

一种兼具黏土稳定和絮凝的高电荷密度两亲高分子

张琦琦^{1,2}, 裴广玲¹, 陈睿², 杨惠^{2*}

¹北京服装学院材料设计与工程学院, 北京

²中国科学院化学研究所胶体、界面与化学热力学学院重点实验室, 北京

收稿日期: 2021年10月18日; 录用日期: 2021年12月7日; 发布日期: 2021年12月15日

摘要

设计合成了带有高电荷密度和疏水链的聚合物PASC₈, 作为一种新型的阳离子黏土稳定剂, 并对其进行防膨、絮凝及表面张力的性能测试评价。通过离心法、XRD、Zeta电位、浊度和表面张力测试, 表明PASC₈的黏土稳定剂防膨性能良好, 其低浓度的絮凝效果优于传统防膨剂, 且具有表面活性。

关键词

防膨, 絮凝, 黏土稳定剂, 表面张力

A High Charge Density Amphiphilic Polymer with Both Clay Stability and Flocculation

Qiqi Zhang^{1,2}, Guangling Pei¹, Rui Chen², Hui Yang^{2*}

¹School of Materials Design & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing

²CAS Key Lab of Colloid, Interface and Chemical Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Received: Oct. 18th, 2021; accepted: Dec. 7th, 2021; published: Dec. 15th, 2021

Abstract

The polymer PASC₈ with high charge density and hydrophobic chain was designed and synthesized as a new type of cationic clay stabilizer, and the performance of anti-swelling, flocculation and surface tension was tested and evaluated. Through centrifugal method, XRD, Zeta potential, tur-

*通讯作者。

idity test and surface tension test, research results show that PASC₈ clay stabilizer has good anti-swelling performance, and its flocculation ability at low concentration is better than that of traditional anti-swelling agent, and its surface activity is high.

Keywords

Anti-Swelling, Flocculation, Clay Stabilizer, Surface Tension

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

水具有天然能量低、弹性开采递减迅速等优点,注水是油藏开发的必由之路。黏土矿物广泛存在于页岩储层中,因黏土成分、晶体结构、孔隙度和裂缝发育状况不同而呈现不同程度的水敏性,易发生水化膨胀或分散,造成矿物空隙的封堵,降低渗透率[1]。为了抑制黏土的水化现象,提高其渗透性,必须使用化学处理剂稳定地层中的黏土矿物。适当的黏土稳定剂可以抑制黏土颗粒的水化膨胀,提高黏土的稳定性,防止储层的渗透性堵塞破坏。

油气田开发过程中常用的黏土稳定剂主要包括无机盐、阳离子型表面活性剂、有机阳离子聚合物等类型的黏土稳定剂[2] [3] [4] [5]。其中有机阳离子聚合物稳定黏土的效果远强于其它黏土稳定剂[6] [7],可通过静电相互作用和氢键相互作用吸附于黏土表面,其作用力强于阴离子聚合物和黏土之间作用力,同时阳离子聚合物能中和黏土中的负电荷,故其具有更强的抑制性能和絮凝能力[8]。此外还有用量少、受外界影响小、对地层适应力强等优点[9]。

目前,季铵盐型阳离子聚合物黏土稳定剂在国内外具有良好的发展前景,其链节中含有多个季铵基团,能有效减少黏土的水化膨胀和减少颗粒的分散运移[10]。常青等[11]合成有机铵盐正离子后,加入长链脂肪酸酯,并复合无机盐氯化钾,制备出耐高温黏土防膨材料。尹剑宇[9]等以环氧氯丙烷和二甲胺为原料,聚乙烯亚胺为交联剂合成高阳离子粘土稳定剂,耐冲刷性能优且在 90℃下可以保持良好的防膨率。Mukarram Beg [12]等合成了多叔胺(PTA)-ran-聚季胺(PQA)聚合物,主要通过包覆多位点吸附作用限制膨胀,抑制水的进入,提高水敏粘土的稳定性。Lipei Fu [13]等采用聚醚胺四元化法合成了双季铵盐防膨剂(BAS),其抑制效果优于四甲基氯化铵、聚醚胺等;通过静电和氢键效应将BAS牢固地吸附在粘土表面,疏水链段可增强表面疏水性;同时,其正电荷可以中和负电荷,减少层间斥力,压缩水化层之间间距,使粘土颗粒保持稳定状态。徐梓辰等[14]合成了烷基糖苷季铵盐水基防膨剂,具有优异抑制性能。通过嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等作用来发挥强抑制性能。Qian Feng 等[15]通过分子结构设计,合成了具有超支化结构、低分子量和高阳离子度的季铵盐端超支化聚合物HBP-QAT,聚合物疏水链形成疏水层,防止水分子侵入,降低粘土水化膨胀。Zhifei Song 等[16]合成了聚铵盐 DEP,通过静电和氢键相互作用吸附在粘土表面,对粘土水化和溶胀具有良好的抑制能力。张洪等[17]合成了相对分子质量较低的季铵盐型阳离子聚合物 CSL-1,可有效抑制黏土水化膨胀,防止黏土发生分散运移;无机盐 KCl 进行复配后防膨效果持久,耐温、耐水洗和耐冲刷作用强。王晨等[18]三乙烯四胺与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵合成了一种季胺盐低聚合物,具有优良的防膨性能且耐温、耐水洗、耐盐以及耐酸碱性。针对低渗透油藏储层,相对分子质量较大的阳离子聚合物不仅不会起到较好的防膨

效果,反而会因聚合物黏度过大造成孔喉堵塞,破坏渗透率,影响原油采收率;研制出相对分子质量较小的黏土稳定剂,使其既不会造成地层堵塞又能具有较强的防膨性能,则显得尤为重要。

本文合成了丙烯酰氧基乙基 N,N-二甲基-N-辛基溴化铵的阳离子均聚物(PASC₈),在每个重复单元中带有高电荷密度和单个疏水链,作为一种新型的阳离子黏土稳定剂。采用离心法、XRD、Zeta 电位、浊度测试和表面张力测试等方法研究了稳定剂的防膨、絮凝等性能。该合成稳定剂 PASC₈具有优异的防膨、絮凝性能且具有表面活性,具有很大的潜力成为未来一种杰出的黏土稳定剂。

2. 实验部分

2.1. 材料和仪器

KCl,购自北京化工厂。聚丙烯酰氧基乙基-N,N-二甲基-N-十二烷基溴铵,实验室合成[19]。去离子水,实验室自制。

电子分析天平(AR2140, Ohaus Corp. Pine Brook, NJ, USA)、Zeta 电位仪(Malvern Nano ZS ZEN 3600, 英国)、X 射线衍射仪(PANalytical B.V., 荷兰)、液体核磁共振波谱仪(Bruker AV 400)、真空干燥箱(Salvis VC 20, 瑞士)、浊度计(PC920, Brinkmann, 德国)、恒温加热磁力搅拌器(予华仪器 DF-101, 中国)、超声波清洗仪(昆山仪器公司 KQ3200E, 中国)、LGJ-10 真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司, 中国)。

2.2. 实验方法

2.2.1. 防膨性能评价方法

防膨剂的性能评价方法参照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T5971-94《油田注水用粘土稳定剂性能评价》中规定的离心法进行[20]。称取 0.50 g 膨润土粉末,装入 10 mL 离心管中,分别加入不同质量分数的 PASC₈ 聚合物水溶液至 10 mL,在室温下摇匀并放置 2 h。随后,将离心管装入离心机内,在转速为 1500 r/min 下离心分离 15 min,最后观察防膨效果。

2.2.2. XRD

膨润土在不同浓度聚合物防膨剂溶液作用下的层间距的变化通过 X 射线衍射仪(PANalytical, 荷兰)测定。首先在 25℃,配置不同质量浓度的 PASC₈ 聚合物溶液和 40 g/L 膨润土悬浮液,悬浮液搅拌 24 h。将 PASC₈ 聚合物溶液和膨润土悬浮液混合搅拌 24 h,然后以每分钟 8000 转离心 20 min,沉淀物用去离子水洗涤三次,除去未反应的防膨剂。离心后,收集改性膨润土的沉积物进行 XRD 分析。样品测试的散射角(2θ)范围为 2°~15°。Cu 靶材(λ = 1.5406 Å),发电机电压为 40 kV,电流为 20 mA。

2.2.3. 絮凝性能实验

称取 15 mg 膨润土粉末装入 10 mL 透明瓶中,分别加入不同质量分数的防膨剂溶液 5 mL,摇匀后超声分散 30 min (KQ3200E, 昆山仪器公司, 中国)。0 min、1 min 和 30 min 拍照记录现象,观察瓶内絮凝沉积效果。

2.2.4. Zeta 电位

本实验采用电泳法测定 zeta 电位,测试温度为 25.0℃ ± 0.1℃。首先配置 3 g/L 的膨润土悬浮液;然后将不同浓度的防膨剂加入到膨润土悬浮体系中,搅拌 3 min 后静止 3 min。将静止后的上清液装入含有金电极的 U 型池中,测量时平衡时间为 2 min。分别测量不加聚合物(PASC₈)和聚合物存在条件下的分散体系上清液的 zeta 电位,每次实验重复三次取平均值。

2.2.5. 浊度测试

首先配制 3 g/L 的膨润土水悬浮液，来模拟油污污水体系。膨润土分散体系超声 30 min (KQ3200E, 昆山仪器公司, 中国), 随后在 500 r/min 下搅拌 15 min 以便彻底分散膨润土颗粒。随后将不同质量浓度的聚合物溶液 5 mL 分别加入到 5 mL 的膨润土悬浮液中, 500 r/min 搅拌后静置至分层。采用浊度计 (PC920, Brinkmann, 德国) 在波长 450 nm 处, 测上层清液的透光率。每次实验前, 浊度计的探针要用三次水校正, 使得透光率为 100%。

2.2.6. 表面张力测试

首先以逐步稀释法配制 PASC₈ 水溶液, 溶剂为表面张力是 71.6 mN/m 的超纯水。本实验采用吊片法测量聚合物水溶液的表面张力。实验前先把 Wilhemy 片(铂金片)垂直在酒精灯上烧 3~5 min, 以保证其上粘附的有机物完全分解; 接下来在样品池中倒入 70 ml 以上聚合物溶液, 把样品池放在样品台上, 升高样品台, 当铂金片和溶液液面接近时开始测量, 在表面张力的数值随时间变化基本不变时停止。按配制的溶液浓度从小到大依次进行测量, 温度为 25.0°C ± 0.1°C。

3. 结果与讨论

3.1. 防膨性能

从图 1 中可以看出, 膨润土的防膨效果随着 PASC₈ 聚电解质浓度的增加而变好。当膨润土浸入水中时, 由于水合作用和静电斥力的作用, 在微观上膨润土的层间距被扩大, 土颗粒之间也相互排斥, 使得水和膨润土的混合物形成稳定的悬浊液。当带有高正电荷密度的 PASC₈ 聚电解质黏土稳定剂的加入时, 其插入膨润土颗粒的层间, 补充了正电荷, 削弱了膨润土层间的静电斥力, 减小了层间距, 在宏观上展现为黏土体积的减少。在 500 ppm 以上时, 黏土稳定剂的防膨效果显著提高, 当浓度达到 5000 ppm 时, 效果达到最佳。



Figure 1. Anti-swelling effect of PASC₈ clay stabilizer

图 1. PASC₈ 黏土稳定剂的防膨效果

不同浓度 PASC₈ 聚电解质溶液作用后的膨润土的层间距 d 如图 2 所示, PASC₈ 的加入很明显的改变了膨润土的层间距, 从最初的 20.11 Å 减小到了 12.48 Å, 此后膨润土的层间距微弱的减小, 当浓度达到 1000 ppm 时, 层间距达到最小的。随后层间距出现了增大的现象, 分析原因可能是由于正电荷的增多, 使得膨润土层间的负电荷被中和后, 转换为正电相互排斥, 同时过多的均聚物插入层间, 同样

引起了层间距的增大。

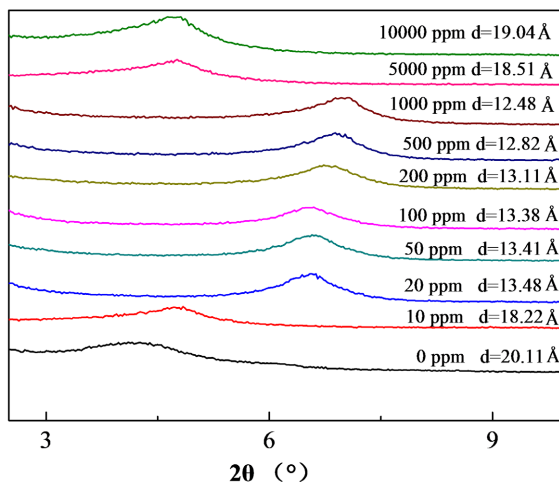


Figure 2. Interlayer spacing of bentonite under the action of different concentrations of PASC₈

图 2. 不同浓度 PASC₈ 作用下膨润土的层间距

3.2. 絮凝性能

如图 3、图 4 所示, PASC₈ 聚电解质在加入到膨润土悬浊液体系后, 展现出快速而明显的絮凝效果。在 20 ppm 的低浓度下, 悬浊液在 1 min 内就完成了良好的固液分离, 体系的透光率为 41.2%。浓度为 100~1000 ppm 时, 悬浊液发生了彻底的固液分离, 体系的透过率均保持在 96% 以上。随着 PASC₈ 浓度的进一步增加, 体系的透过率降低, 膨润土颗粒悬浮体系重新稳定。低浓度的 KCl 絮凝效果较差, 图 5 所示, 在浓度达到 500 ppm 时, 出现絮凝效果, 但溶液较 PASC₈ 聚电解质更为浑浊, 固液分离效果不如前者。

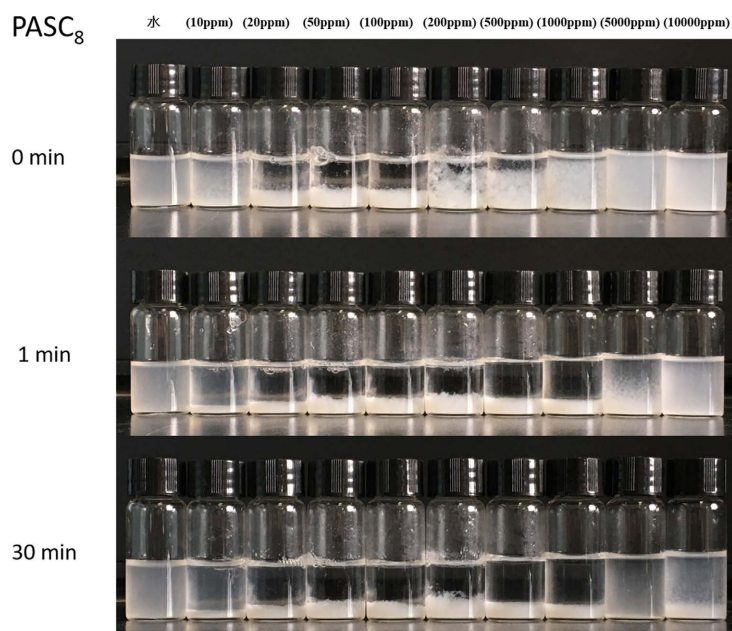


Figure 3. Flocculation effect diagram of different concentrations of PASC₈

图 3. 不同浓度 PASC₈ 絮凝效果图

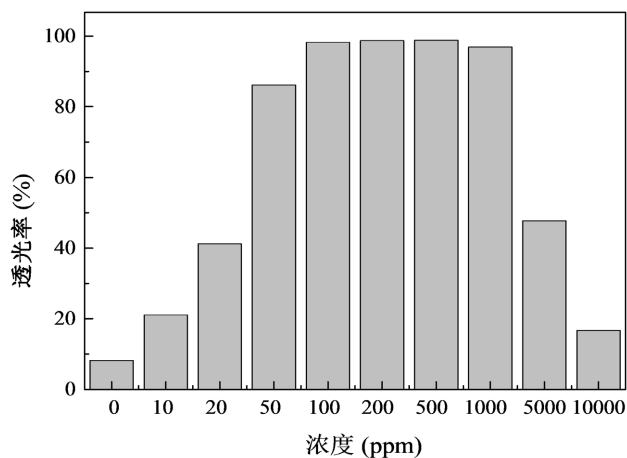


Figure 4. The turbidity of PASC₈ at different concentrations

图 4. 不同浓度的 PASC₈ 浊度

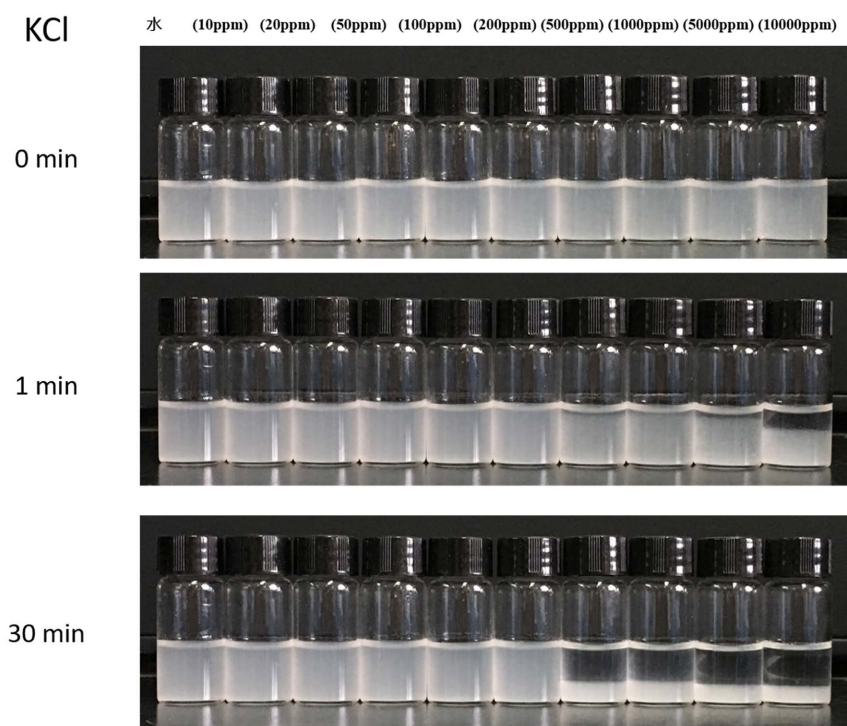


Figure 5. Flocculation effect diagram of different concentrations of KCl

图 5. 不同浓度 KCl 絮凝效果图

在 Zeta 电位测试中, 通过测试电位变化来进一步揭示 PASC₈ 聚电解质对于膨润土溶液絮凝作用的原理及浓度对絮凝效果的影响。图 6 所示, 膨润土水的悬浮液电位为 -14.83 mV, 随着 PASC₈ 聚电解质的加入, 电位逐渐增大至 $+37.23$ mV。这是由于带有正电荷的聚电解吸附在膨润土颗粒表面, 产生电荷中和, 使得电位由负到正。当 PASC₈ 的浓度达到 200 ppm 左右时, Zeta 电位达到等电点(IEP)。在等电点 IEP 附近, 可以观察到较快速的沉降行为, 远离等电点悬浮体系由于带正电荷重新稳定, 说明由扩散双电层引起的静电斥力变大, 体系重新平衡。值得注意的是, 对比图 4 和图 6 可以发现, 膨润土分散体系的透过滤率达到 100%左右时, 其 Zeta 电位值仍旧为负值, 表明除了静电中和作用外, 还有额外的引力作用存在。

一方面,大分子主链由于电荷作用吸附在颗粒表面后,伸展出来的疏水尾链的疏水作用有利于固液分离。另一方面,对于高电荷密度的聚合物与带相反电荷的胶体粒子作用时,会存在电荷补丁作用,因此电荷补丁也是额外引力作用之一。由电荷补丁引起的不均一的颗粒表面会彼此产生静电引力,加剧了固液相分离过程。

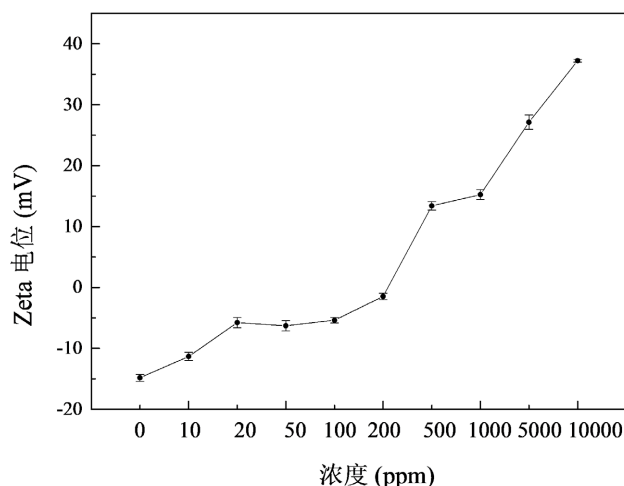


Figure 6. The Zeta potential of different concentrations of PASC₈
图 6. 不同浓度 PASC₈ 的 Zeta 电位

3.3. 表面张力

由图 7 可以看到,对于 PASC₈,当溶液浓度低于 0.03 g/L 时,表面张力随着浓度的增加并没有明显的变化,这说明在这个浓度范围内,PASC₈不具有表面活性。当浓度高于 0.03 g/L 时,浓度增大可以明显的降低表面张力值。当浓度达到 0.6 g/L 时,表面张力值随着浓度增加的改变又变得缓慢。当浓度达到最大值 6 g/L 时,PASC₈的表面张力值下降到 31.22 mN/m。因此,PASC₈显示出的表面活性较高。

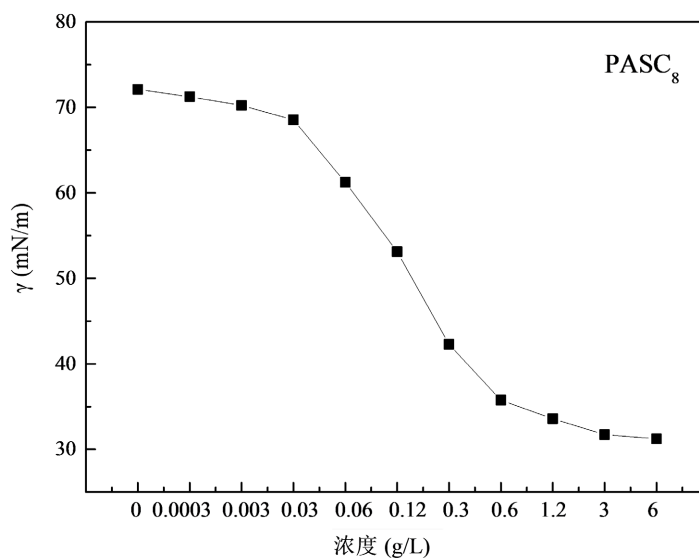


Figure 7. Surface tension of different concentrations of PASC₈
图 7. 不同浓度 PASC₈ 的表面张力

4. 结论

1) 本实验采用离心法进行防膨性能评价, 实验表明 PASC₈ 聚合物的防膨性能良好, 当浓度达到 5000 ppm 时防膨效果明显。通过 XRD 分析, PASC₈ 的加入很明显地改变了水合膨润土的层间距, 从最初的 20.11 Å 减小至 12.48 Å; 当浓度达到 1000 ppm 时, 层间距达到最小; 若浓度进一步增大, 可能发生电荷反转, 且过多的均聚物插层会引起层间距变大。合适电荷密度的 PASC₈ 聚合物可以对黏土的膨胀性能进一步调节。

2) PASC₈ 低浓度的絮凝效果优于 KCl, 在一定的浓度范围内悬浊液可发生彻底的固液分离, 体系的透过率均保持在 96% 以上。PASC₈ 大分子主链由于电荷作用吸附在黏土颗粒表面后, 伸展出来的疏水尾链的疏水作用有利于固液分离。

3) 当 PASC₈ 的浓度达到 6 g/L 时, 超纯水表面张力值由 71.6 mN/m 可下降到 31.22 mN/m, 表面活性较高。

基金项目

国家自然科学基金项目(21872152); 国家科技重大专项(2017ZX05013-003); 中国石油科技创新基金项目(2020D-5007-0501)。

参考文献

- [1] 张卫东, 韩磊, 王富华, 蓝强, 朱海涛, 杨海荣, 赵清源. 页岩抑制剂的抑制机理及研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2021, 38(1): 1-8.
- [2] 马喜平, 杨苗, 东静波. 一种季铵盐型阳离子黏土稳定剂 PTE 的合成及性能[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 336-340.
- [3] 马云, 牛梦龙, 梁小兵, 胡翠玲, 刘会强. 一种新型小分子黏土稳定剂的研制[J]. 油田化学, 2015, 32(1): 23-27.
- [4] 马怡然, 黄立贤, 李季, 王彦, 宋林花, 姜翠玉. 一种树枝状黏土稳定剂 PE-3 的合成与性能研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(10): 1421-1426.
- [5] Luo, Z., Wang, L., Yu, P. and Chen, Z. (2017) Experimental Study on the Application of an Ionic Liquid as a Shale Inhibitor and Inhibitive Mechanism. *Applied Clay Science*, **150**, 267-274. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.038>
- [6] 邓俊强, 黎凡. 黏土稳定剂的研究进展[J]. 广东建材, 2016, 32(2): 23-25.
- [7] 李丛妮, 龚瑶, 李芬芬, 雷珂, 张海娟. 油气田用黏土稳定剂的发展及制备研究[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1256-1260.
- [8] 胡鹏飞, 黄丹超, 邹建国, 彭妮媛, 徐瑶, 胡斯培, 赵展. 水基钻井液用黏土水化抑制剂研究概况[J]. 广州化工, 2019, 47(23): 36-39.
- [9] 尹剑宇, 范振忠, 刘庆旺, 孙傲, 乔三原. 高阳离子度黏土稳定剂的合成与评价[J]. 化学工程师, 2020, 34(11): 76-79.
- [10] 林海萍. 低伤害压井液体系新型黏土稳定剂合成及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2015.
- [11] 常青, 刘音, 曹骥骥, 于富美, 李洪俊. 耐高温黏土防膨剂制备与基本性能[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(12): 240-243.
- [12] Beg, M., Sharma, S. and Ojha, U. (2018) Effect of Cationic Copolyelectrolyte Additives on Drilling Fluids for Shales. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **161**, 506-514. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.009>
- [13] Fu, L., Liao, K., Zhang, S., et al. (2020) Preparation and Inhibition Mechanism of Bis-Quaternary Ammonium Salt as Shale Inhibitor Used in Shale Hydrocarbon Production. *Journal of Molecular Liquids*, **309**, Article ID: 113244. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113244>
- [14] 徐梓辰, 金衍, 刘晓敏. 水基页岩防膨剂烷基糖苷季铵盐的页岩强度维持机理研究[J]. 石油科学通报, 2020, 5(1): 67-77.
- [15] Feng, Q. (2020) Synthesis, Characterization and Evaluation of Long-acting Hyperbranched Cationic Polymer Clay Stabilizer Used in Water Flooding. *Polymer Testing*, **82**, Article ID: 106344. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106344>

- [16] Song, Z.F., Zhang, L., Huang, L., *et al.* (2020) Preparation and Application of a Novel Polyammonium as Potent Shale Hydration Inhibitor. *Journal of Macromolecular Science*, **57**, 326-331.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1698962>
- [17] 张洪, 肖洒, 孙玉豹, 王少华, 刘亚琼. 耐高温黏土稳定剂的研制与性能评价[J]. 当代化工, 2021, 50(5): 1094-1098.
- [18] 王晨, 韩非, 常峰, 龙学莉, 梁利东, 代方方. 季胺盐型防膨剂的制备及其性能评价[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(5): 75-80+89.
- [19] Yu, D., Yang, H., Wang, H., Cui, Y., Yang, G., Zhang, J. and Wang, J. (2014) Interactions between Colloidal Particles in the Presence of an Ultrahighly Charged Amphiphilic Polyelectrolyte. *Langmuir*, **30**, 14512-14521.
<https://doi.org/10.1021/la503033k>
- [20] 张娜, 刘红霞, 张志振, 何留. 黏土稳定剂防膨率评价方法分析[J]. 石油工业技术监督, 2014, 30(5): 39-41.