

# 新型聚丙烯酰胺乳液合成及在油田中应用

刘志良<sup>1</sup>, 齐宁<sup>2</sup>, 李晓军<sup>2</sup>, 张贵才<sup>2</sup>, 张胜<sup>3</sup>

(1 塔里木油田公司 2 中国石油大学石油工程学院·华东 3 胜利油田胜利化工有限公司)

刘志良等. 新型聚丙烯酰胺乳液合成及在油田中应用. 钻采工艺, 2009, 32(4): 89-92

**摘要:** 利用分散聚合法合成新型聚丙烯酰胺乳液, 又称“水包水”型聚丙烯酰胺乳液, 具有溶解速度快、现场使用方便、对环境友好等优点。室内试验表明该乳液在常温下 15 min 内即可充分溶解, 而聚丙烯酰胺干粉最快需 40 min。针对海上油田开发特点, 对海上调剖技术开展初步研究。由分子量为  $(6 \sim 8) \times 10^6$ 、水解度为 20% 的阴离子型聚丙烯酰胺乳液, 酚醛预缩聚交联剂组成的聚合物冻胶调剖体系, 可用 pH 值为 8.3、矿化度为 31 107.12 mg/L 的海水直接配制。该调剖体系在高矿化度的海水中迅速分散溶解, 在 70℃ 下成冻时间 3 ~ 10 d 可调, 成冻强度高, 能够对高渗透层形成有效封堵, 基本满足海上油田调剖需要。该乳液还有望在油田污水处理、防膨抑砂、酸化、防蜡、防垢等多个油田开发领域应用。

**关键词:** 聚丙烯酰胺; 乳液; 速溶; 油田; 分散聚合

中图分类号: TE 39 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1006-768X.2009.04.031

聚丙烯酰胺是一种用途广、效能高的水溶性高分子聚合物, 广泛应用于水处理、造纸、纺织印染、矿冶、医药、油气田开发等多个领域, 并且越来越受到人们的关注。

在油气田开发过程中, 聚丙烯酰胺在聚合物驱、调剖堵水、防膨抑砂、采出污水处理、酸化等多个领域发挥着重要作用, 但目前使用较多的聚丙烯酰胺干粉溶解时溶胀阶段较长, 溶解速度缓慢, 需要配置大型的溶解和熟化设备, 占用空间大, 在一些特殊场所使用受到限制, 例如海洋平台作业。分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液具有优良的溶解性能, 现场使用方便, 并且对环境友好, 在油田开发过程中有广阔的应用前景。

## 一、分散聚合法合成聚丙烯酰胺乳液的研究和应用现状

分散聚合法作为一种较新的聚合方法, 最初是由英国 ICI 公司在二十世纪 70 年代提出的<sup>[1]</sup>。分散聚合通常是指单体在分散介质中具有良好的溶解性, 而生成的聚合物不溶于分散介质, 借助于稳定剂而稳定的一种聚合方法, 体系的稳定性通过聚合物粒子表面吸附存在于连续相中的两亲高分子稳定剂或接枝稳定剂来实现。分散聚合体系中主要组分为

单体, 分散介质, 稳定剂和引发剂。和其它聚合方法相比, 分散聚合体系具有表观黏度低、溶解速度快、介质蒸发热低, 生产工艺简单、可适用单体种类多等特点, 因此这种聚合方法近年来已引起国内外学者的极大重视。

对于分散聚合体系的研究, 主要集中在苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯等非极性单体<sup>[2]、[3]</sup>, 由于丙烯酰胺是水溶性极性单体, 形成离子的表面能较大, 易聚并, 其反应条件尤其是对分散剂的要求苛刻。丙烯酰胺的分散聚合研究始于二十世纪 90 年代末期<sup>[4]</sup>, 一般采用低碳醇/水混合物<sup>[5]、[6]</sup>和盐水<sup>[7]、[8]</sup>溶液两种体系。

分散聚合法合成的聚丙烯酰胺又称为“水包水”型聚丙烯酰胺乳液。冯玉军<sup>[9]</sup>等将“水包水”型聚合物乳液定义为: 一种或几种水溶性单体在一种水溶性聚合物的溶液当中生成另一种水溶性聚合物, 在一定条件下这两种水溶性聚合物的溶液互不混溶, 其中一种聚合物及其所携带的水化水作为连续相(外相)包裹着作为分散相(内相)的另一种聚合物及其水化水, 由于内相和外相都是水相且两相不互溶, 因此称之为“水包水”乳液。

国内外学者针对分散聚合法合成聚丙烯酰胺乳液进行大量基础研究, 主要集中在聚丙烯酰胺分散

收稿日期: 2008-02-04; 修回日期: 2009-06-27

作者简介: 刘志良(1982-), 2009年毕业于中国石油大学(华东)并获油气田开发工程硕士学位, 从事采油工程及油田化学方面的研究。  
地址: (841000)新疆库尔勒塔里木油田分公司, 电话: 13695468801, E-mail: dqtl1211022@126.com

聚合的成核与稳定机理<sup>[10]、[11]</sup>, 反应的动力学以及聚合反应影响因素<sup>[12]</sup>等方面。

目前分散聚合法合成聚丙烯酰胺主要采用两种分散介质, 以水和醇类物质作为反应介质和以盐水作为反应介质。稳定性是分散聚合法合成聚丙烯酰胺的一个关键指标, 由于分散剂的主要作用是来稳定聚合物的, 因此寻找高性价比的分散剂十分重要。一般认为在分散聚合体系中分散剂浓度越高, 形成的核越小; 比表面积越大, 吸附单体到粒子内进行聚合的概率也就越大, 所得到的聚合产物分子量越高, 粒径越小。常用的分散剂有聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基甲醚(PVME)<sup>[4]、[6]</sup>等。由于常用的分散剂价格昂贵, 且用于分散聚合时的单体浓度较低。因此研究人员合成了聚三甲基氯化铵丙烯酸乙酯(PAOTAC)<sup>[7]、[8]</sup>, 聚乙烯基甲醚(PVME)和马来酸酐(MA)的共聚物等多种性能更加优越的分散剂。另外, 分散介质组成、初始单体浓度、引发剂、反应时间和聚合温度等多种因素均对该法合成聚丙烯酰胺的稳定性、溶解速度、微球粒径及分散性、单体转化率和相对分子质量等有影响。国内外学者在合成条件优化方面做了广泛而深入的研究。

目前该聚丙烯酰胺乳液在国外主要应用于水处理行业和造纸业, 国内在这些行业也进行了一些应用研究。

邢仁卫等利用自制的“水包水”型阳离子聚丙烯酰胺, 对其在漂白麦草浆中的助留效果进行应用研究, 分析影响助留助滤效果的因素如乳液用量, 搅拌速度, 反应时间, 盐离子浓度等, 同时发现乳液对水溶液中杂离子的累积具有一定的抵御效果, pH值对其助留性能影响很小, 可以满足酸性、中性、碱性的不同造纸工艺的需要<sup>[13]</sup>。

李建文等将实验室合成的“水包水”型聚丙烯酰胺乳液应用于漂白麦草浆, 考虑其成纸的增强效果。结果表明在实验围内, 合成的聚丙烯酰胺乳液具有良好的增强作用, 当添加量为1.0% (相对绝干浆) 时, 成纸抗张指数、撕裂指数和耐破指数分别较空白样增加了28.4%、41.5%和24.2%。与市场常用的造纸增强剂相比, 实验合成的聚丙烯酰胺乳液对纸张的增强效果更明显。同时, 该产品具有较高的固含量, 与低固含量产品相比, 减少了运输费用; 可以直接向浆中添加, 减少造纸厂的溶解设备, 进而降低纸张的生产成本, 提高造纸厂的经济效益<sup>[14]</sup>。

鲁红等采用室内合成的阳离子型聚丙烯酰胺乳液用于废水絮凝, 试验表明将合成的阳离子型絮凝剂配合其它方法如厌氧消化法来处理味精废水, 生

物需氧量(BOD), 化学需氧量(COD), 以及色度的去除率都大大提高, 并且这种絮凝剂的投加质量分数较小, 实际运行中的药剂成本低<sup>[15]</sup>。

王丕新等将水介质分散型阳离子聚丙烯酰胺用于硫酸庆大霉素制药废水处理。现场实验结果表明与进口粉末药剂和胶体药剂相比, 水介质分散型聚丙烯酰胺的溶解速度快, 加药量少, 处理成本低, 水悬浮物(SS)和化学需氧量(COD)的去除率最高, 分别达到98.7%和75.9%, 并且滤饼含水率最低。另外处理后废水完全达到药厂的一级气浮处理要求, 有效地降低了后续处理的负荷和运行费用<sup>[16]</sup>。

## 二、在油田开发中的应用展望

### 1. 污水处理

絮凝沉降法作为一种经济简便的水质处理方法, 在国内外广泛用来提高水质处理效率。聚丙烯酰胺及其衍生物是一类重要的合成有机高分子絮凝剂。阳离子型的聚丙烯酰胺是一种性能良好的絮凝剂, 它能实现絮凝、助凝、助滤和提高澄清过程的效率等多种作用。油井产出液中分离出的污水含有一些原油、细菌、固体悬浮物等多种物质, 为达到污水回注或外排要求, 需要进行除油、杀菌、絮凝等多项水处理措施。聚丙烯酰胺是目前现场常用的一种除油剂和絮凝剂。由于聚丙烯酰胺干粉溶解性较差, 需要现场配置聚合物分散装置, 作业时间长, 而分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液由于优良的溶解性能, 现场使用更加便利, 目前已经有人在这方面作了一些探讨。

张胜<sup>[9]</sup>等采用胜利化工集团的阳离子型聚丙烯酰胺乳液针对胜利油田辛一联合站的油田污水分别进行了室内试验和现场试验。试验表明, 分散聚合法合成的阳离子型聚丙烯酰胺乳液与所选的无机絮凝剂具有良好的协同效应, 复配使用可以显著改善絮凝效果, 同时具有一定的除油能力, 所使用的两种乳液除油率均高于95% (见表1)。

表1 新型聚丙烯酰胺乳液对辛一联合站污水的除油效果

样品	阳离子度 (%)	分子量	含油量 (mg/L)		除油率 (%)
			处理前	处理后	
1	22.83	$3.68 \times 10^6$	426.5	19.6	95.4
2	26.98	$4.12 \times 10^6$	426.5	12.7	97.1

注: 聚合氯化铝加量为100mg/L, 乳液加量为4.5mg/L。

现场试验充分体现了分散聚合法合成的聚丙烯

酰胺乳液溶解性方面的优势(见表2),乳液在15 min内即可充分溶解,不需要使用任何外加转相剂,并且可使用自来水直接稀释。

表2 新型聚丙烯酰胺乳液对辛一  
联合站污水现场试验效果

样品	絮体形成	絮团大小	絮体上浮	水质
1	较快	略小	较慢	较清
2	较快	较大	较快	较清
3	快	大	较慢	较清

注:聚合氯化铝加量为100 mg/L,乳液加量为4.5 mg/L。

## 2. 调剖堵水

调剖堵水技术作为高含水油藏改善水驱开发效果的一种有效手段,为油田控水稳油发挥重要作用。

聚丙烯酰胺是目前国内外各个油田应用最多的一种交联用聚合物。在陆上油田多使用聚丙烯酰胺干粉进行调剖堵水作业,通常需要容积达几十立方米的配液和熟化装置,聚丙烯酰胺干粉的溶解时间至少40 min,甚至达到两个小时。而在海上油田,由于操作空间有限,放置大型的溶聚装置比较困难。目前在海洋平台上主要采用两种施工工艺进行调剖堵水作业,一种是在陆地上将干粉溶解好,然后通过运输船运输到海洋平台附近,采用船载的方式进行施工。另一种是直接将干粉运至平台附近或平台上,就地溶解后进行施工。不管哪种施工工艺聚丙烯酰胺所需的溶解时间都比较长,船舶租赁费用昂贵,作业成本较高。为了克服聚丙烯酰胺干粉溶解性上的缺陷,有人研制了“油包水”型聚丙烯酰胺反相乳液。虽然和聚丙烯酰胺干粉相比,溶解性能得到明显改善,但“油包水”型聚丙烯酰胺反相乳液含有大量的有机溶剂或柴油,容易引起环境污染和火灾,并且使用过程中需要先加入转向剂转向,使用极不便利。

考虑到分散聚合法合成的聚丙烯酰胺具有良好的溶解性能、对环境友好、使用简便等特点。笔者认为其在海上油田调剖堵水作业中具有很广阔的应用前景,并进行初步研究。

针对分散聚合法合成的3种聚丙烯酰胺乳液,笔者对其溶解性能进行了对比(见图1)。采用蒸馏水配制聚合物溶液,聚丙烯酰胺的有效浓度为0.4%,在20℃下,用ZNN-D6型旋转黏度计进行测量,转速为300 r/min,剪切速率为511 s<sup>-1</sup>。

如图1所示,所用新型聚丙烯酰胺乳液均具有较好的溶解性能,在15 min左右就能充分溶解。试验充分展现了分散聚合法合成的聚丙烯酰胺在溶解

性能上的优势。

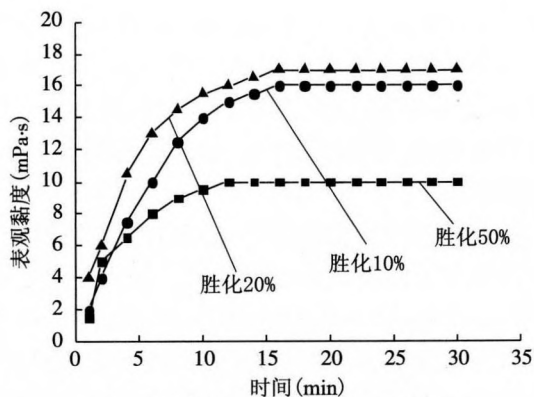


图1 三种聚丙烯酰胺乳液溶解性能

采用岩心模拟实验对调剖体系的性能进行评价,取直径为3.85 cm,长度为30 cm的岩心管,用石英砂填充岩心管,使渗透率为5~6 μm<sup>2</sup>,注入0.5PV的调剖剂(聚丙烯酰胺乳液4 000 mg/L,酚醛预缩聚交联剂8 000 mg/L,用海水直接配制,所用海水水质分析结果见表3),在70℃下放置72 h,接好流程,用海水冲刷,测定突破压力梯度及封堵后渗透率。实验结果见表4。

表3 埕岛油田中心一号平台七月份海水水质分析

阴离子	分析项目 (mg/L)	阳离子	分析项目 (mg/L)
Cl <sup>-</sup>	17020.35	Na <sup>+</sup>	9153.5
Br <sup>-</sup>	58.49	K <sup>+</sup>	364.38
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2842.2	Mg <sup>2+</sup>	1103.3
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	18.34	Ca <sup>2+</sup>	367.93
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	176.03	Sr <sup>2+</sup>	2.60
总矿化度		31107.12 mg/L	

表4 调剖体系的封堵性能表

岩心 编号	水相渗透率 (μm <sup>2</sup> )		阻力 系数	突破压力梯度 (MPa/m)	封堵率 (%)
	调前	调后			
1	5.231	0.256	6.5	14.1	95.1
2	5.394	0.119	5.8	12.9	97.8
3	5.347	0.134	5.9	13.3	97.5
4	5.249	0.199	6.1	13.5	96.2

用海洋平台注入海水直接配制聚合物溶液,不同乳液和交联剂组成调剖体系。在20℃下,简单搅拌,调剖体系就能在海水中迅速分散,15 min即可充分溶解。

所使用的分子量为(6~8)×10<sup>6</sup>、水解度为



20%和10%的两种阴离子型聚丙烯酰胺乳液,和一种酚醛预缩聚交联剂组成的调剖体系,在70℃下成冻时间可控制在3~10 d,成冻强度可调。对填砂岩心管封堵率均达到95%以上。调剖体系与海水配伍性好,抗剪切能力强,在油田现场使用条件下具有良好的稳定性,能够满足海上油田调剖要求。

### 3. 防膨抑砂

随着油气田开发的进行,油气井含水不断上升,大量油气井开始出砂并日趋严重。油气井出砂易造成油气层砂埋;抽油泵阀球点蚀、阀座不密封;还可能引起突发性地层坍塌,导致套损甚至油气井报废,严重影响油田正常生产。黏土颗粒的膨胀会堵塞喉道,对油气层产生伤害,减低油气井的产能,因此需要防止黏土颗粒的膨胀和运移。

阳离子型聚丙烯酰胺是一种常用的有机防砂桥接剂和黏土防膨剂。目前现场使用较多的为聚丙烯酰胺干粉,利用分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液也可以达到同样的效果,并且表观黏度低、流动性好、溶解速度快,且无块状、颗粒状不溶物,省去了溶解设备并且产品无毒无腐蚀性,分散介质是水溶性的,可有效地降低操作成本,提高工作效率。

## 三、结论与建议

分散聚合方法合成的聚丙烯酰胺乳液溶解速度快、使用方便、对环境友好,在油田当中有很好的应用前景。

(1)在目前技术和经济条件下,分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液基本能够满足油田污水处理,调剖堵水,防膨抑砂等领域的应用要求并已开始初步研究。

(2)目前市场上已有该乳液产品出现,但多用于水处理,用途较为单一,有必要针对油田的各种需要,对新型聚丙烯酰胺乳液进行产品系列化并加大现场施工工艺配套技术的研究力度。

(3)分散聚合法合成的聚丙烯酰胺乳液还有望作为防垢剂、防蜡剂、酸化用添加剂、稠化剂、减阻剂等在油气田开发过程中使用,可以在这些领域开展深入研究。

### 参考文献

- [1] Barrett K E J (Ed). Dispersion Polymerization in Organic Media [M]. New York: Wiley Interscience, 1975.
- [2] Shen S, Sudol E D, EI - Aasser M S. Control of particle size in dispersion polymerization of methylmethacrylate [J]. Polym Sci, Part A: J Poly Chem, 1993, 31: 1393 - 1402.
- [3] Tseng C M, Lu Y Y, EI - Aasser Vanderhoff J W. Uniform. Polymer particles by dispersion polymerization in alcohol [J]. Polym Sci, J Polym Chem Ed, 1986, 24: 2995 - 3007.
- [4] Ray B, Mandal B M. Dispersion polymerization of acrylamide [J]. Langmuir, 1997, 13: 2191 - 2196.
- [5] Ray B, Mandal B M. Dispersion polymerization of acrylamide. Part II: 2, 2' - azobisisobutyronitrile initiator [J]. J Polym Sci: Pt. A: Polym Chem, 1999, 37 (4): 493 - 499.
- [6] Guba S, Ray B Mandal B M. Anomalous solubility of polyacrylamide prepared by dispersion polymerization in aqueous tert - butyl alcohol [J]. J Polym Sci: Pt. A: Polym Chem, 2001, 39 (19): 3434 - 3442.
- [7] Cho M S, Yoon K J, Song B K. Dispersion polymerization of acrylamide in aqueous solution of ammonium sulfate: synthesis and characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 1397 - 1405.
- [8] Song B K, Cho M S, Yoon K J, Lee D C. Dispersion polymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic comonomer in aqueous solution [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 1101 - 1108.
- [9] 冯玉军,吕永利,张胜,等.阳离子聚丙烯酰胺“水包水乳液”的制备及在油田污水处理中的应用 [J]. 油田化学, 2007, 24 (1): 42 - 48.
- [10] Liu Xiaoguang, Chen Dongnian, Yue Yumei, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with acrylic acid in an aqueous solution of ammonium sulfate: synthesis and characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 3685 - 3690.
- [11] Chen Dongnian, Liu Xiaoguang, Yue Yumei, et al. Dispersion copolymerization of acrylamide with quaternary ammonium cationic monomer in aqueous salts solution [J]. European Polymer Journal, 2006, 42 (6): 1284 - 1297.
- [12] 刘晓光,陈冬年,项盛,等.水介质中丙烯酰胺与阳离子单体的分散聚合研究 [R]. 中国化学会第二十五届学术年会,长春,2006年.
- [13] 邢仁卫,邱化玉,彭涛.水包水型阳离子聚丙烯酰胺在麦草浆中的助留效果应用研究 [J]. 造纸化学品, 2006, 1: 32 - 36.
- [14] 李建文,邱化玉.新型聚丙烯酰胺乳液增强剂的合成及应用 [J]. 中国造纸, 2004, 23 (1): 16 - 19.
- [15] 鲁红,冯大春,尹家贵.季胺盐有机高分子絮凝剂的分散聚合及应用研究 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3 (2): 32 - 36.
- [16] 纪国慧,向琼,王丕新,等.水介质分散型阳离子聚丙烯酰胺在制药废水处理中的应用 [J]. 工业水处理, 2006, 26 (5): 29 - 31.