文章编号:1673-5005(2017)06-0178-09 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2017.01.023

超支化聚乙烯亚胺作为钻井液页岩抑制剂研究

宣 扬[1], 蒋官澄[2], 宋然然[2], 王治法[1], 林永学[1]

(1. 中国石化石油工程技术研究院,北京 100101; 2. 中国石油大学石油工程教育部重点实验室,北京 102249)

摘要:研究超支化聚乙烯亚胺作为水基钻井液高性能页岩抑制剂的应用潜力,通过膨润土线性膨胀实验、造浆实验、沉降实验以及泥页岩热滚回收实验等手段对不同相对分子质量聚乙烯亚胺的抑制性能进行评价,考察不同相对分子质量聚乙烯亚胺对无土相钻井液体系性能的影响。结果表明:超支化聚乙烯亚胺能够有效抑制膨润土和泥页岩的水化分散,其中相对分子质量为 600 和 750000 的聚乙烯亚胺抑制效果相对最强;低相对分子质量聚乙烯亚胺主要通过抑制膨润土晶层膨胀以及中和膨润土颗粒外表面负电荷来抑制膨润土的水化膨胀、分散,而高相对分子质量聚乙烯亚胺主要通过超支化分子链的架桥作用抑制膨润土颗粒的分散;高相对分子质量聚乙烯亚胺尽管抑制性优异,但是与阴离子聚合物类处理剂配伍性较差,而低相对分子质量聚乙烯亚胺对体系的流变性和滤失量基本没有负面作用,甚至能够小幅提高体系切力,改善体系的携岩和悬浮加重材料的能力。

关键词:钻井液; 页岩抑制剂; 井壁稳定; 聚乙烯亚胺; 超支化

中图分类号:TE 122.14 **文献标志码**:A

引用格式:宣扬,蒋官澄,宋然然,等. 超支化聚乙烯亚胺作为钻井液页岩抑制剂研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(6):178-186.

XUAN Yang, JIANG Guancheng, SONG Ranran, et al. Study on hyper-branched poly(ethyleneimine) as shale inhibitor in water-based drilling fluid[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017,41(6):178-186.

Study on hyper-branched poly(ethyleneimine) as shale inhibitor in water-based drilling fluid

XUAN Yang[1], JIANG Guancheng[2], SONG Ranran[2], WANG Zhifa[1], LIN Yongxue[1]

(1. *Research Institute of Petroleum, SINOPEC, Beijing* 100101, *China*;
2. *MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing* 102249, *China*)

Abstract: The application potential of Hyper-branched poly(ethyleneimine) (PEI) as high-performance shale inhibitor in water-based drilling fluid was studied. The inhibitive performance of PEIs with different relative molecular weight was evaluated by bentonite linear swelling test, inhibition test, sediment test, and shale dispersion test, through which the influence of PEIs with different relative molecular mass on the performance of clay-free drilling fluid was investigated. The results indicate that PEI can effectively inhibit the hydration dispersion of bentonite and shale. Among all the tested samples, it is found that PEIs with molecular weight ranging from 600 to 750000 show the best inhibitive performance. For the PEI with low molecular weight the hydration swelling and dispersion of bentonite is inhibited through inhibiting crystalline swelling and neutralizing negative charges on outer surfaces of bentonite crystals. However, PEI with high molecular weight PEI inhibits the swelling and dispersion of bentonite through bridging effect of hyper-branched polymer chains. Although the inhibitive performance of PEI with high molecular weight is excellent, its compatibility with negative charged polymer-typed additives is poor. Howev-

收稿日期:2017-04-11

基金项目:国家"863"计划项目(2013AA064803);国家自然科学基金创新研究群体科学基金项目(51221003);国家自然科学基金面上项目(51474231);国家自然科学基金重点支持项目(U1262201)

作者简介:宣扬(1984-),男,博士,研究方向为钻井液工程。E-mail:hades_331@163.com。

通讯作者:蒋官澄(1966-),男,教授,博士生导师,研究方向为钻井液完井液化学与工程、油气层损害与保护技术。E-mail:jgc5786@126.com。

er, PEI with low molecular weight has no negative effect on the rheology and the filtrate loss of drilling fluid. Also, it can increase the shearing force of the system slightly and improve the capacity of carrying and suspending rock debris and weighting material.

Keywords: drilling fluid; shale inhibitor; wellbore stability; poly(ethyleneimine); hyper-branched

泥页岩井壁稳定是迄今尚未得到彻底解决的钻井工程难题[1-2]。随着近年来国家对页岩气资源勘探开发力度的加大,井壁稳定问题面临着更严苛的挑战[3]。尽管目前页岩气钻井通常使用油基钻井液来缓解井壁失稳现象[4-5],但从经济开发效益以及环保角度考虑,高性能水基钻井液势必成为今后的发展方向[6]。胺基钻井液是近年来发展较快的高性能水基钻井液体系,如 Baker Hughes 公司研发的 PERFORMAX 体系[7]、M-I SWACO 公司的 ULTRADRIL 体系[8]以及 Halliburton 公司的 SHALEDRIL 页岩气水基钻井液体系[9]。作为胺基高性能水基钻井液的核心处理剂,聚胺类页岩抑制剂的研发是近年来钻井液领域的研究重点[10],例如胺基聚醚[11-12]、胺基化壳聚糖[13]、胺基化聚乙烯醇[14]等。相比于线性聚合物,超支化聚合物由于其独特的分子结构和性能受到科学界和工业界的普遍关注。研究[15-16]表明,阳离子超支化聚合物在黏土絮凝方面展示了一些优于传统线性聚合物絮凝剂的优势。考虑到阳离子超支化聚合物能够有效絮凝黏土,笔者认为这类聚合物也能够作为一种高效页岩抑制剂用于高性能无土相水基钻井液中。聚乙烯亚胺是一类由乙烯亚胺开环聚合生成的具有超支化结构的水溶性聚胺,其中伯胺、仲胺和叔胺基团的比例大致为 1∶2∶1[17]。笔者研究不同相对分子质量聚乙烯亚胺的泥页岩抑制效果和作用机制及其对无土相钻井液体系的性能影响。

1　实　验

1.1　实验原料与仪器

主要实验原料:超支化聚乙烯亚胺(美国 Sigma-Aldrich)、OCMA 级膨润土(潍坊华潍膨润土集团股份有限公司)。

主要实验仪器:ZNN-D6B 六速旋转黏度计(青岛同春石油仪器有限公司)、SD-6 泥浆失水量测定仪(青岛同春石油仪器有限公司)、BGRL-5 滚子加热炉(青岛同春石油仪器有限公司)、Magna-IR 560 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet)、STAReSW 热重/差热同步分析仪(瑞士 Mettler Toledo)、Panalytical X´pert PRO X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical)、JEM-2100 透射电子显微镜(日本 JEOL)。

1.2　实验方法

1.2.1　物化表征手段

红外光谱测试的波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1};热重测试的温度范围为 30 ~ 800 ℃,升温速度为 5 ℃/min,气氛为氩气;X 射线衍射分析采用铜靶(λ = 0.15 406 nm),扫描区间为 2 ~ 15°。

1.2.2　线性膨胀实验

取 5 g 膨润土,在 10 MPa 下压实 5 min,取出后放入膨胀仪的样品槽中。向样品槽中加入抑制剂溶液(pH 均调至 8),即时清零,并开始测定膨润土的膨胀高度随时间的变化。

1.2.3　膨润土造浆实验

配制 1% 聚乙烯亚胺溶液 5 份,并用 1 mol/L 盐酸溶液将 pH 调至 8,然后于高速搅拌下分别加入不同质量膨润土配制成质量分数为 4%、8%、12%、16%、20% 的膨润土浆。10 000 r/min 下高速搅拌膨润土浆 20 min 后,通过六速旋转黏度计测定并计算土浆的动切力,并以膨润土加量为横坐标绘制动切力变化曲线。

1.2.4　热滚回收实验

取 20 g 泥页岩岩屑(1.7 ~ 3.35 mm)置于老化罐中,并向其中加入抑制剂溶液(pH 均调至 8)。将老化罐置于滚子加热炉中于 120 ℃ 下热滚 16 h,取出冷却后将液体倒出,将残余岩屑于 105 ℃ 下干燥至恒重,并用 40 目筛网筛分。未通过 40 目筛网的残余岩屑质量与初始岩屑质量的比值即为热滚回收率。

1.2.5　膨润土沉降实验

配制 2% 膨润土基浆 6 份,边搅拌边分别加入不同相对分子质量聚乙烯亚胺(聚乙烯亚胺在土浆中的质量分数为 1%),然后用 1 mol/L 盐酸溶液调 pH 值至 8。完毕后迅速将土浆倒入 100 mL 量筒中至最大刻度,开始观察膨润土沉降高度随时间的变化。

2　结果分析

通过线性膨胀、热滚回收、膨润土造浆等手段考察重均相对分子质量为 600、1 800、10 000、60 000、

750 000 的超支化聚乙烯亚胺(记为 PEI-600、PEI-1800、PEI-10000、PEI-60000、PEI-750000)对膨润土和泥页岩水化分散的抑制效果。评价实验所用的膨润土及泥页岩的矿物组成见表 1。

表 1 评价用膨润土和泥页岩的矿物组成

Table 1 Mineral composition of bentonite and shale cutting used for evaluation tests

全岩矿物	质量分数/%		黏土矿物	质量分数/%	
	膨润土	泥页岩		膨润土	泥页岩
石英	23.5	37	蒙脱石	92	0
钾长石	1.0	0	伊蒙混层	0	54
斜长石	0.8	13	混层比(%蒙脱石)	—	55
方解石	0	26	伊利石	3	39
赤铁矿	0	2	绿泥石	0	4
黏土矿物	73.8	21	高岭石	5	3

2.1 膨润土线性膨胀实验

膨润土在去离子水和不同相对分子质量聚乙烯亚胺(质量分数为 1%)溶液的线性膨胀曲线如图 1 所示。从图 1 看出,膨润土在去离子水中的膨胀程度最大,而在 PEI-750000 溶液中最小。此外,PEI-600 和 PEI-1800 也具有较好地抑制膨润土膨胀的作用,但 PEI-10000 和 PEI-60000 的抑制效果就相对较弱。可见,随着相对分子质量的递增或递减,聚乙烯亚胺的抑制效果并没有发生规律性变化。

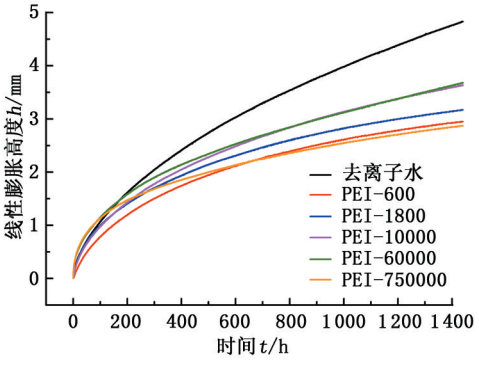


图 1 膨润土在不同相对分子质量聚乙烯亚胺溶液中的线性膨胀曲线

Fig. 1 Linear swelling curves of bentonite in PEI solutions with different molecular weight

表面水化引起的晶层膨胀和双电层斥力引起的晶粒间膨胀是影响膨润土宏观水化膨胀、分散的 2 个最重要的微观过程[18]。对于线性膨胀实验而言,由于膨润土被压实,颗粒紧密堆积在一起,因此晶层膨胀的影响更加不容忽视。低相对分子质量聚乙烯亚胺能够通过离子交换作用进入膨润土晶层层间域,并依靠$-NH_3^+$较低的水化自由能抑制膨润土的表面水化和晶层膨胀。通过 X 射线衍射(XRD)实验研究了不同相对分子质量聚乙烯亚胺对膨润土晶层膨胀的抑制效果,谱图见图 2。从图 2(a)看出,干燥后的纯膨润土的晶面间距(001 面)为 0.99 nm,说明层间几乎没有吸附水分子[19]。吸附 PEI-600 和 PEI-1800 的膨润土晶面间距分别为 1.37 和 1.38 nm,说明 PEI-600 和 PEI-1800 嵌入后导致晶层的膨胀程度相当,这可能是由于这 2 种低相对分子质量 PEI 均以平躺方式吸附于膨润土层间。当聚乙烯亚胺的相对分子质量继续增大,膨润土的 XRD 衍射峰半峰宽显著增大,表明膨润土晶粒粒度下降,结晶度减弱。这说明部分膨润土晶层被分子尺寸较大的高相对分子质量聚乙烯亚胺完全撑开(此时的层间距较大而难以通过 XRD 测出)。另外有部分晶层间域未吸附完整的聚乙烯亚胺分子,而仅仅在边缘位置嵌入了聚乙烯亚胺的少量支链,从而导致层间距仅略微增大到 1.39 ~ 1.44 nm。

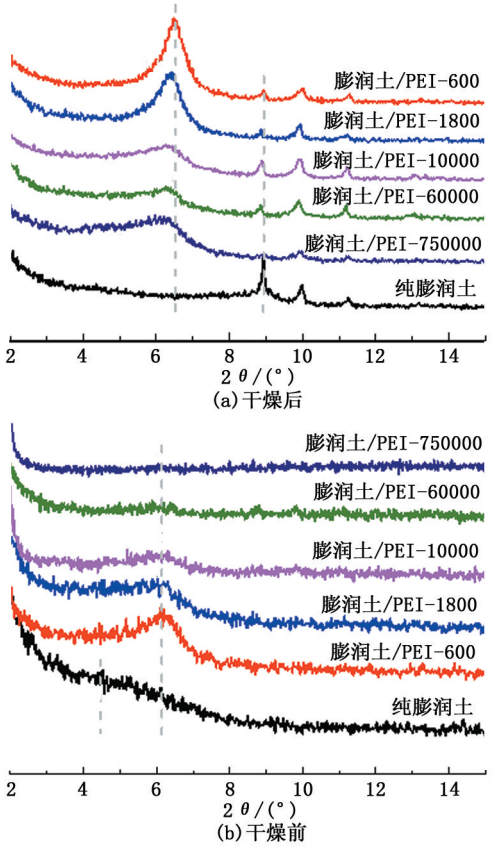


图 2 吸附聚乙烯亚胺的膨润土 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of PEI/bentonite composites

由图 2(b)看出,纯膨润土的晶面间距为 1.98 nm,说明层间已吸附 3 ~ 4 层水分子[20]。吸附 PEI-600 和 PEI-1800 的膨润土晶面间距相对于纯膨润土显著下降,分别为 1.43 和 1.48 nm,说明吸附低相对分子质量聚乙烯亚胺能够有效抑制晶层的表面

水化,且 PEI-600 的抑制效果略优于 PEI-1800。随着聚乙烯亚胺的相对分子质量超过 10 000,XRD 衍射峰强度逐渐变弱,直至无法清晰观察到。这与干燥后膨润土谱图展示的现象一致,同样是由于较大尺寸的聚乙烯亚胺分子嵌入膨润土层间而导致晶层被完全撑开,晶粒发生分散。

结合线性膨胀实验结果,可以推断抑制膨润土晶粒的表面水化和晶层膨胀是低相对分子质量聚乙烯亚胺(PEI-600 和 PEI-1800)能够有效抑制膨润土线性膨胀的主要原因。随着相对分子质量的增大,聚乙烯亚胺的分子尺寸逐渐增大,这使得其嵌入膨润土层间域后会一定程度扩大层间距甚至剥离晶粒,导致对膨润土晶层膨胀的抑制效果相对于低相对分子质量聚乙烯亚胺有所削弱。这表现在线性膨胀实验初期(t<50 min),膨润土在 PEI-10000 溶液中的膨胀高度与在去离子水中相差无几,而在 PEI-60000 和 PEI-750000 溶液中的膨胀高度甚至高于在去离子水中。然而,当聚乙烯亚胺相对分子质量达到 750 000,尽管已无法有效抑制膨润土晶层膨胀,但是此时较长的聚合物分子链和特殊的超支化结构使得其能够同时吸附在多个膨润土晶粒表面,通过架桥作用抑制膨润土晶粒间的膨胀[15]。其影响机制见图 3,相对分子质量较低时,抑制晶层膨胀是聚乙烯亚胺抑制膨润土宏观膨胀的主要因素;而相对分子质量足够高时,超支化分子链的架桥对晶粒间膨胀的抑制作用又占据了主导地位。

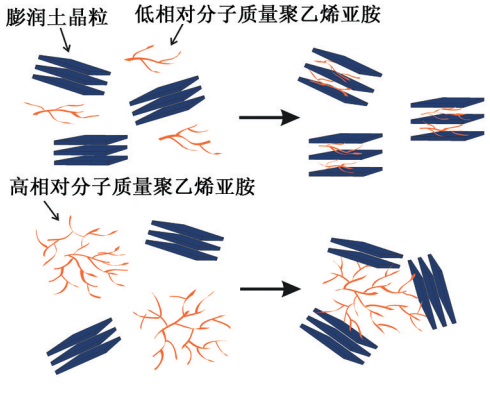


图 3　聚乙烯亚胺抑制膨润土水化膨胀机制

Fig. 3　Schematic diagram of bentonite inhibition by PEI

通过线性膨胀实验对比了 PEI-600 与其他几种常用页岩抑制剂的抑制性能,结果见图 4。由图 4 可见,在相同抑制剂质量分数下,膨润土在聚醚二胺 D230 溶液中的膨胀高度最高,其次是小阳离子和 KCl,而在 PEI-600 溶液中膨胀溶液中最低。这说明低相对分子质量的 PEI-600 对膨润土晶层膨胀的抑制效果强于聚醚二胺、KCl 和小阳离子等相对分子质量同样较低的常规抑制剂。

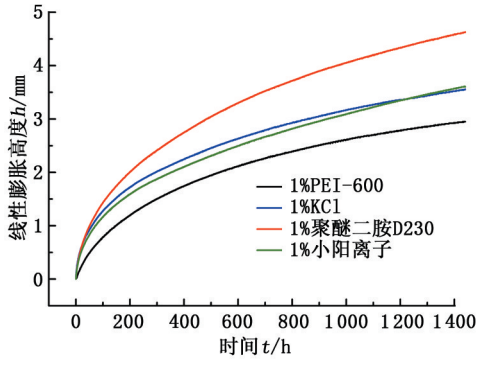


图 4　膨润土在不同抑制剂溶液中的线性膨胀曲线

Fig. 4　Linear swelling curves of bentonite in different inhibitor solutions

2.2　膨润土造浆实验

不同加量膨润土在去离子水和 1% 不同相对分子质量聚乙烯亚胺溶液中造浆后的动切力见图 5。从图 5 看出,12% 膨润土在去离子水中造浆后的动切力高达 61.5 Pa,远高于在任何相对分子质量聚乙烯亚胺溶液中。当膨润土含量低于 12% 时,在不同相对分子质量聚乙烯亚胺溶液中都难以造浆,动切力均小于 2 Pa。而随着膨润土加量进一步增大,不同相对分子质量聚乙烯亚胺抑制效果的差别开始显现。膨润土加量为 20% 时,可以明显看出 PEI-750000 溶液中造浆后的动切力最低,其次是 PEI-600、PEI-1800 和 PEI-60000,而 PEI-10000 的抑制效果则相对较差。

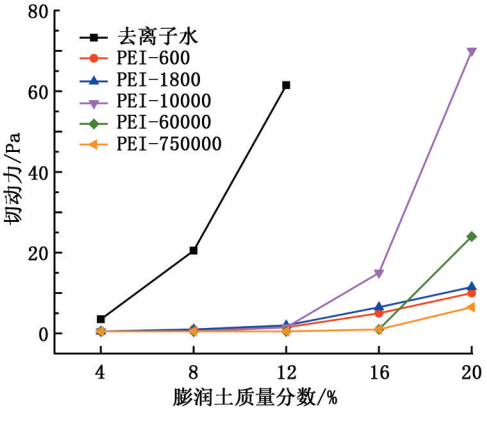


图 5　膨润土在聚乙烯亚胺溶液中造浆后的动切力

Fig. 5　Yield points of bentonite in PEI suspensions

影响膨润土造浆(即膨润土颗粒分散)的主要因素是膨润土晶粒间的膨胀,而非晶层膨胀。聚乙烯亚胺能够通过中和膨润土晶粒表面负电荷,削弱

晶粒间扩散双电层斥力来抑制膨润土晶粒间的膨胀。但随着相对分子质量的增大,聚乙烯亚胺在膨润土表面的吸附量增大,甚至会造成膨润土电性反转而对晶粒分散起到促进作用。然而当相对分子质量进一步增大时,聚乙烯亚胺超支化分子链的架桥作用对膨润土晶粒的分散起到主导性的抑制作用。因此,以聚合物链架桥作用为主要抑制机制的 PEI-750000 对膨润土造浆的抑制效果要略好于依靠电荷中和作用的 PEI-600 和 PEI-1800,而相对分子质量居中的 PEI-10000 则由于电性反转作用占据优势因而抑制能力相对较弱。

通过膨润土造浆实验对比了 PEI-750000 与其他几种常规页岩抑制剂,以及同样为高相对分子质量阳离子聚合物的聚二甲基二烯丙基氯化铵,结果如图 6 所示。从图 6 看出,PEI-750000 对膨润土造浆的抑制效果不仅强于 KCl、小阳离子、聚醚二胺 D230 等几种低相对分子质量抑制剂,也明显强于高相对分子质量线性聚合物聚二甲基二烯丙基氯化铵。由于聚二甲基二烯丙基氯化铵同样具有较高的正电荷密度,因此其与高相对分子质量聚乙烯亚胺抑制效果的差异主要来源于分子链构型的不同。聚乙烯亚胺由于具有特殊的超支化结构,因此单个聚乙烯亚胺分子吸附在膨润土表面后,部分与膨润土吸附较弱的链段会朝向外侧伸展参与架桥,这种架桥作用要强于在膨润土表面平坦吸附的线性聚电解质。

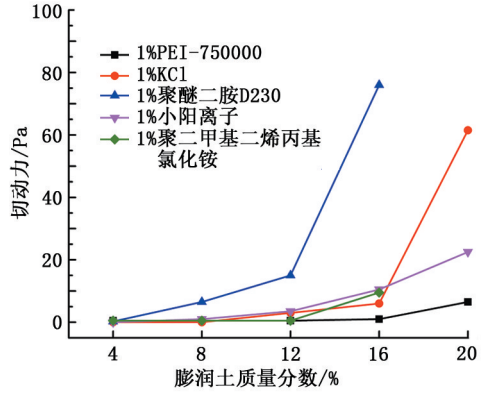


图 6 膨润土在抑制剂溶液中造浆后的动切力

Fig. 6 Yield points of bentonite in inhibitor suspensions

2.3 膨润土沉降试验

通过对比加入不同相对分子质量聚乙烯亚胺的膨润土浆的沉降高度(图 7),进一步研究相对分子质量对聚乙烯亚胺抑制性能的影响。从图 7 看出,1 h 后加入 PEI-600 的膨润土浆就发生明显沉降,而其他膨润土浆尽管也略微出现絮凝现象,但是没有分层。这是因为相对分子质量越低,聚乙烯亚胺在膨润土上吸附就越快。5 d 后,各膨润土浆的沉降高度已经基本稳定,此时加入 PEI-1800 的膨润土浆沉降高度与加入 PEI-600 的相近。而加入 PEI-10000、PEI-60000 和 PEI-750000 的膨润土浆沉降高度相近,均明显低于加入低相对分子质量聚乙烯亚胺的土浆。这是因为低相对分子质量聚乙烯亚胺只能通过电荷中和作用絮凝膨润土胶体颗粒,而高相对分子质量聚乙烯亚胺还能够通过超支化分子链的架桥作用形成更加致密的膨润土絮凝体,因而沉降高度更低。此外,从图中还能够看出加入 PEI-60000 和 PEI-750000 的膨润土浆上清液都较为浑浊,说明仍有部分稳定分散膨润土胶体颗粒无法沉降。这是因为高相对分子质量聚乙烯亚胺加入后易造成膨润土颗粒的电性反转,从而导致部分颗粒因静电稳定作用而较难沉降。

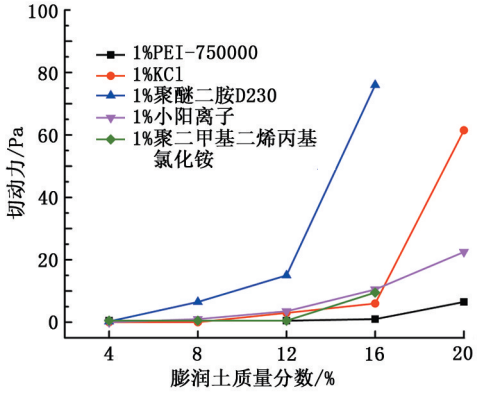
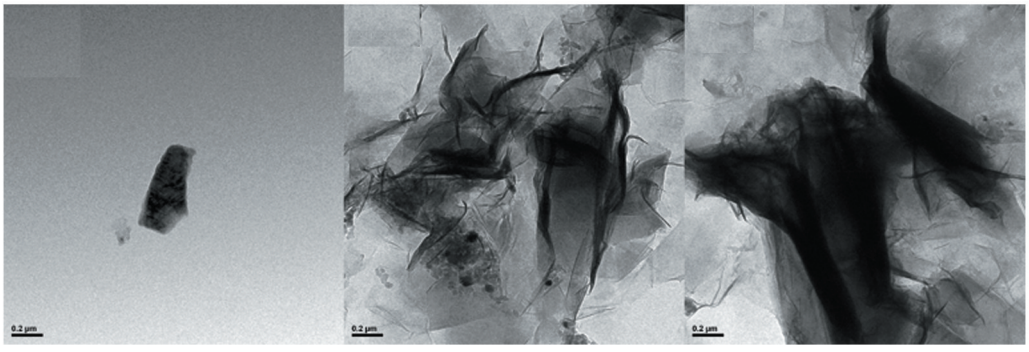


图 7 膨润土基浆沉降现象

Fig. 7 Sedimentation of bentonite suspensions

沉降实验中纯膨润土以及被聚乙烯亚胺絮凝后的膨润土颗粒微观形貌如图 8 所示。从图 8 看出,纯膨润土浆中膨润土颗粒的分散良好,颗粒形貌为较薄的片层状(图 8(a))。被 PEI-600 通过电荷中和作用絮凝后,原本较薄的膨润土颗粒(晶层数较少)易面-面堆叠为较厚的颗粒,这些较厚的颗粒又通过边角位的相互连接(电荷补缀作用)形成絮凝体(图 8(b))。而相对于 PEI-600,PEI-750000 能够通过超支化分子链的架桥作用使膨润土颗粒形成更致密的絮凝体(图 8(c)),这也是加入 PEI-750000 的膨润土浆沉降高度较低的原因。



(a)纯膨润土浆　(b)加入PEI-600(b)的膨润土浆　(c)加入PEI-750000的膨润土浆

图 8　膨润土浆透射电镜照片

Fig. 8　TEM images of bentonite

2.4　泥页岩热滚回收试验

泥页岩岩屑在 1% 不同相对分子质量聚乙烯亚胺以及其他几种常用抑制剂溶液中(除 KCl 为 7% 外,其他均为 1%)的热滚回收率如图 9 所示。从图 9 看出,随着相对分子质量的增大,聚乙烯亚胺对泥页岩水化分散的抑制能力先减弱后增大,且 PEI-750000 的抑制性要略优于 PEI-600。这与线性膨胀实验和膨润土造浆实验揭示的规律基本一致,体现了通过嵌入膨润土层间域抑制晶层膨胀和通过超支化分子链抑制晶粒间膨胀两种抑制途径对于不同相对分子质量聚乙烯亚胺的优势关系。此外,泥页岩在 7% KCl 溶液中的回收率仅为 7.6%,相比在清水中提高幅度很小,说明 KCl 对于较高伊利石含量的泥页岩抑制效果十分有限。岩屑在小阳离子 NW-1 和聚醚二胺 D230 这两种常用抑制剂中的回收率也明显低于聚乙烯亚胺中,体现了聚乙烯亚胺较好的泥页岩抑制性能。

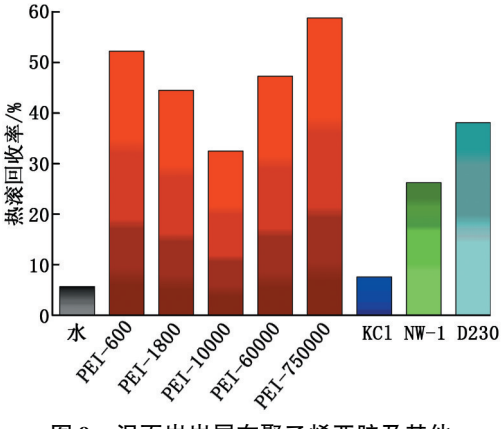


图 9　泥页岩岩屑在聚乙烯亚胺及其他抑制剂溶液中的热滚回收率

Fig. 9　Recovery of shale cuttings after being hot-rolled in PEI solutions and other inhibitors

2.5　聚乙烯亚胺抗温性能评价

通过热重实验考察了聚乙烯亚胺的抗温性能,结果见图 10。由图 10 可见,纯膨润土的热重曲线中有 2 个失重台阶,30 ~ 140 ℃内的重量损失源自于膨润土颗粒物理吸附水和层间吸附水的受热释放[21],从 550 ℃开始的失重是由于结构羟基的脱除。吸附了聚乙烯亚胺以后,膨润土的失重曲线发生明显变化。一方面,膨润土在 140 ℃前的失重明显减少,说明聚乙烯亚胺抑制了水分子在膨润土层间的吸附;另一方面,因聚乙烯亚胺的分解,膨润土从 220 ℃开始发生较大程度的失重[22],且随着聚乙烯亚胺相对分子质量的增大,重量损失也越大。这是因为相对分子质量越高,聚乙烯亚胺在膨润土上的吸附量就越大。由于聚乙烯亚胺在 220 ℃前没有发生分解反应,说明聚乙烯亚胺作为抑制剂具有较好的抗温性能,能够应用于高温深井和超深井钻井液中。

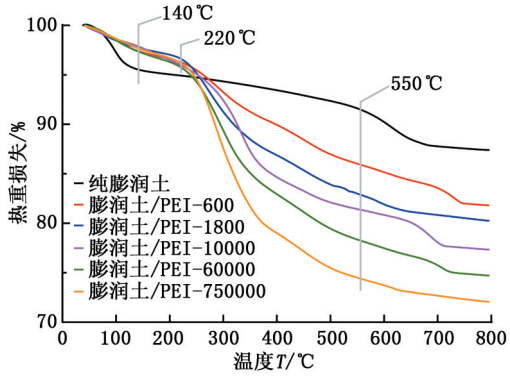


图 10　膨润土热重曲线

Fig. 10　TG curves of bentonites

2.6　pH 值对聚乙烯亚胺抑制性能影响

通过膨润土造浆实验(土含量 20%)考察了 pH 对聚乙烯亚胺抑制性能的影响,结果如图 11 所示。由图 11 可见,对于 PEI-600,随着 pH 的增大,土浆的动切力逐渐增大,说明抑制性逐渐减弱。这是因

为随着 pH 从 7 增大到 10,聚乙烯亚胺携带的正电荷量逐渐减少[23],从而削弱了中和膨润土颗粒表面负电荷的能力。对于高相对分子质量的 PEI-750000,尽管在 pH=7 和 pH=8 时抑制性甚至略强于 PEI-600,但当 pH 继续增大到 9 时,抑制性大幅度下降(土浆 Φ_{600} 超过 300,以致无法计算动切力)。这是因为随着 pH 的增大,聚乙烯亚胺在膨润土颗粒表面的吸附量增大,而过量吸附的聚乙烯亚胺会导致颗粒间产生静电稳定性[15]。因此,当高相对分子质量聚乙烯亚胺在钻井液中加量较大时,体系 pH 不能大于 8,否则抑制效果将会大打折扣,而对于低相对分子质量聚乙烯亚胺来说,pH 可以放宽至 9。

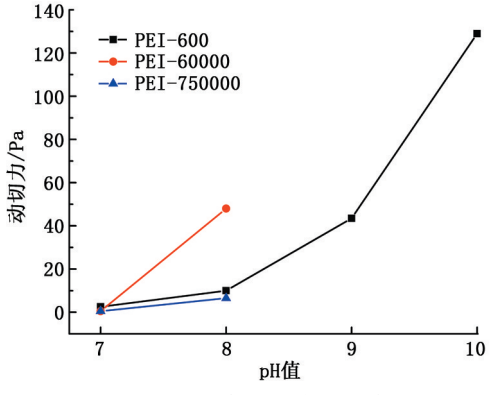


图 11 pH 值对膨润土动切力的影响

Fig. 11 Effect of pH value on Yield points of bentonite/PEI suspensions

2.7 聚乙烯亚胺对钻井液体系性能影响

以一套常规无土相钻井液体系作为基础配方,考察了加入不同相对分子质量聚乙烯亚胺对该钻井液流变性、滤失量及抑制性能的影响。钻井液配方及性能分别见表 2 和表 3。从表 3 看出,聚乙烯亚胺的加入使钻井液体系的表观黏度小幅增加。随着聚乙烯亚胺的相对分子质量从 600 增大到 1 800,钻井液体系的动切力和静切力逐渐增大,这可能是由于低相对分子质量聚乙烯亚胺通过静电架桥作用略微提高了黄原胶 XC 所形成的网状结构的强度。然而当相对分子质量进一步增大时,钻井液的动静切力反而呈现逐渐下降的趋势,这可能是因为高相对分子质量的聚乙烯亚胺容易与带少量负电的 XC 之间发生静电聚沉作用。此外,加入 PEI-600 的钻井液岩屑回收率达到 88.6%,高于加入 PEI-750000 的钻井液体系。这与之前的单剂抑制性评价结果不一致,可能是由于部分 PEI-750000 与 XC 发生聚沉而使有效浓度降低。

根据以上结果认为,尽管单剂评价结果表明高相对分子质量聚乙烯亚胺 PEI-750000 的泥页岩抑制性能略强于低相对分子质量的 PEI-600,但是从配伍性方面考虑,PEI-600 更适宜作为钻井液的主抑制剂使用。

表 2 含聚乙烯亚胺的无土相钻井液体系配方

Table 2 Compositions of clay-free drilling fluids containing PEI

编号	配方
1	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)
2	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+1% PEI-600+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)
3	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+1% PEI-1800+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)
4	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+1% PEI-10000+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)
5	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+1% PEI-60000+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)
6	清水+7% KCl+0.3% XC+3% 淀粉+0.75% PAC-LV+RH-3+1% PEI-750000+0.2% MgO+6% 超细碳酸钙+15% 重晶石(pH=8)

表 3 含聚乙烯亚胺无土相钻井液体系的性能

Table 3 Properties of clay-free drilling fluids containing PEI

编号	AV/(mPa·s)	PV/(mPa·s)	YP/Pa	Φ_6/Φ_3	$G_{10''}/G_{10'}$	FL_{API}/mL	回收率/%
1	28.0	19	9.0	5/3	2.5/3	4.0	60.0
2	30.5	18	12.5	6/4	3/4.5	5.6	88.6
3	36.0	22	14.0	9/6	4/5	5.6	72.1
4	34.5	23	11.5	6/4	3/3.5	4.4	76.3
5	34.5	25	9.5	2/1	1/1.5	5.2	72.4
6	38.0	30	8.0	2/1	1/1.5	5.2	80.6

3 结 论

(1)超支化聚乙烯亚胺具有良好的膨润土和泥页岩水化抑制性能,其中抑制效果最好的是相对分子质量为 600 和 750 000 的聚乙烯亚胺。

(2)低相对分子质量和高相对分子质量聚乙烯

亚胺的泥页岩抑制机制不同。低相对分子质量聚乙烯亚胺主要是通过抑制膨润土晶层膨胀以及中和膨润土颗粒外表面负电荷来抑制膨润土的水化分散;高相对分子质量聚乙烯亚胺由于自身较大的分子尺寸,无法起到抑制晶层膨胀的作用,且容易因过量吸附而导致晶粒间的静电稳定,然而其可以通过超支化分子链的架桥作用抑制膨润土的晶粒间膨胀。

(3)聚乙烯亚胺的抗温性可达 220 ℃,具有应用于深井和超深井钻井液中的潜力。

(4)高相对分子质量聚乙烯亚胺尽管抑制性优异,但是与阴离子聚合物类处理剂配伍性较差,容易因静电聚沉而一定程度降低体系切力。而低相对分子质量聚乙烯亚胺对体系的流变性和滤失量基本没有负面作用,甚至能够小幅提高体系动静切力,改善体系的携岩和悬浮加重材料的能力。

(5)低相对分子质量聚乙烯亚胺(例如 600)更易作为泥页岩抑制剂用于无土相水基钻井液中。

参考文献:

[1] 程远方,黄荣樽. 钻井工程中泥页岩井壁稳定的力学分析[J]. 石油大学学报(自然科学版),1993,17(4):35-39.
CHENG Yuanfang, HUANG Rongzun. Mechanical analysis of borehole stability in shale formation in drilling[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Naturnal Science), 1993,17(4):35-39.

[2] 程远方,张锋,王京印,等. 泥页岩井壁坍塌周期分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(1):63-66.
CHENG Yuanfang, ZHANG Feng, WANG Jingyin, et al. Analysis of borehole collapse cycling time for shale [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Naturnal Science), 2007,31(1):63-66.

[3] 黄维安,邱正松,岳星辰,等. 页岩气储层损害机制及保护水基钻完井液技术[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(3):99-105.
HUANG Weian, QIU Zhengsong, YUE Xingchen, et al. Damage mechanism and water-based drilling fluid protection technology for shale gas reservoir[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Naturnal Science), 2014,38(3):99-105.

[4] 姜政华,童胜宝,丁锦鹤. 彭页 HF-1 页岩气水平井钻井关键技术[J]. 石油钻探技术,2012,40(4):28-31.
JIANG Zhenghua, TONG Shengbao, DING Jinhe. Key technologies adopted for shale gas horizontal well Pengye HF-1[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012,40(4):28-31.

[5] 林永学,王显光. 中国石化页岩气油基钻井液技术进展与思考[J]. 石油钻探技术,2014,42(4):7-13.
LIN Yongxue, WANG Xianguang. Development and reflection of oil-based drilling fluid technology for shale gas of Sinopec[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2014,42(4):7-13.

[6] 闫丽丽,李丛俊,张志磊,等. 基于页岩气"水替油"的高性能水基钻井液技术[J]. 钻井液与完井液,2015,32(5):1-6.
YAN Lili, LI Congjun, ZHANG Zhilei, et al. High performance water base drilling fluid for shale gas drilling [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2015,32(5):1-6.

[7] RAMIREZ M, BENAISSA S, RAGNES G, et al. Aluminum-based HPWBM successfully replaces oil-based mud to drill exploratory well in the Magellan Strait[R]. SPE 94437-MS,2007.

[8] 王治法,刘贵传,刘金华,等. 国外高性能水基钻井液研究的最新进展[J]. 钻井液与完井液,2009,26(5):69-72.
WANG Zhifa, LIU Guichuan, LIU Jinhua, et al. Overseas new progresses in high performance water base drilling fluid research[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009,26(5):69-72.

[9] DEVILLE J, FRITZ B, JARRETT M. Development of water-based drilling fluids customized for shale reservoirs [J]. SPE Drilling & Completion, 2011,26(4):484-491.

[10] 王中华. 关于聚胺和"聚胺"钻井液的几点认识[J]. 中外能源,2012,17(11):36-42.
WANG Zhonghua. Several recognition on polyamines and "Polyamine" drilling fluids[J]. Sino-Global Energy, 2012,17(11):36-42.

[11] PATEL A D, STAMATAKIS E, DAVIS E. Shale hydration inhibition agent and method of use: US6247531B1 [P]. 2001-06-19.

[12] PATEL A D, STAMATAKIS E, YOUNG S, et al. Designing for the future: a review of the design, development and testing of a novel, inhibitive water-based drilling fluid: AADE Annual Technology Conference Drilling and Completion Fluids and Waste Management [C]. Houston: American Association of Drilling Engineers, 2002.

[13] AN Y, JIANG G, REN Y, et al. An environmental friendly and biodegradable shale inhibitor based on chitosan quaternary ammonium salt[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015,135:253-260.

[14] PATEL A D, STAMATAKIS E, YOUNG S. High performance water-based drilling mud and method of use: US7514389B2[P]. 2009-04-07.

[15] AVADIAR L, LEONG Y, FOURIE A. Effects of polyethylenimine dosages and molecular weights on flocculation, rheology and consolidation behaviors of kaolin slurries[J]. Powder Technology, 2014,254:364-372.

[16] WANG Y, KOTSUCHIBASHI Y, LIU Y, et al. Temperature-responsive hyperbranched amine-based polymers for solid-iquid separation[J]. Langmuir, 2014,30(9):2360-2368.

[17] MOLYNEUX P. Water-soluble synthetic polymers: properties and behavior [M]. Boca Raton:CRC Press Inc, 1983.

[18] LAIRD D. Influence of layer charge on swelling of smectites[J]. Applied Clay Science, 2006,34(1):74-87.

[19] FERRAGE E, LANSON B, SAKHAROV B, et al. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns(I): montmorillonite hydration properties[J]. American Mineralogist, 2005,90(8/9):1358-1374.

[20] CASES J, BEREND I, BESSON G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite(1): the sodium-exchanged form[J]. Langmuir, 1992,8(11):2730-2739.

[21] XUAN Y, JIANG G, LI Y, et al. Biodegradable oligo(poly-l-lysine) as a high-performance hydration inhibitor for shale[J]. RSC Advances, 2015,5(103):84947-84958.

[22] SON W, CHOI J, AHN W. Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008,113(1):31-40.

[23] ROBERT M, IMRE V, TIBOR G. Adsorption of poly(ethyleneimine) on silica surfaces: effect of pH on the reversibility of adsorption[J]. Langmuir, 2004, 20(12):5026-5029.

(编辑 刘为清)