

环保型深水水基钻井液体系的研究

田荣剑 罗健生 李自立 耿 铁 李怀科 王 楠

(中海油田服务股份有限公司油田化学事业部, 燕郊 065210)

摘要 在深水作业时, 低温高压的地质条件和狭窄的安全密度窗口给钻井工程带来了不小的困难。对于钻井液技术而言, 更是面临着崭新的挑战, 如低温高压下钻井液流变性增稠有可能导致增加井底压力控制的难度, 钻遇地层气时容易形成水合物堵塞环空通道; 特殊的地层压实条件要求钻井液体系具有更高的水化抑制能力以及大尺寸井眼和隔水管处的携砂问题等等。同时, 海洋深水钻井对钻井液体系环境保护能力的要求更加严格。因此, 在主要添加剂研究的基础上构建了一套环保型深水水基钻井液体系, 通过性能评价, 达到一定水深钻井作业的能力要求。

关键词 深水 流变性 水合物 生物毒性

中图法分类号 TE927.3; **文献标志码** A

深水勘探和开发工作的大规模开展, 已经成为石油工业每年上游预算的一个主要部分。目前深水勘探的绝大多数活动和深水油气资源主要集中于三个地域, 即墨西哥湾、巴西和西非^[1]。不过, 就全球而言, 深水的开发依然一个不成熟的前沿领域, 许多的沉积构造仅得到初步的勘探, 国内尤其如此。

环境保护一直是作业者所关注的重点, 在满足钻井技术的基础上, 环保方面的要求也要同时达标才能获得作业许可。在东墨西哥湾, 美国环境保护机构(EPA)要求所有的作业者必须获得单独的岩屑海上排放许可^[2]。因此, 环保型钻井液的研究与开发正日益显现出其重要性, 尤其对于海洋深水钻井而言。

深水钻井作业环境特殊, 由于上部的海水形成的覆盖层压力梯度较低, 安全密度窗口较浅水作业时变窄, 这就要求体系的ECD变化尽可能的小, 便于井下压力控制, 这是深水作业公认的难题之一^[3]。同时, 深水海底沉积物由于缺乏上部压实,

胶结差, 钻遇这些强活性的黏土时就会导致引起泥浆流变性能变坏、钻头泥包等问题, 这对钻井液的抑制性提出了更高的要求。

此外, 天然气水合物的抑制也是海上钻井过程中主要关注的问题之一; 大井眼(隔水管)的清洁问题也是区别于浅水作业的特殊之处; 深水钻机每天数十万美元的运行成本也使得作业者不得不考虑钻井的时效问题等等。

1 体系的构建

在过去的50多年中, 曾使用各种化学剂来抑制水敏性页岩的水化, 最早广泛使用的方法是往钻井液中加入高浓度的氯化钾、氯化钠以及二价的无机盐。这些盐通过各种不同的作用机理对延缓页岩水化膨胀会起到一定作用。但是, 大量使用以上无机盐会对环境带来化学和生物的负面影响, 这些高盐度钻井液的排放对海洋环境也会造成污染。

在20世纪90年代中期, 一类新型的胺基化合物用作页岩抑制剂, 主要用以解决其它产品所存在的毒性、性能欠佳和配伍性等方面的问题。由于水化铵离子的体积与钾离子非常相近, 因此它可像钾离子那样, 进入到黏土晶片的内部, 起到对页岩抑

2010年8月18日收到, 8月24日修改 (国家重大专项)

(2008ZX05026-001-04)资助

第一作者简介: 田荣剑(1976—), 硕士学, 中海油田服务股份有限公司, 钻完井液工程师, 研究方向: 深水钻完井液及储层保护。

制的作用。

通过大量的国外文献资料的调研可以发现,无论是哪一种聚胺,首先必须含有胺基($-NH_2$),由于胺基氮原子上具有孤对电子对,孤对电子对很容易进入泥页岩铝氧八面体晶片中央的铝、铁及镁原子的空轨道而被黏土吸附。当然设计的含有活性胺基的聚合物分子量不能太大,否则聚胺分子就不容易进入黏土的晶片内。

1.1 高效抑制剂 PF—HAB 的评价

通过对抑制机理的研究,新型合成一种结构独特的多元聚胺高效抑制剂 PF—HAB,它完全水溶,低毒,水溶液呈碱性,可与其它添加剂一起使用,不水解,具有成膜作用。其独特的分子结构,可充填在黏土晶片之间,将晶片束缚在一起,有效地减少页岩从周围的溶液中吸附水分子的倾向,从而也就抑制了页岩的膨胀。

首先进行膨润土造浆抑制性的实验。在蒸馏水中加入 3% 的抑制剂 PF—HAB,高速搅拌 5 min,再在高速搅拌的条件下,缓慢加入 15% 的一级膨润土并高搅 20 min,然后经过 16 h 150℃ 的热滚老化,与在蒸馏水中加入 10% 的一级膨润土配成的膨润土浆进行流变性对比,测试结果见表 1。然后对含有 3% 抑制剂的 350 mL 淡水每天用 5% 的膨润土进行处理,反复经过 16 h 66℃ 的热滚老化,每天测定其流变性能进行观察,见表 2。

表 1 抑制造浆实验

不同配方	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	Φ6 /Φ3	Gel (Pa/Pa)
蒸馏水 + 10% 膨润土	77	6	71	133/133	61.5/73.5
蒸馏水 + 3.0%	4	2	2	3/3	3/3
PF-HAB + 15% 膨润土					

通过以上实验数据可知,自行研制的新型抑制剂 PF—HAB 对膨润土的造浆具有较强的抑制能力。

1.2 高效润滑剂 PF—HLUB 的评价

在钻井过程中,如果钻井液的润滑性不好,钻具与井壁摩阻就较大,为了提高钻井时效,开发了

一种与体系配伍性良好的高效润滑剂 PF—HLUB,现对其性能进行评价。

表 2 耐膨润土侵的测试

膨润土加量	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	Φ6 /Φ3	Gel (Pa/Pa)
3%	1.5	1	0.5	0/0	0/0
8%	2.5	2	0.5	0/0	0/0
13%	3.5	3	0.5	1/1	0.5/0.5
18%	8.5	4	4.5	8/8	3.5/6

配置 6% 的海水膨润土浆,用极压润滑仪测量其扭矩或摩阻系数,然后再向土浆中分别加入 0.25%、0.5%、0.75%、1.0%、1.25% 和 1.5% 的高效润滑剂 PF—HLUB,分别测量其扭矩或摩阻系数,观察其扭矩降低的情况,见图 1。

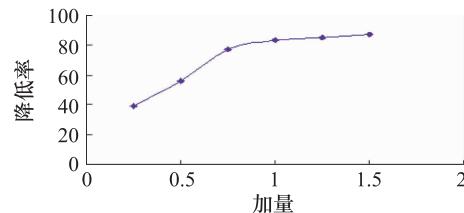


图 1 润滑剂加量与扭矩降低率的关系

从图 1 可以看出,当高效润滑剂 PF—HLUB 加量达到 0.75% 后,扭矩降趋平稳,说明在膨润土浆中的经济加量在 0.75%—1.0% 之间,1% 加量时,扭矩降为 83%。

1.3 低胶体含量的评价

钻井时效是深水作业者考虑的主要问题之一,对于钻井液体系而言,如何最大限度的提高钻速是体系性能必须考虑的内容。哈利伯顿公司经研究得出结论:随着钻井液体系中固相含量的增加,钻井速度将急剧降低,见图 2。当固相含量从 4% 增大到 8% 时,钻井效率降低了 48%。

配置不同浓度的海水膨润土浆,用 FANN77 测量不同温度下的塑性黏度,观察低温下 PV 的变化与浓度之间的关系。

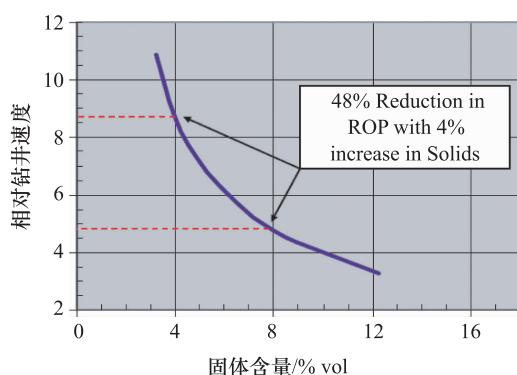


图2 固相含量与钻井速度的关系(HALLIBURTON)

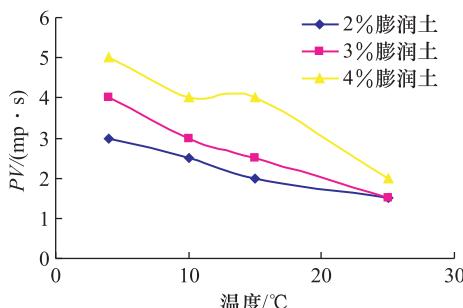


图3 不同浓度海水膨润土浆的低温特性

从图3可以分析得出,不同浓度的膨润土浆,随着温度的降低,其塑性黏度都呈增大的趋势,同时,通过分别观察低温下的变化幅度,可以明显看出,膨润土含量越大,当温度从25℃降低到4℃时,其塑性黏度增加的幅度也越大。因此,在构建深水钻井液体系时,应当尽可能降低土相的加量。

1.4 增黏提切剂 PF—VIS—B 的评价

前面实验证实,低温条件下膨润土加量越大,塑性黏度增加越大。因此在实际应用时应尽可能降低膨润土加量。为了保证体系的黏切性,这就需要优选出低温下黏温性能较好的增黏提切剂。

随着环保意识的加强和环保法规的日趋严格,对环境友好、低成本的天然材料改性产品及无污染、能适用于环境保护要求的合成聚合物处理剂成为钻井液增黏剂的主要研究方向。因此在对黄原胶改性的基础上,使用天然高分子的协同增效剂开发出增黏提切剂 PF—VIS—B。

配制增黏提切剂 PF—VIS—B 蒸馏水溶液,测量其低温流变性,见表3。

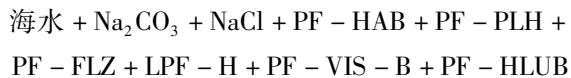
表3 增黏提切剂的低温性能比较

配方	温度	Φ600	Φ300	Φ6	Φ3	AV	PV	YP
蒸馏水 + 0.3%	4℃	20	14	5	4	10	6	4
PF—VIS—B	15℃	18	13	5	4	9	5	4
AV(4℃):AV(50℃)	25℃	16	12	5	4	8	4	4
	50℃	14	11	4	3	7	3	4

从表3可以看出,处理剂 PF—VIS—B 水溶液的表现黏度随温度降低的变化幅度较小,4℃ 和 50℃ 的 AV 值的比值只有 1.43,同时,它的 YP 值随温度基本不变,使得深水作业时降低井底 ECD,有利于井底压力的控制,

1.5 深水钻井液体系的构建

通过大量室内试验,最终确定 HEM 聚胺钻井液体系配方如下:



此配方中,室内研究阶段没有考虑膨润土的加入,在一定程度上有利干钻井时效的提高;NaCl 的加入对泥质矿物的水化膨胀有抑制作用之外,对水合物的抑制也有一定的优势;此外,通过加入包被抑制剂 PF—PLH,更进一步抑制了黏土的水化分散;而 PF—VIS—B 的加入,则保证了体系足够的黏切性能。

2 体系的综合性能评价

2.1 低温流变性评价

分别配制相同密度 HEM 钻井液体系和其他常用的体系:PEM 钻井液和 PEC 钻井液,经过 16 h 120℃ 的高温老化,然后用 FANN77 测量低温下的流变性进行比较,数据见表4。此外,配制不加重 HEM 钻井液体系,在低温下(4℃)逐渐增大压力至 35 MPa,观察其流变性的变化,数据见表5 和图4。

表4 不同体系的低温流变性比较

体系	T/℃	Φ600	Φ300	Φ6	Φ3	AV	PV	YP
	4	320	241	30	21	160	79	81
	25	205	145	18	12	102.2	60	42
PEM	50	62	42	6	5	31	20	11
	100	40	27	4	3	20	13	7
	AV(4℃):AV(25℃)	>1.57	YP(4℃):YP(25℃)	>1.93				
	4	177	123	11	6	89	54	35
	25	134	87	6	4	67	47	20
PEC	50	54	34	4	3	27	20	7
	100	27	17	3	3	13.5	10	3.5
	150	17	11	3	3	8.5	6	2.5
	AV(4℃):AV(25℃)	=1.32	YP(4℃):YP(25℃)	=1.75				
	4	106	72	9	6	53	34	19
	25	75	51	7	5	37.5	24	13.5
HEM	50	36	24	4	3	18	12	6
	100	22	15	3	2	11	7	4
	AV(4℃):AV(25℃)	=1.41	YP(4℃):YP(25℃)	=1.41				

注:表4中PEM体系的测量数据中,4℃时600转的读数超过了仪器的量程。

表5 HEM聚胺钻井液体系的低温压黏实验

实际压力 /MPa	Φ600	Φ300	Φ6/Φ3	AV /(mPa·s)	PV /(mPa·s)	YP /Pa
0	98	66.2	10.1/8.3	49	31.8	17.2
6.20	100	67.4	10.5/8.0	50	32.6	17.4
8.51	99.8	68.2	10.2/8.4	49.9	31.6	18.3
13.10	101.4	69	10.9/8.6	50.7	32.4	18.3
15.17	101.2	69.5	11.4/8.7	50.6	31.7	18.9
19.12	103.5	69.2	11.4/9.0	51.75	34.3	17.45
19.52	101	68.7	11.3/9.0	50.5	32.3	18.2
26.55	105.2	70	11.5/9.1	52.6	35.2	17.4
34.49	102.8	69.4	11.4/9.2	51.4	33.4	18

从低温时的黏切性能变化可以看出,PEC体系和HEM体系的表观黏度在低温时增大的幅度要略小于PEM体系,而HEM体系的切力在低温时的变化幅度最小,这样的性能有利于深水作业时ECD的控制,防止井漏发生的可能性;同时比较低温下黏度的绝对值可以看出,HEM体系的表观黏度最小,

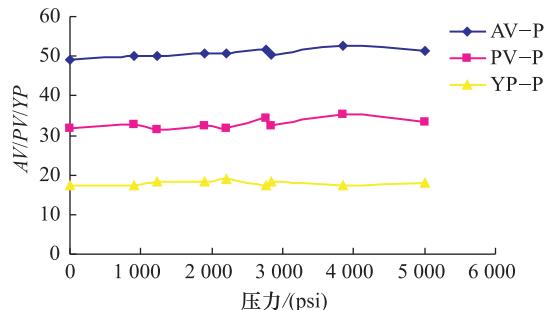


图4 HEM聚胺钻井液体系的低温压粘曲线

有利于现场作业时体系的性能维护。此外,HEM体系的流变性在低温时受压力的影响很小。

2.2 水化抑制性评价

分别配制HEM、PEM、GID和PEC钻井液,取BZ34—1明化镇组的黏土压制人造岩心,将人造岩心放置在以上四种钻井液中浸泡2 h,测量人造岩心在各体系中的吸水量和人造岩心的岩样强度,来对比几种钻井液的抑制能力,见图5和图6。

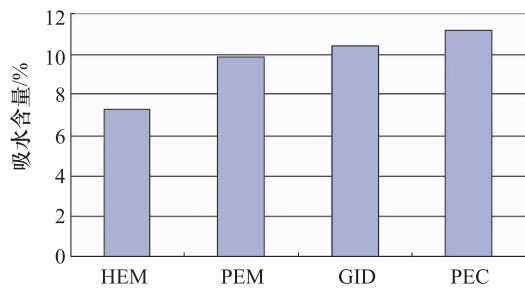
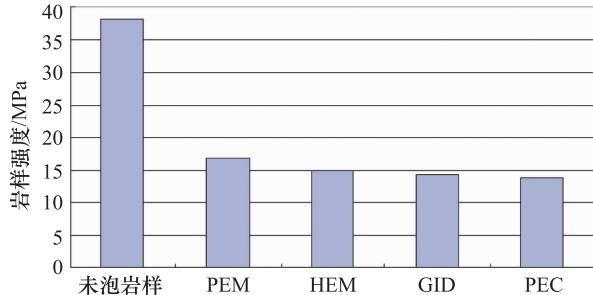


图5 人造岩心在不同体系中的吸水量



从实验结果可以看出,首先,人造岩心在HEM钻井液体系中吸水最少,为7.3%,在PEM钻井液中吸水其次,在PEC钻井液中吸水相对来说最高,

为 11.2% ,这说明 HEM 黏井液抑制水化膨胀最强。

其次,人造岩心在四种不同的钻井液中浸泡后强度与未浸泡的岩样相比,有较大的变化。相比较而言,岩样在 PEM 钻井液中浸泡后强度最高,为 16.76 MPa,在 HEM 钻井液中浸泡后强度次之,为 15.02 MPa,在 PEC 钻井液中浸泡后强度最低,为 13.79 MPa。这是由于在 PEM 钻井液中加有 KCl,钾离子能提高岩石的强度。

2.3 水合物抑制能力评价

天然气水合物是晶体状类似于冰的固体,是在低温高压下气体分子被捕集于氢键水笼中而形成^[4],在深水作业中这些低温高压条件非常普遍,一旦钻井液中有水合物形成,就会堵塞环空通道造成钻井作业的中断,甚至在水合物分解时导致钻探设备的损害,这就要求钻井液体系要有一定的抑制水合物生成的能力。

配制不加重的 HEM 钻井液体系,用 DSC 差热分析仪评价其水合物的抑制能力。

先作出浆体在常压下降温和升温的曲线,然后再在 200 MPa 的压力下(甲烷气加压,相当于 2 000 m 水深的静液柱压力)作出降温和平升的曲线,观察曲线的峰值变化,见图 7。

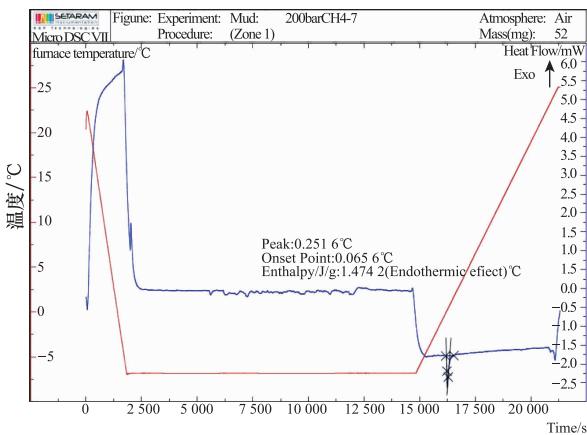


图 7 HEM 钻井液体系的水合物抑制能力评价

从图 7 可以看出,在 200 MPa 的压力下,在其升温吸热阶段,对比常压热量曲线有一个很明显的峰值,显示在此温度点下有水合物的分解。经过温度回归为 0.25°C,即在 2 000 m 水深时,环境温度低

此温度点才有水合物的生成,说明 HEM 体系有良好的水合物抑制能力。

2.4 环保性能检测^[5]

受试生物的选取:卤虫 (Artemia Salina) 无节幼体。

实验母液的配制:取一定量的钻井液浆体,加入一定体积的过滤海水,其混合浓度为 50 mg/ml。

预实验时将样品分为不同浓度组,分别为 300 mg/L、900 mg/L、270 0 mg/L、810 0 mg/L、243 00 mg/L 和 729 00 mg/L,每 24 h 观察一次,记录其死亡率。根据预实验结果,确定待测样品的生物毒性检测浓度范围是 538 4 mg/L—167 014 mg/L。

正式测试时,试验浓度分别为 538 4 mg/L、127 06 mg/L、300 00 mg/L、707 68 mg/L 和 167 014 mg/L,每个浓度设 4 个平行样。试验开始 8 h 内连续观察受试生物的活动和死亡情况,然后做 24 h、48 h、72 h 和 96 h 的定时观察,记录死亡卤虫幼体的累计个数并更新试液。

实验结果表明:HEM 钻井液体系的半致死浓度大于 30 000 mg/L,生物毒性检测符合 GB/T 18420.2—2001《海洋石油勘探开发污染物生物毒性检测方法》,可以使用;按照 GB/T 18420.1—2001《海洋石油勘探开发污染物生物毒性分级》的规定,符合一级海区生物毒性容许值的要求。

3 结论

(1) 通过主要处理剂的研发,室内构建一套适合深水作业的 HEM 钻井液体系。

(2) 通过室内评价实验,主要处理剂和体系均具有很强的水化抑制能力,理论上对深水特殊地质的井壁稳定有良好的作用。

(3) 构建的 HEM 水基体系在低温下流变性的变化幅度很小,4°C 和 25°C 时的 AV 比值与 YP 比值均只有 1.4,且受压力的影响很小,有利于深水作业时井底压力的控制。

(4) 通过微量差热分析实验可以看到,构建的 HEM 体系具有良好的水合物抑制能力,足以满足至

(下转第 7919 页)

Research on Design and Calculation System for Rolling Bearings

SONG Min

(Xi'an Aerotechnical Institute, Xi'an 710077, P. R. China)

[Abstract] To improve the designinghe calculating efficiency of rolling bearings , the design and calculation system for rolling bearings were developed. Database technique is introduced for the rolling bearing design and calculation. The software developed can calculate and select the rolling bearing in mechanical design conveniently.

[Key words] rolling bearing software database

(上接第 7914 页)

少 200 0 m 水深的水合物抑制要求。

(5) 通过生物毒性试验,证明 HEM 体系符合一级海区生物毒性容许值的要求。

参 考 文 献

- 1 Pettingill H S, Repsol Y P F, Weimer P, University of Colorado at Boulder. World-Wide Deepwater Exploration and Production: Past, Present and Future. OTC 14024, 2002
- 2 Watson P, Meize B, Anadarko petroleum Corp. ; Catalin Aldea, Bil-

ly Blackwell, M-I L. L. C. Eastern Gulf of Mexico: Inhibitive Water-Based Drilling Fluid Sets Ultra-Deepwater Records . SPE 87131, 2004

- 3 Alberto L, Rocha S, Junqueira P. et al. Petrobras. Overcoming deep and ultra deepwater drilling challenges. OTC 15233, 2003
- 4 Dalmazzone C, Herhaft B, Rousseau L. IFP; P. Le Parlouer, ThermalConsulting; D. Dalmazzone, ENSTA . Prediction of gas hydrates formation with DSC technique . SPE 84315, 2003
- 5 本实验委托国家海洋局天津海洋环境监测中心站完成,海津测(2009)第 103 号。

Study of the Environmental-protecting Water Based Mud in Application to Deep Water Drilling

TIAN Rong-jian, LUO Jian-sheng, LI Zi-li, GENG Tie, LI Huai-ke, WANG Nan

(Oilfield Chemicals-China Oilfield Services Limited, Yanjiao 065201, P. R. China)

[Abstract] Low-temperature high-pressure and narrow safety window brought many challenges in deepwater operation. For drilling fluids , there are new challenges , such as thickening of rheology , blocking when drill in gas formation , higher inhibition preventing clay swelling and carrying capacity between big wellbore and riser. In addition , stricter environmental investigation is required for deepwater drilling fluids. A water-based drilling fluid system is developed based on main additive which can access the requirement of deepwater drilling operation.

[Key words] deep water rheology gas hydrate biotoxicity