

文章编号: 0253-2697(2011)04-0678-05

新型聚胺页岩抑制剂特性及作用机理

邱正松 钟汉毅 黄维安

(中国石油大学石油工程学院 山东青岛 266555)

摘要:通过抑制膨润土造浆、屈曲硬度、耐崩散等新型实验方法,评价了新型聚胺页岩抑制剂SDA的抑制特性。结果表明,SDA的抑制性优于传统抑制剂KCl,并与国外同类产品Ultrahib相当。借助FT-IR、XRD、Zeta电位测试等实验分析手段,深入探讨了聚胺的强抑制作用机理。研究表明,低分子聚胺进入黏土层间后,解离出的铵离子交换出层间水化阳离子,通过静电作用中和黏土晶层表面负电荷,降低黏土层间水化斥力;同时聚胺与黏土层间硅氧烷基形成氢键,进一步强化其在黏土表面的吸附,二者共同作用将相邻黏土片层束缚在一起,抑制黏土水化膨胀;聚胺吸附在黏土晶层表面之后,其分子结构中聚氧丙烯疏水部分覆盖在黏土表面,使黏土亲水性减弱,进一步抑制黏土水化。

关键词:聚胺页岩抑制剂;抑制性;屈曲硬度;质子化;亲水性

中图分类号:TE254 文献标识码:A

Properties and mechanism of a new polyamine shale inhibitor

QIU Zhengsong ZHONG Hanyi HUANG Wei'an

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: Inhibitive properties of a newly developed polyamine shale inhibitor (SDA) were evaluated by means of novel testing methods, such as mud-making inhibition of bentonite, buckling hardness and slake durability. The results indicate that highly inhibitive SDA is superior to the conventional inhibitor (KCl) and equivalent to a foreign product (Ultrahib). The inhibition mechanism of this polyamine was thoroughly studied by FT-IR, XRD, Zeta potential measurement analyses. The results demonstrate that when low molecule weight polyamine enters into clay interlayers, dissociated ammonium ions may exchange hydration cationic ions from interlayers and reduce hydration repulsion by neutralizing negative charges on the intermicellar surface. Meanwhile, hydrogen bonds formed between polyamine molecules and oxygen atoms on the siloxane surface in tetrahedral layers of the clay sheet intensify adsorption further. Both electrostatic attraction and hydrogen bonds jointly bind the adjacent clay sheets together and inhibit the clay from hydration and swelling. Moreover, when adsorption occurs, hydrophobic polyoxypropylene chains of the polyamine cover the clay surface and render the clay more hydrophobic, which may further inhibit the clay from hydration.

Key words: polyamine shale inhibitor; inhibition; buckle hardness; protonation; hydrophilicity

在钻井过程中,泥页岩的水化膨胀和分散可导致井壁失稳。另外,泥页岩水化分散侵入钻井液后影响钻井液性能,也不利于钻速提高。泥页岩井壁稳定是一个十分复杂的世界性难题^[1],为此,国内外在钻井液防塌技术方面开展了长期的研究^[2-5]。虽然油基钻井液的抑制性强,高温稳定性、润滑性、抗污染及防腐蚀等性能优异,但日益严格的环保法规限制了其推广应用。为此,近年来国外率先开发出了一种能替代油基钻井液的高性能水基钻井液体系。高性能水基钻井液采取总体强化抑制的基本思路,依靠多种处理剂协同抑制,基本达到了油基钻井液的强抑制作用效果。作为高性能水基钻井液的最关键处理剂,新型聚胺页岩

抑制剂因其分子结构独特、抑制性能优异,其研发及特性评价方法的建立越来越引起人们重视^[6-8]。笔者拟采用不同新型实验方法,对新研制的聚胺抑制剂特性进行评价,并探讨其强抑制作用机理。

1 实验

1.1 原料与仪器

实验样品包括SDA(自制聚胺新产品)、Ultrahib(美国M-I泥浆公司聚胺)、钻井液用钠基膨润土(潍坊华潍膨润土集团股份有限公司)和夏子街钠基膨润土(新疆夏子街膨润土有限责任公司,阳离子交换容量为0.70 mmol/g)。

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 41072094)资助。

第一作者:邱正松,男,1964年8月生,2001年获中国石油大学(华东)博士学位,现为中国石油大学(华东)石油工程学院副院长、教授、博士生导师,主要从事井壁稳定理论及应用、钻井液处理剂研发、油气层保护等教学科研工作。E-mail: qiuzs63@sina.com

通讯作者:钟汉毅,男,1984年9月生,2007年毕业于中国石油大学(华东),现为中国石油大学(华东)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工作。E-mail: zhonghanyi@126.com

主要仪器包括 PHS-3CT 型精密酸度计(上海大普仪器有限公司)、LG10-2.4 离心机(北京医用离心机厂)、Rise-2006 型激光粒度仪(济南润之科技有限公司)、X’Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司,最大功率 2.2 kW,Cu 靶,最大管压 45 kV,最大管流 50 mA,2θ 范围为 0~15°)、水浴恒温振荡器(金坛市精达仪器制造厂)、NEXUS FT-IR(美国尼高力公司,分辨率 4 cm⁻¹,扫描范围 4000~400 cm⁻¹) 和 Zetasizer 3000 电位-粒度仪(英国 Malvern 公司)。

1.2 实验方法

在 2% 钠膨润土(夏子街)悬浮液中分别加入不同浓度的聚胺抑制剂 SDA,高速搅拌 30 min。密闭静置 24 h 后搅拌 5 min,然后以速度为 3000 r/min 离心 30 min。倾倒掉上层清液,取一部分沉淀进行湿态 X-射线衍射分析(XRD),另一部分于 105 °C 烘干 24 h,过 200 目筛,分别进行干态 XRD 测定和红外光谱分析(FT-IR)。

在 1% 钠膨润土(夏子街)悬浮液中分别加入不同浓度的抑制剂,高速搅拌 30 min,并调节体系 pH 值为 9。静置 24 h 后将悬浮液在 3000 r/min 转速下离心 30 min,取上清液少许,室温下测试 Zeta 电位,每个样品测试 3 次,取平均值。

2 聚胺强抑制剂特性评价

2.1 抑制膨润土造浆性能

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一种方法^[9]。采用钻井液用钠基膨润土,分别测试了清水、KCl、国外聚胺 Ultrahib 和自制聚胺 SDA 的抑制造浆性能,如图 1 所示。结果表明,在清水中,随着膨润土加量的增加,黏土水化分散后与水分子形成一定的网架结构,体系中自由水含量减少,体系动切力迅速增大,失去流动性,而加有 SDA 的体系动切力变化缓慢,表明 SDA 能够有效抑制黏土水化造浆,对膨润土容量大,其抑制效果优于 KCl,与国外的 Ultrahib 相当。

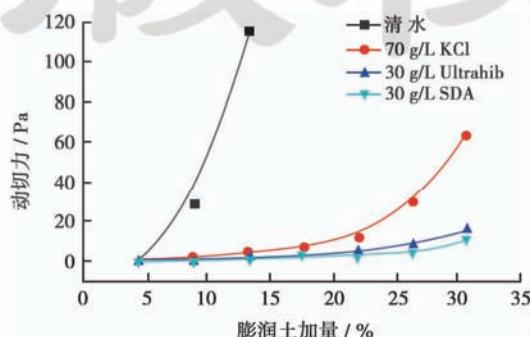


图 1 动切力随膨润土加量的变化

Fig. 1 Dynamic shear force with bentonite amount

2.2 屈曲硬度测试

利用研制的岩屑屈曲硬度实验仪^[10],测试了泥页岩样经不同抑制剂溶液作用后的硬度变化。屈曲硬度实验反映了泥页岩与抑制剂作用后的总体硬度变化。体系抑制性强,则能阻止岩屑水化变软,岩屑颗粒保持完整,硬度较大。实验表明,经 KCl 作用的岩屑在扭矩扳手转动一定圈数后从孔板中呈条状挤出,扭矩值不再增加,说明岩屑硬度较小;经 SDA 作用的岩屑颗粒完整、坚硬。在扭矩扳手转动加压的过程中,扭矩值迅速上升达到最大值,屈曲硬度曲线斜率最大,且无岩屑从孔板中挤出。图 2 说明,SDA 能有效抑制岩屑水化分散变软,增强井壁稳定,也有利于提高固相清除效率。

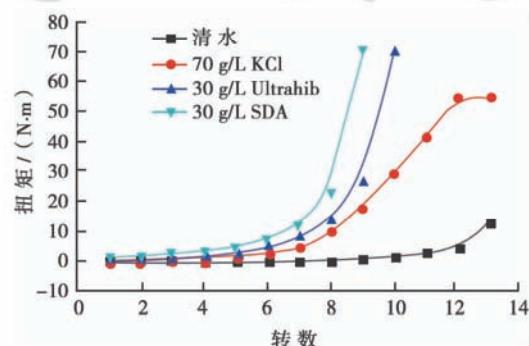


图 2 不同抑制剂的屈曲硬度曲线

Fig. 2 Buckle hardness curves of different inhibitors

2.3 耐崩散性能

耐崩散实验步骤与页岩滚动分散实验类似,但测试条件更为苛刻,其岩屑回收率更能反映体系对泥页岩的抑制性。利用研制的耐崩散实验仪^[10],评价了聚胺抑制剂耐崩散性能,测试结果如表 1 所示。从表 1 可知,通过页岩滚动分散实验所得岩屑回收率中,KCl、Ultrahib 和 SDA 三者回收率均较高。而耐崩散实验所得岩屑回收率中,KCl 的回收率明显低于 Ultrahib 和 SDA 的回收率。因此,页岩滚动分散实验得到的岩屑回收率并不能完全真实反映抑制剂的性能差异。从实验结果看出,不论是页岩滚动分散实验还是耐崩散实验,Ultrahib 和 SDA 的回收率均较高,显示出优异的抑制性。

表 1 页岩滚动分散与耐崩散实验回收率测试结果

Table 1 Cuttings recovery of hot-rolling test and slake-durability test

抑制剂	回收率/%	
	页岩滚动分散	耐崩散
清水	50.02	22.63
U30	88.90	52.20
SDA30	85.74	51.05
KCl70	73.40	29.73

注:U30 表示 Ultrahib 的质量浓度为 30 g/L;SDA30 表示 SDA 的质量浓度为 30 g/L;KCl70 表示 KCl 的质量浓度为 70 g/L

2.4 粒度分析

在4%基浆中加入不同抑制剂,养护24 h后测试其粒度分布,如表2所示。从表2可以看出,加入不同抑制剂能显著改变体系中黏土颗粒的大小分布和比表

面积。黏土平均粒径大小依次为SDA、Ultrahib、KCl和基浆,比表面积(S/V)大小依次为基浆、KCl、Ultrahib和SDA。与KCl和Ultrahib相比,SDA更能有效抑制黏土颗粒水化分散,抑制黏土水化分散作用效果更佳。

表2 不同试液中粒度分布

Table 2 Particle size distribution of different test solutions

测试样品	粒径/ μm						(S/V)/ $(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3})$
	D3	D10	D50	D90	D97	平均粒径	
基浆	0.745	0.988	1.790	3.242	4.300	1.986	3.625
基浆+U30	1.669	2.227	4.534	9.726	13.759	5.373	1.340
基浆+SDA30	1.583	2.226	4.883	10.747	15.582	5.848	1.231
基浆+KCl70	1.484	2.011	4.327	9.341	13.869	5.167	1.393

3 体系性能评价

以SDA为主要水化抑制剂,优化出聚胺水基钻井液配方为:自来水+3%SDA+0.5%SDB(包被抑制剂)+1%PAC-LV+1.0%CMS+2%SD-506(水基润滑剂)。该配方在热滚前表现黏度、塑性黏度和动切力分别为32 mPa·s、21 mPa·s和11 Pa,120℃热滚后分别为32.5 mPa·s、22 mPa·s和10.5 Pa。热滚前后滤失量分别为5.6 mL和7.2 mL,可见该配方具有较好的抗温性。采用环渤海湾沙河街组泥页岩岩屑进行页岩滚动分散实验,该配方页岩回收率为97.30%,表明其抑制性能优良。

4 抑制水化机理研究

4.1 红外光谱分析

从图3可以看出,钠膨润土中,3630 cm^{-1} 为Al-OH的伸缩振动吸收峰,1040 cm^{-1} 为Si-O-Si的伸缩振动吸收峰。插入聚胺SDA之后的复合土中,上述两个主要吸收峰没有发生改变,表明膨润土硅酸盐骨架没有发生变化^[11]。同时出现了新的吸收峰,其中2930 cm^{-1} 为亚甲基C-H的伸缩振动,证明聚胺SDA已经插入黏土层间。此外,钠膨润土中1650 cm^{-1} 处水分子的H-O-H弯曲振动吸收峰消失,表明聚胺SDA进入钠膨润土层间后,将层间水分子排挤出来,导致层间含水量减少。在SDA的红外光谱吸收峰中,3360 cm^{-1} 和3280 cm^{-1} 为N-H的伸缩振动吸收峰,1590 cm^{-1} 为N-H的弯曲振动吸收峰。弯曲振动吸收峰在高频区出现,说明SDA分子间存在氢键。聚胺插入膨润土层间后,胺基的N-H伸缩振动吸收峰与层间水分子O-H的伸缩振动吸收峰重叠,不易分辨,因此主要分析N-H的弯曲振动吸收峰。聚胺插层后,复合土中N-H的弯曲振动吸收峰在1630 cm^{-1} 附近出现,与原来的1590 cm^{-1} 相比,波数向高频区移动。Pascal等^[12]认

为这很可能是由于形成了大量稳定有序的氢键,从而使胺基N-H弯曲振动峰波数向高频区位移。Greenwell等^[13]认为N-H吸收频率的改变属于典型的胺基与膨润土作用的结果,这说明一部分聚胺是以自由胺基(-NH₂)的分子形式插入膨润土层间,另一部分聚胺以铵离子(-NH₃⁺)的质子化形式插入膨润土层间。

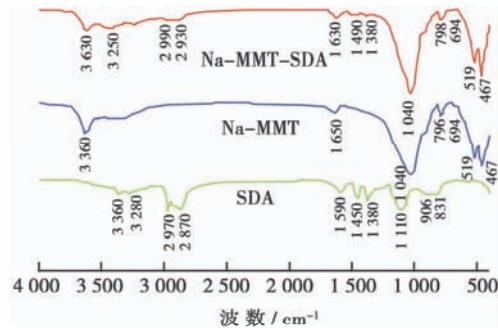


图3 钠膨润土和聚胺插层后复合土的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR of Na-MMT and polyamine/Na-MMT composite

4.2 SDA对黏土层间距的影响

由图4(a)可知,SDA浓度为0.5%时,钠膨润土层间距由原来的1.21 nm增加到1.36 nm,表明SDA已经进入了钠膨润土层间。此后随着SDA浓度的继续增加,层间距不再变化,可见SDA在黏土层间为单层吸附。同时可以看出层间距的变化与SDA的初始浓度无关,这与Lin^[14]和Greenwell^[15]等的研究结果一致。Greenwell等结合实验分析与分子模拟方法,研究PEG(分子量为400)和低分子量聚胺对黏土进行插层时发现,随着聚合物浓度的增加,PEG分子在黏土层间形成双层吸附,而聚胺在黏土层间为单层分子排列。Greenwell推测造成这种差异可能是聚胺质子化后铵离子(-NH₃⁺)与黏土层间除了静电作用力外,同时与黏土晶面硅氧烷基氧原子形成了氢键,阻止了聚胺分子进一步进入黏土层间。

从图4(b)可以看出,当SDA加量为0.5%时,钠

膨润土层间距从 2.02 nm 减小到 1.39 nm。随着 SDA 加量的增加, 钠膨润土层间距几乎不再发生变化, 说明 SDA 在加量很小时即能最大限度地抑制黏土水化。SDA 在水溶液中部分质子化后, 铵基阳离子通过静电作用吸附在黏土颗粒表面, 同时铵离子的氮原子与黏土晶层表面形成氢键作用, 二者共同作用强于水分子与晶层表面的氢键作用, 使部分层间水被排挤出来, 导致晶面间距变小。SDA 在钠膨润土层间为单层吸附, 因此钠膨润土层间距不随其浓度增加而变化。通过静电作用和氢键作用, SDA 将黏土片层束缚在一起, 减弱黏土水化。

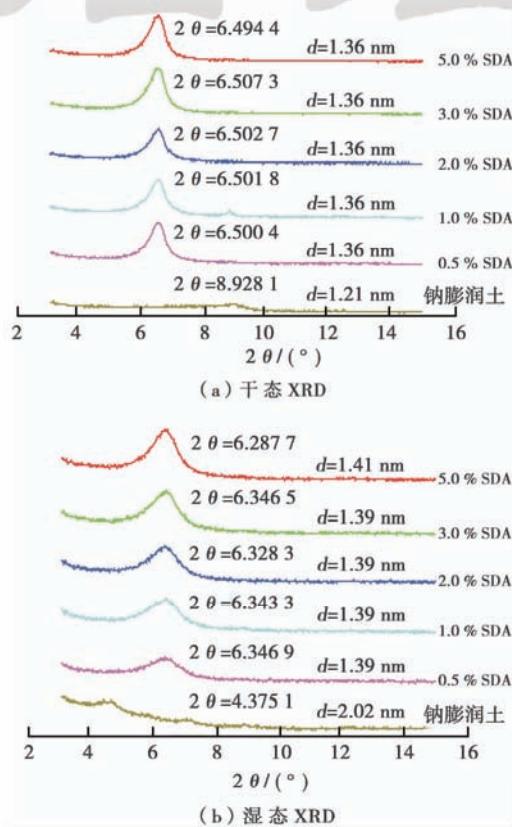


图 4 不同浓度聚胺对钠膨润土插层的 XRD 图

Fig. 4 XRD curves of original and modified Na-bentonite with different concentration polyamine

4.3 SDA 对黏土颗粒 Zeta 电位的影响

Zeta 电位反映了黏土胶体颗粒带电情况^[16]。从图 5 可以看出, 随着小阳离子 NW-1 浓度的增加, 黏土颗粒 Zeta 电位(绝对值)迅速减小, 且发生电性反转。加入少量的 SDA 就能使黏土颗粒 Zeta 电位减小, 但当浓度达到 0.5% 后, Zeta 电位趋于稳定, 且没有发生电性反转。SDA 分子中的胺基在溶液中解离后带正电, 吸附在黏土颗粒负电表面, 使黏土颗粒 Zeta 电位减小。由于 SDA 在黏土层间为单层吸附, 当在黏土表面达到吸附平衡之后, 解离出的铵离子数量保持稳定,

黏土表面电荷不再发生改变。可见 SDA 能够通过减弱黏土颗粒的负电性降低黏土的水化斥力, 抑制黏土水化膨胀。同时其对黏土颗粒电荷的改变相对温和, 加入到钻井液体系中不会像 NW-1 那样因为电性突变导致处理剂配伍性问题。

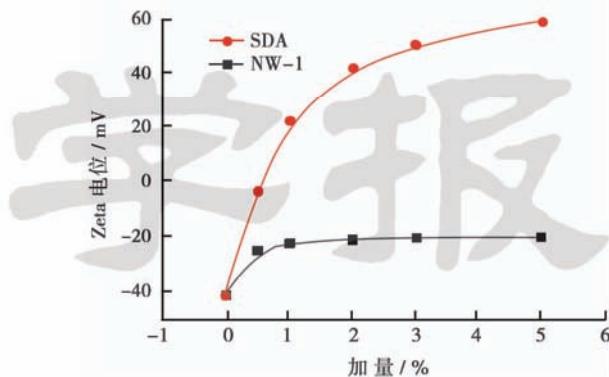


图 5 黏土 Zeta 电位随抑制剂浓度的变化

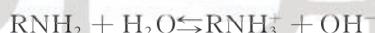
Fig. 5 Zeta potential of clay variation with inhibitor concentration

4.4 SDA 对黏土表面性质的改变

在 4% 钠膨润土基浆中加入 30 g/L 聚胺 SDA, 待聚胺在钠膨润土颗粒表面达到吸附平衡, 离心后取下部沉降物烘干、研磨, 即得到改性后的复合土。观察 1 克复合土分别在 50 mL 去离子水中和 50 mL 正己烷中的分散情况。实验发现, 钠膨润土分散在水中而不分散在正己烷中, 经聚胺 SDA 改性的复合土分散在正己烷中而不能分散在水中, 说明经聚胺 SDA 改性的复合土亲水性减弱, 疏水性增强。聚胺 SDA 进入黏土颗粒层间, 其疏水聚氧丙烯链覆盖在黏土晶层表面, 使黏土亲水性减弱, 疏水性增强, 阻止了水分子的进入, 从而有效抑制黏土水化膨胀。

4.5 SDA 抑制机理分析

SDA 为聚氧丙烯二胺, 其水溶液呈弱碱性。胺基氮原子上的 ρ 电子云极易接受质子而呈正电性, 甚至在水中也部分抢夺质子使水溶液呈碱性^[17]。其水解式如下:



黏土颗粒的等电点一般为 6~8, 当体系的 pH 值大于等电点时, 黏土颗粒的端面和表面均带负电^[18]。低分子量聚胺分子在溶液中部分解离形成铵正离子, 与黏土层间的无机阳离子形成化学势差。在化学势差的驱动下, 聚胺进入黏土层间, 质子化铵离子通过离子交换作用, 置换出无机水化阳离子, 降低黏土颗粒的 Zeta 电位。同时聚胺与黏土表面硅氧烷基形成氢键, 进一步强化在黏土表面的吸附。因此, 聚胺在黏土表面的吸附是一个不可逆的过程, 不易被其他离子交换

解吸。静电引力和氢键二者共同作用降低黏土层间水化斥力,将黏土片层束缚在一起,并排挤出部分层间吸附水,减弱黏土水化。在黏土颗粒表面形成单层吸附后,聚胺分子链上的聚氧丙烯疏水部分覆盖在黏土表面,使黏土亲水性减弱,疏水性增强,阻止水分子的进入,进一步抑制黏土水化膨胀(图6)。

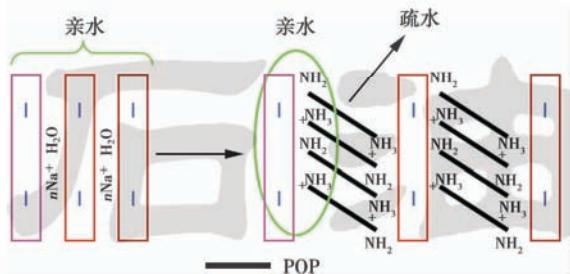


图6 SDA抑制机理示意图

Fig. 6 Scheme of SDA inhibition mechanism

5 结 论

通过新型抑制性评价方法评价了自制聚胺 SDA 的抑制性能。SDA 抑制性优于 KCl,并与国外同类产品 Ultrahib 相当。聚胺 SDA 进入黏土层间形成单层吸附,同时与黏土晶层表面产生氢键作用。聚胺 SDA 强抑制剂的主要作用机理为:聚胺在溶液中部分解离形成的铵基阳离子,通过静电作用中和黏土表面负电荷,降低黏土水化斥力;同时聚胺与黏土晶层表面形成氢键强化吸附,静电引力和氢键二者共同作用将黏土片层束缚在一起,并排挤出部分层间吸附水,减弱黏土水化;SDA 吸附在黏土表面之后,增强黏土表面疏水性,阻止水分子的进入,进一步抑制黏土水化膨胀。因此,聚胺抑制剂表现出优异的抑制性能。

参 考 文 献

- [1] 徐加放,邱正松,吕开河.泥页岩水化-力学耦合模拟实验装置与压力传递实验新技术[J].石油学报,2005,26(6):115-118.
Xu Jiafang, Qiu Zhengsong, Lü Kaihe. Pressure transmission testing technology and simulation equipment for hydra-mechanics coupling of shale[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(6): 115-118.
- [2] 邱正松,徐加放,吕开河,等.“多元协同”稳定井壁新理论[J].石油学报,2007,28(2):117-119.
Qiu Zhengsong, Xu Jiafang, Lü Kaihe, et al. A multivariate cooperation principle for well-bore stabilization[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(2): 117-119.
- [3] 黄维安,邱正松,徐加放,等.吐哈西部油田井壁失稳机理实验研究[J].石油学报,2007,28(3):116-119.
Huang Wei'an, Qiu Zhengsong, Xu Jiafang, et al. Experimental study on sidewall instability mechanism of oil wells in the western Tuha oilfield[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(3): 116-119.
- [4] 吕开河,邱正松,徐加放.聚醚多元醇钻井液研制及应用[J].石油学报,2006,27(1):101-105.
Lü Kaihe, Qiu Zhengsong, Xu Jiafang. Polyether polyatomic alco-
- hol drilling fluid and its application[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(1): 101-105.
- [5] 蓝强,邱正松,王毅.硅酸盐钻井液防塌机理研究[J].石油学报,2007,28(5):133-138.
Lan Qiang, Qiu Zhengsong, Wang Yi. Study on anti-collapse mechanism of silicate drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(5): 133-138.
- [6] Watson P, Meize B, Aldea C, et al. Eastern gulf of Mexico: Inhibitive water-based drilling fluid sets ultra-deepwater records[R]. SPE 87131, 2004.
- [7] Dye W, d'Augereau K, Otto M, et al. New water-based mud balances high-performance drilling and environmental compliance [R]. SPE 92367, 2006.
- [8] Young S, Ramses G. Drilling performance and environmental compliance-resolution of both with a unique water-based fluid[R]. SPE 103967, 2006.
- [9] 钟汉毅,邱正松,黄维安,等.聚胺水基钻井液特性实验评价[J].油田化学,2010,27(2):119-123.
Zhong Hanyi, Qiu Zhengsong, Huang Wei'an, et al. Experimental evaluation on polyamine water-based drilling fluid[J]. Journal of Oilfield Chemistry, 2010, 27(2): 119-123.
- [10] 邱正松,钟汉毅,黄维安,等.高性能水基钻井液特性评价实验新方法[J].钻井液与完井液,2009,26(2):58-59.
Qiu Zhengsong, Zhong Hanyi, Huang Wei'an, et al. New experimental evaluation method of high performance water-based drilling fluid[J]. Journal of Drilling Fluids and Completion Fluids, 2009, 26(2): 58-59.
- [11] 赵丽红,刘温霞,何北海.膨润土的有机改性及吸附性能研究[J].中国造纸,2006,25(12):15-18.
Zhao Lihong, Liu Wenxia, He Beihai. Organic modification of mineral clay and improvement of its adsorption ability[J]. Journal of China Pulp & Paper, 2006, 25(12): 15-18.
- [12] Boulet P, Bowden A A, Peter V, et al. Combined experimental and theoretical investigations of clay-polymer nanocomposites: Intercalation of single bifunctional organic compounds in Na^+ -montmorillonite and Na^+ -hectorite clays for the design of new materials[J]. J. Mater. Chem., 2003, 13(10): 2540-2550.
- [13] Greenwell H C, Harvey M J, Boulet P, et al. Interlayer structure and bonding in nonswelling primary amine intercalated clays[J]. Macromolecules, 2005, 38(14): 6189-6200.
- [14] Lin J J, Cheng I J, Wang R C, et al. Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly(oxyalkylene) diamine intercalation[J]. Macromolecules, 2001, 34(26): 8832-8834.
- [15] Greenwell H C, Harvey M J, Boulet P, et al. Interlayer structure and bonding in nonswelling primary amine intercalated clays[J]. Macromolecules, 2005, 38(14): 6189-6200.
- [16] 刘盈,沈丹青.阳离子钻井液用膨润土的改性研究[J].石油学报,2002,23(5):91-100.
Liu Ying, Shen Danqing. Study on bentonite using for cationic drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(5): 91-100.
- [17] 鲁崇贤,杜洪光.有机化学[M].武汉:科学出版社,2003:584-586.
Lu Chongxian, Du Hongguang. Organic chemistry[M]. Wuhan: Science Press, 2003: 584-586.
- [18] Alemdar A, Oztekin N, Gunor M, et al. Effects of polyethylenimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions[J]. Colloids and Surfaces, 2005, 252(2/3): 95-98.

(收稿日期 2010-10-08 改回日期 2011-01-24 编辑 仇学艳)