

低浓度部分水解聚丙烯酰胺/柠檬酸铝 交联体系剪切稳定性研究*

林梅钦** 辛 见 李明远 董朝霞 吴肇亮

(中国石油大学提高采收率研究中心 北京 102249)

摘 要 采用粘度法、核孔膜过滤和动态光散射(DLS)法,研究了高分子量低浓度的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与柠檬酸铝(AlCit)反应所形成的交联体系的剪切稳定性和 HPAM 剪切降解后与 AlCit 反应所形成的体系的封堵性能及降解机理. 研究表明,低浓度的 HPAM 与 AlCit 反应所形成的交联聚合物体系随剪切速率增加,其对 $1.2\ \mu\text{m}$ 的核孔膜的封堵能力降低. HPAM 稀溶液剪切降解后再与 AlCit 反应,低剪切速率对其封堵性能影响较小,而高剪切速率会使得其封堵性能大大降低. HPAM/AlCit 交联体系和 HPAM 剪切降解后形成的交联体系的封堵性能下降的原因是 HPAM/AlCit 交联体系中交联聚合物线团(LPC)尺寸和 HPAM 中高分子线团的尺寸变小.

关键词 部分水解聚丙烯酰胺, 柠檬酸铝, 交联聚合物体系, 交联聚合物线团, 降解

低浓度的部分水解聚丙烯酰胺与柠檬酸铝反应可以形成交联聚合物体系^[1]. 室内实验和油田的现场试验表明,这种低浓度的聚合物所形成的交联聚合物体系对孔隙介质具有特殊的封堵性能^[2~5],可以用于油藏的深部调剖提高原油采收率. 近十几年来,国内外对低浓度的交联聚合物体系中交联聚合物分子的形态大小、封堵性质、流变性及形成条件等基础研究方面做了许多工作^[6~10]. 而对交联聚合物体系的稳定性(包括热稳定性和剪切稳定性)研究较少. 林梅钦等^[11]曾经研究了剪切作用对交联聚合物体系封堵性能的影响,表明在一定的剪切作用下交联聚合物体系的封堵性能降低,这种封堵性能的降低会影响其深部调剖性能. 但对交联聚合物体系封堵性能降低的根本原因并未做深入研究. 低浓度交联聚合物体系在剪切作用下,其封堵性能变差是否与其中的交联聚合物线团受剪切作用后形态、大小发生变化以及 HPAM/AlCit 交联体系中使用的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的剪切稳定性有关. 为此笔者对低浓度的交联聚合物体系的剪切稳定性以及 HPAM 剪切降解后再与 AlCit 反应所形成的体系封堵性能进行了研究,并探讨了其封堵性能降低的原因.

1 实验部分

1.1 实验试剂

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM) DP-1303,本实验室合成,粘均分子量 1.57×10^7 ,水解度 25.0%; 交联剂柠檬酸铝,实验室自制,母液中 Al 质量浓度为 2000 mg/L; 氯化钠,分析纯; 去离子水,经孔径 $0.22\ \mu\text{m}$ 的醋酸纤维素微孔滤膜过滤.

1.2 实验方法

1.2.1 交联体系的配制 称取一定量的 HPAM 母液于烧杯中,依次加入 10% 的 NaCl 母液、柠檬酸铝母液及适量去离子水,混合均匀,使体系含 HPAM 100 mg/L, Al 5.0 mg/L, NaCl 5000 mg/L,配制好的交联体系在 40℃ 恒温下反应.

1.2.2 HPAM 与交联聚合物体系剪切降解 将配制好的聚合物浓度为 100 mg/L 的 HPAM 溶液及在 40℃ 恒温下反应 10 天形成已交联好的交联体系,用天津市华兴科学仪器厂生产的 D-7401-W-3 型高速搅拌器在不同的搅拌速率下剪切溶液 5 min.

1.2.3 核孔膜过滤 核孔膜过滤装置如图 1 所示. 交联聚合物体系通过核孔膜的过滤压力为 0.1 MPa,实验中记录过滤不同体积的交联体系所

* 2007-02-14 收稿,2007-06-08 修稿; 中国石油大学重质油国家重点实验室开放基金资助项目(基金号 200409); ** 通讯联系人,

E-mail: linmq@cup.edu.cn

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 $1.2\ \mu\text{m}$,孔密度为 $5 \times 10^6\ \text{个}/\text{cm}^2$,膜厚为 $10\ \mu\text{m}$.

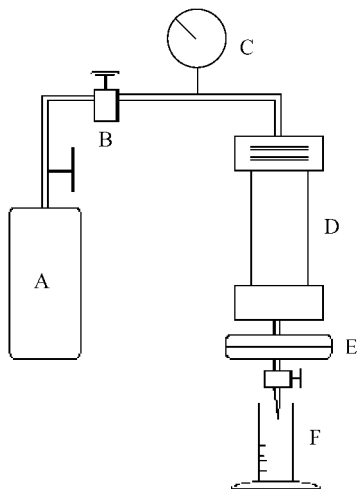


Fig. 1 Filtrating installation

A) N_2 container; B) Constant gauge; C) Pressure meter;
D) Container; E) Filtrating membrane holder; F)
Measuring cylinder

1.2.4 粘度测定 用乌氏粘度计测定 HPAM 稀溶液的粘度,测定温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$.

1.2.5 动态光散射(DLS)粒度分析 基于 DLS 技术,用美国 Brookhaven 公司的 90Plus 型高灵敏度颗粒粒径分析仪测定交联体系中 LPC 的粒度分布.分析仪采用 He-Ne 光源,功率为 15 mW,测定波长为 659 nm.

2 结果与讨论

2.1 交联聚合物体系剪切降解对其封堵性能的影响

质量浓度为 100 mg/L 的聚合物 DP-1303 与交联剂 AlCit 在 40°C 下交联反应 10 天,形成的交联体系经不同搅拌速率剪切作用后,其通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤体积与过滤时间的关系如图 2 所示.

图 2 中可以看出,聚合物 DP-1303 与 AlCit 反应所形成的交联体系经不同的剪切速率剪切作用后,随着剪切速率的不断增加,交联体系的封堵性能越来越差,直至完全失去对 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的封堵能力.未经剪切的交联体系,20 mL 溶液通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤时间为 215.9 min,交联体系在 1035 r/min 搅拌速率剪切后,相同体积的交联体系通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤时间为 148.08

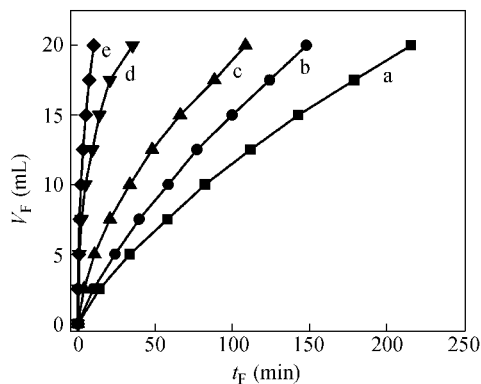


Fig. 2 The influence of stir shearing action on relationship between filtration volume (V_F) of crosslinked polymer system versus filtration time (t_F)

Stirring rate : a) Non shearing ; b) 1035 r/min ; c) 2373 r/min ; d) 2835 r/min ; e) 3573 r/min

min.剪切速率继续增加到 3281 r/min 时,交联体系通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤时间为 35.48 min,此时交联体系的封堵能力降低了很多,但还能对 $1.2\ \mu\text{m}$ 的核孔膜形成封堵.当剪切速率达到 3573 r/min 时,20 mL 的交联体系通过核孔膜的过滤时间只有 10.28 min,交联体系对核孔膜的封堵能力进一步降低.这表明聚合物 DP-1303 与交联剂 AlCit 反应形成的交联体系的剪切稳定性较差,剪切作用会使交联体系的封堵性变差,封堵能力变弱.

2.2 HPAM 剪切降解后形成的交联聚合物体系封堵性能

质量浓度为 100 mg/L 的部分水解聚丙烯酰胺 DP-1303 稀溶液,在不同的剪切速率下剪切 5 min 后,加入 AlCit (Al 的质量浓度为 5 mg/L),在 40°C 下进行交联反应,反应 20 天后形成的交联体系通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 的核孔膜时,其过滤体积与过滤时间的关系如图 3 所示.

从图 3 中可以看出,当剪切速率在 0 ~ 2101 r/min 之间时,聚丙烯酰胺 DP-1303 稀溶液剪切后再与交联剂 AlCit 反应所形成的交联体系,通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤速率较慢,而当剪切速率大于 2101 r/min 时,剪切后的聚合物 DP-1303 与 AlCit 反应所形成的交联体系通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤速率较快.剪切速率为 1545 r/min 时,聚合物剪切后与 AlCit 反应所形成的交联体系,20 mL 溶液通过 $1.2\ \mu\text{m}$ 核孔膜的过滤时间为 186.3 min,与 HPAM 未剪切时与 AlCit 反应所形成的交联体系通过核孔膜的过滤时间基本相同.当剪切速率

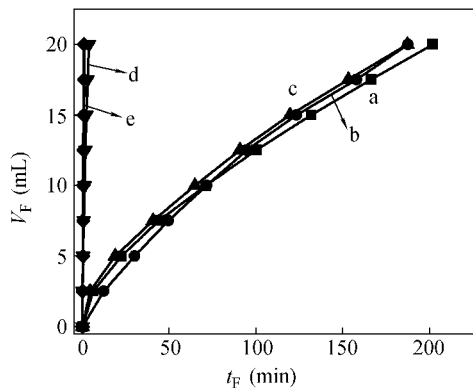


Fig. 3 The influence of HPAM shearing action on relationship between filtration volume (V_F) of crosslinked polymer system versus filtration time (t_F)

Stirring rate : a) Non shearing ; b) 1545 r/min ; c) 2101 r/min ; d) 2756 r/min ; e) 3417 r/min

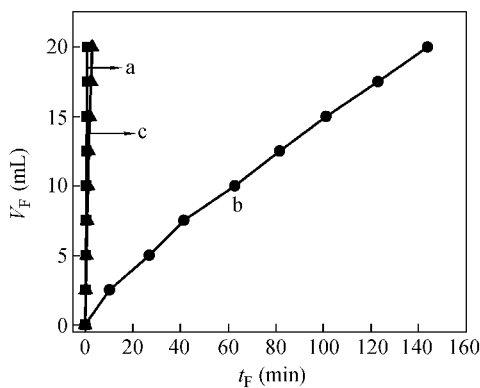


Fig. 4 The relationship between filtration volume (V_F) of crosslinked polymer system and filtration time (t_F) under different pore size nuclear pore membrane
a) 1.2 μm ; b) 0.4 μm ; c) HPAM

增加到 2756 r/min 时,HPAM 剪切后所形成的 20 mL 的交联体系通过 1.2 μm 核孔膜的过滤时间为 3.07 min. 剪切速率继续增加到 3417 r/min 时,过滤时间仅为 0.9 min,此时 HPAM 剪切后形成的交联体系已经不能对 1.2 μm 的核孔膜形成封堵. 聚丙烯酰胺稀溶液剪切后与 AlCit 反应所形成的交联体系的封堵能力,随着剪切速率的增加表现出有规律的变化. 较低剪切速率时,聚丙烯酰胺稀溶液剪切后与 AlCit 反应所形成的交联体系,能够对 1.2 μm 核孔膜产生封堵,随着剪切速率的增加,HPAM 稀溶液剪切后所形成的交联体系对 1.2 μm 核孔膜的封堵能力下降,剪切速率继续增加,HPAM 剪切后形成的交联体系失去对 1.2 μm 核孔膜的封堵性能.

HPAM 稀溶液在高剪切速率作用后,再与 AlCit 反应所形成的交联体系已失去对 1.2 μm 核孔膜的封堵能力. 但它是否能够对 0.4 μm 核孔膜产生封堵与 HPAM 稀溶液剪切后与 AlCit 是否产生交联反应形成的交联体系有关. 为此实验研究了质量浓度为 100 mg/L 的 HPAM 稀溶液经 3417 r/min 的速率剪切后与 AlCit 在 40℃ 下反应所形成的交联体系对 0.4 μm 核孔膜的封堵情况,结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出,当 HPAM 稀溶液经搅拌速率为 3417 r/min 剪切后,再与 AlCit 反应所形成的交联体系,20 mL 溶液通过 1.2 μm 核孔膜的过滤时间只有 0.9 min. 即此剪切速率下作用后的 HPAM 再与 AlCit 反应所形成的交联体系,不能对 1.2 μm 核孔膜形成封堵. 相同条件下 HPAM 稀溶

液剪切后再与 AlCit 反应所形成的交联体系,20 mL 溶液通过 0.4 μm 核孔膜的过滤时间为 143.98 min,而相同浓度的 HPAM 溶液通过 0.4 μm 核孔膜的过滤时间为 2.92 min. 这表明聚丙烯酰胺稀溶液剪切后再与 AlCit 反应形成的交联体系,尽管不能对孔径较大的核孔膜形成封堵,但仍然能够对更小孔径的核孔膜产生封堵.

2.3 结果分析

上述研究结果表明,低浓度的 HPAM/AlCit 交联体系受到剪切作用时,随着剪切速率增加,其对核孔膜的封堵性能降低. 交联体系封堵性能的降低与其剪切降解有关,交联体系剪切降解后其中的 LPC 尺寸会变小. 图 5 是 100 mg/L 的聚合物 DP-1303 与交联剂 AlCit 在 40℃ 下反应 10 天后形成的交联体系,在不同的剪切速率下作用后,交联体系中交联聚合物线团的大小及其分布随剪切速率的变化关系. 图中可以看出,聚合物 DP-1303 与交联剂反应后所形成的交联体系中交联聚合物线团的大小,随着交联体系受剪切作用时的剪切速率的增加而变小,而且剪切速率增加后,测得的交联体系中的交联聚合物线团的大小分布变窄,即剪切后的交联体系中交联聚合物线团大小趋向均匀. 聚合物 DP-1303 形成的交联体系,未剪切时的 LPC 的平均表观流体力学直径为 619 nm,经剪切速率为 2373 r/min 剪切后,交联体系中交联聚合物线团的平均表观流体力学直径为 516 nm,即剪切速率小于 2373 r/min 时,交联聚合物线团的平均表观流体力学直径变化不大. 当剪切速率达到 2835 r/min 时,交联体系中 LPC 的平均表观流体

力学直径大幅度减小到 248 nm 左右. 剪切速率继续增加到 3840 r/min 时, LPC 的平均表观流体力学直径仅为 121 nm 左右. 这说明聚合物 DP-1303 与 AlCit 反应所形成的交联体系, 经高速搅拌剪切作用后, 交联体系中 HPAM 分子链发生断裂, 使得 LPC 大小变小, 其对核孔膜的封堵性降低.

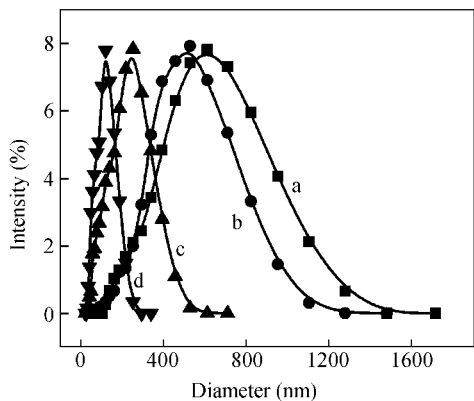


Fig. 5 The size distribution of LPC after crosslinked polymer system shear

Stirring rate : a) Non shearing ; b) 2373 r/min ; c) 2835 r/min ; d) 3840 r/min

聚丙烯酰胺稀溶液先剪切后再与 AlCit 反应所形成的交联体系, 其对核孔膜的封堵性能随剪切速率增加降低. 交联体系封堵性能的降低与在较高的搅拌速率下剪切后, HPAM 分子链发生断裂, HPAM 分子变小有关. 图 6 是 100 mg/L 的 DP-1303 稀溶液在不同的剪切速率作用下 HPAM 分子线团的平均表观流体力学直径大小的变化情况. 图中可以看出, 聚合物 DP-1303 稀溶液未经剪切作用和剪切速率较低时, HPAM 稀溶液的分子线团大小分布范围较宽, 并且平均粒径较大. 随着剪切速率的增加, 线团粒径的分布范围变窄, 平均粒径也随之减小. 剪切后 HPAM 溶液中高分子线团大小都有不同程度减小. 聚合物 DP-1303 在剪切速率分别为 1734 r/min 和 2417 r/min 时, 聚合物溶液经剪切作用后, 测得溶液中高分子线团的大小分布随着剪切速率增加变化的范围相对较小.

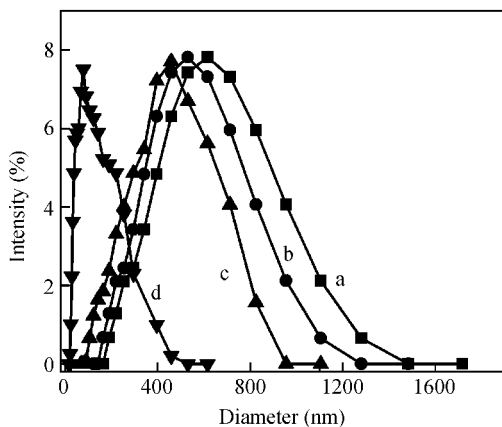


Fig. 6 The size distribution of HPAM after HPAM shear
Stirring rate : a) Non shearing ; b) 1734 r/min ; c) 2417 r/min ; d) 3840 r/min

当剪切速率从 2417 r/min 增加到 3840 r/min 时, 测得溶液中高分子线团的平均粒径从 450 nm 左右降到 90 nm 左右, 变化很大, 而且高分子线团的大小分布也变窄. 另外, 随剪切速率的增加 HPAM 稀溶液的粘度明显降低, 剪切速率增加到 3840 r/min 时, 100 mg/L 的 DP-1303 稀溶液的粘度从未剪切时的 1.18 mPa·s 降到 1.09 mPa·s. 即随着聚丙烯酰胺稀溶液所受剪切作用的增加, 无论是 HPAM 稀溶液的粘度、还是稀溶液中高分子线团的大小, 都表现出明显有规律的变化, 随剪切速率增加, 稀溶液粘度降低, 高分子线团直径减小. 主要是由于 HPAM 分子在剪切作用下, HPAM 分子链发生断裂, 使得 HPAM 分子线团的直径变小, 溶液中主要是短链的 HPAM 分子, 而且也使得受剪切作用后的 HPAM 分子线团大小分布变窄. 这种较小分子的 HPAM 与 AlCit 反应也能够形成交联体系, 只是其形成的交联体系中交联聚合物线团的粒径比未剪切(或剪切速率较低)的 HPAM 所形成的交联聚合物粒径小, 使得其不能对孔径较大的核孔膜形成封堵, 但能够对孔径较小的核孔膜形成有效封堵.

REFERENCES

- 1 Li Mingyuan(李明远), Dong Zhaoxia(董朝霞), Wu Zhaoliang(吴肇亮). Oil Field Chemistry(油田化学), 2000, 17(4) 343 ~ 345
- 2 Fletcher A J P, Flew S, Forsdyke I N J. Pet Sci Eng, 1992, 7 33 ~ 43
- 3 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
- 4 Li Mingyuan(李明远), Zheng Xiaoyu(郑晓宇), Lin Meiqin(林梅钦). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2002, 23(6) 72 ~ 76
- 5 Mack J C, Smith J E. SPE 27780, 1994, 527 ~ 539
- 6 Zhang Xi(张熙), Huang Ronghua(黄荣华), Xu Xi(徐僖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1) 8 ~ 12
- 7 Dong Zhaoxia(董朝霞), Wu Zhaoliang(吴肇亮), Lin Meiqin(林梅钦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4) 493 ~ 497
- 8 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 ~ 611
- 9 Omari A, Chauveteau G, Tabary R. Colloid and Surfaces A Physicochem Eng Aspects, 2003, 225 37 ~ 48
- 10 Ji Shuling(纪淑玲), Peng Bo(彭勃), Lin Meiqin(林梅钦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1) 65 ~ 68
- 11 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

STUDY ON THE SHEAR-STABILITY OF LOW CONCENTRATION HPAM/AICIT CROSSLINKED POLYMER SYSTEM

LIN Meiqin, XIN Jian, LI Mingyuan, DONG Zhaoxia, WU Zhaoliang
(Enhanced Oil Recovery Research Center, China University of Petroleum, Beijing 102249)

Abstract The shear stability and degradation mechanism of crosslinked polymer systems comprising of low concentration and high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM) and aluminum citrate (AICit) were investigated by viscometry, nuclear pore membrane filtration and dynamic light scattering. The results indicated that the filtering rate in 1.2 μm nuclear pore membrane of crosslinked polymer system formed by low concentration HPAM and AICit increased and the plugging efficiency decreased, while the shear rate became high. The shear stability of this system was not good, so its plugging efficiency was weak under shear. For crosslinked polymer systems formed by the degraded HPAM in high shear rate and AICit, the plugging efficiency was little affected under low shear rates, but was lowered obviously in the range of high shear rate. The cross-linked polymer system formed by the degraded HPAM in high shear rate was almost not able to plug the 1.2 μm nuclear pore membrane, but was able to plug the 0.4 μm nuclear pore membrane. Low concentration HPAM which had the same concentration with the former could not plug the 0.4 μm nuclear pore membrane, but the pore membrane with a less small pore diameter after shear. The size of cross-linked polymer coils (LPC) in the crosslinked polymer system and the low concentration HPAM and high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM) coils gradually became smaller while the shear rate became high. The reason that the plugging efficiency of cross-linked polymer system after degradation decreased at high shear rate was that the size of LPC and high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM) coils became smaller because of the rupture of crosslinked polymer coils (LPC) and the partially hydrolyzed polyacrylamides (HPAM) molecules.

Keywords Partially hydrolyzed polyacrylamide, Aluminum citrate, Crosslinked polymer system, Crosslinked polymer coil, Degredation