

胺类页岩抑制剂特点及研究进展

钟汉毅 邱正松 黄维安 徐加放 江琳

(中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 东营 257061)

摘要:综述了胺类页岩抑制剂的发展历程,概括了不同胺类页岩抑制剂的特点,分析了其作用机理,介绍了新型高性能水基钻井液抑制性的评价方法和应用现状。对比分析表明,新型伯二胺能够有效抑制黏土水化膨胀,且具有低毒、低氨气味、热稳定性高以及与其他处理剂配伍性好的特点,是目前最具发展潜力的胺类页岩抑制剂;进一步提高抑制性和降低毒性,实现“绿色”钻井液体系将是胺类抑制剂及其钻井液体系的发展方向。

关键词:钻井液;水化抑制剂;评价;环境保护

中图分类号:TE254⁺.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2010)01-104-05

油气钻探过程中,当钻遇泥页岩地层时,泥页岩的水化膨胀、分散将导致井壁失稳、钻头泥包和井眼净化困难等一系列问题。为解决这些难题,近年来油田科研人员开发出了新型高性能水基钻井液体系。该体系基于“总体抑制”新概念^[1],系统地抑制页岩、黏土和钻屑,从而实现稳定井壁、调节钻井液流性、防止钻屑粘附聚结、降低扭矩和阻力、保护储层,最终提高钻井综合效益,被认为是能够代替油基钻井液的环保型水基钻井液^[2-3]。高性能水基钻井液主要由页岩抑制剂、包被剂、防聚结剂和降滤失剂等组成^[4]。其中,页岩抑制剂作为高性能水基钻井液的关键处理剂,实质上是一种低分子阳离子化胺基聚合物。该聚胺具有更强的抑制能力和防泥包能力,符合环保要求,目前已受到钻井液工作者的高度重视。铵(胺)类物质用来抑制页岩水化膨胀、改善钻井液性能已有很长的历史,其种类得到不断发展,功能也得到不断完善,高性能水基钻井液聚胺抑制剂正是目前研究新成果的体现^[5-6]。为此,笔者介绍了胺类抑制剂的发展历程,探讨了高性能水基钻井液的抑制机理,并分析了胺类抑制剂的发展趋势,以对其深入研究有所借鉴。

1 胺(铵)类抑制剂的发展历程

1.1 最新研究进展及发展历程

长期以来,为了抑制泥页岩水化膨胀,采用了各种化学处理剂,其作用机理也各不相同。阳离子交换是几乎所有抑制性钻井液中最主要的抑制机

理^[7]。阳离子页岩抑制剂能够吸附在带负电的黏土表面,从而表现出比传统阴离子类抑制剂更好的效果,然而较大的毒性限制了其在海上和环境敏感地区钻井中的应用^[8]。

钾离子能有效抑制页岩膨胀,但其使用浓度较高,对环境带来不利影响^[9]。为了寻找具有钾离子抑制能力的阳离子抑制剂,油田科研人员开发出了胺类页岩抑制剂。应用结果表明,胺类页岩抑制剂能够代替钾离子。

从最初应用铵离子到目前的阳离子化聚胺页岩抑制剂,胺类页岩抑制剂的抑制性能和环境可接受度不断提高。胺类页岩抑制剂的发展过程如下^[10]:

1) 铵基阳离子 铵基阳离子和钾离子相似,能够进入页岩层间,起到晶格固定抑制页岩膨胀的作用。铵盐相对便宜,可以与其他酸或阴离子物质(如磷酸和聚阴离子纤维素等)混合使用。但其抑制作用时间较短,抗温性较差。在高pH值条件下,铵盐容易分解成氨气。

2) 季铵盐 为了消除氨的气味对人体健康的不利影响,20世纪80年代一些具有表面活性的高分子量季铵盐作为抑制剂得到应用,其中最简单的季铵盐为四甲基氯化铵。与简单的铵盐相比,季铵盐气味较小,使用浓度低。季铵盐受pH值影响,在

收稿日期:2009-09-16;改回日期:2009-11-18

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。

联系方式:(0532)86981705,zhonghanyi@126.com

低pH值下使用效果较好。季铵盐毒性较大,当钻井液中固相含量高时易产生絮凝作用,且与阴离子处理剂配伍性较差。

3) 聚胺酸 为了减小pH值对阳离子抑制剂的影响及降低毒性,1993年引入了改性聚胺酸。聚胺酸由氯乙酸和多胺反应而成,分子量较小,电荷密度低,表现出两性离子的特征。聚胺酸完全水溶,热稳定性好,不易水解,与其他处理剂配伍性好,能有效抑制页岩水化,但是不能使已经水化的页岩脱水。当钻井液中高活性固相较多时抑制性较差。

4) 多羟基烷基铵盐 20世纪90年代中期,针对铵盐的毒性及配伍性问题,开发出了多羟基烷基铵盐。该盐与阴离子处理剂配伍性好,易生物降解,具有环境可接受性。但其固相容量低,抑制性较弱。

5) 二胺 为了强化抑制性能,20世纪90年代中期开发出了单胺和二胺抑制剂。己二胺由于抑制性强而得到推广应用。但也存在一些不足,如高分子量的二胺在水中溶解度较差,而高分子量的单胺抑制性较差,低分子量的二胺具有毒性和气味。

6) 聚乙氧基二胺 聚乙氧基二胺具有低毒、低氨气味的特点,但页岩抑制能力较一般的抑制剂差。

7) 新型伯二胺 根据己二胺的分子结构,设计开发了新型伯二胺,并于2000年初投入市场。这类产品主要是聚醚二胺,由聚乙二醇还原胺化反应而得。改变分子链中的醚键数目,可得到不同分子量和不同性能的产品。聚醚二胺具有低毒、低氨气味和热稳定性高的特点,与其他处理剂配伍性好。它是目前最有发展前景的胺类页岩抑制剂。

1.2 胺(铵)类抑制剂分类

1.2.1 一价阳离子胺类

一价阳离子胺类的主要优点是其使用时的质量分数低,一般为1%~3%,而无机盐使用时的质量分数一般大于3%。一价阳离子胺盐的阴离子可以是醋酸根、磷酸根或者甲酸根离子,从而减小了使用氯离子的质量分数。这类胺盐由于温度稳定性较差、气味强烈、毒性和页岩抑制性差等(见表1),应用受到限制^[11]。

表1 一价阳离子胺类页岩抑制剂的性能

名 称	结构/组成	作用/应用限制	毒 性
氯化铵	NH_4Cl	受pH值和温度限制	有刺激性气味,有毒
四甲基氯化铵	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	受pH值和温度限制	具有海洋毒性,气味不好
四烷基铵盐	$\text{R}-\text{N}^+(\text{R})_3\text{A}^-$	钻井液配方不能灵活调整,起泡,配伍性差	海洋毒性
氯化胆碱	$\text{Me}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}^-$	与其他处理剂配伍,页岩抑制性有限,有氨气味	可生物降解,对海洋无毒
二甲基己二烯氯化铵	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}^-$	抑制性有限,有氨气味	单聚物,具有毒性
三乙醇胺甲基氯化铵	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$	抑制性有限	对海洋无毒

1.2.2 阳离子化胺类

阳离子化胺类抑制剂能够进入黏土层间并将其中的水分子排挤出来。由于极化作用,阳离子化胺

类呈现出正电性,具有较多的正电荷吸附点,比一价阳离子胺类具有更持久的黏土稳定作用,而且不会解吸附。一些典型的阳离子化胺类的化学性质和作用见表2。

表 2 阳离子化胺类页岩抑制剂的性能

名称	结构/组成	作用/应用限制	毒性
乙氧基二胺		抑制性差	
两性胺		抑制性有限, 抗固相污染, 但对高活性固相无效	无海洋毒性
环己二胺	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	抑制性有限	具有气味和一定的毒性
聚乙烯亚胺盐		抑制性突出, 受 pH 值影响, 起泡	对海洋无毒
醚胺/盐		抑制性突出	对海洋无毒
亚胺	$\text{RNH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$	抑制性有限	有毒性

1.2.3 聚合物季胺类

与一价阳离子胺类和阳离子化胺类相比, 聚合物季胺的优点在于能提供多个阳离子吸附点, 长久稳定页岩。典型的聚合物季胺能提供成百上千个阳离子吸附点, 一旦吸附在黏土颗粒上就不会解吸附。

由于分子量较大, 聚合物季胺不能像阳离子化胺类那样穿透进入黏土层间, 只能吸附在黏土表面, 因此对于膨胀性强的黏土来说聚合物阳离子胺类抑制效果不理想。此外, 与阴离子处理剂配伍性差、黏度高和毒性强使得聚合物季胺应用受到限制。一些典型的聚合物季胺抑制剂的性能见表 3。

表 3 聚阳离子胺类页岩抑制剂的性能

名称	结构/组成	作用/应用限制	毒性
阳离子 PHPA		页岩抑制性有限, 包被性很好, 存在配伍性问题	对海洋环境有毒
聚三乙醇胺甲基季胺		页岩抑制性有限	有毒
聚阳离子聚亚胺		抑制性有限, 存在配伍性问题	对海洋环境有毒
聚二甲基己二胺氯化铵		存在配伍性问题	有毒

2 胺类抑制剂作用机理

新型聚醚二胺作为页岩抑制剂应用于高性能水

基钻井液中, 它属于阳离子化胺类。结合蒙特卡洛方法和分子动态学方法, 采用页岩抑制剂的水溶液和蒙脱土片对新型抑制剂进行了分子设计和X-射线衍射研究。结果表明, 这类新型页岩抑制剂抑制

页岩膨胀的机理不同于聚乙二醇类,它主要是通过胺基特有的吸附而起作用。而不是通过驱除页岩层空间内的水分子起作用^[12-13]。由于胺基氮原子具有未共用电子对,能与质子结合。当胺溶解于水时从水中夺取质子,形成带正电荷的铵正离子,因此,胺在水溶液中显碱性。低分子量的胺能够穿透进入黏土层间,带正电的铵正离子通过静电吸附在黏土表面。聚醚二胺分子中含有胺基(伯胺或仲胺),与质子结合后生成两个铵正离子,分别吸附在相邻的黏土片层上并将黏土片层束缚在一起。同时,铵正离子与水分子形成氢键,强化了胺分子在黏土层间的吸附^[14]。

在高性能水基钻井液体系中,胺类抑制剂与分散抑制剂 PHPA 共同作用抑制页岩水化分散。首先,低分子量的胺类像钾离子一样穿透黏土层,低浓度的胺类解吸附带水化膜的可交换阳离子,通过静电吸附、氢键作用和偶极作用等将黏土片层束缚在一起,阻止水分子进入。然后,高分子量的 PHPA 在页岩表面进行吸附,起到覆盖包被页岩的作用。通过聚合物的包被作用,保持岩屑的完整,防止岩屑在流动过程中崩散。因此,通过胺类的化学抑制与 PHPA 的包被封堵,二者协同作用,能达到优良的抑制效果,实现总体抑制^[15]。

3 新型试验评价方法

除了页岩膨胀试验、页岩滚动分散试验等一些评价页岩抑制剂的常规试验方法,针对胺类抑制剂独特的作用机理和突出的抑制性能,建立了新型的室内试验评价方法,如抑制膨润土造浆试验和屈曲硬度试验^[16-17]。通过抑制膨润土造浆试验,测定聚胺对体系中膨润土的最大抑制容量。而屈曲硬度试验则能够通过测试岩屑的硬度反映出岩屑水化分散程度。

3.1 抑制膨润土造浆试验

抑制膨润土造浆及维持钻井液流变性的能力是评价页岩抑制剂最简单有效的方法。该方法的试验步骤如下:将含 28.4 kg/m³ 膨润土的基浆加入到含 22.8 kg/m³ 页岩抑制剂的淡水中,在 65 °C 温度下热滚 16 h 后,测试流变性,然后继续加入膨润土,再老化测其性能,直到老化后样品黏度太大不能测试为止。体系黏度和动切力变化越小,表明抑制性越强。

3.2 屈曲硬度试验

用屈曲硬度测试仪测量与钻井液接触后的钻屑

的硬度。试验时将页岩钻屑在 65 °C 温度下热滚 16 h 后,放置在筛布上,用盐水冲洗后放入测试仪。通过转动扭矩扳手加压,使钻屑通过一孔板挤出,施加的扭矩达到稳定值或在钻屑被挤出的过程中继续增加。钻屑越硬,扭矩的读数越大,表明抑制性越强。

4 高性能水基钻井液的现场应用

高性能水基钻井液已经在墨西哥湾、美国、巴西、澳大利亚及沙特阿拉伯进行了应用,均取得了良好的效果。

在美国西部落基山地区两口井的钻井过程中,采用了高性能水基钻井液,与以前采用的传统水基钻井液相比,该钻井液有效抑制了泥页岩水化膨胀分散,实现了井壁稳定。同时,该钻井液配制简单,性能容易调控,便于现场施工^[18]。

为了比较高性能水基钻井液与传统水基钻井液及合成基钻井液的性能差异,澳大利亚 North West Shelf 气田的一口深水探井,在 $\phi 311.1$ mm 和 $\phi 215.9$ mm 井段采用了高性能水基钻井液钻进,这两个井段主要为泥页岩。邻井采用传统的水基钻井液,发生了钻头泥包现象,导致钻速下降。而该探井采用高性能水基钻井液, $\phi 311.1$ mm 和 $\phi 215.9$ mm 井眼段井径规则,无漏失现象, $\phi 244.5$ mm 套管下入顺利,稀释率低,井壁稳定性好,钻井液性能稳定。钻井进尺 1 734.01 mm, 亚甲基蓝法测得的膨润土当量值从最初的 7.10 kg/m³ 到最终的 24.96 kg/m³,而稀释率一直保持在 0.09 m³/m 左右。平均机械钻速为 12.71 m/h,接近采用合成基钻井液的机械钻速 13.99 m/h。而邻井采用其他水基钻井液平均机械钻速为 7.99 m/h,低于该地区甲方要求的最低钻速 10.00 m/h^[19]。

5 胺类抑制剂的研究、发展方向

以低分子聚胺为代表的高性能水基钻井液,是近年来发展起来的一种可替代油基钻井液的新型水基钻井液,是阳离子钻井液的新发展。胺类抑制剂的发展历程是不断提高其抑制性和环保性的过程。可以看出,低分子阳离子化胺类因其抑制性强、生物毒性低、与其他处理剂配伍性好等优点,优于一价阳离子胺类和聚合物季胺类,具有广阔的应用前景。今后应从页岩抑制机理出发,优化设计胺类及其衍生物的分子结构,提高其抗温性,进一步加强其抑制

性,降低毒性,同时考虑与其他处理剂的配伍性,发展形成“绿色”环保钻井液体系,性能上接近油基钻井液。国内对于胺类抑制剂的研究起步较晚,应大力研究开发出抑制性能更强的胺类抑制剂,并建立相应的试验评价手段,实现高性能水基钻井液的深入研究及推广应用。

6 结束语

胺类页岩抑制剂具有抑制性强、生物毒性低、与其他处理剂配伍性好等特点。其作用机理主要是通过胺基特有的吸附而起作用,低分子胺像钾离子一样穿透黏土层,低浓度的胺类解吸附带水化膜的可交换阳离子,通过静电吸附、氢键作用和偶极作用等将黏土片层束缚在一起,阻止水分子进入。胺类抑制剂及新型高性能水基钻井液的发展方向是进一步提高抑制性和降低毒性,以真正实现“绿色”钻井液体系。

参 考 文 献

- [1] Al-Ansari A, Yadav K, Anderson D, et al. Diverse application of unique high-performance water-based-mud technology in the Middle East[R]. SPE 97314, 2005.
- [2] Klein A L, Aldea C, Bruton J R, et al. Field verification: invert-mud performance form water-based mud in Gulf of Mexico Shelf[R]. SPE 84314, 2005.
- [3] Reynolds D, Popplestone A A, Hodder M, et al. High-performance, water-based drilling fluid helps achieve early oil with lower capital expenditure[R]. SPE 96798, 2005.
- [4] Morton K, Bomar B, Schiller M, et al. Selection and evaluation criteria for high-performance drilling fluids[R]. SPE 96342, 2005.
- [5] 张克勤,何纶,安淑芳,等.国外高性能水基钻井液介绍[J].钻井液与完井液,2007,24(3):68-73.
- [6] 张启根,陈馥,刘彝,等.国外高性能水基钻井液技术发展现状[J].钻井液与完井液,2007,24(3):74-77.
- [7] 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.
- [8] Ramirez M A, Moura E, Luna E. HPWBM as a technical alternative to drill challenging wells project: lessons learned in deepwater Brazil[R]. SPE 107559, 2007.
- [9] Stamatakis E, Thaemlitz C J, Coffin G, et al. A new generation of shale inhibitors for water-based muds[R]. SPE 29406, 1995.
- [10] Patel A, Stamatakis E, Young S, et al. Advances in inhibitive water-based drilling fluids—can they replace oil-based muds[R]. SPE 106476, 2007.
- [11] Patel A D. Design and development of quaternary amine compounds: shale inhibition with improved environmental profile [R]. SPE 121737, 2009.
- [12] 王建华,鄢捷年,丁彤伟.高性能水基钻井液研究进展[J].钻井液与完井液,2007,24(1):71-75.
- [13] Aston M S, Elliott G P. Water-based glycol drilling muds: shale inhibition mechanisms[R]. SPE 28818, 1994.
- [14] Montilva J, Oort E V, Brahim R, et al. Using a low-salinity, high-performance water-based drilling fluid for improved drilling performance in Lake Maracaibo[R]. SPE 110366, 2007.
- [15] Guerrero X, Guerreo M, Warren B. Use of amine/PHPA system to drill high reactive shales in the Orito Field in Colombia [R]. SPE 104010, 2006.
- [16] Ramirez M A, Benaissa S, Ragnes G, et al. Aluminum-based HPWBM successfully replaces oil-based mud to drill exploratory well in the Magellan Strait, Argentina[R]. SPE 108213, 2007.
- [17] Doonechaly N G, Tahmasbi K, Davani E. Development of high-performance water-based mud formulation based on a-mine derivates[R]. SPE 121228, 2009.
- [18] Young S, Stamatakis E. Novel inhibitor chemistry stabilizes shales[C]//Prepared for presentation at the AADE 2006 Fluids Conference held in Houston, Texas, April 11-12, 2006.
- [19] Leaper R, Hansen N, Otto M, et al. Meeting deepwater challenges with high performance water based mud[C]//Prepared for presentation at the AADE 2006 Fluids Conference held in Houston, Texas, April 11-12, 2006.

〔审稿 鄢捷年〕

Development and Features of Amine Shale Inhibitors

Zhong Hanyi Qiu Zhengsong Huang Weian Xu Jiafang Jiang Lin

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Dongying, Shandong, 257061, China)

Abstract: The development of amine shale inhibitor was summarized. The properties and mechanism of different amine shale inhibitor were summarized and analyzed. New experimental evaluation methods and applications of high performance water-based drilling fluid were introduced. In comparison with other additives, the amine shale inhibitor performs excellent inhibition, low toxicity and good compatibility, and thus is the most promising amine shale inhibitor. The improvement of inhibition, decrease of toxicity to satisfy environmental requirement, and realization of “green” drilling fluid system will be the direction of development of amine shale inhibitor and high performance water based drilling fluids.

Key words: drilling fluid; hydrate inhibitor; evaluation; environmental protection