



## 新型小分子黏土稳定剂的合成及性能

郭丽梅, 崔岩, 张丽, 姚培正  
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以溴代环己烷和烷基叔胺为原料合成了一类具有全新结构的黏土稳定剂,并考察其防膨效果和长效性,通过XRD和SEM分别从微观和直观上对所研制产品防膨效果进行表征。产品A的防膨率为77.06%;冲洗11次后,膨胀率为28.70%;由XRD谱图可知其晶粒大而完整,层间距为1.309 nm。结果表明,自制产品A具有防止黏土矿物水化膨胀、控制黏土微粒分散运移等一系列优良性能。

**关键词:** 黏土稳定剂; 防膨; 阳离子

中图分类号: TE39; TE254<sup>+.4</sup> 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2011)01-0043-04

## Synthesis and Properties of a New Type of Clay Stabilizers

GUO Li-mei, CUI Yan, ZHANG Li, YAO Pei-zheng

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** A series of new type clay stabilizers were synthesized by using cyclohexyl bromide and alkyl tertiary amine as raw materials. The anti-swelling durability of the product has been investigated. Using XRD and SEM respectively to analysis the intuitive and microscopic anti-swelling effect of the agents. The rate of anti-swelling of product A is 77.06%; after flushing 11 times, the swell rate is 28.70%. According to X-ray Diffraction pattern, the grain is large and integrated, the interlayer distance is 1.309 nm. It shows that product A has excellent ability to prevent the hydration swelling and dispersion of clay.

**Keywords:** clay stabilizers; anti-swelling; cationic

注水是提高原油采收率的措施之一,当注入水矿化度低于地层水矿化度时,低渗透强水敏储层中的黏土矿物易水化膨胀,分散运移,堵塞喉道。即使含量较少的蒙脱石膨胀,也可能诱发共生的高岭石、伊利石及地层微粒等脱落、运移,使原本较低的渗透率大幅度下降<sup>[1]</sup>。同时,由于注水推进半径大,一旦发生水敏,将给伤害后解堵措施的实施增加难度。因此,注水开发低渗透强水敏储层时选择好的防膨剂十分重要<sup>[2]</sup>。国内外学者对黏土稳定剂作用机理进行了很多研究,但说法不一。有研究<sup>[3]</sup>认为结构中含羟基时,对防运移能力的提高有益;有研究<sup>[4]</sup>认为分子中带有环状结构时防膨效果优异;有研究<sup>[5-6]</sup>认为分子中含多个阳离子时效果好,有研究<sup>[7]</sup>认为分子中含有脂肪环时效果好。

基于以上研究成果,本文设计合成了一系列季铵盐小阳离子化合物,以不同烷基叔胺为原料,以溴代环己烷为季铵化试剂,在结构中引入脂肪环、羟基及多季铵盐阳离子基团<sup>[7]</sup>。采用离心法和静态膨胀法评价稳定剂的防膨性能;通过耐冲刷实验考察其长效性;利用X射线衍射仪(XRD)及扫描电子显微镜(SEM)评价稳定剂效果。

### 1 材料与方法

#### 1.1 主要试剂及仪器

溴代环己烷,分析纯,盐城市龙升化工有限公司;三乙胺,分析纯,天津市博迪化工有限公司;四甲基乙二胺,分析纯,江苏省飞翔化工有限公司;三乙醇胺,

收稿日期: 2010-07-12; 修回日期: 2010-10-21

作者简介: 郭丽梅(1961—),女,吉林人,教授, glmei@tust.edu.cn.

分析纯,天津市光复精细化工研究所;无水乙醇,分析纯,天津北方天医化学试剂厂;钙基膨润土,中国石油勘探开发研究院廊坊分院,105℃干燥6h,冷却后存于广口瓶中备用。

D8 DISCOVER with GADDS 型 X 射线衍射仪,德国 BRUKER-AXS 公司;JSM-6380LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;KQ50200DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂。

### 1.2 稳定剂合成

向装有回流冷凝器的单口瓶中加入一定量叔胺、溴代环己烷和无水乙醇,回流反应一定时间,旋转蒸发除去乙醇,乙酸乙酯重结晶,50℃干燥,得白色粉末状固体,通过测定熔点检验纯度,通过红外光谱表征其结构。

产品明细表见表 1。产品 A 结构中含有脂肪环,产品 B 中在产品 A 基础上含有羟基,产品 C 中在产品 A 基础上含有两个阳离子季铵盐基团。

表 1 产品明细表  
Tab.1 Product list

代号	产品原料
产品 A	溴代环己烷 + 三乙胺
产品 B	溴代环己烷 + 三乙醇胺
产品 C	溴代环己烷 + 四甲基乙二胺

### 1.3 防膨性能评价

#### 1.3.1 离心法测定防膨率

依据石油天然气行业标准 SY/T 5971—1994《注水用黏土稳定剂性能评价方法》,测定黏土稳定剂溶液对膨润土的防膨率。

#### 1.3.2 静态膨胀评价

称取 0.75 g 膨润土,装入 15 mL 离心管中,分别加入 12 mL 清水或质量分数为 1.0%的黏土稳定剂溶液,超声分散 10 min 使其充分分散后取出。室温静置 6 h,记录膨润土膨胀体积。以清水处理后的膨胀体积为 100%计,分别计算各种黏土稳定剂处理后黏土的膨胀率。

#### 1.3.3 耐冲刷实验

静态膨胀评价实验后,将上清液倒出,加入等体积质量分数为 0.25%的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,充分摇动使之混合均匀。常温下静置 6 h,记录膨润土的膨胀体积。每隔 6 h 重复上述步骤,共冲洗 11 次。

#### 1.3.4 X 射线衍射分析

Cu 靶, K $\alpha$  线,接收狭缝宽度为 0.1 nm,管压 40 kV,管电流 40 mA。扫描范围为 2° ~ 33°。

#### 1.3.5 扫描电镜

将 0.40 g 钙基膨润土用 7 mL 质量分数为 1%的黏土稳定剂溶液浸泡 1 h,105℃干燥 3 h,进行电镜扫描。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防膨率

采用离心法测定质量分数为 1.0%的不同种类黏土稳定剂的防膨率,将自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂进行比较,结果如表 2 所示。

表 2 自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂的防膨率  
Tab.2 Rate of anti-swelling of the self-made and saled clay stabilizers

稳定剂	防膨率/%
产品 A	77.06
产品 B	75.23
产品 C	84.40
KCl	95.41
BCS-851	93.58
3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵	84.40

由表 2 可知,在所合成的产品中,采用离心法评价防膨率,产品 C 具有较高的防膨率,与 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵相当,不及 KCl 和有有机离子复合物 BCS-851。

### 2.2 静态膨胀及耐冲刷效果

黏土稳定剂长效性评价是考察黏土稳定剂耐冲刷性能的重要指标。在对黏土稳定剂静态防膨效果进行评价后,用质量分数 0.25%的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液冲洗经黏土稳定剂处理过的黏土,测定其膨胀体积,计算膨胀率,并与市售黏土稳定剂进行比较。

自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂的静态膨胀率结果见表 3。可以看出,产品 A 的静态防膨效果和长效性均好于产品 B、C,比一般的市售产品具有更高的抑制黏土膨胀的能力,但低于无机类黏土稳定剂 KCl 和 BCS-851。

表 3 自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂的静态膨胀率  
Tab.3 Static swelling rate of the self-made and saled clay stabilizers

稳定剂	膨胀率/%
产品 A	25.22
产品 B	43.48
产品 C	30.43
KCl	21.48
BCS-851	19.18
3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵	28.70

自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂的耐冲刷结果见表 4. 可以看出, KCl 和 BCS-851 随着稳定剂溶液稀释程度增加,  $K^+$ 、 $NH_4^+$  等被  $Na^+$  等重新取代, 效果逐渐变差,  $K^+$  浓度减少到一定程度时稳定黏土作用就会消失. 无机黏土稳定剂只是具有暂时的防膨效果, 不耐冲刷, 防膨长效性不佳. 在自制产品中, 产品 A 的效果最好, 产品 C 较好, 产品 B 最差.

表 4 自制黏土稳定剂与市售黏土稳定剂的耐冲洗性

Tab.4 Anti-swelling durability of the self-made and saled clay stabilizers

冲洗次数	膨胀率/%				
	产品 A	产品 B	产品 C	KCl	BCS-851
1	20.87	50.43	23.48	23.48	22.61
2	20.00	53.04	28.70	32.18	40.44
3	19.13	60.87	39.13	57.83	70.00
4	21.74	95.65	52.17	64.35	74.77
5	23.48	95.65	52.17	81.09	88.04
6	24.35	95.65	60.87	82.61	90.43
7	26.09	95.65	60.87	86.96	100.00
8	26.09	95.65	63.48	93.04	-
9	27.83	95.65	67.83	99.13	-
10	28.70	95.65	69.57	100.0	-
11	28.70	95.65	70.43	-	-

2.3 X 射线衍射分析

通过 X 射线衍射结果中黏土的衍射角, 可以分析层间距的大小<sup>[8-9]</sup>. 对产品 A、水及 BCS-851 处理的膨润土进行 X 射线衍射测定, 结果见图 1 及表 5.

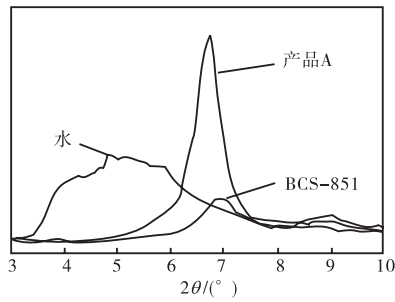


图 1 黏土稳定剂处理后膨润土的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of stabilizer-treated clay

表 5 黏土稳定剂处理后膨润土的 XRD 测试结果

Tab.5 XRD testing results of stabilizer-treated clay

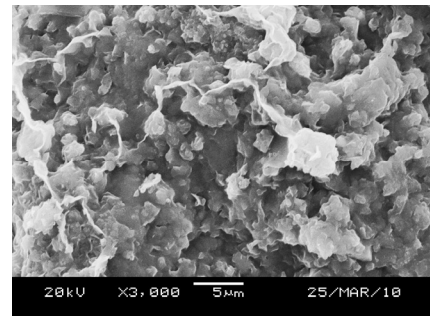
稳定剂	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ /nm	晶粒尺寸/nm
水	4.830	1.828	8.2
BCS-851	6.900	1.280	12.5
产品 A	6.749	1.309	15.0

由图 1 及表 5 可知, 产品 A 处理后黏土的层间距离比水处理后的明显变小, 由 1.828 nm 减小到 1.309 nm, 与 BCS-851 处理后的效果 1.280 nm 相当, 说明产品 A 能有效抑制黏土的水化膨胀.

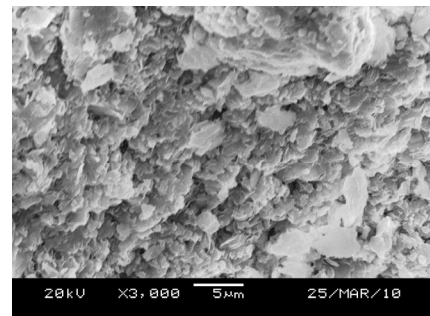
经产品 A 处理后黏土晶粒尺寸为 15 nm, 比水及 BCS-851 处理后的大. 产品 A 的衍射峰强而尖锐且对称, 水处理后样品衍射峰宽而弥散, BCS-851 处理后样品衍射峰很弱, 产品 A 处理后的样品峰高和峰面积均远高于 BCS-851 处理后的. 说明经产品 A 处理后的黏土结晶度较好, 结晶完整程度较高, 晶粒较大, 内部质点排列更规则. 说明产品 A 不仅能够起到防膨的作用, 同时具备很好的长效性能, 耐冲刷. 而 BCS-851 处理后样品衍射能力较弱, 说明样品结晶度变得很差, 晶粒过于细小, 晶体中有错位等缺陷. 一般颗粒越细, 其表面积越大, 表面层结构的缺陷是比较严重的, 结构缺陷将导致衍射强度降低和衍射峰宽化.

2.4 扫描电镜分析

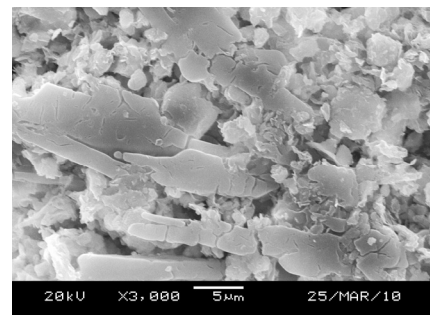
利用 SEM 能够观察稳定剂处理后黏土的表面形态及分布特征<sup>[10]</sup>. 对产品 A、水及 BCS-851 处理的膨润土进行电镜扫描, 结果见图 2.



(a) 水处理



(b) BCS-851 处理



(c) 产品 A 处理

图 2 黏土稳定剂处理后膨润土的扫描电镜图  
Fig.2 SEM images of stabilizer-treated clay

可以看出,经水处理后的黏土呈现大大小小的板状黏土片或块随机杂乱堆积排布,无定向性,并形成许多大小不一的粒间孔隙.经 BCS-851 处理后的黏土微观结构为鳞片状松散单元体和少量碎屑矿物,单元体边缘稍有卷曲翘起,连接较为分散.这种形态的黏土矿物在流体冲刷下即可被剥落下来,随流体移动,因此防微粒运移能力较差.经产品 A 处理后的黏土微观结构为一簇一簇较大的棒状聚集体,其表面似有膜复盖或包裹,表面形貌较圆滑,对黏土表面的松散微粒有凝集胶结作用,使其不再随流体运移.

### 3 结 论

自制产品 A 含有六元环,其防膨率为 77.06%;冲洗 11 次后,膨胀率为 28.70%;经产品 A 处理后膨润土层间距为 1.309 nm,能有效防止黏土矿物水化膨胀、黏土微粒分散运移;产品 A 相对分子质量较低,仅为 264,不易形成大絮体堵塞喉道孔隙;所研制产品中,含羟基及双季铵盐的黏土稳定剂长效性不佳.

#### 参考文献:

[1] 韩来聚,薛玉志,李公让,等.胜利油田钻井油气层保护

分析与认识[J].油气地质与采收率,2007,14(5):1-4.

- [2] 钱家煌,时维才.低渗透水敏性油藏注入水配伍工艺研究及应用[J].钻采工艺,2000,23(6):22-25.
- [3] 杨同玉,李维忠,张福仁,等. DTE 酸化粘土稳定剂的研制与应用[J].断块油气田,2001,8(6):57-59.
- [4] 宁廷伟.胜利油田开发和应用的粘土稳定剂[J].油田化学,1999,16(1):77-80.
- [5] 王正良,肖传敏. PCM 粘土稳定剂的合成及评价[J].精细石油化工进展,2003,4(8):36-38.
- [6] 蒋官澄,毕彩丰,冷强.防膨抑砂剂 NTW-1 及其深部稳砂技术[J].油田化学,2005,22(2):115-118.
- [7] Patel A D, Stamatakis E. Shale hydration inhibition agent and method of use:US,7514392 B2[P]. 2009-04-07.
- [8] Zhang F, Low P F, Roth C B. Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995, 173(1):34-41.
- [9] Hensen E J M, Smit B. Why clays swell[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(49):12664-12667.
- [10] 颜志平.高水速凝材料:软土微观结构的 SEM 研究[J].岩土力学,2004,25(2):275-278.

### 作者署名须知

为使作者署名规范化,现将 GB 7713—1987《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中的有关规定节录如下:

“在封面和题名页上,或学术论文的正文前署名的个人作者,只限于那些对于选定研究课题和制订研究方案、直接参加全部或主要部分研究工作并作出主要贡献、以及参加撰写论文并能对内容负责的人,按其贡献大小排列名次.至于参加部分工作的合作者、按研究计划分工负责具体小项的工作者、某一项测试的承担者、接受委托进行分析检验和观察的辅助人员等,均不列入.这些人可以作为参加工作的人员一一列入致谢部分,或排于脚注.”

本刊编辑部