

文章编号:1673-5005(2011)01-0151-04

抗温环保型降滤失剂改性玉米淀粉的合成与评价

迟姚玲¹, 郑力会², 冀德坤¹, 易玉峰¹, 范成伟³, 丁福臣¹, 赖作龙¹

(1. 北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 102617; 2. 中国石油大学 石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;
3. 乌鲁木齐石油化工总厂 西峰工贸总公司, 新疆 乌鲁木齐 830019)

摘要:采用接枝共聚方法在淀粉链状结构上引入丙烯酰胺和丙磺酸单体, 优化其反应工艺, 得到改性淀粉; 用热重法分析产物热稳定性能; 通过淡水实验、抗高温实验、抗盐实验和抗钙实验评价改性淀粉的降滤失性能。结果表明: 改性淀粉在 280 ℃ 时开始分解; 当改性淀粉添加量为 1.3% 时降滤失性能良好; 改性淀粉是一种热稳定性较好、抗盐抗钙能力较强、同时兼有无毒环保、成本低等优点的降滤失剂原料。

关键词:钻井液; 抗温; 降滤失剂; 改性淀粉

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1673-5005.2011.01.030

Preparation and evaluation of fluid loss reducer of heat-resistant and environment friendly modified starch

CHI Yao-ling¹, ZHENG Li-hui², JI De-kun¹, YI Yu-feng¹,
FAN Cheng-wei³, DING Fu-chen¹, LAI Zuo-long¹

(1. College of Chemical Engineering in Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;
2. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
3. Xifeng Industrial and Commerical Company, Urumqi Petrochemical Complex Factory, Urumqi 830019, China)

Abstract: The AM monomer and AMPS monomer were introduced to the starch's chain structure by graft copolymerization. The modified starch was obtained after drying. The product's heat stability was investigated by TG-DTA. On the basis of evaluation criterion for the fluid loss reducer, the filtration loss property of modified starch was evaluated by the freshwater experiment, heat resistant experiment, salt resistant experiment and calcium resistant experiment. The results show that the fluid loss reducer decomposes at 280 ℃. The fluid loss reducer has good filtration property when its weight percent is 1.3%. The fluid loss reducer has heat stability, salt resistant and calcium resistant capability. The modified starch is one of environment friendly drilling fluid additives.

Key words: drilling fluid; heat resistant; fluid loss reducer; modified starch

淀粉接枝共聚物是一类重要的淀粉改性产品, 主要用作高吸水树脂等方面^[1-2]。改性淀粉作为石油开发钻井液降滤失剂, 具有较强的抗盐抗钙性, 可保护油层不受钻井液的污染, 起着携带钻屑及使泥饼致密的作用。改性淀粉可生物降解, 不会污染环境^[3-10]。抗高温环保型改性玉米淀粉的特点是在淀粉骨架上引入能够抗温抗盐的稳定基团, 从而得到一种新的接枝共聚物。笔者采用接枝共聚方法在淀

粉链状结构上引入丙烯酰胺(AM)和丙磺酸(AMPS)单体, 并考察其热稳定性能和降滤失性能。

1 实 验

1.1 实验原料与仪器

实验所用丙烯酰胺和丙磺酸为工业一级产品, 淀粉为市售玉米淀粉, 氢氧化钠、除氧剂和引发剂均为分析纯试剂。

收稿日期:2010-09-15

基金项目:国家自然科学基金项目(200906005); 国家科技重大专项课题(2008ZX05024-04-005, 2008ZX05036-003, 2008ZX05062)

作者简介:迟姚玲(1976-), 女(汉族), 山东莱西人, 讲师, 博士, 从事资源再利用研究。

所用仪器包括:GJD-B12K 型变频高速搅拌机、ZNN-D6 型旋转黏度计、ZNS-1 型泥浆失水量测定仪、GW300 型变频高温滚子加热炉和 GGS42-2 型高温高压失水量测定仪,前 4 种仪器均由青岛同春石油仪器有限公司生产,后一种仪器由青岛胶南同春石油机械厂生产。

1.2 改性淀粉的合成

称取一定量的玉米淀粉于反应器中,加入 150 mL 的水将其调成浆状,在 70 ℃下糊化 1.5 h,取出冷却至室温。将一定量的 AMPS 溶解在 30 mL 水中,用氢氧化钠调 pH 值至 6~7,加入定量的 AM,搅拌至完全溶解后与糊化淀粉混合均匀,升温至 65 ℃。因为此反应是自由基聚合反应,氧气的存在会有明显的阻聚作用,且能形成不活泼的过氧自由基,这种自由基会形成分子量较低的共聚物,因此反应要在无氧条件下进行,可在此时加入除氧剂,逐渐可看到混合液变透明、黏度增加,加入引发剂后迅速搅拌至均匀,在容器中充氮气保护,恒温静置 2~3 h 后,得到凝胶状产物。

1.3 产物后处理

由于采用溶液聚合方式,水作为反应介质,得到的凝胶状产物中含有水分,可能还含有未反应的单体,在进行分析时,这些残留物的存在会对分析结果产生影响,可以利用索式抽提器来提纯产品用于特征分析。

作为降滤失剂,改性淀粉的纯度并不是要求很高,少量的杂质存在对使用性能没有太大的影响,可以不经提纯,这样可以节约生产成本。另外,未反应的 AM 和 AMPS 也可以发生均聚,生成的聚合物同样也有降滤失作用,所以在产物后续处理过程中,可以不进行提纯。合成的产品黏度较大,若含有较多的水分,应先进行初步干燥,干燥设备选用真空干燥箱,经过初步干燥以后,可以取出剪碎,这样有利于胶团中水分的散失,剪碎至一定尺寸,当产物干燥完全后,用万能粉碎机粉碎产物后过筛,为了防止粉末状的产物潮解吸湿,应及时密封包装。由于合理多级分散的颗粒分布和易于变形的胶体颗粒可以形成低渗透率的滤饼,所以要求粉碎后的产物要具有比较宽的尺寸分布^[11]。

2 改性淀粉性能评价

2.1 淡水实验

制备 6 份 4% 的膨润土悬浮液:在盛有 350 mL 蒸馏水的高速搅拌杯中,加入 1.0 g 碳酸氢钠和

14.0 g 膨润土,用高速搅拌机搅拌 5 min,取下容器,刮下黏附在容器壁上的膨润土,继续搅拌 15 min (累积搅拌时间为 20 min)后,水化 24 h 待用^[12]。

测定其中 1 份悬浮液的 API 滤失量(标准滤失量),在其余的 5 份悬浮液中加入质量百分比不同的改性淀粉,用高速搅拌机搅拌 20 min,其中应间断两次以刮下黏附在容器壁上的改性淀粉。测其常温流变性和 API 滤失量,结果见表 1。

表 1 淡水条件下改性淀粉的性能

Table 1 Property of modified starch in freshwater			
改性淀粉 加量 $w/\%$	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API 滤失量 V/mL
0.0	8.0	4.0	22.0
0.5	31.5	13.0	10.2
0.7	39.0	17.0	9.8
1.0	49.0	21.0	9.0
1.3	54.5	22.0	8.7
1.5	67.0	27.0	8.0

由表 1 可以看出,合成的改性淀粉降滤失性能良好且加量小,虽然黏度较大,但在实际应用中,可以通过加入其他处理剂得到改善。可将铵盐与此降滤失剂按 1:1 的进行复配评价,降黏效果很好,而且降滤失性能有所提高。在测 API 滤失量实验中,未加改性淀粉时,滤失量较大,滤液浑浊,形成的滤饼厚而脆,随着改性淀粉加量增加,形成的滤饼薄而致密,韧性好。从滤液流速情况来看,刚开始比较快,且滤液不清澈,随后速度立即减慢,滤液逐渐变清,这说明滤饼形成的速度很快,而且降滤失性能明显。

2.2 抗高温实验

制备 5 份 4% 的膨润土悬浮液,加入不同量的改性淀粉,用高速搅拌机搅拌 20 min,其中应间断 2 次以刮下黏附在容器壁上的改性淀粉。将 5 份加入不同量改性淀粉的 4% 膨润土基浆在 150 ℃下热滚 16 h,为了避免在高温下淀粉氧化分解和剧烈沸腾,热滚前应在高温罐中充入 690 kPa 的氮气,在浆液中加入少量的亚硫酸氢钠和戊二醛以除氧和杀菌,评价其常温流变性和 API 滤失量,结果见表 2。

表 2 热滚后改性淀粉的性能

Table 2 Property of modified starch after treatment of heat			
改性淀粉 加量 $w/\%$	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API 滤失量 V/mL
0.5	6.0	6.0	12.5
0.7	6.5	6.0	11.8
1.0	6.0	6.5	10.7
1.3	7.0	4.0	8.9
1.5	8.0	7.0	8.6

从表 2 中可以发现,经过 150 ℃高温热滚后的

产品黏度降低幅度较大,但是其降滤失性能影响不大,说明此类降滤失剂在 150 ℃ 高温环境下,仍具有良好的降滤失性能,在 API 滤失量测定实验中,形成的滤饼薄而致密,韧性好。

2.3 抗盐实验

(1)4% 盐水实验。取 6 份基浆,其中一份作为空白样,另外 5 份加入不同量的改性淀粉,高速搅拌 20 min 后均加入 14 g NaCl,再测定常温中压性能,结果见表 3。

表 3 加 4% 盐水后改性淀粉的性能
Table 3 Property of modified starch in salty water of 4%

改性淀粉 加量 $w/\%$	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API 滤失量 V/mL
0.0	4.5	2.0	65.0
0.5	9.5	5.0	19.5
0.7	13.0	6.0	12.0
1.0	14.0	8.0	11.8
1.3	18.5	9.0	8.3
1.5	19.5	11.0	8.0

对比表 3 和表 1 可以看出,在盐水环境下,体系黏度下降,降滤失作用有一个变化趋势:在改性淀粉低加量条件下,滤失量变大;随着改性淀粉加量的增加,滤失量逐渐减小,黏度也逐渐增加;在改性淀粉加量为 1.3% 时,滤失量小于相同加量的淡水体系。在加盐搅拌后,浆液会出现大量泡沫,这时可滴加几滴消泡剂,以免泡沫对评价结果造成影响。

(2)饱和盐水实验。在饱和盐水环境下,评价改性淀粉常温中压性能,结果见表 4。

由表 4 数据可知:在高盐环境下,随着改性淀粉的加量增加,滤失量呈现先增加后急剧减小的趋势;

在改性淀粉加量为 1.3% 时,滤失量最小。形成的滤饼薄而致密,干燥后还会有大量的 NaCl 晶体析出。在加入 NaCl 时,会产生大量的泡沫,可以将搅拌速度调低并加入几滴消泡剂。

表 4 饱和盐水条件下改性淀粉的性能
Table 4 Property of modified starch in saturated salty water

改性淀粉 加量 $w/\%$	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API 滤失量 V/mL
0.0	7.0	2.0	106.0
0.5	10.0	8.0	70.0
0.7	10.5	7.0	22.8
1.0	12.5	4.0	5.8
1.3	16.5	11.0	4.2
1.5	16.0	12.0	4.4

2.4 抗钙实验

用高速搅拌机搅拌 3 份基浆 20 min,每份加入 1% 改性淀粉,再搅拌 20 min 后加入不同量的 CaCl_2 ,测定常温中压性能,结果见表 5。

表 5 钙处理基浆后改性淀粉的性能
Table 5 Property of modified starch after treatment with calcium

CaCl_2 加量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	表观黏度 $\mu_{AV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	塑性黏度 $\mu_{PV}/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	API 滤失量 V/mL
0.0	49.5	21.0	9.8
700.0	59.0	23.0	11.2
1000.0	50.0	22.0	10.6

从表 5 可以发现, CaCl_2 对改性淀粉的降滤失性能影响较小,说明其具有一定的抗钙能力。

2.5 改性淀粉的热失重曲线

玉米淀粉和不同比例的 AM/AMPS 加量合成的改性淀粉的热失重曲线见图 1。

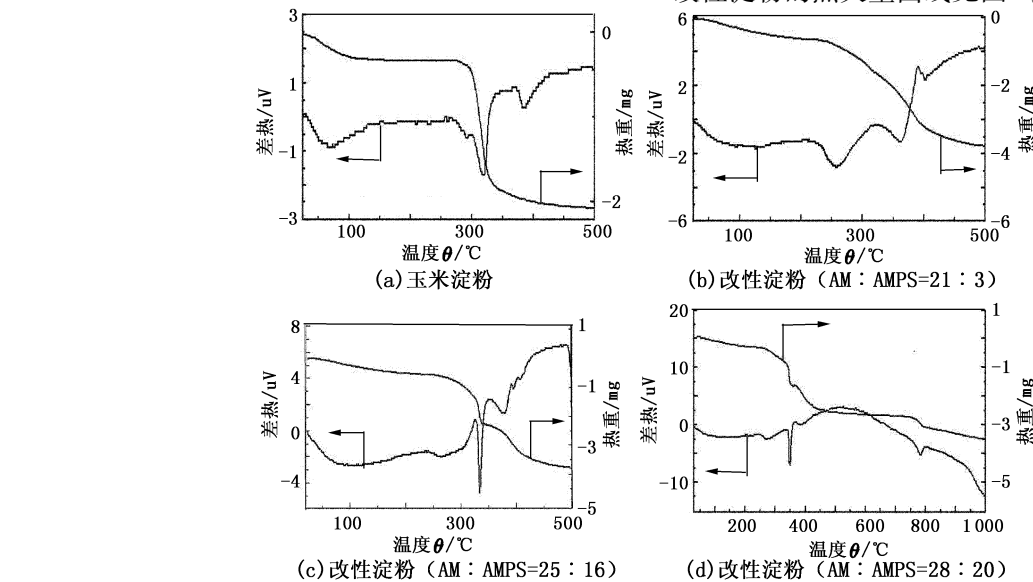


图 1 玉米淀粉和改性淀粉的热失重曲线
Fig.1 TG-DTA curves of starch and modified starch

由图1可以看出:玉米淀粉在氮气中的热降为进一步降解历程;在80℃时由于淀粉内部的自由水散发,先出现一次失重过程;在300℃时玉米淀粉出现较大的失重过程,这时淀粉颗粒在短时间内发生热分解,结构破坏,这也证明了玉米淀粉的抗高温性能;3种改性淀粉抗高温性能都较好,但是AM:AMPS=21:3的改性淀粉约在230℃开始有失重现象,AM:AMPS=25:16的改性淀粉和AM:AMPS=28:20的改性淀粉则在280℃开始发生热分解现象;当AMPS的量增加到一定量时,抗高温效果逐渐平稳。兼顾抗温效果和经济效益,选择AM:AMPS=25:16来合成改性淀粉。

3 结 论

(1)改性淀粉具有良好的降滤失性能,而且加量较小,1.3%就会有较好的降滤失效果。

(2)改性淀粉热稳定性好,150℃老化后,仍然具有较好的降滤失性能。

(3)改性淀粉抗盐、抗钙能力较强,无毒,属环境友好型处理剂;原料易得,合成工艺简单,应用前景广阔。将改性淀粉作为降滤失剂的一种原料,同其他原料复配会得到更好的深井降滤失效果。

参考文献:

- [1] 刁静茹,常青,王娟,等. 淀粉-丙烯酸接枝共聚物的水解特性及絮凝性能研究[J]. 环境科学与管理, 2006,31(1):57-59.
- DIAO Jing-ru, CHANG Qing, WANG Juan, et al. Properties of hydrolysis of starch-acrylamide graft copolymers and study on its flocculation performance[J]. Environmental Science and Management, 2006,31(1):57-59.
- [2] 乌兰,柳明珠. 玉米淀粉接枝丙烯酸制备高吸水性树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2006,22(1):251-254.
- WU Lan, LIU Ming-zhu. Preparation of a superabsorbent polymer by graft copolymerization of corn starch and acrylic acid[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2006,22(1):251-254.
- [3] 杨艳丽,李仲谨,王征帆,等. 水基钻井液用改性玉米淀粉降滤失剂的合成[J]. 油田化学, 2006,23(3):198-200.
- YANG Yan-li, LI Zhong-jin, WANG Zheng-fan, et al. Synthesis of modified maize starch as filtrate loss reducer for water base drilling fluid [J]. Oilfield Chemistry, 2006,23(3):198-200.
- [4] 李仲谨,杨艳丽,蒲春生,等. 改性玉米淀粉钻井液降

滤失剂的研究[J]. 钻井液与完井液, 2006,23(5):21-24.

- LI Zhong-jin, YANG Yan-li, PU Chun-sheng, et al. Research on modified starch as a filtration control agent[J]. Drilling Fluid & Completion fluid, 2006,23(5):21-24.
- [5] 严思明,廖丽,龙学莉. 淀粉接枝共聚物抗温降滤失剂SALS室内研究[J]. 油田化学, 2009,26(2):118-120.
- YAN Si-ming, LIAO Li, LONG Xue-li. A laboratory study of starch-g-copolymer SALS as heat resistant filtrate loss reducer for oilwell cement [J]. Oilfield Chemistry, 2009,26(2):118-120.
- [6] 王显光,杨小华,王琳,等. 国内外抗高温钻井液降滤失剂研究与应用进展[J]. 中外能源, 2009,14(4):37-42.
- WANG Xian-guang, YANG Xiao-hua, WANG Lin, et al. Advances in researching and applying filtrate reducers with resistance to high temperature at home and abroad [J]. Sino-Global Energy, 2009,14(4):37-42.
- [7] 赵昊炜,蒲晓林. 抗高温抗盐钻井液降滤失剂研究现状[J]. 西部探矿工程, 2006(10):110-112.
- ZHAO Hao-wei, PU Xiao-lin. Current status of the research on high temperature resistance and salt resistance filtrate reducers [J]. West-China Exploration Engineering, 2006(10):110-112.
- [8] 王中华. AM/AA/淀粉接枝共聚物降滤失剂的合成及性能[J]. 精细石油化工进展, 2003,4(2):23-25.
- WANG Zhong-hua. Synthesis and performances of AM/AA starch graft copolymer as filtrate reducer for drilling fluid [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2003, 4(2):23-25.
- [9] 杨小华. 国内近5年钻井液处理剂研究与应用进展[J]. 油田化学, 2009,26(2):210-217.
- YANG Xiao-hua. Advances in preparation and uses of drilling fluid additives in China in recent 5 years [J]. Oilfield Chemistry, 2009, 26(2):210-217.
- [10] 周长虹,崔茂荣,蒋大林,等. 国内水溶性钻井液降滤失剂的研究与应用[J]. 精细石油化工, 2006,23(5):1-5.
- ZHOU Chang-hong, CUI Mao-rong, JIANG Da-lin, et al. Study and application of water-soluble drilling fluid filtration control agent in China [J]. Speciality Petrochemicals, 2006, 23(5):1-5.
- [11] 夏剑英. 钻井液有机处理剂[M]. 东营:石油大学出版社, 2005:101-104.
- [12] 穆剑,张克勤. 钻井液及处理剂评价手册[M]. 北京:石油工业出版社, 2007:182-186.

(编辑 刘为清)