

一种环保型醚胺页岩抑制剂及其水基钻井液

技术领域

本发明涉及油田钻井技术领域，具体涉及一种环保型醚胺页岩抑制剂及包含有该页岩抑制剂的水基钻井液。

背景技术

随着石油天然气勘探开发力度的不断加强，泥页岩井壁不稳定问题成为可世界范围内最为常见和最难处理的与钻井液有关的技术难题。由于泥页岩地层黏土含量高，因而极易发生水化膨胀，造成钻头泥包，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。

开发能满足泥页岩井壁稳定要求的钻井液是页岩地层安全钻井的一项关键技术。目前，主要采用抑制性能优异的油基钻井液体系，但随着人们环保意识的增强和各项环保法规的出台，高成本 and 环境污染限制了油基钻井液的广泛应用。因此，具有与油基钻井液相似抑制性能的环保经济水基钻井液引起了钻井行业的广泛关注。水基钻井液的使用会引起泥页岩地层中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是防止和减弱由水基钻井液引起的黏土膨胀的有效手段。目前，常用页岩抑制剂存在各自的不足。例如，无机盐页岩抑制剂的大量使用会对环境造成一定的污染，而且在钻井过程中，无机盐与钻井液体系中的其他添加剂配伍性差；聚合物季胺类页岩抑制剂与其他处理剂配伍性差、毒性强，使得聚合物季胺的应用受到限制；大多数单体胺类页岩抑制剂的抑制效果并不理想，而且在使用中会释放出大量的氨气。此外，常规页岩抑制剂存在不能同时满足环保和抗温性能的要求。因此，开发环保、经济和高抑制性的页岩抑制剂，将有助于油田勘探开发更好的更全面的钻井液体系。

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页岩抑制剂，该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；本发明的另一个目的是提供一种采用本发明页岩抑制剂的水基钻井液，明显降低页岩膨胀率，防止井壁坍塌、缩径、卡钻等复杂情况的发生。

为达到上述目的，本发明提供了一种环保型醚胺页岩抑制剂，所述页岩抑制剂以酮类化合物和含醚键的胺类化合物为原料反应制得，所述页岩抑制剂的具体制备步骤如下：

(1) 分别称取 0.12mol 的酮类化合物和 0.24~0.36mol 的含醚键的胺类化合物，转移至反应容器中，再向其中加入甲酸，其中甲酸与酮类化合物的摩尔比 5:1，逐渐升温至 150~180℃，

说明书

并回流反应 4~8h，待反应结束，冷却至室温；

(2) 称取一定质量步骤 (1) 的反应产物，加入二次蒸馏水摇匀、洗涤、静置分层，取有机层，加入浓度为 30% 的盐酸，其中盐酸加量为步骤 (1) 的反应产物的质量的 5 倍，回流水解 2~4h，完成后取出水层，并调节 pH 值至碱性，于 55~60℃ 下旋转蒸发除去水，得到的粘稠油状物即为醚胺页岩抑制剂。

进一步的，所述步骤 (1) 中，所述酮类化合物中羰基数为 n ，所述含醚键的胺类化合物的加量为 $0.12n \text{ mol}$ 。

进一步的，所述步骤 (1) 中的酮类化合物为 2,4-戊二酮或 3-乙酰基戊烷-2,4-二酮中的一种；所述含醚键的胺类物质为 2,2'-氧双(乙胺)或乙二醇双(3-胺丙基)醚中的一种。当酮类化合物为 2,4-戊二酮时，反应温度优选为 150℃，回流反应时间优选为 8h。当所选取的酮类化合物为 3-乙酰基戊烷-2,4-二酮时，反应温度优选为 180℃，回流时间优选为 6h。

进一步的，所述步骤 (2) 中，二次蒸馏水的量为所取步骤 (1) 反应产物质量的 5~10 倍。

进一步的，所述步骤 (2) 中，调节 pH 值至 9~10。

同时本发明还提供了一种水基钻井液，该水基钻井液包含有本发明的环保型醚胺页岩抑制剂，其余组分均为现有水基钻井液中的常见组分，并无特殊组分。

具体的，所述的水基钻井液包括以下成分：0.5%-5% 的黏土，0.5%-1% 的增粘剂，0.5%-5% 的润滑剂，0.5%-5% 的降粘剂，0.5%-5% 的降滤失剂，1%-5% 的本发明的环保型醚胺页岩抑制剂。

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，合成的醚胺抑制剂能够有效抑制泥页岩的水化膨胀。

2、本发明提供的页岩抑制剂分子中含有醚键，具有良好的环保性能，且合成该抑制剂合成方法简单，合成的醚胺性能稳定，方法技术稳定可靠，适用于大规模工业化生产。

附图说明

图 1 为实施例 1 合成的醚胺的分子量分布图；

图 2 为实施例 2 合成的醚胺的分子量分布图。

具体实施方式

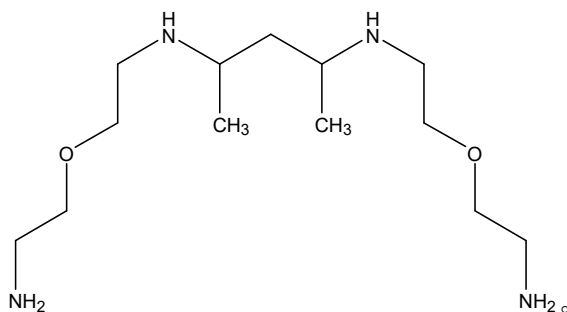
下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的

范围。

实施例 1:

(1) 分别称取 12.0139g 的 2,4-戊二酮和 20.8190g 的 2,2'-氧双(乙胺), 转移至 250mL 圆底烧瓶中, 再向其中加入 27.6152g 甲酸, 逐渐升温至 150°C 温度, 并回流 8h, 待反应结束, 取下圆底烧瓶, 冷却至室温。

(2) 称取 10.0000g 步骤(1)的反应产物分液漏斗中, 加入 50mL 二次蒸馏水摇匀、洗涤、静置分层, 取有机层加 50g 30%的盐酸回流水解 4h, 完成后取出水层, 并调节 pH 值至 9, 于 55°C 下旋转蒸发除去水, 得到的粘稠油状物即为醚胺页岩抑制剂, 命名为 A1。A1 的分子式为: $C_{13}H_{32}N_4O_2$, 精确分子量: 276.25。如图 1 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 277.26, 由于 A1 醚胺得到一个质子, 其分子量 276.26 与理论精确分子量 276.25 相符合。A1 醚胺的分子结构如下:

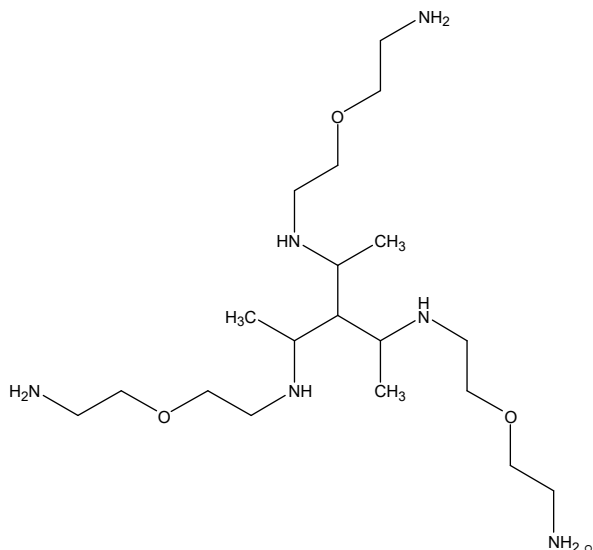


实施例 2:

(1) 分别称取 17.0582g 的 3-乙酰基戊烷-2,4-二酮和 31.2285g 的 2,2'-氧双(乙胺), 转移至 250mL 圆底烧瓶中, 再向其中加入 27.6152g 甲酸, 逐渐升温至 180°C 温度, 并回流 4h, 待反应结束, 取下圆底烧瓶, 冷却至室温。

(2) 称取步骤(1)的反应产物 10.0000g 转移至分液漏斗中, 加入 100g 二次蒸馏水摇匀、洗涤、静置分层, 取有机层, 加入 50g 30%的盐酸回流水解 2h, 完成后取出水层, 并调节 pH 值至 9, 于 60°C 下旋转蒸发除去水, 得到的粘稠油状物即为醚胺页岩抑制剂, 命名为 A2。A2 的分子式为: $C_{19}H_{46}N_6O_3$, 精确分子量: 406.36。如图 2 所示, 通过 LC-MS 测得质荷比为 407.56, 由于 A2 醚胺得到一个质子, 其分子量 406.56 与理论精确分子量 406.36 相符合。A2 醚胺的分子结构如下:

说明书



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

加入不同量的实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂进行岩屑滚动回收实验，并与美国亨斯迈公司生产的聚醚胺页岩抑制剂 D230 作比较，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。

表 1 不同抑制剂加量下的滚动回收率

溶液类型	样品质量/g	回收质量/g	回收率/%
去离子水	50	1.38	2.76
1%D230	50	35.25	70.5
2%D230	50	36.25	72.5
3%D230	50	36.25	72.5
4% D230	50	36.15	72.3
5% D230	50	36.20	72.4
1%实施例 1 制备的页岩抑制剂	50	35.45	70.9
2%实施例 1 制备的页岩抑制剂	50	42.25	84.5
3%实施例 1 制备的页岩抑制剂	50	45.25	90.5
4%实施例 1 制备的页岩抑制剂	50	48.30	96.6
5%实施例 1 制备的页岩抑制剂	50	48.25	96.5

说 明 书

1%实施例 2 制备的页岩抑制剂	50	35.56	71.12
2%实施例 2 制备的页岩抑制剂	50	42.45	84.9
3%实施例 2 制备的页岩抑制剂	50	45.32	90.64
4%实施例 2 制备的页岩抑制剂	50	48.25	96.5
5%实施例 2 制备的页岩抑制剂	50	48.25	96.5

注：热滚温度为 50℃。

由表 1 所示的结果可以看出，加入实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂后，岩屑滚动回收率明显上升，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 4% 时，页岩滚动回收率大于 95.0%，且随着页岩抑制剂加量的进一步增加，抑制性能不再发生明显改变，说明实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂对于泥页岩的分散造浆具有良好的异性效果，且少量的抑制剂就可达到较好的抑制效果。

（2）线性膨胀率

加入不同量的实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂进行线性膨胀实验，并与常见聚醚胺页岩抑制剂进行比较，从而评价其抑制性能。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。实验结果记录在表 2 中。

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	24.28	42.38
1%D230	16.68	27.89
2%D230	14.46	24.28
3%D230	12.89	22.45
4%D230	11.90	20.19
5%D230	11.89	20.17
1%实施例 1 制备的页岩抑制剂	11.64	13.68
2%实施例 1 制备的页岩抑制剂	8.98	11.68
3%实施例 1 制备的页岩抑制剂	7.05	10.50
4%实施例 1 制备的页岩抑制剂	6.24	8.70
5%实施例 1 制备的页岩抑制剂	6.23	8.71
1%实施例 2 制备的页岩抑制剂	11.89	14.02

说 明 书

2%实施例 2 制备的页岩抑制剂	9.02	11.78
3%实施例 2 制备的页岩抑制剂	7.06	10.46
4%实施例 2 制备的页岩抑制剂	6.30	8.78
5%实施例 2 制备的页岩抑制剂	6.30	8.79

由表 2 所示的结果可以看出，加入实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂后，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。实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂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，说明实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂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。

2) 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。本领域技术人员需要明白的是，本发明的抑制剂可应用于现有的水基钻井液中，且对水基钻井液中的其余组分并无特殊要求，如增粘剂可为 80A-51、XCD、PMHC、PHMP；降粘剂可以为 FCLS、SMT、XY-27、PAC-145；降滤失剂可以为 SPNH、SMP、CMC、FA-367；润滑剂可以为 RH-3、2R-110、RT-001、RT-003、LZ-1、RH-220；膨润土为夏子街膨润土。在本实施例中，选取其中一组作为实验展示，但本领域技术人员不能认为其是对本发明的限定。实验的步骤如下所示，最终实验结果记录在表 3 中。

(1) 膨润土预水化处理，具体方法如下：量取温度为 65℃的水 10L，加入 500g 膨润土，边加边搅拌，保持低速搅拌 30min，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 10~15min，分散均匀，在转速为 2500r/min 条件下，依次加入 50g 增粘剂 80A-51，50g 降粘剂 FCLS，25g 降滤失剂 FA-367，50g 润滑剂 RH-220，以及 5.0kg 重晶石，调节钻井液密度至 1.35g/cm³。每加入一种物质，均需搅拌 15min，直至在体系中分散均匀后，再加入另一种物质。

(3) 取 2 份等量的步骤 (2) 配制的钻井液，分别向其中加入 0、1%实施例 1 和实施例 2 制备的页岩抑制剂，并于 150℃下热滚老化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 _{API}
实施例 1 页岩抑制剂	0	21.5	14.0	7	8.0
	1	24.5	15.0	7.5	7.3
	2	25.0	15.5	7.8	7.0
	3	24.5	15.0	7.8	6.8

说 明 书

实施例 2 页岩抑制剂	4	24.5	15.5	7.5	6.8
	5	25.0	15.0	7.5	7.0
	0	21.5	14.0	7	8.0
	1	24.5	15.0	7.5	7.2
	2	24.5	15.0	7.8	6.8
	3	24.5	15.5	7.5	6.8
	4	25.0	15.0	7.5	7.6
	5	24.5	15.0	7.5	6.8

注：热滚时间为 16h，测试条件为 50℃。

由表 3 可以看出，当加入不同浓度实施例 1 和实施例 2 合成的页岩抑制剂后，钻井液的黏度和切力及失水量有微小的变化，且随着抑制剂加量的增加，钻井液流变参数变化很小。所以，实施例 1 和实施例 2 制备的钻井液页岩抑制剂与其他钻井液处理剂的配伍性能良好。

3) 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 制备的醚胺页岩抑制剂，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	实施例 1	实施例 2	D230	环保指标要求
发光细菌 EC ₅₀	42980	42868	40000	>20000
BOD ₅ /COD _{Cr}	0.632	0.625	0.25	≥0.05

由表 4 所示的结果可以看出，实施例 1 和实施例 2 醚胺页岩抑制剂的发光细菌 EC₅₀ 和 BOD₅/COD_{Cr} 的检测结果均满足环保指标要求，且与常用聚醚胺页岩抑制剂相比，发光细菌 EC₅₀ 更大，说明实施例 1 和实施例 2 制备的醚胺页岩抑制剂生物毒性较常用的聚醚胺页岩抑制剂更小，同时，BOD₅/COD_{Cr} 不仅大于常用的聚醚胺，同时其值在 0.4 以上，因此其返排液易于生物降解，具有良好的环保性能。

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

说 明 书

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。