

油基钻井液用提切剂的研制及性能评价

季一辉^{1,2}, 王建华^{1*}, 李 外², 闫丽丽¹, 李建男^{1,2}, 赵雄虎²

(1. 中国石油集团钻井工程技术研究院, 北京 100083;

2. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘要:油基钻井液为页岩气井、高温高压井和复杂井的首选。但相较于水基钻井液,油基钻井液的流变性更难以控制,国内适应的处理剂也很缺乏。笔者以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸十六酯为单体,通过悬浮聚合法合成一种亲油共聚物提切剂。利用红外光谱仪(FT-IR)对其化学结构进行表征,热重分析仪(TGA)分析其热稳定性并评价了其在油基钻井液中的性能。结果表明,该聚合物提切剂具有良好的热稳定性,加入该聚合物的柴油基钻井液切力大幅上升,高温高压滤失量显著下降,较好地改善了泥饼质量,且不影响钻井液体系的稳定性,是一种很好的增黏提切材料。

关键词:增黏提切剂;油基钻井液;黏温特性;降滤失

中图分类号:TE254.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)07-0100-03

Synthesis and properties of a rheological modifier for oil based drilling fluid

Ji Yi-hui^{1,2}, Wang Jian-hua^{1*}, Li Wai², Yan Li-li¹, Li Jian-nan^{1,2}, Zhao Xiong-hu²

(1. Drilling Research Institute, CNPC, Beijing 100083, China;

2. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Oil based drilling fluid for shale gas well, HTHP well and complicated well, becomes more and more popular in China. However, compared with water based drilling fluid, the rheological property of oil based drilling fluid is more difficult to control and the adaptable treating agents are less at present. In this study, a copolymer rheological modifier is synthesized by suspension polymerization with styrene, methyl methacrylate and hexadecyl acrylate as monomer. The obtained copolymer is characterized by FT-IR and TGA, and the properties of drilling fluids are evaluated before and after application. The results show that the copolymer possesses desirable thermal resistant property, largely raised shear stress, obviously reduced HTHP filtration and greatly improved mud cake property. This polymer does not affect the stability of the drilling fluid and is a commendable rheological modifier for oil based drilling fluid.

Key words: rheological modifier; oil based drilling fluid; viscosity-temperature characteristic; filtrate loss control

油基钻井液由于具有润滑性好,抗污染能力强,井壁稳定和页岩抑制性优异,温度适应范围宽,可有效保护水敏性地层和提升机械钻速等优点,得到越来越广泛的应用。相对于水基钻井液,油基钻井液的流变性能较难控制,目前主要使用有机土作增黏提切剂,改善其流变性能,提升对于加重材料及钻屑的悬浮与携带能力。但有机土活化慢,降低了钻井液的固相容量,易污染低渗透储层,并且在高温下易稠化,进而导致油基钻井液的使用寿命降低甚至使其失效^[1-4]。

国内外开展使用亲油单体合成聚合物材料来配合甚至替代有机土作为油基钻井液增黏提切剂的研究。米远祝等^[5]利用苯乙烯和 α -烯烃为原料,采用本体聚合法制备的共聚物,在白油基钻井液中能有效增黏提切、降低塑性黏度且抗温可达 180℃,但制备方法及样品处理较为繁复。Morris 等^[6]合成了吸油聚合物材料 Nochar A611,可作为合成基钻井液的

增黏剂,并能有效提升钻井液对加重材料悬浮能力,降低滤失量,调节流变性能,当加量达到 25.67 kg/m³,动切力由 4 Pa 上升到 32 Pa,塑性黏度则由 13 mPa·s 升到 100 mPa·s。笔者采用悬浮聚合法制备了一种苯乙烯、丙烯酸短链酯及丙烯酸长链酯的三元共聚物提切剂,分析了其化学结构、热稳定性和黏温特性,并评价了其在柴油基钻井液体系中的性能。

1 实验内容

1.1 主要试剂及仪器

苯乙烯(St):西陇化工股份有限公司生产;甲基丙烯酸甲酯(MMA):北京益利精细化工品有限公司生产;聚乙烯醇(PVA):国药集团化学试剂有限公司生产;过氧化苯甲酰(BPO):广州化学试剂厂生产;*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA):阿法埃莎(天津)化学有限公司生产;乙酸乙酯(EA):北京化工厂生产;无水乙醇、氧化钙、氯化钙、氢氧化钠、三氯

收稿日期:2014-00-00

基金项目:国家高技术研究发展计划(“863”计划)课题“海上大位移井钻井液关键技术研究”(2012AA091502)

作者简介:季一辉(1991-),男,硕士生,jiyihui@vip.qq.com;王建华(1981-),男,博士,高级工程师,研究方向为钻井液与储层保护,通讯联系人,wjhdi@cnpc.com.cn。

甲烷,均为分析纯;丙烯酸十六酯(HDA)、柴油、有机土、乳化剂、辅乳化剂、重晶石等,均为工业级,市售。

傅里叶变换红外光谱仪:Magna-IR 560型,美国 Nicolet 公司生产;热重分析仪:Q50型,美国 TA 仪器公司生产;流变仪:RS600型,德国哈克公司生产;六速旋转黏度计:FANN-35型,美国 Fann 公司生产;破乳电压测试仪:FANN-23D型,美国 Fann 公司生产;高温高压滤失仪:GG571-B型,青岛海通达专用仪器厂生产;高温滚子加热炉:XGRL-4A型,青岛海通达专用仪器厂生产;真空干燥箱,HZF-6050型,上海翰强仪器设备厂生产。

1.2 提切剂的合成

首先,对单体(St、MMA、HDA)和引发剂进行精制。在单体中加入5%的NaOH溶液,用分液漏斗进行洗涤、萃取3次,去离子水洗涤至中性,加入足量的CaCl₂干燥,减压蒸馏即得单体精制品;将引发剂(BPO)完全溶解于微沸的三氯甲烷溶液中,趁热过滤,将滤液滴入无水乙醇中,可得白色针状结晶,抽滤后置于真空干燥器中干燥12h即可^[7]。

采用悬浮聚合法制备提切剂。在装有温度计、搅拌器、回流冷凝管的四口烧瓶中依次加入去离子水、单体 $[m(\text{St}):m(\text{MMA}):m(\text{HDA})=3:2:5]$ 及分散剂PVA $[m(\text{PVA}):m(\text{单体})=2:100]$,通入氮气,加热使其完全溶解;缓慢滴加溶有引发剂BPO $[m(\text{BPO}):m(\text{单体})=0.4:100]$ 、交联剂MBA $[m(\text{MBA}):m(\text{单体})=0.2:100]$ 、致孔剂EA $[m(\text{EA}):m(\text{单体})=12:100]$,继续升温至80℃反应3h。反应结束后趁热过滤,并用热水和无水乙醇洗涤3~4次,置于50℃烘箱内干燥12h,得白色珠状颗粒,研磨粉碎后过100目筛,即得油基钻井液用提切剂。

1.3 表征与测试

红外光谱分析:利用 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 型傅里叶变换红外光谱仪对制备的提切剂进行结构分析,使用KBr压片。

热重分析:利用 TA 仪器公司生产的 Q50 型热重分析仪对提切剂进行热稳定性分析,室温~600℃,升温速率为20℃/min,氮气气氛。

黏温特性分析:利用 OFITE 公司生产的 Model 900 型自动黏度计测试提切剂的黏温特性。

在钻井液中的性能测试:基本配方为0#柴油/饱和CaCl₂盐水(90/10)+3%主乳+3%辅乳+3%CaO+400g重晶石,在上述油基钻井液中加入提切

剂。使用六速旋转黏度计、高温高压滤失仪、破乳电压测试仪等分析提切剂在钻井液中的性能。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

提切剂的红外光谱表征如图1所示。由图1可见,3415 cm⁻¹处的吸收峰归属于仲酰胺的N—H伸缩振动;2993 cm⁻¹和1623 cm⁻¹处的吸收峰则分别归属于苯环的=C—H伸缩振动和C=C的弯曲振动,875 cm⁻¹处的吸收峰应归属于=C—H的弯曲振动;1795 cm⁻¹为C=O的伸缩振动吸收峰,1046 cm⁻¹为=C—O—C的弯曲振动吸收峰;2924 cm⁻¹及2865 cm⁻¹分别归属于—CH₂—的反对称和对称伸缩振动峰,而1456 cm⁻¹和713 cm⁻¹则分属于长链烷基中—CH₂—的面外及面内弯曲振动吸收峰。综上分析,所有的单体均已参与聚合反应。

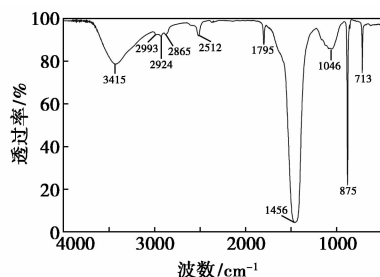


图1 提切剂的红外光谱图

2.2 热稳定性分析

使用热重分析仪分析提切剂的热稳定性,如图2所示。制备的聚合物提切剂的初始分解温度约为333.2℃,聚合物热稳定性较好,这主要是由于链长很短的单体St中苯环自身的共轭效应,热稳定性能好,作为刚性单体在聚合物中可以阻碍长链的热运动,进一步提高聚合物整体的抗温性能;提切剂在420.7℃分解速率达到最大值,并最终在467.2℃左右基本分解完全,残余的质量分数不足1%。

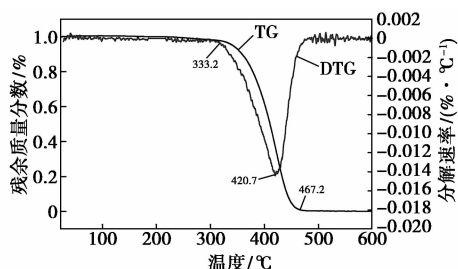


图2 提切剂的TG、DTG曲线

2.3 SEM 分析

提切剂的扫描电镜图如图 3 所示。由图 3 可知,制得的提切剂为层状颗粒,表面毛糙富有纹理,这主要是由于长链丙烯酸酯和致孔剂的加入,疏松了共聚物颗粒;另一方面也由于长链丙烯酸酯的存在增加颗粒的黏性,因而未能形成多孔的结构。苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物中随着软性单体长链丙烯酸酯质量分数的下降,交联剂加入量的提升,研磨后的产品质地更加坚硬,倾向于圆粒状,表面也更加光滑,但油溶性也显著下降,所以交联剂的加入量一定要适中^[8]。

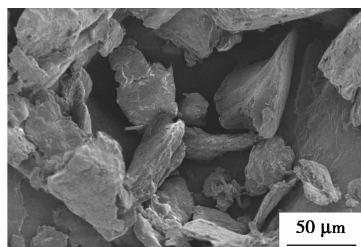


图 3 提切剂的扫描电镜图

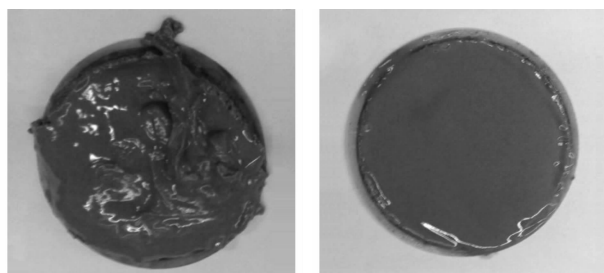
2.4 提切剂在油基钻井液中的性能

提切剂对油基钻井液性能的影响如表 1 所示。随着提切剂用量的增加,钻井液的黏度、静切力和动切力都大幅提升,加入 3% 的提切剂后热滚前动切力上升 664%,热滚后则上升了 677%。这主要是由于加入的高聚物溶于油后,自身伸展开的长链相互连接增加了体系的黏度和剪切稀释性;此外聚合物具有很好的护胶能力,可与体系中的吸附固相颗粒形成一定强度的空间网状结构。提切剂不影响油基钻井液的稳定性,热滚前后的破乳电压均有小幅的上升。高温高压滤失量也显著减小,抗高温性能好。

表 1 提切剂在油基钻井液中性能

配方	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	ϕ_6/ϕ_3	GEL/ (Pa·Pa ⁻¹)	ES/ V	FL _{HHP} / mL
1# 滚前	20	5	3.5/3	4/5	1734	42
滚后	18	4.5	3.5/3	4/4.5	1305	
2# 滚前	27	9.5	7/4.5	5/6.5	1699	6
滚后	26	10	6.5/4.5	5/6.5	1448	
3# 滚前	39	18.5	11.5/9	10/11	1725	2
滚后	40	17	10/8.5	8.5/9.5	1590	
4# 滚前	65	38.5	25/21	20/22	1756	2
滚后	68	35	22/20	17/20	1530	

注:1#为基本配方+3%的有机土;2#为基本配方+1%提切剂;3#为基本配方+2%提切剂;4#为基本配方+3%提切剂;热滚温度为150℃,时间为16h。



(a)未加提切剂 (b)加入2%提切剂

图 4 加入提切剂前后的泥饼质量对比

图 4 为加入提切剂前后的高温高压滤失后形成泥饼的对比,在滤失的过程中一方面可以发挥堵孔作用、密实泥饼;另一方面可以吸附在有机土和加重材料的表面,防止固相颗粒絮凝。所以这种亲油共聚物可以作为油基钻井液良好的增黏降滤失材料。

2.5 黏温特性分析

分别测试 20、40、60、80℃ 下基浆及加入有机土和提切剂后的黏度和切力,实验结果如表 2 所示。由表 2 可知,相较于有机土,加入提切剂后黏度和切力都大幅上升,提切剂的增黏提切的效果显著;随着温度的上升,黏度和切力有所下降,动塑比逐渐上升,高温下有更好的剪切稀释性,黏温特性在一定程度上得到改善。

表 2 提切剂在油基钻井液中性能

配方	温度/ ℃	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	YP/PV	ϕ_6/ϕ_3	GEL/ (Pa·Pa ⁻¹)
1#	20	20	5	0.25	3.5/3	4/5
	40	15	3.5	0.23	3/2.5	3/3.5
	60	9	2.5	0.28	2.5/2	1.5/2
	80	6.5	2	0.31	1.5/1	1/1.5
2#	20	65	38.5	0.59	25/21	20/22
	40	54	32	0.59	20/17.5	17/19
	60	45.5	28.5	0.63	15.5/13	12/14
	80	36.5	26	0.71	13/11	10/13

注:1#为基本配方+3%有机土;2#为基本配方+3%提切剂。

3 结论

(1)以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸十六酯为单体,在一定条件下采用悬浮聚合成功地研制出一种适用于油基钻井液的增黏提切剂。

(2)该聚合物提切剂具有较好的热稳定性,初始分解温度达 333.2℃;在 20~80℃ 流变性稳定,可以在一定程度上改善油基钻井液的黏温特性。

(下转第 104 页)

赋予共聚物对有机物优良的吸附能力,一PA一使材料具有韧性^[16],这种刚柔结合为PEBAX膜对某些有机物具有良好的渗透性能奠定了基础^[17]。根据溶解度参数理论,PEBAX的溶解度参数 $[19.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ ^[18]与汽油中主要硫化物的溶解度参数 $[19 \sim 20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 十分接近,由此推测PEBAX对硫化物具有较强的亲和力。笔者以聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜为底膜,CTAB改性膨润土填充PEBAX膜为活性层的复合膜,并以噻吩/正庚烷溶液为模拟汽油,考察膜渗透汽化对噻吩的富集效果。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

CTAB、正庚烷、正丁醇和无水乙醇均来自于广东西陇化工有限公司;钠基膨润土,信阳工业城中兴膨润土厂生产;PEBAX2533,由Arkoma公司提供;噻吩,购于J&KCHIMICA公司;聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜,上海蓝景膜技术工程有限公司提供;去离子水,实验室自制。

1.2 膨润土的改性和吸附实验

1.2.1 膨润土的改性

取10.0 g钠基膨润土于250 mL的三角烧瓶中,加入200 mL去离子水,置于恒温水浴中加热到70℃,并充分搅拌配置成5%的悬浮液。然后迅速加入与其阳离子交换容量(CEC)相当的CTAB改性剂,在70℃的恒温水浴下搅拌2 h后,冷却至室温静置24 h,反复水洗抽滤至AgNO₃检验无白色沉淀为止,在80℃下干燥,然后研磨过200目筛,所得样品即为改性膨润土。

1.2.2 膨润土的红外表征和吸附实验

通过红外光谱仪(FTIR)(Nexus470型, Nicolet

公司生产)分析膨润土改性前后的变化,样品用KBr压片。

将一定量含硫质量分数为1 100 μg/g的模拟汽油置于磨口三角瓶中,再加入一定量充分干燥的膨润土,在30℃下恒温搅拌,每隔一定时间取一次样,直至达到吸附平衡,样品的组成由气相色谱分析。吸附量计算式为^[19]:

$$q_e = v(g - g^*)/m_t \quad (1)$$

式中:g为噻吩初始质量浓度(g/mL);g*为吸附平衡时噻吩质量浓度(g/mL);v为模拟汽油体积(mL);m_t为膨润土的质量(g)。

1.3 膜的制备

称取一定量干燥的PEBAX2533树脂置于锥形瓶中,加入一定量的正丁醇并在70℃下均匀搅拌,配制成PEBAX2533质量分数为7%左右的聚合物溶液。将经CTAB改性后的膨润土按比例加入到配制好的聚合物溶液中,搅拌2~3 h后,超声0.5 h,再继续搅拌0.5 h,抽真空脱泡0.5 h,制得铸膜液。将铸膜液倾倒在经过无水乙醇处理的PVDF超滤膜上,用刮刀涂布成膜,在无尘干燥的室温下静置24 h使溶剂挥发后,再将干燥后的复合膜放入真空干燥箱中(50℃,48 h)进一步除去溶剂,取出置于洁净样品袋中保存备用。复合膜中改性膨润土的填充量分别为PEBAX质量的0.5%、10%、15%、20%、25%、30%,所制得的膜分别记为B-0、B-5、B-10、B-15、B-20、B-25、B-30。

1.4 膜的表征

采用日本日立公司生产的S-3400型扫描电镜(SEM)观察膜的形貌特征。将待测膜置于液氮中冷冻并迅速淬断,然后取出用黑色导电胶固定在样品台上,再用离子溅射仪进行喷金后,进行SEM测试,根据样本情况选择加速电压为10 kV。

(上接第102页)

(3)加入该聚合物提切剂后的柴油基钻井液黏度和切力大幅提升,高温高压滤失量显著下降,而破乳电压变化不大。研制的聚合物提切剂和柴油基钻井液有很好的配伍性,性能稳定,是一种性能优良的增黏提切材料。

参考文献

[1] Portnoy R C, Lundberg R D, Werlein E R. Novel polymeric oil mud viscosifier for high-temperature drilling[C]. SPE 14795, 2009.
 [2] 冯萍,邱正松,曹杰,等. 国外油基钻井液提切剂的研究与应用进展[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(5): 84-88.

[3] 何振奎,刘霞,吴彩丽,等. 油基钻井液增黏剂研制与应用[J]. 石油天然气学报, 2012, 34(9): 244-246.
 [4] 王中华. 国内外油基钻井液研究与应用进展[J]. 断块油气田, 2011, 18(4): 533-537.
 [5] 米远祝,罗跃,李建成,等. 油基钻井液聚合物增黏剂的合成及性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(2): 6-9.
 [6] Morris K A, Mille M L. Oil absorbent oilfield materials as additives in oil-based drilling fluid applications; US, 20130345098 [P]. 2013-12-26.
 [7] Tan Z, Liang Y, Chen H, et al. Synthesis of hexadecyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer by high internal phase emulsion template and its high oil-absorbing properties [J]. Separation Science and Technology, 2013, 48(15): 2338-2344.
 [8] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 322-323. ■