

接枝改性聚乙烯醇的合成及性能评价

刘学鹏^{1,2}, 张明昌¹, 丁士东¹, 刘 伟¹, 汪晓静¹

(1. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101; 2. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘 要:聚乙烯醇(PVA)作为油井水泥降失水剂,适用温度较低($<120\text{ }^{\circ}\text{C}$),难以满足高温固井的需求。以 PVA1788、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和交联剂乙二醇等为原料,合成了一种油井水泥降失水剂接枝改性聚乙烯醇(PVA-1)。室内试验评价了添加降失水剂 PVA-1 的水泥浆的耐温性能、流变性能、稠化性能、抗压强度和防气窜性能等。试验结果表明,加有降失水剂 PVA-1 的水泥浆 API 失水量可以控制在 50 mL 以下,抗温能力接近 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;加有 PVA-1 的水泥浆稠化时间稍有延长,抗压强度不降低,抗析水能力增强;其与分散剂 DZS 和缓凝剂 DZH 的配伍性良好,还能提高水泥浆的防气窜能力。综合分析认为,合成的 PVA-1 能够满足 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下高温固井的需求。

关键词:降失水剂 聚乙烯醇 接枝改性 水泥浆性能

中图分类号:TE256⁺.6;TE256⁺.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2012)03-0058-04

Synthesis and Properties of a High-Temperature Grafting Polyvinyl Alcohol Fluid Loss Additive

Liu Xuepeng^{1,2}, Zhang Mingchang¹, Ding Shidong¹, Liu Wei¹, Wang Xiaojing¹

(1. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, 100101, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing, 102249, China)

Abstract: As fluid loss additive for oil well cement, polyvinyl alcohol(PVA) is not suitable for formations above $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, a novel oil-well cement fluid loss additive(PVA-1), chemically cross-linked polyvinyl alcohol(PVA) was synthesized from PVA, 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid(AMPS), N-vinyl-2-pyrrolidone(NVP), and cross-linking agent. The properties(water-loss control property, rheology, thickening curve, thickening time, free water, compressive strength and static gelling strength) of the cement slurry with PVA-1 were evaluated. The results show that the API fluid loss of the cement slurry with PVA-1 can be controlled under 50 mL, while its temperature tolerance is next to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; the cement slurry with PVA-1 has slightly longer thickening time, no reduction in compressing strength and improved water precipitation resistance; moreover, the fluid loss additive (PVA-1) is highly compatible with dispersing agent DZS and retarder DZH, and can improve gas channeling of slurry. The study shows that PVA-1 can meet the requirements of high temperature cementation at nearly $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: fluid loss additive; polyvinyl alcohol; graft modification; cement slurry property

作为油井水泥降失水剂的聚乙烯醇(PVA)具有价格适中、对缓凝时间和抗压强度影响小、有一定成膜防气窜作用等优点,但未改性的 PVA 降失水效率低,加量大,只能用于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的地层中^[1-4]。关于 PVA 改性、提高其使用温度的研究,国外始于 20 世纪八九十年代^[5-6],国内该方面的研究工作也在近些年有了很大进展,相关产品也被广泛应用。

收稿日期:2011-11-04;**改回日期:**2012-04-17。

作者简介:刘学鹏(1982—),男,山东栖霞人,2010 年获中国科学院胶体与界面化学专业博士学位,在站博士后,主要从事固井助剂的研发工作。

联系方式:(010)84988238, lxpj@tju.edu.cn。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”之专题“海相油气井固井完井技术”(编号:2011ZX05005-006-004)部分研究内容。

目前,PVA 改性主要有 2 条途径,一是硼酸、钛酸、铬酸或相应的无机盐交联改性^[7-10],一是戊二醛交联改性^[4-5,11],这 2 种改性方法的主要目的均是使其能够在交界处形成低渗透耐温薄膜。在固井施工中,广泛使用的 PVA 类降失水剂绝大多数是化学交联改性产品,使用温度 70~120 ℃^[1-4,12-13],难以满足高温固井需求。为此,笔者采用 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)等对 PVA 接枝改性,再以交联剂乙二醛交联,得到一种能够在 150 ℃下使用的高温降失水剂 PVA-1,并对其在水泥浆中的综合性能进行了评价。

1 PVA-1的合成

1.1 合成原料

PVA1788(阿拉丁试剂,98%);2-丙烯酰胺-2-

甲基丙磺酸(AMPS,阿拉丁试剂,98%);N-乙烯基吡咯烷酮(NVP,北化试剂,50%);乙二醛(北化试剂,50%);丙烯醛(北化试剂,50%);氢氧化钠(北化试剂,分析纯);浓盐酸(北化试剂,37%);甲醛(北化试剂,35%~40%);蒸馏水。

1.2 合成方法

将部分水解的 PVA1788 配成 7%~8% 的水溶液,加入定量丙烯醛后,在 60~70 ℃ 温度下搅拌 20 min;用浓盐酸调整 pH 值为 4~5,继续搅拌 1 h;加入定量 AMPS 单体、NVP 单体和氧化-还原体系引发剂引发聚合 3 h,得中间体 I (见图 1)。然后,加入定量交联剂乙二醛,在 60~70 ℃ 温度下继续搅拌 1 h,用 NaOH 调整 pH 值为 7~8,冷却至室温,加入少量甲醛溶液,得到无色透明液体 PVA-1。

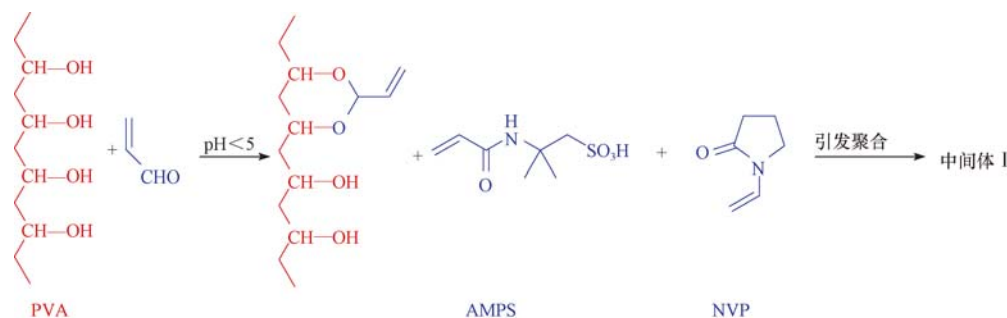


图 1 中间体 I 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for intermediate I

2 PVA-1综合性能评价

水泥浆水灰比为 0.44,密度为 1.89 kg/L。失水量、流变性、抗压强度、稠化时间和游离水等指标均参照 SY/T 5504.2—2005 测定。

2.1 耐温性能

在不同温度下测量降失水剂 PVA-1 的降失水性能,结果见表 1。

由表 1 可知,降失水剂 PVA-1 在室温至 150 ℃ 温度范围内均保持优良的降失水性能。这说明经接枝改性得到的降失水剂 PVA-1 能满足 150 ℃ 以内控制水泥浆失水的需求,并且该降失水剂较传统 PVA 产品 120 ℃ 的耐温上限提高了 30 ℃,而同等温度下降失水剂的用量没有明显增加^[1]。

表 1 不同温度下添加了 PVA-1 的水泥浆的降失水性能

Table 1 Water-loss control property of the cement slurry with PVA-1 at various temperatures

温度/℃	PVA-1 加量 ¹⁾ , %	API 失水/mL
室温	0.35	18
50	0.35	21
100	0.40	33
125	0.45	39
135	0.55	37
145	0.75	46
148	0.75	49
150	0.80	49

注:水泥浆基浆为嘉华 G 级油井水泥(500.0 g)+35.00% 石英砂(≥120 ℃ 时添加)+1.00% 分散剂 DZS+0.50% 缓凝剂 DZH+自来水(水灰比 0.44)。

1) 相对于水泥的质量分数,下同。

2.2 流变性能

以 PVA-1 为降失水剂、DZS 为分散剂、DZH 为缓凝剂,测试了不同温度下 3 组不同配方水泥浆的

流变性能,结果见表2。

由表2数据可以看出,添加了PVA-1水泥浆的

流性指数大于0.7,API失水小于50 mL,流变性能良好。

表2 添加了PVA-1水泥浆的流变性能

Table 2 Rheological property of the cement slurry with PVA-1

水泥浆	密度/($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	剪切读数	流性指数	稠度系数/($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)	API失水 ¹⁾ /mL
1	1.89	100	92/73/39/14/6	0.779 7	0.363 5	33
2	1.89	120	81/62/36/11/4	0.736 8	0.418 2	29
3	1.88	145	78/51/31/12/4	0.838 3	0.213 8	44

注:水泥浆配方1为嘉华G级水泥+0.1%稳定剂+0.4%PVA-1+0.8%DZS+0.8%DZH+自来水(水灰比0.44),配方2为嘉华G级水泥+0.10%稳定剂+0.45%PVA-1+0.80%DZS+1.10%DZH+35.00%石英砂+自来水(水灰比0.44),配方3为嘉华G级水泥+0.10%稳定剂+0.80%PVA-1+0.80%DZS+1.80%DZH+35.00%石英砂+自来水(水灰比0.44)。

1) 为6.9 MPa压力条件下30 min的数据。

2.3 稠化性能和游离水量

在140 $^{\circ}\text{C}$ 、80 MPa条件下进行降失水剂PVA-1的稠化试验,并测其稠化曲线。试验用水泥浆配方:嘉华G级油井水泥(500.0 g)+35.00%石英砂+0.10%稳定剂+0.45%降失水剂PVA-1+0.50%分散剂DZS+1.00%缓凝剂DZH+自来水(水灰比0.44)。试验结果如图2所示。

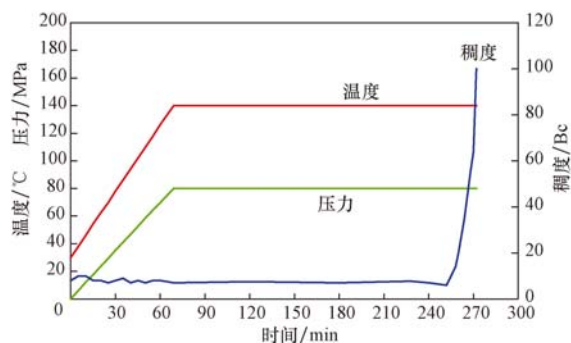


图2 添加了PVA-1水泥浆的稠化曲线

Fig. 2 Thickening curve of the cement slurry with PVA-1

从图2可以看出,加入降失水剂PVA-1后,水泥浆初始稠度为7 Bc左右,稠化曲线良好。说明整个稠化过程中,PVA-1与其他外加剂配伍性良好,浆体稳定,能够满足固井施工需求。

在75和90 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下做净浆与加入降失水剂PVA-1水泥浆的稠化时间和游离水性能对比试验,结果见表3。

从表3可以看出,加入降失水剂PVA-1后,水泥浆的稠化时间较原浆稍有延长。这种轻微的缓凝作用可能是由于PVA分子的羟基吸附在水泥颗粒表面后,在一定程度上屏蔽了水泥颗粒和水的接触、降低了水化速度所致。加入PVA-1后,水泥浆的游离水为0,说明这类降失水剂对于改善水泥浆的稳定性有明显作用。

表3 PVA-1对水泥浆游离水和稠化时间的影响

Table 3 The effect of PVA-1 on the free water and thickening time of the cement slurry

水泥浆	温度/ $^{\circ}\text{C}$	稠化时间/min	游离水/mL
基浆	75	307	96.0
基浆+0.75% PVA-1		129	0
基浆	90	85	1.6
基浆+0.75% PVA-1		101	0

注:水泥浆基浆为嘉华G级油井水泥+自来水(水灰比0.44)。

2.4 抗压强度

按相关国家标准的要求将制备好的水泥浆分别在75和99 $^{\circ}\text{C}$ 条件下常压养护24 h,测试其抗压强度,结果见表4。

表4 水泥石抗压强度试验结果

Table 4 The result of compressive strength test

水泥浆	温度/ $^{\circ}\text{C}$	24 h后抗压强度/MPa
基浆	75	10.2
基浆+0.75% PVA-1	75	11.1
基浆	99	13.4
基浆+0.75% PVA-1	99	15.3

注:基浆配方为嘉华G级油井水泥+0.5%分散剂+1.0%缓凝剂+自来水(水灰比0.44)。

由表4可知,水泥浆中加入PVA-1后水泥石的抗压强度稍有增大,但增幅很小。

2.5 防气窜性能

固井作业时,井内液柱压力不平衡会造成地层流体侵入环空,发生气窜,而水泥浆能否防止早期环空气窜,主要取决于水泥浆静胶凝强度的增加速度和控制失水的能力。井下水泥浆静胶凝强度增加得越快,气窜的概率越小^[14]。在75 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下添

加 0.55% PVA-1,进行了水泥浆静胶凝强度试验,结果如图 3 所示。

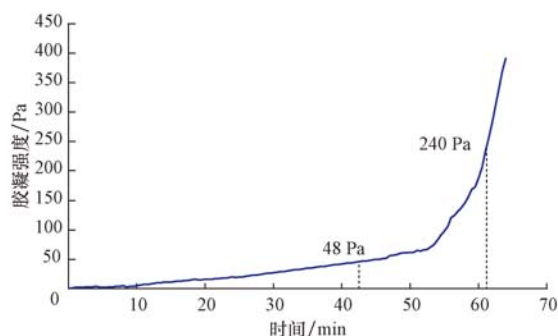


图 3 添加了 PVA-1 水泥浆的静胶凝强度曲线

Fig. 3 Static gelling strength curve of the cement slurry with PVA-1

由图 3 可知,仅加入 0.55% 的 PVA-1,就能明显提高水泥浆静胶凝强度的增速,胶凝强度从 48 Pa 到 240 Pa 的时间仅为 20 min 左右。由此可知,配制的水泥浆中加入 PVA-1 后不仅降失水能力增强,而且加快了静胶凝强度的增长速度,因此 PVA-1 可以增强水泥浆的防气窜能力。

3 结 论

1) 利用接枝改性的 PVA 分子进行化学交联,合成了一种油井水泥降失水剂 PVA-1。合成的降失水剂较传统化学交联改性产品耐温能力提高近 30 ℃,且添加了该降失水剂的水泥浆的 API 失水量可以控制在 50 mL 以下。

2) 合成的降失水剂 PVA-1 与分散剂 DZS 和缓凝剂 DZH 具有良好的配伍性,能使水泥浆的稠化时间稍有增长,抗析水能力增强,且抗压强度不降低,还能提高固井水泥浆的防气窜能力。

3) 通过接枝改性,改善了 PVA 分子本身的结构性能,增强其耐温性,扩展其应用范围,能够满足高温固井的需求。

参 考 文 献

References

- [1] 马开华,姜向东,李枫,等. LDAM 低密度防气窜水泥浆体系的研究与应用[J]. 石油钻采工艺, 2000, 22(1): 22-26.
Ma Kaihua, Jiang Xiangdong, Li Feng, et al. Study on a light cement slurry system and its application in gas migration area [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2000, 22(1): 22-26.
- [2] 陈涓,彭朴. 一种油井水泥降失水剂组合物: 中国, 01130979. 2 [P]. 2003-04-02.
Chen Juan, Peng Pu. A composite for fluid loss additive in oil well cement; CN, 01130979. 2[P]. 2003-04-02.
- [3] 陈涓,彭朴,汪燮卿. 化学交联聚乙烯醇的降滤失机理[J]. 油田化学, 2002, 19(2): 101-104, 117.
Chen Juan, Peng Pu, Wang Xieqing. Mechanisms involved in fluid loss control of oilwell cement slurries by chemically crosslinked polyvinyl alcohol [J]. Oilfield Chemistry, 2002, 19(2): 101-104, 117.
- [4] 陈涓. 固井水泥降失水剂结构与性能关系的研究[D]. 北京: 中国石化石油化工科学研究院, 2002.
Chen Juan. Relation between structures and performance of fluid loss additives in oil cement [D]. Beijing: Sinopec Corporation Research Institute of Petroleum Processing, 2002.
- [5] Roland A, Pierre M, Joseph J, et al. Chemically crosslinked Polyvinyl Alcohol (PVA), process for synthesizing same and its applications as a fluid loss control agent in oil fluids; EP, 0705850A1[P]. 1994-04-10.
- [6] Moran L K, Murray T R. Well cement fluid loss additive and method; US, 5009269A[P]. 1991-04-23.
- [7] 陆屹. PVA 作为油井水泥降失水剂的实验研究与机理探讨[D]. 南充: 西南石油学院石油工程学院, 2003.
Lu Yi. Mechanisms involved in fluid loss control of oilwell cement slurries by polyvinyl alcohol [D]. Nanchong: Southwest China Petroleum Institute, College of Petroleum Engineering, 2003.
- [8] 陆屹,胡星琪,刘勇. 一种新型油井水泥降失水剂的室内评价[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(6): 19-21.
Lu Yi, Hu Xingqi, Liu Yong. The laboratory evaluation of a new filtrate reducer for slurry [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(6): 19-21.
- [9] 李本旭,苏如军,任曙云,等. 低温早强降失水剂 G302A 的研究与应用[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(增刊 1): 84-86.
Li Benxu, Su Rujun, Ren Shuyun, et al. Research on multifunctional fluid loss reducer G302 and its in-situ application [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(supplement 1): 84-86.
- [10] Wise E T, Weber S G. A simple partitioning model for reversibly cross-linked polymers and application to the poly(vinyl alcohol)/borate system ("slime") [J]. Macromolecules, 1995, 28(24): 8321-8327.
- [11] Tang C, Saquing C D, Harding J R, et al. In situ cross-linking of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers [J]. Macromolecules, 2010, 43(2): 630-637.
- [12] 陈道元,李韶利,杨昌勇,等. M83S 油井水泥降失水剂的性能评价[J]. 钻井液与完井液, 2004, 21(6): 12-14.
Chen Daoyuan, Li Shaoli, Yang Changyong, et al. Performance assessment of filtrate reducer M83S for oil well cement [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2004, 21(6): 12-14.
- [13] 彭雷,房恩楼,张敬涛,等. 交联聚乙烯醇的防窜机理及应用[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(3): 39-44.
Peng Lei, Fang Enlou, Zhang Jingtao, et al. Anti-channeling mechanism and application of Crosslinked Poly Vinyl Alcohol [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2007, 24(3): 39-44.
- [14] Nelson E B. Well cementing [M]. Amsterdam: Elsevier, 1990: 200-208.