钻井液用反向微乳液聚合胺基降滤失剂及其制备方式

**摘要：**

本发明公开了一种钻井液用反向微乳液聚合胺基降滤失剂及其制备方法。本发明的技术方案要点为：钻井液用反向微乳液聚合降滤失剂，是由丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵。反应生成。



其中，

a=27%~45%, b=33% ~ 68%, c=1-a-b

**技术背景：**

由于我国石油与天然气资源需求的迅速增加和浅地层油气能源的日趋枯竭，深地层油气能源的开发是我国石油工业未来发展的主要出路，其中必不可少的是深井、超深井钻探技术。抗高温水基钻井流体技术是钻探高温深井的关键技术，一直是世界难题。降滤失剂在抗高温水基钻井液处理剂中用量较大，因此研制抗高温聚合物降滤失剂是发展水基钻井液的重点之一。

近年来丙烯酰胺类共聚物降滤失剂发展较快，产品种类较多。目前主要采用水溶液聚合法和反相乳液聚合法，但两种方法制得的产物存在转化率低、反应速率偏低、高分子链分布不均匀等缺点。水溶液聚合反应热无法散发均匀，可能造成局部过热，易发生交联现象，对产物性能影响很大，反应时间较长，产物后处理比较麻烦。尤其是如果产物相对分子质量较高时，溶解时间长且溶解相当困难。反相乳液聚合与水溶液聚合法相比，聚合过程放出热量能够均匀散发，聚合物分子量相对较高。但乳液属于热力学不稳定体系，长期放置易发生分层，粒子大小不均匀，对聚合物溶解性和单体竞聚率无明显提高。

在乳液聚合基础上，又出现了一种新型聚合方法——微乳液聚合。由于微乳液聚合成核机理不同于普通乳液聚合被赋予许多新颖特征：产物相对分子质量高、聚合快速、稳定、粒子细小均一、粒径分布均匀、胶乳产品稳定易于贮存。反相微乳液聚合克服了反相乳液聚合的不足，为制备水溶性好、分子量高、粒度分布均匀高分子聚合物提供了理想的技术和条件。因此，采用反相微乳液聚合方法合成制备一种新型钻井液降滤失剂具有十分重要的研究意义。

**发明内容：**

本发明的目的在于提供一种钻井液用反向微乳液聚合胺基降滤失剂，该降滤失剂具有良好的抗温能力（抗温达180℃），抗盐钙能力强，胺基的加入加强了处理剂对黏土颗粒的吸附，减弱了高温下的降解。本发明的另一个目的是提供该降滤失剂的制备方法，该方法操作简单，条件温和，收率较高。

为达到以上技术目的，本发明提供以下技术方案。

钻井液用抗高温抗盐钙的氨基聚合物降滤失剂，其结构式如下：



其中，

a=27%~45%, b=33% ~ 68%, c=1-a-b

将一定量的丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵溶于去离子水中，再加入EDTA二钠，充分搅拌溶解得到透明溶液。得到水相溶液；将复配表面活性剂与基础油混合溶解，缓慢搅拌下充分乳化30min，形成油相溶液；将油相溶液加入到带有冷凝回流管、温度计、搅拌器和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中。将水相溶液滴加入烧瓶内，高速搅拌乳化30 min~50 min形成反向微乳液。

将反向微乳液置于30 ℃~ 50 ℃的恒温水浴锅中，通氮除氧20 min ~ 40 min；滴加入一定量的引发剂溶液。反应开始计时，3h ~ 4h后将合成的产物用过量无水乙醇破乳、沉淀，反复洗涤以除去表面活性剂、未反应的单体和引发剂。在50℃下真空干燥24 h，得到白色固体，研磨粉碎。即得微乳液聚合胺基降滤失剂。

本发明所使用的丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵的摩尔比为（8~15）：（9~20）：（6~10）。

本发明所使用的水相中EDTA二钠的浓度为20~50mg/L，单体占水相的质量分数为10%~25%。

本发明所使用的复合乳化剂组合为Span80/Tween60，Span80/Tween80，Span80/OP-10中至少一种。调节复合乳化剂的比例，使其HLB值为4.0~8.0；复配表活剂占油相质量比10%~25%。

本发明所使用的基础油为白油、煤油、环已烷、液体石蜡中的一种或几种。

本发明所使用的引发剂为偶氮二异丁脒盐酸盐（V50）、偶氮二异丁腈、或者为氧化- 还原引发剂；其中氧化—还原引发剂中的氧化剂为过硫酸钾、过硫酸铵或过氧化氢，还原剂为亚硫酸氢钠、过硫酸钠或三乙醇胺；氧化还原引发剂剂中氧化剂和还原剂的质量比为1:1；引发剂的加量为丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵总质量的0.5%—1.5%。

本发明所述的具体制备步骤如下：

（1）将摩尔比为（8~15）：（9~20）：（6~10）的丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵的溶于去离子水中，利用NaOH溶液调节pH=7~8。然后加入乙二胺四乙酸二钠，使其浓度为30mg/L。单体占水相的质量分数为13.5%。即为水相。

（2）将煤油和复配表面活性剂混合溶解，加入四口烧瓶中。其中复配表活剂占油相质量的12%，Span80/Tween80比例为3:1，HLB值为7.87。

（3）将水相通过恒压滴液漏斗加入四口烧瓶内，在1000r/min下搅拌乳化30 min ~ 50 min。油水比为3:1。

（4）将四口烧瓶置于40℃恒温水浴锅内，在400r/min的转速下通氮气除氧30min。加入过硫酸铵/亚硫酸氢钠氧化还原引发体系，氧化剂和还原剂的质量比为1:1，引发剂占总单体质量的0.7%。

（5）反应3-4 h后将合成的产物用过量无水乙醇破乳、沉淀，反复洗涤以除去表面活性剂、未反应的单体和引发剂。在50℃下真空干燥24 h，得到白色固体，研磨粉碎。即得微乳液聚合胺基降滤失剂。

阳离子季铵基团与表面带负电荷的粘土颗粒间不仅存在范得华力, 还具有更强的静电引力，因此可以牢固的吸附在黏土颗粒表面上，即使在高温下也不容易解吸附。另外，季铵离子基团在水中可以完全电离，可以增加聚合物分子链在水溶液中的伸展程度。磺酸基具有良好的稳定性，对高温作用及外界阳离子进攻不敏感，有利于增强共聚物的抗高温、抗盐钙性能。胺基聚合物降滤失剂是以碳碳主链为骨架，减缓了降滤失剂在高温下的降解，有利于高温下发挥其降滤失的作用。

反向微乳液聚合胺基降滤失剂，该降滤失剂具有良好的抗温能力（抗温达180℃），抗盐钙能力强，胺基的加入加强了处理剂对黏土颗粒的吸附，减弱了高温下的降解。

附图说明

图1为本发明反向微乳液聚合胺基降滤失剂的红外光谱分析图。

图2为本发明反向微乳液聚合胺基降滤失剂的吸附量测定

**具体实施方法**

以下结合具体实施例，对本发明进行详细说明。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。

下述实施例中所用的材料、试剂等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

实施例1 微乳液聚合胺基降滤失剂的制备

按比例称取丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵，溶于去离子水中，丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、三乙基烯丙基氯化铵的摩尔比为（8~15）：（9~20）：（6~10）。利用NaOH溶液调节pH=7~8。然后加入乙二胺四乙酸二钠，使其浓度为30mg/L。单体占水相的质量分数为13.5%。将煤油和复配表面活性剂混合溶解，加入四口烧瓶中。其中复配表活剂占油相质量的12%，Span80/Tween80比例为3:1，HLB值为7.87。由于AM自身的助乳作用，故不需要添加助乳化剂。将水相通过恒压滴液漏斗加入四口烧瓶内，在1000r/min下搅拌乳化30 min ~ 50 min。油水比为3:1。将四口烧瓶置于40℃恒温水浴锅内，在400r/min的转速下通氮气除氧30min。加入过硫酸铵/亚硫酸氢钠氧化还原引发体系，氧化剂和还原剂的质量比为1:1，引发剂占总单体质量的0.7%。反应3-4 h后将合成的产物用过量无水乙醇破乳、沉淀，反复洗涤以除去表面活性剂、未反应的单体和引发剂。在50℃下真空干燥24 h，得到白色固体，研磨粉碎。即得微乳液聚合胺基降滤失剂。其反应式为：



其中，

a=27%~45%, b=33% ~ 68%, c=1-a-b

实施案例2 微乳液聚合胺基降滤失剂的结构表征

由图1可知，1041.21 cm-1为—SO3-的特征吸收峰，说明聚合产物的分子结构中含有磺酸基团；2920.37 cm-1为CH3基团的伸缩振动吸收峰；2841.16为CH2基团的伸缩振动吸收峰，1620.28 cm-1为酰胺基的C=O伸缩振动吸收峰；1525.41 cm-1为仲酰胺—CONH—基团中的N—H键弯曲振动和C—N键的伸缩振动吸收峰；1388.24 cm-1处为—CH3的特征吸收峰；1231.28 cm-1处为C—N伸缩振动吸收峰；982.15 cm-1处为RCH=CH2中=C—H的弯曲振动峰；3481.42 cm-1为非缔合N—H收缩振动吸收峰；942.12 cm-1为季铵盐离子N+伸缩振动吸收峰。1428.69 cm-1为—CH2的伸缩振动峰。此外，在1680~1620 cm-1无碳碳双键的特征吸收峰，说明聚合反应完全。分析聚合物的红外光谱图，聚合物分子链中含有设计的官能团，据此可知，目标产物结构与分子结构设计相符。

实施案例3 微乳液聚合胺基降滤失剂的钻井液性能研究

基浆：在1000ml温水中加入4%的钙膨润土(符合石油天然气行业标准SY/T 5060-93的规定)，搅拌后加入2.4g纯碱，高速搅拌2h，于室温下养护24 h，即得基浆。

依次称取不同量的降滤失剂，溶于400 mL淡水膨润土浆中，高速搅拌20 min后，密闭养护24h，在180℃条件下热滚16小时后取出，冷却至室温后，测试其流变性、API滤失量和高温高压（HTHP）滤失量。结果如表1所示。

表1 降滤失剂加量对钻井液流变性及滤失性能的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 共聚物浓度（wt%） | 实验条件 | *AV*（mPa﹒s） | *PV*（mPa﹒s） | *API*（ml） | *HTHP*（ml） |
| 0 | 热滚前 | 9.0 | 6 | 34 | -- |
| 热滚后 | 6.0 | 3 | >50 | -- |
| 0.5 | 热滚前 | 11 | 9.5 | 18 | -- |
| 热滚后 | 7.5 | 5.5 | 38 | 60.4 |
| 1.0 | 热滚前 | 18 | 16 | 10 | -- |
| 热滚后 | 14.5 | 11 | 18.8 | 30.2 |
| 1.5 | 热滚前 | 24 | 21 | 7.5 | -- |
| 热滚后 | 16.5 | 14 | 8.8 | 26.4 |

由实验数据可知，降滤失剂的加入可以有效的降低钻井液的失水量，随着浓度的增加，API滤失量和高温高压（HTHP）滤失量逐渐减少。这是由于降滤失剂分子结构上具有酰胺基、季铵基等吸附基团可以有效的吸附在黏土颗粒，同时，水化基团磺酸基、能给黏土颗粒带来吸附水化层，增强了分散体系的空间稳定性，有效抑制了微细颗粒的聚结，形成致密的泥饼，从而达到降滤失的效果。

实施案例4 微乳液聚合胺基降滤失剂的抗盐性能研究

在基浆中加入1.5 wt%的降滤失剂，充分搅拌均匀后，加入不同浓度的NaCl，研究微乳液聚合胺基降滤失剂的抗盐性能。结果如表2所示。

表2 降滤失剂抗盐性能研究

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| NaCl浓度（wt%） | 实验条件 | *AV*（mPa﹒s） | *PV*（mPa﹒s） | *API*（ml） |
| 0 | 热滚前 | 24 | 21 | 7.5 |
| 热滚后 | 16.5 | 14 | 8.8 |
| 5 | 热滚前 | 20 | 18 | 7.9 |
| 热滚后 | 14.5 | 12 | 10.1 |
| 10 | 热滚前 | 16.5 | 14 | 8.5 |
| 热滚后 | 11 | 9 | 12.2 |
| 20 | 热滚前 | 12.5 | 11 | 9.4 |
| 热滚后 | 8.5 | 5 | 16.2 |

由表中可以看出，钻井液老化前后的黏度随着NaCl的增加而减少。随着电解质浓度的增加，压缩黏土颗粒的双电层，因而更容易发生聚结。API滤失量随电解质浓度的增加略有增加，仍在合理范围内。说明该降滤失剂可抗饱和盐。这是由于AMPS中的磺酸基团对金属离子不敏感，因而提高了降滤失剂抗盐能力。

实施案例5 微乳液聚合胺基降滤失剂的抗钙性能研究

在基浆中加入1.5 wt%的降滤失剂，充分搅拌均匀后，加入不同浓度的CaCl2，研究微乳液聚合胺基降滤失剂的抗钙性能。实验结果见表3。

表3 降滤失剂抗钙性能研究

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| CaCl2浓度（wt%） | 实验条件 | *AV*（mPa﹒s） | *PV*（mPa﹒s） | *API*（ml） |
| 0 | 热滚前 | 24 | 21 | 7.5 |
| 热滚后 | 16.5 | 14 | 8.8 |
| 0.5 | 热滚前 | 18 | 16 | 8.9 |
| 热滚后 | 11.6 | 9.6 | 9.4 |
| 1 | 热滚前 | 12.5 | 10 | 9.2 |
| 热滚后 | 8.5 | 6.0 | 11.4 |

从表中可看出随着CaCl2浓度的增加，钻井液的API滤失量略有增加，仍在合理范围内。粘度呈现减小趋势。这是由于电解质的加入压缩双电层，加剧了粘度颗粒的聚结。说明聚合物钻井液具有良好的抗钙性能。

实施案例6 微乳液聚合胺基降滤失剂吸附性能研究

 引入三乙基烯丙基氯化铵的目的是提高降滤失剂对黏土颗粒的吸附能力。对比研究了常温下微乳液聚合胺基降滤失剂、AM/AMPS聚合物降滤失剂、JT-888在相同条件下对黏土颗粒的吸附情况。实验结果见图2。

由图中可知，微乳液聚合物胺基降滤失剂在相同浓度下的吸附量大于AM/AMPS降滤失剂和JT888，且吸附量差距随浓度的增大而上升。这是因为季铵阳离子基团与带负电的黏土颗粒静电引力，加强了胺基降滤失剂在黏土颗粒的吸附，故吸附量大。

虽然，上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述，但在本发明基础上，可以对之作一些修改或改进，这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此，在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进，均属于本发明要求保护的范围。



图1 微乳液聚合胺基降滤失剂的红外光谱图



图2 微乳液聚合胺基降滤失剂吸附量测定