

文章编号: 0253-2697(2006)01-0069-04

聚合物凝胶在油藏条件下的长期稳定性研究

韩 明 张 健 向问陶 孙福街 姜 伟

(中国海洋石油研究中心 北京 100027)

摘要:为了确定凝胶体系在油藏条件下调剖的适用性,对影响凝胶长期稳定性的重要因素——脱水行为进行了系统研究。研究结果表明,黄原胶-铬凝胶体系的脱水呈一级反应动力学规律,反应速率常数随交联剂浓度的增加而增大,并随温度的升高而增大。由阿累尼乌斯(Arrhenius)关系式计算得到,黄原胶-铬凝胶体系的反应活化能为 144.2 kJ/mol。凝胶的脱水行为基本上不受矿化度的影响。提出了评价凝胶脱水程度的方法,即通过脱水反应活化能预测某一温度条件下凝胶的脱水程度。凝胶在一定条件下发生脱水是其固有的性质,轻微的脱水并不影响凝胶在孔隙介质中的作用。给出了脱水程度为原体积的 50%、20% 和 10% 时凝胶有效期的预测结果。

关键词:油田开发;调剖;黄原胶-铬凝胶体系;反应速率常数;活化能;稳定性

中图分类号: TE357.431

文献标识码: A

Study on long-term stability of polymer gel system under reservoir conditions

Han Ming Zhang Jian Xiang Wentao Sun Fujie Jiang Wei

(Research Center, China National Offshore Oil Corporation, Beijing 100027, China)

Abstract: In order to determine the feasibility of a gel system under certain conditions of reservoir, the syneresis behavior that is an important factor affecting the long-term stability of gel in reservoir were studied. It is indicated that the syneresis of xanthan-chromium(III) gel system can be described by means of first-order reaction. The reaction rate constant increases while increasing temperature and the concentration of initial cross-linking agent. The calculation with Arrhenius equation shows that the activation energy is about 144.2 kJ/mol. The salinity has no effect on the syneresis of xanthan-chromium(III) gel system. An evaluation method for syneresis rate of gel is presented. The syneresis of gel at any temperature can be predicted by means of the activation energy of syneresis reaction. Syneresis of gel under certain conditions is the inherent behavior of gel. Slight syneresis has no effect on the application of gel in the porous media. The prediction results of syneresis are given when the volumes of gel reach 50%, 20% and 10% of its original volume.

Key words: oilfield development; profile control; xanthan-chromium gel system; reaction rate constant; activation energy; stability

聚合物凝胶在油田开发中获得非常广泛的应用^[1-4],如近井地带的堵水调剖、油层深部调剖、交联聚合物调驱等。国外在 20 世纪 90 年代以来,凝胶处理的项目数呈上升趋势,超过了聚合物驱。凝胶的使用涉及到许多研究内容,包括交联反应时间、凝胶的强度、凝胶在多孔介质中的行为等^[5-7]。然而凝胶的长期稳定性问题却在凝胶的使用中没有得到足够的重视。凝胶在地层孔隙介质中长期存在,可能会发生两方面的问题:一是高分子链的降解;二是凝胶内部交联密度变化使得凝胶发生收缩。共同的表现是凝胶的体积变小,在一般油层条件下,以第二种形式为主,称为凝胶脱水。在以往的研究中^[8],仅说明了凝胶脱水的最终

状态。事实上,凝胶的脱水是一个过程,掌握其规律,对凝胶体系的选择和应用起着重要的作用。笔者选用黄原胶凝胶体系,对凝胶脱水的整个过程进行了考察和动力学描述,探讨了产生脱水的内在原因,并建立了预测凝胶长期稳定性的方法。

1 室内实验

1.1 原 料

黄原胶为美国 Kelco 公司产品,固体粉末,分子量为 4.4×10^6 g/mol(KMX-6 激光小角光散射仪测得)。XL-3 交联剂为一种含三价铬离子化合物,由中国石油勘探开发研究院采油所提供的。NaCl 为化学纯。

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目“渤海油田深部调剖提高采收率技术研究”(2001AA602014)部分成果。

作者简介:韩 明,男,1960 年 4 月生,1982 年毕业于吉林大学,1992 年获法国鲁昂大学博士学位,现为中国海洋石油研究中心技术研究部采油及油田化学研究首席工程师。E-mail: hanming2@cnooc.com.cn

1.2 凝胶的制备

将黄原胶固体粉末溶于质量浓度为 4 g/L 氯化钠水溶液中, 溶液中加入质量浓度为 0.4 g/L 的叠氮钠作为防腐剂。另配制质量浓度为 2 g/L 的 XL-3 交联剂水溶液。将黄原胶溶液、氯化钠溶液和交联剂溶液按比例在搅拌下混合, 之后置入用橡胶垫密封的玻璃瓶中, 在本实验条件下, 凝胶在 70 °C 下可在 2 h 之内形成。

1.3 脱水程度的测定

在恒定的温度下放置一定时间后, 用事先称重的尼龙筛网将凝胶和溶剂分离开, 称得此时刻的凝胶质量(W_g), 同时称得凝胶和溶剂水的总质量($W_g + W_s$)。凝胶在某个时刻的质量分数为

$$w_{\text{gel}} = W_g / (W_g + W_s) \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 凝胶的脱水过程

图 1 表示 70 °C 时黄原胶/XL-3 凝胶形成之后随时间的变化过程(黄原胶质量浓度为 2 g/L, XL-3 交联剂质量浓度为 0.1 g/L)。在凝胶稳定区, 凝胶处于稳定的状态; 在突发脱水区, 凝胶不能保持原有的状态, 急剧收缩, 水从中溢出, 产生了一个不含聚合物凝胶的水相, 此时被定义为脱水时间 t_s ; 在凝胶持续收缩区, 凝胶变化缓慢而有规律。整个变化过程与凝胶内部结构即交联密度随时间的变化有关。

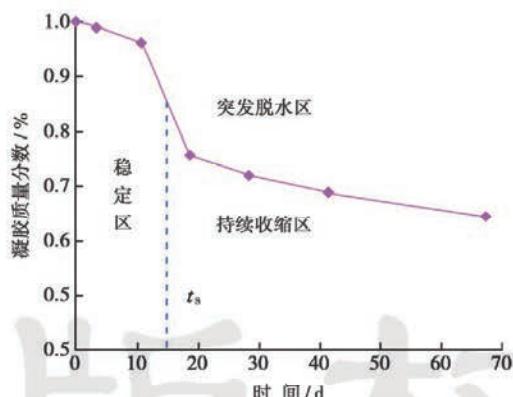


图 1 凝胶质量分数随时间的变化

Fig. 1 Change of mass fraction of gel with time

Flory 曾指出^[9], 当交联指数(体系中每个大分子平均参与交联的基团的数目)大于 1 时, 凝胶便形成了。然而, 当黄原胶/XL-3 交联剂体系达到交联点形成凝胶之后, 内部的反应仍在进行, 如过量的三价铬离子仍会与黄原胶上的羧基作用, 且已经与黄原胶结合的铬离子仍会与更多的黄原胶上的羧基配位。这些作用可能使凝胶的交联点增多, 导致脱水现象。初始交联剂质量浓度高或温度升高时, t_s 值较小, 发生脱水

较快(表 1)。

表 1 不同交联剂浓度和温度下突发脱水的时间

Table 1 Onset time of syneresis under different concentration of cross-linking agent and temperature

XL-3 浓度 / (g·L ⁻¹)	突发脱水时间 t_s / d		
	70 °C	80 °C	90 °C
0.05	55	19	2
0.10	16	10	1.5
0.15	8	2	1
0.20	8	2	1

2.2 脱水动力学

凝胶突发脱水之后, 脱水过程变得缓慢。这一过程可以用一级反应动力学描述为

$$\frac{dw_{\text{gel}}}{dt} = -k w_{\text{gel}} \quad (2)$$

积分得

$$\ln w_{\text{gel}} = kt + \ln [w_{\text{gel}}]_0 \quad (3)$$

式中 k 为反应速度常数; t 为时间; w_{gel} 为瞬时凝胶的质量分数, $[w_{\text{gel}}]_0$ 为时间趋于零时的凝胶质量分数。

以 $\ln w_{\text{gel}}$ 对时间 t 作图, 得到直线关系(图 2), 根据直线的截距和斜率可得到有关参数(k 和 $[w_{\text{gel}}]_0$)。

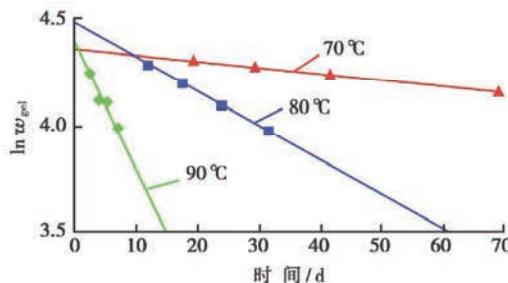


图 2 不同温度下的 $\ln w_{\text{gel}}$ 与时间的关系

Fig. 2 Relationship between $\ln w_{\text{gel}}$ and time under different temperature

$[w_{\text{gel}}]_0$ 反映凝胶固有的脱水状态, 它不受温度的影响, 只与交联剂 XL-3 的质量浓度($C_{\text{XL-3}}$)有关(图 3), 其关系符合下面的经验公式:

$$[w_{\text{gel}}]_0 = 105 - 250C_{\text{XL-3}} \quad (4)$$

图 3 还表明, 交联剂质量浓度低时, $[w_{\text{gel}}]_0$ 较大, 即脱水程度较低。

2.3 温度对脱水的影响

考察了温度分别在 70 °C、80 °C 和 90 °C 下的凝胶持续收缩的过程, 并计算得到不同交联剂质量浓度(黄原胶质量浓度为 2 g/L)和温度下的脱水反应常数(表 2)。

实验结果表明, 温度升高, k 值增大。根据 Arrhenius 关系式得

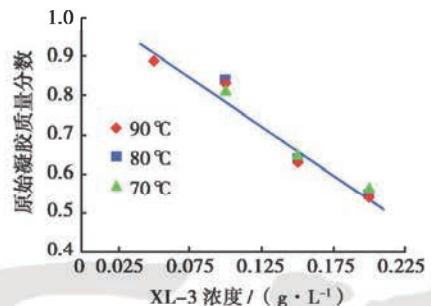
图 3 $[w_{\text{gel}}]_0$ 与交联剂浓度的关系Fig. 3 Relation of $[w_{\text{gel}}]_0$ with concentration of cross-linking agent

表 2 不同温度和交联剂浓度下脱水反应速度常数
Table 2 Reaction rate constant of syneresis under different temperature and concentration of cross-linking agent

XL-3 浓度 $/ (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	脱水反应速度常数/ d^{-1}		
	70 °C	80 °C	90 °C
0.10	0.00388	0.0147	0.577
0.15	0.00430	0.0187	0.864
0.20	0.00797	0.0258	1.111

$$\ln k = A - \Delta E/RT \quad (5)$$

式中 A 为常数; ΔE 为表观活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 进行拟合, 得到表观活化能为

$$\Delta E = 144.2 \pm 4.0 \text{ kJ/mol}$$

如果与黄原胶/铬体系的成胶化学反应相比较^[6]会发现, 凝胶脱水的反应活化能与成胶化学反应的活化能(145.2 kJ/mol)是相近的。这说明多价金属离子(如三价铬)作为交联剂的凝胶体系, 其凝胶脱水反应实际是成胶化学反应的继续。

2.4 矿化度对脱水的影响

研究表明^[10], 黄原胶在溶液中存在无规线团结构和半刚性棒状结构的热可逆变化, 矿化度和温度对这种结构变化起着重要作用。结构变化温度(T_m)随着一价盐(NaCl)浓度的增大而升高^[10], 即

$$T_m = 125 + 43 \lg [C_{\text{Na}^+}] \quad (6)$$

根据式(6)计算可得到70 °C下保持黄原胶棒状结构所需的氯化钠的浓度为0.05 mol/L(黄原胶分子在水溶液中呈半刚性棒状结构时, 黄原胶溶液的性质稳定。而氯化钠浓度为0.005 mol/L(黄原胶在水溶液中呈无规线团)时, 其水溶液的稳定性不好, 粘度迅速下降。这表明矿化度对提高黄原胶水溶液的稳定性有重要的作用。

然而, 黄原胶/XL-3凝胶稳定性却没有表现出对矿化度的依赖型。试验结果表明(图4), 在3种不同的氯化钠浓度下, 黄原胶/XL-3凝胶的脱水过程极为

相近。由此可以认为氯化钠的浓度对水凝胶的稳定性没有影响, 即对黄原胶/XL-3凝胶不必另外加盐以控制其稳定性。

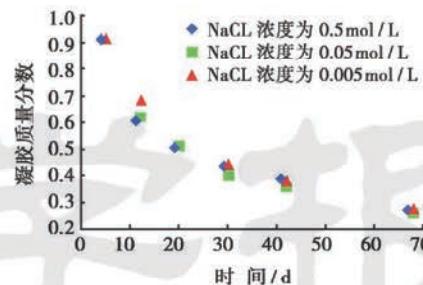


图 4 不同矿化度下凝胶质量分数随时间的变化

Fig. 4 Chang of mass fraction of gel with time under different salinities

2.5 凝胶长期稳定性的预测

凝胶在一定条件下发生脱水是其固有的性质。然而, 并不是说一旦发生脱水, 凝胶就失去了作用。凝胶在形成之初就充满了地层孔隙, 随着时间的推移, 凝胶体积变小而从岩石中剥落下来。但如果它的颗粒尺寸大于喉道尺寸, 此时凝胶仍起作用。只有凝胶尺寸接近于喉道尺寸时, 凝胶才会发生运移, 而在局部地区失去作用。

在某种意义上讲, 孔喉比对凝胶处理的效果起着决定性的作用。试验中考察了3种不同比值的情况。在不同温度下, 凝胶体系(黄原胶质量浓度为2 g/L, XL-3质量浓度为0.1 g/L)脱水到原体积的1/2、1/5和1/10的时间 $t_{1/2}$ 、 $t_{1/5}$ 和 $t_{1/10}$ (见表3)。由于在高温条件下脱水过快, 此体系显然不能在80 °C和90 °C下使用。在70 °C下使用时, 则取决于孔喉比。如果孔喉比为5:1时, 凝胶的有效期可达到1年。

表 3 凝胶在不同温度下脱水的时间($t_{1/2}$, $t_{1/5}$ 和 $t_{1/10}$)

Table 3 Syneresis time of gel under different temperature

温度/ °C	凝胶脱水时间/d		
	$t_{1/2}$	$t_{1/5}$	$t_{1/10}$
50	2 732	7 792	11 620
60	570	1 627	2 426
70	130	372	555
80	32	92	138
90	8	24	37

交联剂的质量浓度对凝胶的长期稳定性也有重要的影响(图5)。交联剂含量大时, 脱水速度快。当孔喉比为5:1时, 如果设计的凝胶有效期为180 d, 交联剂质量浓度为0.1 g/L的凝胶体系可以在低于76 °C的温度下使用。而交联剂质量浓度为0.2 g/L的体系只能在低于68 °C的温度下使用。

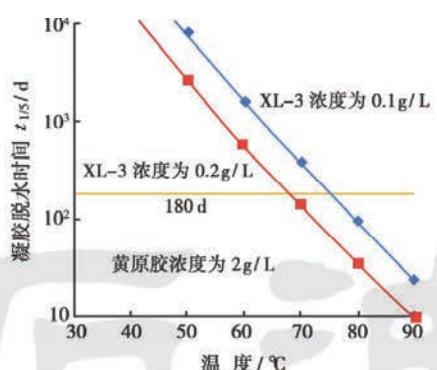


图 5 不同温度下凝胶脱水时间

Fig. 5 Syneresis time of gel system under different temperatures

3 结论

(1) 凝胶脱水是凝胶固有的特性, 取决于凝胶内部和外部水的化学势。少量脱水不会影响凝胶的使用, 而大量脱水对使用效果有很大影响。

(2) 凝胶的脱水过程可以用一级反应动力学来描述。由 Arrhenius 关系式计算得到, 黄原胶/ XL-3 凝胶体系脱水的反应活化能为 144.2 kJ/mol, 与交联反应活化能相近。

(3) 黄原胶/ XL-3 凝胶体系的长期稳定性不受矿化度的影响。

(4) 通过脱水反应动力学关系来建立预测凝胶长期稳定性的方法, 以确定凝胶体系使用的温度范围。

致谢 感谢法国国家科研中心 Mr. Guy Muller 以及中国科学院化学研究所施良和研究员、叶美玲研究员对此研究工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] 袁士义, 韩冬, 苗坤, 等. 可动凝胶调驱技术在断块油田中的应用 [J]. 石油学报, 2004, 25(4): 50-57.
- [2] 王家禄, 沈平平, 李振泉, 等. 交联聚合物封堵平面非均质油藏物理模拟 [J]. 石油学报, 2002, 23(3): 60-64.
- [3] Seright R S, Liang J. A survey of field applications of gel treatments for water shutoff [R]. SPE 56740, 1994: 269-283.
- [4] 刘翔鹏, 李宇乡, 韩明. 调整注水井吸水剖面技术 [J]. 石油钻采工艺, 1987, 11(6): 77-81.
- [5] Chauvet G, Omari A, Tabary R, et al. New size-controlled microgels for oil production [R]. SPE 64988, 2001: 1-8.
- [6] 韩明, 李宇乡, 刘翔鹏, 等. 黄原胶在铬离子存在下的成冻反应 [J]. 油气采收率技术, 1994, 1(2): 13-17.
- [7] Han M, Muller G, Zaitoun A. Gel formation of polyacrylamide characterization of viscoelastic properties of polyacrylamide/Cr(III) hydrogels [J]. Polymer Gels and Networks, 1997, 5(6): 471-480.
- [8] Gales J R, Young T S, Wilhite G P, et al. Long-term stability of polyacrylamide gels [R]. SPE/DOE 17328, 1988: 83-97.
- [9] Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers I: Gelation [J]. Journal of American Chemical Society, 1941, 63(11): 3083-3090.
- [10] Milas M, Rinaudo M. Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan [J]. Carbohydrate Research, 1979, 76(1): 189-194.

(收稿日期 2004-12-16 改回日期 2005-04-16 编辑 孟伟铭)

《石油学报》2006年第2期部分文章预告(I)

苏丹迈卢特盆地石油地质特征与 Palogue 大油田的发现	童晓光等
近 20 余年来中国石油产量及构成变化分析	张抗
层序地层学分析在渤海隐蔽油气藏勘探中的应用	项华等
柴西阿尔金山南缘中生界古流特征	钟建华等
百色盆地原油成因类型及聚集特征	朱扬明等
反转背斜构造自生自储油藏成藏模式	李军生等
再论生物礁与大油气田的关系——中国西部克拉通盆地下古生界找大油气田的思考	卫平生等
鄂尔多斯盆地埋藏演化史恢复	陈瑞银等
东营凹陷东辛油田沙河街组一段成藏条件分析	李勇等
前陆层序致密储层的单因素成岩相分析	杜业波等
扇三角洲前缘地质知识库的建立及应用	陈程等
鄂尔多斯盆地油、气、煤、铀富集特征分析	赵军龙等
聚合物溶液在驱油过程中对盲端类残余油的弹性作用	夏惠芬等
低渗透油藏水驱采收率计算新方法	牛彦良等