

文章编号: 1005-8893 (2002) 01-0004-03

# 新型绿色钻井液降粘剂——聚天冬氨酸<sup>\*</sup>

韶 晖<sup>1</sup>, 冷一欣<sup>1</sup>, 蒋俊杰<sup>2</sup>, 叶 青<sup>1</sup>

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2 常茂生物化学工程股份有限公司)

摘要: 以 L-天冬氨酸为原料, 在有无催化剂, 不同的反应温度下合成聚天冬氨酸。采用核磁共振、凝胶色谱等方法测定了聚合物的结构和重均分子量。室内试验结果表明, PASP 具有较好的降粘效果和抗盐、抗钙能力。

关键词: 聚天冬氨酸; 合成; 降粘剂

中图分类号: TE 254<sup>+</sup>. 4

文献标识码: A

钻井液降粘剂主要是用来降低钻井液的粘度, 控制钻井液的流动性。降粘剂从来源看大体分为天然高分子和合成高分子两大类。前者以铁铬木质素磺酸盐 (FCLS) 为主, 其具有良好的抗盐性能和一定的抗温性能, 但含有毒性离子  $\text{Cr}^{3+}$ , 污染环境; 后者以乙烯基或烯丙基类聚合物为主, 如 X-40 系列处理剂, 其抗温性能优良, 而抗电解质污染的能力较差<sup>[1]</sup>。目前, 聚合物降粘剂是钻井液降粘剂的一个发展趋势。本试验所研制的聚天冬氨酸 (简称聚天冬, PASP) 具有无毒、易降解、不破坏生态环境<sup>[2]</sup> 等特点, 是一种国外正热起来的“绿色降粘剂”。已开始在北京油田及欧洲煤矿开采中进行现场试验<sup>[3]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

原料: L-天冬氨酸, 纯度  $\geq 98.5\%$ , 常州市曙光化工厂; 膨润土 (钻井液实验用钠膨润土), 评价土, 江苏油田; FA368 (油田泥浆处理剂), 江苏油田。

仪器: NDJ-79 型旋转粘度计 (转速为 750 转/分), 同济大学机电厂; 6511 型电动搅拌机 (上海标本模型厂); 恒温水浴槽 (上海医疗器械五

厂)。

### 1.2 聚天冬的合成

将一定比例的 L-天冬氨酸与催化剂混合加入 (200~300) °C 反应器中, 反应一定时间后取出, 用氢氧化钠水解, 得聚天冬氨酸的钠盐 (I-IV)。

### 1.3 基浆的配制<sup>[4]</sup>

膨润土泥浆基浆: 在 100 mL 水中加钠膨润土 7 g, 无水碳酸钠 0.21 g, 高速搅拌 20 min, 期间两次刮去粘在器壁上的膨润土, 25 °C  $\pm$  2 °C 下养护 24 h, 待用。

标准泥浆基浆: 在 100 mL 水中加钠膨润土 7 g, 评价土 15 g, 20% 的 NaOH 1 mL, 加 FA368 调节, 使其粘度在 (80~100) cp 之间, 25 °C  $\pm$  2 °C 下养护 24 h, 待用。

盐水泥浆基浆: 在 100 mL 水中加钠膨润土 7 g, 评价土 15 g, 1.5 g NaCl, 加 FA368 调节, 使其粘度在 (80~100) cp 之间, 25 °C  $\pm$  2 °C 下养护 24 h, 待用。

含钙泥浆基浆: 在 100 mL 水中加钠膨润土 7 g, 评价土 15 g, 加 1 g (约 0.6%)  $\text{CaCl}_2$ , 加 FA368 调节, 使其粘度在 (80~100) cp 之间, 25 °C  $\pm$  2 °C 下养护 24 h, 待用。

\* 收稿日期: 2001-12-27

作者简介: 韶晖 (1969—), 女, 江苏如皋人, 讲师, 硕士, 主要从事化工方面的研究。

2 结果与讨论

2.1 聚天冬<sup>1</sup>H<sup>13</sup>CNMR 谱图

2.1.1 <sup>1</sup>H NMR 分析

将聚天冬进行<sup>1</sup>H 核磁共振测定，其结果见图 1。由图可见，在 δ=2.8, 2.7 和 2.55 处为亚甲基—CH<sub>2</sub>—上的氢质子峰，在 δ=4.7 和 4.6 处为次甲基—CH—上的氢质子峰。

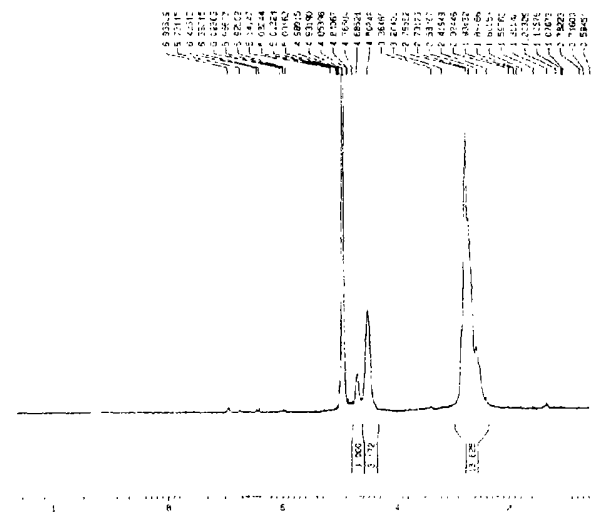


图 1 聚天冬在 D<sub>2</sub>O (pD7.4) 的<sup>1</sup>H NMR 谱图

2.1.2 <sup>13</sup>C NMR 分析

将聚天冬氨酸进行<sup>13</sup>C 核磁共振测定，其结果见图 2。由图可见，在 δ=175~182 处为羧基上的碳吸收峰，在 δ=51~57 处为次甲基上的碳吸收峰，而在 δ=41~43 处为亚甲基上的碳吸收峰。

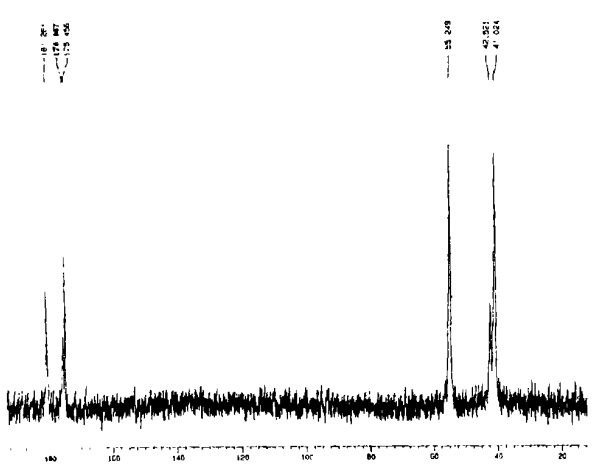


图 2 聚天冬在 D<sub>2</sub>O (pD7.4) 的<sup>13</sup>C NMR 谱图

2.2 聚天冬分子量的测定

通过试验制得的聚天冬，用凝胶色谱法 (GPC) 分析测得聚天冬的重均分子量 ( $M_w$ )。凝胶柱为 TSK GMPWXL 7.8×300，流动相为 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，流速为 0.5 mL/min，以分子量 ( $M_w$ ) 为 4 500 的聚丙烯酸为标样。用凝胶色谱法 (GPC) 分析测得聚天冬的重均分子量 ( $M_w$ ) 如表 1 所示。

表 1 聚天冬的重均分子量

聚天冬	I	II	III	IV
分子量	5 767	9 060	12 700	17 000

2.3 降粘剂的室内评价

评价降粘剂降粘效果的好坏主要是看降粘率的大小，一般来说降粘率越大，其降粘效果越好。在试验中我们使用直径 70 mm 的 250 mL 的容器，装约 100 mL 的配制基浆，加一份至几份聚天冬 (0.1 g，质量分数 0.1%)，高速搅拌 20 min，用 NDJ-79 型旋转粘度计测定 φ 值 (粘度值)，计算降粘率。

$$\text{降粘率} = \frac{\varphi - \varphi'}{\varphi} \times 100\%$$

式中：φ——基浆未加聚天冬时，粘度计读数；  
 φ'——加聚天冬后，粘度计的读数。

聚天冬在膨润土泥浆、标准泥浆中的降粘效果分别见表 2、表 3；聚天冬的抗盐、抗钙性能分别见表 4、表 5。

表 2 聚天冬在膨润土泥浆中的降粘效果

聚天冬加量, %	降粘率, %			
	聚天冬 I	聚天冬 II	聚天冬 III	聚天冬 IV
0.1	6.41	21.67	38.24	33.85
0.2	12.82	40.60	54.41	50.77
0.3	23.08	48.33	63.24	58.46
0.4		58.33	70.59	66.15

表 3 聚天冬在标准泥浆中的降粘效果

聚天冬加量, %	降粘率, %			
	聚天冬 I	聚天冬 II	聚天冬 III	聚天冬 IV
0.1	30.56	44.87	23.43	70.51
0.2	34.26	46.15	34.69	78.21
0.3	38.89	47.44	39.80	79.49

表 4 聚天冬在盐水泥浆中的降粘效果

聚天冬加量, %	降粘率, %			
	聚天冬 I	聚天冬 II	聚天冬 III	聚天冬 IV
0.1	4.82	11.70	17.78	29.41
0.2	8.43	15.96	35.56	38.24
0.3	12.85	20.21	40.90	44.12

表 5 聚天冬在含钙泥浆中的降粘效果

聚天冬加量, %	降粘率, %			
	聚天冬 I	聚天冬 II	聚天冬 III	聚天冬 IV
0.1	5.66	7.94	19.40	9.07
0.2	13.21	11.11	20.90	14.52
0.3	15.21	14.29	22.30	19.36

从表 2 中可以看出, 在膨润土泥浆中, 随着聚天冬加入量的增加, 降粘效果越来越好, 但加量达到一定程度时, 上升的趋势缓慢。此外, 降粘率随分子量增加到 12 700, 呈上升趋势, 然后随分子量增加而下降。因此, 在钠膨润土泥浆中, 分子量为 12 700 的聚天冬 III 的降粘效果最好, 在加量为 0.4% 时, 降粘率为 70.59%, 达到油田化学中降粘剂的要求。

表 3 显示, 当分子量较小时, 聚天冬在标准泥浆中的降粘率低。分子量为 17 000 的聚天冬 IV 加量为 0.1% 时, 降粘率可达到 70.51%, 具有较好的降粘效果。

由表 4 得知, 在盐水泥浆中, 聚天冬的降粘效果不仅随着加量的增加变好, 而且随着分子量的增加, 其降粘效果也有所提高。聚天冬 IV 的抗盐性能优于其它几种聚天冬。

从表 5 中可以看出, 聚天冬的抗钙性能随着聚天冬加量的增加有所提高, 但上升的趋势缓慢。此外, 聚天冬的抗钙性能随分子量增大到 12 700 变好, 再增加分子量, 降粘率反而有所下降。因此, 在含钙泥浆中, 分子量为 12 700 的聚天冬 III 的抗钙性能较好。

## 2.5 聚天冬降粘机理的探讨<sup>[5,6]</sup>

从表 2~表 5 可以看到, PASP 在粘土浆中, 具有一定的降粘效果。这是因为在 PASP 的分子链中, 除了含有阴离子基团  $-\text{COO}^-$  和  $-\text{CO}^-$  外, 还

含有  $-\text{NH}^+$ 。因此, PASP 不仅可以通过阴离子基团  $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{CO}^-$  以库仑力分别吸附在粘土片带正电荷的端面和带负电荷的平表面, 而且  $-\text{NH}^+$  通过氢键吸附在粘土片的表面。这样, PASP 在粘土颗粒表面上有较大的吸附量, 对粘土颗粒进行较好的包覆, 拆散粘土之间形成的结构, 使得钻井液的粘度下降, 起到较好的降粘效果。

## 3 结 论

以 L-天冬氨酸为原料, 在有无催化剂, 不同反应温度下制得的聚天冬, 在各基浆中的降粘效果不同。随着聚天冬加量的增加, 其降粘效果均有所提高, 但增加到一定程度时, 上升趋势平缓。分子量较大的聚天冬 IV 在标准泥浆中的降粘效果和抗钙能力最好; 聚天冬 II 在膨润土泥浆中的降粘效果和抗盐性能则占优势。

## 参考文献:

- [1] 邳艳英, 梁镐, 高光第, 等. AMPS/AA 共聚物的合成及降粘性能 [J]. 油田化学, 1996, 13 (2): 172-174.
- [2] Larry P Koskan, Orland Park. Polyaspartic Acid as a Calcium Sulfate and a Barium Sulfate Inhibitor [P]. US: 5116513, 1992-05-26.
- [3] 周厚安. 油气田开发中硫酸盐垢的形成及防垢剂和除垢剂研究与应用进展 [J]. 石油与天然气化工, 1999, 28 (3): 212-214.
- [4] SY/T5695-95, 中华人民共和国天然气行业标准 [S].
- [5] 张高波. 我国钻井液用降粘剂的研究应用现状 [J]. 油田化学, 2000, 17 (1): 78-81.
- [6] 徐燕莉. 两性离子降粘剂 AMTA 的合成 [J]. 北京化工大学学报, 1998, 25 (4): 86-91.

## A Green Viscosity Reducer Polyaspartate For Drilling Fluids

SHAO Hui<sup>1</sup>, LENG Yi-xin<sup>1</sup>, JIANG Jun-jie<sup>2</sup>, YE Qing<sup>1</sup>

- (1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016;
2. Changzhou Changmao Biochemical Engineering CO., LTD.)

**Abstract:** This article presents laboratory synthetic methods of the thermal polymerization of L-aspartic acid. The polymerization is described both with and without the use of a catalyst. The nuclear magnetic resonance and molecular weight of synthetic products are determined. The experimental results showed that polyaspartate was effective in reducing viscosity and was tolerant to Calcium and salt. The studied copolymer meets with the demand of oilfield.

**Key words:** polyaspartate; synthesis; viscosity-reducer