

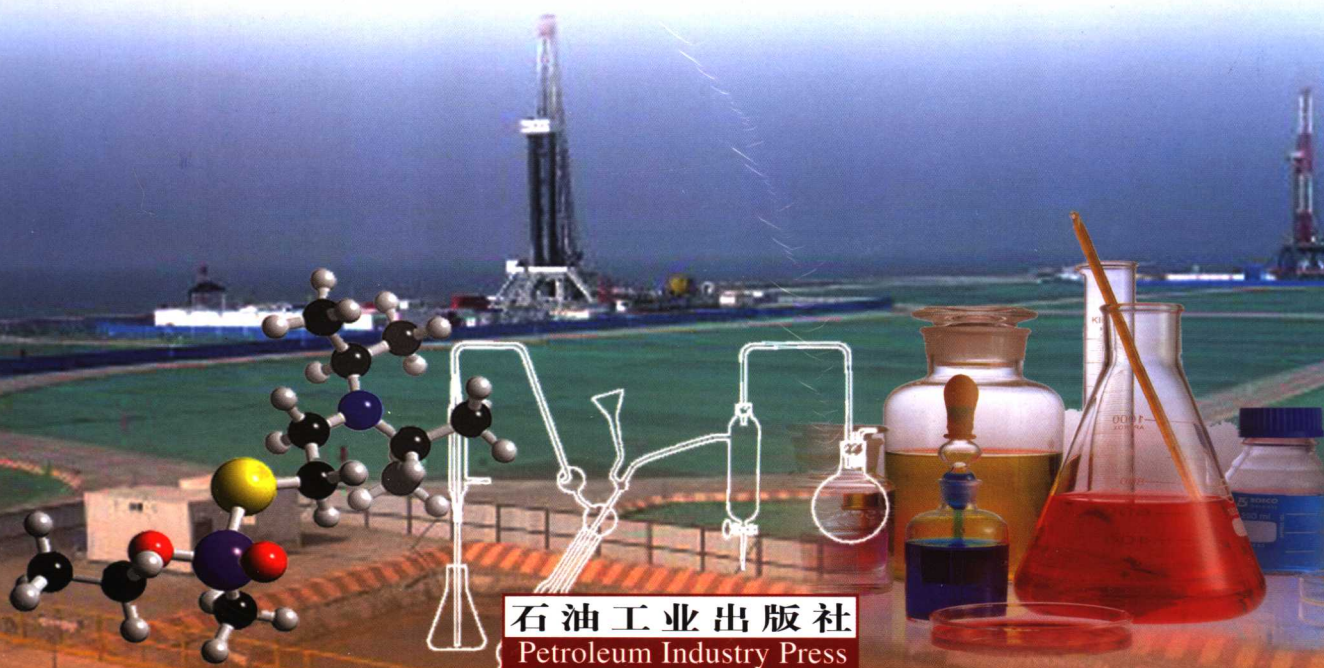


石油高等院校特色教材

# 油田化学剂

(第二版)

于涛 丁伟 曲广淼 编著



石油工业出版社  
Petroleum Industry Press

石油教材出版基金资助项目

石油高等院校特色教材

# 油田化学剂

(第二版)

于涛 丁伟 曲广森 编著

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书根据油田化学剂的分类和应用领域,阐述其应用原理与结构、性能关系,对原油开采的工艺过程也作了扼要的叙述,重点介绍了在钻井、提高采收率、原油开采、油气集输、油田水处理等方面使用的化学剂及其作用原理,此外,还介绍了一些常用油田化学剂的生产工艺。本书可供石油院校化学化工类和石油工程类专业的本科生和研究生作为教材使用,也可供从事油田化学研究工作的工程技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

油田化学剂/于涛,丁伟,曲广森编著. —2版.  
北京:石油工业出版社,2008.4

石油高等院校特色教材

ISBN 978-7-5021-6495-9

I. 油…

II. ①于…②丁…③曲…

III. 油田化学剂-高等学校-教材

IV. TE39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 025248 号

---

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523574 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:中国石油报社印刷厂

---

2008年5月第2版 2008年5月第2次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:12.75

字数:322千字

---

定价:20.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

## 第二版 前 言

油田化学技术是研究用化学方法解决油田作业中遇到的各种问题的一门应用性强的工程技术。油田化学剂是油田化学技术的核心,也是油田化学技术发展的关键标志,没有新的油田化学剂,就没有新的油田化学技术。随着石油工业的发展和科学技术的进步,油田化学剂的品种不断增多,质量不断提高,并广泛地应用于油田生产的各个环节中。例如钻井液、完井液及其处理剂的开发与应用,不仅提高了钻进速率和钻井、完井质量,降低了钻井、完井成本,而且使钻进复杂地层成为可能;各种驱油剂的研制和应用,提高了水驱油的波及系数和洗油效率,从而使原油采收率大大提高,使三次采油技术成为油田可持续发展的技术保障;各种压裂液添加剂和酸化液添加剂的开发与应用,提高了油井产量和注入井注入量,使压裂和酸化技术成为油田持续稳产的有力措施;新型原油流动改进剂的开发成功,为高凝油和高粘油的开采以及原油的常温输送展示了可喜的前景;各种防砂剂、调剖剂、堵水剂、防蜡剂和清蜡剂的开发与应用,解决了油井出砂、油井出水、油井结蜡等问题;各种水质处理剂的使用,既解决了金属管线和设备的腐蚀和结垢等问题,又提高了注水效率;其他如原油破乳剂、粘土稳定剂、油水井解堵剂、驱油牺牲剂、示踪剂等的使用,提高了各种化学方法的效率,减少了对油水井和地层的伤害。总之,油田化学剂的使用已经成为油田可持续发展的有力措施,油田化学剂的开发与应用在油田生产中的重要性不言而喻。

油田化学剂是指在解决油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中的化学问题时所使用的药剂。油田化学剂用途广泛,种类繁多,按油田化学剂应用领域的不同可将其分为如下六大类:

(1) 通用化学剂,是指能广泛用于油田不同生产工艺过程的同一种化学剂。

(2) 钻井用化学剂,包括钻井液处理剂和油井水泥外加剂两个亚类。钻井液处理剂是指在钻井液配制和处理过程中所用的化学剂;油井水泥外加剂指的是在固井作业中,为保证施工顺利和固井质量,在水泥中添加的化学剂。

(3) 提高采收率用化学剂,是指在提高原油采收率(EOR)过程中所用的化学剂。

(4) 原油开采用化学剂,包括酸化用化学剂、压裂用化学剂和采油用其他化学剂等三个亚类。酸化用化学剂是指在酸化作业过程中,为满足工艺要求、提高酸化效果所用的化学剂;压裂用化学剂是指压裂作业过程中,为满足工艺要求、提高压裂效果所用的化学剂;采油用其他化学剂是指除酸化、压裂作业外,用于油、气、水井增产增注的采油化学剂。

(5) 油气集输用化学剂,是指在油气集输过程中,为保证油气质量、保证生产过程安全可靠和降低能耗所用的化学剂。

(6) 油田水处理用化学剂,是指在油田注水(水源水、回注污水)水处理过程中,为保证注

水质量,提高注水开发效果所用的化学剂。

油田化学剂在石油勘探开发中占有重要的地位,关系着石油勘探开发能否顺利进行。随着油田的深入开发,人们对油田化学剂的质量、数量及应用技术的要求日益提高。由于油藏条件不同,原油、水质、岩石的性质各异,对油田化学剂的结构和性能的要求也不尽相同,即油田化学剂的使用有很强的针对性。这就要求从事油田化学剂研究的人员不仅要有较好的化学理论知识,还要对原油开采技术有深入的了解。本书在编写过程中注重这两方面知识的结合,根据油田化学剂的分类和应用领域,在阐述其应用原理与结构、性能关系的同时,对原油开采的工艺过程也作了扼要的叙述。本书介绍了在钻井、提高采收率、原油开采、油气集输、油田水处理等方面使用的化学剂及其作用原理,并介绍了一些常用油田化学剂的生产方法。

本书第一版是在作者编写的教学讲义的基础上编著而成的,2002年由石油工业出版社出版,曾经作为大庆石油学院应用化学专业教材使用,并作为兄弟院校相关专业的参考教材。此次再版,是由作者申请,经石油高等院校教材编审专家委员会研究评审,获得了首批“石油教材出版基金”资助,在充分考虑专家意见的基础上,结合作者近年来教学和科研心得并参阅大量国内外相关文献,重新补充修订而成。

我国著名化学家傅鹰先生曾经说过:“编写课本既非创作,自不得不借助于前人,编者只在安排取舍之间略抒己见而已。”本书在撰写之中,参考了诸多前辈和同行的书籍著作和公开发表的文献文章,不能逐一提及,仅列于参考文献,在此一并表示真挚的谢忱。虽然作者力图在油田化学剂的深度和广度上编写得更加全面,但鉴于油田化学剂涉及领域之广泛,其理论和技术发展之迅速,加之作者水平所限,书中难免有不妥或疏漏之处,敬请读者予以指正。

# 第一版 前 言

石油是一种重要的战略资源,随着人们对石油的开采与使用,这种不可再生性资源将逐渐减少,最终必然导致枯竭。目前世界每年对石油的需求量达 30 多亿吨,并且以大约每年 1.6% 的速度递增。按照如此的需求量和需求增长速度,并根据目前的石油开采技术估算,世界范围内的石油剩余可采储量尚可开采 50 年左右。因此,如何扩大地质储量和增加可采储量是世界石油界面临的共同课题。国内外各油田的开发经验表明,油田化学剂的开发与应用在增加可采储量方面具有极其重要的作用。

油田化学剂是指在解决油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中的化学问题时所使用的药剂。随着石油工业的发展和科学技术的进步,人们对油田化学剂的质量、数量及应用技术的要求日益提高。由于油藏条件不同,原油、水质、岩石的性质各异,对油田化学剂的结构和性能的要求也不尽相同,即油田化学剂的使用具有很强的针对性。这就要求从事油田化学剂研究的人员不仅要有较好的化学理论知识,还要对原油开采技术有深入的了解。本书在编写过程中注重了这两方面知识的结合,在根据油田化学剂的分类和应用领域阐述其应用原理与结构、性能关系的同时,对原油开采的工艺过程也做了扼要的论述,介绍了在钻井、提高采收率、油气开采、油气集输、油田水处理等方面使用的化学剂及其作用原理,并介绍了一些常用油田化学剂的生产方法。

本书是在作者原编写的教学讲义的基础上,结合作者多年的教学、科研实践以及近年来国内外油田化学剂的发展编著而成的。本书第四章、第五章、第六章由于涛执笔,第一章、第二章由丁伟执笔,第三章、第七章由罗洪君执笔,全书由于涛统稿。

虽然作者力图在油田化学剂的深度和广度上编写得更加全面,但鉴于油田化学剂涉及领域之广泛,其理论和技术发展之迅速,加之作者水平所限,书中难免有不妥或错误之处,敬请读者予以指正。

# 目 录

|                            |      |
|----------------------------|------|
| <b>第一章 钻井用化学剂</b> .....    | (1)  |
| 第一节 钻井液及其功能 .....          | (1)  |
| 一、钻井液类型 .....              | (1)  |
| 二、钻井液的主要功能 .....           | (2)  |
| 第二节 钻井液处理剂 .....           | (3)  |
| 一、降粘剂 .....                | (3)  |
| 二、降滤失剂 .....               | (9)  |
| 三、页岩抑制剂 .....              | (17) |
| 四、聚合物处理剂 .....             | (21) |
| 五、其他处理剂 .....              | (26) |
| 第三节 油井水泥外加剂 .....          | (30) |
| 一、油井水泥 .....               | (31) |
| 二、促凝剂 .....                | (32) |
| 三、缓凝剂 .....                | (33) |
| 四、减阻剂 .....                | (35) |
| 五、降滤失剂 .....               | (37) |
| <b>第二章 提高采收率用化学剂</b> ..... | (41) |
| 第一节 聚合物驱油及所用的化学剂 .....     | (41) |
| 一、原油采收率及影响因素 .....         | (41) |
| 二、聚合物驱油原理 .....            | (43) |
| 三、用于提高采收率的聚合物 .....        | (44) |
| 四、驱油用聚合物研究进展 .....         | (46) |
| 第二节 表面活性剂驱油及所用的化学剂 .....   | (57) |
| 一、表面活性剂驱油原理 .....          | (57) |
| 二、驱油用表面活性剂 .....           | (59) |
| 第三节 碱驱及所用的化学剂 .....        | (62) |
| 一、碱驱机理 .....               | (62) |
| 二、碱驱用化学剂 .....             | (62) |
| <b>第三章 原油开采用化学剂</b> .....  | (64) |
| 第一节 酸化用化学剂 .....           | (64) |
| 一、酸液与酸化原理 .....            | (64) |
| 二、酸化添加剂 .....              | (67) |
| 第二节 压裂用化学剂 .....           | (72) |
| 一、压裂液组成及基本性能 .....         | (72) |
| 二、水基压裂液及其添加剂 .....         | (73) |
| 三、油基压裂液及其添加剂 .....         | (78) |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 四、清洁压裂液 .....          | (79)  |
| 第三节 采油用其他化学剂 .....     | (80)  |
| 一、防砂剂 .....            | (80)  |
| 二、注水井调剖剂 .....         | (84)  |
| 三、油井堵水剂 .....          | (87)  |
| 四、防蜡剂与清蜡剂 .....        | (90)  |
| 五、粘土稳定剂 .....          | (94)  |
| 六、稠油开采用化学剂 .....       | (99)  |
| 七、示踪剂 .....            | (101) |
| 第四章 油气集输用化学剂 .....     | (104) |
| 第一节 原油流动改进剂 .....      | (104) |
| 一、改善原油流动性的方法 .....     | (104) |
| 二、原油流动改进剂的作用原理 .....   | (105) |
| 三、油田中常用的原油流动改进剂 .....  | (107) |
| 第二节 原油破乳剂 .....        | (109) |
| 一、乳化原油的形成 .....        | (110) |
| 二、乳化原油破乳脱水方法 .....     | (110) |
| 三、化学破乳剂破乳脱水基本原理 .....  | (111) |
| 四、W/O 型乳化原油破乳剂 .....   | (112) |
| 五、O/W 型乳化原油破乳剂 .....   | (119) |
| 第五章 油田水处理用化学剂 .....    | (121) |
| 第一节 油田水用缓蚀剂 .....      | (122) |
| 一、油田水腐蚀及影响因素 .....     | (122) |
| 二、油田水系统常用的缓蚀剂 .....    | (125) |
| 第二节 油田水用防垢剂 .....      | (129) |
| 一、油田水常见的垢型及影响因素 .....  | (130) |
| 二、油田水系统常用的防垢剂 .....    | (133) |
| 第三节 油田水用杀菌剂 .....      | (140) |
| 一、油田水中主要微生物及其危害 .....  | (140) |
| 二、油田水系统常用的杀菌剂 .....    | (143) |
| 第四节 油田水用絮凝剂 .....      | (148) |
| 一、无机絮凝剂 .....          | (149) |
| 二、有机絮凝剂 .....          | (149) |
| 第六章 常用油田化学剂的生产方法 ..... | (153) |
| 第一节 聚糖及其改性产物 .....     | (153) |
| 一、单糖与聚糖 .....          | (153) |
| 二、羧甲基纤维素 .....         | (157) |
| 第二节 木质素及其改性产物 .....    | (161) |
| 一、木质素的结构与性质 .....      | (161) |
| 二、木质素磺酸盐 .....         | (163) |



|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 三、铁铬木质素磺酸盐 .....         | (164) |
| 第三节 丙烯酰胺类聚合物 .....       | (165) |
| 一、丙烯酰胺 .....             | (165) |
| 二、聚丙烯酰胺的生产方法 .....       | (167) |
| 三、聚丙烯酰胺的性质与应用 .....      | (170) |
| 第四节 磺酸盐型表面活性剂 .....      | (173) |
| 一、烷基苯磺酸盐 .....           | (173) |
| 二、 $\alpha$ -烯炔磺酸盐 ..... | (177) |
| 三、烷基磺酸盐 .....            | (179) |
| 第五节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂 .....  | (182) |
| 一、环氧乙烷生产方法 .....         | (182) |
| 二、聚氧乙烯化反应 .....          | (184) |
| 三、聚氧乙烯型表面活性剂典型产品 .....   | (188) |
| 参考文献 .....               | (190) |

# 第一章 钻井用化学剂

为了寻找和开发地下的油气资源,从勘探找油到油气田开发的各个阶段,根据任务、目的和作用的不同,要钻各种类型的井。这些井可分为探井、资料井、生产井、注入井、检查井和加密井等。

在油气田勘探阶段,为了认识和研究某个地区的地层情况、岩石的沉积特征和构造特征等所钻的井称为探井;为了探明油气的储存情况和油气层的性质,以及含油气水的边界情况所钻的井称为资料井;在已经探明的油气田上,为了开采油气而钻的井称为生产井(分为油井和气井);在油气田开发阶段,为了保持油气层的压力,增加油气井产量,提高油气田采收率,而向油气层注入水或注入气的井称为注入井(分为注水井和注气井)。

在上述各类井中,最多的是生产井与注入井。

在钻井过程中,为保证钻井质量和完井质量,除了需要使用一些专用的机械设备外,还需要使用一些专用的流体。在这些流体中通常要加入各种化学剂来满足钻井工艺的要求。其中钻井液处理剂和油井水泥外加剂是最重要的化学处理剂。

## 第一节 钻井液及其功能

在钻井过程中,被钻头破碎的岩石碎屑堆积在井底需要及时清除,否则钻头就不能继续向下破碎新的岩石。在旋转钻井中,清除岩石碎屑的任务是靠循环的钻井液来完成的(图1-1)。

### 一、钻井液类型

钻井液通常是水、膨润土(一种蒙皂石含量不少于85%的粘土矿物)和化学处理剂组成的一种混合流体,通常称为泥浆。所谓钻井液,实际上是粘土以小颗粒( $<2\mu\text{m}$ )分散在水中形成的胶体体系。钻井液中的粘土颗粒大小不一,多数在悬浮体范围内( $>0.1\mu\text{m}$ ),少数在溶胶范围内( $0.001\sim0.1\mu\text{m}$ ),属多级分散体系。为使钻井液具有钻井工艺所要求的各种性能,常需要加入各种化学处理剂。除常用的水基钻井液外,还有以油(原油或柴油)为分散介质的油基钻井液,以及泡沫钻井液等。不同的钻井液适合于不同的钻井工艺要求。

钻井液有如下一些类型。

#### (一)水基钻井液

水基钻井液以水为分散介质,基本组分有膨润土、水和化学处理剂。这类钻井液发展最早,使用最广泛,它可分为六类。

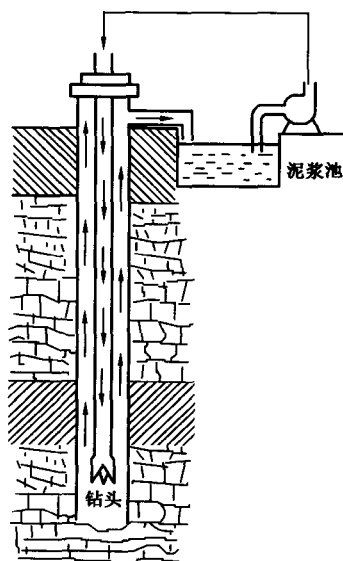


图1-1 钻井液循环示意图

### 1. 淡水钻井液

以含盐量(NaCl)小于10g/L、含钙量( $\text{Ca}^{2+}$ )小于120mg/L的水配制的钻井液。

### 2. 盐水钻井液

以含盐量(NaCl)大于10g/L的水配制的钻井液,包括普通盐水钻井液、饱和盐水钻井液和海水钻井液。主要特点是抗可溶性盐侵污能力较强,常用于海上钻井,钻盐岩层及泥页岩层等易坍塌地层。

### 3. 钙处理钻井液

以含钙量大于120mg/L的水配制的钻井液,包括石灰钻井液、石膏钻井液和氯化钙钻井液。主要特点是防塌性能好,抗可溶性盐侵污能力较强,流动性好,性能较稳定。

### 4. 低固相钻井液

一般的低固相钻井液的粘土含量(体积分数)小于7%,不分散低固相聚合物钻井液的粘土含量小于4%。这类钻井液的主要特点是钻速快,流变性能好,钻井总成本低。

### 5. 混油钻井液

根据需要,在钻井液中混加一定量的原油或柴油,使油呈小液滴分散的乳化状态。主要特点是润滑性和流动性好,滤失量及泥饼摩擦系数较低。

### 6. 无固相钻井液

由水和化学处理剂组成。目前发展较快的不分散无固相钻井液,是由淡水和高分子化合物配制而成,在钻进过程中可始终保持钻井液体系基本无固相。主要特点是密度低、钻速快。

## (二) 油基钻井液

### 1. 油包水乳化钻井液(逆乳化钻井液)

以柴油(或原油、白油)为分散介质,水及有机膨润土或其他亲油粉末状物质作分散相,加乳化剂等处理剂配制而成。主要特点是热稳定性能好,有较好的防塌效果,对油气层损害小。常用于超深井的高温井段,钻进易塌地层和低压油气层。

### 2. 复合油基钻井液

由柴油(或原油、白油)和沥青(或有机膨润土)及有关化学处理剂配制而成。主要特点是对油层损害小,抗可溶性盐侵污能力强。

## (三) 泡沫钻井液

泡沫钻井液是以气体(通常为空气)为分散相、液体(水或油)为分散介质,并添加适量发泡剂和稳定剂而形成的分散钻井液。主要特点是密度低,钻速快,可有效保护油气层,并能有效防止井漏等复杂情况的发生。

## 二、钻井液的主要功能

钻井液在钻井工艺中起着重要的作用,人们常把钻井液称为钻井的血液,钻井液停止循环时,钻井工作就不能继续进行。随着钻井工艺的发展和钻井液技术水平的提高,钻井液是关系钻井成败的主要因素之一已经得到公认。钻井液在钻井工作中的主要作用如下所述。

### (一) 携带和悬浮钻屑

钻井液的一个基本功能,就是把钻屑从井底带出井眼,保持井眼净化。钻井液配制好之

后,储存在地面的泥浆池中,用泵抽吸经钻杆内部从钻头水眼喷出,携带着钻屑,经由钻杆与井眼的环形空间上返至地面流入净化槽中,将钻屑沉淀净化后返回泥浆池,再泵入井中。如此循环往复。当接单根、起下钻或临时停止循环时,钻井液又能使井眼内的钻屑悬浮,使其不致很快下沉,防止沉砂卡钻。这要求钻井液有适当的粘度等流变性能。

### (二) 稳定井壁

井壁稳定、井眼规则是优质快速钻井的重要基础条件。在钻进一些比较松软的地层时,易发生井壁坍塌,影响正常钻进。在钻进易水化膨胀的页岩地层时,钻井液必须对页岩的膨胀有较强的抑制作用,以防止因膨胀而引起的缩径现象发生。在钻进过程中,钻井液中的“滤饼”阻止了水的进一步渗入,起到保护井壁的作用。近年来,防塌钻井液技术发展迅速,更加显示了钻井液在稳定井壁方面的重要作用。

### (三) 冷却和清洗钻头、净化井底

钻头在井底承受压力飞速旋转,不停地与岩石摩擦,产生大量的热量,循环的钻井液可及时带走热量,防止钻头因高温而损坏,延长钻头使用寿命。钻井液清除井底钻屑,保持井底净化,可避免重复切削,提高钻头的破碎效率。井底净化直接影响机械钻速和钻头进尺,因而十分重要。影响井底净化的因素很多,从钻井液本身来说,密度小、剪切稀释能力大、固相含量低、最初瞬时失水量大等,都有利于保持井底净化。

### (四) 平衡地层压力

钻井液的密度可在较大范围内调整,以建立与地层压力相平衡的液柱压力,防止喷、漏、塌、卡等井下复杂事故的发生。平衡压力钻井不仅是一种防喷、漏的措施,它对井底净化、提高钻速,以及减少钻井液对油层的侵害,提高油井产量等方面,都具有重要的意义。因此,在钻井过程中通过预测地层压力,可调节钻井液密度,实现平衡压力钻井。

### (五) 获取井下信息

钻井液携带到地面的钻屑,可以反映钻遇岩层的性质,判断地层层位。尤其是通过对钻井液的观察,可以发现油气显示,帮助分析是否钻遇到了油气层。

钻井的目的是探明地层情况和开采油气。因此,除要求钻井液具有上述功能外,还应尽可能不损害油气层的渗透性,不降低油气产量,并有利于获得良好的砂样、岩心和电测资料。此外,在钻进各种复杂地层时,对钻井液还有特殊要求。例如,钻进盐岩层、石膏层时,要求钻井液具有较强的抗盐、抗钙能力;钻遇高温地层或超深井段时,要求钻井液具有较高的热稳定性等。

## 第二节 钻井液处理剂

要使钻井液能满足不同地层的要求,需要在钻井液中加入各种化学处理剂,而且钻遇不同地层和不同深度所需要的化学处理剂不尽相同。随着钻井工艺向高速优质、超深井、定向井、大位移井、海洋和复杂地层发展,钻井液体系和化学处理剂的种类也在不断地增加和更新。我国使用的钻井液处理剂已接近 300 种,按其在钻井液中所起的作用不同,可分为十六类。本章只讨论一些常用且重要的钻井液处理剂。

### 一、降粘剂

降粘剂是指能降低钻井液粘度和切力的化学剂,也称稀释剂。无论从使用的必要性,还是从使用的数量来说,降粘剂都是重要的钻井液处理剂之一。

配制钻井液的粘土颗粒在钻井液中形成网状结构,以及其他各种因素造成的污染往往会引起钻井液的稠化,使钻井液的粘度和切力增大。对于深井和高温井,钻井液的稠化引起的问题尤为突出。控制钻井液稠化的手段除控制固相含量外,主要是添加降粘剂。

### (一) 钻井液稠化的原因

钻井液中固相颗粒含量过多及粘土颗粒形成网状结构是一般水基钻井液稠化的主要原因。配制钻井液用的粘土颗粒一般是片状晶体颗粒。由于晶格取代的原因,使粘土颗粒表面



图 1-2 粘土颗粒间形成的空间网状结构

带有一定的负电荷;又因断键的缘故,粘土颗粒边角局部地方带正电荷,这样就使得粘土颗粒不同部位的带电情况和水化程度不同。一旦钻井液受到地层中无机电解质的侵污,由于它们挤压双电层,使得粘土颗粒边角处净的负电荷更少,水化层进一步变薄,粘土颗粒在这些部位的相互吸力增大,这些部位就容易相互吸引在一起;而其余带

电量较多、水化层较厚的部位则相互排斥。这种有吸有斥的作用结果,使得钻井液中粘土颗粒彼此间形成空间网状结构(图 1-2)。这种网状结构中包裹大量的自由水,这些被包裹的自由水失去了流动性,只能随着粘土颗粒的网状结构一起运动。这种网状结构引起的结果是自由水大量减少,使钻井液稠化,表现为切力增大,粘度增高,流动困难,工艺上出现泵压升高或憋泵,钻具运动阻力增大等现象。

当钻井液固相含量增高,特别是膨润土含量增高时,由于颗粒间距离缩短,有利于粘土网状结构的形成,容易引起粘度和切力的增大。

在含有聚合物的钻井液中,由于聚合物长链分子与粘土颗粒作用,或聚合物分子间的相互作用,也可形成空间网状结构,从而引起钻井液粘度和切力增大。

### (二) 降粘剂作用原理

降粘剂在钻井液中的作用主要是拆散或削弱粘土颗粒间或粘土颗粒与聚合物间形成的空间网状结构。对于分散型粘土钻井液,单宁是一种常用的降粘剂。单宁的主要成分是五倍子酸钠,五倍子酸钠含一个钠羧基和三个相邻的酚羟基。五倍子酸钠主要通过相邻双酚羟基与片状粘土颗粒边上断键处的铝离子以螯合键发生吸附,而剩余的羟基与钠羧基使粘土颗粒边缘形成水化层(图 1-3),结果是拆散和削弱了钻井液中粘土颗粒间形成的网状结构,释放出包裹的自由水。同时也减小了粘土颗粒运动时相互之间的摩擦,从而起到稀释作用。



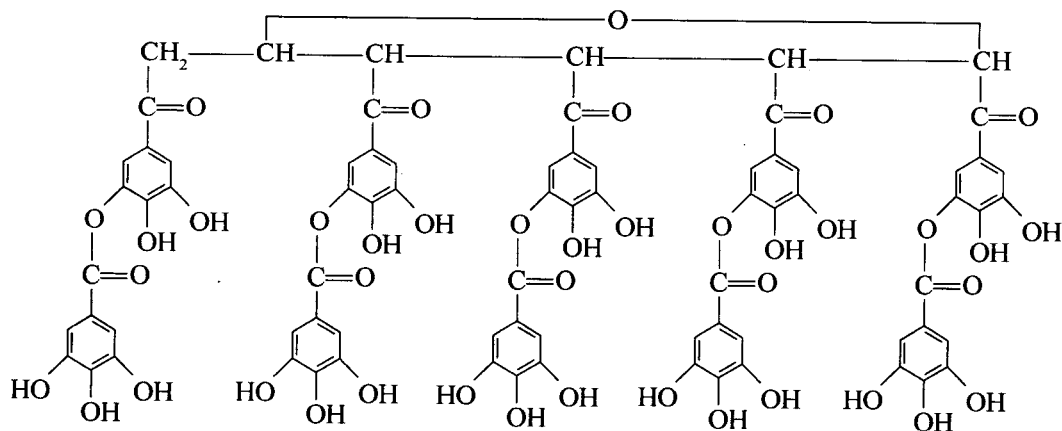
图 1-3 五倍子酸钠在粘土颗粒断键边缘的吸附

对于聚合物钻井液,聚合物分子与粘土颗粒的相互作用及聚合物分子之间的相互作用形成空间网状结构,引起聚合物钻井液稠化。磺化苯乙烯—顺丁烯二酸酐共聚物(SSMA)是用于聚合物钻井液的有效降粘剂。例如,SSMA 对水解聚丙烯酰胺—膨润土钻井液的稀释作用来自两方面:一是 SSMA 在粘土颗粒边缘上吸附,拆散网状结构,如同前面讨论的那样;二是 SSMA 与体系中的水解聚丙烯酰胺形成聚合物配合物。后者又分两种情况,一种情况是 SSMA

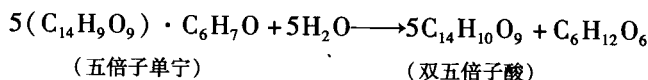
### (三)常用的降粘剂

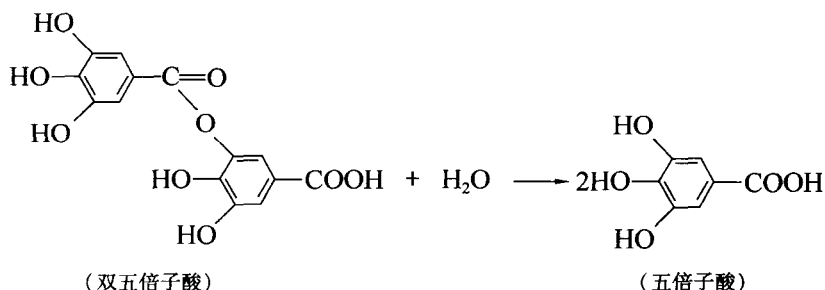
目前我国常用的降粘剂有以下五种。

单宁广泛存在于植物的根、茎、皮、叶、果壳或果实中,是一大类多元酚的衍生物。由不同植物得来的单宁,其化学组成不尽相同。我国四川、湖南、广西等地盛产五倍子单宁,它是五倍子酸葡萄糖的酯式缩合物,其分子式可简写成  $5(C_{14}H_9O_9) \cdot C_6H_7O$ , 结构式如下:



五倍子单宁在水中可逐步水解,生成双五倍子酸、五倍子酸和葡萄糖。反应如下:





在氢氧化钠溶液中,五倍子单宁的水解产物是双五倍子酸钠和五倍子酸钠。这两种钠盐对钻井液都有稀释作用。在氢氧化钠浓度高时,两种钠盐的酚羟基亦可变成酚钠盐。它们主要是通过相邻的酚羟基与粘土颗粒表面断键处的铝离子发生吸附,而羧基的负电性和水化作用使粘土颗粒表面负电性增强,水化层增厚。结果可拆散或削弱网状结构,使钻井液粘度和切力降低。

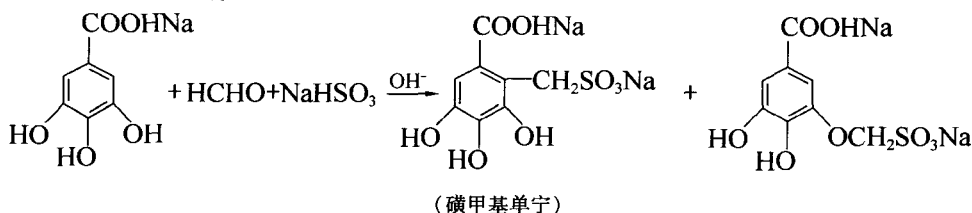
实际上,现场应用时,都将单宁配成单宁碱液,单宁和氢氧化钠的质量比为 2:1 或 1:1 或 1:2。单宁碱液的优点是价格便宜,原料易得;缺点是耐盐性和耐温性都较差,遇到高浓度盐侵时,会发生盐析或沉淀,稀释作用明显减效。

## 2. 栲胶碱液

栲胶是由橡碗、红柳根或落叶松树皮加工制成,含单宁 48% ~ 70%,与烧碱配成栲胶碱液后,其中起稀释作用的主要成分仍是单宁酸钠。栲胶与烧碱的比例为 1:1 或 2:1 或 3:1 或 4:1。栲胶与单宁的作用相同,差别在于栲胶含糖较多,在温度较高时易发酵,引起钻井液发泡,性能变坏,故栲胶碱液只适用于浅井和中深井。

## 3. 磺甲基单宁

在碱性 (pH = 9 ~ 10) 条件下,五倍子酸钠和甲醛与亚硫酸氢钠进行磺甲基化反应制得磺甲基单宁 (SMT):



磺甲基单宁进一步与重铬酸盐作用,经氧化与螯合反应可得到磺甲基单宁铬螯合物,稀释作用更好。磺甲基单宁铬螯合物的主要特点是热稳定性能好,在 180 ~ 200℃ 的高温井中能有效地控制淡水钻井液的粘度,适用于高温深井。

磺甲基单宁适用的 pH 值范围在 9 ~ 11 之间,在钻井液中一般加入 0.5% ~ 1.0% 的磺甲基单宁就可获得较好的稀释效果。它的抗盐性较差,抗钙可达 1000mg/L,但含盐量超过 1% 时稀释效果大幅度下降。

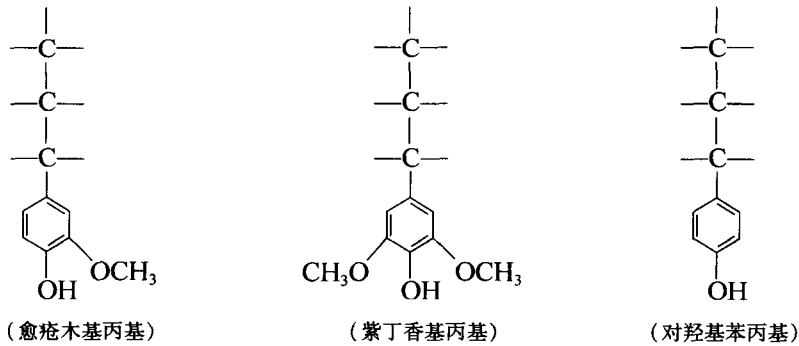
## 4. 铁铬木质素磺酸盐

木质素广泛地存在于各种植物中,是构成植物骨架的主要成分之一,在数量上仅次于纤维素。

木质素是一种结构极其复杂的无定形高分子化合物,主要由碳、氢、氧三种元素组成。各种元素的含量随原料品种和分离方法不同而略有不同。一般含碳量可高达 60% ~ 66%,而含氢量仅为 5.0% ~ 6.5%,显示出木质素的芳香族物质特性。木质素具有的紫外吸收光谱和较高的折射率也表明它属于芳香族化合物。

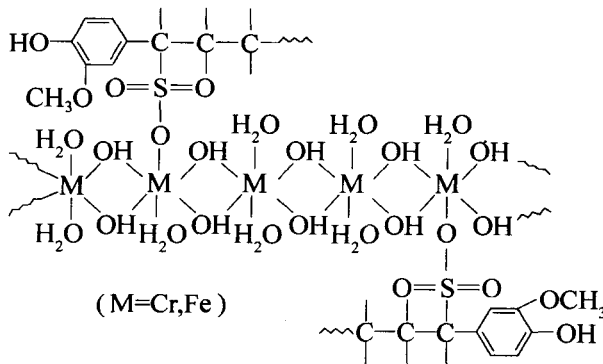
木质素的基本结构单元是带正丙基侧链的苯环碳骨架,苯环上含有羟基和甲氧基,正丙基

侧链上也含有羟基。近代分析方法证实,木质素的基本结构单元有许多种,常见的有愈疮木基丙基、紫丁香基丙基、对羟基苯丙基,结构如下所示:

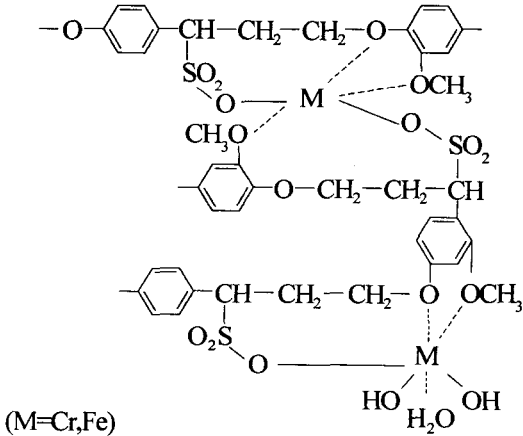


铁铬木质素磺酸盐(FCLS)简称铁铬盐。含有大量木质素磺酸盐的亚硫酸纸浆废液经过发酵并浓缩成黑褐色液体后,在  $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$  下与硫酸亚铁和重铬酸盐反应,得到液体铁铬盐制品,如果将液体铁铬盐过滤除去硫酸钙沉淀,再经喷雾干燥,可得到铁铬盐干粉。

在反应过程中,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 而  $\text{Cr}^{6+}$  被还原成  $\text{Cr}^{3+}$ , 最后  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  与木质素磺酸盐发生配位反应生成铁铬盐。由于木质素的结构相当复杂,至今尚未完全弄清楚,因此铁铬盐的结构也不十分清楚。目前提出的结构片段有两种,一种认为在铁铬盐分子中,铁、铬离子先生成多核羟桥配位离子,然后再与木质素磺酸盐作用形成铁铬盐,其结构片段如下:



另一种认为,铁铬盐中的铁、铬离子与木质素磺酸盐中的磺酸基以及醚键或甲氧基形成多元环状配位结构,其结构片段如下:





铁铬盐具有较强的抗盐、抗钙能力,适用于淡水、海水、饱和盐水钻井液及各种钙处理钻井液中,由于其分子中含有磺酸基,且磺酸基与铁或铬离子形成螯合环,因此铁铬盐的热稳定性很高,可抗 150℃ 以上高温。

铁铬盐的降粘作用包括两个方面,一是吸附在粘土颗粒的断键边缘上形成吸附水化层,削弱或拆散空间网状结构,使钻井液粘度和切力显著降低;二是铁铬盐分子在页岩上的吸附,有抑制其水化膨胀和分散的作用,这不仅有利于井壁稳定,还可防止页岩造浆引起的钻井液粘度和切力上升。

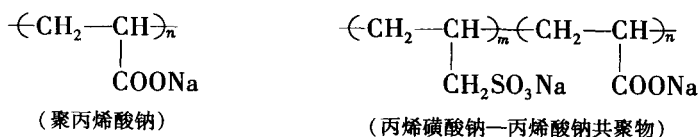
铁铬盐在 130℃ 以上发生减效现象,可加入少量重铬酸盐恢复其稀释作用,这样可使其热稳定性提高到 177℃,温度高于 177℃ 时铁铬盐发生不可逆降解。铁铬盐在钻井液中添加量超过 3% 时,有显著的抑制粘土水化膨胀作用。铁铬盐钻井液的泥饼摩擦系数较高,使用时要与润滑剂配合使用。此外使用铁铬盐时,易使钻井液发泡,需加入适量的消泡剂。

铁铬盐是目前公认的抗盐、抗钙、抗温性能较优良的降粘剂,但由于其分子中含有重金属铬,在制备和使用过程中易对环境造成污染。随着人们环保意识的增强,铁铬盐的使用已经受到了限制。因此,目前国内外都在致力于研制能替代铁铬盐的无铬降粘剂。

### 5. 聚合物降粘剂

聚合物降粘剂适用于低固相或无固相聚合物钻井液。由于常规的分散性降粘剂虽能有效地降低钻井液的动切力,但不能使塑性粘度降低,因而导致钻井液的动塑比减小,同时还削弱了钻井液抑制钻屑分散的能力。近年来开发的聚合物降粘剂不仅能同时降低钻井液的动切力和塑性粘度,而且还能增强钻井液抑制页岩造浆的能力。

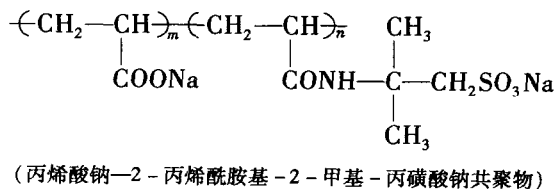
比较重要的聚合物降粘剂有聚丙烯酸钠和丙烯磺酸钠—丙烯酸钠共聚物,结构如下:



聚丙烯酸钠的商品代号为 X-A40,其平均相对分子质量为 5000 左右,在钻井液中的加入量为 0.3% 时,可抗 0.2% 硫酸钙和 1% 的氯化钠,并可抗 150℃ 的高温。

丙烯磺酸钠—丙烯酸钠共聚物的商品代号为 X-B40,其平均相对分子质量为 2340。由于其分子中引入了磺酸基,故抗温性、抗盐和抗钙能力均优于 X-A40。

丙烯酸钠—2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸钠共聚物的商品代号为 CPD,其平均相对分子质量小于 5000,抗温极限可达到 260℃,即使钙离子质量浓度高达 1800mg/L,它所处理的钻井液仍有良好的流动性。



磺化苯乙烯—顺丁烯二酸酐共聚物的商品代号为 SSMA,它是由苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚后经磺化和水解得到的产物。其相对分子质量为 1000~5000,可抗 400℃ 以上的高温,不污染环境,是一种极有发展前景的降粘剂,特别适合于深井钻井液。