

一种两亲聚合物稠油降黏剂的制备及性能评价

费东涛¹, 郭继香^{1*}, 孙建芳², 曹丽丽², 孟霖², 夏海容²

[1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083]

摘要:以溴代烷烃、聚乙烯亚胺、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为原料, 采用自由基聚合法制备了一系列两亲聚合物稠油降黏剂 PBP。利用 FTIR、¹HNMR、GPC 对其进行了表征。采用显微镜、视频旋转滴张力仪、流变仪、填砂管驱油实验考察了 PBP-12 (12 为溴代烷烃的碳原子数) 对稠油的乳化降黏及驱油能力。在 PBP-12 质量分数为 1.00%, 油水质量比为 7 : 3 的条件下, 春风油田稠油黏度由未加降黏剂前的 4753 mPa·s 降至 85 mPa·s, 降黏率为 98.21%, 油水界面张力由未加降黏剂前的 11.59 mN/m 降至 0.06 mN/m。110 °C 老化 24 h 后降黏率为 93.75%; 矿化度为 1.45×10⁵ mg/L 条件下, 降黏率为 93.50%; 在 50 °C、矿化度为 4.84×10⁴ mg/L 条件下, 质量分数为 0.50% 的 PBP-12 溶液黏度为 56 mPa·s, 高于市售部分水解聚丙烯酰胺溶液的黏度(32 mPa·s)。注降黏剂驱能在水驱基础上提高采收率 37.45%。结果表明, PBP-12 具有较好的耐高温耐盐性, 在高矿化度条件下具有更好的水相增稠能力, 并且其溶液可以通过降低稠油黏度和扩大波及体积来提高稠油的采收率。

关键词:稠油降黏; 两亲聚合物; 降黏剂; 提高采收率; 春风油田; 油田化学品

中图分类号: TE39; TE357; TE345 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-1072-09

Synthesis and performance evaluation of an amphiphilic polymer viscosity reducer for heavy oil

FEI Dongtao¹, GUO Jixiang^{1*}, SUN Jianfang², CAO Lili², MENG Lin², XIA Hairong²

(1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Sinopec Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: A series of amphiphilic polymer viscosity reducers PBP were synthesized using bromoalkanes, polyethyleneimine, acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid as raw materials by free radical polymerization, and characterized by FTIR, ¹HNMR and GPC. The effects of PBP-12 (12 is the carbon atom number of bromoalkane) on emulsification, viscosity reduction and oil displacement of heavy oil were investigated by using microscope, video spinning drop tensiometer and rheometer. When the mass fraction of PBP-12 was 1.00% and the oil-water mass ratio was 7 : 3, the heavy oil with viscosity of 4753 mPa·s in Chunfeng oilfield could be reduced to 85 mPa·s, and the viscosity reduction rate was 98.21%. Meanwhile, the oil-water interfacial tension was reduced from 11.59 mN/m to 0.06 mN/m. The viscosity reduction rate was 93.75% after aging at 110 °C for 24 hours. The mineralization degree was 1.45×10⁵ mg/L, the viscosity reduction rate was 93.50%. At 50 °C and 4.84×10⁴ mg/L, the viscosity of PBP-12 solution with mass fraction of 0.50% was 56 mPa·s, higher than of commercial partially hydrolyzed polyacrylamide solution (32 mPa·s). The viscosity reducer flooding could increase the oil recovery by 37.45% on the basis of water flooding. The results showed that PBP-12 had good temperature and salt resistance and exhibited better aqueous thickening capability under high mineralization condition, and its solution could improve the recovery by reducing the heavy oil viscosity and expanding the sweep volume.

收稿日期: 2021-09-02; 定用日期: 2021-12-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210885

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFA0702400); 中石化科技攻关项目(P19018-2)

作者简介: 费东涛(1993—), 男, 博士生, E-mail: fdt305@163.com。联系人: 郭继香(1965—), 女, 教授, 电话: 010-89732129, E-mail: guojx002@163.com。

Key words: heavy oil viscosity reduction; amphiphilic polymer; viscosity reducer; enhanced oil recovery; Chunfeng oilfield; oilfield chemicals

春风油田为中石化典型浅薄层高钙镁特稠油油藏, 具有原油埋藏浅、地层温度低 (30~50 °C)、钙镁离子含量高的特点。油田前期开采使用注蒸汽热采方案, 在开发初期实现了较高开采量。但随着油田开采进入中后期, 热采方案出现了吞吐轮次高、产量递减快、采收率降低 (仅为 12.50%)、能耗高、经济效益差等问题。针对春风油田稠油开采面临的问题, 冷采技术可能是提高采收率的更好选择, 而化学降黏技术在各种冷采技术中具备操作简单、成本低、效果好等优点^[1-3]。目前, 已有相关学者对春风稠油的冷采技术进行了研究。例如, 王志坚等^[4]开展微生物吞吐技术研究, 利用微生物降低稠油黏度, 改善油水流动比, 但是对于高矿化度稠油油藏, 微生物降黏技术中菌种的筛选和培养难度较大, 繁殖缓慢, 故其并非主流的降黏开采技术^[5]。熊钰等^[6]研发出分散降黏剂用于降低稠油黏度。但是目前的稠油降黏剂仅专注于降低稠油黏度来改善油水流动比, 忽略了驱替介质黏度的增加对油水流动比的改善作用, 故其提高采收率程度有限。因此, 本文针对目前产品的不足并结合春风油田储层情况, 研发出具有油相降黏和水相增稠作用的聚合物稠油降黏剂^[7-14]。

除了化学降黏外, 化学驱也是提高原油采收率的一项重要手段。如果可以研发一种同时具备稠油降黏和驱油效果的油田多功能化学剂, 实现一剂多效的目标, 将有助于进一步提高油田开采效益。本文以丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠 (AMPS)、聚乙烯亚胺 (PEI)、溴代烷烃为原料, 制备了一系列多功能两亲聚合物稠油降黏剂。制备的降黏剂不仅能够通过乳化作用降低稠油黏度, 而且由于高分子的特性, 其水溶液具有较优增稠能力, 能够提高驱油过程中的波及范围, 同时兼具了降黏剂与驱油剂的优点, 具有良好的降黏与驱油效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

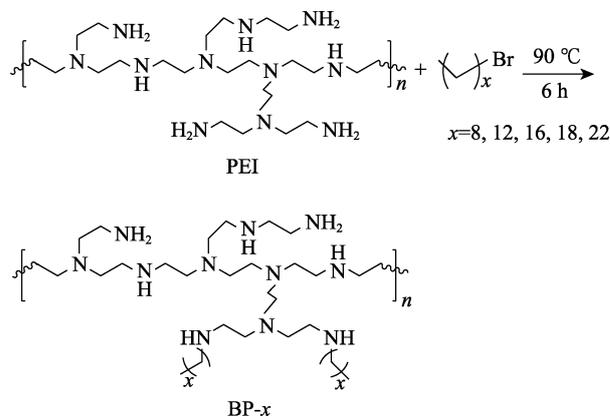
1-溴代正辛烷 (质量分数 98.00%)、1-溴代十二烷 (质量分数 98.00%)、1-溴代十六烷 (质量分数 97.00%)、1-溴代十八烷 (质量分数 97.00%)、1-溴代二十二烷 (质量分数 95.00%)、PEI (相对分子质

量 10000)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数 99.80%)、硝酸铈铵 (CAN, 质量分数 ≥99.99%)、AM (质量分数 99.00%)、AMPS (质量分数 98.00%)、2,2'-偶氮 (2-甲基丙基咪) 二盐酸盐 (AIBA, 质量分数 97.00%)、无水乙醇、FeSO₄·7H₂O、H₂O₂ (质量分数 30%), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM, 相对分子质量 1.2×10⁷, 水解度 20%), 张家口胜达聚合物有限公司。实验所用矿化水的矿化度为 4.84×10⁴ mg/L, 主要离子含量 (mg/L) 为: Na⁺ 1.15×10⁴、K⁺ 126.60、Ca²⁺ 6.60×10³、Mg²⁺ 59.20、Cl⁻ 2.92×10⁴、SO₄²⁻ 260.00、HCO₃⁻ 652.00。

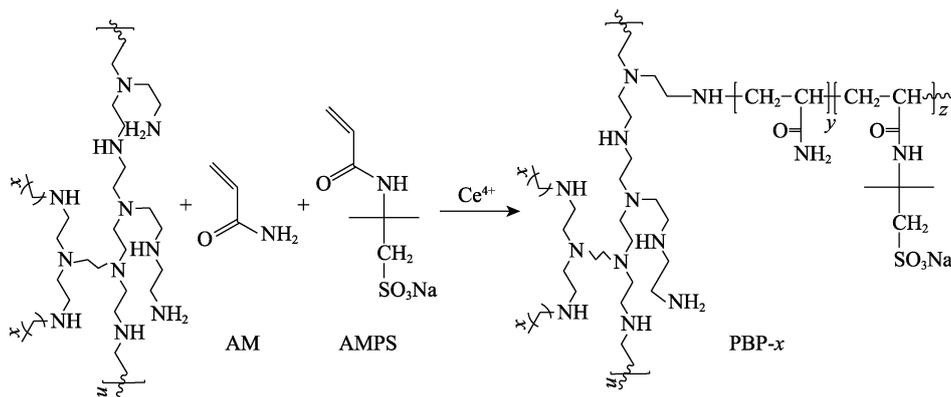
HAAKE MARS III 型流变仪, 德国 Thermo Haake 公司; Frontier 5000 Multi Pro 多功能离心机, 奥豪斯国际贸易 (上海) 有限公司; RE-201D 型旋转蒸发器, 北京神泰伟业仪器设备有限公司; Nexus 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 仪器公司; Zeiss Primo Star 显微镜, 德国 Carl Zeiss 股份公司; SVT20N 视频旋转滴张力仪, 德国 Dataphysic 公司; AVANCE III 400 MHz 液体超导核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Waters 1515GPC 凝胶色谱仪, 美国 Waters 公司。

1.2 两亲聚合物的合成

将碳链长度不同的溴代烷烃与 PEI 通过烷基化反应进行接枝, 产物命名为 BP-*x* (*x* 为溴代烷烃碳原子数), PEI 与溴代烷烃反应路线如下所示:



得到接枝产物 BP-*x* 后, 将产物与 AM、AMPS 进行聚合反应, 得到两亲聚合物 PBP-*x*, 反应路线如下所示^[15-17]。



具体合成步骤如下:

(1) 向烧杯中加入 12 g (1.2 mmol) PEI 与 30 mL DMF, 搅拌溶解, 继续称取 3.00 g (12 mmol) 溴代十二烷加入烧杯中, 并加入 30 mL DMF 搅拌溶解; 将上述溶液搅拌均匀后加入单口烧瓶中, 60 °C 下搅拌 30 min 后升温至 90 °C 回流 6 h; 待反应结束后 (溶液变为黄色, 并且打开瓶盖后会挥发出具有臭鸡蛋味道的氨气) 通过减压蒸馏除去 DMF, 得到黏稠状产物, 置于真空干燥箱中 80 °C 干燥 24 h, 得到接枝后的产物 BP-12。按照相同合成方法合成不同烷基链长度的接枝产物。

(2) 称取 10.47 g BP-12 于烧杯中, 加入 20 mL 蒸馏水溶解后转入三口烧瓶中, 随后将 0.15 g CAN 溶于 10 mL 蒸馏水后加入三口烧瓶, 通 N₂ 30 min; 称取 AM (11.31 g, 0.16 mol) 与 AMPS (8.22 g, 0.04 mol), 加入 30 mL 蒸馏水搅拌溶解后加入三口烧瓶, 在 5 °C 下向三口烧瓶中加入 0.01 g FeSO₄、0.012 g H₂O₂、0.15 g AIBA 引发剂后反应 1 h, 随后升温至 50 °C 反应 4 h 得到凝胶状产物。将产物用乙醇浸泡洗涤除去杂质, 真空干燥箱中 80 °C 烘 24 h 得到 30 g 固体块状产物 PBP-12, 将干燥后的产物粉碎研磨成粉末状干燥保存。不同溴代烷基链长度合成的产物分别命名为 PBP-8、PBP-12、PBP-16、PBP-18、PBP-22。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

采用 KBr 压片法对样品 PEI、BP-12、PBP-12 进行红外测试, 波数范围 4000~400 cm⁻¹; 采用核磁共振波谱仪测定产物的 ¹H NMR 谱图, 溶剂为 D₂O; 凝胶渗透色谱 (GPC) 测定: 测试温度 25 °C, 样品质量浓度为 1.00 g/L, 洗脱剂为水, 流速 1.00 mL/min, 窄分布聚乙二醇为标样。

1.3.2 降黏性能评价

按照中石化《Q/SHCG 65—2013 稠油降黏剂技术要求》的标准评价降黏剂对春风稠油的降黏效果。同时考虑到聚合物溶液的高黏性, 并且为了模拟降

黏剂注入地层经剪切后的情况, 先将溶液剪切后进行实验。具体操作为: 配制质量分数为 0.05%~1.50% 的降黏剂水溶液, 将溶液以 0.20 mL/min 的注入速度由填砂管 (渗透率 1.54 μm², 孔隙度 42.58%) 的入口端注入, 经过填砂管内的石英砂剪切, 收集出口端经剪切后的降黏剂溶液, 然后称取质量比为 7:3 的稠油油样与剪切后的降黏剂溶液置于烧杯中, 将烧杯置于 50 °C 恒温水浴中恒温 1 h, 使用电动搅拌机连接搅拌桨以 250 r/min 的转速恒温下搅拌 2 min 后, 利用流变仪测定混合乳状液体系的黏度, 计算降黏率。降黏率的计算公式如下:

$$\Phi / \% = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: Φ 为降黏率, %; μ_0 为稠油初始黏度, mPa·s; μ 为加入降黏剂后油水乳状液黏度, mPa·s。

1.3.3 聚合物增稠性能

使用矿化度为 4.84×10⁴ mg/L 的春风模拟地层水配制 PBP-12 溶液, 利用流变仪测量聚合物溶液的表观黏度, 在 50 °C, CC26 Ti 转子, 剪切速率 7.20 s⁻¹ 条件下测试。

1.3.4 光学显微镜观测

将配制好的油 (油样为春风油田脱水原油, 油样代号包括 P601-X424、P601-X450、P601-P197、P612-X168、P612-X72、P612-X276, 分别来自春风油田 P601 区块与 P612 区块的不同油井) 水乳状液 (油水质量比 7:3) 滴 1 滴于载玻片上, 用镊子夹取盖玻片盖于液滴之上, 置于载物台上进行图像的观察和采集。

1.3.5 界面张力测试

选用旋转滴界面张力仪测定油水间界面张力, 测试温度 50 °C, 转速 6000 r/min, 分别测试原油与模拟地层水、原油与 PBP-12 溶液间的界面张力, 测试前将原油与煤油按照 $m(\text{原油}):m(\text{煤油})=4:1$ 稀释。

1.3.6 填砂管驱油实验

进行室内驱油实验评价降黏剂 PBP-12 的驱油性能, 实验步骤如下:

(1) 选用 20~40 目与 80~100 目的石英砂填充填砂管, 计算孔隙体积、孔隙度、渗透率^[18]。

(2) 以 0.20 mL/min 的速率将原油注入至填砂管中进行饱和油操作, 至出口端只出油不出水, 计算出出口端出水体积, 即为饱和油的体积, 计算初始含油饱和度, 需老化 24 h。初始含油饱和度计算公式如下:

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

式中: S_o 为初始含油饱和度, %; V_o 为填砂管饱和油体积, mL; V_w 为填砂管饱和水体积, mL。

(3) 以 0.20 mL/min 的速率向填砂管内注水驱油, 直至产出液含水率高于 90% 为止, 记录产出液、产出油体积、压力、含水率、采收率变化。含水率计算公式如下:

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

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。

采收率计算公式如下:

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

式中: η 为采收率, %; $V_{\text{油}}$ 为采出液中油的体积, mL; $V_{\text{采}}$ 为采出液体积, mL。

(4) 以 0.20 mL/min 的速率注入降黏剂溶液驱替, 直至产出液含水率高于 90% 为止, 记录产出液、产出油体积、压力、含水率、采收率变化。

(5) 以 0.20 mL/min 的速率进行后续水驱, 直至产出液含水率高于 90% 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 产物结构表征

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 PEI、BP-12、PBP-12 的 FTIR 谱图。图 1 中, PEI 的红外图谱在 3600~3200 cm^{-1} 之间存在较宽的吸收带, 峰值在 3420 cm^{-1} 处, 此峰为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动带, 与正常伯胺峰^[19]相比, 双峰形状不明显, 说明化合物中不仅存在缔合的 $-\text{NH}_2$ 结构, 也存在 $-\text{NH}$ 结构。1643 cm^{-1} 处为伯胺中 $\text{N}-\text{H}$ 的弯曲振动峰, 2927 和 2854 cm^{-1} 处为亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 键伸缩振动峰, 1483 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动峰, 1380、1320 和 1113 cm^{-1} 处为伯胺、仲胺及叔胺 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰。与 PEI 相比, 产物 BP-12 红外图谱除了具有 PEI 的特征峰外, 在 2854、1483 cm^{-1} 处亚甲基的 $\text{C}-\text{H}$ 特征峰的相对强度有所增强, 并且 1020~1380 cm^{-1} 间 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动

峰位置也有所偏移。最终产物 PBP-12 红外图谱中除了以上特征峰外, 在 1605 和 1416 cm^{-1} 处出现 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1185 cm^{-1} 处为 $-\text{SO}_3$ 的特征吸收峰, 在 760 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{S}$ 的伸缩振动吸收峰^[20-21]。可以判断, 通过取代和聚合反应得到了 PEI、溴代十二烷、AM、AMPS 的共聚产物。通过类似判断方法, 分别确认了其他不同接枝烷基链产物的成功合成。

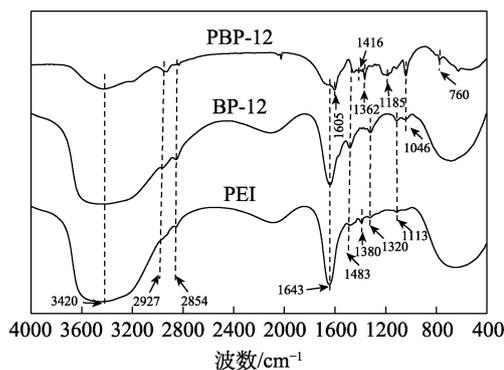


图 1 PEI、BP-12 和 PBP-12 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PEI, BP-12 and PBP-12

2.1.2 ^1H NMR 分析

图 2 为 PBP-12 的 ^1H NMR 图。图 2 中, δ 2.76~2.92 范围内的峰归属于 PEI 中胺基上的 H, δ 2.22 处归属于 PEI 中亚甲基上的 H, δ 1.53~1.81 处归属于 AM 主链上的亚甲基及 AMPS 上甲基质子信号, δ 2.08 处归属于 AM 和 AMPS 链段上次甲基的质子信号, δ 3.05~3.33 范围内的峰归属于 AMPS 上与磺酸基团相连的亚甲基质子信号, δ 1.38 处归属于引入的长链烷烃中亚甲基上的 H, δ 4.70 处为溶剂 D_2O 的信号峰^[15,22]。

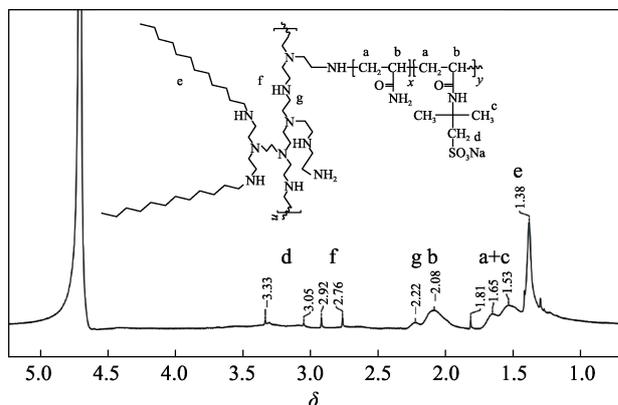


图 2 聚合物 PBP-12 的 ^1H NMR 图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of polymer PBP-12

2.1.3 聚合物的相对分子质量及其分布

表 1 为由 GPC 测定的聚合物的相对分子质量分布数据。

表 1 聚合物 PBP-12 的相对分子质量及其分布
Table 1 Relative molecular mass and its distribution of polymer PBP-12

M_n	M_w	M_v	M_z	M_{z+1}	PDI
7727	19226	16864	39567	59678	2.49

由表 1 可知,聚合物的数均相对分子质量(M_n)为 7727,重均相对分子质量(M_w)为 19226,黏均相对分子质量(M_v)为 16864, Z 均相对分子质量(M_z)为 39567, $Z+1$ 均相对分子质量(M_{z+1})为 59678,聚合物的相对分子质量多分散性指数(PDI)为 2.49,表明聚合物的相对分子质量及其分布适中。

2.2 支链长度对降黏效果的影响

通过选择不同的卤代烷烃与 PEI 接枝,得到了不同支链长度的两亲聚合物,制备了 5 种不同支链长度的降黏剂。对 5 种降黏剂在 50 °C、油水质量比为 7 : 3、降黏剂质量分数为 0.50% 条件下的降黏性能进行了评价,结果见表 2。

表 2 支链长度对稠油降黏效果的影响
Table 2 Effect of branch chain lengths on viscosity reduction of heavy oil

接枝烷烃种类	初始稠油黏度/ (mPa·s)	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/%
1-溴代正辛烷	4753	468	90.15
1-溴代十二烷		169	96.44
1-溴代十六烷		420	91.16
1-溴代十八烷		535	88.74
1-溴代二十二烷		683	85.63

由表 2 可知,选用 1-溴代十二烷制备的降黏剂效果最优,降黏率达 96.44%; 选用其他支链长度的溴代烷烃制备的降黏剂的降黏效果略差。这是由于稠油中烷烃碳数分布的多元性和胶质、沥青质结构的复杂性,使得稠油对降黏剂有一定的选择性。当聚合物结构中烷基支链与稠油主要组分结构相似时,降黏剂才能更好地进入油相,达到最优的降黏效果。因此,根据稠油的碳数分布选择合适的支链长度能够有效提高降黏剂乳化稠油能力,所形成的乳状液体系也更加稳定^[15]。

2.3 降黏剂用量对降黏效果的影响

将油样分别与不同质量分数的 PBP-12 溶液按油水质量比 7 : 3 混合均匀后,在 50 °C 水浴中静置 1 h,测定混合乳状体系的黏度,计算降黏率,结果见表 3、图 3。

从表 3 和图 3 看出,随着降黏剂质量分数的增加,稠油降黏率逐渐增高。降黏剂质量分数为 0.05% 时,降黏率为 65.29%; 质量分数增加到 0.50% 时,稠油的黏度为 169 mPa·s,降黏率为 96.44%; 质量分数增加到 1.00% 时,稠油的黏度为 85 mPa·s,降

黏率为 98.21%; 而当降黏剂的质量分数达到 1.50% 时,稠油的黏度仅为 40 mPa·s,降黏率达到了 99.16%。这是由于降黏剂具有较强的表面活性,显著降低了油水界面张力,将稠油乳状液从 W/O 型转变为了 O/W 型。这种转变使乳状液流动时油膜之间的摩擦转变为阻力更小的水膜之间的摩擦,增加了原油的流动性。此外,形成乳状液后,降黏剂会吸附聚集在油水界面附近,保持形成的 O/W 乳状液的稳定性,从而达到降低原油黏度的目的^[23]。随着降黏剂用量的增加,乳化作用逐渐增强,故其降黏效果也更加显著。所以,最佳降黏剂质量分数为 1.50%。

表 3 不同质量分数 PBP-12 的降黏效果
Table 3 Effect of mass fraction of PBP-12 on viscosity reduction of heavy oil

降黏剂 质量分数/%	稠油体系黏度/(mPa·s)		降黏率/%
	降黏前	降黏后	
0.05	4753	1650	65.29
0.10		1266	73.36
0.30		498	89.52
0.50		169	96.44
1.00		85	98.21
1.50		40	99.16

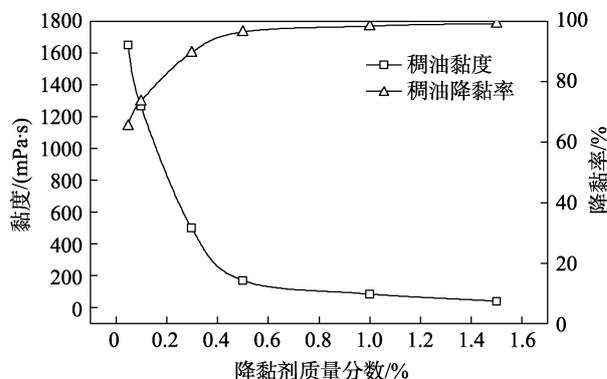


图 3 不同质量分数降黏剂的降黏曲线
Fig. 3 Viscosity reduction curves of PBP-12 with different mass fraction

2.4 原油种类对降黏剂降黏效果的影响

选择了 6 种春风稠油进行实验,研究降黏剂 PBP-12 对不同稠油的降黏效果,结果见表 4。

表 4 PBP-12 对不同稠油的降黏效果
Table 4 Viscosity reduction effect of PBP-12 for different heavy oil

油样	初始黏度/ (mPa·s)	不同质量分数下降黏剂的降黏率/%					
		0.05%	0.10%	0.30%	0.50%	1.00%	1.50%
P601-X424	4326	54.81	65.27	85.19	93.64	97.83	98.76
P601-X450	2137	69.75	76.43	87.53	95.18	98.16	99.25
P601-P197	10027	43.76	57.25	66.19	82.26	95.27	97.64
P612-X168	4753	65.29	73.36	89.52	96.44	98.21	99.16
P612-X72	2290	67.52	79.81	85.43	91.26	96.54	98.79
P612-X276	1853	70.21	77.64	83.26	94.78	97.25	98.42

从表 4 看出, 该降黏剂对不同的春风稠油油样都具有良好的降黏效果。对于 P612-X168 井, 黏度在 5000 mPa·s 以下的稠油, 降黏剂质量分数为 0.10% 时, 降黏率即达到 73.36%; 而对于 P601-P197 井, 黏度在 10000 mPa·s 以上的稠油, 降黏剂质量分数为 0.10% 时, 降黏率为 57.25%。这可能是由于特稠油中胶质、沥青质等组分的含量更多, 相互作用更复杂, 当降黏剂浓度较低时并不足以改变原油组分间的作用状态, 导致降黏率很低。但是随着降黏剂加入量不断提升, 其对原油组分的作用也随之增强, 直到能够明显改变其流动状态, 表现出很高的降黏率。当降黏剂质量分数为 1.00% 时, 对全部 6 种稠油的降黏率都达到了 95% 以上。

2.5 温度对降黏效果的影响

将 PBP-12 质量分数为 0.50% 的溶液在 110 °C 下高温老化 24 h, 评价老化前后 PBP-12 的降黏性能, 实验油样为 P612-X168 稠油, 油水质量比为 7 : 3, 结果见图 4。

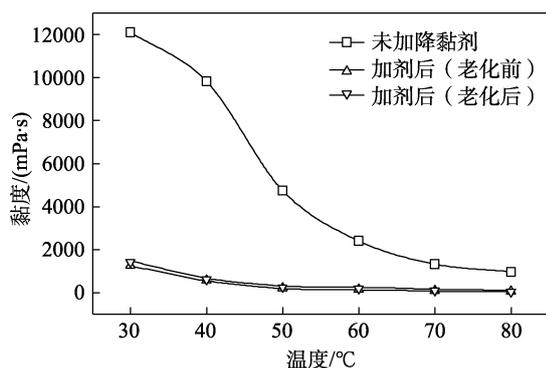


图 4 温度对降黏效果的影响

Fig. 4 Effect of temperature on viscosity reduction effect

从图 4 看出, 随着温度的升高, 原油及油水乳状液的黏度逐渐降低。未加降黏剂的稠油在 80 °C 下的黏度为 1043 mPa·s, 30 °C 下稠油加入降黏剂后的黏度为 1216 mPa·s, 二者黏度接近。说明研发的降黏剂可以在低温下达到与热采几乎相同的降黏效果, 使用这种降黏剂具有实现稠油冷采、降低开采能耗的潜力。此外, 对比高温老化前后降黏剂形成油水乳状液的黏温曲线可以发现, 高温老化对降黏剂效果影响并不明显, 降黏剂老化前后, 在加入质量分数为 0.50% 时, 乳液 50 °C 黏度分别为 169 与 297 mPa·s, 对应降黏率分别为 96.44% (老化前) 与 93.75% (老化后)。降黏剂高温老化 24 h 后降黏率仅降低 2.69%, 表明该降黏剂具有较好的耐温性能。

2.6 不同矿化度下的降黏效果

春风油田地层水的总矿化度为 4.84×10^4 mg/L, 其中钙镁质量浓度 6659.20 mg/L, 因此需要对降黏剂的耐盐性能进行评价。配制不同矿化度的模拟地

层水, 在 50 °C、降黏剂质量分数 0.50% 条件下, 考察了矿化度对降黏效果的影响, 结果见表 5。

表 5 矿化度对降黏效果的影响
Table 5 Impact of salinity on viscosity reduction effect

矿化度/ (mg/L)	稠油初始黏度/ (mPa·s)	降黏后黏度/ (mPa·s)	降黏率/%
0	4753	169	96.44
4.84×10^4		230	95.16
9.68×10^4		275	94.21
1.45×10^5		309	93.50

从表 5 看出, 随着矿化度的增加, 降黏剂降黏效果并未发生明显下降, 在去离子水中, 降黏剂溶液的降黏率可以达到 96.44%; 在矿化度为 4.84×10^4 mg/L 的春风油田地层水中, 其降黏率为 95.16%, 相较于去离子水降低 1.28%; 当矿化度增加至 9.68×10^4 mg/L 时, 降黏率为 94.21%; 继续增加矿化度至 1.45×10^5 mg/L, 降黏率为 93.50%。可见, 矿化度对该降黏剂性能的影响较小, 表明降黏剂具有良好的耐盐性能, 能够适应春风油田储层条件。这是由于该聚合物的合成中加入了部分耐盐单体 AMPS, 使聚合物溶液表现出较好的耐盐性能。

2.7 两亲聚合物溶液增稠性能

选取两亲聚合物降黏剂 PBP-12, 改变其合成中 AM 与 AMPS 的比例, 合成一系列不同聚合物 PBP-12-(a : b), 其中 a : b 为 AM 与 AMPS 的物质的量比, 探究其对聚合物溶液增稠性能的影响, 结果见图 5。

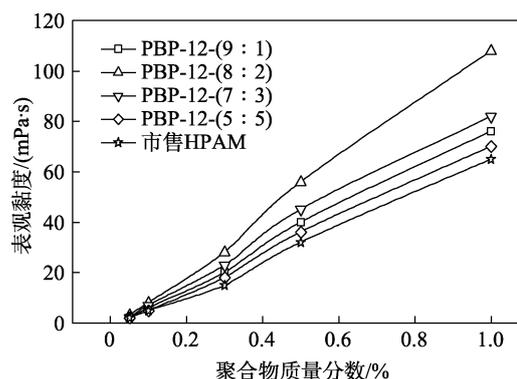


图 5 不同聚合物 PBP-12 样品溶液的表观黏度

Fig. 5 Apparent viscosity of different polymer PBP-12 sample solutions

从图 5 看出, 随着聚合物浓度的增加, 溶液表观黏度逐渐增大; 随着聚合物中 AMPS 比例的提升, 聚合物溶液黏度呈现先增大后降低的趋势。这是因为 AMPS 具有较强的电荷间静电斥力和耐温抗盐性, 少量加入 AMPS 有助于聚合物黏度的增加; 但是加入过多 AMPS 时, 过大的侧基基团和静电斥力

使聚合物链的增长变得困难, 相对分子质量难以得到提高, 所以黏度反而降低^[24-25]。结果表明, 该两亲聚合物的合成中 AM 与 AMPS 的最佳物质的量比为 8 : 2, 此时聚合物溶液的增稠能力最好。最后, 对比使用春风模拟地层水配制的两亲聚合物溶液与市售的 HPAM 溶液的增稠效果, 质量分数为 0.50% 的降黏剂溶液黏度为 56 mPa·s, 市售 HPAM 溶液黏度为 32 mPa·s, 表明引入耐温耐盐单体后聚合物溶液在高矿化度下具有更好的增稠效果。

2.8 两亲聚合物驱油性能

通过室内填砂管驱油实验评价了两亲聚合物降黏剂 PBP-12 的驱油性能, 实验条件如下: 温度 50 °C, 原油黏度 4753 mPa·s, 降黏剂质量分数 0.50%, 驱替水黏度 56 mPa·s, 填砂管长 30 cm, 直径 2.5 cm, 孔隙度 44.41%, 渗透率 1.70 μm², 初始含油饱和度 91.79%, 实验结果如图 6 所示。

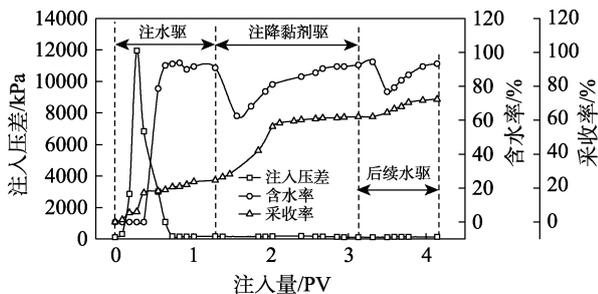


图 6 PBP-12 驱油性能评价

Fig. 6 Evaluation of flooding performance of PBP-12

驱油实验分为 3 个阶段。首先是水驱油阶段, 注水开始后注入压力随着注入量的增加迅速增加至 12.00 MPa 左右, 在压力突破最高点前, 含水率为 0, 采收率增长缓慢, 在注水 0.27 PV (PV 为注入体积与填砂管孔隙体系之比) 时采收率为 6.17%。这是因为在初始阶段水并未突破填砂管, 填砂管内部的注入水推动着原油前进, 大量原油与水累积在填砂管内部, 所以注入压力逐渐增大, 此时填砂管内为油水两相流。当压力突破最高点后急速下降时, 采出端会收集到大量原油。这是由于水突破填砂管后, 之前在注入水前端积攒的大量原油在很短时间内被大量驱替出来, 采收率迅速增加。继续注水 0.10 PV 后, 采收率为 19.78%, 此时填砂管内形成连通的流动通道, 注入阻力减小, 注入压差急剧下降至 128 kPa, 采出端为油水混合物; 随后采收率增加缓慢, 含水率急剧上升, 在注水 1.28 PV 后含水率达到 91.44%, 此时采收率为 24.58%, 注入压差持续稳定在 128 kPa, 此时水驱油阶段结束。第 2 阶段为注降黏剂驱油阶段, 此阶段注入压力持续稳定在 156 kPa, 与注水阶段后期相近; 含水率先下降至 62.59% 后继续增加至

92.61%。这是由于注入降黏剂后, 降黏剂与原油相互作用, 大幅度降低了原油黏度。同时, 后续注入的聚合物型降黏剂溶液黏度大大高于水相的黏度, 降低了油水流动比, 提高了波及系数, 增加了驱替液的波及范围, 使得更多的原油被开采出来, 极大提高了采收率。此阶段降黏剂的注入量为 2.00 PV, 采收率为 62.03%, 在注水驱阶段的基础上进一步提高 37.45%。第 3 阶段为后续水驱, 该阶段注入压力稳定为 120 kPa, 转水驱后含水率小幅度降低后再次达到 93.37%, 采收率接近平稳, 该阶段注水 1.00 PV, 在注降黏剂驱阶段的基础上采收率进一步提高了 10.26%, 最终采收率为 72.29%

2.9 两亲聚合物的降黏机理分析

2.9.1 显微镜观测分析

为了研究乳化降黏机理, 利用光学显微镜观察稠油降黏体系乳状液的形貌, 结果如图 7 所示 (所用油样为 P601-X450)。

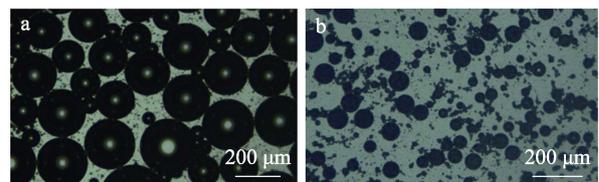


图 7 油水乳状液的显微镜照片

Fig. 7 Microscope photos of oil-in-water emulsion

图 7a 为未加降黏剂的油水乳状液, 图 7b 为加入降黏剂 (质量分数 1%) 后的油水乳状液显微镜图片。未加降黏剂的油水乳状液体系油滴的粒径为 200~400 μm, 加入降黏剂后油水乳状液体系中的油滴粒径为 50 μm 左右, 表明加入降黏剂后能够将稠油乳化成粒径较小的小液滴, 有利于 O/W 乳状液的稳定性和改善稠油流动性。

2.9.2 界面张力分析

探究了不同浓度的降黏剂溶液对于油水间界面张力的影响, 结果见图 8。

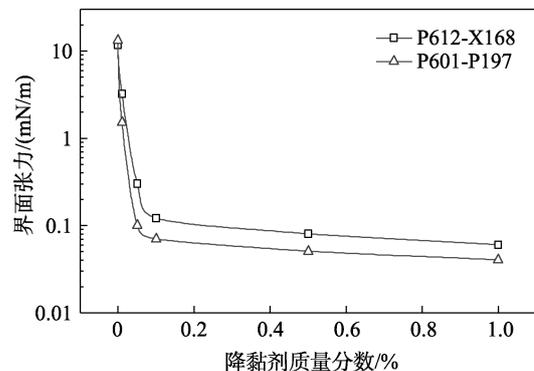


图 8 PBP-12 与不同稠油间界面张力

Fig. 8 Interfacial tension between PBP-12 and different heavy oil

由图8看出,稀释原油与PBP-12溶液间的界面张力随着降黏剂质量分数的增加迅速降低,而后逐渐趋于稳定。P612-X168稀释原油与水的初始界面张力为11.59 mN/m; PBP-12质量分数为0.01%时,其界面张力降低至3.2 mN/m;质量分数为0.10%时,油水界面张力为0.12 mN/m;质量分数为1.00%时,界面张力降低至0.06 mN/m。P601-P197稀释原油的油水界面张力变化趋势与其相同,降黏剂质量分数为1.00%时,油水界面张力降低至0.04 mN/m。结果

表明,降黏剂PBP-12能够大幅度降低油水间界面张力,质量分数1.00%的降黏剂溶液能够将界面张力降低3个数量级。界面张力的降低有利于药剂吸附于油水界面,形成稳定的O/W乳状液,并且较大相对分子质量的聚合物在油水界面的吸附增强了油滴间的空间排斥作用,使乳液不易析水,增强了乳液的稳定性^[26-27]。

2.9.3 两亲聚合物降黏驱油机理分析

降黏剂PBP-12的降黏机理如图9所示。

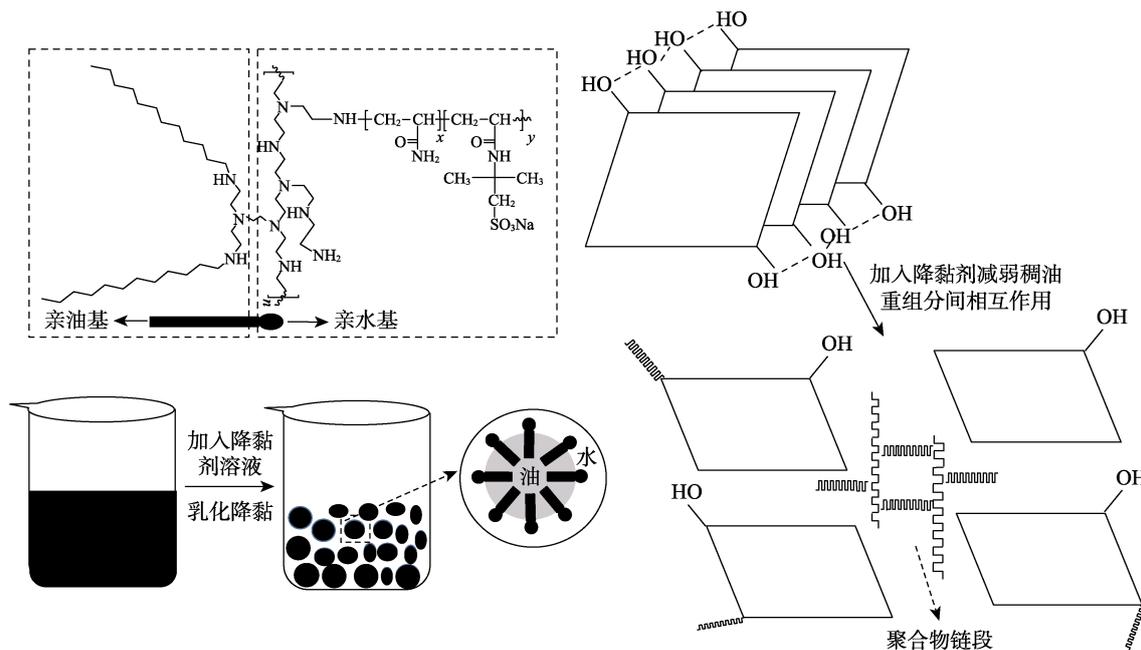


图9 PBP-12降黏机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of PBP-12 viscosity reduction mechanism

本文制备的聚合物乳化剂结构中,亲水基团为氨基、酰胺基、磺酸基,亲油基团为PEI上接枝的长链烷基。当稠油中加入降黏剂后,聚合物中亲水基团可以使体系形成O/W型乳状液,分散原油,形成微米级别的小油滴,减小了油滴之间的摩擦阻力,使体系的黏度表现为水相的黏度,大幅度降低稠油的黏度;亲油基团能够嵌入原油沥青质的层间结构中,减弱沥青质等重组分间的相互作用,改善原油流动性;此外,大分子的聚合物可以吸附在乳状液体系的界面上,增强界面膜的强度,提高乳状液的稳定性。另一方面,由于合成的聚合物中加入了耐温抗盐的单体,在提高聚合物相对分子质量的同时也提高了增稠和耐温耐盐的能力,温度和矿化度对降黏剂的结构影响较小,使得该降黏剂在一些苛刻条件油藏中也具有较好的驱油潜力^[28-30]。

3 结论

(1) 本文介绍了一种两亲聚合物型稠油降黏剂

的制备方法,该降黏剂具有耐温抗盐、高相对分子质量、高表面活性、易于乳化稠油等优点,能够有效降低稠油黏度。此外,该降黏剂的水溶液具有足够黏度,在降低稠油黏度的同时兼具驱油作用,具有一剂多效的作用,在稠油冷采领域具有较优的应用潜力。

(2) 本文评价了两亲聚合物降黏剂PBP-12的耐温耐盐、增稠、驱油性能,质量分数为1.00%的降黏剂PBP-12经过110℃老化24h前后的降黏率分别为96.44%和93.75%;在 1.45×10^5 mg/L矿化度条件下的降黏率为93.50%;并且对春风油田6种稠油的降黏率均在95.00%以上,对春风稠油有着良好的适用性。质量分数为0.50%的PBP-12溶液在50℃下黏度为56 mPa·s;室内驱油实验结果证明,降黏剂驱油能够提高采收率,表明该降黏剂具有良好的稠油乳化降黏以及驱油性能。

(3) 本文通过显微镜观测以及油水界面张力测定,证实了降黏剂的乳化降黏作用及改变界面张力能力,表明该两亲聚合物降黏剂溶液能够与原油形

成 O/W 型乳状液,降低稠油黏度,较低的界面张力以及聚合物在乳状液界面上的吸附提高了乳状液的稳定性。

参考文献:

- [1] SHU Q L (束青林), WANG S H (王顺华), YANG Y L (杨元亮), *et al.* Key technology of high-speed and high-efficiency development of thin-shallow super-heavy oil reservoir in Chunfeng Oilfield[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率)*, 2019, 26(3): 9-18.
- [2] CHEN Y X (陈玉祥), WANG X (王霞), PAN C S (潘成松), *et al.* Study on the application of surfactants in viscosity reduction of viscous crude oil[J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology (重庆科技学院学报)*, 2009, 11(1): 48-51.
- [3] HU M (胡敏), DONG G J (董国军), SHI X F (史学峰), *et al.* Properties of emulsification and viscosity reducing of amphiphilic polymer[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2010, 39(9): 1289-1292.
- [4] WANG Z J (王志坚), SUN L Z (孙立柱), WANG J (王静). Research and application of microbial huff and puff technology in extra heavy oil reservoir in Chunfeng Oilfield[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2018, 47(22): 98-101.
- [5] ZHOU L B (周林碧), QIN B (秦冰), LI W (李伟), *et al.* Development and application of heavy oil viscosity reduction technology at home and abroad[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2020, 37(3): 557-563.
- [6] XIONG Y (熊钰), LENG A R (冷傲然), SUN Y H (孙业恒), *et al.* Dispersion mechanism of viscosity reducer and evaluation of displacement experiment for cold production of heavy oil[J]. *Xinjiang Petroleum Geology (新疆石油地质)*, 2021, 42(1): 68-75.
- [7] LUO S C (罗慎超), GUO J X (郭继香), YU Z J (余子敬), *et al.* Study on the temperature-resistant and salt-tolerant surfactant BJJ-2 for EOR[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(1): 98-104.
- [8] LI Q (李崎), WANG X D (王晓冬), LI Q Y (李秋叶), *et al.* Research progress and development trend for viscosity reduction technology of heavy crude oil[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2018, 29(5): 441-454.
- [9] XING Y (邢钰), WU Y H (吴艳华), GUO J X (郭继香), *et al.* Microscopic properties of viscous key components in heavy crude oils[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2020, 20(5): 1833-1838.
- [10] MEI S N (梅苏宁), YANG J M (杨建明), ZHANG Q (张前), *et al.* Research progress on application of polyethyleneimine in the new field[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(10): 30-32.
- [11] CHEN M G (陈明贵), ZHOU Z (周智), LYU X (吕行), *et al.* Research on feasibility of amphiphilic polymer for chemical flooding in heterogeneous heavy oil reservoir[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率)*, 2015, 22(6): 116-120.
- [12] ZHOU J Z (周继柱), SHI W L (时武龙), FU Z H (付增华), *et al.* Preparation and properties research of viscosity reducing of salt and temperature resistance amphiphilic polymer[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2014, 43(10): 1843-1846.
- [13] LI J (李娟). Synthesis and performance of water-soluble polymer for heavy oil viscosity reduction[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2019.
- [14] WU X (吴旭). Synthesis and aggregation properties of sulfonic amphiphilic statistical polymers[D]. Harbin: Harbin Engineering University (哈尔滨工程大学), 2010.
- [15] LI Q (李崎). Preparation of polyethyleneimine based polymer and their research on the emulsifying properties of extra-heavy oil[D]. Kaifeng: Henan University (河南大学), 2019.
- [16] 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: 17013-17023.
- [17] SOARES L M C F, AMPARO S Z, RIBEIRO H, *et al.* Aqueous suspensions of carbon black with ethylenediamine and polyacrylamide-modified surfaces: Applications for chemically enhanced oil recovery [J]. *Carbon*, 2016, 109: 290-299.
- [18] LIU G B (刘国宝). Preparation and evaluation of temperature-resistant blocking system for steam channel[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (东北石油大学), 2020.
- [19] WANG D M (王冬梅), CAO J L (曹金丽), ZHANG Y (张怡), *et al.* The structure characterization of polyethyleneimine via FTIR[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(10): 199-200.
- [20] JIANG H L, KWON J T, KIM Y K, *et al.* Galactosylated chitosan-graft-polyethyleneimine as a gene carrier for hepatocyte targeting[J]. *Gene Therapy*, 2007, 14: 1389-1398.
- [21] SUN Q W (孙齐伟), ZHANG C H (张翠红), GAO Y (高燕), *et al.* Study on preparation and properties of P(AM-AMPS) microgels by dispersion copolymerization[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2012, 43(9): 1151-1154.
- [22] ZHANG X Z (张夏真), ZHANG X H (张夏虹), TANG S (唐诗), *et al.* Synthesis of AM/AMPS/AA copolymer and its application in self-compacting concrete[J]. *Construction Technology (施工技术)*, 2016, 55(S2): 538-540.
- [23] ZHAO W X (赵文学), HAN K J (韩克江), ZENG H (曾鹤), *et al.* Mechanisms and research progress of heavy oil viscosity reduction methods[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2015, 44(6): 1365-1367.
- [24] MIN J L (闵敬丽). Study on synthesis and properties of temperature resistance and salt tolerance polyacrylamide copolymer[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2017.
- [25] KURENKOV V F, ZAITSEVA O A, SOLOVEV D A. Kinetics of radical copolymerization of acrylamide with magnesium 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonate in aqueous solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, 74(3): 505-509.
- [26] ZHOU H, CAO X L, GUO L L, *et al.* Studies on the interfacial dilational rheology of films containing heavy oil fractions as related to emulsifying properties[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2018, 541: 117-127.
- [27] DUY N, VITTORIA B. Emulsification of heavy oil in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol): A method for reducing apparent viscosity of production fluids[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(4): 1736-1747.
- [28] XU X H (徐晓慧), ZHANG J (张健), CUI Y X (崔盈贤), *et al.* Emulsifying and viscosity reducing capacity of amphiphilic polymer for crude oil recovery[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2016, 33(3): 456-461.
- [29] WANG X D (王旭东), ZHANG J (张健), SHI L T (施雷庭), *et al.* Study on viscosity reduction mechanism and oil displacement effect of heavy oil activator[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs (特种油气藏)*, 2020, 27(6): 133-138.
- [30] MA C (马超), ZHANG M H (张明华), ZHANG X (张雄), *et al.* Synthesis and viscosity reduction properties of amphiphilic polymer heavy oil viscosity reducer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2020, 36(4): 61-66.