



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112877041 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 202110064041.7

(22) 申请日 2021.01.18

(71) 申请人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(72) 发明人 孙金声 黄贤斌 李贺 吕开河  
刘敬平 金家锋 王金堂 白英睿

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 王素平

(51) Int. Cl.

C09K 8/03 (2006.01)

C09K 8/16 (2006.01)

C09K 8/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明提供了一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂及其制备方法与应用,所述抑制剂是通过使用长链有机硅和表面活性剂对纳米颗粒进行疏水改性得到的。上述疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤:搅拌条件下,将纳米颗粒加入溶剂中,之后进行超声分散;待超声结束后,调节体系的pH至9-11,得到混合液A;将有机硅溶液滴加至混合液A中,搅拌进行反应,得到混合液B;将表面活性剂加入混合液B中,搅拌进行反应;反应完成后除去部分溶剂,即得。本发明的抑制剂使用有机硅和表面活性剂双重疏水改性,疏水效果优异,从而具有优异抑制性能、减缓岩石抗压强度性能以及抗温性能。

1. 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂,其特征在于,所述页岩表面水化抑制剂是通过使用长链有机硅和表面活性剂对纳米颗粒进行疏水改性得到的;所述的长链有机硅为长碳链烷基三烷氧基硅烷,所述的长碳链烷基为碳原子数为8-18的直链烷基;所述表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵、二十二烷基三甲基氯化铵或二十二烷基三甲基溴化铵;所述的纳米颗粒为纳米二氧化硅、纳米氧化铝或纳米碳酸钙。

2. 根据权利要求1所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂,其特征在于,所述的长链有机硅为辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷或十八烷基三甲氧基硅烷;所述的纳米颗粒的粒径为20-30nm。

3. 权利要求1-2任一项所述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

(1) 搅拌条件下,将纳米颗粒加入溶剂中,之后进行超声分散;待超声结束后,调节体系的pH至9-11,得到混合液A;

(2) 将长链有机硅溶液滴加至混合液A中,搅拌进行反应,得到混合液B;

(3) 将表面活性剂加入混合液B中,搅拌进行反应;反应完成后除去部分溶剂,得到纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

4. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述溶剂为水和乙醇的混合溶液,混合溶液中水和乙醇的体积比为4~6:1,优选为5:1;所述纳米颗粒的质量与溶剂的体积之比为0.08~0.15g:1mL。

5. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系的pH至9-11。

6. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述长链有机硅溶液是将长链有机硅溶于乙醇中得到的,长链有机硅与乙醇的质量比为5~8:10~30,长链有机硅与纳米颗粒的质量比为5~8:10~15。

7. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述搅拌速度为150~300r/min;所述反应温度为40~60℃,反应时间为1~2h。

8. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述表面活性剂与纳米颗粒的质量比为5~8:8~12。

9. 根据权利要求3所述的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述搅拌速度为500~700r/min;所述反应温度为60~80℃,反应时间为4~6h;

采用减压蒸馏除去部分溶剂,得到固含量为20-22%的纳米有机硅疏水型页岩抑制剂,减压蒸馏的压力为0.1MPa,温度为50℃。

10. 权利要求1-2任一项所述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的应用,用于抑制泥页岩水化膨胀;具体应用方法为:将所得纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂加入水基钻井液中,加入量为5g-30g/L。

## 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂及其制备方法与应用，属于石油工业的油田化学领域。

### 背景技术

[0002] 油气钻井钻遇地层75%属于泥页岩地层，并且90%的井壁不稳定复杂情况发生在泥页岩地层，特别是硬脆性泥页岩地层。泥页岩是由粘土与非粘土矿物组成的不均质体，粘土矿物是泥页岩的主要成分。钻井液滤液侵入地层后，由于粘土矿物对流体敏感性强，泥页岩易水化膨胀，使泥页岩强度减弱，导致井壁失稳，井壁失稳会导致钻井速度慢、建井周期长，增加钻井成本和井下复杂事故、影响固井质量，严重时甚至导致井眼报废。因此，泥页岩地层井壁稳定性对于安全高效钻井十分重要。

[0003] 泥页岩水化膨胀分为表面水化和渗透水化二个阶段，表面水化是泥页岩水化的第一阶段，包括粘土表面通过氢键直接吸附水分子和所吸附的可交换性阳离子间接吸附水分子，表面水化是短距离范围内的粘土与水的相互作用，驱动力是页岩表面自由能，表面吸附的水分子厚度大约为4个水分子，膨胀量小，膨胀压极大；渗透水化是黏土水化的第二阶段，在表面水化后发生，只有在黏土矿物的阳离子交换能力大时，才会出现明显的渗透水化现象，由于晶层之间的阳离子浓度与溶液中存在浓度差，形成驱动力（双电层排斥和渗透排斥力），驱使水进入晶层，层间距增加形成扩散双层，渗透水化阶段膨胀压力小，作用距离长（达10nm以上）。

[0004] 对于中国西南地区页岩气地层，黏土矿物主要是伊利石为主。此外，深部泥页岩地层通常伊利石含量较高，蒙脱石含量小或者没有蒙脱石。伊利石主要以表面水化为主，表面活性大，水化速度和膨胀应力大，膨胀量小，但膨胀压极大。因此伊利石含量较高的硬脆性泥页岩地层缩颈现象少，主要以剥落掉块、坍塌为主。对于蒙脱石含量高的泥页岩，表面水化的抑制也非常重要。因此表面水化的抑制对泥页岩地层井壁稳定有重要的作用。

[0005] 泥页岩表面水化的驱动力是表面自由能，因此，可以通过降低页岩表面的亲水性来降低岩石表面自由能，从而抑制页岩表面水化。但是目前水基钻井液抑制剂存在以下缺点：(1) 目前大多数页岩抑制剂不能改变岩石表面的亲水性（不能改变岩石表面水相的接触角），或者是润湿性改变较小，难以起到抑制表面水化的效果，而硬脆性泥页岩地层伊利石含量高，主要以表面水化为主，这类抑制剂对于硬脆性泥页岩地层的抑制效果有限；(2) 改变润湿性型页岩抑制剂虽然可以通过降低页岩表面的亲水性来降低岩石表面自由能，抑制页岩表面水化，但是现有的改变润湿性类页岩抑制剂存在润湿性改变程度不足，与钻井液配伍性差等、抑制性能不佳等问题，并且目前能够改性润湿性的抑制剂多为表面活性剂类，例如：长链季铵盐表面活性剂，但是表面活性剂类抑制剂在钻井液中容易起泡、影响钻井液滤失性；(3) 目前的页岩抑制剂还存在抗温性能差的不足，例如聚醚胺类抑制剂，高温条件下醚键断裂，抑制性能不足。

[0006] 因此,亟需制备一种能够抑制页岩表面水化的抗高温抑制剂。

## 发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,尤其是现有的改变润湿性类页岩抑制剂润湿性改变程度不足、配伍性差等、抑制性能差的不足,本发明提供了一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂及其制备方法与应用。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂,所述页岩表面水化抑制剂是通过长链有机硅和表面活性剂对纳米颗粒进行疏水改性得到的;所述的长链有机硅为长碳链烷基三烷氧基硅烷,所述的长碳链烷基为碳原子数为8-18的直链烷基;所述的表面活性剂为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵、二十二烷基三甲基氯化铵或二十二烷基三甲基溴化铵;所述的纳米颗粒为纳米二氧化硅、纳米氧化铝或纳米碳酸钙。

[0010] 根据本发明优选的,所述的长链有机硅为辛基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷或十八烷基三甲氧基硅烷;所述的纳米颗粒的粒径为20-30nm。

[0011] 根据本发明,上述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0012] (1) 搅拌条件下,将纳米颗粒加入溶剂中,之后进行超声分散;待超声结束后,调节体系的pH至9-11,得到混合液A;碱性环境有利于保持纳米二氧化硅的悬浮稳定;

[0013] (2) 将长链有机硅溶液滴加至混合液A中,搅拌进行反应,得到混合液B;

[0014] (3) 将表面活性剂加入混合液B中,搅拌进行反应;反应完成后除去部分溶剂,得到纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

[0015] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述溶剂为水和乙醇的混合溶液,混合溶液中水和乙醇的体积比为4~6:1,进一步优选为5:1。

[0016] 根据本发明优选的,步骤(1)中所述纳米颗粒的质量与溶剂的体积之比为0.08~0.15g:1mL。

[0017] 根据本发明优选的,步骤(1)中,使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系的pH至9-11。

[0018] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述长链有机硅溶液是将长链有机硅溶于乙醇中得到的,长链有机硅与乙醇的质量比为5~8:10~30,长链有机硅与纳米颗粒的质量比为5~8:10~15。

[0019] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述搅拌速度为150~300r/min;所述反应温度为40~60℃,反应时间为1~2h。

[0020] 根据本发明优选的,步骤(3)中所述表面活性剂与纳米颗粒的质量比为5~8:8~12。

[0021] 根据本发明优选的,步骤(3)中所述搅拌速度为500~700r/min;所述反应温度为60~80℃,反应时间为4~6h。

[0022] 根据本发明优选的,步骤(3)中,采用减压蒸馏除去部分溶剂,得到固含量为20-

22%的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂,减压蒸馏的压力为0.1MPa,温度为50℃;所述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂为白色乳状液。

[0023] 根据本发明,上述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的应用,用于抑制泥页岩水化膨胀,稳定井壁;具体应用方法为:将所得纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂加入水基钻井液中,所述纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的加入量为5g-30g/L。

[0024] 本发明的技术特点及有益效果如下:

[0025] 1、本发明制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂可显著改变井壁表面润湿性,可使岩石表面发生润湿性反转,具有优异的抑制防塌性能;本发明制备的页岩表面水化抑制剂一方面能够降低岩石表面自由能,抑制表面水化,这是因为所制备的抑制剂为纳米级别,具有高的表面活性,表面具有负电荷,可吸附于岩屑表面,封堵岩屑微孔隙,在岩屑表面形成一层致密的疏水膜,显著降低钻井液中水相侵入岩石,从而抑制泥页岩水化分散;另一方面,能够减少钻井液滤液侵入地层,有效抑制黏土渗透水化。

[0026] 2、本发明制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂对钻井液流变性能、滤失性能影响较小,与钻井液体系具有良好的配伍性,克服了现有的常用改变润湿性型页岩抑制剂与钻井液配伍性差、抑制性能差的不足。

[0027] 3、本发明纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂制备中使用的表面活性剂具有C-C主链,高温下不易发生断链,因此,制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂具有优良的抗温性能,满足高温超高温条件下钻井液作业需求。

## 附图说明

[0028] 图1为未经处理的岩心片表面水相的接触角图片。

[0029] 图2为浓度为1%实施例1制备的抑制剂溶液处理后页岩片表面水相的接触角图片。

## 具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0031] 同时下述的实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0032] 实施例中所用纳米二氧化硅、碳酸钙、氧化铝的粒径为20~30nm。

[0033] 实施例1

[0034] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0035] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0036] (2) 将5g辛基三乙氧基硅烷加入20g乙醇中,配成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min;之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0037] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将10g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

#### [0038] 实施例2

[0039] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0040] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0041] (2) 将5g十二烷基三甲氧基硅烷加入20g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在60℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0042] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将8g十六烷基三甲基溴化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

#### [0043] 实施例3

[0044] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0045] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米碳酸钙加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0046] (2) 将5g十六烷基三甲氧基硅烷加入20g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0047] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将8g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

#### [0048] 实施例4

[0049] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0050] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0051] (2) 将5g十六烷基三甲氧基硅烷加入10g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在60℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0052] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将10g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

[0053] 实施例5

[0054] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0055] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0056] (2) 将5g十六烷基三甲氧基硅烷加入10g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0057] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将8g十八烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

[0058] 实施例6

[0059] 一种纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0060] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米氧化铝加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0061] (2) 将5g辛基三乙氧基硅烷加入20g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0062] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将10g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的混合液B中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂。

[0063] 对比例1

[0064] 一种纳米页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0065] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0066] (2) 将5g辛基三乙氧基硅烷加入步骤(1)得到的混合液A中,之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h,得到混合液B。

[0067] (3) 在搅拌速度为600r/min条件下,将10g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得

到的混合液B中,在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米页岩表面水化抑制剂。

[0068] 本对比例纳米页岩表面水化抑制剂的制备中将有机硅直接加入混合液A中。

[0069] 对比例2

[0070] 一种纳米页岩表面水化抑制剂的制备方法如实施例1所述,所不同的是步骤(1)中纳米颗粒超声分散后不调节体系的pH。

[0071] 对比例3

[0072] 一种纳米页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0073] (1) 在搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数为20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0074] (2) 在搅拌速度为600r/min条件下,将10g十六烷基三甲基氯化铵加入步骤(1)得到的混合液A中,之后在60℃,搅拌速度为600r/min条件下反应4小时;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米页岩表面水化抑制剂。

[0075] 本对比例的纳米页岩表面水化抑制剂中不加入有机硅。

[0076] 对比例4

[0077] 一种纳米页岩表面水化抑制剂的制备方法,包括步骤如下:

[0078] (1) 搅拌速度为300r/min的搅拌条件下,将10g纳米二氧化硅加入100mL水和20mL乙醇的混合溶剂中,之后在室温下超声分散0.5h;待超声结束后,将所得溶液转移至三口烧瓶中,以300r/min的搅拌速度缓慢搅拌,并使用质量分数20%的NaOH水溶液调节体系pH至9,得到混合液A。

[0079] (2) 将5g辛基三乙氧基硅烷加入20g乙醇中,配制成长链有机硅溶液;然后将长链有机硅溶液缓慢滴加至步骤(1)得到的混合液A中,滴加时间为20min,之后在40℃,搅拌速度为200r/min条件下,反应1h;反应完成后,在0.1MPa,50℃条件下通过减压蒸馏装置除去反应混合物中部分溶剂,得到固含量为20%的白色乳状液,即为纳米页岩表面水化抑制剂。

[0080] 本对比例的纳米页岩表面水化抑制剂制备中不加入表面活性剂。

[0081] 试验例

[0082] 对实施例1-6以及对比例1-4制备的抑制剂进行如下测试:与钻井液配伍性测试、抑制泥页岩膨胀性能测试、抑制泥页岩水化分散性能测试、改变岩石润湿性测试、抗压强度测试。

[0083] 1、与钻井液配伍性评价

[0084] 基浆的配制:向400mL蒸馏水中边搅拌边缓慢加入16g膨润土,密封后在室温条件下老化24h,配制成浓度为4%的膨润土基浆。

[0085] 钻井液样品配制:取4g不同实施例以及对比例制备的抑制剂分别加入400mL基浆中,在8000r/min条件下高速搅拌20min,得到抑制剂浓度为1%的钻井液样品。

[0086] 性能测试:根据美国石油协会(API)标准(API RP 13B-1,2009)测试所配制的钻井

液样品的流变参数(表观粘度、塑性粘度)和常温常压滤失量,评价了实施例以及对比例制备的抑制剂对基浆的流变性及滤失性的影响,实验结果见表1。

[0087] 表1加入抑制剂后钻井液流变性及滤失性实验结果

样品	表观黏度 (mPa·s)	塑性黏度 (mPa·s)	常温常压滤失量 (mL)
基浆	6	4	22
基浆+1%实施例 1	8	4	26
基浆+1%实施例 2	9	5	29
基浆+1%实施例 3	9	5	30
基浆+1%实施例 4	7	3	24
基浆+1%实施例 5	8	4	25
基浆+1%实施例 6	7	4	26
基浆+1%对比例 1	8	4	36
基浆+1%对比例 2	9	4	29
基浆+1%对比例 3	9	4	30
基浆+1%对比例 4	9	5	29

[0090] 从表1可以看出,加入不同实施例以及对比例制备的抑制剂后钻井液滤失量略有上升,粘度略有增加,综合来讲流变滤失性能变化不大,说明实施例制备的抑制剂与钻井液具有较好的配伍性。

[0091] 2、抑制泥页岩膨胀性能评价

[0092] 性能测试:根据中华人民共和国石油天然气行业标准《钻井液用页岩抑制剂评价方法》(SY/T 6335-1997)测试膨润土的16h线性膨胀量,实验结果见表2。

[0093] 表2不同溶液中岩样膨胀量

	溶液	温度(°C)	膨胀量(mm)
	清水	25	8.42
	5% KCl	25	6.14
[0094]	1%实施例 1	25	4.19
	1%实施例 2	25	4.26
	1%实施例 3	25	4.28
	1%实施例 4	25	3.95
	1%实施例 5	25	3.53
	1%实施例 6	25	3.68
	1%对比例 1	25	5.11
	1%对比例 2	25	5.86
[0095]	1%对比例 3	25	5.98
	1%对比例 4	25	5.23

[0096] 由表2可知,16小时后,清水中岩心的线性膨胀量为8.42mm,在质量分数为5%的KCl溶液中岩心的线性膨胀量为6.24mm,与之相比,在质量分数为1%的本发明不同实施例制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂溶液中岩心的线性膨胀量均有大幅度降低,实施例5制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂溶液中岩心膨胀量降低为3.53mm,表明本发明实施例所制备的纳米有机硅抑制剂具有强抑制性,可有效抑制黏土水化膨胀;在质量分数为1%的不同对比例制备的抑制剂溶液中岩心的线性膨胀量虽然降低,但是仍高于本发明实施例。

### [0097] 3、抑制泥页岩水化分散性能评价

[0098] 泥页岩滚动回收率是评价抑制剂抑制性能的常用评价实验之一。分别称取6~10目干燥岩屑50g,加入到老化罐中,之后加入350mL质量分数为1%的不同实施例以及对比例制备的抑制剂溶液。密封老化罐后,分别于150°C、240°C老化16h。热滚后,将罐中岩屑倒入40目的标准筛中,用自来水淋洗1min,将筛中剩余岩屑烘干4h至恒重。同时按照上述步骤测定岩屑在350mL自来水中热滚后的筛余岩样的质量。所用岩屑为四川某地区泥页岩露头。岩屑滚动回收率计算公式如下:

$$[0099] \quad R = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

[0100] 式中:R:泥页岩回收率(%); $m_1$ :初始岩样质量(g); $m_2$ :试样溶液中回收岩样质量(g)。泥页岩滚动回收率实验结果如表3所示。

[0101] 表3 150°C、240°C老化后岩屑回收率实验结果

样品	150℃老化后	240℃老化后
	岩屑回收率 (%)	岩屑回收率 (%)
清水	7.8	6.3
[0102] 1%实施例 1	75.3	65.1
1%实施例 2	77.5	61.2
1%实施例 3	75.1	57.5
1%实施例 4	82.6	71.8
1%实施例 5	84.4	68.3
[0103] 1%实施例 6	82.7	67.1
1%对比例 1	45.5	38.3
1%对比例 2	40.3	36.6
1%对比例 3	31.7	23.7
1%对比例 4	38.6	31.2

[0104] 由表3可知,150℃时清水中所用岩屑回收率仅为7.8%,240℃时清水中所用岩屑回收率仅为6.3%,表明所用岩屑水敏感性高,水化分散严重。150℃、240℃下,1%不同实施例制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂溶液中滚动回收率都达到68%以上,说明本发明制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂具有优异的抑制性及良好的抗温性,在240℃的高温下仍然具有抑制效果。这是因为所制备的抑制剂为纳米级别,具有高的表面活性,可吸附于岩屑表面,封堵岩屑微孔隙,在岩屑表面形成一层致密的疏水层,显著降低钻井液中水相侵入岩石,从而抑制泥页岩水化分散。所用纳米颗粒具有良好的刚性及抗温性,所用阳离子表面活性具有C-C主链,高温下不易发生断链。因此,所制备的纳米有机硅抑制剂具有良好的抗温性。

[0105] 4、改变岩石润湿性评价

[0106] 抑制剂样品溶液配制:分别向350mL水中边搅拌边缓慢加入3.5g不同实施例以及对比例制备的抑制剂产品,之后进行搅拌,搅拌速度为300r/min,搅拌时间为20min,得到浓度为1%的抑制剂溶液样品。

[0107] 性能测试:取已经切割好的页岩片放入老化罐罐底,分别加入350mL不同实施例以及对比例抑制剂溶液,将罐密封后加热16h,加热温度为150℃。冷却后取出页岩片,将页岩片于105℃下烘干30min,使用德国DataPhysics OCA 25型接触角测定仪,测定页岩片水相接触角,测定结果如表4所示。

[0108] 表4抑制剂溶液作用后页岩片水相接触角

	样品	温度 (°C)	接触角 (°)
	清水	150	13
[0109]	1%实施例 1	150	140
	1%实施例 2	150	136
	1%实施例 3	150	141
	1%实施例 4	150	145
	1%实施例 5	150	131
	1%实施例 6	150	140
[0110]	1%对比例 1	150	52
	1%对比例 2	150	47
	1%对比例 3	150	32
	1%对比例 4	150	39

[0111] 由表4可知,清水浸泡后,页岩片水相接触角仅为13°,表明页岩片具有强亲水性。使用浓度为1%的不同实施例抑制剂溶液作用后,页岩片水相接触角都大于90°,表明页岩表面发生润湿性反转,由强亲水转变为疏水。这是因为本发明制得的纳米有机硅抑制剂表面具有阳离子,可与黏土产生静电作用吸附于页岩表面,吸附后,在岩石表面形成一层致密的疏水膜,阻止水分子侵入岩石内部,从而起到疏水抑制作用。

[0112] 图1为未经处理的岩心片表面水相的接触角图片,图2为浓度为1%的实施例1制备的抑制剂溶液处理后页岩片表面水相的接触角图片,从中可以看出实施例制备的抑制剂可以改变页岩表面润湿性。页岩表面自由能是页岩表面水化的驱动力,减少页岩对水分子的吸附,可以达到抑制页岩表面水化的效果。而实施例产品增大页岩表面接触角,可有效降低页岩表面自由能,从而达到抑制页岩表面水化的效果。

[0113] 5、页岩抗压强度评价

[0114] 取长为5cm,直径为2.5cm的页岩岩心,在干燥箱中于100°C下干燥6h,冷却后,置于老化罐罐底,分别加入清水、质量分数为3%的不同实施例以及对比例制备的抑制剂水溶液浸泡,密封后于150°C下加热72h,用TAW-2000岩石三轴实验仪测试页岩的单轴压缩特性,以0.00125mm/s的轴向变形速度加载,测得结果如表5所示。

[0115] 表5抑制剂溶液作用后页岩片单轴抗压强度

	样品	温度 (°C)	单轴抗压强度 (MPa)
[0116]	原始岩心	150	110.82
	清水	150	60.34
	3%实施例 1	150	100.26
	3%实施例 2	150	97.75
	3%实施例 3	150	98.54
	3%实施例 4	150	103.51
[0117]	3%实施例 5	150	106.47
	3%实施例 6	150	102.89
	3%对比例 1	150	80.62
	3%对比例 2	150	84.25
	3%对比例 3	150	76.51
	3%对比例 4	150	72.64

[0118] 从表5可以看出,页岩中孔隙密集,水通过孔隙侵入页岩,导致页岩强度下降,页岩岩心经水浸泡72h后,页岩抗压强度由110.82MPa下降到了60.34MPa。不同实施例制备的抑制剂溶液中页岩岩心抗压强度降低程度较小,接近岩心原始抗压强度,这是因为纳米有机硅抑制剂颗粒进入页岩后,封堵微孔隙,堵塞了水流通道,阻止水侵入岩心,因此岩心抗压强度下降程度较小;而不同对比例制备的抑制剂溶液中页岩岩心抗压强度降低程度较大。

[0119] 综上所述可以看出,本发明实施例制备的纳米有机硅成膜疏水页岩表面水化抑制剂使用有机硅和表面活性剂双重疏水改性,疏水效果优异,从而实施例产品具有优异抑制性能、减缓岩石抗压强度性能以及抗温性能。而对比例1直接将有机硅加入溶液中,有机硅溶解性较差,反应程度较低。对比例2由于未调节pH,纳米颗粒表面所带羟基数较少,反应活性较低,与长链有机硅反应程度不足。从而导致对比例1和2疏水效果、抑制性能、减缓岩石抗压强度性能均不足。对比例3没有进行长链有机硅疏水改性,只进行了表面活性剂疏水改性,疏水程度不足,导致抑制性能、减缓岩石抗压强度性能均比实施例差。对比例4没有进行表面活性剂改性,只进行了长链有机硅疏水改性,因此疏水程度不足,导致抑制性能、减缓岩石抗压强度性能均比实施例差。本发明的抑制剂使用长链有机硅和表面活性剂双重疏水改性,疏水效果优异,从而具有优异抑制性能、减缓岩石抗压强度性能以及抗温性能。

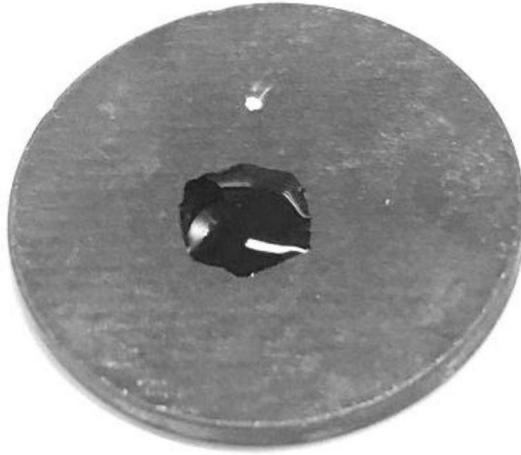


图1



图2