

文章编号: 0253-2697(2015)01-0106-08 DOI:10.7623/syxb201501013

抗高温钻井液增黏剂的研制及应用

邱正松¹ 毛 惠¹ 谢彬强² 王在明³ 邢韦亮³ 沈忠厚¹ 汪胜武⁴ 巨 波⁵

(1. 中国石油大学石油工程学院 山东青岛 266580; 2. 长江大学石油工程学院 湖北荆州 434023;
3. 中国石油冀东油田公司钻采工艺研究院 河北唐山 063004; 4. 中国石油集团渤海钻探工程有限公司第一钻井工程分公司 天津 300280;
5. 中国石油集团渤海钻探工程有限公司泥浆技术服务分公司 天津 300280)

摘要:以 N-乙烯基己内酰胺为温敏性单体,对苯乙烯磺酸钠为亲水性单体,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用自由基乳液聚合法研制出了一种抗高温钻井液聚合物增黏剂。通过正交试验确定了最佳合成条件,借助元素分析、凝胶色谱分析、热重分析和急性生物毒性实验分别表征了该增黏剂的元素组成、相对分子质量、热稳定性和 EC₅₀ 值,研究了其在水基钻井液中的增黏性能及温敏特性,探讨了增黏机理,优化出了一套适用于环渤海湾地区的可排放水基低密度抗高温钻井液体系,并进行了现场试验。结果表明:该聚合物增黏剂具有优异的增黏性能、热稳定性及温敏特性,在淡水基浆和盐水基浆中经 220℃、16h 老化后的表观黏度保持率分别为 90.81% 和 95.95%,EC₅₀ 值为 15.529×10⁴ mg/L,满足可排放海水基钻井液技术要求;新研制出的聚合物增黏剂在环渤海湾地区冀东油田深部潜山储层现场的成功应用表明该处理剂能够在深部超高温地层、低膨润土含量及低密度钻井液体系中有效发挥增黏作用,同时也有效地解决了以大量消耗常规磺酸盐共聚物等钻井液处理剂为代价的钻井液日常性能维护问题。

关键词: 钻井液; 增黏剂; 聚合物; 作用机理; 现场应用; 超高温

中图分类号: TE254

文献标识码: A

Synthesis and field application of high temperature resistant viscosifying agent for drilling fluid

Qiu Zhengsong¹ Mao Hui¹ Xie Binqiang² Wang Zaiming³ Xing Weiliang³
Shen Zhonghou¹ Wang Shengwu⁴ Ju Bo⁵

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Shandong Qingdao 266580, China; 2. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Hubei Jingzhou 434023, China; 3. Research Center of Drilling and Production, PetroChina Jidong Oilfield Company, Hebei Tangshan 063004, China; 4. NO.1 Drilling Engineering Company, CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited, Tianjin 300280, China; 5. Drilling Fluids Technology Service Company, CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited, Tianjin 300280, China)

Abstract: A polymer viscosifying agent with ultra-high temperature resistant ability was synthesized by the method of micellar free radical emulsion polymerization which using N-vinyl caprolactam as temperature sensitive monomer, sodium styrene sulfonate as hydrophilic monomer and N,N- methylene bis acrylamide as crosslinking agent. In order to research its viscosity and temperature sensitivity in low density drilling fluid, elemental analysis, gel permeation chromatography analysis, TG-DTA analysis and acute toxicity experiment were carried to indicate the elemental composition, molecular weight, thermal stability and EC₅₀ value of this viscosifying agent at the optimum synthetic conditions determined by orthogonal test. Based on the study of the thickening mechanism, a high temperature resistant emitted sea water-based drilling fluid with low density suitable for Bohai Bay region was built and field test was also carried. The results showed that: this polymer viscosifying agent had excellent ultra-high temperature resistance and salt resistance viscosifying property, thermal stability and thermo sensitive characteristics. The apparent viscosity retention rate after aging were 90.81% and 95.95% respectively and the EC₅₀ value was 15.529×10⁴ mg/L at 220℃, after 16h in both fresh water based mud and salt water based mud which can satisfy the requirement of the emitted sea water-based drilling fluid technology. Field application shows that this new polymer viscosifying agent could play an effective viscosifying role even though at harsh conditions such as ultra-high temperature and low density drilling fluid system which decreasing daily performance maintenance problems at the expense of the large consumption of fluid additive including conventional sulfonate copolymer.

Key words: drilling fluid; viscosifying agent; polymer; mechanism; field application; ultra-high temperature

基金项目: 国家重大科技专项(2011ZX05021-004), 中国石油集团公司重大专项(2014E-38-02), 国家自然科学基金项目(No. 51474236)和山东省博士后创新项目(201303060)资助。

第一作者及通信作者: 邱正松,男,1964年9月生,1985年获华东石油学院学士学位,2001年获中国石油大学(华东)博士学位,现为中国石油大学(华东)石油工程学院教授、博士生导师,主要从事油气井工作液方面的研究。Email: qiuzs63@sina.com

引用:邱正松,毛惠,谢彬强,王在明,邢韦亮,沈忠厚,汪胜武,巨波.抗高温钻井液增黏剂的研制及应用[J].石油学报,2015,36(1):106-113.

Cite: Qiu Zhengsong, Mao Hui, Xie Binqiang, Wang Zaiming, Xing Weiliang, Shen Zhonghou, Wang Shengwu, Ju Bo. Synthesis and field application of high temperature resistant viscosifying agent for drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(1): 106-113.

随着中国油气勘探的不断深入,环渤海湾盆地埋藏浅、规模大、容易发现的潜山顶块状油气藏大多数已经被钻探,但深部潜山储层剩余油气资源依然比较丰富,隐蔽型深潜山、潜山内幕、潜山坡等油气藏研究勘探程度低。由于古潜山储层裂缝发育段分布较广,勘探潜力巨大,成为近几年勘探开发部署的重点区域^[1-4]。潜山储层岩性以碳酸盐岩为主,具有埋藏深、地层压力系数小、地层温度高(超过 200℃)、裂缝发育等特点^[5],属于典型的高温低压油气藏。在潜山油气藏钻探过程中,主要采用水包油钻井液体系、抗高温无固相/低膨润土聚合物钻井液体系等,但现场应用发现,水包油钻井液主要存在不环保、易发生漏失、钻井液排放难等技术难题,而抗高温无固相/低膨润土聚合物钻井液体系主要存在钻井液高温稳定性不好、增黏和提切等技术难题,难以满足潜山油气藏的高效开发需求^[6]。目前,国内报道的已开发出的无固相/低膨润土聚合钻井液体系的关键处理剂增黏剂的抗温能力最高不超过 160℃。国外在新型高温无固相/低膨润土聚合物钻井液体系的开发已取得了显著成绩,如 Halliburton 公司以新研制的抗高温聚合物增黏剂为基础,成功开发出了抗 180℃ 高温的无膨润土钻井液体系,突破了无膨润土钻井液高温稳定性这一技术瓶颈^[7-12]。由于目前国外公司对此关键技术严格保密,且国外抗高温增黏剂价格和技术服务费用偏高,所以,研发高温无固相钻井液新型增黏剂及钻井液体系配套技术,对开发环渤海湾地区深层高温低压油气藏具有重要的现实意义。

1 实验

1.1 原料和试剂

N-乙烯基己内酰胺(NVCL),工业品,山东淄博奥特精细化工公司,用前经减压蒸馏提纯;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯试剂,天津大茂化学试剂厂,用前经乙醇重结晶,在 4℃ 下保存;对苯乙烯磺酸钠(SSS)和 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)均为化学纯试剂,烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、山梨醇酐油酸酯(Span 80)、氢氧化钠、氯化钠、丙酮均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司;去离子水。

1.2 SDTP 的合成

称取 17.3 g 对苯乙烯磺酸钠和 0.2 g N,N 亚甲基双丙烯酰胺,配成水溶液,然后将其倒入 3 口烧瓶中,

加入 1 g OP-10 和 2 g Span 80,高速搅拌 20 min,形成乳状液,后加入 7.78 g 溶有偶氮二异丁腈的 N-乙烯基己内酰胺,加去离子水控制单体总浓度为 15%,搅拌并升温到 35℃,通 N₂ 除氧 30 min 后,再升温至 60℃,反应 4 h,得胶状物,用丙酮沉淀,再用丙酮/水(7/3, v/v)的混合溶剂和丙酮分别浸泡 3 次,70℃ 真空干燥后即得共聚物样品(记为 SDTP),取出置于干燥器中备用。

1.3 表征方法

采用 ZNN-D6 型 6 速旋转黏度计测试 SDTP 在钻井液中的表观黏度;采用德国 Elementary 公司元素分析仪分析聚合物元素组成;采用德国 SFD 凝胶渗透色谱仪(GPC)测试聚合物的相对分子质量;采用 TG-DTA 分析法考察 SDTP 的热稳定性,实验温度范围为室温至 600℃,升温速度为 5℃/min,载气为 N₂;采用中国科学院南京土壤研究所 DXY-2 型生物毒性测试仪测试聚合物急性生物毒性 EC₅₀ 值;采用美国博力飞 Brookfield 公司 DV-II + Pro 数字式黏度计测试 1% 聚合物水溶液表观液黏度;流变性和滤失量的测试操作步骤按照美国石油协会编写的室内钻井液测试标准^[13]执行。

1.4 基浆的配制

(1) 4% 基浆配制:在高搅杯中加入 400 mL 自来水,在高速搅拌下加入 16 g 膨润土,再加入 0.8 g Na₂CO₃,搅拌 30 min,期间停止搅拌 2 次,以刮下黏附在高搅杯器壁上的膨润土。在密闭容器中养护 48 h,取出备用。

(2) 5% NaCl 盐水基浆:所用配液为 NaCl 质量分数为 5% 的盐水,其余配制步骤与 4% 淡水基浆配制方法一致。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

根据胶束自由基聚合原理,影响聚合反应的因素有 pH 值、温度、引发剂质量分数、交联剂(MBA)质量分数和单体摩尔比。设计 5 因素 4 水平的正交试验,表 1 为正交试验因素水平表。

表 2 为合成 SDTP 正交试验表,根据表 2 的设计条件合成了 16 种抗高温增黏剂,并分别测定了 16 种增黏剂在钻井液中经 180℃、16 h 后的塑性黏度及动切力。钻井液配方为:4% 淡水基浆 + 1% SDTP + 0.5% Na₂SO₃。

表1 正交试验因素水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	pH值	温度/℃	引发剂质量分数/%	MBA质量分数/%	单体摩尔比 NVCL : SSS
1	6	60	0.1	0.5	4.0 : 6.0
2	7	70	0.2	0.6	4.5 : 5.5
3	8	80	0.3	0.7	5.0 : 5.0
4	9	90	0.4	0.8	5.5 : 4.5

表2 合成 SDTP 正交试验条件

Table 2 Orthogonal test conditions of SDTP

序号	A	B	C	D	E	$\mu_p / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	τ_0 / P_a	τ_0 / μ_p	X	Y	Z	H
1	A1	B1	C1	D1	E1	18	7.0	0.39	0.14	0.20	0.48	0.82
2	A1	B2	C2	D2	E2	17	6.0	0.35	0.07	0.10	0.29	0.46
3	A1	B3	C3	D3	E3	20	6.5	0.33	0.29	0.15	0.19	0.63
4	A1	B4	C4	D4	E4	23	9.5	0.48	0.50	0.45	0.90	1.85
5	A2	B1	C2	D3	E4	24	10.5	0.44	0.57	0.55	0.71	1.84
6	A2	B2	C1	D4	E3	18	7.0	0.39	0.14	0.20	0.48	0.82
7	A2	B3	C4	D1	E2	30	15.0	0.50	1.00	1.00	1.00	3.00
8	A2	B4	C3	D2	E1	26	11.0	0.42	0.71	0.60	0.62	1.93
9	A3	B1	C3	D4	E2	24	9.5	0.40	0.57	0.45	0.52	1.55
10	A3	B2	C4	D3	E1	17	5.0	0.29	0.07	0.00	0.00	0.07
11	A3	B3	C1	D2	E4	16	7.0	0.44	0.00	0.20	0.71	0.91
12	A3	B4	C2	D1	E3	19	7.5	0.40	0.21	0.25	0.52	0.99
13	A4	B1	C2	D2	E3	28	12.0	0.43	0.86	0.70	0.67	2.22
14	A4	B2	C1	D1	E4	24	10.0	0.42	0.57	0.50	0.62	1.69
15	A4	B3	C4	D4	E1	20	8.5	0.43	0.29	0.35	0.67	1.30
16	A4	B4	C3	D3	E2	18	6.5	0.36	0.14	0.15	0.33	0.63
K_1	0.940	1.608	1.060	1.625	1.030	—	—	—	—	—	—	—
K_2	1.898	0.760	1.378	1.380	1.668	—	—	—	—	—	—	—
K_3	0.880	1.460	1.185	0.793	1.165	—	—	—	—	—	—	—
K_4	1.460	1.350	1.555	1.380	1.573	—	—	—	—	—	—	—
R	1.018	0.848	0.495	0.833	0.638	—	—	—	—	—	—	—
最优条件	A2	B1	C4	D1	E2	—	—	—	—	—	—	—

注:1~16 为设计的 16 组试验条件; K_1 — K_4 为因素 A—E 的主效应估计;R 为因素 A—E 的极差; μ_p 为塑性黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; τ_0 为动切力, P_a ; τ_0 / μ_p 为动塑比; X、Y 和 Z 分别为 μ_p 、 τ_0 和 τ_0 / μ_p 的标准化处理结果; H 为综合评价指标。

动塑比越大,钻井液触变性越好^[14]。因此,正交试验结果与钻井液塑性黏度和动切力的优化有关。处理正交试验结果时,首先将 μ_p 、 τ_0 和 τ_0 / μ_p 进行标准化处理,分别记为 X、Y 和 Z,然后再赋予 3 个评价指标相同的权重, H 为综合评价指标, $H = X + Y + Z$, H 越大,增黏效果越好,形成空间网架结构的能力越强,钻井液触变性越好。

由表 2 中的极差分析结果可知,影响 SDTP 综合效果的因素主次顺序为 pH 值 > 温度 > 交联剂质量分数 > 单体摩尔比 > 引发剂质量分数。由均值分析结果可知,最佳合成条件为 A2、B1、C4、D1、E2,即 pH 值为 7,反应温度为 60℃,引发剂质量分数为 0.4%,交联剂质量分数为 0.5%,单体摩尔比 NVCL : SSS

钻井液中,塑性黏度 μ_p 反映了在层流情况下,钻井液中网架强度的破坏与恢复处于动平衡时,悬浮的固相颗粒之间、固相颗粒与液相之间以及连续相内部的内摩擦力的强弱;而动切力(屈服值 τ_0)反映了钻井液在层流时,黏土颗粒之间及高分子聚合物分子之间相互作用力的大小,即钻井液形成空间网架结构能力的强弱;同时,为了能够在高剪切速率下有效破岩和在低剪切速率下有效地悬浮钻屑,要求钻井液的动塑比 (τ_0 / μ_p) 较高,其反映了钻井液剪切稀释特性的强弱,

表2 合成 SDTP 正交试验条件

Table 2 Orthogonal test conditions of SDTP

序号	A	B	C	D	E	$\mu_p / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	τ_0 / P_a	τ_0 / μ_p	X	Y	Z	H
1	A1	B1	C1	D1	E1	18	7.0	0.39	0.14	0.20	0.48	0.82
2	A1	B2	C2	D2	E2	17	6.0	0.35	0.07	0.10	0.29	0.46
3	A1	B3	C3	D3	E3	20	6.5	0.33	0.29	0.15	0.19	0.63
4	A1	B4	C4	D4	E4	23	9.5	0.48	0.50	0.45	0.90	1.85
5	A2	B1	C2	D3	E4	24	10.5	0.44	0.57	0.55	0.71	1.84
6	A2	B2	C1	D4	E3	18	7.0	0.39	0.14	0.20	0.48	0.82
7	A2	B3	C4	D1	E2	30	15.0	0.50	1.00	1.00	1.00	3.00
8	A2	B4	C3	D2	E1	26	11.0	0.42	0.71	0.60	0.62	1.93
9	A3	B1	C3	D4	E2	24	9.5	0.40	0.57	0.45	0.52	1.55
10	A3	B2	C4	D3	E1	17	5.0	0.29	0.07	0.00	0.00	0.07
11	A3	B3	C1	D2	E4	16	7.0	0.44	0.00	0.20	0.71	0.91
12	A3	B4	C2	D1	E3	19	7.5	0.40	0.21	0.25	0.52	0.99
13	A4	B1	C2	D2	E3	28	12.0	0.43	0.86	0.70	0.67	2.22
14	A4	B2	C1	D1	E4	24	10.0	0.42	0.57	0.50	0.62	1.69
15	A4	B3	C4	D4	E1	20	8.5	0.43	0.29	0.35	0.67	1.30
16	A4	B4	C3	D3	E2	18	6.5	0.36	0.14	0.15	0.33	0.63
K_1	0.940	1.608	1.060	1.625	1.030	—	—	—	—	—	—	—
K_2	1.898	0.760	1.378	1.380	1.668	—	—	—	—	—	—	—
K_3	0.880	1.460	1.185	0.793	1.165	—	—	—	—	—	—	—
K_4	1.460	1.350	1.555	1.380	1.573	—	—	—	—	—	—	—
R	1.018	0.848	0.495	0.833	0.638	—	—	—	—	—	—	—
最优条件	A2	B1	C4	D1	E2	—	—	—	—	—	—	—

注:1~16 为设计的 16 组试验条件; K_1 — K_4 为因素 A—E 的主效应估计;R 为因素 A—E 的极差; μ_p 为塑性黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; τ_0 为动切力, P_a ; τ_0 / μ_p 为动塑比; X、Y 和 Z 分别为 μ_p 、 τ_0 和 τ_0 / μ_p 的标准化处理结果; H 为综合评价指标。

为 4.5 : 5.5。

2.2 元素分析

表 3 为 SDTP 的 C、N、S 元素质量组成分析结果。从表 3 看到,SDTP 中各单体的摩尔比均略低于投料摩尔比,这是由于单体 NVCL 和 SSS 的反应活性较低,极少量的单体未参加聚合反应造成的,同时,元素分析结果表明新合成聚合物增黏剂 SDTP 中含有 3 种反应单体。

2.3 相对分子质量测定

采用德国 SFD 凝胶渗透色谱仪(GPC)测定 SDTP 的相对分子质量,以 pullulan p-82(葡聚糖)为标准样,结果显示 SDTP 的重均分子量 $M_w = 9.01584 \times 10^5$,数均分子量 $M_n = 4.23715 \times 10^5$,分散指数为 2.1278。

表 3 SDTP 的 C,N,S 元素质量组成分析结果

Table 3 Analysis results of C,N,S elements mass composition of SDTP

样品名称	投料摩尔比 M1 : M2 : M3	元素质量组成			SDTP 各单体摩尔比 M1 : M2 : M3
		C	N	S	
SDTP	45.00 : 5.00 : 55.00	54.59	4.13	9.63	43.17 : 4.22 : 52.61

注:表中设 M1 为 NVCL, M2 为 MBA, M3 为 SSS。

2.4 热重分析

图 1 为新型增黏剂 SDTP 的 TG-DTA 分析曲线,由 TG 曲线可以看出,SDTP 热分解时重量有 3 次减少,开始大量热分解温度约 300℃,在室温至 600℃ 范围内热失重总量约为 55%;DTA 曲线显示出 SDTP 分解过程中有 2 个明显的吸热峰,吸热结束点分别为 300℃ 和 390℃。TG-DTA 分析曲线表明 SDTP 具有较好的热稳定性。

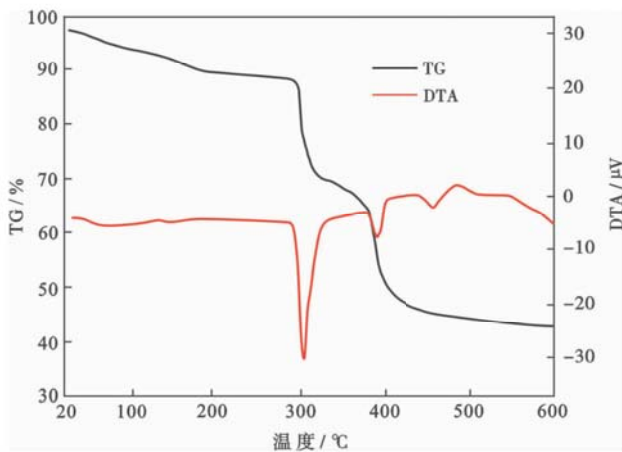


图 1 热重分析曲线
Fig. 1 Curve of TG

2.5 EC₅₀ 值

近年来,各国对海洋环境保护也日益重视,海洋钻井液的环保问题也就越来越突出,世界各国政府及各国地方政府对钻探施工的废物排放都制订了严格的法律法规。可排放海水基钻井液是以海水作为配浆水、以无毒环保处理剂为主的环保型钻井液,可以显著降低陆上基地与海洋平台间水源运送及钻井液废弃物回收处理成本^[15,16]。当 SDTP 用作可排放海水基钻井

液体系的关键处理剂时,其有无生物毒性至关重要,笔者采用发光细菌法测定了 SDTP 的生物毒性,用 EC₅₀ 值(相对发光率 50% 时)来表征被测物的生物毒性,EC₅₀ 值越大,表明被测物的生物毒性越小。实验结果如图 2、表 4 所示。

从图 2 可得 SDTP 生物毒性测试拟合线性回归方程为 $y = 0.8140 - 0.0202x$, SDTP 基钻井液 API 滤液生物毒性测试拟合线性回归方程为 $y = 0.7404 - 0.0180x$ 。从表 4 分析结果可知,当发光细菌的相对发光率为 50% 时,根据线性回归方程得出 SDTP 的 EC₅₀ 值为 $15.529 \times 10^4 \text{ mg/L}$, SDTP 基钻井液 API 滤液的 EC₅₀ 值为 $13.330 \times 10^4 \text{ mg/L}$, 毒性分级结果均显示 SDTP 无毒。参照中国海洋局发布国家标准 GB/T 18420.1-2009《海洋石油勘探开发污染物生物毒性分级》^[17] 规定水基钻井液在中国一级和二级海域排放生物毒性容许值分别为 $3 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 和 $2 \times 10^4 \text{ mg/L}$, 可知 SDTP 满足水基钻井液可排放要求。

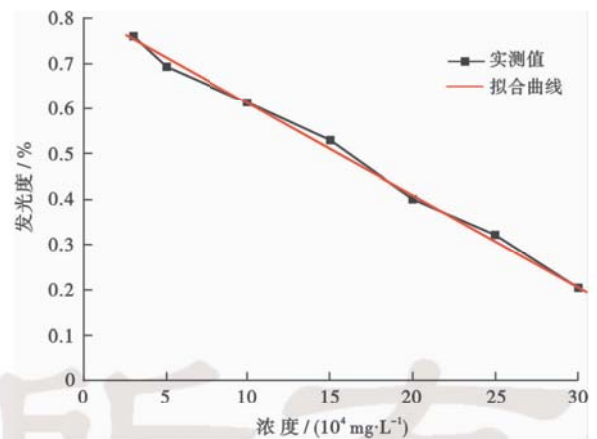


图 2 SDTP 生物毒性 EC₅₀ 值测试线性回归曲线
Fig. 2 Linear regression curve of EC₅₀ biological toxicity of SDTP

表 4 SDTP 生物毒性测试结果及分级参考标准

Table 4 Biological toxicity test results of SDTP and grading reference standard

名称	分析结果		毒性分级	分级参照标准	
	EC ₅₀ / (mg·L ⁻¹)	EC ₅₀ 拟合值 / (mg·L ⁻¹)		EC ₅₀ / (mg·L ⁻¹)	毒性级别
SDTP	>10 × 10 ⁴	15.5 × 10 ⁴	无毒(满足可排放标准)	<1	剧毒
				1~100	高毒
				100~1000	中等毒性
				1000~10000	微毒
				>10000	实际无毒
				>30000	建议排放标准

2.6 增黏特性

室内评价了新合成的聚合物增黏剂 SDTP、国外抗高温增黏剂 HE300 及抗高温增黏降滤失剂 Driscal D 三种产品在 4% 淡水基浆及 5% 盐水基浆中经 220℃、16 h 老化前、后的增黏性能,实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知,HE300 和 Driscal D 在淡水基浆中增黏效果与 SDTP 相比较好,而在盐水基浆中 Driscal D 和 SDTP 的增黏效果与 HE300 相比较好,经 220℃ 高温老化后,HE300 和 Driscal D 在淡水基浆和盐水基浆中表观黏度下降幅度均较大,而 SDTP 则下降幅度较小,黏度保持率较高。在淡水基浆中 HE300、Driscal D 及 SDTP 老化后的表观黏度分别为 20 mPa·s、25.5 mPa·s 和 39.5 mPa·s,老化前、后表观黏度保持率分别为 36.36%、56.04% 和 90.81%;而在盐水基浆中 HE300、Driscal D 及 SDTP 老化后的表观黏度分别为 11 mPa·s、17 mPa·s 和 35.5 mPa·s,老化前、后表观黏度保持率分别为 36.07%、44.74% 和 95.95%。3 种耐高温产品的对比实验结果表明新研制的聚合物钻井液增黏剂 SDTP 具有较好的抗高温增黏性能及抗盐能力。

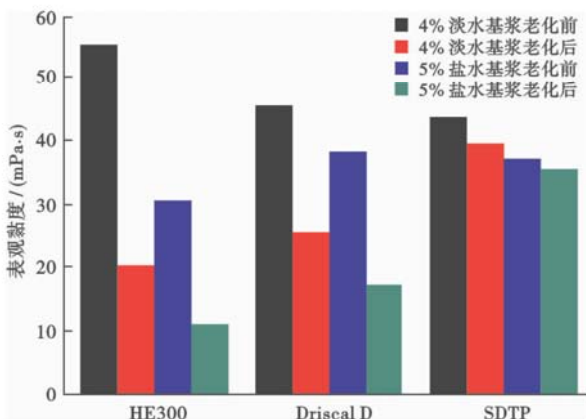


图 3 SDTP 抗温增黏性能实验结果

Fig. 3 Temperature resistant performance results of SDTP

2.7 温敏特性

采用 DV-II + Pro 数字式黏度计测试 1% SDTP 水溶液表观黏度随温度的变化关系,实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,含有温敏性单体 NVCL 的聚合物 SDTP

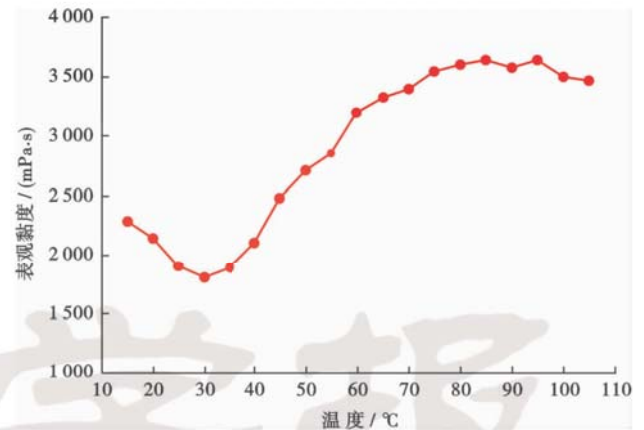


图 4 1% SDTP 水溶液表观黏度随温度的变化关系

Fig. 4 Relationship of apparent viscosity of SDTP aqueous solution at different temperature

的临界缔合温度为 30℃,同时间接地反映出温敏性单体 N-乙烯基己内酰胺成功引入到聚合物分子链中。SDTP 水溶液表观黏度随温度的升高呈先降低后升高,而当温度升至 80℃ 至 105℃ 时,SDTP 水溶液表观黏度趋于稳定。这是由于 SDTP 分子中同时含有亲水基团—SO₃ 和疏水七元环侧链及疏水的苯环,当温度低于临界缔合温度时,SDTP 分子链中的水化基团作用强于疏水基团的疏水作用,SDTP 呈现水溶性,升高温度不利于亲水基团的水化作用,表现出黏度降低;而当温度达到临界缔合温度时,随着温度的继续升高,SDTP 分子链的水化作用持续减弱,但疏水七元环侧链及苯基的疏水缔合作用逐渐增强,分子流体力学半径增加,表现出聚合物水溶液表观黏度随温度升高反而增加,且由于 SDTP 中所含亲水性—SO₃ 含量适中,保证了聚合物分子链的强亲水性,使得疏水基团的疏水缔合相保持在微观相分离态,因而不会产生沉淀析出现象。

2.8 低密度抗高温钻井液体系的优化

室内通过优选现场常用处理剂,优化出了一套抗超高温低膨润土低密度钻井液体系,钻井液体系组成为:2.0% 膨润土浆 + 0.3% SDTP + 4.0% SMP-3 + 2.0% DBFT + 1.5% CXB-3 + 3.0% SD505 + 0.8% SF-260,钻井液密度为 1.04 g/cm³,测试了该钻井液体系经 230℃、16 h 老化前、后的钻井液基本性能,实验结果如表 5 所示。

表 5 抗超高温低密度钻井液体系基本性能

Table 5 Basic performance of ultra-high temperature resistant and low density drilling fluid

条件	AV/(mPa·s)	PV/(mPa·s)	YP/Pa	Gel 10 ⁰ /Pa	Gel 10 ¹ /Pa	FL _{API} /mL	FL _{HTHP} /mL
老化前	56	23	33	4.5	7	4.0	21
老化后	46	26	10	1.5	2	4.4	24

注:AV 为表观黏度, mPa·s; PV 为塑性黏度, mPa·s; YP 为动切力, Pa; Gel 10⁰ 为初切, Pa; Gel 10¹ 为终切, Pa; FL_{API} 为 API 滤失量, mL; FL_{HTHP} 为高温高压滤失量(实验温度 180℃), mL。

由表 5 可知,该钻井液体系经高温老化后,表观黏度、静切力和动切力均有所降低,塑性黏度和滤失量略有升高,动切力老化后仍较大,低密度钻井液增黏提切效果理想,均能满足实际钻井工程的基本要求;老化后表观黏度为 46 mPa·s,相对于老化前黏度保持率为 82.1%,说明该钻井液体系有良好的抗温性能。

2.9 机理分析

(1) 增黏机理。首先不同于常规线性聚合物的分子结构设计及 SDTP 在水溶液中形成适度的微交联结构是其具有良好增黏特性的主要原因;其次在 SDTP 分子中引入疏水温敏单体 NVCL 后,当温度达到 NVCL 侧链的临界缔合温度时,产生温敏缔合作用会使聚合物溶液产生微相变行为,当温度大于临界缔合温度时,聚合物溶液则产生温敏增黏行为^[18]。因此,当温度及钻井液中 SDTP 浓度逐渐增加时,SDTP 分子形成的空间网架结构变得更加致密,从而表现出良好的增黏特性。

(2) 抗温机理。由于增黏剂 SDTP 分子中含有 NVCL 的七元环侧链及苯基刚性侧链,其空间位阻较大,使得增黏剂分子主链刚性增加,这对提高 SDTP 的抗温能力有积极作用;其次,合成新型增黏剂分子中含有七元环侧链及苯基链节的存在会使溶剂产生疏水缔合作用,而此过程是一个吸热过程^[18],高温有利与聚合物分子之间的缔合,导致黏度增加;再次,SDTP 分子中含有的强水化基团磺酸基本身具有良好的抗温性,在钻井液高温环境下时,磺酸基可吸附在黏土颗粒表面形成较厚的水化膜,减小了自由水的含量,从而增强钻井液的热稳定性;同时,当温度过高时,若 NVCL 侧链降解时可产生具有更大流体力学半径的—NH—(CH₂)—COO—结构,这将进一步导致钻井液黏度的增加^[20,21]。

(3) 抗盐机理。新研制的聚合物增黏剂 SDTP 仍是一种聚电解质,因此当钻井液中无机盐离子浓度增加时会表现出聚电解质的典型特征行为,但是由于 SDTP 分子中引入了对盐极不敏感的强阴离子基团磺酸根基团,而且还引入了具有疏水特性的 NVCL 侧链及苯基链节。一方面磺酸根基团电荷密度高,水化作用较强,有利于改善聚合物的水溶性行为,同时分子中 2 个 π 键和 3 个强电负性的 O 原子共用一个负电荷,使得磺酸基团很稳定,因此对外界阳离子的进攻不敏感;另一方面,随无机盐离子浓度的增加,聚合物溶液黏度受离子屏蔽效应的影响有所下降,但随无机盐离子含量的增加,溶剂的极性也增强^[22],因而更有利于苯基的疏水缔合作用和 NVCL 的温敏缔合作用,聚合物分子流体力学半径增加,当离子屏蔽效应结束后溶液表观黏度便缓慢增加,因此,SDTP 在钻井液中表现

出了良好的耐盐能力。

3 现场应用

南堡油田南堡 3-81 井是中国石油冀东油田公司部署的一口重点科学预探井(定向井),也是截至目前冀东油田公司油气田开发中钻探最深的一口预探井。该井设计井深 6 138 m,实际完钻井深 6 066 m(垂深 5 606.75 m),完钻井底电测温度超过 220℃。该井面临深部潜山储层超高温低密度钻井液稳定性、低膨润土含量下钻井液增黏、漏失和小井眼钻井井壁稳定组合苛刻条件下的钻井液流变性调控问题、井壁稳定问题、海水基钻井液可排放问题及防漏堵漏等钻井液技术难题。在钻至四开完钻井深寒武系徐庄组底部地层 5 939 m 处因钻井液大量漏失而固井,此时,井底温度已经超过 200℃,五开钻开寒武系毛庄组地层时进行了抗超高温聚合物增黏剂 SDTP 现场应用,试验阶段重新配置新钻井液,钻井液类型为低固相抗超高温钻井液体系,钻井液密度 1.04~1.06 g/cm³,膨润土含量 2%~3%,SDTP 加量为 0.3%,钻井液基本性能如表 6 所示,各循环周下泥浆泵入口及振动筛处出口钻井液表观黏度、漏斗黏度及动切力变化如图 5—图 7 所示。

由南堡 3-81 井的现场试验结果可知,从入口至出

表 6 南堡 3-81 井 SDTP 现场应用钻井液基本性能测试结果

Table 6 Basic performance test results of drilling fluid in Well NP3-81 field application

测试位置	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	FL _{API} / mL	FL _{HHP} / mL	漏斗黏度/s
出口	26.5	24	4.5	5.4	24	53
入口	25.0	20	5.0	5.8	21	57

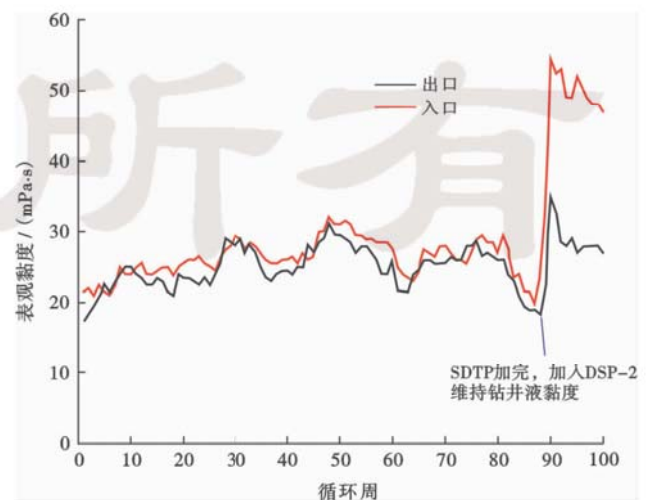


图 5 各循环周下出入口表观黏度变化情况

Fig. 5 Apparent viscosity changes of entrance and exit at each cycle

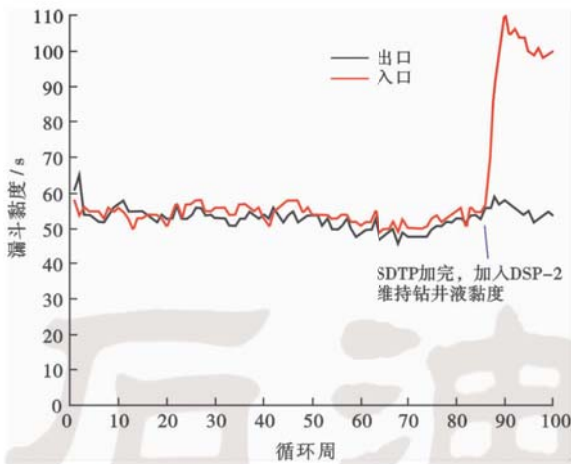


图6 各循环周下出入口漏斗黏度变化情况

Fig. 6 Funnel viscosity changes of entrance and exit at each cycle

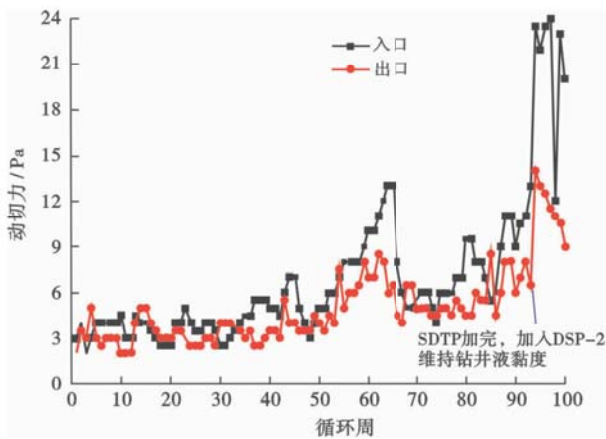


图7 各循环周下出入口动切力变化情况

Fig. 7 Dynamic shear force changes of entrance and exit at each cycle

口钻井液前后表观黏度、塑性黏度、漏斗黏度及动切力均基本保持不变,流变性良好,无钻井液漏失,滤失量亦在深井、超高温环境下得到有效控制,表明抗高温增黏剂 SDTP 在超高温、低膨润土含量及低密度苛刻条件下有效发挥了增黏、降滤失作用,现场试验取得了成功。此次现场试验 SDTP 的成功应用,弥补了国内深井、超高温和低密度钻井中无钻井液关键处理剂——抗高温增黏剂的空白,基本解决了以大量消耗常规磺酸盐共聚物等钻井液处理剂为代价的钻井液日常性能维护问题,亦减小了国外钻井液处理剂如 HE300、Driscal D 等解决此类钻井液技术难题的不足。

4 结论

(1) 新研制的具有温敏特性的交联型聚合物增黏剂有优异的抗超高温增黏性能,在水基钻井液中使用

温度达 220℃ 以上,急性生物毒性 EC_{50} 值为 15.529×10^4 mg/L,满足可排放海水基钻井液技术要求,该增黏剂较适用于环渤海湾盆地深部潜山高温低压油气藏开发中的钻井液关键处理剂。

(2) 选择具有温敏效应的单体 NVCL 及不同于常规线性聚合物的分子结构设计,使得新研制的增黏剂在水溶液中形成适度的微交联结构,使其具有了良好的增黏特性。

(3) 现场应用表明,新研制的聚合物增黏剂能够在超高温、低密度钻井液体系等苛刻条件下有效发挥增黏作用,可解决以大量消耗常规磺酸盐共聚物等钻井液处理剂为代价的钻井液日常性能维护问题,减小对国外钻井液处理剂的依赖程度。

参 考 文 献

- [1] 易士威,赵淑芳,范炳达,等. 冀中坳陷中央断裂构造带潜山发育特征及成藏模式[J]. 石油学报,2010,31(3):361-367.
Yi Shiwei, Zhao Shufang, Fan Bingda, et al. Development characteristics of buried-hill and reservoir-forming pattern in central faulted structural belt of Jizhong Depression[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(3): 361-367.
- [2] 赵贤正,王权,金凤鸣,等. 冀中坳陷隐蔽型潜山油气藏主控因素与勘探实践[J]. 石油学报,2012,33(增刊1):71-79.
Zhao Xianzheng, Wang Quan, Jin Fengming, et al. Main controlling factors and exploration practice of subtle buried-hill hydrocarbon reservoir in Jizhong depression[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(S1): 71-79.
- [3] 赵力民,赵贤正,刘井旺,等. 冀中坳陷古近系地层岩性油藏成藏特征及勘探方向[J]. 石油学报,2009,30(4):492-497.
Zhao Limin, Zhao Xianzheng, Liu Jingwang, et al. Characteristics of Paleogene stratigraphic and lithologic reservoirs and its exploration direction in Jizhong Depression[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(4): 492-497.
- [4] 李军,刘丽峰,赵玉合,等. 古潜山油气藏研究综述[J]. 地球物理学进展,2006,21(3):879-887.
Li Jun, Liu Lifeng, Zhao Yuhe, et al. A review of study on ancient buried hill reservoir[J]. Progress in Geophysics, 2006, 21(3): 879-887.
- [5] 胡国利,徐小峰,郑瑞,等. 南堡 2-82 井深层潜山充气欠平衡钻井试验[J]. 中外能源,2010,15(12):53-56.
Hu Guoli, Xu Xiaofeng, Zheng Rui, et al. Aerated underbalance drilling test in deep buried-hills of well nanpu2-82[J]. Sino-Global Energy, 2010, 15(12): 53-56.
- [6] 朱宽亮. 南堡深层潜山水平井欠平衡钻井技术研究与实践[J]. 石油钻采工艺,2013,35(4):17-21.
Zhu Kuanliang. Research and practice of underbalanced horizontal

- well drilling technology in deep buried-hill reservoirs in Nanpu Oilfield[J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2013, 35(4): 17-21.
- [7] 谢彬强, 邱正松, 黄维安, 等. 高性能水基钻井液增黏剂研发思路探讨[J]. *钻井液与完井液*, 2012, 29(4): 75-80.
Xie Binqiang, Qiu Zhengsong, Huang Weian, et al. Research progress of viscosifier used in water-based drilling fluid[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2012, 29(4): 75-80.
- [8] Heilweil I J. High temperature stable aqueous brine fluids viscosified by polyvinylpyrrolidone; US, 4792412[P]. 1988-12-20.
- [9] 黄维安, 邱正松, 徐加放, 等. 超高温抗盐聚合物降滤失剂的研制及应用[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2011, 35(1): 155-158.
Huang Weian, Qiu Zhengsong, Xu Jiafang, et al. Development and application of ultra-high temperature anti-salt polymer fluid loss reducer[J]. *Journal of China University of Petroleum*, 2011, 35(1): 155-158.
- [10] Patel A D, Stamatakis E, Davis E, et al. High performance water based drilling mud and method of use; US, 6831043[P]. 2004-12-14.
- [11] Thaemlitz C J. Synthetic filtration control polymers for wellbore fluids; US, 7098171[P]. 2006-8-29.
- [12] Patel A D. Water-based drilling fluids with high temperature fluid loss control additive; US, 5789349[P]. 1998-8-4.
- [13] American Petroleum Institute. Recommended practice standard procedure for laboratory testing drilling fluids[M]. 4th ed. New York: Production Dept. of American Petroleum Institute, 1990.
- [14] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2001: 63-69.
Yan Jienian. *Technology of drilling fluid*[M]. Dongying: China Petroleum University Press, 2001: 63-69.
- [15] Barnfather J L, Bax D J M, van Oort E, et al. Application of silicate-based drilling fluid in tertiary clays offshore Norway[R]. SPE 38569, 1997.
- [16] Whale G F. Potential applications of the microtox toxicity test within the offshore oil and gas industry[R]. SPE 27176, 1994.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. GB18240.1-2009 海洋石油勘探开发污染物生物毒性分级[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB18420.1-2009 Biological toxicity for pollutants from marine petroleum exploration and exploitation-part1: Grading[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [18] Xie Binqiang, Qiu Zhengsong, Huang Weian, et al. Characterization and aqueous solution behavior of novel thermo-associating polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2013, 50(2): 230-237.
- [19] 高保娇, 许如秀, 吴念, 等. 丙烯酸胺-苯乙烯双亲嵌段共聚物水溶液的粘度性能[J]. *高分子学报*, 2003, (3): 368-373.
Gao Baojiao, Xu Ruxiu, Wu Nian, et al. Study on rheological behavior of amphiphilic block polymer of acrylamid-styrene[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2003, (3): 368-373.
- [20] Thaemlitz C J. Synthetic filtration control polymers for wellbore fluids; US, 7098171[P]. 2006-08-29.
- [21] 谢彬强, 邱正松, 张洪霞, 等. 温敏性微交联共聚物 PAVD 的溶液性能和微结构[J]. *石油学报(石油加工)*, 2013, 29(1): 122-129.
Xie Binqiang, Qiu Zhengsong, Zhang Hongxia, et al. Solution properties and microstructure of Thermosensitive and Micro-cross-Linked copolymer PAVD[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2013, 29(1): 122-129.
- [22] 毛惠, 邱正松, 沈忠厚, 等. 疏水缔合聚合物/纳米二氧化硅降滤失剂的研制及作用机理[J]. *石油学报*, 2014, 35(4): 771-778.
Mao Hui, Qiu Zhengsong, Shen Zhonghou, et al. Synthesis and mechanism of hydrophobic associated polymer based nano-silica filtrate reducer[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(4): 771-778.

(收稿日期 2014-06-13 改回日期 2014-09-29 编辑 宋宁)

版权所有