

抗高温油井水泥降失水剂的合成及性能研究

詹美玲

(中国石化石油工程技术研究院,北京 100101)

摘要:以丙烯酸(AA)、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酰胺(AM)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)等为原料合成油井水泥降失水剂,并对该新型油井水泥降失水剂配置的水泥浆综合性能进行室内试验评价。结果表明水泥浆中加入该降失水剂可以控制 API 滤失量在 50 mL 以内,抗温达 180 °C。降失水剂使水泥浆的抗析水能力增强,稠化时间略有延长;抗盐能力达到 36%。值得进一步推广应用。

关键词:油井水泥;降失水剂;抗高温水泥浆

中图分类号:TE256.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2018)03-0046-03

Synthesis and Property of High Temperature Resistant Fluid Loss Additive for Oil Well Cement/ZHAN Mei-ling (Petroleum Engineering Research Institute, Sinopec, Beijing 100101, China)

Abstract: A new fluid loss additive for oil well cement was synthesized with acrylic acid (AA), n, n - dimethylacrylamide (DMAA), 2 - acrylamide - 2 - methyl propane sulfonic acid (AMPS), acrylamide (AM), and sodium p - styrenesulfonate (SSS), the comprehensive performance of cement slurry prepared by the new oil well cement fluid loss additive was evaluated by laboratory test. The results show that the cement slurry filtration can be controlled within 50 ml according to API measurement standard by adding this fluid loss additive and the temperature tolerance is up to 180 °C. With the improved water separation resistance, longer thickening time and 36% saline tolerance, this fluid loss additive should be further widely used.

Key words: oil well cement; fluid loss additive; hightemperature cement slurry

降失水剂作为油井水泥最重要的一种外加剂,其能控制水泥浆中的液体滤失到渗透性地层,从而使水泥浆保持相对稳定的水灰比。降失水剂的使用,会影响到固井施工质量和油井的产能等许多方面^[1-2]。现在,固井中应用的共聚物降失水剂大多是用丙烯酰胺(AM)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主要单体。降失水剂分子中的酰胺基团,在水泥浆温度>75 °C时会剧烈水解,生成羧基,羧基具有吸附作用,延缓水泥浆凝固,甚者过度缓凝^[3-4]。另外,由于易水解基团的存在,造成了高温时降失水剂水解,水泥浆控失水能力降低^[5-8]。为了解决这一问题,本文合成了在高温及含盐条件下综合性能优良的 AA/DMAA/AMPS/AM/SSS 五元聚合物降失水剂,并对相关性能做了评价。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料:丙烯酸(AA),工业级,济南远祥化工有限公司;丙烯酰胺(AM)、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)、对苯乙烯磺酸钠(SSS),工业级,上海德茂化工有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业级,寿光松川化工有限公司;过硫酸铵、亚硫酸钠、氢氧化钠、氯化钠,分析纯,天津光复精细化工有限公司;G 级嘉华油井水泥、石英砂、缓凝剂 DZH,中石化石油工程技术研究院;去离子水。

仪器:TLJ-2 型搅拌器、DF-101S 型恒温加热磁力搅拌器、250 mL 四口烧瓶、OWC-9360UD 型恒速搅拌器、Thermo IR200 型红外光谱分析仪、OWC-9710 型高温高压失水仪、TG-1220C 型常压稠化仪、Chandler 8040 型高温高压稠化仪、Chandler 4207D 型抗压强度分析仪等。

1.2 降失水剂的合成

按比例称取一定量的 AA、DMAA、AMPS、AM 和 SSS 至四口烧瓶中,并加入适量去离子水,搅拌

收稿日期:2018-01-03; 修回日期:2018-01-22

基金项目:国家科技重大专项专题“塔河油田深井尾管固井技术”(编号:2011ZX05031-004-002)

作者简介:詹美玲,女,汉族,1984 年生,化学专业,硕士,从事井筒工程相关研究工作,北京市朝阳区北辰时代大厦 520 室,zhanml.sripe@sinopec.com。

溶解。加入适量 NaOH 调节溶液的 pH 值约等于 7,同时加热水浴到 50 ℃,保持 30 min。搅拌状态下,加入少量的亚硫酸氢钠和过硫酸铵,50 ℃下反应 3 h,冷却至室温,得到降失水剂 DZF,固相含量约 30%。该分子结构中,磺酸盐基团单体(AMPS/SSS)为抗盐、耐温组分;丙烯酸(AA)中的羧基增强分子与水泥颗粒或水泥凝胶表面的吸附。同时,分子中减少了丙烯酰胺(AM)单体的用量,新增耐温和抗盐性强的 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)单体(DMAA 单体因甲基的空间位阻的存在,在碱性条件下不易水解,增强了耐温性)。

1.3 降失水剂结构表征和性能测试

合成的降失水剂 DZF,用丙酮萃取后干燥,以红外表征结构。

用失水仪测试失水性能,用稠化仪测试稠化性能^[9-11]。(1)配制水泥浆:各种外加剂加量为占水泥干灰的质量百分数;水灰比 0.44;温度 > 110 ℃

时,加入 35%的硅粉。(2)失水量的测定:按 API 标准,水泥浆在常压稠化仪中养护 20 min,然后放入失水仪中,在设计实验温度下测定失水量。(3)抗压强度的测定:常压养护釜中养护直径 2.54 cm × 2.54 cm 的水泥模块,脱模后,测定水泥块抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 降失水剂 DZF 的 IR 分析

通过红外光谱分析测试分离提纯处理后的 DZF,如图 1 所示。由结果可知,3396.33 cm⁻¹峰是 AMPS 中 NH 的伸缩振动峰;2931.25 cm⁻¹峰是 -CH₂的伸缩振动峰^[12];1568.77 cm⁻¹峰是 -CON- 的特征吸收峰;1405.45 cm⁻¹峰是 C-N 的伸缩振动峰;1311.58、1218.71 及 1045.25 cm⁻¹峰是 SO₃H 的特征峰;1635~1620 cm⁻¹未见 C=C 的特征峰,图谱表明聚合反应完全。

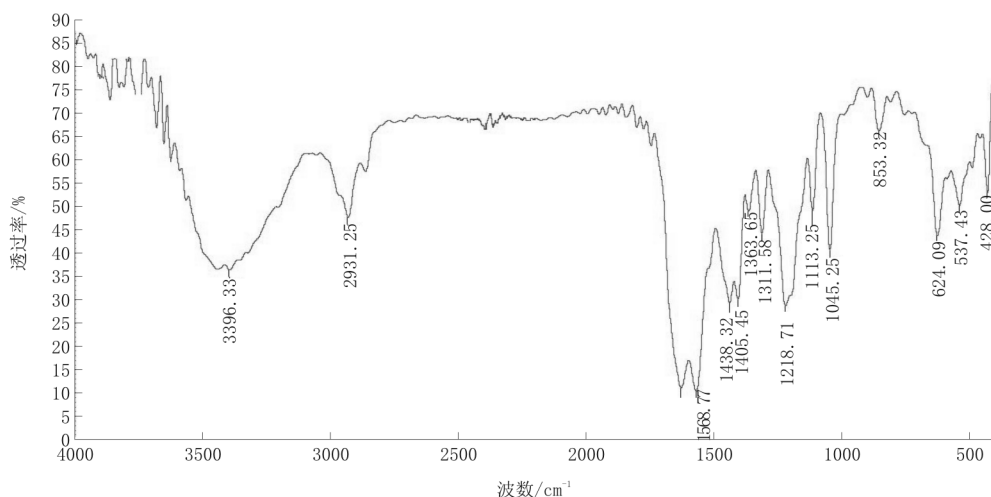


图 1 DZF 的红外光谱图

2.2 降失水剂 DZF 的性能测试

2.2.1 DZF 的降失水性能

水泥浆密度 1.88 g/cm³(G 级嘉华油井水泥),当温度 ≥ 110 ℃,加入 35%硅粉及 1%缓凝剂 DZH。考察不同温度下,不同 DZF 加量时水泥浆的失水量。结果如表 1 所示。

由表 1 的数据可以看出,(1)在加量 3%~6%下,30~180 ℃的范围内,DZF 能将水泥浆的失水量控制在 50 mL/30 min 以内;(2)当温度 ≤ 80 ℃,DZF 加量为 3%,水泥浆的失水量 < 50 mL/30 min;(3)当温度 ≤ 180 ℃,DZF 加量为 6%,水泥浆的失水量 < 50 mL/30 min;(4)当温度为 100 ℃时,

表 1 不同温度下的降失水性能测试结果

序号	温度/℃	DZF 加量/%BWOC	API 失水量/[mL·(30 min) ⁻¹]	序号	温度/℃	DZF 加量/%BWOC	API 失水量/[mL·(30 min) ⁻¹]
1	30	3	32	11	100	6	27
2	50	3	35	12	120	4	61
3	60	3	44	13	120	5	53
4	80	3	47	14	120	5.5	40
5	90	3	62	15	120	6	38
6	100	3	65	16	120	6.5	29
7	100	3.5	43	17	130	6	42
8	100	4	39	18	150	6	45
9	100	4.5	33	19	160	6	46
10	100	5	30	20	180	6	49

注:BWOC,占干粉水泥的质量的比重,下同。

DZF 加量 $\geq 3.5\%$, 水泥浆的失水量 $< 50 \text{ mL}/30 \text{ min}$, 且随 DZF 用量的增加, 失水量会逐步降低; (5) $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 水泥浆中加入大于 5.5% 的 DZF 后失水量能控制在 $50 \text{ mL}/30 \text{ min}$ 内。

2.2.2 DZF 的耐盐性能

特殊地区、区块的固井施工, 需要降失水剂有一定的抗盐能力^[13]。本文测试了降失水剂 DZF 在 NaCl 质量分数为 18% 和 36% 时, 对应的含盐水泥浆 API 失水性能。条件设定为: 水泥浆密度 $1.88 \text{ g}/\text{cm}^3$, 温度 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试压力 6.9 MPa , 降失水剂 DZF 的加量 $6\% \text{ BWOC}$, 结果见表 2。

表 2 不同 NaCl 加量水泥浆体系的性能测试结果

加量/ %	沉降稳定性/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	自由 液/ mL	93 $^\circ\text{C}$ 流变性/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	失水量/ $(\text{mL} \cdot$ $(30 \text{ min})^{-1})$
0	1.88/1.88/1.88	0	197/110、84/52、9/4	41
18	1.88/1.88/1.88	0.1	180/101、72/45、8/4	35
36	1.88/1.88/1.88	0.2	175/93、66/42、6/4	31

由表 2 中数据可以看出, 降失水剂 DZF 抗盐性能优良。在 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 当降失水剂加量为 6% , NaCl 加量为 18% 和 36% 时, 水泥浆的失水量均在 $50 \text{ mL}/30 \text{ min}$ 以内, 且该数值均小于不加 NaCl 时的失水量。这表明合成的降失水剂 DZF 具有优异的抗盐能力。数据表明, 随着 NaCl 加量的增加, 盐对 DZF 聚合物分子的盐析作用增强, DZF 在水中的电离程度降低, 趋向于沉淀在水泥颗粒的表面, 使其表面的降失水剂吸附层增厚, 进而降低失水量; 于此同时, 由于体相中 DZF 聚合物分子电离程度和浓度降低, 增粘作用下降, 水泥浆自由液会略有增加。

2.2.3 DZF 对水泥石强度的影响

用不同降失水剂 DZF 加量的水泥浆, 制备成标准模块, 在不同温度下养护 24 h , 测定其形成水泥石的抗压强度, 结果如表 3 所示。

表 3 水泥石抗压强度试验结果

样品	温度/ $^\circ\text{C}$	DZF 加量(180 L)/ $\% \text{ BWOC}$	抗压强度(24 h)/ MPa
净浆	室温	0	5.4
加 DZF	室温	3	8.7
净浆	90	0	26.2
加 DZF	90	3	24.9
加 DZF	90	4	23.6
加 DZF	90	6	21.5

由表 3 中的数据可以看出, 水泥浆中加入降失水剂 DZF 后, 水泥石抗压强度略有下降。且随着 DZF 加入量的增加, 抗压强度下降程度会略有增

大。这主要是由于降失水剂分子会吸附在水泥颗粒的表面, 对水泥的水化进程有轻微的延缓作用。

2.2.4 DZF 对稠化时间的影响

不同温度下, 不同 DZF 加量时的水泥浆稠化时间见表 4。

表 4 DZF 对稠化时间的影响

温 度/ $^\circ\text{C}$	DZF 加量 (180 L)/ $\% \text{ BWOC}$	稠化 时间/ min	游离 水/ mL	温 度/ $^\circ\text{C}$	DZF 加量 (180 L)/ $\% \text{ BWOC}$	稠化 时间/ min	游离 水/ mL
75	0	89	3.5	100	6	128	0
75	3	92	0	120	0	40	3.5
100	0	76	3.2	120	4	48	0
100	4	121	0	120	6	53	0

由表 4 可知, 降失水剂能略微延长水泥浆的稠化时间。此缓凝作用是因为降失水剂分子对水泥颗粒表面的吸附, 延缓了水泥的水化。同时, 由于 DZF 聚合物分子对体相的增粘作用使得水泥浆的游离水减少, 这有利于改善水泥浆的稳定性。

2.3 不同密度水泥浆体系的降失水性能

$130 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 考察降失水剂 DZF 加量 6% 时, 对不同密度水泥浆体系的应用性能影响, 结果如表 5 所示。从表 5 中数据可以看出, 各密度水泥浆的自由液为零, 浆体沉降稳定性(水泥浆上中下三层密度的均一性)和流变性能良好, 失水量 $< 50 \text{ mL}/30 \text{ min}$, 能够满足固井施工作业应用。

表 5 不同密度水泥浆体系性能

密度/ $(\text{g} \cdot$ $\text{cm}^{-3})$	沉降稳定性/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	自由 液/ mL	93 $^\circ\text{C}$ 流变性/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	失水量/ $(\text{mL} \cdot$ $(30 \text{ min})^{-1})$
1.50	1.50/1.50/1.50	0	121/61、55/36、10/4	42
1.88	1.88/1.88/1.88	0	252/151、109/62、8/4	40
2.35	2.35/2.35/2.35	0	240/133、97/50、8/4	37

注: $1.50 \text{ g}/\text{cm}^3$ 是粉煤灰水泥浆^[14-15]; $1.88 \text{ g}/\text{cm}^3$ 为常规水泥浆; $2.35 \text{ g}/\text{cm}^3$ 为锰矿粉和赤铁矿水泥浆。

3 结论

(1) 通过自由基聚合合成了在高温及含盐条件下综合性能优良的 AA/DMAA/AMPS/AM/SSS 五元共聚物降失水剂 DZF, 并评价了其性能。

(2) 温度 $30 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$, DZF 加量 $3\% \sim 6\%$ (BWOC) 时, 水泥浆的失水量 $< 50 \text{ mL}/30 \text{ min}$; DZF 具有较好的抗盐性能; DZF 使水泥浆的抗析水能力增强, 稠化时间略有延长; DZF 使水泥石抗压强度稍有降低。

(下转第 52 页)