

# 疏水缔合压裂液用稠化剂 HAP-1 的制备及性能评价

魏向博\*, 李小瑞, 王磊, 高进浩

(陕西科技大学轻工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以功能疏水单体 *N*-十二烷基丙烯酰胺 (*N*-DAM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酰胺 (AM) 和丙烯酸 (AA) 为原料, 采用水溶液法制备疏水缔合压裂液用稠化剂 (HAP-1), 考察了合成过程中不同因素对 HAP-1 性能的影响, 确定了 HAP-1 的最佳合成工艺: 反应时间为 4 h, 反应温度为 70℃, 单体总质量分数为 25%, 引发剂质量分数为 0.03% (相对于单体总质量), 反应体系 pH 为 8, 单体摩尔比  $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM})=80:15:4:1$ 。性能评价结果表明, HAP-1 压裂液具有良好的耐温性能、抗剪切性能、悬砂性能和破胶性能, 且破胶液残渣质量浓度低于常规压裂液破胶液, 适于 90℃ 以下油气储层压裂改造。

**关键词:**疏水缔合; 聚合物压裂液; 稠化剂; 性能评价

**中图分类号:**TE357; TE39

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)10-0104-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.026

## Preparation and performance evaluation of a thickener HAP-1 for hydrophobic association fracturing fluid

WEI Xiang-bo\*, LI Xiao-rui, WANG Lei, GAO Jin-hao

(The Key Laboratory of Light Chemical Engineering Auxiliaries Joint Developed by Ministry of Education, Shaanxi University of Science Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Based on solution polymerization, a hydrophobic association fracturing fluid thickener (HAP-1) is prepared by using *N*-dodecyl acrylamide (*N*-DAM), 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) as raw materials. The factors that influence the preparation process of HAP-1 are investigated. The optimum conditions are obtained as follows: 4 hours of polymerization time, 70℃ of reaction temperature, 25% of total monomer amount, 0.03% of initiator amount (with respect to total monomer amount), 8 of pH, 80:15:4:1 of AM, AA, AMPS and *N*-DAM ratio. Performance evaluation shows that HAP-1 fracturing fluid system has better performances on heat resistance, shear resistance, sand-carrying capability and gel-breaking property. Residue content of HAP-1 broken fluid is lower than regular fracturing fluid, which could satisfy the fracturing operation requirement for the reservoirs below 90℃.

**Key words:** hydrophobic association; polymer fracturing fluid; thickener; performance evaluation

当前, 国内外压裂用稠化剂主要分为天然植物胶及其衍生物、纤维素及其衍生物、合成聚合物几大类<sup>[1]</sup>。与前两者相比, 合成聚合物具有增稠能力强, 破胶性能好, 稳定性好等优点<sup>[2]</sup>。传统的合成聚合物存在不耐温、剪切稳定性差等问题, 限制了其作为压裂用稠化剂的应用前景<sup>[3]</sup>。

利用疏水单体对稠化剂分子链进行改性可有效改善这些问题<sup>[4]</sup>。同时, 将表面活性剂作为交联剂加入疏水缔合聚合物水溶液中, 有助于疏水侧链在胶束内聚集, 形成高强度、可逆的三维网状结构<sup>[5]</sup>。因此, 在受剪切作用时, 疏水缔合压裂液可实现分子内缔合到分子间缔合的动态转变, 表现出良好的抗剪切性能和一定的可逆触变性, 利于提升压裂液的流变性能<sup>[6]</sup>。

笔者以 *N*-DAM、AMPS、AA 和 AM 为原料, 采用水溶液法制备了疏水缔合压裂液用稠化剂 HAP-1, 并考察了合成过程中不同因素对其性能的影响, 确定了 HAP-1 的最佳合成工艺。同时, 根据石油行业标准对 HAP-1 压裂液进行了性能评价。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

AMPS, 分析纯, 西安化学试剂厂生产; AA、AM, 均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; *N*-DAM, 自制; 复合引发剂 LTC, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂生产; 聚丙烯酰胺 (HPAM,  $M_w = 200 \times 10^4$ ), 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂生产。

NDJ-79 型旋转黏度仪, 上海分析仪器厂生产;

收稿日期: 2016-03-10

基金项目: 长庆油田油气工艺研究院项目 (14YL1-FW-007)

作者简介: 魏向博 (1984-), 男, 在读博士, 研究方向为油田化学品, 通讯联系人, 87052007@163.com; 李小瑞 (1958-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事皮革、造纸、油田化学品研究, lixr@sust.edu.cn。

Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;AR2000ex 型流变仪,美国 TA 公司生产;PB2002-N 型电子天平,上海 Mettler-Tolteco 集团生产。

## 1.2 稠化剂 HAP-1 的制备

按表 1 中所述的原料摩尔比将单体溶于去离子水中,控制单体总质量分数为 20% ~ 30%,调节反应体系 pH 为 7 ~ 8,搅拌至单体充分溶解后,转移至广口瓶中;将广口瓶置于 0 ~ 30℃ 环境中,通氮驱氧 30 min 后加入 0.03% ~ 0.05% (相对于单体总质量)复合引发剂 LTC,插入数显温度计,观察反应体系温度变化情况;当体系开始升温且明显变黏时,停止通 N<sub>2</sub>,恒温 60 ~ 70℃ 反应 4 ~ 6 h 后,将制得的胶状共聚物用乙醇重复洗涤后在 90℃ 下烘干,粉碎后即可制得 HAP-1。

表 1 制备 HAP-1 的单体摩尔比

样品	单体摩尔比/%			
	AM	AA	AMPS	N-DAM
HAP-1	80 ~ 85	10 ~ 15	1 ~ 4	0.5 ~ 1.5

## 1.3 HAP-1 的表征

将 HAP-1 与 KBr 粉末混合均匀,压片后在室温下利用 Vertex 80 型傅里叶变换红外光谱仪表征样品结构,测试范围为 500 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>。

## 1.4 压裂液性能评价

配制 3 g/L 的 HAP-1 溶液,按交联质量比 100:0.3 加入交联剂,均匀搅拌后制得 HAP-1 压裂液。依照 SY-T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》和 SY-T 6376—2008《压裂液通用技术条件》测试压裂液性能。

### 1.4.1 耐温性能

将 HAP-1 压裂液放入流变仪样品杯中,设定初始温度为 30℃,升温速率为 (3 ± 0.2)℃/min,在 170 s<sup>-1</sup>、加热条件下连续剪切样品,以样品表观黏度降为 50 mPa·s 时对应的温度表征其耐温性能。

### 1.4.2 抗剪切性能

将 HAP-1 压裂液放入流变仪样品杯中,设定初始温度为 30℃,升温速率为 (3 ± 0.2)℃/min,在 170 s<sup>-1</sup>、加热条件下连续剪切样品,升温至指定温度后,维持温度、剪切速率不变,继续剪切样品至规定时间。

### 1.4.3 静态悬砂性能

室温下,在量筒中加入 HAP-1 压裂液和石英砂,测定不同砂比下砂粒在样品中下沉 20 cm 耗时

及沉降速度<sup>[7]</sup>。

### 1.4.4 破胶性能

将 HAP-1 压裂液放入密闭容器中加热至指定温度进行破胶,并测定上层清液黏度,破胶液黏度应小于 5 mPa·s。

### 1.4.5 破胶液残渣质量浓度

用蒸馏水反复洗涤 HAP-1 压裂液破胶液后,倒入干燥的离心管中,以 3 000 r/min 离心 30 min 后,取出上层清液,将离心管烘干至恒重,计算残渣质量浓度:

$$\eta = (m/V) \times 100\%$$

式中: $\eta$  为破胶液残渣质量浓度,mg/L; $m$  为残渣质量,mg; $V$  为破胶液用量,L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响 HAP-1 制备的因素

#### 2.1.1 反应时间

保持单体总质量分数为 20%, $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ ,LTC 质量分数为 0.05% (相对于单体总质量),反应温度为 60℃,反应体系 pH 为 7,通过改变反应时间,制备出系列 HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度,结果如图 1 所示。

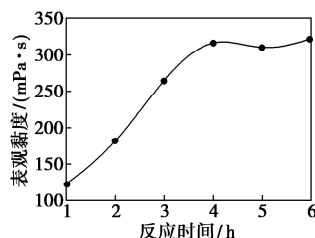


图 1 反应时间对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 1 可见,HAP-1 溶液的黏度随反应时间的延长趋于稳定。当反应时间较短时,引发剂刚开始分解形成自由基,尚未完全引发聚合,因此产物溶液的黏度较小;随着反应时间的延长,自由基与单体发生共聚,产生自加速效应,体系迅速升温,产物溶液的黏度大幅提升<sup>[8]</sup>。经 4 h 充分反应后,绝大多数分子链段发生了链终止反应,产物溶液的黏度趋于稳定。

#### 2.1.2 反应温度

保持单体总质量分数为 20%, $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ ,LTC 质量分数为 0.05% (相对于单体总质量),反应时间为 4 h,反应体系 pH 为 7,通过改变反应温度,制备出系列

HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度,结果如图 2 所示。

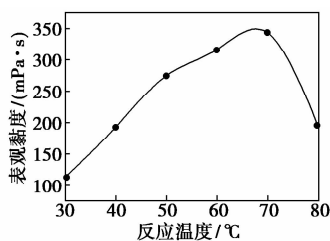


图 2 反应温度对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 2 可见,HAP-1 溶液的黏度随反应温度的升高呈先增大后减小的走势,在 70℃ 时达最大值。这是因为过低的温度难以有效激发引发剂活性,产生的自由基较少,使得产物溶液的黏度不高;过高的温度则导致短时间内生成大量自由基或分子活性太大,极易引发暴聚现象,体系的链转移和链终止反应相应增多,致使产物分子质量难以提高<sup>[9]</sup>。

### 2.1.3 反应体系 pH

保持单体总质量分数为 20%, $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ ,LTC 质量分数为 0.05% (相对于单体总质量),反应时间为 4 h,反应温度为 70℃,通过调节反应体系 pH,制备出系列 HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度,结果如图 3 所示。

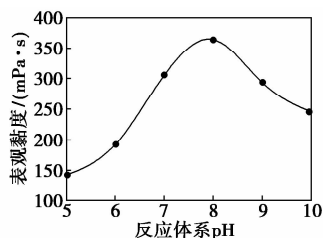


图 3 反应体系 pH 对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 3 可见,当反应体系 pH 在 5~10 之间变化时,HAP-1 溶液的黏度表现出先增大后减小的趋势,在 pH 为 8 时达最大值。这是因为在酸性条件下,单体间易发生酰亚胺化反应,生成支链或交联型产物,且酸性条件也不利于含磺酸基团的 AMPS 单体参与聚合反应,导致产物溶解性变差<sup>[10]</sup>。而在碱性较强的条件下,AM 的水解速率加快,链转移速率随之加快,使得产物分子质量难以提高,溶液黏度也大幅下降<sup>[11]</sup>。

### 2.1.4 引发剂质量分数

保持单体总质量分数为 20%, $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ ,反应时间为

4 h,反应温度为 70℃,反应体系 pH 为 8,通过加入不同质量分数的 LTC,制备出系列 HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度,结果如图 4 所示。

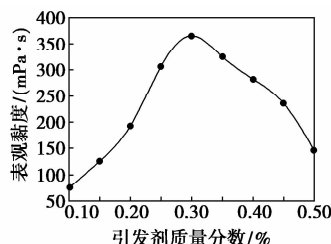


图 4 引发剂质量分数对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 4 可见,HAP-1 溶液的黏度随 LTC 质量的加大呈先增大后减小的趋势,在 LTC 质量分数为 0.03% 时达最大值。这是因为当 LTC 质量分数较低时,单体间反应不完全,导致产物分子质量较小,溶液黏度较低;当 LTC 质量分数加大至一定值时,体系反应速率变快,虽然会影响产物分子质量的增长,但 N-DAM 的转化率增大,增强了产物分子链的疏水缔合作用,溶液黏度随之增大;当 LTC 质量分数继续增大时,短时间快速增多的自由基将导致体系发生链转移现象,致使产物分子质量过低,溶液黏度大幅减小<sup>[12]</sup>。

### 2.1.5 单体总质量分数

保持单体摩尔比为  $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ ,LTC 质量分数为 0.03% (相对于单体总质量),反应时间为 4 h,反应温度为 70℃,反应体系 pH 为 8,通过调节单体总质量分数,制备出系列 HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度,结果如图 5 所示。

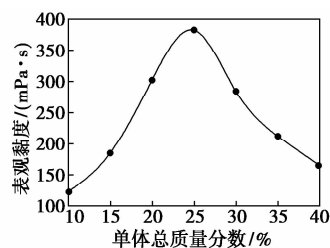


图 5 单体总质量分数对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 5 可见,HAP-1 溶液的黏度随单体总质量分数的增加呈先增大后减小的趋势,在单体总质量分数为 25% 时达最大值。当单体总质量分数较小时,单体间发生共聚的几率较小,反应速率较慢,获得高分子质量产物的难度较大;随着单体总质量分数的增长,单体间发生共聚的几率变大,体系反应速

率随之加快,较易获得高分子质量产物;当单体总质量分数超过一定值时,体系反应速率过快,反应热难以及时转移,易引起分子间交联,致使产物分子质量较低,溶解性较差<sup>[13]</sup>。

### 2.1.6 疏水单体摩尔分数

保持单体总质量分数为 25%, LTC 质量分数为 0.03% (相对于单体总质量), 反应时间为 4 h, 反应温度为 70℃, 反应体系 pH 为 8, 通过改变 *N*-DAM 摩尔分数, 制备出系列 HAP-1 产物。调配 3 g/L 的 HAP-1 溶液并测定其黏度, 结果如图 6 所示。

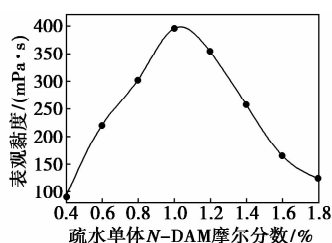


图 6 *N*-DAM 摩尔分数对 HAP-1 溶液黏度的影响

由图 6 可知, HAP-1 溶液的黏度随 *N*-DAM 摩尔分数的增加表现出先增大后减小的趋势, 在 *N*-DAM 摩尔分数为 1.0% 时达最大值。这是因为当 *N*-DAM 摩尔分数较小时, 产物分子链的分子间缔合作用不足以明显改变溶液黏度; 当 *N*-DAM 摩尔分数增大至一定值时, 产物分子链的分子间缔合作用开始对溶液黏度产生明显影响; 当 *N*-DAM 摩尔分数过大时, 会产生分子内缔合现象, 导致产物水溶性变差, 溶液黏度下降<sup>[14]</sup>。

综上所述 HAP-1 最优合成条件: 反应时间为 4 h, 反应温度为 70℃, 单体总质量分数为 25%, 引发剂质量分数为 0.03% (相对于单体总质量), 反应体系 pH 为 8, 单体摩尔比  $n(\text{AM}) : n(\text{AA}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{N-DAM}) = 80 : 15 : 4 : 1$ 。

## 2.2 HAP-1 的表征

利用 Vertex80 型傅里叶变换红外光谱仪表征 HAP-1 结构, 结果如图 7 所示。

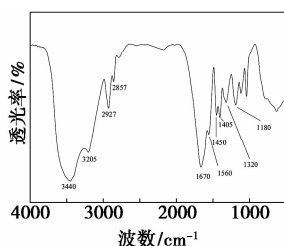


图 7 HAP-1 的红外光谱图

由图 7 可见, 3 440、3 205  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{N-H}$  键伸缩振动吸收峰, 1 670  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C=O}$  键伸缩振动吸收峰, 1 560  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{N-H}$  键弯曲振动吸收峰, 1 405  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{C-N}$  键伸缩振动吸收峰, 可知共聚物中含有丙烯酰胺的特征吸收峰。2 927 ~ 2 857  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基  $\text{CH}_2$  伸缩振动吸收峰, 1 450  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基  $\text{CH}_3$  的弯曲振动吸收峰, 1 320、1 180  $\text{cm}^{-1}$  处出现磺酸基特征吸收峰, 说明单体均参与了接枝共聚, 为目标产物。

## 2.3 HAP-1 的性能评价

### 2.3.1 耐高温性能

HAP-1 压裂液黏度随温度的变化曲线如图 8 所示。

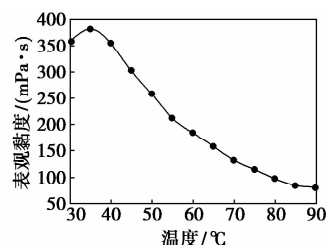


图 8 HAP-1 压裂液黏温曲线

由图 8 可见, HAP-1 压裂液体系黏度随测试温度的上升呈减小趋势, 且减小幅度逐步变小。这是因为: 一方面, 升温可以增强疏水基团间的缔合作用, 加剧离子基团的布朗运动, 减弱了静电作用, 使得大分子链趋于伸展, 压裂液黏度得以提高; 另一方面, 进一步升温会加剧疏水基团的布朗运动, 减弱其缔合作用, 同时削弱亲水基团间的水合作用, 使得大分子链趋于收缩, 导致压裂液黏度降低<sup>[15]</sup>。在 90℃ 时, 样品黏度为 90  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ , 高于石油行业标准。

### 2.3.2 抗剪切性能

90℃ 条件下, HAP-1 压裂液黏度随剪切时间的变化曲线如图 9 所示。

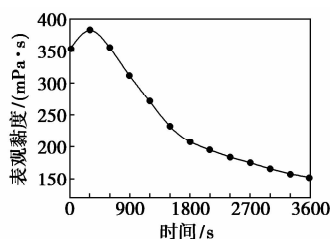


图 9 HAP-1 压裂液黏时曲线

由图 9 可见, 剪切 3 600 s 后, HAP-1 压裂液体系黏度仍保持 150  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  以上, 且黏度变化较小, 表明 HAP-1 压裂液在 90℃ 具有良好的抗剪切性能。

受剪切作用,HAP-1 压裂液形成的缔合结构遭到破坏,但其分子会不断的重新缔合,形成网状结构,故体系黏度降幅较小<sup>[16]</sup>。

### 2.3.3 静态悬砂性能

压裂液的悬砂能力主要由体系的黏弹性决定<sup>[17]</sup>。各种携砂比下 HAP-1 压裂液的静态悬砂性能如表 2 所示。

表 2 室温下 HAP-1 压裂液的静态悬砂性能

携砂比/%	10	20	30	35
沉降 20 cm 耗时/min	265	245	220	210
沉降速度/(cm·min <sup>-1</sup> )	0.075	0.081	0.090	0.095

由表 2 可见,35% 携砂比下砂粒在 HAP-1 压裂液样品中的沉降速度为 0.095 cm/min,表明 HAP-1 压裂液体系具有良好的携砂性能。

### 2.3.4 破胶性能

不同温度下 HAP-1 压裂液体系破胶实验结果如表 3 所示。

表 3 不同条件下 HAP-1 压裂液的破胶性能

温度/℃	APS 质量分数/%	破胶耗时/h	破胶液黏度/(mPa·s)
50	0.5	2.0	4.8
	0.8	1.5	4.2
	1.0	1.0	3.8
70	0.5	1.5	4.8
	0.8	1.0	4.5
	1.0	0.5	3.2
90	0.5	1.5	4.2
	0.8	1.0	3.5
	1.0	0.5	2.8

由表 3 可见,升温 and 加大破胶剂质量分数将缩短 HAP-1 压裂液破胶耗时,破胶液黏度也会随之降低。HAP-1 压裂液破胶液最大黏度值为 4.8 mPa·s,符合行业标准。

### 2.3.5 残渣质量浓度

压裂液残渣会降低储层的导流能力和渗透率,极大降低油气田产能<sup>[18]</sup>。几种常见压裂液体系破胶液残渣质量浓度如表 4 所示。

表 4 不同压裂液体系残渣质量浓度

类型	常规聚丙烯酰胺	胍胶	HAP-1
残渣质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	210	321	100

由表 4 可知,HAP-1 压裂液残渣质量浓度小于胍胶压裂液和常规聚丙烯酰胺压裂液,有利于施工返排和保护储层渗透率。

## 3 结论

(1)通过疏水改性制备的 HAP-1 稠化剂分子兼具分子内与分子间 2 种缔合方式,使得 HAP-1 压裂液体系可实现分子内缔合到分子间缔合的动态转变,表现出较好的抗剪切性能和一定的触变可逆性。

(2)通过考察影响 HAP-1 制备的因素,得出其最佳合成条件:反应时间为 4 h,反应温度为 70℃,单体总质量分数为 25%,引发剂质量分数为 0.03% (相对于单体总质量),反应体系 pH 为 8,单体摩尔比  $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS}):n(\text{N-DAM}) = 80:15:4:1$ 。

(3)性能评价表明,HAP-1 压裂液体系耐温可达 90℃;抗剪切性能良好,90℃ 下剪切 3 600 s 黏度仍保持 150 mPa·s 以上;破胶液黏度较低,最大黏度为 4.8 mPa·s。且静态悬砂性能良好,残渣质量浓度较低,符合行业标准,适于 90℃ 以下油气储层的压裂改造。

## 参考文献

- [1] 胡科先,王晓华. 压裂液技术发展现状研究[J]. 石油化工应用,2015,34(2):13-16.
- [2] 柳慧,侯吉瑞,王宝峰. 水基压裂液稠化剂的国内研究现状及展望[J]. 广州化工,2012,40(13):49-50.
- [3] 侯晓辉,王煦,王玉斌. 水基压裂液聚合物增稠剂的应用状况及展望[J]. 西南石油学院学报,2004,26(5):60-64.
- [4] Baek K, Clay N E, Qin E C, *et al.* In situ assembly of the collagen-polyacrylamide interpenetrating network hydrogel: Enabling decoupled control of stiffness and degree of swelling[J]. European Polymer Journal, 2015, 72: 413-422.
- [5] Jiang G Q, Liu C, Liu X L, *et al.* Network structure and compositional effects on tensile mechanical properties of hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength [J]. Polymer, 2010, 51(6): 1507-1515.
- [6] Tuncaboylu D C, Argun A, Sahin M, *et al.* Structure optimization of self-healing hydrogels formed via hydrophobic interactions[J]. Polymer, 2012, 53(24): 5513-5522.
- [7] 魏向博,李小瑞,王磊,等. 一种酸性压裂液用交联剂 ZOC-1 的制备及室内评价[J]. 油田化学,2011,28(3):314-317.
- [8] Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A, *et al.* Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 3289-3301.
- [9] DaCosta V C P, Hwang B J, Eggen S E, *et al.* Formation and thermodynamic stability of (polymer + porphyrin) supramolecular structures in aqueous solutions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 75: 119-127.

天然石英砂、精制石英砂、分析纯石英砂的诱导效果,从中选出最佳载体;并开展工业废水诱导结晶试验,为诱导结晶工艺处理含  $\text{Hg}^{2+}$  废水提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

用分析纯  $\text{HgCl}_2$  配置含  $\text{Hg}^{2+}$  配水;  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  沉淀剂,分析纯;优级纯  $\text{NaOH}$  配置 pH 调整剂。

载体:根据纯度石英砂分为天然石英砂、精制石英砂以及分析纯石英砂(分别编号为 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>)3 种。首先经粉碎、分筛获得粒径为 100~140 目载体,之后依次用自来水洗至水的浊度稳定,用去离子水洗至清洗水中溶解盐质量浓度、 $\text{Hg}^{2+}$  质量浓度与去离子水相同,最后 105℃ 恒温烘干 6 h,室温冷却后供试验使用。

原水:新疆某 PVC 企业含汞废水,包括未处理混合废水、已处理废水,混合废水透明,呈亮黄色,处理后废水无色透明。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不加载体沉淀条件试验

试验前实验材料置于烘箱中恒温,温度设定为 20℃(室温 19℃)。定量移取去离子水、 $\text{HgCl}_2$  配水溶液到 1 L 反应器,获得质量浓度为 3.5 mg/L 配水;在搅拌器转速为 300 r/min 下,滴加 pH 调整剂,使 pH 达到定值后,定量加入沉淀剂  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  水溶液。沉淀剂加入后开始计时,在不同时间停止搅拌,静置 2 min,取上清液约 10 mL,直接用冷原子吸收测定剩余  $\text{Hg}^{2+}$  浓度,静止结束至测汞时间均控制为 30 s。

试样体积大,反应物量少,反应时间短,试验过程中试样温度为室温。试验条件如表 1 所示。

表 1 不加载体沉淀试验条件表

因素	水平	条件
pH	7.0,7.5,8.0,8.5,9.0, 9.5,10	反应时间为 15 min,反 应达到平衡;加药 10 倍
沉淀剂加入量 (倍数) <sup>①</sup>	1,5,8,9,10,11,12	反应时间为 15 min,反 应达到平衡;pH 用选出值
反应时间/min	1,3,5,7,9,11,13,15, 17,19,21,23,25,27,30	pH、加药比用选出值

注:①化学计量比的倍数。

#### 1.2.2 载体诱导沉淀对比试验

在搅拌器转速为 300 r/min 及 1.2.1 得到最优 pH、加药比下,通过冷原子吸收测定  $\text{Hg}^{2+}$  浓度,考察平衡时间、平衡质量浓度,从中选出反应速度快,平衡时剩余  $\text{Hg}^{2+}$  质量浓度小的载体。

试验前,各试剂放置于烘箱中恒温,温度设定为 20℃(室温 19℃)。定量移取去离子水、 $\text{HgCl}_2$  配水溶液到 1 L 反应器,获得质量浓度为 3.5 mg/L 配水;在搅拌器转速为 300 r/min 下,滴加 pH 调整剂,使 pH 达到试验 1.2.1 最佳值;停止搅拌,称取 100 g ( $W/V=10\%$ ) 单一载体加入反应器,在搅拌器转速为 300 r/min 下定量加入试验 1.2.1 最佳沉淀剂  $\text{Na}_2\text{S}$  加入量。加入沉淀剂后开始计时,在不同时间停止搅拌并静置 2 min,取上清液 10 mL,直接利用冷原子吸收测定  $\text{Hg}^{2+}$  质量浓度,静止结束至测汞时间均控制为 30 s。试验条件如表 2 所示。

表 2 加载体沉淀试验条件

因素	水平	条件
反应时间/ min	1,3,5,7,9,11,13,15, 17,19,21,23,25,27,30	搅拌器转速为 300 r/min, 载体量为 10 g/100 mL, pH、 载体类型
载体类型	100~140 目载体 1 <sup>#</sup> ~3 <sup>#</sup>	加药比为试验 1.2.1 最佳值

(上接第 108 页)

- [10] Lu H S, Liu Y, Wang B G, et al. Self-assembling transition behavior of a hydrophobic associative polymer based on counterion and pH effects[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 490: 1-8.
- [11] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺, 等. 聚丙烯酰胺类疏水缔合物的增黏因素研究[J]. 高等学校化学学报, 2014, 39(9): 2037-2042.
- [12] Škvarla J, Zedník J, Šlouf M, et al. Poly (*N*-isopropyl acrylamide)-block-poly (*n*-butyl acrylate) thermoresponsive amphiphilic copolymers: Synthesis, characterization and self-assembly behavior in aqueous solutions[J]. European Polymer Journal, 2014, 61: 124-132.
- [13] Hourdet D, Ducouret G, Varghese S, et al. Thermodynamic behavior of hydrophobically modified polyacrylamide containing random distribution of hydrophobes: Experimental and theoretical investiga-

tions [J]. European Polymer Journal, 2013, 54 (11): 2676-2689.

- [14] 郭拥军, 冯茹森, 薛新生, 等. 分子间高缔合比例疏水聚合物研究(II)[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(4): 164-166.
- [15] Ng W K, Tam K C, Jenkins R D. Rheological properties of methacrylic acid/ethyl acrylate co-polymer: Comparison between an unmodified and hydrophobically modified system[J]. Polymer, 2001, 42(1): 249-259.
- [16] 张超, 叶仲斌, 施雷庭, 等. 疏水缔合聚合物建立流动阻力机理研究[J]. 中国海上油气, 2007, 19(4): 251-253.
- [17] Guo J C, Ma J, Zhao Z H, et al. Effect of fiber on the rheological property of fracturing fluid[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 23: 356-362.
- [18] 魏向博. 水基压裂液高温延缓型交联剂的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012. ■