

Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM)复合微球 调剖剂的制备及性能研究

李谦定,王甜甜*,孟祖超,马士越

(西安石油大学 化学化工学院,陕西 西安 710065)

摘要:采用共沉淀法制得纳米 Fe₃O₄ 粒子, SiO₂ 包覆处理后用 KH-570 对其进行表面改性, 后采用分散聚合法制得 Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) 聚合物复合微球。通过红外光谱、电镜扫描、激光粒度分析等手段对微球的 Fe₃O₄@SiO₂ 内核和 P(MA-AM) 聚合物外壳的复合结构进行了表征。通过对聚合物复合微球溶胀性能、封堵性能的试验表明, 该微球具有良好的吸水膨胀性、耐温抗盐性以及一定的封堵运移能力, 可以用于注水井的深度调剖; 同时, 在用于注水井调剖驱油剂使用时, 若被挤入油层随采出液携带出时, 也可采用磁性分离处理, 是具有应用潜力的磁性调剖堵水剂。

关键词: 聚合物复合微球; 分散聚合; 扫描电镜; 调剖堵水; 磁性分离

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)12-0067-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.12.017

Synthesis and properties of Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) polymer microspheres as profile-control agent

LI Qian-ding, WANG Tian-tian*, MENG Zu-chao, MA Shi-yue

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Fe₃O₄ nanoparticles are synthesized using co-precipitation method. The surface modification of Fe₃O₄ particles has been done by KH-570 after coated with SiO₂. Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) polymer composite microsphere is synthesized using dispersion polymerization. The complex structures of Fe₃O₄@SiO₂ (kernel) and P(MA-AM) (polymer shell) are characterized by infrared spectra, scanning electron microscopy and laser size analysis. The research of swelling capacity and sealing ability show that the as-prepared polymer composite microsphere has good water swelling performance, plugging ability, salt and temperature resistance. It can also be used for depth profile control in water injector. Besides that, when Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) is carried out with produced liquid, it can be separated by magnetic method as well, which makes it more promising as a magnetic water-plugging agent.

Key words: polymer composite microspheres; dispersion polymerization; SEM; profile control water plugging; magnetic separation

目前我国大多数油田都进入高含水开发期, 油层出水最终会降低油田开采率。油井出水后, 确定出水层位, 然后采用堵水方法进行封堵。堵水的目的就是控制产水层中水的流动和改变水驱油中水的流动方向, 提高水驱油效率, 使得油田的产水量在一段时间内下降或稳定, 以保持油田增产或稳产, 提高油田最终采收率^[1-6]。

国内外常用的调剖堵水剂有无机粒子堵水剂、弱凝胶深部堵剂、胶态分散凝胶堵剂、预交联体膨型颗粒堵剂以及聚合物微球调剖堵水剂等^[7], 这些调剖堵水剂都各自存在一些缺陷, 调剖堵水效果不理想。无机堵剂堵水强度高, 能封堵高渗透层带, 但封堵太死, 不能移动, 容易绕流并且有效期短, 使重复调驱工作变的困难, 不利于深度调剖; 有机调剖堵水

剂优点在于堵而不死, 能够运移, 可以实现深度调驱, 但强度不高, 不能封堵高渗透层, 容易被注入水突破, 有效时间比较短。无机/有机聚合物微球调剖技术是近几年发展起来的一种深度调剖堵水技术, 其兼有无机组分的高封堵强度及有机组分吸水膨胀运移变形能力, 结构稳定, 具有良好的应用潜力^[8-11]。若在聚合物复合微球中加入磁性成分, 将赋予微球可磁性分离的特性, 使得采出液的处理变的相对容易一些^[12]。

笔者基于此进行选题, 研制出新型 Fe₃O₄@SiO₂/P(MA-AM) 复合微球调剖剂, 该调剖剂利用无机组分增强封堵强度, 有机组分聚合物层吸水膨胀具有弹性和变形性, 有利于进入地层深部, 提高调剖性能。

收稿日期: 2015-06-25

基金项目: 陕西省教育厅科学研究计划专项项目(14JK1569); 陕西省科技厅基金项目(2013JQ2015)

作者简介: 李谦定(1959-), 男, 硕士, 教授, 研究生导师, 主要从事油气田化学和精细化工方面的教学与科研工作, qdli@xsyu.edu.cn; 王甜甜(1990-), 女, 硕士生, 主要从事油气田化学和精细化工方面的研究, 通讯联系人, 547147759@qq.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:三氯化铁(FeCl_3)、二氯化亚铁(FeCl_2)、正硅酸乙酯(TEOS)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA)、丙烯酰胺(AM)、马来酸酐(MA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和氯化钠(NaCl),以上均为分析纯试剂。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪(FI-IR);扫描电子显微镜(SEM);激光粒度分析仪。

1.2 聚合物复合微球的制备

采用共沉淀法制得 Fe_3O_4 粒子^[13],并利用 stöber 方法使 SiO_2 对磁性 Fe_3O_4 粒子进行包覆, KH-570 作为表面修饰剂对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粒子表面进行修饰改性^[14-15]。取一定量改性好的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粒子放入 100 mL 三口烧瓶中,向其中加入 14 mL 无水乙醇和 30 mL 乙酸乙酯的混合液,超声分散 15 min,依次加入 0.4 g 聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、4 g 丙烯酰胺(AM)和马来酸酐(MA),分散均匀后在 70℃ 水浴加热下电动搅拌,最后加入 0.024 g 交联剂 NMBA、0.032 g 引发剂 AIBN 后通氮气鼓泡除氧 15 min 后密封,电动搅拌 10 h 后进行高速离心分离,用无水乙醇洗涤 5 遍后,真空干燥得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 聚合物复合微球。采用红外光谱(FI-IR)、扫描电镜(SEM)对微球的结构进行表征。

1.3 聚合物复合微球的溶胀性能研究

配制质量分数为 400 mg/L 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 微球水溶液,通过加入氯化钠配制不同矿化度的微球溶液;超声分散均匀后放入烘箱,利用激光粒度仪考察温度、溶胀时间对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 微球粒径的影响。

1.4 聚合物复合微球的封堵性能研究

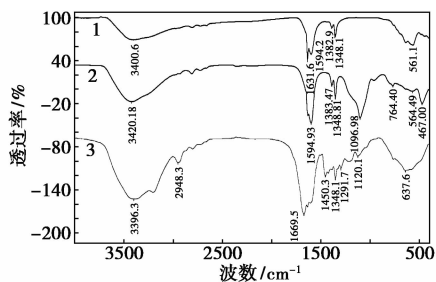
利用微孔膜过滤装置考察 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 聚合物复合微球封堵性能,实验装置及步骤详见文献[16]。实验所用玻璃微纤维滤膜为 GF/A 型,孔径为 1.2 μm ,膜直径为 47 μm 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球的红外光谱分析

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$

(AM)的红外光谱如图 1 所示。



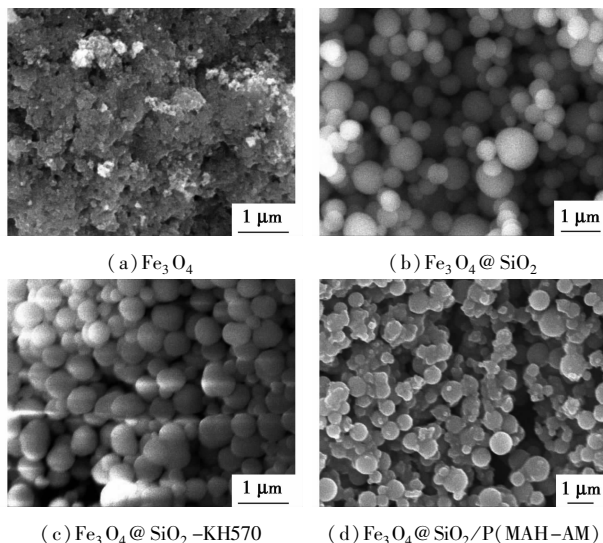
1— Fe_3O_4 ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$; 3— $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$

图 1 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$ 红外光谱

由图 1 可以看出,谱线 1 中, Fe_3O_4 的特征吸收峰分别出现在 3 400.6、561.1 cm^{-1} ,表明制备的粒子为 Fe_3O_4 ;谱线 2 中,764.40 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动峰,1 096.98 cm^{-1} 处的峰为 Si—O—Si 键的反振动伸缩振动峰,467.00 cm^{-1} 为 O—Si—O 键的弯曲伸缩振动峰,表明 Fe_3O_4 粒子表面形成了 SiO_2 结构;谱线 3 中,3 199.26 cm^{-1} 处为酰胺中 N—H 键的伸缩吸收振动峰,2 948.25 cm^{-1} 处为饱和 C—H 键伸缩振动峰,1 669.45 cm^{-1} 处为酰胺中 C=O 的伸缩振动峰,1 348.05 cm^{-1} 处为马来酸酐中 C—O 键伸缩振动吸收峰,表明两单体间发生了共聚反应。谱线 3 中 SiO_2 的特征吸收峰消失,说明聚合反应后无机粒子均被包覆在微球内部。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球的扫描电镜分析

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{KH570}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$ 的 SEM 图如图 2 所示。



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{KH570}$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$
图 2 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{KH570}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 / \text{P}(\text{MAH}-\text{AM})$ 的 SEM 图

由图2(a)可以看出,共沉淀法制得的纳米 Fe_3O_4 颗粒具有一定的球形形貌,但由于其自身的磁性特征,出现明显的团聚现象。由图2(b)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合粒子形貌规整,为规则的圆球形,粒径大多分布在 200 ~ 500 nm 之间,单分散性好,并没有出现团聚现象。由图2(c)可以看出,用 KH-570 改性后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 复合粒子的形貌较改性前复合粒子球形表面更为平滑,粒径大小基本无变化,粒径分布较为均一,分散性良好。由图2(d)可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球亦有较为规整的球形形貌,微球粒径分布在 0.5 ~ 1 μm 之间,平均粒径为 800 nm。与 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 微球相比,粒径增大了几百纳米,也说明聚合物 P(MA-AM) 对无机粒子进行了有效的包覆。

2.3 聚合物复合微球的溶胀性研究

2.3.1 矿化度对聚合物复合微球溶胀后粒径的影响

配制 50 mL、浓度为 400 mg/L 的聚合物复合微球溶液 6 份,超声震荡分散均匀,加入 NaCl,配制矿化度分别为 0、2 000、5 000、10 000、20 000、50 000 mg/L 的溶液,待 NaCl 溶解完全,60 $^{\circ}\text{C}$ 下密封放置,溶胀 3 d,用激光粒度分析仪测定微球水力学粒径,考察矿化度对聚合物复合微球溶胀性的影响,结果如图 3 所示。

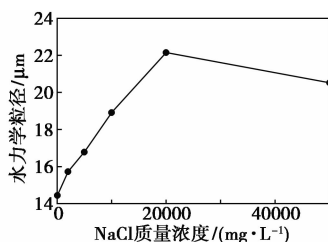


图3 矿化度与粒径的关系

由图3可以看出,矿化度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球的溶胀性能具有一定的影响。随 NaCl 质量浓度(即矿化度)的升高,微球粒子的直径呈先上升后下降的趋势。当 NaCl 质量浓度为 0 mg/L 时,复合微溶胀 3 d 后粒径由初始的 1 μm 增至 14.46 μm ; 当 NaCl 质量浓度增大至 20 000 mg/L 时,复合微球的溶胀后粒径达到最大,约为 22.14 μm ; 继续增加 NaCl 质量浓度至 50 000 mg/L 时,复合微球粒径反而开始减小,为 20.52 μm 。因此,适量的矿化度对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球的溶胀性有一定的促进作用,但矿化度过大对复合微球的溶胀性能会产生一定的

抑制作用,这是由于微球中含有很多亲水基团如 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COO}-$ 等具有很强的水化能力,基团的静电斥力会使分子链舒展变长,粒径增大;当矿化度过大时,电解质的加入使得已电离基团电子层变薄,粒径变小。另外电解质浓度势差也使水分难以再进入微球,从而使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球水力学粒径变小。

2.3.2 温度对聚合物复合微球溶胀后粒径的影响

将 4 份质量浓度为 400 mg/L、矿化度为 20 000 mg/L 的聚合物复合微球分散体系分别置于 25、40、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 下溶胀 3 d,用激光粒度分析仪测定微球水力学粒径,考察温度对聚合物复合微球溶胀性的影响,结果如图 4 所示。

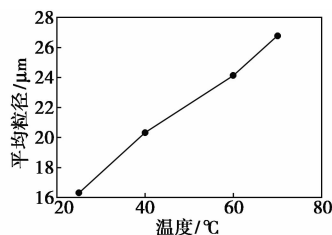


图4 温度与粒径的关系

由图4可知,复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 的水力学粒径随溶胀温度的增加而增大。当温度由 25 $^{\circ}\text{C}$ 增加至 70 $^{\circ}\text{C}$,复合微球的粒径由 16.30 μm 增大至 26.77 μm 。这是由于复合微球的吸水膨胀为吸热过程,随着温度的升高,微球的溶胀速率变快,微球内部分子链不断舒展伸长,从而使粒径不断增大。

2.3.3 溶胀时间对聚合物复合微球溶胀后粒径的影响

将 4 份质量浓度为 400 mg/L、矿化度为 20 000 mg/L 的聚合物复合微球分散体系在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下分别溶胀 3、6、9、12 d 后,用激光粒度分析仪测定微球水力学粒径,考察溶胀时间对聚合物复合微球溶胀性的影响,结果如图 5 所示。

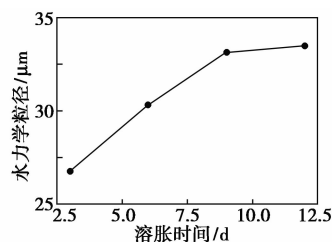


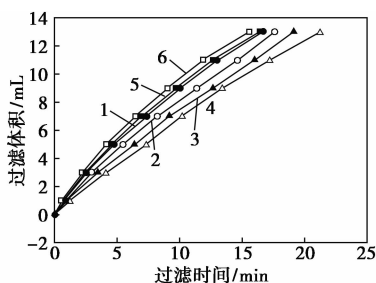
图5 溶胀时间与粒径的关系

由图5可知,复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 的水力学粒径随溶胀时间的增加呈现增大的

趋势。与溶胀 3 d 相比,溶胀 9 d 时复合微球的粒径增大至 33.14 μm ,当溶胀时间为 12 d 时,微球粒径为 33.48 μm ,增加趋势已不明显。这是由于随着溶胀时间的增长,溶液中的水不断地进入微球内部,使得微球内部水化分子链不断地得到舒展伸长,粒径增大;当分子链伸展到最大时,复合微球的粒径也趋于稳定。表明该复合微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 具有良好的稳定性。

2.4 聚合物复合微球的封堵性研究

配制质量浓度为 400 mg/L 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 微球水溶液(用去离子水),在 70 $^\circ\text{C}$ 中恒温膨胀不同时间后,考察微球分散体系过滤时间随过滤体积的变化关系,结果如图 6 所示。



1—1 d;2—3 d;3—5 d;4—7 d;5—9 d;6—11 d

图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 微球溶胀不同时间后过滤体积与过滤时间的关系

由图 6 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 微球溶胀不同天数后,过滤体积随过滤时间的变化曲线斜率均减小,表明此复合微球对滤膜具有一定的封堵性。且封堵性能随溶胀时间的增加呈现先增强后减弱的趋势,溶胀 7 d 时封堵效果最佳,随后封堵效果逐渐减弱。这是由于随着溶胀时间的增长,水分子慢慢进入微球内部,使微球体积增大,由于内核无机粒子使微球具有一定的刚性,不易变形,容易滞留在滤膜表面,从而实现封堵。而随溶胀时间进一步增长,微球水化能力减弱,变形运移能力逐渐增强,从而更容易透过滤膜,使得封堵效果变差。

3 结论

(1) 采用分散聚合的方法成功制备出 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 二元共聚复合微球,其以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 粒子为内核,利用化学键结合 $\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 外壳,结构稳定,具有良好的球形形貌,粒径为微米级,符合孔喉所需调剖微球的尺寸。

(2) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球具有良

好的吸水膨胀性能,粒径可膨胀至初始粒径的 10 倍以上,并具有一定的耐温、耐盐性。

(3) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球能对 1.2 μm 孔径的核孔滤膜起到封堵作用。随着时间的增加,封堵能力呈先增大后减小的趋势,具有一定的封堵强度和运移变形能力,是具有一定应用潜力的深度调剖驱油剂。

参考文献

- [1] 李宜坤,覃和,蔡磊. 国内堵水调剖的现状与发展趋势[J]. 钻采工艺,2006,29(5):105-106.
- [2] 赵梦云,张锁兵,欧阳坚,等. 国内深部调驱技术研究进展[J]. 内蒙古石油化工,2010,36(6):73-75.
- [3] 展金城,李春涛. 高含水期堵水工艺技术探讨[J]. 胜利油田职工大学学报,2007,21(1):37-38.
- [4] 熊春明,唐孝芬. 国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J]. 石油勘探与开发,2007,34(1):83-88.
- [5] 殷艳玲,张贵才. 化学堵水调剖剂综述[J]. 油气地质与采收率,2003,10(6):64-66.
- [6] 李建忠,武天海,冯广正,等. 国内油田堵水调剖的研究与应用现状[J]. 广东化工,2012,39(1):53-54.
- [7] 肖传敏,王正良. 油田化学堵水调剖综述[J]. 精细石油化工进展,2003,4(3):43-46.
- [8] 林莉莉,郑晓宇,刘可成,等. 分散聚合法制备深部调剖用交联聚合物微球[J]. 油田化学,2014,31(3):361-365.
- [9] 刘阳玲,涂伟霞. 高抗盐型均一尺度聚合物复合微球调剖剂的研究[J]. 石油天然气学报:江汉石油学院学报,2014,36(10):189-194.
- [10] 雷光伦,郑家朋. 孔喉尺度聚合物微球的合成及全程调剖驱油新技术研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2007,31(1):87-90.
- [11] 涂伟霞,王崇刚. 新型孔喉尺度无机-有机聚合物复合微球调剖驱油剂研制[J]. 中国海上油气,2011,23(4):243-246.
- [12] 夏海虹. 磁性聚合物复合微球调剖堵水剂的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.
- [13] DANG Gaofei, SHI Yan, FU Zhifeng, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PS} @ \text{PAMAM}-\text{Ag}$ magnetic nanocatalysts and their recoverable catalytic ability[J]. Chinese Journal of Catalysis,2012,33(4):651-658.
- [14] 冯辉霞,刘静晨,张德懿,等. 超顺磁性纳米 Fe_3O_4 的制备、表面改性方法与应用研究[J]. 应用化工,2011,40(7):1249-1253.
- [15] 刘冰,王德平,黄文昆,等. 溶胶-凝胶法制备核壳 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合纳米粒子的研究[J]. 无机材料学报,2008,23(1):33-38.
- [16] 林梅钦,韩飞雪,李明远,等. 核微孔滤膜评价交联聚合物溶液封堵性质的研究[J]. 膜科学与技术,2003,23(2):11-14. ■