

文章编号: 1000-0747(2018)01-0157-04 DOI: 10.11698/PED.2018.01.17

单乙醇胺对水基钻井液体系中淀粉热稳定性的影响

NASIRI Alireza¹, NIK Mohammad Amin Sharif², HEIDARI Hamidreza³,
VALIZADEH Majid¹

(1. Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran; 2. School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran; 3. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran)

摘要: 为了提高水基钻井液体系中淀粉的热稳定性, 在其中添加单乙醇胺, 并对其效果进行了室内实验研究。研究表明, 单乙醇胺的存在使钻井液的表现黏度、塑性黏度、动切力、静切力等提高, 且显著降低了钻井液的滤失速率, 减小了泥饼厚度。通过与淀粉聚合物建立氢键, 单乙醇胺的存在可以避免高温下淀粉的水解, 提高淀粉的热稳定性。淀粉作为天然聚合物可以提高钻井液流变性能、降低滤失量, 但其发挥作用的最高温度仅为 121 °C, 而单乙醇胺会使淀粉的耐温提高至 160 °C。单乙醇胺存在最佳浓度, 高于最佳浓度时, 其功效会下降。图 12 参 14

关键词: 单乙醇胺; 淀粉; 钻井液添加剂; 水基钻井液; 热稳定性

中图分类号: TE254

文献标识码: A

Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system

NASIRI Alireza¹, NIK Mohammad Amin Sharif², HEIDARI Hamidreza³, VALIZADEH Majid¹

(1. Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran; 2. School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran; 3. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran)

Abstract: To improve the thermal stability of starch in water-based drilling fluid, monoethanolamine (MEA) was added, and the effect was investigated by laboratory experiment. The experimental results show that the addition of monoethanolamine (MEA) increases the apparent viscosity, plastic viscosity, dynamic shear force, and static shear force of the drilling fluid, and reduces the filtration rate of drilling fluid and thickness of mud cake apparently. By creating hydrogen bonds with starch polymer, the monoethanolamine can prevent hydrolysis of starch at high temperature. Starch, as a natural polymer, is able to improve the rheological properties and reduce filtration of drilling fluid, but it works only below 121 °C. The MEA will increase the thermal stability of starch up to 160 °C. There is a optimum concentration of MEA, when higher than this concentration, its effect declines.

Key words: monoethanolamine; starch; drilling fluid additives; water-based drilling fluid; thermal stability

引用: NASIRI A, NIK M A S, HEIDARI H, 等. 单乙醇胺对水基钻井液体系中淀粉热稳定性的影响[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(1): 157-160.

NASIRI A, NIK M A S, HEIDARI H, et al. Influence of monoethanolamine on thermal stability of starch in water based drilling fluid system[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(1): 157-160.

0 引言

要确保钻井作业成功就要选择适当的钻井液, 作业中使用的钻井液的组成根据具体情况和需求确定^[1]。聚合物是钻井液的添加剂之一, 特殊的特性使它们成为钻井液不可或缺的组分。由于在水中的溶解度较高, 淀粉是广泛应用于钻井工业中的天然聚合物。淀粉的主要作用是减少失水。此外, 淀粉在水中会发生膨胀, 能够提高流体的黏度。淀粉的主要缺点之一是在高温高压条件下会失效。相关学者已经就改善淀粉热稳定性进行了许多研究^[2]。ZHANG C G^[3-4]首次使用预胶化淀粉作为添加剂来改善钻井液流变性能。WURZBURG

O B^[5]研究利用醚化淀粉来提高钻井液中淀粉的溶解度和钻井液黏度。LIU X 等^[6-8]研究了通过增加支链淀粉的含量来提高淀粉热稳定性^[6-8]。由于越来越多钻进深度较深、压力和温度较高的油藏得到开采^[9], 需要进一步提高钻井液中淀粉的热稳定性。因此, 本文尝试通过添加新型添加剂单乙醇胺 (MEA) 来提高水基钻井液体系中淀粉的热稳定性, 并进行室内实验研究。

1 实验介绍

1.1 单乙醇胺制备

单乙醇胺是液氨与环氧乙烷反应产生的物质 (见图 1)。反应过程中需要 5~7 MPa 的系统压力来保持

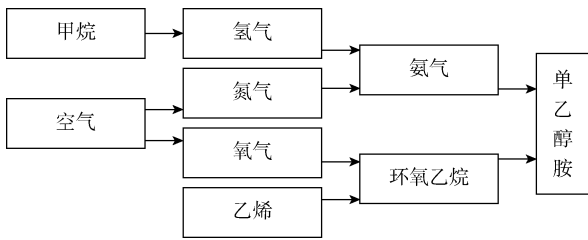


图1 利用甲烷和空气制备单乙醇胺的过程^[10]

氨以液体形式存在。氨分别与1个、2个或3个环氧乙烷分子反应，生成单乙醇胺、二乙醇胺（DEA）和三乙醇胺（TEA）。氨与环氧乙烷的比例对反应产物起决定性作用，增加氨的占比会产生更多的MEA。反应结束后，从系统中除去过量的氨并蒸馏出水分。之后，如图2所示，3种乙醇胺通过3个单独的蒸馏步骤彼此分离^[10-12]。单乙醇胺样品如图3所示。

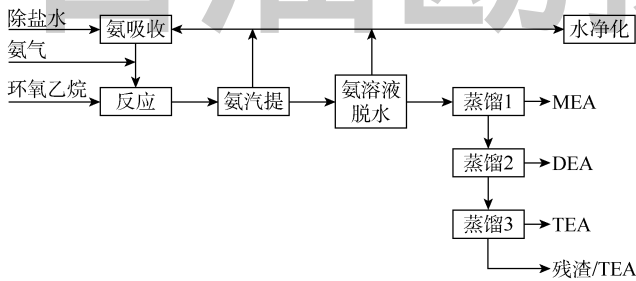


图2 MEA 蒸馏提纯步骤^[10]



图3 单乙醇胺样品

1.2 钻井液滤失速率测量

使用 API 压滤装置^[13]确定钻井液的滤失速率，即在室温、0.69 MPa 压力下测量 30 min 内钻井液液相从标准滤纸通过的速度以及滤纸上泥饼的厚度。

1.3 淀粉结构

淀粉主要由直链淀粉和支链淀粉这两种聚合物组成。占比约为 25% 的直链淀粉具有线性网络，如果在水中溶解会使流体凝胶化。占比约为 75% 的支链淀粉

具有分支形式网络，不容易使流体凝胶化。通常，淀粉不能在低于 94 °C 的温度下改善钻井液流变性，因为这是溶解淀粉颗粒和分离聚合物所需的最低温度。实验表明，淀粉可以在 121 °C 下保持其结构完整性。在更高温度下，直链淀粉和支链淀粉单体间的键断裂并转化成吡喃葡萄糖（C₆H₁₀O₅）单体^[2,14]，淀粉失效。

1.4 钻井液样品组成

在制备不同钻井液样品时均使用 350 mL 浓度为 4% 的 NaCl 盐水，均添加 697.6 g 重晶石用于提高钻井液密度（密度均为 2.16 g/cm³），均添加 14 g 淀粉用于改进钻井液的流变参数和降低钻井液的滤失速率，溶解时间为 20 min。不同钻井液样品中 MEA 浓度分别为 0、0.5%、1.0%、2.0% 和 4.0%。

2 实验结果及讨论

2.1 MEA 对钻井液流变性能和滤失速率的影响

宾汉塑性流变模型中的动切力和塑性黏度是衡量流体压力损失的有效参数，也是研究环空流体流动特性的合适指标，如果其值较低会降低钻井液的携屑能力和环空中钻井液的性能。由图4可知，在温度为 121、149 和 160 °C 时，随着 MEA 浓度的增加塑性黏度先增加后降低，而在 177 °C 时则相反。这表明 MEA 能够将淀粉的耐温提高到 160 °C，显著改善淀粉的热稳定性，且 MEA 最佳浓度为 2%。由图5可知，不含 MEA 的钻井液只能在 121 °C 以下保持其性能，温度升至 149 °C 时钻井液动切力降为零。这说明不添加 MEA 时淀粉只能在低于 121 °C 的温度下发挥其功效。而添加 MEA 后钻井液的动切力提高。

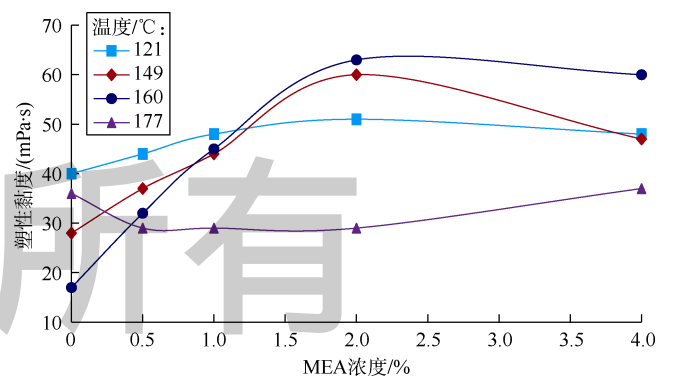


图4 不同 MEA 浓度和温度条件下的塑性黏度

由图6可知，总体上表观黏度随着 MEA 浓度的增加而增加，且 MEA 最佳浓度为 2%。

静切力用于表征钻井液形成凝胶的能力，反映了其悬浮能力。由图7和图8可知，添加 MEA 后钻井液

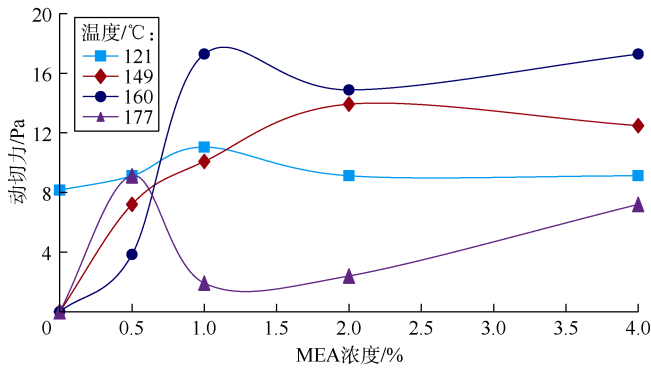


图5 不同MEA浓度和温度条件下的动切力

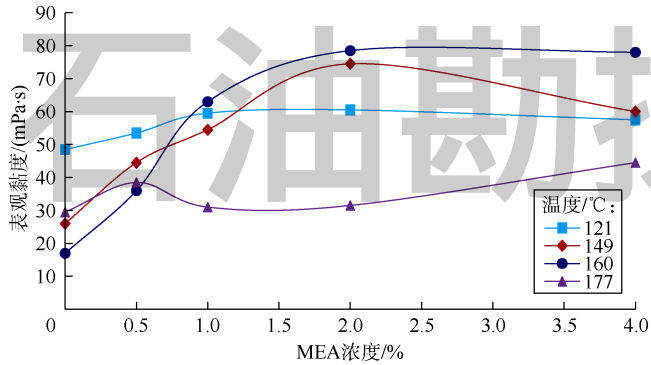


图6 不同MEA浓度和温度条件下的表观黏度

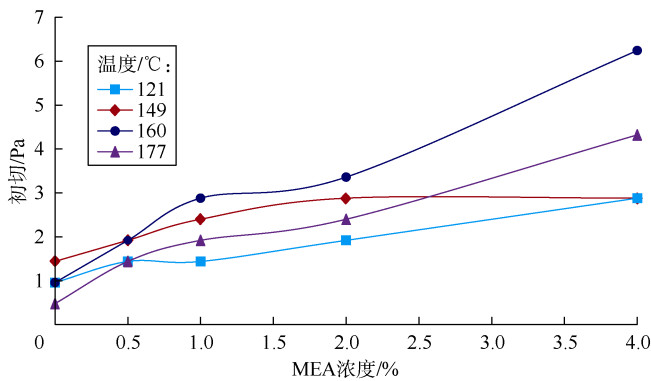


图7 不同MEA浓度和温度条件下的初切

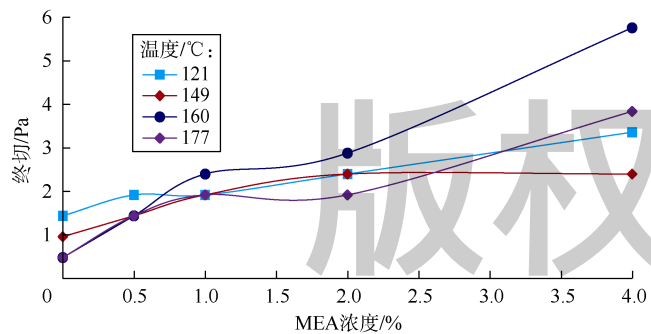


图8 不同MEA浓度和温度条件下的终切

的初切和终切均增加。

考虑到钻井液 pH 值较低会导致管道和钻井设备的腐蚀并增加钻井液黏度，为保证钻井作业成功，有必要监测钻井液 pH 值。由于 MEA 被认为是胺基的弱

碱，所以会将钻井液 pH 值提高到 9~10。图 9 显示，增加 MEA 浓度会使钻井液 pH 值增加，温度高于 160 °C 后 MEA 的功效减弱。

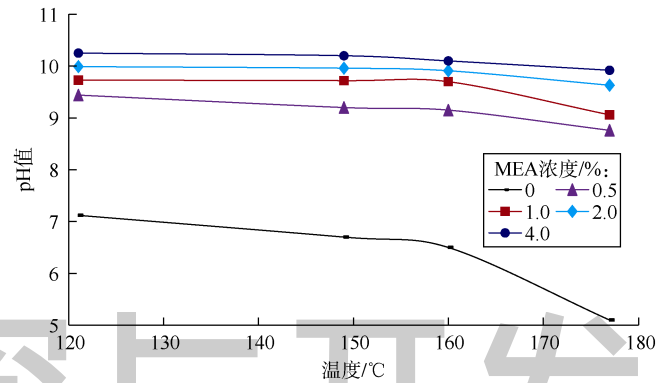


图9 不同MEA浓度和温度条件下的pH值

钻井液的滤失速率是钻井液性能的另一个关键参数。滤失速率大会增加泥饼的厚度，可能会影响钻井作业，甚至会导致卡钻。如图 10 所示，不添加 MEA 时，淀粉只能在不超过 121 °C 的条件下控制滤失速率，在较高温度下则失效。而添加 MEA 后，在 160 °C 时钻井液滤失量也显著降低，且 MEA 浓度为 2% 时效果最好。由图 11 可知，与不添加 MEA 时相比，添加 2% 的 MEA 后泥饼厚度显著减小。

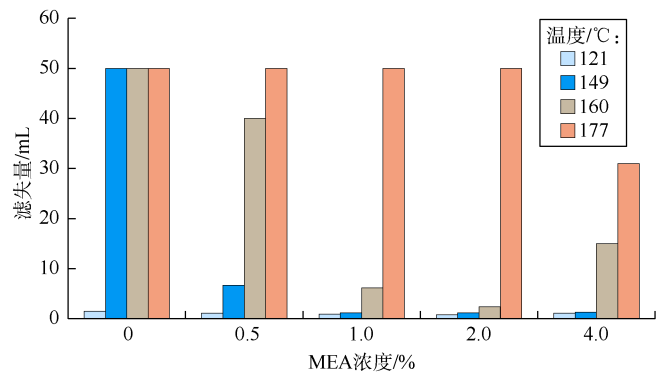


图10 不同MEA浓度和温度条件下的滤失量

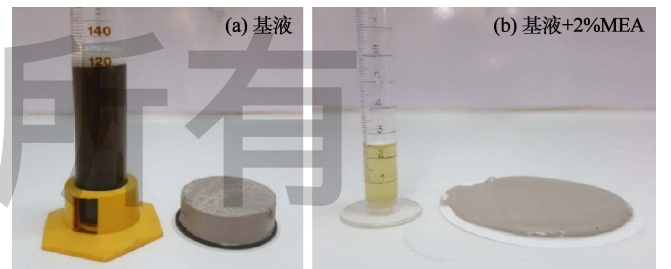


图11 160 °C下不含和含MEA钻井液的滤失量及泥饼厚度

2.2 高温对含 MEA 钻井液黏度的影响

为了研究高温对含 MEA 钻井液黏度的影响，使用了一种高温高压装置——Fann 50 黏度计测定黏度。实验中压力为 1 MPa，恒定转速 150 r/min，温度在 1 h

内从 24 °C 升至 160 °C。如图 12 所示,在温度升高到 54 °C 的过程中,含不同浓度 MEA 的钻井液黏度都有所降低。随着温度继续升高,淀粉完全溶解在水中,因此钻井液黏度显著增加。与不含 MEA 的钻井液相比,MEA 的存在不仅增加了钻井液黏度,还增加了水中淀粉反应的速度。随着温度进一步升高,将破坏淀粉与 MEA 之间的单体键,导致钻井液黏度下降,但与不含 MEA 时相比,含 MEA 钻井液黏度下降更缓慢。在 160 °C 条件下,含 MEA 钻井液的黏度最低降低到 49 mPa·s,而不含 MEA 钻井液的黏度降至 20 mPa·s。因此,MEA 可以提高淀粉在较高温度的热稳定性。这可能是由于 MEA 属于胺,羟基官能团产生氢键并与聚合物链交联,能够在高温下强化聚合物并避免其被破坏。此外,MEA 浓度为 1%~2% 时,钻井液具有较高的最大黏度,在温度较高时黏度值仍较高,且下降缓慢。

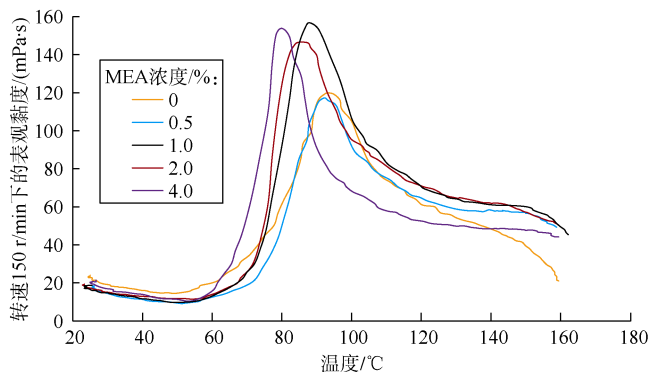


图 12 不同 MEA 浓度和温度条件下的钻井液黏度

2.3 讨论

实验研究表明,MEA 对提高淀粉的热稳定性具有重要作用。在含淀粉的钻井液中,淀粉结构中的 OH 基团与周围的水分子形成氢键,防止聚合物单体的断裂并增加了淀粉的热稳定性。在高于 121 °C 的温度下,因为聚合物单体在较高温下失去强度,钻井液将失去其稳定性且流变性能变差。而 MEA 具有两种类型的氢键: N—H 和 O—H。与高负电荷的氧、氮原子共价键合的氢原子可获得强正电荷,从而产生高强度氢键。添加 MEA 后,构建了淀粉聚合物现有 OH 基团与水分子之间的氢键,从而加强了淀粉聚合物附近的氢键,提高其热稳定性。MEA 具有三维氢键结构,因此添加 MEA 后可以形成淀粉聚合物三维网络,从而增加钻井液黏度。如图 4—图 10 所示,在 MEA 浓度为 4% 时,钻井液的流变性能变差、滤失速率增大。可能是因为 MEA 的主要作用机理是改善和加强淀粉聚合物周围的氢键网络,但是其浓度增加至一定值后不仅不会改善氢键结构,反而会分解氢键并降低淀粉热稳定性。

3 结论

单乙醇胺可用作水基钻井液的新型添加剂以提高淀粉的热稳定性。由于与淀粉形成氢键,单乙醇胺可以提高淀粉的热稳定性,并防止其在较高温下被破坏。实验结果表明,添加单乙醇胺可以改善钻井液的流变参数(包括表观黏度、塑性黏度、动切力、静切力等),显著减小钻井液的滤失速率和泥饼厚度,还能将淀粉的耐温提高至 160 °C。对于本文所使用的钻井液样品,单乙醇胺的最佳浓度为 1%~2%。

参考文献:

- [1] AL-MALKI N, POURAFSHARY P, AL-HADRAMI H, 等. 采用海泡石纳米颗粒控制膨润土基钻井液性能[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(4): 656-661.
- [2] THOMAS D C. Thermal stability of starch and carboxymethyl cellulose-based polymers used in drilling fluids[J]. SPE Journal, 1982, 22(2): 171-180.
- [3] ZHANG C G. Preparation of pregelatinized starch for oilfield drilling[J]. Petroleum Drilling Techniques, 1986, 14(2): 25-29.
- [4] ZHANG C G. Properties of pregelatinized starch for oilfield drilling[J]. Petroleum Drilling Techniques, 1986, 14(3): 44-47.
- [5] WURZBURG O B. Modified starches: Properties and uses[M]. Boca Raton: CRC Press, 1986.
- [6] LIU X, WANG Y, YU L, et al. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions[J]. Starch-Stärke, 2013, 65(1/2): 48-60.
- [7] WARD I, CHAPMAN J W, WILLIAMSON R. New viscosifier for water based muds based on a genetically modified starch[R]. SPE 50723-MS, 1999.
- [8] ISMAIL I, IDRIS A K. The prospect of utilising local starches as fluid loss control agents in the petroleum industry[C]//Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering. Johor, Malaysia: UTM, 1997.
- [9] OGUGBUE C E, RATHAN M P, SHAH S N. Experimental investigation of biopolymer and surfactant based fluid blends as reservoir drill-in fluids[R]. SPE 128839-MS, 2010.
- [10] LUIS P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives[J]. Desalination, 2016, 380: 93-99.
- [11] PREVENTION I P. Control reference document on best available techniques for the manufacture of organic fine chemicals: Ammonia, acids and fertilisers[R]. Seville: European IPPC Bureau, 2007.
- [12] BARA J E. What chemicals will we need to capture CO₂?[J]. Greenhouse Gases Science & Technology, 2012, 2(3): 162-171.
- [13] JAIN R, MAHTO V. Evaluation of polyacrylamide/clay composite as a potential drilling fluid additive in inhibitive water based drilling fluid system[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2015, 133: 612-621.
- [14] HYLKE S, GERHARD S, ALI G. Role of starch in designing nondamaging completion and drilling fluids[R]. SPE 73768-MS, 2002.

第一作者简介: NASIRI Alireza (1969-), 男, 伊朗人, 博士, 伊朗石油工业研究院研发主任, 主要从事钻井、固井及地质力学等方面的研究工作。地址: Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran. E-mail: nasiriar@yahoo.com

联系作者简介: NIK Mohammad Amin Sharif (1990-), 男, 伊朗人, 硕士, 伊朗石油工业研究院研究员, 主要从事钻井液、岩石力学、地质力学等方面的研究工作。地址: School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: m.sharifnik@ut.ac.ir

收稿日期: 2017-09-17 修回日期: 2017-12-06

(编辑 胡苇玮)