

抗高温抑制型钻井液降滤失剂的合成与评价

马喜平,朱忠祥*,侯代勇,石伟

(西南石油大学化学化工学院,四川成都610500)

摘要:以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ 为引发剂,采用自由基水溶液聚合方式合成了一种抗高温钻井液降滤失剂。通过合成条件的单因素实验评价了聚合物的降滤失性能,用红外光谱法对共聚物的结构进行了表征。实验结果表明,聚合物质量分数为2%时,淡水、饱和盐水以及复合盐水钻井液的 FL_{API} 分别为5.2、7.4 mL和6.8 mL,淡水钻井液经200℃老化16 h后的 FL_{API} 为10.6 mL,饱和盐水钻井液经180℃老化16 h后的 FL_{API} 为16.4 mL。聚合物质量分数为1%的淡水钻井液经100℃老化16 h后的页岩相对回收率为97.1%。

关键词:钻井液;降滤失剂;合成;抗高温;抑制型

中图分类号:TE254.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0117-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.02.030

Synthesis and evaluation of fluid loss additive for drilling fluid with high-temperature resistance and inhibitory effect

MA Xi-ping, ZHU Zhong-xiang*, HOU Dai-yong, SHI Wei

(Chemistry and Chemical Engineering Department, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The fluid loss additive for drilling fluid with high-temperature resistance and inhibitory effect is synthesized by free radical polymerization in aqueous solution, using methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC), 4-ethenyl-benzenesulfonic acid sodium salt (SSS), acrylamide (AM) and 2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) as monomers, ammonium persulfate and sodium sulfite as initiators. The filtrate reduction performance of the products is evaluated by single-factor experiments of the synthetic conditions. The chemical structure of copolymer is characterized by FT-IR. The results show that when the polymer dosage is 2 wt%, the FL_{API} of the fresh-water, saturated-brine and composite-brine drilling fluid are 5.2 mL, 7.4 mL and 6.8 mL, respectively. The FL_{API} of fresh-water drilling fluid is 10.6 mL after the high-temperature aging at 200℃ for 16 hours. The FL_{API} of saturated-brine drilling fluid is 16.4 mL after the high-temperature aging at 180℃ for 16 hours. When the polymer dosage is 1 wt%, the relative recovery of shale is 97.1% after the high-temperature aging at 100℃ for 16 hours.

Key words: drilling fluid; fluid loss additive; synthesis; high-temperature resistance; inhibitory effect

降滤失剂作为水基钻井液中用量最大的一类处理剂,对维护钻井液性能稳定,保障安全高效钻井,保护储层起着重要的作用^[1]。随着世界能源需求的增加和钻探技术的发展,油气勘探开发逐渐向深部地层发展,这对钻井液及其处理剂的抗温抗盐性提出了更高要求^[2-3]。两性离子聚合物类降滤失剂不仅具有良好的降滤失性,也具有好的抑制性而得到广泛应用,形成了两性离子聚合物钻井液体系^[4-5]。但他不能够满足深井、超深井的耐高温需求,故研究耐高温的钻井液用降滤失剂是现在超深井钻井液的重点^[6-11]。

基于深井、超深井钻井技术对于抗高温降滤失剂的需求,笔者以吸附能力较强的AM作为共聚物

高分子链的骨架,与AMPS、SSS及DMC聚合,通过引入磺酸基、季铵基团和苯环,制备了一种作为抗高温钻井液降滤失剂的两性离子共聚物。

1 实验部分

1.1 原料

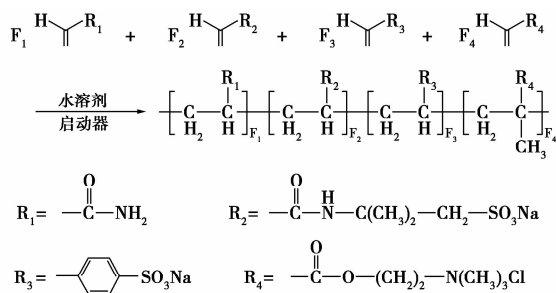
甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和无水乙醇均为工业级;对苯乙烯磺酸钠(SSS)、丙烯酰胺(AM)、NaOH、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及NaHSO₃均为分析纯。

1.2 合成原理

以AM为主链,通过引入磺酸基及阳离子等基团增强降滤失剂性能。共聚物的合成原理如下:

收稿日期:2015-07-23

作者简介:马喜平(1963-),男,硕士,教授,研究方向为油气田应用化学, mxp@163.com;朱忠祥(1992-),男,硕士生,研究方向为应用化学, 通讯联系人, zzx3705@163.com。



1.3 合成方法

将计量的 AMPS 溶于三级去离子水中,依次加入定量的 AM、DMC、SSS 单体,待全部溶解后用质量分数为 10% 的 NaOH 溶液调节体系的 pH 至 7。通氮气 30 min 后,加入定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$ (质量比为 2:1,下同)引发剂,在一定温度下反应一段时间,得共聚物溶液。将产物用无水乙醇反复洗涤,剪切造粒,于 50℃ 的真空干燥箱中烘干至恒重,即得颗粒状的共聚物产品。

1.4 合成条件的优化

采用单因素变量法,考察反应体系的单体配比、pH、引发剂加量、单体质量分数、反应温度以及反应时间对聚合物降滤失性能的影响,确定最优合成条件。

1.5 基浆的配置^[13]

淡水基浆:将 400 mL 去离子水倒入高速搅拌杯中,加入 1.2 g 无水 Na_2CO_3 ,搅拌 1 min 后加入 16.0 g 钠膨润土,高速搅拌 20 min 后密封养护 24 h。**饱和盐水基浆:**在淡水基浆中加入 35% 的 NaCl。**复合盐水基浆:**在淡水基浆中加入 18 g NaCl,2 g 无水 CaCl_2 ,5.2 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,16 g 膨润土以及 3.6 g 无水 Na_2CO_3 。

1.6 滤失量和流变性能测试

通过 ZNS-2 型泥浆失水仪测定钻井液的 FL_{API} 。采用 ZNN-D6 型旋转黏度计测定钻井液在 300 r/min 和 600 r/min 下的黏度值,记为 Φ_{300} 和 Φ_{600} 。按参考文献[12]中所述方法计算流变性能参数。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对共聚物降滤失性能的影响

2.1.1 AM 与 AMPS 的配比

固定单体质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.3% (单体的总质量分数,下同),pH 为 7,反应温度为 55℃,反应时间为 6 h。确定 AM 的摩尔基数为 10,控制 $n(\text{AM}):n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 10:1:1$,改变 AM 与 AMPS 的摩尔比,考察其对共聚物降滤失性

能的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着 AMPS 比例的增加,共聚物淡水基浆的 FL_{API} 逐渐降低,因为分子结构中的吸附基团和水化基团逐渐增多,使聚合物的降滤失性能逐渐增强。 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}) = 10:3$ 时,淡水基浆的 FL_{API} 最小,为 8.4 mL。

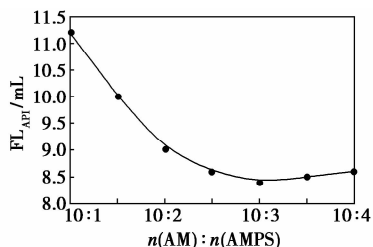


图 1 AM 与 AMPS 的摩尔比对产物降滤失性能的影响

2.1.2 SSS 与 DMC 摩尔比

固定单体质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.3%,pH 为 7,反应温度为 55℃,反应时间为 6 h。确定 SSS 的摩尔基数为 1,控制 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}) = 10:3:1$,考察 SSS 与 DMC 的摩尔比对共聚物降滤失性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着 DMC 加入量的增大,钻井液体系的 FL_{API} 先降低后升高。因为 DMC 中的季铵基团与黏土表面的静电吸附作用增大了对黏土颗粒的吸附速率,降低了淡水基浆的滤失量。随着 DMC 加入量的增大,阳离子对黏土颗粒的包被作用得到加强,黏土颗粒发生絮凝导致滤失量又增加。 $n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 1:1.5$ 时,淡水钻井液体系的 FL_{API} 最小,为 8.3 mL。

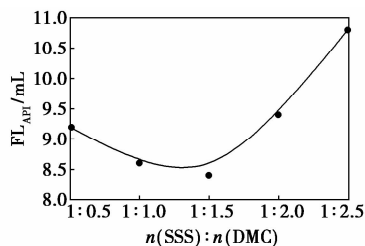


图 2 SSS 与 DMC 摩尔比对产物降滤失性能的影响

2.1.3 体系 pH

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 10:3:1:1.5$,单体质量分数为 20%,引发剂质量分数为 0.3%,反应温度为 55℃,反应时间为 6 h。考察反应体系的 pH 对共聚物降滤失性能的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着反应体系 pH 的增大,滤失量呈现先降低后又升高的趋势,pH 为 6~8 之间滤失量保持在一个较低的水平。pH 过低

则加速了引发剂的分解,导致反应速率加快,使聚合产物的分子质量变小,引起滤失量的增大。pH为7时,体系的 FL_{API} 最小,为8.3 mL。

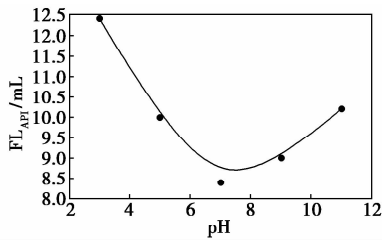


图3 pH对产物降滤失性能的影响

2.1.4 引发剂

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 10:3:1:1.5$,单体质量分数为20%,pH为7,反应温度为55℃,反应时间为6 h。考察引发剂质量分数对共聚物降滤失性能的影响,结果如图4所示。由图4可知,随着引发剂质量分数的增大,体系的 FL_{API} 先降低后上升。引发剂质量分数较低时,造成了单体间低聚或不聚,聚合产物的分子质量较低,降滤失效果差;引发剂质量分数过大,则会导致产生的自由基浓度瞬间增大,链终止反应加快,导致聚合物分子质量降低,滤失量增加。引发剂的质量分数为0.4%时,体系的 FL_{API} 最低,为7.9 mL。

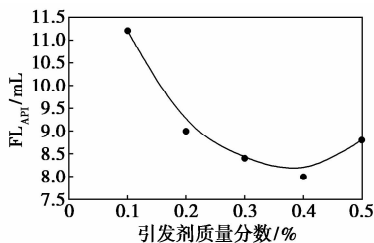


图4 引发剂质量分数对产物降滤失性能的影响

2.1.5 单体质量分数

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 10:3:1:1.5$,引发剂质量分数为0.4%,pH为7,反应温度为55℃,反应时间为6 h。考察单体质量分数对共聚物降滤失性能的影响,结果如图5所示。由图5可以看出,随着单体质量分数的增加,钻井液

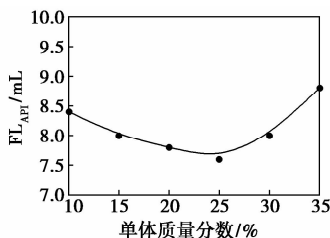


图5 单体质量分数对产物降滤失性能的影响

体系 FL_{API} 的变化趋势为先减小后增大。单体质量分数较低时,单体碰撞反应的机率较低,反应所得到的聚合物的分子质量低,降滤失性不强。过高的单体质量分数则会造成聚合体系的黏度增加,反应速率加快,聚合度降低,从而降低了共聚物的降滤失性能。单体总质量分数为25%时,淡水基浆的 FL_{API} 最小,为7.6 mL。

2.1.6 反应温度

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}):n(\text{DM}) = 10:3:1:1.5$,引发剂质量分数为0.4%,单体质量分数为25%,pH为7,反应时间为6 h。考察反应温度对共聚物降滤失性能的影响,结果如图6所示。由图6可知,随着反应温度的升高,共聚物淡水基浆的 FL_{API} 先降低后增加。因为升高温度有利于引发剂释放自由基,使聚合速率上升,产物的分子质量增大,导致基浆的滤失量降低;当反应温度过高时,自由基的释放过快,导致产物的分子质量下降,淡水基浆的滤失量升高^[13]。反应温度为50℃时,淡水基浆的 FL_{API} 最低,为7.2 mL。

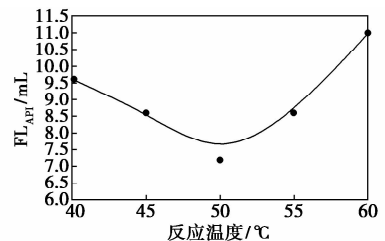


图6 反应温度对产物降滤失性能的影响

2.1.7 反应时间

固定 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{SSS}):n(\text{DMC}) = 10:3:1:1.5$,引发剂质量分数为0.4%,单体质量分数为25%,体系pH为7,反应温度为50℃。考察反应时间对共聚物降滤失性能的影响,结果如图7所示。由图7可以看出,随着反应时间的增加,共聚物实验浆的滤失量逐渐降低。反应时间为5 h时,聚合产物的滤失量趋于稳定,说明共聚物分子已经充分聚合,此时淡水钻井液体系的 FL_{API} 最小,为6.9 mL。

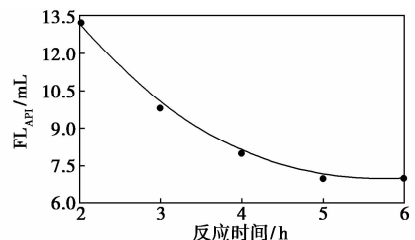


图7 反应时间对产物降滤失性能的影响

综合可得,具有最佳滤失效果的共聚物合成条件为: $n(\text{DMC}):n(\text{SSS}):n(\text{AM}):n(\text{AMPS}) = 1.5:1:10:3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{NaHSO}_3$ 的质量为单体总质量的 0.4%, pH 为 7, 单体质量分数为 25%, 反应温度为 50℃, 反应时间为 5 h。

2.2 结构表征

将最佳条件下合成的产品提纯后,利用 Nicolet 6700 型红外光谱仪测定共聚物的红外光谱,如图 8 所示。从图 8 中可以看出,没有出现 $\text{—C}=\text{C—}$ 的吸收峰,说明单体参加了聚合反应。 $3\ 459\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 处为 AMPS 中 —NH— 和 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\ 554\ \text{cm}^{-1}$ 处为仲酰胺 —CONH— 基团中的 N—H 键弯曲振动和 C—N 键的伸缩振动吸收峰; $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为苯环骨架的振动吸收峰和季铵盐中 C—N 键的伸缩振动吸收峰; $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 141\ \text{cm}^{-1}$ 处为 —SO_3^- 的振动吸收峰。因此,合成产物即为 AM/AMPS/SSS/DMC 共聚物。

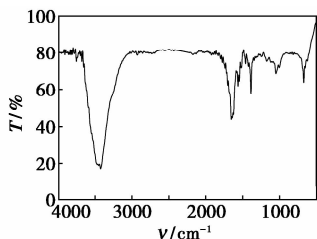
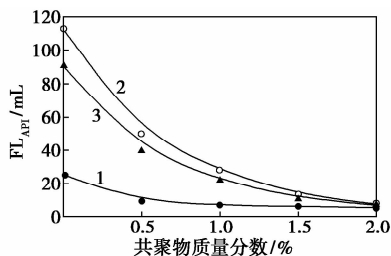


图 8 共聚物的红外光谱图

2.3 降滤失性能

2.3.1 共聚物质量分数对不同钻井液滤失性能的影响

不同共聚物质量分数的淡水基浆、饱和盐水基浆和复合盐水基浆的 FL_{API} 如图 9 所示。由图 9 可以看出,随着共聚物质量分数的增加,实验基浆的滤失量逐渐减小。聚合物质量分数为 2% 时,淡水、饱和盐水以及复合盐水基浆的 FL_{API} 分别为 5.2、7.4 mL 和 6.8 mL,表明合成的共聚物具有良好的降滤失性能。



1—淡水基浆;2—饱和盐水基浆;3—复合盐不基浆

图 9 共聚物质量分数对不同钻井液滤失性能的影响

2.3.2 抗温性能

在淡水基浆中加入质量分数为 2% 的共聚物,分别测试其经不同温度老化 16 h 后的 FL_{API} ,结果如图 10 所示。由图 10 可以看出,随着温度的升高,老化后的淡水基浆的 FL_{API} 逐渐升高,且幅度呈增大趋势。温度为 180℃ 时,其 FL_{API} 为 9.0 mL,说明聚合物降滤失剂具有良好的抗高温性能。

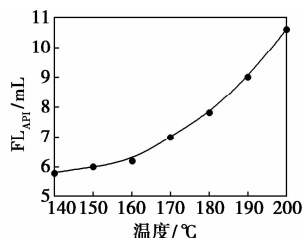


图 10 不同温度老化后钻井液的 FL_{API}

在淡水基浆中加入不同质量分数的共聚物,在 200℃ 老化 16 h,测试其老化前后性能参数,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,老化前后淡水基浆的黏度随聚合物质量分数的增加而升高,且高温老化后的聚合物基浆没有出现增稠的现象。随着聚合物质量分数的增加,高温老化后基浆滤失量的降低速度相对缓慢。当聚合物质量分数为 2% 时,淡水基浆经 200℃ 老化 16 h 后的 FL_{API} 为 10.6 mL。表明 AM/AMPS/SSS/DMC 共聚物具有良好的抗温性能。

表 1 不同质量分数聚合物的淡水钻井液在高温滚动前后的性能参数

$w(\text{聚})$ 合物)/ %	老化前				老化后			
	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	FL_{API}/mL	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	FL_{API}/mL
0	9.0	5.5	3.5	25.2	16.0	13.0	3.0	38.0
0.5	14.0	10.5	4.5	9.2	13.5	10.5	3.0	34.4
1.0	20.5	14.5	6.0	7.0	14.5	11.0	3.5	29.0
1.5	25.5	18.0	7.5	6.0	18.5	14.5	4.0	20.8
2.0	33.5	24.0	9.5	5.2	24.0	19.0	5.0	10.6

注:AV 为表观黏度, mPa·s; PV 为塑性黏度, mPa·s; YP 为动切力, Pa。

2.3.3 抗盐性能

在聚合物质量分数为 2% 的淡水基浆中加入不同质量分数的 NaCl,在 180℃ 老化 16 h,分别测量其老化前后的性能参数,结果如表 2 所示。由表 2 可知,加入相同质量分数的 NaCl 时,共聚物基浆经高温老化后没有出现高温增稠现象,其黏度随 NaCl 质量分数的增加而逐渐降低。随着 NaCl 质量分数的增加,共聚物基浆在高温老化前后的滤失量皆逐渐

升高,且后者的变化幅度更大。经 180℃ 高温老化后,共聚物饱和盐水钻井液的 FL_{API} 仍保持在较低水平,为 16.4 mL,证明产物具有良好的抗盐性能。

表 2 不同质量分数 NaCl 的淡水钻井液在老化前后的性能参数

$w(\text{NaCl})/\%$	老化前				老化后			
	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	$FL_{API}/$ mL	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	$FL_{API}/$ mL
5	24.5	20.0	4.5	5.8	21.5	19.0	2.5	8.8
10	22.0	18.5	3.5	6.2	20.5	19.0	1.5	9.6
15	19.0	16.0	3.0	6.6	17.5	16.5	1.0	10.8
20	16.5	14.0	2.5	6.8	15.0	14.5	0.5	12.8
26.5	13.0	12.0	1.0	7.4	11.5	11.0	0.5	16.4

2.3.4 抑制性

通过页岩滚动回收率实验考察两性离子共聚物的抑制性,实验步骤为:取淡水基浆 350 mL,分别加入不同质量分数的共聚物,高速搅拌 20 min。充分分散后加入 50 g 页岩 (G_0),在 100℃ 下滚动 16 h 后,用 40 目的筛回收页岩,烘干至恒重后称量所得岩芯质量 (G_1);将所得回收岩芯置于清水中,在 100℃ 下滚动 2 h 后,用 40 目筛回收岩芯,烘干至恒重后称量二次回收岩心质量 (G_2),计算回收率^[14],结果如表 3 所示。

表 3 页岩回收率试验

$w(\text{聚合物})/\%$	$R_1/\%$	$R_2/\%$	$R_0/\%$
0	21.8	—	—
0.3	86.5	79.3	91.7
0.5	90.5	86.8	95.9
1.0	92.8	90.2	97.1
1.5	94.2	92.0	97.7
2.0	95.1	93.2	98.0

由表 3 可得,共聚物在淡水基浆中表现出了良好的降滤失性。聚合物质量分数为 0.3% 时,页岩的相对回收率超过了 90%。随着聚合物质量分数的增加,页岩相对回收率逐渐增高,当聚合物质量分数为 2% 时,水溶液的页岩相对回收率为 98.0%。较高的页岩相对回收率说明 AM/AMPS/SSS/DMC 四元共聚物在页岩表面具有较强的吸附能力,有较好的抑制性,能有效控制页岩水化膨胀。

3 结论

(1) 以 DMC、SSS、AM、AMPS 为原料,采用水溶液聚合的方式合成了一种抗高温钻井液降滤失剂。

通过单因素法优化后的最佳合成条件为: $n(\text{DMC}):n(\text{SSS}):n(\text{AM}):n(\text{AMPS})=1.5:1:10:3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{NaHSO}_3$ (质量比为 2:1) 的质量为单体总质量的 0.4%,pH 为 7,单体质量分数为 25%,反应温度为 50℃,反应时间为 5 h。通过红外光谱法对最优条件下合成的共聚物的结构进行了表征,表明合成的产物即为目标产物。

(2) 合成的两性离子共聚物具有良好的降滤失性能及耐温抗盐性,聚合物质量分数为 2% 时,淡水、饱和盐水以及复合盐水基浆的 FL_{API} 分别为 5.2、7.4 mL 和 6.8 mL,经 200℃ 的高温老化 16 h 后的淡水基浆的 FL_{API} 为 10.6 mL,经 180℃ 高温老化 16 h 后的饱和盐水基浆的 FL_{API} 为 16.4 mL。

(3) 共聚物具有良好的抑制性能,聚合物质量分数为 1% 时,淡水钻井液经 100℃ 老化 16 h 后的页岩相对回收率为 97.1%,能有效控制页岩水化膨胀。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 刘四海,蔡利山. 深井超深井钻探工艺技术[J]. 钻井液与完井液,2002,19(6):116-121.
- [3] 张喜凤,李天太,等. 深井抗高温高密度盐水钻井液实验研究[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2007,22(5):37-41.
- [4] 齐从丽,马喜平,等. 新型两性离子聚合物在油田的应用现状[J]. 化工时刊,2004,18(6):20-24.
- [5] 张黎明. 油田用水溶性两性聚合物[J]. 油田化学,1997,14(2):166-174.
- [6] 王中华,王旭. 超高温钻井液体系研究(III)—抗盐高温高压降滤失剂研制[J]. 石油钻采技术,2009,37(5):5-9.
- [7] 褚奇,罗平亚,等. 抗高温有机硅共聚物降滤失剂的合成与性能[J]. 石油化工,2011,40(9):991-996.
- [8] 黄维安,邱正松,等. 超高温抗盐聚合物降滤失剂的研制及应用[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2011,35(1):155-158.
- [9] Chu Q, Luo P Y, et al. Application of a new family of organosilicon quadripolymer as a fluid loss additive for drilling fluid at high temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(1): 28-40.
- [10] Guo W Y, Peng B, et al. Synthesis and characterization of starch-graft-polyacrylamide copolymers and their application as filtration control agents in drilling fluid[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2012, 18(4): 261-266.
- [11] 王中华. AM/AMPS/DEDAAC/淀粉接枝共聚物钻井液降滤失剂的合成[J]. 化工时刊,1998,12(6):21-23.
- [12] 陈大均,陈馥,等. 油气田应用化学[M]. 北京:石油工业出版社,2006:13-16.
- [13] 蒋官澄,刘凡,等. 抗高温抗高钙降滤失剂 DF-1 的研制与评价[J]. 油田化学,2015,32(1):1-6.
- [14] 孙延平. SY/T 6335—1997 钻井液用页岩抑制剂评价方法[S]. 北京:石油勘探开发科学研究院钻井所,1997-12-31. ■