

〔美〕 W.E. (Bill) Haines 主编

油田化学发展论文集

YOUTIAN
HUAXUE
FAZHAN
LUNWENJI



石油工业出版社

油田化学发展论文集

〔美〕 W. E. (比尔) 海恩斯 主编

金静芷 等译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是美国化学学会石油化学分会出版的油田化学论文集。全书共收集57篇论文和摘要，主要论述提高原油采收率方面的油田化学最新研究。全书涉及的内容包括化学驱、调剖等使用的各种新型聚合物和表面活性剂。介绍了化学剂在岩石表面的吸附滞留特性与热动力学；化学剂在孔隙介质中的流变性和运移情况等，以及高温、高盐对聚合物的影响，油田特殊环境对钻采设备性能的影响等等，其中内容涉及了油田化学的一些崭新的领域。

本书可供从事三次采油和油田化学的科技人员，有关大专院校的师生参考。

油田化学发展论文集

〔美〕W. E. (比尔)海恩斯 主编

金静芷 等译

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京顺义燕华印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 9⁷/₈印张 260千字 印1—1,800

1991年3月北京第1版 1991年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0482-8/TE·462

定价：3.15元

目 录

- 一、在高温碱液中丙烯酰基共聚用单体对聚丙烯酰胺水解稳定性的影响 (1)
- 二、预测高温下丙烯酰胺-丙烯酸共聚物溶液粘度随时间的演变 (2)
- 三、用动光散射法测定水溶性大分子的分子量分布 (12)
- 四、琥珀聚糖：一种新的油田用生物聚合物 (19)
- 五、黄单胞菌胶电子显微摄影：有序和无序构象的拓扑结构和股数 (26)
- 六、用网状模型研究聚合物在孔隙介质中的流变性和运移情况 (35)
- 七、三价铬的胶凝作用机理 (44)
- 八、用聚合物凝胶调整注水井注水剖面和进行油井处理 (53)
- 九、提高原油采收率用的第二代共聚物 (60)
- 十、一种油田水净化用的新型缔合聚合物 (69)
- 十一、论防止地层损害的有机聚合物化学剂的基本化学及油田结果 (70)
- 十二、作为悬浮剂、分散剂、过滤控制剂和增粘剂的天然骨架接枝共聚物 (81)
- 十三、用于流度控制、水的净化和表面活性的复合共聚物 (90)
- 十四、钙对提高原油采收率的聚合物吸附性质的影响 (101)
- 十五、丙烯酰胺-丙烯酸共聚物与水溶液中铝离子的相互作用 (109)

- ✓十六、聚合物稀溶液在含油砂岩中的滞留状态 (118)
- 十七、吸附热量法在三次采油中的应用 (127)
- 十八、阴离子-非离子表面活性剂混合物在氧化铝上的吸附热动力学 (137)
- 十九、提高原油采收率的高含盐表面活性剂体系和牺牲剂在典型吸附剂上的吸附 (138)
- 二十、在孔隙介质中物化渗流过程减少石油磺酸盐损失的研究 (139)
- 二十一、混合胶束作用和脱附对表面活性剂溶液在多孔介质中推进的影响 (152)
- 二十二、在低温油藏中用非离子的乙氧基化表面活性剂提高石油采收率的优选和表面活性剂的络合作用 (153)
- 二十三、在化学驱油过程中用聚磷酸盐降低表面活性剂的滞留损失 (154)
- ✓二十四、改变润湿性提高石油采收率：室内和现场先导性水驱试验 (155)
- 二十五、释放粘附在表面上的非布朗运动微粒所必须的水动力的力 (156)
- 二十六、泥质砂岩中石英的碱溶解动力学 (166)
- 二十七、碳酸盐油藏的酸蚀孔洞：用油田实际资料解释孔洞理论增长定律的有效性 (167)
- ✓二十八、用非聚合物凝胶体系处理水锥进 (168)
- ✓二十九、缔合有机锡聚合物：第5部分，混相气驱提高原油采收率中应用的三有机锡氟化物 (169)
- 三十、泡沫薄层流过间断缩径管的动态稳定性 (175)
- 三十一、在油层条件下泡沫在多孔介质中的流动 (182)
- 三十二、CO₂泡沫在多孔岩石中的流动度 (187)
- 三十三、表面活性剂对长气泡通过圆柱形毛细管流动的影响 (194)

- 三十四、应用动态的Wilhelmy挂片法进行与石油工业有关的表面研究 (202)
- 三十五、用自动滴定仪定量确定阴离子表面活性剂浓度的物理-化学基础 (210)
- 三十六、提高原油采收率用的两亲物/油/水体系的比色研究 (218)
- 三十七、高盐度条件下表面活性剂驱用的 α -磺化脂肪酸酯 (219)
- 三十八、乙氧基和/或丙氧基烷基酚磺酸盐衍生物在三次采油中的应用对比 (230)
- 三十九、高温下稠油/水基体系的界面张力 (231)
- 四十、在与烷烃、烷基苯和储罐原油接触时表面活性剂的结构/性能关系的研究 (232)
- 四十一、提高采收率用的可增进表面活性的助溶剂 (233)
- 四十二、用注入表面活性剂方法提高注水注入率 (234)
- √四十三、碱-表面活性剂-聚合物共同注入以提高油藏采收率 (235)
- 四十四、在表面活性剂提高体积波及系数中阴离子/阳离子表面活性剂混合物的沉淀作用 (241)
- 四十五、用多级胶束段塞采油 (242)
- 四十六、自矿物燃料的极性组分中获取有用的表面活性剂 (256)
- 四十七、火烧油层过程中原油组成的变化 (257)
- 四十八、与火烧油层工艺有关的沥青氧化反应动力学和能量学研究 (268)
- 四十九、在焦油砂开采中形成的表面活性剂泡囊的显微镜研究 (273)
- 五十、沥青质絮凝作用热力学和胶体模型的说明 (274)
- ★五十一、破乳剂对支配原油破乳作用的界面特性的作用 (288)

| | |
|---------------------------------------|-------|
| 五十二、可溶于油田盐水的烃类的特性、数量和 范围 | (297) |
| 五十三、油田的特殊环境及其对钻采设备性能的 影响 | (298) |
| 五十四、AC阻抗谱——设计缓蚀剂的动态工具..... | (299) |
| 五十五、注水井的微生物淤塞与清除 | (306) |
| 五十六、细菌在性能控制上的应用——初步研究 | (307) |
| 五十七、靠促进细菌生长和节制细菌营养物对砂 岩岩心的封堵 | (308) |

一、在高温碱液中丙烯酰胺基共聚用单体对聚丙烯酰胺水解稳定性的影响

R. W. Dexter 和 R. G. Ryles

American Cyanamid Company

1937 W. Main Street. Stamford, Connecticut 06460

摘 要

三次采油中用的丙烯酰胺基聚合物不稳定的一个主要原因是酰胺基的水解,尤其是在碱性的pH值和高温条件下更是如此。由于水解引起聚合物组成的变化会使聚合物从海水溶液中沉淀。这项工作研究了在高温碱液中丙烯酸的钠盐和丙烯酰胺甲基丙基磺酸 (AMPS)对丙烯酰胺共聚物的水解速度的影响。制备了含0~50%阴离子共聚用单体的共聚物,并将共聚物在pH值为8.5的水溶液中进行水解。用电导法测量水解程度,分析总羧化物的含量。发现水解速度随任一种阴离子共聚用单体的摩尔比的增加而下降;并发现在所有的研究温度下,AMPS阻止水解作用均较有效。

金静芷译

陈立滨校

二、预测高温下丙烯酰胺-丙烯酸共聚物溶液粘度随时间的演变

H. Kheradmand和J. Francois

Institut Charles Sadron CRM-EAHP CNRS-ULP

6. rue Boussingault 67083 Strasbourg-Cedex France

V. Plazanet

Total, Cie. Fr. Pétroles, Centre de Recher, Beauplan

78470St. Remy Lès Chevreuse, France

引 言

在化学驱三次采油中应用水溶性聚合物时，所遇到的主要问题之一是预测聚合物溶液增稠性质的演变。

使用丙烯酸-丙烯酰胺共聚物时，这类预测需要很好地了解和掌握下列三方面情况：

1. 酰胺基团的水解 这种水解使聚合物的聚电解质特性增强。各种不同的试验研究涉及到此反应动力学对pH值、温度和原始聚合物组成的依赖关系^[1-6]。近年，推荐用Monte-Carlo模拟法预测不同条件下水解程度的变化^[7-8]。

2. 链型聚合物的化学降解 这种降解可能由各种不同机理引起的，根据样品的纯度、采用的人工合成方法、盐水中所含离子（氧化或还原离子）的性质、盐水的含氧量以及温度的不同而机理不同。

3. 上述两种化学过程分别引起聚合物电荷和分子量的改变因此，极希望这些化学过程改善聚合物溶液的粘度。所以，必须了解在给定的使用条件下粘度与这两种过程的参数间的相关性。

在最近的研究工作中，我们研究了含17%丙烯酸盐基团的丙烯酸-丙烯酸共聚物的水解和降解两种动力学。本文目的是根据半经验的粘度规律提出增稠性质演变的若干预测。

水解动力学

众所周知，聚丙烯酰胺的碱性水解是被 OH^- 离子催化的（一级反应），且遵循由阴离子试剂和聚合的底物间的静电斥力所引起的自动减速动力学^[3-5]。Smets和Hesbain^[6]已证实，在微酸性的pH（ $3 < \text{pH} < 5$ ）值范围内，是靠未离解的邻羧酸盐基团的分子内催化机理，与在低分子量化合物如邻氨基甲酰苯甲酸^[10]中观察到的情况类似。假定聚丙烯酰胺只是由这两种机理水解的，预计在pH接近中性的范围内不发生反应。但是，Muller^[2]提出，若考虑几个月的反应时间，则已经部分水解的聚丙烯酰胺的改性不能忽略。最近对不同pH值、温度和原始羧酸盐含量下的反应进行的系统研究^[7-8]，使我们能提出适用于 $3 < \text{pH} < 9$ 的下列简单模型。我们考虑了两种类型的反应单体单元：

1. 含有未离解的邻基的单元（X单元），这些基以不受pH影响的反应速度常数 k_h 催化水解反应。

2. 另一单元（Y单元）的水解速度 k_a 并非简单地与 (OH^-) 浓度成正比（在高pH值范围内时），而是按照一种经验规则随pH值而变化：

$$\log k_a = \log k_{a0} + \text{pH} [C_A - C_B \alpha \gamma - C_C (\alpha \gamma)^2] \quad (1)$$

式中 γ 是聚合物中羧酸盐基团所占的分数， α 是它们的电离度， C_A 、 C_B 、 C_C 是常数。这个表示式与以下实验观察情况相一致：

(1) 对于未水解的聚丙烯酰胺，在反应最初阶段必须考虑的只是Y型单元，而不必考虑分子内催化。从方程(1)我们得出反应速度常数 k_a 如下式变化：

$$\log k_a = \log k_{a0} + C_A \text{pH} \quad (2)$$

上式表明较高的pH值有利于Y型单元的水解反应。

(2) 对于部分水解的聚合物（或第二阶段的聚丙烯酰胺），当电荷密度（ $\alpha\tau$ ）增加时（参看参考文献〔8〕的图10），随pH值增高而增大的 k_a 值被降低。延迟效应用 $(C_B\alpha\tau)$ 和 $[C_C(\alpha\tau)^2]$ 项表示。

在每个反应时刻，和给定的聚合度 N 的条件下，X型单元数为：

$$N_X = N_{AB} (1 - \alpha) \quad (3)$$

式中 N_{AB} 是AB二个单元组（丙烯酸胺=A、丙烯酸=B）的数目。Y型单元数是 $N - N_X$ 。

那么，水解动力学的模拟需要知道每个反应时刻下的 α 和 N_{AB} 。 α 可通过写出水、聚合酸和 NH_3 （水解反应生成的）之间的不同离解平衡方程进行计算。我们提出采用Monte-Carlo法确定每个反应阶段的 N_{AB} ，并模拟全过程的动力学〔8〕。

在图2.1中，我们对比了计算的和测量的一种初始 $\tau = 17\%$ 的共聚物的 τ 的变化情况。请允许我们说明，在这些实验中，并没有将pH值调到某一恒值，虽然水解过程引起溶液pH值改变。在我们的计算中考虑了这个影响。在图2.2中，我们给出了同一聚合物样品的预测的水解动力学，而这些预测是将pH值保持恒定。

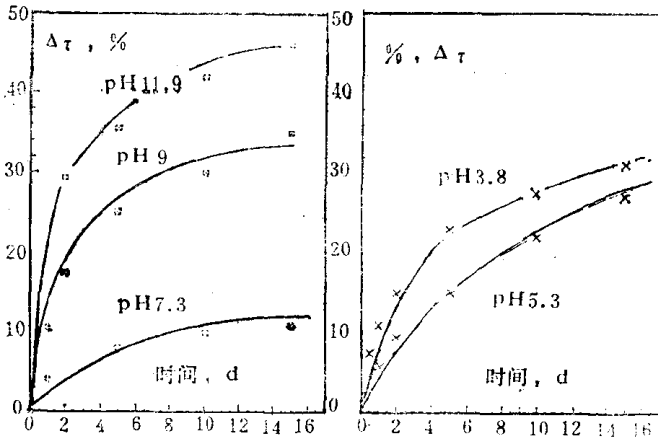


图2.1 不同的初始pH值的水解动力学（共聚物C，温度=80°）
试验结果为口；计算曲线为（—）

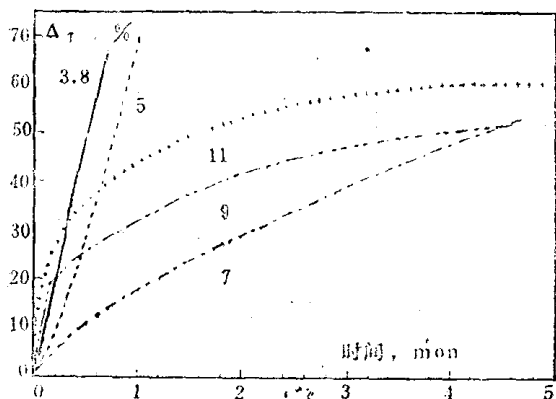


图2.2 在80°C和不同的恒定pH值下计算的共聚物C的水解动力学

降解动力学

以前，我们对一个丙烯酰胺-丙烯酸共聚物样品进行了系统的降解研究，该样称作样品C（丙烯酸盐含量 $\tau=17\%$ ，分子量 $M_w=6 \times 10^6$ ），是用苄基甲基缩酮作催化剂光化共聚制备的^[11]。将观测的特性与称作样品H的聚丙烯酰胺（分子量差不多相同， $\tau=30\%$ ）碱性水解获得的样品的特性作了对比。

在实际应用中，高温下这类聚合物的化学稳定性基本上取决于盐水中氧和过渡金属离子的浓度，这就是我们为什么在80°C和三个主要条件下（参看图2.3）对它们的特性进行了几个月（至少3个月）的研究的原因。

1. 没有氧和过渡金属盐类时：在这些条件下，样品C不降解，用光散射测定的分子量6个月保持不变。对比浓粘度（ η_{red} ）的轻微增高在后文用酰胺基水解解释。

2. 有氧存在但没有过渡金属盐类时：老化3个月后， η_{red} 下降了5/6，同时分子量降低到只有初始分子量 $M_{w(0)}$ 的1/10。我们观察到降解按无规断键过程发生的，因为已得出线性方程^[12, 13]：

$$\ln(1 - M_{w(0)}) - \ln(1 - M_{w(t)}) = kt \quad (4)$$

而且，降解导致形成较短的直链，根据方程（4）和经典的Mark

-Houwink定律可求出每个取样时间时的特性粘度(η):

$$(\eta) = KM_w^a \quad (5)$$

在这些条件下, 样品H的降解动力学是类似的, 虽然方程(4)中的K值不同。但是, 这种现象的起因是不同的: 对于样品H, 降解是由于痕量 Fe^{3+} 使链氢过氧化物分解。样品C不含过氧化物也不含 Fe^{3+} , 故我们解释是存在的催化剂残留物引起的不稳定。

两个样品经在甲醇中沉淀提纯后得出的物料, 在6个月中具有极好的稳定性。

3. 没有氧但有过渡金属盐类时: 在图2.3中, 我们对比了含5ppm Fe^{2+} 和不含 Fe^{2+} 的共聚物C的无氧溶液的 η_{red} 的演变情况。正如用光散射测定值证实的那样, 亚铁离子的存在诱导聚合物似瞬时降解, 继之反应速度大大减慢。

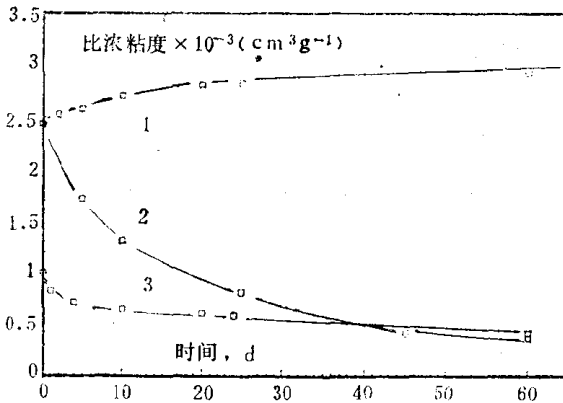


图2.3 80°C时共聚物C的降解动力学

- 1—没有氧; 2—有氧;
- 3—没有氧而有5ppm Fe^{2+}

在这样一些条件下, 提纯的样品C不发生降解, 不过对提纯前和提纯后的样品H观察到降解作用。这个结果证实降解机理随制备的方法而不同。

不但还原离子 (Cu^+ 或 Fe^{2+}) 而且氧化离子 (Cu^{2+} 或 Fe^{3+}) 也诱导这类聚合物降解

粘度对聚合物分子量和 电荷密度的依赖关系

若聚合物浓度 c_p 低于链重叠的临界粘度 c_p^* ，则可用下式表示该溶液粘度 η ：

$$\eta = \eta_0 + \eta_0(\eta)c_p + K'\eta_0(\eta)^2c_p^2 \quad (6)$$

式中 η_0 是溶剂粘度、 K' 是Huggins常数，该常数随溶剂的热力学特性（盐度和温度）而变。

为了计算给定的盐度和温度条件下的给定的 τ 、 α 和 M_w 的共聚物溶液的 η ，必须要了解 (η) 和 K' 随这些参数变化的定律。

特性粘度

根据聚电解质理论，链伸展是由静电排斥体积参数 z_{c1} 来表征的：

$$z_{c1} = i2M_w^{1/2}/c_s \quad (7)$$

式中 i 是电离度， c_s 是加入的电解质的浓度^[14]。提出过许多方程式，但对于高值电荷参数 ξ 均未考虑抗衡离子和聚离子间的强烈相互作用。

$$\xi = e^2/DkTb \quad (8)$$

式中 e 是质子电荷， D 是介电常数， k 是Boltzman常数， T 是绝对温度， b 是两个电荷团之间的链的距离，该距离随 $1/\alpha\gamma$ 变化。

Manning理论^[15,16]预测临界值 ξ_c ，高于 ξ_c 时抗衡离子被聚结在聚离子上。在一价离子的情况中 $\xi_c = 1$ ；当 $\xi > \xi_c$ 时，若电离度 i 未用固定项校正，则用经典理论预测的链伸展过大。实际上，Kowblansky等人^[17]已表明，就部分水解聚丙烯酰胺来说， ξ 值时发生的离子固定要较 ξ_c 值时少得多。他们已发现对于 Na^+ 来说，活度系数 γ 并不象Manning理论预测的那样随 ξ 变化，而是在不存在简单电解质时按照如下经验定律变化：

$$\gamma = 0.96 - 0.42\xi^{1/2} \quad (9)$$

Kowblansky等人^[18]还测量出 $\alpha = 1$ 时给定分子量的水解聚丙烯酰胺的特性粘度，作为 γ 的函数，其结果可用下式表示：

$$(\eta) = (\eta)_0 + k \times \xi \times \gamma \times M_w \quad (10)$$

式中 $(\eta)_0$ 是非荷电聚合物的特性粘度。

$$(\eta)_0(25) = 9.3 \times 10^{-3} \times M^{0.75} \quad (25^\circ\text{C}) \quad [19] \quad (11)$$

k 是取决于盐度的一个系数:

$$k = 4.7 \times 10^{-4} / c_s^{1/2} - 1.33 \times 10^{-4} \quad (12)$$

c_s 是一价盐 (NaCl) 的摩尔浓度。

Kulkarni 等人^[20] 和 Kheradmand^[7] 也证实了上述这些经验公式, 但这些公式只是按室温建立的。实际上, 我们必须要知道方程 (10) 中的两项温度的依赖关系。

对于第一项非静电项来说, 可根据经典的 Flory 理论和未水解的聚丙烯酰胺的 θ 温度值 ($\theta = 265^\circ\text{K}$)^[21] 计算这个相关性。

$$(\eta)_0(T) = (\eta)_0(25) \times (1 - \theta/T) / (1 - \theta/298)^{3/5} \quad (13)$$

对于静电项来说, 缺少可靠的数据和有关离子-聚离子相互作用随温度变化的预测。假若考虑方程 (8), 则 DT 乘积是温度的递减函数; 而当高 ξ 值时, $\xi \times Y$ 项减少; 低 ξ 值时, $\xi \times Y$ 项增加。不过, 这些变化是可以不计的。我们将静电项保持 $20^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$ 不变看作是一级近似。

最后的 (η) 表示式为:

$$\begin{aligned} (\eta) = & 9.33 \times 10^{-3} \times M^{0.75} \times ((1 - 265/T)/0.11)^{3/5} + \\ & (4.7 \times 10^{-4} / c_s^{1/2} - 1.3 \times 10^{-4}) \times \xi \times (1 - 0.42 \times \xi^{-1/2}) \\ & \times M_w (\text{cm}^3/\text{g}^{-1}) \end{aligned}$$

(参阅图 2.4 中的结果)

Huggins 常数 K'

请允许我们说明, 方程 (6) 是在聚合物浓度 c 低于链重叠的临界浓度 c^* 时提出的, 高于临界浓度时, 必须考虑较高浓度项。事实上, 通常实际使用的浓度 (约 $10^{-3} \text{g}/\text{cm}^3$) 相当于半稀释范围, 就聚电解质来说这种情况的特性并未很好了解。但是, 我们通过 K' 的引入保留了方程 (6), K' 是根据我们的实验 ($K' = 1$) 确定的一个平均表观值。

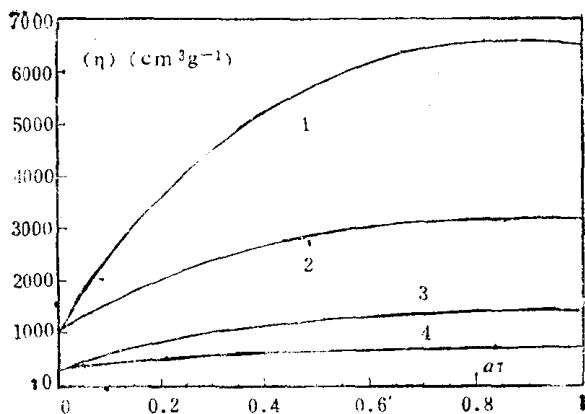


图2.4 计算的丙烯酰胺-丙烯酸共聚物的特性粘度
(为电离度的函数)的变化 (25°C)

1和2: $M_w = 5 \times 10^5$, $c_s = 0.1$ 和 0.5 mol

3和4: $M_w = 10^6$, $c_s = 0.1$ 和 0.5 mol

若溶液中只有一价离子时, 将方程 (6) 和 (14) 合并, 可求出溶液粘度的近似值。有较强的相互作用的阳离子存在时, 其活度系数遵循另一定律, 且在半稀释范围内形成聚集, 导致一种特殊的粘度与浓度的关系曲线。实际上, 为了解决这个问题, 必须进行许多进一步的试验和理论研究。

粘度的演变

不存在降解时

我们已经观察到这类聚合物在无氧状况下是不降解的, 倒不如说, 有可能在所有条件下避免降解。于是, 我们将水解动力学和粘度表示式 (在恒定分子量条件下) 相结合, 计算了在不同的恒定 pH 值和盐度的条件下的粘度随时间的变化状况 (参阅图 2.5)。

当 $\text{pH} > 7$ 时, 可预计粘度会增高, 但曲线的形状随 pH 值不同而不同; 高 pH 值时, 水解速度较 pH 7 时要快, 这就引起粘度初始增高值较高。但在水解的第二阶段内, 在 $\text{pH} > 9$ 条件下动力学就较大幅度地自动减速, 而 η 的缓慢变化相应地粘度轻微增加; 当

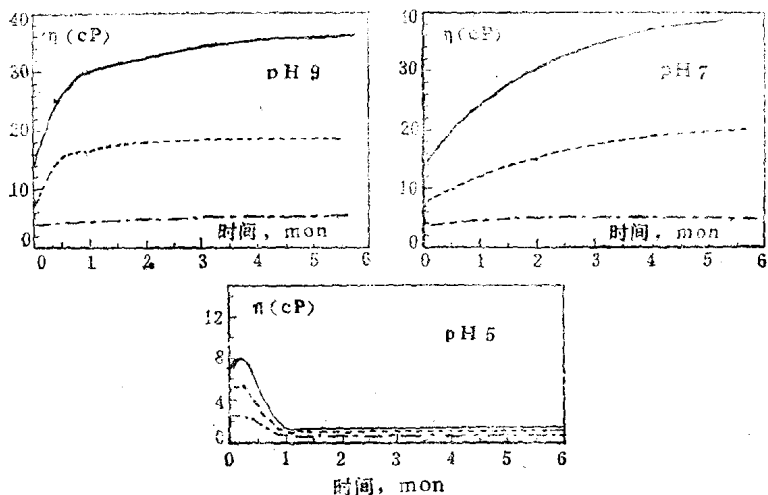


图2.5 预测80°C和不同的pH值条件下没有降解的共
聚物C的粘度变化情况

(—) $c_0=0.05\text{mol}$; (····) $c_0=0.1\text{mol}$
(-·-·-) $c_0=0.5\text{mol}$

在pH7时，可能达到完全水解，经长时间老化预计最终的粘度较高。

当 $\text{pH}<7$ 时，水解十分快（见图2.2），1个月后便可能达到极限粘度值，而聚合物只轻度离子化： αr 乘积过最高点，这又形成粘度曲线中的一个最大值。

最后，所有这些变化均被盐浓度增大而大大地减小。

当发生降解时

有氧存在时，我们必须通过方程(4)考虑 M_w 的变化。图2.6给出了一例结果。显然降解是主要现象，可预计到粘度损失大。由于水解对粘度有递增影响，故有兴趣测定 M_w 的变化，该变化可引起粘度达到一个恒定值（见图2.5b）。我们注意到 M_w 必定保持在 3.7×10^5 以上。

没有氧而有过渡金属离子时，降解极快引起粘度的初始损失大，如已测定的结果那样；但对粘度进行长时间预测就没有兴趣了。