

油田化学品与油品添加剂

## 用于中低渗油藏的表面活性聚合物驱油剂

胡俊<sup>1,2</sup>, 金诚<sup>2,3</sup>, 施雷庭<sup>1,2\*</sup>, 郭拥军<sup>2,4</sup>

(1. 西南石油大学 石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 3. 西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500; 4. 四川光亚聚合物化工有限公司, 四川 成都 610500)

**摘要:** 以表面活性单体 *N*-十六烷基-*N*-磺基丙烯酰胺 (NS)、丙烯酰胺 (AM) 为原料, 采用水溶液自由基聚合制备了低相对分子质量的表面活性聚合物 (PAS)。利用 FTIR 对其进行了结构表征, 考察了 PAS 作为驱油剂的增黏、乳化、注入、提高采收率相关性能。在 45 °C、NaCl 矿化度为 2410 mg/L 条件下, 质量浓度为 1000 mg/L 的 PAS 溶液表观黏度为 32.6 mPa·s, 高于相对分子质量为  $8.0 \times 10^6$  的部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM, 18.9 mPa·s); 在 PAS 质量浓度为 1000 mg/L 的条件下, 其与原油形成的乳液 120 min 析水率为 5.0%, 3 次吸附后表观黏度保留率为 114.11%, 吸附后仍具有较好的乳化性; 在渗透率为  $0.025 \mu\text{m}^2$  的岩心中注入平稳压力为 1.02 MPa; 在岩心渗透率为  $0.1 \mu\text{m}^2$  的条件下, PAS 驱能在水驱基础上提高采收率 19.02%, 比 HPAM 驱高 5.00%, 与 HPAM-碳酸钠-石油磺酸钠三元体系提高采收率相当, 仅低 0.58%。

**关键词:** 表面活性聚合物; 中低渗油藏; 聚丙烯酰胺; 乳化性能; 提高采收率; 油田化学品  
**中图分类号:** TQ317; TE357 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2064-09

## Surface active-polymer flooding agent for medium and low permeability reservoir

HU Jun<sup>1,2</sup>, JIN Cheng<sup>2,3</sup>, SHI Leiting<sup>1,2\*</sup>, GUO Yongjun<sup>2,4</sup>

(1. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Development Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 4. Sichuan Guangya Polymer Chemical Co., Ltd., Chengdu 610500, Sichuan, China)

**Abstract:** Surfactant-polymer (PAS) with relative low molecular mass was prepared from free radical polymerization of surfactant monomer *N*-hexadecyl-*N*-sulfoacrylamide (NS) and acrylamide (AM), characterized by FTIR, and was investigated as an oil displacement agent for analysis on the related properties such as viscosity increase, emulsification, injection and enhanced oil recovery. At 45 °C and NaCl degree of mineralization of 2410 mg/L, PAS solution with a mass concentration of 1000 mg/L displayed an apparent viscosity of 32.6 mPa·s, which was higher than that of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) with a relative molecular mass of  $8.0 \times 10^6$  (18.9 mPa·s). Meanwhile, the water dissolution rate of emulsion formed from PAS and crude oil was 5.0% in 120 min, and the apparent viscosity retention rate after three adsorptions was 114.11%, showing good emulsification capacity after adsorption. The stable injection pressure was 1.02 MPa at the sandstone core with a permeability of  $0.025 \mu\text{m}^2$ . When the core permeability was  $0.1 \mu\text{m}^2$ , PAS flooding improved oil recovery by 19.02% over water flooding, 5.00% over flooding by HPAM flooding and comparable to flooding by HPAM-sodium carbonate-sodium petroleum sulfonate system, only 0.58% lower.

**Key words:** surface active polymers; medium and low permeability reservoir; polyacrylamide; emulsifying property; enhanced oil recovery; oil field chemicals

在中国已探明的石油储量中,中低渗油藏储量超40%。因此,中低渗油藏的开发对于提高中国原油的产量意义重大<sup>[1-2]</sup>。但由于其渗透率低、孔隙小且结构复杂,开采难度较高,致使中低渗油层采收率较低。

目前,聚合物驱是提高采收率的重要手段,各种结构类型的聚合物、聚合物-表面活性剂二元体系(PS)以及聚合物-表面活性剂-碱三元体系(APS)广泛运用于三次采油并取得预期效果<sup>[3-7]</sup>,但对中低渗油藏的应用效果较差。一方面,高相对分子质量、高表观黏度的聚合物在中低渗条件下注入困难<sup>[8-9]</sup>,而低相对分子质量、低表观黏度的聚合物虽然注入性好,但不利于波及效率和驱油效率的提高;另一方面,PS和APS能降低油水界面张力、乳化原油,从而提高驱油效率<sup>[10-13]</sup>,复配低相对分子质量的聚合物也能较好地提高采收率。但APS中碱与表面活性剂用量较大、注入过程中有色谱分离的现象,导致实际使用成本较高,现场采收率提高幅度也低于室内效果<sup>[10,14-15]</sup>。因此,具有表面活性的聚合物(表面活性聚合物)体系是解决上述问题的理想选择。但目前较多文献报道<sup>[16-20]</sup>,应用在稠油乳化降黏方面的表面活性聚合物,其分子结构设计注重乳化性,活性单体含量高、相对分子质量非常低,性能不能满足驱油剂的要求,所以,将其作为驱油剂的研究较少<sup>[21]</sup>。少数文献中将表面活性聚合物作为驱油剂对其表观黏度、表面活性、提高采收率等性能进行了研究<sup>[22-24]</sup>,但主要针对中高渗油藏,对中低渗油藏的研究较少。此外,现有的一些表面活性聚合物组成复杂<sup>[25]</sup>,导致稳定性差,生产成本低,表面活性聚合物的使用浓度也较高<sup>[20]</sup>。表面活性单体也多为阳离子型和非离子型<sup>[16-17]</sup>,前者在地层的吸附量较大,后者对温度比较敏感<sup>[26-27]</sup>,使用时均会受到油藏条件的限制。

本文用丙烯酰胺(AM)与表面活性单体*N*-十六烷基-*N*-磺基丙烯酰胺(NS)共聚,制备了一种低相对分子质量的表面活性聚合物(PAS)。通过FTIR对PAS进行了结构表征,研究了PAS的增黏、抗盐、乳化、抗吸附、界面张力、注入、驱油等性能。旨在合成一种在中低渗条件下注入性好,且兼具良好增黏性能和乳化性能的聚合物,为大幅提高中低渗油藏采收率提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

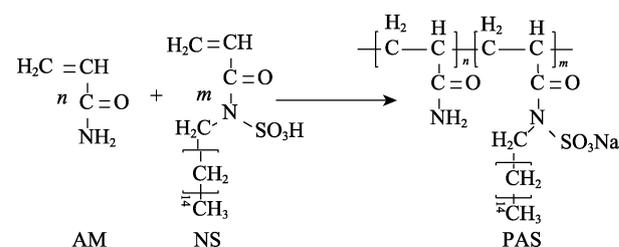
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、NaOH、NaCl、NaHSO<sub>3</sub>、冰醋酸、甲酸钠、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、尿

素、无水乙醇、石英砂(100~120目)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、硝酸铈铵(CNN),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;AM、HPAM(相对分子质量8.0×10<sup>6</sup>,水解度20%)、NS,工业级,四川光亚聚合物化工有限公司;石油磺酸钠,工业级,大庆炼化公司;石英砂胶结柱状均质小岩心(25 mm×100 mm)、石英砂胶结均质方岩心(45 mm×45 mm×300 mm),江苏拓创科研仪器有限公司;原油为中国某油田的脱水原油;纯水,自制;本文使用的APS是由相对分子质量为8.0×10<sup>6</sup>的HPAM与石油磺酸钠、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>复配而成, $m(\text{HPAM}):m(\text{石油磺酸钠}):m(\text{Na}_2\text{CO}_3)=1:3:12$ 。

VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;DV-III黏度计,美国Brookfield公司;HJ-6多头磁力搅拌器,江苏科析仪器有限公司;DGH-9240型电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;S-90C恒速搅拌器,上海申胜生物技术有限公司;PHS-3C pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;TX-500C旋转滴式界面张力仪,北京品智创思精密仪器有限公司;DD-5高速离心机,金坛科兴仪器厂;DWC-7型超声波超快速高精度油品脱水仪,山东菏泽市新世纪电子技术研究所;DQT-2型多功能岩心驱替装置,海安石油科研仪器有限公司。

### 1.2 表面活性聚合物的合成

PAS的合成路线如下所示。



将250 g(3.52 mol)AM加入到1 L烧杯中,加入583 g纯水将其溶解。然后加入2.5 g(0.007 mol)NS单体、5 g AEO-9和5 g(0.06 mol)NaHCO<sub>3</sub>,并搅拌使其充分溶解。溶解均匀后加入EDTA 0.1 g、甲酸钠0.2 g,纯水154 g,并使用冰醋酸和NaOH溶液(质量分数为30%)调节pH至8.0。放入冰盐水(质量分数为30%的CaCl<sub>2</sub>溶液)中降温至0℃,取出烧杯加入CNN和NaHSO<sub>3</sub>各0.1 g,并搅拌均匀,5~6 min后溶液黏度增加,则视为引发,将烧杯放入泡沫保温箱中绝热反应6 h。反应结束后取出胶体用剪刀剪碎(粒径3~4 mm)。每100 g胶体中加2.8 g NaOH,放入95℃电热鼓风干燥箱中水解2 h,接着在95℃下干燥1.5 h,最后用粉碎机进行粉碎,并过20目的筛网,获得PAS干粉。聚合物的相对

分子质量和水解度参照标准 SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》进行测试,经测试,PAS 相对分子质量为  $6.0 \times 10^6$ ,水解度为 18.6%。

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 FTIR 测试

将产品与溴化钾按质量比 1:100 混合后进行压片制样,用 FTIR 进行表征。

#### 1.3.2 脱水原油的制备

使用超声波超快速高精度油品脱水仪对原油进行脱水,先将现场取的油水混合物 1 L 加入超声波超快速高精度油品脱水仪中,开启循环水降温,然后选择自动模式进行脱水,最后将脱水后的原油放出,制得脱水原油。

#### 1.3.3 样品的提纯

将一定量的 PAS 干粉加入纯水中,以 400 r/min 的速率搅拌 2 h,配制质量浓度为 15000 mg/L 的 PAS 溶液 1 L。再将 PAS 溶液倒入 5 L 无水乙醇中,并进行搅拌,使聚合物析出。将析出的聚合物用无水乙醇洗涤 5 次,洗涤后用剪刀将聚合物剪碎,并放入 500 mL 无水乙醇中浸泡 12 h。最后,将浸泡后的聚合物置于 95 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 1 h,再粉碎、过 20 目的筛网,获得提纯后的 PAS。

#### 1.3.4 表观黏度的测试

将一定量未提纯的 PAS 干粉加入矿化度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液中,以 400 r/min 的速率搅拌 2 h,配制质量浓度为 5000 mg/L 的 PAS 溶液 400 mL。然后用模拟盐水将质量浓度为 5000 mg/L 的聚合物溶液稀释成质量浓度为 100、200、400、600、800、1000 mg/L 的目标液,在 45 °C 下采用黏度计进行表观黏度测量,得到不同质量浓度聚合物溶液的表观黏度(剪切速率为  $7.34 \text{ s}^{-1}$ )。使用不同矿化度的 NaCl 溶液配制和稀释聚合物溶液,可获得不同矿化度条件下聚合物的表观黏度(剪切速率为  $7.34 \text{ s}^{-1}$ )。

#### 1.3.5 界面张力测试

在 45 °C 下,使用旋转滴式界面张力仪测量原油和聚合物溶液之间的界面张力(IFT)。在 3000 r/min 的转速下测量水相中油滴的长径与短径,并根据测量值计算 IFT。每 5 min 测量 1 次,每个样品测量 3 次,取平均值。

#### 1.3.6 乳化性能测试

按照 1.3.4 节所述方法获得不同矿化度、不同质量浓度的聚合物溶液。将聚合物溶液与脱水原油按照不同体积比(总体积保持为 40 mL)加入 50 mL 具塞量筒中,将量筒放在 45 °C 水浴中保温 2 h,然后将量筒上下振荡 200 次进行乳化,乳化后将量筒放入 45 °C 水浴中保温,观察不同时间内层析出水的体积( $V_t$ )。根据所加入水的体积( $V_0$ ),由式

(1) 计算析水率:

$$R/\% = \frac{V_t}{V_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: $R$  为析水率,%; $V_t$  为记录时间点量筒下层析出水体积,mL; $V_0$  为初始加入水的体积,mL。

#### 1.3.7 抗吸附性能测试

将石英砂(100~120 目)和高岭土以质量比 95:5 装入密封袋中摇晃混匀,制得砂土,待用。称取上述砂土 150 g,加入带盖的玻璃样品瓶中,再加入 450 g 质量浓度为 1000 mg/L 的 PAS 溶液或 HPAM 溶液,使固液质量比为 1:3,拧紧盖子,摇匀,置于 45 °C 电热鼓风干燥箱中,每 6 h 摇匀一次,24 h 后离心分离,取上清液测表观黏度。取上清液,按固液质量比为 1:3 再加入混合好的砂土,重复 5 次以上步骤。

#### 1.3.8 注入性评价方法

采用 25 mm×100 mm 石英砂胶结柱状均质小岩心,水测渗透率为  $0.025 \mu\text{m}^2$ 、孔隙度 17.68%,在 45 °C、注入速率 0.18 mL/min 的条件下评价注入性。先注入模拟盐水(质量浓度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液)至压力平稳,注入量为 2~3 倍的岩心孔隙体积(PV),然后注入质量浓度为 1000 mg/L 的 PAS 溶液至压力和流出液表观黏度稳定后再转后续水驱,记录平稳压力。

#### 1.3.9 驱油性能评价方法

进行室内驱油实验评价 PAS、HPAM 以及 APS 的驱油性能,所用油是将脱水原油与煤油按照  $m(\text{原油}):m(\text{煤油})=4:1$  稀释所得,45 °C 下表观黏度为 10 mPa·s,实验步骤如下:

(1) 选用 45 mm×45 mm×300 mm 的石英砂胶结均质方岩心,饱和盐水(质量浓度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液),并计算孔隙体积、孔隙度、渗透率以及饱和水体积( $V_w$ )<sup>[20,22]</sup>。

(2) 以 1.0 mL/min 的速率将稀释后的油注入岩心中进行饱和油操作,至出口端只出油不出水,记录出口端出水体积,即为饱和油的体积,计算初始含油饱和度,计算公式如式(2)所示:

$$S_o/\% = \frac{V_o}{V_w} \times 100 \quad (2)$$

式中: $S_o$  为初始含油饱和度,%; $V_o$  为岩心饱和油体积,mL; $V_w$  为岩心饱和水体积,mL。

(3) 以 1.0 mL/min 的速率向岩心内注模拟盐水(质量浓度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液)驱油,直至产出液含水率高于 98% 为止,记录产出液、产出油体积、压力、含水率、采收率变化。含水率按式(3)进行计算:

$$f_w / \% = \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{采}}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $f_w$  为含水率, %;  $V_{\text{水}}$  为采出液中水的体积, mL;  $V_{\text{采}}$  为采出液体积, mL。

采收率按式(4)进行计算:

$$\eta / \% = \frac{V_{\text{油}}}{V_0} \times 100 \quad (4)$$

式中:  $\eta$  为采收率, %;  $V_{\text{油}}$  为采出液中油的体积, mL;  $V_0$  为饱和油体积, mL。

(4) 以 1.0 mL/min 的速率注入 1 PV 的聚合物溶液驱替, 记录产出液、产出油体积、压力、含水率、采收率变化。

(5) 以 1.0 mL/min 的速率进行后续水驱, 直至产出液含水率至 100% 为止, 记录产出液、产出油体积、压力、含水率、采收率变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

PAS 的 FTIR 谱如图 1 所示。

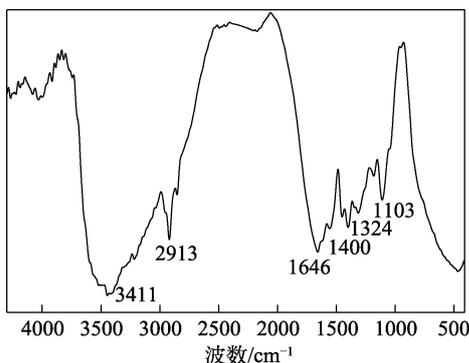


图 1 PAS 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectrum of PAS

由图 1 可知, 3411  $\text{cm}^{-1}$  处是酰胺的 N—H 伸缩振动峰, 2913  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动峰, 1400  $\text{cm}^{-1}$  处则是亚甲基的 C—H 弯曲振动峰, 1646  $\text{cm}^{-1}$  处为羰基 C=O 伸缩振动峰。1324  $\text{cm}^{-1}$  处是 C—N 伸缩振动峰, 1103  $\text{cm}^{-1}$  处是—SO<sub>3</sub> 伸缩振动峰。通过红外光谱分析, 可以判断成功合成了 PAS。

### 2.2 纯化对聚合物性能的影响

对 PAS 进行了提纯, 并对比提纯前后不同 PAS 质量浓度的表观黏度和乳化性能, 温度为 45 °C, 所用盐水为矿化度 2410 mg/L 的 NaCl 溶液, 结果如图 2、3 所示。

由图 2 可知, 在质量浓度为 200~1000 mg/L 范围内, 提纯后的样品表观黏度较未提纯的样品高。

随着质量浓度的增加, 提纯后样品的表观黏度增幅较大。主要是因为纯化后, 表面活性剂以及一些相对分子量较小的聚合物被去除, 聚合物疏水缔合作用增强, 导致表观黏度增加。由图 3 可知, 在 200~1000 mg/L 的质量浓度范围内, 提纯后的样品析水率与提纯前相当, 说明 PAS 溶液的乳化性能是来自于 PAS 本身。

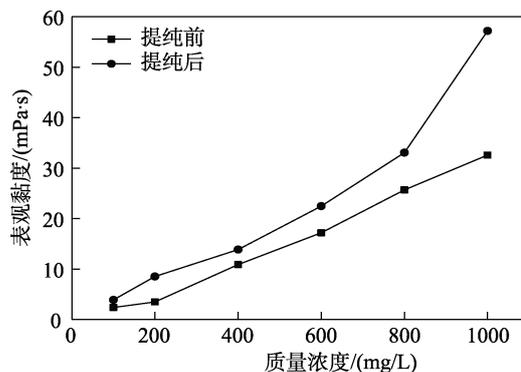


图 2 提纯前后 PAS 的表观黏度  
Fig. 2 Apparent viscosity of PAS before and after purification

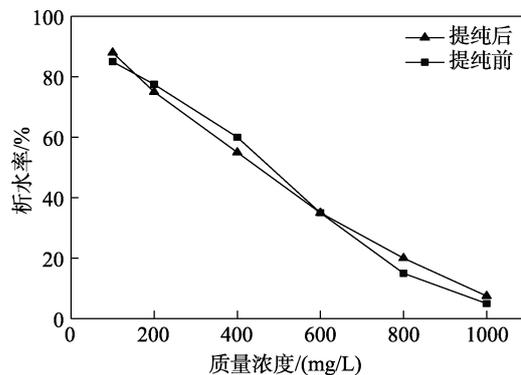


图 3 提纯前后 PAS 的乳化性能  
Fig. 3 Emulsifying property of PAS before and after purification

上述结果表明, 合成时所添加的少量表面活性剂虽然可以与聚合物分子相互作用对 PAS 溶液表观黏度产生一定的影响, 但对乳化性能影响较小。为了与实际应用条件一致, 后续研究均采用未提纯的样品。

### 2.3 增黏性能分析

#### 2.3.1 质量浓度对增黏性的影响

聚合物溶液质量浓度与溶液表观黏度的关系如图 4 所示。测试温度为 45 °C, 盐水是矿化度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液。

由图 4 可知, PAS、HPAM 及 APS 体系均是随着聚合物质量浓度的增加, 溶液表观黏度逐渐增加。当质量浓度 < 200 mg/L 时, 3 种体系表观黏度差别不大。但当质量浓度 > 200 mg/L 时, PAS 体系的表观

黏度大于 HPAM 以及 APS 体系。聚合物质量浓度为 1000 mg/L 时, PAS 体系表观黏度为 32.6 mPa·s, 高于 HPAM 体系的 18.9 mPa·s 以及 APS 的 8.9 mPa·s, 具有较好的增黏性能。这是因为, NS 具有长链疏水基团, 随着 PAS 质量浓度的增加, PAS 分子间会因疏水作用而缔合, 使溶液表观黏度增加<sup>[28]</sup>。而 APS 由于加入了较多的石油磺酸钠和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 在碱和表面活性剂的共同作用下, 溶液表观黏度增加得比较缓慢<sup>[10]</sup>, 且与 PAS 和 HPAM 体系相比, 表观黏度降低较多。上述结果表明, PAS 具有优异的增黏性, 能调控流度比, 提高波及体积<sup>[23]</sup>。

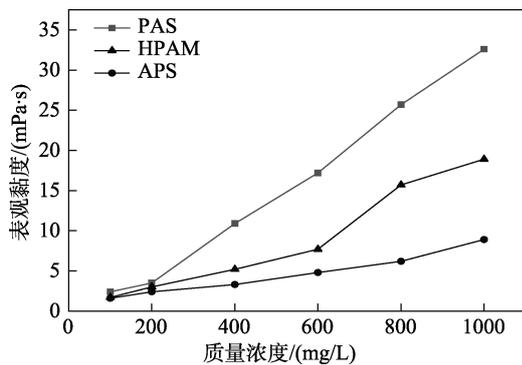


图 4 质量浓度对聚合物溶液表观黏度的影响

Fig. 4 Effect of polymer mass concentration on apparent viscosity of polymer solution

### 2.3.2 抗盐性能分析

在 45 °C、聚合物质量浓度为 1000 mg/L 的条件下, 测试了不同 NaCl 矿化度时 PAS 溶液的表观黏度, 同时也对比研究了 HPAM 与 APS 体系, 结果如图 5 所示。

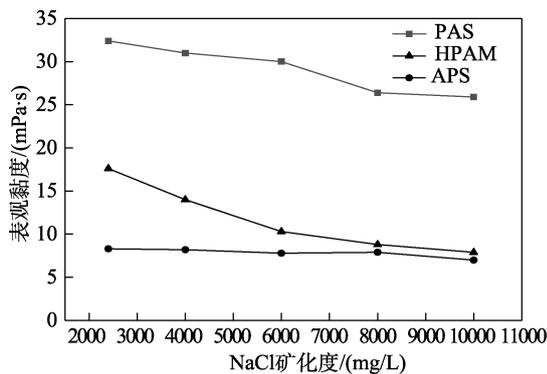


图 5 NaCl 矿化度对聚合物溶液表观黏度的影响

Fig. 5 Effect of sodium chloride degree of mineralization on apparent viscosity of polymer solution

如图 5 所示, 3 种体系的表观黏度均随着 NaCl 矿化度的增加而逐渐下降。与 HPAM 体系相比, PAS 体系表观黏度下降更缓慢, 而 APS 由于表观黏度太低, 随着矿化度的增加, 其表观黏度下降幅度也较小。当 NaCl 的矿化度达到 10000 mg/L 时, PAS 体

系的表观黏度为 25.9 mPa·s, 高于 HPAM 体系的 7.9 mPa·s 和 APS 的 7.0 mPa·s, 展现了较好的抗盐性。HPAM 表观黏度下降较多主要是因为 NaCl 的存在屏蔽了聚合物主链中羧酸根的静电排斥, 使分子蜷缩<sup>[29]</sup>。而对于 PAS, 一方面, 随着 NaCl 矿化度的增加, NS 功能单体溶解性变差, 导致缔合加强; 另一方面, NS 单体中的磺酸根受 NaCl 影响较羧酸根小, 因此表观黏度下降较少。可见, 与 HPAM 相比, PAS 能适应矿化度较高的油藏。

### 2.4 界面张力的分析

评价了 3 种体系聚合物质量浓度对油水界面张力的影响, 结果如图 6 所示。

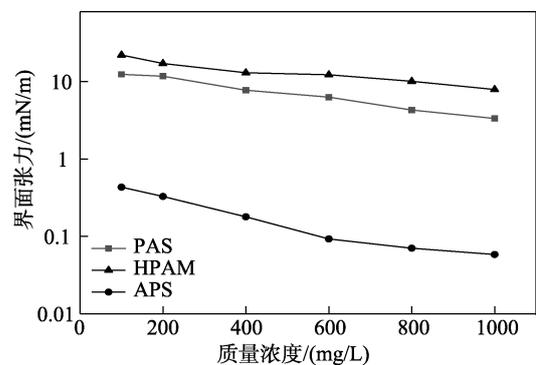


图 6 聚合物质量浓度对油水界面张力的影响

Fig. 6 Effect of polymer mass concentration on oil-water interfacial tension

如图 6 所示, 3 种体系界面张力均随着聚合物质量浓度的提升而逐渐降低。APS 由于碱和表面活性剂含量较大, 表面活性较强<sup>[30]</sup>, 聚合物质量浓度为 1000 mg/L 时界面张力降低至 0.058 mN/m。当聚合物质量浓度为 1000 mg/L 时, PAS 体系的界面张力为 3.3 mN/m, 比 HPAM 的 7.9 mN/m 要低, 但比 APS 体系的界面张力高。虽然, NS 单体具有表面活性, 能降低界面张力, 但由于 PAS 是大分子, 且有分子间缔合的现象, 使 PAS 不能像小分子表面活性剂一样规整地排列在油水界面, 因此也不能像小分子表面活性剂那样大幅降低界面张力<sup>[22]</sup>。可见, PAS 具有一定的降低油水界面张力的能力, 能提高毛管数、乳化原油, 有利于提高采收率。

### 2.5 乳化性能分析

按 1.3.6 节实验条件评价了 3 种体系不同质量浓度时的乳化性能。其中, 盐水是矿化度为 2410 mg/L 的 NaCl 溶液, 脱水原油与聚合物溶液体积比为 1 : 1, 温度为 45 °C, 结果如表 1、2、3 以及图 7 所示。

由表 1~3 和图 7 可见, 随着聚合物质量浓度的增加, PAS 体系与 APS 的乳化性能都有所提高。当 PAS 的质量浓度由 100 mg/L 提高到 1000 mg/L 时, 120 min 的析水率由 85.0%降低至 5.0%; APS 的质

量浓度由 100 mg/L 增加到 1000 mg/L 时, 120 min 的析水率由 100.0%降低至 70.0%。

表 1 不同质量浓度 PAS 的乳化性能

Table 1 Emulsifying properties of PAS solutions with different mass concentrations

PAS 质量浓度/(mg/L)	析水率/%			
	10 min	30 min	60 min	120 min
100	15.0	80.0	85.0	85.0
200	10.0	67.5	75.0	77.5
400	10.0	50.0	57.5	60.0
600	5.0	25.0	35.0	35.0
800	2.5	10.0	15.0	15.0
1000	2.5	2.5	5.0	5.0

表 2 不同质量浓度 HPAM 的乳化性能

Table 2 Emulsifying properties of HPAM with different mass concentrations

HPAM 质量浓度/(mg/L)	析水率/%			
	10 min	30 min	60 min	120 min
100	100	100	100	100
200	100	100	100	100
400	100	100	100	100
600	100	100	100	100
800	100	100	100	100
1000	100	100	100	100

表 3 不同质量浓度 APS 体系的乳化性能

Table 3 Emulsifying properties of APS systems with different mass concentrations

APS 质量浓度/(mg/L)	析水率/%			
	10 min	30 min	60 min	120 min
100	100.0	100.0	100.0	100.0
200	27.5	80.0	89.0	95.0
400	15.0	50.0	67.5	76.0
600	14.5	60.0	65.0	71.0
800	13.5	36.0	65.0	71.0
1000	5.0	15.0	44.0	70.0

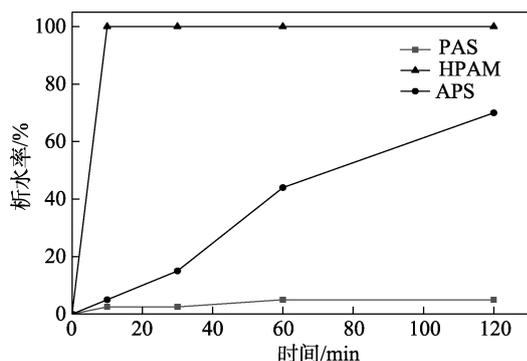


图 7 3 种体系的稳定性

Fig. 7 Stability of three systems

上述结果主要是因为 PAS 含有表面活性单体, 其浓度越高, 表面活性越强, 同时 PAS 质量浓度提高后分散相表观黏度也提高, 乳液更加稳定; 而 APS 含有大量的石油磺酸钠和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 提高其质量浓度, 表面活性也有所提高, 乳化能力增强, 但由于分散相表观黏度较低, 导致 APS 乳液稳定性比 PAS 差。而 HPAM 体系在质量浓度为 100~1000 mg/L 时 10 min 析水率都达到了 100%, 乳化性能较差。所以, 相较于 HPAM 和 APS, PAS 具有更强的乳化性能, 能提高驱油效率<sup>[23]</sup>。

在实际应用中会遇到高含水、高矿化度的油藏条件。因此, 研究了  $V(\text{油}) : V(\text{水}) = 1 : 1$  时, 不同矿化度条件下 PAS 的乳化性能, 结果如表 4 所示, 以及 NaCl 矿化度为 2410 mg/L 时, 不同油水体积比条件下 PAS 的乳化性能, 结果如表 5 所示。同时, 对比研究了  $V(\text{油}) : V(\text{水}) = 1 : 9$  和 NaCl 矿化度为 10000 mg/L 时 PAS、HPAM 与 APS 的乳化性能, 实验结果如图 8 所示。其中, 各体系所用聚合物质量浓度均为 1000 mg/L, 温度为 45 °C。

由表 4、5 可知, PAS 在不同的油水体积比、矿化度条件下都具有很好的乳化性能, 但随着 NaCl 矿化度和含水量的增加, 乳液稳定性均变差。NaCl 矿化度的增加会使分散相表观黏度降低, 过低的油水体积比使水相更容易沉降, 这些都使乳液更不稳定。由图 8 可知, 在  $V(\text{油}) : V(\text{水}) = 1 : 9$  时、NaCl 矿化度为 2410 mg/L 时, PAS 在 120 min 时的析水率只有 15.0%, 而 APS 在 10 min 时的析水率已达 96.0%;

表 4 不同 NaCl 矿化度下 PAS 的乳化性能

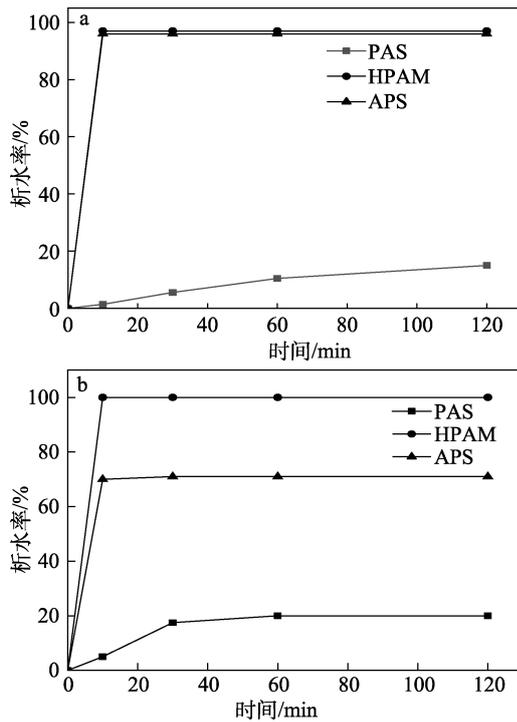
Table 4 Emulsifying properties of PAS at different NaCl degree of mineralization

NaCl 矿化度/(mg/L)	析水率/%			
	10 min	30 min	60 min	120 min
2410	0	2.5	5.0	5.0
4000	0	7.5	10.0	10.0
6000	2.5	10.0	15.0	15.0
8000	2.5	15.0	15.0	15.0
10000	5.0	17.5	20.0	20.0

表 5 不同油水体积比下 PAS 的乳化性能

Table 5 Emulsifying properties of PAS under different oil-water volume ratios

$V(\text{油}) : V(\text{水})$	析水率/%			
	10 min	30 min	60 min	120 min
1 : 9	2.5	5.0	15.0	15.0
2 : 8	0	0	0	0
3 : 7	0	2.5	2.5	2.5
4 : 6	2.5	5.0	5.0	5.0
5 : 5	2.5	5.0	5.0	5.0
6 : 4	2.5	2.5	2.5	2.5



a—V(油):V(水)=1:9; b—NaCl 矿化度 10000 mg/L

图 8 极端条件下 PAS、HPAM 与 APS 的乳化性能

Fig. 8 Emulsifying properties of PAS, HPAM and APS under extreme conditions

在 V(油):V(水)=1:1、NaCl 矿化度为 10000 mg/L 时, PAS 在 120 min 时的析水率为 20.0%, APS 在 10 min 时的析水率已达 70.0%。最后, HPAM 体系则无论外界条件如何变化, 在 10 min 时的析水率都达到 100%, 乳化性能较差。由以上实验结果可知, 与 HPAM、APS 相比, PAS 具有更好的乳化性能, 以及更好的油藏适应性。

### 2.6 吸附性能分析

注入过程中地层对聚合物的吸附会使溶液表观黏度下降, 从而导致驱油效果变差。因此, 对比了 PAS 与 HPAM 的抗吸附性能, 聚合物初始质量浓度为 1000 mg/L, 实验温度 45 °C, 结果如图 9、10 所示。

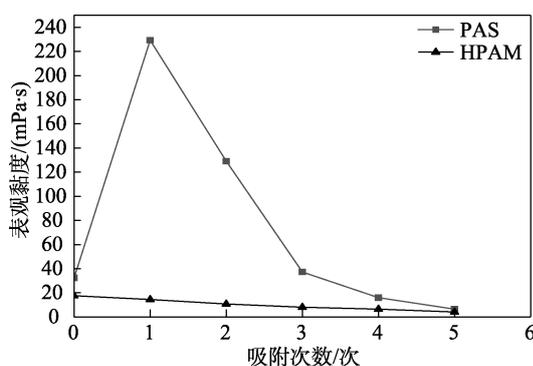


图 9 吸附对聚合物溶液表观黏度的影响

Fig. 9 Effect of adsorption on apparent viscosity of polymer solution

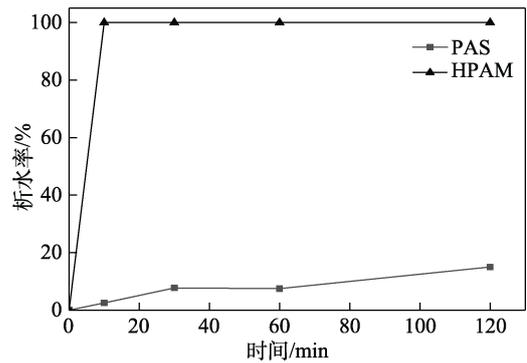


图 10 3 次吸附后聚合物乳化性能

Fig. 10 Emulsifying properties of polymer after adsorption for three times

如图 9 所示, PAS 与 HPAM 各进行了 5 次吸附。其中, HPAM 溶液每吸附一次表观黏度都在下降, 3 次吸附后表观黏度为 8.1 mPa·s, 保留率为 46.02% (初始表观黏度为 17.6 mPa·s), 5 次吸附后表观黏度降至 4.1 mPa·s, 保留率为 23.30%。PAS 溶液的表观黏度则是先增加后降低, 3 次吸附后表观黏度为 37.2 mPa·s, 保留率为 114.11% (初始表观黏度 32.6 mPa·s), 5 次吸附后表观黏度降至 6.4 mPa·s, 保留率为 19.63%, 展现了较好的抗吸附性能。如图 10 所示, 经过 3 次吸附后 PAS 溶液依然有较好的乳化性能, 与原油形成的乳液 120 min 析水率为 15%。而 HPAM 的析水率 10 min 时已达 100%。由于 PAS 在合成时添加了少量表面活性剂增溶了 NS 单体, 在第一次和第二次吸附时将表面活性剂吸附, 表面活性剂的减少导致分子间缔合加剧, 因此, PAS 溶液前两次吸附后表观黏度大幅提高。随着吸附次数的增加, PAS 分子也被吸附, 表观黏度随之降低。由以上结果可知, PAS 在注入过程中吸附量要少于 HPAM, 吸附后表观黏度保留率高且仍具有较好的乳化性能。

### 2.7 注入性能分析

对于中低渗油藏, 注入困难是限制聚合物驱的一大因素, 因此评价了 PAS 的注入性能。其中, PAS 质量浓度为 1000 mg/L, 实验温度为 45 °C, 所用岩心水测渗透率为 0.025 μm<sup>2</sup>, 孔隙度 17.68%, 结果如图 11 所示。

如图 11 所示, 注入压力稳定在 1.02 MPa 左右, 流出液表观黏度稳定在 155 mPa·s 左右, 可见 PAS 在低渗条件下有较好的注入性。对比图 4 可得, PAS 质量浓度为 1000 mg/L 时, 表观黏度为 32.6 mPa·s, 经过岩心吸附后, 流出液表观黏度 (155 mPa·s) 大幅上涨, 表观黏度保留率较高, 与吸附实验结果相对应。

### 2.8 驱油性能分析

对比评价了 PAS、HPAM 和 APS 提高采收率的能力, 实验方案与实验结果如表 6、7 和图 12 所示。

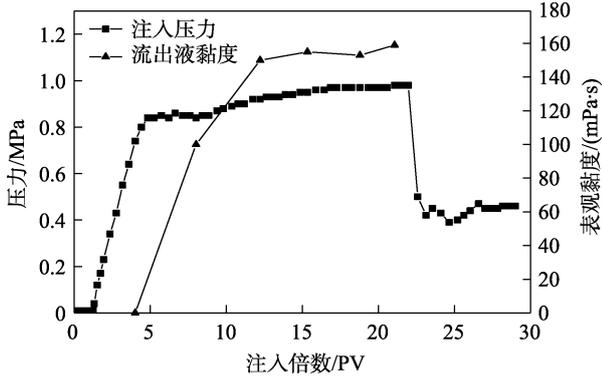


图 11 PAS 注入性评价

Fig. 11 Evaluation of PAS injection

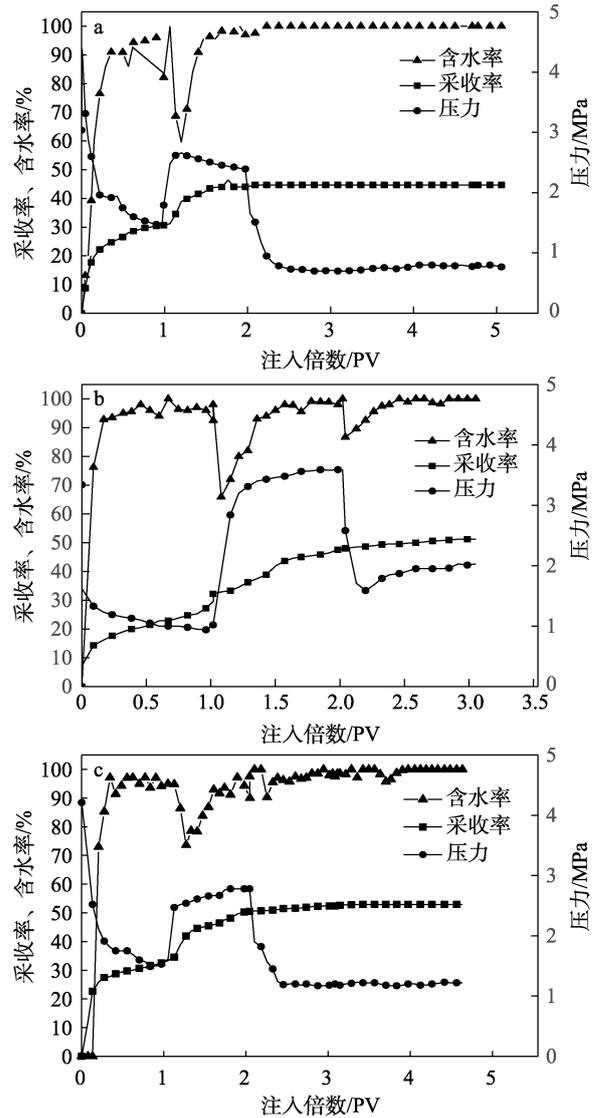
表 6 驱替实验设计方案

Table 6 Design of displacement experiment

序号	渗透/ $\mu\text{m}$	实验方案
1	0.1	前期水驱至水体积分数 98%+PAS 质量浓度 1000 mg/L $\times$ 1 PV+后续水驱
2	0.1	前期水驱至水体积分数 98%+HPAM 质量浓度 1000 mg/L $\times$ 1 PV+后续水驱
3	0.1	前期水驱至水体积分数 98%+APS (HPAM 质量浓度 1000 mg/L+石油磺酸钠质量浓度 3000 mg/L+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 质量浓度 12000 mg/L) $\times$ 1 PV+后续水驱

如表 6、7 和图 12 所示,在水测渗透率为  $0.1 \mu\text{m}^2$  左右的低渗透条件下,在进行 1 PV 水驱后采出液中水体积分数均  $>98\%$ , 因此, 3 体系均在水驱 1 PV 后转聚合物驱 1 PV, 最后再水驱至采出液中体积分数至 100%。其中, HPAM 体系前水驱采收率为 30.67%, 最终采收率为 44.69%, 在水驱基础上提高采收率 14.02%; PAS 体系前水驱采收率为 32.21%, 最终采收率为 51.23%, 提高采收率 19.02%; APS 前水驱采收率为 33.34%, 最终采收率为 52.94%, APS 提高采收率 19.60%。PAS 提高采收率比使用 HPAM 高 5.00%, 比 APS 低 0.58%。这主要是因为, 一方面, 与 HPAM 相比 PAS 具有更高的表观黏度, 能更好地调控油水流量比, 建立起较高的阻力系数, 提高波及体积; 另一方面, PAS 具有降低油水界面张力的能力, 以及强乳化能力, 提高了驱油效率, 因此可以大幅提高采收率。而为了能注入渗透率为  $0.1 \mu\text{m}^2$  的岩心, 所选 HPAM 的相对分子质量为

$8.0 \times 10^6$ , 其表观黏度较低, 因此提高采收率效果较差。APS 虽然表观黏度较低, 但能大幅降低油水界面张力, 从而提高驱油效率, 提高采收率效果较好。然而, APS 加入了大量的石油磺酸钠和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 综合考虑成本因素、油藏非均质性以及现场应用时色谱分离现象, 预计 PAS 现场驱油效果会优于 APS。可见, PAS 在提高中低渗油藏采收率方面具有巨大的应用潜力。



a—HPAM; b—PAS; c—APS

图 12 HPAM、PAS、APS 岩心驱替过程

Fig. 12 Core displacement processes of HPAM, PAS, APS

表 7 驱替实验结果

Table 7 Results of displacement experiments

	水测渗透率/ $\mu\text{m}^2$	孔隙度/%	含油饱和度/%	水驱采收率/%	注聚结束采收率/%	最终采收率/%	提高采收率/%
PAS 体系	0.112	23.53	65.40	32.21	47.75	51.23	19.02
HPAM 体系	0.093	23.95	64.05	30.67	44.04	44.69	14.02
APS	0.105	23.46	67.40	33.34	50.40	52.94	19.60

### 3 结论

(1) 制备了一种表面活性聚合物驱油剂, 该驱油剂具有相对分子质量低、抗盐、抗吸附、降低油水界面张力以及超强的乳化性能等优点。此外, 该聚合物的水溶液具有较高的表观黏度, 在乳化原油提高驱油效率的同时还能调控油水流量比提高波及体积, 具有一剂多效的作用, 在提高中低渗油藏采收率领域具有较好的应用潜力;

(2) 评价了表面活性聚合物驱油剂 PAS 的增稠、抗盐、降低界面张力、乳化以及抗吸附性能。相同质量浓度时, PAS 的增黏性和抗盐性均优于 HPAM 和 APS, 降低油水界面张力的能力也优于 HPAM。质量浓度为 1000 mg/L 时具备较强的乳化性能, 其与原油形成的乳液 120 min 析水率仅为 5.0%, 远低于 HPAM 的 100% 以及 APS 的 70.0%, 并且在高含水、高矿化度条件下依然有较好的乳化性能。3 次吸附后表观黏度保留率达 114.11%, 且依然具备较好的乳化性能, 展现出良好的抗吸附性;

(3) 通过注入实验和室内驱油实验模拟实际驱油过程, 评价了 PAS 的注入性和提高采收率的能力。结果表明, 质量浓度为 1000 mg/L 的 PAS 溶液在渗透率为  $0.025 \mu\text{m}^2$  的岩心中注入压力为 1.02 MPa, 注入性良好; 在低渗条件下, PAS 驱在水驱基础上提高采收率达 19.02%, 超过 HPAM 的 14.02%, 与 APS 的 19.60% 相当。且该体系为单一聚合物体系, 具有配注工艺简单、用量低等优点。

由于 PAS 大分子的结构特点, 降低油水界面张力的能力依然较 APS 差。因此, 进一步提高表面活性聚合物降低油水界面张力的能力是下一步研究的重点。

#### 参考文献:

- LIU B (刘冰), CHEN Z M (陈志明), CAI Y T (蔡雨桐). Review of research and development status of low permeability reservoir[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry (内蒙古石油化工), 2013, 39(1): 123-125.
- XIE H (谢华). Evaluation of polymer properties in medium and low permeability reservoir[D]. Qingdao: China University of Petroleum [中国石油大学(华东)], 2016.
- LI X (李欣), XIE B Q (谢彬强), ZHAO L (赵林). Synthesis and evaluation of new heat-resistant and salt-tolerant polymer viscosifier [J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2018, 47(6): 595-599.
- LI Z (李哲), KANG W L (康万利), WU H R (吴海荣), et al. Low permeability reservoir flooding system preparation and performance study based on spontaneous emulsification[C]/16th Colloidal and Interfacial Chemistry Conference of Chinese Chemical Society (中国化学会第十六届胶体与界面化学会议), 2017: 20-21.
- MIN J L (闵敬丽). Study on synthesis and properties of temperature resistant and salt tolerance polyacrylamide copolymers[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2017.
- XIE K (谢坤), LI Q (李强), YUAN S W (苑盛旺), et al. Adaptation between the hydrophobically associating polymer and Bohai reservoir heterogeneity[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2015, (1): 102-107.
- HE J C (何江川), LIAO G Z (廖广志), WANG Z M (王正茂). Oilfield development strategy and replacement techniques[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2012, (3): 519-525.
- LI W (李巍). Research on oil displacement effect of modified nano-SiO<sub>2</sub> hyperbranched polymer in low permeability reservoir[D]. Fushun: Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学), 2019.
- HE S (何松). Study on the adaptability of viscoelastic surfactants to oil displacement in medium and low permeability reservoirs[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- YANG F (杨菲), GUO Y J (郭拥军), ZHANG X M (张新民), et al. Enhanced oil recovery technology of alkaline/surfactant/hydrophobically associating polyacrylamide flooding after polymer flooding[J]. Acta Petrolei Sinica (石油学报), 2014, 35(5): 908-913.
- DRUETTA P, PICCHIONI F. Surfactant-polymer interactions in a combined enhanced oil recovery flooding[J]. Energies, 2020, 13(24): 6520.
- LI J R, LIU W D, SUN L H, et al. Effect of emulsification on surfactant partitioning in surfactant-polymer flooding[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2019, 22(6): 1387-1394.
- SOUTHWICK J G, VANBATENBURG D W, SVEC Y, et al. Ammonia as alkali for alkaline/surfactant/polymer floods[J]. SPE Journal, 2016, 21(1): 10-21.
- LIU Z Y, CHENG H J, LI Y Y, et al. Experimental investigation of synergy of components in surfactant/polymer flooding using three-dimensional core model[J]. Transport in Porous Media, 2019, 126(2): 317-335.
- WANG Y F, LI Z Y, DING M C, et al. Performance of a good-emulsification-oriented surfactant-polymer system in emulsifying and recovering heavy oil[J]. Energy Science & Engineering, 2020, 8(2): 353-365.
- LI J (李娟). Synthesis and properties of water-soluble polymer viscosity reducers for heavy oil[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2019.
- ZHOU J Z (周继柱), SHI W L (时武龙), FU Z H (付增华), et al. Synthesis and properties of a water-soluble amphiphilic polymer viscosity water-soluble amphiphilic polymer viscosity reducer for heavy oil with temperature and salt resistance[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2014, 43(10): 1843-1846.
- ZHAO H, KANG W L, YANG H B, et al. Emulsification and stabilization mechanism of crude oil emulsion by surfactant synergistic amphiphilic polymer system[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 609: 125726.
- LI Q, WANG X D, LI Q Y, et al. New amphiphilic polymer with emulsifying capability for extra heavy crude oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(49): 17013-17023.
- FEI D T (费东涛), GUO J X (郭继香), SUN J F (孙建芳), et al. Synthesis and performance evaluation of an amphiphilic polymer viscosity reducer for heavy oil[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1072-1080.
- RAFFA P, BROEKHUIS A A, PICCHIONI F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 145(2): 723-733.
- XU X G, OUYANG J, WANG Y Y, et al. Experimental investigation using an acrylamide-based polymer with emulsifying capability for enhanced oil recovery: A preliminary study[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 57: 134-142.
- LIU P, ZHANG S, YANG N, et al. A novel surface active polymer oil displacement agent[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(5): 619-623.
- CO L, ZHANG Z J, MA Q S, et al. Evaluation of functionalized polymeric surfactants for EOR applications in the Illinois Basin[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 134: 167-175.
- RAN F J (冉法江). Study on chemical structure of polymer surfactant for enhanced oil recovery[J]. Chemical Engineer (化学工程师), 2013, 27(11): 19-22.
- ZHANG F F (张粉粉). Study on synthesis of water-soluble copolymer and their viscosity reduction properties to heavy oil[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2021.
- NEGI H, FAUJDAR E, SALEHEEN R. Viscosity modification of heavy crude oil by using a chitosan-based cationic surfactant[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(4): 4474-4483.
- CHEN H (陈洪), HAN L J (韩利娟), XU P (徐鹏), et al. The thickening mechanism study of hydrophobically modified polyacrylamide [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2003, 19(11): 1020-1024.
- GUO L, TAM K C, JENKINS R D. Effects of salt on the intrinsic viscosity of model alkali-soluble associative polymers[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998, 199(6): 1175-1184.
- ZHANG H Y, DONG M Z, ZHAO S Q. Experimental study of the interaction between NaOH, surfactant, and polymer in reducing court heavy oil/brine interfacial tension[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 3644-3650.