

# 复合吸水膨胀橡胶颗粒在二氧化碳中膨胀性能的研究

马涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石化海相油气藏开发重点实验室, 北京 100083)

**摘要:**通过高温高压试验分析了颗粒尺寸、温度、橡胶质量分数对复合吸水膨胀橡胶颗粒在二氧化碳(CO<sub>2</sub>)中的膨胀性能。结果表明:在相同温度和压力下,复合吸水膨胀橡胶颗粒尺寸越小和橡胶质量分数越高,其在CO<sub>2</sub>中膨胀倍数越大;压力和时间相同时,温度越高,复合吸水膨胀橡胶颗粒在CO<sub>2</sub>中膨胀倍数越大。

**关键词:**复合吸水膨胀橡胶;二氧化碳;膨胀性能;颗粒尺寸;温度;橡胶质量分数

**中图分类号:**TQ333.99

**文章编号:**1000-890X(2019)07-0521-04

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0521

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)驱油提高原油采收率的室内试验始于20世纪50年代,油田试验始于60年代,70年代随着CO<sub>2</sub>管线的铺设,其应用规模开始扩大。近年来,国家对温室气体减排的重视,以CO<sub>2</sub>埋存为主要目的的CO<sub>2</sub>驱油技术得到了国内外科研人员的关注<sup>[1-2]</sup>。但是,由于CO<sub>2</sub>的密度远低于原油,因此很容易导致气窜问题。国内外研究及矿场试验<sup>[3-8]</sup>表明,CO<sub>2</sub>泡沫、凝胶可以有效改善CO<sub>2</sub>驱油效果,提高原油采收率。但是对于油藏中存在的大裂缝,泡沫和凝胶的封堵效果有限,颗粒类堵剂(吸水膨胀橡胶)的强度高,在水驱中得到了大量应用<sup>[9-12]</sup>。然而CO<sub>2</sub>驱油时,大裂缝是气体的主要流动通道,气多水少,要求颗粒类堵剂不仅要在在水中膨胀,而且要在CO<sub>2</sub>中膨胀,因此对于其在CO<sub>2</sub>中的膨胀性能的研究很有必要。

传统的吸水膨胀橡胶是在橡胶中加入吸水树脂<sup>[13]</sup>,吸水膨胀倍数较小。复合吸水膨胀橡胶是在吸水树脂制备过程中将橡胶烃分子分散其中,然后进行硫化,这样橡胶分子网络与吸水树脂分子网络互相穿插,大大提高了吸水膨胀橡胶的吸水膨胀能力。

**基金项目:**国家科技重大专项(2016ZX05048003)

**作者简介:**马涛(1978—),男,辽宁昌图人,中国石化石油勘探开发研究院采收率所高级工程师,博士,主要从事采油化学和功能材料的研究。

**E-mail:** matao1978\_119@163.com

本工作通过高温高压试验分析了颗粒尺寸、温度和橡胶质量分数对复合吸水膨胀橡胶颗粒在CO<sub>2</sub>中膨胀性能的影响

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然胶乳,海南天骄营销配送有限公司提供;丙烯酸、丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵和亚硫酸钠,北京化学试剂公司产品。

### 1.2 配方

复合吸水膨胀橡胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂RD 1.5,硫黄 2.5,促进剂CZ 1.2。

### 1.3 主要设备和仪器

FW100型高速万能粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司产品;XK160-320型开炼机,广东湛江橡塑机械厂产品;XSM-500型橡塑试验密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;LH-2型硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;25 t电热平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日本日立株式会社产品。

### 1.4 试样制备

复合吸水膨胀橡胶颗粒的制备参照文献[14]进行:将15 g单体(丙烯酰胺和丙烯酸混合物)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵、亚硫酸钠均

匀溶解在蒸馏水中,加入6.5 g蒙脱土使其完全水化剥离分散在反应体系中,最后加入30 g天然胶乳,在氮气保护下于60 ℃反应4~5 h,得到中间体;将中间体干燥、粉碎、硫化得到双组分互穿网络吸水膨胀橡胶。

复合吸水膨胀橡胶在密炼机中塑炼,塑炼温度为60 ℃,时间约为20 min,其后保持密炼室温度为60 ℃,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂,最后加入硫黄,混炼15 min左右;调节开炼机热辊温度为60~80 ℃,从密炼机中排出的混炼胶在热辊上包辊,然后调节辊距为0.5 mm,打3个三角包,1个卷,反复3次,操作时间控制在10 min之内。混炼胶放置16 h后测试硫化特性,在平板硫化机上硫化,硫化条件为145 ℃ $\times$  $t_{90}$ 。硫化后用万能粉碎机粉碎、过筛制成橡胶颗粒。

样品A(颗粒)中橡胶质量分数为0.45,样品B(颗粒)中橡胶质量分数为0.39。

## 1.5 膨胀性能分析

### 1.5.1 定性评价

将待评价样品用游标卡尺量出长、宽、高,计算体积 $v_0$ ( $\text{cm}^3$ ),用万分之一天平称量质量 $m_0$ (g),放入高压容器中;连接气源、回压阀,抽真空除氧,然后充入 $\text{CO}_2$ 气体,随着压力升高,逐渐增大回压压力,直至达到试验压力,升压过程中,逐步将温度升至试验温度。试验结束后,将高压容器中的 $\text{CO}_2$ 放出、降温,取出样品,用游标卡尺量出样品长、宽、高,计算样品体积 $v_1$ ( $\text{cm}^3$ ),称量样品质量 $m_1$ (g),样品膨胀倍数按式(1)和(2)计算。

$$F_1 = (v_1 - v_0) / v_0 \quad (1)$$

$$F_2 = [(m_1 - m_0) / (\rho_{\text{CO}_2} - v_0)] / v_0 \quad (2)$$

式中: $F_1$ 为体积膨胀倍数; $F_2$ 为质量膨胀倍数; $\rho_{\text{CO}_2}$ 为 $\text{CO}_2$ 密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

$F_1$ 按照样品膨胀前后的体积计算得到,因为在 $\text{CO}_2$ 泄压过程中,原来溶于样品中的 $\text{CO}_2$ 降压膨胀,所以测得样品膨胀后的体积大于在试验条件下样品实际溶入 $\text{CO}_2$ 的体积,即所测 $F_1$ 值较实际值偏大。

$F_2$ 按照试样膨胀后的质量计算得到,在 $\text{CO}_2$ 泄压过程中,原来溶于样品中的 $\text{CO}_2$ 降压后会有部分溢出样品,因此测得样品增大的质量小于试验条件下样品实际溶入的 $\text{CO}_2$ 质量,即测得 $F_2$ 值较实际

值偏小。

定性评价只用于分析温度和样品尺寸等因素对样品膨胀趋势的影响。

### 1.5.2 定量评价

利用高温高压泡沫扫描仪的高温高压可视釜进行样品膨胀性能的定量评价。将样品固定在可视釜中,可视釜置于恒温烘箱中,连接注气管线、回压阀等。烘箱外设置摄像头,记录釜中样品的高度。先抽真空除去管线、釜中的空气,慢慢向釜中注入 $\text{CO}_2$ 气体,同时将烘箱温度设置为试验温度,注入过程中将回压逐渐调高,通过高压注入泵向釜中注入 $\text{CO}_2$ ,直至达到试验设计压力。通过摄像头随时测量样品高度,以此准确计算出样品膨胀倍数。

### 1.5.3 微观结构

采用SEM观察样品膨胀后的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品尺寸

将不同颗粒尺寸的样品A置于高压容器中进行膨胀性能评价,试验温度为90 ℃,压力为18 MPa,时间为22 d。

试验结果表明,在相同试验温度和压力下,样品的颗粒尺寸对其在 $\text{CO}_2$ 中的膨胀性有一定影响。在上述试验条件下,样品A的体积由0.260 5  $\text{cm}^3$ 增大到0.569 8  $\text{cm}^3$ 时,体积膨胀倍数由15.58减小至11.95,质量膨胀倍数由1.25减小至0.92。样品体积与膨胀倍数基本呈直线关系,体积越大,膨胀倍数越小。这是由于样品体积增大后,其在 $\text{CO}_2$ 中的膨胀除了要克服吸水树脂网络、亲 $\text{CO}_2$ 橡胶网络的束缚力外,还需要克服样品体积增大所带来的样品内在束缚,即样品体积越大, $\text{CO}_2$ 向样品内部扩散的速度越慢。

### 2.2 温度

将体积为0.260 5  $\text{cm}^3$ 的样品A置于高压容器中进行膨胀性能评价,试验温度分别为70,80和90 ℃,压力为18 MPa,时间为22 d。

试验结果表明,试验压力和时间相同时,试验温度越高,样品在 $\text{CO}_2$ 中膨胀的倍数越大。试验温度由70 ℃升至90 ℃,样品A体积膨胀倍数由12.81增大至15.58,增大了22%;质量膨胀倍数由0.503

增大至1.25,增大了近150%。这是因为试验温度越高,样品中的分子链,无论是吸水树脂分子链还是橡胶分子链越舒展和越柔顺,这样就降低了样品膨胀的阻力,使得进入样品中的 $\text{CO}_2$ 量增大,样品膨胀倍数增大。

将试验温度为90和70℃的膨胀后样品取出,其SEM照片如图1所示。

从图1可以看出,在相同试验压力和时间下,试验温度越高, $\text{CO}_2$ 进入样品的量越多,样品体积膨胀越大、样品越柔软,卸压后样品膨胀倍数越

大。虽然后期样品都有收缩,但由于90℃时试验样品的体积膨胀过大,样品中分子链的弹性减弱,体积回缩的幅度没有70℃试验样品大。样品中的孔洞是卸压过程中 $\text{CO}_2$ 排出时形成的通道,90℃试验样品的孔洞直径为200~300 μm,而70℃试验样品的孔洞直径为20~30 μm,即试验温度越高,膨胀倍数越大,卸压时排出的气体越多,在表面形成的排气通道尺寸越大。

### 2.3 橡胶质量分数

定量分析不同橡胶质量分数的样品在高压下

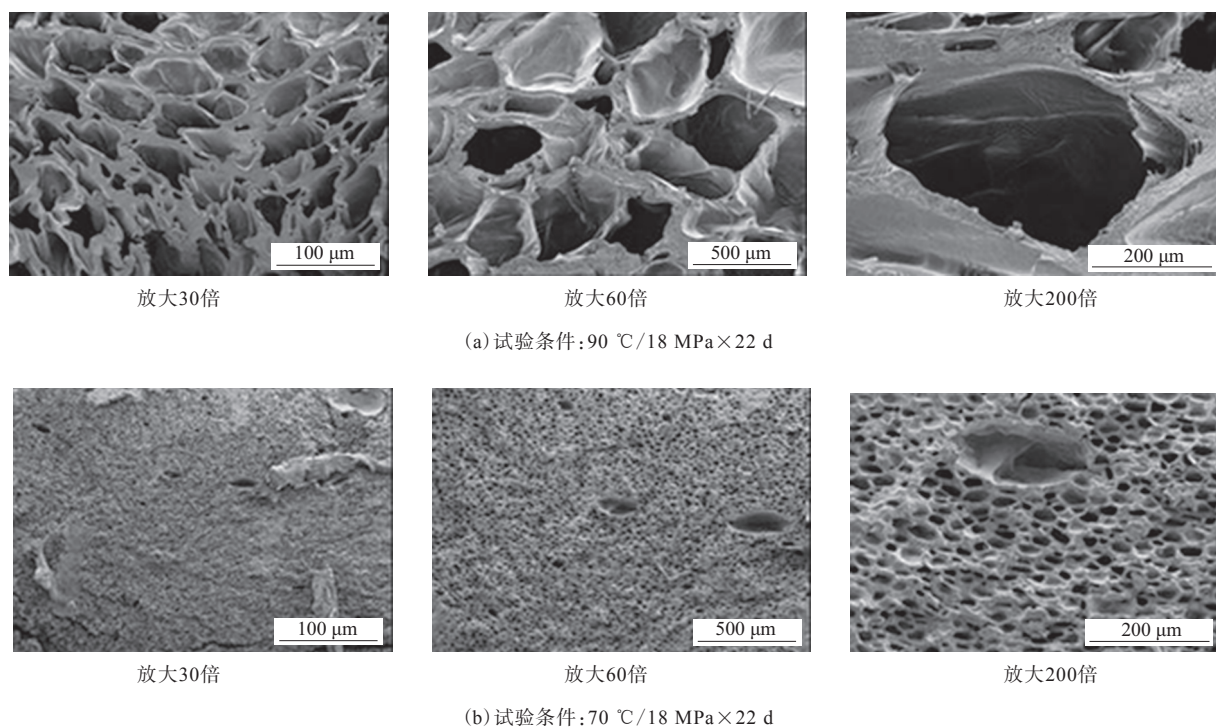


图1 膨胀样品A的SEM照片

的膨胀性。试验温度为70℃,压力为18 MPa,时间为28 d,试验结果如图2所示。

从图2可以看出:试验28 d后,样品A的体积由0.379  $\text{cm}^3$ 增大到0.888  $\text{cm}^3$ ,增大了134%;样品B的体积由0.277  $\text{cm}^3$ 增大到0.444  $\text{cm}^3$ ,增大了60%。这是因为样品B的橡胶质量分数为0.39,而样品A为0.45,橡胶质量分数越高, $\text{CO}_2$ 越容易进入样品;另一方面,橡胶质量分数越高,则吸水树脂网络质量分数越低,样品在 $\text{CO}_2$ 中的膨胀束缚力越小。因此对于复合吸水膨胀橡胶颗粒,其橡胶质量分数越高越有利于其在 $\text{CO}_2$ 中膨胀。

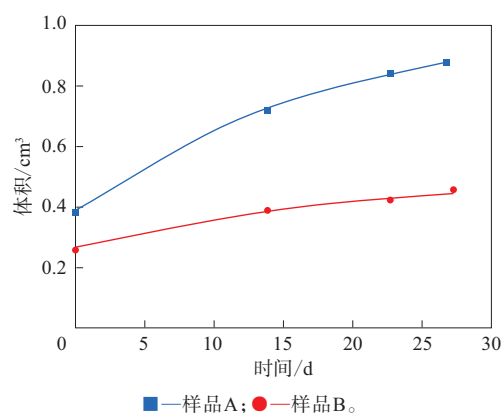


图2 橡胶质量分数对样品膨胀性的影响

### 3 结论

(1) 相同温度和压力下,复合吸水膨胀橡胶颗粒尺寸越小,其在 $\text{CO}_2$ 中膨胀倍数越大。

(2) 相同压力和时间下,温度越高,复合吸水膨胀橡胶颗粒在 $\text{CO}_2$ 中膨胀倍数越大。

(3) 相同温度和压力下,复合吸水膨胀橡胶颗粒的橡胶质量分数越高,其在 $\text{CO}_2$ 中膨胀倍数越大。

### 参考文献:

- [1] 王高峰,郑雄杰,张玉,等. 适合二氧化碳驱的低渗透油藏筛选方法[J]. 石油勘探与开发,2015,42(3):358-363.
- [2] 赵明国,陈栖,贾慧敏,等. 芳48非均质断块油藏二氧化碳驱油效果研究[J]. 特种油气藏,2014,21(5):119-122.
- [3] Seyedeh H T, Rahim M, Isa M T, et al. Foam Assisted  $\text{CO}_2$ -EOR, Concepts, Challenges and Applications[A]. SPE Enhanced Oil Recovery Conference. Malaysia:2013, 1-14.
- [4] Martin F D, Stevens J E, Harpole K J.  $\text{CO}_2$ -foam Field Test at the East Vacuum Grayburg/San Andres Unit[J]. SPE Reservoir Engineering, 1995, 10(4):266-272.
- [5] 马涛,吕成远,吉树鹏,等. 低渗透油藏泡沫改善 $\text{CO}_2$ 驱油效果研究[J]. 陕西理工学院学报(自然科学版),2016,32(6):41-46.
- [6] 徐阳,赵仁保,王森,等.  $\text{CO}_2$ 驱封窜用新型复合凝胶体系筛选评价研究[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报),2010,32(1):346-350.
- [7] 周游,李治平,张磊,等. 裂缝性特低渗透油藏 $\text{CO}_2$ 驱封窜技术研究[J]. 油田化学,2017,34(1):64-68,78.
- [8] Zhao F, Zhang L, Hou J, et al. Profile Improvement during  $\text{CO}_2$  Flooding in Ultra-low Permeability Reservoirs[J]. Petroleum Science,2014,11(2):279-286.
- [9] 南国立,万忠杰,郑卫宏,等. 中原油田实施预交联凝胶颗粒驱油存在的问题与对策研究[J]. 江汉石油学院学报,2003,25(3):113-114.
- [10] 于龙,李亚军,宫厚健,等. 支化预交联凝胶颗粒封堵性能与调剖能力评价[J]. 油气地质与采收率,2015,22(5):107-112.
- [11] 于龙,李亚军,宫厚健,等. 支化预交联凝胶颗粒驱油机理可视化实验研究[J]. 断块油气藏,2014,21(5):656-659.
- [12] 吴应川,白宝君,赵化廷,等. 影响预交联凝胶颗粒性能的因素分析[J]. 油气地质与采收率,2005,12(4):55-57,86.
- [13] 徐恩松,杨隼,范志玮,等. 改性芳纶短纤维和聚丙烯酸钠对丁腈橡胶吸水膨胀橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(2):111-115.
- [14] 马涛,吕成远,王友启,等. 一种油藏裂缝封堵用封堵剂[P]. 中国:CN 106317315B,2015-06-26.

收稿日期:2019-04-13

## Study on Expansion Properties of Water Swelling Rubber Composite in $\text{CO}_2$

MA Tao<sup>1,2</sup>

(1. SINOPEC Petroleum Exploration and Production Research Institute, Beijing 100083, China; 2. SINOPEC Key Laboratory of Marine Oil & Gas Reservoir Production, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The effects of particle size, temperature and mass fraction of rubber on the expansion properties of the water swelling rubber composite particles in carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) were analyzed by high temperature and high pressure experiments. The results showed that, at the same temperature and pressure, the smaller the size and the higher the mass fraction of rubber, the larger the expansion ratio in  $\text{CO}_2$  was. At the same pressure and time, the higher the temperature, the bigger the expansion ratio was.

**Key words:** water swelling rubber composite; carbon dioxide; expansion property; particle size; temperature; mass fraction of rubber

欢迎订阅《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志