

磁性壳聚糖的制备及在三次采油中的应用

耿璐^{1*}, 郑博雅², 李凯², 谭钰山¹, 陈晨³, 李钦¹

(1. 中国石油管道局工程有限公司设计分公司, 河北廊坊 065000;

2. 中国石油管道公司(管道销售公司), 河北廊坊 065000;

3. 中国石油工程建设有限公司华北分公司, 河北任丘 062550)

摘要:在分散有 CoNiFe₂O₄ 磁性颗粒的壳聚糖溶液中,加入适量的戊二醛交联剂,制得内核为磁性 CoNiFe₂O₄ 颗粒、外层包有壳聚糖的微米级磁性壳聚糖复合微球。用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱图、X 射线衍射等方法对磁性壳聚糖微球的形态和组成特性进行分析。以 CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖作为驱油剂在油田进行驱油实验,结果表明,该驱油剂具有良好的驱油性能以及抗盐能力。

关键词:磁性颗粒;壳聚糖;微球;石油

中图分类号:TE357.46

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0219-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.051

Preparation of magnetic chitosan and its application in tertiary oil recovery

GENG Lu^{1*}, ZHENG Bo-ya², LI Kai², TAN Yu-shan¹, CHEN Chen³, LI Qin¹

(1.China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, Langfang 065000, China;

2.The Pipeline Marketing Company, PetroChina Pipeline Company, Langfang 065000, China;

3.North China Company, China Petroleum Engineering & Construction Corp., Renqiu 062550, China)

Abstract: The magnetic chitosan composite microspheres with magnetic CoNiFe₂O₄ particles as core and chitosan as outer coating are prepared by adding moderate glutaraldehyde into the chitosan solution containing diversified CoNiFe₂O₄ magnetic particles. The SEM, TEM, IR and XRD are used to detect the morphology and composition characteristics of the prepared CoNiFe₂O₄ magnetic chitosan microspheres. Then the prepared CoNiFe₂O₄ magnetic chitosan microsphere are used as oil displacement agent in the test of oil displacement in Shengli Oilfield and the results show that it has good ability in oil displacement and salt resistance.

Key words: magnetic particles; chitosan; microspheres; petroleum

磁性聚合物是近年来发展起来的一种高分子材料,是指高分子聚合物中含有一定量的磁性金属的纳米颗粒^[1-2],此种磁性颗粒与高分子化合物聚合并使高分子化合物产生一定的磁性。目前高分子磁性颗粒在材料分离、固定化酶、药物靶向释放、细胞分离等方面有广泛的应用^[3-8]。我国石油开采中主要使用三次采油技术,而在三次采油技术中表面活性剂是目前使用比较广泛的一种方法。目前的驱油剂大部分含有苯环,容易对环境造成危害。而磁性壳聚糖由于本身具有的对环境友好的特点使其成为一种理想的驱油剂。

本文中以 CoNiFe₂O₄ 磁性颗粒为内核,通过戊

二醛把磁性纳米颗粒与壳聚糖进行交联,制得以壳聚糖为外壳、CoNiFe₂O₄ 为中心的磁性纳米高分子颗粒并应用于三次采油中,并对 CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖的驱油性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

壳聚糖(脱乙酰度>95%),冰乙酸,无水乙醇,石油醚,液体石蜡,司盘 80,戊二醛,所有药品均为国药集团化学试剂有限公司提供。

H-7650 型透射电子显微镜,日本日立公司生产;KYKY-2800 型扫描电子显微镜,北京中科科仪

股份有限公司生产; TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker Optik GmbH 生产; D/max 2500 PC X 射线衍射仪, 日本理学株式会社生产; TX-500C 型全自动动态旋转滴界面张力仪, 美国科诺工业有限公司生产。

1.2 CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖的制备

准确称量一定量的壳聚糖, 溶于 20 mL 5% 的乙酸溶液中, 并加入一定量 CoNiFe₂O₄ 磁性纳米颗粒, 超声分散 10 min, 加入 40 mL 液体石蜡和 0.5 mL Span-80, 超声分散 20 min 后机械搅拌 30 min, 并水浴加热到 40℃, 调节 pH 为 9.0 左右, 缓慢滴加 2 mL 2.5% 戊二醛溶液, 调节并维持 pH 在 5.0 左右, 继续反应 30 min, 调节并维持 pH 在 9.0 左右, 升温到 60℃ 后反应 4 h。反应完成后进行减压过滤, 依次用石油醚和无水乙醇分别洗涤 3 次后, 将样品放入真空干燥箱, 控温 50℃, 样品干燥后取出, 装入样品袋。

1.3 产品界面活性测定

CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖微球在三次采油中的驱油性能主要取决于磁性壳聚糖微球与原油之间的油水界面活性。本文中采用 TX-500C 全自动动态旋转滴界面张力仪进行测定。测试条件为: 环境温度为 75℃; 转速为 6 000 r/min。在测定胜利油田原油时, 采集了胜利油田孤东三区、四区、六区、七区的脱水、脱气原油进行测定。在进行性能测定时, CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖微球的质量分数为 0.4%。在测量产物的抗盐性能时采用胜利油田孤东三区原油及相应注入水。

2 结果与讨论

2.1 CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖的形貌分析

图 1 是磁性壳聚糖微球的扫描电子显微镜照片。由图 1 可看出, 本实验制备的磁性微球基本呈球形磁性颗粒, 粒径大小为 100 μm 左右。图 2 是磁性壳聚糖微球的透射电子显微镜照片。由图 2 可看出, 壳聚糖内部为磁性介质 CoNiFe₂O₄ 纳米颗粒。而由于制备过程中加入了表面活性剂 Span-80, 在制备过程中形成胶体粒子, 有助于壳聚糖与 CoNiFe₂O₄ 磁性颗粒的结合。本实验条件下测得, 壳聚糖与 CoNiFe₂O₄ 磁性纳米颗粒二者的质量比为 1:1 时, 形成的核壳式结构微球粒径较小, 形状较为规则; 质量比为 2:1 时, 形成的核壳式结构微球粒径较大, 形状较不规则。由于在制备过程中是以磁性

颗粒为中心, 壳聚糖以交联形式在磁性颗粒外围进行包裹, 所以形成了以 CoNiFe₂O₄ 磁性颗粒为内核、壳聚糖为外壳的结构。

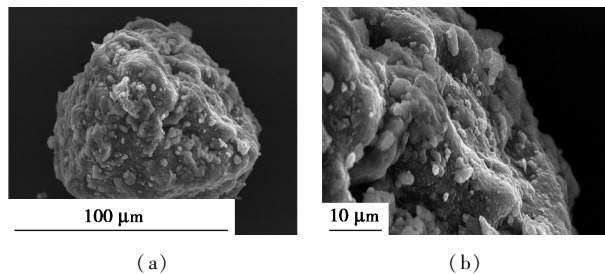


图 1 磁性壳聚糖微球的 SEM 照片

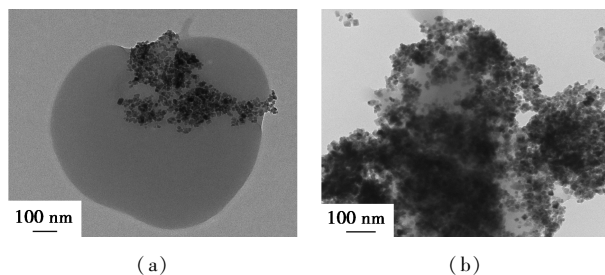


图 2 磁性壳聚糖微球的 TEM 照片

2.2 FT-IR 谱图分析

图 3 为壳聚糖、CoNiFe₂O₄ 纳米颗粒和磁性壳聚糖微球的红外谱图。由图 3 可以得知, 壳聚糖的红外图谱主要由以下构成: 壳聚糖中 N—H 和 O—H 伸缩振动峰出现在 3 435.0 cm⁻¹, 壳聚糖中—CH₃ 的 C—H 伸缩振动峰则出现在 2 927.7 cm⁻¹, 1 560.3 cm⁻¹ 则显示的是 C—O 伸缩振动峰, C—H 不对称弯曲振动峰出现在 1 458.1 cm⁻¹, 与之对应的 C—H 对称弯曲振动峰出现在 1 377.1 cm⁻¹, C—N 伸缩振动峰出现在 1 338.5 cm⁻¹, 与仲醇羟基相连的 C—O 伸缩振动峰则出现在 1 020.3 cm⁻¹。而在 CoNiFe₂O₄ 的谱线图中, 则只出现了 609.5 cm⁻¹ 这一比较明显的吸收峰。

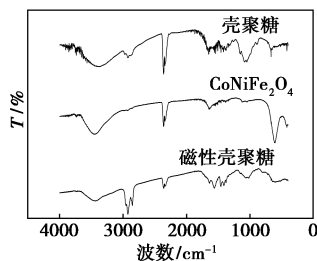


图 3 壳聚糖、CoNiFe₂O₄ 和磁性壳聚糖微球的 FT-IR 谱图

在 CoNiFe₂O₄ 磁性壳聚糖微球的图谱中, 明显出现了壳聚糖原有的特征吸收峰, 而 CoNiFe₂O₄ 磁

性纳米颗粒的特征吸收峰则并不明显,说明壳聚糖已经把 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性纳米颗粒良好地进行包裹。在 1637.5 cm^{-1} 出现了 Schiff 碱的特征吸收峰,这一吸收峰说明在反应过程中壳聚糖本身的氨基与戊二醛的醛基发生交联反应并产生了 Schiff 碱,这是壳聚糖交联反应后产生的特征吸收峰。而在 1700 cm^{-1} 附近有一弱峰,说明在交联反应中戊二醛仍有一部分醛基没有参加交联反应,以醛基的游离形态暴露于磁性壳聚糖微球表面。 609.5 cm^{-1} 处的吸收峰作为 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒的特征吸收峰则说明壳聚糖磁性微球中包裹了磁性物质 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 。由此可以得出,壳聚糖在戊二醛的作用下相互交联并将 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒包裹其中。

2.3 XRD 谱图分析

图4为壳聚糖、 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 和磁性壳聚糖微球的 XRD 谱图。如 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 谱图所示, 30.3° 、 35.7° 、 63.0° 是尖晶石结构 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 的特征衍射峰。如磁性壳聚糖谱图所示, 19.1° 和 11.1° 的峰是壳聚糖本身的特征衍射峰。由于壳聚糖本身并不具备良好的晶型,特征衍射峰也为宽峰。当壳聚糖与 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 完成交联反应之后,由于交联反应中交联剂戊二醛的影响以及反应过程中对壳聚糖有序状态的破坏,壳聚糖分子中的氢键完全被破坏,导致壳聚糖本身并不理想的结晶状态遭到进一步破坏。对比磁性壳聚糖微球的 XRD 谱线与 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 谱线,磁性壳聚糖谱线在 31.0° 、 35.7° 、 63.2° 均出现 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 的衍射峰,证明了磁性壳聚糖微球中包含着 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒。

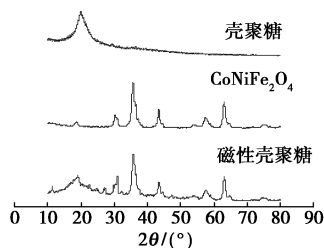


图4 壳聚糖、 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 和磁性壳聚糖微球的 XRD 谱图

2.4 磁性测试分析

图5是 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性壳聚糖微球的磁性测试实验图,图5(a)是在无水乙醇中分散均匀的磁性壳聚糖,图5(b)是用磁铁吸引后的磁性壳聚糖,说明制得的磁性壳聚糖磁性较明显。

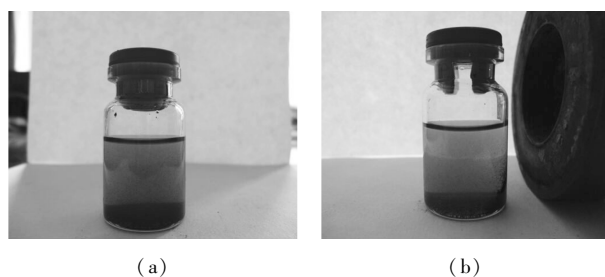


图5 磁性测试实验图

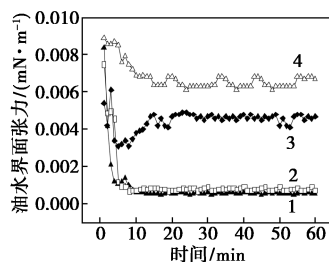
2.5 产物对孤东油块的界面活性室内研究

胜利油田孤东油块各个区域的注入水差异较大,各区块注入水的离子浓度见表1。

表1 孤东油田各个采油区块注入水的离子浓度 mg/L

油块	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	总矿化度
孤东3	2985.8	217.2	135.9	4871.0	1457.8	9667.7
孤东4	5564.2	330.8	166.8	10584.0	486.0	17131.8
孤东6	9517.2	368.3	220.0	11146.2	589.1	21840.8
孤东7	7444.1	253.2	258.3	8767.7	829.4	17552.7

应用 TX-500C 型全量程自动动态旋转滴界面张力仪测定产物对各采油区块的界面活性影响,测定时间为 1 h,测定结果见图6。由图6可知, $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性壳聚糖微球对孤东油田各个区块的原油都产生了低于 10^{-2} mN/m 的超低界面张力。磁性壳聚糖微球各个区块油水界面活性达到稳定值的时间较短,并在 1 h 内没有发生油水界面张力反弹的现象,说明磁性壳聚糖微球快速降低原油的油水界面张力,并能在一定时间内保持稳定状态。



1—孤东3;2—孤东4;3—孤东6;4—孤东7

图6 孤东油块动态界面张力值

磁性壳聚糖质量分数对油水界面张力影响见图7。而从图7可以看到, $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性壳聚糖微球的质量分数在 0.3%~0.4% 时,油水界面张力均能达到 10^{-3} mN/m 。但是如果当磁性壳聚糖微球质量分数大于 0.4% 时并不能有效降低油水界面张力,所以磁性壳聚糖的质量分数 0.4% 是降低油水界面张力的最佳质量分数。

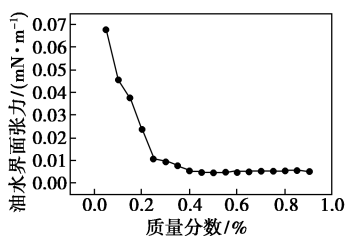


图 7 磁性壳聚糖质量分数对油水界面张力影响

2.6 产物的抗盐性能

在三次采油过程中,要求驱油剂具有良好的抗盐能力。图 8 为钠离子对油水界面张力的影响,图 9 为二价阳离子对油水界面张力的影响。由图 8 可知,NaCl 的浓度范围在 2 500~17 000 mg/L,磁性壳聚糖微球可以使油水界面张力降到 10^{-3} mN/m 及

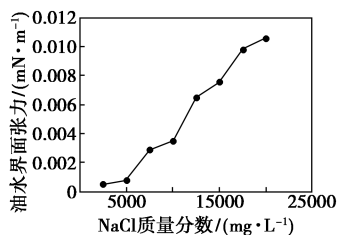


图 8 钠离子对油水界面张力的影响

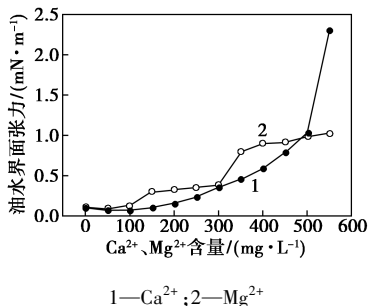


图 9 二价阳离子对油水界面张力的影响

以下。从图 9 可以看出, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为 500 mg/L 及以下时,磁性壳聚糖微球使油水界面张力降低到合理范围内,说明该产物有较好的抗 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能力。由此说明, $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性壳聚糖微球有较好的抗盐能力。

3 结论

采用反相悬浮交联法可制备性能优良的 $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ 磁性壳聚糖,产物磁性明显,形貌均一,具有良好的表面活性,可以有效降低原油的油水界面张力,同时具有良好的抗盐能力,是新型的三次采油驱油剂。

参考文献

- [1] 谢宇,魏娅,崔霞,等.磁响应 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HCS}$ 复合微球的制备及特性[J].实验研究,2008,22(1):60-63.
- [2] 宋艳艳,孔维宝,宋昊,等.磁性壳聚糖微球的研究进展[J].化工进展,2012,31(2):345-354.
- [3] 魏艳芳,陈盛.氨基化磁性壳聚糖微球固定化 *Candida tropicalis* 处理含酚废水研究[J].环境工程学报,2008,2(1):42-45.
- [4] 王丽娟,刘峥,王莉.改性磁性壳聚糖微球的制备、表征及性能研究[J].应用化工,2007,36(2):165-168.
- [5] 陈丽娜,周光明,雪莲,等.*O*-羧甲基化壳聚糖修饰磁性 Fe_3O_4 纳米粒子及其生物利用[J].功能材料,2008,39(9):1199-1201.
- [6] 安小宁,苏致兴.高磁性壳聚糖微粒的制备和应用[J].兰州大学学报,2001,37(2):100-105.
- [7] 黄可龙,陈洁,刘素琴,等.磁性 Fe_3O_4 /壳聚糖的化学修饰及包覆机理研究[J].无机化学学报,2007,23(2):1491-1495.
- [8] Huang H Y, Shieh Y T, Shih C M, et al. Magnetic chitosan/iron(II, III) oxide nanoparticles prepared by spray-drying [J]. Carbohydr Polym, 2010, 81: 906-910. ■

锂离子动力电池高容量硅/碳负极材料取得突破

目前市场上主流电动汽车的行驶里程和人们日常出行需求仍有差距,提升动力电池能量密度是解决这一问题的关键。国家重点研发计划“新能源汽车”重点专项支持的北京大学项目团队设计制备出一种高比容量的自体积适应性硅/碳负极材料,为开发高比能量锂离子电池、进一步提高电动汽车行驶里程奠定了基础。

开发高容量负极是研制 400 Wh/kg 锂离子电池的重要前提,硅基负极具有 10 倍于现有石墨负极的理论比容量,是当前负极材料开发的重点。但硅基负极在循环过程中涉

及巨大的体积膨胀,导致其循环稳定差、循环库仑效率低,严重制约了高容量硅基负极的实际应用。北京大学项目团队通过原位包覆、刻蚀等途径,制备出一种蛋黄结构 Si/C 复合材料。由于在活性纳米 Si 核与碳壳之间预留了缓冲空间,复合材料在充放电过程中表现出自体积适应性和良好的结构、界面稳定性。该材料比容量达到 1 300 mAh/g, 3 C、500 周和 5 C、1 000 周后的容量保持率高达 90% 和 80%。这一工作为开发能量密度达到 400 Wh/kg 的锂离子电池奠定了基础。(科技部网站)