

# Study on Improving Plugging Performance of Polyurethane Plugging Agent by Modified Nano-SiO<sub>2</sub>

Xiaobo Lu<sup>1,2</sup>, Yao Lu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: [luyao1h@126.com](mailto:luyao1h@126.com)

Received: Apr. 27<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 11<sup>th</sup>, 2018; published: May 18<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

In this paper, the water plugging technology is studied, in view of the problem of high water cut of oil recovery fluid. The nano-SiO<sub>2</sub> was modified by silane coupling agent KH-560. The plugging test of the modified nano-SiO<sub>2</sub>/polyurethane composite plugging agent was carried out. After adding modified nano-SiO<sub>2</sub>, the results show that the plugging agent obviously improves the sealing performance of temperature resistance. Plugging temperature of 5% modified Nano-SiO<sub>2</sub> plugging agent can reach 100°C, the plugging efficiency is 99%, and the effect of water plugging and non-blocking oil is remarkable.

## Keywords

Polyurethane, Plugging Agent, Plugging, Nano-SiO<sub>2</sub>

---

# 改性纳米SiO<sub>2</sub>提高聚氨酯封堵性能研究

卢小波<sup>1,2</sup>, 路遥<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院理化技术研究所, 北京

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京

Email: [luyao1h@126.com](mailto:luyao1h@126.com)

收稿日期: 2018年4月27日; 录用日期: 2018年5月11日; 发布日期: 2018年5月18日

\*通讯作者。

## 摘要

本文针对开采石油采出液含水高的问题, 进行堵水技术研究。采用偶联剂KH-560对纳米SiO<sub>2</sub>进行改性, 制备改性纳米SiO<sub>2</sub>/聚氨酯堵剂并进行封堵测试。结果表明, 添加改性纳米SiO<sub>2</sub>后的堵剂, 明显提高了耐温封堵性能。添加含量5%改性纳米SiO<sub>2</sub>的堵剂, 使封堵温度达到100℃, 封堵效率99%。并具有堵水不堵油的显著效果。

## 关键词

聚氨酯, 堵剂, 封堵, 纳米SiO<sub>2</sub>

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

目前我国石油开采仍以注水驱油为主, 并处于开采中后期, 油井采出液含水非常高, 大多含水在90%以上, 现有的各种堵水技术有效性很低, 如何有效堵水是油田降水增油技术中亟待解决的主要问题[1]。

堵水剂主要分无机和有机两大类, 无机类(硅酸盐、碳酸钙粉末等)存在的问题主要是容易堵死地层, 产生地层伤害; 有机类(凝胶类、聚合物冻胶类等)应用较多, 但使用效果往往受地层高温限制, 封堵效果差。因此开发适于高温油藏的有机类堵剂更有实用价值。聚氨酯作为灌浆材料用在工程防水、防渗漏使用, 具有性能优异、粘度低、可注入性好, 而且遇水容易分散、交联反应快, 形成的固结体强度大、抗渗抗压好、耐冲刷等优点[2], 常温下防水渗漏封堵具有很好的效果。如何将堵水性能优异的聚氨酯用于油田高温堵水, 目前尚少有报道。

聚氨酯有良好的防水性能, 但大多用于常温下使用, 为适用于地下高温油藏环境, 需要提高耐温性能。纳米SiO<sub>2</sub>作为无机填充材料, 不仅有无毒、无味、无污染、高硬度、高强度、耐摩擦、耐酸性等优异性, 能提高复合材料的强度、耐老化; 还有绝热性和耐高温性, 阻碍热传导过程, 提高复合材料分解温度[3]。但由于纳米SiO<sub>2</sub>的比表面积大, 表面有很多羟基, 有很强的亲水性, 很容易发生团聚, 表面性质的不同使得纳米粒子在有机相中很难均匀分散, 直接填充往往会导致复合材料性能的降低。在填充前首先必须对其进行表面改性, 文献报道大多在常温条件下使用的高分子材料进行改性研究[4] [5] [6]。本文采用KH-560对纳米SiO<sub>2</sub>进行改性, 添加到聚氨酯浆液中, 测试其耐高温性能及封堵效果。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料与仪器

材料: 聚氨酯堵剂, 实验室自制; 纳米SiO<sub>2</sub>, 7~40 nm, 阿拉丁试剂; KH-560( $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷),  $\geq 98.0\%$ , 国药集团化学试剂公司; 无水乙醇, 分析纯, 北京化工厂; 石英砂, 40~70目, 北京市三八石英厂。

仪器: 环境扫描电子显微镜, QUANTA FEG 250型, 美国; 傅里叶红外光谱仪, Varian 3100, 美国Varian公司; 平流泵, 2PB00C, 北京卫星制造厂; 岩芯填砂管、岩芯夹持器、多路恒温控制系统、活塞

容器, 扬州华宝石油仪器有限公司; 压力表, 0~40 MPa, 西安仪表厂。

## 2.2. 试验方法

### 2.2.1. 聚氨酯堵剂制备

聚氨酯堵剂的制备主要用多异氰酸酯与多羟基化合物反应生成聚氨酯预聚体, 再加入催化剂、稳定剂、乳化剂等助剂, 配制成多组分的化学浆液, 即得到聚氨酯堵剂[7][8]。

### 2.2.2. KH-560 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的堵剂制备

称取 5 g 纳米 SiO<sub>2</sub> 溶解在 150 ml 的乙醇中, 超声分散 30 min, 转入三口烧瓶内, 升温至 70℃, 滴加 15 ml 20%浓度 KH-560、乙醇、水的溶液, 持续搅拌, 反应 3 h, 反应产物用离心机在 1000 r/min 离心, 用去离子水和乙醇超声洗涤, 反复离心洗涤多次, 在烘箱 100℃烘干 12 h, 最终得到 KH-560 修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 白色粉末。将 KH-560 改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 配置好的溶液, 按一定比例与聚氨酯堵剂混合、搅拌、超声分散。

### 2.2.3. 封堵效果测试方法

模拟油藏条件, 将石英砂填充到耐温耐压岩芯管中, 并测其孔隙度, 用水饱和, 升温到测试温度, 将配置好的堵剂注入填砂管, 恒温 24 h 后, 分别恒定速度注入水或油测试其封堵压力。并计算其封堵效率和油水相应的渗透率。渗透率  $\kappa = \frac{Q\mu L}{\Delta P A}$ , 其中 Q——单位时间内流体通过岩石的流量, cm<sup>3</sup>/s; A——液体通过岩石的截面积, cm<sup>2</sup>;  $\mu$ ——液体的粘度, Pa·s; L——岩石的长度, cm;  $\Delta P$ ——液体通过岩石前后的压差, MPa。封堵率  $R = \left(1 - \frac{K_d}{K_w}\right) \times 100\%$ , 其中  $K_w$  未封堵岩芯渗透率,  $\mu\text{m}^2$ ;  $K_d$  封堵后岩芯渗透率,  $\mu\text{m}^2$ 。模拟岩芯封堵实验装置流程图见图 1

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 硅烷偶联剂 KH-560 改性纳米 SiO<sub>2</sub>

图 2 是 KH-560 和纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后的红外谱图, 未改性纳米 SiO<sub>2</sub> 在 3434 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰为—OH 的伸缩振动峰, 1636 cm<sup>-1</sup> 处为 O—H 的弯曲振动峰, 1109 cm<sup>-1</sup> 处强而宽的吸收带为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰, 810 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰, 474 cm<sup>-1</sup> 处为 Si—O 键的弯曲振动峰。硅烷偶联剂 KH-560 改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 在 3435 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰减弱, 在 2854 cm<sup>-1</sup> 处有亚甲基的特征峰, 2929 cm<sup>-1</sup> 处有甲基的特征吸收峰, 特征吸收峰出现, 说明改性纳米 SiO<sub>2</sub> 表面存在有机基团, 硅烷偶联剂

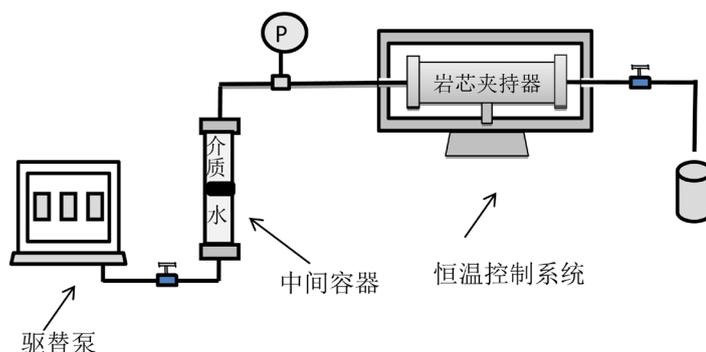


Figure 1. Flow chart of experimental device for simulating core plugging  
图 1. 模拟岩芯封堵实验装置流程图

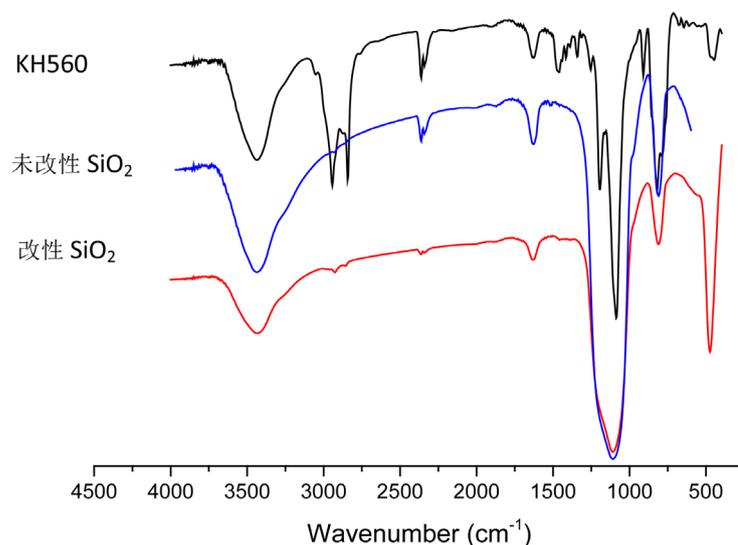


Figure 2. FT-IR spectra of KH-560 and unmodified/modified nano-SiO<sub>2</sub>  
 图 2. KH-560 和纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后的红外谱

KH-560 水解后, 与纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子表面的—OH 经过脱水缩合反应形成共价键, 纳米 SiO<sub>2</sub> 在 3435 cm<sup>-1</sup> 处的表面羟基减少, 吸收峰减弱, 硅烷偶联剂 KH-560 通过化学键合, 接枝到纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面。

从扫描电镜测试显示(图 3), 未改性纳米 SiO<sub>2</sub> 在无水乙醇中成块的团聚, 且团聚尺寸较大, 分散性差, 非常容易聚沉(图 3(a)); 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>, 在无水乙醇中, 团聚尺寸变小, 更容易分散(图 3(b)), 因为硅烷偶联剂 KH-560 水解基团能与纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面—OH 发生化学键合, 颗粒表面枝接有机链, 增加疏水亲油性, 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 能够很好的分散到有机溶剂内。

### 3.2. 耐温封堵性能测试

岩芯封堵前用水驱替的封堵压力稳定在 0.05 MPa, 封堵后水驱压力明显提高, 低温时高达 30 MPa。图 4 结果表明, 未添加改性纳米 SiO<sub>2</sub> 封堵后压力随温度升下降很快, 在温度 70℃ 以下有较好的封堵效果, 封堵率能达到 99% 以上, 但温度高于 80℃ 以后, 封堵压力降至封堵前状态, 失去了封堵作用。

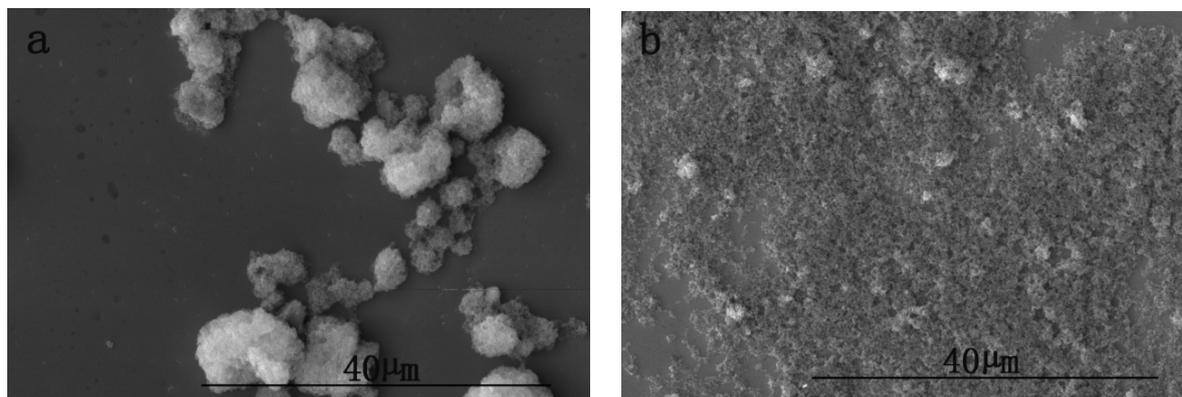
添加改性纳米 SiO<sub>2</sub> 后的封堵剂耐高温性能大有提高, 在 100℃ 还有一定的封堵压力(3.9 MPa), 封堵率达到 99%。因为改性纳米 SiO<sub>2</sub> 能均匀分散到堵剂内, 其表面有大量的活性基团与聚氨酯形成交联作用, 存在较强的键合力, 起到交联点作用, 改善堵剂在高温时的稳定性, 使堵剂能适应较高温度环境。

从图 5 分析表明, 未添加改性 SiO<sub>2</sub> 堵剂的岩芯, 在温度 80℃ 时, 封堵压力仅为 0.2 MPa, 封堵率则只有 75%, 封堵作用弱。添加改性 SiO<sub>2</sub> 堵剂的岩芯比未添加的封堵压力明显增大(14.4 MPa)。随着温度升高(80~110℃), 压力虽有下降(14.4~0.6 MPa), 但温度升高至 110℃, 封堵压力仍有 0.6 MPa, 封堵率达到 92%。说明添加改性 SiO<sub>2</sub> 后的封堵效果明显提高了耐温性能。

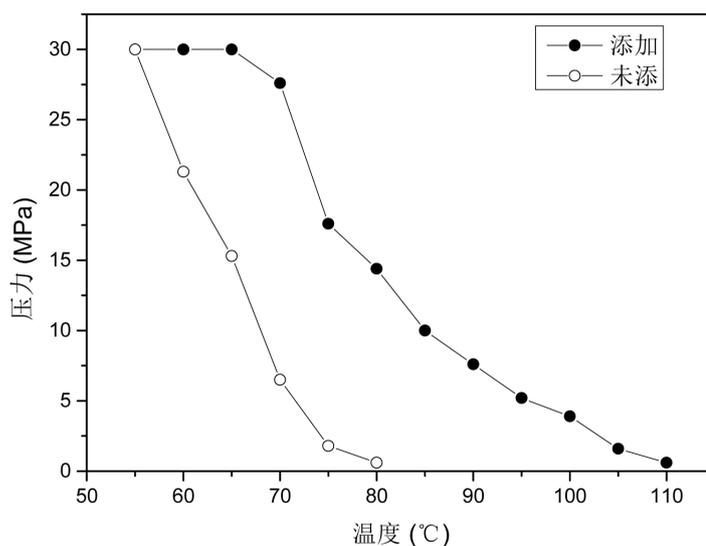
从添加改性 SiO<sub>2</sub> 的用量实验结果分析显示(图 6), 使用浓度不同, 封堵效果不同。添加改性 SiO<sub>2</sub> 占堵剂总量 5% 时, 封堵压力最大; 含量过低, 活性基团较少, 对形成交联作用弱; 含量过高, 改性 SiO<sub>2</sub> 在堵剂内, 容易团聚, 基团活性集中, 作用减弱。说明添加适量的改性 SiO<sub>2</sub> 才能有效提高耐温封堵效果。

### 3.3. 堵水不堵油特性

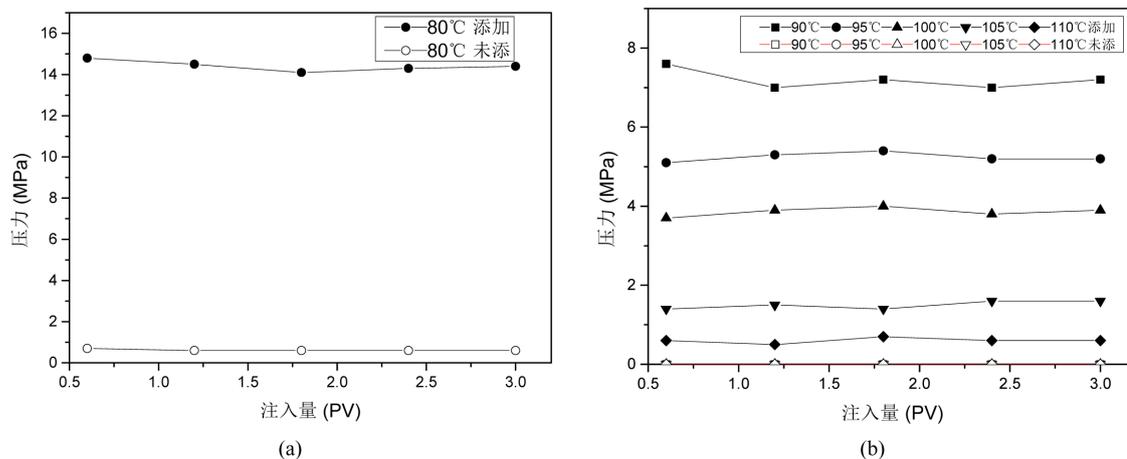
实验测试显示, 岩芯封堵后分别注水和油, 明显表现出对水、油阻力的大小不同(图 7)。水驱岩芯压力恒定在 6 MPa, 然后再油驱, 驱赶岩芯残留水后(压力升高再降低)油驱的压力仅恒定在 2 MPa, 明显体



**Figure 3.** Scanning Electron Microscopy of unmodified/modified nano-SiO<sub>2</sub>  
**图 3.** (a)未改性纳米 SiO<sub>2</sub> 和(b)改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的扫描电镜图



**Figure 4.** Change of core plugging pressure with temperature  
**图 4.** 岩芯封堵压力随温度的变化曲线



**Figure 5.** The curve of core plugging pressure changing with injection quantity. (a) 80°C; (b) 90°C - 110°C  
**图 5.** 岩芯封堵压力随注入量的变化曲线。(a) 80°C; (b) 90°C~110°C

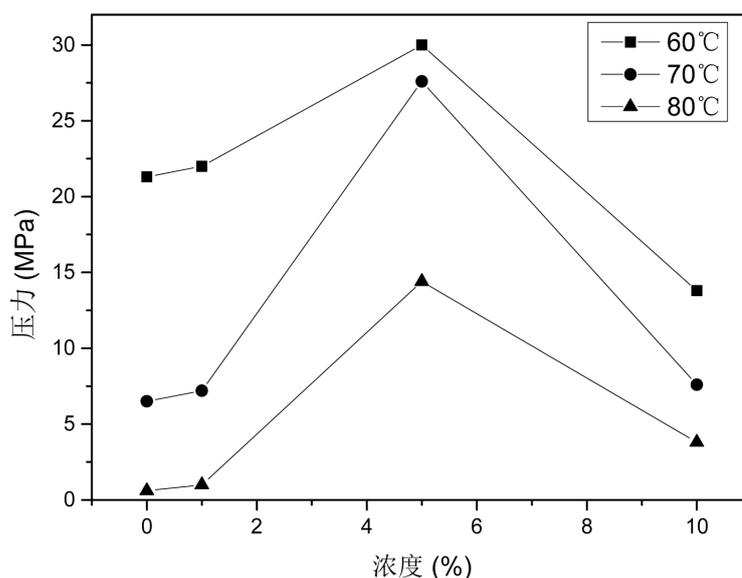


Figure 6. Pressure curve of core plugging with different concentration of modified Nano-SiO<sub>2</sub> plugging agent

图 6. 不同浓度的改性纳米 SiO<sub>2</sub> 堵剂岩芯封堵压力曲线

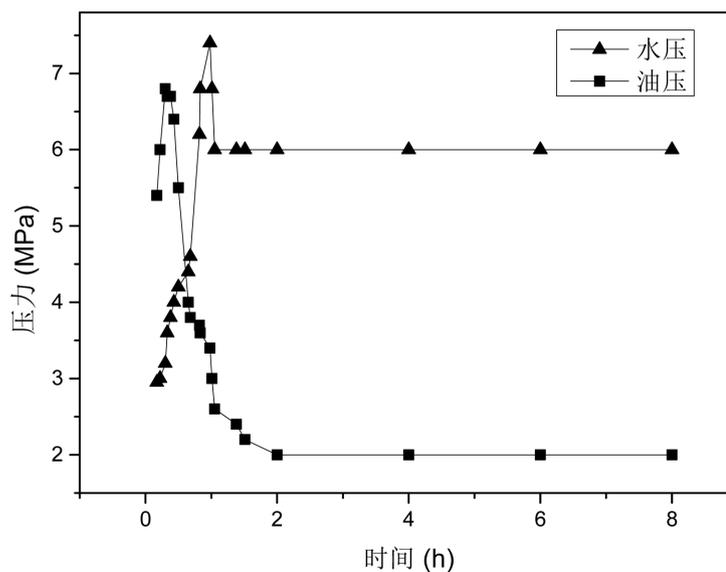


Figure 7. Plugging pressure curve of oil and water

图 7. 油和水的封堵压力曲线

现对油的阻力远小于水的阻力。说明堵剂对油具有透油性能，油水压差为 4 MPa。

对使用不同浓度的改性纳米 SiO<sub>2</sub>，在不同温度下的油水封堵压力测试显示(图 8)，添加改性纳米 SiO<sub>2</sub> 后的堵剂比未添加时，对水的封堵阻力均大于油的阻力，且油水压力差增大。在添加浓度为 5%，温度 70°C 时，压差值最大(14.8 MPa)，温度升高 100°C 后，仍有油水压差产生，表明具有很强的透油堵水性能。

图 9 是封堵后油或水的渗透率与封堵前油水渗透率的比值  $K/K_0$  变化曲线。显示出水相渗透率明显降低，而油相渗透率降低幅度不大。水相渗透率比值小于 6%，渗透率显著降低；而油相渗透率比值高达 80%，渗透率降低不大，透油性能明显。表明堵剂对水有很强的封堵作用，又具有良好的透油性能，充

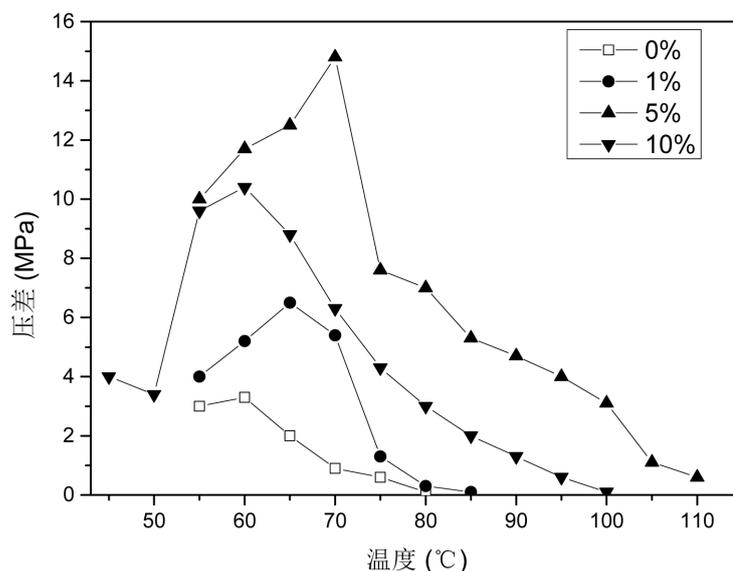


Figure 8. Oil-water pressure difference curve of different concentration modified nano-sio<sub>2</sub> plugging agent

图 8. 不同浓度改性纳米 SiO<sub>2</sub> 堵剂的油水压差曲线

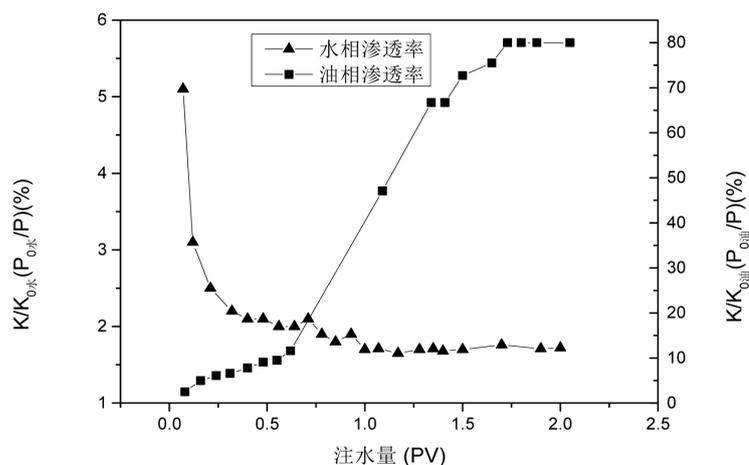


Figure 9. The curve of oil-water permeability ratio of core before and after plugging

图 9. 封堵前后岩芯油水渗透率比值变化曲线

分体现了降水增油能力。

#### 4. 结论

1) KH-560 改性后的纳米 SiO<sub>2</sub> 减小团聚, 获得较好疏水亲油性, 添加浓度 5% 纳米 SiO<sub>2</sub> 能均匀分散到堵剂浆液中。

2) 添加改性纳米 SiO<sub>2</sub> 后的堵剂, 显著提高了耐温性能。从未添加的堵剂耐温 70°C 提高到 100°C, 封堵率达 99%。扩展了堵剂在高温油藏的应用范围。

3) 添加改性纳米 SiO<sub>2</sub> 后的堵剂, 具有明显的堵水不堵油特性。对水的封堵压力远高于油的压力, 水相渗透率减低至 6% 以下, 油相渗透率达 80%。具有堵水透油性能, 体现出显著降水增油作用。

## 参考文献

- [1] 王玉普, 刘义坤, 邓庆军. 中国陆相砂岩油田特高含水期开发现状及对策[J]. 东北石油大学学报, 2014, 38(1): 1-9.
- [2] 刘益军, 王毅, 赵晖, 卢安琪. 聚氨酯灌浆材料评述[J]. 粘接, 2005(4): 40-42.
- [3] 李慧媛, 吴清林, 周定国. 纳米二氧化硅/纳米纤维素复合材料制备及性能分析[J]. 农业工程学报, 2015, 31(7): 299-303.
- [4] 崔旭, 赵宝华, 张立博, 柳翱, 李东风. KH-560 修饰纳米 SiO<sub>2</sub> 及其改性酚醛泡沫的制备和表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(11): 101-104.
- [5] 陈姚, 赵苗苗, 于欣伟, 王步华, 张庆. KH570 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的制备及应用[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(18): 783-787.
- [6] 陈永军, 卿宁, 赵燕, 侯发秋, 何金文. 纳米二氧化硅改性水性聚氨酯分散液的制备与表征[J]. 涂料工业, 2014, 44(1): 40-45.
- [7] 黄晓义, 路遥, 牟绍艳. 超声波催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯[J]. 现代化工, 2011, 31(9): 50-51+53.
- [8] 任龙芳, 张健, 强涛涛, 李梦函, 李霄. 聚酯二元醇的合成及水性聚氨酯的制备及其性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2017, 35(1): 28-34.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [japc@hanspub.org](mailto:japc@hanspub.org)