

УДК 66.097.7+553.983+678.765.8+621.643.251

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА ОЛЕАТ-ДИЭТИЛАМИН-ЭПИХЛОРИДИН В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА НАБУХАНИЯ ГЛИН ПРИ ДОБЫЧЕ СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ И ГАЗА

© 2018 г. Yan-Long Wang<sup>1,2</sup>, Qi-Bin Yan<sup>1,\*</sup>, Zhen Guo<sup>2</sup>, Gang Guo<sup>3,4</sup>,  
Qiang Deng<sup>2</sup>, Jie Zhang<sup>2</sup>, Gang Chen<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu, China*

<sup>2</sup>*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, China*

<sup>3</sup>*Research Institute of Oil and Gas Technology, Changqing Oilfield Company, Xi'an, China;*

<sup>4</sup>*National Engineering Laboratory of Low-permeability Oil and Gas Field Exploration and Development, Changqing Oilfield Company, Xi'an, China*

*E-mail: yqb2640@sina.com; gangchen@xsyu.edu.cn*

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Синтезированный сополимер олеат-диэтиламин-эпихлоридин был исследован в качестве ингибитора набухания глины методами определения линейного расширения бентонита, объемного содержания гидратированного бентонита в растворах после центрифугирования, визуальной оценки набухания глиняных шариков в буровом растворе на водной основе. Эффективность ингибирования набухания бентонита в растворе сополимера концентрацией 1.5 мас.% составляет 89.7%. Она подтверждается также результатами визуальной оценки поведения глиняных шариков в водном растворе сополимера. Синтезированный сополимер и модифицированный крахмал проявляют синергизм в снижении показателя фильтрации бурового раствора на водной основе. Высокую эффективность синтезированного сополимера как ингибитора глины можно объяснить способностью регулировать размер частиц бентонита. Механизм ингибирования полиаминовой соли исследован методами термогравиметрии и сканирующей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** сополимер олеат-диэтиламин-эпихлоридин, сланец, набухание, размер частиц, ингибирование глин.

**DOI:** 10.7868/S0028242118020120

В последние годы объем добычи нефти и газа из сланцевых пород неуклонно растет, однако проблема гидратации и набухания сланцев до сих пор не решена [1–3]. Длительный контакт сланца (с высоким содержанием монтмориллонита) с буровым раствором на водной основе может привести к быстрому набуханию и диспергированию глины [4]. При разработке месторождений сланцевой нефти и сланцевого газа широко применяются ингибиторы глин [4, 5]. Однако по соображениям экологической безопасности использование некоторых реагентов нежелательно [6].

В настоящее время внимание исследователей привлекают органические амины, эффективно ингибирующие набухание глин [7, 8]. Ингибиторы этого типа успешно применяются во всем мире, благодаря высокой эффективности, стабильным реологическим свойствам, отличной смазывающей способности и т.д. [9, 10].

В настоящей работе синтезирован привитой сополимер олеат-диэтиламин-эпихлоридин, который был протестирован в качестве ингибитора набухания глины комплексом методов, включая определение линейного расширения бентонита, объемного содержания гидратированного бентонита в растворах после центрифугирования, визуальную оценку набухания глиняных шариков в буровом растворе на водной основе, анализ распределения частиц бентонита по размерам. Методами термогравиметрии бентонита и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследован механизм ингибирования.

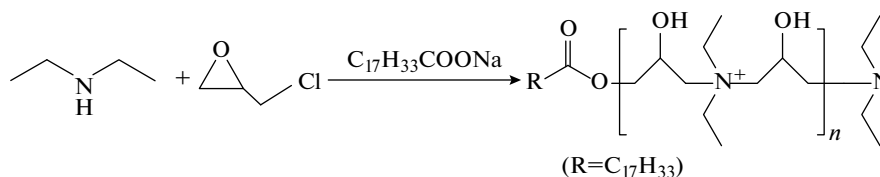
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтезов использовали диэтиламин и олеат натрия (Sinopharm Chemical Reagent Co., Китай), эпихлоридин (Tianjin Kemiou Chemical Reagent Co. Ltd., Китай), бентонит (Changqing

Chemical Engineering Group Co., Ltd., Китай), модифицированную ксантановую камедь и модифицированный крахмал местных производителей.

**Синтез сополимера.** В этаноле растворяли олеат натрия и эпихлоргидрин в мольном отношении 1:1, вводили иодид калия в качестве

катализатора, перемешивали 2 ч при кипячении. К смеси добавляли эпихлоргидрин и диэтиламин в мольном отношении 1:1, кипячение продолжали еще 2 ч. Продукт отделяли от растворителя под вакуумом. Суммарная реакция представлена схемой:



**Изучение ингибирования глины.** Определяли степень набухания бентонита согласно стандарту нефтегазовой отрасли Китая SY/T6335-1997. Дополнительно определяли объемное содержание гидратированного бентонита в растворах после центрифугирования согласно стандарту нефтегазовой отрасли Китая SY/T5971-1994. Визуальную оценку поведения глиняных шариков в буровом растворе проводили согласно [11, 12].

**Оценка свойств бурового раствора.** В 350 мл воды с определенным содержанием ингибитора диспергировали 4 мас.% бентонита по известной методике [13]. Реологические свойства и фильтрацию раствора исследовали с помощью вискозиметра ZNN-D6S. В соответствии с национальным стандартом Китая GB/T 16783.1-2006 рассчитывали кажущуюся вязкость, пластическую вязкость, напряжение сдвига, отношение напряжения сдвига к пластической вязкости, фильтрацию по API.

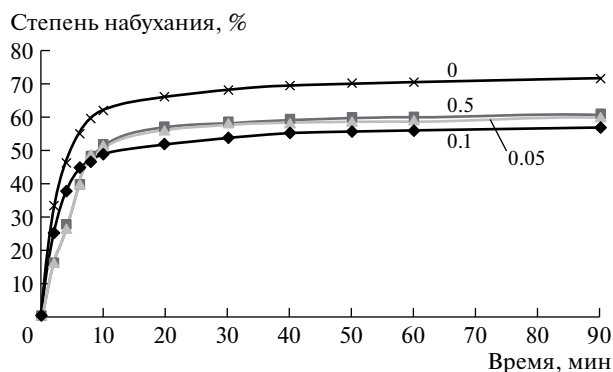
**Распределение частиц по размерам.** Готовили дисперсию, содержащую 4 мас.% бентонита в воде (ингибитор вводили вместе с бентонитом). Дисперсию перемешивали 20 мин и выдерживали 24 ч для гидратации. В другой серии экспериментов ингибитор вводили в дисперсию после 24-часовой гидратации, после чего дисперсию перемешивали 20 мин. Распределение частиц бентонита по размерам определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц LS-13320 (Beckman Coulter, Inc., США), работающего по принципу светорассеяния.

**Термогравиметрия и сканирующая электронная микроскопия.** Бентонит диспергировали в воде или растворе ингибитора в течение 24 ч, отделяли и высушивали при 105 °С, после чего исследовали методами термогравиметрии и сканирующей электронной микроскопии. Термогравиметрию

проводили на анализаторе TGA/DSC1/1600 METTLER TOLEDO. Морфологию поверхности частиц бентонита изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа SU6600 (Hitachi).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Ингибирование набухания глины.** Временные зависимости изменения степени набухания бентонита при разных концентрациях сополимера приведены на рис. 1. Вне зависимости от добавления ингибитора, бентонит существенно набухает в первые 10 мин. Степень набухания минимальна при концентрации ингибитора 0.1 мас.%. Предварительно можно заключить, что сополимер эффективно предотвращает гидратацию и набухание бентонита. Ингибирование определяется адсорбцией молекул сополимера на поверхности частиц глины за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. В результате длинные алкильные цепи ингибитора создают гидрофобный барьер. Поскольку



**Рис. 1** Изменение степени набухания бентонита во времени при концентрации сополимера, мас.%. 1—0, 2—0.05, 3—0.1, 4—0.5.

эффективность ингибирования зависит от многих факторов, степень набухания нелинейно зависит от концентрации сополимера.

Изменение глиняных шариков в водном растворе является более индивидуальным способом оценки ингибирующих свойств реагента. Глиняные шарики погружали в чистую воду и 0.1 мас.% раствор ингибитора. На рис. 2 приведены фотографии шариков после гидратации в течение 24 ч. Видно, что поверхность шарика, погруженного в чистую воду, рыхлая, шарик увеличился в размерах. В то же время, шарик, погруженный в раствор ингибитора, почти не увеличился в размерах, имеет гладкую поверхность без трещин, что свидетельствует о высокой ингибирующей способности сополимера. Полученный эффект можно объяснить образованием поверхностной адсорбционной пленки молекул ингибитора на частицах глины, блокирующей проникновение воды внутрь частиц и предотвращающей гидратацию глины.

Определение объемного содержания гидратированного бентонита в растворах после центрифугирования (рис. 3) показало, что эффективность

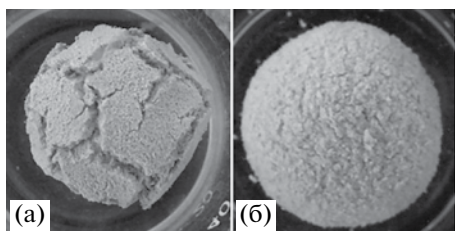


Рис. 2. Внешний вид глиняных шариков, погруженных в воду (а) и в 0.1%-ный раствор сополимера (б) на 24 ч.



Рис. 3. Зависимость эффективности ингибирования набухания глины от концентрации сополимера.

ингибирования значительно возрастает при повышении концентрации сополимера до 1.5 мас.%, а затем немного снижается. Эффективность 1.5%-ного раствора ингибитора максимальна и составляет 89.7%.

**Реологические свойства и фильтрация буровых растворов.** В таблице приведены реологические и фильтрационные характеристики различных буровых растворов на водной основе. Вязкость и напряжение сдвига растворов, содержащих сополимер, ниже, чем аналогичные показатели контрольных образцов. Ксантановая камедь и модифицированный крахмал не оказывают влияния на вязкость бурового раствора. Следует отметить, что сополимер и модифицированный крахмал проявляют синергизм в отношении снижения фильтрации раствора. Однако сополимер не очень хорошо сочетается с ксантановой камедью. Реологические показатели всех буровых растворов, содержащих добавки, возрастают с повышением температуры, тогда как фильтрация раствора, содержащего 2 мас.% крахмала и 0.1 мас.% ингибитора, почти не зависит от температуры и составляет 4.7 мл при 150 °С. При каждой исследованной температуре фильтрация раствора, содержащего ингибитор, была значительно меньше фильтрации раствора, содержащего только крахмал. Важно отметить, что сополимер повышает эффективность полисахаридов (крахмала и камеди) при высоких температурах, по крайней мере, при 150 °С. Таким образом, синтезированный сополимер является привлекательным ингибитором глин.

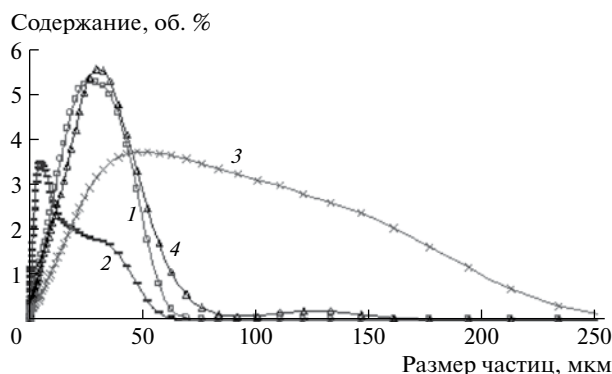
**Распределение частиц по размерам.** На рис. 4 приведено распределение по размерам частиц бентонита — исходного и гидратированного в воде и растворе сополимера. Средний размер частиц гидратированного бентонита составляет 12.15 мкм, исходного — 43.07 мкм. Добавление сополимера в суспензию перед диспергированием бентонита приводит к увеличению среднего размера частиц до 60.71 мкм. Введение сополимера в суспензию после диспергирования бентонита способствует увеличению среднего размера частиц до 41.06 мкм, вероятно вследствие флокуляции.

**Термогравиметрический анализ.** На термограммах бентонита, выдержанного в чистой воде и растворе сополимера, наблюдается несколько участков потери массы (рис. 5). Основные различия в поведении двух образцов бентонита при нагревании наблюдаются ниже 300 °С. Вероятно, они связаны с потерей физически или химически адсорбированной воды. В интервале 25–300 °С потеря массы контрольного образца бентонита составляет 6.26%, тогда как

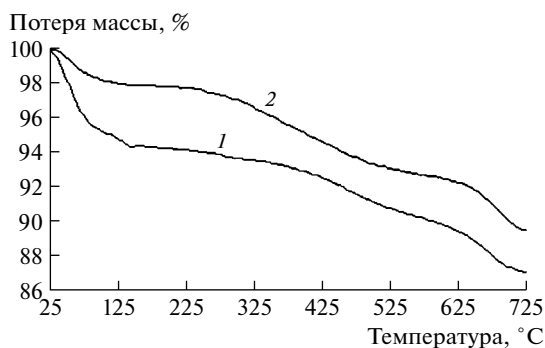
## Влияние сополимера на реологические свойства и фильтрацию буровых растворов

$T, ^\circ\text{C}$	Добавки к буровому раствору	Кажущаяся вязкость, $\text{мПа} \cdot \text{с}$	Пластическая вязкость, $\text{мПа} \cdot \text{с}$	Напряжение сдвига, Па	$\text{УР}/\text{PV}^*$ , $\text{Па}/(\text{мПа} \cdot \text{с})$	Фильтрация, мл
25	Без добавок	3.6	2.1	1.4	0.6813	12.0
	0.1% сополимера	4.0	2.6	1.3	0.5110	13.4
	2% модифицированной ксантановой камеди	7.2	3.0	4.1	1.3627	7.0
	2% модифицированной ксантановой камеди + 0.1% сополимера	7.3	4.4	2.8	0.6271	8.4
	2% модифицированного крахмала	8.2	4.8	3.3	0.6813	6.0
	2% модифицированного крахмала + 0.1% сополимера	9.3	6.2	3.0	0.4780	3.8
120	Без добавок	2.6	1.8	0.7	0.3974	14.0
	0.1% сополимера	2.1	1.7	0.4	0.2405	16.2
	2% модифицированной ксантановой камеди	5.9	5.3	0.5	0.0868	11.5
	2% модифицированной ксантановой камеди + 0.1% сополимера	5.4	3.6	1.7	0.4826	14.0
	2% модифицированного крахмала	11.2	8.8	2.2	0.2555	7.0
	2% модифицированного крахмала + 0.1% сополимера	10.2	7.8	2.2	0.2883	5.2
150	Без добавок	3.1	2.9	0.1	0.0352	16.5
	0.1% сополимера	2.8	2.4	0.3	0.1278	17.5
	2% модифицированной ксантановой камеди	5.3	3.4	1.8	0.5411	17.5
	2% модифицированной ксантановой камеди + 0.1% сополимера	6.6	3.0	3.6	1.1923	16.6
	2% модифицированного крахмала	6.9	4.1	2.8	0.6730	11.2
	2% модифицированного крахмала + 0.1% сополимера	9.8	6.2	3.5	0.5605	4.3

\*Отношение напряжения сдвига к пластической вязкости.



**Рис. 4.** Распределение по размерам частиц бентонита: 1 – исходного; 2 – гидратированного; 3 – гидратированного с добавлением сополимера перед гидратацией; 4 – гидратированного с добавлением сополимера после гидратации.



**Рис. 5.** Кривые TGA бентонита, выдержанного в воде (1) и растворе сополимера (2).

бентонита, выдержанного в растворе сополимера, — лишь 2.92%. Таким образом, адсорбция сополимера на поверхности бентонита уменьшает содержание воды в образце. Потеря массы выше 300 °C связана с деструкцией органических соединений на поверхности частиц глины.

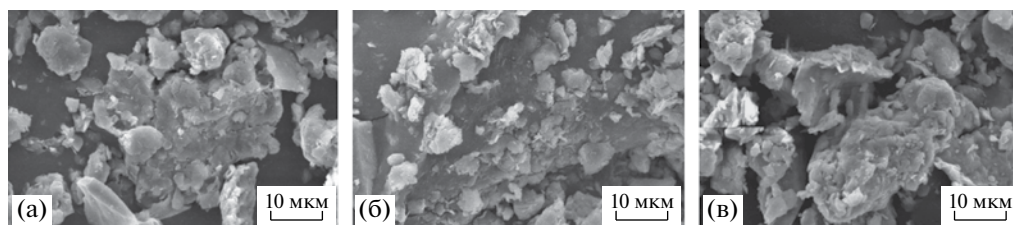
#### Морфология поверхности частиц бентонита.

На рис. 6а приведено СЭМ-изображение образца

исходного бентонита, на рис. 6б — бентонита после выдерживания в воде, на рис. 6в — бентонита после выдерживания в растворе сополимера. После гидратации в чистой воде размер частиц бентонита уменьшился, тогда как размер частиц бентонита после выдерживания в растворе сополимера сравним с размером частиц исходного бентонита. Можно предположить, что помимо электростатического взаимодействия, между амидными и гидроксильными группами сополимера и функциональными группами поверхности глинистых частиц возникают водородные связи, что способствует уменьшению сродства поверхности глины к воде. Это, в свою очередь, ограничивает набухание и гидратацию глинистых минералов [10].

Таким образом, был синтезирован сополимер олеат-эпихлоргидрин-диэтиламин, ингибирующий гидратацию и набухание бентонита. Эффективность ингибирования достигает 89.7% в водном растворе с концентрацией сополимера 1.5 мас.%. Визуальное наблюдение за гидратацией глиняных шариков показало, что сополимер существенно сдерживает увеличение размера и растрескивание их поверхности. В буровых растворах на водной основе сополимер совместим с модифицированным крахмалом и при высоких температурах повышает его эффективность, снижая фильтрацию бурового раствора. Механизм ингибирования можно объяснить образованием водородных связей между молекулами сополимера и поверхностью глинистых частиц. В результате уменьшается сродство поверхности к воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Китая (50874092) в рамках программы научных исследований, финансируемой Департаментом образования провинции Шэньси (16JS093).



**Рис. 6.** СЭМ-изображения бентонита: исходного (а), гидратированного в воде (б) и растворе сополимера (в).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Retz R.H., Friedheim J., Lee L.J., Welch O.O.* An environmentally acceptable and field-practical, cationic polymer mud system. Paper SPE23064, Offshore Europe Conf. Held in Aberdeen, 3–6 September, 1991.
2. *Sheu J.J., Perricone A.C.* Design and synthesis of shale stabilizing polymers for water-based drilling fluids. Paper SPE18033, Annual Technical Conf. and Exhibition, Texas, 2–5 October, 1988.
3. *Stamatakis E., Thaemlitz C.J., Coffin G., Reid W.* A new generation of shale inhibitors for water-based muds. SPE/IADC29406, 1995 SPE/IADC Drilling Conf. Held in Amsterdam, Amsterdam. 1995.
4. *Steiger R.P., Leung P.K.* Qualitative determination of the mechanical properties of shales. Paper SPE18024, SPE Drilling Engineering. 1992. V. 7. № 3. P. 181.
5. *van Oort E.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2003. V. 38. P. 213.
6. *Patel A.D.* Design and development of quaternary amine compounds: shale inhibition with improved environmental profile, Paper SPE121737, International Symposium on Oilfield Chemistry, 2009. P. 20.
7. *Chen G., Yan J., Li L.L., Zhang J., Gu X.F., Song H.* // Appl. Clay Sci. 2017. V. 138. P. 12.
8. *Qu Y.Z., Lai X.Q., Zou L.F., Su Y.N.* // Appl. Clay Sci. 2009. V. 44. P. 264.
9. *Doonechaly N.G., Tahmasbi K., Davani E.* Development of high-performance water-based mud formulation based on amine derivatives, Paper SPE121228, Presented at Intern. Symp. on Oilfield Chemistry, 2009. P. 21.
10. *Qiu Z.S., Zhong H.Y., Huang W.A.* // Acta Petrolei Sinica. 2011. V. 32. P. 678.
11. *Cai D., Zhang J., Chen G.* // Oilfield Chem. 2014. V. 31. P. 5.
12. *Zhang J., Zhang Q., Chen G.* // Tech. & Dev. Chem. Ind. 2013. V. 42. P. 1.
13. *Zhang J., Cai D., Chen G.* // Nat. Gas Ind. 2014. V. 34. P. 85.