

## 一种超支化聚醚胺环保页岩抑制剂及其制备方法和水基钻井液

### 技术领域

本发明涉及油田化学技术领域，具体涉及一种超支化聚醚胺环保页岩抑制剂及其制备方法和水基钻井液。

### 背景技术

泥页岩井壁不稳定问题是常见的与钻井液有关的世界技术难题。随着油气资源勘探开发力度加强及勘探领域扩大，泥页岩井壁不稳定问题更加突出。泥页岩地层由于强水敏性黏土含量高，因而极易发生水化膨胀，导致井壁坍塌，缩径，卡钻等复杂情况，从而增加钻井周期和成本。

油基钻井液具有良好的抑制性，是解决泥页岩井壁垮塌的重要技术之一，但其成本高且废弃钻井液后处理难度大，此外，随着人们环保意识的不断加强和各项环保政策和法律法规的出台，油基钻井液的使用受到了限制。水基钻井液因其低成本和环保性，逐渐受到人们的广泛关注。但泥页岩地层中强水敏性的黏土矿物含量高，水基钻井液的使用会加剧水敏性黏土矿物的水化和膨胀，因此，有效的黏土膨胀抑制剂成为防止和减弱水敏性黏土矿物的水化膨胀的主要手段。目前，国内外研制出多种水基钻井液抑制剂，但不能同时满足环保性、抑制性、抗温性等多方面的性能要求，因此，在一定程度上限制了水基钻井液的推广和使用。开发环保、耐温、高抑制性的水基钻井液抑制剂，是实现水基钻井液取代油基钻井液的主要途径之一，将有助于实现环保、快速、安全钻井。

聚醚胺类化合物由于其含有醚键和氨基而表现出较好的抑制性能和环保性能。因此，逐渐进入人们的视野。如中国专利 CN 104559958B 介绍了一种含有氨基和醚键的复合型聚胺类页岩抑制剂，具有优越的页岩抑制性能；中国专利 CN 106432708B 介绍了一种多支化聚醚胺页岩抑制剂，具有较好的页岩抑制性和黏土水化分散性。但是，周知的，聚醚胺类化合物的强抑制性的根本原因在于其分子中氨基共同作用的结果，其支化结构越多则抑制性能越好。而对于前述两个发明，前者属于线性聚合物，后者属于带支化结构的线性聚合物，虽然为多支化，但支化程度并不高，因此其页岩抑制性能还有待提高。

### 发明内容

为解决上述技术问题，本发明的一个目的是提供一种超支化聚醚胺环保页岩抑制剂，本页岩抑制剂分子中含有氨基和醚键，具有较好的环保性能，能有效抑制泥页岩的水化膨胀；同时其为超支化分子结构，含有多个支化结构，与分子量相当的线性聚合物相比，其具有更好的水化膨胀抑制效果和抗温性能，其具体方案如下：

## 说明书

一种超支化聚醚胺环保页岩抑制剂，所述页岩抑制剂以二烯丙基胺和二醚胺类化合物为原料制得；所述二醚胺类化合物为 2,2'-氧双（乙胺）、氨基丙基醚中的一种。本发明的二烯丙基胺带有两个端烯键能与带有氨基的二醚胺类化合物生成具有超支化结构的聚醚胺。

本发明的另一个目的是提供一种超支化聚醚胺环保页岩抑制剂的制备方法，用于制备上述页岩抑制剂，本方法合成原料易得，步骤简单，具体方案如下：

S1、称取等物质的量的二醚胺类化合物、二烯丙基胺分别溶于溶剂 A 中配制成相应的溶液。

S2、在搅拌条件下，将上述二烯丙基胺溶液滴加至二醚胺类化合物溶液中，然后升温至 60~80℃，通氮气进行回流反应。

S3、反应结束后，45~50℃下旋转蒸发除去溶剂，得到的粘稠状淡黄色液体；在搅拌条件下，将该粘稠状淡黄色液体用溶剂 B 洗涤并进行离心分离，将分离得到的固体于 50~60℃下进行真空干燥，得到白色固体物质，即为超支化聚醚胺环保页岩抑制剂。

优选的，步骤 S1 中所述溶剂 A 为甲醇、乙醇、四氢呋喃中的一种。

优选的，步骤 S2 中所述溶剂 B 为丙酮、四氯化碳中的一种。

优选的，步骤 S2 中所述回流反应的时间为 16~24h。

本发明的再一个目的是提供一种采用上述页岩抑制剂制备的水基钻井液，本水基钻井液中包含上述超支化聚醚胺环保页岩抑制剂，此外，本水基钻井液还包括水、膨润土、增粘剂、润滑剂、降粘剂、降滤失剂、絮凝剂、加重剂、乳化剂中的一种或几种，但这些均是现有水基钻井液中的常用组分，并无特殊组分。本发明的水基钻井液，可明显降低页岩水化膨胀率，防止井壁坍塌、缩径、卡钻等复杂情况的发生，实现快速、安全钻井。

优选的，所述水基钻井液中所述超支化聚醚胺环保页岩抑制剂的质量含量为 1-3%。

本发明有益效果如下：

1、本发明提供的页岩抑制剂抑制性能相比于同类产品有明显提升，合成的超支化聚醚胺页岩抑制剂能够有效抑制泥页岩的水化膨胀，具体而言，本发明提供的页岩抑制剂分子中含有醚键和氨基，具有良好的环保性能；本发明为超支化结构，具有多个端基，提供的作用位点多，能在黏土颗粒表面形成一层水化膜，阻止水进一步进入黏土矿物层间，因此，抑制性能很好，同时超支化结构也使得该抑制剂分子具有比分子质量相当的线性聚合物更好的耐温性能。

2、该抑制剂合成方法简单，原料易得，合成的聚醚胺性能稳定，方法技术稳定可靠，适用于大规模工业化生产。

3、本发明的水基钻井液，可明显降低页岩水化膨胀率，防止井壁坍塌、缩径、卡钻等复杂情况的发生，实现快速、安全钻井。

## 附图说明

图 1 为实施例 1 合成的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂的分子量分布图；

图 2 为实施例 2 合成的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂的分子量分布图。

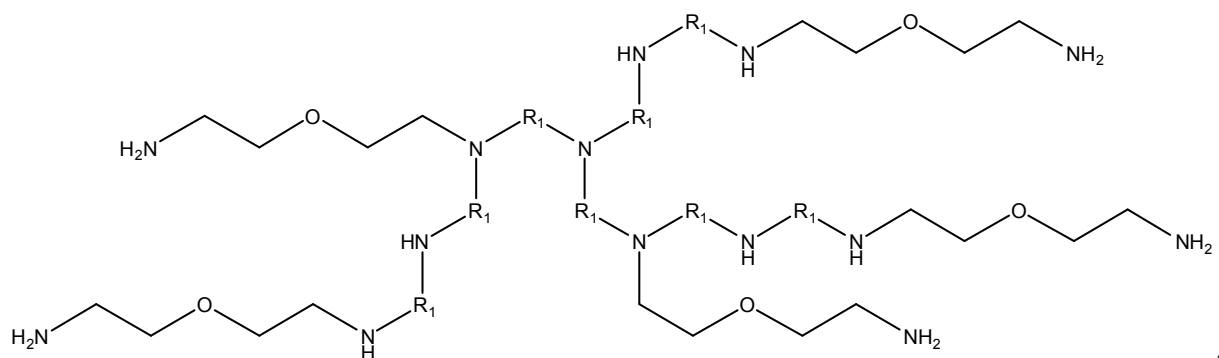
## 具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

### 实施例 1:

(1) 称取 10.4095g 的 2,2'-氧双(乙胺)，溶于 41.638g 四氢呋喃中，并转移至 250mL 圆底烧瓶中，再称取 9.7158g 二烯丙基胺，溶于 38.86g 四氢呋喃中，在 25℃、磁力搅拌条件下，将二烯丙基胺的四氢呋喃溶液以 2d/s 的速度滴加至圆底烧瓶中，升温至 60℃，通氮气。回流反应 24h。

(2) 反应结束后，在温度为 45℃的条件下，旋转蒸发除去四氢呋喃，得到的粘稠状淡黄色液体，在 25℃下，边搅拌边添加丙酮 50mL 洗涤粘稠状淡黄色液体 4 次，离心、分离，50℃真空干燥，得到白色固体物质，即为超支化聚醚胺环保页岩抑制剂 A1。



其中，R1 为—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—。

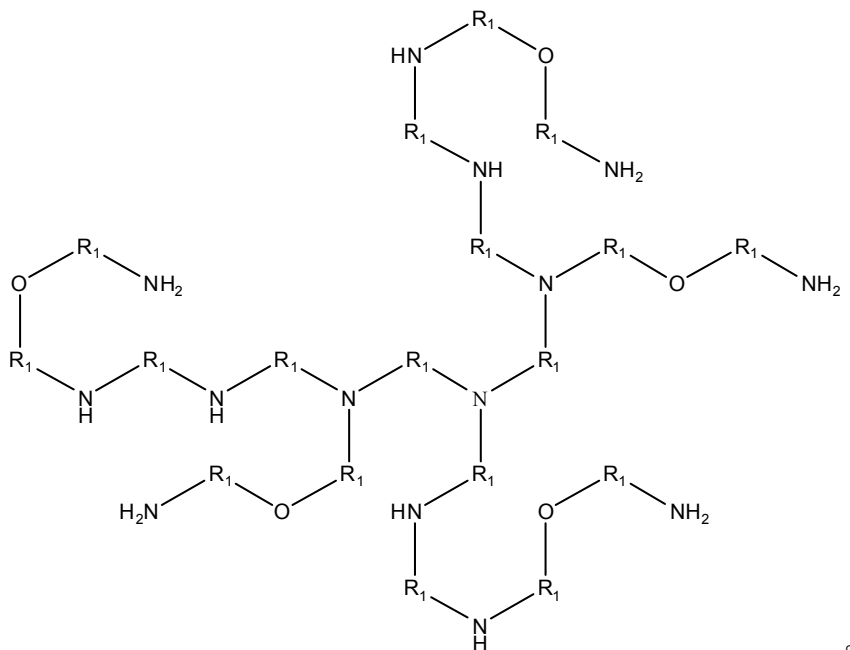
对上述产物 A1 的分子量进行检测，最终结果如图 1 所示。从图中可以看出，超支化聚合物分子分别在 m/z 305.282、506.464、707.652、908.818、1109.625 等处出现离子峰，相邻离子峰之间的间隔为 201，恰好为 C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O 结构的分子量，即每个离子峰之间相差一个重复单元，与理论计算值吻合，说明超支化聚醚胺分子真实存在。

### 实施例 2:

(1) 称取 13.2204g 的氨基丙基醚，溶于 52.88g 乙醇中，并转移至 250mL 圆底烧瓶中，再称取 9.7158g 二烯丙基胺，溶于 38.86g 乙醇中，在 25℃、磁力搅拌的情况下，将二烯丙基胺的乙醇溶液以 2d/s 的速度滴加至圆底烧瓶中，升温至 80℃，通氮气。回流反应 16h。

## 说明书

(2) 反应结束后, 在温度为 50℃ 的条件下, 旋转蒸发除去四氢呋喃, 得到的粘稠状淡黄色液体, 在 25℃ 下边搅拌边添加丙酮 50mL 洗涤粘稠状淡黄色液体 4 次, 离心、分离, 60℃ 真空干燥, 得到白色固体物质, 即为超支化聚醚胺环保页岩抑制剂 A2。



其中,  $R_1$  为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

对上述产物 A2 的分子量进行检测, 最终结果如图 2 所示。从图中可以看出, 超支化聚合物分子分别在  $m/z$  361.346、590.562、819.772、1048.995、1277.218 等处出现离子峰, 相邻离子峰之间的间隔为 229, 恰好为  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$  结构的分子量, 即每个离子峰之间相差一个重复单元, 与理论计算值吻合, 说明超支化聚醚胺分子真实存在。

### 性能测试

#### 1) 抑制性能评价

依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5613-2016 钻井液测试《泥页岩理化性能测试方法》, 进行泥页岩分散实验, 并以此评价抑制剂的抑制性能。

#### (1) 滚动回收率

分别将不同量的实施例 1、实施例 2 制备的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂 A1、A2 及常规聚醚胺页岩抑制剂 T403 (美国亨斯迈公司) 与去离子水进行混合, 进行岩屑滚动回收实验, 并将去离子水作为空白对比。分别测试配制试液在老化前后的滚动回收率, 从而评价其抑制性能。一般而言, 滚动回收率越高, 抑制性能越好; 滚动回收率越低, 抑制性能越差。结果记录在表 1 中。

# 说明书

表 1 不同抑制剂加量下的滚动回收率

状态	试液类型	一次滚动回收率/%	二次滚动回收率/%
老化前	去离子水	15.86	11.88
	1%T403	59.52	57.24
	2% T403	60.50	58.40
	3% T403	60.00	58.20
	1% A1	93.56	92.63
	2% A1	96.96	95.59
	3% A1	96.60	95.40
	1% A2	93.48	92.21
	2% A2	96.84	95.38
	3% A2	96.74	95.22
老化后	去离子水	13.68	9.98
	1% T403	48.52	44.24
	2% T403	53.52	48.43
	3% T403	55.24	52.22
	1% A1	92.56	91.69
	2% A1	95.88	94.60
	3% A1	96.10	95.80
	1% A2	92.98	91.59
	2% A2	96.00	95.38
	3% A2	95.80	94.92

注：老化温度为 150℃，时间为 16h。

由表 1 所示的数据可以看出，与 T403 相比，实施例 1、实施例 2 制备的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂 A1、A2 具有较好的页岩抑制性能，随着抑制剂加量的增加，岩屑回收率逐渐增加，当页岩抑制剂加量达到 2%时，页岩滚动回收率大于 95.0%，说明实施例 1、实施例 2 制备的页岩抑制剂 A1、A2 对于泥页岩的分散造浆具有良好的抑制效果。老化前后，不同 A1、A2 加量下的试液对于页岩的滚动回收率影响不大，说明实施例 1、实施例 2 制备的 A1、A2 页岩抑制剂具有良好的抗温性能。

## (2) 线性膨胀率

## 说明书

将不同量的实施例 1、实施例 2 制备的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂 A1、A2 和 T403 与去离子水混合配制多种溶液。测量测桶深度  $L_1$  后，然后称取 10g 膨润土装于测桶中，在 4MPa 下压实 5min，测量测桶深度  $L_2$ ，加入上述不同质量分数的溶液，记录初始桶深度读数  $R_1$  以及 2h 和 16h 的桶深度读数  $R$ ，并按下式计算膨胀率，并将实验结果记录在表 2 中。一般而言，线性膨胀率越高，抑制性能越差；线性膨胀率越低，抑制性能越好。

$$S = \left[ \frac{R - R_1}{L_1 - L_2} \right] \times 100\%$$

表 2 不同抑制剂加量下岩样线性膨胀实验结果

溶液类型	线性膨胀率/%	
	2h	16h
去离子水	76.5	79.2
1%T403	43.2	45.9
2% T403	40.9	41.6
3% T403	41.2	41.8
1% A1	15.8	16.2
2% A1	14.2	16.3
3% A1	14.5	15.2
1% A2	16.1	16.8
2% A2	14.5	16.1
3% A2	14.5	16.3

由表 2 所示的结果可以看出，加入实施例 1、实施例 2 制备的页岩抑制剂 A1、A2 和 T403 后，岩样的线性膨胀率大大降低，远远低于去离子水中的线性膨胀率。说明 A1、A2 和 T403 均有抑制页岩膨胀的效果。与 T403 相比，A1、A2 抑制泥页岩膨胀的效果优于 T403，且 A1、A2 对于岩样线性膨胀率的降低率相当，且当抑制剂加量增加时，线性膨胀率进一步降低，说明 A1、A2 对泥页岩的水化膨胀有良好的抑制性能，且加入少量就能达到较好的抑制效果。

### (3) 配伍性试验

为考察抑制剂与其他钻井液处理剂的配伍性，在室内测量了不同抑制剂加量下钻井液体系热滚前后流变参数和滤失量的变化。结果记录在表 3 中。

(1) 膨润土预水化处理，具体方法如下：量取 10L 温度为 70℃ 的自来水，加入 400g 膨润土，边加边搅拌，保持低速搅拌 20min，密封静置 24h，即得预水化膨润土浆。

(2) 将步骤 (1) 制备的预水化膨润土浆搅拌 15min，分散均匀，搅拌状态下，依次加

## 说 明 书

入 50g 增粘剂 XCD, 50g 降粘剂 GN-1, 25g 降滤失剂 CMC, 50g 极压润滑剂 RH-3, 30g 絮凝剂 PAM、20g 乳化剂 AS 以及 4.0kg 重晶石, 调节钻井液密度至  $1.35\text{g/cm}^3$ 。每一种物质均在搅拌状态下加入, 直至在体系中分散均匀后, 再加入另一种物质。

(3) 取 12 份等量的步骤 (2) 配制的钻井液, 分别向其中加入 0、1%、2%、3% 实施例 1、实施例 2 制备的页岩抑制剂 A1、A2 和 T403, 并于  $150^\circ\text{C}$  下热滚老化 16h, 测试其流变性能和滤失量。

表 3 不同抑制剂加量的钻井液体系流变性能和滤失量变化

体系	加量/%	AV/(mPa·s)	PV/( mPa·s)	YP/Pa	FL <sub>API</sub>
T403	0	21.0	13.0	6.5	8.8
	1	28.0	18.0	9.0	8.6
	2	28.5	21.0	10.5	8.4
	3	29.0	22.0	11.0	8.4
A1	0	21.0	13.0	6.5	8.8
	1	25.5	15.0	7.5	7.2
	2	25.8	15.5	7.8	7.0
	3	25.5	15.5	7.8	6.6
A2	0	21.0	13.0	6.5	8.8
	1	25.3	15.5	7.8	7.2
	2	25.5	15.0	7.5	7.6
	3	25.3	15.5	7.8	7.2

注: 热滚时间为 16h, 测试条件为  $50^\circ\text{C}$ 。

由表 3 可以看出, 与加入 T403 相比, 当加入不同浓度 A1、A2 后, 钻井液的黏度和切力, 以及失水量仅有细微的变化, 且随着抑制剂加量的增加, 钻井液流变参数变化不大, 由此可知, 实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂 A1、A2 与其他钻井液处理剂的配伍性能良好。

### (4) 环保性能测试

按 SY/T 6788-2010《水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法》检测实施例 1 和实施例 2 制备的超支化聚醚胺环保页岩抑制剂, 结果记录在表 4 中。

表 4 不同实施例制备的页岩抑制剂的环保性能测试结果

环保指标	A1	A2	T403	环保指标要求
发光细菌 EC <sub>50</sub>	43880	43865	38000	>20000

## 说明书

BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>	0.60	0.61	0.25	≥0.05
-------------------------------------	------	------	------	-------

由表 4 所示的结果可以看出, A1、A2 的发光细菌 EC<sub>50</sub> 和 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 的检测结果均满足环保指标要求, 且优于常规聚醚胺页岩抑制剂 T403, 说明 A1、A2 具有良好的环保性能, 易生物降解。

综上所述, 本发明的制备方法技术稳定可靠, 适用于工业化生产; 环保型醚胺页岩抑制剂具有较好的抑制性能、配伍性能, 同时能满足环保指标要求, 是一种环保型水基钻井液抑制剂。

以上所述, 仅是本发明的较佳实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。