

文章编号:1000-4092(2023)04-585-05

含笼状纳米粒子复合降滤失剂的制备与性能*

李新亮¹,段明¹,邓正强²,鲜丽缘¹,粟姚丽¹,徐子成¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司钻井液技术服务公司, 四川 成都 610056)

摘要:以笼状低聚倍半硅氧烷(POSS)为有机/无机杂化组分,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵为反应单体,通过乳液聚合法制备了一种有机/无机复合降滤失剂PAAD,并分析了PAAD在高温高钙环境下对膨润土基浆流变性和滤失性的影响。研究表明,降滤失剂PAAD结构中POSS与聚合物基质相容性好,在水溶液中可形成交联网状结构,热分解温度超过300℃,200℃下其水溶液仍具有较高黏度。PAAD在膨润土基浆中具有增黏降滤失作用,在10% CaCl₂含量下,2.0% PAAD可使膨润土基浆在150℃下老化16 h后的滤失量由150 mL降低至15.4 mL,且形成了致密滤饼。微观分析表明PAAD屏蔽了高温高钙对膨润土颗粒的不利影响,有效维持膨润土颗粒的分散稳定性。POSS粒子研究前景广阔,未来可进一步探究改性POSS粒子对聚合物抗高温性能的影响。

关键词:水基钻井液;纳米复合材料;降滤失;抗温抗钙;笼状纳米粒子

文献标识码:A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.003

中图分类号:TE254+.4

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

国土资源部全国油气资源动态评价表明,我国深层、超深层油气资源达763亿吨油当量,占油气资源总量的35%,是我国油气勘探开发规模增储上产的主要领域^[1]。这些深部油气储层(塔里木、四川、渤海湾等)的深度普遍超过6000 m,井底温度高,且厚盐层分布广泛、易受地层流体(高压盐水等)污染^[2]。随着我国油气勘探开发重心逐渐向深层、超深层等领域拓展^[3],油气钻井面临高温、高盐地层的复杂现实条件逐渐增多,对钻井液的性能维护带来了巨大挑战。

纳米材料在钻井液领域应用前景广阔。目前,国内外钻井液相关研究中使用的纳米材料主要包

括无机纳米材料、纳米聚合物和纳米复合材料^[4-5]。其中,无机纳米材料主要有纳米SiO₂、纳米CuO等^[6],这些无机纳米材料可以增强黏土的结构和耐温性,改善高温条件下钻井液的流变、滤失等性能,无机纳米材料在钻井液中能否很好地发挥自身性能取决于其在体系中的分散程度^[7-8]。纳米聚合物主要为聚合物的纳米微球,其本质仍是聚合物,热稳定性一般低于无机纳米粒子。纳米聚合物多利用将现有钻井液处理剂单体通过“乳液聚合+交联”的方法提高聚合物分子链的抗温、耐水解能力,但经过长时间高温老化后聚合物分子链会发生降解,其抗高温能力有待进一步提升^[9]。纳米复合材料是将无机纳米粒子和聚合物相结合的一种新型纳米材料,可将无机纳米材料的刚性和热稳定性与有机高分

* 收稿日期:2022-10-28;修回日期:2023-01-28。

基金项目:中国博士后面上基金“含笼状纳米粒子杂化聚合物提高水基钻井液高温高盐稳定性机理研究”(项目编号 2022M712644),四川省科技计划资助“环保型纳米颗粒-多糖杂化聚合物调控深层水基钻井液高温稳定性机理研究”(项目编号 2023NSF-SC0922)。

作者简介:李新亮(1992—),男,讲师,中国石油大学(北京)油气井工程专业博士(2021),从事油气井化学与工程方向的理论与技术研究工作,通讯地址:610500 成都市新都区新都大道8号西南石油大学, E-mail:petroleumliang@outlook.com。

子的韧性和可加工性相结合,相比单独的无机纳米粒子和纳米聚合物具有更好的分散性和抗高温能力^[10-11]。

笼状低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种结构非常稳定的有机/无机杂化纳米材料,具有Si—O—Si结构的无机内核,三维尺寸在1~3 nm之间,被称为“最小的氧化硅结构”^[12-14]。特殊的结构使得POSS粒子具有极高的热稳定性、结构可设计性、纳米尺寸效应、良好相容性和环保无毒等特点,并且溶解性良好^[15]。本文选用可溶、可聚合的八乙烯基POSS粒子作为无机组分,与其他功能单体进行接枝共聚,制备了一种纳米复合材料PAAD,并以PAAD为水基钻井液降滤失剂,评价了其抗温抗钙性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM),有效含量99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),有效含量98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;十八烷基二甲基烯丙基氯化铵,自制,笼状低聚倍半硅氧烷(八乙烯基POSS),有效含量97%,上海爱纯生物科技有限公司;吐温80(Tween-80),有效含量99%,成都市科隆化学品有限公司;司盘80(Span-80),99%,成都市科隆化学品有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),有效含量98%,萨恩化学技术(上海)有限公司;无水碳酸钠,有效含量99%,成都市科隆化学品有限公司;膨润土,工业级,山东华潍膨润土有限公司。合成用水为实验室去离子水,电导率为0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$;配浆用水为实验室自来水,矿化度为180 mg/L 。

DF-101S型集热式磁力加热搅拌器,郑州予科仪器设备有限公司;LSRH-300型高速剪切乳化仪,励岸宝机械设备科技有限公司;ZNN-D6B型六速旋转黏度计、SD4型中压滤失仪,青岛同春石油仪器有限公司;Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电公司;Labsys EVO型同步热分析仪,法国塞塔拉姆公司;Haake型高温流变仪,德国赛默飞公司。

1.2 实验方法

1.2.1 复合降滤失剂的合成

称取一定量的AM和AMPS溶于去离子水中,

加入氢氧化钠溶液调节pH值为7~8,加入一定量的Tween-80,充分溶解并搅拌均匀;另取一定量的十八烷基二甲基烯丙基氯化铵和八乙烯基POSS分散于油相中,再加入一定量的Span-80,充分溶解并搅拌均匀;将以上两种溶液混合,利用剪切乳化仪使油水混合、乳化,然后将反应体系转移至三口烧瓶中并通氮气保护,水浴加热至60 $^{\circ}\text{C}$,加入AIBN引发剂反应12 h后结束,得到黏稠乳液。将得到的乳液倒入异丙醇中搅拌破乳,得到乳白色固体,使用无水乙醇和甲醇反复清洗后,干燥、粉碎得到白色粉末产物,即为复合降滤失剂,记为PAAD。

采用同样方法,但不加入POSS,利用乳液聚合方法合成聚合物降滤失剂,记为AAD。

1.2.2 表征与测试

(1)红外光谱分析:取适量干燥研磨后的样品,用KBr压片制样,通过WQF-520 FTIR型傅里叶变换红外光谱仪对降滤失剂进行红外光谱分析。

(2)热重分析:取干燥研磨后的样品,利用Mettler Toledo TGA 2型热重分析仪,在空气氛围下,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率记录样品在温度由25 $^{\circ}\text{C}$ 升至500 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量变化。

(3)高温流变性能测试:将提纯后的样品配制成质量分数为2%的水溶液,利用Haake VTiQ Air型高温高压流变仪(转子型号为DG 38-Ha)测试溶液的表观黏度随加热时间的变化,升温速率为0.05 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$,剪切速率为170 s^{-1} 。

(4)降滤失性能测试:在300 mL的自来水中加入12 g的膨润土和0.6 g的无水碳酸钠,在转速为10000 r/min 下高速搅拌30 min,室温密闭下养护24 h后得到淡水基浆。在淡水基浆中加入2.0%的PAAD,高速搅拌30 min至充分溶解,随后加入一定量的无水 CaCl_2 ,继续高速搅拌1 h。按国家标准GB/T 16783.1—2014《石油天然气工业 钻井液现场测试》,分别使用六速旋转黏度计和中压失水仪测量150 $^{\circ}\text{C}$ (或180 $^{\circ}\text{C}$)老化16 h后体系的黏度和滤失量。

(5)透射电镜观察:取高温高钙条件下添加PAAD前后的膨润土基浆,使用自来水稀释20倍后,将样品滴加在碳膜上,红外干燥后,进行TEM形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 PAAD的结构分析

2.1.1 红外光谱分析

图1为PAAD和POSS的红外光谱图。其中,在 2927 cm^{-1} 处为长链亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动特征峰,在 1295 cm^{-1} 处为季铵基的 $\text{C}-\text{N}$ 特征峰;在 1446 cm^{-1} 处为甲基 $-\text{CH}_3$ 的不对称变性振动吸收峰;在 1666 cm^{-1} 和 3439 cm^{-1} 处分别为酰胺基团中 $-\text{C}=\text{O}$ 和胺基 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰;在 1114 cm^{-1} 处为POSS中 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 的伸缩振动吸收峰;在 1042 、 628 cm^{-1} 属于 $-\text{SO}_3^-$ 的伸缩振动峰,证明产物中含有AMPS链段。红外光谱分析表明降滤失剂PAAD含有所有合成单体的特征官能团,产物被成功合成。

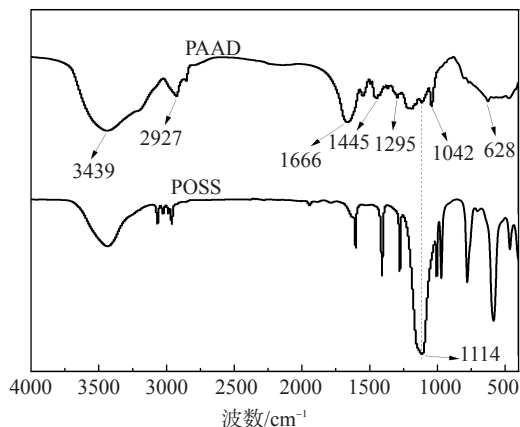


图1 PAAD和POSS的红外光谱图

2.1.2 热重分析

POSS、PAAD和AAD的热失重曲线见图2。从PAAD热失重曲线看,常温至 $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要是聚合物中残存的吸附水和键合水分的挥发,聚合物结构未被破坏; $295\sim 321\text{ }^{\circ}\text{C}$ 阶段,聚合物侧链中的酰胺基、季铵基等开始分解,聚合物快速失重; $321\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$,聚合物中的硅氧键等开始分解,聚合物分子的主链和侧链开始断裂; $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后聚合物质量基本不再变化,此时聚合物质量保留率为27%,残余物主要为碳化骨架和纳米粒子高温氧化生成的氧化硅物质。对比来看,PAAD的热分解温度为 $321\text{ }^{\circ}\text{C}$,而不含POSS的AAD的热分解温度为 $296\text{ }^{\circ}\text{C}$,且PAAD残余质量明显偏高, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仅出现少量分解。POSS为有机无机杂化纳米材料,本身即具有较好

的热稳定性,同时由于其含多烯基结构,也有利于发生交联反应,从而提高聚合物的热分解温度。由热失重分析可知,POSS的引入提高了PAAD的热稳定性,有利于在高温下应用。

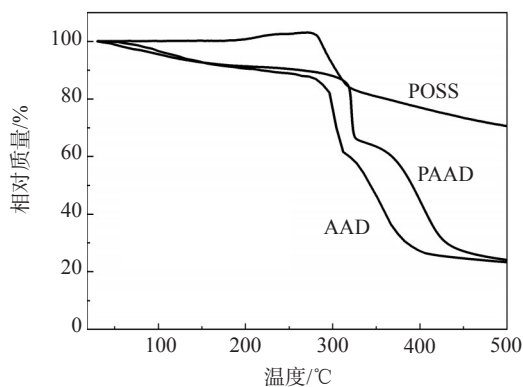


图2 POSS、PAAD、AAD的热重曲线

2.2 PAAD的耐温性能

高温条件下质量分数为2%的PAAD溶液黏度随测试时间的变化如图3。常温下,PAAD溶液黏度高达 $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$,随着温度($130\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$)的升高,溶液黏度反而逐渐增大;温度升至 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,溶液黏度达到峰值,随后逐渐下降,最终趋于平稳。PAAD中含无机 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 结构和强水化磺酸基团,在高温下的稳定性强;此外,所含有的疏水基团可形成“动态物理交联”的网络结构,随着温度升高溶液体系的熵增加,疏水基的缔合作用增强,具有耐温增黏性。综合作用下,PAAD分子链在水溶液中呈现出空间网状结构,且适当升温可促进聚合物链结构的扩展,提高聚合物的高温增黏效果。但温度过高时,离子基团的水化作用减弱,疏水基缔合作用降低,交联网络结构被破坏,导致聚合物溶液的黏度

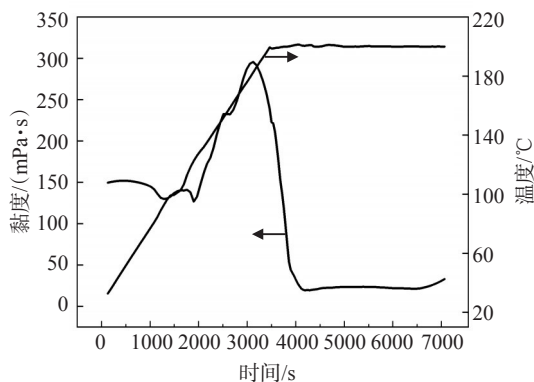


图3 PAAD降滤失剂水溶液的高温流变曲线

急剧下降。总体来看,PAAD在200℃下仍具有较高的黏度,有利于在钻井液中起到增黏、降滤失作用。

2.3 PAAD对钻井液性能的影响

向淡水基浆中添加2% PAAD,考察PAAD对高温老化前后浆液流变性和滤失性的影响,结果见表1。由表1可知,高温老化后,淡水基浆的表观黏度和动切力下降,滤失量增大。加入2.0%复合降滤失剂PAAD后,基浆黏度和动切力显著增大、滤失量大幅降低,即使在180℃老化16 h后,浆液黏度和动切力变化仍较小,可维持较高水平,API滤失量仅有5.0 mL,表明PAAD降滤失剂在淡水基浆中抗温可达180℃。

表1 PAAD对膨润土基浆流变、滤失性能的影响

体系	实验条件	$AV/$ (mPa·s)	$PV/$ (mPa·s)	$YP/$ Pa	$FL(API)/$ mL
淡水基浆	老化前	13.0	7.0	6.0	24.0
	150℃×16 h	8.5	7.0	1.5	38.0
淡水基浆+2% PAAD	25℃	78.5	49.0	29.5	2.0
	180℃×16 h	65.0	43.0	22.0	5.0

注: AV —表观黏度; PV —塑性黏度; YP —动切力; $FL(API)$ —API滤失量,下同。

高温高钙(150℃、10% $CaCl_2$)条件下,加入PAAD对浆液流变性和滤失性的影响如表2所示。淡水基浆中加入10% $CaCl_2$ 后,浆液的黏度进一步降低,动切力依然很小,滤失量急剧增大,150℃老化16 h后的API滤失量达到150 mL。加入降滤失剂PAAD后,老化前,含5% $CaCl_2$ 和10% $CaCl_2$ 的浆液的表观黏度分别增至51.0 mPa·s和36.5 mPa·s,动切力分别增至35 Pa和16.5 Pa,滤失量降至3.4 mL和5.0 mL;150℃老化16 h后仍具有较高的黏度和动切力,API滤失量保持较低水平(分别降低至6.4 mL和15.4 mL)。此外,经过高温高钙污染后,未加PAAD基浆所形成的滤饼厚度增大,松散且不易成型,干燥后表面皲裂严重,而加入PAAD后,滤饼变得薄而韧,表面光滑致密,且干燥后依然柔韧、致密。PAAD分子本身含有纳米组分和支化结构,热稳定性强,同时还具有吸附基团、水化基团,其长链烷烃结构还具有疏水缔合作用,综合作用下,PAAD可有效与黏土颗粒相互作用,提高膨润土基浆黏度和切力,降低滤失量,表现出良好的抗高温高钙性能。

表2 高温高钙条件下PAAD对膨润土基浆流变、滤失性能的影响

体系	实验条件	$AV/$ (mPa·s)	$PV/$ (mPa·s)	$YP/$ Pa	$FL(API)/$ mL
淡水基浆+ 10% $CaCl_2$	老化前	5.5	2.5	3.0	92.0
	150℃×16 h	4.5	3.0	1.5	150.0
淡水基浆+ 2.0% PAAD+ 5% $CaCl_2$	老化前	51.0	16.0	35.0	3.4
	150℃×16 h	32.0	15.0	17.0	6.4
4%膨润土+ 2.0% PAAD+ 10% $CaCl_2$	老化前	36.5	20.0	16.5	5.0
	150℃×16 h	27.0	15.0	12.0	15.4

2.4 PAAD对基浆作用机理分析

对高温高钙条件下添加PAAD前后的膨润土基浆进行透射电镜观察,结果如图4所示。膨润土颗粒在水中容易水化、分散成片层结构,在高温高钙条件下膨润土片层聚集成较大体积的团状颗粒。加入PAAD后,膨润土颗粒分散呈片层结构,颗粒均匀且粒径较小。这表明PAAD可以屏蔽钙离子对膨润土颗粒的污染效应,使膨润土保持稳定。

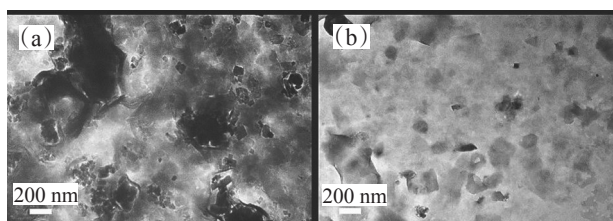


图4 基浆+10% $CaCl_2$ (a)和基浆+10% $CaCl_2$ +2.0% PAAD(b)的TEM图

3 结论

以可溶、可聚合的八乙烯基POSS作为无机组分,以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵为反应单体,通过乳液聚合方法制备的有机/无机复合降滤失剂PAAD,热分解温度超过300℃;200℃下其水溶液仍具有较高黏度,POSS的引入显著提高了PAAD的热稳定性。

PAAD具有较强的耐温耐盐性。PAAD对膨润土基浆具有增黏降滤失作用,淡水基浆中抗温达180℃;在150℃、10% $CaCl_2$ 条件下,加入2%的PAAD可使膨润土基浆分散稳定,形成薄而韧的泥饼,滤失量降低约90%。POSS作为一种新型有机

无机杂化纳米材料,相容性好,可设计性强,在钻井液中应用前景广阔。

参考文献:

- [1] 李阳,薛兆杰,程喆,等.中国深层油气勘探开发进展与发展方向[J].中国石油勘探,2020,25(1):45-57.
- [2] 汪海阁,黄洪春,毕文欣,等.深井超深井油气钻井技术进展与展望[J].天然气工业,2021,41(8):163-177.
- [3] 赵邦六,董世泰,曾忠,等.中国石油“十三五”物探技术进展及“十四五”发展方向思考[J].中国石油勘探,2021,26(1):108-120.
- [4] 陈斌,赵雄虎,李外,等.纳米技术在钻井液中的应用进展[J].石油钻采工艺,2016,38(3):315-321.
- [5] 罗源皓,林凌,郭拥军,等.纳米材料在抗高温钻井液中的应用进展[J].化工进展,2022,41(9):4895-4906.
- [6] AFTAB A, ISMAIL A R, IBUPOTO Z H, et al. Nanoparticles based drilling muds a solution to drill elevated temperature wells: A review [J]. Renew Sustain Energy Rev, 2017, 76: 1301-1313.
- [7] 王辉,王富华.纳米技术在钻井液中的应用探讨[J].钻井液与完井液,2005,22(2):50-53.
- [8] 张婷,白小东,肖丁元,等.纳米材料在钻井液中的应用研究进展[J].钻采工艺,2014,37(2):89-92.
- [9] 卢震,黄贤斌,孙金声,等.水基钻井液用耐高温纳米聚合物封堵剂的研制[J].石油钻采工艺,2020,42(5):587-591.
- [10] 张毅,陈东,纪元,等.TiO₂聚丙烯酰胺纳米复合材料对水基钻井液性能的影响[J].当代化工,2020,49(10):2138-2141.
- [11] AO T, YANG L L, XIE C L, et al. Zwitterionic silica-based hybrid nanoparticles for filtration control in oil drilling conditions [J]. ACS Appl Nano Mater, 2021, 4(10): 11052-11062.
- [12] 张文彬,陈尔强,王晶,等.从“纳米原子”到“巨型分子”的软物质研究[J].物理学报,2016,65(18):183601.
- [13] LOMAN-CORTES P, HUQ T, VIVERO-ESCOTO J. Use of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in drug delivery, photodynamic therapy and bioimaging [J]. Molecules, 2021, 26(21): 6453.
- [14] 孙思薇,李冰,王森,等.笼型倍半硅氧烷的功能化改性及应用研究进展[J].精细化工,2020,37(11):2216-2222.
- [15] KOZUMA T, MIHATA A, KANEKO Y. Preparation of soluble POSS-linking polyamide and its application in antifogging films [J]. Materials, 2021, 14(12): 3178.

Preparation and Performance Evaluation of Composite Fluid Loss Reducer Containing Caged Nanoparticles

LI Xinliang¹, DUAN Ming¹, DENG Zhengqiang², XIAN Liyuan¹, SU YaoLi¹, XU Zicheng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Drilling Fluid Technology Service Company, Chuanqing Drilling Engineering Company Ltd, Chengdu, Sichuan 610056, P R of China)

Abstract: Taking polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as the organic/inorganic hybrid components and acrylamide (AM), 2-acrylamide-2 methyl propyl sulfonic acid (AMPS), octadecyl dimethyl allyl ammonium chloride as monomers, a kind of organic/inorganic composite fluid loss additive PADD was prepared by emulsion polymerization method. The temperature tolerance and calcium resistance properties of PADD in bentonite slurry were analyzed. The results showed that the POSS compound in PAAD had good compatibility with the polymer matrix, and could form a cross-network structure in aqueous solution. The thermal decomposition temperature of PAAD exceeded 300 °C, and the viscosity of the PAAD aqueous solution still was higher at the temperature of 200 °C. PAAD had the effect of increasing viscosity and reducing fluid loss in bentonite slurry. After hot-rolling at the temperature of 150 °C for 16 h, 2.0% PAAD could reduce the fluid loss of bentonite slurry contaminated by 10% CaCl₂ from 150 mL to 15.4 mL, thereby forming a dense filter cake. Microstructure analysis showed that PAAD could effectively shield the adverse effect of high temperature and high calcium on bentonite particles, which could maintain the dispersion stability of bentonite. The research prospect of POSS particles is broad, and the effect of modified POSS particles on the high temperature resistance of polymers should be further explored in the future.

Keywords: water-based drilling fluid; nanocomposite; fluid loss controlling; temperature and calcium resistance; caged nanoparticles