

引用格式:徐辉,祝仰文,宋敏,等.温敏型聚合物驱油性能研究[J].油气藏评价与开发,2020,10(6):53-57.

XU H, ZHU Y W, SONG M, et al. Study on oil displacement performance of temperature sensitive polymer[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(6):53-57.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2020.06.008

温敏型聚合物驱油性能研究

徐辉¹,祝仰文¹,宋敏²,庞雪君¹,孙秀芝¹

(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.中国石化胜利油田分公司油气开发管理中心,山东 东营 257000)

摘要:为了改善聚丙烯酰胺在高温高盐油藏条件下溶液的增黏性能,常用的方法是在合成过程中引入缔合类和抗盐类单体,但随着单体合成技术的发展,出现了一些温敏型共聚物,目前对这类聚合物驱油性能的研究较少。为此选择了常规AM-NaAA二元共聚物和AM-NaAA-RTM温敏型三元共聚物,对比了两种聚合物的基本物化性能、增黏性、耐温性和黏弹性,结果表明,引入温敏型单体后,温度低于60℃时,AM-NaAA-RTM共聚物黏度随温度的增加仍然降低,但在温度高于60℃时,黏度随温度的增加逐渐提高,在85℃时,AM-NaAA-RTM共聚物的黏度相对AM-NaAA二元共聚物提高1倍以上,有利于高温油藏扩大波及体积,且AM-NaAA-RTM共聚物黏弹模量高于常规AM-NaAA聚合物,因此,温敏型聚合物驱油效果好于常规AM-NaAA聚合物,有望应用在高温高盐油藏化学驱中。

关键词:聚合物驱;温敏三元共聚物;黏弹性;驱油效率;渗流运移性能

中图分类号:TE357

文献标识码:A

Study on oil displacement performance of temperature sensitive polymer

XU Hui¹, ZHU Yangwen¹, SONG Min², PANG Xuejun¹, SUN Xiuzhi¹

(1. Research Institute of Exploration and Development, Sinopec Shengli Oilfield, Dongying, Shandong 257015, China;

2. Oil and gas development management Center, Sinopec Shengli Oilfield, Dongying, Shandong 257000, China)

Abstract: In order to improve the viscosity-increasing performance of polyacrylamide solution in high temperature and high salt reservoir, the common method is to introduce association and salt-resistant monomer in the synthesis process. However, with the development of monomer synthesis technology, some temperature-sensitive copolymers appear. At present, there are few researches on the oil displacement performance of these polymers. For this reason, conventional binary copolymer AM-NaAA and temperature sensitive terpolymer AM-NaAA-RTM have been selected, and the basic physico-chemical properties, viscosity enhancement, temperature resistance and viscoelasticity of the two polymers have been compared. The results show that after the introduction of temperature sensitive monomers, when the temperature is below 60℃, with the rise of temperature, the viscosity of AM-NaAA-RTM decreases; but when the temperature is above 60℃, its viscosity increases with the rise of temperature; while at 85℃, the viscosity of AM-NaAA-RTM is more than double that of AM-NaAA, which is conducive to expanding swept volume of high temperature reservoirs. In addition, the viscoelasticity modulus of AM-NaAA-RTM is higher than that of AM-NaAA. Therefore, the oil flooding effect of temperature-sensitive polymer is better than that of conventional AM-NaAA polymer, which is expected to be applied in chemical flooding of high temperature and high salt reservoirs.

keywords: polymer flooding, temperature sensitive terpolymer, viscoelasticity, oil displacement efficiency, percolation and migration performance

胜利油田适合化学驱油藏资源丰富,一类油藏和二类油藏温度 ≤ 80 ℃,矿化度 $\leq 30\ 000$ mg/L,钙镁离子含量 ≤ 400 mg/L,常规分子量在 $2\ 000 \times 10^4$ 左右的

部分水解聚丙烯酰胺驱油效果显著。三类油藏储量达到 6.1×10^8 t,但由于温度和矿化度都较高(温度 > 80 ℃,矿化度 $> 30\ 000$ mg/L,钙镁离子含量 > 400 mg/L),

收稿日期:2020-10-09。

第一作者简介:徐辉(1979—),男,博士,高级工程师,从事三次采油聚合物驱技术研究。地址:山东省东营市聊城路2号,邮政编码:257015。E-mail:44053012@qq.com

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”(2016ZX05011-003)。

常规聚合物在三类油藏条件下增黏性大幅降低^[1],驱油效果变差。因此,研发新型耐温抗盐聚合物成为解决胜利油田高温高盐三类油藏化学驱提高采收率的关键。

为了提高聚合物在高温高盐油藏条件下的增黏性能和驱油性能,同时考虑聚合物在现场应用的成本,目前最常用的方法就是在合成过程中引入少量的缔合类和 AMPS 抗盐类单体^[2-8],引入缔合类单体合成的缔合聚合物虽然黏度大幅增加,但在地层吸附量比常规聚合物明显增多,注入性存在一定问题;引入 AMPS 单体合成的多元共聚物,耐盐和抗钙镁离子能力大幅提高,但只有在引入较多 AMPS 条件下才能实现高增黏特性,因此,经济性稍差。温敏聚合物是通过接枝或共聚反应向水溶性聚合物主链上引入具有临界溶解温度侧链而制备的一种水溶性聚合物,自从法国巴黎第六大学 HOURDERT 首次提出并合成出温敏型共聚物以来,这类聚合物已经大量应用在化学、生物、纺织等各个领域,且在油田钻井、水处理行业也开展了相关研究,谢璐瑶利用聚醚与丙烯酰胺、丙烯酸接枝共聚得到系列热增黏共聚物,结果表明,聚合物浓度越高,相对分子质量越高,热增黏性能越好,热缔合温度也越低^[9]。马超研究了温敏型聚合物在稠油污水中的絮凝作用,结果表明,温敏型聚合物对稠油污水的乳化油和固相悬浮物的去除率较阳离子聚合物高^[10]。郭锦棠研究了温敏增稠固井水泥外加剂的合成与性能,结果表明,温敏增稠聚合物能明显改善水泥浆在高温高压条件下的稳定性^[11]。目前对温敏型聚合物的研究在三次采油中也有相关研究^[12],但对黏弹性聚合物的黏弹性、注入性和驱油效果研究较少。为此,选择了常规 AM-NaAA 聚合物和温敏型 AM-NaAA-RTM 三元共聚物,对比了这两种聚合物的基本物化性能、增黏性、耐温性,重点研究了温敏型三元共聚物溶液的黏弹性和驱油性能。通过研究,能够为高温高盐三类油藏聚合物的研发和应用提供借鉴。

1 实验器材与方法

1.1 实验器材

实验试剂:常规驱油用聚合物 AM-NaAA(北京恒聚公司生产,分子量 $2\ 500\times 10^4$ 左右);温敏型三元共聚物 AM-NaAA-RTM(法国爱森公司生产,分子量

$1\ 600\times 10^4$ 左右)。

实验用水:总矿化度为 32 868 mg/L(Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 之和为 874 mg/L)属于胜利油区三类油藏模拟水。

实验仪器:磁力搅拌器及转子、乌氏黏度计、水解度测定仪、安东帕 MCR301 流变仪、室内物理模拟试验评价装置。

1.2 实验方法

聚合物溶液配制:取一定质量的聚合物干粉,用胜利油田三类模拟水配制浓度为 5 000 mg/L 的母液,熟化 1 d 后,稀释成不同浓度的目标溶液。

聚合物基本物化性能评价:取两种干粉,分别测试干粉的溶解时间,水解度,特性黏数,并测试聚合物浓度在 1 500 mg/L 时的表观黏度。

聚合物溶液增黏性、耐温性及黏弹性评价:用胜利油田三类模拟水配制成不同质量浓度的聚合物溶液,在实验温度为 85 °C 的条件下,测试溶液的增黏性和黏弹性,同时在温度为 25 ~ 85 °C 下测试聚合物的耐温性能。

聚合物溶液在岩心中运移性能:选取渗透率为 $1\ 500\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$ 人造胶结岩心,首先利用模拟水饱和岩心,接着进行水驱,待水驱压力平衡后,注入聚合物溶液,注聚压力平衡后,再进行后续水驱,后续水驱压力平衡后,结束实验。

聚合物溶液驱油效果评价:首先利用模拟水饱和岩心,然后水驱至含水率为 95 %,接着注入胜利油田三类油藏模拟水配制的两种聚合物溶液,最后进行后续水驱至含水率为 100 %。实验温度为 85 °C;注入水矿化度为 32 868 mg/L;岩心模型为人造胶结岩心,长度为 30 cm,直径为 2.5 cm,渗透率为 $1\ 500\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$;注入段塞孔隙体积倍数为 0.3;注入速度为 0.25 mL/min;注入聚合物溶液质量分数为 0.15 %。

2 实验结果与分析

2.1 基本物化性能

分别对常规 AM-NaAA 二元共聚物,AM-NaAA-RTM 温敏型三元共聚物溶解时间、特性黏数、水解度和表观黏度等基本物化性能进行评价和测试,测试结果见表 1。

由表 1 可知,常规 AM-NaAA 聚合物和 AM-NaAA-RTM 温敏聚合物水解度基本相当,且 2 个聚合

表1 两种聚合物干粉基本物化性能对比
Table 1 Comparison of basic physical and chemical properties of two kinds of polymer dry powder

聚合物样品	溶解时间/ h	特性黏数/ (mL·g ⁻¹)	水解度/ %	表观黏度/ (mPa·s)
AM-NaAA	2.0	2 830	19.5	7.6
AM-NaAA-RTM	2.0	2 135	18.8	18.0

物都能在2 h内完全溶解,但AM-NaAA-RTM聚合物由于引入了温敏型单体形成了三元共聚物,三个共聚物单体间竞聚率差异较大,因此,特性黏数低于常规AM-NaAA,但由于温敏单体的存在导致AM-NaAA-RTM在高温条件下增黏性更好,相对于常规聚合物,85℃条件下温敏型聚合物表观黏度增加1倍以上。

2.2 增黏性

取胜利三类模拟水配制浓度为5 000 mg/L的母液,熟化1 d后,稀释成浓度为1 000~2 500 mg/L的目标液,评价2个聚合物在胜利油田三类模拟水配制条件,及85℃下溶液的黏浓曲线。

由图1得出,两种聚合物随着浓度的增加,黏度呈上升趋势,通过拟合黏浓曲线表明,浓度 C 和黏度 η 都呈幂函数关系,幂函数方程为 $\eta=KC^n$,从幂函数方程系数 K 和幂率指数 n 的对比可知,2个聚合物 n 值相差不大,表明2个聚合物随着浓度的增加,增黏趋势基本相同,但AM-NaAA-RTM聚合物 K 值相对于常规聚合物提升2倍以上,表明不同浓度条件下,AM-NaAA-RTM温敏聚合物在水溶液中增黏能力都有大幅提升,有利于扩大聚合物在地层中的波及。

2.3 耐温性

取胜利三类模拟水配制浓度为5 000 mg/L的母

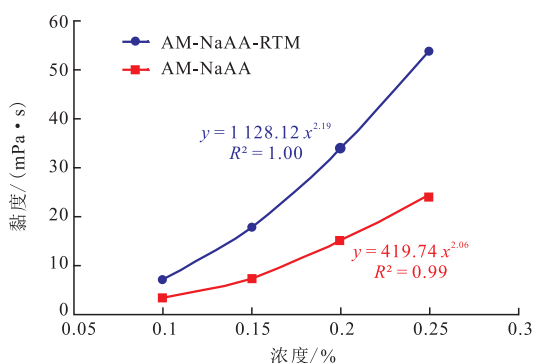


图1 两种聚合物溶液增黏性对比
Fig. 1 Comparison of viscosity-increasing property of two polymer solutions

液,熟化1 d后,稀释成浓度为1 500 mg/L的目标液,评价2个聚合物的黏度随温度的变化。

由图2可知,常规AM-NaAA聚合物由于不含有温敏型功能单体,随着温度的增加,聚合物分子运动变快,分子链慢慢解缠绕,黏度逐渐降低,从25℃升温至85℃,黏度降低超过65%,耐温性较差。而温敏聚合物AM-NaAA-RTM引入了RTM温敏型功能单体,其分子量比常规AM-NaAA聚合物低,因此,在低温条件下,AM-NaAA-RTM黏度低于常规AM-NaAA聚合物。当温度慢慢升高至60℃左右时,温敏单体和水产生的氢键作用减弱,侧链疏水性增强,亲水和疏水保持平衡,分子在水溶液中保持两性状态,黏度整体保持稳定;当温度高于60℃时,温敏单体的疏水侧链发生分子间缔合作用,疏水性强于亲水性,疏水侧链拉着聚合物分子间形成物理交联网络结构,水动力学体积增大,聚合物表现出温增黏的特性;在70℃以上时,AM-NaAA-RTM聚合物黏度高于常规AM-NaAA聚合物,且随着温度的增加,温敏型聚合物黏度增加趋势更明显;至85℃时,黏度相对于常规聚合物提高1倍以上,具有明显的耐高温性能。

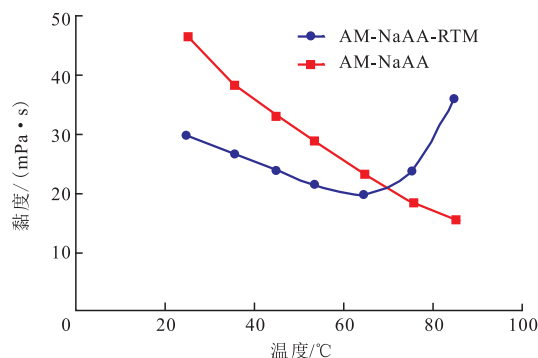


图2 两种聚合物溶液耐温性对比
Fig. 2 Comparison of temperature resistance property of two polymer solutions

2.4 黏弹性

聚合物的黏弹性主要研究聚合物的威森伯格数,威森伯格(Weissenberg)数定义为第一法向应力差与切应力的比值,即

$$We = N_1/2\tau \quad (1)$$

其中,第一法向应力差 N_1 为弹性量,切应力 τ 为黏性量,因此,威森伯格数 We 反映溶液弹性的相对大小。当 We 很大时,流动特征主要由第一法向应力差决定,即弹性起主要作用;当 We 很小时,流动特征

主要由黏性力决定。这样通过 We 可得到黏弹性流体在流动过程中弹性和黏性所起的作用,因此,它能够更好地反映聚合物溶液的黏弹性能。

取胜利三类模拟水配制浓度为 5 000 mg/L 的母液,熟化 1 d 后,稀释成浓度为 1 500 mg/L 的目标液,利用流变仪测试得到 2 个聚合物的第一法向应力差 N_1 和切向力 τ ,通过式(1)得到聚合物溶液的威森伯格数。

由图 3 可知,高温条件下,由于 AM-NaAA-RTM 温敏聚合物疏水的侧链发生分子间缔合作用,聚合物分子间形成物理交联,因此,分子间相互作用更强,威森伯格数更大,弹性更好。而常规 AM-NaAA 聚合物由于高温条件下分子间解缠绕作用增加,导致聚合物分子间相互作用降低,威森伯格数降低,弹性变小,因此,AM-NaAA-RTM 聚合物弹性好于常规 AM-NaAA 聚合物,由于弹性对于提高聚合物在地层中驱油效率具有重要的作用,因此,温敏型聚合物在高温条件下具有更高的驱油效率^[13-17]。

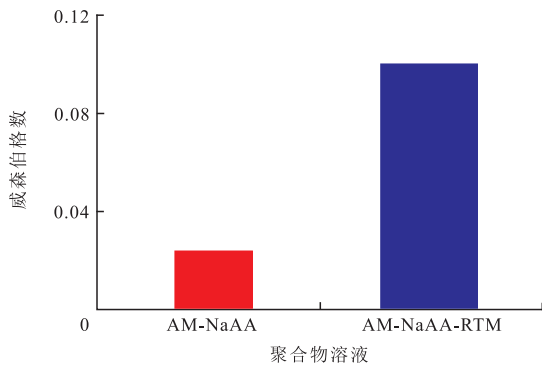


图 3 两种聚合物溶液威森伯格数对比

Fig. 3 Comparison of We of two polymer solutions

2.5 岩心运移性能

取胜利三类模拟水配制浓度为 5 000 mg/L 的母液,熟化 1 d 后,稀释成浓度为 1 500 mg/L 的目标液,利用人造胶结岩心,研究 2 个聚合物在岩心中渗流运移性能。

由图 4 可知,AM-NaAA-RTM 温敏聚合物虽然引入了 RTM 温敏单体,但在注入聚合物 2PV 之后,注入压力就逐渐达到平衡,在岩心中具有良好的渗流运移特性,且平衡压力高于常规 AM-NaAA 聚合物,在岩心中扩大波及的能力更强,因此,温敏单体的引入并未影响温敏型聚合物的注入性能,且具有更好地扩大波及的能力。

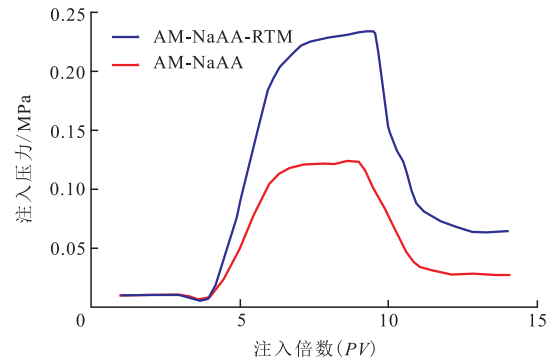


图 4 两种聚合物岩心中渗流运移性能对比

Fig. 4 Comparison of percolation and migration performance of two polymers in core

2.6 驱油效果

取胜利三类模拟水配制浓度为 5 000 mg/L 的母液,熟化 1 d 后,稀释成浓度为 1 500 mg/L 的目标液,研究 2 个聚合物在岩心中实际驱油性能。

由图 5 和图 6 可知,水驱平衡之后注入 AM-NaAA-RTM 温敏聚合物,由于高温条件下 AM-NaAA-RTM 黏度和弹性更高。因此,相对于常规 AM-NaAA 聚合物注入压力更高,注聚后含水漏斗下降的更深,最终采收率更高,具有更好地提高采收率能力(表 2)。

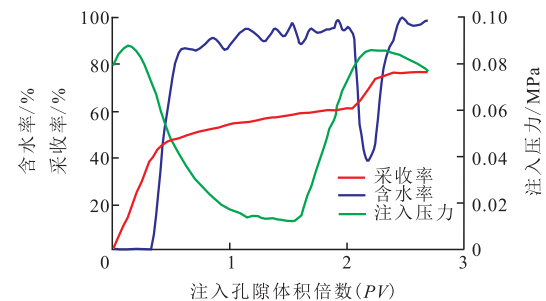


图 5 AM-NaAA-RTM 温敏聚合物驱油曲线

Fig. 5 Flooding curve of temperature sensitive polymer AM-NaAA-RTM

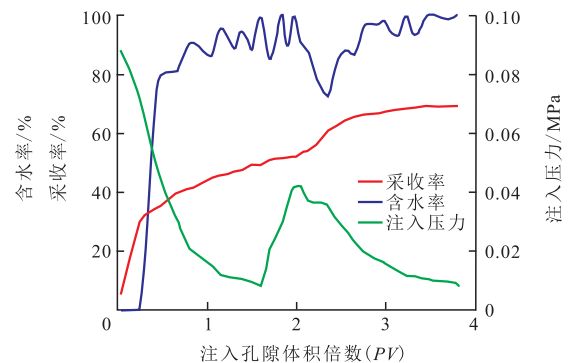


图 6 AM-NaAA 聚合物驱油曲线

Fig. 6 Flooding curve of AM-NaAA polymer

表2 AM-NaAA-RTM和AM-NaAA聚合物驱油效果对比
Table 2 Comparison of flooding effect of AM-NaAA-RTM and AM-NaAA

聚合物	水驱采收率	最终采收率	提高采收率/%
AM-NaAA	55.3	69.3	14.0
AM-NaAA-RTM	57.6	76.8	19.2

3 结论及认识

对AM-NaAA-RTM温敏型三元共聚物的基本物化性能、增黏性、耐温性、黏弹性、岩心运移性能和驱油效果进行研究分析,结果表明:

1) 温敏型多元共聚物由于引入了温敏型单体,其分子量比常规AM-NaAA聚合物低,低温条件下,黏度低于常规AM-NaAA聚合物,但由于在高温条件下温敏单体发生分子间相互作用,因此,高温条件下黏度和弹性更高,扩大波及的能力更强。

2) 温敏型聚合物在岩心中具有良好的渗流运移能力,驱油效果相对于AM-NaAA聚合物更高,是一种非常有前景且适用于高温高盐油藏的新型驱油剂。

参考文献

- [1] 张栋,吴文祥,任佳潍,等. Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 对聚合物黏度影响及其增黏方法[J]. 大庆石油地质与开发, 2016, 35(1): 105-108.
ZHANG D, WU W X, REN J W, et al. Influences of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the viscosity of the polymer solution and thickening method[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2016, 35(1): 105-108.
- [2] 徐辉. 超高分子缔合聚合物溶液特性及驱油效果研究[J]. 石油钻探技术, 2015, 43(2): 78-83.
XU H. The solution characteristics and oil displacement efficiency research of ultra-high molecular weight association polymer[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(2): 78-83.
- [3] 曹绪龙,刘坤,韩玉贵,等. 耐温抗盐缔合聚合物的合成及性能评价[J]. 油气地质与采收率, 2014, 21(2): 10-14.
CAO X L, LIU K, HAN Y G, et al. Synthesis and properties of heat-tolerance and salt-resistance hydrophobically associating water-soluble polymer[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(2): 10-14.
- [4] 冯玉军,罗传秋,罗平亚,等. 疏水缔合水溶性聚丙烯酰胺的溶液结构的研究[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17(6): 39-44.
FENG Y J, LUO C Q, LUO P Y, et al. Study on characterization of microstructure of hydrophobically associating water-soluble polymer in aqueous media by scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscope[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2001, 17(6): 39-44.
- [5] 徐辉,曹绪龙,石静,等. 新型物理交联凝胶体系性能特点及调驱能力研究[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(1): 69-73.
XU H, CAO X L, SHI J, et al. Performance characteristic and profile modification research of new type physical cross-link gel system[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2018, 47(1): 69-73.
- [6] 赵方圆,毛炳权,伊卓,等. 丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物合成的逐级放大及其性能的研究[J]. 石油化工, 2013, 42(1): 34-38.
ZHAO F Y, MAO B Q, YI Z, et al. Stepwise scaling up of acrylamide/2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid copolymer synthesis and its properties[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(1): 34-38.
- [7] 崔士红. 具有乙烯基吡咯烷酮结构的水溶性两亲共聚物的合成与性质研究[D]. 济南: 山东大学化学与化工学院, 2014.
CUI S H. Design, synthesis and phase behavior of semi-rigid water-soluble thermo-responsive polymer[D]. Jinan: Shandong University of Chemistry and Chemical engineering institute, 2014.
- [8] 钟景兴,陈煜,谭惠民. AM/NVP二元共聚物的溶液性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(4): 220-223.
ZHONG J X, CHEN Y, TAN H M. Study on solution properties of AM/NVP copolymer[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2005, 21(4): 220-223.
- [9] 谢璐璐,程金梁,冯玉军,等. 基于聚醚的热增黏接枝聚合物的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7): 29-34.
XIE L Y, CH J L, FENG Y J, et al. Synthesis and properties of thermo-viscosifying polyether-based graft polymers[J]. Polymer Materials Science And Engineering, 2016, 32(7): 29-34.
- [10] 马超,朱倩倩,潘茗蕾,等. 温敏型聚合物在稠油污水中的絮凝作用探讨[J]. 工业水处理, 2017, 37(5): 50-53.
MA C, ZHU Q Q, PAN M L, et al. Discussion on flocculation effect of the temperature-sensitive polymer in thick oil wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2017, 37(5): 50-53.
- [11] 郭锦棠,董美美,于永金,等. 温敏增稠固井水泥外加剂的合成与性能研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2016, 49(6): 597-602.
GUO J T, DONG M M, YU Y J, et al. Synthesis and Properties of Thermo-thickening Oil Well Cement Additives[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2016, 49(6): 597-602.
- [12] 冯玉军,黄荣华,张熙. 三次采油用热增粘水溶性聚合物研究进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 96-106.
FENG Y J, HUANG R H, ZHANG X. Thermoviscosifying water-soluble polymers for tertiary oil recovery state of the art [J]. Polymer Bulletin, 2013(9): 96-106.
- [13] 吴文祥,王德民. 聚合物黏弹性提高驱油效率研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2011, 35(5): 134-138.
WU W X, WANG D M. Research on improving oil displacement efficiency using viscoelastic behavior of polymer [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011, 35(5): 134-138.
- [14] 刘洋,刘春泽. 黏弹性聚合物溶液提高驱油效率机理研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(2): 91-94.

(下转第64页)