

耐高温高盐弱凝胶驱油剂的开发及性能评价

赵清¹, 郭继香^{1*}, 焦保雷², 张小莉³, 何晓庆², 甄恩龙², 张世岭¹

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102200;
2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 新疆 乌鲁木齐 830011;
3. 江苏油田采油二厂工艺研究所, 江苏 淮安 211600)

摘要:针对塔河油田油层高温高盐条件(地层水矿化度为 2.4×10^5 mg/L、温度为 140°C), 研制了三次采油用耐温耐盐型弱凝胶驱油剂SDQ-1。并对体系的耐温抗盐和驱替等性能进行了评价。结果表明, 弱凝胶驱油剂SDQ-1具有良好的热稳定性及耐盐性, 在地层水条件下, 其黏度保留率可达81.8%。可视化驱替评价装置研究表明, 采用SDQ-1体系能够明显降低水驱时的指进现象, 且随着黏度的增大, 采收率效果提高。

关键词: 聚合物驱; 弱凝胶; 提高采收率

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.028

Development and performance evaluation of weak gel displacement agent with high temperature resistance and high salt resistance

ZHAO Qing¹, GUO Ji-xiang^{1*}, JIAO Bao-lei², ZHANG Xiao-li³, HE Xiao-qing², ZHEN En-long², ZHANG Shi-ling¹

(1. The Unconventional Oil and Gas Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102200, China; 2. Sinopec Northwest Oilfield Branch Company, Urumqi 830011, China; 3. The Technology Research Institute of Second Oil Production Plant, Sinopec Jiangsu Oilfield, Huaian 211600, China)

Abstract: Given the high temperature and high salt conditions in Tahe Oilfield, in which the reservoir temperature is at 140°C and formation water salinity is 2.4×10^5 mg·L⁻¹, SDQ-1, a temperature- and salt-resistant weak gel displacement agent, is developed for tertiary oil recovery. The temperature resistance, salt resistance and displacement performance of SDQ-1 system are evaluated. The results indicate that SDQ-1 has good thermal stability and salt tolerance, and its viscosity retention rate can reach 81.8% under the condition of formation water in Tahe Oilfield. Study on visual displacement evaluation device shows that SDQ-1 system can significantly reduce the finger-advance phenomenon during water flooding, and the effect of recovery efficiency is improved with the increase of viscosity.

Key words: polymer displacement agent; weak gel; enhanced recovery

聚合物驱因机理清楚、技术成熟及操作简单等优势受到广泛关注并被大量应用于实际生产^[1-6]。传统的聚合物驱油剂在高温下易水解、耐盐性差^[7-12], 无法用于高温高盐油藏, 因此聚合物驱技术亟需在抗盐抗温方面进一步发展。

抑制丙烯酰胺水解的单体主要是磺化的烯烃、酯和磺酸盐, 其中应用最多的是2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)^[13]。国内研究者已研究出具有较好抗温或抗盐性能的共聚物^[14-16], 但目前还未应用于实际生产。加入交联剂是进一步提升聚合物抗温抗盐性能的主要手段^[17], 交联剂聚合

物驱油剂包括醛类交联聚合物驱油剂、过渡金属有机交联聚合物驱油剂、复合交联聚合物驱油剂等^[18-22]。

笔者以聚丙烯酰胺(HPAM)为主体进行有机-无机复合交联, 制备了一种聚合物弱凝胶驱油剂, 以期提高体系的耐温耐盐性能。并利用可视化驱替实验进一步研究驱油剂的驱替效率及作用原理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂如表1所示。

收稿日期: 2020-02-26; 修回日期: 2020-10-13

基金项目: 十三五国家科技重大专项(2016ZX05014-005-009)

作者简介: 赵清(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为油田化学, 15999110178@163.com; 郭继香(1965-), 女, 博士, 教授, 研究方向为油田化学, 通讯联系人, guojx002@163.com。

表 1 实验药品

药品	纯度	生产厂家
CaCl ₂	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
MgCl ₂	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
KCl	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
Na ₂ SO ₄	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
NaHCO ₃	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
NaCl	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
SDP-1 型聚丙烯酰胺	工业纯	河北聚丙烯酰胺恒奥化工有限公司
SDP-2 型聚丙烯酰胺	工业纯	河北聚丙烯酰胺恒奥化工有限公司
KY-6	工业纯	北京恒聚化工集团有限责任公司
KY-10	工业纯	北京恒聚化工集团有限责任公司
SL-1	工业纯	东营胜利油田聚合物有限公司
C 型交联剂	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
F 型交联剂	工业纯	河北聚丙烯酰胺恒奥化工有限公司
硫脲	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
丙烯酰胺	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

实验所用的设备及仪器如表 2 所示。

表 2 实验设备及仪器

实验仪器	型号	生产厂家
HAAKE 流变仪	MARS III	德国 Thermo Scientific
电热鼓风干燥箱	DHG	上海一恒科学仪器有限公司
数显电动搅拌器	JJ-1	江苏省荣华仪器制造有限公司
压力溶弹	RDIV	江苏南京九门自控有限公司
ES 系列电子天平	ES-2100A	长沙湘平科技有限公司
电子天平	JJ-2000B	常熟双杰测试仪器厂
电子天平	FA2004C	上海越平科学仪器有限公司
环境扫描电镜	Quanta 200 F	荷兰 FEI 公司
高压岩心夹持器	TY-4 型	江苏华安石油器械有限公司
平流泵	2PB00M	北京卫星制造厂
可视化驱替装置		实验室自制

1.2 实验方法

1.2.1 驱油用聚丙烯酰胺聚合物的配制

(1) 驱油用聚合物的配制

称取聚丙烯酰胺粉末并加入矿化度为 2.4×10^5 mg/L 的模拟地层水中,充分搅拌 2 h,将其密封并熟化 24 h,装入试剂瓶中待用。

(2) 弱凝胶驱油剂的配制

取熟化好的聚合物基液 200 mL,加入 100 mg/L 稳定剂,搅拌溶解后,再加入一定量的交联剂及单

体,搅拌均匀后注入安瓿瓶中,真空处理后置于 140℃ 烘箱内进行交联反应,成胶后所得样品即为弱凝胶驱油剂。

1.2.2 弱凝胶驱油剂黏度测定

利用 HAAKE MARS III 型流变仪测定弱凝胶驱油剂黏度,高温 140℃ 老化后再次测定黏度并计算黏度保留率,评价其耐温性能,黏度保留率计算式为:

$$\eta = (\mu_2/\mu_1) \times 100\% \quad (1)$$

其中: η 为黏度保留率,%; μ_1 为聚合物初始黏度, mPa·s; μ_2 为聚合物老化后黏度, mPa·s。

1.2.3 弱凝胶驱油剂配方筛选

采用正交试验法优选耐温性能良好的配方。根据本实验情况,选择三因素三水平试验对弱凝胶驱油剂配方进行筛选,优选出高温老化 7 d 后仍具有良好黏度保留率的体系。

1.2.4 驱替效率评价方法

驱替装置示意图如图 1 所示。

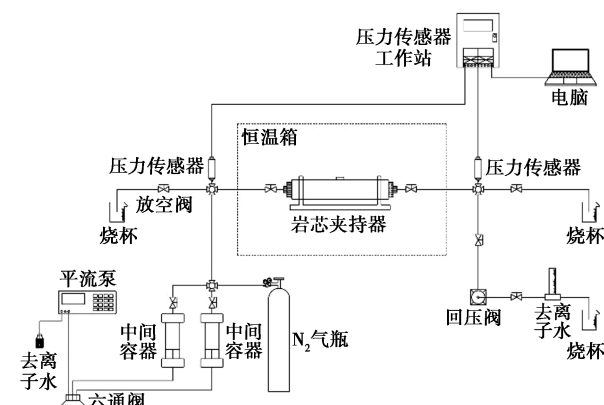


图 1 驱替装置示意图

称量饱和蒸馏水前后的岩芯质量并计算孔隙体积。

配制弱凝胶驱油剂,装入中间容器,连接好驱替装置。

将原油注入约 1 个 PV,再将水以相同速度注入约 1 个 PV,记录驱替排出液中原油的体积。

注入配制好的弱凝胶驱油剂,候凝 2 d,记录驱替排出液中原油的体积并计算驱替效率。

2 结果与讨论

2.1 耐温耐盐性能筛选与评价

采用正交设计法优化弱凝胶驱油剂合成条件,三因素三水平表如表 3 所示,正交试验结果如表 4 所示。

表3 三因素三水平表

因素	聚丙烯酰胺 质量浓度(A)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C型交联剂 质量浓度(B)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	F型交联剂 质量浓度(C)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
水平1	4×10^3	2.5×10^2	1×10^4
水平2	5×10^3	5×10^2	2×10^4
水平3	6×10^3	7.5×10^2	2.5×10^4

正交试验结果如4所示。

表4 正交试验结果统计表

项目	聚丙烯酰胺 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C型交联剂 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	F型交联剂 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	7 d后黏度 保留率/%
1	4×10^3	2.5×10^2	1×10^4	78.0
2	4×10^3	5.0×10^2	2×10^4	72.3
3	4×10^3	7.5×10^2	2.5×10^4	69.5
4	5×10^3	2.5×10^2	2.5×10^4	69.2
5	5×10^3	5.0×10^2	2×10^4	79.9
6	5×10^3	7.5×10^2	1×10^4	69.0
7	6×10^3	2.5×10^2	2.5×10^4	81.8
8	5×10^3	5×10^2	1×10^4	71.4
9	5×10^3	7.5×10^2	2×10^4	78.9
K1	219.8	228.9	218.4	
K2	218.1	223.6	231.2	
K3	232.1	217.5	220.5	
k1	73.3	76.3	72.8	
k2	72.7	74.5	77.1	
k3	77.4	72.5	73.5	
R	4.7	3.8	4.2	

从表4可以看出:

(1)在实验范围内,通过极差分析得到各因素对黏度保留率的影响大小为:聚丙烯酰胺质量浓度>C型交联剂质量浓度>F型交联剂质量浓度。

(2)当聚丙烯酰胺质量浓度为 6.0×10^3 mg/L时,弱凝胶驱油剂黏度保留率最高,这是因为聚丙烯酰胺作为弱凝胶驱油剂的主剂,其加剂量越高,提供用于交联的位点越多,形成的体系初始黏度越高,同时形成的弱交联驱油剂具有更好的耐温性。

(3)当C型交联剂质量浓度为 2.5×10^2 mg/L时,弱凝胶驱油剂黏度保留率最高,这是因为C型交联剂主要通过配位键进行交联,适当的加剂量可以提高驱油剂的黏度保留率。

(4)当F型交联剂质量浓度为 1.5×10^4 mg/L

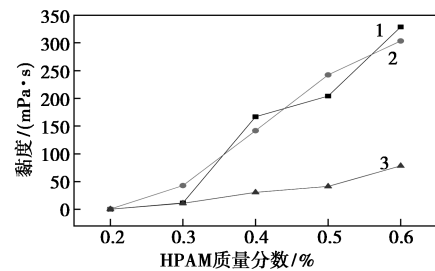
时,弱凝胶驱油剂黏度保留率最高,这是因为F型交联剂主要通过脱水缩合反应形成共价键进行交联,适当的加剂量可以提高驱油剂的黏度保留率。

(5)实验得到耐温性最好体系配方为: $A_1B_3C_2$,即 6.0×10^3 mg/L聚丙烯酰胺+ 2×10^4 mg/L F型交联剂+ 2.5×10^2 mg/L C型交联剂。形成的弱凝胶驱油剂命名为SDQ-1。

在筛选出的耐温性最佳的配方SDQ-1的基础上,考察F型交联剂、C型交联剂、HPAM的加入量及矿化度对聚合物体系的影响,并对聚合物的黏度、微观结构进行评价,探讨各因素对聚合物性能的影响。

2.2 矿化度对黏度的影响

分别选用去离子水、 2×10^4 mg/L Na^+ 、 2×10^4 mg/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的模拟地层水配制筛选出的SDQ-1弱凝胶驱油剂,测定基液在经140℃高温老化7 d前后的黏度,考察不同金属离子对弱凝胶驱油剂黏度的影响,结果如图2所示。



1—去离子水;2— 2×10^4 mg/L Na^+ ;3— 2×10^4 mg/L Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

图2 不同离子对黏度的影响

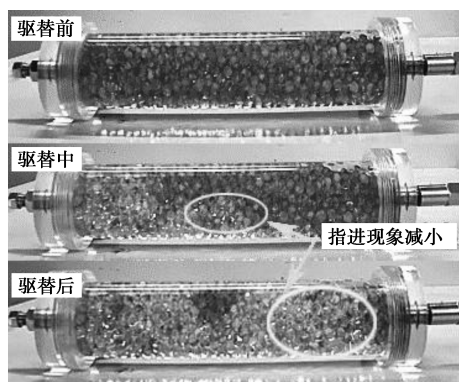
从图2中可以看出,去离子水配制的基液高温老化7 d后的黏度与NaCl(2×10^4 mg/L)配制的弱交联驱油剂7 d后的黏度大致相等,表明NaCl对于弱凝胶驱油剂黏度影响甚微,不会影响体系整体黏度导致体系驱油效果降低;含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的模拟地层水配制的体系高温老化7 d后的黏度大幅度下降,说明地层水矿化度对于体系黏度的影响主要取决于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,其质量浓度越高将导致体系水解加剧,酰胺基发生水解生成羧基,导致HPAM形成更多的交联点。这些新形成的交联点与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子交联导致体系过度水解,从而导致体系黏度下降,且高温稳定性下降。

2.3 可视化驱替效果评价

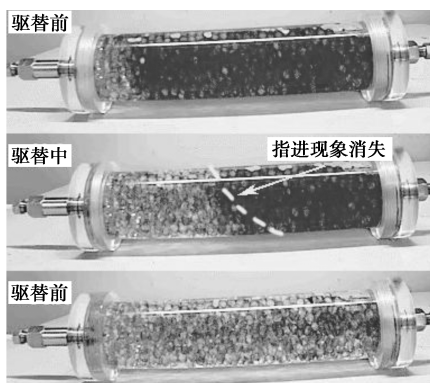
按照1.2.4驱替性能的评价方法,以硅油代替原油,将SDQ-1体系基液以0.1 mL/min的速度注入,注入过程如图3所示。不同黏度弱凝胶驱油剂驱替效率如表5所示。



(a) 水驱过程驱替效果(1 mPa·s)



(b) 弱凝胶驱油剂驱替效果(200 mPa·s)



(c) 弱凝胶驱油剂驱替效果(400 mPa·s)

图 3 驱替效果图

表 5 不同黏度弱凝胶驱油剂驱替效率统计表

序号	驱油剂黏度/(mPa·s)	驱油效率/%
1	1	21.3
2	200	62.0
3	400	77.3

从图 3 及表 5 可以看出,采用不同黏度弱凝胶驱油剂驱替模拟油(黏度 300 mPa·s),驱替效果不同。当采用黏度为 1 mPa·s 水驱替模拟油时,指进现象明显,驱替完成后大量模拟油仍然滞留在填料管中,驱替效率仅为 21.3%;当增加弱凝胶驱油剂

黏度,采用 200 mPa·s 弱凝胶驱油剂驱油时,指进现象明显降低,驱替效果显著增加至 62.0%;当进一步增加弱凝胶驱油剂黏度(400 mPa·s)时,驱油效果进一步增强,仅有少量模拟油滞留在填料管中,驱替效率为 77.3%。

3 结论

(1)从耐温型聚丙烯酰胺体系中优选了 SDP-1 型聚丙烯酰胺并筛选出 SDQ-1 体系: 6×10^3 mg/L SDP-1 型聚丙烯酰胺+ 2×10^4 mg/L F 交联剂+ 2.5×10^2 mg/L C 交联剂+0.1% 硫脲;通过加入合适配比的 C 交联剂和 F 交联剂可以提高弱凝胶驱油剂的热稳定性能,HPAM 质量分数增加可以提高体系整体的黏度,质量分数越高老化后黏度保留越高。

(2)采用岩芯驱替装置和可视化驱替评价装置对 SDQ-1 驱油剂进行动态性能评价,结果表明该体系具有良好的注入性能;研究发现水驱时指进现象明显,采用 SDQ-1 驱油剂指进现象明显降低,且随着聚合物黏度的增大,采收率效果越好。

参考文献

- [1] 杨双春,张传盈,潘一,等.国内外三元复合驱各“元”驱油效果的研究进展[J].现代化工,2017,37(1):28-32.
- [2] 杨小华,林永学.无机聚合物材料及其在油田中的应用[J].应用化工,2019,48(2):424-429.
- [3] 刘磊,李沼萱,胡洋,等.国内外驱油聚合物研究进展[J].现代化工,2014,34(12):37-40,42.
- [4] 高达.高温高盐油藏化学驱效果评价及油藏适应性研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2010.
- [5] Zhu Y, Hou Q, Liu W, et al. Recent progress and effects analysis of ASP flooding field tests[J]. Canadian Psychiatric Association Journal, 2012, 10(5): 387-392.
- [6] Mogollon J L, Lokhandwala T. Rejuvenating viscous oil reservoirs by polymer injection: Lessons learned in the field; Proceedings of the SPE enhanced oil recovery conference, society of petroleum engineers, 2013 [C]. Kuala Lumpur: Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [7] Zhang Y. Preparation and properties of a novel thickener used in high-temperature fracturing fluid [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [8] Peng B, Peng S, Long B, et al. Properties of high-temperature-resistant drilling fluids incorporating acrylamide/(acrylic acid)/(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) terpolymer and aluminum citrate as filtration control agents[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2010, 16(1): 84-89.
- [9] Zhang Y, Mao J, Xu T, et al. Preparation of a novel ultra-high temperature low-damage fracturing fluid system using dynamic crosslinking strategy[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 913-921.

(下转第 146 页)

- (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe-LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 392: 1236-33.
- [13] Xu S, Zhao J W, Yu Q Q, *et al.* Understanding how specific functional groups in humic acid affect the sorption mechanisms of different calcinated layered double hydroxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 392.
- [14] 张微, 张志刚, 李学亮, 等. 水滑石对氟离子的去除作用研究 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2018, 32(4): 335-339.
- [15] Mrozek O, Ecorchard P, Vomacka P, *et al.* Mg-Al-La LDH-MnFe₂O₄ hybrid material for facile removal of anionic dyes from aqueous solutions [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 169: 1-9.
- [16] Mourid E, Lakraimi M, Benaziz L, *et al.* Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 87-95.
- [17] Zhang W K, Wang J W, Yang Y Q, *et al.* Novel magnetically retrievable Bi₂WO₆/magnetic carbon nano-onions composite with enhanced photoactivity under visible light [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 531: 502-512.
- [18] Zhou F, Pan N Y, Chen H Y, *et al.* Hydrogen production through steam reforming of toluene over Ce, Zr or Fe promoted Ni-Mg-Al hydrotalcite-derived catalysts at low temperature [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 677-687.
- [19] Zhao G Q, Li C F, Wu X, *et al.* Reduced graphene oxide modified NiFe-calcinated layered double hydroxides for enhanced photocatalytic removal of methylene blue [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 251-259.
- [20] 卫彩云, 谭静静, 夏晓丽, 等. 焙烧温度对 CuMgAl 催化剂催化糠醇加氢制戊二醇的影响 [J]. *化工学报*, 2019, 70(4): 1409-1419.
- [21] Li X L, Zhang Y, Jing L J, *et al.* Novel N-doped CNTs stabilized Cu₂O nanoparticles as adsorbent for enhancing removal of Malachite Green and tetrabromobisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 326-339.
- [22] Lee S H, Tanaka M, Takahashi Y, *et al.* Enhanced adsorption of arsenate and antimonate by calcined Mg/Al layered double hydroxide: Investigation of comparative adsorption mechanism by surface characterization [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 903-911.
- [23] Luo Y J, Zheng Y B, Zuo J C, *et al.* Insights into the high performance of Mn-Co oxides derived from metal-organic frameworks for total toluene oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 349: 119-127.
- [24] Gao G, Zhu Z, Zheng J, *et al.* Ultrathin magnetic Mg-Al LDH photocatalyst for enhanced CO₂ reduction: Fabrication and mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 1-10.
- [25] Bing X M, Li J, Liu J, *et al.* Biomimetic synthesis of Bi₂O₃/Bi₂WO₆/MgAl-CLDH hybrids from lotus pollen and their enhanced adsorption and photocatalysis performance [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 364: 449-460.
- [26] Pena-garcia R, Guerra Y, Santos F E P, *et al.* Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet nanopowders [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 492: 165650.
- [27] Pena-garcia R, Guerra Y, Buitrago D M, *et al.* Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11314-11319.
- [28] Kong L C, Tian Y, Pang Z, *et al.* Synchronous phosphate and fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 893-902.
- [29] Zhang H, Chen H, Azat S, *et al.* Super adsorption capability of rhombic dodecahedral Ca-Al layered double oxides for Congo red removal [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 572-581. ■

(上接第 140 页)

- [10] Feng D, Zhang Y, Chen Q, *et al.* Synthesis and surface activities of amidobetaine surfactants with ultra-long unsaturated hydrophobic chains [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012, 15(5): 657-661.
- [11] El-hoshoudy A, Desouky S, Elkady M, *et al.* Hydrophobically associated polymers for wettability alteration and enhanced oil recovery: article review [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, 26(3): 757-762.
- [12] Sarsenbekuly B, Kang W, Fan H, *et al.* Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2017, 514(c): 91-97.
- [13] 杨小华, 王中华. 国内 AMPS 类聚合物研究与应用进展 [J]. *精细石油化工进展*, 2007, 8(1): 14-22.
- [14] 吕茂森, 史新兰, 许克峰, 等. 耐温抗盐二元聚合物驱油剂的合成及性能评价 [J]. *断块油气田*, 2001, 8(1): 54-55.
- [15] 赵修太, 吕华华, 邱广敏, 等. 驱油用磺酸盐型聚丙烯酰胺的合成及性能表征 [J]. *应用化工*, 2008, 37(1): 29-32.
- [16] 王爱国, 周瑶琪, 王在明, 等. 适于油田污水的聚丙烯酰胺合成及配制工艺研究 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 31(5): 123-127.
- [17] 孙文. 聚合物调剖机理及国内外研究现状 [J]. *化学工程师*, 2018, 32(8): 60-63.
- [18] 范振中, 万家瑰, 王丙奎, 等. HPAM/有机络弱凝胶调驱剂的研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2004, 5(9): 13-14.
- [19] 马立军, 闫建华, 李志勇. 聚合物驱油技术在大港油田港西三区的推广应用 [J]. *油气地质与采收率*, 2001, 8(6): 71-72.
- [20] 张建国, 毛宏志. HPAM/酚/醛/Al³⁺ 交联体系的研究 [J]. *油田化学*, 2003, 20(1): 47-49.
- [21] 乔宏宾, 乔保林, 张晓辉. 提高酚醛树脂/聚合物流动凝胶耐温抗盐性的室内研究 [J]. *油田化学*, 2003, 20(2): 154-156.
- [22] 黄宁, 王中华, 孙举, 等. 耐温耐盐低度交联聚合物驱油体系的研究 [J]. *精细石油化工*, 2002, (5): 1-3. ■