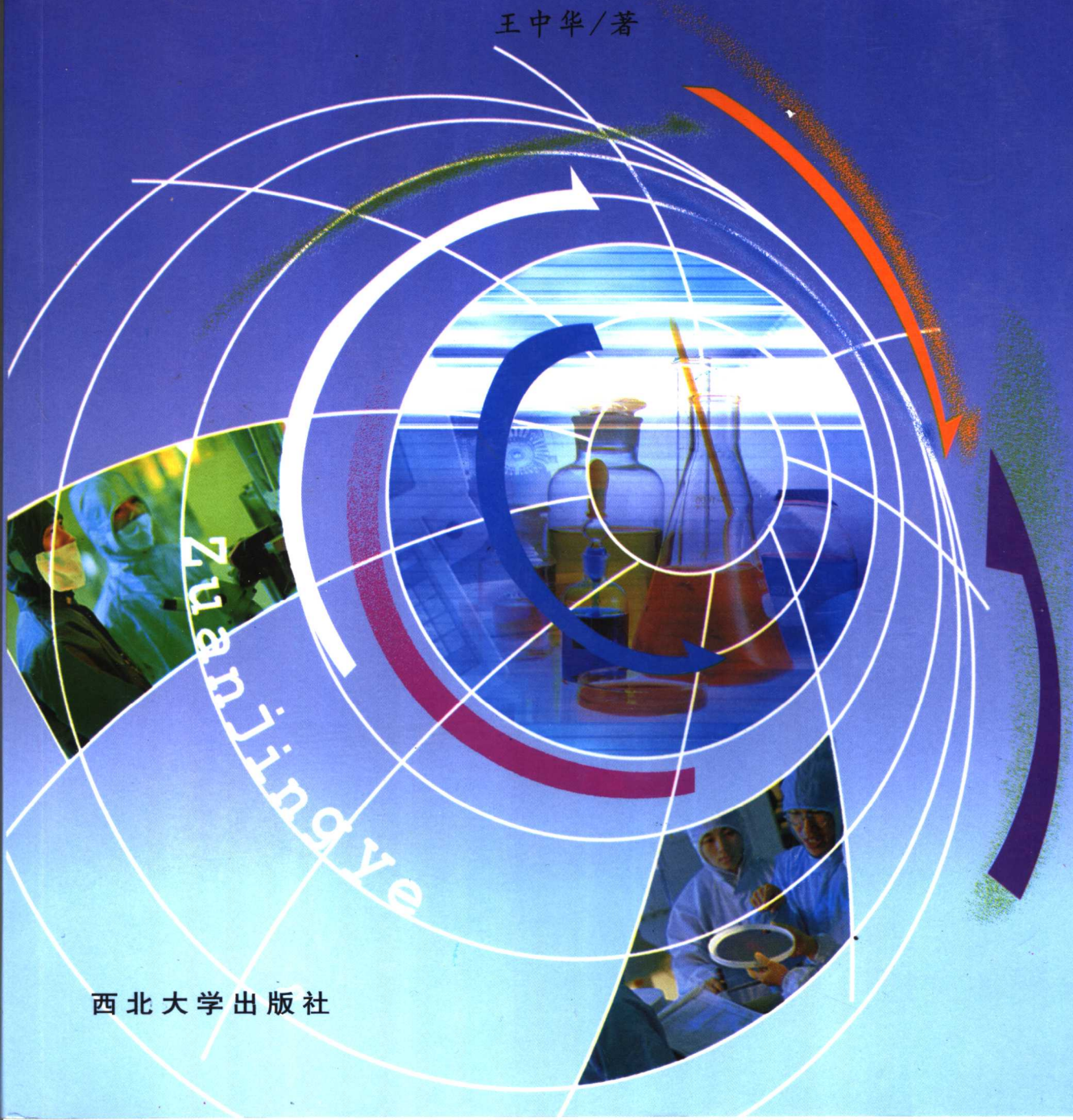


「钻井液」

化学品设计与新产品开发

ZUANJINGYE HUAXUEPIN SHEJI YU XINCHANPIN KAIFA

王中华/著



西北大学出版社

钻井液化学品设计与新产品开发

王中华 著

西北大学出版社

内 容 简 介

本书是一部介绍油田钻井液用化学品合成设计和新产品研发的专著,全书共分八章。书中概述了钻井液化学品的发展现状、发展方向和分类,详细介绍了2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体的合成、钻井液化学品设计方法和新产品的合成、性能与应用,同时还介绍了部分常用处理剂的性能、用途、配方和生产工艺。

本书可供从事精细化工、油田钻井、油田化学等专业的研究、生产、设计及工程技术人员阅读,也可供有关专业大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钻井液化学品设计与新产品开发/王中华著. —西安:
西北大学出版社, 2006. 11

ISBN 7-5604-2240-3

I. 钻… II. 王… III. 钻井液-化学品-设计

IV. ①TE254 ②TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 144567 号

钻井液化学品设计与新产品开发

王中华 著

西北大学出版社出版发行

地址:西安市太白北路 229 号

邮编:710069 电话:(029)88303059

西安东江印务有限公司印刷

新华书店经销

*

787 毫米×1092 毫米 1/16 开本 20.75 印张 500 千字

2006 年 11 月第 1 版 2006 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 7-5604-2240-3/TE·6

定价:78.00 元

前 言

油田化学是随着石油工业的发展而逐步形成和完善起来的一门新兴学科,油田化学品是油田化学的重要部分,其应用遍及石油勘探、钻采、集输和注水等所有工艺过程中,在石油勘探开发的各工艺过程,都离不开油田化学品,所以说油田化学品是保证石油勘探开发顺利进行的重要因素。特别是近年来,随着人们对石油勘探、钻采、集输和注水等工艺过程的认识越来越清楚,化学或化学品在石油勘探开发中的作用也越来越大,尤其是随着油气勘探开发地域的广泛,所开采油气层位越来越深,地质条件愈趋复杂,开采难度越来越大,为了保证尽可能高效地进行石油钻探和提高原油采收率,从钻井、固井、压裂酸化,直到最后采出油气的各个环节,都必须采取有效的措施以保证作业的顺利进行,这也为油田化学品的研究和应用提出了更高的要求。在油田化学品中用量最大的是钻井液化学品,其目的是用于调节钻井液的性能,保证钻井作业的顺利进行,它包括无机化工产品、有机化工产品和高分子化合物。本书涉及的钻井液用化学品以水溶性聚合物为主,如丙烯酸、丙烯酰胺等多元共聚物、磺化酚醛树脂、纤维素、淀粉衍生物、木质素、褐煤和栲胶等。

本书是关于钻井液化学品分子设计和研究的专著,是在作者20年来取得精细化工和钻井液处理剂研究成果的基础上,并结合国内外近期发表的有关成果而形成的,它集中反映了我国钻井液化学品及新单体研究方面取得的最新成果。本书从钻井液化学品设计出发,对2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸等新单体合成、处理剂合成和评价进行了系统介绍,作者希望本书对促进钻井液化学品的研制开发能起到有益的指导作用。

本书共分八章,第一章概述,第二章介绍钻井液化学品的设计思路,第三章详细介绍2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的合成、性能和应用,同时简要介绍了其他一些用于钻井液化学品合成的新单体,第四章介绍AMPS聚合物处理剂合成、性能和应用,第五章介绍两性离子共聚物产品的合成,第六章介绍无机-有机单体聚合物分子设计、合成、性能评价和现场应用情况,第七章介绍接枝聚合物处理剂的合成与性能,第八章介绍常用的钻井液处理剂合成与性能,并结合部分产品对影响产品性能的因素进行了讨论。本书的完成是基于我们近期的研究成果,所以说是集体劳动的结晶,在此向曾经参加项目研究和应用工作的同事们表示衷心的感谢。

由于本书所涉及的是一个新领域,目前的研究还存在局限性,加之作者学识水平有限,书中难免有疏漏与谬误之处,恳请广大读者批评指正,并提出宝贵意见,以便有机会再版时改正。

王中华

2006年5月于中原油田

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 引言	(1)
一、钻井液用化学品的概念	(1)
二、钻井液用化学品及钻井液的现状和发展趋势	(2)
三、钻井液用化学剂的分类	(5)
四、钻井液用化学品的作用	(5)
第二节 高分子基本知识	(6)
一、常用术语	(7)
二、聚合物反应与分子结构基本概念	(9)
第三节 钻井液处理剂的结构与性能关系	(11)
一、高分子处理剂作用基团及影响因素	(12)
二、处理剂分子的刚性对其性能的影响	(13)
三、相对分子质量及其分布对处理剂性能的影响	(14)
四、高分子处理剂解吸分析	(15)
第四节 提高处理剂水平的途径	(15)
一、开发配套的专用原料	(15)
二、新型聚合物的性能完善与推广	(16)
三、重视天然产品的开发	(16)
四、其他方面	(17)
第五节 钻井液用化学品及钻井液性能测试方法	(17)
一、挥发分测定	(17)
二、水不溶物的测定	(18)
三、酸不溶物的测定	(20)
四、pH 值的测定	(21)
五、细度的测定	(22)
六、密度的测定	(23)
七、钻井液密度的测定	(25)
八、中压滤失量的测定	(26)
九、流变参数的测定	(26)
十、粘土(页岩)分散试验	(28)
第六节 用于钻井液化学品生产的基本原料	(29)
一、无机化工原料	(29)
二、有机化工原料	(32)
参考文献	(37)

第二章 钻井液用化学品设计思路	(38)
第一节 概述	(38)
第二节 基本设计思路	(39)
一、明确产品的开发目的	(39)
二、原料的选择	(39)
三、对产品结构的要求	(39)
四、对水化基团和吸附基团的要求	(39)
五、经济效益	(40)
六、环境要求	(40)
七、工艺条件	(40)
八、市场预测	(40)
第三节 由现场需要产生的设计思路	(41)
一、处理剂设计应紧紧围绕现场需要	(41)
二、复配技术的应用	(41)
第四节 合成树脂磺酸盐的设计	(42)
一、逐步聚合反应	(42)
二、磺化酚醛树脂合成设计	(43)
第五节 乙烯基单体共聚物的合成设计	(47)
一、链式共聚合反应	(48)
二、乙烯基单体共聚物处理剂的合成设计	(49)
第六节 天然化合物或高分子材料的改性	(55)
一、高分子化学反应改性	(55)
二、接枝共聚改性	(56)
参考文献	(58)
第三章 用于钻井液化学品生产的新单体	(59)
第一节 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸	(59)
一、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸合成	(60)
二、合成实例	(63)
三、工业生产简介	(66)
四、AMPS 的性能	(67)
五、AMPS 的结构分析	(68)
六、AMPS 的质量分析	(70)
七、AMPS 的应用	(73)
第二节 N,N-二甲基丙烯酰胺	(75)
一、合成	(76)
二、性能	(76)
三、应用	(76)
第三节 其他新型功能性单体	(77)
一、N,N-二乙基丙烯酰胺	(78)

二、双丙酮丙烯酰胺	(78)
三、N-乙烯基-2-吡咯烷酮	(79)
四、2-丙烯酰胺基十二烷磺酸	(80)
五、二甲基二烯丙基氯化铵	(80)
六、二乙基二烯丙基氯化铵	(81)
七、烯丙基三甲基氯化铵	(82)
八、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯	(83)
九、丙烯酸二甲胺基乙酯	(83)
十、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵	(84)
参考文献	(85)
第四章 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物	(86)
第一节 AMPS 聚合物设计思路	(86)
一、基本思路	(86)
二、聚合方式的选择	(86)
三、引发剂	(87)
四、单体选择	(87)
第二节 AMPS 聚合物耐温抗盐的理论依据	(87)
第三节 PAMS 聚合物的合成、性能与应用	(88)
一、PAMS 聚合物的合成	(88)
二、性能实验方法	(89)
三、合成条件对共聚反应和产物 $[\eta]$ 的影响	(89)
四、合成条件对产物钻井液性能的影响	(91)
五、钻井液性能	(92)
六、低相对分子质量产物的降粘作用	(97)
七、现场应用效果	(100)
八、结论	(104)
第四节 其他类型磺酸盐聚合物	(105)
一、AM/AMPS/IBAM 共聚物	(105)
二、AM/AMPS/ITA 共聚物	(107)
三、AMPS/AM/DEAM 共聚物	(109)
四、AM/AMPS/MAA 共聚物	(111)
五、AMPS/AM/AN 共聚物	(113)
六、AMPS/AM/VMAA 共聚物	(115)
七、AMPS/VMAA 共聚物	(116)
八、AMPS/AA/NVAM 共聚物	(117)
九、AMPS/DMAM 交联聚合物处理剂	(117)
第五节 AMPS 聚合物的特点	(118)
参考文献	(119)

第五章 具阳离子型磺酸盐共聚物	(121)
第一节 具阳离子磺酸盐共聚物设计	(121)
第二节 具阳离子磺酸盐共聚物 CPS-2000	(122)
一、合成	(122)
二、钻井液性能评价方法	(123)
三、合成条件优化	(124)
四、聚合物在钻井液中的效果	(126)
五、红外光谱和热分析	(134)
六、现场应用	(135)
第三节 其他具阳离子磺酸聚合物	(135)
一、AM/AMPS/DMDAAC 共聚物	(135)
二、AM/AMPS/AA/DEDAAC 共聚物	(139)
三、AM/AMPS/AA/HMOPTA 共聚物	(142)
四、AM/AMPS/MAA/HMOPTA 共聚物	(146)
五、AODAC/AA/AMPS 共聚物	(149)
参考文献	(153)
第六章 无机-有机单体聚合物	(154)
第一节 概述	(154)
一、开展无机-有机单体聚合物研究的意义	(154)
二、技术关键与技术创新点	(155)
三、名词解释	(155)
第二节 分子设计	(156)
一、单体合成设计路线	(156)
二、聚合物分子设计	(157)
三、作用机理	(163)
第三节 钻井液性能实验方法	(163)
一、材料及设备	(163)
二、基浆配制	(164)
三、钻井液性能测试	(164)
第四节 抗温抗盐、抗钙的无机-有机单体聚合物	(165)
一、聚合物合成	(165)
二、钻井液性能	(171)
三、结论	(183)
第五节 具阳离子型无机-有机单体聚合物	(183)
一、阳离子单体的合成	(184)
二、聚合物的合成	(185)
三、钻井液性能	(188)
四、结论	(195)
第六节 抗温抗盐无机-有机单体聚合物	(195)

一、合成	(195)
二、合成条件对聚合物性能的影响	(195)
三、钻井液性能	(197)
四、聚合物的红外光谱	(201)
五、聚合物的热分析	(201)
六、结论	(202)
第七节 无机-有机单体聚合物的应用——钻井液体系	(202)
一、室内研究	(202)
二、现场应用	(205)
三、结论	(207)
参考文献	(207)
第七章 接枝共聚物处理剂	(208)
第一节 接枝的基本概念	(208)
第二节 引发剂选择	(209)
第三节 淀粉接枝共聚物	(211)
一、接枝共聚机理	(211)
二、AM/AA/淀粉接枝共聚物	(211)
三、阳离子单体与淀粉接枝共聚物	(214)
四、CGS-2 具阳离子型接枝改性淀粉	(219)
五、其他接枝共聚物	(221)
第四节 单宁酸接枝共聚物	(221)
一、AMPS/AA/单宁酸接枝共聚物	(221)
二、磺化栲胶磺化酚醛树脂	(224)
三、其他接枝共聚物	(225)
第五节 木质素磺酸接枝共聚物	(225)
一、AMPS/AA/DMDAAC/木质素磺酸接枝共聚物降粘剂	(225)
二、AM/AMPS/木质素磺酸接枝共聚物降滤失剂	(227)
三、磺化木质素磺化酚醛树脂 SLSP	(230)
四、其他木质素磺酸盐接枝共聚物	(231)
第六节 腐植酸接枝共聚物	(231)
一、AM/AMPS/腐植酸接枝共聚物	(231)
二、磺化褐煤磺化酚醛树脂	(233)
三、钻井液高温稳定降滤失剂	(233)
四、其他腐植酸接枝共聚物	(234)
第七节 纤维素接枝共聚物	(234)
一、AM/AMPS/羧甲基纤维素接枝共聚物	(234)
二、其他纤维素接枝产品	(235)
参考文献	(236)

第八章 常用钻井液处理剂	(237)
第一节 降滤失剂	(237)
一、天然高分子材料	(238)
二、合成树脂磺酸盐类	(256)
三、合成聚合物	(262)
第二节 降粘剂	(285)
一、栲胶改性产品	(286)
二、腐植酸类改性产品	(290)
三、木质素改性产品	(291)
四、合成聚合物	(292)
第三节 增粘剂	(296)
一、天然材料改性产品	(297)
二、合成聚合物	(298)
第四节 页岩抑制剂	(299)
一、天然材料改性产品	(299)
二、合成材料	(301)
第五节 润滑剂	(306)
一、表面活性剂复配物	(306)
二、固体润滑剂	(310)
第六节 堵漏剂	(311)
第七节 絮凝剂	(314)
第八节 其他钻井液化学品	(315)
一、消泡剂	(316)
二、解卡剂	(317)
三、缓蚀剂	(318)
四、杀菌剂	(320)
五、乳化剂	(321)
六、泡沫剂	(322)
参考文献	(322)

第一章 绪 论

第一节 引 言

一、钻井液用化学品的概念

在石油钻井过程中,为了调节钻井液的性能,保证钻井作业的顺利进行所使用的化工产品即为钻井液用化学品(也称钻井液处理剂),它包括无机化工产品、有机化工产品和高分子化合物,属于油田化学品之一。

油田化学品是指在石油勘探、钻采、集输和注水等所有工艺过程中所用的各类化学剂,主要包括矿物产品、无机产品、有机产品、天然材料和合成高分子材料等。油田化学是伴随着石油工业的发展而逐步形成的。广义上讲,油田化学品是精细化工产品中的一类,由于其使用的环境不同于其他类型的精细化工产品,又有其自身的特点:①产品种类多,且多数产品用量大,针对性强;②在生产工艺和产品性能控制方面会因产品所应用的目的不同而有所区别,但一般情况下,对其纯度要求方面不如其他精细化工产品严格,为了尽量地降低生产成本,提高生产效率,常常希望使用简单的生产工艺。本书涉及的钻井液用化学品以水溶性聚合物为主,且以溶液形式用作化学剂,如丙烯酸多元共聚物、磺化酚醛树脂、纤维素、淀粉衍生物、木质素、褐煤和栲胶等。

钻井液(或钻井流体)俗称泥浆,是用各种原材料和化学添加剂配制而成的一种流体,其各项性能均可调控,属于胶态体系。钻井液通过地面和井下循环,及时地把破碎的钻屑带到地面上来,保证钻井作业的连续进行,并保障井下安全,保护油气层及取全取准各项工程地质资料。

二、钻井液用化学品及钻井液的现状和发展趋势

(一) 钻井液用化学品

钻井液用化学品,又叫钻井液处理剂,是用量最大的油田用化学品之一,约占油田用化学品总量的50%左右,价值在40%以上。目前世界上新型钻井液处理剂的研究主要集中在各种新型聚合物材料的研究、各种工业下脚料的利用和一些传统处理剂(包括天然材料)改性方面。我国在新型处理剂研究上,重点是充分利用传统原料和开发新型合成聚合物(包括单体)两方面。国外钻井液处理剂自20世纪80年代开始快速发展,进入90年代后发展相对平稳,但重点更突出,即以含磺酸基的合成聚合物为基础的各种产品是主流,这也是未来的发展方向,从处理剂的品种看,最多的是增粘剂、降滤失剂、降粘剂、页岩稳定剂和缓蚀剂。

我国从20世纪80年代以来,根据钻井工艺技术发展的需要,逐渐发展并完善了系列钻井液用化学品,从而完善了各种钻井液体系,促进了现代优化钻井工艺技术的发展。90年代以来,新一代聚合物——2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)多元共聚物产品的开发逐渐

受到重视,目前已经在现场应用中见到了明显的效果,成为新型钻井液处理剂的代表。随着科学技术的不断进步,钻井液处理剂正朝着逐步形成配套的新型系列产品的方向发展,并基本上满足了我国各种类型的钻井作业的需要。降粘剂、降滤失剂和润滑剂等品种有了突破性的进展,特别是近几年来,具有浊点效应的聚合醇表面活性剂在油田受到普遍的关注,短短的几年时间几乎在国内所有油田得到推广应用,并形成了一系列的聚合醇钻井液体系。此外甲基葡萄糖酸甙、甘油基钻井液也在现场应用中见到良好的效果,表现出良好的应用前景,促进了钻井液用化学品的发展。目前,我国钻井液处理剂已发展到 18 类,上千个品种,年用量近 $30 \times 10^4 \text{t}$,而且各种聚合物和新型表面活性剂类处理剂的研究和应用更深入,推广应用越来越普遍,我国钻井液处理剂和钻井液技术迅速接近国际水平。

今后一段时期,钻井工程面临的形势是西部深井、超深井的钻探问题,东部老油田打加密井、多分枝井提高采收率、低渗透油气藏的开发及滩海地区钻大位移井,实现海油陆采问题。为适应上述钻井的需要,在钻井液处理剂方面,应围绕如下方向开展工作:

①适用于深井(大于 4500m)、抗高温(150 ~ 180℃ 或更高)、抗盐(NaCl 至饱和)、抗钙或镁的增粘剂、降滤失剂、降粘剂和流型改进剂。

②大位移井,多分枝井用的润滑剂、井壁稳定剂、流型改进剂和低伤害处理剂。

③复杂易坍塌地层的泥页岩稳定剂、堵漏剂。

④低渗透地层钻井用保护油气层的各种处理剂,特别是两性离子型的合成聚合物处理剂。

⑤对环境友好、低成本的天然材料改性产品及无污染能满足环境保护要求的合成聚合物处理剂。

我国钻井液处理剂研究方面虽然取得了可喜的成绩,但因为石油工业在不断的发展,钻井液处理剂的开发仍然不能停步,还需要不断研制开发新产品,以满足石油工业发展的需要。钻井液处理剂方面今后需要进行的课题是:

①抗温抗盐的阴离子和两性离子型 2 - 丙烯酰胺基 - 2 - 甲基丙磺酸(AMPS)多元共聚物,AMPS - 乙烯基吡咯烷酮(NVP),N,N - 二甲基丙烯酰胺(DMAA) - 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)共聚物,微交联抗温抗盐聚合物的推广。

②用于提高钻井速度和保护油气层的钻井液用新型屏蔽暂堵剂、固壁剂。

③用于提高钻井速度的钻井液化学清洁剂的推广。

④适用于不同地层温度的聚合醇或多元醇(关键是浊度设计)。

⑤以天然材料为主开发无污染的新型钻井液处理剂和聚甲基葡萄糖甙。

⑥环保型仿油基钻井液用水基高效防塌剂、降滤失剂和包被剂。

⑦无机 - 有机单体聚合物和正电性处理剂系列化。

⑧高效低毒的无荧光润滑剂、起泡剂和消泡剂等专用的表面活性剂。

(二) 钻井液

在钻井液技术方面,国内外均取得了较大的进展,主要体现在以下方面:

1. 复杂特殊井钻井液体系

这方面主要包括深井、大斜度大位移井和水平井、分支井等钻井液体系和复杂特殊井防漏堵漏技术等。

(1) 深井钻井液

研究的关键是 AMPS 系列耐温抗盐聚合物的应用,以及抗温抗污染交联聚合物类钻井液

处理剂,同时还要考虑处理剂的长期稳定性和配伍性。

(2) 大斜度大位移井和水平井钻井液

重点是解决钻井液的携岩能力、加重材料的沉淀、润滑性能、防塌、防漏堵漏以及保护油气层性能。

(3) 分支井钻井液

重点是解决分叉部位的井壁稳定问题、携岩性能、润滑性和油层保护性能等技术问题。

2. 钻井液固控技术

钻井液固控关系到控制流变性和滤失造壁性、预防井下复杂情况、减轻固相对油层的损害、提高钻井速度和效益等,已引起各方面重视。已经认识到钻井完井液中添加化学清洁剂可控制微米、亚微米粒子含量,进一步改善相关固控设备的分离效率,提高钻井速度。采用化学固相清洁剂可以避免跑浆和糊筛。

3. 井壁稳定和防塌钻井液技术

井壁不稳定问题是钻井中重大工程技术难题。在造成钻井成本上升的因素中,有85%与井壁稳定有关,其中包括井漏。井壁稳定是实现安全、快速、优质钻井的前提,是控制钻井成本影响钻井综合效益的关键性因素之一。保持井壁稳定是钻井液设计的首要因素,钻井液的防塌和抑制能力的高低,是钻井液优劣的重要标志之一,是国内外钻井液研究者关注的热点。

井壁不稳定主要是泥页岩问题,泥页岩受矿物组分、地质条件、自然条件等的影响差异很大,往往组分相同但性质则大不相同,为了研究解决钻井中遇到的泥页岩引起的井壁不稳定问题,在分析和现场观察的基础上,把泥页岩简单地分成三类:软泥岩、易分散泥岩和硬脆性泥岩。解决前两种泥岩问题,国内外都采用常规的方法,即应用大分子包被剂和氯化钾抑制剂,适当的密度防止塑性流动,减少冲刷控制分散,一般都比较有效。而对付硬脆性泥岩就比较困难,经过深入研究提出了孔隙压力传递理论,为解决硬脆性泥岩的不稳定问题提供了理论基础。

研究表明,有效封固井壁,阻止孔隙压力传递,是有效提高井下力学支撑井壁作用的基本前提,从而确保井壁的力学稳定性。

综上所述,钻井液研究者提出了“物化封固—抑制水化—化学反渗透—有效应力支撑”的“多元协同”钻井液防塌新机理。强调物化封固作用、化学反渗透防塌作用和有效应力支撑井壁作用相结合,认为加强封固,阻止和减缓孔隙压力传递,是提高井下液柱压力对井壁有效力学支撑作用的前提。对缝隙发育或破碎地层而言,封固造壁能力差,孔隙压力传递作用显著时,只靠提高钻井液密度,不一定有利于井壁稳定。密度提高也能引起更严重的水化作用。

根据上述分析未来防塌钻井液处理剂和钻井液体系发展的主攻方向为:①环保型仿油基钻井液用水基高效防塌剂、降滤失剂和包被剂;②物化封固作用的固壁剂的研制;③合成基钻井液;④聚甲基葡糖甙钻井液;⑤稀硅酸盐防塌钻井液;⑥甲酸盐钻井液;⑦聚合醇钻井液;⑧聚合醇与无机盐复合体系。

4. 欠平衡钻井液技术

欠平衡钻井液体系类型包括液体(清水、柴油、稀原油、低密度常规钻井液体系)、空气、充气钻井液体系、稳定泡沫钻井液体系等。

欠平衡钻井液技术是实施欠平衡钻井的关键技术之一,确保井底处于欠平衡状态是欠平衡钻井技术的核心。

5. 无粘土相盐水钻井液

采用无粘土盐水钻井液,可以消除人为加入的粘土矿物微粒造成的地层损害问题,有利于提高钻速,以盐类作为加重剂和抑制剂,可提高其防塌能力。这就促使人们研究和应用无粘土相盐水钻井液,按组成可将目前应用的无粘土盐水钻井液归纳如下:

(1) 甲酸盐钻井液

该体系采用甲酸盐(甲酸钠、甲酸钾和甲酸铯)作为密度调节剂,可使密度最高达 2.3 g/cm^3 。主要由甲酸盐、AMPS 聚合物增粘剂和降失水剂组成,配方组成较为简单,该体系具有以下优点:①油层保护性能好;②抑制水化能力强,防塌效果好;③循环流动摩阻压耗低,有利于提高喷射钻井速度;④甲酸盐可生物降解,环保性能好;⑤腐蚀性小;⑥甲酸盐能提高与之配伍使用的聚合物抗温性;⑦甲酸盐钻井完井液体系易于回收再利用。

(2) 新型 $\text{CaCl}_2/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 复合盐水无粘土相钻井液

该体系采用 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 代替 CaBr_2 作为密度调节剂,可以使钻井液密度达到 1.65 g/cm^3 ,结晶温度最低可调节为 -50°C ,适用于低温环境,同时也避免了溴化物对环境的污染问题。

(3) 硫酸钾钻井液

该体系以硫酸钾作为加重剂和抑制剂,与聚合物类处理剂一起组成无固相钻井液体系,该体系具有如下优点:①对气层岩心的渗透率恢复值可高达 90% 以上;②腐蚀性小;③防塌效果较好;④消除了 Cl^- 的不利影响。

(4) 新型磷酸氢二铵聚合物钻井液

该体系采用磷酸氢二铵作为抑制剂与聚合物类处理剂一起组成无固相钻井液体系,该体系具有如下优点:①该体系的 pH 值低(7.8~8.5),无腐蚀;②体系的电阻率大,有利于测井;③抑制性强,防塌效果较好;④有利于保护油气层;⑤对环境无污染。

6. 复杂特殊井防漏堵漏技术

重点是随钻剪切敏感型堵漏体系以及具有封固井壁作用的堵漏防漏技术等,准确找漏技术也逐步受到重视。

7. 环保钻井液技术

随着环保意识的加强和环保法规的日趋严格,钻井完井液环保技术研究将越来越被重视。根据实际情况,环保钻井液技术包括环保钻井液和钻井液无害化处理技术。

环保型钻井液技术研究可从下面考虑:①完善钻井液处理剂及钻井液体系的生物毒性评价实验方法和标准;②研制开发环保型钻井完井液处理剂(是发展环保型钻井液的关键);③取代油基钻井液的合成基(酯基)钻井液体系;④聚合物/聚丙烯乙二醇钻井液体系;⑤甘油基钻井液;⑥新型 DAP(磷酸氢二铵)聚合物钻井液;⑦合乎环保要求的新型水基钻井液体系。

8. 钻井液性能计算机辅助设计

在钻井完井液配方设计、性能优化设计、复杂情况的预测、监测和控制等方面应用计算机辅助设计和控制。未来发展方向一是现场钻井液采用“封闭循环自控钻井液系统”,最终实现现场钻井液配制、性能监控以及调整和维护的全自动化。二是室内研究程序化,采用计算机辅助设计进行新处理剂开发和钻井液体系的配方优选。

9. 对钻井液技术的认识

随着科学技术的发展和认识的提高,已认识到钻井液技术应从满足单一钻井工程需要,发

展成保护油气层、提高油气产量、及时发现和正确评价油气层、提高油气勘探开发综合经济效益、满足环保要求等多方面。要求形成多功能一体化钻井完井液新技术,并提出了“钻井完井液系统工程技术”概念,钻井完井液技术在油气勘探开发中越来越受到重视。复杂地质条件下深井、特殊井钻探技术的进步,在很大程度上取决于钻井完井液技术水平的提高。

同时还应加强高层次钻井液技术人员的培养,加大技术和科研投入,制定长期技术发展规划。其次是为更好地适应钻井完井液系统工程技术不断发展的需要,应借助国外先进管理经验和做法,建立技术研究、技术服务、市场开发一体化的专业化钻井液技术公司新体制,走专业化道路。

三、钻井液用化学剂的分类

根据用途可将钻井液处理剂分为杀菌剂、缓蚀剂、除钙剂、消泡剂、乳化剂、絮凝剂、起泡剂、降滤失剂、堵漏剂、润滑剂、解卡剂、pH 调节剂、表面活性剂、页岩抑制剂、降粘剂、高温稳定剂、增粘剂和加重剂等。

按化学性质可将钻井液处理剂分为无机化合物处理剂和有机化合物处理剂。

1. 无机化合物处理剂

①氧化物:氧化钙、氧化镁、氧化锌、三氧化二铁。

②碱:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾。

③盐:氯化钠、氯化钾、氯化铵、氯化钙、氯化镁、氯化铝、硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙。

④粘土矿物:蒙脱石、凹凸棒石等。

⑤无机高分子:羟基铝、正电胶等。

2. 有机化合物处理剂

(1) 有机化合物

①矿物油:原油、柴油、白油。

②有机物:醛、醇、酯。

③表面活性剂:阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂。

(2) 高分子化合物

①天然高分子化合物及其衍生物:木质素类(FCLS、硝基木质素等),单宁类(单宁酸钾、单宁酸钠、磺化单宁酸钠、磺化栲胶等),纤维素类(羧甲基纤维素、羟乙基纤维素等),淀粉类(预胶化淀粉、羧甲基淀粉等),腐植酸类(腐植酸钾、磺化褐煤等),多糖类,生物聚合物类,沥青类。

②合成高分子化合物:阴离子型聚合物,阳离子型聚合物,两性离子型聚合物,油溶性树脂。

四、钻井液用化学品的作用

钻井液处理剂的作用是用于配制钻井液,并在钻井过程中维护和改善钻井液性能。钻井液是钻井中使用的作业流体,在钻井过程中,钻井液起着重要的作用,人们常常把钻井液比喻作“钻井的血液”,其功能是:悬浮和携带岩屑,清洗井底;润滑冷却钻头,提高钻头进尺,通过

钻头水眼冲击地层,有利于破碎岩石;形成泥饼,增加井壁稳定性;建立能平衡地层压力的液柱压力,以防止发生卡、塌、漏、喷等复杂事故;使用涡轮钻具时,可作传递动力的液体。良好的钻井液性能是钻井作业顺利进行的可靠保证,而钻井液处理剂则是保证钻井液性能稳定的基础,没有优质的钻井液处理剂就不可能得到性能良好的钻井液体系。

具体而言处理剂在钻井液中的作用主要是:形成结构、分散作用、吸附作用(包括离子交换吸附)、絮凝(选择性絮凝)作用、胶凝和胶溶作用、乳化和破乳作用、起泡和消泡作用、润滑作用、杀菌作用、缓蚀作用、润湿作用、降滤失作用、增粘作用、降粘作用、pH 调节作用、封堵作用、清洁作用、稳定粘土和防塌作用及高温稳定作用等。表 1-1 给出了钻井液处理剂主要产品和功能。

表 1-1 钻井液处理剂主要产品和功能

产品类型	产品名称	主要功能
矿物产品	膨润土、海泡石	配浆
	重晶石、钛铁矿粉、石灰石粉	加重
	石棉	堵漏、增粘、携砂
	超细碳酸钙	暂堵
天然产品	木质素磺酸盐	降粘
	木质素、纤维素	堵漏
	淀粉	降滤失
	栲胶、单宁	降粘
	褐煤	降粘、降滤失
合成有机化学品	改性纤维素类产品	增粘、降滤失
	改性淀粉类	降滤失
	生物聚合物	增粘
	合成聚合物	增粘、降滤失、流型改进、降粘
	表面活性剂	乳化、起泡、消泡、润滑
无机化学品	氯化钠、氯化钾、氯化钙	抑制防塌
	烧碱、纯碱	调节 pH,除钙
	亚硫酸钠、亚硫酸铵	除氧

第二节 高分子基本知识

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,与其他传统学科不同,它既是一门基础学科又是一门应用科学。高分子科学是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上的一门新兴交叉学科,现已渗透到许多传统的学科之中。目前已形成了高分子化学、高分子物理、高分子材料和高分子工艺四个主要的分支。

由于多数钻井液用化学品均是高分子材料,或以高分子材料为主的复合物,为描述和理解方便,本节就有关高分子的基本知识进行简要介绍。

一、常用术语

1. 单体

单体是一种化合物,它能与其他相同或不同类型的分子结合而形成聚合物。作为单体的化合物必须具有至少二个可反应的位置,并具有能引入其他单体构成聚合物的功能。

2. 高分子

高分子也叫聚合物分子或大分子,具有高的相对分子质量,其结构必须是由多个重复单元所组成,并且这些重复单元实际上或概念上是由相应的小分子衍生而来。

3. 聚合物

聚合物也叫高分子化合物,是由大量的简单分子(单体)化合而成的高相对分子质量的大分子所组成的天然或合成的物质。聚合物又称大分子或高分子。聚合物包括线形聚合物、支链聚合物和体形聚合物。

4. 链原子

构成高分子主链骨架的单个原子。

5. 链单元

由链原子及其取代基组成的原子或原子团。

6. 主链

构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。

7. 侧链或侧基

连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;可以较大,称为侧链。

8. 结构单元

构成高分子主链结构一部分的单个原子或原子团,可包含一个或多个链单元。

9. 重复结构单元

重复组成高分子分子结构的最小的结构单元。

10. 单体单元

聚合物分子结构中由单个单体分子生成的最大的结构单元。

11. 聚合度

单个聚合物分子所含单体单元的数目。

12. 末端基团

高分子链的末端结构单元。

13. 遥爪高分子

含有反应性末端基团、能进一步聚合的高分子。

14. 数均相对分子质量 $\overline{M}_n$

数均相对分子质量通常由渗透压、蒸汽压等依数性方法测定,其定义是某体系的总质量 W 为分子总数所平均。

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)} = \sum N_i M_i \quad (1-1)$$