

文章编号:1000-4092(2022)02-191-06

钻井液用超支化聚醚胺抑制剂的制备与性能评价*

胡进科¹, 罗霄², 袁明进¹, 罗跃², 卢福伟², 刘媛²

(1. 中国石化华东油气分公司, 江苏南京 210009; 2. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北荆州 434000)

摘要:现有水基钻井液中的聚醚胺抑制剂难以有效抑制川东地区页岩气地层中的泥页岩水化, 引发不利井况。为提升聚醚胺抑制剂的抑制效能, 以三乙醇胺(TEA)和2-氯乙胺盐酸盐(CEAH)为原料, 制得三[(2-氨基乙氧基)乙基]胺(TAEBA), 继而在ZIF-8型金属有机框架(MOF)材料的开环催化作用下, 与开环后的氮丙啶发生加成反应, 制得了具有极大胺值且富含伯胺基团的超支化聚醚胺抑制剂(HBEA)。通过分子动力学模拟了HBEA在黏土表面的吸附形貌, 评价了HBEA的抑制性及其与钻井液体系的配伍性。结果表明, HBEA的胺基密度远高于直链型聚醚胺D230与D400。HBEA具有较强的吸附能力, 其在黏土表面的吸附构型与D230和D400一致, 但吸附分布几率与单分子吸附能均高于后两者。HBEA具有优异的抑制性能。25%的膨润土在1% HBEA水溶液中的动切力仅7.0 Pa, 膨润土在2% HBEA水溶液中的最终膨胀高度较之在去离子水中下降了约60%, 泥页岩在2% HBEA水溶液中的滚动回收率达78.87%。HBEA可与不同钻井液体系形成良好配伍。以HBEA等量替换3种钻井液体系中原有的聚醚胺抑制剂后, 钻井液老化前后的流变性能与API滤失量均保持稳定, 而HTHP滤失量均小幅下降, 泥页岩在取代后钻井液中的滚动回收率略有上升。

关键词:超支化聚醚胺; 抑制剂; 胺值; 吸附能; 钻井液

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.001

中图分类号: TE254

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



川东地区页岩气水基钻井液所用的聚醚胺抑制剂多为含两个伯胺基团的直链型端氨基聚醚。虽然具有生物毒性低、对钻井液流变性能影响小等优势, 但其对黏土矿物的水化抑制性能仍显不足^[1-3]。由于区块地层裂缝高度发育且应力条件复杂, 即便黏土矿物接触滤液后所发生的水敏效应较弱, 亦会加剧岩石胶结面错位滑移与裂缝水力尖劈, 导致井壁掉块、垮塌, 以及钻具卡埋等不利井况, 加之长水平井占比逐年增大, 储层受钻井液长期浸泡进一步加剧了井壁失稳, 严重阻碍钻井作业的正常进行^[4-6]。近年来, 超支化聚合物得到广泛关注。在分子

量相近的前提下, 超支化聚合物有着远多于直链型聚合物的端基。通过端基功能化改性可引入大量吸附基团, 有利于实现在黏土表面的牢固吸附, 并挤出黏土层间的吸附阳离子^[7-9]。同时, 此类超支化分子在晶层间的吸附形貌均呈扁平紧凑的椭球状, 有利于控制层间距, 保证其抑制性能^[10-13]。基于此, 如能将现有的端氨基聚醚转化为超支化构型, 控制其分子量以便发挥插层功效, 同时调整强亲水的胺基、弱亲水的醚键与疏水的碳骨架间的比例, 以实现吸附与疏水屏蔽间的平衡, 有望大幅增强其抑制性能^[14-15]。

* 收稿日期: 2021-06-11; 修回日期: 2021-10-22。

基金项目: “十三五”国家重大专项“低渗油气藏钻井液完井液及储层保护技术”40之课题5(项目编号2016ZX05040-005)。

作者简介: 胡进科(1985—), 男, 工程师, 西南石油大学油气田开发工程专业硕士(2011), 研究方向为钻井液技术研究与应用, 通讯地址: 210009 南京市江东中路375号金融城九号楼, E-mail: hujk.hdsj@sinopec.com。罗霄(1985—), 男, 副教授, 本文通讯联系人, 研究方向为油气田工作液及应用, 通讯地址: 434000 湖北省荆州市南环路1号长江大学东校区化工学院, E-mail: cdlx19850711@163.com。

本文以三乙醇胺和2-氯乙胺盐酸盐为原料,首先制得三[(2-氨基乙氧基)乙基]胺(TAEAA),继而在ZIF-8型金属有机框架(MOF)材料的催化下与氮丙啶进行开环加成反应。由于ZIF-8的中心锌原子具备路易斯酸特性,且其自身比表面积大、孔隙率高、孔径丰富,故具有高效分子筛催化特性^[16-17]。制得的超支化聚醚胺抑制剂(HBEA)具有极大的胺值与胺基官能团数量。通过分子动力学模拟了HBEA在黏土表面的吸附形貌,并评价了抑制性能及其与钻井液体系的配伍性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

甲苯、甲醇、KOH、NaCl、无水MgSO₄、HCl、无水乙醇、四氢呋喃(THF),分析纯,成都科龙试剂化工厂;NaH、三乙醇胺(TEA)、2-氯乙胺盐酸盐(CEAH)、高氯酸、二恶烷,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;聚醚胺D230与D400,工业级,美国Huntsman公司;氮丙啶,分析纯,参照文献[18]中的方法合成并提纯;ZIF-8,分析纯,参照文献[19]中的方法合成并提纯;钠膨润土,新疆夏子街膨润土有限责任公司;泥页岩,重庆涪陵焦石坝龙马溪组地层。

ZNN-D₆S六速旋转黏度计,青岛森欣机电设备有限公司;ZNS中压滤失仪,郑州南北仪器设备有限公司;DFC-0705高温高压滤失仪,北京路业通达公司;BGRL-5高温滚动加热炉,青岛同春石油仪器有限公司;NP-01页岩膨胀测试仪,渤海钻探工程技术研究院;UV-Vis紫外可见分光光度计,上海昂拉仪器有限公司;Vario EL III型CHNOS元素分析仪,德国Elementar公司。

1.2 实验方法

(1)HBEA的制备。预先对反应所用的TEA、CEAH与THF进行除水作业。向干燥的三口瓶中倒入150 mL溶有14.9 g(0.10 mol)TEA的THF溶液,开启搅拌并加入催化剂量的NaH(过程中严格绝水绝潮)。油浴升温至170 °C,回流15 min后,在搅拌条件下缓慢滴加150 mL溶有5.8 g(0.5 mol)CEAH的THF溶液,在2 h内滴加完毕后继续搅拌。TLC中控至反应结束,降至室温,倒入过量饱和NaCl水溶液,分液,对水层用少量甲苯萃取,萃取

物合并至有机层,重复3次后用无水MgSO₄除水,减压旋蒸除去甲苯,得到的明黄色油状液体即为中间产物三[(2-氨基乙氧基)乙基]胺(简称TAEAA)。向三口瓶中倒入150 mL溶有27.8 g(0.10 mol)TAEAA与2.3 g ZIF-8的去离子水溶液,升温至50 °C,搅拌下缓慢滴加溶有42 g(1.0 mol)氮丙啶的150 mL去离子水,在2 h内滴加完毕并升温至70 °C。继续搅拌9 h后结束反应,待冷却至室温后搅拌并加入过量KOH,分离上层有机相,再用无水MgSO₄干燥,过滤,重复3次后减压蒸馏除去残留原料,最终得到的浅黄色黏稠液体即为超支化聚醚胺(简称HBEA)。合成路线如图1所示。

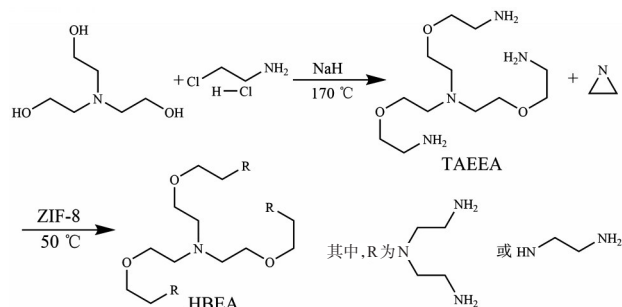


图1 超支化聚醚胺HBEA的合成路线

(2)元素分析与胺值测定。用元素分析仪测定D230、D400与HBEA中各元素的含量,并依据文献[20]中的方法测定产物的总胺值与仲、叔胺值。具体方法如下:取1 mL样品,水浴加热抽真空除尽样品中残留的氨和水分,冷却至室温后备用。称取除杂后的样品(0.5~0.7 g)于250 mL锥形瓶中,加入20 mL去离子水、3~4滴溴酚蓝混合均匀,用0.5 mol/L的HCl-乙醇标准溶液标定,计算总胺值。量取25 mL氯仿置于250 mL磨口锥形瓶中,加入5 mL水杨醛和4~6滴溴甲酚绿指示剂,用高氯酸的二恶烷溶液滴定至溶液绿色恰好褪去,记录所消耗标准溶液的体积,计算仲、叔胺值。

(3)分子动力学模拟。选取的抑制剂分别为D230、D400和HBEA。选取蒙脱石(001)面为黏土表面模型。构建表面体系的大小为4.18×3.62 (nm),单片层结构。抑制剂单剂和黏土构型如图2所示。

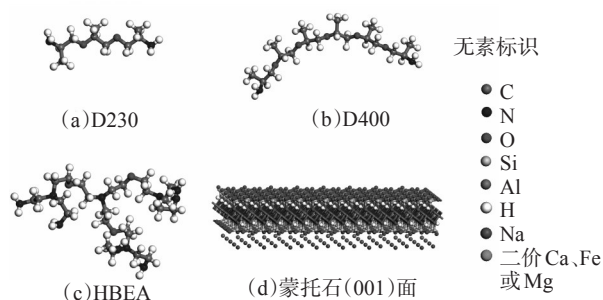


图 2 抑制剂单剂和黏土构型

采用吸附模块完成不同结构的抑制剂在黏土表面的吸附模拟,所选用的力场为 Universal 力场。模拟在 $4.18 \times 3.62 \times 5.96$ (nm) 的盒子中进行,其中真空层的厚度为 5.0 nm,避免因周期性结构而造成的分子与晶体界面底层原子之间的相互作用。

(4) 抑制性能评价。① 膨润土造浆实验。配制 1% 的 3 种聚醚胺水溶液,用 NaOH 将溶液 pH 值调至 11,在 2000 r/min 转速下边搅拌边加入预定量的膨润土,搅拌 20 min,在 25 °C 下用旋转黏度计分别测定土浆在转速 600、300 r/min 下的读数 (Φ_{600} 、 Φ_{300}),并以此计算动切力。② 线性膨胀实验。准确称取 5 g 钠膨润土放入膨胀仪的样品槽中,用液压仪在 10 MPa 的压力下压实 5 min;将样品槽装在膨胀仪中,向样品槽中加入 3 种 2% 聚醚胺小分子的水溶液 (pH 值均使用 HCl 调至 9),测定膨润土的膨胀高度随时间的变化。③ 滚动回收率的测定。参照石油天然气行业标准 SY/T 6335—1997《钻井液用页岩抑制剂评价方法》,将泥页岩砸碎过 3.35~1.90 mm (6~10 目) 筛网后烘干;向老化罐中加入不同浓度的聚醚胺水溶液 (pH 值均调至 11),加入 20 g 岩屑;将老化罐置于滚子加热炉中在 120 °C 下热滚 16 h,冷却后将残余岩屑在 105 °C 下干燥至恒重,过 0.381 mm (40 目) 筛网,未通过筛网的残余岩屑与初始岩屑质量之比即为热滚回收率。

(5) 钻井液性能评价。选取川东区块 3 种典型钻井液体系,具体组成分别如下。① 3.0% 膨润土+1.5% 纳米封堵剂+2.0% 防塌封堵剂+3.0% 醚化改性淀粉+3% 三元共聚物降滤失剂+5.0% KCl+1.0% 聚醚胺抑制剂+3.0% 端胺基改性烷基糖苷+2% 植物油酰胺极压润滑剂+1.5% 流型调节剂+0.5% 超细碳酸钙;② 3.0% 膨润土+2.0% SPNH 降滤失剂+1.0% SMP-1 降滤失剂+0.5% 铵盐抑制剂+0.2% PAV-LV 降滤失剂+0.3% HPAM+0.2% UHIB 聚醚胺抑制剂+

2.0% 植物油润滑剂+2% FT-388 封堵剂+2% LXJ-1 降滤失剂;③ 3.0% 膨润土+0.3% Na_2CO_3 +1.5% K-HPAN 降滤失剂+1.5% BT-200 抑制剂+5.0% KCl+3.0% 乳化沥青封堵剂+1.5% NH-1 聚醚胺抑制剂+3.0% 聚合醇成膜剂+2.0% 固体润滑剂+3.0% QS-2 屏蔽暂堵剂。均使用重晶石加重至 1.62 g/cm^3 。以 HBEA 等量替换取代钻井液中原有的聚醚胺抑制剂,参照国家标准 GB/T 6783—2014《水基钻井液现场测试程序》,测定取代前后 3 种钻井液的老化前与老化后 (老化条件为 120 °C×16 h) 的流变及滤失性能,以及泥页岩在钻井液中的滚动回收率。

2 结果与讨论

2.1 元素分析与胺值测定

2.1.1 元素分析

3 种聚醚胺的元素分析结果如表 1 所示。C、H、N 与 O 元素的物质的量比在 D230 中约为 10:25:2:2.5,在 D400 中约为 20:43:2:5.5,在 HBEA 中约为 20:55:9:3。由此可推断 D230 主要由 $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ 构成, D400 主要由 $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3$ 和 $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$ 构成,而 HBEA 的分子通式可记为 $\text{C}_{22.1}\text{H}_{54}\text{N}_{9.5}\text{O}_{3.2}$ 。结合反应方程式,推断其主要分子结构应如图 3 所示。

表 1 3 种聚醚胺的元素分析结果

聚醚胺	不同元素的质量分数/%			
	C	H	N	O
D230	57.47	11.43	12.95	18.15
D400	59.56	10.94	7.08	22.42
HBEA	52.73	11.05	26.74	9.48

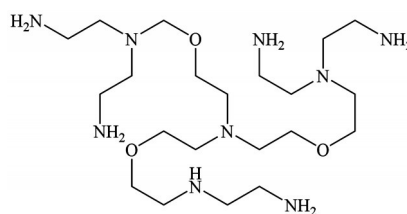


图 3 HBEA 的主要分子结构

2.1.2 胺值测定

3 种聚醚胺 D230、D400、HBEA 的总胺值分别为 472、267、934 mg KOH/g,仲、叔胺值与总胺值的比值分别为 2.3%、2.7%、29.2%。HBEA 的总胺值为 D230 的 2 倍、约为 D400 的 4 倍,有利于其发挥抑制性能。HBEA 的仲、叔胺值与总胺值的比值接近

30%,亦证实其分子结构中含有大比例的仲胺与叔胺基团。

2.2 聚醚胺在黏土表面的吸附模拟

在黏土表面放置不同结构的抑制剂单分子,设置最低温度为100 K,最高温度为 10^5 K。通过升温-降温循环3次模拟退火过程,使有机分子在晶体表面充分弛豫。D230、D400和HBEA 3种有机胺分子退火弛豫后在黏土表面的吸附构型如图4所示。由图4可知,3种聚醚胺均以平躺构型吸附在黏土表面,且与黏土表面的距离相当。为了更直观地考察聚醚胺的吸附状态,研究了其在黏土表面的吸附分布几率,结果如图5所示。

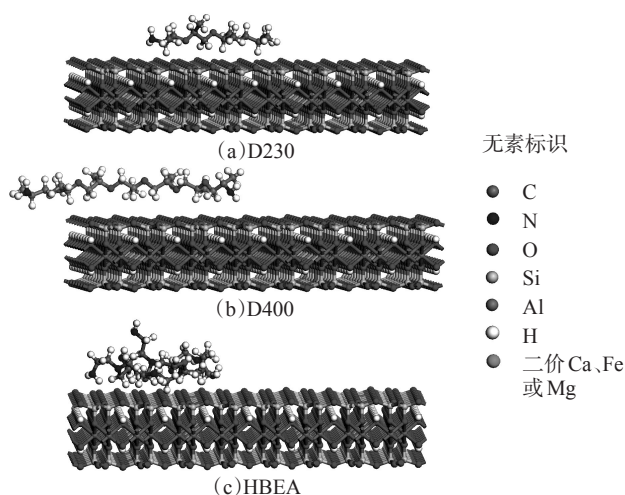


图4 聚醚胺在黏土表面的吸附构型

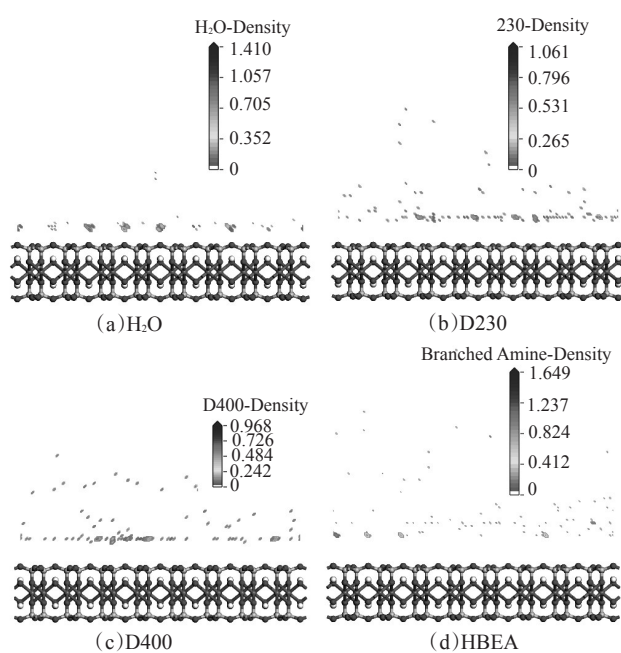


图5 吸附剂在黏土表面平衡后的吸附分布几率

由图5可见,水在黏土表面的吸附分布几率为1.410,在黏土表面的吸附中心均位于硅氧四面体底部表面的氧原子附近,有明显规律性。D230和D400在黏土表面的吸附分布几率分别为1.061和0.968,且吸附位在黏土表面分散比较均匀。这可能是由于D230与D400的O和N活性吸附位受分子内亚甲基牵制引起,而HBEA在黏土表面吸附中心位点与两种聚醚胺相比集中度较高,吸附分布几率为1.649,高于水分子和两种聚醚胺,表现出更强的黏土吸附作用。3种抑制剂在黏土表面的吸附能如表2所示。3种抑制剂在黏土表面的吸附均由刚性吸附贡献。HBEA的吸附能分别为D230的2.07倍与D400的1.13倍,表明其在黏土表面的吸附能力明显优于D230和D400,有利于其发挥抑制功效。

表2 蒙脱石(001)表面抑制剂单分子吸附能

抑制剂	吸附能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	吸附分量/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
		刚性吸附	变形吸附
D230	-114.03	-120.30	6.27
D400	-208.58	-213.22	4.64
HBEA	-236.50	-241.77	5.27

2.3 HBEA的抑制性能

2.3.1 黏土造浆实验

膨润土在1%的3种聚醚胺溶液中造浆后的动切力如图6所示。膨润土水化造浆作用较强,当其加量超过15%时,在去离子水中形成的土浆已无法测出动切力,而聚醚胺可显著降低膨润土浆的动切力,表明其可抑制膨润土的水化造浆。在相同膨润土加量下,HBEA溶液所形成土浆的动切力均为最小。当膨润土加量达25%时,其动切力亦仅为7.0

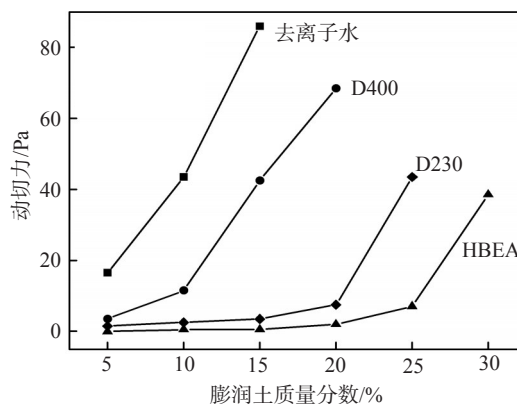


图6 钠膨润土在聚醚胺溶液中造浆后的动切力

Pa, 而 D230 溶液所形成土浆的动切力则高达 43.5 Pa, D400 溶液所形成土浆的动切力已无法测出, 表明 HBEA 对膨润土水化造浆的抑制性能显著优于 D230 与 D400。

2.3.2 线性膨胀实验

膨润土在去离子水及 2% 的 3 种聚醚胺水溶液中的线性膨胀情况如图 7 所示。膨润土在去离子水中的膨胀高度最大, 而在 2% HBEA 溶液中的膨胀高度最低。24 h 后的最终膨胀高度仅为 2.21 mm, 较之其在去离子水中的膨胀高度下降了约 60%, 不仅低于 D230 与 D400, 且膨润土在 HBEA 溶液中的早期膨胀趋势亦较 D230 与 D400 缓慢, 表明相同加量下, HBEA 抑制膨润土水化膨胀的性能显著优于 D230 与 D400。

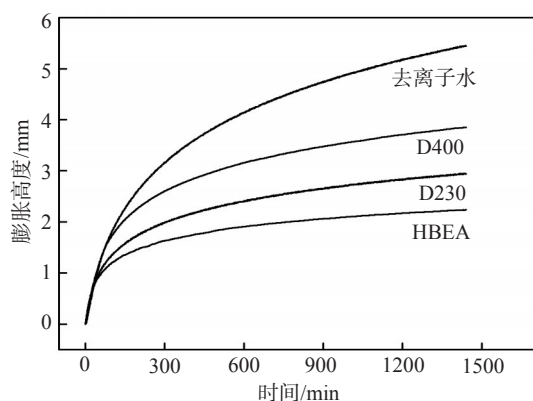


图 7 钠膨润土在聚醚胺溶液中的线性膨胀曲线

2.3.3 滚动回收实验

泥页岩岩屑在不同浓度聚醚胺溶液中的热滚回收率(120 °C×16 h)如图 8 所示。泥页岩岩屑在去离子水中的热滚回收率仅为 18.31%, 而在 0.5% HBEA 溶液中的回收率即大幅增至 67.26%。当 HBEA 加量增至 2% 时, 回收率进一步提升至

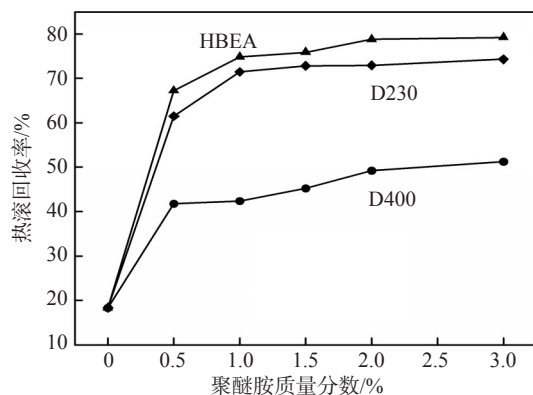


图 8 泥页岩岩屑在不同浓度聚醚胺溶液中的热滚回收率

78.82%, 继续提高 HBEA 加量则回收率基本不再增长。在相同加量下, HBEA 溶液的回收率均高于 D230 与 D400。当加量同为 3% 时, 泥页岩在 D400、D230 与 HBEA 溶液中的回收率分别为 51.26%、74.32% 与 79.28%, 表明 HBEA 对岩屑水化分散的抑制性能优于 D230 和 D400。这是由于 HBEA 分子结构中含有远多于 D230 与 D400 的胺基官能团, 且这些强吸附性基团分散在多个支化臂上, 有利于 HBEA 分子捕获分散的岩屑微粒, 并形成大体积的聚沉体。

2.4 HBEA 对钻井液性能的影响

HBEA 对 3 种钻井液体系流变、滤失性能及滚动回收率的影响如表 3 所示。在 3 种钻井液体系均以相同加量的 HBEA 取代原有的胺类抑制剂后, 老化前钻井液体系的流变性与 API 滤失量均基本不变。在 120 °C 老化 16 h 后, 经 HBEA 取代后的钻井液的流变性能依旧与取代前的相近, API 与 HTHP 滤失量均出现小幅下降, 而泥页岩在取代后的钻井液中的滚动回收率均略优于取代前的原有钻井液。上述结果表明, HBEA 对钻井液的流变性能与降滤失性能无不利影响。这可能是由于其分子结构中疏水性的—CH₂CH₂—与亲水性的—O—及胺基官能团间的比例较为适宜^[21], HBEA 在亲、疏水性间取得较好平衡, 故不会导致钻井液性能恶化, 且 HBEA 多枝化臂的超支化分子构型有利于其捕获游

表 3 HBEA 对钻井液性能的影响

钻井液	加入情况	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	FL (API)/ mL	FL (HTHP)/ mL	滚动回 收率/%
①	取代前	41.5	36.5	6.5	2.8		97.27
	老化前	43.0	37.5	7.0	2.8		97.33
①	取代前	37.5	32.5	4.5	3.2	6.8	85.21
	老化后	38.5	33.5	4.5	3.0	6.2	87.81
②	取代前	50.5	41.0	9.5	2.4		93.49
	老化前	51.5	42.5	9.0	2.6		94.25
②	取代前	38.5	33.0	5.5	3.6	8.4	86.21
	老化后	40.5	32.5	7.0	3.6	7.6	88.35
③	取代前	48.5	42.5	6.5	2.6		95.62
	老化前	47.5	41.0	6.0	2.4		96.97
③	取代前	39.5	33.5	5.0	3.2	7.2	85.97
	老化后	41.5	32.5	6.5	3.0	6.4	88.21

注: AV—表观黏度, PV—塑性黏度, YP—动切力, FL(API)—API 失水量, FL(HTHP)—高温高压失水量。

离的黏土颗粒,继而提高体系的滚动回收率。HBEA与3种现场钻井液体系的配伍性实验结果表明,其与不同钻井液体系与处理剂间均有良好的适配性。

3 结论

以三乙醇胺和2-氯乙胺盐酸盐为原料,首先制得三[(2-氨基乙氧基)乙基]胺(TAEEA),然后在ZIF-8分子筛高效催化下,与氮丙啶进行开环反应,制得胺值极大且富含伯胺基团的超支化聚醚胺抑制剂HBEA。HBEA在黏土颗粒上的吸附性能优于直链型聚醚胺D230与D400。相同加量下,HBEA对膨润土与泥页岩岩屑的抑制性能亦均优于D230与D400。HBEA对3种现场钻井液体系的流变性没有影响,加入HBEA后体系的降滤失性能与抑制性能均有所增强,配伍性良好。

参考文献:

- [1] 李林. 新型高效页岩气开发水基钻井液体系研究[D]. 重庆: 重庆科技学院, 2018: 7.
- [2] 王中华. 关于聚胺和“聚胺”钻井液的几点认识[D]. 中外能源, 2012, 17(11): 36-42.
- [3] 王中华. 国内钻井液技术进展评述[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(3): 95-102.
- [4] 李树斌, 赛斯平, 何振奎, 等. 强抑制强封堵聚醚胺类钻井液体系研究与应用[J]. 油田化学, 2014, 31(2): 167-172.
- [5] 都伟超, 孙金声, 蒲晓林, 等. 国内外黏土水化抑制剂研究现状与发展趋势[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 4013-4021.
- [6] 王中华. 2013~2014年国内钻井液处理剂研究进展[J]. 中外能源, 2015, 20(2): 29-40.
- [7] 钟汉毅, 高鑫, 邱正松, 等. 树枝状聚合物在钻井液中的应用研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2019, 36(4): 397-406.
- [8] HUANG D C, XIE G, ZOU J G, et al. Molecular structure design principles for clay hydration inhibitors [J]. Chem Technol Fuels Oils, 2020, 56(4): 718-728.
- [9] GLEBER T T, ROSANA F T L, AGATHA D S F, et al. Hyperbranched polyglycerols, obtained from environmentally benign monomer, as reactive clays inhibitors for water-based drilling fluids [J]. J Appl Polym Sci, 2019, 131(2): 40384.
- [10] BAI X D, WANG H, LUO Y M, et al. The structure and application of amine-terminated hyperbranched polymer shale inhibitor for water-based drilling fluid [J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134: 465466.
- [11] AMANULLAH M, ARAMCO A. Dendrimers and dendritic polymers-application for superior and intelligent fluid development for oil and gas field applications [C]//SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference. Bahrain, 2013: 1-14.
- [12] LIYANAGE A U, IKHUORIA E U, ADENUGA A A, et al. Synthesis and characterization of low-generation polyamidoamine (PAMAM) dendrimer-sodium montmorillonite (Na-MMT) clay nanocomposites [J]. Inorg Chem, 2013, 52(8): 4603-4610.
- [13] TEIXEIRA G T, LOMBA R F T, FRANCISCO A D S, et al. Hyperbranched polyglycerols, obtained from environmentally benign monomer, as reactive clays inhibitors for water-based drilling fluids [J]. J Appl Polym, 2014, 131(12): 2-7.
- [14] PENG B, LUO P Y, GUO W Y, et al. Structure-property relationship of polyetheramines as clay-swelling inhibitors in water-based drilling fluids [J]. J Appl Polym, 2013, 129(3): 1074-1079.
- [15] WANG L, LIU S Y, WANG T, et al. Effect of poly (oxypropylene) diamine adsorption on hydration and dispersion of montmorillonite particles in aqueous solution [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2011, 381(1): 41-47.
- [16] SONG J L, ZHANG Z F, HU S Q, et al. MOF-5/*m*-Bu₄NBr: An efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions [J]. Green Chem, 2009, 11(7): 1031-1036.
- [17] 赵丹, 廖再添, 张旺, 等. 功能化金属有机框架材料催化二氧化碳转化研究进展[J]. 无机化学学报, 2021, 37(7): 1153-1176.
- [18] 马京缘, 潘谊党, 于培志, 等. 近十年国内外页岩抑制剂研究进展[J]. 油田化学, 2019, 36(1): 181-187.
- [19] LUO X, HAN W L, DU W C, et al. Ordered mesoporous carbon with atomically dispersed Fe-N_x as oxygen reduction reaction electrocatalyst in air-cathode microbial fuel cells [J]. J Power Sources, 2020, 469: 228184.
- [20] 莫蛮. 聚醚多元醇胺化反应的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 13.
- [21] 郭文字, 彭波, 操卫平, 等. 钻井液用低聚胺类页岩抑制剂的结构与性能[J]. 钻井液与完井液, 2014, 32(1): 26-29.

Preparation and Performance Evaluation of Hyperbranched Polyetheramine Inhibitor Used in Drilling Fluid

HU Jinke¹, LUO Xiao², YUAN Mingjin¹, LUO Yue², LU Fuwei², LIU Yuan²

(1. East China Oil and Gas Company, Sinopec, Nanjing, Jiangsu 210009, P R of China; 2. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434000, P R of China)

Abstract: The polyetheramine inhibitors of the existing water-based drilling fluid systems are difficult to effectively inhibit the hydration of shale in shale gas formation in the eastern Sichuan area, thus unfavorable well conditions were created. In order to improve the inhibitory effect of polyetheramine inhibitor, the hyperbranched polyetheramine agent (HBEA) with higher ratio of

(下转第227页。to be continued on p.227)

- [13] 王涛,申峰,展转盈,等. 高强微弹水泥浆在延长油田致密油水平井中的应用[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(5): 41-48.
- [14] 李早元,郭小阳,罗发强,等. 油井水泥环降脆增韧作用机理研究[J]. 石油学报, 2008, 29(3): 428-441.
- [15] 王银东. 页岩气储层弹性水泥浆体系研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2016: 15-22.
- [16] 孙坤忠,陶谦,周仕明,等. 丁山区块深层页岩气水平井固井技术[J]. 石油钻探技术, 2015, 43(3): 55-60.
- [17] 秦江,宋凯,文华,等. 纳米低密度水泥浆体系在页岩油水平井固井中的应用[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2021, 18(2): 55-61.
- [18] TAHMOURPOUR F, HASHKI K, HASSAN H. Different methods to avoid annular pressure buildup by appropriate engineered sealant and applying best practices (cementing and drilling) [J]. SPE Drill Complet, 2010, 25(2): 248-252.
- [19] 岳家平,耿亚楠,武治强,等. 水泥封固段长度对固井胶结面密封能力影响的试验研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2020, 17(2): 53-57.
- [20] 杜伟峰,杨焕强,黄志强,等. 围压条件下水泥封固长度对封隔能力的影响规律[J]. 石油机械, 2021, 49(7): 53-58.

Performance Evaluation of Elastic Sealing Cement Slurry with Low Density for Improving the Sealing Capacity between Cement Layers

XING Xuesong¹, SUN Chong¹, XU Mingbiao^{2,3}, WANG Xiaoliang^{2,3}, YANG Xiaorong³, PENG Shifeng³

(1. CNOOC Research Institute Company, Ltd., Beijing 100028, P R of China; 2. Hubei Collaborative Innovation Center for Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 3. Jingzhou Jiahua Technology Company, Ltd., Jingzhou, Hubei 434000, P R of China)

Abstract: Under the existing cementing slurry technology, ensuring the long-term stability of wellbore integrity is facing challenges, especially the conventional slurry with low density. After perforation, the integrity of cement stone is seriously damaged, resulting in sealing failure, poor cementing quality between cement stone and casing or well wall, and channeling is easy to occur. In view of the above problems, the elastic agent (RES-1) was prepared by using epoxy resin and anhydride curing agent as raw materials, the liquid fiber was used to increase the strength and toughness of cement paste, and the nano liquid lightening agent was used to improve the settlement stability of cement slurry. The comprehensive performance evaluation of elastic sealing cement slurry with low density was carried out. The results showed that RES-1 could reduce the elastic modulus and improve the deformation capacity of cement paste. The optimum dosage was 10%. The elastic sealing cement slurry system with low density (1.5 g/cm³) had good rheology. The water loss was less than 50 mL and the linear expansion rate reached 0.45%, which could effectively inhibit the generation of micro annulus and micro gap. The elastic sealing cement slurry with low density had good compactness, flexibility and elastic deformation ability. Compared with ordinary cement slurry with low density, its permeability and elastic modulus were reduced by 69.5% and 78.4%, and its compressive strength and flexural strength were increased by 61% and 87.9% respectively. The elastic sealing cement slurry with low density could effectively increase the long-term sealing capacity of cement sheath and improve cementing quality.

Keywords: low density; elastic sealing cement slurry; elastic agent; deformation capacity; sealing capacity

(上接第196页。continued from p.196)

amine groups as a shale inhibitor was synthesized by the reaction of aziridine and TAEAA made from triethanolamine (TEA) and 2-chloroethylamine hydrochloride (CEAH). Meanwhile, the metal organic framework (MOF) material was employed as catalyst for ring-opening reaction. The adsorption morphology of HBEA on clay surface was simulated by molecular dynamics, the inhibition of HBEA and the compatibility with drilling fluid system were evaluated. The results showed that attributing to its high ratio of amine groups, HBEA exhibited larger amine density than the straight chain polyetheramine D230 and D400. The adsorption model of HBEA on clay surface was consistent with that of D230 and D400, but the density and adsorption energy of a single molecule were significantly higher than that of the latter two, indicating the excellent adsorption capacity of HBEA. The yield point of slurry system containing 1% HBEA was only 7.0 Pa when the dosage of bentonite reached 25%. The swelling height of bentonite in 2% HBEA solution reduced about 60% compared with fresh water system and the rolling recovery rate of shale was 78.87%. Compared with the original polyetheramine inhibitor in three drilling fluids, HBEA with same dosage ensured the system stability of rheological property and filtration before and after aging. Meanwhile, HTHP filtration decreased gently and the rolling recovery rate of shale increased slightly. HBEA had excellent inhibition and compatibility with different drilling fluids.

Keywords: hyperbranched polyetheramine; inhibitor; amine value; adsorption energy; drilling fluid