

压井液用有机胺黏土稳定剂的研制及评价

林海萍,李谦定*,南叶飞

(西安石油大学化学化工学院,陕西 西安 710065)

摘要:以二元醇、环氧氯化物及氨水为原料,合成出一种有机胺黏土稳定剂 Pop-2。利用防膨性、抗温性、抗酸碱性、长效性、与无机盐复配、与压井液配伍性及岩心流动等试验对其综合性能进行了评价。该黏土稳定剂加量 1% 时,防膨率已达 84.09%;在 20~150℃、pH 为 2~12 时,表现出良好的抗温能力和抗酸碱能力;抗洗率在 90% 以上,具有良好的持久性;与现场压井液具有良好的配伍性;同时,该有机胺压井液体系岩心污染后,渗透率恢复率达 98% 以上,具有较好的储层保护效果。

关键词:有机胺;黏土稳定剂;压井液;防膨性能;评价

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0079-04

Synthesis and evaluation of organic amine clay stabilizer for well killing fluid

LIN Hai-ping, LI Qian-ding*, NAN Ye-fei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: In recent years, organic amine clay stabilizer for well killing fluid has been focused at home and abroad. An organic amine clay stabilizer (Pop-2) is prepared by using dihydric alcohol, epoxy chloropropane and ammonia water as starting materials. The comprehensive performance of Pop-2 is evaluated by anti-swelling resistance, temperature resistance, acid and alkali resistance, long term efficiency and the capability with inorganic salts, the killing fluid or core flooding. The results indicate that the anti-swelling can reach 84.09% when the amount of Pop-2 is 1.0% of Pop-2. Pop-2 also has good temperature, acid and alkali resistance when the temperature and the pH are within 20-150℃ and 2-12, respectively. At low concentration of Pop-2, the good long-term stability and anti-swelling resistance can be obtained as well. The rate of resistance to washing is above 90%. The capability of Pop-2 with well killing fluid in construction site is good. Furthermore, after the natural core is polluted by the organic amine well killing fluid, the permeability restoration is above 98%, indicating excellent reservoir protection effect in core experiments.

Key words: organic amine; clay stabilizer; well killing fluid; anti swelling property; evaluation

在油气井压井作业过程中,压井液中需要加入一种添加剂——黏土稳定剂来防止岩石孔隙中的黏土矿物发生膨胀、分散及运移^[1],如加入无机盐、无机聚合物、阳离子表面活性剂和阳离子聚合物等^[2-3]。在现有的黏土稳定剂中,有机胺黏土稳定剂因其独特的分子结构和作用机理,使其具有完全水溶、不易水解、低毒及与其他添加剂兼容性强等特点,在国外得到广泛的应用,但国内现场应用较少^[4-9],有机胺黏土稳定剂对合成设备要求较高,一般需在高温高压反应釜中进行。笔者利用较为简单的工艺设备研制出一种综合性能良好的压井液用有机胺黏土稳定剂,并对其性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

主要试剂:1,2-丙二醇(分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产);环氧氯丙烷(分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产);乙醇钠(分析纯,天津市光复精细化工研究所生产);氨水(25%,天津市富宇精细

化工有限公司生产);氢氧化钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产);盐酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产)。

主要仪器:ZNCL-G 智能恒温磁力搅拌器(西安太康生物科技有限公司生产);TDL80-2B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂生产);岩心流动评价实验装置(海安石油科研仪器有限公司生产)。

1.2 评价方法

1.2.1 防膨性能评价方法

依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5971—1994“注水用黏土稳定剂性能评价方法”评价产品的防膨性能。

1.2.2 岩心伤害评价方法

参照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5834—2007“低固相压井液性能评价指标及测定方法”及 SY/T 6540—2002“钻井液完井液损害油层室内评价方法”对有机胺压井液体系的岩心伤害进行评价。

2 有机胺黏土稳定剂的合成

2.1 氯化聚醚醇的合成

将 80 mmol 的 1,2-丙二醇和 4.0 mmol 乙醇钠加入带冷凝管的三口烧瓶中,用带磁子的恒温磁力搅拌器进行搅拌,装置抽真空并用氮气置换 2~3 次,持续通入保护气氮气,油浴加热至 116℃,用滴液漏斗以一定速率滴加计量的环氧氯丙烷,滴加完毕后继续升温至 130℃,反应 5 h 得浅棕黄色氯化聚醚醇粗产物,抽滤并于一定真空度下减压蒸馏除去催化剂残渣及未反应的环氧氯丙烷,即得产物。

2.2 Pop-2 有机胺黏土稳定剂的合成

取一定量的氯化聚醚醇和氨水加到小钢瓶中,在 110℃ 下反应 6 h,得到微黄色有机胺粗产物,加入数滴 1 mol/L NaOH 溶液,混合均匀后反复抽滤并于一定真空度下减压蒸馏除去反应中生成的盐及未反应的氨水。即得到目标产物 Pop-2 有机胺黏土稳定剂。

3 有机胺黏土稳定剂综合性能评价

3.1 Pop-2 用量与防膨性能的关系

将合成的 Pop-2 分别配成质量分数为 0.3%、

(上接第 78 页)

4 结论

(1) 通过单因素实验,当反应时间 $t = 120$ min, 反应温度 $T = 60^\circ\text{C}$, $n(\text{催化剂})/n(\text{S}) = 0.05$, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 4$, 萃取剂 [Bmim][BF₄] 体积 $V = 1$ mL 时, FCC 模拟汽油脱硫率可达 95.1%。

(2) 考察了 [C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂/[BMIM]BF₄ 体系的循环使用效果,经过实验发现该体系循环使用 5 次后,脱硫率没有明显下降,说明该体系具有较好的循环使用能力。

(3) 分析了氧化萃取耦合脱硫反应过程,探讨了 [C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]₃PMo₁₂O₄₀/H₂O₂/[BMIM]BF₄ 体系的反应机理,为进一步优化氧化萃取耦合脱硫的工艺条件奠定基础。

参考文献

- [1] 张景成,柳云骐,安高军,等. 吸附脱硫技术生产清洁油品[J]. 化学进展,2008,20(11):1834-1845.
- [2] Zhao D, Wang Y, Duan E, et al. Oxidation desulfurization of fuel using pyridinium-based ionic liquids as phase-transfer catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(12):1803-1806.
- [3] Jose N, Sengupta S, Basu J K. Optimization of oxidative desulfuriza-

tion of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design[J]. Fuel, 2011, 90(2):626-632.

0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的水溶液,按照 1.2.1 防膨性能评价方法测定其防膨率,结果如图 1 所示。

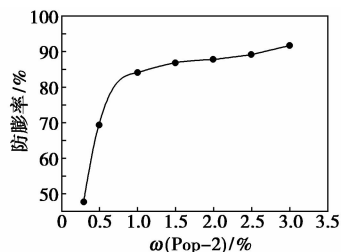


图 1 Pop-2 用量与防膨性能关系

由图 1 可知,随着 Pop-2 质量分数的增加,防膨率逐渐增大,当质量分数为 1% 时,防膨率已达 84.09%,能够满足现场要求。综合考量成本与防膨效果,Pop-2 的最佳质量分数为 1%。

Pop-2 具有很好的抑制黏土水化膨胀能力,这是因为有机胺与水作用,自身解离为带正电的离子化合物,该阳离子化合物与黏土负电颗粒相结合,从而抑制了黏土的水化膨胀及分散,其高浓度的胺基密度,保证了游离胺良好的吸附性和抑制性^[4]。

3.2 与市售黏土稳定剂防膨性能比较

将 Pop-2 和市售黏土稳定剂均配成 1% 的溶

tion of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design[J]. Fuel, 2011, 90(2):626-632.

- [4] 张华龙,蒋煜环,唐晓东,等. 柴油氧化脱硫技术研究进展[J]. 中外能源,2011,16(9):66-70.
- [5] 程喜梅,代斌,陈宇,等. 柴油等离子体催化氧化-离子液体萃取脱硫的实验研究[J]. 化学研究与应用,2010,22(4):451-455.
- [6] Zhu W, Li H, Jiang X, et al. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5):2514-2516.
- [7] Komintarachat C, Trakarnpruk W. Oxidative desulfurization using polyoxometalates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(6):1853-1856.
- [8] 何爱珍,王坤,刘红光,等. 离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成[J]. 精细石油化工进展,2009,10(11):22-24.
- [9] Shiraiishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(17):4362-4375.
- [10] Li H, Jiang X, Zhu W, et al. Deep oxidative desulfurization of fuel oils catalyzed by decatungstates in the ionic liquid of [Bmim]PF₆[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(19):9034-9039.
- [11] Zhang H, Gao J, Meng H, et al. Removal of thiophenic sulfurs using an extractive oxidative desulfurization process with three new phosphotungstate catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(19):6658-6665. ■

液,测定其防膨率,结果如表1所示。

表1 Pop-2与市售黏土稳定剂的防膨率比较

黏土稳定剂	131 [#]	132 [#]	KCl	Hop-2	Hop-3	Pop-2
防膨率/%	80.54	82.90	89.71	55.87	80.00	84.09

注:131[#]为小相对分子质量季铵盐黏土稳定剂;132[#]为大相对分子质量季铵盐黏土稳定剂;Hop-2聚合醇黏土稳定剂;Hop-3为聚醚胺黏土稳定剂;Pop-2为笔者合成的有机胺黏土稳定剂。

由表1可知,传统的无机盐黏土稳定剂KCl防膨效果最好,但是长效性较差;131[#]小分子季铵盐类黏土稳定剂和132[#]大相对分子质量季铵盐类黏土稳定剂防膨效果较好,但铵盐类黏土稳定剂生物毒性较高;Hop-2聚合醇黏土稳定剂防膨率仅为55.87%,远远达不到现场防膨要求;Hop-3和Pop-2有机胺类黏土稳定剂防膨效果较好,但前者价格较高,后者原料来源广,且价格低廉。综上所述,从长效性、环保性及经济性来看,Pop-2最佳。

3.3 抗温性评价

测定质量分数为1%的Pop-2溶液在20、40、60、80、120、150℃下的防膨率,具体方法是将装有摇匀后的膨润土和黏土稳定剂的离心管放置在评价温度的水浴中,静置2h后离心测定防膨率。考察Pop-2的抗温性能,结果如图2所示。

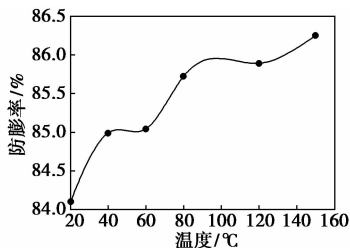


图2 温度与Pop-2防膨性能关系

由图2可知,在Pop-2质量分数一定时,随着温度的升高,其防膨率有所增大,但变化不大,因此,Pop-2具有良好的抗温性能。这是因为有机胺黏土稳定剂不发生水解反应,其水溶液在温度升高过程中可保持稳定^[10],故其受温度的影响甚微。

3.4 抗酸碱性能评价

在pH为2、4、6、8、10、12的条件下,分别测定1%的Pop-2溶液的防膨率,考察Pop-2抗酸碱性能。用一定浓度的盐酸和氢氧化钠溶液将Pop-2溶液的pH调至实验所需值,结果如图3所示。

由图3可以看出,一定质量分数的Pop-2溶液,随着pH的增大,其防膨率先减小后增大再减小。当pH在7左右时,防膨率最小,这是由于实验

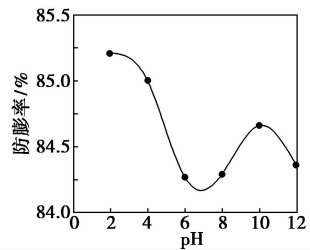


图3 酸碱度与Pop-2防膨性能关系

中调节pH的无机盐酸和无机碱氢氧化钠溶液本身就有一定防膨性能,起到了复配作用^[11],故酸性及碱性体系下的防膨率略高于中性条件下的防膨率。总体而言,防膨率变化幅度较小,这是因为Pop-2分子中醚基和胺基较稳定,不易水解,其水溶液稳定性较高,故pH对其防膨效果影响较小。可见,Pop-2具有良好的抗酸碱性能。

3.5 长效性评价

将合成的Pop-2分别配成质量分数为0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%的水溶液,按照1.2.1防膨性能评价方法,第1次离心得膨胀体积,记为 V_p ,移出离心管中上层清液,再向离心管中加入10 mL水,第2次离心得膨胀体积,记为 V_s ,计算抗洗率,结果如表2所示。

$$X = [(V_p - V_s) / V_p] \times 100\%$$

表2 不同质量分数下Pop-2溶液的抗洗率

项目	$\omega(\text{Pop-2})/\%$					
	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
V_p/mL	3.76	2.47	1.60	1.44	1.38	1.30
V_s/mL	0.36	0.23	0.14	0.12	0.11	0.10
抗洗率/%	90.43	90.69	91.25	91.67	92.03	92.31

由表2可知,随着Pop-2质量分数的增加,其抗洗率逐渐变大,且均在90%以上,说明该黏土稳定剂在水冲刷和稀释下仍能保持良好的防膨效果,具有较好的长效性,在现场压井工作液中具有较高的使用价值。这是由于有机胺的弱碱性和弱离解性使有机胺作用浓度始终处于平衡状态,胺的总浓度中较活跃的离解胺浓度并不大,但其能长时间有效地保持浓度平衡,持续与在地层孔隙表面的黏土中最活跃、最易于水化的基团相互作用,从而吸附并覆盖在黏土表面上,能进一步防止受到水化膨胀因素产生的影响^[7]。

3.6 与无机盐KCl复配

无机盐KCl防膨效果较好,但其长效性不足,实验表明,将合成的Pop-2与之复配,比单独使用的

防膨效果好,既克服了无机盐抑制周期短的问题,又改善了 Pop-2 的防膨效果。针对此特性,将 Pop-2 和 KCl 以一定比例进行复配,测定其防膨率,结果如表 3 所示。

表 3 Pop-2 与 KCl 复配实验结果

组	$\omega(\text{Pop-2})/\%$	0.5	0.8	1.0	0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8
成	$\omega(\text{KCl})/\%$	0	0	0	0.5	0.8	1.0	0.5	0.8	1.0
防膨率/ $\%$		69.40	79.28	84.09	85.78	89.25	90.47	88.73	93.80	94.38

由表 3 可知,Pop-2 复配防膨效果明显优于单独使用时的防膨效果,当复配组分中 Pop-2 质量分数一定时,防膨率随着 KCl 质量分数的增加而增大;当 KCl 质量分数不变时,随 Pop-2 质量分数的增加,防膨率增加。

3.7 配伍性评价

将合成的 Pop-2 按质量分数 1.0% 加入到现场压井液体系(主剂 + 0.5% 固体引发剂 + 1% 固化剂 + 0.5% 胶体保护剂)中,混合均匀后于常温下静置 24 h,混合溶液均一透明,无沉淀,无分层现象,说明 Pop-2 黏土稳定剂与现场压井液具有良好的配伍性。

3.8 岩心伤害评价

参照 1.2.2 岩心伤害评价方法,选取长庆油田区块白 455 井 8 层段天然岩心,将合成的 Pop-2 按质量分数 1% 的加量加入现场压井液体系中,对天然岩心进行伤害评价,结果见表 4。

表 4 有机胺压井液岩心伤害实验结果

岩心编号	长度/ cm	直径/ cm	损害前渗 透率/mD	损坏后渗 透率/mD	渗透率恢 复率/ $\%$
白 455.2(20/73)-1	3.070	2.512	129.60	127.50	98.38
白 455.2(20/73)-2	3.078	2.510	79.31	78.86	99.43

由表 4 可知,天然岩心经有机胺压井液体系污

染后,其渗透率恢复率可达 98% 以上,表明该有机胺压井液体系具有较好的储层保护效果。

4 结论

(1)用较为简单的工艺研制出一种综合性能良好的压井液用有机胺黏土稳定剂 Pop-2。

(2)该有机胺黏土稳定剂具有较好的防膨性能,最佳质量分数为 1%,其与 KCl 复配后防膨效果明显优于单独使用。

(3)该黏土稳定剂具备良好的抗温能力、抗酸碱能力、持久性,与现场压井液有优良配伍性;同时,该有机胺压井液体系具有较好的储层保护效果。

参考文献

- [1] 李萌. 耐高温气井低伤害压井液体系研究[D]. 黑龙江:东北石油大学,2011.
- [2] 吕开河,韩立国,史涛,等. 有机胺抑制剂对钻井液性能的影响研究[J]. 钻采工艺,2012,35(2):75-76,96.
- [3] Van Oort E. On the physical and chemical stability of shales[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2003,(38):213-235.
- [4] 李达,张明,衣德强,等. 钻井液用新型有机胺抑制剂的研制与性能评价[J]. 河南科学,2013,31(12):2203-2208.
- [5] Arvind Patel, Emanuel Stamatakis, Steve Young, et al. Advances in inhibitive water-based drilling fluids-can they replace oil-based muds[C]. SPE 106476,2007.
- [6] 王建,邓义成,苗海龙,等. 聚胺完井液的研制与应用[J]. 中国海上油气,2012,24(5):46-49.
- [7] 杨龙波. 有机胺钻井液的研究与应用[D]. 山东:中国石油大学,2012.
- [8] 孙德军,王君,王立亚,等. 非离子型有机胺提高钻井液抑制性的室内研究[J]. 钻井液与完井液,2009,26(5):7-9.
- [9] 张洪伟,左凤江,贾东民,等. 新型强抑制胺基钻井液技术的研究[J]. 钻井液与完井液,2011,28(1):14-17.
- [10] 宋杨柳. 有机胺防膨剂的合成及其性能评价[D]. 陕西:西安石油大学,2012.
- [11] 李玉娟. 新型黏土稳定剂的合成研究[D]. 四川:西南石油大学,2012. ■

世界首个石墨烯橡胶传感器在爱尔兰诞生

据科技部网站消息,2014年8月19日爱尔兰科学基金会网站报道,爱尔兰科学家发明了一种将石墨烯融入橡胶的技术,使橡胶具有导电性,从而制造用于可穿戴设备的橡胶传感器。若将石墨烯橡胶制成的橡皮筋嵌入衣服中,可检测到如呼吸、脉搏、血压等人们最轻微的活动,从而可应用于婴儿猝死症和成人睡眠窒息症等疾病的检测预警,还可用于运动员动作监控及康复治疗。技术发明人乔纳森·

科尔曼教授称,该技术具有制造工艺简单和成本低的优点,为可穿戴设备大规模生产和应用提供了可能,将会对医疗卫生等领域产生深远的变革。

该技术由爱尔兰高级材料及生物工程研究所(Advanced Materials and BioEngineering Research,简称 AMBER)与英国的萨里大学合作研究,由爱尔兰科学基金会资助。有关该技术的论文已在美国化学会学报发表。(张力)