

丙烯酰胺类聚合物水解度测定方法的改进

庞雪君

(中国石化股份胜利油田分公司 地质科学研究院, 山东 东营 257015)

摘要:在应用国家标准测定水解度的基础上,利用自动电位滴定仪对驱油用丙烯酰胺类聚合物水解度测试方法进行了改进。根据驱油用丙烯酰胺类聚合物的特性,对滴定终点、空白体积、聚合物测试溶液和样品量等影响水解度测试的影响因素进行了系统研究,最终建立了一套更加适合于该类聚合物水解度测试的方法。具体改进如下:①利用 DL50 自动电位滴定仪进行测定,确定滴定终点的 pH 值为 3.0;②样品用量增加到 70~100mg;③进行空白体积测定;④在测试样品溶液中加入 3g 氯化钠。通过改进,消除了原方法中的人为误差,提高了样品测试的灵敏度和准确度,使新方法更加科学合理,同时还提高了测试速度,对驱油用聚合物的质量控制及驱油配方设计具有重要意义。

关键词:聚丙烯酰胺;水解度;测定方法;电位滴定;酸碱滴定;空白测试

中图分类号:TE357.431

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2010)01-0071-03

近年来,随着聚合物注入规模的扩大^[1-3],研制了许多适用于高温高盐油藏的新型耐温抗盐聚合物。目前常见的耐温抗盐聚合物主要是以部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)为主体,伴以少量其他组分的改性聚丙烯酰胺。水解度是聚物质检的重要指标之一^[4],它是影响聚合物溶液的聚集结构、流变性能和化学机械稳定性的重要参数,在高温高盐油藏的应用中尤为重要,因此,准确测定聚丙烯酰胺的水解度对聚合物的应用非常重要。目前,聚丙烯酰胺水解度的测定主要是采用 GB 12005.6—89^[5]中规定的普通酸碱滴定法,它主要适用于常规聚丙烯酰胺的测定^[6],且该方法存在指示终点判别不明显、取样量少、盐酸标准溶液用量少以及没有扣除空白的影响等问题。另外,由于新型耐温抗盐聚丙烯酰胺驱油剂的分子结构产生了较大变化^[7-8],常规测试方法难以直接用于耐温抗盐聚合物驱油剂的测试,使测定结果偏差较大^[9-11]。为此,笔者在普通酸碱滴定法的基础上,对原方法进行了改进和完善,建立了用自动电位滴定法进行水解度测试的方法,提高了样品测试的灵敏度和准确度。

1 实验条件

实验试剂主要包括基准无水碳酸钠、氯化钠和

盐酸,均为分析纯。

实验仪器为 DL50 自动电位滴定仪及精度为 0.01 mg 的电子天平。

实验步骤包括:①称取一定量的聚丙烯酰胺样品,用蒸馏水溶解,配制成一定浓度的聚合物溶液;②通过 DL50 自动电位滴定仪,用盐酸标准溶液滴定聚合物溶液,记录消耗盐酸的体积;③对同体积的蒸馏水进行空白测定,并记录消耗盐酸的体积;④计算聚丙烯酰胺样品的水解度,其表达式为

$$HD = \frac{(V - V_0) N_{HCl} M_{AM}}{W_s - (V - V_0) N_{HCl} (M_{SAA} - M_{AM})} \times 100\% \quad (1)$$

式中:HD 为水解度,%;V 为样品消耗盐酸的体积,mL;V₀为空白蒸馏水消耗盐酸的体积,mL;N_{HCl}为盐酸的摩尔浓度,mol/L;M_{AM}为丙烯酰胺的摩尔质量,g/mol;W 为样品量,mg;s 为样品固含量,%;M_{SAA}为丙烯酸钠的摩尔质量,g/mol。

2 实验结果与讨论

2.1 测定条件的确定

2.1.1 滴定终点

通过 HPAM 酸碱滴定的基本原理可知:在 HPAM 的酸滴定中,加入的盐酸与聚合物分子链上

的羧酸根反应生成羧酸,当聚合物分子链上的所有羧酸根都转化为羧酸时,滴定过程中所用盐酸的物质的量与聚合物分子链上羧酸根物质的量相等,该点就是滴定反应的终点。如何在实验中确定滴定终点,将直接影响聚合物水解度测定的准确度。为此,通过盐酸滴定基准聚丙烯酸钠的系列实验,考察了不同 pH 值条件下羧酸根的转化程度。由实验结果发现(表 1),当溶液的 pH 值为 3.0 时,溶液中的羧酸根转化为羧酸的程度可达 99%以上。

表 1 不同 pH 值条件下羧酸根的转化程度	
溶液的 pH 值	羧酸根的转化程度, %
5.0	73
4.0	85
3.5	95
3.0	≥99

GB 12005.6—89 规定普通酸碱滴定法是以复合指示剂溴甲酚绿-甲基红指示滴定终点,此复合指示剂的变色点在 pH 值为 4.0 左右。可此时溶液中仅有 85%左右的羧酸根转化为羧酸,如果以 pH 值 4.0 作为滴定终点,羧酸根反应不完全,造成聚合物水解度测定值偏低。虽然 pH 值为 3.0 时,溶液中的羧酸根转化率可达 99%以上,但常规的酸碱滴定无法对 pH 值为 3.0 的点进行准确鉴定。笔者通过大量实验发现,利用自动电位滴定仪,可对溶液中 pH 值为 3.0 的点进行快速准确鉴定,因此将 pH 值为 3.0 作为滴定终点。

2.1.2 空白体积

蒸馏水的 pH 值通常为 6.0~7.0,而水解度滴定终点的 pH 值为 3.0,所以在水解度测定过程中蒸馏水本身也要消耗一定体积的盐酸,蒸馏水所消耗的盐酸体积即为空白体积,在计算水解度时须扣除这部分盐酸的体积,否则会造成测定结果偏高。

5 种聚合物扣除蒸馏水空白体积前后的测试结果表明(表 2):未扣除空白的水解度比扣除空白的水解度大 2%左右。同时,由于达到相同 pH 值时,消耗盐酸的体积数与溶液总体积成正比,因此,在滴定过程中,空白溶液体积与待测溶液体积必须保持

表 2 蒸馏水空白体积对水解度测定结果的影响		
样品 编号	水 解 度 , %	
	扣 除 前	扣 除 后
1	25.03	23.39
2	24.79	23.15
3	23.52	21.97
4	20.84	19.26
5	24.32	22.67

相同,一般溶液体积为 100mL。此外,为了减少空白误差,必须进行多次空白测定,然后求其平均值。

2.1.3 HPAM 溶液的处理

HPAM 水解度的测定是在蒸馏水中进行的。在蒸馏水中,由于 HPAM 的聚电解质效应使得聚合物溶液粘度较高,造成滴定过程中混合不均匀,从而影响测试结果,为此,考虑在待测溶液中加入少量氯化钠,以屏蔽 HPAM 的聚电解质效应,降低 HPAM 的粘度,改善溶液的均匀性。

由同种聚合物加入氯化钠前后水解度的测试结果可见(图 1):在聚合物溶液中加入 3g 氯化钠后,4 次实验结果重复性明显变好。计算实验标准偏差为 0.02,而未加入氯化钠的实验结果重复性较差,计算实验标准偏差为 0.36。

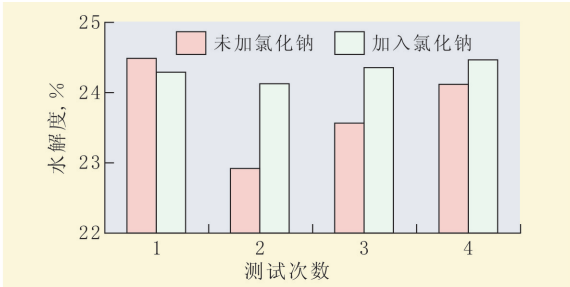


图 1 氯化钠对聚合物水解度测试结果的影响

2.1.4 样品量

GB 12005.6—89 规定的取样量仅为 30mg 左右,消耗盐酸的用量较少,同时滴定终点附近颜色变化不明显,难以准确判断滴定终点,从而造成在判断滴定终点时测试误差较大。为此,通过多次实验,综合考虑滴定时间、消耗盐酸量和标准盐酸浓度等因素,将样品量定为 70~100mg。

通过上述系列实验,针对驱油用丙烯酰胺类聚合物水解度测试的方法改进如下:利用 DL50 自动电位滴定仪进行滴定,将 pH 值为 3.0 作为滴定终点,样品量为 70~100mg,滴定前加入 3g 氯化钠,计算时扣除空白蒸馏水所消耗的盐酸量。

2.2 改进后方法的准确性

选用已知水解度的基准耐温抗盐聚合物样品,用 2 种方法进行样品水解度的测定。结果表明(表 3),改进后方法的相对误差远远小于原测试方法。

表 3 2 种方法水解度的测试结果 %					
样品	水 解 度			相 对 误 差	
	已知	原方法	改进后方法	原方法	改进后方法
1	23.92	25.03	23.86	4.6	-0.3
2	25.16	27.13	25.47	7.8	1.2
3	19.62	20.87	19.35	6.4	-1.3

3 结束语

当聚合物溶液的 pH 值为 3.0 时,99% 的羧酸根可转化为羧酸,因此将 pH 值为 3.0 作为滴定终点;同时利用自动电位滴定仪来辅助判断终点,可以更方便地调控滴定终点,提高了测试结果的准确性和测试精度。计算时扣除滴定中的空白体积,能够更加真实地反映样品水解度的真实值。在测试样品溶液中加入适量的氯化钠,能够屏蔽 HPAM 的聚电解质效应,降低 HPAM 的粘度,改善溶液的均匀性,减小实验误差。

通过对聚合物样品 2 种水解度测定方法的对比测试发现,改进后的测定方法更加科学合理,准确度更高,速度更快。

参考文献:

[1] 王代流. 河流相沉积油藏聚合物驱油开发效果的影响因素[J]. 油气地质与采收率,2009,16(1):62-65,68.

[2] 顾永强,解保双,魏志高,等. 孤东油田聚合物驱工业化应用的主要做法及效果[J]. 油气地质与采收率,2006,13(6):89-92.
[3] 朱健,刘伟利,李兴,等. 聚合物驱后储层物性参数的变化特征[J]. 油气地质与采收率,2007,14(4):65-67.
[4] 王鹏,包亚臣,王亮,等. 驱油用聚合物水解度测试方法研究[J]. 大庆石油地质与开发,2004,23(4):59-60.
[5] 张贞浴. GB 12005.6—89 部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法[S]. 北京:中国标准出版社,1993.
[6] 张爱美. 胜利油区聚合物驱资源分类标准修订及其评价[J]. 油气地质与采收率,2004,11(5):68-70.
[7] 姜晨钟,陈新刚. 耐温抗盐聚丙烯酰胺研究进展[J]. 应用科技,2000,27(8):27-28.
[8] 王玉普,罗建辉,卜若颖,等. 三次采油用抗温抗盐聚合物分析[J]. 化工进展,2003,22(3):271-274.
[9] 娄清香,宫兆波,陈权生. 一种测定 HPAM 水解度的新方法[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(2):194-196.
[10] 孔柏岭. 高温油藏条件下聚丙烯酰胺水解反应研究[J]. 石油勘探与开发,1998,25(6):67-69.
[11] 仲强,藏伟,卢祥国. 磷硅酸盐/表面活性剂/聚合物复合体系性能评价[J]. 油气地质与采收率,2008,15(6):63-65.

编辑 常迎梅

(上接第 70 页)

参考文献:

[1] 郭平,孙雷,孙良田,等. 不同种类气体注入对原油物性的影响研究[J]. 西南石油学院学报,2000,22(3):58-60.
[2] 李士伦,周守信,杜建芬,等. 注气提高石油采收率技术[J]. 油气地质与采收率,2002,9(2):2-4.
[3] 韩海龙. 稠油井高温混合气体吞吐工艺[J]. 数字化工,2005,3(3):49-51.
[4] 高明,王京通,宋考平,等. 稠油油藏蒸汽吞吐后蒸汽驱提高采收率实验[J]. 油气地质与采收率,2009,16(4):77-79.
[5] 王嘉准,李允. 注 N₂改善稠油蒸汽吞吐后期开采效果[J]. 西南石油学院学报,2002,24(3):46-49.
[6] 周燕. 弱边水普通稠油油藏蒸汽吞吐转氮气泡沫辅助蒸汽驱技术界限——以孤岛油田中二北 N_g5 为例[J]. 油气地质与采收率,2009,16(3):68-70.
[7] 刘艳波,刘东亮. N₂在乐安稠油油田开采中的应用[J]. 石油钻

采工艺,2004,26(3):70-71.
[8] 巢忠堂,陈其荣,刘爱武,等. 注 CO₂提高采收率机理室内研究[J]. 江汉石油学院学报,2003,25(增刊 B):66-67.
[9] 陶磊,李兆敏,张凯,等. 二氧化碳辅助蒸汽吞吐开采超稠油机理——以王庄油田郑 411 西区为例[J]. 油气地质与采收率,2009,16(1):51-54.
[10] 杨胜来,李新民,郎兆新,等. 稠油注 CO₂的方式及其驱油效果的室内实验[J]. 石油大学学报:自然科学版,2001,25(2):62-64.
[11] 赵明国,王东. 大庆油田芳 48 断块 CO₂吞吐室内实验[J]. 油气地质与采收率,2008,15(2):89-91.
[12] 王利生,郭天民. 江汉油藏油及其注二氧化碳体系高压粘度的实验测定[J]. 石油大学学报:自然科学版,1994,18(4):125-129.

编辑 常迎梅