文章编号:1000-4092(2021)04-590-05

小分子耐高温黏土稳定剂的制备与性能评价*

申会兵,李媛媛,吴萍萍,张宏玉

(中国石油大学(华东)化学工程学院,山东 青岛 266580)

摘要:针对无机盐类黏土稳定剂耐水洗效果差、聚合物类高分子黏土稳定剂易吸附阻塞孔道且耐温性能差等问题,采用三甲胺与γ-氯丙基三乙氧基硅烷制备小分子耐高温黏土稳定剂(ZWS-1)。评价了ZWS-1的防膨性能和耐温性能,考察了其与KCl的复配性能,并对其防膨机理进行了分析。结果表明,ZWS-1的最佳制备条件如下:反应物料硅烷与三甲胺物质的量比为1∶1.1、合成温度为90 ℃、反应时间为40 h、碘化钾用量为5%。ZWS-1的耐温性较好,最佳加量为1.5%。KCl可提高ZWS-1溶液的防膨率与耐水洗率。在150 ℃下,配方为1.5% ZWS-1+4% KCl的复配体系的黏土防膨率为98.3%、耐水洗率为91.4%。ZWS-1可以将黏土团聚为颗粒,增加黏土的稳定性;ZWS-1与黏土矿物表面的羟基发生脱水缩合反应,与黏土表面形成化学键起到了稳定黏土的作用。图6表2参21

关键词:黏土稳定剂;高温;低渗地层;有机硅烷;防膨率;耐水洗率

中图分类号:TE358 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.004

随着深层低渗储层的开发,在钻井和注水开采等有水参与的过程中,地层黏土矿物易遇水膨胀[1-2],同时被分散的黏土易被产出液体携带至地层孔隙的喉道处形成桥阻或节流点,堵塞地层孔道[3-5],降低地层渗透率[6-8],导致注水压力升高,影响原油产量及油田的采收率[9]。为保护油气储层的渗透性,提高油田采收率,通常在作业过程中使用黏土稳定剂稳定地层中的黏土矿物。黏土稳定剂种类繁多,包括无机盐类、阳离子表面活性剂和阳离子聚合物等[10-14]。其中,阳离子有机聚合物是目前研究的主流趋势[7]。马怡然等[15]以季戊四醇四氯乙酸酯和三乙胺为原料合成的树枝状黏土稳定剂的最高耐受温度为90 ℃。郭士贵等[16]以环氧氯丙烷、二甲胺为主要单体,乙二胺为交联剂,合成的黏土稳定剂的最高耐受温度为70 ℃。季铵盐类黏土稳定剂在低温下有较好的防膨能力,但耐温性能较差。有机硅烷类黏土稳定剂可与黏土表面的羟基反应,形成较稳定的化学吸附[17],耐温能力强。王波等[18]考察了以有机硅作为黏土稳定剂的钻井液体系的页岩抑制能力和携岩能力,其耐温能力最高为120 ℃,但有机硅烷水溶性较差。任玲瑛等[14]研究了通过改性聚丙烯酰胺合成的一种阳离子聚合物型黏土稳定剂(BS)的防膨性能。BS加量为2.0%时的防膨率可达93%,在90 ℃下的防膨率可达89.0%,但聚合物型黏土稳定剂分子量较大,不适用于低渗地层的黏土稳定。因此需要研制一种耐温性能好、水溶性好且分子链较短的黏土稳定剂用于高温低渗油藏的黏土稳定。本文在有机硅烷单体上引入季铵基,制备了一种小分子耐高温黏土稳定剂(ZWS-1),评价了其在高温下的防膨性能以及与现有用剂的复配性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

γ-氯丙基三乙氧基硅烷、三甲胺、氯化钾(KCl)、碘化钾、石油醚、乙醇,分析纯,阿拉丁试剂上海有

* **收稿日期**:2020-09-15。

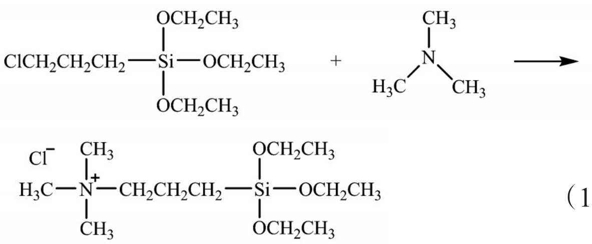
作者简介:申会兵(1992—),男,中国石油大学(华东)化学工程与技术专业硕士(2019),从事油田化学注剂合成方面的研究,E-mail:1422292992@qq.com。吴萍萍(1981—),女,讲师,本文通讯联系人,新加坡国立大学化学与生物分子工程专业博士(2011),从事新材料开发与利用和油田化学助剂的研究,通讯地址:266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)化学工程学院,E-mail:wupp@upc.edu.cn。

限公司；铝溶胶，工业级，山东多聚化学有限公司；蒙脱土，胜利油田科学技术研究院。

DF-101Z 集热式恒温磁力搅拌器，江苏金怡仪器科技有限公司；KQ-500E 型超声波清洗器，昆山市超声仪器有限公司；Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪，美国赛默飞世尔科技（中国）有限公司；RE-52A 型旋转蒸发仪，上海亚荣生化仪器厂；DGG-9070B 型电热恒温鼓风干燥箱，上海森信实验仪器有限公司；KLJX-8 均相反应釜，上海科雳仪器设备有限公司；TDL-50B 型低速离心机，上海安亭科学仪器厂；Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪（XRD），株式会社理学公司；SZM45T 型偏光显微镜，深圳 Fcuot 公司。

1.2　黏土稳定剂 ZWS-1 的制备

将γ-氯丙基三乙氧基硅烷与三甲胺按一定比例加入均相反应釜的聚四氟乙烯内衬中，另加入 1 g 碘化钾、120 mL 无水乙醇（确保反应体系中不含水）。然后将聚四氟乙烯内衬放入均相反应器内，拧紧反应釜盖与顶丝螺栓，升温至 90 ℃恒温反应 40 h，反应后冷却至室温。取出反应混合物经旋转蒸发除去溶剂，先控制温度在 30 ℃蒸发至产物黏稠，然后升温至 50 ℃继续蒸馏至产品不流动为止。然后用石油醚洗涤样品除去未反应的反应物，重复洗涤 3 次，置于烘箱中 4 h 除去残留的石油醚，最终得到耐高温黏土稳定剂 ZWS-1。反应方程式如下：



（1）

1.3　黏土稳定剂 ZWS-1 防膨性能评价

按照中国石油化工集团公司企业标准 Q/SH 125—2017《黏土稳定剂技术要求》，采用离心法评价 ZWS-1 的防膨性能。（1）将 0.50 g 钠膨润土装入 10 mL 离心管中，加入 10 mL 煤油，充分摇匀，在室温下存放 24 h 后装入离心机，在转速为 1500 r/min 下离心分离 15 min，读出钠膨润土的体积 V_0。（2）称取 0.50 g 钠膨润土两份，置于高温高压密闭反应器内，分别加入 10 mL 蒸馏水、10 mL 4% ZWS-1 水溶液，充分摇匀混合，放入（150±1）℃或（300±1）℃恒温干燥箱中静置 24 h，自然冷却至室温。将高温高压密闭反应器内的黏土混合液分别转入两只不同的离心管中，在转速为 1500 r/min 下离心分离 15 min，读出膨润土的体积 V_m、V_1。（3）将 ZWS-1 水溶液所在离心管中的上层清液吸出，加蒸馏水至 10 mL 刻度线，摇匀，静置 24 h。重复该操作两次，记录离心管中钠膨润土的最终体积 V_2。（4）按下述公式处理数据。

$$F_1=\frac{V_m-V_1}{V_m-V_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$F_2=\frac{V_m-V_2}{V_m-V_0}\times 100\% \tag{2}$$

$$N=\frac{F_2}{F_1}\times 100\% \tag{3}$$

式中，F_1—防膨率；F_2—ZWS-1 水洗后的防膨率；N—耐水洗率；V_0—钠膨润土在煤油中的体积，mL；V_m—钠膨润土在蒸馏水中的体积，mL；V_1、V_2—水洗前后钠膨润土在 ZWS-1 水溶液中的体积，mL。

2　结果与讨论

2.1　ZWS-1 结构表征

将 ZWS-1 的分子结构用 Material Studio 模拟软件（美国 Accelrys 公司）进行绘图。测得分子中较长的部分长约 1.2 nm，较短部分约 0.95 nm，分子量较小，如图 1 所示。将合成的产物提纯，使用无水乙醇溶解提纯样品并均匀涂抹在 KBr 片上，置于傅里叶变换红外光谱仪中扫描，结果见图 1。914 cm^{-1} 和 1087 cm^{-1} 处为 Si—O 键的振动特征峰；2853 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动峰，表明产物中含有—CH_2 基团；在 1470 cm^{-1} 处为 C—H 面内弯曲振动产生的特征峰，表明产物中含有—CH_3 基团；1200 cm^{-1} 处为 C—N 键的振动特征峰，表明产物即

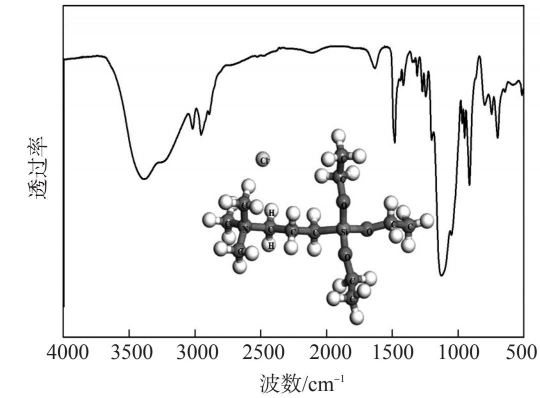


图 1　ZWS-1 的分子结构与傅里叶变换红外光谱图

为目标产品。

2.2 ZWS-1反应条件优化

在60 ℃、碘化钾用量5%、反应时间为30 h、硅烷与三甲胺物质的量比为1∶1.1的条件下改变其中一个条件，分别考察了反应物料比(1.1∶1、1∶1、1∶1.1)、碘化钾用量(0、5%、10%)、合成温度(60、80、90 ℃)及反应时间(20、30、40、50 h)对合成产物ZWS-1防膨性能的影响。

(1)ZWS-1的防膨率随着硅烷与三甲胺物质的量比的减小而增大，在物质的量比为1∶1.1时的防膨率为75.3%。基于原料成本和防膨性能，硅烷与三甲胺最优的物质的量比为1∶1.1。(2)随着碘化钾用量(0～10%)的增加，防膨率先增大后基本保持不变。当碘化钾用量大于5%后，防膨率基本保持不变，表明碘化钾用量为5%时，反应完全，因此最优的碘化钾用量为5%。(3)随着温度(60～90 ℃)的升高，ZWS-1的防膨率增加。反应温度为90 ℃时的防膨率为85.7%，进一步提高反应温度，所得产物不溶于水，因此最优的合成温度为90 ℃。(4)在反应温度为90 ℃的条件下，防膨率随着反应时间(20～50 h)的增加而增加，当反应时间高于40 h后，防膨率增长趋缓，因此最优的反应时间为40 h。综上所述，最优的合成条件为硅烷与三甲胺物质的量比为1∶1.1、合成温度为90 ℃、反应时间为40 h、碘化钾用量为5%。

2.3 耐温性能

在25、150、300 ℃下测得4% ZWS-1溶液的防膨率分别为95.3%、93.3%、88.0%，耐水洗率分别为94.2%、95.2%、98.0%。随着温度的升高，防膨率略有降低，但耐水洗率增加。随着温度的升高，ZWS-1中硅氧基的水解加速，有机硅中乙氧基水解产生的硅羟基可以与黏土表面的羟基缩合，形成Si—O—Si或Si—O—Al的结构，加强了黏土稳定剂与黏土表面的作用，提高了黏土的稳定性，同时黏土稳定剂的耐水洗率提高。

2.4 ZWS-1最佳用量优化与复配

为降低使用成本，减少产品用量，在150 ℃下考察了ZWS-1用量对防膨性能的影响。将ZWS-1配制成0.5%～4.0%的溶液进行防膨性能与耐水洗率评价，结果如图2所示。随着ZWS-1加量的增大，防膨率增加。当加量由0.5%增至1.5%时，防膨率增长较快。加量为1.5%时的防膨率已达89.0%，进一步提高ZWS-1加量，防膨率增长缓慢。耐水洗率亦呈现类似变化趋势，加量为1.5%时的耐水洗率已达83.6%。因此，黏土稳定剂ZWS-1的最优加量为1.5%。

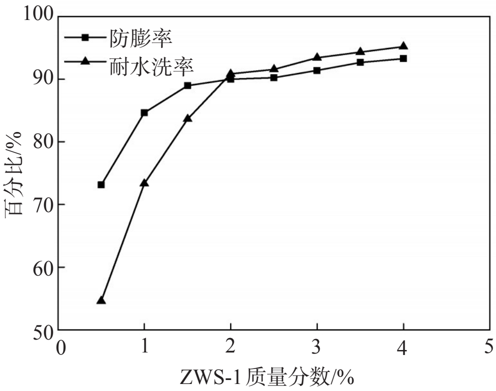


图2 150 ℃下ZWS-1加量对防膨率与耐水洗率的影响

为提高ZWS-1的防膨效率，将无机黏土稳定剂KCl、铝溶胶与1.5% ZWS-1复配。不同复配体系的防膨率与耐水洗率(150 ℃)测定结果见表1。复配方案2(1.5% ZWS-1+4% KCl)的防膨率与耐水洗率最佳，加入4% KCl后大大提高了纯ZWS-1的防膨率和耐水洗率。对复配方案2和单一4% KCl进行耐水洗率测试，当水洗4次后以1.5% ZWS-1+4% KCl为黏土稳定剂的样品上层清液变浑浊，放置两天混浊消失。而以4% KCl为黏土稳定剂的样品水洗4次后上层清液也变浑浊且放置两天浑浊没有消失，耐水洗率较差。复配方案2的耐水洗能力强于KCl，这主要是由于ZWS-1中乙氧基水解产生的硅羟基可以与黏土表面的羟基缩合，形成的Si—O—Si或Si—O—Al结构加强了黏土稳定剂与黏土表面的作用。

表1 不同添加剂与ZWS-1复配体系的防膨率与耐水洗率

配方编号	添加剂	防膨率/%	耐水洗率/%
1	无	89.9	83.6
2	4% KCl	98.3	91.4
3	4%铝溶胶	79.8	21.1
4	2% KCl+2%铝溶胶	85.4	59.2

2.5 防膨机理

通过偏光显微镜分别对未处理的膨润土和用1.5% ZWS-1处理过的膨润土进行微观观察，并对图片进行粒径统计，结果如图3和表2所示。对于纯

膨润土，颗粒直径主要分布在5～10 μm，占总颗粒数的86.5%，直径大于10 μm的颗粒占总颗粒数的13.5%，且没有出现粒径大于35 μm的颗粒。加入黏土稳定剂ZWS-1后，颗粒粒径明显增大，直径在5～10 μm的颗粒占总颗粒数的78.5%，直径大于10 μm的颗粒占总颗粒数的21.5%，且出现了粒径大于30 μm的颗粒。由此可见，ZWS-1可以吸附在黏土颗粒上，将黏土团聚为较大的颗粒，增大黏土质量，从而使黏土不易分散运移，增加黏土的稳定性。

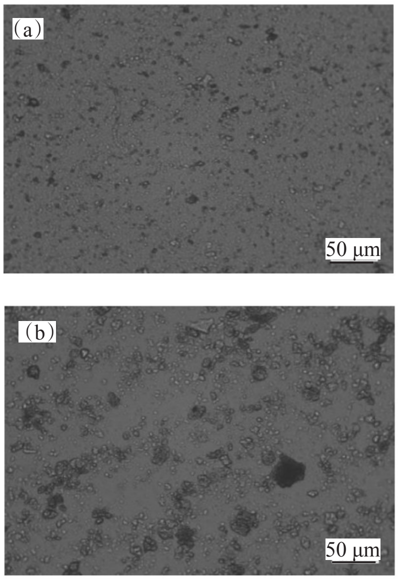


图3　1.5% ZWS-1处理前(a)后(b)的膨润土的偏光显微镜照片

表2　ZWS-1处理前后的膨润土粒径统计

ZWS-1处理前后	不同粒径(μm)的膨润土所占百分比/%			
	5～10	>10～20	>20～30	>30
处理前	86.5	9.7	3.8	0
处理后	78.5	16.1	4.2	1.2

为分析ZWS-1型黏土稳定剂的防膨机理，合成了与蒙脱土结构相似的层状双金属氢氧化物（LDH）$Mg[OH]_6/Al[OH]_6$用于防膨机理的考察[19]。该材料是由共边八面体连接构成的层板结构，蒙脱土是由四面体及八面体连接构成的层板结构。按1.3节中钠膨润土的处理步骤，用ZWS-1处理LDH材料，温度为(150±1)℃。将ZWS-1处理前后的LDH材料进行XRD表征，分析LDH材料层间距的变化，结果如图4所示。

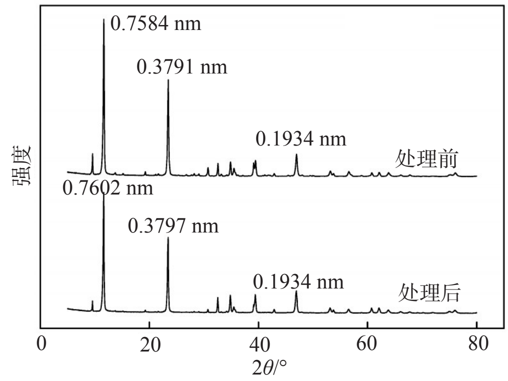


图4　ZWS-1改性LDH材料的XRD表征图

纯LDH的层间距为0.7584、0.3791、0.1934 nm，经ZWS-1处理后的LDH的层间距为0.7602、0.3797、0.1934 nm，较纯LDH层间距略有增加，说明ZWS-1与LDH发生反应。为探究ZWS-1是否与LDH材料发生脱水缩合反应，利用红外光谱表征进行分析，结果如图5所示。对比3条曲线，ZWS-1在1121 cm^{-1}处有由C—O振动产生的强峰，而该强峰在改性LDH的红外谱图中消失。500～1000 cm^{-1}的峰是由Si—O—M(M为Al、Mg或Si)间的晶格震动引起的[20-21]。由图可见，改性后的LDH在该区间的峰增强，说明LDH中的羟基与ZWS-1上的羟基脱水缩合发生化学反应。

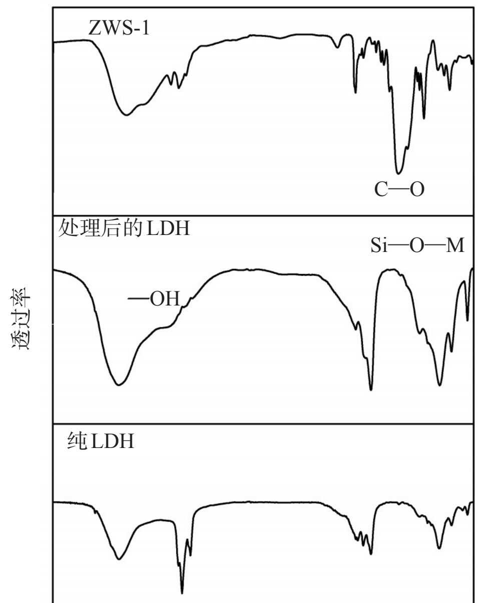


图5　ZWS-1处理前后LDH材料的红外光谱表征图

3 结论

采用三甲胺与γ-氯丙基三乙氧基硅烷合成小分子耐高温黏土稳定剂ZWS-1，最优合成条件如下：反应物料硅烷与三甲胺物质的量比为1∶1.1、合成温度为90 ℃、反应时间为40 h、碘化钾用量为5%。通过对防膨性能与耐水洗性能的测定，确定ZWS-1的最佳加量为1.5%。ZWS-1与KCl复配使用可提高ZWS-1的防膨率与耐水洗率。在150 ℃下，配方为1.5% ZWS-1+4% KCl的复配体系的黏土防膨率为98.3%、耐水洗率为91.4%。在4% KCl溶液中加入ZWS-1可明显提高其多次耐水洗率。偏光显微镜、红外光谱和X射线晶格结构分析结果表明，ZWS-1可以将黏土团聚为颗粒，增加黏土的稳定性。这主要是由于ZWS-1上的硅氧基水解后与黏土矿物表面的羟基发生脱水缩合，与黏土表面形成化学键起到了稳定黏土的作用。

参考文献：

[1] 梁利喜，刘锟，刘向君，等. 两性离子聚合物黏土水化抑制剂的合成与性能[J]. 油田化学，2015，32(4)：475–480.
[2] 马云，牛梦龙，梁小兵，等. 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.
[3] 宁廷伟. 胜利油田开发和应用的黏土稳定剂[J]. 油田化学，1999，16(1)：77–80.
[4] 鄢捷年. 钻井液工艺原理[M]. 东营：中国石油大学出版社，2014：15–20.
[5] 朱健. 低渗水敏油藏黏土稳定剂KS-1的性能[J]. 油田化学，2008，25(4)：336–339.
[6] 朱金才，黄丽仙，史江恒，等. SSN-3黏土稳定剂的研制及应用[J]. 断块油气田，1998，5(5)：63–65.
[7] 韩志昌. 黏土稳定剂合成技术研究[D]. 杭州：浙江大学，2003：21–25.
[8] 崔桂陵. 黏土防膨剂[J]. 石油大学学报，1989，13(1)：102–109.
[9] 李斯迈，苏勇，刘俊，等. 可开发作高效有机缩膨剂的化合物探讨[J]. 油田化学，2009，26(3)：276–281.
[10] 马喜平，杨苗. 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.
[11] 闫杰，马喜平，孙川，等. 新型低聚季铵盐阳离子黏土稳定剂的研制及评价[J]. 精细石油化工进展，2009，10(3)：16–20.
[12] 张森，田承村. 阳离子聚合物防膨抑砂剂的合成与性能评价[J]. 断块油气田，2004，11(4)：78–79.
[13] 刘向君，刘锟，苟绍华，等. 一种两性离子聚合物合成及黏土稳定性能研究[J]. 化学研究与应用，2013，25(10)：1375–1380.
[14] 任玲瑛，黄志宇，全红平. 黏土稳定剂BS的合成及性能评价[J]. 精细石油化工进展，2008，9(12)：22–23.
[15] 马怡然，黄立贤，李季，等. 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.
[16] 郭士贵，许航天，代磊阳，等. 有机胺黏土稳定剂的合成及性能评价[J]. 应用化工，2014，43(2)：304–307.
[17] 何宏平，苏琳娜，陶奇. 有机硅烷化蒙脱石的层间锁合效应[J]. 矿物学报，2012，32(S1)：8.
[18] 王波，任希，李馨宽. 有机硅钻井液在大庆油田太南地区的应用[J]. 石油钻探技术，1997，25(3)：22–23.
[19] OGAWA M，KAIHO H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles[J]. Langmuir，2002，18(11)：4240–4242.
[20] HAMID A，YADOLLAH Y，MARYAM S. Highly efficient capture and recovery of uranium by reusable layered double hydroxide intercalated with 2-mercaptoethanesulfonate[J]. Chem Eng J，2017，337：609–615.
[21] CHO S，KWAG J，JEONG S，et al. Highly fluorescent and stable quantum dot-polymer-layered double hydroxide composites[J]. Chem Mater，2013，25(7)：1071–1077.

Preparation and Performance Evaluation of a Small Molecular Clay Stabilizer with High Temperature Resistance

SHEN Huibing，LI Yuanyuan，WU Pingping，ZHANG Hongyu
(*School of Chemical Engineering*，*China University of Petroleum* (*East China*)，*Qingdao*，*Shandong 266580*，*P R of China*)

Abstract: In view of the problems of poor water washing resistance of inorganic salt clay stabilizer，easy adsorption and blocking of pores and poor temperature resistance of polymer clay stabilizer，a small molecular clay stabilizer (ZWS-1) with high temperature resistance was synthesized by using trimethylamine and γ-chloropropyl triethoxysilane. The anti-swelling performance and temperature resistance of ZWS-1 were evaluated. The synergistic effect of ZWS-1 and KCl was investigated. And the anti-swelling mechanism of ZWS-1 was analyzed. The results showed that the optimum preparation condition of ZWS-1 was obtained as follows：1∶1.1 the molar ratio of silane to trimethylamine，90 ℃ synthesis temperature，40 h reaction time，and 5% potassium iodide. The temperature resistance of ZWS-1 was good and the optimum dosage of ZWS-1 was 1.5%. A synergistic effect was observed between 1.5% ZWS-1 and 4% KCl，whose anti-swelling rate was 98.3%，and the water washing resistance was 91.4% at 150 ℃. ZWS-1 leaded to the agglomeration of clay particles and increased the stability of clay. The chemical bonds were formed through the dehydration condensation reaction between ZWS-1 and hydroxyl groups on the surface of clay，which played a role in stabilizing clay.

Keywords: *clay stabilizer*；*high temperature*；*low permeable formation*；*organosilane*；*anti-swelling rate*；*water washing resistance*