

黄原胶在铬离子存在下的成胶反应

韩 明

(中国科学院化学研究所)

李宇乡 刘翔鹤

(石油勘探开发科学研究院)

1994 年 9 月 北京

黄原胶在铬离子存在下的成胶反应

摘 要

对黄原胶在铬离子存在下的成胶反应进行了实验。描述了反应的动力学过程,考察了温度、铬离子浓度以及剪切速率对反应速度的影响。且就黄原胶/铬作为调剂剂的应用做了讨论。

在注水开发过程中,由于油藏的非均质性,注入水常常沿枯竭了的高渗透层流动,而波及不到含油的低渗透层,使注水的驱油效率不高,特别是在油田开发的中后期,油井产水问题严重,有时甚至达到 90% 以上,使注水开发失去经济上的意义。六十年代末,人们开始使用水溶性聚合物(聚丙烯酰胺)和凝胶对注水井和生产井井筒附近的高渗透层进行处理,即调剖和堵水技术,这些技术已经取得了很好的效果。

生物聚合物如瓜胶、田菁胶、黄原胶、硬葡聚糖、纤维素衍生物等在石油工业上应用得很多,而目前以一定规模应用于堵水调剖方面的则只有黄原胶。它是一种由工业发酵得到的聚多糖,在小分子电解质(如 NaCl , CaCl_2 等)存在下呈现半刚性棒状结构,具有耐盐和抗剪切性^[1]。从某种意义上讲,它是取代聚丙烯酰胺在高盐的地层条件下应用的理想聚合物^[2]。

黄原胶的侧基上含有羧基,可与三价金属离子(如铬和铝)发生交联反应,形成凝胶。近年来三价铬离子对黄原胶的交联甚为引人关注,并在矿场上得到应用^[3]。考虑到矿场应用,形成凝胶的动力学研究十分重要,堵水与调剖措施都要求处理液进入到地层距井筒一定深度时发生作用,即要求有效地控制反应速率。本文采用稳态粘度法对黄原胶/铬体系的成胶反应动力学进行研究,着重考察了有关因素对成胶过程的影响。我们还就羧酸铬和六价铬还原为三价铬的交联剂体系交联黄原胶的情况进行了探讨。

实 验 部 分

1. 材料

黄原胶为 Kelco 公司提供的样品,固体粉末,

重均分子量为 $4 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 。配制水溶液时,加入 0.4g/l 的叠氮钠以防腐。交联剂三价铬由 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得到,化学纯,预先配制成 2% 的铬水溶液。实验中,还采用羧酸铬(如醋酸铬和丙酸铬)以及重铬酸钠/还原剂体系作为交联剂。

2. 仪器

采用 Low Shear 30 型低剪切旋转粘度仪(Contraves 公司)进行测试,温度由恒温水浴控制,偏差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

3. 测试

将聚合物溶液、交联剂和溶剂按比例混合,并迅速将其置于粘度计之中,样品用量为 1 毫升,观察粘度随时间的变化。

结 果 与 讨 论

1. 粘度随时间的变化过程

当适量的聚合物和交联剂混合之后,体系会由可流动的状态(聚合物溶液)转变为不可流动的状态(凝胶),这一称作溶胶/凝胶转变的过程需要在一定时间内完成。凝胶的形成表现为粘度或弹性模量的显著增大(相对于聚合物溶液),这是由于交联剂的存在使聚合物构成了网络结构。

图 1 表示将 2000ppm 的黄原胶与 100ppm 的三价铬混合后,混合体系的粘度 η 随时间 t 的变化。由图 1 可以看出,从混合到粘度上升,交联反应经历一段诱导期,随后,粘度随时间的变化而增大,经历稳态交联阶段。这一阶段可以用一级反应动力学来描述:

$$\ln \eta = kt + \ln \eta_0 \quad (1)$$

其中, η 为瞬时粘度, η_0 为初始粘度, k 为反应速度常数, t 为时间。

以 $\ln \eta$ 对 t 作图(图 2),在不同温度下拟合得

很好,说明动力学的处理成立。由图2还可以看出,随着温度升高,反应速度增快,46℃下反应很迅速。尽管文献报道中称黄原胶/铬体系可在剪切下破胶后重新成胶^[4],但这只是凝胶形成初期的情况。在此凝胶形成的后期三价铬与黄原胶的作用事实上很牢固,剪切破坏后出现的是一团团的小凝胶颗粒,不能恢复到原有的凝胶状态。针对这种情况,我们认为有必要采用一些手段(比如向体系中加入小分子络合剂)来控制反应速度。

2. 温度的影响

对于黄原胶/三价铬体系,温度升高, k 值增大。根据图2,可以计算出46、37、30、23℃的 k 值分别为0.47、0.016、0.0145、0.00746 min⁻¹。根据 Arrhenius 关系式得

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2)$$

其中 A 为常数, ΔE_a 为反应的表现活化能, R 为理想气体常数, T 为绝对温度。

以 $\ln k$ 对比 $1/T$ 作图(见图3),得到此反应的表现活化能为 $\Delta E_a = 34.7 \text{ kcal/mol}$ 。文献报道聚丙烯酰胺/铬的成胶活化能为 17 kcal/mol ^[5]。黄原胶/铬体系的活化能高于聚丙烯酰胺/铬体系的活化能,说明黄原胶与铬的反应相对困难,且其反应速度对温度更为敏感。

在应用上,了解某一温度下反应速度的快慢是至关重要的,我们不可能把每一个温度下的反应速度都通过实验的方法测得,但却可以通过 ΔE_a 对不同温度下的反应速度进行估计,这对实际应用很有意义。

3. 交联剂的影响

为讨论方便起见,我们这里定义 $\eta = 2\tau_0$ 的时间为 τ ,它可以由实验确定,近乎于成胶时间。可以说, τ 值大则反应速度缓慢。

由图4可以发现, τ 随着三价铬浓度的增大而减小,即反应速度加快。增加交联剂的浓度提高反应速度是容易被理解的。在较低温度下,这种趋势十分明显,而在温度升高时,三价铬浓度的影响就不那么显著了。

值得注意的是,直接使用三价铬交联黄原胶时,在高温下反应速度很快,而且所生成的凝胶热稳定性较差。在应用性试验中,着重研究了醋酸铬及丙酸铬与黄原胶的交联作用。结果表明,交联反应速度较为缓和,所得到的凝胶的稳定性也得到改善。我们还研究了在黄原胶溶液体系中重铬酸

钠经还原得到新生态的 Cr^{+3} 的交联作用,交联反应速度也得到控制,凝胶性质也较稳定。

基于施工上的要求,在进行注水井调剖时,我们采用了醋酸铬及新生态的三价铬作为黄原胶的交联剂。现场直接应用,已获得较满意的效果。

4. 剪切速率的影响

剪切可能对凝胶形成的过程起两个方面的作用:一是使聚合物和交联剂在体系中分散均匀,这样会加快反应;二是破坏凝胶的三维网络,不利于凝胶的形成。这两种作用是相互制约的。图5表明,在剪切速度很低时, τ 值小,反应速度快;剪切速率增高时, τ 值有升高趋势,但趋于平稳,反应速度减慢。实验结果说明,第二方面的作用是主要的。

以上讨论的是低剪切速率范围内的情况。在高剪切(1000 s⁻¹以上,注入液进入炮眼时)的情况下,由于破坏凝胶的问题,不会生成凝胶。应该指出,低剪切下稳态粘度测试成胶速度与注入状态的成胶速度有很大的区别,它只能反映黄原胶/铬凝胶在井筒较远处形成的过程(那里的剪切速率较低),或者在关井之后的形成过程。

结 论

黄原胶和三价铬的交联过程可以用一级反应动力学来描述。温度升高,反应加快,表现活化能为 34.7 kcal/mol 。三价铬的浓度增大,反应速度增快,在较低温度下,这种趋势更为明显。剪切速率的增大会导致交联反应速度减缓。用醋酸铬及新生态的三价铬作为交联剂时反应速度比直接用三价铬时较为缓和,所生成的凝胶有良好的稳定性,在注水井调剖方面已得到工业性应用。

在此作者真诚地感谢法国国家科研中心的G. Muller先生对本工作的支持和帮助。

参考文献

- 1 韩明,米勒,李宇乡. 油田化学, 1990, 7(3): 284
- 2 Cooke R W and Hawk W A. Polym. Mat. Sci. Eng. 1986, 55, 778
- 3 Abdo M K, Chung H S, Phelps C H and Klaric T M. SPE/DOS 12642, 1984
- 4 Avery M R, Burkholder L A and Gruenfelder M A. SPE 14114, 1986
- 5 Jordan D S, Green D W, Terry R E and Willhite G P. Soc. Petrol. Eng. J. 1982, 8, 463

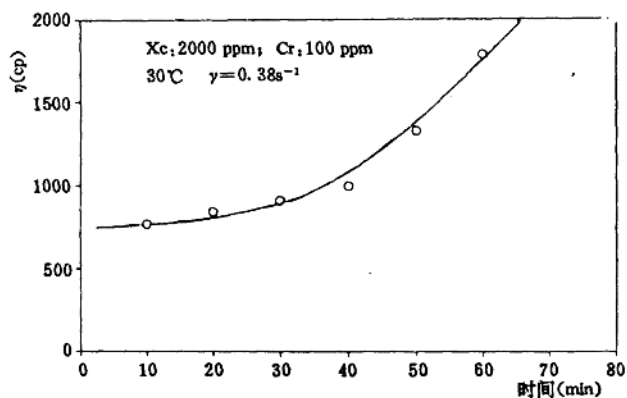


图 1 黄原胶/铬混合体系的粘度随时间的变化

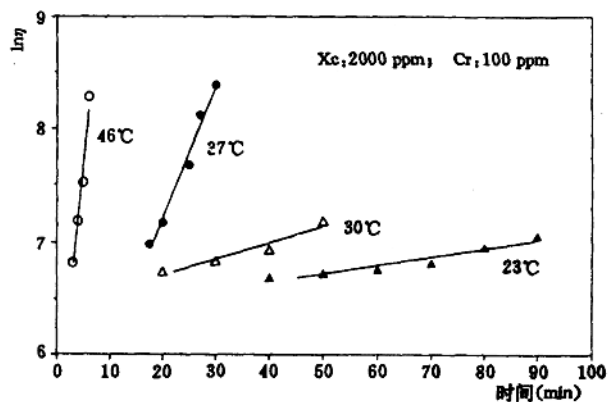


图 2 $\ln \eta$ 与时间的关系

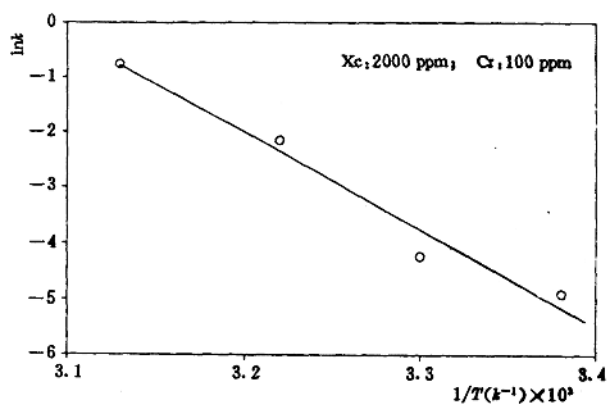


图 3 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

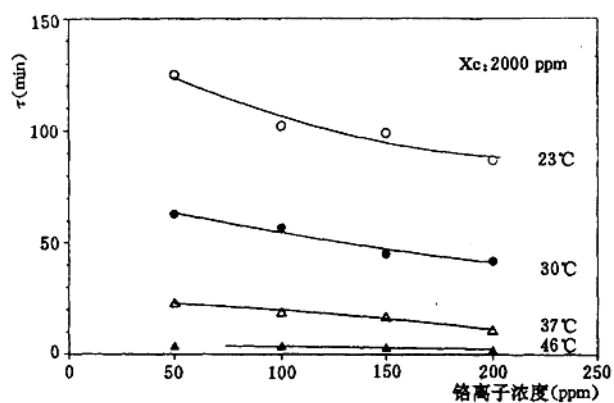


图 4 τ 在不同温度下随铬浓度的变化

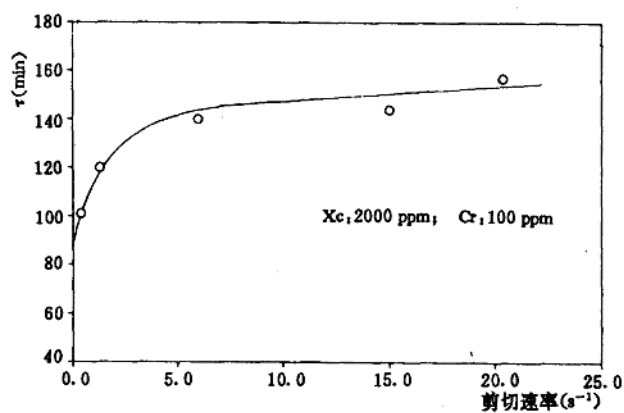


图 5 τ 随剪切速率的变化

石油物探局制图印刷厂
照排印刷