

缓膨耐盐性纳米复合凝胶颗粒的合成及性能研究

秦 义¹, 张顶学^{1*}, 刘玉莉², 程 立¹

(1. 中国石油天然气集团公司采油采气重点实验室长江大学分室, 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 中原油田普光分公司, 四川 达州 635000)

摘要:通过 AM/AMPS 在水溶液中共聚, 并向凝胶体系中引入锂皂石纳米颗粒, 制备了缓膨耐盐的纳米复合凝胶颗粒 (NCPG)。考察了单体质量比、纳米颗粒质量分数、交联剂和引发剂的质量分数对凝胶颗粒吸水性能的影响, 优化出最佳配方为: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 18 : 2$, 锂皂石质量分数为 0.75%, 交联剂质量分数为 0.05%, 引发剂质量分数为 0.05%。性能研究实验结果表明, NCPG 具有 pH 敏感性、缓膨性以及耐温耐盐性。在碱性水中 NCPG 具有较高的膨胀倍数; 常温下 NCPG 膨胀倍数较低, 而在 80℃ 下膨胀倍数会大幅增加, 且在 80℃ 下矿化度为 81 521.2 mg/L 的地层水中稳定吸水膨胀 18.1 倍, 并保持稳定 30 d 以上, 可满足油藏温度 80℃ 以上的高盐油藏深部调剖需求。

关键词: 纳米复合凝胶颗粒; 膨胀倍数; 缓膨性; 耐盐性

中图分类号: TE358+.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0171-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.038

Synthesis and performance evaluation of nanocomposite gel particle with salt tolerance and retarding swelling

QIN Yi¹, ZHANG Ding-xue^{1*}, LIU Yu-li², CHENG Li¹

(1. The Branch of Key Laboratory of CNPC for Oil and Gas Production, College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China; 2. Puguang Branch Company, SINOPEC Zhongyuan Oilfield, Dazhou 635000, China)

Abstract: Nanocomposite gel particles (NCPG) with characteristics of salt tolerance and retarding swelling is synthesized through copolymerization between acrylamide (AM) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) in water solution, with addition of laponite nano-particle in formed gel system. The effects of mass ratio between monomers, concentration of laponite and mass fractions of crosslinker and initiator on the swelling performance of gel particles are studied. The optimum formulation is obtained as follows: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 18 : 2$ and the mass fractions of laponite, crosslinker and initiator are 0.75%, 0.05% and 0.05% respectively. In addition, the performance evaluation experiment result indicates that the gained NCPG is sensitive to pH and exhibits characteristics of retarding swelling, temperature resistance and salt tolerance. It shows high swelling times in weak alkaline water. Its swelling rate is low at room temperature while increases greatly at 80℃. It can swell 18.1 times in formation water with a mineralization 81, 521.2 degree of $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ at 80℃ and keeps this swelling rate steady in 30 days. This NCPG can meet the requirements of high salinity reservoir with temperature above 80℃.

Key words: nanocomposite gel particle; swelling times; retarding swelling; salt tolerance

预交联体膨型凝胶颗粒是由单体、交联剂、引发剂、添加剂和增韧剂等配制的均匀水溶液, 在地面环境下反应成胶, 然后经烘干、粉碎等工艺制备而成^[1-4]。由于其具有良好的弹性、强度和吸水膨胀性能, 近些年大规模用于国内高含水油田深部调剖, 以封堵地层高渗水流通道, 增加后续水驱或聚合物的驱波及效率, 提高油田采收率。

体膨型凝胶颗粒由地面注入地层后, 通过自身

形变和弹性恢复深入地层, 在油藏环境下吸水膨胀封堵地层高渗区域, 从而改变水驱通道, 实现深部液流转向的目的^[5-7]。目前, 常规的预交联体膨型凝胶颗粒初始吸水速率过快, 耐盐性不足, 在进入地层前就已吸水接近饱和, 一方面限制了凝胶颗粒的深部运移能力; 另一方面导致其进入地层后封堵效率降低。

针对常规体膨型凝胶颗粒常温下吸水速率过

收稿日期: 2017-10-15; 修回日期: 2018-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51404039); 中国石油科技创新基金项目(2014D-5006-0309)

作者简介: 秦义(1987-), 男, 在读博士, 主要从事提高采收率以及调剖堵水方面的研究, qinyi0002012@126.com; 张顶学(1976-), 男, 博士, 副教授, 主要从事调剖堵水方面的研究, 通讯联系人, zdx7773@163.com。

快、耐盐性不足的问题,通过引入耐盐性单体改善凝胶颗粒耐盐性,同时加入强吸附性的纳米颗粒,控制凝胶颗粒常温下的吸水速率,提高其在高温、高盐条件下的膨胀倍数,合成具有缓膨、耐盐性的纳米复合凝胶颗粒(NCPG),为油田深部调剖提供物质基础。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:丙烯酰胺(AM),工业级,济宁宏伟化工有限公司生产;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业级,济南贝亚特化工科技有限公司生产;锂皂石纳米颗粒(Laponite),YK-RD型,南京百益可新材料科技有限公司生产;过硫酸铵、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺、氢氧化钠、盐酸,分析纯,国药化学试剂有限公司生产;实验所用地层水取自安塞油田,地层水成分如表1所示。

表1 安塞油田地层水离子质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

总矿化度	Na^+/K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	水型
81521.2	25685.5	4585.6	850.6	49358.5	658.8	382.1	CaCl_2

实验仪器:Boxun 恒温干燥箱、JJ-1 型电动磁力搅拌器,上海精科仪器有限公司生产;FA1004B 型电子天平,上海平轩科学仪器有限公司生产。

1.2 纳米复合凝胶颗粒的制备

量取 100 mL 清水,按质量比将 AM、AMPS 先后加入水中,搅拌至完全溶解。然后加入称量好的纳米颗粒,磁力搅拌 2 h 至纳米颗粒溶胀,形成均匀的溶液,最后加入交联剂和引发剂。将配制的溶液置于 60℃ 恒温水浴锅中反应 6 h 后取出,胶体剪碎成粒径约 2~5 mm 的胶粒。

1.3 吸水膨胀倍数的测定

将称量好的凝胶颗粒浸泡在水中,定时测量凝胶颗粒的质量,其吸水膨胀倍数(Q)计算式为:

$$Q = (M_t - M_0) / M_0$$

式中: Q 为膨胀倍数, g/g ; M_t 为吸水后凝胶颗粒质量, g ; M_0 为干凝胶颗粒质量, g 。

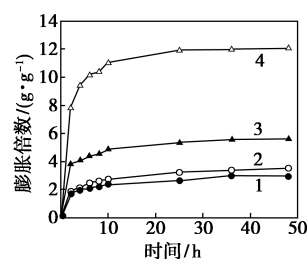
2 实验结果与讨论

2.1 NCPG 配方优化

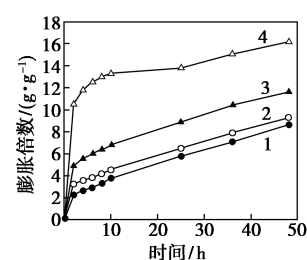
2.1.1 单体质量比的影响

保持单体总质量分数 20% 不变,考察不同单体质量比对纳米复合凝胶颗粒吸水膨胀性能的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,随着 AMPS 质量分数的增加,凝胶颗粒的膨胀倍数及吸水速率均

逐渐增加。这是由于 AMPS 分子链上带有强亲水性的磺酸基,AMPS 质量分数增加,凝胶网络结构上磺酸基团增多,因而凝胶颗粒的膨胀倍数和吸水速率均增加。另外,随着温度的增加,凝胶颗粒的膨胀倍数也呈上升趋势。当 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS})$ 为 16:4 时,凝胶颗粒在常温和 80℃ 下的膨胀倍数分别为 12.1、14.8 和 16.2。此时,凝胶颗粒在常温下的膨胀倍数达到 80℃ 时的 75% 左右,表明 AMPS 质量分数较高会导致凝胶颗粒吸水速率加快,不利于凝胶颗粒进行深部调剖。而当 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS})$ 为 18:2 时,凝胶颗粒在常温下和 80℃ 下膨胀倍数分别为 5.6 和 11.7,此时凝胶颗粒由地面注入地层后仍具有一定的膨胀性。



(a) 常温下



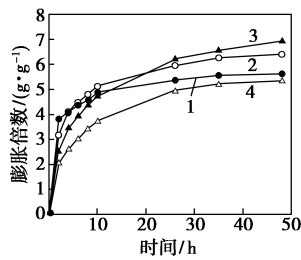
(b) 80℃ 下

1—未加 AMPS; 2— $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 19 : 1$;
3— $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 18 : 2$; 4— $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 16 : 4$

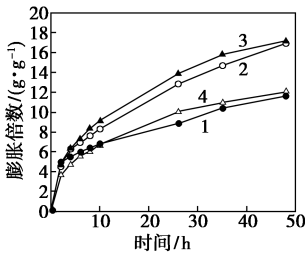
图 1 单体质量比对 NCPG 吸水性能的影响

2.1.2 纳米颗粒的影响

固定单体质量比为 18:2,考察不同质量分数的纳米颗粒对凝胶吸水性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着纳米颗粒质量分数的增加,凝胶颗粒在常温和 80℃ 下吸水膨胀倍数先增加后降低。当纳米颗粒质量分数为 0.75% 时,凝胶颗粒的吸水倍数最高。与图 1 对比可以看出,常温下纳米颗粒对凝胶颗粒吸水性能的增强并不明显,而在高温下凝胶颗粒的膨胀倍数明显提高。这是由于温度的上升导致纳米颗粒片层结构扩大,吸水膨胀倍率增加,从而有效地提高了凝胶颗粒的吸水性能。实验结果表明,纳米颗粒的引入提高凝胶颗粒膨胀倍数的同时也有效地增强了其缓膨性。



(a) 常温下



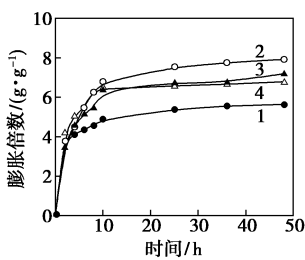
(b) 80°C 下

1—未加 Laponite; 2— $w(\text{Laponite}) = 0.5\%$;
3— $w(\text{Laponite}) = 0.75\%$; 4— $w(\text{Laponite}) = 1.0\%$

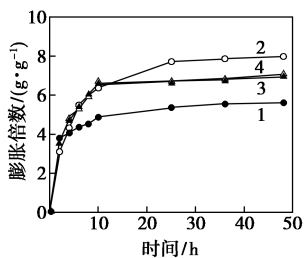
图 2 纳米颗粒对 NCPG 膨胀倍数的影响

2.1.3 交联剂的影响

固定 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS})$ 为 18:2, 考察交联剂质量分数对凝胶颗粒吸水膨胀性能的影响, 结果如图 3(a) 所示。由图 3(a) 可以看出, 随着交联剂质量分数的增加, 凝胶颗粒的吸水性能先增加后降低。最佳交联剂质量分数为 0.05%。这是由于交联剂质量分数较低时, 体系中存在许多未交联的单体, 使凝胶网络结构疏松, 聚合物分子质量较低, 可吸水基



(a) 交联剂



(b) 引发剂

1— $w = 0.04\%$; 2— $w = 0.05\%$; 3— $w = 0.06\%$; 4— $w = 0.075\%$

图 3 交联剂和引发剂质量分数对 NCPG 膨胀倍数的影响

团少, 因而凝胶吸水膨胀性能差。当交联剂质量分数较高时, 形成的凝胶内部交联密度过大, 无法提供足够的空间容纳水分子, 导致凝胶颗粒的膨胀性能下降。

2.1.4 引发剂的影响

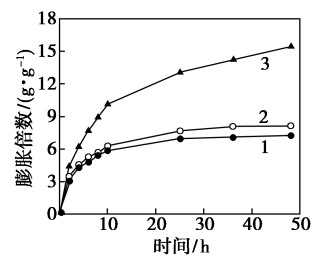
固定单体质量比为 18:2, 考察引发剂质量分数对凝胶颗粒吸水性能的影响, 结果如图 3(b) 所示。结果表明, 随着引发剂质量分数增加, 凝胶颗粒的吸水性能先增加后降低。引发剂的最佳质量分数为 0.05%。当引发剂质量分数较低时, 聚合时产生的自由基较少, 凝胶体系反应不完全且交联密度低, 因而凝胶吸水膨胀倍数低。引发剂质量分数较高, 产生的自由基过多, 会加速聚合速率, 同时也增加了链终止反应速率, 导致聚合物分子质量较低, 凝胶颗粒的吸水膨胀性能反而降低。

综上所述, 纳米复合凝胶颗粒的最优配方为: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 18 : 2$, Laponite 质量分数为 0.75%, 交联剂质量分数为 0.05%, 引发剂质量分数为 0.05%。

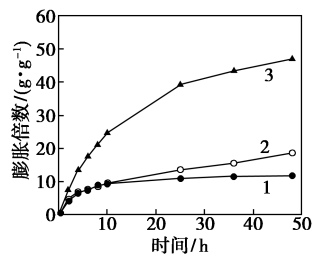
2.2 NCPG 性能研究

2.2.1 pH 敏感性

分别在 pH 为 5、7、9 的水中测定 NCPG 的膨胀倍数, 考察溶液 pH 对 NCPG 膨胀倍数的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着 pH 的增加, NCPG 在常温 and 80°C 下的吸水膨胀倍数也逐渐增加。NCPG 在中性和弱酸性的水中膨胀倍数变化不大, 但在碱性条件下膨胀倍数大幅增加。这是由于



(a) 常温下



(b) 80°C 下

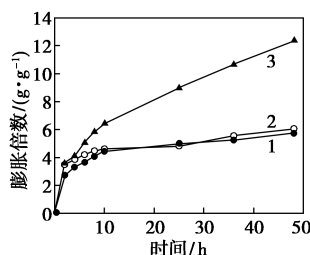
1—pH=5; 2—pH=7; 3—pH=9

图 4 水的 pH 对 NCPG 膨胀倍数的影响

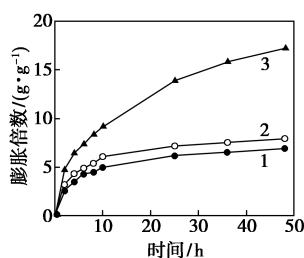
Laponite 的八面体晶片结构使得其具有电负性和良好的吸附性,且其吸附性随水溶液 pH 的增加而提高^[8-9]。因而引入 laponite 纳米颗粒也会赋予 NCPG pH 敏感性,在偏碱性条件下可吸附更多的水分子。

2.2.2 耐盐性

分别测定了 80℃ 下纳米复合凝胶颗粒在清水和地层水中的吸水膨胀性能,考察矿化度对 NCPG 吸水性能的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,NCPG 在盐水中的吸水膨胀倍数明显低于清水,这是由于盐水中存在大量的金属盐离子,可渗入聚合物网络结构中,在聚合物分子链表面形成双电子层,从而抑制凝胶的吸水膨胀。但由于凝胶网络结构中引入耐盐性较强的磺酸基以及 laponite 自身良好的离子交换性和膨胀性,在 80℃ 下,NCPG 在矿化度为 81 521.2 mg/L 的地层水中静置 48 h 仍可吸水膨胀 12.4 倍,与 80℃ 下清水中的膨胀倍数相比下降了 33.7%。表明 NCPG 具有良好的抗盐性,同时在高矿化度的盐水中也表现出了良好的缓膨性。



(a) 在地层水中



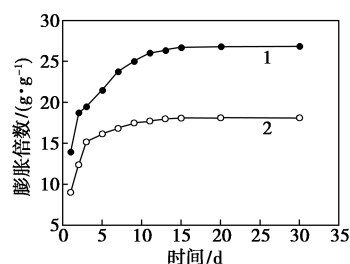
(b) 在清水中

1—常温;2—50℃;3—80℃

图 5 不同温度下 NCPG 的膨胀倍数

2.2.3 热稳定性

80℃ 下测定 NCPG 在地层水中的膨胀倍数,考察 NCPG 在油藏环境下的热稳定性,同时与其在清水中的膨胀倍数进行对比,实验结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 80℃ 下,NCPG 在清水和盐水中静置 30 d 的膨胀倍数分别为 26.8 和 18.9 倍,在盐水中吸水 7 d 达到饱和状态。表明 NCPG 具有良好的热稳定性,可在油藏环境下稳定膨胀 30 d 以上,适用于 80℃ 以上高盐油田的深部调剖。



1—清水;2—盐水

图 6 NCPG 的热稳定性

3 结论

通过 AM/AMPS/Laponite 在水溶液中共聚制备纳米复合凝胶颗粒(NCPG),并进行了性能评价,具体结论如下:

(1) 考察了单体质量比、纳米颗粒质量分数、交联剂质量分数和引发剂质量分数对 NCPG 的影响,得到最优配方: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 18 : 2$,Laponite 质量分数为 0.75%,交联剂质量分数为 0.05%,引发剂质量分数为 0.05%。

(2) NCPG 具有良好的缓膨性,在常温下膨胀倍数较小,而在 80℃ 具有良好的吸水性能。

(3) NCPG 具有 pH 敏感性,在偏碱性的水中其膨胀性能会大幅度提高。

(4) NCPG 具有良好的耐盐性和热稳定性,80℃ 下地层水中吸水饱和可膨胀 18.1 倍,并保持稳定 30 d 以上。

参考文献

- [1] 邓生富,魏发林,吴蒙,等.预交联凝胶颗粒调剖堵水剂的研究进展[J].精细石油化工进展,2011,12(9):17-20.
- [2] 康万利,徐浩,杨红斌,等.预交联凝胶颗粒膨胀性能的影响因素[J].石油与天然气化工,2014,43(6):662-665.
- [3] 唐山,孙丽萍,蒲万芬,等.体膨颗粒深部调剖技术研究[J].应用化工,2012,41(5):771-773.
- [4] 宋官龙.耐温耐盐预交联凝胶颗粒的性能研究[J].现代化工,2016,36(7):100-103.
- [5] 李东旭,侯吉瑞,赵凤兰,等.预交联颗粒调剖性能及粒径与孔隙匹配研究[J].石油化工高等学校学报,2010,23(2):25-29.
- [6] Imqam A, Wang Z, Bai B. Preformed-particle-gel transport through heterogeneous void-space conduits[J].SPE J,2017,22(5):1437-1447.
- [7] 马红卫,刘玉章,李宜坤,等.柔性转向剂在多孔介质中的运移规律研究[J].石油钻采工艺,2007,29(4):80-83.
- [8] Hegyesi N, Vad R T, Pukanszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge[J]. Applied Clay Science, 2017, 146:50-55.
- [9] 张晚佳. 锂皂石的制备及应用情况[J]. 化工管理, 2016, 33(11): 91-93. ■