

文章编号: 0253-2697(2018)06-0719-08 DOI:10.7623/syxb201806011

异电荷聚电解质自组装水凝胶在无固相煤层气 钻井液中的特性

贺垠博¹ 蒋官澄¹ 王勇² 杨丽丽¹ 史亚伟¹ 张永清² 胡景东²

(1. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室 北京 102249; 2. 中国石油集团渤海钻探工程有限公司第四钻井公司 河北任丘 062552)

摘要:基于异电荷聚电解质之间的分子自组装,以线型阴离子聚电解质 APE 和超支化阳离子聚电解质 CPE 制备了一种高性能水凝胶。相行为研究表明,APE 与 CPE 在清水中共存时将以络合物的形态析出,大量的 NaCl 则可通过“聚电解质效应”将络合物解离。流变性测试结果表明,通过与 APE 之间的强静电作用,CPE 增强了 APE 溶液中被盐破坏的凝胶网络结构,有效改善了悬浮性与剪切稀释性。APE-CPE 水凝胶具有优良的高温稳定性,在饱和盐侵下的抗温能力优于一般的阴离子及两性离子聚电解质水凝胶。APE-CPE 水凝胶同时具备良好的抑制、包被性能,易被破胶剂破胶且残渣率低。以 APE-CPE 水凝胶为基础,研制了配方简单、使用 NaCl 加重的低密度无固相煤层气钻井液。

关键词:聚电解质;自组装;水凝胶;煤层气;无固相钻井液

中图分类号:TE254.4

文献标识码:A

Properties of self-assembled hydrogel of oppositely-charged polyelectrolytes in solid-free coalbed methane drilling fluid

He Yinbo¹ Jiang Guancheng¹ Wang Yong² Yang Lili¹ Shi Yawei¹ Zhang Yongqing² Hu Jingdong²

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
2. No. 4 Drilling Company, CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited, Hebei Renqiu 062552, China)

Abstract: Based on self-assembly between oppositely-charged polyelectrolytes, a high-performance hydrogel is prepared utilizing linear anionic polyelectrolyte (APE) and hyperbranched cationic polyelectrolyte (CPE). The phase behavior research indicates that APE and CPE precipitate as complex coacervate in aqueous solution. The APE-CPE coacervate can be dissociated by large quantities of NaCl under “polyelectrolyte effect”. Rheology tests indicate that CPE strengthens gel network of APE in brine by strong intermolecular electrostatic forces, and therefore effectively improves suspending and shear-thinning performance. Compared with common anionic and amphoteric polyelectrolyte hydrogel, APE-CPE hydrogel owns much better high-temperature stability. In addition, APE-CPE hydrogel possesses well inhibition and encapsulation performance. The gel structure can be easily broken by gel breakers, leaving low residue content. On the basis of APE-CPE hydrogel, a low-density, solid-free coalbed methane drilling fluid weighted by NaCl is prepared with simple formula.

Key words: polyelectrolyte; self-assembly; hydrogel; coalbed methane; solid-free drilling fluid

引用:贺垠博,蒋官澄,王勇,杨丽丽,史亚伟,张永清,胡景东. 异电荷聚电解质自组装水凝胶在无固相煤层气钻井液中的特性[J]. 石油学报,2018,39(6):719-726.

Cite: HE Yinbo, JIANG Guancheng, WANG Yong, YANG Lili, SHI Yawei, ZHANG Yongqing, HU Jingdong. Properties of self-assembled hydrogel of oppositely-charged polyelectrolytes in solid-free coalbed methane drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018,39(6):719-726.

无固相钻井液体系是一种较为理想的煤层气钻井液体系^[1-7],体系不仅最大限度地减少了外来固相对甲烷渗流通道的堵塞^[8-11],同时具有摩阻低、机械钻速

快、易于维护等性能特点。高分子量聚电解质在低浓度下即可形成具有强悬浮能力和优良剪切稀释性的水凝胶,并兼有抑制、包被作用,且残渣率低,十分适用于

基金项目:国家自然科学基金创新研究群体项目(No. 51521063)、国家自然科学基金面上项目(No. 51474231)和国家科技重大专项(2017ZX05009-003、2016ZX05020-004、2016ZX05040-005)资助。

第一作者:贺垠博,男,1989年10月生,2011年获南京理工大学学士学位,2015年获中国石油大学(北京)硕士学位,现为中国石油大学(北京)油气井工程专业博士研究生,主要从事钻井液处理剂的研究。Email:344925897@qq.com

通信作者:蒋官澄,男,1966年2月生,1987年获西南石油学院学士学位,2005年获中国海洋大学博士学位,现为中国石油大学(北京)石油工程学院教授、博士生导师,主要从事油田化学方面的研究与教学。Email:jgc5786@126.com

无固相煤层气钻井液。但聚电解质水凝胶的抗盐性较差,在流变性上表现尤为突出:在“聚电解质效应”的作用下,大量盐侵后聚电解质水凝胶的黏度与凝胶强度会大幅下降,甚至会完全丧失悬浮能力。由于无固相煤层气钻井液大都使用无机盐加重,使得聚电解质水凝胶在其中的应用受到了很大限制。国内外学者使用不同类型的功能性单体,如强水化、芳杂环、异电荷单体,通过增强聚电解质的水化能力,增大聚合物分子链刚性或利用两性离子聚合物特殊的“反聚电解质效应”以提高聚电解质水凝胶的抗盐性能^[12-13]。但由于功能性单体不易制得高分子量的聚合物,单一聚电解质水凝胶的抗盐性、成胶性难以兼顾。

异电荷聚电解质构成的分子自组装水凝胶是一种多组分凝胶体系,不仅可以直接由高分子量聚电解质构成,并且能够通过聚阴离子与聚阳离子间的静电作用形成特殊的聚集结构,使其在成胶、抗盐、抗温等方面均展现出独特优势^[13-14]。笔者通过分子复合法制备了一种性能优良的异电荷聚电解质自组装水凝胶,并将其应用到无固相煤层气钻井液中。

1 异电荷聚电解质自组装水凝胶的流变性

使用阴离子聚电解质(APE)和阳离子聚电解质(CPE)制备异电荷聚电解质自组装水凝胶,两者的分子结构如图1所示,其中, R_1 、 R_2 为APE的阴离子基团。APE是一种线型的聚丙烯酰胺衍生物,相对分子质量为 1.5×10^7 ,溶于水,电离后分子链上带负电;CPE是一种超支化的聚胺,实验中使用了相对分子质量为 1.0×10^4 的LCPE和 6.0×10^4 的HCPE。CPE中的胺基可在水中电离为 NH_3^+ ,从而使分子链上带正电。

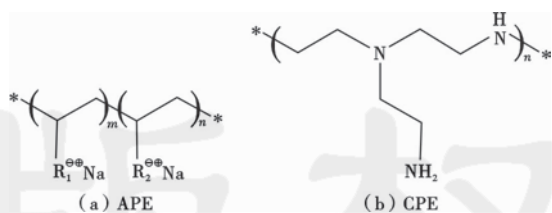


图1 APE与CPE的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of APE and CPE

1.1 盐侵对APE溶液流变性的影响

向1% APE(质量分数,下同)水溶液中加入0.1%、1%、10%以及36%(饱和)的NaCl,使用HAAKE流变仪在 $1 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内测试其黏度的变化(30°C),并使用对数形式下的幂律方程对数据进行拟合:

$$\lg \eta = \lg K + (n-1) \lg \dot{\gamma} \quad (1)$$

由式(1)可知, n 代表了表观黏度随剪切速率的变化率,其值越低,则剪切稀释性越好。由图2可以看出,盐侵之前,APE溶液(1%)具有良好的悬浮能力与剪切稀释性,在 1 s^{-1} 处的黏度高达 $15600.55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,而在 1000 s^{-1} 处的黏度仅为 $47.02 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,流性指数仅为0.14。盐侵后,溶液的黏度在整个剪切速率范围内下降, n 值升高,剪切稀释性变差。

从变化趋势可以看出,溶液剪切稀释性的减弱来自于盐对低剪切下黏度和对高剪切下黏度的不对称影响。由于低剪切下黏度主要反映凝胶强度,而高剪切下黏度主要反映内摩擦作用,因此盐对APE溶液凝胶网络结构的破坏更为严重。例如,饱和盐侵后,APE溶液在 1000 s^{-1} 处的黏度相比盐侵前下降了26.1%,而在 1 s^{-1} 处的黏度相比盐侵前则下降了90.4%。

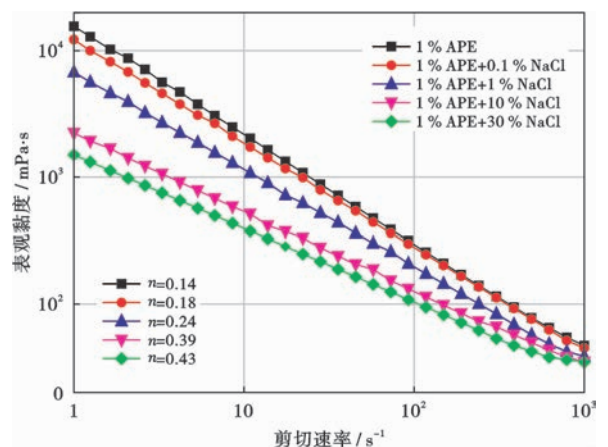


图2 NaCl浓度对APE水溶液表观黏度的影响

Fig. 2 Influence of NaCl concentration on apparent viscosity of APE solution

由含不同浓度NaCl的APE水溶液的弹性模量 G' 与黏性模量 G'' 随频率的变化(图3)可以看出,随着盐浓度的增加,APE溶液的 G' 不断降低,凝胶网络被逐渐破坏。从黏弹行为看,在无盐条件下,APE溶液的 G' 在整个测试频率范围内均高于黏性模量 G'' ,且超过一定频率后(约 0.05 Hz), G'' 基本不变,而 G' 仍随频率的增加缓慢增加,说明APE在低浓度下使其溶液表现出了典型的弱凝胶动态黏弹性特征,证明了APE极强的成胶能力;盐侵后,APE溶液的弱凝胶特征不断减弱,表现为 G' 对频率的依赖性不断增加以及高频下恒定的黏性松弛逐渐消失。

上述流变规律验证了“聚电解质效应”。结合高分子溶液理论可知,在水溶液中APE分子在自身所带阴离子基团间的静电相斥作用下充分伸展,并相互贯穿形成凝胶网络。当大量的小阳离子(Na^+)进入溶液

后,其产生的电荷屏蔽作用降低了 APE 分子链内及分子链间的静电排斥力,使分子构象发生由伸展到蜷曲的转变。从而分子的排除体积变小,凝胶网络被破坏,流变性变差。在透射电子显微镜下可以清晰地观察到盐侵前后 APE 凝胶网络的微观形貌变化,如图 4 所

示。无盐时,APE 溶液冻干后留下细密的网状痕迹,而盐侵后,由于分子链蜷曲导致的局部堆积,凝胶网络密度大幅下降,结构被严重破坏。在一定程度上改善聚电解质水凝胶的抗盐性即为改善其被盐破坏的凝胶网络结构。

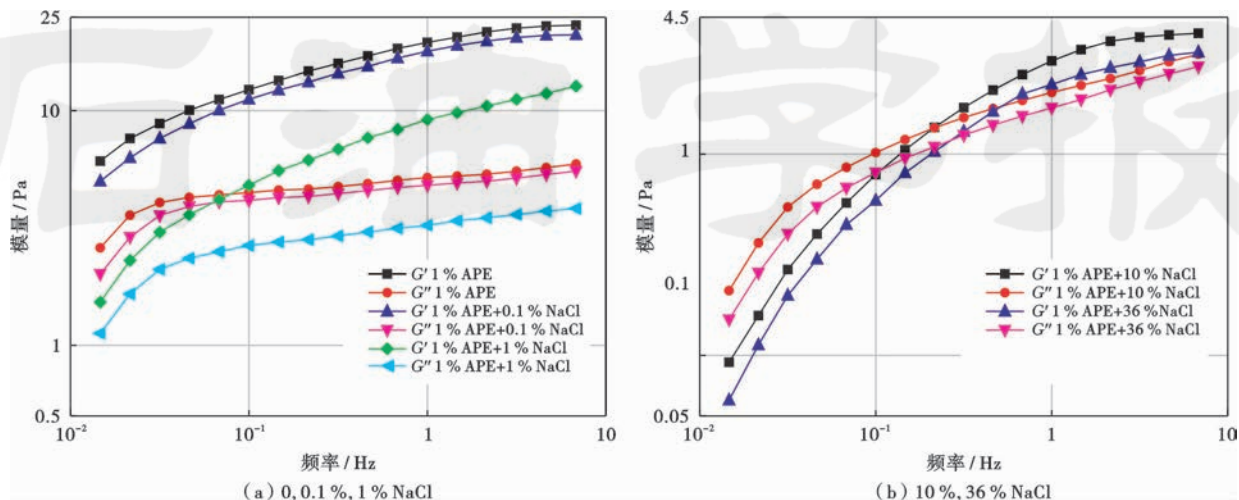


图 3 NaCl 质量分数对 APE 水溶液动态黏弹性的影响

Fig. 3 Influence of NaCl mass fraction on dynamic viscoelasticity of APE solution

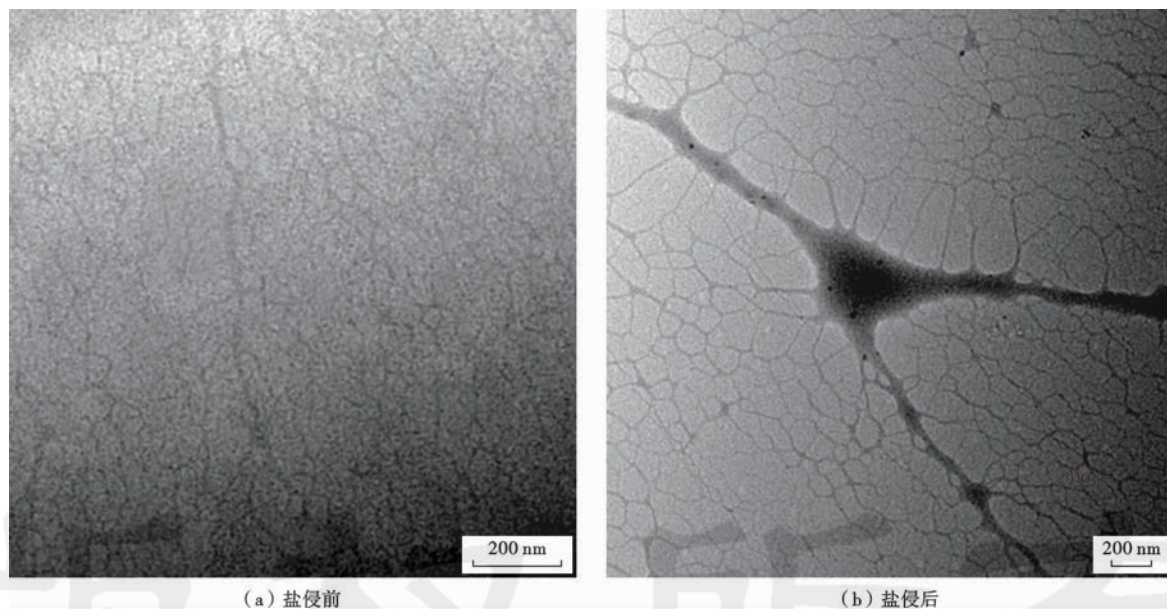


图 4 APE 水溶液的微观形貌

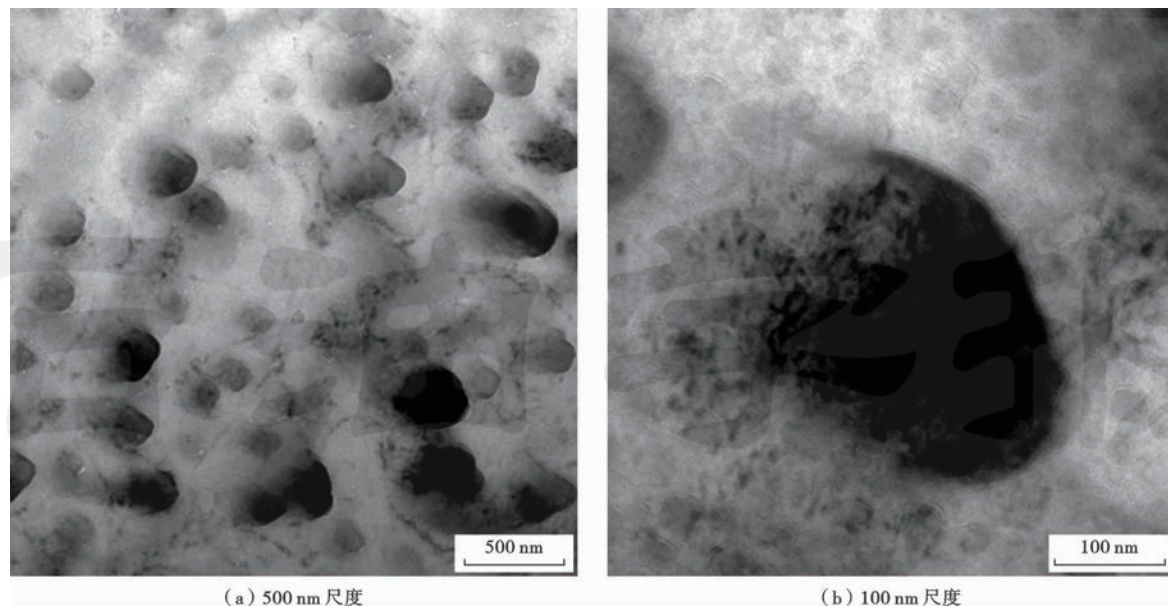
Fig. 4 Microtopography of APE solution

1.2 异电荷聚电解质自组装水凝胶的相行为

类似于异电荷聚电解质-表面活性剂自组装体系^[15-16],电离后带相反电荷的聚电解质在水中共存时,由于存在强静电力,两者将在熵驱动下自发络合。络合物形成后会析出,并导致相分离。研究表明,络合物的生成受聚电解质浓度、温度、聚阴离子与聚阳离子所带的电荷量等因素的影响。当某种聚电解质总带电量

较多时,与异电荷聚电解质络合后其未被络合的部分不发生析出,仍将溶于水中并构成溶液相。将 APE 与少量的 LCPE 络合,并使用透射电子显微镜观察了络合物悬浮液的微观形貌(图 5)。

可以看出:APE 与 LCPE 之间缔合生成的络合物以类似液滴小球的形貌存在^[17-19];络合物直径在 200 nm 左右;而未被络合的 APE 仍保留了网状形貌。由于构



(a) 500 nm 尺度

(b) 100 nm 尺度

图5 异电荷聚电解质络合物悬浮液的微观形貌

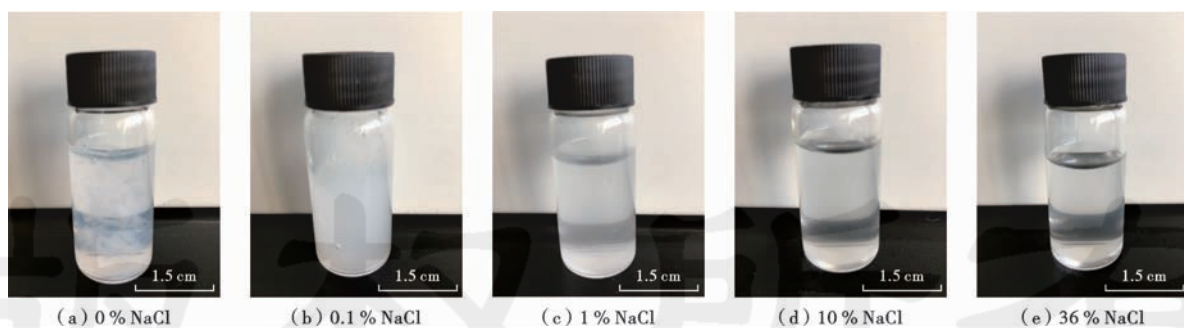
Fig. 5 Microtopography of suspension of oppositely-charged polyelectrolyte complex coacervates

成络合物的聚阴离子带电量远大于聚阳离子(1% APE/0.05% LCPE),从而导致络合物表面带负电(ζ 电位值为 -92.6 mV)。在图 5(b)中可以明显观察到模糊的络合物边缘,为表面电离导致的局部水化所致。

将聚电解质水凝胶作为悬浮介质应用时,尤其是在钻井液中,络合分离是不宜出现的。利用“聚电解质效应”,通过向体系中引入无机盐,屏蔽聚阴、阳离子之间的静电作用,可将络合物逐渐解离,从而使异电荷聚电解质以水化分散的形态共存于盐水中^[19]。

由异电荷聚电解质悬浮液外观随 NaCl 浓度的变

化(图 6)中可以看出,由于其球形微观结构对光的散射作用,APE 与 LCPE 形成的络合物呈现出乳白色。随着盐浓度的增加,络合物逐渐消失,悬浮液的浊度逐渐变小,相分离现象逐渐消失。当 NaCl 质量分数为 10% 和 36% 时,已呈现为完全透明的溶液状态。异电荷聚电解质水凝胶这种盐响应相行为,与两性离子特别是阴、阳离子电荷量相等的聚电解质水凝胶的相行为一致。对于这些聚电解质,清水是不良溶剂而盐水为良溶剂,这与带单一电荷的聚电解质的情况相反。



(a) 0% NaCl

(b) 0.1% NaCl

(c) 1% NaCl

(d) 10% NaCl

(e) 36% NaCl

图6 不同质量分数 NaCl 的异电荷聚电解质溶液外观

Fig. 6 Appearance of oppositely-charged polyelectrolyte solution with different NaCl mass fraction

1.3 CPE 对 APE 饱和盐水溶液的流变性调节

如 1.2 中所述,使用 CPE 与 APE 构成异电荷聚电解质自组装水凝胶测试了其在饱和盐浸下,即络合物被完全解离状态下的流变性,并考察了 CPE 的分子量与浓度的影响。由于 CPE 中伯、仲、叔胺基的酸度系数值不同(5.0, 7.5~8.5, 10.5), pH 值将影响其电

离程度进而影响络合程度。据此,将 APE-CPE 水凝胶的 pH 值统一调至 7.0。

由 LCPE 浓度对 APE 饱和盐水溶液黏度的影响[图 7(a)]可以看出,一定浓度范围内,LCPE 的加入对 APE 饱和盐水溶液的黏度与剪切稀释性均有良好的改善作用。例如,当 LCPE 的浓度为 0.025 mmol/L

时,溶液的 1 s^{-1} 下的黏度提升了 45.8%,流性指数降低了 4.7%。随着 LCPE 浓度的增加,流变性改善更加明显。但在 0.2 mmol/L 的浓度下,由于过多的 CPE 与 APE 生成了饱和 NaCl 不能完全解离开的 APE/CPE 络合物,相分离发生,从而变相降低了溶液中溶解的聚合物的量,使溶液黏度骤降。相比较

LCPE,等摩尔浓度下 HCPE 对 APE 饱和盐水溶液的流变性调节作用更加明显[图 7(b)], 0.025 mmol/L 浓度下 HCPE 使溶液的 1 s^{-1} 黏度提升了 151.4%,流性指数降低了 13.4%。同时,由于具有更高的分子量,HCPE 分子上带更多正电荷数,从而使其在比 LCPE 更低的摩尔浓度下导致了相分离(0.05 mmol/L)。

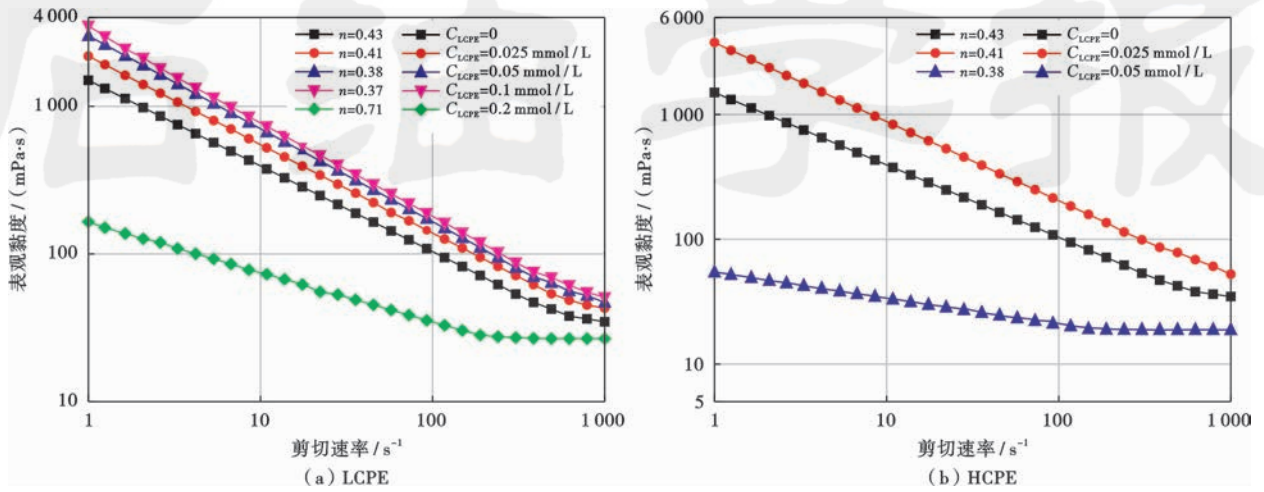


图 7 LCPE 与 HCPE 对含饱和 NaCl 的 APE 溶液黏度的影响

Fig. 7 Influence of LCPE and HCPE on the viscosity of APE solution with saturated NaCl

由等摩尔浓度 (0.025 mmol/L) 的 LCPE 与 HCPE 对 APE 饱和盐水溶液黏弹性的影响(图 8)可以看出,CPE 的引入增强了饱和盐浸下的 APE 凝胶网络,弹性模量 G' 得到了明显提升,并且与图 7 中的结果一致,即等浓度下 HCPE 的效果更加明显。相对而言,CPE 对黏性模量 G'' 的提升幅度较小,仅在低频下有明显增加。为进一步分析异电荷聚电解质之间的分子组装行为,考察了黏弹性测试中特征频率,即 G'

曲线与 G'' 曲线相交处的频率 f^* 的变化情况。 f^* 值对应的弛豫时间 $\tau(\tau = 1/f^*)$ 代表系统达到某一定态所需时间,反映分子聚集体的动态。加入 LCPE 与 HCPE 后,APE 饱和盐水溶液的 f^* 均向低频移动,其弛豫时间由 3.76 s 分别被增至 5.75 s 与 9.34 s 。引入 CPE 后,APE 饱和盐水溶液的弛豫过程得到延长,说明 APE 与 CPE 势必在静电作用下缔合形成了新的聚集结构。

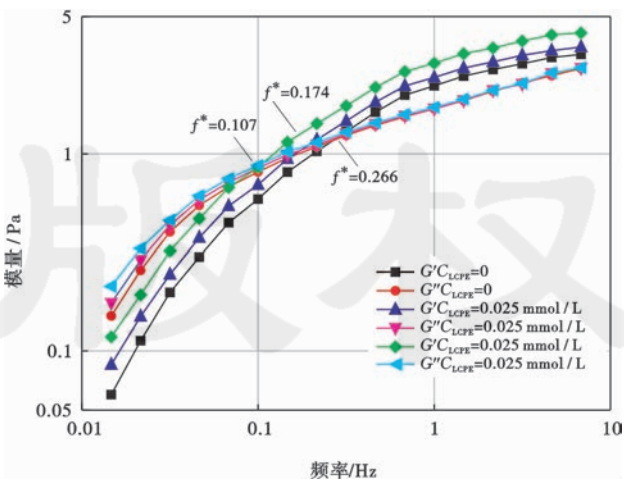


图 8 LCPE 与 HCPE 对含饱和 NaCl 的 APE 溶液动态黏弹性的影响

Fig. 8 Influence of LCPE and HCPE on dynamic viscoelasticity of APE solution with saturated NaCl

基于上述实验结果可知,APE 与 CPE 之间的组装方式与异电荷聚电解质-表面活性剂组中的“串珠”组装方式较为相似^[16]。如图 9 所示,由于 CPE 具有特殊的超支化结构以及较低的分子量,其在盐水溶液

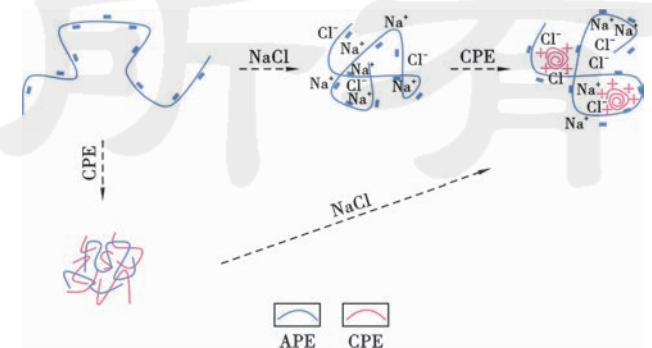


图 9 CPE 对 APE 盐水溶液流变性调节机理示意

Fig. 9 Schematic illustration of rheology modification mechanism of CPE on APE solution with NaCl

中的构象类似于一种具有更大分子体积的(相比 Na^+)带正电的分子团。静电作用下 APE 在 CPE 上的缠绕,即 APE 与 CPE 之间的聚集,增大了 APE 在盐水溶液中的分子排除体积,增加了 APE 分子的伸展程度,从而使被盐坍塌的凝胶网络得以一定程度的增强。在此基础上,当 CPE 的分子量更高,分子尺寸更大时,流变性改善作用更加显著。

2 异电荷聚电解质自组装水凝胶的性能

2.1 抗温性能

单一聚电解质水凝胶本身具有一定的抗温性能,但

在盐侵后抗温性会显著下降。如表 1 所示,APE 溶液具有低黏高切的流变特征, ϕ_3 值高达 33;在 80℃热滚后流变性几乎不发生变化,在 120℃热滚后黏度与切力仅有小幅下降。饱和盐侵后,APE 溶液仍能维持一定的黏度与切力,但抗温性已不再能达到 120℃,热滚后性状接近清水。可以看出,聚合物在良溶剂中的抗温性要高于其在不良溶剂中的抗温性,这是由于抗温性能很大程度取决于溶液内聚合物分子之间相互作用的强弱,作用越强则自身越稳定,抗温性越好。APE 在水中的分子间相互作用即为分子链间的静电斥力,而在不良溶剂盐水中,“聚电解质效应”削弱了这一作用力,使其抗温性下降。

表 1 盐侵对 APE 溶液抗温性能的影响

Table 1 Influence of salt contamination on temperature resistance of APE solution

样品	条件	表观黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	塑性黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	动切力/Pa	动塑比/[$\text{Pa}\cdot(\text{mPa}\cdot\text{s})^{-1}$]	ϕ_3 值
1% APE	热滚前	44.5	21	24.02	1.144	33
	80℃热滚后	44	21	23.51	1.119	30
	120℃热滚后	38.5	22	16.86	0.766	26
1% APE + 饱和 NaCl	热滚前	38	27	11.24	0.416	5
	120℃热滚后	7.5	7	0.51	0.073	0

注:(1)老化时间为 16 h;(2)流变性由六速黏度计在 30℃下测定,下同。

表 2 对比了相同浓度的异电荷聚电解质水凝胶与两性离子聚电解质水凝胶的抗温性能,其中两性离子聚电解质为自制 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺/二烯丙基二甲基氯化铵 (AMPS/AM/DMDAAC) 共聚物,离子度为 10%,相对分子质量为 2.0×10^6 。可以看出,两性离子聚电解质水凝胶在饱和盐侵后,出现了黏度、切力增加的现象,这是由于盐水是其良溶剂,使分子链得到了更充分地伸展。

根据热滚后流变性的变化情况可知,与 APE 相比(表 1),两性离子聚电解质在盐水中,即在其良溶剂中,抗温性明显更优,在 120℃滚后能较好地维持流变

性。同样在引入 CPE 后,即将盐水变为 APE 的良溶剂后,其在高温下的稳定性也得到大幅度提升。饱和盐侵下,异电荷聚电解质水凝胶在 200℃热滚后表观黏度的保持率达 87.2%,动塑比的保持率达 67.7%。

值得注意的是,同样为阴、阳离子共存的水凝胶,流变性特点却存在很大区别。在表观黏度差别不大的情况下,异电荷聚电解质水凝胶具更大的动塑比与 ϕ_3 值,说明其具有更好的剪切稀释性与更高的凝胶强度。结合表 1 可知,这种更优良的流变性来源于 APE 本身极高的分子量。相比之下,本例中的两性离子聚合物分子量较低,同时大量的不耐温单体 AM 使之无法在更高温度下维持稳定。

表 2 不同类型的聚电解质水凝胶的抗温性能对比

Table 2 Comparison of temperature resistance of different polyelectrolyte hydrogels

样品	条件	表观黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	塑性黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	动切力/Pa	动塑比/[$\text{Pa}\cdot(\text{mPa}\cdot\text{s})^{-1}$]	ϕ_3 值
1% APE + 0.05% LCPE + 饱和 NaCl	热滚前	51	35	16.35	0.467	7
	200℃热滚后	44.5	34	10.73	0.316	3
1.05% 两性离子聚电解质	热滚前	32.5	27	5.62	0.208	1
	热滚前	41	32	9.20	0.287	2
1.05% 两性离子 聚电解质 + 饱和 NaCl	120℃热滚后	35	28	7.15	0.256	1
	150℃热滚后	9	8	1.02	0.128	0

2.2 抑制和包被性能

煤层气钻井液应具有良好的抑制性,这是由于煤岩虽然难以水化,但在钻井过程中滤液向地层中的渗透会导致黏土矿物质水化膨胀,从而降低煤岩体整体的胶结能力,从而容易导致井壁失稳。使用 5% 的

NaCl 盐水,按照聚阴、阳离子质量比为 10:1 配制了不同聚合物浓度的 APE-LCPE 异电荷聚电解质水凝胶,测试了其对煤岩及膨润土的抑制性能(图 10)。

由图 10 可以看出,APE-LCPE 凝胶对易水化膨胀的膨润土及不易水化膨胀的煤岩均具有良好的抑制

作用,0.2%的聚合物浓度下,相对清水,分别使 1 h 膨胀高度降低了 41.2%与 44.4%。事实上,异电荷聚电解质水凝胶包含的 3 种组分,即高分子量聚阴离子、超支化聚阳离子以及盐,均有一定的抑制作用。APE 通过在岩石表面形成高分子水化膜,能够减少自由水的渗滤;CPE 由于自身的超支化结构与包含的大量阳离子(NH_3^+),本身是一种高效抑制剂^[20];盐则降低了水的活度。基于 3 组分之间的协同作用,异电荷聚电解质水凝胶也表现出了良好的包被性能。泥页岩和煤岩在 0.2%浓度的 APE-LCPE 凝胶中,90℃滚动回收率分别为 93.3%和 97.8%。

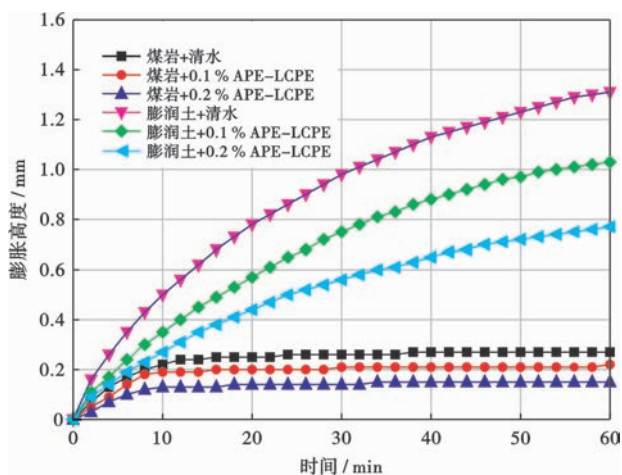


图 10 APE-LCPE 水凝胶对膨润土和煤岩的抑制性能

Fig. 10 Inhibition performance of APE-LCPE hydrogel on bentonite and coal

2.3 破胶性能

煤层气井完钻后,需要对钻井液进行破胶以解除钻井液对储层的屏蔽。由于异电荷聚电解质水凝胶具有良好的高温稳定性,不易自破胶,因此选择使用破胶剂进行破胶。配制含饱和 NaCl 的异电荷聚电解质水凝胶(1% APE/0.1% LCPE),加入 0.05%的破胶剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并将其静置在不同的温度下,测试其表观黏度随静置时间的变化(图 11)。

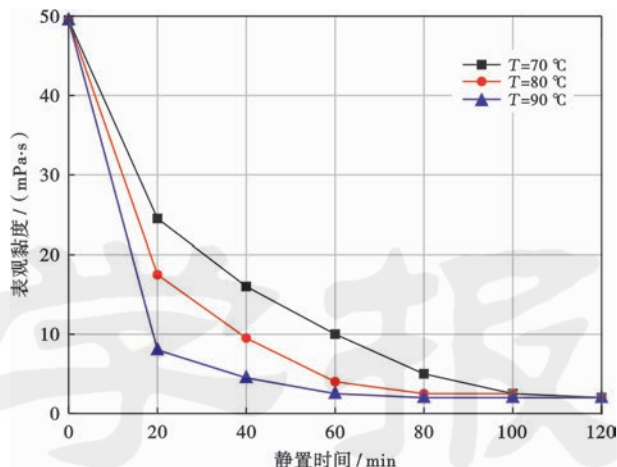


图 11 不同温度下破胶剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 APE-LCPE 水凝胶表观黏度的影响

Fig. 11 Influence of gel breaker $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on apparent viscosity of APE-LCPE hydrogel under different temperature

由图 11 可以看出,APE-LCPE 凝胶易被破胶剂破胶,70℃下静置 100 min 后黏度可降至 5 mPa·s 以下,80℃和 90℃下静置 60 min 黏度即可降至 5 mPa·s 以下。将破胶后的试样离心、蒸馏水洗涤并干燥称重,测得的平均残渣率仅为 15 mg/L,说明凝胶具有良好的储层保护性能。

3 无固相煤层气钻井液配方及性能评价

基于正交试验结果,以 APE-LCPE 水凝胶为基础,以 NaCl 作为加重剂,以 NaOH 作为 pH 值调节剂,并选择固膜剂 TCGM-1 作为封堵降滤失剂,最终确定无固相煤层气钻井液体系的室内配方为:清水 + 0.5%NaOH + 0.7% APE + 0.07% LCPE + 1.5% ~ 2% TCGM-1 + 15% ~ 25% NaCl。

表 3 列出了钻井液的基本性能参数。由表 3 可以看出,无固相煤层气钻井液体系保持了异电荷聚电解质凝胶低黏高切的流变性能;体系可以维持 10 mL 左右的 API 滤失量。在 90℃热滚后,钻井液的流变参数基本不变,满足了中低温煤层气井对抗温性的要求。

表 3 无固相煤层气钻井液的基本性能参数

Table 3 Basic performance parameters of solid-free coalbed methane drilling fluid

条件	密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	表观黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	塑性黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	动切力/Pa	动塑比/[$\text{Pa}\cdot(\text{mPa}\cdot\text{s})^{-1}$]	初切(终切)/Pa	API 滤失量/mL
热滚前	1.10	17.5	9	8.69	0.965	3.5(4.5)	10.8
热滚后		16	9	7.15	0.795	2.5(3.5)	11.2
热滚前	1.15	19.5	12	7.67	0.639	3(4.5)	8.6
热滚后		18	12	6.13	0.511	2.5(3)	8.8

4 结 论

(1) APE 与 CPE 之间构成的异电荷聚电解质水

凝胶,本身能够在高盐侵、高温条件下保持优良的流变性,同时具备良好的抑制性能与包被性能,破胶后残渣量低。

(2) 该异电荷聚电解质水凝胶具备多功能性以及简易性的特点,作为一种满足煤层气钻井需要的悬浮介质,可应用于无固相煤层气钻井液中。

符号注释: η —表观黏度, Pa·s; K —稠度系数, Pa·s^{*n*}; n —流性指数; γ —剪切速率, s⁻¹; ϕ 3-六速旋转黏度计在 3 r/min 转速下测得的读数; τ —弛豫时间, s; f^* —频率, s⁻¹。

参 考 文 献

- [1] 郑力会,孟尚志,曹园,等. 绒囊钻井液控制煤层气储层伤害室内研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35(3): 439-442.
ZHENG Lihui, MENG Shangzhi, CAO Yuan, et al. Laboratory studies on control coal bed methane formation damage by Fuzzy-Ball based drilling fluids[J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(3): 439-442.
- [2] 黄维安,邱正松,杨力,等. 煤层气钻井井壁失稳机理及防塌钻井液技术[J]. 煤田地质与勘探, 2013(2): 37-41.
HUANG Wei'an, QIU Zhengsong, YANG Li, et al. Instability mechanism of sidewall and anti-sloughing drilling fluid technique for coalbed methane well drilling[J]. Coal Geology & Exploration, 2013(2): 37-41.
- [3] 刘大伟,王绮,王益山,等. 煤层气复杂结构井可降解钻井液实验[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(2): 232-236.
LIU Dawei, WANG Qi, WANG Yishan, et al. Laboratory research on degradable drilling-in fluid for complex structure wells in coalbed methane reservoirs[J]. Petroleum Exploration & Development, 2013, 40(2): 232-236.
- [4] 许朋琛,陈宁,胡景东,等. 可降解清洁钻井液的研究及现场应用[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(3): 27-32.
XU Pengchen, CHEN Ning, HU Jingdong, et al. Study and field application of degradable clear drilling fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(3): 27-32.
- [5] 吕帅锋,王生维,乌效鸣,等. 顺煤层钻进用可降解聚合物钻井液[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(4): 20-26.
LÜ Shuaifeng, WANG Shengwei, WU Xiaoming, et al. Degradable polymer drilling fluids for in-seam drilling[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(4): 20-26.
- [6] 王道宽,彭斌,乌效鸣,等. 煤层气弱凝胶和微固相双效钻井液体系[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(6): 35-40.
WANG Daokuan, PENG Bin, WU Xiaoming, et al. Dual-effect drilling fluids with weak gel and micro solids for CBM drilling[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(6): 35-40.
- [7] 岳前升,李贵川,李东贤,等. 基于煤层气水平井的可降解聚合物钻井液研制与应用[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S2): 425-429.
YUE Qiansheng, LI Guichuan, LI Dongxian, et al. Development and application of degradable polymer drilling fluid for coalbed methane horizontal well[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(S2): 425-429.
- [8] 李相方,蒲云超,孙长宇,等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1113-1129.
LI Xiangfang, PU Yunchao, SUN Changyu, et al. Recognition of absorption/desorption theory in coalbed methane reservoir and shale gas reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 35(6): 1113-1129.
- [9] 秦勇,申建. 论深部煤层气基本地质问题[J]. 石油学报, 2016, 37(1): 125-136.
QIN Yong, SHEN Jian. On the fundamental issues of deep coalbed methane geology[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(1): 125-136.
- [10] 皇凡生,康毅力,李相臣,等. 单相水流诱发裂缝内煤粉启动机理与防控对策[J]. 石油学报, 2017, 38(8): 947-954.
HUANG Fansheng, KANG Yili, LI Xiangchen, et al. Incipient motion mechanisms and control measures of coal fines during single-phase water flow in coalbed fractures[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(8): 947-954.
- [11] 熊健,刘向君,梁利喜. 甲烷在蒙脱石狭缝孔中吸附行为的分子模拟[J]. 石油学报, 2016, 37(8): 1021-1029.
XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Molecular simulation on the adsorption behaviors of methane in montmorillonite slit pores[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(8): 1021-1029.
- [12] 刘合,杨清海,裴晓含,等. 石油工程仿生学应用现状及展望[J]. 石油学报, 2016, 37(2): 273-279.
LIU He, YANG Qinghai, PEI Xiaohan, et al. Current status and development prospect of petroleum engineering bionics[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(2): 273-279.
- [13] 陈哲,王琪. 分子复合法制备新型聚合物驱油剂 CMC/P(AM-DMDAAC)[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1597-1600.
CHEN Zhe, WANG Qi. Polymer flooding agent CMC/P(AM-DMDAAC) formed through interpolyelectrolyte complexation[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 22(9): 1597-1600.
- [14] YIN Mingjie, QIAN Jinwen, AN Quanfu, et al. Polyelectrolyte layer-by-layer self-assembly at vibration condition and the pervaporation performance of assembly multilayer films in dehydration of isopropanol[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 358(1/2): 43-50.
- [15] CHRONAKIS I S, ALEXANDRIDIS P. Rheological properties of oppositely charged polyelectrolyte-surfactant mixtures: effect of polymer molecular weight and surfactant architecture[J]. Macromolecules, 2001, 34(14): 5005-5018.
- [16] CHAKRABORTY T, CHAKRABORTY I, GHOSH S. Sodium carboxymethylcellulose-CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer-surfactant interaction with opposite charges[J]. Langmuir, 2006, 22(24): 9905-9913.
- [17] PRIFTIS D, XIA XIAOXING, MARGOSSIAN K O, et al. Ternary, tunable polyelectrolyte complex fluids driven by complex coacervation[J]. Macromolecules, 2014, 47(9): 3076-3085.
- [18] CHOLLAKUP R, SMITTHIPONG W, EISENBACH C D, et al. Phase behavior and coacervation of aqueous poly(acrylic acid)-poly(allylamine) solutions[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2518-2528.
- [19] SPRUIJT E, WESTPHAL A H, BORST J W, et al. Binodal compositions of polyelectrolyte complexes[J]. Macromolecules, 2010, 43(15): 6476-6484.
- [20] JIANG Guancheng, QI Yourong, AN Yuxiu, et al. Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid[J]. Applied Clay Science, 2016, 127-128: 70-77.