

耐高温聚合物降滤失剂 AAS 的研制与性能评价

李 炎

(中石化胜利石油工程有限公司塔里木分公司,新疆库尔勒 841600)

摘要:深井超深井井底温度高,水泥浆滤失控制难度大。为解决这一问题,以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM)和苯乙烯磺酸钠(SSS)为原料,以偶氮二异丁脒盐酸盐为引发剂,通过优化 AMPS、AM 和 SSS 三者的比例,合成了三元共聚耐高温降滤失剂 AAS。利用红外光谱、核磁共振氢谱表征、热重和差热分析等方法评价了 AAS 的稳定性,并开展了水泥浆高温滤失性能评价。结果表明,AMPS、AM 和 SSS 质量比为 20:5:1 时,AAS 的分解温度为 350 ℃左右;AAS 加量为 1.6% 时,在 180 ℃条件下水泥浆 API 滤失量可以控制在 150 mL 以下,150 ℃条件下滤失量为 56 mL。研究表明,降滤失剂 AAS 能够降低水泥浆在高温下的滤失量,对水泥浆流变性、强度和稠化时间无明显影响,能满足高温固井对水泥浆的要求。

关键词:三元共聚物 降滤失剂 耐高温性能 共聚合成

中图分类号:TE256⁺.6 文献标志码:A 文章编号:1001-0890(2015)04-0096-06

Development and Performance Evaluation of the High Temperature Resistant Polymer Fluid Loss Agent AAS

Li Yan

(Tarim Drilling Company of Sinopec Shengli Oilfield Service Corporation, Korla, Xinjiang, 841600, China)

Abstract: With high bottom hole temperatures in deep and ultra deep wells, there are difficulties in mud filtration control. The study on high temperature resistant polymer fluid loss agent was done in which 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS), acrylamide (AM) and sodium styrene sulfonate (SSS) were used as raw materials and azo diisobutyl amidine hydrochloride as the initiator. The proportion of AMPS, AM and SSS was optimized to obtain terpolymers through chemical reaction. Then the synthetic products were extracted, dried and crushed with acetone to produce ternary copolymerization fluid loss agent, AAS. High-temperature cement slurry filtration performances were evaluated by using infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum characterization, thermogravimetric and differential thermal analysis to determine the stability of these synthetic products. Research results showed that the synthetic copolymer decomposition temperature was 350 ℃ when the mass ratio of AMPS, AM and SSS was 20:5:1; API cement slurry filtration could be controlled under 150 mL at 180 ℃ when the dosage of copolymer was increased by 1.6%. At 150 ℃, the filtration was 56 mL. The research showed that the ternary copolymer fluid loss agent AAS could significantly improve the filtration control ability of the cement slurry at high temperatures. In addition, the ternary copolymer fluid had no obvious effect on rheological properties, strength and thickening time of the cement slurry, so that it could meet the technical requirements for high-temperature cementing slurry.

Key words: terpolymer; fluid loss additive; high temperature resistance; co-polymerization

在油气井固井施工过程中,如果水泥浆滤失严重,会造成水泥浆流变性能变差、稠化时间缩短,易发生环空气窜,严重的会因为水泥浆脱水造成环空桥堵,发生固井事故。水泥净浆的 API 滤失量通常为 1 500~2 000 mL,因此需要加入降滤失剂控制水泥浆的滤失量^[1-2]。目前广泛应用的降滤失剂基本

满足中低温固井要求,但在高温条件下,特别是温度

收稿日期:2015-01-06;改回日期:2015-06-09。

作者简介:李炎(1974—),男,辽宁黑山人,1996 年毕业于胜利石油学校钻井工程专业,2006 年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业,工程师,主要从事固井工艺研究及现场施工。

联系方式:(0996)4685204,slgjly@126.com。

高于130℃时,传统的油井水泥浆降滤失剂(纤维素系列、聚乙烯醇系列以及聚丙烯酰胺系列)会发生降解^[3-4],造成水泥浆滤失不可控,水泥浆性能变差。为了解决常规油井水泥浆降滤失剂不耐高温的难题,在AMPS/AM共聚物的基础上引入新的单体,形成耐高温油井水泥浆降滤失剂,是目前的研究热点^[4-5]。

笔者以AMPS、AM和SSS(苯乙烯磺酸钠)为共聚单体,以偶氮二异丁脒盐酸盐为引发剂,采用水溶液聚合法,合成了三元共聚耐高温降滤失剂AAS;采用红外光谱、核磁共振氢谱表征、热重和差热分析等测试手段对AAS进行了表征,评价了水泥浆加入AAS后的综合性能,分析了AAS的作用机理^[6-7]。

1 试验材料及合成方法

1.1 试验材料

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,工业级),苯乙烯磺酸钠(SSS,化学纯),丙烯酰胺(AM,分析纯),偶氮二异丁脒盐酸盐(化学纯)和SXY-2分散剂。

1.2 合成方法

首先,对AMPS进行重结晶提纯^[8];然后,根据正交试验设计结果,将AMPS、AM和SSS溶于蒸馏水中,用20%NaOH溶液调节至中性,投入三口烧瓶中,边升温边搅拌,同时通入氮气除氧;当温度达到设定温度时,将事先配制好的引发剂V-50溶液逐滴加入到三口烧瓶中,恒温反应5~6 h,得到黏稠状的聚合物溶液。将反应得到的产物经丙酮萃取,然后在60℃干燥箱内干燥、粉碎,得到淡黄色粉状产物AAS。

2 降滤失剂合成与性能评价

采用傅里叶红外光谱和核磁共振对合成产物AAS进行表征;用乌氏黏度计测定聚合物降滤失剂AAS的特性黏数;采用TG/SDTA分析仪对合成产物AAS的热稳定性进行分析。

水泥浆性能评价设备主要包括TG-71高温高压滤失仪、OWC-9360型恒速搅拌机、OWC-9350型常压稠化仪和OWC-9380型增压稠化仪。

2.1 降滤失剂最佳反应条件的确定

2.1.1 正交试验设计

考虑反应温度、引发剂加量和单体质量比等因素,进行三因素三水平正交试验,正交试验设计见表1。

表1 共聚物合成正交设计

Table 1 The orthogonal design of the copolymer synthesis

因素	参数	水平		
		1	2	3
A	反应温度/℃	35	40	45
B	引发剂加量,%	0.1	0.2	0.3
C	AMPS,AM和SSS的质量比	16:9:1	18:7:1	20:5:1

2.1.2 共聚物合成条件的确定

将正交试验合成的降滤失剂AAS以1%加量加入到水泥浆中,在150℃条件下测定水泥浆的API滤失量,试验结果见表2。

表2 水泥浆滤失量正交试验设计

Table 2 Orthogonal test design of the slurry filtration

试验编号	因素			滤失量/mL
	A	B	C	
1	1	1	1	86
2	1	2	2	90
3	1	3	3	96
4	2	1	2	56
5	2	2	3	84
6	2	3	1	98
7	3	1	3	52
8	3	2	1	98
9	3	3	2	106
I	90.667	64.667	94.000	
II	79.333	90.667	84.000	
III	85.333	100.000	77.333	
极差	11.334	35.333	16.667	

从表2可以看出,滤失量最少的分别是A2、B1和C3,由此可以确定最佳的试验条件为:反应温度为40℃,引发剂加量为0.1%,AMPS,AM和SSS的质量比为20:5:1。

从极差可以看出,三因素对滤失量的影响顺序

为引发剂加量>单体质量配比>反应温度。由此判断,引发剂加量是影响降滤失剂性能的主要因素。

2.2 共聚物表征

2.2.1 共聚物特性黏数

测定制备的9组共聚物AAS的特性黏数,结果见表3。

表3 共聚物AAS的特性黏数

Table 3 The properties-viscosities of copolymer AAS

编号	特性黏数/(mL·g ⁻¹)	编号	特性黏数/(mL·g ⁻¹)
1	516.7	6	482.6
2	514.4	7	735.8
3	487.3	8	449.6
4	711.8	9	429.5
5	493.4		

从表3可以看出,7号AAS的特性黏数最大,其控制滤失的能力也最强。共聚物AAS相对分子质量增大,有利于控制滤失能力的提高,这主要是因为高分子链越长,其桥链的水泥颗粒越多,越容易填充滤饼孔隙,降低水泥浆滤失。但从共聚物降滤失的作用机理可知,聚合物的相对分子质量不是决定其降滤失性能的唯一因素,而是聚合物吸附能力、水化能力和耐温能力等多个因素综合影响的结果。因此,除了考虑选择共聚物的相对分子质量外,还应该考虑所合成聚合物在水泥浆中的性能,并作为重要参考依据。

2.2.2 共聚物红外表征

采用KBr压片法对提纯后的共聚物AAS进行傅里叶红外光谱测试,结果如图1所示。

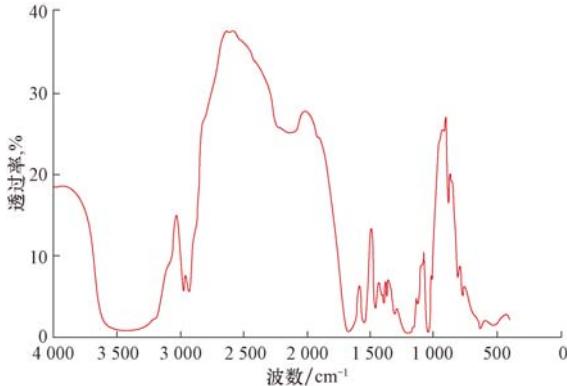


图1 共聚物AAS的红外光谱

Fig. 1 The infra-red spectrogram of fluid loss additive AAS

由图1可看出,1 620~1 650 cm⁻¹未发现C=C红外吸收峰,说明所有单体参加了聚合反应。3 438.46 cm⁻¹为-NH₂吸收峰;2 977.55 cm⁻¹为-CH₃吸收峰;2 933.2 cm⁻¹为-CH₂吸收峰;1 673.91 cm⁻¹为C=O吸收峰;1 548.56 cm⁻¹为-C-N拉伸振动;1 214.93,1 120.44和1 043.30 cm⁻¹为S=O吸收峰;879.38和806.10 cm⁻¹为对位取代苯环上C-H面外弯曲吸收峰;769.46 cm⁻¹为聚合物主链中CH₂的C-H弯曲振动吸收峰,628.68 cm⁻¹为酰胺IV谱带,说明合成的产物为三元共聚物。

2.2.3 共聚物核磁共振氢谱表征

将分离提纯后的共聚物AAS以D₂O为溶剂进行核磁共振氢谱测试,结果如图2所示。

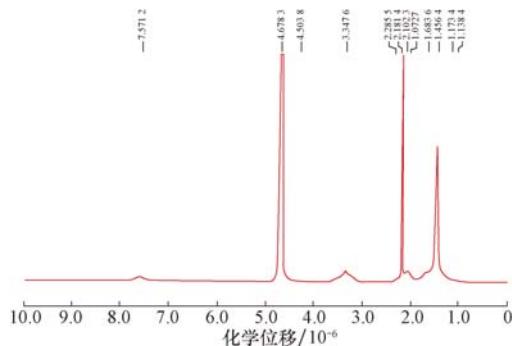


图2 共聚物AAS核磁共振氢谱图

Fig. 2 The 1H-NMR spectrum of copolymers ASS

图2中1.1384~1.6836为AMPS结构单元中-CH₃的化学位移;2.0727~2.2855为-CH₂的化学位移;3.3476为-CH的化学位移;7.5112为苯乙烯磺酸钠上苯环所连接氢的化学位移。

傅里叶红外光谱和核磁共振氢谱测试结果表明,所有单体均参与了聚合反应,合成的产物为设计的三元共聚物。

2.2.4 共聚物的热稳定性

将所制备的三元共聚物AAS采用热重-差热分析仪进行热分析,并与同样条件下由AMPS和AM(二者质量比为20:5)合成二元共聚物AA进行对比,结果如图3所示。

从图3可以看出,共聚物AAS失重曲线可以分为3个失重区域:1)第1个失重区域在100℃以下,样品中自由水的蒸发是引起该区域失重的主要原因;2)第2个失重区域在340~360℃,失重的主要原因是AAS的侧链发生断裂,生成的小分子挥发造成的;3)第3个失重区域在370~450℃,AAS的C-C主链发生断裂,碳化,直至完全分解。

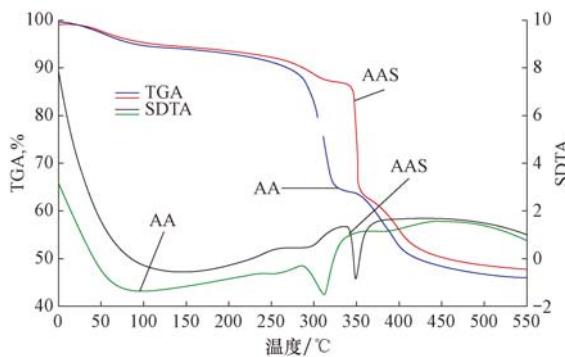


图3 共聚物AAS和共聚物AA热重分析

Fig. 3 Thermal weight analysis of copolymer AAS and copolymer AA

AMPS 和 AM 的二元共聚物 AA 的初始分解温度约为 300 ℃, 而三元共聚物 AAS 的分解温度则为 350 ℃左右, 这主要是因为在三元共聚物 AAS 结构中引入了刚性较大的苯环, 使聚合物分子链的内旋转位阻变大, 热运动更加困难, 提高了共聚物降滤失剂的热稳定性。

由于聚合物在高温、高压、高碱性水溶液条件下使用, 其失效温度会降低。在 150 ℃条件下 AAS 共聚物仍能有效地控制水泥浆滤失, 而 AMPS 和 AM 的共聚物 AA 在温度高于 120 ℃后控制滤失能力明显减弱。

2.3 影响因素评价

2.3.1 温度对降滤失剂性能的影响

在温度 40 ℃、引发剂加量为 0.1%、单体质量比为 20:5:1 条件下合成的三元共聚物 AAS 和在同样条件下合成的二元共聚物 AA 以加量 1.6% 加入到水泥浆中, 分别在 80, 100, 120, 140, 160 和 180 ℃条件下进行滤失试验, 结果见图 4。

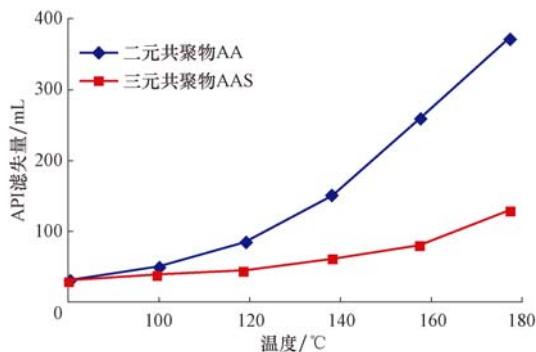


图4 温度对降滤失剂性能的影响

Fig. 4 Effect of the test temperature on the properties of fluid loss agents

从图 4 可以看出, 随着温度升高, 加有三元共聚物 AAS 的水泥浆滤失量没有出现明显升高, 在 180 ℃条件下仍可以将水泥浆滤失量控制在 150 mL 以下; 而二元共聚物 AA 在温度高于 120 ℃后, 控制滤失能力明显变差, 160 ℃时水泥浆的滤失量已经达到 260 mL, 180 ℃时 25 min 击穿, 计算滤失量为 372 mL。这主要是因为, 三元共聚物 AAS 中引入了苯环这种刚性较大的侧基, 提高了聚合物降滤失剂 AAS 的热稳定性。

2.3.2 含盐量对降滤失剂性能的影响

在降滤失剂 AAS 加量 1% 条件下, 分别测定 NaCl 质量分数为 18% 和 36% 的水泥浆在不同温度下的滤失量, 结果见图 5。

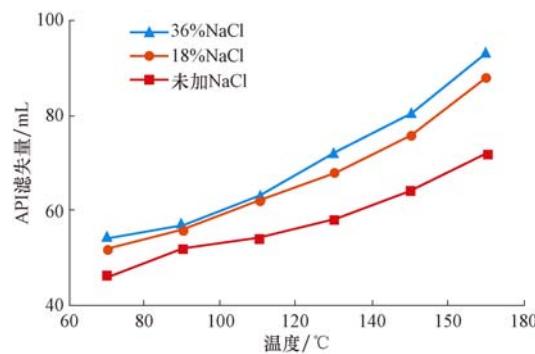


图5 降滤失剂抗盐性能变化曲线

Fig. 5 The curve of the change of the salt resistance of the fluid loss agent

从图 5 可以看出, 随着含盐量增大, 即使在高温情况下, 水泥浆的滤失量并未出现很大的变化。研究认为: 1) AAS 中引入了具有耐盐性能好的磺酸基团, 磺酸基团电荷密度大, 在阴离子 SO_3^- 中 2 个 π 键和 3 个氧原子共享一个负电荷, 使得 SO_3^- 更加稳定, 对外界阳离子不敏感; 2) AAS 分子中引入了庞大的刚性侧基, 这些基团产生的空间位阻作用可以减缓无机盐对分子链收缩的影响; 3) SSS 具有苯环结构, 增大了 AAS 的流体力学体积, 一定程度上阻止了由于聚电解质效应引起的聚合物黏度下降, 因此降滤失剂 AAS 表现出了优异的抗盐性能。

2.3.3 高温低滤失水泥浆的综合性能

为了检验降滤失剂 AAS 对水泥浆其他性能的影响。将降滤失剂 AAS、分散剂 SX-2 和缓凝剂 H-2 以一定比例加入到水泥浆中(水泥浆密度为

1.90 kg/L), 测定水泥浆在不同温度下的流变性、游离液、抗压强度和稠化时间, 结果见表 4。

表 4 高温低滤失水泥浆的综合性能

Table 4 The comprehensive properties of high temperature and low filtration slurry

编号	温度 / ℃	稠度系数 / (mPa · s ⁿ)	流性 指数	游离 液, %	抗压强度 /MPa		稠化时 间 /min
					24 h	48 h	
1	80	0.18	0.85	1.0	15.65	20.63	96
2	80	0.40	0.74	0.4	12.43	17.24	131
3	93	0.15	0.87	1.0	16.72	22.31	83
4	93	0.24	0.82	0.5	14.47	19.25	107
5	110	0.20	0.82	0.5	16.37	21.42	197
6	120	0.14	0.88	0.6	17.55	23.31	215

注:1#、2#配方为水泥+0.3%分散剂;3#、4#配方为水泥+1.0%降滤失剂+0.3%分散剂;5#配方为水泥+35.0%硅粉+1.5%降滤失剂+0.4%分散剂+0.5%缓凝剂;6#配方为水泥+35.0%硅粉+1.6%降滤失剂+0.4%分散剂+0.8%缓凝剂。

从表 4 可以看出:降滤失剂对水泥浆其他性能没有不良影响;与分散剂复配后的水泥浆流变性能均可以满足要求;游离液均小于 1.0%, 满足常规固井要求,对于水平井和防气窜井可以加入其他外掺料来降低水泥浆自由水;降滤失剂对抗压强度无不良影响,强度发展较快;低温下该降滤失剂对稠化时间有一定的延长作用,但并不明显,高温下缓凝作用较弱。

3 降滤失剂作用机理分析

3.1 研究方法

- 1) 在 93 ℃条件下将水泥浆用常压稠化仪养护 20 min, 测定水泥浆的 Zeta 电位;
- 2) 水泥浆在 120 ℃下进行 API 滤失试验, 将试验得到的滤饼吹干, 用扫描电镜观察滤饼的表面面貌和结构, 分析降滤失机理^[9-10]。

3.2 降滤失剂对水泥浆 Zeta 电位的影响

当水泥与水混合后, 水泥粒子之间由于范德华力作用将产生絮凝体结构, 该絮凝结构由不同粒径水泥颗粒形成不规则网状体, 游离水居于网格之中。水泥浆滤失后形成的滤饼孔隙度大, 存在于絮凝结构中的游离水在压力作用下很容易从水泥浆体中失去, 这是水泥净浆滤失量很大的原因之一。

聚合时加入的 SSS 是环状结构, 具有良好的抗

温性能, 加入后能够提高液相黏度, 增大滤液的移动阻力, 随着时间持续, 水泥浆的黏度进一步升高, 水泥浆中的水通过滤网的阻力越来越大, 最终起到控制滤失的作用。

表 5 不同水泥浆的 Zeta 电位

Table 5 Zeta-potential of different cementing slurries

编号	分散剂加量, %	降滤失剂加量, %	ζ 电位 /mV
1	0	0	-3.5
2	0.3	0	-21.8
3	0.3	1.0	-29.5

从表 5 可以看出:加入含有磺酸基的分散剂后, 由于磺酸基团带负电荷, 吸附在水泥颗粒表面, 增大了水泥胶粒表面的 ζ 电位, 改变了水泥浆的双电层结构, 使水泥胶粒间的静电斥力大于范德华力, 阻止絮凝结构的产生;在加入分散剂基础上再加入降滤失剂, 水泥胶粒表面的 ζ 电位进一步提高。这是因为 AAS 为阴离子聚合物, 聚合物吸附在水泥颗粒的表面, 使水泥胶粒带同种电荷, 提高了水泥颗粒间的静电斥力, 防止水泥浆产生絮凝结构。

3.3 水泥浆滤饼的微观结构

水泥与水混合后, 固相粒子在溶液中形成分散体系。由于水泥粒子在水的作用下分散和水化, 水泥浆逐渐变成具有不同尺寸的固相粒子悬浮体。当水泥浆发生滤失后, 留下的固相粒子便聚集形成滤饼^[11], 要降低滤失量, 需要降低滤饼渗透率或提高水泥浆黏度。

图 6 为 150 ℃下水泥浆滤失形成滤饼的扫描电镜结果。从图 6 可看出:水泥净浆滤饼的孔隙很大, 这样的滤饼无法控制滤失, 水泥净浆的滤失量为 1 500~2 000 mL; 加入 0.3% 分散剂水泥浆的滤饼中水泥颗粒较为均匀, 但仍存在许多孔隙, 水泥浆滤失量降为 800~1 000 mL。水泥浆加入 0.3% SXY-2 和 1.0% 降滤失剂 AAS 后的滤饼扫描电镜结果如图 6(c)所示。从图 6(c)可以看出, 水泥颗粒分布均匀, 聚合物吸附在水泥颗粒表面堵塞在孔隙中, 滤饼的孔隙度很小。这主要有 2 方面原因:一是带负电的高分子吸附在较大水泥颗粒的表面, 同时高分子链本身又吸附许多微小的水泥颗粒, 在形成滤饼时, 桥链的水泥小颗粒会堵塞在大颗粒之间的孔隙中, 从而降低滤饼的渗透率;二是降滤失剂吸附在水泥颗粒表面, 这样降滤失剂在水泥表面的浓度远大于其在水相中的浓度。聚合物降滤失剂在水泥粒子表

面形成一层水化层,当在水泥表面聚合物降滤失剂的吸附量达到一定量后,便会造成一定强度、一定厚度的高弹性、高黏性、高黏结性的高分子吸附层,水泥颗粒就变成具有弹性、可部分压缩的颗粒。这些具有弹性、可压缩的颗粒会挤入滤饼的空隙中,降低

了滤饼的孔隙度,从而形成致密、坚韧的滤饼,从而有效地控制滤失。API滤失试验表明,加入聚合物降滤失剂AAS和分散剂SXY-2水泥浆的API滤失量为62 mL,说明降滤失剂AAS在高温条件下能够很好地控制水泥浆的滤失量。

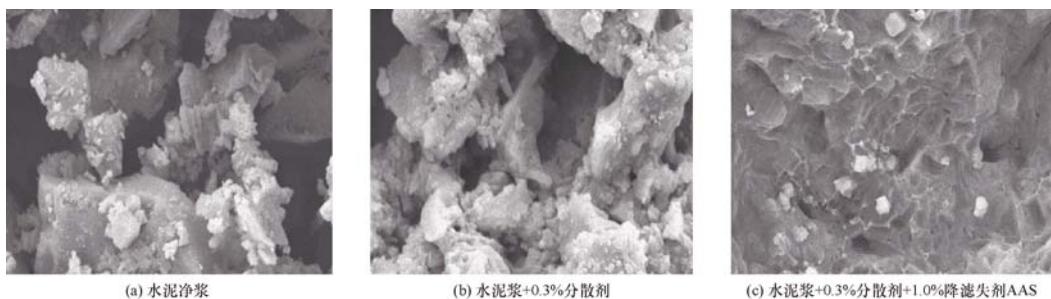


图6 150 °C下不同水泥浆滤饼的扫描电镜结果

Fig. 6 The SEM image of the filter cake of different cement slurry under 150 °C

4 结 论

1) 以AMPS、SSS、AM为单体进行聚合反应,通过正交试验确定引发剂加量为0.1%,反应温度为40 °C,AMPS、AM和SSS的质量比为20:5:1,合成的三元共聚降滤失剂AAS具有良好的耐温耐盐性能。

2) 对于聚合物类降滤失剂,其控制水泥浆滤失的作用机理是防止水泥形成絮凝体、增加液相黏度和降低滤饼孔隙度。

3) 粉状降滤失剂加量小,可干混在水泥中,也可湿混在水中,使用方便、易于储存,是降滤失剂研制的一个方向。

参 考 文 献

References

- [1] 张德润,张旭.固井液设计及应用:下册[M].北京:石油工业出版社,2000:52-60.
Zhang Derun, Zhang Xu. The cementing fluid design and application: part II [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2000: 52-60.
- [2] Baret J F. Why cement fluid loss additives are necessary[R]. SPE 17630, 1988.
- [3] 刘景丽,郝惠军,李秀妹,等.油井水泥降失水剂接枝改性聚乙稀醇的研究[J].钻井液与完井液,2014,31(4):79-80.
Liu Jingli, Hao Huijun, Li Xiumei, et al. Study on graft modified PVA-A cement slurry fluid loss reducer[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2014, 31(4): 79-80.
- [4] 赵田红,王忠信,谷秋志,等.阴离子型AM/AMPS共聚物的合成及性能评价[J].精细石油化工进展,2006,7(12):21-23.
Zhao Tianhong, Wang Zhongxin, Gu Qizhi, et al. Synthesis and evaluation of anionic AM/AMPS copolymer[J]. Dadvances in Fine Petrochemicals, 2006, 7(12): 21-23.
- [5] Fink J K. Oil field chemicals[C]. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2003: Chapter 10.
- [6] Reddy B Raghava, Riley Wendell D. High temperature viscosifying and fluid loss controlling additives for well cements, well cement compositions and methods: US, 6770604[P]. 2004-08-20.
- [7] Bair Keith A, Chen Fu, Melbouci Mohand, et al. Polymeric fluid loss additives and method of use thereof: US, 6590050[P]. 2003-07-08.
- [8] Susann Wiechers, Gudrun Schmidt-Naake. Copolymerization of 2-Acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and 1-Vinylimidazole in inverse miniemulsion[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2008, 2(2):126-134.
- [9] 李晓岚,国安平,李韶利,等.抗高温油井水泥降失水剂的合成及性能评价[J].油田化学,2013,30(2):166-167.
Li Xiaolan, Guo Anping, Li Shaoli, et al. Synthesis and performance evaluation of high temperature resistant fluid loss reducer for oil well cement[J]. Oilfield Chemistry, 2013, 30(2): 166-167.
- [10] 邓清月,高婷,李爽.油井水泥降失水剂的合成及性能评价[J].精细石油化工进展,2011,12(9):9-11.
Deng Qingyue, Gao Ting, Li Shuang. Synthesis and evaluation of fluid loss additive for oil well cement[J]. Dadvances in Fine Petrochemicals, 2011, 12(9): 9-11.
- [11] 胶凝材料编写组.胶凝材料学[M].北京:中国建筑工业出版社,1980:91-92.
Editorial Committee of Cementing Material Science. Cementing material science [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 1980: 91-92.

[编辑 滕春鸣]