

新型抗温耐盐聚合物降失水剂的制备及性能研究

刘欢¹, 曾雪玲^{1*}, 李文研², 王福国², 张海宁²

(1. 嘉华特种水泥股份有限公司特种水泥研究院, 四川 乐山 614000;

2. 中石油青海油田勘探开发研究院, 青海 海西 816499)

摘要:针对目前降失水剂耐温抗盐能力不足、综合性能差等问题,以改性 nano-SiO₂、AMPS、AM、MA 和 SSS 为原料,通过自由基水溶液共聚法制备了一种新型水溶性聚合物基纳米 SiO₂ 复合物 P(AAMS)/nano-SiO₂ 来提高固井水泥浆高温高盐环境下的控失水能力,从而提高固井质量,保障油气资源的高效安全开采。利用红外、核磁等手段表征了 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的结构,并对 P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥浆体系的控失水、耐温、抗盐及其他基本施工性能进行评价。结果表明,P(AAMS)/nano-SiO₂ 可明显提高水泥浆在高温高盐环境下的控失水能力,当 P(AAMS)/nano-SiO₂ 掺量为 0.9% 时,其水泥浆在 120℃ 下的失水量为 44 mL;在含 10%~30% NaCl 盐水的水泥浆中,P(AAMS)/nano-SiO₂ 掺量为 1.2% 时,水泥浆的失水量仍小于 50 mL,能满足固井施工要求,对水泥石的力学性能、稠化性能等其他基本工程性能无不利影响。

关键词:降失水剂;抗高温;抗盐;控失水

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0226-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.040

Preparation and properties of a novel temperature- and salt-resistant polymer fluid loss reducer

LIU Huan¹, ZENG Xue-ling^{1*}, LI Wen-yan², WANG Fu-guo², ZHANG Hai-ning²

(1. Special Cement Research Institute, Jiahua Special Cement Co., Ltd., Leshan 614000, China;

2. Institute of Exploration and Development, PetroChina Qinghai Oilfield Company, Haixi 816499, China)

Abstract: Current fluid loss reducer has the problems such as insufficient temperature resistance, insufficient salt resistance and poor comprehensive performance. A novel water-soluble polymer-based nano-SiO₂ composite, P(AAMS)/nano-SiO₂, is prepared through free radical aqueous solution copolymerization method with modified nano-SiO₂, AMPS, AM, MA and SSS as raw materials, aiming to improve the water loss control ability of cementing slurry under high temperature and high salt environment, therefore improving the cementing quality and ensuring the efficient and safe exploitation of oil and gas resources. Firstly, the structure of P(AAMS)/nano-SiO₂ is characterized by means of IR and NMR. Secondly, the water loss control, temperature resistance, salt resistance and other basic construction performance of P(AAMS)/nano-SiO₂ cement slurry system are evaluated. The results show that P(AAMS)/nano-SiO₂ can significantly improve the water loss control ability of cement slurry in high temperature and high salt environment. The water loss of cement slurry is 44 mL at 120°C when the content of P(AAMS)/nano-SiO₂ is 0.9%. The water loss of cement slurry that contains 10%~30% NaCl is still less than 50 mL when the content of nano-SiO₂ is 1.2 wt%, which can meet the requirements of cementing operation. It is indicated that 1.2% P(AAMS)/nano-SiO₂ cement slurry has no adverse effect on mechanical properties, thickening properties and other basic engineering properties of cement paste.

Key words: fluid loss reducer; high-temperature resistance; salt resistance; water loss control

降失水剂作为油井水泥三大主要外加剂之一,其使用广泛、用量最多。固井水泥浆中加入降失水剂来控制水泥浆液相向渗透性地层滤失,从而确保固井施工安全和固井质量^[1-3]。目前,使用最为广泛的降失水剂为 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 类聚合物,但这类聚合物不耐高温,其分子链在高温环境中易发生断裂,官能团的吸附能力减

弱,使水泥颗粒表面的聚合物吸附层减弱,束缚结构圈闭内的自由水能力下降,从而使液相流动阻力降低,导致水泥浆的失水量急剧增大,甚至使降失水剂完全失效^[4-8]。此外,这类聚合物不耐盐,在高盐环境下分子链会发生卷曲,官能团也易发生水解,聚合物分子对水泥颗粒的吸附能力大幅下降,进而使降失水剂的控失水能力下降甚至失效^[9-10]。随着浅层

收稿日期:2022-01-14;修回日期:2022-11-07

作者简介:刘欢(1994-),男,硕士,工程师,研究方向为油田固井材料,1442162749@qq.com;曾雪玲(1979-),女,硕士,高级工程师,研究方向为油田固井材料,通讯联系人,2546158007@qq.com。

油气资源开发殆尽,油气资源的勘探开发已经向深井及超深井方向发展,固井水泥浆面临的高温及高盐环境也愈发地严峻。在高温高盐环境下,水泥浆的控失水能力下降甚至失效,无法保障固井质量及油气资源的安全有效开发,因此研发具有良好抗高温抗盐的降失水剂对于保障深井及超深井的固井质量,提高此类井油气资源的安全有效开采具有十分重要的工程意义,也是今后油田化学发展的重要方向^[10-13]。

基于此,笔者首先用 KH570 对 nano-SiO₂ 进行表面接枝改性,以改性 nano-SiO₂、AMPS、AM、MA、SSS 为聚合单体,过硫酸铵(APS)为引发剂,采用自由基共聚法制备了一种聚合物基改性纳米 SiO₂ 复合物降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂,并对其结构进行表征。同时,高温高盐环境下对水泥浆的控失水能力进行评价,评价了共聚物对固井水泥浆基本施工性能、稠化性能及水泥石力学性能的影响。通过对水泥浆滤饼进行表面形貌的微观分析,及对该降失水剂在滤饼上的吸附量进行了分析,揭示了该降失水剂的耐温抗盐控失水机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

KQ2200DE 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;OWC-9360G 恒速搅拌器,沈阳航空航天大学应用技术研究所生产;NYL-300 型压力测试机,无锡建筑材料仪器机械厂生产;WQF520 红外光谱仪,北京瑞丽分析仪器有限公司生产;HARKE-SPCA-X2 接触角测量仪,北京哈科试验仪器厂生产;Quanta450 型扫描电镜,美国 FEI 公司生产;JNM-ECZR 型核磁共振波谱仪,日本电子公司生产。

纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM)、马来酸酐(MA)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、无水草酸、无水乙醇、过硫酸铵(APS),均为 AR,成都科龙试剂厂生产;(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570),分析纯,济南金辉化工有限公司生产;G 级油井水泥,工业品,四川嘉华水泥厂生产;SXY 分散剂、SWJ-1 降失水剂,工业品,成都川锋化学工程有限公司生产;X60L 消泡剂,卫辉化工有限公司生产。

1.2 合成与表征

1.2.1 改性 Nano-SiO₂ 合成

以无水乙醇和去离子水(体积比为 3:1)的混合液为 nano-SiO₂ 改性的溶剂,称取 20.0% 以 nano-

SiO₂ 质量计的硅烷偶联剂 KH-570 加入到改性溶剂当中,超声分散 30 min,用无水草酸调节 pH 到 5 左右。之后向上述溶液中加入 5.0% 的 nano-SiO₂ (nano-SiO₂ 预先需要在 100℃ 下干燥 24 h),超声分散 1.5 h 后,转移到 500 mL 的烧瓶中,在 60℃ 下,以 300 r/min 的速度冷凝回流 2.5 h,即可得乳白色凝胶液体,用无水乙醇洗涤上述乳白色凝胶液体数次,以除去未反应的偶联剂,随后将其抽滤,置于 60℃ 的鼓风干燥箱中干燥 8 h,得到白色粉末状改性 nano-SiO₂,备用。

1.2.2 改性 Nano-SiO₂ 结构表征

(1) 红外光谱分析

用无水乙醇将得到的改性 nano-SiO₂ 反复洗涤以除去残余的 KH-570 偶联剂,之后置于真空干燥箱中干燥 24 h。干燥后取出待测样,利用 WQF-520 型傅里叶红外光谱仪并采用溴化钾压片法对改性的 nano-SiO₂ 进行红外表征,扫描次数为 16,扫描范围为 4 400~400 cm⁻¹,扫描分辨率为 4 cm⁻¹。

(2) 接触角表征

取适量改性前及改性后的 nano-SiO₂,在压片仪下制片,通过 HARKE-SPCA-X2 接触角测量仪观察改性前后 nano-SiO₂ 的亲水性,可定性判断 KH570 对 nano-SiO₂ 的改性程度。

1.2.3 降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的合成

按各单体的设计比例依次称取 AM、AMPS、MA 和 SSS 单体,用 80 mL 的纯水将上述单体充分溶解,并用 NaOH 水溶液调节 pH,再加入一定量的改性 nano-SiO₂,充分混合后转移到三颈烧瓶中,通入氮气。用 10 mL 的纯水溶解一定量的 APS,采用恒压漏斗以滴加方式加入上述反应体系,进而使 5 种聚合单体在预设条件下进行自由基溶液聚合反应。待反应结束后,用乙醇洗出未反应的单体、小分子,并将洗净的产物冷冻干燥后备用。

1.2.4 降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的结构表征

(1) 红外光谱分析

利用 WQF-520 型傅里叶红外光谱仪并用溴化钾压片法对降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂ 进行红外表征,扫描次数为 16,扫描范围为 4 400~400 cm⁻¹,扫描分辨率为 4 cm⁻¹。

(2) 核磁共振谱分析

将合成的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 纯化,真空干燥,以 D₂O 为溶剂,用 JNM-ECZR 型核磁共振仪对所制备的聚合物进行核磁共振表征。

(3) 水溶液形貌分析

在纯化干燥后的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 中加入

适量的纯水,配制成一定浓度的水溶液。用胶头滴管将聚合物水溶液滴加到干净的样品槽中,在 -110°C 液氮中真空冷冻干燥 10 h 后取出喷金,在真空模式下进行表面形貌观察。

1.3 性能评价与微观分析

掺有 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的水泥浆在高温高盐环境下的控失水能力直接关系到该无机/有机共聚物的实用性,加有 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的固井水泥浆体系不仅要满足上述设想的控失水性能,还不能对水泥浆的工程、稠化性能及力学性能产生不利的影响,为此,需要进行相应的性能评价。

按照《GB/T 19139—2012 油井水泥试验方法》配制好水泥浆,按照《SY/T 5504.4—2008 油井水泥外加剂评价方法》和《SY/T 6544—2017 油井水泥浆性能要求》测试水泥浆的 API 失水量、自由水、流变性、高温高压稠化时间等工程性能。

1.3.1 控失水性能

降失水剂对水泥浆的控失水能力是其最为关键的功能性指标,将 P(AAMS)/nano-SiO₂ 加入淡水水泥浆中,通过改变加量评价其对水泥浆的控失水性能。测试实验在 120°C 、6.9 MPa 条件下进行。

1.3.2 耐温性能

抗高温是降失水剂又一主要关键性能指标,目前,无论是天然的还是人工合成水溶性高分子聚合物在高温条件下均易发生分子链断裂、官能团分解、高温脱吸附等现象,导致其控失水能力大幅度下降甚至完全失效。基于此,评价了 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的抗高温性能,设计了 120°C 、 140°C 、 160°C 、 180°C 、 200°C 及 220°C 温度实验,并与常规 AMPS 类降失水剂-PAM/AMPS 的失水量进行对比。

1.3.3 耐盐性能

在海洋及盐膏地层固井过程中,海水或地层水中的钠离子、钙离子等盐成分均会影响水泥浆的综合性能,严重时会使降失水剂失效,导致水泥浆失水量增大,进而影响固井质量,甚至导致固井失败,因此,要求降失水剂具有良好的抗盐性能。基于以上原因,评价了 NaCl 质量分数为 10%~30% 的含盐水泥浆的 API 滤失量、流变性和沉降稳定性等综合性能,实验温度为 120°C 。

1.3.4 水泥石的力学性能

在油气固井工程中,水泥石应具有能保证承受轴向荷载、后续钻进、开发、射孔开发措施以及酸化压裂等增产措施所需要的抗压强度^[14]。P(AAMS)/

nano-SiO₂ 中含有羧基等缓凝基团会造成一定缓凝现象,进而影响到水泥石的力学性能,此外,聚合物吸附在水化产物上也影响水泥石的强度发展和固井质量。因此需要评价加不同加量的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对水泥石的抗压强度的影响。

1.3.5 稠化性能

在固井施工过程中,除了基本性能满足施工要求,还必须确保安全泵注工作,在满足安全泵送时间的前提下,应当尽量缩短水泥浆的候凝时间,以减小固井施工中的时间成本,从而提高后续油气资源的开发效率^[15]。因此需要评价 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对水泥浆稠化时间的影响,评价其是否会造成超缓凝现象而导致水泥石的早期强度遭到大幅度削弱而影响固井质量,进而影响到后续油气资源开发及增产工艺进程。

1.3.6 P(AAMS)/nano-SiO₂ 复合降失水剂的耐温抗盐控失水机理研究

利用扫描电镜分析高温高盐环境下纯水泥浆及掺有 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的水泥浆在压差作用下滤失后,滤饼的微观形貌和 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在滤饼上的吸附情况,初步探讨 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的控失水机理。

2 结果与讨论

2.1 改性 Nano-SiO₂ 合成与表征

2.1.1 改性 Nano-SiO₂ 的合成

以硅烷偶联剂 KH-570 为 nano-SiO₂ 表面改性试剂,其改性条件为:以体积比 3:1 的乙醇和水的混合液为反应溶剂,加入 20.0% 的 KH-570(以 nano-SiO₂ 的质量计),反应 pH 为 5,反应温度为 60°C ,反应时间 2.5 h,具体的改性示意图如图 1 所示。

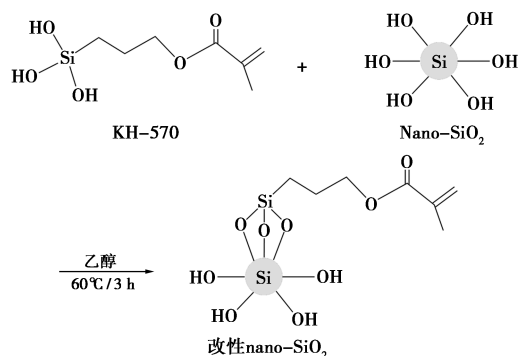
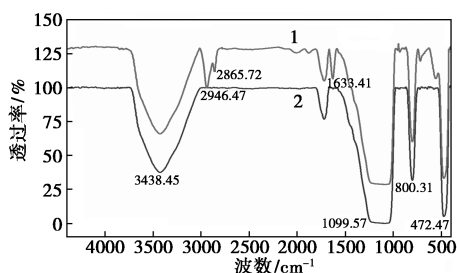


图 1 nano-SiO₂ 的改性示意图

2.1.2 红外表征

将未改性的 nano-SiO₂ 与 KH-570 改性的 nano-

SiO₂ 干燥后,通过 KBr 压片法测定其红外吸收光谱,结果如图 2 所示。



1—改性后 nano-SiO₂; 2—改性前 nano-SiO₂

图 2 nano-SiO₂ 的改性前及改性后红外谱图

从图 2 中可以看出,34 388.45 cm⁻¹处主要是 nano-SiO₂ 表面羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰;2 946.97 cm⁻¹和 2 865.72 cm⁻¹处归属于 KH-570 硅烷偶联剂中—C=CH₂ 和—CH₃ 的伸缩振动吸收峰;1 633.41 cm⁻¹则是 KH-570 中—C=O 的伸缩振动吸收峰,此外,1 091.07 cm⁻¹处为—Si—O—Si—的振动吸收峰;800.31 cm⁻¹处对应—Si—O—Si—的对称伸缩振动吸收峰;466.69 cm⁻¹处对应—Si—O—Si—的弯曲振动吸收峰。由以上分析可知,nano-SiO₂ 的表面成功地引入了 KH-570。

2.1.3 接触角表征

将改性前后的 nano-SiO₂ 在压片仪下压片,采

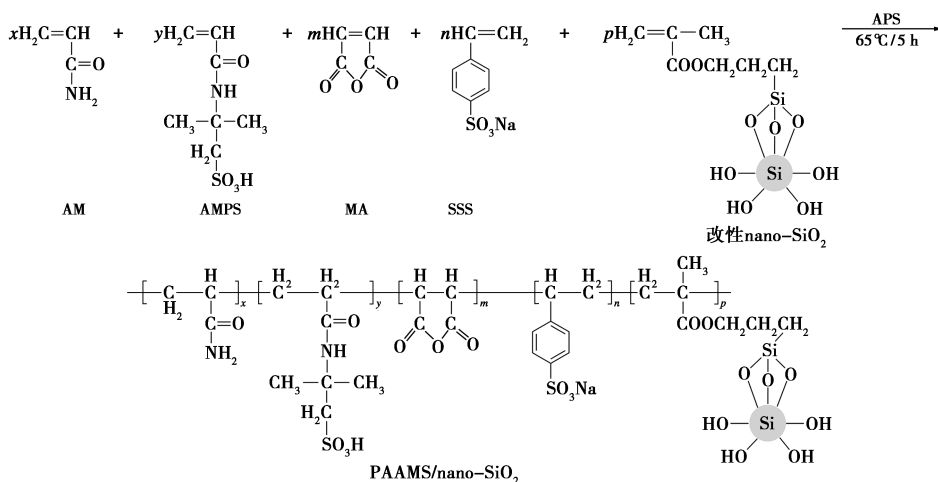


图 3 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的制备

2.2.2 红外表征

利用溴化钾压片法对降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂ 进行红外表征,通过 KBr 压片法测定其红外吸收光谱,结果如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,3 446 cm⁻¹处归属于—OH 和 AM 中 N—H 的伸缩振动吸收峰,2 927 cm⁻¹和 2 859 cm⁻¹处是—CH₂—和—CH₃ 的伸缩振动吸收

用接触角测量仪观察改性前后 nano-SiO₂ 的亲水性,定性判断 KH570 对 nano-SiO₂ 的改性程度。改性前 nano-SiO₂ 的接触角为 18.5°,而改性后 nano-SiO₂ 的接触角为 78.7°,其亲水性变差。未改性前,nano-SiO₂ 表面含有大量极性的羟基及不饱和双键,使 nano-SiO₂ 具有很强的亲水性,因而在水溶液 中发生团聚,很难在水溶液中分散,从而导致未改性的 nano-SiO₂ 与有机单体的相容性极差。为此,利用硅烷偶联剂(KH570)对其表面进行改性,硅烷偶联剂易于其表面的羟基反应,不仅能减少纳米二氧化硅表面的羟基数目,同时也能引进有机部分,使其由亲水性极强物质转变为亲水性略差的颗粒。

2.2 P(AAMS)/nano-SiO₂ 合成与表征

2.2.1 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的合成

P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥浆体系的控失水性能与其在水溶液中形成的结构对其抗水侵性能有着重要的影响,P(AAMS)/nano-SiO₂ 合成反应条件为:AM:AMPS:MA:SSS:nano-SiO₂ 摩尔配比为 100:15:10:3:0.3,引发剂 APS 的物质的量为单体总物质的量的 0.35%,反应温度为 65°C,反应时间为 5 h,体系 pH 为 7,引发剂的水溶液采用恒压漏斗以滴加方式缓慢加入上述反应体系,P(AAMS)/nano-SiO₂ 的制备过程如图 3 所示。

峰,1 670 cm⁻¹处对应 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 565 cm⁻¹处归属于—CONH—中 C—N 的伸缩振动吸收峰和 N—H 的弯曲振动吸收峰,1 454 cm⁻¹处对应—CH₃ 的弯曲振动吸收特征峰,1 407 cm⁻¹属于 MA 中—COOH 的弯曲振动吸收峰,1 122 cm⁻¹和 1 039 cm⁻¹则归属于 AMPS 中磺酸基—SO₃H 的伸缩振动特征吸收峰,842 cm⁻¹处对应—Si—O—C—的

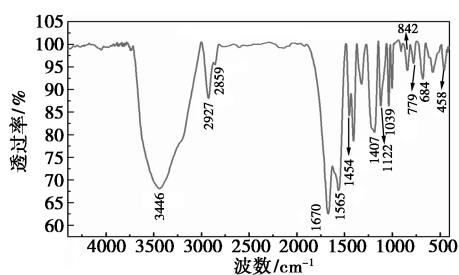


图 4 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的红外光谱

对称伸缩振动吸收峰;779 cm⁻¹处对应—NH₂ 的振动吸收峰;690 cm⁻¹处对应于 SSS 中的 C—S 的振动吸收峰,此外,2 963 cm⁻¹处是 SSS 中苯环的碳氢不饱和(=C—H)伸缩振动峰,已经被掩盖,而 1 400~1 600 cm⁻¹处则是苯环中的 C=C 骨架伸缩振动峰,也已经被掩盖;458 cm⁻¹处是改性 nano-SiO₂ 中 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰,此外,900~1 000 cm⁻¹ 区间处基本无任何吸收振动峰,表明合成的聚合物中无 C=C 的振动吸收峰,所以可以断定合成单体已经充分聚合。结果表明,合成的聚合物中包含 AM、AMPS、MA、SSS 与改性 nano-SiO₂,说明合成的聚合物降失水剂具有预期设想的官能团。

2.2.3 核磁表征

将纯化并真空干燥后的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 以 D₂O 溶解,用核磁共振仪对其进行核磁共振表征,结果如图 5 所示。

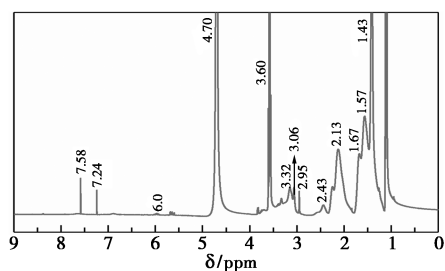


图 5 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的核磁共振谱图

从图 5 中可以看出,δ=4.70 ppm 处归属于溶剂 D₂O 的质子峰,δ=1.43 ppm 处为 AM 中与—CONH₂ 相连的=CH₂ 的峰;δ 为 1.56~1.60 ppm 是 AM 上—CH₂ 的质子峰,δ=1.67 ppm 处归属于聚合物主链上 AMPS 单体中的—CH₂ 质子峰,δ=2.13 ppm 是 AMPS 中与—SO₃H 相连的氢原子的质子峰,δ=2.43 ppm 则是聚合物主链上 AM 中—CH 的质子峰,δ=2.95 ppm 和 δ=3.32 ppm 归属于 MA 中的—CH 的质子峰,δ=3.06 ppm 是聚合物主链上 AMPS 中的—CH 的质子峰,δ=3.60 ppm 属于 AMPS 侧链上的—CH₂ 的质子峰,δ=6.0 ppm 则归

属于 AMPS 中—NH 的质子峰,δ 为 7.58、7.24 ppm 处为苯环中的质子峰。综合聚合物的红外光谱及核磁共振谱的分析结果可知,得到了聚合物基 nano-SiO₂ 复合物 P(AAMS)/nano-SiO₂。

2.2.4 水溶液形貌特征

P(AAMS)/nano-SiO₂ 在水溶液中形成的结构对其控失水性能有着重要的影响,因此表征了 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在水溶液中的结构,结果如图 6 所示。

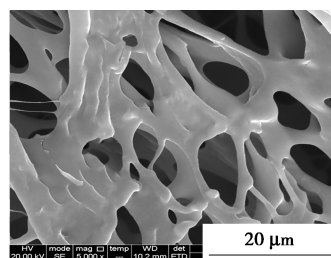


图 6 (AAMS)/nano-SiO₂ 水溶液的形貌

从图 6 可以看出,P(AAMS)/nano-SiO₂ 在水溶液中形成的交联网状结构,一方面增强 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对水泥浆组分的内聚力;另一方面提高了对水分子的束缚力,从而有利于提高水泥浆的控失水能力。

2.3 性能评价

2.3.1 控失水性能评价

将 P(AAMS)/nano-SiO₂ 加入淡水水泥浆中,评价了其质量分数对水泥浆失水量的影响,结果如图 7 所示,测试温度为 120℃,淡水水泥浆配方为:嘉华 G 级油井水泥+P(AAMS)/nano-SiO₂+0.3% SXY 分散剂+0.5% PC-H21L 缓凝剂+44% 水。

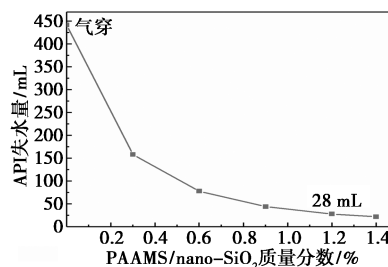


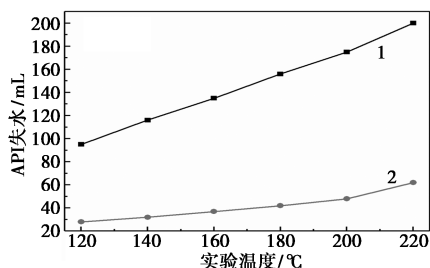
图 7 P(AAMS)/nano-SiO₂ 质量分数与水泥浆失水量的关系

从图 7 中可以看出,不掺降失水剂时,水泥浆发生“气穿”现象,说明高温下空白水泥浆失水量极大,完全不能满足固井施工要求;而掺有 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的水泥浆失水量大幅度下降,随着聚合物质量分数的增加,水泥浆失水量呈现明显降低趋

势。当 P(AAMS)/nano-SiO₂ 质量分数为 0.9% 时,即可将失水量控制在 50 mL 以内;质量分数为 1.2% 时失水量降为 28 mL,实验结果表明,P(AAMS)/nano-SiO₂ 具有优异的控制失水效果,可满足固井施工要求,保障固井质量。

2.3.2 耐温性能评价

考察了质量分数为 1.2% 的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在不同温度下的 API 失水量,并与常规聚 AMPS 类降失水剂 PAM/AMPS 的失水量进行对比,结果如图 8 所示,实验温度范围为 120~220℃,实验配方仍为淡水配方:嘉华 G 级油井水泥 + 1.2% PAM/AMP 型降失水剂或 P(AAMS)/nano-SiO₂ + 0.3% SXY 分散剂 + 0.5% PC-H21L 缓凝剂 + 44% 水。



1—PAMPS/AM; 2—P(AAMS)/nano-SiO₂

图 8 温度对 API 失水量的影响

从图 8 中可以看出,PAM/AMPS 类降失水剂在高温环境下的控制失水性能较差,而 P(AAMS)/nano-SiO₂ 降失水剂具有优异的抗高温性能。加有 PAM/

AMPS 的水泥浆,随着温度的升高,水泥浆的失水量急剧增加,120℃ 时,失水量为 95 mL,然而温度为 220℃ 时,失水量达到了 200 mL 左右,完全不能满足固井要求;但加有 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的水泥浆,随着温度的升高,其失水量增加幅度较小,温度为 120℃ 时,失水量为 28 mL,温度为 220℃ 时,失水量为 62 mL,可以满足固井需要。基于以上结果,PAM/AMPS 类聚合物酰胺基团易高温分解,分子链也在高温环境下易断裂,此类聚合物中的吸附基团磺酸基(-SO₃H)容易与水泥颗粒脱吸附,使聚合物在水泥颗粒表面的吸附层降低,束缚水泥浆的自由水能力下降,液相流动阻力降低,从而导致水泥浆失水量急剧增加^[16-18]。然而 P(AAMS)/nano-SiO₂ 降失水剂分子中存在的苯环,其刚性结构和空间位阻作用增强了高分子链的刚性,此外,具有热稳定性、刚性及尺寸稳定性良好的 nano-SiO₂ 进一步增强了聚合物的抗温性能,有效减缓降失水剂高温分解及吸附基团磺酸根的脱落,使其在适应温度范围内具有优良的控制失水能力。

2.3.3 耐盐性能评价

考察了 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对 NaCl 质量分数为 10%~20% 的含盐水泥浆的 API 滤失量、游离液用量、沉降稳定性、流变性等综合性能的影响,P(AAMS)/nano-SiO₂ 质量分数为 1.2%,API 滤失量测试温度为 120℃,其余测试温度为 90℃ 时,不同盐质量分数下水泥浆的综合性能如表 1 所示。

表 1 不同盐质量分数下水泥浆的综合性能

w(盐)/%	API 失水量/mL	游离液用量/mL	沉降稳定性/ [密度/(g·cm ⁻³)]			流变性					
						φ600	φ300	φ200	φ100	φ6	φ3
30	47	1.5	1.88	1.88	1.88	189	115	55	7	4	48
20	39	0.9	1.88	1.88	1.88	182	100	43	6	4	37
10	28	0.5	1.88	1.88	1.88	179	102	43	7	4	36
0	21	1.0	1.88	1.88	1.88	178	105	45	6	4	34

从表 1 可知,制备的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 降失水剂具有较好的抗盐性能,质量分数为 1.2%、实验温度为 120℃ 时,含盐质量分数为 10% 和 20% 的水泥浆失水量均控制在 50 mL 以内。P(AAMS)/nano-SiO₂ 之所以具有良好的抗盐性能是因为合成的降失水剂中引入了-SO₃H 的单体,-SO₃H 稳定,对外界阳离子不敏感,此外分子中的-COOH 不仅具有良好的抗盐能力,还能抑制酰胺基在高盐环境下的分解,而且聚合物分子链中苯环的刚性结构

及具有高刚性、尺寸稳定性好等特点的 nano-SiO₂ 在一定程度上使聚合物的分子链保持舒展状态,提高了其抗盐性能,从而使其对盐水水泥浆能够保持良好的控制失水能力。

2.3.4 稠化性能评价

为考察高温高盐环境下 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对水泥浆稠化曲线的影响,分别在 120℃、60 MPa 及 180℃、90 MPa 条件下评价掺有 1.2% 的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 对水泥浆稠化性能的影响,结果如图 9 所

示,实验配方为含盐水配方:嘉华 G 级油井水泥 + P(AAMS)/nano-SiO₂ + 0.3% SXY 分散剂 + 1.0% PC-H21L 缓凝剂 + 44% 水 (含 20% 的 NaCl)。

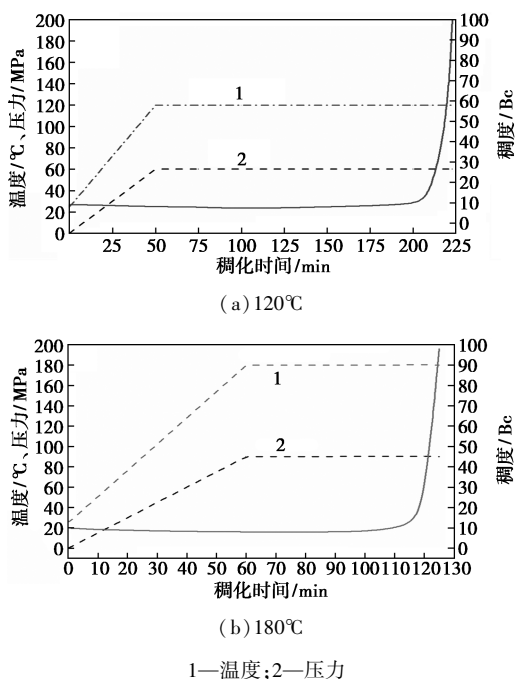


图 9 掺 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的盐水水泥浆稠化曲线

从图 9 中可以看出,掺有 1.2% 的 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的水泥浆在 120°C 及 180°C 下的稠化时间分别为 125 min 及 223 min,稠化曲线无走台阶、鼓包、“包芯”等不良现象,120°C 及 180°C 的压力、温度、稠度曲线均较为平稳,说明 P(AAMS)/nano-SiO₂ 能使水泥浆在高温的稠化实验中避免鼓包、包芯等的不良现象,在具备优良分散能力的同时兼有良好的抗盐抗高温性能。

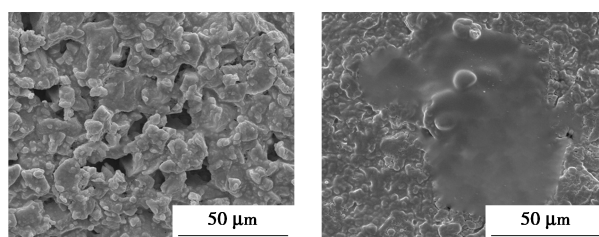
2.4 耐高温抗盐控失水机理研究

在 120°C、含盐质量分数为 20% 条件下,对纯水泥以及加有 1.2% P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥浆的水泥滤饼的表面形貌和 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的吸附量进行分析。实验水泥浆配方为:嘉华 G 级油井水泥 + 1.2% P(AAMS)/nano-SiO₂ + 0.3% SXY 分散剂 + 0.5% PC-H21L 缓凝剂 + 44% 水 (含 20% 的 NaCl)。

2.4.1 SEM 表面形貌分析

纯水泥浆及掺有 1.2% P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥浆的水泥滤饼的表面形貌如图 10 所示。

从图 10(a) 中可以看出,纯水泥滤饼中存在较大的孔径,滤饼整体致密性很差,这给自由水提供了通道,因此纯水泥浆的失水量较大,不能满足固井质



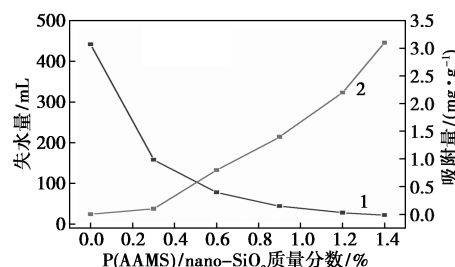
(a) 纯水泥 (b) P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥

图 10 水泥浆滤饼的 SEM 照片

量要求。而从图 10(b) 中可以看出,滤饼的致密性较好,且可以明显的看到滤饼上附有一层膜状物质,填充滤饼孔隙,进而达到良好的控失水作用。

2.4.2 吸附量分析

通过总有机碳分析仪测定了不同质量分数下 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在水泥滤饼表面的吸附量,如图 11 所示。



1—失水量;2—降失水剂的吸附量

图 11 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在水泥滤饼表面的吸附量

从图 11 中可以看出,P(AAMS)/nano-SiO₂ 控失水量随着其在滤饼上吸附量的增多而减小,当 P(AAMS)/nano-SiO₂ 的质量分数为 1.4% 时,其在滤饼上的吸附量为 3.1 mg/g,失水量为 22 mL,表明降失水剂的控失水性能与其在滤饼表面的吸附量直接相关。

SEM 和吸附量分析结果表明,P(AAMS)/nano-SiO₂ 降失水剂的控失水机理在于其成膜与强吸附的协同作用。P(AAMS)/nano-SiO₂ 中的磺酸基、羧基等吸附基团能强力吸附在水泥颗粒表面,苯环及 nano-SiO₂ 可提高分子链的舒展性,提高聚合物在水泥表面的吸附能力,且聚合物在压差作用下通过失水聚集形成一层薄而韧的膜状屏蔽层,填充在滤饼的孔径上,其渗透率降低,进而提高整个滤饼的致密性,从而降低了水泥浆在高温高盐环境下的失水量。

3 结论

针对目前降失水剂在高温高盐环境下控失水性

能降低甚至完全失效的问题,以改性 nano-SiO₂, AMPS、AM、MA 和 SSS 为原料,制备了一种新型的抗高温耐盐降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂,有效改善高温高含盐地层中固井水泥浆的控失水性能,提高固井质量,不但保证油气资源高效安全的开采,而且增加了调整井水泥环的使用寿命,得到的主要结论如下:

(1)以改性 nano-SiO₂、AMPS、AM、MA 和 SSS 为原料制备了抗高温耐盐降失水剂 P(AAMS)/nano-SiO₂,其制备条件为:AM:AMPS:AA:SA:nano-SiO₂ 摩尔配比为 100:15:10:3:0.3,引发剂的用量为单体总摩尔量的 0.35%,反应温度为 65℃,反应时间为 5 h,反应体系 pH 为 7。P(AAMS)/nano-SiO₂ 的红外、核磁表征结果表明得到预期功能的聚合物。

(2)在高温高盐环境下,P(AAMS)/nano-SiO₂ 的控失水性能评价结果表明,在温度范围为 120~220℃、含盐量为 0~30%时,P(AAMS)/nano-SiO₂ 使水泥浆具有良好的控失水性能及综合性能,120℃和 220℃条件下的失水量分别为 28 mL 和 62 mL,120℃及含盐量为 0~30%时,失水量小于 50 mL,且水泥浆的综合性能良好,离析液极少、稠化曲线平稳,无走台阶、包芯等不良现象,综上所述,P(AAMS)/nano-SiO₂ 能够有效满足高温高盐地层环境固井要求,保障固井质量。

(3)基于上述宏观实验结果,结合水泥浆滤饼的微观形貌及 P(AAMS)/nano-SiO₂ 在滤饼上的吸附量,分析认为,P(AAMS)/nano-SiO₂ 水泥浆在高温高盐环境下的控失水机理在于其成膜与强吸附的协同作用,P(AAMS)/nano-SiO₂ 具有耐高温的刚性苯环结构及热稳定性良好的 nano-SiO₂,能抑制吸附基团—SO₃H 和—COOH 在水泥颗粒表面的脱吸附,并保证分子链的舒展,此外,P(AAMS)/nano-SiO₂ 在压差作用下能形成一层薄而韧的聚合物膜填充在滤饼的孔径上,降低滤饼的渗透率,提高整个滤饼的致密性,从而降低了失水量。

参考文献

- [1] 宋春雷,安会勇,张文德,等.P(AM/AMPS/NVP)降失水剂合成与耐温性能研究[J].应用化工,2009,38(9):1254-1256.
- [2] 邹建龙,屈建省,吕光明,等.新型固井降失水剂 BXF-200L 的研制与应用[J].钻井液与完井液,2005,(2):20-23.
- [3] 刘学鹏,张明昌,方春飞.耐高温油井水泥降失水剂的合成和性能[J].钻井液与完井液,2015,32(6):60-64.
- [4] 郭锦棠,卢海川,靳建州,等.新型耐温抗盐降失水剂的合成与测试[J].天津大学学报,2012,45(11):1001-1006.
- [5] Kelessidis V C, Tsamantaki C, Michalakis A, et al. Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water-bentonite suspensions at high temperatures[J]. The Science and Technology of Fuel and Energy, 2007, 86(11):1112-1121.
- [6] 付家文,孙勤亮,郭胜来,等.抗高温油井水泥降失水剂的合成和评价[J].油田化学,2012,29(2):151-154.
- [7] Holland B J, Hay J N. The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Polymer, 2011, 42(11):4825-4835.
- [8] Xiao Qiang, Rao Pinhua, Xiao Wenfang, et al. Preparation of a novel for polymer as fluid loss additive for high temperature oil well cementing[J]. Russian J Appl Chem, 2014, 87(9):1377-1381.
- [9] 严思明,杨坤,王富辉,等.新型耐高温油井降失水剂的合成与性能评价[J].石油学报,2016,37(5):672-679.
- [10] Guo J T, Lu H C, Liu S Q, et al. The novel fluid loss additive HTF-200C for oil filed cementing[J]. Petrol Explor Develop, 2012, 39(3):385-390.
- [11] 杨智光,崔海清,肖志兴.深井高温条件下油井水泥强度变化规律研究[J].石油学报,2008,29(3):435-437.
- [12] Chu Q. Application of a new family of organosilicon quadripolymer as a fluid loss additive for drilling fluid at high temperature[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 12(8):28-40.
- [13] Knapen E, Van Genmert D. Cement hydration and micro structure formation in the presence of water-soluble polymers[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(1):6-13.
- [14] 齐奉忠,杨成颢,刘子帅.提高复杂油气井固井质量技术研究—保证水泥环长期密封性的技术措施[J].石油科技论坛,2013,32(1):19-22.
- [15] 刘秀成,李韶利,张志远.G306 降失水剂在中原油田固井中的应用[J].钻井液与完井液,2005,22(S1):72-74.
- [16] Guo S L, Bu Y H. Synthesis and application of 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid/acrylamide/N, N-dimethyl acrylamide/maleic anhydride as a fluid loss control additive in oil well cementing[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 12(7):3302-3309.
- [17] Tang Xin, Yuan Bin, Yang Yuanguang, et al. Preparation and performance of AMPS/AA/DMAA/SA copolymer as a filtrate reducer for oil well cementing[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(33):1-9.
- [18] Xu Jianguan, Qiu Zhengsong, Huang Weian, et al. Preparation and performance properties of polymer latex SDNL in water-based drilling fluids for drilling troublesome shale formations[J]. Nat Gas Sci Eng, 2017, 37:462-470.
- [19] 陈大钧,焦利宾,张瑞,等.用于油井水泥的 JAS 型无皂胶乳的合成及性能[J].精细化工,2016,32(2):190-194.
- [20] Olivira A M, Guimaraes K L, Cerize N N P. The role of functional monomers on producing nanostructured lattices obtained by surfactant-free emulsion polymerization-A novel approach[J]. Eur Polym J, 2016, 71:268-278. ■