钻井液高温护胶剂 GHJ-1 的研制与评价

王富华[1] 王瑞和[1] 王瑞学[2] 王永喜[2]
梁燕[2] 齐淑珍[2] 李卫庭[2] 刘冀娥[2] 马永军[2]
（1.中国石油大学石油工程学院，山东东营 257061；2. 河北祖寺工业集团股份有限公司，河北大城 065900）

摘 要：深井和超深井钻井液面临的首要问题是其高温稳定性，这是钻井液其它工艺性能的基础，而开发应用新型抗高温处理剂和高温性能优良的钻井液体系是深井和超深井钻井的关键。本文从处理剂的作用机理出发设计处理剂的分子结构，选择适当的反应单体，利用自由基聚合反应方式，通过对反应温度、引发剂用量、反应物浓度、反应物配比、反应时间、pH 值等反应条件对合成产品性能的影响分析，优选出了最佳合成反应工艺条件，并合成出了适合于深井高温条件下水基钻井液体系使用的高温护胶剂 GHJ-1。对合成产品的抗温性、抗盐、钙性能及其在钻井液体系中的使用性能进行了评价，结果表明，高温护胶剂 GHJ-1 性能优良，可显著提高深井水基钻井液的高温稳定性。

关键词：水基钻井液；深井；抗高温；护胶；合成；性能评价

0 前言

钻井液在深井、超深井钻井条件下，必须具有良好的高温胶体稳定性，才能保证钻井液在井底高温条件下具有良好的流变性和滤失造壁性。滤失造壁性是指钻井液在井眼向近井壁带滤失自由水的同时，在井壁上形成致密性好、厚度薄、强度高和润滑性好的滤饼，从而阻止钻井液向地层的进一步滤失或漏失，避免缩径、卡钻、剥落掉块等井下复杂事故的发生。而高质量滤饼的形成与钻井液胶体颗粒的表面水化膜厚度、Zeta 电位、粒径分布和聚结稳定性直接相关，而向钻井液中加入护胶剂是保持钻井液胶体稳定性的关键。目前，国内具有护胶作用的抗高温水基钻井液处理剂还不能完全满足现场应用，因此，研制新型的、适合于深井高温条件下使用的高密度水基钻井液护胶剂具有非常重要的现实意义[1, 4]。

1 高温护胶剂 GHJ-1 的合成思路与方法

1.1 分子结构设计思路

根据抗高温钻井液体系的要求，拟研制的高温护胶剂 GHJ-1 应有如下性能[5，6]：

（1）分子中各原子或原子团以 C-C、C-S、C-N 等热稳定性较高的化学键连接，尽量避免醚键（-O-）和酯键（-COO-）；

（2）分子主链上带有对粘土粒子有较强吸附能力的基团，如阳离子基团；

（3）分子链上带有强水化基团，以提高聚合物钻井液的抗温、耐盐能力；

（4）亲水基团应为离子基，如羧酸基、磺酸基、磺甲基等，最好为强酸性基，所占比例要与钻井液的矿化度相适应；

（5）相对分子质量适当，在使用浓度范围内不能使钻井液严重增稠，保证流变性能良好；

（6）在低 pH 值条件下也能充分发挥效能。

1.2 反应类型及工艺流程的确定

反应类型采用自由基加成聚合反应，合成方法采用水溶液聚合。该方法操作简单，聚合

温度易控制，产物相对分子质量比较均一，不易生成支化或交联的产物，反应物料全部转化为产品，可达到无碳化绿色生产。

合成工艺流程如下：将反应物溶于适量水中，用碱中和至 pH 值为 7 左右，加入聚合反应容器中，搅拌并通氮气 5min，在不断搅拌的条件下用水浴加热至反应温度后，将引发剂水溶液加入反应容器中，继续通氮气 10min 左右，待一定时间反应完成后取出，产物在 120℃下真空干燥、粉碎即为成品。

2 合成条件的优选

2.1 温度

（1）反应温度对聚合速率的影响[7，8]

在聚合反应中，总反应速率常数与反应温度密切相关，根据阿累尼乌斯方程式：

$$K = A \cdot EXP(-\frac{E}{RT}) \quad （1）$$

式中，A 为频率因子；R 为气体通用常数，J·K-1·mol-1；E 为反应活化能，kJ/mol；T 为绝对温度，K。

聚合反应中各基元反应的速率常数与温度的关系与（1）式相同。聚合反应总速率常数 K 与基元反应的速率常数之间有如下关系：

$$K = K_p\left(\frac{K_d}{K_t}\right)^{1/2} \quad （2）$$

式中，Kp——链增长速率常数；Kd——引发剂分解速率常数；Kt——终止速率常数。

所以，$E = E_P - \frac{E_t}{2} + \frac{E_d}{2}$ （3）

式中，E 为总反应活化能，kJ/mol；Ep 为增长反应活化能，kJ/mol；Et 为终止反应活化能，kJ/mol；Ed 为引发剂分解反应活化能，kJ/mol。

对于中温引发剂，其分解活化能 Ed 一般为 126kJ/mol，Ep 约为 29kJ/mol，Et 约为 17kJ/mol，因此 E＝84kJ/mol。总活化能为正值，表明温度升高，速率常数增大。E 值越大，温度对速率的影响也越显著。

（2）反应温度对聚合物特性粘数的影响[9]

水溶性聚合物的特性粘数与聚合物的相对分子质量大小相对应，是反映聚合物自身性质的重要参数，因此，需要对反应温度对聚合物特性粘数的影响规律进行实验探讨，实验结果见图 1。

由图 1 可看出，在温度较低时，随着反应温度增加，自由基数目增多，反应速率加快，产物的相对分子质量增大，特性粘数增大；当反应温度增高到一定数值时，产物的自由基数目增多，加上反应本身释放的热量，会导致聚合度减小、产品相对分子质量降低。在本反应中，聚合物的特性粘数先增加后降低，当体系反应温度为 60℃左右时达到最大值。

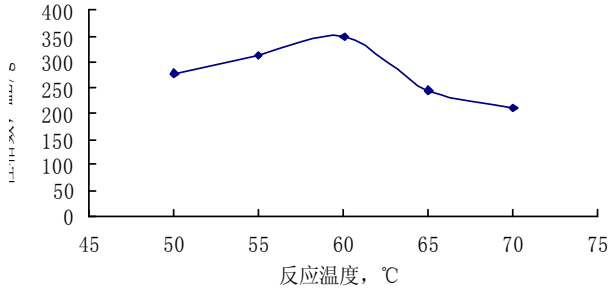


图 1 反应温度对聚合物特性粘数的影响

（3）反应温度对产物性能的影响

自由基聚合反应是放热反应，反应开始阶段放热较多来不及全部释放，故体系温度较水浴温度要高一些（实验过程中测量结果表明体系温度要比水浴温度高 10℃～15℃左右），如果反应水浴温度过高，产物的自由基数目增多，加上反应本身释放的热量，会导致聚合度减小、产品相对分子质量降低。所以，聚合反应温度要选择适当，通过对反应产物特性粘数大小及对钻井液流变性、滤失性的影响两个方面来确定合成反应的最佳温度。实验结果见表 1。

表 1 反应温度对产品使用性能的影响

反应温度 ℃	老化条件 200℃×16h	实验浆流变性				实验浆滤失性	
		AV mPa·s	*PV* mPa·s	*YP* Pa	*YP*/*PV*	FL_{API} mL	FL_{HTHP} mL
50	热滚前	14	13	1.0	0.08	6.2	36.4
	热滚后	13.5	13	0.5	0.04	5.8	170
55	热滚前	16.5	15	1.5	0.10	7.6	16.4
	热滚后	23.5	20	3.5	0.18	7	22.8
60	热滚前	18.5	16	2.5	0.16	8	14.8
	热滚后	25	21	4.0	0.19	6.2	20
65	热滚前	18	14	3.0	0.21	8	42
	热滚后	24	20	4.0	0.20	5.8	48
70	热滚前	29.5	13	16.5	1.27	8	44
	热滚后	26.5	17	9.5	0.56	5.6	49.6

注：实验浆组成：饱和盐水+4%钠土+4%评价土+1.5%GHJ-1+1%$CaCl_2$

从流变性来看，60℃、65℃较好，55℃、50℃和 70℃较差；对于中压滤失量，老化后比老化前低，并且老化前随反应温度增加而增大，老化后随反应温度增加先上升后下降，但总体上变化不大。高温高压滤失量老化后较老化前稍有增大，当反应温度在 60℃左右时老化前后均最小，这与反应温度对特性粘数的影响规律相一致，综上所述，最佳反应温度确定为 60℃。

2.2 反应时间 [10]

反应条件（如反应温度、引发剂用量、反应物浓度等）对反应时间均有较大的影响，在反应条件相同时，对于自由基聚合反应，产物相对分子质量随反应时间增加而增大。实验发

现，当反应在最佳配比条件下进行时，聚合反应体系大约 30min 左右开始逐渐变稠，当反应进行 5h 后得到的产物平均相对分子质量差别不大，因此，聚合反应时间确定为 5h。

2.3 引发剂浓度

（1）引发剂浓度对产物特性粘数的影响[11]

根据自由基聚合反应原理，聚合度与引发剂浓度的平方根成反比，即增加引发剂浓度后，生成的自由基增多，聚合反应速率提高，产物特性粘数下降，产物相对分子质量变小。同时，由于自由基浓度增大使其相互之间作用的机率增加，容易发生链终止反应，也可以导致产物相对分子质量下降。因此，引发剂浓度对共聚物特性粘数的影响较大，在聚合反应中应该严格控制，引发剂用量与产物特性粘数的关系见图 2。

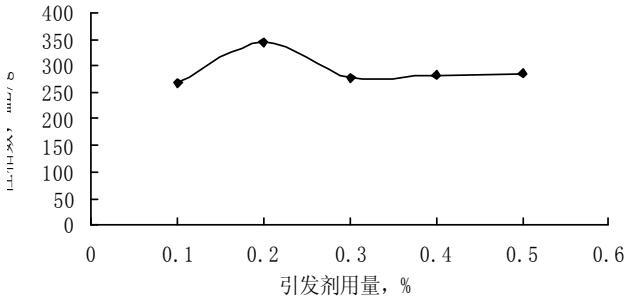


图 2 引发剂用量与特性粘数的关系

如图 2 所示，共聚物的特性粘数随引发剂用量加大存在一个先上升后下降的趋势，引发剂浓度较低时常导致不聚或低聚；当浓度增大到一定值时，生成的自由基增多，单位体积内自由基个数增大，聚合速率提高，产物特征粘度下降。当引发剂浓度为 0.2%（质量比）时产品相对分子质量较大。

（2）引发剂浓度对产品高温高压滤失性能的影响

由图 3 可看出，在饱和盐水、含钙 1%的钻井液体系（注：4%钠土+4%评价土浆+1.5%GHJ-1+30%NaCl+1%CaCl2，200℃×16h 老化，下同）中加入合成产品后，均起到了较好的降滤失效果。当引发剂浓度为 0.2%时高温高压滤失量最小，这与前面分析的引发剂浓度与特性粘数的关系相一致，因此，本实验引发剂浓度确定为 0.2%（质量百分数）。

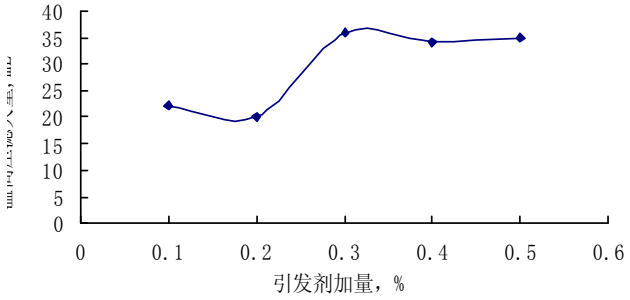


图 3 引发剂浓度与合成产品高温高压滤失量的关系

2.4 单体配比

（1）AMPS 单体用量对共聚物特性粘数的影响

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）是一种具有强吸湿性的白色结晶固体粉末，其相对分子质量为 207，熔点 185℃，易溶于水，不溶于苯、丙酮。从其结构式可看出，AMPS 含有双键和亲水性极强的阴离子磺酸基团。活泼的双键使其具有加成聚合性能，磺酸基团可使产物抗盐性能显著提高。因此，本文通过考察 AMPS 单体加量对合成产物性能指标的影响程度来确定其加量，实验结果如图 4 所示。

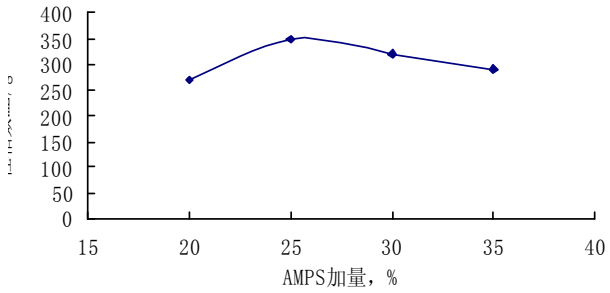


图 4 AMPS 用量对共聚物特性粘数的影响

由图 4 可看出，随着 AMPS 用量的增加，共聚物的特性粘数先上升后下降。特性粘数的上升来源于分子携带的-SO3-的增加，它们之间的静电斥力使得分子链构像伸展；但是随着 AMPS 用量的加大，由于自由基末端和单体同时为带电离子的几率大大增加，自由基链增长过程受阻，易发生歧化终止，相对分子质量减小，这表现为聚合物特性粘数的下降。这两方面的综合影响，使得聚合物的特性粘数表现为先上升后下降。

（2）AMPS 用量对共聚物高温高压滤失性能的影响

由图 5 可看出，随着 AMPS 用量的增加，产物的高温高压滤失量呈减小的趋势，但变化不是很大。主要原因是 AMPS 量的增加，聚合物分子链中水化基团-SO3-增多，抗温能力增强，水化基团增多，在粘土颗粒上形成水化膜能力更强，但是要得到护胶降滤失效果较理想的产物，处理剂分子中水化基团和吸附基团还应保持在适当的比例范围内。在本实验条件下，当 AMPS 用量为 25%（单体占反应物总质量的比例）时所得共聚物相对分子质量较高，高温护胶降滤失效果也较好，再增加其用量对滤失量影响不大，综合考虑成本等因素，本文确定 AMPS 用量为反应物总质量的 25%左右。

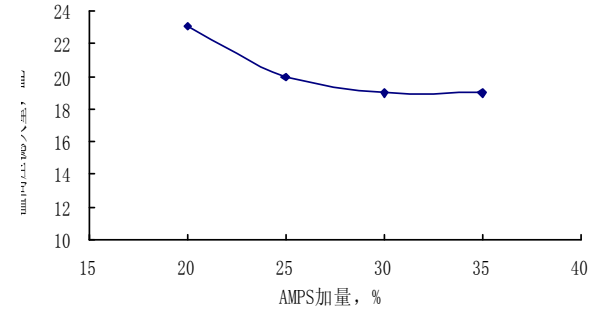


图 5 AMPS 用量对共聚物滤失量的影响

2.5 反应物浓度

根据自由基加成聚合反应原理，当反应物浓度逐渐增加时，单体间碰撞反应的几率增加，共聚物聚合度与总单体浓度的平方根成正比，即聚合物相对分子质量随单体浓度的增加而增加。当单体达到一定浓度以后，聚合体系的粘度增加，导致反应体系散热困难，聚合体系温度升高，反应速率加快，聚合度降低，因而聚合物的相对分子质量开始下降，甚至会发生交联，使聚合物的溶解性下降。同时，单体浓度增加后，生成的大分子链活动受阻，链增长变慢，链终止速率增加，也将导致聚合物相对分子质量下降，随着固含的增加，产物的特性粘数呈现先增加后降低的现象。

（1）反应物浓度对产物特性粘数的影响

实验结果见图 6。由图 6 可看出，随着反应物浓度的增加，产物的特性粘数呈现先升高再降低的趋势，这符合上面提出的原理，因此，在反应过程中控制反应物的浓度对于产品性能的影响较大，应严格控制。

（2）反应物浓度对高温高压滤失量的影响

由图 7 可以看出，当产物特性粘数较大时对应的合成产品高温高压滤失量也较小，降滤失效果好。因此，通过反应物浓度的变化与产物特性粘数之间的关系，确定反应物浓度为 25%～30%。

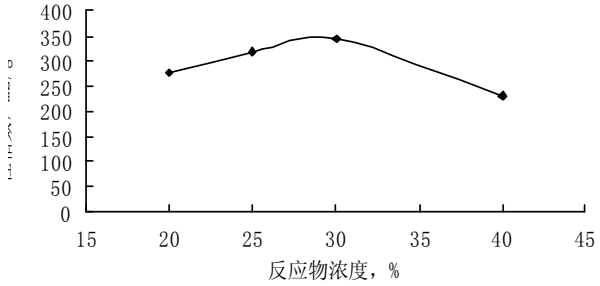


图 6 反应物浓度对产物特性粘数的影响

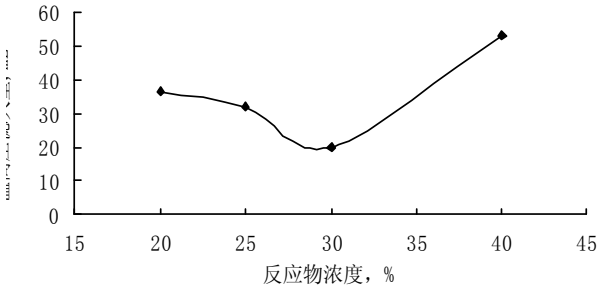


图 7 反应物浓度对产物高温高压滤失量的关系

2.6 pH 值 [12, 13]

随着 pH 值增大，反应放热剧烈，反应速率大大提高，这是因为 pH 值增大使初级自由基活性增大的结果。pH 值越小，引发剂的半衰期越小，引发速率加快，活性中心增多，聚合度下降导致[η]减小。实验过程中为了达到控制反应速度和反应物的相对分子质量在合适的范围内，通过查阅资料和大量的实验摸索，本文在合成反应中将反应体系的 pH 值确定为 7。

按照上述优选反应条件，室内合成了高温护胶剂 GHJ-1，并进行室内综合评价。

3 合成产品高温护胶剂 GHJ-1 的性能评价

3.1 抗温性能

将 GHJ-1 产品加入钻井液基浆中，在一定温度下滚动一定时间后，采用测定钻井液滤失量的方法来评价产品的抗温性能。实验结果见表 2 和表 3。

表 2 GHJ-1 与常用抗高温钻井液降滤失剂的效果对比

体系配方	热滚条件	FL_{API} mL	FL_{HTHP} mL
基浆+1.5%高温护胶剂 GHJ-1	220℃×16h	8	24
基浆+5%SMP+5%SMC	220℃×16h	＞60	＞100
基浆+2%SJ-1	220℃×16h	＞60	＞100

注：基浆配方：4%钠土+4%评价土；高温高压滤失量测定条件：200℃，3.5MPa。

表 3 GHJ-1 对磺化体系抗温性的影响

体系	热滚条件	*AV* mPa·s	*PV* mPa·s	*YP* Pa	FL_{API} mL	FL_{HTHP} mL	*pH*
1#	220℃×16h 热滚前	24	12	12	5.2	＞100	9
	220℃×16h 热滚后	57.5	38	19.5	68		8
2#	220℃×16h 热滚前	26	23	3	3.0	17.6	8.5
	220℃×16h 热滚后	28	19	9	5.8		8
3#	240℃×16h 热滚前	83	62	21	2.0	17.8	8.5
	240℃×16h 热滚后	70	33	37	3.0		8

注：a. 1#体系配方：1%钠土+2%海泡石+15%NaCl +5%SMC+6%SMP-I +1%SMP-II+ 2%GFT-1 +0.7%Na2SO3；

b.2#体系配方：1%钠土+2%海泡+15%NaCl+1%GHJ-1+6%SMP-Ⅰ+1%SMP-Ⅱ+4%SMC+2%GFT-1 +0.7%Na2SO3；

c.3#体系配方：1%钠土+1%海泡石+1.5%GHJ-1+5%SMP-1+3%GHTP-1+4%GFT-1+0.7%Na2SO3+5%SMC+ 0.3%JNL+0.5%BOSST，ρ=1.5g/cm3；

d. 220℃热滚高温高压滤失量测定条件为 200℃，3.5MPa；240℃热滚高温高压滤失量测定条件：220℃，3.5MPa。

由表 2、3 可看出，本文合成的聚合物高温护胶剂 GHJ-1 与目前国内常用的抗高温降滤失剂相比具有明显优势。加入该产品与磺化处理剂一起使用时钻井液体系抗温最高可达 240℃，主要原因如下：

（1）GHJ-1 分子的主链和侧链的热稳定性强，不易发生高温降解；

（2）GHJ-1 分子与粘土的吸附主要是静电吸附，吸附稳定性好，保证了添加剂在高温

下的吸附量，处理剂的高温解吸效应弱；

（3）GHJ-1 分子的水化基团是磺酸基，其高温去水化作用弱，保证了在高温下给粘土带来足够的水化膜，提高了粘土胶体颗粒的聚结稳定性；

（4）GHJ-1 相对分子质量较高，不仅具有抗高温降滤失性能，还能对其它处理剂起到一种高温保护作用，减弱其它处理剂受高温作用的影响。

3.2 抑制性

主要进行了膨胀性实验和分散实验。

（1）膨胀性实验

称取 10.00g 过 100 目筛的泥页岩粉（南堡 1-1 井 2392～2394m 岩心），在压力机上制得压片（压力 4 MPa，时间 5min）。把压片放入页岩膨胀仪中，加入蒸馏水与不同试液，测定浸泡过程中的线性膨胀高度，实验时间为 16h。泥页岩的膨胀量越小，说明钻井液的抑制粘土水化膨胀的能力越强；反之则越差。

实验试液编号如下，实验结果见图 8。

1# 蒸馏水

2# 0.3%GHJ-1 水溶液

3# 2%低荧光磺化沥青 DYFT-1

4# 2%磺化酚醛树脂 SMP-1

5# 2%抗盐抗高温降滤失剂 SJ-1

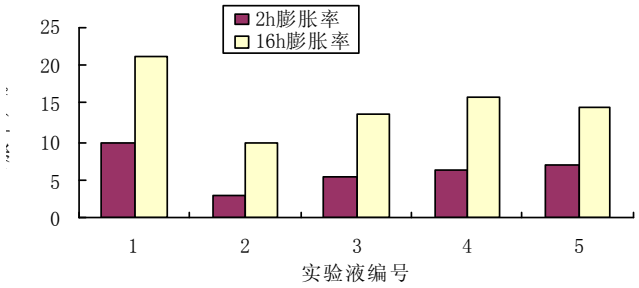


图 8 抑制膨胀实验结果

从图 8 可看出，线性膨胀率随时间而增加，各处理剂溶液膨胀高度均小于蒸馏水。GHJ-1 与其它几种常用的处理剂相比效果最好，因此，GHJ-1 具有较强的抑制泥页岩水化膨胀能力。

（2）页岩分散回收率实验

分别取 50g(m1)6～10 目钻屑于老化罐中，分别加入 350mL 清水和不同试液，在 77℃下滚动 16h。待自然冷却后，倒出实验液体与岩屑，用清水冲洗，过 40 目筛，将筛上的钻屑于 105℃下干燥 2h，称其质量(m2)。计算回收率（(m2/ m1)×100%）。实验结果见表 4。

表 4 页岩滚动分散回收率实验数据

序号	实验浆组成与实验条件	40 目筛余 g	回收率 %
1#	1%钠土+2%海泡石基浆	2.01	4.03
2#	1%钠土+2%海泡石基浆+6%SMP-1+1%SMP-2 +4%SMC+2% GFT-1 +0.7%Na_2SO_3+15%NaCl，77℃×16h	35.31	70.62
3#	1%钠土+2%海泡石基浆+1.5%GHJ-1 +6%SMP-1 +1%SMP-2 +4%SMC +2%GFT-1+0.7%Na_2SO_3+15%NaCl，77℃×16h	47.46	94.92
4#	1%钠土+1%海泡石基浆+1.5%GHJ-1+6%SMP-1 +1%SMP-2 +4%SMC +2%GFT-1+0.7%Na_2SO_3，220℃×16h	42.42	84.84

由实验结果可见，钻屑在基浆中的回收率仅 4.03%，在钻井液体系中的回收率均较高，其中磺化钻井液体系的回收率为 70.62%，而在磺化体系的基础上加入 1.5%GHJ-1 后的钻井液体系回收率达到了 94.92%，在 220℃高温下滚动 16h，其回收率仍高达 84.84%，说明 GHJ-1 对泥页岩具有较强的包被抑制分散能力。

3.3 抗盐能力

在钻井过程中，不可避免地会遇到盐岩层或盐水层。因此，钻井液体系要具有较好的抗盐能力，本文以降滤失剂的抗盐析能力作为降滤失剂的抗盐能力的一个衡量指标。配制 0.5%的 GHJ-1 水溶液，取 1mLGHJ-1 溶液分别加入不同浓度的盐水中，观察盐水是否变浑浊。如果浑浊说明处理剂已经发生盐析。实验结果见图 5。从图 5 可知，GHJ-1 只是在饱和盐水中出现轻微混浊。

表 5 GHJ-1 抗盐析实验结果

实验序号	1	2	3	4	5	6
饱和盐水体积，mL	5	8	11	13	14	15
蒸馏水体积，mL	10	7	4	2	1	0
GHJ-1 溶液体积，mL	1	1	1	1	1	1
沉淀现象	无	无	无	无	无	微浑浊
体系盐度，%	11.25	18	24.75	26.2	33.6	33.7

3.4 抗钙能力

Ca^{2+}侵入钻井液中会对体系性能产生影响，表现为滤失量增大，流变性变差。因此，高温护胶剂 GHJ-1 的抗钙能力也是评价的一项重要指标。配制 0.5%的 GHJ-1 溶液，再配制 5%的氯化钙溶液，在一定量的 5%氯化钙溶液中加入不同量的蒸馏水和 1mLGHJ-1 溶液，观察是否发生浑浊现象，以此来衡量 GHJ-1 的抗钙能力，实验结果如表 6 所示。由表 6 数据可看出，当 $CaCl_2$ 浓度达到 15000mg/L 时出现浑浊。由此可见，本产品抗钙可以达到 12.5g/L。因为 GHJ-1 的亲水基主要是磺酸基，与 Ca^{2+}不发生沉淀反应，且其亲水性极强，因此，GHJ-1 具有较强的抗盐、钙能力。实验也发现，GHJ-1 在含 15%～30%NaCl、1%$CaCl_2$ 的钻井液体系中各项性能良好。

表 6 GHJ-1 抗钙能力实验结果

序号	1	2	3	4	5	6
5%$CaCl_2$ 体积，mL	0.5	1	1.5	2	2.5	3
蒸馏水体积，mL	8.5	8	7.5	7	6.5	6
GHJ-1 溶液体积，mL	1	1	1	1	1	1
沉淀现象	无	无	无	无	无	浑浊
$CaCl_2$ 浓度，mg/L	2500	5000	7500	10000	12500	15000

4 结论

（1）钻井液高温胶体稳定性是高温流变性和滤失造壁性的基础。高质量滤饼的形成与钻井液胶体颗粒的表面水化膜厚度、Zeta 电位、粒径分布和聚结稳定性直接相关，而向钻井液中加入具有高温护胶作用的降滤失剂或流型调节剂是保持钻井液胶体稳定性的关键。

（2）通过自由基加成聚合反应合成高温护胶剂 GHJ-1 的反应条件为：反应温度为 60℃、反应时间为 5h、引发剂用量为 0.2%、AMPS 用量为反应物总质量的 25%、反应物浓度为 25%～30%、反应体系 pH 值为 7。

（3）性能评价实验结果表明，GHJ-1 高温护胶能力强、降滤失效果好，抗温可达 240℃，抗盐可以达到 33.6%，抗钙可以达到 12.5g/L。

（4）GHJ-1 与深井常用的磺化类处理剂配伍性良好，通过协同作用能大幅度提高钻井

液体系的高温稳定性，在增加很少成本的情况下就达到使钻井液体系大幅度提高抗温性能的目的。

参考文献

[1] 吉永忠，张熙，于永刚，等．深井聚合物高密度钻井液处理剂 CUD 研制与应用[J]．油田化学，1999，22（2）：54-56．

[2] 马喜平．钻井液用聚合物处理剂的开发应用现状展望[M]．辽宁大连：大连出版社，2000：223-224．

[3] A.Audiert,J.-F.Argillier,Thermal stability of sulfonated polymers,SPE 28953,1995.

[4] 夏俭英．钻井液有机处理剂[M]．山东东营：石油大学出版社，1991．

[6] Perricone,A.C..,Vinyl Sulfonate Copolymers for High-Temperature Filtration Control of Water-Based Muds,SPE13455,1986.

[7] 王善琦．高分子化学原理[M]．第一版．北京：北京航空航天大学出版社，1993：21-41．

[8] 唐培堃．精细有机合成化学及工艺学[M]．第二版．天津：天津大学出版社，2002：348-358．

[9] 全国塑料标准化技术委员会，GB1200．5．1-89，聚丙烯酰胺特性粘数测定方法，1989-12-2．

[10] 梁为民．凝聚与絮凝[M]．北京：冶金工业出版社，1987：21-25.

[11] 罗文利，牛亚斌，欧阳坚，等．二甲基二烯丙基氯化胺与丙烯酰胺水溶液共聚合[J]．油田化学，1998，15（3）：193-196．

[12] 张爱华，许振举，孙孝恭，等．CN 1051366，1991．

[13] 徐雄立．AM-DMDAAC 共聚物的合成[J]．合成化学，2003，11（5）：509-512．