



聚丙烯酰胺适度交联冲洗液的机理探讨

中南矿冶学院探工教研室 彭振斌 曾祥熹

聚丙烯酰胺在钻井工程中用来处理泥浆或作为无粘土冲洗液,具有提高钻速,降低摩擦阻力,减少事故等优点。但由于成本高、用量大,失水性能差等缺点而限制了它的应用。我们学习了压裂液和浆状炸药的经验,研究成功的聚丙烯酰胺适度交联冲洗液是一种新型的无粘土冲洗液。它是用含有高价金属离子(如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等)的化合物将线型的聚丙烯酰胺部分交联,形成带有支链或网状结构的聚丙烯酰胺螯合物(这里所讲的交联,包括螯合、络合等作用,除注明者外,均与此解相同)。如果将聚丙烯酰胺和润滑剂配制在一起放置几天后再行适度交联,即成为一种即有润滑性能又有护壁作用的无粘土润滑冲洗液。因此聚丙烯酰胺适度交联冲洗液适合于一般的岩芯钻探使用,特别适合于人造金刚石小口径钻探和水文钻探使用。1981年以来,我们在华东地勘局261队,湖南省煤田5队,广东省冶金地质勘探937队进行了生产性试验,累计进尺为700余米。试验证明,这种无粘土冲洗液不仅用量少,失水量低,润滑性能好,而且材料消耗少。它在人造金刚石小口径钻探中的材料消耗和用松香酸钠润滑液差不多,而钻进效率提高10%以上(用聚丙烯酰胺适度交联冲洗液钻进的为硬、脆、碎地层,用松香酸钠润滑冲洗液钻进的是一般不复杂的地层)。

由于聚丙烯酰胺水溶液与用高价金属离子处理的聚丙烯酰胺交联冲洗液的性能相差较大,特别是用高价金属离子处理后的聚丙烯酰胺无粘土冲洗液的失水量大大降低,其他性能也有明显改善。本文对用高价金属离子处理聚丙烯酰胺的机理问题进行初步的探讨。

聚丙烯酰胺与高价金属离子的反应机理

聚丙烯酰胺如果在水中聚合,当丙烯酰胺聚

合反应完成后得到的即是部分水解的聚丙烯酰胺水溶胶体(实际上是丙烯酰胺和丙烯酸共聚物水溶胶体)。它是一种良好的水溶胶体。除水溶胶体外,目前还有用丙烯腈及无离子水在一定的压力温度下,经催化水合、闪蒸、提浓、提纯、聚合、脱水、干燥等生产流程后制得粉状产品。由于生产工艺的不同,产品有非离子型、阴离子型及共聚型。无论是粉状或是胶体的聚丙烯酰胺,

在它的分子中含有侧键基团即 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ 和 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$,其中 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 在水中会部分电离

而形成 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 。在常温条件下加入高价金属离子,它是否和这些侧键基团起反应呢?是否会改变聚丙烯酰胺的结构呢?实验结果表明:高价金属离子改变了聚丙烯酰胺的化学结构,形成了网状结构的聚丙烯酰胺螯合物。它们之间的反应是属于交联反应。

1. 电渗析液离子分析 电渗析仪是由电极、半透阳膜及半透阴膜等组成。在电流的作用下,需要分离的电解质中的阳离子、阴离子分别从阳膜及阴膜中渗透出来。这种半透膜由赛璐玢等材料制成,只能透过离子而不能透过网状物和胶体粒子。笔者采用电渗析的方法对聚丙烯酰胺与氯化亚铁反应后的溶液进行了测定,以观察阳离子的渗透情况,结果见表1。

从表1可见,渗析液中 Fe^{2+} 离子的含量仅占加进去的0.3%。大量的 Fe^{2+} 离子不能渗析出来。如果是聚丙烯酰胺和高价金属离子为一般离子结合的化学反应,那么经过电渗析后,有相当一部分高价金属离子会渗析出来。从这里可以说明, Fe^{2+} 离子在聚丙烯酰胺中呈螯合状态,形成了具有网状结构的聚丙烯酰胺—铁的螯合物。从

而使 Fe^{2+} 离子不能渗析出来(因为没有找到渗析 Fe^{3+} 离子的膜,所以用氯化亚铁作为交联剂)。

表 1

样 品	浓度 (ppm)	阳离子名称	阳离子含量 (毫克/升)	%
PHP- FeCl_3 反应溶液	60	Fe^{2+}	20.7	100
PHP- FeCl_3 反应溶液的电渗析液		Fe^{2+}	0.06	0.3

注: 浓度为 FeCl_3 的浓度。

2. 电导率的测定 渗析液的电导率测定也可以说明聚丙烯酰胺与高价金属离子是整合反应。电导率测定结果见表 2。

表 2

样 品	浓度 (ppm)	电 导 率 (1/兆欧厘米)
纯水		1
PHP	100	2
FeCl_3	60	130
PHP- FeCl_3 交联液	100 + 60	720
PHP- FeCl_3 交联液电渗析后		6.8

注: 仪器型号为 DDS-11A 型电导率仪。

根据化学知识, 随着导电离子的减少, 电导率减少。通常交联物成为难电离的物质, 电导率应减少。从表 2 可以看到, 聚丙烯酰胺和高价金属离子反应后, 电导率反而增高, 比同浓度的聚丙烯酰胺溶液增高三百多倍, 比同浓度的氯化亚铁溶液增高 5 ~ 6 倍。但经过电渗析后, 其电导率是聚丙烯酰胺溶液的三倍多, 只有氯化亚铁溶液的二十分之一左右。这是因为, 聚丙烯酰胺与高价金属离子反应后, 有高电导性离子 $[\text{H}^+]$ 生成。根据整合化学知识, 虽然整合后其离子很难电离, 但具有高电导性 $[\text{H}^+]$ 等离子生成, 从而使电导率升高。这些高电导性离子经过电渗析后被渗析出来, 因而电导率下降。经过以上试验和分析可以说明, 聚丙烯酰胺与高价金属离子是参加了反应的, 而且反应过程有 $[\text{H}^+]$ 离子生成。一种电解质溶液的总电导率是它所有离子电导率的

总和, 所以反应前后电导率应该是差别不大的。

3. 离心分离法 交联物是不溶于水的, 它会被分离出来。聚丙烯酰胺与高价金属离子反应, 如果高价金属离子过量, 不溶物会自动分离出来, 这种现象在试验过程中肉眼可以看得出。但我们只加入适量的高价金属离子, 它们的反应是否一致? 笔者用 LXJ-64-01 型离心分离机对聚丙烯酰胺和它与适量的高价金属离子反应物进行了离心分离。从而观察到, 在同时将同浓度的聚丙烯酰胺溶液和聚丙烯酰胺与适量的高价金属离子反应后的溶液放在离心分离机的对称位置上, 以 4000 转/分的转速进行离心分离。结果在聚丙烯酰胺溶液的试管中未出现任何沉淀物, 而在聚丙烯酰胺与适量的高价金属离子反应后的溶液试管中则出现了很粘的沉淀物。从这里可以说明, 聚丙烯酰胺加入适量的高价金属离子的反应和加入过量的高价金属离子的反应是一致的; 都有不溶物沉淀, 属于交联反应。只是适度交联后, 在聚丙烯酰胺中还剩有一部分吸附基和亲水基, 使它还能够溶解和分散在水中。

4. pH 效应 根据以上试验和分析, 聚丙烯酰胺被交联后, 有 $[\text{H}^+]$ 离子生成, 所以聚丙烯酰胺与高价金属离子反应后其溶液的 pH 值也应该下降, 试验证实了这一点(表 3)。

表 3

样 品	浓度 (ppm)	pH 值
PHP	100	7.95
FeCl_3	60	7.12
PHP- FeCl_3 适度交联液	100 + 60	7.35

5. 红外光谱分析结果 对聚丙烯酰胺和聚丙烯酰胺与三氯化铁反应物进行了红外光谱分析(聚丙烯酰胺为粉状产品, 进行烘干即可分析, 而聚丙烯酰胺与三氯化铁为完全交联反应物, 用自来水冲洗干净后, 再用蒸馏水冲洗, 烘干后即可分析)。图谱见图 1 和图 2。

从图 1、2 可以看出, 图 1 在 3500 ~ 3000 cm^{-1} 处有一较强的峰值, 图 2 的相应处有更强更宽的峰值, 这说明前者为游离的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动(γ_{NH_2}), 后者为缔合的 $-\text{NH}_2$ 伸缩振动(γ_{NH_2}),

在1900—1500 cm^{-1} 中的酰胺 I 峰 ($-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动 $\gamma_{\text{C}=\text{O}}$) 和酰胺 II 峰 ($-\text{NH}_2$ 剪式振动 δ_{NH_2}) 均有所变化, 前者峰值窄弱, 后者峰值宽强 (由于它们的峰值和羧酸盐的峰值重叠, 图谱中未标出)。这进一步说明, 虽然没有新的峰值出现, 但缔合作用是明显的。羧酸盐的峰值也有变化, 在1600 cm^{-1} 附近的 $-\text{COO}^-$ 反对称伸缩振动峰值 ($\gamma_{\text{as,COO}^-}$) 和1400 cm^{-1} 附近的 $-\text{COO}^-$ 对称伸缩振动峰值 ($\gamma_{\text{s,COO}^-}$), 前者窄弱, 后者宽强, 并略有位移。根据红外光谱知识, 不同羧酸盐的峰值变化只有强弱和位移的区别, 而不会产生其他新的峰值。因此说明了在聚丙烯酰胺中加入三氯化铁后变成了聚丙烯酰胺—铁。

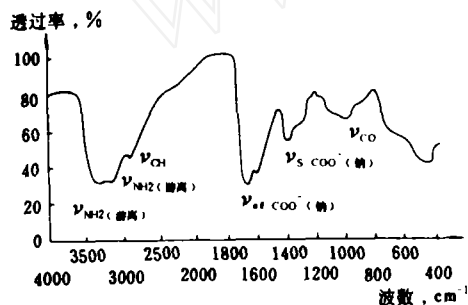


图 1

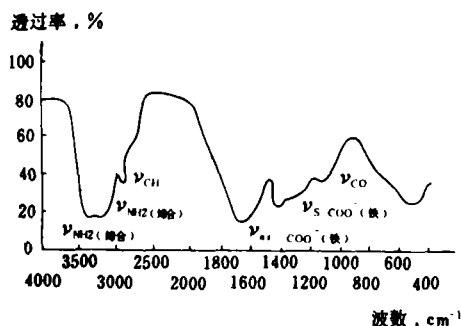


图 2

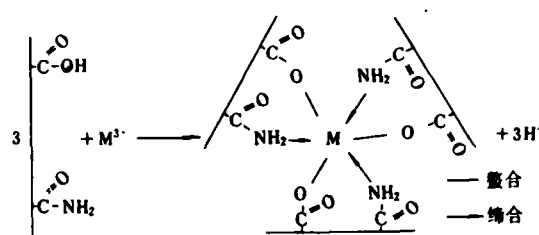
6. 显微镜观察 对聚丙烯酰胺和聚丙烯酰胺与三氯化铁反应物进行了显微镜观察。

粗略计算, 由于每个500万分子量的聚丙烯酰胺分子长度大约为0.046毫米左右, 通过显微镜放大可以观察分子束的分布情况。由聚丙烯酰胺的显微照片可以看到, 反应前聚丙烯酰胺呈一个个

的分子束, 其间很少有连接现象, 但也可以看到分子卷曲成团的现象。由聚丙烯酰胺—铁的显微照片可见, 反应后的聚丙烯酰胺的分子束没有前者大, 分子束与分子束之间互有牵连, 分子卷曲和成团现象明显, 也就是说有网状结构的现象。

从以上六个方面的试验分析, 聚丙烯酰胺与高价金属离子是一种交联反应。高价金属离子与

聚丙烯酰胺的侧键基团 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 发生螯合反应, 形成稳定的螯合物, 而与 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ 中的 $-\text{NH}_2$ 基发生缔合作用。高价金属离子在聚丙烯酰胺分子间起了桥键作用, 它大幅度增加了聚丙烯酰胺分子间的作用力, 使线型的聚丙烯酰胺形成了网状的聚丙烯酰胺。笔者初步认为聚丙烯酰胺与高价金属离子的反应式为:



聚丙烯酰胺适度

交联后的失水量问题

聚丙烯酰胺通过加入高价金属离子适度交联后, 其最大的特点是失水量低, 而且处理剂用量少 (见表 4)。

为什么聚丙烯酰胺适度交联后其失水量这样小呢? 笔者从以下几个方面进行了分析:

1. 聚丙烯酰胺的分子结构改变 聚丙烯酰胺是线型的大分子结构。当它作为冲洗液流入地层要经过一定时间 (时间很短) 才能吸附在岩层上。随着钻孔的加深, 液柱压力增加, 在一定压差作用下, 线型大分子结构的聚丙烯酰胺还未及吸附在岩层上, 它就挤入岩层裂隙深处。因而聚丙烯酰胺加量很少时, 其失水量是较大的, 聚丙烯酰胺加量较多时, 线型大分子结构的密度大, 这样

才能使失水量变小。但是适度交联后,虽然聚丙烯酰胺加量很少,由于它有相当一部分形成了支链或网状结构,在压力差作用下,形成了多点通过,同时,因为聚丙烯酰胺只是适度交联,还剩

有大量的吸附基,它会伴随着吸附基在岩层上吸附,这样很快会形成亲水膜而堵塞漏失通道,使失水量降低。

表 4

PHP (ppm)	200	100	100	100	100	50	25	12.5	6.25
FeCl ₃ (ppm)	120	0	20	40	60	30	15	7.5	3.75
漏斗粘度 (秒)	18.8	19	18.5	18.1	17.8	17	16.1	15.3	15.1
失水量 (毫升/30分)	4	>40	15	7.5	6	6.5	9.4	15	34
比量	1	1	1	1	1	1	1	1	1
pH值	7	7	7	7	7	7	7	7	7

注: PHP为上海产品, 分子量为700万, 水解度30%。

2. 聚丙烯酰胺的吸附基和亲水基的作用

聚丙烯酰胺适度交联后, 还存在着相当一部分吸附基和亲水基, 它们吸附在岩层上形成一层致密、具有韧性而透水性很差的亲水膜。亲水膜遇水时, 由于亲水基的作用, 吸水膨胀, 从而有助于堵塞漏失孔道, 使失水量降低。

3. 交联度适当 为什么在同浓度的聚丙烯酰胺中加入过少或过多的高价金属离子失水量都较大, 而只有加量适当时失水量才较低? 笔者认为, 当某一高价金属离子加量很小时, 线型结构只有很少一部分形成了支链和网状结构, 所以它

起的降失水作用和没有加入高价金属离子时差不多。当高价金属离子加入较多时, 即交联度较大, 它成为不溶的网状结构物而聚沉, 基本上没有吸附基和亲水基的作用, 从而使失水量很大。所以配制聚丙烯酰胺交联液时一定要选择交联度适当。

聚丙烯酰胺适度交联后的粘度

一般高分子物交联后粘度应该升高。可是聚丙烯酰胺适度交联后, 粘度下降 (表 5)。初步分析有以下两方面的原因。

表 5

PHP (ppm)	100	100	100	100	100	100	200	200
FeCl ₃ (ppm)	0	10	20	40	60	80	0	80
漏斗粘度 (秒)	18.6	18.7	18.3	17.8	17.2	16.7	19.8	17.9
表观粘度 (厘泊)	2.5	2.75	2.75	2.5	2	2	3	2.5
塑性粘度 (厘泊)	2.5	2.5	2.5	2.25	1.75	1.75	3	2.25

注: PHP为湖南416队产品, 分子量为750万, 水解度为50%。

1. 分子卷曲成团作用 由于聚丙烯酰胺加量少, 适度交联后, 部分分子形成网状结构, 分子卷曲成团, 减少了相互贯穿的作用, 降低了它们的溶解性和分散度, 所以聚丙烯酰胺适度交联后粘度下降。

2. 电解质的作用 聚电解质溶液的浓度从1%开始稀释时, 离子化产生的迁移性反离子脱离高分子链区向纯溶剂区扩散, 使高分子链上带

有净电荷, 由于静电斥力使高分子链扩张, 浓度越稀高分子链上所带净电荷越多, 高分子链越扩张。计算指出, 若高分子链上每十个结构单元带有一个净电荷, 就足以使分子链充分扩张, 比浓粘度的数值大大增加。但当高分子链已经充分扩张, 若再继续稀释, 比浓粘度的数值随之降低。小分子强电解质的加入可抑止迁移性反离子脱离高分子链向纯溶剂区扩散, 因此加入电解质可以

抑止或消除聚电解质在低浓度时比浓粘度的迅速增大。

因为聚丙烯酰胺是一种聚电解质,作为适度交联液时一般加量都很小,且加入的交联剂均为较强的电解质,所以聚丙烯酰胺适度交联后其粘度下降。

除聚丙烯酰胺外,笔者还对含有其他侧键基团的高分子物,如褐藻酸钠、磨芋、白芨、田菁胶、腐植酸等进行了试验,从而发现只要找到合适的交联剂,选择合适的交联度,它们均可配制成为性能较好的无粘土冲洗液。

笔者认为,作为新型的无粘土冲洗液的高分子物一定要具有两个条件,一是能溶于水的线型高聚物;二是能和某些特定的金属离子或高分子物的极性基团或者靠氢键起交联作用。能溶于水,其分子结构必须含有大量的亲水基团。而高分子物若要发生交联作用,其分子结构中必须具备一些特殊的侧键基团。其次还应找到合适的交联剂,

这个问题还待进一步的研究。目前已发现的有聚丙烯酰胺类的合成高分子物,磨芋、褐藻酸钠等植物胶类的天然多醣类,还有生物聚合物类都可以作为适度交联型的无粘土冲洗液使用。

综上所述,有关聚丙烯酰胺适度交联冲洗液的机理问题,可初步得出以下几点结论:

1. 聚丙烯酰胺与高价金属离子是交联反应,使线型结构改变成网状结构。
2. 网状结构与吸附基、亲水基的比例要适当,即具有一定的交联度,冲洗液的性能才好。
3. 网状结构的多点通过岩层裂隙,伴随着吸附基和亲水基的作用,使得失水量降低。
4. 聚丙烯酰胺浓度小,适度交联后,分子卷曲成团,加上电解质的影响,使得粘度下降。
5. 凡具有极性基团的水溶性高聚物,只要找到合适的交联剂,选择合适的交联度,当它用量很少时,均可获得性能较好的无粘土冲洗液。

砂钻施工中的几个技术问题

中国人民解放军00532部队13分队 胡周生

我队自1977年以来,在四川境内开展砂金普查找矿工作,迄今已投入砂钻工程二万余米,通过多年的实践,我们认识到,砂钻施工的特点在于:

1. 根据砂金矿的赋存条件,施工钻孔普遍较浅。加之目前受开采技术条件的限制,施工孔深很少超过30米。由于孔浅,砂钻施工周期短,搬迁频繁;

2. 砂钻施工中,所取出的砂样为松散物(冻土层施工例外),因此要求施工的全过程保持外套管超前钻进并护壁,然后在套管内取样。钻进与取样成为两个独立进行的工序,且取样所耗费的时间往往大于外管钻进的时间;

3. 在松散砂砾层中,外管钻进除遇有大砾石须冲击(回转)破碎外,一般不存在破碎岩石的过程;

4. 砂金粒度一般都非常小,为了保证取出样品的准确性,在整个施工过程中不允许使用冲

洗液。

根据我队施工情况,现就砂钻施工中的几个有关问题谈谈我们的看法。

砂钻钻进方法的选择

随着钻探技术的发展,砂钻施工工艺正逐步由冲击钻进、回转钻进向空气反循环连续取样的钻进工艺及大口径冲击抓斗钻进工艺发展。目前,国内基本上仍采用冲击与回转两种钻进方法。

冲击钻进方法是利用一冲击锤在机械(或人力)带动下连续冲击外管,使带有钻头(底刃为45°楔角并经淬火处理,不镶合金)的外管钻进,为减小钻进阻力及起拔外管时的挤夹力,在冲击钻进的同时,辅以慢速间歇回转。当外管钻进一定深度后,再用抽筒在管内冲击取样。在钻进、取样过程中遇有大砾石,则用冲击钻头(一字形或尖锥形钻头)将砾石破碎。

回转钻进方法是利用带有切削具(镶密集式