

# CO<sub>2</sub>对硅酸钠-丙烯酰胺溶液聚合行为及产物性质的影响

赵仁保<sup>1,2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 2. 提高采收率研究中心, 北京 102249)

**摘要** 研究了不同 CO<sub>2</sub>分压下低浓度丙烯酰胺(AM)在硅酸钠溶液中的聚合反应行为,用环境扫描电子显微镜、流变仪及激光粒度仪等研究了产物的微观结构及其流变特性.结果表明,随着 CO<sub>2</sub>浓度的增加,产物的储能模量增加,即黏弹性增大;反应后生成的硅酸凝胶镶嵌在聚丙烯酰胺高分子凝胶网格中形成了复杂的网状结构.在超声波作用下,硅酸凝胶颗粒从体系中脱离,检测到的颗粒粒径范围在 280~900 nm 之间,且随着超声时间的增加,颗粒的平均粒径减小.结果表明,CO<sub>2</sub>的存在使得 AM 及交联剂的分子扩散速度增加,提高了 AM 分子之间及其与交联剂分子的接触几率,从而提高了产物的分子量.

**关键词** 二氧化碳;地质埋存;丙烯酰胺;硅酸钠;复合凝胶

**中图分类号** O631;O643.13

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)03-0596-05

CO<sub>2</sub>排放量的日益增加,使得全球气候变暖.目前,CO<sub>2</sub>减排主要采取地质埋存<sup>[1]</sup>和深水层的封存及矿化<sup>[2]</sup>等措施.国外的先导试验中利用废弃油藏进行地质埋存<sup>[3]</sup>,不但实现了 CO<sub>2</sub>减排的社会效益,而且由于在埋存过程中从油藏中采出了一部分原油,还带来了很大的经济利益.因此,如何更好地实现油藏的地质埋存引起了广大科研工作者的极大兴趣<sup>[4]</sup>,目前主要有水气交替<sup>[5]</sup>、CO<sub>2</sub>泡沫<sup>[6]</sup>、凝胶<sup>[7]</sup>、CO<sub>2</sub>气体增稠<sup>[8]</sup>等方法.前3种方法研究得较早,而且已形成了成熟的工艺,但应用效果很有限.这主要是因为:(1)在高压环境下,CO<sub>2</sub>在地层水、泡沫及凝胶中具有较大的溶解度,因此,CO<sub>2</sub>分子在上述体系中的扩散(浓度扩散)非常明显,造成上述3种体系对 CO<sub>2</sub>的封堵效果变差;(2)CO<sub>2</sub>分子溶于水后形成碳酸,对岩石的溶蚀(增大岩石孔隙并产生次生孔隙)使得其对气体的封堵效果急剧降低;(3)地层中可能存在的 CO<sub>2</sub>超临界状态的黏度很低,导致气体在驱替过程中极易发生黏性“指进”,并在地层中产生突进,从而在油井形成突破,造成气驱效果变差.针对这些问题,有人开展了 CO<sub>2</sub>的增稠<sup>[8]</sup>研究.但从目前的研究结果看,单体的性能、浓度及产物的分子量对二氧化碳的增稠效果仍不理想.

本文从封窜效果及封窜安全性的角度提出了一种无机-有机复合凝胶体系.它利用 CO<sub>2</sub>注入到地层中产生的高压酸性环境,在硅酸钠溶液中加入丙烯酰胺(AM)单体,通过聚合反应生成一种聚合物凝胶和无机凝胶的复合材料,该体系克服了硅酸凝胶易碎的特点,而且形成的硅酸凝胶有助于降低 CO<sub>2</sub>对地层的溶蚀,因此对于 CO<sub>2</sub>封窜具有很好的应用价值.另外,实验发现,CO<sub>2</sub>浓度的增加有助于提高低浓度 AM 聚合体系产物的黏弹性,其作用机理有待进一步研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾及 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),CO<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>气(纯度 99.99%),硅酸钠(质量分数 40%,模数 2.8~3.2,工业级),水溶性淀粉(工业

收稿日期:2008-10-02.

基金项目:国家“九七三”计划(批准号:2006CB705800)和国家科技支撑计划(批准号:2007BAB17B05和2006BAB03B06)资助.

联系人简介:赵仁保,男,博士,讲师,主要从事提高采收率与油田化学以及 CO<sub>2</sub>地质埋存领域的研究.

E-mail: zhaorenbao@vip.sina.com

级).

英国 Zetasizer nano ZS 激光纳米粒度仪及 zeta 电位测定仪; ZEISS, Axiostar plus 显微镜(德国 Carl Zeiss MicroImaging Co., Ltd.); 高温高压反应釜(江苏海安石油科研仪器有限公司); 德国 HAAK RS600 型流变仪; 荷兰 Quanta 200 FEG 场发射环境扫描电子显微镜; KQ3200 超声波清洗仪.

## 1.2 实验过程

1.2.1 样品制备 配制质量分数为 5% 的硅酸钠溶液, 称取一定质量的 AM、过硫酸钾及 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺, 加入到 100 mL 硅酸钠溶液中, 搅拌至完全溶解; 转入到高温高压容器中, 缓慢向其中注入 CO<sub>2</sub> 气体, 至容器内压力上升到一定值; 关闭容器阀门, 于 45 °C 下恒温静置反应 12 h, 取出样品进行流变性测定和结构分析. 不同凝胶样品的制备条件见表 1.

Table 1 Preparation of gel under different conditions\*

Sample	<i>w</i> (AM) (%)	<i>w</i> (Sodium silicate) (%)	CO <sub>2</sub> pressure/MPa	Starch (%)
1	2	5	0	0
2	2	5	1	0
3	2	5	2	0
4	2	5	4	0
5	2	5	6	0
6	1.5	5	4	0
7	3	0	0	3

\* The concentration of initiator and crosslinking agent was same.

1.2.2 粒径分布测定 取一定质量的样品放在盛有 50 mL 蒸馏水的锥形瓶内, 超声处理 2, 4, 8 和 16 min 后, 分别取其上清液置于激光纳米粒度及 zeta 电位测定仪中测定其粒径.

1.2.3 流变实验及场发射环境扫描实验 用剪刀取出部分样品, 在流变仪上测定其流变性, 实验温度为 30 °C. 将样品置于场发射环境扫描电子显微镜下, 观察凝胶微观结构和表面特征.

## 2 结果与讨论

### 2.1 凝胶的微观结构及粒径分析

当硅酸钠溶液与气相 CO<sub>2</sub> 接触时, 反应得到硅酸钠水凝胶, 这种凝胶几乎没有弹性, 易破碎. 韩布兴等<sup>[9]</sup>利用 CO<sub>2</sub> 和硅酸钠溶液反应, 生成的硅酸凝胶经干燥后得到不同微花结构的多孔 SiO<sub>2</sub> 颗粒. Gupta 等<sup>[10]</sup>利用以正庚烷或异辛烷作外相的硅酸钠微乳液与超临界 CO<sub>2</sub> 反应, 得到了粒径为 20 ~ 800 nm 的颗粒. 即通过改变反应条件, 可以改变硅酸钠及正硅酸乙酯<sup>[11]</sup>凝胶化过程中粒子的聚集形态.

图 1(A) 是 5% 硅酸钠溶液在 CO<sub>2</sub> 压力为 0.8 MPa 环境下成胶后常压下的显微照片(放大 400 倍). 当压力被缓慢释放后, 凝胶中的气体分子聚并成气泡, 膨胀后逸出, 留下了蜂窝状的凝胶空腔<sup>[12]</sup>, 加上盖玻片后, 凝胶挤压破碎. 当 CO<sub>2</sub> 溶于水中, 溶液中 CO<sub>2</sub> 有以下几种存在形式: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub> 及水合物<sup>[13]</sup>. 随着气相 CO<sub>2</sub> 压力的增加, 其溶解度增大, 同时上述几种粒子及 H<sup>+</sup> 等粒子的浓度增加. 当硅酸钠溶液与气相 CO<sub>2</sub> 接触时, 首先发生气体 CO<sub>2</sub> 的溶解, 然后发生 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分子(以 CO<sub>2</sub> 水合物的形式)的电离及其与硅酸钠的酸碱反应. 由于 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是弱酸, 电离程度低(高压下其溶液的最低 pH 值为 2.8<sup>[14]</sup>). 因此, CO<sub>2</sub> 气体与硅酸钠的成胶反应速度要远低于其它液体酸.

当在硅酸钠溶液中加入 1.5% ~ 2% 的 AM 单体、引发剂及交联剂进行聚合及成胶反应时, 在 CO<sub>2</sub> 环境中及一定温度下, 体系同时发生了硅酸钠(以硅酸根离子的形式)及丙烯酰胺单体的聚合、链增长及凝胶化过程. 图 1(B) ~ (D) 为体系中加入 1.5% AM 及在 CO<sub>2</sub> 分压为 5 MPa 时的成胶情况. 与图 1(A) 相比, 体系压力缓慢释放后, 形成的气孔明显较小. 在场发射环境扫描电子显微镜下观察发现[图 1(E)], 由硅酸凝胶和聚合物凝胶构成的复合凝胶具有很好的黏弹性, 可以任意变形和折叠; 部分脱水后高度堆积的硅酸凝胶小颗粒及其与 HPAM 凝胶相互黏接[图 1(F)], 凝胶表面结构的主体是聚合物凝胶的网状结构, 但由于真空度不高(556.1 Pa), 扫描时间较短, 样品中仍含有大量的水, 因此, 网络骨架是比较“丰满”的聚丙烯酰胺凝胶(网格孔隙较小). 随着扫描时间的延长, 凝胶网格由于逐渐失

水而“变瘦”，保持图 1(F) 的放大倍数，可以看到随着扫描时间的延长，体系水分挥发，其中的空腔变大，且孔隙数量也在增加。因此可见，形成的复合凝胶体系中硅酸钠凝胶颗粒是穿插、镶嵌在聚丙烯酰胺凝胶网络中的。

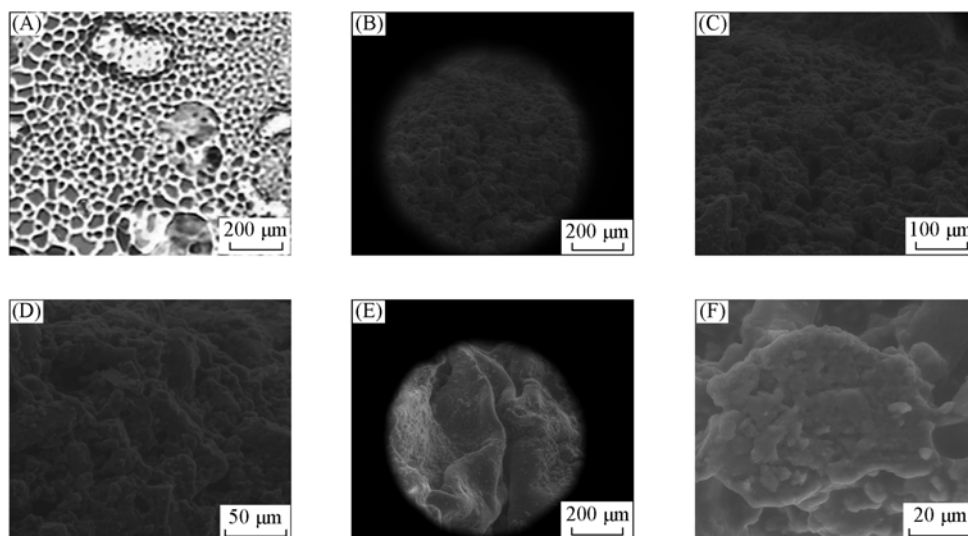


Fig. 1 ESEM images of sodium silicate gel and polymerized sodium silicate/AM composite gel under different conditions

(A)  $\text{CO}_2$  circumstance; (B)  $100\times$ ; (C)  $500\times$ ; (D)  $1200\times$ ; (E)  $250\times$ ; (F)  $3000\times$ .

图 2 为不同  $\text{CO}_2$  压力下，体系在  $45\text{ }^\circ\text{C}$  恒温条件下反应后生成产物的表观形貌。从图 2(A) 可以看出，当  $\text{CO}_2$  分压在  $1\sim 6\text{ MPa}$  范围内，反应后均形成了有固定形状的冻胶；而当体系不加  $\text{CO}_2$  时，反应后体系仍能够流动，但溶液明显增稠，出现“拉丝”现象[图 2(B)]，表明单体发生了聚合反应。

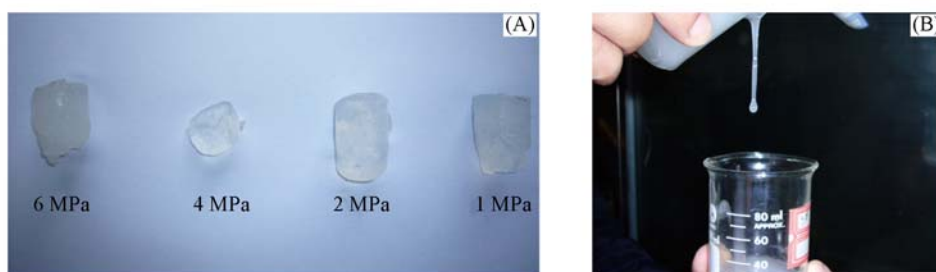


Fig. 2 Morphology of products under  $p_{\text{CO}_2} = 1\sim 6\text{ MPa}$  (A) and  $p_{\text{CO}_2} = 0\text{ MPa}$  (B)

由粒度测量结果可知，凝胶颗粒直径在  $282.5\sim 854.7\text{ nm}$  之间(如图 3 所示)。但随着超声作用时间的延长，其平均粒径呈非线性下降，且下降趋势越来越缓，表明这种有机-无机复合材料在溶液中的分散度越高(如图 4 所示)。这是由于这种材料受到超声振动作用时，硅酸钠凝胶颗粒逐渐从高分子凝

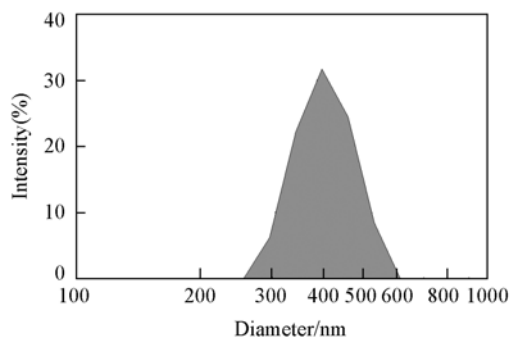


Fig. 3 Size distribution by intensity of gel particle at ultrasonic time 8 min

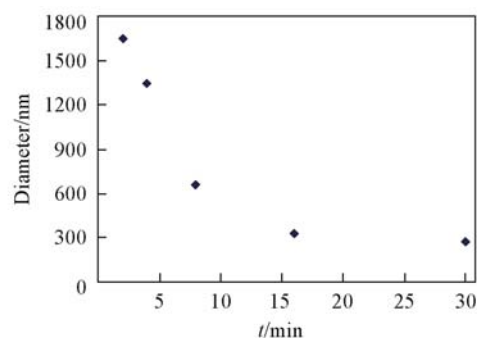


Fig. 4 Influence of ultrasonic time on granule size distribution

胶网状结构中脱离出来,且作用时间越长,脱离出来的颗粒越多,粒径也越小。

## 2.2 复合凝胶流变性

2.2.1 材料模量的变化 从储能模量随振荡频率的变化曲线(图5)可以看出,随着CO<sub>2</sub>压力的增加,产物的储能模量明显增大,即材料的弹性变好。随振荡频率增加,储能模量呈先增大后降低的现象,这可能是由于体系中含有无机凝胶及气体充填等因素的综合作用结果。图6是体系中不加CO<sub>2</sub>时(样品1)溶液(反应产物)黏度随剪切速率的变化曲线。随着剪切速率的增大,产物的黏度先增大后降低,与图5中曲线的变化相似。结合图2(B)及反应条件可知,该体系反应后有一部分硅酸钠形成了凝胶。

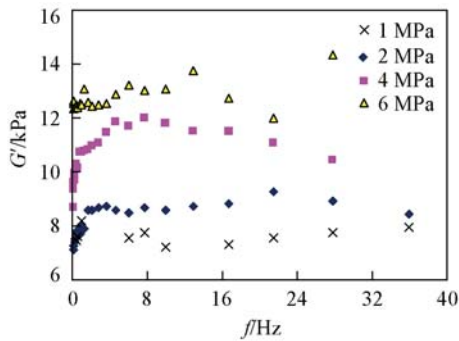


Fig. 5 Storage modulus ( $G'$ ) changes with oscillation frequency

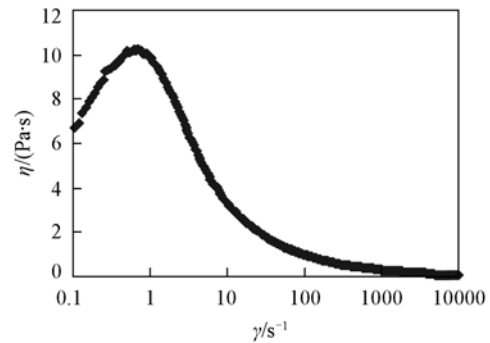


Fig. 6 Viscosity changes with shear rate for CO<sub>2</sub> free

2.2.2 材料柔量的变化 通过测定柔量的大小评价样品的弹性变形能力。蠕变恢复又称蠕变回复,是指对材料加一定的应力使其产生蠕变,如果将此应力除去,在蠕变延伸的相反方向上材料的应变呈现随时间而减小的现象。材料的蠕变恢复能力反映了其内部结构抵抗滑移变形的能力,是材料黏弹效应的表现。当在凝胶的线性黏弹区中测定时,蠕变曲线明显地分为两部分:可回复应变部分与不可回复应变部分。图7为4种不同体系的蠕变恢复曲线,很明显,AM浓度越大,CO<sub>2</sub>压力越高,凝胶的柔量越大,即体系的弹性越好。它们的形变恢复能力大小的顺序为:样品5 > 样品4 > 样品6。为了更明确地说明其形变能力,实验测定了3% AM和淀粉接枝共聚冻胶体系的柔量(样品7),结果表明,样品7的柔量(最大值)约为样品5的5倍。

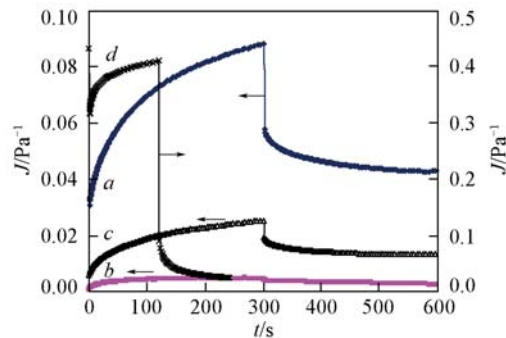


Fig. 7 Rheological properties of different products  
a. Sample 5: 2% AM-6 MPa; b. Sample 6: 1.5% AM-4 MPa;  
c. Sample 4: 2% AM-4 MPa; d. Sample 7: 3% AM-starch.

## 2.3 机理分析

AM单体浓度对其均聚及共聚产物分子量的影响研究较多,为了得到较高的分子量,单体的浓度一般不低于20%<sup>[15-17]</sup>。但对于在低AM浓度下的聚合及接枝共聚反应的研究却很少<sup>[18]</sup>。由实验结果可以看出,在较高CO<sub>2</sub>分压下,AM的聚合度明显提高。研究表明,溶解到水溶液中的CO<sub>2</sub>不仅使其自身的扩散能力增加,也使得溶液中其它组分的扩散系数增大。Hori等<sup>[19]</sup>测得甲基橙在40℃水中的扩散系数为 $1.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ;而在同样条件下,当CO<sub>2</sub>气体分压为21.1 MPa时,Matthews等<sup>[20]</sup>测得的扩散系数为 $7.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。因此,随着CO<sub>2</sub>的加入,甲基橙分子的扩散系数增大。同样,CO<sub>2</sub>这种特性使其流动行为与其它气体也有显著区别<sup>[21]</sup>。可以认为,在含有CO<sub>2</sub>的水溶液中,CO<sub>2</sub>的存在提高了AM及其它分子的扩散能力,从而提高了AM、引发剂及交联剂分子的接触几率。

另外,由于CO<sub>2</sub>的扩散及其溶解于水中形成弱酸的特性,使得CO<sub>2</sub>与硅酸钠的反应速度低于(或远低于)其它液体酸甚至弱酸的反应速度,即硅酸钠溶液的pH值能够较均匀地降低,这有助于形成粒径分布相对集中的纳米级凝胶颗粒结构。另外,由于AM的聚合与硅酸钠凝胶的形成可能是一个同时发生的过程,从而最终形成了一种硅酸钠凝胶与高分子凝胶互相穿插的网络结构。

感谢清华大学精密仪器与机械学系摩擦学国家重点实验室杨文言高级实验师的指导和帮助!

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xu T. , Apps J. A. , Pruess K. . Chemical Geology[J] , 2005 , **217**(3/4) : 295—318
- [ 2 ] Gunter W. D. , Wiwehar B. , Perkins E. H. . Mineralogy and Petrology[J] , 1997 , **59**(1/2) : 121—140
- [ 3 ] Emberley S. , Hutcheon I. , Shevalier M. , *et al.* . Energy[J] , 2004 , **29**(9/10) : 1393—1401
- [ 4 ] Jessen K. , Kovscek A. R. , Orr F. M. . Energy Conversion and Management[J] , 2005 , **46**(2) : 293—311
- [ 5 ] Mehos G. J. , Ramirez W. F. . Journal of Petroleum Science & Engineering[J] , 1989 , **2**(4) : 247—260
- [ 6 ] Zhu T. , Ogbé D. O. , Khataniar S. . Ind. Eng. Chem. Res. [J] , 2004 , **43**(15) : 4413—4421
- [ 7 ] Chou S. , Bae J. . Method for Silica Gel Emplacement for Enhanced Oil Recovery, US 5351757[P] , 1994
- [ 8 ] Xu Jian-hang. Carbon Dioxide Thickening Agents for Reduced CO<sub>2</sub> Mobility[D] , School of Engineering, University of Pittsburgh, 2003
- [ 9 ] Zhang Jian-ling , Liu Zhi-min , Han Bu-xing , *et al.* . Microporous and Mesoporous Materials[J] , 2005 , **87**(1) : 10—14
- [ 10 ] Chattopadhyay P. , Gupta R. B. . Ind. Eng. Chem. Res. [J] , 2003 , **42**(3) : 465—472
- [ 11 ] TONG Xin(童昕) , TANG Tao(唐涛) , ZHU Ning(朱宁) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2002 , **23**(2) : 306—309
- [ 12 ] ZHAO Ren-Bao(赵仁保) , YUE Xiang-An(岳湘安) , XU Run-Xuan(许润璇) , *et al.* . Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition)(吉林大学学报,工学版)[J] , 2005 , **35**(6) : 572—576
- [ 13 ] Susan C. , Laura A. S. , Stephen H. K. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J] , 2003 , **107** : 5529—5539
- [ 14 ] Toews K. L. , Shroll R. M. , Wai C. M. , *et al.* . Analytical Chemistry[J] , 1995 , **67** : 4040—4043
- [ 15 ] Liu Ying-hai , Li Jun-bo , Yang Lan-ying , *et al.* . Journal of Macromolecular Science, Part A[J] , 2003 , **40**(10) : 1107—1117
- [ 16 ] Hunkeler D. . Macromolecules[J] , 1991 , **24**(99) : 2160—2171
- [ 17 ] Chelaru C. , Diaconu I. , Simionescu I. . Polymer Bulletin[J] , 1998 , **40** : 757—764
- [ 18 ] ZHAO Ren-Bao(赵仁保) , YUE Xiang-An(岳湘安) , ZHANG Qiu-Hong(张秋红) . Petroleum Geology and Recovery Efficiency(油气地质与采收率)[J] , 2008 , **15**(3) : 82—84
- [ 19 ] Hori T. , Rohner R. M. , Kojima H. , *et al.* . J. Soc. Dyers Colour[J] , 1987 , (103) : 265—270
- [ 20 ] Matthews M. A. , Becnel J. M. . J. Chem. Eng. Data[J] , 2003 , (48) : 1413—1417
- [ 21 ] ZHAO Ren-Bao(赵仁保) , YUE Xiang-An(岳湘安) , WU Ya-Hong(吴亚红) , *et al.* . Chinese Science Bulletin(科学通报)[J] , 2008 , **53**(12) : 1456—1462

## Influence of Carbon Dioxide on the Polymerization Behavior of Sodium Silicate-acrylamide Solution and Products Properties

ZHAO Ren-Bao<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Petroleum Engineering, Ministry of Education, 2. Enhanced Oil Recovering Research Center, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract** The polymerization behavior of acrylamide at its low concentration in sodium silicate solution under different pressure of carbon dioxide was studied. The microstructure and rheological properties of the synthetic products were characterized by environmental scanning electron microscope (ESEM), rheometer and laser particle sizer. A mixture is produced in experiments and will have larger storage modulus or viscoelasticity at a higher CO<sub>2</sub> concentration. It has a complex network structure formed by silicic acid gel embedded into polyacrylamide gel. After detaching from the mixture when exposed to ultrasonic wave, the silicate granules have a particle size distribution range of 280—900 nm, and their average size becomes smaller with the increase of exposure time. The mechanisms is that carbon dioxide helps increase both the diffusion velocity of AM molecule and also contact chance among the AM and initiator and crosslinking agent, which could enhance the molecule weight of the products.

**Keywords** Carbon dioxide; Geological sequestration; Acrylamide; Sodium silicate; Composite gel

(Ed. : D, Z)