

高分子聚合物和流体的减阻

郑文

(浙江大学化学系, 杭州)

提要 本文综述了高分子聚合物减阻剂的研究发展过程、减阻剂的应用及有效的聚合物减阻剂等情况。

关键词 聚合物、减阻剂、湍流、输送、减阻率

高分子化合物作为流体流动改进剂,减少流体在湍流时的阻力,提高输量,增加流速,降低能耗,已为工业上、军事上和其他领域中采用。称之为减阻剂的聚合物诸如水溶性高分子聚丙烯酰胺,聚氧乙烯,可作为水相减阻剂。油溶性聚合物,如聚 α -烯烃、聚不饱和酸长酯等,可作为油相减阻剂。只要在湍流的流体中添加几ppm到几十ppm的聚合物,就能使阻力大大降低,甚至达70%以上。

一、减阻现象的发现和

减阻的探索

早在1883年,人们就发现含有泥沙的河水流量增大的情况。在19世纪末,美国海军部水池标准船正规试验中,发现在湍流时表面摩擦阻发生变化的记录,经水质分析表明与纯水有显著的差别,这是水中藻类产生的痕量聚合物粘液所致。1931年Forest等观察到含木浆的纤维流动时,某些聚合物有减阻现象,引起人们的注意。1947年,B. A. Toms在观察管内流动中聚合物溶液的机械降解时,发现聚甲基丙烯酸甲酯氯苯溶液在湍流下,当流量相同时,比纯溶剂的压力梯度为低。在1948年第一届国际流变学会议上,报道了在氯苯中加0.25%的聚异丁烯酸甲酯,可以使湍流摩擦阻降低50%的实验结果。他与Oldryd作了理论上的分析,认为管壁上

的明显滑动造成了摩擦阻的下降。在此阶段,美国化学家B. A. 托马斯在研究湍流特性时,也发现了减阻现象。1961年Savins发现某些天然树胶、直链高聚物、有机皂等都能不同程度地减少湍流摩擦阻。1963年Savins首次引用“减阻”(drag reduction)这个术语,并指出了它应用的深远意义。到1965年,对减阻的研究已大幅度的开展,此后的十年间,发表论文上千篇,在1974年和1977年举行了第一届和第二届国际减阻会议。此后,对减阻机理,减阻剂及应用范围等研究论文、专利时有发表,但前期研究对象大多限于水相的减阻。近十几年来,油相减阻剂的研究广泛开展,并在实际中获得了应用。至今,减阻现象的研究已成为一门涉及到流体力学、流变学、高分子化学和高分子溶液的新的边缘学科,减阻现象在工程中的应用也形成一门独特的综合性工程科学。

减阻剂的应用试验,实际上早在本世纪初人们还没有明确这个概念前就作了尝试,如Heleshaw对海洋动物皮层的摩擦阻引起了注意,发觉水中动物的皮层分泌出粘性液体,使游动阻力减少,他企图将胆汁加入水中,模拟海洋动物的水溶性粘液流动状态,作了试验。

第二次世界大战时,美国斯坦福大学和麻省理工学院K. Mysels等为了解决战争所需的火焰喷射器用的汽油流动性,发现了在汽油中加入凝固剂铝皂时,提高了汽油的流

量,阻力减少,增加了射程。由于战争结束,直到1949年才申请了专利,这项成果现在仍在采用。

在本世纪50年代, Texas 油田采用油井压裂技术采油时,用Guar胶稳定泥浆中的固体颗粒,此时也使压裂操作时的泵的动力大大降低。

60年代末,美国Conoco公司合成了T83减阻剂,为美国军方进行军用油品的输送减阻试验,陆军军需学校在直径为8.5英寸、长28英里的商品输油管线中加62ppm的T83,减阻率达37.5%,相当于泵送功率减少29.4%。美国陆军机动性装备研究和发展中心花了十几年时间,对上百种高分子化合物进行了减阻试验,发现聚异丁烯是一种较有效的减阻剂,他们在长1000英尺、直径6英寸的军用管路中加入80ppm的聚异丁烯,流速接近10英尺(3米)时,减阻率达到45%。

1971年, Brood进行了高蜡原油的输送试验,当加入减阻剂时,使输量增加了,他还对添加减阻剂的原油作了测试,表明对原油的质量无任何影响。

1974年, Marlin等用乳液聚合法合成了聚对烷基苯乙烯(烷基为5~10个碳)、聚甲基丙烯酸异癸酯、聚甲基丙烯酸异辛酯等,是较有效的减阻剂,它们在原油中溶解性好,抗剪切,尤以聚甲基丙烯酸异癸酯更好。

70年代中期,美国Shell公司采用氢化聚异戊二烯,加拿大Shell股份有限公司采用乙烯-丙烯嵌段共聚物对原油作了减阻试验,都取得了较好的效果。如加拿大西部得克萨斯州的石油,当输油流速为2.975m/min、管道内径为15.6英寸时,加入2ppm的氢化聚异戊二烯(分子量为 7×10^6)可使泵送摩擦损耗降低27%。

1979年,美国阿拉斯加输油管线的8号泵站失火,输油能力骤减,后来启用了Co-

noco公司研制的减阻剂CDR-101。在管径48英寸、全长800公里的管线上,8号泵站失火前输量为 1.2×10^6 桶/天,失火后降为 7.00×10^5 桶/天,当添加10~20ppm的减阻剂后,输量猛增到 1.38×10^6 桶/天。如今增输量可达 2×10^5 桶/天,使两个地方避免建立泵站。

二、减阻剂在合个领域中的应用

高分子作为减阻剂在工程中的应用包括水相减阻工程和油相减阻工程两方面。

1. 水相减阻工程

水相减阻工程是采用水溶性高分子。

(1) 石油开采 如国外已广泛使用胍胶作为油井的水力压裂,减少压裂液在管道中的流动阻力。我国开发了田菁粉和槐树豆粉等天然高分子,用于油井压裂效果都很好。

(2) 农田灌溉 一些先进国家对农田的灌溉都施行管道输水,加减阻剂后可提高流速,减少蒸发和渗透,并能防止土地的盐碱化。据美国联合碳素公司报道,使用减阻剂后管路流量大增,使灌溉面积增加了215%。

(3) 船舶航行 船舶在水中航行时,水的粘性摩阻是影响船速的主要因素。在船体外壁涂上某些高分子物质,可减少航行阻力,提高航速,降低动力消耗。美国海军机构为提高军舰的水下战斗能力,进行了大量的研究。现在,人们正在研制用于体育比赛的赛艇上的减阻剂,以提高船速。

(4) 高速水力切割、水力采煤、水力采矿 利用高速水射流的动量来切割固体材料、采煤采矿时,添加减阻剂后,高速水射流的出口动量增加,提高了切割能力。

(5) 消防、泄洪排涝 高层楼房的救

火,往往由于水力不足而喷射量和射程都受到限制,添加减阻剂后,就可大大改善这些情况,提高救火效能。当洪水暴发时,添加减阻剂能达到迅速泄洪排涝的效果。

(6) 煤浆、矿浆输送 把煤或某些矿物调制成浆状物以管道输送,是新兴的高效输送方法,国外有报道这类浆料的输送中添加减阻剂的研究。

(7) 医学工程上的应用 冠心病的物理机理是由于胆固醇沉积,使冠状动脉管径减小,血液流过该血管的粘性摩阻增大,以至向心肌供血量减少,血压升高,从而引起心肌供氧不足,心脏负担过重。有人研究用减阻剂(葡萄糖类)来减少血液流动的粘性摩阻,增大血流量,以治疗心血管疾病。有人申请了在血浆、血清、血液的代用品中使用减阻剂的专利。

2. 油相减阻工程

油相减阻剂的工业性使用是在1979年,美国将北坡原油输送到南海岸瓦尔迪兹石冻港,纵贯阿拉斯加的输油管线全长1280公里,管径1.2m,全线共有12座泵站,额定输量200万桶/天。第一期工程建立泵站8座,于1977年投入运行,输量为120万桶/天。1979年7月,由于8号泵站失火,输油能力骤减,下降到70万桶/天。当时作为应急措施,添加了Conoco公司生产的减阻剂CDR101,使输油量回升到138万桶/天。后来修复泵站,并新建2号泵站投入运行后,继续加减阻剂。在1980年,当在一个泵站添加10ppm时,全线增输19万桶/天。在1981年7月开始,使用了第二代高效减阻剂CDR102,在增输量相同的情况下,添加剂注入量减少了80%。

美国的一条海底原油管线,直径为356mm,年输能力800万吨,增产的原油靠驳船运输,添加减阻剂后,减阻率达到26%,输量提高了18%,基本取消了驳船。现在,世界各国除非洲、澳大利亚地区外,在美国、

加拿大、东南亚各国几十多个地区的30多条管线的原油和成品油输送使用了减阻剂。

原油减阻剂主要用于下列几方面:

1. 减少长输管线的中间泵站,节约能源和设备;
2. 负荷波动大的管线,在输油高峰的短时期中,使用减阻剂以便渡过高峰期;
3. 地理条件恶劣地段(如沙漠、沼泽、山区、海上等)无法设立泵站时,可采用减阻剂,减少摩阻,增加流速;
4. 管线“卡脖子”段控制着全程的流量,在“卡脖子”段添加减阻剂能使全线的流量提高;
5. 商品油的快速装卸,特别是船上装卸油品,可减少港口的停留时间;
6. 机械化部队的燃料油补给,战时快速供油,舰艇海上加油,飞机空中加油等。

三、对减阻剂分子结构的要求及有效的减阻剂

作为减阻剂的聚合物,首先要具有一定高的分子量($>10^6$),分子链带有一定数目和长度的支链,在液相中溶解性好,抗剪切性好。Lumley从理论研究认为,具有柔性螺旋链结构的高分子,减阻能力优于柔性线形高分子。柔软的大分子在溶液中呈舒展状态,易变形,具有支链的大分子,在溶液中体积较大,这些都增加了减阻效果。此外,要对被加油品的使用性能无影响,如原油减阻剂应对原油的炼制无害。

文献报道的最多的、最有效的水相减阻剂是聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯。有文献报道,前者最大减阻效率可达84.5%,后者可达88.9%,但前者抗降解性能好。羧甲基纤维素、羟甲基纤维素等也可用作减阻剂。

油相减阻剂的研究从60年代开始,各国做了大量的研究工作。最先用于现场的是美国Conoco公司生产的原油减阻剂CDR101,

这种减阻剂是聚长链 α -烯烃, 1975年研究成功, 1979年用于阿拉斯加管线上。1981年, Conoco公司又推出CDR102减阻剂, 减阻剂效率比CDR101增加近10倍, 它也是聚长链 α -烯烃。1983年, 美国Arco公司推出了Flotm原油减阻剂, 它是 α -烯烃的共聚物, 效率与CDR102相当。此外, 还有西德罗姆-哈斯公司的聚甲基丙烯酸酯等, 有十多个厂家的产品, 但效果都不如CDR102和Flotm。聚异丁烯的减阻效果也很好, 但抗剪切性差, 很易降解失效。美国Shell股份有限公司研制的氢化聚异戊二烯是减阻效果好的聚合物, 但因原料来源及生产工艺复杂等原因, 价格昂贵。加拿大Shell股份有限公司的嵌段乙丙共聚物也是较早研究的减阻剂。文献还报道过无规聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚对烷基苯乙烯等作为减阻剂的试验。

Drag Reducing Polymer and Fluid Drag Reduction

Zheng Wen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

Summary This is a comprehensive review, dealing with the development of polymer drag reducing additive and their application on fluid drag reduction.

Key words Polymer, Drag reducing agent, Turbulent, Transportation, Drag reducing efficiency

(上接第58页)

定均同时署名。

4. 申请办法: 凡欲开设获实验室科学基金支持的课题或自带经费的课题者填写课题申请表, 欲来实验室进行访问研究者填写访问学者申请表。申请表已发往各有关单位。申请者可自行复印后填写。未收到申请表的单位可来函索取。申请每年一次, 同年三月底截止。每项申请经学术委员会评审, 室主任根据学术委员会意见批准后执行。

5. 研究经费按年度拨给, 并将对客座

油相减阻剂的研究还在不断地深入, 其目标是以达到高效、抗剪切的目的。据称美国Exxon公司致力于抗剪切的新的一代减阻剂的开发, Conoco公司又推出了新的CDR减阻剂, 高效价廉。

从大量的天然和合成聚合物的筛选中, 发现聚丙烯腈、聚丙烯酸、聚硫橡胶、反式聚丁二烯、反式聚异戊二烯、聚丙烯、硫化天然橡胶等对原油减阻是无效的。

参 考 文 献

- [1] K. L. 特雷伯等编, 沈受伯译, 《石油工业中的流体力学论文集》, 石油工业出版社, 1980, 69~80.
- [2] Zakin, J. L., Hunston, D. L., et al., *J. Macromol. Sci. Phys., B*, 1980, 18(4), 795.
- [3] Burger, E. D, Chorn, L. G., et al, *J. Rheology*, 1980 24(5), 603.
- [4] Bulina. I. G., *Fluida Mech. Sov. Ses.*, 1979, 8, (3), 62.

人员的旅差费、生活补贴及必要的住宿费用给予支持。

6. 两所均有现代化的实验室与设备, 完整的图书资料, 良好的后勤服务, 并有决心全力支持办好开放研究, 为实验室开放及客座人员提供一切必要的工作与生活条件。

在此, 我们热诚地欢迎国内外的高分子物理同行们来开放实验室开展研究, 以推动我国的科学事业的迅速发展。

(中国科学院高分子物理联合开放研究实验秘书组)