

文章编号:1000-4092(2019)01-181-07

近十年国内外页岩抑制剂研究进展*

马京缘,潘谊党,于培志,安玉秀

(中国地质大学(北京)工程技术学院,北京 100083)

摘要:从胺类抑制剂、纳米复合材料以及其他抑制剂等方面综述了近十年来国内外新型页岩抑制剂的研究现状以及一些抑制剂评价方法,分析了各类抑制剂的抑制机理。总体而言,各类抑制剂主要从化学和物理两个方面对页岩的水化膨胀及分散进行抑制,从而改善页岩稳定性。参49

关键词:页岩抑制剂;水基钻井液;研究进展;聚胺;纳米材料;综述

中图分类号:TE254 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.01.034

随着常规油气资源的减少,非常规油气资源的勘探与开发必不可少。页岩被认为是世界上最主要的非常规烃源储层之一,具有广阔的开发前景^[1]。但是,页岩是富含黏土的沉积岩,因黏土成分、晶体结构、孔隙度和裂隙发育情况的不同而呈现不同的水敏性,当页岩与水接触时,黏土易发生水化膨胀或分散,压力通过裂隙传递导致页岩的崩解和坍塌,从而发生井壁失稳问题,增加非生产时间和施工成本^[2]。油基钻井液可以解决页岩水敏性问题,且具有良好的润滑性,但是油基钻井液的不可降解性使其容易对环境造成污染,限制了它的应用^[3]。因此,开发高性能的水基钻井液是国内外研究学者一直努力的方向。其中,页岩抑制剂是页岩水基钻井液中最重要处理剂之一,具有强抑制能力的页岩抑制剂可以有效抑制黏土的水化膨胀和分散,大大降低井壁失稳的风险^[4]。最早使用的页岩抑制剂是高浓度钾盐,但大量使用钾盐会对生态造成严重影响^[5]。低分子阳离子化胺类抑制剂具有强抑制性、低毒性和与其他处理剂优异的配伍性,因此得到国内外学者的广泛关注^[6]。为了提高页岩抑制剂

的抑制性能并降低其对生态环境的影响,2000~2010年间,国内外主要开展了大量胺类页岩抑制剂的研发工作。从最初的普通铵盐到气味较小的季铵盐、聚胺酸、多羟基烷基铵盐、二胺、聚乙氧基二胺、新型伯二胺,胺类页岩抑制剂的抑制性能和环境接受程度不断提高^[6]。根据化学结构的不同,可将聚胺类页岩抑制剂分为链状聚胺类、支状聚胺类、芳香胺类和聚季胺类等几大类^[7],从抑制机理角度来看,聚胺类页岩抑制剂主要是由于胺基特有的吸附作用,通过带正电的铵离子吸附在黏土表面,同时通过氢键作用加强对黏土片层的束缚,从而阻止水分子的进入,抑制黏土水化。从2010年以来,国内外学者从页岩的抑制机理出发,改善聚胺分子结构,研究了一系列新型胺类页岩抑制剂,进一步提高了胺类抑制剂的抑制能力,降低了胺类抑制剂的生物毒性。与此同时,随着新型材料的应用以及工艺水平的提高,一些纳米材料以及铝酸盐等也被用于页岩抑制剂的研究,为页岩抑制剂的发展提供了新思路。本文将从胺类页岩抑制剂、纳米材料类页岩抑制剂和其他新型页岩抑制剂三大类概述近

* 收稿日期:2018-07-10;修回日期:2018-11-16。

基金项目:国家自然科学基金面上项目“绳索取心钻杆内壁结垢机理与控制方法”(项目编号J218076)。

作者简介:马京缘(1995-),女,中国地质大学(北京)地质工程专业硕士(2017),研究方向为钻井工程,E-mail: 1136725179@qq.com。

安玉秀(1981-),女,本文通讯联系人,研究方向为油田化学,通讯地址:100083 北京市海淀区学院路29号中国地质大学(北京)工程技术学院,E-mail: anyx@cugb.edu.cn。

十年来国内外页岩抑制剂研究的新进展。

1 胺类页岩抑制剂

1.1 聚醚胺类页岩抑制剂

聚醚胺以氧丙烯段为疏水基、以氧乙烯段和胺基为亲水基,其水溶液呈碱性。由于静电相互作用,部分胺基质子化后,带正电的铵离子中和黏土表面的负电荷,并与黏土中的水合阳离子进行离子交换,增加了黏土的稳定性;其次,在聚醚胺的吸附过程中,胺基与黏土颗粒的硅氧四面体之间形成了大量的氢键,增强了聚醚胺在黏土表面的吸附,而聚醚胺分子链上的疏水部分则可有效阻止水分子进入黏土层间,因此,聚醚胺具有优异的黏土膨胀抑制性能。通过对不同分子结构和相对分子质量的聚醚胺在水基钻井液中的抑制性能比较发现,聚醚胺的分子结构对其抑制性能有很大的影响:相对分子质量较大的聚醚胺,随着浓度的增加会在黏土层间形成双层甚至三层排列,导致黏土层间排列不紧密,而使水分子容易进入。此外,聚醚胺分子链上的疏水基团与亲水基团之间也需要有适当的比例,当亲水基团含量过大时,亲水基团会与水分子形成大量的氢键而不利于页岩的稳定;而当疏水基团含量过大时,聚醚胺的溶解度会降低^[8-9]。某些较低相对分子质量的聚醚胺插入黏土层,会造成黏土层间距的提高,导致大量垂直位移,从而在页岩中形成大量微裂缝,降低页岩强度。因此,ZHANG S等提出聚醚胺与钾离子在水基钻井液中的协同作用可大大提高抑制能力。其中,钾离子与黏土层中的水和阳离子(钠离子)交换,可减少聚醚胺的插层,而聚醚胺通过氢键吸附在黏土表面,可阻止水分子的进入,有效降低黏土层的水化作用^[10]。

根据聚醚胺的抑制机理,以聚氧丙烯链作为主链的聚醚二胺在聚醚胺类页岩抑制剂中抑制效果最佳^[11]。在加入钻井液体系后,低相对分子质量的聚醚二胺可嵌入黏土晶格中,形成单层排列的结构,质子化的铵离子通过离子交换作用取代水合钠离子并中和黏土表面的负电荷,其作用机理类似于氯化钾的抑制机理。分子链末端的两个胺基可以将相邻的黏土晶格黏合在一起,排出中间层的水分子,减少黏土的水化和膨胀。此外,聚醚二胺吸附在黏土颗粒表面,使黏土更加疏水,进一步防止了

水渗入黏土。但是,由于聚醚胺分子结构中的醚键在高温下会发生断裂,因此,聚醚胺的耐温性较差,限制了其在高温井下的使用。钟汉毅等发现分子结构与聚醚二胺相似的新型胺化合物4,4'-亚甲基双环己胺是一种潜在的高温页岩抑制剂^[12],该抑制剂的热稳定性高达220℃。该抑制剂在黏土层间可形成单层排列,从而排出水分子,破坏黏土的水化结构,同时通过吸附在黏土表面使其更加疏水化,减少水分子的渗入。此外,随着溶液pH值的变化,抑制剂的溶解度降低,使其与溶液分离,从而可堵塞页岩的微孔并防止液体侵入,最终表现出优异的页岩抑制性能。

1.2 聚乙烯亚胺类页岩抑制剂

聚乙烯亚胺(PEI)是由乙烯亚胺开环聚合生成的具有一定量阳离子基团的水溶性聚合物,水溶液呈碱性。与含有醚键的聚醚胺相比,聚乙烯亚胺的抗温性能大大提高,在150℃下能将页岩的滚动回收率由在水中的17%提高至96%。聚乙烯亚胺的链结构与聚醚胺相似,主链上都含有吸附基团,而侧链上含大量氨基。在水中,聚乙烯亚胺分子中氮发生质子化,形成大量阳离子,加强了抑制剂和负电荷黏土颗粒之间的作用力,最终表现出优异的抑制性能^[13]。随着聚乙烯亚胺相对分子质量的增加,其抑制性能也增加,但是较大相对分子质量的聚乙烯亚胺溶解性降低,故而限制了高相对分子质量聚乙烯亚胺的应用^[14]。蒋官澄团队研究了超支化聚乙烯亚胺(HPEI)的抑制性能^[15-16]。HPEI是一类三维椭球状立体结构的高度支化聚合物,与相对分子质量相近的线性聚乙烯亚胺相比,多端基多支化的结构减少了分子链的缠绕,极大地提高了HPEI的溶解性,在相同浓度下具有比PEI更低的黏度。蒋官澄等研究认为,相对分子质量为600和750000的超支化聚乙烯亚胺的抑制效果最好,但二者的抑制机理却不同。低相对分子质量的HPEI主要通过抑制黏土的晶格膨胀、中和黏土表面的负电荷来抑制黏土的水化分散;而高相对分子质量的HPEI则是通过超支化分子链间的架桥作用来抑制黏土的膨胀。相比于低相对分子质量的HPEI,高相对分子质量的HPEI与钻井液中的阴离子处理剂配伍性差,且易发生静电聚沉,因此低相对分子质量的HPEI更适合用于无黏土相水基钻井液中。总体而言,聚

乙烯亚胺类页岩抑制剂具有较高的抗温能力,且对环境无污染,是一种环保处理剂。但是,聚乙烯亚胺的成本较高,且与其他处理剂的相容性问题还没有具体研究。

1.3 端氨基超支化(树状大分子)聚合物页岩抑制剂

聚酰胺胺(PAMAM)树枝状聚合物由于其独特的分子结构和特性而被广大学者所关注。不同世代的PAMAM可通过乙二胺与丙烯酸甲酯进行重复交替的Michael反应和酰胺化反应得到。该分子结构呈球形,分子小且高度对称,表面官能团密度高。其分子末端分布高度密集的胺基,因此具有抑制泥页岩水化分散的能力^[17]。邱正松等首次研究了树状大分子PAMAM作为页岩抑制剂在改善页岩稳定性方面的应用,并提出了PAMAM的抑制机理^[18-19]。通过对比不同世代的PAMAM(G0~G5),发现各代树枝状PAMAM均能有效抑制页岩的水化和分散。对于较低代的树状大分子(G0~G3),随着代数的增加,抑制水平降低。而对于更高的世代(G4,G5),抑制水平随着代数的增加而增强,其中G0和G5的抑制能比传统抑制剂氯化钾和聚醚胺的强。低代PAMAM在黏土层间形成单层排列,随着PAMAM代数和浓度的增加,由单层排列转变为双层排列,扩大了黏土的层间距,利于水分子进入,因而抑制能力降低。而对于G5,分子主要吸附在黏土的外表面上,可以在相邻黏土颗粒上吸附多胺基团,防止黏土颗粒的分散,从而实现黏土分散体的外部稳定化。因此,结合G0和G5,可从通过抑制页岩内部水化和外部分散的协同抑制作用更大程度提高页岩稳定性。此外,水溶液pH值的降低可改善末端胺基的质子化,加强聚合物与黏土之间的相互作用,诱导水合层间距和黏土颗粒的Zeta电位减小,从而增强抑制性能^[17,20]。PAMAM树状大分子具有独特的球型分子结构,高的胺基密度使质子化的PAMAM能在黏土表面形成多点吸附,并通过静电作用和氢键等作用排出黏土层间的水分子,从而表现出优异的抑制性能。可以看出,拥有高胺基密度的树状结构可有效提高聚合物的抑制能力。张海冰等通过丁二酸酐和二乙烯三胺合成了端氨基超支化聚合物(HP-NH₂)^[21],Bai等通过丙烯酸甲酯和乙二胺合成了一种以支化结构为主的准球型超支化聚合物(HBP-NH₂),其具有高度支化的结构和

大量的端伯胺基,表面是粗糙的层状结构,可以实现对黏土颗粒的有效吸附和包裹^[22]。以上两种超支化聚合物的抑制机理与树状大分子PAMAM类似,均表现出优异的抑制钠蒙脱土分散的能力。因此,超支化的树状大分子聚合物可作为抑制页岩水化和分散的潜在候选物,其在水基钻井液体系中与其他处理剂的相容性及配伍性还需进一步研究。

1.4 胺类离子型页岩抑制剂

小阳离子页岩抑制剂是一种结构简单的小体积抑制剂,可通过二级胺或三级胺与卤代烷的亲核取代反应制得,多以短链为主。都伟超等将疏水基团引入小阳离子页岩抑制剂,当抑制剂吸附在页岩上时增加了页岩表面的疏水性,因此表现出较好的抑制效果^[23]。两性离子页岩抑制剂同时含有阳离子基团和阴离子基团,阳离子基团可中和黏土表面的负电荷,进而吸附在黏土表面,阻止水分子与黏土的接触;而某些阴离子单体可提高分子链刚性,从而提高抑制剂的抗温抗盐性。此外,由于离子间两性基团自身的排斥作用使分子链扩展,增加了聚合物的溶解度。国内学者合成的两性离子页岩抑制剂NMHC、MPE-1、LCFA-H等均具有较好的抑制性,且具有一定抗温性能^[24-26]。

1.5 其他新型胺类页岩抑制剂

根据页岩抑制机理,一些学者寻找出一些具有有利分子结构的低相对分子质量铵盐或多胺,并研究了它们的抑制能力。壳聚糖季铵盐(HTCC)、酒石酸铵盐(ATS-4)、聚(氧丙烯)酰胺·胺(POAA)都是高效页岩抑制剂^[27-29]。具有阳离子基团的HTCC由壳聚糖和阳离子醚化剂合成,壳聚糖是自然界中唯一具有正电荷的天然聚合物,含有大量氮、氧和氢原子。HTCC溶于蒙脱土溶液后,通过静电吸引和氢键作用吸附在蒙脱土表面,羟基和氨基被吸附在蒙脱土的表面和中间层,导致扩散双电层的弱化甚至塌陷,造成黏土颗粒的团聚。与聚醚胺相比,HTCC中含有大量阳离子,增强了其与蒙脱土间的吸引力,表现出强抑制性,同时,HTCC可生物降解,是环保型抑制剂。用酒石酸和有机胺合成的ATS-4是一种低相对分子质量的铵盐,铵离子与膨润土中的钙离子交换,并与硅羟基形成氢键,最后结合静电吸附作用一起使膨润土层相互连接;此外,交换到黏土层间的铵离子和通过静电吸附作用吸附到

黏土表面的酒石酸阴离子共同阻止水分子进入层间,从而抑制黏土的水化膨胀。聚氧丙烯二胺与二酸缩合而成的低摩尔质量 POAA 采用单层排列的插层方式将黏土相邻层连接到一起,其与黏土矿物之间的相互作用主要包括静电相互作用、氢键和范德华力。这些相互作用力共同作用导致黏土的水化和膨胀显著减少。

多胺和十二烷基二羟乙基胺氧化物吸附到页岩表面可增强表面疏水性,通过交换黏土夹层中的无机阳离子抑制黏土的渗透水合作用,降低 ζ 电位并将黏土结合在一起,因此具有较强的抑制表面水化和渗透水化的能力,对于伊利石含量较高的页岩的表面水化作用有较强抑制效果^[30]。含有一定数量环氧乙烷的多胺乙氧化(牛脂烷基)胺(KETALO)具有活性胺基团,能够与膨润土颗粒的硅酸盐层的外部氧原子形成氢键,从而与水分子竞争吸附在膨润土颗粒表面,减少膨润土的水化膨胀^[4]。

以上新型胺类页岩抑制剂多采用单层插层的方式进入黏土层间,通过大量胺基加强与黏土表面的吸附作用,并通过疏水基团阻止水分子与黏土接触,降低黏土的水化作用;而插入黏土层间和吸附在黏土表面的胺基通过静电吸引和氢键作用将黏土层连接在一起,从而抑制黏土分散。此外,低毒性和低相对分子质量是大多数新型胺类抑制剂的特点,不过,对于这些新型抑制剂与钻井液中其他处理剂的相容性与配伍性问题还需进一步研究。

2 纳米复合材料

近年来,纳米材料由于其具有尺寸小、比表面积大、吸附能力强和表面反应活性高等特点,在石油工业中得到了广泛的应用。页岩的微孔隙和微裂缝常常处于纳米尺寸,因此,使用纳米材料可以在页岩孔喉中形成桥梁并堵塞孔隙,降低压力传递,减少页岩的膨胀。Taraghikhah 等报道了纳米二氧化硅在水基钻井液中对页岩稳定性的改善作用^[31]。含有1%的纳米二氧化硅的纳米钻井液与普通页岩抑制剂相比,表现出较高的页岩回收率。纳米二氧化硅的抑制机理是一种物理吸附的机制,由于纳米二氧化硅在页岩表面的吸附,封堵了页岩的孔隙并在页岩表面形成疏水层,从而阻止水分子侵入。除了起到一定的页岩抑制能力外,纳米材料的加入还

提高了钻井液的润滑性,并改善了钻井液的流变性,具有较好的成本效益。Boul 等在纳米二氧化硅表面进行功能化改性,通过引入表面官能团提高了纳米二氧化硅的抑制能力^[32]。但是,纳米二氧化硅等无机纳米材料具有较强的自聚集倾向,直接影响其在水溶液中的分散。纳米聚合物微球如聚合物乳液可以通过页岩孔隙的弹性变形来桥接和封闭页岩孔隙,从而防止页岩不稳定。然而,它们通常以乳液状态储存,其稳定性通常太差而不适用于该领域^[33]。而聚合物与无机纳米材料在复合材料中的协同作用将产生优异的性能,如在水溶液中的有效分散和良好的热稳定性。Jain 采用自由基聚合技术,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,合成了聚丙烯酰胺接枝聚乙二醇/二氧化硅纳米复合材料^[34]。该纳米复合材料具有较高的热稳定性,由于形成的页岩保护膜可堵塞页岩孔隙,合成的纳米复合材料能有效地抑制页岩屑的膨胀和分散。在此基础上,邱正松团队重点研究了聚乙二醇接枝纳米二氧化硅复合材料(PEG-NS)作为页岩稳定剂在水基钻井液中的封堵性能,同时也分析了 PEG-NS 的页岩水化抑制性能^[35]。纳米复合材料在钻压差作用下嵌入页岩纳米尺度的天然孔隙和裂缝中,并且随着时间的推移,大量页岩孔隙和裂缝都可以被纳米材料封堵,延迟压力传递,稳定井眼。另外,由于疏水聚合物可以有效降低页岩的水化作用,因此,通过疏水聚合物和纳米材料的接枝共聚可以将优异的封堵性和水化抑制性相结合,从而加强纳米复合材料对页岩的稳定能力^[36]。

由于纳米材料可以对页岩微裂缝和微孔隙进行有效封堵,因此纳米材料可以通过特殊的物理吸附机制降低页岩中的压力传递,而将纳米材料与聚合物进行接枝共聚可以将无机纳米材料的刚性和热稳定性与聚合物的韧性相结合,从物理和化学两个方面抑制页岩的水化膨胀和分散。

3 其他新型页岩抑制剂

3.1 超支化聚甘油页岩抑制剂

高支化聚合物已成为当前聚合物科学的一个重要领域,这些材料通常为致密的球状结构,且具有高数量的含官能团的位点。它们具有不同于线性聚合物的独特性质,这些聚合物的构象受其分子

结构的限制,链缠结可忽略不计。超支化聚甘油(HPG)是一种重要的超支化聚合物,可由环境友好的单体碳酸甘油生产^[37]。Gleber等研究了超支化聚甘油(HPG)作为页岩抑制剂在水基钻井液中的应用^[38-39],HPG的结构与聚乙二醇(PEG)的相似,但生物毒性更小,且具有较高的热稳定性。研究表明,4.6%HPG与3%KCl结合表现出最佳的抑制能力,钾离子与HPG在溶液中会产生协同作用,HPG吸附在黏土表面,大大降低了黏土的水化作用。

3.2 铝复合物页岩抑制剂

研究表明,保持页岩稳定性的关键是防止压力侵入页岩基体^[40],而页岩由于其孔喉窄,表面为负电荷,膜效率低至0.15%~3%,是一种非理想的半透膜^[41]。提高页岩的膜效率是防止页岩孔隙压力传递、提高稳定性的一项有效措施。铝酸盐和硅酸盐可以提供水基泥浆的最高膜效率,邱正松团队提出一种可提高页岩膜效率的铝配合物页岩稳定剂^[42-43]。一种腐殖酸和铝的复合物(HA-Al)在碱性条件下可溶,而在酸性和中性条件下或在溶液中含钙、镁离子时会沉淀,从而堵塞页岩孔隙和裂缝,减少孔隙压力传递,提高膜效率,改善页岩稳定性。另外,苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯通过无皂乳液聚合反应合成的新型乳胶颗粒(SDLP),与铝复合物对页岩稳定性具有协同作用,其中,作为物理页岩稳定剂的乳胶颗粒可以变形而在内部桥接并密封微米级孔喉和页岩裂缝,而作为化学页岩稳定剂的铝复合物在暴露于孔隙流体中时会发生沉淀,也可以堵塞和密封页岩孔喉及微裂缝。

3.3 其他无机、有机盐类页岩抑制剂

硅酸钠是少数可溶性硅酸盐化合物之一。硅酸盐具有对岩石矿物吸附亲和力强、成本低、对环境影响较小和能够阻止微孔和微裂缝的形成等优点,因此硅酸钠也是水基钻井液中的一种重要抑制剂。黄维安等研究了硅酸钠作为页岩抑制剂在水基钻井液中的相互作用机理以及对黏土的抑制作用^[44]。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2.8\text{SiO}_2$ (2.8SS)在蒙脱石上的吸附随着黏土浓度的增加而增强,其与页岩相互作用后形成密封壳,防止了压力传递和滤液侵入,抑制了页岩的分散和溶胀。在碱性环境中(pH值大于11),硅酸钠被认为是理想的“密封”抑制剂。硝酸钾和由阴、阳离子组成的独特的有机盐也可被作为页岩抑

制剂^[45-46],这两种盐在作为页岩抑制剂时均表现出与氯化钾相似的特性,但是与氯化钾相比,更加环保。

3.4 植物提取物等其他环保材料页岩抑制剂

基于对环保和成本的考虑,Shadizadeh研究了一种从Zizyphus spina-christi树叶中提取出的非离子型表面活性剂ZSCE^[47],该表面活性剂可与水分子竞争吸附到黏土表面。如果ZSCE分子的数量足够大则可以将黏土表面包裹起来,从而变得更加疏水。由于ZSCE来源于天然植物,因此高的环保特性、低成本以及与其他钻井液处理剂之间较好的相容性使其成为页岩抑制剂的较好选择。蒋官澄团队研究了一种可生物降解的聚(L-赖氨酸)作页岩抑制剂^[48],该抑制剂可抑制蒙脱石的结晶膨胀和减弱黏土颗粒间的双电层排斥作用,表现出优异的页岩水化膨胀抑制能力。此外,钟汉毅以油泥为原料制备了一种沥青类页岩抑制剂^[49],该抑制剂表现出良好的对页岩水化和膨胀的抑制能力以及物理封闭能力,同时可有效降低水基钻井液的滤失量,并提高其润滑性。该研究将有害并废弃的油泥转化为页岩抑制剂,解决了油泥的浪费以及能源和环境的问题,具有广阔的应用前景。

4 页岩抑制剂抑制效果及机理的评价方法

页岩线性膨胀实验、滚动回收率实验、膨润土抑制实验是评价页岩抑制剂效果的最直观实验,除此之外,还有一系列表征手段可以对抑制剂的抑制效果及机理进行解释:(1)X射线衍射:可直接反映黏土层间距的变化;(2)沉降体积观测:可间接反映抑制剂对膨润土分散性的抑制能力;(3)压力传递实验:可以推算岩心渗透率,反映抑制剂对页岩压力传递的抑制效果;(4)接触角测量:可反映抑制剂作用后对页岩润湿性的改变,润湿性越小,页岩表面越疏水,则抑制水化膨胀能力越强;(5)Zeta(ζ)电位测试:反映抑制剂对黏土颗粒的电动力学性质的影响,黏土颗粒的高负 ζ 电位反映膨胀和分散的趋势, ζ 电位绝对值的降低表明黏土的水化分散受到抑制。

5 页岩抑制剂的研究发展方向

根据近十年国内外页岩抑制剂的研究,总体来说,抑制页岩的水化分散、改善页岩稳定性的方法

包括化学和物理两个方面:化学方法主要是抑制剂与黏土层间的离子交换、对黏土颗粒进行包裹,对页岩表面亲水性的改性等,目的是阻止水分子与黏土的接触,从而抑制页岩水化膨胀;物理方法主要是通过页岩微孔隙和微裂缝进行封堵,减少页岩内部的压力传递,阻止裂隙的进一步扩张,从而保持页岩稳定。各种抑制剂的研究大多依据这两方面的抑制机理对抑制剂的结构进行优化。上述的各类新型抑制剂都具有相对优异的抑制能力,树状大分子、超支化结构的胺类抑制剂,纳米颗粒与聚合物接枝共聚的纳米复合材料等都具有广阔的应用前景,但是这些页岩抑制剂还不能完全抑制页岩的水化膨胀。由于页岩严重的水化膨胀,目前针对页岩水平段储层的钻采,油基钻井液体系仍是首选和主要的钻井液体系。由于严重的环境污染问题,适用于页岩水平段储层的水基钻井液体系仍是未来的发展方向。进一步研发高性能的页岩抑制剂成为急需解决的问题。主要从以下几个方面开展研究:(1)深入机理的研究,进一步深入研究页岩的水化膨胀机理以及页岩的各种成分、外界环境对页岩膨胀影响规律,从微观结构揭示页岩的水化膨胀的本质;(2)基于化学理论和高分子化学理论,从分子结构层面揭示页岩抑制剂的抑制机理与影响因素,为研发高性能的页岩抑制剂提供理论依据;(3)来源广阔、环保的抑制剂更受研究学者的青睐,成为未来的抑制剂的发展方向。

参考文献:

- [1] 姜在兴,张文昭,梁超,等.页岩油储层基本特征及评价要素[J].石油学报,2014,35(1):184-196.
- [2] 张定宇,邓金根,李大华,等.页岩储层水敏性及井壁失稳规律分析[J].科学技术与工程,2013,13(34):10268-10271.
- [3] TAN C P, WU B, MODY F K, et al. Development and laboratory verification of high membrane efficiency water-based drilling fluids with oil-based drilling fluid-like performance in shale stabilization [C].//SPE/ISRM Rock Mechanics Conference. Irving, Texas, Society of Petroleum Engineers. 2002: 12.
- [4] SWPU P. Shale hydration inhibition characteristics and mechanism of a new amine-based additive in water-based drilling fluids [J]. Petrol, 2017, 3(4): 476-482.
- [5] 刘音,崔远众,张雅静,等.钻井液用页岩抑制剂研究进展[J].石油化工应用,2015,34(7):7-10.
- [6] 钟汉毅,邱正松,黄维安,等.胺类页岩抑制剂特点及研究进展[J].石油钻探技术,2010,38(1):104-108.
- [7] 鲁娇,方向晨,王安杰,等.国外聚胺类钻井液用页岩抑制剂开发[J].现代化工,2012,32(4):1-5.
- [8] ZHONG H, QIU Z, SUN D, et al. Inhibitive properties comparison of different polyetheramines in water-based drilling fluid [J]. J Nat Gas Sci Eng, 2015, 26: 99-107.
- [9] 郭文字,彭波.聚醚胺页岩抑制剂的性能评价及现场应用[J].精细石油化工,2017,34(3):48-52.
- [10] ZHANG S, SHENG J J, QIU Z. Maintaining shale stability using polyether amine while preventing polyether amine intercalation [J]. Appl Clay Sci, 2016, 132/133: 635-640.
- [11] ZHONG H, QIU Z, HUANG W, et al. Shale inhibitive properties of polyether diamine in water-based drilling fluid [J]. J Petrol Sci Eng, 2011, 78(2): 510-515.
- [12] ZHONG H, QIU Z, TANG Z, et al. Study of 4, 4'-methylenebis-cyclohexanamine as a high temperature-resistant shale inhibitor [J]. J Mater Sci, 2016, 51(16): 7585-7597.
- [13] AN Y, YU P. A strong inhibition of polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 161: 1-8.
- [14] JIANG G, QI Y, AN Y, et al. Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid [J]. Appl Clay Sci, 2016, 127/128: 70-77.
- [15] 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.
- [16] 宋然然,蒋官澄,宣扬,等.超支化聚乙烯亚胺作为高效水基钻井液页岩抑制剂的研究[J].油田化学,2017,34(3):390-396.
- [17] 钟汉毅,邱正松,黄维安,等.PAMAM树枝状聚合物抑制页岩水化膨胀和分散特性[J].中南大学学报(自然科学版),2016,47(12):4132-4140.
- [18] ZHONG H, QIU Z, HUANG W, et al. Synergistic stabilization of shale by a mixture of polyamidoamine dendrimers modified bentonite with various generations in water-based drilling fluid [J]. Appl Clay Sci, 2015, 114: 359-369.
- [19] 汤志川,邱正松,钟汉毅,等.新型聚酰胺-胺树枝状聚合物页岩抑制特性研究[J].钻井液与完井液,2016,33(6):28-32.
- [20] ZHONG H, QIU Z, ZHANG D, et al. Inhibiting shale hydration and dispersion with amine-terminated polyamidoamine dendrimers [J]. J Nat Gas Sci Eng, 2016, 28: 52-60.
- [21] 张海冰,邓明毅,马喜平,等.端氨基超支化聚合物页岩抑制剂的合成与性能评价[J].石油化工,2016,45(9):1081-1086.
- [22] 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(46): 45466.
- [23] 都伟超,孙金声,蒲晓林.双子表面活性剂型页岩抑制剂的合成及性能[J].精细化工,2017,34(4):456-462.
- [24] 何晨晨,胡赞,杨睿,等.新型两性离子型页岩抑制剂LCFA-H的研究与应用[J].精细与专用化学品,2017,25(9):27-33.
- [25] 黎然,黄进军,陈辛未,等.两性小分子聚胺页岩抑制剂MPE-1的合成与抑制性能[J].石油化工,2017,46(9):1187-1192.

- [26] 李伟,李红梅,王平全,等.两性离子页岩抑制剂NMHC的合成与评价[J].应用化工,2015,44(5): 907-909.
- [27] AN Y, JIANG G, REN Y, et al. An environmental friendly and biodegradable shale inhibitor based on chitosan quaternary ammonium salt [J]. J Petrol Sci Eng, 2015, 135: 253-260.
- [28] CHEN G, YAN J, LI L, et al. Preparation and performance of amine-tartaric salt as potential clay swelling inhibitor [J]. Appl Clay Sci, 2017, 138: 12-16.
- [29] ZHONG H, QIU Z, HUANG W, et al. Poly (oxypropylene) - amidoamine modified bentonite as potential shale inhibitor in water-based drilling fluids [J]. Appl Clay Sci, 2012, 67/68(5): 36-43.
- [30] HUANG W, LI X, QIU Z, et al. Inhibiting the surface hydration of shale formation using preferred surfactant compound of polyamine and twelve alkyl two hydroxyethyl amine oxide for drilling [J]. J Petrol Sci Eng, 2017, 159: 791-798.
- [31] TARAGHIKHAH S, MOHAMMADI M K, NOWTARAKI K T. Multifunctional nanoadditive in water based drilling fluid for improving shale stability [C]. //Proceedings of the International Petroleum Technology Conference. Doha, Qatar, 2015.
- [32] BOUL P J, REDDY B R, HILLFIGER M, et al. Functionalized nanosilicas as shale inhibitors in water-based drilling fluids [C]. //Proceedings of the Offshore Technology Conference. Houston, Texas, USA, 2016.
- [33] KONG D, DU X, WEI S, et al. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials [J]. Constr Build Mater, 2012, 37: 707-715.
- [34] JAIN R, MAHTO V, SHARMA V P. Evaluation of polyacrylamide-grafted-polyethylene glycol/silica nanocomposite as potential additive in water based drilling mud for reactive shale formation [J]. J Nat Gas Sci Eng, 2015, 26: 526-537.
- [35] XU J G, QIU Z S, ZHAO X, et al. Synthesis and characterization of shale stabilizer based on polyethylene glycol grafted nano-silica composite in water-based drilling fluids [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 163: 371-377.
- [36] XU J G, QIU Z, ZHAO X, et al. Hydrophobic modified polymer based silica nanocomposite for improving shale stability in water-based drilling fluids [J]. J Petrol Sci Eng, 2017, 153: 325-330.
- [37] ROKICKI G, RAKOCZY P, PARZUCHOWSKI P, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate [J]. Green Chem, 2005, 7(7): 529-539.
- [38] TEIXEIRA G T, LOMBA R F T, FRANCISCO A D D S, et al. Hyperbranched polyglycerols, obtained from environmentally benign monomer, as reactive clays inhibitors for water-based drilling fluids [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(12): 40384.
- [39] FERREIRA C C, TEIXEIRA G T, LACHTER E R, et al. Partially hydrophobized hyperbranched polyglycerols as non-ionic reactive shale inhibitors for water-based drilling fluids [J]. Appl Clay Sci, 2016, 132(SI): 122-132.
- [40] OORT E V, HALE A H, MODY F K, et al. Transport in shales and the design of improved water-based shale drilling fluids [J]. Spe Drilling & Completion, 1996, 11(3): 137-146.
- [41] QIU Z. A multivariate cooperation principle for well-bore stabilization [J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(2): 117-119.
- [42] ZHANG S, QIU Z, HUANG W, et al. Characterization of a novel aluminum-based shale stabilizer [J]. J Petrol Sci Eng, 2013, 103(3): 36-40.
- [43] LIU J Y, QIU Z S, HUANG W A. Novel latex particles and aluminum complexes as potential shale stabilizers in water-based drilling fluids [J]. J Petrol Sci Eng, 2015, 135: 433-441.
- [44] HUANG W, LAN Q, QIU Z, et al. Colloidal properties and clay inhibition of sodium silicate in solution and montmorillonite suspension [J]. Silicon, 2016, 8(1): 111-122.
- [45] ZHOU J, NASR-EL-DIN H A. A new application of potassium nitrate as an environmentally friendly clay stabilizer in water-based drilling fluids [C]. //SPE International Conference on Oilfield Chemistry. Montgomery, Texas, USA, 2017.
- [46] LUO Z, WANG L, YU P, et al. Experimental study on the application of an ionic liquid as a shale inhibitor and inhibitive mechanism [J]. Appl Clay Sci, 2017, 150: 267-274.
- [47] SHADIZADEH S R, MOSLEMIZADEH A, DEZAKI A S. A novel nonionic surfactant for inhibiting shale hydration [J]. Appl Clay Sci, 2015, 118: 74-86.
- [48] XUAN Y, JIANG G, LI Y, et al. Biodegradable oligo (poly-L-lysine) as a high-performance hydration inhibitor for shale [J]. Rsc Adv, 2015, 103(5): 84947-84958.
- [49] ZHONG H, QIU Z, CHAI J, et al. A preliminary study of the preparation of shale stabilizer with oil sludge-from waste to resource [J]. J Petrol Sci Eng, 2018, 161: 50-60.

Research Progress on Shale Inhibitors at Home and Abroad in Recent Ten Years

MA Jingyuan, PAN Yidang, YU Peizhi, AN Yuxiu

Abstract: From the aspects of amine inhibitors, nanocomposites and other inhibitors, the research status of new shale inhibitors at home and abroad and some inhibitor evaluation methods were reviewed. The inhibition mechanism of various inhibitors was analyzed. In general, the hydration expansion and dispersion of shale was inhibited by various inhibitors mainly from both chemical and physical aspects, thereby improving shale stability.

Keywords: shale inhibitor; water-based drilling fluid; research progress; polyamine; nanomaterials; review