

聚丙烯酰胺泥浆的成分 和性能的研究

张春光 王果庭 姚克俊 李干佐 编著

地 质 出 版 社

66
77

聚丙烯酰胺泥浆的成分 和性能的研究

张春光 王果庭 编著
姚克俊 李干佐

地质出版社

**聚丙烯酰胺泥浆的成分
和性能的研究**

张春光 王果庭 编著
姚克俊 李干佐

*
地质部书刊编辑室编辑

责任编辑：冯士安

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*
开本：850×1168¹/₃₂·印张：6³/₄ 字数：176,000
1981年6月北京第一版·1981年6月北京第一次印刷
印数1—4,730册·定价1.30元
统一书号：15038·新644

前 言

近代钻井泥浆的研究，已不再是就事论事、照方抓药、而是作为钻井工程中一个极为重要的部分，有机联系地进行研究。对泥浆本身则是从药剂、水质和粘土结构来综合认识与考察的。它的水平是以化学处理剂研究的深度与广度、近代测试仪器的应用，以及先进数学方法的引进，为其标志。

不分散低固相泥浆，被誉为本世纪七十年代钻井中最重要的三项技术改进之一。我国自1973年开始研究与试用以来，已迅速在各油田和地质勘探单位推广，取得了很大成绩。对于这种泥浆体系的一般规律和使用方法，已在前著《聚丙烯酰胺不分散低固相泥浆》一书中作了介绍。

本书的主要目的是介绍聚合物泥浆体系中，各种成分的分析方法，尤其着重于介绍对泥浆性能的综合研究方法。全书由三个部分组成。第一部分（第一、二章）是以聚丙烯酰胺系列的处理剂为中心，介绍它们的合成路线、物理及化学性能和测试方法。第二部分（第三章至第七章）针对泥浆的三个组成部分（粘土、水和处理剂），研究它们的胶体化学性质、分析与评价方法和相互作用的机理。第三部分（第八章）介绍了一种研究泥浆的数学方法。

在本书的写作过程中，受到地质部、石油部的领导与情报部门，各石油与地质院校，以及各油田和地质队的广大工人与工程技术人员，给我们提供了不少国内外资料；山东大学化学系表面与胶体化学教研室提供了（原石油会战组）他们数年来的科学研究及积累的资料；使本书具备了丰富的素材。在此，向这些同志们表示衷心地感谢！

本书是以1977年山东大学为石油部举办的“聚丙烯酰胺泥

浆科研训练班”的讲义为蓝本，加以补充改写而成的。由于我们水平很低，时间也比较仓促，片面性甚至错误，都在所难免，因此，诚恳地希望读者批评指正。

作 者

1980年1月，济南

目 录

第一章 丙烯酰胺高聚物	1
第一节 高聚物化学的基本概念	1
第二节 聚丙烯酰胺	6
第三节 聚丙烯酰胺衍生物	21
第四节 丙烯酰胺的共聚物	25
第二章 丙烯酰胺高聚物的测试法及剖析程序	27
第一节 测试法	27
第二节 剖析程序	39
第三章 水质分析和矿化水的配制	41
第一节 化学分析基本知识	41
第二节 pH 值与碱度的测定	46
第三节 硬度与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定	55
第四节 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 的测定	59
第五节 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 的测定	70
第六节 矿化水的配制	77
第四章 造浆粘土的研究	80
第一节 野外鉴定	80
第二节 室内鉴定	86
第五章 聚丙烯酰胺在泥浆中的作用	107
第一节 聚丙烯酰胺稀溶液浓度的测定	107
第二节 聚丙烯酰胺在粘土或钻屑上的吸附作用	115
第三节 聚丙烯酰胺的絮凝能力	118
第四节 聚丙烯酰胺的选择性絮凝	129
第五节 聚丙烯酰胺低固相泥浆的配制和 固相含量的测定	131

第六章 聚丙烯酰胺泥浆的流变性	135
第一节 旋转粘度计的原理、结构与基本公式.....	135
第二节 视粘度（表观粘度）、塑性粘度与动切力的测定.....	143
第三节 两速与六速旋转粘度计.....	149
第四节 泥浆的触变性.....	153
第七章 泥浆的润滑性	157
第一节 外摩擦和润滑.....	157
第二节 聚丙烯酰胺及其水解产物在泥浆中的减摩阻作用.....	161
第三节 极压泥浆.....	164
第四节 泥饼的粘卡系数.....	170
第八章 正交试验设计在泥浆配方研究中的应用	182
第一节 三种试验方法的比较.....	182
第二节 正交试验设计的直观分析法.....	185
第三节 正交设计的方差分析.....	198
第四节 附表.....	204
主要参考资料	209

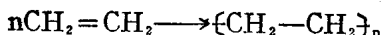
第一章 丙烯酰胺高聚物

第一节 高聚物化学的基本概念

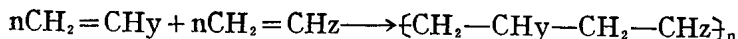
一、聚合物

聚合物也称高分子化合物。随着生产的发展，高分子材料的合理生产、加工和应用已成为重要的课题。高分子合成的基本反应——加成聚合和缩合聚合，近来也都有较大的发展。对于高分子的聚合反应机理、高分子结构、性能以及高分子化学反应等方面也有越来越深入的认识。

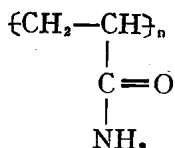
由不饱和的低分子物（单体）经加成聚合而得加成聚合物。例如乙烯变为聚乙烯：



此外，由两种或两种以上不同的单体也可以发生加成聚合，称为共聚合，生成物称为共聚物。例如：

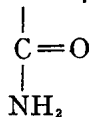


丙烯酰胺高聚物中绝大多数都由丙烯酰胺，或它与其它乙烯基类单体经加成聚合或共聚合而得。此外也可由这些聚合物的化学反应生成衍生物。但其中最简单的是聚丙烯酰胺，它是由丙烯酰胺经加成聚合而制得的。它具有下述的结构：



式中，括号内的部分称为结构单元，或称链节。n 是这些重复结构单元的数目，称为聚合度，也就是说一个长链的聚丙烯酰

胺分子是由 n 个 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 单元重复而组成的。



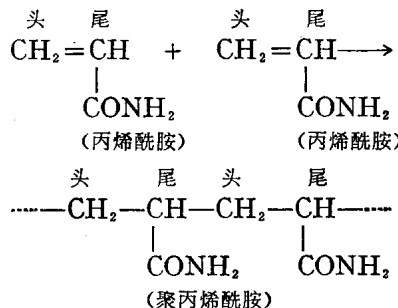
设 n 为聚合度， M 为聚合物的分子量， S 为链节分子量，那么它们之间的关系是：

$$n = \frac{M}{S}$$

凡是知道聚合物的分子量，就可以求出聚合度。其中链节分子量实际上就是所用单体的分子量，对丙烯酰胺来说， S 为 71.08。

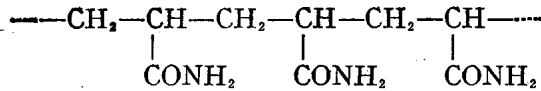
但是要从聚合物中分离出单个分子的聚合物是不可能的，故通常以平均聚合度来表示聚合物分子的平均链节数。

通常利用自由基加成聚合时所得的各种乙烯类聚合物主要地具有非常规则的“头—尾”结构。聚丙烯酰胺中主要的结构也是这样：

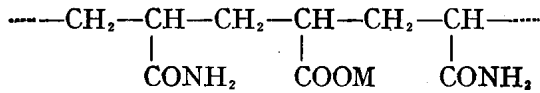


但也不排斥带有支链、交联。即除头—尾结构组成线型分子外，还可能发生交联型等的不同的空间结构物。线型的高聚合物一般具有较好的溶解性能，严重交联物则完全不溶，支链型的溶解性则视复杂程度而定。

丙烯酰胺高聚合物（水溶性的线型物）按照它们在水中的电离特性，又可分为非离子型、阴离子型和阳离子型等等。这是由其含有的官能团决定的。



(线型的非离子型丙烯酰胺高聚物的链段，
只有一种官能基—CONH₂)



(线型的阴离子型丙烯酰胺高聚物的链段，
其中M为H、K、Na、NH₄⁺等离子)

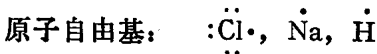
对钻井来说，有目的地选用这些高聚物处理剂是非常重要的。例如，聚丙烯酰胺或其部分水解衍生物的絮凝特性，因不同平均分子量和不同水解度而异。而且使用条件对其性能的影响有时也是十分明显的。因此，在钻井中必须结合分散粒子（粘土）的本质和粒度、系统的pH值、水质条件以及对泥浆性能等的要求，灵活地选择和使用高聚物处理剂。作为一个钻井工作者，应该对处理剂的结构和性能有足够的认识，并能在钻井中自由地运用，实为保证钻井质量的关键。

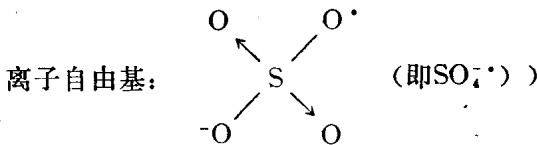
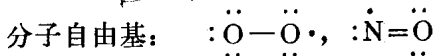
二、自由基型聚合反应

这类聚合反应是获得乙烯类聚合物的主要途径。乙烯类聚合物是由烯类单体（CH₂=CH—X）通过聚合而制得的。往往形成分子量高的高聚物。乙烯类单体所生成的高聚物是碳链聚合物，即聚合物的主链由碳—碳（C—C）组成。这类高聚物在工业中占有极重要的地位，例如合成橡胶中丁苯橡胶，塑料工业中的聚氯乙烯，合成纤维中的聚丙烯腈等。我们钻井中所用到的丙烯酰胺聚合物也属此类型。

（一）自由基的引发聚合的机理

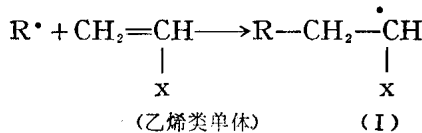
所谓自由基就是指：原子、分子或离子中带有未成对电子的化学基团。例如：





由引发剂产生的自由基，它可与乙烯基单体的双键加成，产生一个新的自由基，进一步与另一单体作用，这样使聚合链继续增长。最后发生链终止而结束。因此，自由基引发的聚合反应包括下述三个阶段：

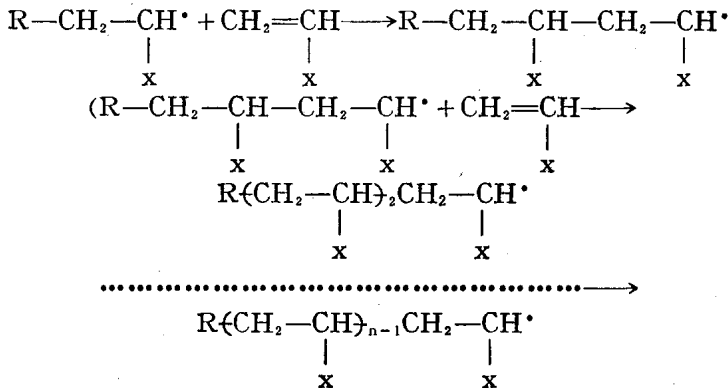
1. 链的引发



当 R \cdot 与乙烯类单体作用形成新的自由基 (I)，所生成的自由基含有引发剂的一部分 R 和一个单体分子，最后 R 就成了大分子链的端基。

2. 链增长

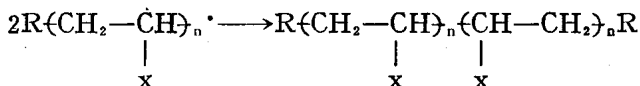
带 R 的新生成的自由基再攻击单体的双键，连续地发生这样的反应就可使聚合链不断增长：



这阶段的反应进行得很快，因为每增长一步所形成的新自由基都很活泼，故一般都形成高分子量的产物。

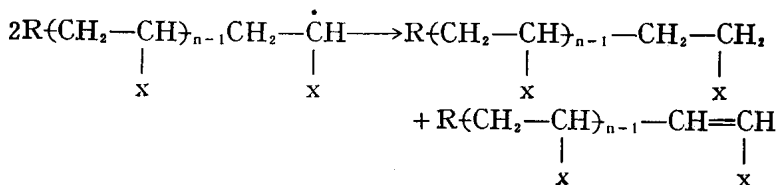
3. 链终止

当增长着的自由基链相互结合时，活泼链即终止：



此时聚合物的链长为两个活泼链长的和，这样终止称为结合终止。

如果两个增长着的活泼链，一个把氢原子转移给另一个，使链都终止：



此时，所得聚合物一个是饱和分子链，另一个是端基含有双键的聚合物。它们的链长为终止前链的长。这种终止称为歧化终止。

终止反应按照那一种进行呢，这要视增长链的大小，反应温度等而定。

(二) 常用的引发剂

在进行加成聚合反应时，常常加入一种分解后能够产生自由基的物质，或者通过化学反应（氧化—还原）后产生自由基的物质，由此引起单体聚合，这种外加的物质通常称为引发剂。

常用的引发剂有各种不同类型，主要有：

1. 有机或无机过氧化物，如叔丁基过氧化氢，过氧化苯甲酰，过氧化氢，过硫酸盐等。
2. 偶氮化物，如偶氮双异丁基腈等。
3. 氧化—还原体系，如过氧化氢与 Fe^{2+} ，过硫酸盐与 Fe^{2+} 等。

各种过氧化物分解，或偶氮化物分解，或氧化—还原体系通过化学反应（氧化、还原）后产生了自由基，由它引起单体聚合作用。因而自由基的产生速度不仅和引发剂的分解速度有关，而且还影响反应的诱发。从而根据不同引发剂确定聚合的引发温度极为重要。

聚合反应除使用化学引发剂之外，也可应用热、辐射，或可见光等物理方法引发。

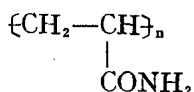
（三）聚合系统

乙烯类单体用自由基引发的聚合反应可以采用本体、溶液、悬浮或乳液系统。每种系统各有特点。对于制取聚丙烯酰胺来说，采用不同系统将意味着制得不同规格的产品。

第二节 聚丙烯酰胺

近年来，在钻井中使用丙烯酰胺高聚物不仅能提高钻速和钻头进尺，并且在保证钻井质量和降低成本方面也都起着重要作用。此外丙烯酰胺聚合物也可用于油田的其它工程和许多工农业生产中。

聚丙烯酰胺是丙烯酰胺高聚物中最简单的一个品种，它的结构常用下式表示：



使用不同的方法和反应条件，制得产物的分子量往往相差非常悬殊，有的平均分子量仅数千，有的却能高达千万。因此，对聚合方法的研究是极为重要的。

在介绍聚合物制取之前，先对其单体有关的制法及性质等作一简单介绍。

一、丙烯酰胺的合成及其性质

（一）合成

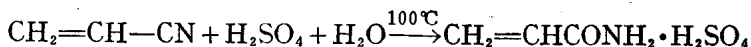
随着石油化工的发展，丙烯腈有大量的生产。因此以丙烯腈

为原料的制取丙烯酰胺的各种制造工艺也迅速地发展起来。工业上合成丙烯酰胺的方法有两种，即是，丙烯腈的硫酸水解法和金属催化直接水解法。

1. 硫酸法

此法自早期的生产中使用以来，至今尚未完全淘汰。

由丙烯腈和浓度为 84.5% 的硫酸水溶液于 90~100℃ 温度下进行数十分钟水解反应（通常为 60 分钟），生成丙烯酰胺硫酸盐，其反应用下式表示：



反应条件的控制很重要，时间过长，水量过大会使副产物丙

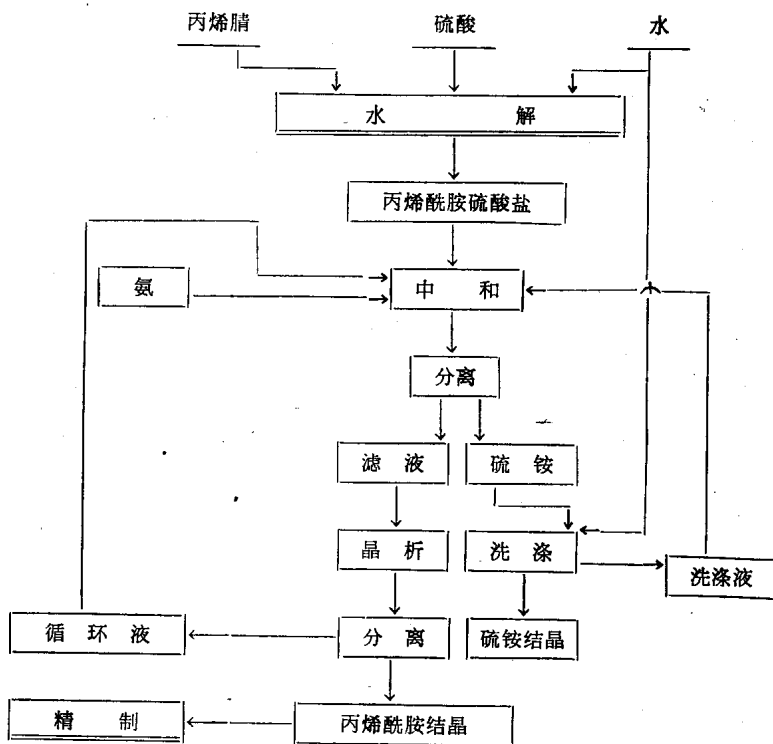


图 1-1 硫酸法制丙烯酰胺过程示意图

烯酸增加；反应温度过高且会引起爆炸。在反应中常添加聚合抑制剂，如铜盐、铁盐等。

生成物用氨（或纯碱、烧碱、碳酸钙）除去硫酸，即成丙烯酰胺。

此种工艺因各制造厂而有差异，但其总体可用图 1—1 来表示。

2. 金属催化法

在工业上，由丙烯腈制丙烯酰胺，可以在金属催化作用下，于固定床或流动床装置中完成。近年来，这种催化水解法已经大规模地工业化。从经济 and 环境保护等方面来评价，这一工艺的优越性在于：

(1) 丙烯腈的单耗为 0.8（即 0.8 吨丙烯腈生产 1 吨丙烯酰胺），但硫酸法为 0.98；

(2) 几乎无副产物（硫酸法副产为低价值的硫酸盐）；

(3) 工艺简单（而硫酸法流程长（见图 1—1），劳动力与设备费用高）；

(4) 流程可以密闭，无废物排放；

(5) 催化剂可以回收使用；产品纯度高。

因此，金属催化法颇受重视。目前正迅速代替硫酸法。金属催化法的关键是催化剂。对于催化剂的研究课题是：催化剂的寿命、活性及选择性等。产品的收率决定于催化剂和相应的工艺条件，不恰当的催化剂会引起副产物氰醇等大量地生成，过高的反应温度也会导致丙烯酰胺产品自聚。

有专利报导，使用一种铜型催化剂，在反应温度 70~120℃，反应选择性达 100%。它的工艺过程如下图 1—2 所示：

本工艺中，产品可以是水溶液，其浓度为 30~50%；必要时也可进一步浓缩、结晶而制得高纯度的产品。即使产品以水溶液形式出售时，在溶液中往往也不加聚合抑制剂，故在运输、存放过程中应尽量避免强烈光照或受热，不然很可能引起聚合变质。

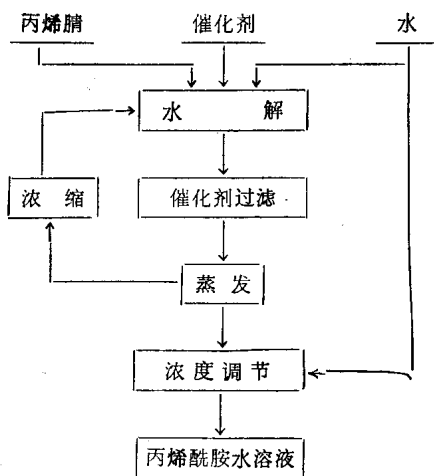


图 1-2 金属催化法制丙烯酰胺

作为实验室中少量制取丙烯酰胺时，硫酸法倒是比较适宜的。因为原料丙烯腈易得，反应也不需要特殊的催化剂，同时少量产品的纯化精制也不困难。

(二) 丙烯酰胺的性质

单体丙烯酰胺的物理性质及化学性质对高聚物合成、纯化以及使用等都有密切的关系。

1. 物理性质(见表1-1, 图1-3)

2. 化学性质

丙烯酰胺为 α , β -不饱和酰胺，其分子构造如下式所示： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ ，此已为图 1-3 的红外光谱所表明，因为谱图所示的只表明有酰胺基 ($-\text{CONH}_2$) 和碳碳双键，并无羟基 ($-\text{OH}$) 和亚胺基 ($=\text{NH}$)，因此丙烯酰胺的结构不能用 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{OH})=\text{NH}$ 表示。

(1) 酰胺基的反应

在碱性水溶液中，丙烯酰胺起水解反应而得到丙烯酸钠：

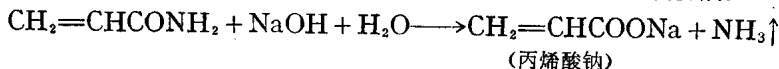


表 1-1 丙烯酰胺的主要物理性质

蒸气压 (毫米汞柱/℃)	0.07/25°, 0.03/40°	
沸点 (℃/毫米汞柱)	87°/2, 103°/5, 116.5°/10	
熔点 (℃)	84.5 ± 0.3	
比热 (卡/℃克)	0.8	
比重 (克/毫升)	1.127(25°), 1.122(30°)	
聚合热 (千卡/克分子)	19.8	
溶解度 (克/100毫升溶剂)	溶 剂	溶解度 (30°)
	水	251.5
	甲 醇	155
	乙 醇	86.2
	醋酸乙酯	12.6
	1,2-二氯乙烷	1.5
	苯	0.346
	四氯化碳	0.038

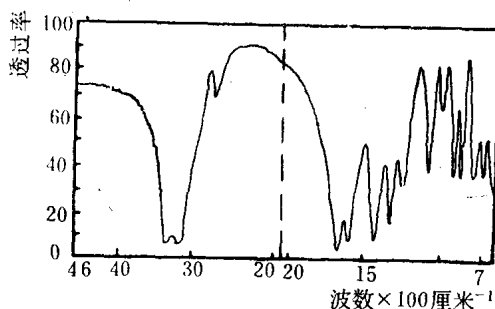
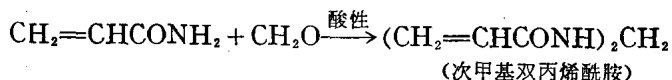


图 1-3 丙烯酰胺的红外光谱图
(溴化钾锭)

丙烯酰胺在酸性条件下, 与甲醛反应, 生成次甲基双丙烯酰胺:



如果在碱性条件下, 与甲醛反应, 则生成N-甲醇基丙烯酰胺: