

油田化学品与油品添加剂

## 油基钻井液用聚合物降滤失剂合成与性能评价

周研<sup>1</sup>, 蒲晓林<sup>2\*</sup>, 刘鹭<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学 石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

**摘要:** 以丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸十八酯 (SMA) 为反应单体, 偶氮二异丁腈 (AIBN) 为引发剂, 二乙烯基苯 (DVB) 为交联剂, 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 为分散剂, 采用分散聚合合法合成油基钻井液用降滤失剂 (FLA)。采用单因素实验法对反应条件进行了优化, 通过对钻井液体系常温中压 (API) 滤失量的测定, 确定最佳合成条件为: 在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中, 单体总质量为 20 g,  $m(\text{AM}):m(\text{SMA})=1:3$ , AIBN 0.7 g, DVB 2 g, PVP 4 g、反应温度 70 °C、反应时间 6 h, 在该条件下 FLA 加量为 3 g (钻井液体积为 100 mL, 下同) 时体系 API 滤失量为 1.6 mL。利用红外光谱对合成产物结构进行了表征。热差分析结果表明, 聚合物的玻璃化转变温度为 111 °C。通过钻井液评价实验可知, 该降滤失剂加量为钻井液体系总体积的 3% 时, API 滤失量最低, 为 1.6 mL, 高温高压 (HTHP) 滤失量为 7.2 mL; 高温老化实验结果表明, 该降滤失剂最低可抗 160 °C 高温, 与沥青类降滤失剂相比, 其对钻井液流变性影响明显降低, 且相同加量下形成的泥饼质量优于沥青类。

**关键词:** 油基钻井液; 聚合物; 分散聚合; 单因素实验法; 降滤失剂; 油田化学品

**中图分类号:** TE254 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2019) 03-0520-08

## Synthesis and Performance Evaluation of Polymer Fluid Loss Additive for Oil-based Drilling Fluid

ZHOU Yan<sup>1</sup>, PU Xiao-lin<sup>2\*</sup>, LIU Lu<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>

(1. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

**Abstract:** A polymer fluid loss additive (FLA) for oil-based drilling fluid was synthesized by dispersion polymerization using acrylamide (AM), stearyl methylacrylate (SMA) as monomers, 2,2'-azobis (2-methylpropionitrile) (AIBN) as initiator, divinylbenzene (DVB) as cross-linker, and polyvinyl pyrrolidone (PVP) as stabilizer. The single factor experiment method was used to optimize the reaction conditions by measuring ambient temperature and medium pressure API filtration loss of the drilling fluid system. The optimal synthesis condition was determined as follows: 55.3 g methanol, 30 g purified water mixture as solvent, 20 g monomers,  $m(\text{AM}):m(\text{SMA})=1:3$ , 0.70 g AIBN, 2 g DVB, 4 g PVP, reaction temperature 70 °C and reaction time 6 h. Under these optimum conditions, the resulting FLA exhibited excellent filter performance. When the addition amount of FLA was 3 g (drilling fluid volume was 100 mL, the same below), the API filtration loss of the system was 1.6 mL. The product was characterized by FTIR. The results of thermal analysis showed that the product's glass transition temperature ( $T_g$ ) was 111 °C. When the dosage of fluid loss additive was 3% of the total volume of the drilling fluid system, the API filtration loss was 1.6 mL, high temperature high press (HTHP) filtration loss was 7.2 mL. The high temperature aging test results revealed that the product was stable at 160 °C. The effect of the synthetic fluid loss additive on the rheology of drilling fluid was reduced obviously compared with that of asphalt. Moreover, the quality of mud cake was better than that of asphalt.

收稿日期: 2018-07-24; 定用日期: 2018-11-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180547

基金项目: 国家重大科技专项 (2016ZX05020-004)

作者简介: 周研 (1993—), 女, 硕士生。联系人: 蒲晓林 (1957—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: puxiaolin@vip.sina.com。

**Key words:** oil-based drilling fluid; polymer; dispersion polymerization; single factor method; fluid loss additive; oil field chemicals

**Foundation item:** National Science and Technology Major Project (2016ZX05020-004)

近年来,随着钻井技术的提升,油气资源勘探开发不断向深部地层发展,同时页岩气开发规模逐渐扩大。在钻井过程中由于钻井液性能不佳、过量滤液侵入地层等引起井下复杂状况经常发生。钻井液作为钻井工程的血液在整个钻井过程中起着至关重要的作用。而油基钻井液因具有防塌能力强、润滑性能好、温度适应范围广等特点已成为近年来应用及研究的热点<sup>[1-4]</sup>。降滤失剂作为控制体系滤失量的主要材料,可在井壁形成薄而致密的泥饼,被大量应用于钻井液中。目前,油基钻井液用降滤失剂有沥青类、腐殖酸类和高分子聚合物类。沥青类降滤失剂因具有“软化点”这一物理特性在钻井液体系中起到降滤失的作用;腐殖酸类降滤失剂主要是在泥饼孔隙中形成桥堵来改善泥饼质量,从而降低体系滤失量。但沥青类降滤失剂存在高温增黏效应和环境污染,腐殖酸类降滤失剂存在使用量大,钻井成本较高等问题,因而,两者的实际应用受到一定的限制<sup>[5-9]</sup>。聚合物降滤失剂是20世纪90年代发展起来的一类处理剂,相对沥青类和腐殖酸类降滤失剂其发展较晚,但在性能方面除具有良好的降滤失性外,还具有辅助乳化、提高润滑性、减少摩阻等特点<sup>[10-11]</sup>。然而,国内对聚合物降滤失剂的研究起步较晚且种类较少。

综合以上问题,本文以甲基丙烯酸十八酯(SMA)、丙烯酰胺(AM)为原料,采用分散聚合法合成了聚合物降滤失剂。考察了反应时间、单体配比,单体、分散剂、引发剂和交联剂用量对体系API滤失量的影响,探讨了该聚合物降滤失剂的作用机理,对以后相关油基钻井液降滤失剂的制备具有一定的参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

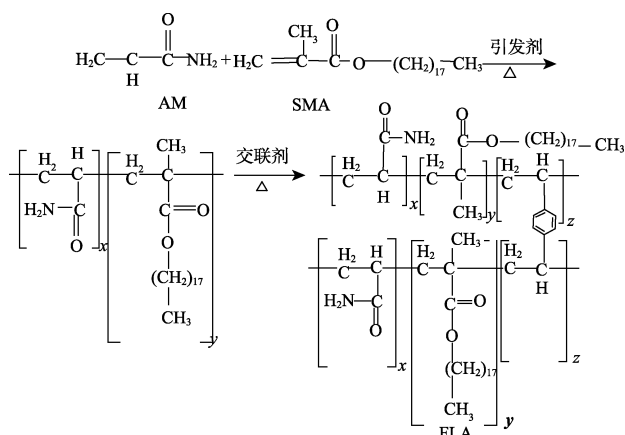
丙烯酰胺(AM)、偶氮二异丁腈(AIBN)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲醇,成都科龙试剂厂;甲基丙烯酸十八酯(SMA)、二乙烯基苯(DVB),上海阿拉丁试剂公司;以上试剂均为AR,实验用水为去离子水。

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Scientific公司;DSC823 TGA/SDTA85/e型热分析仪,美国Mettler Toledo公司;ZNN-D6六速旋转黏度计,青岛同春石油仪器有限公司;GGSD-71

高温高压失水仪,青岛胶南分析仪器厂;ZNS-A5常温中压失水仪,青岛同春石油仪器有限公司;DWY-2破乳电压测试仪,青岛同春石油仪器有限公司。

### 1.2 方法

在装有磁力搅拌的250 mL三口烧瓶中加入55.3 g甲醇和30 g纯净水混合液。再在氮气保护下加入PVP 4 g,搅拌至溶解。待完全溶解后,按 $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ 加入AM和SMA共20 g, AIBN 0.7 g,充分搅拌后将反应瓶置于已升温至70 °C的恒温水浴锅中反应6 h,反应过程中每隔30 min加入0.5 g交联剂DVB共2 g。反应结束,冷却至室温,用无水乙醇洗涤3~4次并在高速离心机中离心处理,最后将产物(FLA)置于50 °C真空干燥箱中干燥24 h,研磨成粉末备用。其反应式如下所示。



### 1.3 分析与测试

#### 1.3.1 结构分析

采用傅里叶变换红外光谱仪进行FTIR测试。溴化钾压片法,测试范围500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.2 性能测试

采用热分析仪进行DSC测试,称取8~10 mg样品在氮气环境下以10 °C/min速率升温,温度范围为20~200 °C。

### 1.4 钻井液的配制及性能评价

(1) 油基钻井液配方: 240 mL 0#柴油+60 mL [ $w(\text{CaCl}_2) = 20\%$ ]溶液+6 g主乳+6 g辅乳+9 g有机土+1.5 g CaO+247.3 g重晶石。该配方所使用的主乳化剂及其他相关处理剂均为成都西油华巍公司提供。辅乳化剂为本实验室复配,复配方法参考文献[12]。

(2) 性能评价: 根据国家标准《GB/T 16783.2

—2012 石油天然气工业钻井液现场测试第 2 部分：油基钻井液》<sup>[13]</sup>分别进行钻井液流变性测试、API 滤失量测定、HTHP 滤失量测定以及破乳电压的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素合成条件优化

偶氮二异丁腈是油溶性试剂，性能稳定、储存安全，分解温度为 64 °C，在室温下缓慢分解，100 °C 下剧烈分解，可引起爆炸，分解生成的 2-氰基丙基自由基中的氰基具有共轭效应，甲基具有超共轭效应。偶氮二异丁腈在不同温度下的半衰期如表 1 所示。由表 1 可知，化学反应的半衰期受温度影响很大，当温度上升时，粒子间有效碰撞机会增多，反应速率常数变大，反应速率变快，半衰期缩短。结合试剂特性，考虑安全、经济方面问题，确定反应温度为 70 °C。

表 1 偶氮二异丁腈不同温度下的半衰期  
Table 1 Half-life of AIBN at different temperatures

	温度/°C										
	61	63	64	65	67	69	70	71	73	82	101
AIBN 半衰期/h	15.19	11.49	10.00	8.72	6.64	5.08	4.49	3.89	2.99	1.00	0.10

#### 2.1.1 单体质量比的确定

在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中，控制单体 AM、SMA 质量比分别为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5，单体总质量为 20 g，AIBN 1 g，DVB 2 g，PVP 4 g，反应温度 70 °C，反应时间 5 h 的条件下合成降滤失剂 FLA，在 FLA 加量为 3 g（钻井液体积为 100 mL，下同）的条件下考察单体不同质量比对油基钻井液 API 滤失量的影响，结果如图 1 所示。

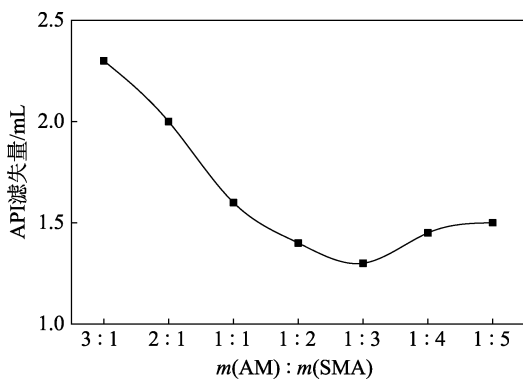


图 1 单体质量比对 API 滤失量的影响

Fig. 1 Effect of monomer mass ratio on API filtration loss

由图 1 可知，随着丙烯酰胺与甲基丙烯酸十八酯质量比的减少，钻井液体系 API 滤失量逐渐降低。当单体质量比为 1 : 3 时，钻井液体系 API 滤失量降

到最低。分析可知，产物中的酰胺基等乳化基因可使降滤失剂更好地作用于钻井液体系，与体系中的其他处理剂配伍可提高钻井液性能。在整个合成体系中，甲基丙烯酸十八酯提供的疏水长碳链使聚合物可充分溶于油相且在钻井液中均匀分散，使产物能够很好地作用于泥饼，且对聚合物的抗温性能有所提升。随着 SMA 含量的增加，聚合物降滤失性能提升。当  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) < 1 : 3$  时，体系 API 滤失量增加，主要由于位阻效应影响了合成产物性能。最终确定  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA})$  为 1 : 3。

#### 2.1.2 单体总用量的确定

反应单体的加量直接影响反应产率和生成产物的降滤失效果。在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中，控制单体总质量为 8、12、16、20、24 和 28 g，在  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ ，AIBN 用量 1 g，DVB 用量 2 g，PVP 用量 4 g，反应温度 70 °C，反应时间 5 h 的条件下合成降滤失剂 FLA，在 FLA 加量为 3 g 的条件下，考察单体总用量对合成降滤失剂性能的影响，结果如图 2 所示。

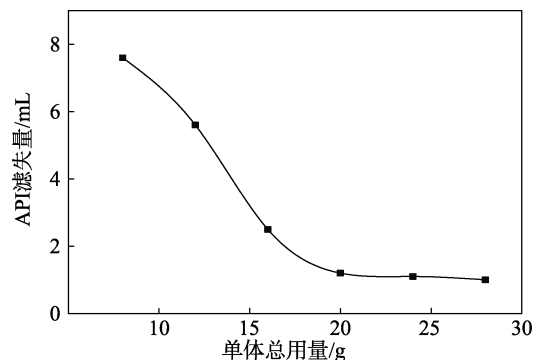


图 2 单体总用量对 API 滤失量的影响

Fig. 2 Effect of monomer dosage on API filtration loss

由图 2 可知，随着单体总用量的增加，钻井液 API 滤失量逐渐降低。当单体总用量为 20 g 时，API 滤失量达到最低，之后，随着单体用量增加，API 滤失量几乎不变。这主要是因为，随着单体用量的增加，反应物之间相互碰撞的几率增加，反应的几率增大，但由于反应过程为放热反应，当反应单体用量过大时，反应放热会使反应温度快速上升。同时，单体用量的增加使生成的大分子链活动受阻，链增长变慢，达不到预期的效果<sup>[14-15]</sup>。最终确定反应单体总用量为 20 g。

#### 2.1.3 分散剂用量的确定

分散聚合能否顺利进行在很大程度上依赖于分散剂（又称稳定剂）的种类和用量。在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中，控制  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ ，单体总质量为 20 g，AIBN 用量 1 g，DVB 用量 2 g，反应温度 70 °C，反应时间 5 h 的基

基础上, 改变分散剂用量, 在 FLA 加量为 3 g 的条件下, 考察分散剂用量对合成降滤失剂性能的影响, 结果如图 3 所示。

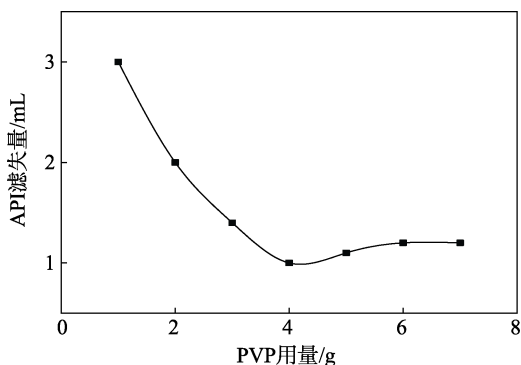


图 3 分散剂用量对 API 滤失量的影响

Fig. 3 Effect of stabilizer dosage on API filtration loss

由图 3 可知, 随着分散剂用量的增加, 钻井液体系 API 滤失量先降低后增加, 但增加幅度没有降低幅度大。当分散剂加量为 4 g 时, 钻井液滤失量降低到最小值。这是由于, 首先, 分散剂充分分散溶解在分散介质中, 在反应过程中聚合物粒子能够吸附分散剂使颗粒稳定。当分散剂加量太低时, 分散体系达不到充分保护或不能形成分散液, 起不到稳定的作用; 当分散剂加量过高时, 体系形成核的数量增加, 导致有效单体浓度降低<sup>[16-17]</sup>, 同时增加实验成本。所以, 最终确定分散剂用量为 4 g。

#### 2.1.4 引发剂用量的确定

引发剂主要影响聚合物的平均相对分子质量以及分子结构。在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中, 控制引发剂用量为 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 和 1.0 g, 在  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ , 单体总用量为 20 g, DVB 加量 2 g, PVP 加量 4 g, 反应温度 70 °C, 反应时间 5 h 的条件下合成降滤失剂。在 FLA 加量为 3 g 的条件下, 考察引发剂用量对合成降滤失剂性能的影响, 结果见图 4。

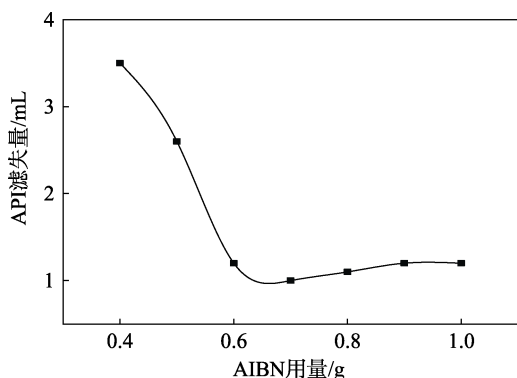


图 4 引发剂用量对 API 滤失量的影响

Fig. 4 Effect of initiator dosage on API filtration loss

由图 4 可知, 随着引发剂加用量的增加, 钻井液 API 滤失量先降低后缓慢增加。主要原因是: 引发剂分解后只有一部分用来引发单体聚合, 另一部分引发剂因诱导分解和笼蔽效应而损耗。诱导分解过程是自由基向引发剂的转移反应, 转移前后自由基数没有增减。同时引发剂浓度较低时, 引发剂分子处在单体或溶剂的“笼子”中, 在“笼子”中分解成的初级自由基寿命很短, 并没有起到引发单体聚合的作用。但当引发剂用量过大时, 反应产生大量自由基, 导致产物支链较多, 分子强度较弱, 从而导致聚合物降滤失效果降低<sup>[18-20]</sup>。所以, 最终确定引发剂用量为 0.7 g。

#### 2.1.5 交联剂用量的确定

交联剂主要用在高分子材料中, 由于高分子材料的分子结构像一条条长线, 易拉断且没有弹性, 交联剂的主要作用是在线型的分子之间产生化学键, 使线型分子结构相互连在一起, 形成网状结构, 使产物具有一定的力学强度。在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中, 控制交联剂用量为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 和 3.5 g, 在  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ , 单体总质量为 20 g, AIBN 加量 0.7 g, PVP 加量 4 g, 反应温度 70 °C, 反应时间 5 h 的条件下合成降滤失剂。在聚合产物加量为 3 g 的条件下, 考察交联剂用量对滤失效果的影响, 结果见图 5。

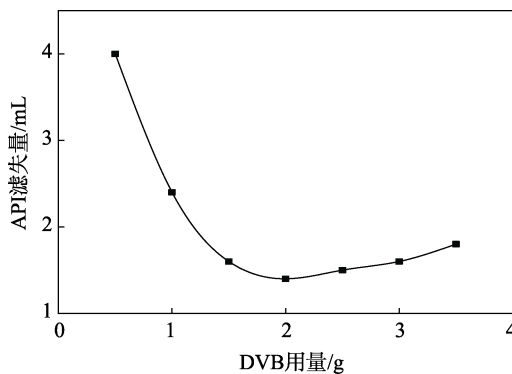


图 5 交联剂用量对 API 滤失量的影响

Fig. 5 Effect of crosslinker dosage on API filtration loss

由图 5 可知, 随着交联剂用量的增加, 聚合物分子链不断增长, 相应的降滤失能力增强, 当交联剂加量为 2 g 时, API 滤失量达到最小值。之后, 随着交联剂用量的继续增加, 聚合物交联密度增加, 其降滤失能力降低。首先, 交联剂引入刚性基团, 提高产物的抗温性能; 其次, 交联剂可使线型分子交联形成网状结构, 增强产物的弹性及力学强度, 从而增强产物在体系中的作用效果。所以, 确定交联剂最佳用量为 2 g。

#### 2.1.6 反应时间的确定

在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水组成的混合液中,

控制合成反应时间为 2、3、4、5、6、7 和 8 h，在  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ ，单体总质量为 20 g，AIBN 用量为 0.7 g，PVP 用量 4 g，DVB 用量 2 g，反应温度 70 °C 的条件下，合成降滤失剂，在聚合产物加量为 3 g 的条件下考察反应时间对降滤失剂降滤失效果的影响，结果如图 6 所示。

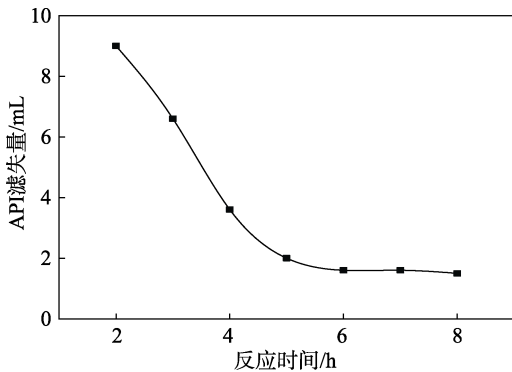


图 6 反应时间对 API 滤失量的影响

Fig. 6 Effect of polymerization time on API filtration loss

由图 6 可知，随着反应时间的增长，钻井液 API 滤失量逐渐降低。当反应时间大于 6 h 后，合成产物降滤失能力基本趋于稳定。所以，考虑成本等各方面因素，确定聚合反应时间为 6 h。

## 2.2 产物结构与性能评价

### 2.2.1 降滤失剂结构表征

应用红外光谱法对原料及合成降滤失剂进行结构分析，如图 7 所示。由图 7 可知， $3376.07 \text{ cm}^{-1}$  处属于酰胺基的伸缩振动吸收峰， $2923.06 \text{ cm}^{-1}$  处为饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰， $1634.00 \text{ cm}^{-1}$  处属于酯键的 C=O 伸缩振动吸收峰， $1241.57 \text{ cm}^{-1}$  处属于 C—O—C 的特征吸收峰， $700 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  处无强吸收峰可以认为双键基本聚合， $620.91 \text{ cm}^{-1}$  处为亚甲基的面内摇摆振动吸收峰。因此，可以初步证明，合成产物与设计的分子结构一致。

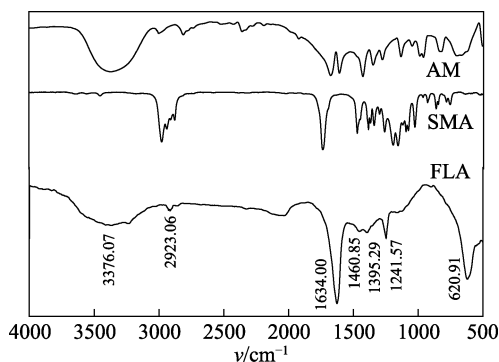


图 7 原料及合成产物的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of synthetic product and raw materials

### 2.2.2 交联前、后产物特性黏数评价

称取  $(0.26 \pm 0.005) \text{ g}$  聚合产物置于 100 mL 容量

瓶中，加入 50 mL 三氯甲烷，摇动使其全部溶解。然后用三氯甲烷稀释至刻度线。在 25 °C 下测定溶剂和聚合物溶液通过乌氏黏度计的流经时间，测 3 次取平均值。具体操作按照 HG/T 2627—94 方法进行。本文采用“一点法”计算聚合产物的特性黏数<sup>[21]</sup>。以最优合成反应条件为基础，改变二乙烯基苯的用量，考察交联剂用量对聚合产物特性黏数的影响，结果如图 8 所示。

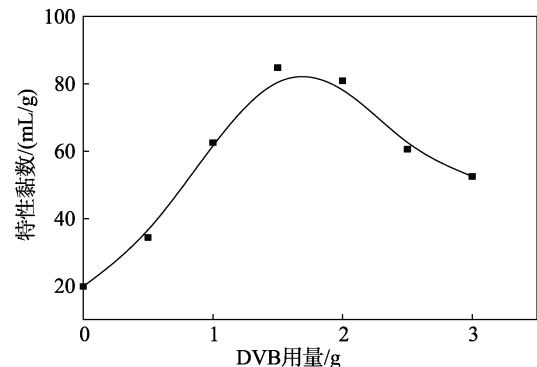


图 8 DVB 用量对特性黏数的影响

Fig. 8 Effect of DVB dosage on intrinsic viscosity

由图 8 可知，DVB 用量对特性黏数的影响较大。随着 DVB 用量的增加，特性黏数先增加后降低。当交联剂用量为 1.5 g 时，特性黏数增加到最大。特性黏数反映了聚合物分子链的流体力学体积大小，流体力学体积取决于分子链的相对分子质量和分子链的卷曲状态，相对分子质量越大，分子链就越大，流体力学体积也越大。在聚合初期，分子链不断增长，在反应不同阶段加入交联剂，DVB 在分子间发生反应形成具有一定交联密度的聚合物，从而使聚合物的特性黏数增加。但当交联剂用量继续加大时，聚合物交联密度增加，形成网络结构的聚合物相当于一个压缩体，产物空间所占体积降低，相应的流体力学体积降低，所以特性黏数随之降低。结合交联剂用量对钻井液体系 API 滤失量的影响，最终确定交联剂加量为 2 g。

## 2.3 降滤失剂性能评价

### 2.3.1 降滤失剂加量对钻井液性能的影响

按照 1.4 节钻井液配方配制油基钻井液，分别测试 FLA 加量在 1、2、3 和 4 g 条件下，120 °C 老化 16 h 后钻井液的流变性、降滤失性和乳液稳定性，结果见表 2。

由表 2 可知，随着降滤失剂加量的增加，油基钻井液 API 滤失量和 HTHP 滤失量均降低。当降滤失剂加量为 3 g 时，钻井液 API 滤失量和 HTHP 滤失量均达到一个相对较小值，且对钻井液的流变性、破乳电压大小无较大影响，故确定降滤失剂最佳加量为 3 g。

表2 合成产物加量对钻井液性能的影响

Table 2 Effect of additive amount of synthetic product on performances of drilling fluid

产物加量 /g	表观黏度 / (mPa·s)	塑性黏度 / (mPa·s)	API 滤失量/mL	HTHP 滤失量/mL	破乳电压 /V
0	18	12.0	10.0	32.4	758
1	17	10.0	6.2	18.4	734
2	18	11.0	2.8	10.0	759
3	20	15.0	1.6	7.2	752
4	20	13.5	1.6	7.0	738

2.3.2 老化温度对降滤失剂性能的影响

高温下对钻井液流变性和滤失量的有效控制是配制钻井液的关键。按照 1.4 节油基钻井液配方配制钻井液体系, 在 FLA 加量为 3 g 的条件下, 测定 120、140、160 和 180 °C 下老化 16 h 油基钻井液的流变性、滤失性和电稳定性, 结果如表 3 所示。

表3 不同温度对钻井液性能的影响

Table 3 Effects of different temperatures on performances of drilling fluid

老化温度 /°C	表观黏度 / (mPa·s)	塑性黏度 / (mPa·s)	API 滤失量/mL	HTHP 滤失量/mL	破乳电压 /V
120	20	15	1.6	7.2	752
140	18	14	1.6	7.6	728
160	18	14	2.0	8.4	674
180	16	11	3.2	11.0	563

比较不同温度下油基钻井液体系 HTHP 滤失量差值, 差值越小, 降滤失剂的作用效果越好。从表 3 可以看出, 温度从 120 °C 升至 140 °C, HTHP 滤失量差为 0.4 mL, 140 °C 升至 160 °C, HTHP 滤失量差值为 0.8 mL, 当温度从 160 °C 升至 180 °C 时, HTHP 滤失量差增加到 2.6 mL。所以, 该降滤失剂最低可抗 160 °C。

2.3.3 FLA 与沥青类降滤失剂性能比较

按照 1.4 节油基钻井液配方配制钻井液体系, 在相同加量 (3 g) 下考察了 FLA (1#) 与氧化沥青 (2#) 在油基钻井液体系中的作用效果, 将两种钻井液体系分别在 160 °C 高温条件下老化 16 h 后进行性能测试, 结果见表 4。1#、2# 钻井液体系高温高压滤失形成的泥饼形貌如图 9 所示。

表4 不同降滤失剂对钻井液体系性能的影响

Table 4 Effects of different fluid loss additives on performances of drilling fluid

配 方	实验 情况	表观黏度 / (mPa·s)	塑性黏度 / (mPa·s)	API 滤失量/mL	HTHP 滤失量/mL	破乳电 压/V
1#	老化前	20	16	1.5	—	765
	老化后	18	14	2.0	8.4	674
2#	老化前	21	19	1.2	—	682
	老化后	26	23	2.0	9.3	628

—代表无数据。

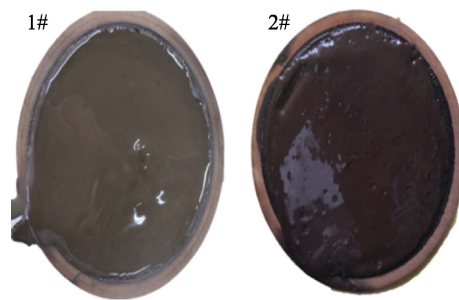
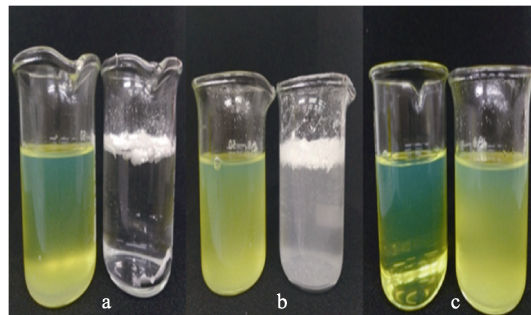


图9 1#、2#钻井液体系高温高压滤失形成泥饼形貌  
Fig. 9 Mud cakes of 1# and 2# drilling fluids

通过实验可以看出, 在降滤失剂加量相同的条件下, 老化前两体系的降滤失性能相差不大。将两体系在 160 °C 高温条件下老化 16 h 后, 对各项性能进行测试可以发现, 首先在降滤失性方面, 合成降滤失剂性能优于沥青类。同时由图 9 可以看出, 经过高温老化后, 1# 体系 HTHP 滤失实验形成的泥饼在致密程度等方面优于 2#。对体系流变性进行分析发现, 1# 体系经高温老化后表观黏度、塑性黏度几乎无变化, 而 2# 体系经老化后体系的表观黏度、塑性黏度明显增加。钻井液体系黏度过大会导致钻速下降、开泵困难, 产生压力激动、憋漏地层, 产生复杂的井下事故, 对整个钻井工程产生不利的影响, 所以对于钻井液体系的研制应该避免钻井液体系黏度过大。

2.4 定性分析合成降滤失剂作用机理

在分别装有 50 mL 柴油 (左侧)、水 (右侧) 的烧瓶中, 各加入 2 g 合成降滤失剂 FLA, 静置 1 h 后用玻璃棒搅拌观察变化, 实验结果如图 10 所示。对比后可以看出, 搅拌前 (图 10a) 降滤失剂能够分散在柴油中, 但在水中有结块现象且大部分漂浮在水表面。用玻璃棒搅拌后 (图 10b), 降滤失剂在水中有少量的分散, 但大部分仍漂浮在水表面, 但在柴油中降滤失剂可均匀分散且部分溶解于柴油中。与纯柴油相比 (图 10c), 添加产物后体系变浑浊。



a—搅拌前; b—搅拌后; c—添加产物前后对比  
图 10 合成降滤失剂在柴油、水中的现象

Fig. 10 Phenomena of synthetic product in diesel oil and water

对合成的降滤失剂进行热分析实验, 测试产物

的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ), 结果如图 11 所示。玻璃化转变是高分子材料高弹态和玻璃态之间的转变。在玻璃化转变之前聚合物处于冻结状态, 分子链和链段均不能运动,  $T_g$  时分子链不能运动但链段开始运动, 表现出高弹性, 随着温度的升高整个分子链开始运动, 在整个玻璃化转变区聚合物表现出松弛现象<sup>[22]</sup>。如果聚合物玻璃化转变温度过高, 当温度到达井底温度后, 聚合物不能表现出高弹性, 没有变形的趋势, 则起不到填充泥饼孔隙的作用, 从而导致滤失量过大。如果聚合物玻璃化转变温度过低, 温度到达井底温度后, 聚合物进入粘流态也就失去了降滤失性能。从 DSC 曲线可知, 该降滤失剂的  $T_g=111\text{ }^\circ\text{C}$ , 合成降滤失剂在  $T_g$  前后的高弹性以及分子链、段的运动性质使其具有降滤失性能。当温度到达  $T_g$  时, 降滤失剂具有一定的变形能力, 可作用于泥饼孔隙形成更致密的泥饼, 从而起到降滤失的作用。同时, 并不会对钻井液体系的其他性能造成影响。

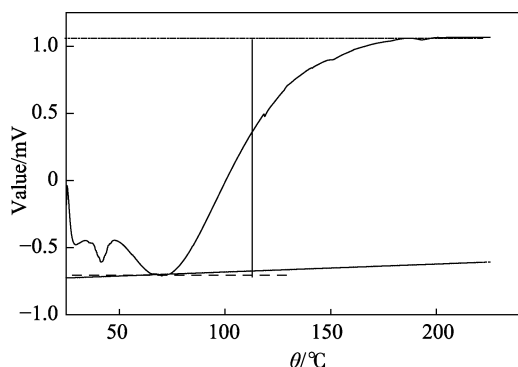


图 11 合成产物的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curve of synthetic product

### 3 结论

(1) 以丙烯酰胺、甲基丙烯酸十八酯为原料, 二乙烯基苯为交联剂, 通过分散聚合法合成聚合物降滤失剂, 确定反应最佳条件为: 在 55.3 g 甲醇和 30 g 纯净水混合液中, 单体质量比  $m(\text{AM}) : m(\text{SMA}) = 1 : 3$ 、反应单体总质量为 20 g、引发剂 (AIBN) 用量为 0.7 g、交联剂 (DVB) 用量为 2 g、分散剂 (PVP) 用量为 4 g、反应时间 6 h、反应温度  $70\text{ }^\circ\text{C}$  时, 钻井液体系 API 滤失量为 1.6 mL。对合成产物进行红外光谱分析, 结果表明产物分子结构与设计结构一致。该合成实验方法简单, 有利于工业化生产。

(2) 通过定性分析可知, 合成降滤失剂能够溶解于柴油中, 对 DSC 曲线分析得到其玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为  $111\text{ }^\circ\text{C}$ 。将合成降滤失剂应用于油基钻井液体系确定其最佳加量为 3 g, 此时油基钻井液

API 滤失量为 1.6 mL, HTHP 滤失量为 7.2 mL, 通过老化实验确定, 该降滤失剂最低可抗  $160\text{ }^\circ\text{C}$  高温, 与氧化沥青降滤失剂相比, 合成降滤失剂对钻井液体系流变性影响明显降低, 同时, 相同加量下 HTHP 滤失形成的泥饼致密性优于氧化沥青钻井液体系形成的泥饼。

(3) 合成降滤失剂的作用机理为: 该降滤失剂分子中疏水长碳链使其能够充分溶解在油相中, 同时分子交联形成的网状结构使其具有较强的抗温能力。当体系温度到达聚合物玻璃化转变温度时聚合物进入高弹态, 使其具有一定的形变能力, 从而达到良好的降滤失效果; 同时, 分子中的酰胺基等乳化基团与油基钻井液中的水相发生乳化作用使其具有一定辅助乳化的效果。

### 参考文献:

- [1] Zeng Yijin (曾义金), Liu Jianli (刘建立). Technical status and developmental trend of drilling techniques in deep and ultra-deep well[J]. Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术), 2005, 33(5): 4-8.
- [2] Zhu Jinzhi, Li Long, Li Lei, *et al.* Application of UDM-2 drilling fluid technology in the development of upper-deep oil and gas resources in tarim basin[C]//SPE. Brisbane, Australia: Society of Petroleum Engineers, 2015:176933.
- [3] Hanssen J E, Ping J, Haga M, *et al.* Oil-based reservoir drilling fluid for critical field cases: integrated formation-damage evaluation and system development[C]//SPE. The Hague, Netherlands: Society of Petroleum Engineers, 1999:54732.
- [4] Chen Fu (陈馥), Ai Jiawei (艾加伟), Luo Taotao (罗陶涛). Research on the applications of pickering emulsion in oil field Pickering[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(1): 1-6.
- [5] Gao Haiyang (高海洋), Huang Jinjun (黄进军), Cun Maorong (崔茂荣), *et al.* Development and evaluation of new high temperature filter loss reducer used in oil base drilling fluid[J]. Journal of South West Petroleum University (西南石油大学学报), 2000, 22(4): 61-64.
- [6] Watson R B, Viste P, Lauritzen R. The influence of fluid loss additives in high-temperature reservoirs[C]//SPE. Society of Petroleum Engineers, 2012:151662.
- [7] Pernites R, Khammar M, Santra A. Robust spacer system for water and oil based mud[C]//SPE. Society of Petroleum Engineers, 2015: 174005.
- [8] Jin Jun (金军), Wang Haoping (王好平). Preparation and performance evaluation of modified humic acid as an additive for drilling fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 1988, 5(1): 18-23.
- [9] Guo H, Voncken J, Opstal T, *et al.* Investigation of the mitigation of lost circulation in oil-based drilling fluids by use of gilsonite[J]. Delft University of Technology, 2014, 19(6): 1184-1191.
- [10] Ballard D A. Hydrophobically modified fluid loss additives and viscosifier products: AU2007350922B2[P]. 2007-06-11.
- [11] Zhao Ze (赵泽), Wang Maogong (王茂功), Jiang Guancheng (蒋官澄), *et al.* Development on fluid loss additives of oil-based drilling fluid at home and abroad[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2014, (6): 1112-1115.
- [12] Yu Yuelin (余越琳). Study of high temperature water in oil emulsification drilling fluid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2014.