

耐温抗盐缔合聚合物的合成及性能评价

曹绪龙, 刘 坤, 韩玉贵, 何冬月

(中国石化胜利油田分公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘要: 针对胜利油区三类油藏高温高盐的环境, 采用胶束聚合法合成了一种耐温抗盐缔合聚合物 HAWSP, 研究了引发剂、表面活性剂、缔合单体 D_2C_8AM 物质的量分数及耐温抗盐功能单体 $AMPS-Na$ 质量分数对 HAWSP 合成的影响, 将其分子结构进行核磁共振氢谱表征, 并对其溶液性能进行评价。HAWSP 的最佳合成条件为: 复合引发剂为 Y4, 表面活性剂为 NS, D_2C_8AM 物质的量分数为 1.4%~1.6%, $AMPS-Na$ 质量分数为 15%~17.5%。核磁共振氢谱证实 HAWSP 由 AM, D_2C_8AM 和 $AMPS-Na$ 共聚而成。随着溶液中钙镁离子质量浓度的增加, HAWSP 溶液的粘度保留率为 55%~60%, 而抗盐高分子质量聚合物 PAM 溶液的仅为 30%~40%; 在 90 °C 高温下经 120 d 老化后, 质量浓度为 1 500 mg/L 的 HAWSP 溶液的粘度为 15 mPa·s, 而相同质量浓度的 PAM 溶液在老化时间超过 60 d 后产生沉淀, HAWSP 的耐温抗盐、老化稳定和驱油性能明显优于 PAM, 原油采收率提高幅度也明显高于 PAM, 可用作三次采油驱油剂。

关键词: 胶束聚合法 缔合聚合物 耐温抗盐性能 老化稳定性 驱油性能

中图分类号: TE357.431

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2014)02-0010-05

聚合物驱油技术作为油气田提高采收率的主要措施之一, 在三次采油领域得到了广泛应用^[1-4]。用于三次采油的聚合物包括聚丙烯酰胺、耐温抗盐单体聚合物和疏水缔合聚合物等。然而, 随着油藏开采难度的增大, 温度和矿化度随之升高, 部分驱油用聚合物已不能满足三类油藏开发的要求, 主要表现在增粘性、长期稳定性和更恶劣油藏环境下的适应性等方面^[5-10]。为此, 针对胜利油区三类油藏高温高盐的环境, 采用胶束聚合法合成了一种耐温抗盐缔合聚合物 HAWSP, 该聚合物分子结构中含有缔合单体 D_2C_8AM 和耐温抗盐功能单体 $AMPS-Na$ ^[11-13], 疏水缔合作用和耐温抗盐作用具有明显的协同效应, 可使聚合物在高温高矿化度油藏条件下保持优异的增粘性能, 同时使聚合物的长期稳定性能得到明显提高; 并重点研究了引发剂、表面活性剂、缔合单体物质的量分数和耐温抗盐功能单体质量分数对聚合物溶液性能的影响, 以及聚合物溶液的耐温抗盐性能、老化稳定性和驱油性能。

1 实验器材与方法

1.1 实验器材

实验试剂包括: 丙烯酰胺 (AM); 2-丙烯酰胺

基-甲基丙磺酸 (AMPS), 工业级, 使用时先采用氢氧化钠中和; 氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠、氯化钠、氯化镁、氯化钙、过硫酸钾 (KPS)、偶氮二异丁啉唑啉盐酸盐 (AIBI)、低温氧化还原引发剂 (MR)、辅助引发剂 (LI), 均为分析纯; 表面活性剂 SDS, SDBS, AEO 和 NS, 均为分析纯; 缔合单体 N, N-二辛基丙烯酰胺 (D_2C_8AM), 自制; 去离子水。

实验仪器包括: Brookfield DV-III 粘度计; 电子天平, 精度为 ± 0.001 g; 磁力搅拌器; 超级恒温水浴, 精度为 ± 0.1 °C; 恒温烘箱, 精度为 0.1 °C; 高纯氮气 (体积分数为 99.999%); RFJ 型安瓿瓶封口机; 刻度吸管、烧杯等玻璃仪器若干。

1.2 实验方法

HAWSP 的合成 HAWSP 的合成步骤包括: ①在 2 000 mL 烧杯中加入适量的去离子水, 按照一定的比例加入 AM, D_2C_8AM , $AMPS-Na$ 和乙二胺四乙酸二钠以及表面活性剂等充分搅匀, 然后降温至 5 °C, 并通高纯氮气除氧 30 min; ②在聚合体系温度为 5 °C 的条件下, 加入一定量的复合引发剂进行绝热聚合, 绝热聚合时间为 8 h, 同时记录聚合体系内部温度; ③取出胶体, 用剪刀剪成粒径约为 1 mm 的颗粒, 按照理论水解度为 20% 加入氢氧化钠, 于 105 °C 恒温水浴中水解 3 h; ④将水解后的聚合物胶

收稿日期: 2013-12-30。

作者简介: 曹绪龙, 男, 教授级高级工程师, 博士, 从事油田提高采收率技术研究。联系电话: (0546)8715384, E-mail: caoxulong.slyt@sinopec.com。

基金项目: 国家科技重大专项“高温高盐油田提高采收率技术”(2011ZX05011)。

体颗粒置于105℃的鼓风干燥箱中干燥2h,经粉碎和筛分得到白色或微黄色的耐温抗盐缔合聚合物干粉;⑤将步骤④得到的聚合物干粉利用无水乙醇洗涤多次,得到白色的耐温抗盐缔合聚合物干粉。

表观粘度测试 将耐温抗盐缔合聚合物干粉样品用模拟盐水配制成质量分数为0.5%的母液,模拟盐水总矿化度为 2×10^4 mg/L,其中钙离子质量浓度为420 mg/L,镁离子质量浓度为110 mg/L;并用模拟盐水稀释至质量浓度为1500 mg/L;采用Brookfield DV-III粘度计,在温度为90℃、剪切速率为 7.34 s^{-1} 的条件下测定溶液表观粘度。

驱油性能评价 实验采用双管并联;岩心长度为30 cm,直径为2.5 cm;高、低渗透管渗透率变异系数为0.2~0.6,平均渗透率为 $1000 \times 10^{-3} \sim 4500 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;原油粘度为50 mPa·s;实验温度为85℃,注入速率为0.46 mL/min。实验步骤包括:①先水驱至高渗透管含水率达到100%;②转注0.3倍孔隙体积的聚合物溶液;③注聚合物溶液后转水驱,直至含水率达到98%以上,计算采收率。

2 HAWSP合成影响因素

2.1 引发剂

根据自由基聚合动力学理论,聚合物分子动力学链长与引发剂浓度的平方根成反比,若要制备高分子质量的聚合物,保持聚合体系低自由基浓度是非常重要的^[14]。而多数研究表明,在聚合反应过程中,体系温度不断升高会使引发剂的分解速率明显增加,采用单一引发剂难以合成高分子质量的聚合物,因此丙烯酰胺类聚合物合成中广泛使用复合引发剂^[15-18]。复合引发剂包含多种不同类型、不同分解温度的引发剂,随着聚合体系温度的增加,在特定的温度段进行分解产生自由基引发单体聚合,通过合理设计复合引发剂的类型和浓度,可控制聚合体系始终维持较低自由基浓度,使聚合反应平稳发生,可制备高分子质量甚至超高分子质量的聚合物。

设计了Y1(MR和KPS),Y2(MR,AIBI和KPS),Y3(MR和AIBI),Y4(MR,AIBI和LI)共4种复合引发剂,由复合引发剂对HAWSP聚合体系升温速率的影响(图1)可以看出,复合引发剂组成对升温速率影响较大。当引发剂中含有KPS时,升温速率较快,而采用低温氧化还原引发剂MR和水溶性偶氮引发剂AIBI组成的复合引发剂时,升温速率明显降低,在此基础上引入一种辅助引发剂LI形成的复合

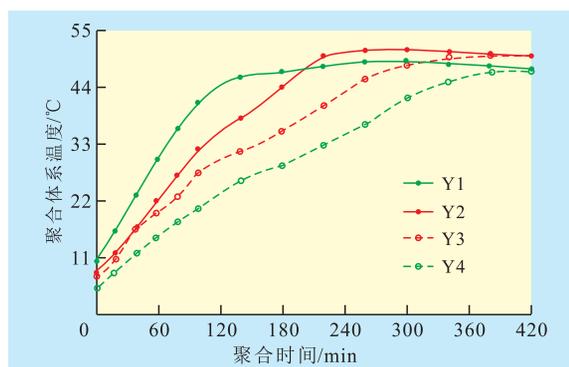


图1 复合引发剂组成对HAWSP聚合体系温度的影响

引发剂Y4升温速率进一步降低,聚合反应更加缓慢平稳,有利于制备具有高效增粘性的耐温抗盐缔合聚合物。

在Y1,Y2,Y3和Y4这4种复合引发剂条件下制备的聚合物体系的表观粘度分别为5.2,7.8,15.2和25.5 mPa·s,在复合引发剂Y4条件下制备的HAWSP的增粘性明显优于其他3种复合引发剂。因此,Y4是理想的HAWSP合成用复合引发剂。

2.2 表面活性剂

疏水缔合聚合物合成方法较为复杂,这是由于在合成过程中很难将疏水单体和水溶性单体充分混合。胶束聚合法是公认的制备高效增粘性疏水缔合聚合物最有效的方法^[19-20]。胶束聚合法制备的疏水缔合聚合物,疏水链是以微嵌段的形式分布在聚合物大分子主链上,疏水链的这种微嵌段分布大大降低了疏水基团之间形成疏水微区时的熵阻力,使聚合物临界缔合浓度大幅降低,增粘能力加强。

采用胶束聚合法制备耐温抗盐缔合聚合物,需要在聚合体系中加入表面活性剂。表面活性剂的加入对聚合反应的影响主要体现在3个方面:①增溶缔合单体,使其与水溶性单体进行共聚;②调整疏水微嵌段的结构,控制其在大分子主链上的分布;③链转移作用,过多的表面活性剂将大幅降低疏水缔合聚合物的分子质量而使增粘性变差。

由表面活性剂对HAWSP表观粘度的影响(图2)可知,表面活性剂的类型和质量浓度对HAWSP的表观粘度具有明显的影响。相对于SDS,SDBS和AEO,表面活性剂NS增溶效果最好,链转移作用弱,制备的HAWSP增粘性能较好;当NS的质量浓度为400~500 mg/L时,溶液粘度大于40 mPa·s。

2.3 D₂C₈AM物质的量分数

在一定的范围内,随着缔合单体物质的量分数的增大,分子间缔合形成的结构粘度大幅增加,但是在缔合单体物质的量分数过高时,疏水缔合聚合

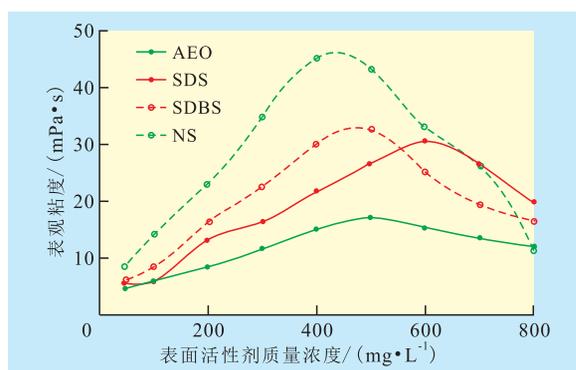


图2 表面活性剂对HAWSP表观粘度的影响

物的分子质量大幅下降,且分子内缔合作用远超过分子间缔合作用,溶液粘度大幅降低,同时还可能导致聚合物不溶解。为此考察了 D_6C_8AM 物质的量分数(疏水单体占总单体的物质的量分数)对HAWSP表观粘度的影响。实验结果表明,当 D_6C_8AM 的物质的量分数为0.4%~1.6%时,随着物质的量分数的增加,溶液粘度增大,这是因为 D_6C_8AM 的物质的量分数增加后,疏水单体在主链上形成的疏水微嵌段越长,更易形成分子间缔合。但是在 D_6C_8AM 的物质的量分数大于1.6%后,由于疏水单体的链转移作用导致聚合物分子质量降低,分子间缔合作用减弱,溶液粘度大幅度降低。因此, D_6C_8AM 的物质的量分数为1.4%~1.6%较为合适。

2.4 AMPS-Na质量分数

引入各种功能单体是改善聚合物耐温抗盐性能的主要途径之一^[21]。因此,在疏水缔合聚合物分子中引入耐温抗盐功能单体AMPS-Na,AMPS-Na分子结构中具有对盐不敏感的磺酸基团,可使疏水缔合聚合物在高温高盐尤其是高钙镁离子的条件下仍能保持较高的粘度,又由于结构单元中含有庞大的侧基,其共聚物在高温高盐条件下的长期稳定性将得到明显改善。为此考察了AMPS-Na质量分数(AMPS-Na占总单体的质量分数)对HAWSP表观粘度的影响。实验结果表明,在一定范围内,随着AMPS-Na质量分数的增加,HAWSP的表观粘度增大,当AMPS-Na的质量分数为15%~17.5%时,HAWSP的表观粘度大于40 mPa·s;而在AMPS-Na质量分数超过17.5%后,HAWSP的表观粘度降低,这可能是过多的AMPS-Na使缔合作用被削弱,造成HAWSP分子质量的下降,从而影响了增粘性能。因此,AMPS-Na的质量分数为15%~17.5%比较合适。

综上所述,确定了HAWSP的主要合成条件为:复合引发剂为Y4,表面活性剂为NS,缔合单体

D_6C_8AM 物质的量分数为1.4%~1.6%,耐温抗盐功能单体AMPS-Na质量分数为15%~17.5%,在此条件下制备了分子质量为 1.05×10^7 g/mol的耐温抗盐缔合聚合物。

3 HAWSP分子结构表征

采用 D_2O 为溶剂,利用ARX400核磁共振仪(400 MHz,Bruker公司)对HAWSP的分子结构组成进行了核磁共振氢谱分析,并利用端甲基上的氢和主链上亚甲基的氢的峰面积比确定了HAWSP的分子结构^[22-26]。

根据HAWSP的核磁共振氢谱可知:①化学位移 $\delta = 2.0214 \times 10^{-6}$ 对应主链上的次甲基Hb,Hd,Hf和Hh。②化学位移 $\delta = 3.4643 \times 10^{-6}$ 对应AMPS-Na中的Hj,证实了含有AMPS-Na结构单元。③化学位移 $\delta = 1.1442 \times 10^{-6}$ 对应亚甲基单元。通过峰面积可以看出, $\delta = 1.1442 \times 10^{-6}$ 对应亚甲基峰的面积与 $\delta = 2.0214 \times 10^{-6}$ 对应次甲基峰的面积之比大于2,说明 $\delta = 1.1442 \times 10^{-6}$ 处对应的亚甲基峰不仅含有主链上的亚甲基Ha,Hc,He和Hg,还含有 D_6C_8AM 中的亚甲基单元,证实了 D_6C_8AM 的存在;④化学位移 $\delta = 0.9964 \times 10^{-6}$ 对应端甲基单元。通过峰面积可见, $\delta = 0.9964 \times 10^{-6}$ 处对应端甲基峰面积(1.1983)与 $\delta = 2.0214 \times 10^{-6}$ 处对应次甲基峰面积(3.3951)之比为35.295%,这与投料比(优化后物质的量比AM:AMPS-Na: $D_6C_8AM = 1.549:0.073:0.026$)中的端甲基物质的量(由AMPS-Na和 D_6C_8AM 中的端甲基组成,为0.5907 mol)与次甲基物质的量(1.6477 mol)的比值(35.85%)非常接近,说明化学位移 $\delta = 0.9964 \times 10^{-6}$ 对应端甲基单元由AMPS-Na和 D_6C_8AM 中的端甲基组成,证实了AMPS-Na和 D_6C_8AM 的存在。

4 HAWSP溶液性能评价

以超高分子质量抗盐聚合物PAM(分子质量为 2.5×10^7 g/mol)为对比,对耐温抗盐缔合聚合物HAWSP(分子质量为 1.05×10^7 g/mol)的溶液性能进行了评价。

4.1 耐温抗盐性能

评价了质量浓度均为1500 mg/L的HAWSP和PAM溶液在不同温度和不同钙镁离子质量浓度条件下的表观粘度,其中温度分别为90和95℃,钙镁

离子质量浓度为 87~874 mg/L(总矿化度为 3×10^4 mg/L,钙离子与镁离子质量浓度比为 2:1)。实验结果(图3)表明,聚合物的分子结构类型与其耐温抗盐性能密切相关,HAWSP在高温高盐条件下仍能保持较高的粘度,优于PAM。当溶液中钙镁离子质量浓度从 87 mg/L增加到 874 mg/L时,HAWSP溶液的粘度保留率为 55%~60%,而抗盐高分子质量聚合物 PAM 溶液的仅为 30%~40%,HAWSP溶液的粘度远远大于同等条件下的 PAM 溶液的粘度,甚至出现了“盐增稠”现象。这是因为 HAWSP 溶液的粘度由结构粘度和非结构粘度组成,其中非结构粘度只与单分子链的流体力学体积有关,而结构粘度主要与疏水基团之间的缔合作用有关,是 HAWSP 粘度的主要组成部分,当矿化度、温度和钙镁离子质量浓度较高时,仍然存在分子间的相互缔合作用,这种分子间相互作用使得 HAWSP 溶液在高温高盐条件下依然保持较高的粘度^[27]。

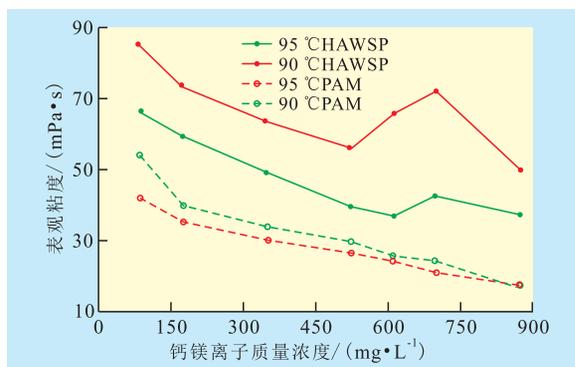


图3 HAWSP与PAM溶液耐温抗盐性能对比

4.2 老化稳定性

采用总矿化度为 2×10^4 mg/L(钙镁离子质量浓度分别为 420 和 110 mg/L)的模拟盐水配制质量浓

度均为 1 500 mg/L 的 HAWSP 和 PAM 溶液,将其装入 20 mL 的安瓿瓶中,通高纯氮气除氧 10 min 后进行火焰密封,置于 90 °C 恒温烘箱中进行高温老化,并定期取出测试粘度。实验结果(图4)表明,HAWSP 的老化稳定性明显优于 PAM,在 90 °C 高温下经 120 d 老化后,溶液粘度大于 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,而 PAM 在老化时间超过 60 d 后产生沉淀。缔合单体和耐温抗盐功能单体的协同作用是老化稳定性优异的原因,耐温抗盐功能单体 AMPS-Na 具有对盐不敏感的磺酸基团和庞大的侧基,且具有抑制酰胺基水解的作用,而缔合单体 D,C₈AM 能形成分子链间的缔合作用,这些均有利于老化稳定性的提高。

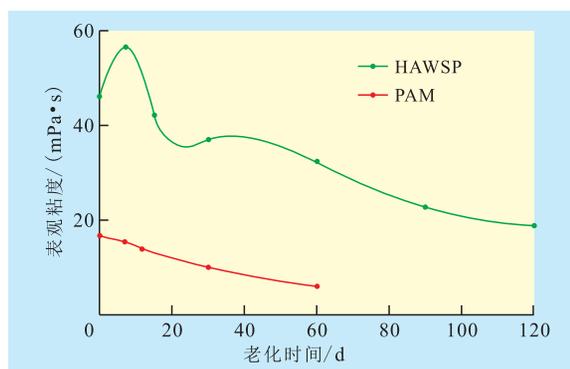


图4 HAWSP与PAM溶液老化稳定性对比

4.3 驱油性能

从聚合物驱提高采收率性能评价结果(表1)可以看出,HAWSP 提高采收率幅度高于同等条件下的 PAM,尤其是在渗透率变异系数为 0.5 和 0.59 时,HAWSP 比 PAM 提高了 4.8% 和 4.5%,驱油效果明显。分析认为,HAWSP 溶液由于疏水缔合作用形成致密的空间网络结构,表现出更强的粘弹性效应,更有利于提高驱油效率。

表1 聚合物驱提高采收率性能评价结果

聚合物类型	渗透率 / $10^{-3} \mu\text{m}^2$		渗透率变异系数	含油饱和度, %	水驱理论采收率, %	最终采收率, %	提高采收率幅度, %
	低渗透管	高渗透管					
HAWSP	972	1 495	0.21	80	69.6	83.7	14.1
PAM	980	1 518	0.22	81.4	64	76.1	12.1
HAWSP	1 482	4 436	0.5	77.1	58.5	81.6	23.1
PAM	1 486	4 523	0.51	82.8	49	67.3	18.3
HAWSP	1 820	7 104	0.59	77.1	46	72.6	26.6
PAM	1 611	6 971	0.62	81.7	41.5	63.6	22.1

5 结论

通过优化合成条件,确定了 HAWSP 聚合物的主要合成条件:复合引发剂为 Y4,表面活性剂为

NS, D,C₈AM 的物质的量分数为 1.4%~1.6%, AMPS-Na 质量分数为 15%~17.5%,可制备分子质量为 1.05×10^7 g/mol 的耐温抗盐缔合聚合物。对 HAWSP 的分子结构进行了核磁共振氢谱表征,证实了 HAWSP 由 AM, D,C₈AM 和 AMPS-Na 共聚而成。

耐温抗盐缔合聚合物 HAWSP 的耐温抗盐性、长期稳定性和驱油性能明显优于抗盐高分子质量聚合物 PAM, 原油采收率提高幅度明显高于 PAM, 可用作三次采油驱油剂。

参考文献:

- [1] Khabeev N, Inogamov N. Simulation of micellar-polymer flooding of a layered oil reservoir of nonuniform thickness [J]. Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, 2008, 49(6): 985-991.
- [2] Samanta A, Bera A, Ojha K, et al. Comparative studies on enhanced oil recovery by alkali-surfactant and polymer flooding [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technologies, 2012, 2(2): 67-74.
- [3] Zhang Z, Li J, Zhou J. Microscopic roles of "viscoelasticity" in HP-MA polymer flooding for EOR [J]. Transport in Porous Media, 2011, 86(1): 199-214.
- [4] Ramazani S A A, Nourani M, Emadi M, et al. Analytical and experimental study to predict the residual resistance factor on polymer flooding process in fractured medium [J]. Transport in Porous Media, 2010, 85(3): 825-840.
- [5] Wyatt K, Pitts M J, Surkalo H, et al. Field chemical flood performance comparison with laboratory displacement in reservoir core [C]. SPE 89385, 2004.
- [6] 刘剑, 张立娟, 高伟栋, 等. 聚合物溶液在低渗透油层中的适应性实验研究 [J]. 油气地质与采收率, 2010, 17(3): 71-73.
- [7] 孙焕泉. 胜利油田三次采油技术的实践与认识 [J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(3): 262-266.
- [8] 曹瑞波, 王晓玲, 韩培慧, 等. 聚合物驱多段塞交替注入方式及现场应用 [J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(3): 71-73.
- [9] 袁斌, 韩霞. 泡沫复合驱污水配注聚合物溶液粘度损失原因及对策 [J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(2): 83-86.
- [10] 宋新旺, 李哲. 缔合聚合物在多孔介质中的渗流运移特征 [J]. 油气地质与采收率, 2012, 19(4): 50-52.
- [11] 姜晨钟, 陈新钢, 章君, 等. 耐温抗盐型聚丙烯酰胺研究进展 [J]. 应用科技, 2000, 27(8): 27-28.
- [12] 刘平德, 吴肇亮, 牛亚斌, 等. 耐温抗盐聚合物 KY 的合成及性能影响因素 [J]. 石油钻采工艺, 2004, 26(4): 69-71, 85.
- [13] 王中华, 张辉, 黄弘军. 耐温抗盐聚合物驱油剂的设计与合成 [J]. 钻采工艺, 1998, 21(6): 62-64, 67-68.
- [14] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [15] 陈晓蕾. 共聚法合成阴离子型聚丙烯酰胺石油驱油剂的研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
- [16] 张玉凤, 沈静, 苏文强. 合成工艺对非离子聚丙烯酰胺相对分子质量的影响 [J]. 东北林业大学学报, 2006, (5): 110-112.
- [17] 庞雪君. 丙烯酰胺类聚合物水解度测定方法的改进 [J]. 油气地质与采收率, 2010, 17(1): 71-73.
- [18] 马自俊, 金日辉. 丙烯酰胺水溶液聚合的几种氧化还原引发体系的研究 [J]. 精细石油化工, 1997, (1): 41-43.
- [19] Hill A, Candau F, Selb J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis [J]. Macromolecules, 1993, 26(17): 4 521-4 532.
- [20] Bock J K. Syntactic persistence in language production [J]. Cognitive Psychology, 1986, 18(3): 355-387.
- [21] 薛新生, 张健, 舒政, 等. 剪切方式对疏水缔合聚合物溶液性能的影响 [J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(1): 59-62.
- [22] Volpert E, Selb J, Candau F. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide [J]. Polymer, 1998, 39(5): 1 025-1 033.
- [23] Volpert E, Selb J, Candau F. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization [J]. Macromolecules, 1996, 29(5): 1 452-1 463.
- [24] Xue W, Hamley I W, Castelletto V, et al. Synthesis and characterization of hydrophobically modified polyacrylamides and some observations on rheological properties [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(1): 47-56.
- [25] Regalado E J, Selb J, Candau F. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains [J]. Macromolecules, 1999, 32(25): 8 580-8 588.
- [26] Castelletto V, Hamley I W, Xue W, et al. Rheological and structural characterization of hydrophobically modified polyacrylamide solutions in the semidilute regime [J]. Macromolecules, 2004, 37(4): 1 492-1 501.
- [27] 薛新生, 周薇, 向问陶, 等. 螯合剂 GX 对疏水缔合聚合物溶液粘度保留率的影响 [J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(4): 50-53.

编辑 经雅丽

欢迎订阅《油气地质与采收率》