文章编号:1000-4092(2019)02-314-06

AM/AMPS/DMAM三元共聚物的制备及其性能*

任 奕,易 飞,刘观军,宋志学,唐世旺,朱洪庆

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司,天津300452)

摘要:海上油田多具有井距大、地层水矿化度高以及平台空间有限等特殊性,常规线性聚合物驱油剂往往难以满足耐温抗盐、长期稳定性好、产出液易处理等特殊的要求。本文通过引入功能单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)与丙烯酰胺(AM)发生共聚合反应制备了新型耐温抗盐AM/AMPS/DMAM三元聚合物,其单体的质量比为78∶20∶2。通过功能单体的引入,三元共聚合物具有良好的耐温抗盐性能,在85℃、配制水矿化度32000 mg/L条件下(钙镁离子浓度1000 mg/L),质量浓度2000 mg/L的AM/AMPS/DMAM三元聚合物溶液的黏度不低于20 mPa·s,85℃下老化2个月后的黏度保留率≥75%。该聚合物提高采收率不仅比普通聚合物的高5%,而且还具有产出液易于处理的优势,可以满足海上平台的要求,有望应用于海上油田。图7表4参12

关键词:耐温耐盐;改性丙烯酰胺;提高采收率;驱油剂;海上油田

中图分类号:TE357.46 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.024

目前国内海上油田聚合物驱用聚合物平均用量超过1.0万吨/年,调驱用聚合物用量约2,000吨/年,而在国外主要集中在马来西亚、巴西、乌干达、中东阿曼油田II期注聚项目等,驱油用聚合物需求量巨大[1-5]。海上油田多具有配制聚合物溶液的水的矿化度高(10000 mg/L左右)、钙镁离子含量大(500 mg/L左右),主力油层厚度大、井距大(大于350 m)的特点,这决定了聚合物驱油剂在地下滞留的时间较长(至少需要6个月以上),因此,要求聚合物驱油剂具有良好耐温抗盐性及长期稳定性,此外海上油田狭窄平台空间要求聚合物采出液处理时间短,易于处理,常规线性聚合物驱油剂往往难以满足。

提高聚合物的耐温耐盐性和热稳定性主要有几种方法:①提高聚合物的相对分子质量;②引入疏水长链单体;③引入含有强极性基团单体;④引入含有支链结构或较大位阻基团的增强分子链刚性的单体;⑤引入含有耐水解基团的功能性单体[6-9]。通过引入疏水基团可以大幅提升聚合物的增黏能力,但是也往往存在水溶性较差以及聚合物产出液处理比较困难等不足。开发适合海上油田条件的新型聚合物驱油剂具有重要的意义。本文将功能单体2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)进一步提纯改性处理,并与丙烯酰胺(AM)发生共聚合反应制备了高相对分子质量的耐温抗盐AM/AMPS/DMAM三元聚合物,考察了聚合物的耐温抗盐性、长期稳定性、驱油性能及其对破乳脱水的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

AM(丙烯酰胺)、AMPS(2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸)、DMAM(*N*, *N*-二甲基丙烯酰胺)、氢氧化钠、过硫酸铵、亚硫酸氢钠,均为工业级;反应用水为去离子水;配液用水为模拟地层水,矿化度32000 mg/L,钙镁离子浓度1000 mg/L。聚合物MO4000,相对分子量2500万,固含量91%,水解度23%,日本

* **收稿日期**:2018-07-30;**修回日期**:2018-12-30。

作者简介:任奕(1981-),男,工程师,天津大学高分子化工专业硕士(2007),从事油田化学品研究工作,通讯地址:300452天津市滨海新区第三大街银河大厦4-601,E-mail:renyi5@cnooc.com.cn。

三菱公司；胜利Ⅱ型聚合物，山东宝莫生物化工股份有限公司；KY-6抗盐聚合物，北京恒聚化工基团有限公司；缔合聚合物AP-P4，四川光亚聚合物化工有限公司；清水剂BHQ-321、破乳剂BH-132，中海油能源发展工程技术公司。实验用岩心为石英砂环氧胶结的三层非均质人造岩心，尺寸为4.5 cm ×4.5 cm ×30 cm，渗透率，700×10^{-3}、1500×10^{-3}、3000×10^{-3} μm^2。实验用油，取自埕北油田，含蜡量7.92%，含硫量0.4326%，主力油层密度0.961～0.985 g/cm^3，地面标况下脱气黏度749.9 mPa·s，胶质沥青质25.22%～45.64%，凝固点6～10℃。

OFI-900数显全自动流变仪（美国OFI公司）；iHDAS-II型智能高效除氧仪（北京航天东方科技发展有限公司）；S-4800型冷场发射扫描电子显微镜（日本日立公司）DV-Ⅱ型数字黏度计（美国Brookfield公司）。

1.2 实验方法

（1）聚合物的制备

向适量的去离子水中加入AM配成质量分数为25%～30%的溶液，再加入一定量的功能性单体（约占AM单体质量的25%），充分溶解后加入pH调节剂调节体系的pH值为7左右，降温至0℃，然后转至密闭保温容器中；先通氮气除氧20 min，然后加入少量的引发剂过硫酸铵/亚硫酸氢钠（占单体总质量的0.04%），此时温度不能超过5℃，继续通氮气15 min；用带温度计的胶塞密封容器，隔一定时间观察瓶中溶液状态的变化，同时记录温度变化；温度降至40℃时，取出胶块，剪切造粒，装入密封袋中，加入15%的颗粒氢氧化钠，放入90℃烘箱中水解反应3 h；将水解反应后的胶粒取出，在60℃下干燥6 h，粉碎、过筛，得到白色粉末状聚合物样品。

（2）聚合物的相对分子质量测定

参照国家标准GB 12005.1—89《聚丙烯酰胺特性黏度测定方法》，以1 mol/L的NaCl水溶液为溶剂配制质量分数为0.1%～0.02%的聚合物水溶液，在恒温（30±0.1）℃的条件下，使用乌氏黏度计测定聚合物水溶液的流出时间，采用稀释外推法确定共聚物的特性黏数为[η]=976 mL/g，并按国家标准GB/T 12005.10—92《聚丙烯酰胺分子量测定黏度法》提供的公式$\bar{M}=802\times[\eta]^{1.25}$计算合成聚合物的平均相对分子质量[10]。

（3）聚合物微观形貌观察

采用S-4800型冷场发射扫描电子显微镜观察合成聚合物的微观形貌。实验步骤如下：将导电胶固定在样品台上，取数滴待测溶液滴于样品台，放置一段时间使其自然干燥，然后在负压条件下喷金镀膜，在不同放大倍数下观察聚合物的形貌特征并拍照，样品室温度25℃，电压20 kV。

（4）聚合物溶液黏度测定

用模拟地层水配制质量浓度为5000 mg/L的聚合物母液，然后将母液用模拟地层水稀释至2000 mg/L，在85℃、7.34 s^{-1}下用Brookfield DV-Ⅱ型数字黏度计测试聚合物目标液的表观黏度。

（5）聚合物热稳定性测定

将聚合物目标溶液装入安瓿瓶中，抽真空除氧60 min，然后放入85℃的恒温烘箱中老化，间隔一定的时间取样测试聚合物溶液黏度[11]。

（6）驱油实验

驱替实验具体步骤如下：①岩心抽空、饱和水、饱和油后在85℃下老化2 h；②以1.0 mL/min的驱替速率水驱至含水98%；③以1.0 mL/min的驱替速率注入0.3 PV的用模拟地层水配制的质量浓度为2000 mg/L聚合物溶液，后续水驱至含水98%为止，计算采收率。

（7）破乳清水实验

参考Q/HS 2020—2004《原油破乳剂质量检验方法》考察聚合物对CB-B综合油水样破乳、清水效果的影响。

破乳实验具体步骤如下：①在脱水瓶中加入5 mL的用CB-B综合油水样的水配制的质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液，向另外一个脱水瓶中加入5 mL的综合油水样中的水作为空白样；②向脱水瓶中分别补加至80 mL的CB-B油水样；③放入72℃的水浴锅中预热15 min；④分别加入90 mg/L的在用破乳剂BH-132（用酒精稀释至质量分数为10%），摇晃200下，置于水浴锅中，定时观察乳化和脱水情况[12]。

清水实验具体步骤如下：①在脱水瓶中加入5 mL的用CB-B综合油水样中的水配制的质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液，向另外一个脱水瓶中加入5 mL的综合油水样中的水作为空白样；②向脱水瓶中分别补加至80 mL的CB-B油水样中的水；③放入72℃的水浴锅中预热15 min；④分别加入240

mg/L的在用清水剂BHQ-321(先用蒸馏水稀释至质量分数10%)摇晃100下,置于72℃水浴锅中,定时观察水色情况。

2 结果与讨论

2.1 功能单体对共聚物性能的影响

(1)2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸与丙烯酰胺的二元共聚物

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)中除了含有极性基团—SO_3^-以外,还含有支链结构,在聚合物体系中引用AMPS可以提高聚合物链的刚性,从而改善高聚物的高温稳定性能。AMPS与AM以不同投料比合成的系列AM/AMPS共聚物(水解度20%)的相对分子质量见图1,浓度为2000 mg/L的AMPS/AM共聚物溶液在85℃下老化一定时间后的黏度见图2。随着AMPS单体加量的增大,AM/AMPS共聚物的相对分子质量先增高后降低,AMPS加量为AM质量的5%～20%时,AM/AMPS共聚物的相对分子质量并没有大幅度下降,仍可保持在较高水平。随着AMPS单体加量的增大,AM/AMPS共聚物的溶液黏度也先增高后降低。高温老化实验(85℃,60 d)结果表明:引入的功能性单体AMPS能有效提高聚合物的长期热稳定性能,聚合体系中AMPS含量越高,聚合物溶液的黏度保留率越高,即聚合物的长期热稳定性越好。当功能单体AMPS的加量过高时,一方面AM/AMPS共聚物的相对分子质量大幅下降,导致聚合物溶液初始黏度下降;另一方面引入的功能单体提高了AM/AMPS共聚物热稳定性,两方面共同作用使得共聚物溶液的黏度保留率很高,但黏度保留值较低。

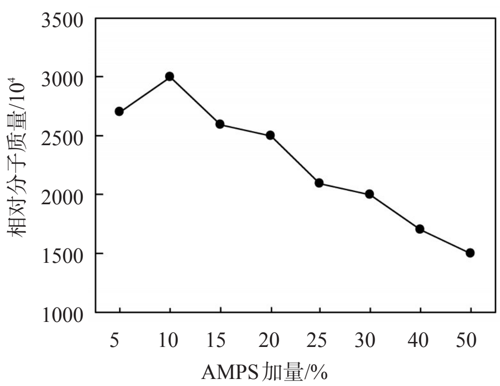


图1 AMPS加量对AM/AMPS共聚物相对分子质量的影响

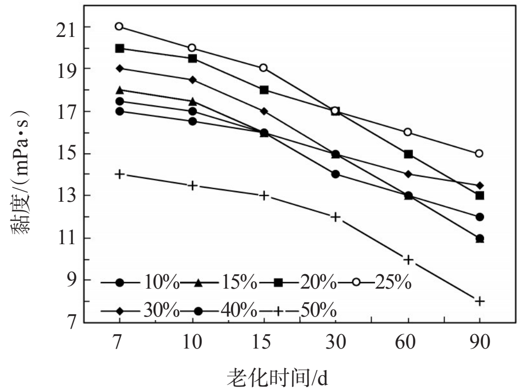


图2 AMPS加量对AM/AMPS共聚物的长期热稳定性能影响

(2)N,N-二甲基丙烯酰胺与丙烯酰胺二元共聚物

N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAM)含有两个甲基,可形成空间支化结构,具有一定的空间位阻作用,根据高温聚合物的分子设计,在聚合体系中引入该类单体可提高聚合物的高温条件下的长期热稳定性能。DMAM加量(相对于AM质量)对AM/DMAM共聚物(水解度15%)的相对分子质量和共聚物溶液黏度的影响见表1,浓度为2000 mg/L的共聚物溶液在85℃下老化一定时间后的黏度见图3。随单体DMAM加量的增加,所合成共聚物的相对

表1 DMAM加量对AM/DMAM共聚物性能的影响

DMAM加量/%	相对分子质量/10⁴	黏度/(mPa·s)
2	2460	21.7
4	2254	16.4
6	1737	12.2
10	1523	8.7

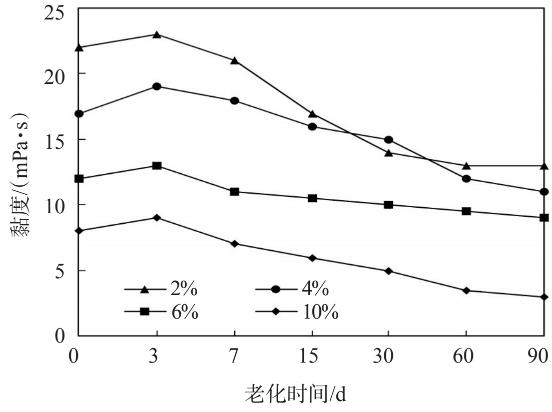


图3 DMAM加量对AM/DMAM共聚物热稳定性的影响

分子质量和聚合物溶液黏度均逐渐降低。随单体DMAM用量的增大，AM/DMAM共聚物在高温条件下的长期热稳定性能的增强，共聚物溶液的黏度保留率很高，但黏度保留值较低。另外AM/DMAM共聚物的水溶性良好，比较容易控制。

从上述实验结果看，AMPS单体在一定的加量范围内（5%～20%），由于磺酸基团较强的水化作用，共聚物的相对分子质量并没有大幅度下降，仍可保持在较高水平，增黏性也保持在较高水平。另外，AMPS单体加量增加可以明显改善聚合物的热稳定性能。DMAM单体加入后，所合成共聚物的相对分子质量和聚合物溶液黏度均随DMAM的增加而降低，长期热稳定性能随DMAM加量的增加而提高。

2.2　三元共聚物的合成

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）中含有极性基团—SO_3^-，可以增强水化层厚度，提高聚合物相对分子质量和增黏性，改善聚合物水溶性，同时对二价钙镁离子的进攻不敏感，有利于共聚物热稳定性和耐盐性的改善。*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺（DMAM）含有两个甲基，形成空间支化结构，具有一定的空间位阻作用，即具有一定的提高分子链刚性的作用。从增黏性角度考虑，与AMPS具有相当的作用，从热稳定性考虑，DMAM和AMPS均具有改善的作用。

DMAM、AMPS、AM质量比对所合成共聚物AM/AMPS/DMAM（水解度15%）的相对分子质量及聚合物溶液黏度的影响见表2。在一定的AMPS加量范围内（10%～25%），由于AMPS具有较高的聚合活性，同时磺酸基团具有较强的水化作用，所合成AM/AMPS/DMAM共聚物的增黏性能明显得到改善。三元共聚物的最佳单体组成配比为：DMAM∶AMPS∶AM=2∶20∶78，AM/AMPS/DMAM

表2　不同*N*,*N*–二甲基丙烯酰胺、AMPS、AM投料比下所合成共聚物的相对分子质量及聚合物溶液的黏度

DMAM、AMPS、AM质量比	相对分子质量/10^4	黏度/(mPa·s)
1∶10∶89	2948	20.2
1∶15∶84	3027	22.7
2∶20∶78	2984	23.6
2∶25∶73	2760	22.8
3∶30∶67	2240	17.6

共聚物的增黏性较AM/AMPS共聚物和AM/DMAM共聚物的明显提高，引入的两种功能性单体起到了互补的作用。

2.3　三元共聚物的增黏性能

AM/AMPS/DMAM三元共聚物与普通聚合物MO4000的增黏性能、耐温性能分别见图4和图5。由图可见，普通线性聚合物MO4000溶液的表观黏度随质量浓度的增加呈平缓增加，这是依靠聚合物本体结构黏度来增加溶液黏度，聚合物质量浓度越高，单位体积内的分子数越多，分子之间的相互吸引和相互缠结的能力增强，视黏度越大。AM/AMPS/DMAM三元共聚物溶液的表观黏度，初期随浓度的增加而缓慢增大，但是当浓度大于1750 mg/L后，黏度迅速上升，这是由于聚合物分子中AMPS、DMAM带有支链，随着分子链的增加，支链相互缠绕、聚集形成网络结构，大大增大了流体力学体积，因此导致溶液的黏度迅速增大。这也表现在AM/AMPS/DMAM三元共聚物的耐温性能大大优于普通聚合物MO4000，具体见图5。

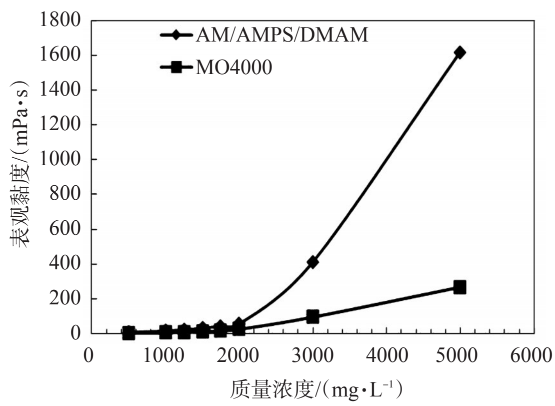


图4　三元共聚物与普通聚合物的增黏性能对比

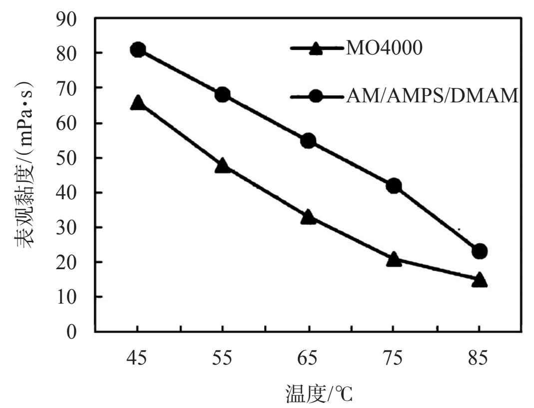
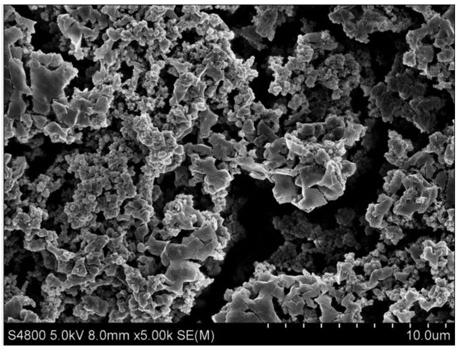


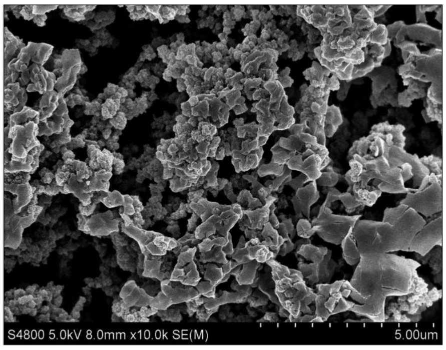
图5　三元共聚物与普通聚合物的耐温性能对比

2.4 AM/AMPS/DMAM 共聚物的微观形貌

图6是1500 mg/L的AM/AMPS/DMAM共聚物在二次水中不同放大倍数下的扫描电镜照片。由图6可以看出,三元共聚物分子链相互缔合成许多缔合聚集体,且形成了相互交叠紧密的网状结构。这说明了在超过一定浓度时,共聚物的支链通过分子间静电作用形成了超分子的空间网络结构,使聚合物分子的流体力学体积显著增大,因此具有独特的增黏能力。



(a) × 5.0 k



(b) × 10.0 k

图6 1500 mg/L的AM/AMPS/DMAM溶液在不同放大倍数下的SEM图片

2.5 驱油性能

合成的AM/AMPS/DMAM共聚物和常规聚合物MO4000的驱油效果对比见表3。在85℃条件下,先进行水驱的采收率相当,然后注入0.3 PV的质量浓度为2000 mg/L聚合物溶液,普通聚合物MO4000体系提高采收率为8.5%,而合成的AM/AMPS/DMAM共聚物提高采收率为19.91%,合成的AM/AMPS/DMAM共聚物的驱油效果明显高于普通聚合物MO4000的,原因是在AM/AMPS/DMAM共聚物合成过程中加入耐水解和耐盐的功能单体,使得聚合物分子在高温高盐水溶液中仍然可以保持一定的舒展,从而保证其溶液黏度,降低油水流度比,提高原油采收率。

表3 AM/AMPS/DMAM共聚物与普通聚合物MO4000的驱油效果对比

驱油体系	孔隙度/%	含油饱和度/%	采收率/%		
			水驱	聚合物驱	总计
MO4000	26.43	84.97	32.61	8.52	41.13
AM/AMPS/DMAM共聚物	26.47	83.95	32.58	13.91	46.49

2.6 聚合物对破乳脱水效果的影响

由上述实验可知,自制的三元共聚物从常规指标及驱油性来说具有较好的效果。从海上反馈信息得知,目前在用的疏水缔合聚合物对油气水处理有着严重的影响,导致流程波动很厉害。为此,在考察聚合物驱油效果的同时,还要考虑后续聚合物对采出液破乳脱水处理的影响。将5 mL的用CB-B综合水样配制的质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液与80 mL的CB-B油水样混合,然后加入90 mg/L的在用破乳剂BH-132,脱水情况见表4。缔合聚合物AP-P4对采出液的乳化最为严重,破乳实验过程中始终没有水析出,其它聚合物或多或少有少量水析出。空白样加入破乳剂之后的脱水量最大,说明破乳剂BH-132对采出液有明显的破乳脱水效果;目前在用的聚合物包括胜利Ⅱ型聚合物、KY-6抗盐聚合物和缔合聚合物AP-P4对破乳剂的破乳效果均或

表4 聚合物对采出液破乳脱水处理的影响

聚合物	BH-132加量/($mg\cdot L^{-1}$)	不同时间后的脱水量/%					
		2 min	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
空白	0	0	tr*	tr*	tr*	0.7	1.0
	90	5.0	12.0	17.0	22.0	36.0	38.0
胜利Ⅱ型聚合物	0	0	1.5	1.6	1.7	5.0	5.0
	90	2.0	5.0	5.5	6.5	8.5	14.0
KY-6抗盐聚合物	0	2.0	3.0	3.5	3.5	4.8	5.0
	90	4.5	5.5	6.0	6.2	8.0	13.0
缔合聚合物AP-P4	0	0	0	0	0	0	0
	90	0	0	0	0	0	0
AM/AMPS/DMAM共聚物	0	3.0	3.8	4.2	4.5	4.8	5.0
	90	5.0	6.0	8.5	10.0	17.0	24.0

*tr表示微量。

多或少存在着的影响，但缔合聚合物AP-P4的影响更大，严重制约着破乳剂作用的发挥。所合成的AM/AMPS/DMAM三元共聚物，虽然对破乳剂的破乳效果有一定的影响，但它比在用其他3种的聚合物要好的多。这是因为AM/AMPS/DMAM三元共聚物分子中不含有疏水基团，因而聚合物分子的亲油性较弱，乳化作用较弱，在产出液中聚合物主要存在于水相中，对破乳剂的影响比疏水缔合聚合物小的多，因而对平台的油水破乳分离基本不会带来影响。

此外，清水实验结果表明，自然沉降时，水色依然无法改变；加入清水剂后，水色较为透明，有很大改观。较空白样，聚合物的加入对水色没有任何促进作用。目前在用驱油聚合物多属于阴离子型聚合物，与阳离子清水剂相互中和，从一定程度上来说，会影响了清水剂清水效果的发挥，但自制AM/AMPS/DMAM共聚物较目前在用的疏水缔合聚合物影响要小的多。

3　结论

所制备AM/AMPS/DMAM三元共聚物具有较强的耐温耐盐性能。在85℃、矿化度32000 mg/L（钙镁离子浓度1000 mg/L）条件下，质量浓度2000 mg/L的聚合物溶液的黏度≥20 mPa·s，85℃下老化2个月后的黏度保留率≥75%，完全满足海上油田条件对驱油用聚合物的性能指标要求。

AM/AMPS/DMAM三元共聚物由于分子中不存在疏水基团，因此采出液后处理过程中不会出现破乳和清水困难问题，对海上油田采出液处理和原油集输不会增加额外的负担。下一步应该针对具体目标油田开展详细的评价，为现场工艺方案设计提供指导。

参考文献：

[1]　罗建辉，张颖，刘玉章，等.具有辫状侧链的梳形抗氧聚合物室内研究[J]. 油田化学，2006，23(1)：59–61.

[2]　郭拥军，张新民，冯如森，等. 抗温疏水缔合聚合物弱凝胶调驱剂室内研究[J].油田化学，2007，24(4)：344–382.

[3]　闫立伟，封明明，苟绍华，等. 耐温抗盐AM-AA-SAS-St四元聚合物驱油剂的合成及性能评价[J].化学研究与应用，2012，24(5)：811–815.

[4]　董丽坚，王彪. 驱油用AST共聚物及其室内性能评定[J].油田化学，1993，10(4)：325–330.

[5]　陈锡荣，黄凤兴. 驱油用耐温抗盐水溶性聚合物的研究进展[J].石油化工，2009，38(10)：1132–1136.

[6]　王玉普，罗建辉，卜若颖，等. 三次采油用抗温抗盐聚合物分析[J].化工进展，2003，22(3)：271–274.

[7]　苟绍华，夏鸿，周利华，等. 水溶性AA/AM/AHPSE/DNDA四元共聚物驱油剂的合成及性能研究[J].化工新型材料，2015，43(10)：150–153.

[8]　黄宁，苏雪霞，史康玲. 水溶性驱油剂国内研究近况[J]. 精细石油化工，2001，9(5)：53–55.

[9]　占程程，赵林. AM/AMPS/DMAM三元共聚物的合成及性能研究[J].应用化工，2005，34(11)：677–679.

[10]　GB/T 12005.10—92，聚丙烯酰胺分子量测定 黏度法[S]. 天津大学，1993.

[11]　SY/T 5862—2008，驱油用聚合物技术要求[S].大庆油田勘探开发研究院，2008.

[12]　Q/HS 2020—2004，原油破乳剂质量检验方法[S]. 中国海洋石油总公司，2005.

Preparation and Properties of the Temperature Resistant and Salt Tolerant AM/AMPS/DMAM Copolymer

REN Yi，YI Fei，LIU Guanjun，SONG Zhixue，TANG Shiwang，ZHU Hongqing

（*CNOOC Energy Technology-Drilling &Production Co.，Tianjin 300452，P R of China*）

Abstract: Most offshore oilfields have special conditions such as large well spacing，high salinity of formation water，and limited platform space. Conventional linear polymer flooding agents are often difficult to meet the special requirements of temperature resistance，salt resistance，long-term stability and easy processing of production fluid. AM/AMPS/DMAM ternary polymer was prepared by copolymerization of 2-acrylamide-2-methylpropionic sulfonic acid（AMPS），*N*，*N*-dimethylacrylamide（DMAM）and acrylamide（AM）with a mass ratio of 78∶20∶2. Due to the introduction of functional monomers，ternary copolymers had good temperature resistance and salt resistance. Under the conditions of 85℃and 32 000 mg/L of water salinity（containing Ca^{2+}，Mg^{2+} 1000 mg/L），the viscosity of the developed polymer solution with the concentration of 2000 mg/L was more than 20 mPa·s，and the retention rate of viscosity was more than 75% after ageing for two months at the temperature of 85℃. At the same time，the developed polymer not only enhanced the oil recovery by 5% higher than did the ordinary polymer，but also had the advantage of easy processing of the produced fluid，which could meet the requirements of offshore platforms and was expected to be applied in offshore oilfields.

Keywords: *temperature resistance and salt-tolerance*；*modified acrylamide*；*EOR*；*oil displacement agent*；*offshore oilfield*