文章编号:1000-4092(2023)04-590-06

钻井液用梳型耐温抗盐增黏剂合成的逐级放大与性能*

周忠亚[1],王小军[1],秦文斌[1],卢和平[1],代 林[1],李 俊[1],胡象辉[1],陈晋东[2],谢彬强[2]

(1. 中国石化江汉油田分公司石油工程技术研究院,湖北 武汉 430030;2. 长江大学石油工程学院,湖北 武汉 430100)

摘要:选用丙烯酰胺(AM)、烯丙基聚氧乙烯醚(APEG)、丙烯酸二十二烷酯(DA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为反应单体,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂、十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,通过自由基胶束聚合法,开展了梳型共聚物PMAS合成的逐级放大实验,研究了放大规模下PMAS的增黏性、抗温性、抗盐性和抗剪切性,评价了放大后PMAS在钻井液中的增黏性能。结果表明,采用3级不同的聚合规模放大后制得的PMAS存在一定的放大效应,但放大前后的PMAS始终具有较好的增黏、耐温抗盐和抗剪切能力;在190 ℃老化16 h后,加有质量分数为1%的PMAS的低盐钻井液和饱和盐水钻井液的表观黏度保留率分别为61.4%和60.0%,放大后PMAS抗温耐盐性能明显优于国内商用增黏剂80A-51,具有良好的市场推广应用前景。

关键词:梳型共聚物;增黏剂;耐温抗盐;自由基胶束聚合法;逐级放大

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.004

中图分类号:TE254 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

聚合物类增黏剂是水基钻井液中提升携岩、改善流变和润滑减阻的主要助剂[1-3]。目前广泛使用的增黏剂为线性聚丙烯酰胺类高分子,在淡水中,其分子内羧基因电性产生排斥作用使分子呈线性排列[4],可提供较强的增黏性能。但是,高温时聚丙烯酰胺类分子易降解,而在矿化度较高时,Ca^{2+}、Mg^{2+}等金属离子会与分子链中羧基反应形成沉淀,造成相分离,因此其耐温抗盐能力较差。目前,关于耐温抗盐聚合物研究,因工业放大时温度和浓度等因素的控制不当,会导致关键指标的明显下降[6-8],多数研究停留在实验室阶段,影响了油田勘探开发的进程。因此,亟须开展可用于工业放大生产的新型耐温抗盐增黏剂研究。

梳型聚合物中亲油和亲水基团间存在体积排斥和电性排斥,增强了主链的刚性结构,导致分子链不易卷曲和缠结,有利于主链的规整排列、形成更大的流体力学半径,故梳型聚合物在耐温、抗盐和抗剪切方面具有较大研究潜力[9]。目前梳型聚合物的研究主要集中于三次采油驱油剂和钻井液用降滤失剂的研发,例如,王风刚等[10]开展了关于梳型驱油剂KY-Ⅱ的研究,KY-Ⅱ溶液在82 ℃老化30 d后,仍可有效改善水油流度比,表明梳型驱油剂KY-Ⅱ满足油藏聚合物驱的技术要求。张万栋等[11]合成并评价了梳型降滤失剂WA-1,含WA-1的钻井液体系在2% $CaCl_2$加量下180 ℃老化16 h后的中压滤失性量仍低于12 mL,表明WA-1具有优良的降滤失性能。目前关于梳型聚合物增黏剂的研究较少。本文进行了梳型共聚物PMAS的合成及逐级

* **收稿日期**:2023-01-03;**修回日期**:2023-03-24。

基金项目:中国石化江汉油田分公司石油工程技术研究院资助项目"红星-宜昌常压页岩气勘探潜力及目标优选"(项目编号P21087-2)。

作者简介:周忠亚(1971—),男,高级工程师,江汉石油学院石油工程专业学士(1993),电话:0728-6596602,E-mail:zhou_zy.jhyt@sinopec.com。陈晋东(1998—),男,本文通讯联系人,长江大学石油与天然气工程专业在读硕士研究生(2021—),通讯地址:430100 湖北省武汉市蔡甸区蔡甸大街长江大学武汉校区,E-mail:chenjindong21@163.com。

放大研究，采用3级不同的聚合规模考察了梳型聚合物PMAS的放大效应，并研究了PMAS的增黏性、耐温性、抗盐性和抗剪切性，评价了放大后PMAS在钻井液中的增黏性能。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

烯丙基聚氧乙烯醚（APEG），工业级，辽宁奥克化学股份有限公司；丙烯酰胺（AM），工业级，江西昌九农科化工有限公司；2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）：工业级，潍坊金石环保科技有限公司；丙烯酸二十二烷酯（DA），工业级，康迪斯化工（湖北）有限公司；偶氮二异丁腈（AIBN），试剂级，上海麦克林生化科技有限公司；膨润土，潍坊龙凤膨润土集团有限公司；钻井液用增黏剂80A-51，主要由AM和丙烯酸单体聚合反应而成，济宁佰一化工有限公司；低黏聚阴离子纤维素PAC-LV，山东得顺源科技公司；黏土稳定剂HIB，山东得顺源科技公司；无水乙醇，工业级，济南鑫飞御翔商贸有限公司；丙酮，工业级，常州金坛全汇环保科技有限公司。实验用水为蒸馏水。

HH-4型恒温水浴锅，上海力辰邦西仪器科技有限公司；YSF系列50L标准双层玻璃反应釜，河南佰年仪器有限公司；TD20002A型电子天平，上海力辰邦西仪器科技有限公司；GJS-B12K变频高速搅拌机，青岛海通达专用仪器有限公司；XGRL-4型数显式滚子加热炉，青岛森欣机电设备有限公司；ZNN-D6B六速旋转黏度仪，上海荣计达仪器科技有限公司；DV3TLV型流变仪，美国Brookfield公司。

1.2　APEG-AM-DA-AMPS聚合物的合成方法

以APEG、AMPS 、AM和DA为主要原料合成PMAS，反应方程式如图1所示。

称取适量AMPS单体溶于蒸馏水中，用质量分数为20%的NaOH将溶液的pH值调节至中性，将APEG和AM单体溶于蒸馏水，将单体DA与助剂SDS按一定比例溶解，转移至0.2 L的三颈烧瓶中；通氮气除氧30 min后，加入一定量的引发剂AIBN，升温至65 ℃后反应6 h，得到白色胶状物。用丙酮或无水乙醇反复洗涤后，于50 ℃下干燥并粉碎，即得0.2 L小试下的共聚物PMAS，记作PMAS（0.2 L）。

分别按10倍、25倍量进行2 L聚合规模和50 L聚合规模的放大实验，得到2 L模试和50 L模式下的共聚物PMAS，记作PMAS（2 L）和PMAS（50 L）。

1.3　溶液性能测试

（1）增黏性能测试

采用蒸馏水配制不同浓度的聚合物PMAS溶液，使用DV3TLV型流变仪在温度为25 ℃、转速为6 r/min（转子为63号）条件下测试了不同放大规模下合成聚合物PMAS溶液的黏度，并与市售增黏剂80A-51的增黏性能作比较。

（2）耐温性能测试

使用DV3TLV型流变仪，在转速为6 r/min下测试用蒸馏水配制的聚合物溶液在150～190 ℃老化16 h后的黏度。

（3）抗盐性能测试

采用蒸馏水配制质量分数为0、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%的氯化钠溶液，然后以氯化钠溶液为配液用水配制不同浓度的聚合物溶液，使用DV3TLV型流变仪在温度为25 ℃、转速为6 r/min下分别测试溶液的表观黏度。

（4）抗剪切性能测试

采用ZNN-D6B六速旋转黏度仪，在温度为25 ℃下，测试用蒸馏水配制的聚合物溶液在不同转速（600、300、200、100、6、3 r/min，对应剪切速率分别

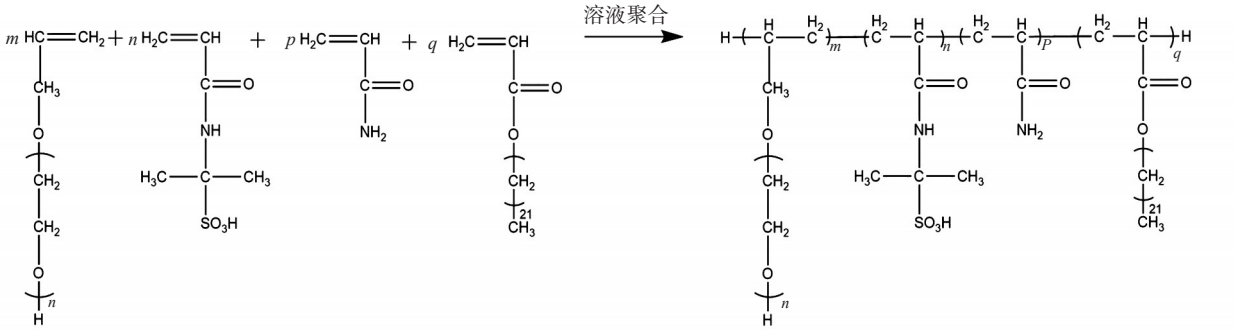

图1　合成PMAS的反应方程式

为 1021、511、340.7、170.3、10.22、5.11 s^{-1})下的表观黏度。

1.4 钻井液的配制与性能测试

(1)膨润土基浆的配制

将 1 g 的纯碱、20 g 的膨润土和 500 mL 的蒸馏水加入泥浆杯中,用变频高速搅拌机以 10 000 r/min 的速率搅拌约 30 min,待混合均匀后在室温下密封养护 48 h,即得淡水基浆。

将 25 g 或 180 g 的 NaCl 加入 500 mL 的淡水基浆(已在室温下密封养护 24 h)中,用变频高速搅拌机以 10 000 r/min 的速率搅拌约 30 min,待混合均匀后,室温下密闭养护 24 h,即得低盐水基浆(NaCl 含量为 5%)或饱和盐水基浆(NaCl 含量为 36%)。

(2)钻井液的配制

向 500 mL 的基浆中加入 5 g 的增黏剂 PMAS、5 g 的降滤失剂 PAC-LV、7.5 g 的抑制剂 HIB,在 3000 r/min 的速率搅拌至完全溶解;然后加入 2.5 g 的 Na_2SO_3,继续搅拌 5 min,待溶液分散均匀,即得到钻井液。

(3)钻井液的流变性能测试

使用六速旋转黏度仪,分别测定以聚合物 PMAS(50 L)和 80A-51 为增黏剂的 3 种钻井液体系 190 ℃老化前后的 600 转和 300 转下的读数,计算表观黏度(*AV*)、塑性黏度(*PV*)和动切力(*YP*)。

2 结果与讨论

2.1 逐级放大对 PMAS 的增黏性能的影响

不同聚合规模下制备的 PMAS 溶液的表观黏度随浓度的变化见图 2。由图 2 可知,对于不同聚合规模制备的聚合物,相同聚合物浓度溶液的表观黏度并不完全相同,但差别不大。在聚合物质量分数为 1.5%时,不同聚合规模下所得聚合物(0.2、2、50 L)溶液黏度分别为 3910、4000、3900 mPa·s。自由基聚合自身存在的慢引发、快增长的特点,导致活泼自由基通过歧化终止或双分子耦合等方式得到结构和相对分子质量均不可控制的聚合物,进而影响了聚合物的性能,使不同聚合规模下所得共聚物溶液的表观黏度出现了一定波动。在 0.2 L 和 2 L 的玻璃仪器中聚合反应时,由于容器体积较小,溶液中单体浓度梯度对聚合的影响较小,且因外界水浴能及时与聚合体系进行热交换,聚合可近似看作恒温反应[13]。当反应容器增大至 50 L 后,溶液中单体的浓度梯度和“链增长”过程导致的热效应已无法忽略,这种变化进一步影响了聚合物自由基反应过程,反应放热后致体系温度升高,导致不同聚合规模下所得共聚物溶液的表观黏度不同[12-13]。实验中通过控制反应釜外部循环水温度可以调控聚合反应温度,故所得 PMAS 的增黏性能较为稳定,不同聚合规模下所得聚合物溶液的表观黏度(*AV*)标准偏差值小于 0.015%。

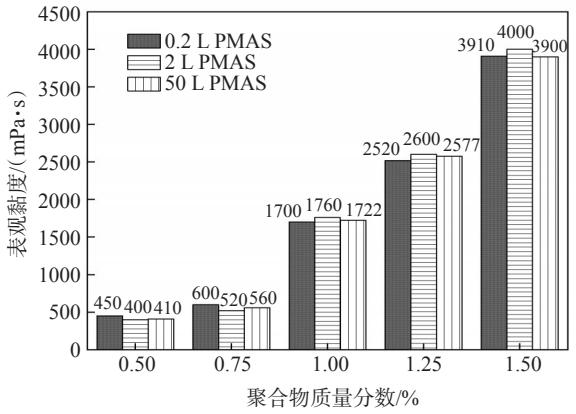

图 2 不同放大条件下 PMAS 质量分数与表观黏度的关系

2.2 PMAS 的增黏性能

聚合物 PMAS(50 L)和聚合物 80A-51 溶液的表观黏度随质量浓度的变化如图 3 所示。由图 3 可知,聚合物 80A-51 溶液的表观黏度较低,且黏度随聚合物浓度的增大变化较小,而聚合物 PMAS 溶液的表观黏度随质量浓度的增加大幅增长。相较于 80A-51,PMAS 引入了能够有效限制分子链运移的长碳链结构和较大侧链基团,此类结构的引入使得增黏剂溶液具有更高的表观黏度。当增黏剂 PMAS

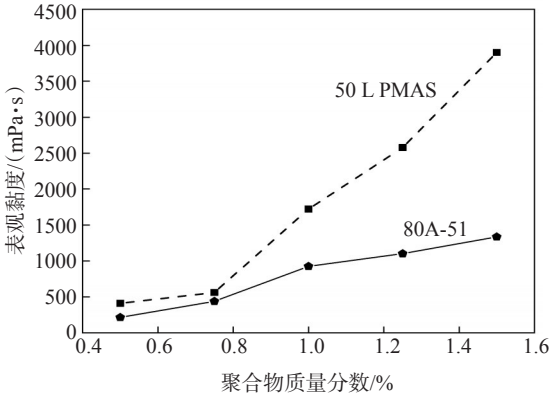

图 3 PMAS 溶液浓度对表观黏度的影响

加量低于0.75%时，分子中的疏水基团相互作用过程主要在分子内进行，导致聚合物分子无法完全伸展，对溶液的增黏性能贡献有限；而当PMAS加量大于0.75%后，溶液中的聚合物分子中疏水基团的缔合主要以分子间为主，形成了更稳定的网状分子结构，进一步增大了增黏剂PMAS溶液的表观黏度。

2.3　PMAS的耐温性能

在一定温度下老化16 h后，质量分数为1.5%的聚合物PMAS（50 L）和聚合物80A-51溶液的黏度随温度的变化如图4所示，作为对比质量分数为1.0%的PMAS（50 L）溶液黏度随温度的变化也见图4。高温条件下聚合物处理剂会产生高温降解，主要表现为高分子主链与支链的断裂，导致聚合物溶液黏度降低，耐温抗剪切能力显著降低[14-15]。由图4可知，聚合物溶液的表观黏度随温度的升高均呈下降趋势。在190 ℃时，质量分数为1%的PMAS溶液的表观黏度为1200 mPa·s，仍可满足实际生产要求，说明PMAS具有较优的耐温增黏能力。质量分数为1.5%的80A-51溶液在温度为150 ℃时的表观黏度接近于1000 mPa·s，而在190 ℃时的表观黏度低于500 mPa·s，这说明增黏剂80A-51无法在高温下起到有效增黏作用。增黏剂PMAS溶液耐温性能明显优于80A-51的，一方面是带有阴离子型基团的单体AMPS使PMAS共聚物在溶液中溶解性更好，不会因高温出现相分离，提高了聚合物溶液的高温稳定性；另一方面是PMAS共聚物的梳型结构为更大的侧链基团结构，提供了更强的主链保护能力，从而进一步提高了增黏剂的耐温能力。

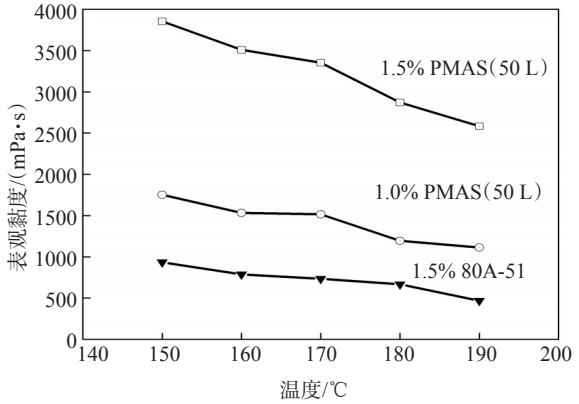

图4　PMAS（50 L）溶液在不同温度老化16 h后的表观黏度

2.4　PMAS的抗盐性能

不同NaCl加量下，质量分数为1.5%的聚合物PMAS（50 L）和聚合物80A-51溶液表观黏度如图5所示。由图5可知，增黏剂PMAS和80A-51溶液的表观黏度均在盐浓度较低时迅速下降，之后变化趋于平缓。PMAS溶液在不同NaCl加量下的表观黏度均优于80A-51溶液。在低加量NaCl溶液中，增黏剂的表观黏度下降幅度较大，此时无机盐对聚合物的破坏流动性强于使聚合物黏度增加的作用；当无机盐加量达到10%以后，无机盐对聚合物的屏蔽作用减弱，此后聚合物的黏度不随盐浓度的增加而产生改变。增黏剂PMAS的抗盐性明显优于增黏剂80A-51，这是原因聚合物PMAS分子中引入了比80A-51中的—COO^-对阳离子敏感程度更低且刚性结构更强的—SO_3^-来提高聚合物溶液的抗盐能力；而且相较于线型聚合物80A-51，作为梳型聚合物的PMAS带有大体积且可产生典型排斥特性的支链，故PMAS在饱和盐水条件下不易发生卷曲和缠绕，在盐水中能排列成较规则的梳型结构[16-17]，使得共聚物PMAS具有良好的抗盐性能。

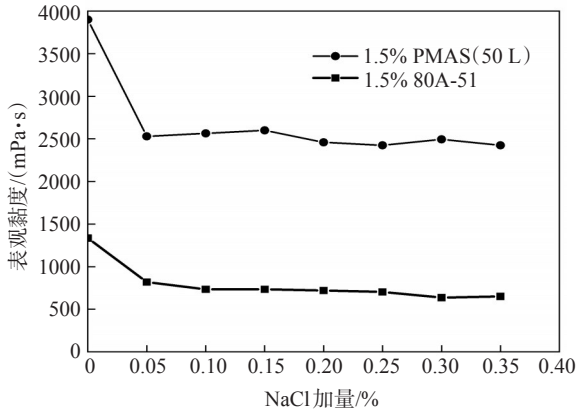

图5　NaCl加量对PMAS（50L）增黏剂表观黏度的影响

2.5　聚合物的抗剪切性能

不同浓度下聚合物PMAS（50 L）溶液的表观黏度随剪切速率的变化如图6所示。由图6可知，随着剪切速率的增加，共聚物溶液的黏度均为先显著下降后趋于平缓。常规聚合物在受到剪切作用时，聚合物溶液表观黏度会由于聚合物链中化学键断裂而无规则降解，导致共聚物溶液表观黏度持续降低无法满足实际应用中共聚物抗剪切的要求。为了解决这些问题，在合成PMAS时不仅引入了磺酸

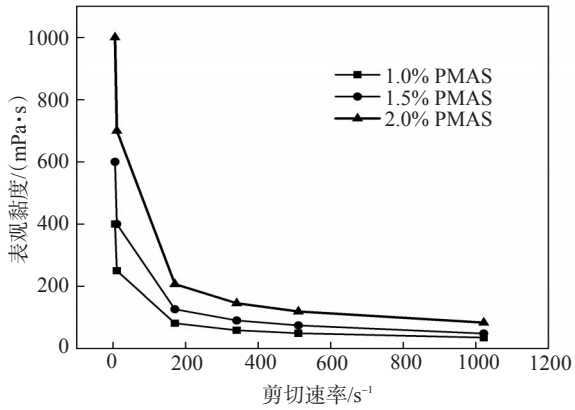

图6 PMAS(50 L)溶液的表观黏度随剪切速率的变化

基,通过—SO_3^-间的静电作用力使得分子链得以充分的伸展,使得共聚物有较高的初始黏度,还引入了疏水的长侧链结构,使得共聚物具备较强的疏水缔合能力。当共聚物PMAS受到剪切作用时,分子中侧链的疏水缔合作用会对溶液表观黏度产生影响,且在一定范围下随剪切速率增加削弱作用增强,宏观表现为溶液的表观黏度明显下降。在剪切速率进一步增大时,聚合物侧链间缔合与解缔合的速率开始达到平衡,故在溶液表观黏度上表现为黏度先迅速降低后基本维持不变[18-19]。

2.6 聚合物在钻井液中的性能

加入质量分数为1.0% 聚合物PMAS(50 L)的淡水、盐水和饱和盐水钻井液体系在190 ℃老化16 h前后的性能变化见表1,以加入质量分数为1.5%的80A-51的相同钻井液老化前后流变性能为对照组。如表1所示,相对较低加量下,含有PMAS的钻井液的*AV*、*PV*及*YP*均高于含有80A-51的钻井液体系,表明聚合物PMAS对钻井液流变性能的调节能力优于80A-51。在190 ℃下高温热滚后,加入80A-51的各类钻井液体系的黏度均显著降低,尤其在高盐条件下钻井液的表观黏度保留率仅约30%,无法有效增黏;而加入共聚物PMAS的各类钻井液的黏度保留率均大于60%。增黏剂PMAS分子中疏水侧链在溶液中发生了分子间的缔合作用,高温对缔合的促进作用可部分抵消因分子热运动造成体系的黏度降低。相较于80A-51的线性链结构,PMAS具有排列结构规整且流体力学半径较大的梳型结构,且含有不易被盐离子电性屏蔽的磺酸基团,因此聚合物PMAS在高盐钻井液体系中具有更高的黏度。

表1 加入增黏剂PMAS(50 L)或80A-51钻井液热滚前后的流变参数

体系类型	增黏剂	实验条件	*AV*/(mPa·s)	*PV*/(mPa·s)	*YP*/Pa
淡水钻井液体系	PMAS(50 L)	常温	75.0	42.0	33.0
		190 ℃×16 h	49.0	33.0	16.0
	80A-51	常温	57.5	39.0	18.5
		190 ℃×16 h	22.5	15.0	7.5
低盐水钻井液体系	PMAS(50 L)	常温	66.0	38.0	28.0
		190 ℃/16 h	40.5	29.0	11.5
	80A-51	常温	47.5	33.0	14.5
		190 ℃×16 h	17.5	11.0	6.5
饱和盐水钻井液体系	PMAS(50 L)	常温	60.0	35.0	25.0
		190 ℃/16 h	36.0	26.0	10.0
	80A-51	常温	45.0	32.0	13.0
		190 ℃×16 h	14.0	8.0	6.0

3 结论

以烯丙基聚氧乙烯醚、丙烯酰胺、丙烯酸二十二烷酯和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为单体,采用自由基胶束聚合法制得的梳型耐温抗盐增黏剂PMAS,抗温可达190 ℃,抗盐达饱和。

PMAS在淡水、盐水和饱和盐水钻井液中经过190 ℃老化后的流变性能明显优于增黏剂80A-51。

通过调控反应温度及其它因素,3级不同的聚合规模放大后,PMAS表观黏度标准偏差小于0.015%,性能稳定,具备了较好的放大中试条件,有良好的市场推广应用前景。

参考文献:

[1] 王立辉, 孙刚, 李丹, 等. 新型抗盐聚合物溶液的性能及驱油效果评价[J]. 材料导报, 2021, 35(2): 2171-2177.

[2] 刘建军, 刘晓栋, 马学勤, 等. 抗高温抗盐增黏剂及其钻井液体系研究[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(2): 5-11.

[3] 肖继斌. 甲酸钾钻井液增黏剂的制备及其体系研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015: 32-38.

[4] 陈灿灿, 孙灵辉, 刘先贵, 等. 碱对部分水解聚丙烯酰胺分子聚集形态的转变影响[J]. 应用化工, 2023, 52(1): 295-299.

[5] 雷天猛, 王秀军, 王姗姗, 等. 纳米二氧化硅改性聚合物的油藏适用性评价与微观驱油效果研究[J]. 石油钻探技术, 2021, 49(1): 107-112.

[6] 王腾起, 顾一帆, 潘德安, 等. 热解技术工业化放大方法研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(22): 171-173.

[7] SINGH P, MAHANTA P, KALITA P. Numerical investigation of fluid flow and heat transfer in a gas-solid vortex reactor without slit: Scale-up and optimization [J]. Int Commun Heat Mass Transf, 2021, 128: 105590.
[8] 任夫健，凌永社，王庆志. 化工放大技术方法的研究[J]. 现代化工，2011，31(S1)：1-3.
[9] 闫丽丽，孙金声，王建华，等. 抗温抗盐梳型聚合物增黏剂的研制与性能评价[C]// 2013年度钻井技术研讨会暨第十三届石油钻井院(所)长会议论文集. 北京：石油工业出版社，2013：412-420.
[10] 王凤刚，侯吉瑞，赵凤兰，等. 高温油藏中梳形聚合物驱油技术可行性研究[J]. 油田化学，2014，31(4)：559-563.
[11] 张万栋，王爱佳，郭浩，等. 抗高温高钙梳型降滤失剂的制备与应用[J]. 钻井液与完井液，2022，39(4)：435-440.
[12] 赵方园，毛炳权，伊卓，等. 丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物合成的逐级放大及其性能的研究[J]. 石油化工，2013，42(1)：34-38.
[13] 冯霞，方强，赵洪涛，等. 反相乳液聚合法合成梳型聚丙烯酰胺及其性能研究[J]. 应用化工，2018，47(8)：1564-1568.
[14] 张斌. 超深井、超高温钻井液技术研究[D]. 北京：中国地质大学(北京)，2010.
[15] 孙金声，黄贤斌，吕开河，等. 提高水基钻井液高温稳定性的方法、技术现状与研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版)，2019，43(5)：73-81.
[16] 王岩. 抗高温耐饱和盐耐钙降滤失剂研制与机理研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2018.
[17] 闫丽丽. 抗温抗饱和盐聚合物钻井液降滤失增黏剂的研制及应用[D]. 中国地质大学(北京)，2013.
[18] 梁小杰，陈鹏，梁兵. 一种疏水缔合聚合物的合成及溶液性能[J]. 精细化工，2013，30(6)：680-685.
[19] PU W F, LIU R, WANG K Y, et al. Water-soluble core-shell hyperbranched polymers for enhanced oil recovery[J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(3): 798-807.

Preparation of Temperature and Saline-resistant Comb-type Polymer Viscosifier for Water-based Drilling Fluids: Step-by-step Scale-up Study

ZHOU Zhongya[1], WANG Xiaojun[1], QIN Wenbin[1], LU Heping[1], DAI Lin[1], LI Jun[1], HU Xianghui[1], CHEN Jindong[2], XIE Binqiang[2]
(*1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Jianghan Oilfield Branch Company, Sinopec, Wuhan, Hubei 430030, P R of China; 2. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China*)

Abstract: Step-by-step scale-up synthesis of comb-copolymer PMAS was carried out using acrylamide (AM), allyl polyoxyethylene ether (APEG), docosyl acrylate (DA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as reaction monomers, azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant via a free radical micellar polymerization, and the properties of viscosity increment, temperature resistance, salt resistance and shear resistance were evaluated, the viscosity increasing of PMAS in the drilling fluid before and after hot-rolling was evaluated. The results showed that the scale-up experimentation of PMAS exhibited slightly varying properties when prepared by three different polymerization scale, however, always maintained excellent viscosity increments, temperature, salt resistance and shear-tolerance. After aging at the temperature of 190 ℃ for 16 h, the apparent viscosity retention rates of low-salt and saturated brine drilling fluids with 1% PMAS were 61.4% and 60.0%, respectively. The temperature and salt resistance of PMAS at big polymerization scale was superior to that of the commercial viscosifier 80A-51, exhibiting a good application prospect.

Keywords: *comb-type polymer*; *viscosifier*; *salt and temperature tolerance*; *micellar polymerization*; *scale-up*