁质量浓度800 mg/L)条件下,1500 mg/L PSA溶液的黏度为16.3 mPa·s;在85℃无氧条件下老化60 d后的黏度保留率>80%。室内岩心驱替实验表明,0.7 PV 1500 mg/L PSA可在水驱基础上提高采收率35.05%,比相近黏度的HPAM(3000 mg/L)高12.35个百分点,具有明显的驱油优势。图8表3参19

关键词:疏水缔合聚合物;三元共聚物;耐温抗盐;水溶性;稳定性;提高采收率

中图分类号:TE357.46:TQ317 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.022

聚合物驱是我国最为成熟和最有效的提高采收率(EOR)技术,已在我国各大油田的开发中取得巨大成功^[1-3]。据统计,2016年聚合物驱已贡献了我国三分之一以上的EOR产量(37.44%)^[3]。几十年来,因分子结构简单、生产成本低等因素,聚丙烯酰胺及其衍生物是油田应用最为广泛的驱油用聚合物^[4-7]。然而,随着常规油藏的不断开发和可采储量动用,高温高盐油藏已然成为聚合物驱EOR的重要开发对象。这类油藏地层具有温度高、矿化度高、二价离子含量高、油层厚度大、井距大的特点,对驱油用聚合物的耐温抗盐性及老化稳定性等提出了较为苛刻的要求。以部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)为代表的传统聚合物在高温高盐油藏条件下的黏度低、老化稳定性差等问题已严重影响其驱油效果,针对高温高盐油藏亟需研发性能更优异的聚合物。

目前,耐温抗盐聚合物的开发主要基于3大技术思路^[8-9]:(1)合成具有耐温抗盐结构单元的非缔合型聚丙烯酰胺类聚合物,即在聚丙烯酰胺(PAM)分子链中引入具有抑制水解、可络合高价阳离子、水化能力强、增加高分子链的刚性等功能性结构单元;(2)合成具有特殊相互作用的聚合物,如疏水缔合聚合物、分子复合型驱油剂、两性离子聚合物和胶态分散凝胶等;(3)制备轻度交联聚合物,交联结构可增强聚合物刚性、增大构象转变难度,使抗盐能力提高,增黏能力增强。疏水缔合聚合物作为一种在聚合物大分子链上引入了少量疏水基团的新型水溶性聚合物,已成为近30年来高分子材料研究的热点之一,并随着研究的深入和实践的验证,已在油田化学驱EOR先导试验和规模化应用中取得成功^[10-13],在EOR应用中潜力巨大。目前,已报道了诸多不同分子结构的疏水缔合聚合物的合成及

* 收稿日期:2020-06-30;修回日期:2020-08-20。

基金项目:国家科技重大专项“高温高盐油田化学驱提高采收率技术”(项目编号2016ZX05011-003)。

作者简介:祝仰文(1973—),男,教授级高级工程师,西南石油大学油气田开发工程专业博士(2012),从事三次采油方面的研究,通讯地址:257015 山东省东营市东营区聊城路2号胜利油田分公司勘探开发研究院东实验楼302,E-mail: dzyzyw@163.com。

性能研究。如 Ye 等^[14]通过不同含量聚氧乙烯辛基苯基醚丙烯酸酯与 2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸 (AMPS) 的共聚制备了具有较好耐温抗剪切能力的疏水缔合聚合物; Liang 等^[15]通过十六烷基二甲基烯丙基氯化铵与丙烯酸钠和 AMPS 的共聚制备了系列微嵌段型的疏水缔合聚合物, 考察了其在不同浓度区间与十二烷基硫酸钠的相互作用规律; Liu 等^[16]通过甲基丙烯酸乙酯二甲基苄基氯化铵与丙烯酰胺 (AM) 和丙烯酸钠的共聚制备了系列两亲性缔合聚合物絮凝剂, 考察了其抗盐性和絮凝效率。以同时含有苯环刚性基团和长链烷基疏水侧链的非离子单体为疏水单体与 AMPS 和 AM 共聚制备疏水缔合聚合物并考察其耐温抗盐性能的相关研究还未见报道。本文以 *N*-苯乙基-*N*-十二烷基甲基丙烯酰胺 (PEDMAM) 为疏水单体、AMPS 为功能单体, 与 AM 进行共聚制备了三元共聚物 PSA, 考察了聚合物的增黏性、耐温抗盐性、长期热稳定性及驱油性能等, 以为耐温抗盐聚合物的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺 (AM)、2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸 (AMPS)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠, 工业级, 十二烷基硫酸钠 (SDS)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、氯化钠 (NaCl)、氯化镁 (MgCl_2)、氯化钙 (CaCl_2)、氢氧化钠, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂; 疏水单体 *N*-苯乙基-*N*-十二烷基甲基丙烯酰胺 (PEDMAM), 自制; 部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM), 水解度 25%, 相对分子质量 2.5×10^7 , 中国石油大庆炼化分公司; 胜利孤东油田模拟水, 矿化度 32 g/L, 钙镁离子含量 800 mg/L; 去离子水; 胜利孤东油田模拟原油, 70 °C 下的黏度为 64 mPa·s; 填砂管, $\phi 2.5 \times 30$ (cm)。

Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪, 美国 ThermoFisher 公司; Quanta 450 扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; Physica MCR301 流变仪, 奥地利 Anton Paar 公司; DV-III 数显黏度计, 美国 Brookfield 公司; HW-4A 恒温烘箱, 海安华达石油仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 三元共聚物 PSA 的制备与表征

(1) 将 AM 用去离子水配成溶液, 单体质量分数 25%, 再加入一定量的 AMPS, 待其溶解后加入氢氧

化钠中和, 并用 pH 调节剂将溶液 pH 值调为 7.2, 再加入疏水单体 PEDMAM、SDS 和 EDTA, 待其充分溶解后将溶液温度控制在 15 °C, 通入高纯氩气除氧 30 min, 然后加入占单体总量 0.05% 的引发剂过硫酸铵-亚硫酸氢钠 (质量比为 2:1), 插入温度计记录反应温度, 将反应容器密封反应 3 h, 取出胶体, 剪切造粒, 加入氢氧化钠在 95 °C 下水解 2 h, 水解度理论值为 20%。将水解后的胶粒取出, 在 95 °C 下干燥 1 h, 粉碎、过筛, 得到白色粉末状聚合物样品 PSA。

(2) 采用 KBr 压片法对三元共聚物样品进行傅立叶变换红外光谱扫描, 以特征峰表征其分子结构。测试前, 聚合物干粉通过索氏提取器用乙醇回流提纯 3 次后再烘干备用。用模拟盐水配制 1500 mg/L 三元共聚物溶液, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察共聚物的微观结构形貌。测试前, 将聚合物溶液在液氮中预浸 15 min 后极速冷冻固定在铜片上, 以保持聚合物的原始微观形貌。

1.2.2 三元共聚物物性参数测定与性能评价

(1) 溶解性。在 30 °C 下, 用模拟水配制 5 g/L 的聚合物母液, 搅拌速度 400 r/min, 每间隔 15 min 观测样品的溶解情况, 待聚合物溶液均匀、无颗粒的时间即为溶解时间。

(2) 相对分子质量的测定。参照国家标准 GB 12005.1—89《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》测定共聚物的特性黏数, 测试溶剂为 1 mol/L 氯化钠溶液, 测试温度 (30 ± 0.1) °C。再按国家标准 GB/T 12005.10—92《聚丙烯酰胺分子量测定—黏度法》计算共聚物的相对分子质量。

(3) 聚合物溶液黏度的测定。用模拟水配制 5 g/L 的聚合物母液 (除耐盐性测试外), 再用模拟水稀释至所需浓度的目标液, 采用黏度计测定目标液的黏度, 测试温度 85 °C, 转速 7.34 s^{-1} 。

(4) 聚合物耐盐性。用去离子水配制 5 g/L 的聚合物母液, 将聚合物母液和 MgCl_2 、 CaCl_2 溶液混合, 再加入高浓度 NaCl 溶液, 然后用去离子水稀释至目标体积, 溶液中钙镁离子的质量浓度固定为 800 mg/L (矿化度为零时不加), 得到 NaCl 质量浓度 (0~50 g/L) 不同的聚合物目标溶液, 采用步骤 (3) 中的方法测定溶液黏度。

(5) 聚合物老化稳定性。采用高纯氩气置换除氧, 将 1500 mg/L 的聚合物溶液置于以橡胶塞压盖

密封的容器中,在胶塞上插入两个穿刺针,一根穿刺针连接高纯氩气,作为进气口,另一根作为排气口,进行高纯氩气置换3 h以上,并用测氧管测试溶液中溶解氧浓度。当氧浓度 <0.005 mg/L时,则认为溶液为无氧状态,具体操作方法参考文献[17]。再将盛液容器用铝盖压盖密封,置于85℃恒温烘箱中老化,间隔一定时间取出测定老化后样品的黏度。聚合物溶液除氧装置如图1所示。

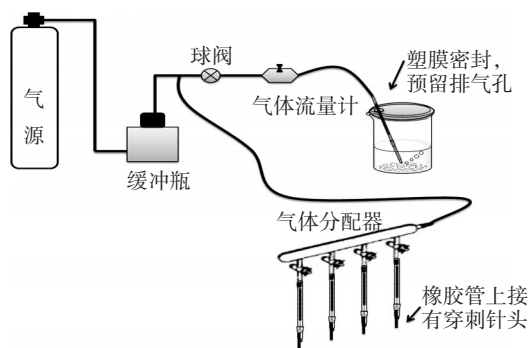


图1 聚合物溶液除氧装置图^[18]

(6)驱油实验。70℃下用直径大于0.065 mm (220目)的石英砂在固定压力(15 MPa)下填充压制填砂管,称量干重;以3 mL/min的注入速度向填砂管中饱和去离子水,记录平衡压力,称量湿重;根据饱和和水前后的质量差计算孔隙度,以达西定律计算水测渗透率;以0.35 mL/min的注入速度向填砂管中饱和模拟油并熟化8 h;以相同的注入速度注入模拟水,记录压力并通过出油量计算采收率;至含水率在连续记录的3次测定值均达98%以上,以相同速度转注0.7 PV 1500 mg/L聚合物溶液,记录压力并计算采收率;以相同速度进行后续盐水驱直至含水率再次稳定在98%以上,停止实验,绘制采收率、注入压力、含水率随注入量的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 三元共聚物的结构

三元共聚物PSA的红外光谱图(见图2)中,3443 cm^{-1} 为酰胺基上的N—H伸缩振动吸收峰;1644 cm^{-1} 为羰基的特征吸收峰;1552 cm^{-1} 为苯环的骨架振动峰,1381 cm^{-1} 为亚甲基(—CH₂—)上的面内弯曲振动吸收峰;1114 cm^{-1} 为磺酸基上S=O的对称伸缩振动峰;693 cm^{-1} 为苯环上C—H面外弯曲振动吸收峰;612 cm^{-1} 为其他C—H弯曲振动吸收峰。

红外表征结果表明AMPS和PEDMAM单体成功引入共聚物大分子链。

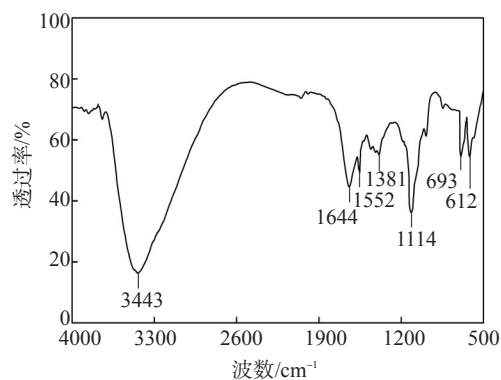


图2 三元共聚物的红外图谱

由三元共聚物PSA的扫描电镜照片(见图3)可见明显的网状结构,与文献报道的疏水缔合聚合物的网络结构类似^[14-15]。这也证实PEDMAM单体在共聚物大分子链上的成功引入。

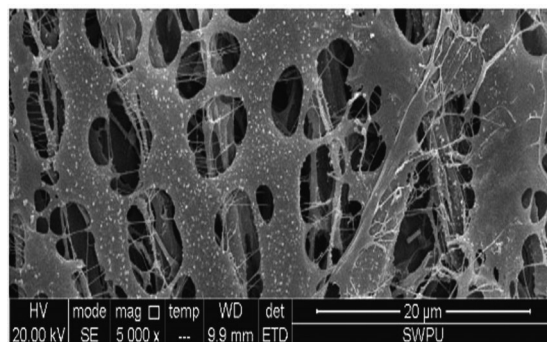


图3 三元共聚物的ESEM图

2.2 单体加量对三元共聚物性能的影响

2.2.1 疏水单体PEDMAM加量

在聚合物大分子链中引入疏水链,疏水链在溶液中相互缔合并形成空间网络结构,使溶液黏度增大。但疏水单体含量较低,缔合作用不明显,溶液增黏幅度小;疏水单体含量过高,聚合物分子量降低,溶解性下降。固定单体AMPS的质量分数为15%、产物理论水解度为20%,疏水单体PEDMAM加量对PSA(1500 mg/L)相对分子质量的影响如表1所示。PEDMAM的加量较低时,体系的黏度较低;当PEDMAM的加量较高时,共聚物相对分子质量降低,且溶解性明显下降。当共聚物中PEDMAM的加量为0.5%时,其相对分子质量、溶解性、黏度最好。

表1 疏水单体加量对三元共聚物性能的影响

PEDMAM 质量分数/%	相对分子 质量/ 10^4	初始黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	溶解时间/h
0.1	3202	12.3	2
0.3	3145	15.4	2
0.5	3050	16.3	2
0.8	2763	16.5	4
1.0	2237	16.2	4
1.5	1705	15.3	5

2.2.2 功能单体 AMPS 加量

AMPS 分子结构上含有磺酸根和支链,在聚丙烯酰胺类聚合物中引入 AMPS 能提高聚合物的刚性,从而提高聚合物的耐盐及高温稳定性^[18-19]。固定疏水单体 PEDMAM 为总单体加量的 0.5%、产物理论水解度为 20%,AMPS 加量对共聚物(1500 mg/L)相对分子质量及老化性能的影响如表 2 所示。AMPS 单体质量分数为 5%~20%时,共聚物的相对分子质量变化较小;当 AMPS 的加量继续增大时,共聚物的相对分子质量大幅降低。AMPS 的加入能明显提高聚合物老化后的黏度保留率,即能有效地提高聚合物的老化稳定性。AMPS 的加量 $\leq 10\%$,聚合物老化后的黏度保留率 $< 69\%$;当 AMPS 的加量 $> 25\%$ 时,体系的老化稳定性好,黏度保留率 $> 84\%$,但共聚物相对分子质量降低,溶液黏度值低。AMPS 的加量为 15%时,聚合物溶液黏度为 16.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,聚合物老化后的黏度保留率为 80.37%。共聚物中 AMPS 的最优加量为 15%。

表2 功能单体对三元共聚物性能的影响

AMPS 质量 分数/%	相对分子质 量/ 10^4	初始黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	老化 60 d 黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	黏度保留 率/%
5	3103	16.3	6.5	39.87
10	3142	16.9	11.5	68.05
15	3050	16.3	13.1	80.37
20	2980	15.7	12.9	82.16
25	2462	12.0	10.1	84.17
30	1803	9.0	7.7	85.56
50	1205	8.1	7.0	86.42

综合疏水单体 PEDMAM 和功能单体 AMPS 加量对三元共聚物 PSA 性能的影响结果,确定采用单

体质量比为 AM:AMPS:PEDMAM=83:15:2 的三元共聚物 PSA 进行后续实验。

2.3 三元共聚物的性能

2.3.1 增黏性能

增黏性是评价驱油用聚合物的一个重要基本参数。在 500~3000 mg/L 范围内研究了三元共聚物 PSA 的黏度变化规律,并与常规 HPAM 进行对比,结果如图 4 所示。聚合物黏度随浓度的增加而增加。当聚合物质量浓度为 1500 mg/L 时,PSA 溶液的黏度为 16.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,而 HPAM 仅为 4.63 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,说明 PSA 具有较强的增黏性能。这是由于当 PSA 浓度较低时,聚合物分子发生分子内缔合,聚合物分子链卷曲,黏度较低;而当质量浓度增至 1500 mg/L 时,由于聚合物分子间的缔合作用,疏水链在溶液中相互缠结并形成空间网络结构,使溶液黏度增大。而 HPAM 无疏水缔合作用,因此黏度远小于 PSA。

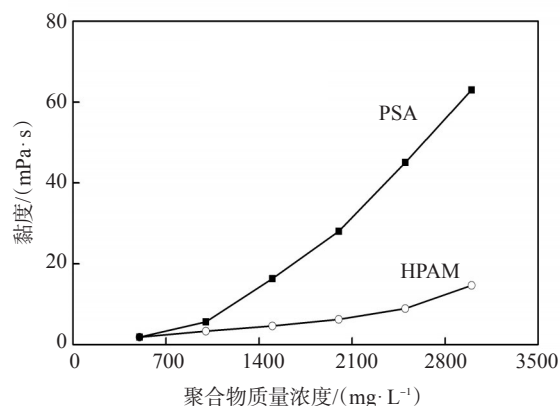


图4 聚合物溶液黏度随加量的变化

2.3.2 耐盐性

在高盐 and 高温油藏条件下,聚合物黏度损失严重,传统 HPAM 的耐盐性差。保持溶液中钙镁离子的质量浓度为 800 mg/L(矿化度为零时除外),考察 1500 mg/L 聚合物在 NaCl 加量为 0~50 g/L 时的黏度变化规律,结果如图 5 所示。PSA 和 HPAM 溶液的黏度随 NaCl 质量浓度的增加而降低。当 NaCl 加量由 0 增至 50 g/L 时,PSA 溶液黏度由 33.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 降至 12.9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。当溶液中的金属离子浓度增大时,会与聚合物分子链上的疏水基团发生静电排斥,破坏聚合物分子在溶液中形成的网状结构,因此溶液黏度变低。而 HPAM 溶液黏度由 15 $\text{mPa}\cdot\text{s}$

降至 $3.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 在盐浓度相同的条件下, 缔合聚合物 PSA 的黏度明显高于 HPAM, 说明 PSA 的抗盐性较好。

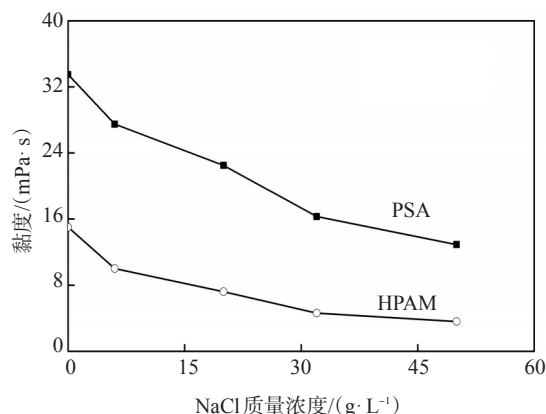


图5 NaCl加量对聚合物溶液黏度的影响

2.3.3 耐温性

在 $30 \sim 85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内测试 1500 mg/L 聚合物溶液的黏度变化, 考察聚合物的耐温性能。由图6可见, PSA与HPAM溶液的黏度随温度的升高而降低。剪切温度由 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, PSA溶液黏度由 $34.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 降至 $16.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度保留率为 47.11% ; HPAM溶液黏度由 $15.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 降至 $4.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度保留率为 29.30% , PSA的黏度保留率高于HPAM。在相同的剪切温度下, PSA的黏度高于HPAM, 表现出较好的耐温性能, 说明引入疏水单体 PEDAM 及功能单体 AMPS 后, 聚丙烯酰胺类聚合物的耐温性能明显提高。

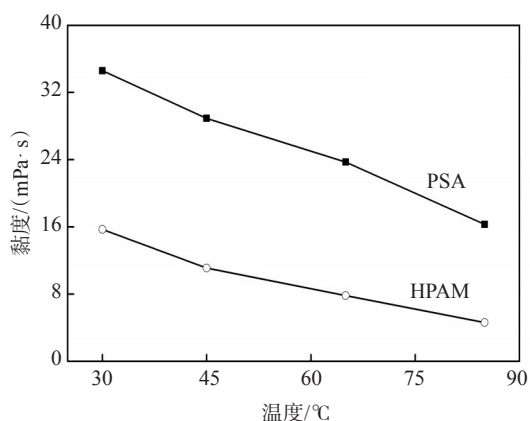


图6 剪切温度对聚合物溶液黏度的影响

2.3.4 抗剪切性

聚合物溶液在注入地层前要经过配制、搅拌等

多个环节, 这些过程会使聚合物分子链断链, 导致注入聚合物溶液黏度降低, 因此考察聚合物的耐剪切能力十分必要。在 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 1500 mg/L 聚合物溶液黏度随剪切速率的变化如图7所示。PSA和HPAM溶液的黏度均随剪切速率的增加而降低。剪切速率从 0 升至 200 s^{-1} 时, PSA溶液黏度由 $20.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 降至 $10.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度保留率为 53.96% ; HPAM溶液黏度由 $5.6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 降至 $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度保留率为 26.79% , 说明PSA具有较好的耐温抗剪切性。

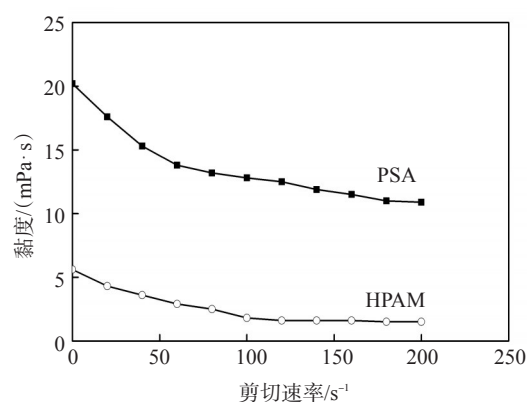


图7 剪切速率对聚合物溶液黏度的影响

2.3.5 热稳定性

在提高原油采收率的化学驱应用中, 考虑到注入速率、地层渗透性和井距等因素, 聚合物溶液在油藏条件下必须长时间地保持其物化性质的稳定才能有较好的驱油效果。 1500 mg/L 聚合物溶液在 $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化 60 d 的黏度变化如图8所示。随着老化时间的延长, 聚合物溶液的黏度降低。老化时间为 60 d 时, PSA溶液的黏度由 $16.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 降至 $13.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度保留率为 80.37% ; HPAM溶液黏度由

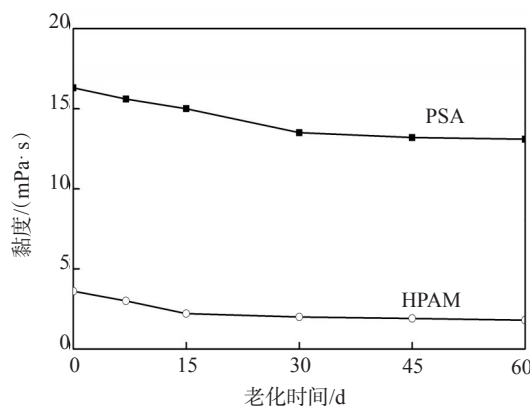


图8 三元共聚物PSA与HPAM的老化性能对比

3.6 mPa·s 降至 1.8 mPa·s, 黏度保留率为 50%。与 HPAM 相比, 聚合物 PSA 具有较好的老化稳定性, 满足海上油田条件对驱油用聚合物的性能指标要求。

2.3.6 驱油性能

在相近黏度下, 0.7 PV 的 PSA 和 HPAM 溶液的驱油性能如表 3 所示。相近黏度下, HPAM 仅能在水驱基础上提高采收率 22.70%, 而 PSA 共聚物可提

高采收率达 35.05%, 比 HPAM 高出 12.35 百分点, 而 PSA 的用量仅为 HPAM 的一半, 合成的 PSA 共聚物的驱油效率明显优于普通 HPAM。这主要是由于 PSA 引入了功能单体 AMPS 和疏水单体 PED-MAM, 提高了聚合物的耐盐耐温等性能, 使得聚合物的分子链舒展, 黏度大, 降低油水流量比和提高波及效率能力增强, 从而采收率提高。

表 3 三元共聚物 PSA 与 HPAM 的驱油结果对比

聚合物	质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	黏度/ (mPa·s)	渗透率/ (10 ⁻³ μm ²)	孔隙度/ %	含油饱和度/%	采收率/%			
						水驱	聚合物驱	后续水驱	增值
PSA	1500	16.3	207.55	31.29	83.26	35.46	25.33	9.72	35.05
HPAM	3000	14.6	202.59	33.42	84.62	36.22	14.67	8.03	22.70

3 结论

以 *N*-苯乙基-*N*-十二烷基甲基丙烯酰胺 (PED-MAM)、2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酰胺 (AM) 为原料制备了三元共聚物 PSA。PSA 具有较好的增黏性能, 在 85 ℃ 和 32 g/L 矿化度 (钙镁含量 800 mg/L) 条件下, 1500 mg/L PSA 溶液的黏度为 16.3 mPa·s。与传统的 HPAM 相比, PSA 具有良好的耐温耐盐性和抗剪切性。PSA 溶液在 85 ℃ 的无氧条件下老化 60 d 的黏度保留率 > 80%, 满足高温高盐条件下对驱油聚合物老化性能指标的要求。1500 mg/L PSA 可在水驱基础上提高采收率 35.05%, 较黏度相近的 HPAM (3000 mg/L) 溶液高 12.35 百分点, 具有明显的驱油优势。

参考文献:

- [1] 王启民, 隋军, 冀宝发, 等. 大庆油田三次采油技术的实践与认识[J]. 大庆石油地质与开发, 2001, 20(2): 1-8.
- [2] 廖广志, 牛金刚, 邵振波, 等. 大庆油田工业化聚合物驱效果及主要做法[J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(1): 48-51.
- [3] GUO Hu, DONG Jiayu, WANG Zhengbo, et al. 2018 EOR survey in China: Part 1 [C]//SPE Improved Oil Recovery Conference. Tulsa, USA, Apr 14-18, 2018.
- [4] 谭中良, 邱凌, 昌润珍. 聚合物驱在河南油田高温油藏中的应用[J]. 油气地质与采收率, 1999, 6(2): 20-21.
- [5] WU Xingcai, YANG Zhongjian, XU Hanbing, et al. Success and lessons learned from polymerflooding a ultra high temperature and ultra high salinity oil reservoir: A case study from West China [C]// SPE Improved Oil Recovery Conference. Tulsa, USA, Apr 11-13, 2016.

- [6] 黄昌武. 中国砾岩油藏开发获突破: 新疆油田七东 1 区克下组油藏聚合物驱工业化试验取得成功[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(5): 558.
- [7] WU Xingcai, CHEN Weiyu, XIONG Chunming, et al. Successful sweeping control technology test for offshore heavy oilfield: Case study of QHD32 reservoir in Bohai Bay [C]//Offshore Technology Conference. Houston, USA, May 2-5, 2016.
- [8] 李长庆, 张夏泽, 孙刚. 中、低分子抗盐聚合物的评价研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2005, 24(4): 72-74.
- [9] 于志省, 夏燕敏, 李应成, 等. 耐温抗盐丙烯酰胺系聚合物驱油剂最新研究进展[J]. 精细化工, 2012, 29(5): 6-13.
- [10] HAN Ming, XIANG Wentao, ZHANG Jian, et al. Application of EOR technology by means of polymer flooding in Bohai Oilfields [C]//International Oil & Gas Conference and Exhibition in China. Beijing, China, Dec 5-6, 2006.
- [11] ZHOU Wei, ZHANG Jian, HAN Ming, et al. Application of hydrophobically associating water-soluble polymer for polymer flooding in China offshore heavy oilfield [C]//International Petroleum Technology Conference. Dubai, UAE, Dec 4-6, 2007.
- [12] GUO Yongjun, ZHANG Jian, LIU Yigang, et al. Successful scale application of associative polymer flooding for offshore heavy oilfield in Bohai Bay of China [C]//SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Bali, Indonesia, Oct 29-31, 2019.
- [13] GUO Yongjun, ZHANG Jie, ZHANG Xinmin, et al. Investigation and application of an associative polymer-surfactant binary system for a successful flooding pilot in a high-temperature, high-salinity, ordinary heavy oil reservoir [C]//SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. Muscat, Oman, Mar 26-28, 2018.

- [14] YE Zhongbin, ZHANG Xuan, CHEN Hong, et al. Synthesis and evaluation of a class of sulfonic water soluble polymer with high content of nonionic surfmer units [J]. *Colloid Polym Sci*, 2015, 293(8):2321-2330.
- [15] LIANG Yan, GUO Yongjun, YANG Xueshan, et al. Insights on the interaction between sodium dodecyl sulfate and partially hydrolyzed microblock hydrophobically associating polyacrylamides in different polymer concentration regimes [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2019, 572: 152-166.
- [16] LIU Chang, HONG Bo, XU Kun, et al. Synthesis and application of salt tolerance amphoteric hydrophobic associative flocculants [J]. *Polym Bull*, 2014, 71(12):3051-3065.
- [17] 曹绪龙, 郭拥军, 祝仰文, 等. 一种聚合物溶液的除氧装置及除氧方法: CN201810330588.5[P]. 2018-04-13.
- [18] 朱麟勇, 马昌期, 李妙贞, 等. 水溶性 AM/AA/AMPS 共聚物的高温水解[J]. *应用化学*, 2000, 17(2): 117-120.
- [19] 车玉菊. 耐温抗盐型丙烯酰胺共聚物的合成及性质研究[D]. 济南: 山东大学, 2010: 3-4.

Preparation and Performance Evaluation of Hydrophobically Associating Polymer with Temperature Resistance and Salt Tolerance

ZHU Yangwen¹, GUO Yongjun², XU Hui¹, PANG Xuejun¹, LI Huabing³

(1. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257015, P R of China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 3. Sichuan Guangya Polymer Chemical Company, Ltd, Nanchong, Sichuan 637500, P R of China)

Abstract: It is very difficult for the conventional polymer flooding agent to meet the requirements of temperature resistance, salt tolerance and long-term aging thermal stability. The water-soluble hydrophobically associating polymer (PSA) was prepared by the copolymerization with acrylamide (AM) using *N*-phenethyl-*N*-dodecylmethacrylamide (PEDMAM) as associative monomer and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as functional monomer. In addition, the comprehensive properties of PSA prepared at an optimum monomer (AM: AMPS: PEDMAM) mass ratio of 83: 15: 2 were investigated. The results showed that, compared with partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), PSA had good tackifying capacity, temperature resistance, salt tolerance, shear resistance, aging stability and oil displacement performance. Under the condition of 85 °C and 32 g/L salinity with 800 mg/L the mass concentration of Ca²⁺ and Mg²⁺, the viscosity of 1500 mg/L PSA solution was 16.3 mPa·s, and the retention rate of viscosity was more than 80% after anaerobic oxygen aging for 60 days at 85 °C. Moreover, the results of laboratory core displacement experiment showed that 0.7 PV 1500 mg/L PSA could further enhance the oil recovery by 35.05% over water injection, which was greater than that of 3000 mg/L HPAM with similar viscosity by 12.35 percentage points. PSA had significant advantage in oil displacement.

Keywords: hydrophobically associating polymer; terpolymer; temperature resistance and salt tolerance; water solubility; stability; enhanced oil recovery