

交联聚丙烯酰胺微球的形状与大小及封堵特性研究*

林梅钦** 董朝霞 彭勃 李明远 吴肇亮

(中国石油大学提高采收率研究中心 北京 102249)

摘 要 采用流变、扫描电镜(SEM)、动态光散射(DLS)、核孔膜过滤和填充砂管驱替实验,研究了纳米级水溶胀交联聚丙烯酰胺微球的性能.结果表明,在一定的剪切速率范围内,微球浓度为 100 ~ 900 mg/L 的分散体系的黏度随剪切速率增加而增大,表现出较明显的剪切增稠的胀流体特性,微球浓度为 50 mg/L 的分散体系的黏度随着剪切速率增加基本保持不变,表现出牛顿流体特性,而微球浓度为 1500 mg/L 的分散体系的黏度随着剪切速率增加有所降低,表现出假塑性流体特性.交联聚丙烯酰胺微球分散体系能够对 0.4 μm 核孔膜形成有效封堵,而且能够深入填充砂管的深部形成封堵.交联聚丙烯酰胺微球在水中溶胀后粒径增大,且呈多分散性分布,其形态接近球形.交联聚丙烯酰胺微球的深部封堵特性与其具有一定的变形性有关.

关键词 交联聚丙烯酰胺微球,流变性,核孔膜,封堵特性

水驱后期的油田增油减水提高采收率一直是石油工业追求的重要目标,它不仅可以提高原油产量,而且可以减少采出水对环境的影响.因此,发展更加可靠的“绿色”堵水、调剖及流度控制技术对石油工业的发展具有重要意义.在众多的堵水、调剖方法中^[1],最广泛使用的就是利用聚合物与交联剂反应形成交联聚合物凝胶来封堵油层的高渗透率通道,增加后续驱替液的波及系数,从而提高原油采收率^[2-4].传统的交联聚合物堵水调剖技术,由于所用的聚合物浓度高,交联时间短,只能对近井地带调剖,不能深入到油层深部,所起的作用有限.而近几年发展起来的由低浓度的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与柠檬酸铝(AlCit)反应形成的交联聚合物溶液及胶态分散凝胶深部调剖技术^[5-9],由于所用的聚合物浓度低,可以深入油层深部,起到深部调剖的作用,在油田现场的应用已经获得较好的结果^[10-13].但由于 HPAM 与 AlCit 反应过程伴随驱替过程,其交联反应受多种因素影响^[14-19],地层孔隙的剪切、地层温度、地层水矿化度、pH 值及聚合物与交联剂的吸附滞留均会影响 HPAM 与 AlCit 反应形成交联聚合物溶液的过程.为此,人们发展了利用预聚合的方法制备可变形的交联聚丙烯酰胺微球来克服低浓度交联聚合物体系在苛刻油藏条件下现场应用中的不足^[20-22].这种生产阶段制得的可动交联聚丙烯酰胺微球在水中可以缓慢溶胀,溶胀

后的微球能够封堵高渗透通道,起到深部调剖作用.但对这种交联聚丙烯酰胺微球的基本性能了解还非常有限,本文采用不同的研究方法对交联聚丙烯酰胺微球的形状、大小及封堵特性进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验试剂

部分水解聚丙烯酰胺,大庆助剂厂生产,黏均相对分子质量 1.4×10^7 ,水解度 25.8%. Span-80 (失水山梨醇单油酸酯),分析纯;Tween-60 (聚氧乙烯(20)失水山梨醇单硬脂酸酯),化学纯;丙烯酰胺,分析纯,北京益利精细化学品有限公司;丙烯酸,分析纯,北京益利精细化学品有限公司,使用前重新减压蒸馏;氢氧化钠,分析纯,北京化工厂;氯化钠,分析纯,北京益利精细化学品有限公司产品.去离子水经 0.22 μm 的醋酸纤维素微孔滤膜过滤.

1.2 实验方法

1.2.1 交联聚丙烯酰胺微球的合成及纯化

将一定量的 Span-80 与 Tween-60 溶解于白油中为油相,以丙烯酰胺、丙烯酸、氢氧化钠和交联单体等溶于水为水相,两相形成 W/O 型微乳液,采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 氧化还原体系引发体系聚合,温度由 22℃ 升温至 70℃,恒温反应 2 h,得到含交联聚丙烯酰胺微球的微乳液.

* 2009-12-29 收稿,2010-03-09 修稿;国家重大科技专项资助项目(项目号 2008ZX0509);** 通讯联系人, E-mail:linmq@cup.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09462

将微乳液以体积比 1:10 的比例放入无水乙醇中,充分搅拌进行破乳,可以看到容器底部生成大量的白色絮凝状沉淀。将体系抽滤,得到的滤饼再以体积比 1:5 的乙醇洗涤、抽滤。得到的滤饼自然风干。为去除滤饼中的表面活性剂,将风干后的滤饼用玻璃棒捣碎,装入事先做好的滤纸筒中,封好筒口,将纸筒放入索氏提取器中,用正戊烷溶液 240 mL 抽提 48 h。处理过的交联聚丙烯酰胺微球为白色粉末。

1.2.2 流变特性测定 用德国 HAAKE 公司的 RS600 型流变仪测定交联聚丙烯酰胺微球分散体系的流变特性,测定温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。

1.2.3 扫描电镜(SEM)观测 取少量交联聚丙烯酰胺微球粉末样品于洁净盖玻片上,在样品表面喷金,用英国 Leica 公司产的 S-360 型扫描电镜观察,选择典型区域进行拍照。

1.2.4 核孔膜过滤 核孔膜过滤装置与方法参考文献 [23]。交联聚丙烯酰胺微球通过核孔膜的过滤压力为 0.1 MPa,实验中记录过滤 20 mL 的交联聚丙烯酰胺微球所需时间。所用核微孔滤膜由中国原子能科学研究院提供,孔径为 1.2 μm ,孔密度为 5×10^6 个/ cm^2 ,膜厚为 10 μm 。

1.2.5 动态光散射(DLS)粒度分析 基于 DLS 技术,用英国产的 Zetasizer 2000HSV1.4 型高灵敏度纳米粒度分析仪测定交联聚丙烯酰胺微球的粒度分布。分析仪采用 He-Ne 光源,功率 10 mW,波长 633 nm。

1.2.6 填充砂管驱替实验 填充砂管驱替装置与方法参考文献 [24]。所用填充砂管长度为 50 cm,水驱及交联聚丙烯酰胺微球驱时的流量为 0.40 mL/min,实验温度 30°C 。

2 结果与讨论

2.1 交联聚丙烯酰胺微球的流变特性

图 1 是不同质量浓度的交联聚丙烯酰胺微球分散体系在 40°C 下溶胀 10 天时的流变曲线。图中显示,对于不同质量浓度的交联聚丙烯酰胺微球分散体系,其黏度曲线具有明显差异。随着交联聚丙烯酰胺微球浓度的增加,体系的表观黏度也逐渐增加。在较低的剪切速率下,不同浓度的微球分散体系的黏度随剪切速率增加而降低,表现出明显的剪切变稀的假塑性流体特性。在较高的剪切速率下,微球浓度为 100 ~ 900 mg/L 的分散体系的黏度随剪切速率增加而增大,表现出较明显

的剪切增稠的胀流体特性,微球浓度为 50 mg/L 的分散体系的黏度随着剪切速率增加基本保持不变,表现出牛顿流体特性,而微球浓度为 1500 mg/L 的分散体系的黏度随着剪切速率增加有所降低,表现出假塑性流体特性。此时随微球浓度的增加,分散体系表现出的胀流性逐渐增强(50 mg/L 时体系的非牛顿指数 n 为 1.00,100 mg/L 时 n 值为 1.06,300 和 600 mg/L 时 n 值达到最大为 1.08),当微球浓度达到 900 mg/L 时,胀流性有所减弱(非牛顿指数 n 为 1.05)。微球浓度更高时,体系表现出了明显的假塑性(浓度为 1500 mg/L 的体系非牛顿指数 n 为 0.97)。在更高的剪切速率下,较低浓度的微球分散体系(50 mg/L)表观黏度基本不随剪切速率变化,即接近于牛顿流体,而较高浓度的微球分散体系(100 ~ 1500 mg/L)表观黏度随剪切速率的增加而降低,即具有假塑性。

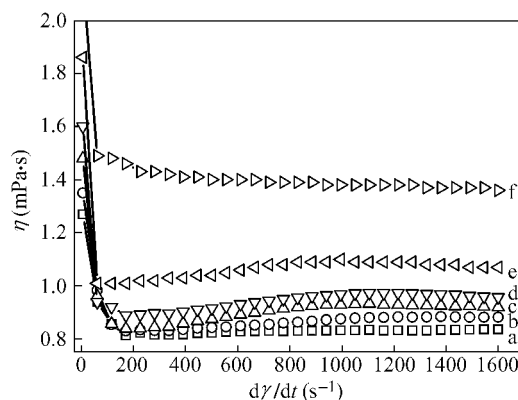


Fig. 1 Viscosities of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system with different concentrations of microspheres
 ρ (microsphere) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): a) 50; b) 100; c) 300; d) 600; e) 900; f) 1500

图 2 考察了 40°C 下溶胀 10 天的不同浓度微球分散体系在 600 s^{-1} 定剪切速率作用下表观黏度变化情况。结果显示,在 0 ~ 600 s 的作用时间内,较低浓度的交联聚丙烯酰胺微球分散体系(50 mg/L),其表观黏度随剪切作用时间的增加基本保持不变,当微球浓度增加时(100 ~ 900 mg/L),其表观黏度明显增加,即表现出明显的稠化现象,且具有明显的负触变性,为依时性体系。当微球浓度为 1500 mg/L 时,其表观黏度随着剪切作用时间增加基本不变。这表明不同浓度的交联聚丙烯酰胺微球分散体系其时间效应不同。

以上实验现象表明,交联聚丙烯酰胺微球浓

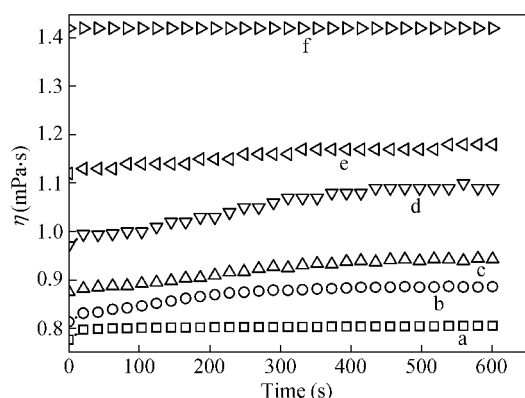


Fig. 2 Flow behaviors of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system with different concentrations of microspheres

$\rho(\text{microsphere}) (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a) 50; b) 100; c) 300; d) 600; e) 900; f) 1500

度不同的分散体系表现出的流变性质不同. 浓度较低分散体系中, 微球颗粒孤立存在于水中, 微球颗粒间相互独立存在. 随着聚丙烯酰胺微球浓度增加, 部分微球颗粒开始聚集在一起, 浓度继续增加 (1500 mg/L), 聚丙烯酰胺微球颗粒聚集在一起形成明显的聚集体结构, 这是高浓度的微球分散体系在接近零剪切速率下黏度急剧上升的原因.

交联聚丙烯酰胺微球不同于固体颗粒, 它在水中溶胀后具有可变形、可压缩的特性, 同时这种交联聚丙烯酰胺微球也不同于一般的 HPAM 分子线团, 由于交联聚丙烯酰胺微球中存在交联点, 使得其不易因剪切而发生很大的变形, 因此, 该交联聚合物微球是一种“软粒子”^[11]. 在较低的剪切速率下, 浓度低的微球在分散体系中分散性好, 内部线团处于较舒展状态, 在切应力的作用下容易发生取向, 所以表现出假塑性. 浓度增加, 溶液中聚丙烯酰胺微球的颗粒数增加, 即微球所占的体积分数增加, 在一定剪切速率下, 整个交联聚丙烯酰胺微球体系表现为层状有序结构, 微球粒子在各自层中流动, 彼此独立, 切应力仅仅使其在各自层内发生有限变形和定向作用, 表现为剪切变稀特性. 达到一定剪切速率后, 即超过 CSR (体系由剪切稀释到剪切增稠所对应的剪切速率, 临界剪切速率), 体系从层状有序结构变为无序结构, 同时由于微球内交联点的存在, 使其仅具有有限形变, 不会大幅度伸展呈线形, 而是在切应力作用下通过分子间力或通过聚合物分子上的酰胺基同水分子之间的氢键等作用力暂时连接在一起形成微

球粒子的聚集体, 导致微球分散体系出现剪切稠化现象. 当微球浓度足够大时 (微球浓度为 1500 mg/L), 聚丙烯酰胺微球颗粒聚集在一起已经形成聚集体结构, 所以在切应力作用下, 聚集体结构被拆散, 表现出剪切变稀的假塑性. 当剪切速率增加到临界剪切速率后, 浓度在 100 ~ 900 mg/L 的微球分散体系中聚合物微球之间具有一定的独立性, 在切应力作用下, 这些彼此分散的聚丙烯酰胺微球可以暂时连接在一起, 形成“软粒子簇”, 切力越大, 结合越多, 流动阻力越大, 从而表现出一定胀流特性, 当切应力消失后, 暂时连接在一起的微球粒子在布朗运动作用下, 可重新恢复到最初彼此独立分散的状态, 所以这种变化是可逆的. 然而由于高分子布朗运动较弱, 粒子之间暂时连接需要在较长时间内较缓慢消失. 因此, 交联聚丙烯酰胺微球分散体系表现出胀流性, 同时也具有依时性, 表现为负触变性. 微球浓度逐渐增加, 在溶液中的体积分数也逐渐增加, 所以体系表现出的胀流性增强. 微球浓度达到 900 mg/L 以后, 由于体系浓度很大, 颗粒间相互聚集易形成聚集体结构, 容易受剪切作用而拆散, 从而削弱了其胀流性, 微球浓度为 1500 mg/L 时, 体系出现了剪切变稀的假塑性. 在更高的剪切速率下, 剪切力产生新粒子聚集体的同时, 也对聚集体有拆散作用. 低浓度的微球溶液中 (浓度为 50 mg/L), 微球颗粒少, 体积分数不大, 所以高剪切速率对其影响不大. 微球浓度增大, 体积分数增大, 形成的聚集体结构在高切速下易被拆散, 因此表现出不同程度的假塑性.

2.2 交联聚丙烯酰胺微球的封堵特性

微孔滤膜过滤实验中, 将微孔滤膜视为孔隙介质的一个截面, 可以模拟驱替液对孔隙介质的堵塞作用. 微孔滤膜的截留机理因其形状、大小、结构、表面引力作用及变形性的差异而不尽相同. 图 3 是 40℃ 下溶胀 10 天的质量浓度为 100 mg/L 的交联聚丙烯酰胺微球及相同浓度的 HPAM 稀溶液通过 0.4 μm 核孔膜时, 测得其过滤体积与过滤时间的关系.

从图 3 中可以看出, 聚丙烯酰胺溶液的过滤体积与过滤时间的关系基本呈直线关系, 其过滤速率较快, 基本未对核孔膜形成封堵. 而相同浓度的交联聚丙烯酰胺微球体系为开口向下的抛物线, 微球体系通过核孔膜速率逐渐变小, 说明微球能够对孔径为 0.4 μm 的核孔膜形成有效封堵.

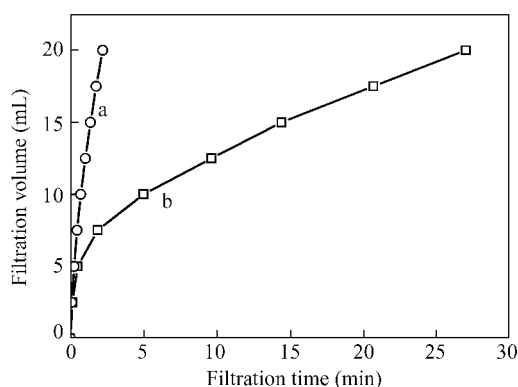


Fig. 3 Relationship of filtration volume and filtration time of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system and HPAM solution

a) HPAM; b) Crosslinked polyacrylamide microspheres

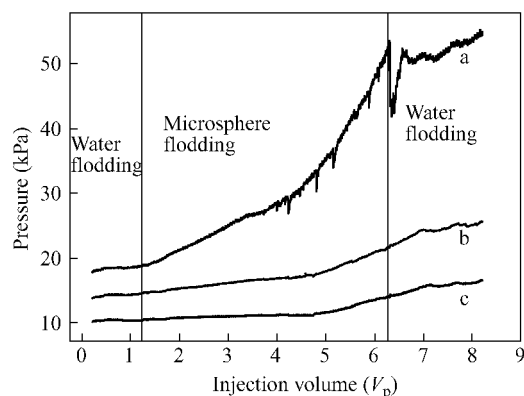


Fig. 4 Relationship of pressure and injection volume of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system

a) P_1 ; b) P_2 ; c) P_3

由于实验所用的 HPAM 的特性黏数 $[\eta]$ 约为 1857 mL/g, 远大于交联聚丙烯酰胺微球的特性黏数 (约为 925 mL/g), 因此, 交联聚丙烯酰胺微球较 HPAM 具有更好的封堵特性并不是由分子量决定的, 而是二者在结构上不同造成的. 在部分水解聚丙烯酰胺溶液中, HPAM 分子形态为无规线团, 可以舒展, 并且可以随流线变化, 在一定的压差下, 较易随流动的剪切作用拉伸成线形, 较快通过核孔膜, 很难相互间架桥, 因此基本不对核孔膜形成封堵. 而交联聚丙烯酰胺微球分散体系中, 微球结构近似球形, 并且存在交联点, 其形状的变化受到很大的限制, 加上溶胀后的微球平均表观流体力学直径与核孔膜的孔径大小相近, 因此交联聚丙烯酰胺微球比聚丙烯酰胺溶液更容易在核孔膜中形成吸附滞留, 流动阻力大大增加, 使其封堵程度远大于 HPAM 溶液.

作为深部调驱用的微球分散体系必须能够进入油藏深部对大孔道进行有效封堵, 而核孔膜过滤实验只能说明聚丙烯酰胺微球具有一定的封堵性能. 为此将质量浓度为 600 mg/L 的聚丙烯酰胺微球分散体系于 40℃ 温度下溶胀 10 天后, 保持一定的流动线速度, 注入渗透率为 $0.50 \mu\text{m}^2$ 的填充砂管 (长 50 cm, 等距 3 个测压点). 整个实验过程先水驱至压力稳定, 接着注 $5.0 V_p$ 聚丙烯酰胺微球分散体系, 然后进行后续水驱. 图 4 是整个实验过程填充砂管中 3 个不同位置的测压点压力随注入体积的变化.

从图 4 中可以看出, 注水使压力达到平衡后, 改注质量浓度为 600 mg/L 纳米聚丙烯酰胺微球分散体系, 填充砂管中 3 个不同位置的测压点压力均随聚丙烯酰胺微球注入体积增加而上升. 注入约 $5.0 V_p$ 聚丙烯酰胺微球分散体系后, 离进口端最近的第一个测压点的压力 P_1 从约 18 kPa 上升到 54 kPa 左右, 靠近填充砂管中间位置的第二个测压点的压力 P_2 从约 15 kPa 上升到 20 kPa 左右, 而靠近出口端位置的第三个测压点的压力 P_3 从约 10 kPa 上升到 13 kPa 左右. 改注水后, 3 个不同位置的测压点压力 P_1 、 P_2 、 P_3 继续上升, 且略有波动. 以上现象说明, 纳米交联聚丙烯酰胺微球分散体系对渗透率为 $0.5 \mu\text{m}^2$ 的填充砂管具有一定的封堵特性, 且能够进入到砂管深部, 形成有效封堵, 能够起到深部调剖作用. 这主要是由于在水中溶胀后的聚丙烯酰胺微球注入填充砂管时, 聚丙烯酰胺微球首先在靠近进口端位置的孔隙中吸附、积累、架桥封堵, 使得第一个测压点 P_1 的压力上升, 而且随聚丙烯酰胺微球注入体积增加, 靠近进口端位置的孔隙中聚丙烯酰胺微球积累量越来越多, 从而使得 P_1 的压力上升较快. 而且由于溶胀后的聚丙烯酰胺微球粒径较小且具有一定的变形性, 在压力作用下能够发生一定形变通过第一个测压点而到达第二、三个测压点, 聚丙烯酰胺微球在第二、三个测压点位置吸附、积累、架桥封堵后使得 P_2 和 P_3 的压力也随注入体积增加而上升. 改注水后, P_1 压力开始有所降低, 而 P_2 和 P_3 压力继续上升更进一步说明聚丙烯酰胺微球具有较好的变形能力, 能够在压力作用下发生变形进入油藏深部, 起到深部调剖作用.

2.3 交联聚丙烯酰胺微球的形状及大小

将用甲醇沉淀得到的交联聚丙烯酰胺微球固体粉末直接置于模板的导电胶片上, 用干净的玻

璃片稍稍压实,为使样品导电以避免电荷积累,再在样品表面喷金 3 min,放入已预热的样品室中抽真空,并用电镜进行观测. 图 5 是微乳液样品用甲醇沉淀得到的聚丙烯酰胺微球粉末样品的电镜照片. 由图 5 可以看出,由于将粉末直接铺在导电胶上,电镜观察发现有大量的微球粉末团聚到一起,但从聚集体边缘可看出聚丙烯酰胺微球粉末样品为均匀的球形结构,大部分微球的大小在 30 nm 左右,个别大小在 150 nm 左右,而且大小分布也较为均匀.

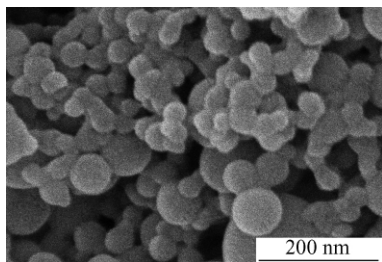


Fig. 5 Scanning electron micrograph of crosslinked polyacrylamide microspheres

电镜观察到的微球粉末样品的粒径大小分布为其未溶胀状态下的原始粒径大小,而作为深部调驱用的聚丙烯酰胺微球首先要分散在水中,微球分散在水中后会发生溶胀,微球在水中溶胀后其大小与微球粉末样品的大小明显不同. 图 6 是聚合物浓度为 100 mg/L 的微球分散体系(含 2000 mg/L 的 NaCl),在 40℃ 温度下溶胀 15 天时的流体力学直径 d_h 的大小分布. 从交联聚丙烯酰胺微球分散体系的动态光散射实验测得交联聚丙烯酰胺微球的平均表观流体力学直径(d_h) 约为 400 nm,粒径分布约为 100 ~ 1000 nm 左右,比 SEM 法测得的微球粉末样品粒径大 3 ~ 5 倍,且也具有一定的多分散性. 这表明聚丙烯酰胺微球粉末样品在水中具有很好的溶胀性能,溶胀后的聚丙烯酰胺微球的粒径较溶胀前大 3 ~ 5 倍. 聚丙烯酰胺微球分散体系中粒径大小不均且呈现一定的多分散性,一方面是由于聚合反应过程交联点的随机分布造成的,另一方面是由聚丙烯酰胺微球结构中的 $-\text{CONH}_2$ 和 $-\text{COONa}$ 在分子内部为无规排列引起.

通过改变交联聚丙烯酰胺微球分散体系中 NaCl 的浓度,即改变溶液离子强度,测定溶胀微球的粒径变化可以研究其变形性. 图 7 是动态光散射法测得浓度为 100 mg/L 的交联聚丙烯酰胺微球在不同 NaCl 浓度分散体系中溶胀 15 天时的

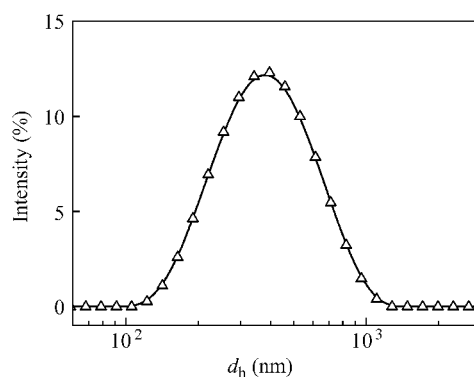


Fig. 6 The size distribution of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system

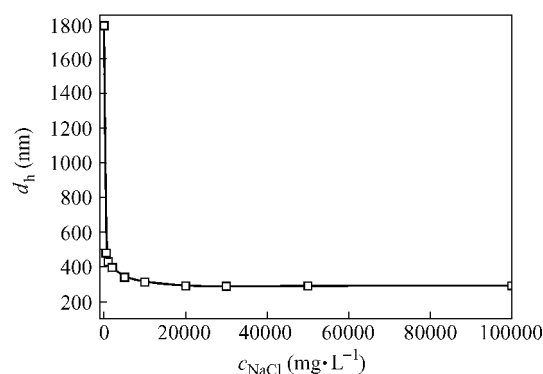


Fig. 7 The effect of NaCl concentration on the size of crosslinked polyacrylamide microspheres dispersed system

流体力学直径 d_h 的大小. 由图中可以看出,在不同 NaCl 浓度的分散体系中,交联聚丙烯酰胺微球分散体系溶胀一定时间后,其粒径大小不同. 不添加 NaCl 的交联聚丙烯酰胺微球的粒径最大,约为 1790 nm. 随着 NaCl 浓度的增加(500 ~ 20000 mg/L),微球粒径逐渐减小(由 480 nm 降至 290 nm). 当 NaCl 浓度大于 20000 mg/L 时,微球粒径变化很小,基本保持不变. 即交联聚丙烯酰胺微球分散体系溶胀后其粒径随盐浓度的变化而变化,说明交联聚丙烯酰胺微球具有一定的变形能力.

交联聚丙烯酰胺微球在水中分散水化后,一方面由于交联聚丙烯酰胺微球分子带有大量的 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{CONH}_2$ 等亲水性基团,这些基团的水化作用很强(即以氢键和水分子结合),使大分子链之间形成水化层,阻碍了分子链的卷曲;另一方面微球分散水化后,大分子链上存在着羧基负离子,大分子链上的邻近的羧基之间有相互静电排斥作用. 当分散体系中不加入 NaCl 时,分子链上的基团之间的排斥作用使得微球水化后在分散

介质中完全舒展开,流体力学体积较大,因此测得其粒径较大。

分散体系中盐浓度较低时,大分子链上的带同种电荷基团之间的排斥力较大,且水化层增厚,微球分子链伸展性较好,溶胀程度较大,因此测得尺寸较大。分散体系中盐浓度较高时,外加强电解质使已电离的羧基的双电层变薄,减弱了同一交联聚合物分子上同种电荷基团的排斥作用,并使微球分子的水化减弱,水化层变薄,造成分子卷曲程度增大,溶胀程度减弱,测得的微球粒径较小。当分散体系中的离子强度足够大时,双电层和水化层随离子强度增加变化较小,此时测得聚丙烯酰胺微球的粒径随离子强度增加变化很小。

改变水化交联聚丙烯酰胺微球分散体系中盐

浓度,交联聚丙烯酰胺微球的粒径会发生变化,这说明微球中的水化水在一定程度上可以自由出入溶胀微球,即交联聚丙烯酰胺微球具有一定的变形性。

3 结论

(1) 交联聚丙烯酰胺微球分散体系在浓度为 100 ~ 900 mg/L 时,表现出较明显的胀流体特性,且为依时性体系。聚丙烯酰胺微球原始粒径约为 30 ~ 150 nm,在水中溶胀后微球粒径明显增大,且受水中盐浓度的影响。

(2) 交联聚丙烯酰胺微球具有较好的封堵特性,而且能够深入油藏深部,起到深部调剖作用。

REFERENCES

- 1 Seright R S, Lane R H, Sydansk R D. SPE 84966, 2003, 158 ~ 169
- 2 Fulleylove R J, Morgan J C, Sevens D G. SPE 36211, 1996, 415 ~ 427
- 3 Sydansk R D, Southwell G P. SPE Production & Facilities, 2000, 15 (4): 270 ~ 278
- 4 Zaitoun A, Kohler N, Bossie D. SPE 56740, 1999, 1 ~ 14
- 5 Ranganathan R, Mccool C S, Green D W. SPE 37220, 1997, 103 ~ 116
- 6 Lin Meiqin (林梅钦), Li Mingyuan (李明远), Peng Bo (彭勃). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (5): 606 ~ 609
- 7 Hou Wangguo (侯万国), Zhu Weiqun (朱维群), Liu Shangying (刘尚营). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1999, 20 (12): 1948 ~ 1950
- 8 Zhang Xi (张熙), Huang Ronghua (黄荣华), Xu Xi (徐僖). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (1): 8 ~ 11
- 9 Lin Meiqin (林梅钦), Dong Zhaoxia (董朝霞), Li Mingyuan (李明远). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2007, 28 (8): 1573 ~ 1576
- 10 Fletcher A J P, Flew S, Forsdyke I N. J Pet Sci Eng, 1992, 7: 33 ~ 43
- 11 Fielding R C, Gibbons D H, Legrand F P. SPE 27773, 1994, 433 ~ 444
- 12 Smith J E, Mack J C. SPE 35352, 1996, 67 ~ 77
- 13 Li Mingyuan (李明远), Zheng Xiaoyu (郑晓宇), Lin Meiqin (林梅钦). Oilfield Chemistry (油田化学), 2000, 17 (2): 144 ~ 147
- 14 Dong Zhaoxia (董朝霞), Wu Zhaoliang (吴肇亮), Lin Meiqin (林梅钦). Oilfield Chemistry (油田化学), 2002, 19 (1): 80 ~ 84
- 15 Wang Tao (王涛), Zheng Xiaoyu (郑晓宇), Wu Zhaoliang (吴肇亮). Oilfield Chemistry (油田化学), 2001, 18 (2): 163 ~ 166
- 16 Dong Zhaoxia, Li Mingyuan, Wu Zhaoliang. Chinese J Chem Eng, 2003, 11 (6): 686 ~ 690
- 17 Lin Meiqin (林梅钦), Luo Xiaohu (骆小虎), Dong Zhaoxia (董朝霞). Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报(石油加工)), 2004, 20 (5): 48 ~ 52
- 18 Li M Y, Dong Z X, Lin M Q. J Pet Sci Eng, 2004, 41: 213 ~ 219
- 19 Lin Meiqin (林梅钦), Xin Jian (辛见), Li Mingyuan (李明远). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (1): 8 ~ 12
- 20 Pritchett J, Frampton H, Brinkman J. SPE 84897, 2003, 1 ~ 8
- 21 Chauveteau G, Tabary R, Blin N. SPE 89390, 2004, 1 ~ 8
- 22 Frampton H, Morgan J C, Cheung S K. SPE 89391, 2004, 1 ~ 9
- 23 Lin Meiqin (林梅钦), Han Feixue (韩飞雪), Li Mingyuan (李明远). Membrane Science and Technology (膜科学与技术), 2003, 23 (2): 11 ~ 14
- 24 Lin Meiqin (林梅钦), Zhao Zhihai (赵志海), Li Mingyuan (李明远). Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报(石油加工)), 2009, 20 (5): 48 ~ 52

SHAPE, SIZE AND PLUGGING PROPERTIES OF CROSSLINKED POLYACRYLAMIDE MICROSPHERES

LIN Meiqin, DONG Zhaoxia, PENG Bo, LI Mingyuan, WU Zhaoliang

(Enhanced Oil Recovery Research Center, China University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The properties of nanoscale water-swellaable crosslinked polyacrylamide microspheres were investigated by HAAKE rheometer, scanning electron microscopy (SEM) and dynamic lighting scattering (DLS). Besides, filtration experiments with nuclear pore films and displacement experiments of sand packed tube were also adopted to investigate selective plugging characteristics of the nanoscale water-swellaable crosslinked polyacrylamide microspheres. The results showed that within a certain range of shear rate, the viscosity of the crosslinked polyacrylamide microsphere dispersed system increased with the raising of shearing rate if the concentration of microspheres was limited in 100 ~ 900 mg/L. This phenomenon showed that the crosslinked polyacrylamide microsphere dispersed system represented shear-thickening. The viscosity of 50 mg/L microsphere dispersed systems didn't change obviously with shearing rate increasing, which showed newtonian fluid characteristics. The dispersed system with concentration of 1500 mg/L showed pseudoplastic fluid property its viscosity decreased with the shear rate increasing. The grain diameter of crosslinked polyacrylamide microspheres increased and it appeared polydispersitic microsphere in the dispersed system due to swelling, and an obvious size polydispersity was observed. These microsphere dispersed systems exhibited effective plugging on 0.4 μm pore-size nuclear pore film and deep plugging in sand packed tube. This deep plugging property of crosslinked polyacrylamide microspheres closely depends on their deformability under pressure.

Keywords Crosslinked polyacrylamide microspheres, Rheology, Nuclear pore film, Plugging effect