

新型聚胺页岩抑制剂性能评价

钟汉毅¹, 黄维安¹, 林永学², 邱正松¹, 刘贵传², 张 国²

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东东营 257061; 2. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘 要:针对钻井工程中泥页岩井壁易失稳的问题,近年来开发并应用的聚胺强抑制水基钻井液,被认为是最接近油基钻井液性能的新型水基钻井液。其中,聚胺页岩水化抑制剂作为该钻井液的关键处理剂,具有独特的分子结构和优异的抑制性能。通过抑制膨润土造浆试验、三次页岩滚动分散试验、X射线衍射分析黏土层间距和 Zeta 电位测试等试验,对比评价了聚胺与传统阳离子钻井液抑制剂小阳离子的抑制性。同时,考察了聚胺、小阳离子与膨润土及常用钻井液处理剂的配伍性。结果表明,与小阳离子相比,聚胺更能有效抑制黏土水化膨胀和抑制泥页岩水化分散,并具有长期稳定作用。聚胺与膨润土及各种钻井液处理剂配伍性良好,克服了阳离子钻井液配伍性差的问题。

关键词:聚胺 页岩 小阳离子 抑制剂 配伍性

中图分类号:TE254 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2011)06-0044-05

Properties Evaluation of a Novel Polyamine Shale Inhibitor

Zhong Hanyi¹, Huang Weian¹, Lin Yongxue², Qiu Zhengsong¹, Liu Guichuan², Zhang Guo²

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Dongying, Shandong, 257061, China; 2. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, 100101, China)

Abstract: A novel polyamine highly inhibitive water-based drilling fluid has been developed and applied recently aiming to keep the wellbore stability in shale formation during drilling, and its property is close to that of oil-based drilling fluid. As the critical additive of the system, polyamine high shale hydration inhibitor has its unique molecular structure and excellent inhibitive properties. The inhibition comparison between polyamine and conventional minor cation inhibitor in cationic drilling fluid was evaluated by testing bentonite inhibition, tertiary shale hot rolling dispersion, X-ray diffraction to analyze the interlayer spacing of clay and zeta potential, etc. The compatibility of the two inhibitors with bentonite and common additives was tested. Results show that polyamine is more effective and stable to suppress clay hydration and shale dispersion than minor cation. Polyamine is also compatible with various additives, eliminating the problems of compatibility for cationic drilling fluid.

Key words: polyamine; shale; minor cation; inhibition; compatibility

钻井过程中的井壁稳定问题是一个世界性难题。油基钻井液具有抑制性强、高温稳定性和润滑性好等优点,一直是复杂井和高难度井的理想选择^[1],然而因其环保性差、成本较高,难以广泛使用。为此,开发一种具有油基钻井液优良性能的水基钻井液成为人们的共同目标。为此,近年来陆续开发出了 KCl/聚合物钻井液、正电胶钻井液、阳离子钻井液、聚合醇钻井液和硅酸盐钻井液等各种强抑制性水基钻井液,并在现场取得了一定的应用效果,其

收稿日期:2011-06-17; **改回日期:**2011-10-12。

作者简介:钟汉毅(1984—),男,湖南衡阳人,2007年毕业于中国石油大学(华东)石油工程专业,油气井工程专业在读博士研究生,主要从事钻井液技术研究。

联系方式:zhonghanyi@126.com。

基金项目:“十二五”国家科技重大专项“大位移井强抑制、高润滑水基钻井液技术研究”(编号:2011ZX05021-004)、国家自然科学基金“页岩气储层保护机理及方法研究”(编号:41072094)和中国石油大学(华东)优秀博士学位论文培育计划项目(编号:LW110202A)联合资助。

中阳离子钻井液的抑制性最接近油基钻井液。阳离子钻井液主要由低相对分子质量的季铵盐和阳离子聚合物组成,与传统的阴离子处理剂配伍性较差,同时具有较大的生物毒性^[2-5]。近年来,国外率先研制了新型聚胺页岩水化抑制剂,并开发出聚胺高性能水基钻井液。该钻井液保持了阳离子钻井液的抑制性,同时兼顾配伍性和环保性,目前正在推广应用^[6-8]。笔者通过不同试验比较了新型聚胺页岩水化抑制剂与小阳离子抑制剂的性能差异,揭示了聚胺抑制剂的作用特点。

1 试验材料与仪器

试验材料:聚胺抑制剂 SDJA-1(自制),小阳离子抑制剂 NW-1、两性离子聚合物包被剂 FA367(山东聚鑫化工有限公司),华潍钠基膨润土(潍坊华潍膨润土集团股份有限公司),夏子街钠基膨润土(新疆夏子街膨润土有限责任公司),聚阴离子纤维素 PAC-H(渤海钻探泥浆技术服务公司),水解聚丙烯腈铵盐 NH₄PAN(石家庄华莱化工有限公司),黄原胶 XC(淄博中轩生化有限公司)。

试验仪器:X’Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司),滚子加热炉(胶南分析厂),Zetasizer 3000 电位-粒度仪(英国 Malvern 公司),ZNN-D6A 六速黏度仪和 ZNS-2 中压失水仪(青岛海通达专用仪器厂)。

2 抑制性能对比试验

2.1 抑制膨润土造浆性能

膨润土造浆及钻井液流变性试验是评价页岩岩抑制剂性能最简单有效的方法之一。在 400 mL 自来水中分别加入 2 g 抑制剂和一定质量的华潍钠基膨润土,高速搅拌 20 min,将其 pH 值调至≥9,在 70 ℃ 温度下热滚 16 h 后,采用 ZNN-D6A 六速黏度仪测试浆液流变性;然后加入等量的华潍钠基膨润土并调整其 pH 值,热滚后再次测试其流变性,如此反复直至测不出读数^[9](见图 1)。从图 1 可以看出,在清水中随着膨润土质量浓度的增大,浆液 3 转读数迅速增大;当膨润土质量浓度达到 100 g/L 时,加有 NW-1 浆液的 3 转读数显著增大;当膨润土质量浓度达到 150 g/L 时,加有 SDJA-1 浆液的 3 转读数才明显变化,表明其抑制黏土水化膨胀的能力强于小阳离子。

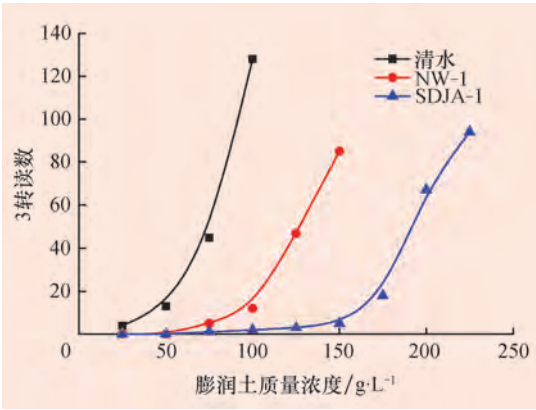


图 1 3 转读数随膨润土质量浓度的变化曲线

Fig. 1 Variation of 3 dial reading with bentonite concentration

2.2 抑制页岩水化分散性能

采用三次页岩滚动分散试验评价抑制剂抑制页岩水化分散的能力,所用岩样为胜利油田沙 3 段泥页岩。在抑制剂质量浓度为 5 g/L 的 350 mL 测试溶液中加入 6~10 目岩屑 50 g,在 77 ℃ 温度下热滚 16 h 后用清水洗净,过 40 目筛,在 105 ℃ 温度下烘 4 h,称重计算一次回收率;将一次回收所得岩样加入到 350 mL 清水中重复上述步骤,得到二次回收率;将二次回收所得岩样再进行试验,得到三次岩屑回收率,结果见表 1。

表 1 不同抑制剂三次岩屑回收率

Tbale 1 Tertiary cutting recoveries of different inhibitors

样品	试验次数	回收率, %
清水	一次	11. 80
	二次	8. 13
	三次	7. 50
NW-1	一次	44. 33
	二次	40. 23
	三次	34. 76
SDJA-1	一次	59. 73
	二次	57. 58
	三次	54. 76

由表 1 可知,与清水的岩屑回收率相比,加入小阳离子和聚胺后岩屑一次回收率均大幅度提高,其中聚胺的回收率最高,表明其抑制性最强。随着试验次数的增加,岩屑回收率逐步降低。二次和三次回收率越接近一次回收率,表明抑制剂在岩屑表面吸附得越牢固,有效作用时间越长。小阳离子的三次回收率与一次回收率相差较大,而聚胺的三次回收率与一次回收率相差较小,可见,聚胺抑制作用有效期比小阳离子的有效期更长。

2.3 对黏土层间距的影响

在 2% 预水化夏子街钠基膨润土悬浮液中加入不同质量浓度的抑制剂,搅拌 30 min,密闭静置 24 h 后,采用离心机在 10 000 r/min 下离心 20 min,取下部沉淀,用 X-射线衍射仪测试湿态层间距。黏土颗粒经表面水化与渗透水化之后,吸附了大量水分子。由于钠离子在黏土层间以尺寸较大的水合离子形式存在,层间距会大大增大。低分子阳离子化合物能够进入黏土颗粒层间,交换出层间水化阳离子及其吸附的水化壳,形成统一有序的排布方式,使层间距减小。表 2 为黏土层间距随抑制剂质量浓度的变化情况。从表 2 可以看出:加入小阳离子 NW-1 后,黏土层间距迅速减小,此后随着 NW-1 质量浓度的增大层间距逐渐减小,但变化较小;加入聚胺 SDJA-1 后黏土层间距也迅速减小,当其质量浓度大于 5 g/L 后基本保持稳定,可能已达到吸附饱和。上述变化取决于抑制剂在黏土颗粒表面的吸附形态,二者在黏土层间均为单层吸附^[10-13]。聚胺 SDJA-1 可使黏土层间距降至 1.41 nm,低于小阳离子的层间距,这是因为聚胺分子中含有 2 个胺基,质子化后形成铵正离子,可牢固地吸附在相邻黏土片层结构间的负电荷位上,形成更有序的排列^[14]。可见,聚胺能更有效地将黏土层间吸附的水分子排挤出来,导致黏土去水化。

表 2 黏土层间距随抑制剂质量浓度的变化
Tbale 2 Variation of clay interlayer spacing with inhibitors' concentration

抑制剂	质量浓度/ g · L ⁻¹	2θ/(°)	层间距/nm
NW-1	0	4.686 3	1.89
	1	5.897 2	1.50
	2	6.068 4	1.46
	3	6.085 0	1.45
	5	6.128 7	1.44
	10	6.156 8	1.44
SDJA-1	0	4.686 3	1.89
	5	6.254 4	1.41
	10	6.239 0	1.42
	20	6.232 6	1.42
	30	6.262 9	1.41
	50	6.261 8	1.41

2.4 Zeta 电位测试

在 1% 预水化夏子街钠基膨润土悬浮液中加入不同质量浓度的抑制剂,将其 pH 值调至 9,搅拌 30 min 后静置 24 h,采用 Zetasizer 3000 电位-粒度仪测试浆液的 Zeta 电位,结果见表 3。从表 3 可看

出:随着 NW-1 质量浓度的增加,黏土的 Zeta 电位逐渐升高,当其质量浓度超过 5 g/L 之后,黏土颗粒发生电性反转;聚胺 SDJA-1 质量浓度为 5 g/L 时,黏土颗粒 Zeta 电位有较大幅度的升高,此后随其质量浓度增大基本保持稳定。根据文献[15]可知:当黏土的 Zeta 电位小于-60 mV 时,属于极端分散;Zeta 电位为-40 mV 左右时,属于较强分散;Zeta 电位为-20 mV 时,属于可能分散;Zeta 电位为-10 mV 时,属于不分散。同时,研究表明,黏土的层电荷减少 20% 就能够使黏土矿物对水分子不敏感,阻止其膨胀^[16]。可见,小阳离子 NW-1 和聚胺 SDJA-1 吸附在黏土颗粒表面之后,均能降低黏土颗粒 Zeta 电位,抑制黏土矿物的水化膨胀。

表 3 黏土 Zeta 电位随抑制剂质量浓度的变化
Table 3 Variation of clay Zeta potential with inhibitor concentration

抑制剂	质量浓度/g · L ⁻¹	Zeta 电位/mV
NW-1	0	-41.5
	1	-36.2
	2	-25.8
	3	-18.9
	5	-2.9
	10	21.1
SDJA-1	0	-41.5
	5	-22.8
	10	-22.9
	20	-19.4
	30	-19.2
	50	-18.5

此外,由 Zeta 电位测试可知,NW-1 中的季铵离子与黏土颗粒之间存在强烈的静电作用,使黏土发生电性反转,导致黏土颗粒絮凝,同时易与阴离子处理剂作用使其失效。聚胺解离产生的铵离子吸附在黏土负电表面,黏土颗粒仍保持负电性,作用相对较为温和,不会产生与阴离子处理剂不配伍的问题。

3 对膨润土基浆性能的影响

在 4% 预水化基浆中加入不同质量浓度的抑制剂,高速搅拌 20 min,在 70 ℃ 温度下热滚 16 h 后,测试浆液的流变滤失性能(见图 2)。从图 2 可以看出:随着小阳离子 NW-1 质量浓度的增大,基浆的动切力呈现先增大后下降的趋势,而滤失量一直增大;随着聚胺 SDJA-1 质量浓度的增大,基浆的动切力有所下降,但降低幅度不大,滤失量则基本保持稳定。以上结果表明,小阳离子对膨润土基浆性能的影响显著,而聚胺对膨润土基浆性能无明显影响。

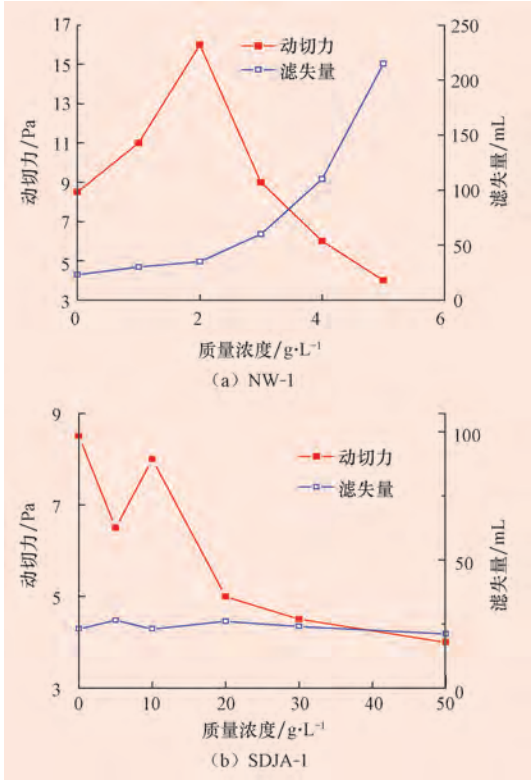


图 2 抑制剂对膨润土浆流变滤失性能的影响
Fig. 2 Effect of NW-1 and SDJA-1 on bentonite slurry rheological and filtration properties

4 与不同处理剂的配伍性试验

性能优良的抑制剂在保证抑制性的同时,应不影响钻井液的性能,具有良好的配伍性。与阴离子处理剂相比,阳离子处理剂由于电性中和作用吸附在带负电的页岩表面而表现出优异的抑制性能,但也易与阴离子处理剂作用导致其失效。

首先,评价 2 种抑制剂与常用处理剂的配伍性,考察加入抑制剂前后处理剂溶液的黏度和切力的变化;其次,考察抑制剂与常用处理剂在膨润土基浆中的配伍性,其中基浆为 4.0% 预水化华潍钠基膨润土浆,结果见表 4。由表 4 可知:PAC-H 和 NH₄PAN 的溶液在加入 NW-1 后,其表观黏度、塑性黏度和动切力均大幅度降低;FA367 溶液在加入 NW-1 后,其表观黏度和动切力有所降低,塑性黏度不变;XC 溶液在加入 NW-1 后,其表观黏度、塑性黏度和动切力变化不大;各处理剂溶液在加入聚胺 SDJA-1 后,其黏度和动切力变化均较小;在添加不同处理剂的膨润土基浆中加入 NW-1 后,其表观黏度、动切力和滤失量都显著增加,加入聚胺 SDJA-1 后其性能无明显变化。这表明:NW-1 与阴离子处理剂不配伍,与两性离子

表 4 SDJA-1 和 NW-1 与不同处理剂配伍性评价结果

Table 4 Compatibility test of SDJA-1 and NW-1 with various additives

配方	表观黏度/mPa·s	塑性黏度/mPa·s	动切力/Pa	滤失量/mL
0.5% PAC-H	20.0	15	5.0	
0.5% PAC-H+0.5% NW-1	7.5	7	0.5	
0.5% PAC-H+0.5% SDJA-1	19.5	14	5.5	
1.5% NH ₄ PAN	15.5	15	0.5	
1.5% NH ₄ PAN+0.5% NW-1	6.0	6	0	
1.5% NH ₄ PAN+0.5% SDJA-1	10.0	9	1.0	
0.5% FA367	12.5	6	6.5	
0.5% FA367+0.5% NW-1	9.0	6	3.0	
0.5% FA367+0.5% SDJA-1	14.0	8	6.0	
0.5% XC	24.5	12	12.5	
0.5% XC+0.5% NW-1	22.0	10	12.0	
0.5% XC+0.5% SDJA-1	24.0	12	12.0	
4.0% 基浆	13.5	5	8.5	23.0
4.0% 基浆+0.3% PAC-H	27.0	16	11.0	11.0
4.0% 基浆+0.3% PAC-H+0.5% NW-1	46.5	12	34.5	13.0
4.0% 基浆+0.3% PAC-H+0.5% SDJA-1	24.5	15	9.5	10.4
4.0% 基浆+1.0% NH ₄ PAN	5.0	4	1.0	9.0
4.0% 基浆+1.0% NH ₄ PAN+0.5% NW-1	20.5	6	14.5	39.4
4.0% 基浆+1.0% NH ₄ PAN+0.5% SDJA-1	5.0	4	1.0	11.0
4.0% 基浆+0.3% FA367	22.0	12	10.0	11.6
4.0% 基浆+0.3% FA367+0.5% NW-1	20.5	10	10.5	33.0
4.0% 基浆+0.3% FA367+0.5% SDJA-1	21.0	11	10.0	11.0
4.0% 基浆+0.3% XC	26.5	9	17.5	12.6
4.0% 基浆+0.3% XC+0.5% NW-1	47.0	14	33.0	24.0
4.0% 基浆+0.3% XC+0.5% SDJA-1	25.0	11	14.0	12.8

聚合物配伍性较差,与非离子聚合物配伍性较好;SDJA-1 与各种类型处理剂配伍性良好。

5 结 论

1) 抑制性评价试验表明,聚胺 SDJA-1 的抑制性强于小阳离子 NW-1,且抑制作用有效期更长。

2) 配伍性试验表明,小阳离子 NW-1 与阴离子处理剂配伍性较差,质量浓度较高时对黏土絮凝严重,而聚胺 SDJA-1 与膨润土及常用钻井液处理剂均具有较好的配伍性。

3) 聚胺能够进入黏土层间,通过静电作用吸附在黏土颗粒表面,交换出层间水化阳离子,排挤出黏土层间水分子,降低黏土水化。以聚胺为主要抑制剂的高性能水基钻井液既保持了阳离子钻井液优异的抑制性能,又克服了与传统阴离子处理剂不配伍的矛盾,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

References

- [1] Beihoffer T W, Growcock F B, Deem C K, et al. Field testing of a cationic polymer/brine drilling fluid in the North Sea[R]. SPE 24588, 1992.
- [2] Retz R H, Friedheim J, Lee L J, et al. An environmentally acceptable and field-practical, cationic polymer mud system[R]. SPE 23064, 1991.
- [3] 朴昌浩. 阳离子聚合物钻井液机理探讨[J]. 钻井液与完井液, 1990, 7(4): 25-30.
Piao Changhao. Mechanism research on cationic polymer drilling fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1990, 7(4): 25-30.
- [4] 王洪. 有机阳离子特性与阳离子泥浆[J]. 钻井液与完井液, 1994, 11(5): 44-48.
Wang Hong. Properties of organic cation and cationic mud[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 1994, 11(5): 44-48.
- [5] Stamatakis Emanuel, Thamlitz C J, Coffin George, et al. A new generation of shale inhibitors for water-based muds[R]. SPE/IADC 29406, 1995.
- [6] Young Steven, Gamal Ramses. Drilling performance and environmental compliance; resolution of both with a unique water-based fluid[R]. SPE/IADC 103967, 2006.
- [7] Klein Aaron L, Aldea Catalin, Bruton James R, et al. Field verification; invert-mud performance from water-based mud in Gulf of Mexico Shelf[R]. SPE 84314, 2003.
- [8] 屈沅治. 泥页岩抑制剂 SIAT 的研制与评价[J]. 石油钻探技术, 2009, 37(6): 53-57.
Qu Yuanzhi. Formulation and evaluation of a shale inhibitive agent SIAT[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(6): 53-57.
- [9] 钟汉毅, 邱正松, 黄维安, 等. 胺类页岩抑制剂特点及研究进展[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(1): 104-108.
Zhong Hanyi, Qiu Zhengsong, Huang Weian, et al. Development and features of amine shale inhibitors[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(1): 104-108.
- [10] 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.
Sun Dejun, Wang Jun, Wang Liya, et al. Laboratory study on the enhancement of inhibitive capacity of drilling fluids by non-ionic amine[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009, 26(5): 7-9.
- [11] 王景芹, 李丹东, 郑连波, 等. 烷基季铵盐改性膨润土的膨胀性[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(3): 27-31.
Wang Jingqin, Li Dandong, Zheng Lianbo, et al. Distensibility of bentonite modified by alkyl quaternary ammonium salts[J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2006, 26(3): 27-31.
- [12] 刘宏生, 高芒来, 杨莉, 等. 单分子烷基季铵盐改性蒙脱石性能分析[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2008, 32(4): 136-141.
Liu Hongsheng, Gao Manglai, Yang Li, et al. Property analysis of organic modified montmorillonite by single molecule alkyl quaternary ammonium salts[J]. Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science, 2008, 32(4): 136-141.
- [13] 朱维群, 张蕊, 刘光增, 等. 油田新型粘土稳定剂 CETA 的性能[J]. 应用化学, 2003, 20(10): 955-958.
Zhu Weiqun, Zhang Rui, Liu Guangzeng, et al. Property of a clay stabilizer—CETA[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(10): 955-958.
- [14] 郑广, 高芒来, 罗忠新, 等. 季铵盐改性蒙脱土的微观结构与表面分形特征[J]. 石油化工高等学校学报, 2011, 24(1): 6-11.
Zheng Guang, Gao Manglai, Luo Zhongxin, et al. The microstructure and surface fractal characters of montmorillonite modified by quaternary ammonium salts[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2011, 24(1): 6-11.
- [15] 丁彤伟, 鄢捷年. 新型水基钻井液抑制剂 FTy 的实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(6): 13-15.
Ding Tongwei, Yan Jienian. Experimental studies on the novel inhibitive agent, FTy, for water-based drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(6): 13-15.
- [16] 林宝辉, 高芒来. MD 膜驱剂的粘土稳定剂研究: I. 静态试验[J]. 石油学报: 石油加工, 2006, 22(3): 79-84.
Lin Baohui, Gao Manglai. Studies on the clay stabilization of molecular deposition filming flooding agent: I. stationary experiments[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2006, 22(3): 79-84.