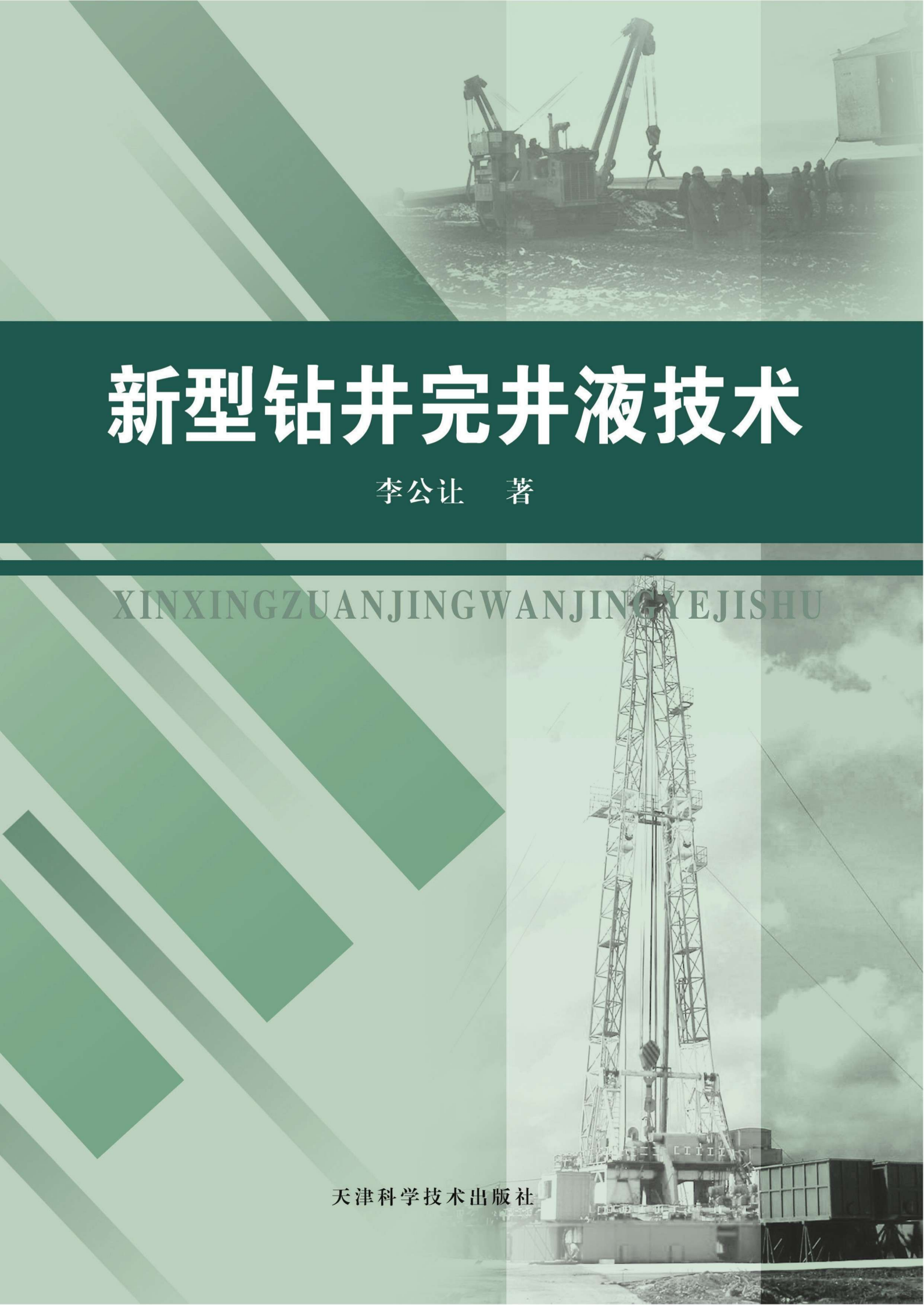




新型钻井完井液技术

李公让 著

XINXINGZUANJIJINGWANJINGYEJISHU

天津科学技术出版社

新型钻井完井液技术

李公让 著

天津科学技术出版社

内容提要

本书针对近年来油田在生产实际中出现的各种钻井液新技术进行了梳理和总结,系统介绍了聚合醇钻井液、甲基葡萄糖甙钻井液、非渗透钻井液、无黏土防水锁钻井液、泡沫钻井流体、超高温钻井液技术,详细阐述了这些钻井液体系的作用机理、体系组成、配方优选、性能评价和现场应用情况,展示了各种钻井液在不同地区的应用方法和效果,总结了这些技术的施工工艺。

本书可供石油科学和工程技术领域的科研工作者、现场工程师及相关专业的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型钻井完井液技术/李公让著. —天津: 天津

科学技术出版社, 2011.7

ISBN 978-7-5308-6465-4

I. ① 新... II. ① 李... III. ① 钻井液—技术②完井液—技术 IV. ① TE254 ②TE257

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 136637 号

责任编辑: 王 彤

责任印制: 王 莹

天津科学技术出版社出版

出版人: 蔡 颢

天津市西康路 35 号 邮编 300051

电话(022) 23332372(编辑室) 23332393(发行部)

网址: www.tjkjcs.com.cn

新华书店经销

东营石大博雅印务有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11.25 字数 216 000

2011 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

定价: 58.00 元

前 言

随着油气勘探开发领域的不断扩展,钻井过程中遇到的地层越来越复杂,在钻遇压力衰竭地层、裂缝发育地层、破碎或弱胶结性地层、低渗储层以及深井长裸眼大段复杂泥页岩和多套压力层系等地层时,压差卡钻、钻井液漏失和井壁垮塌等复杂问题以及地层损害问题非常突出。石油工业油井建设的最终目标是实现无损害钻井。为此,近年来国外已开发出了各种新型钻井液体系。

由于胜利油田特有的地质情况,胜利油田的钻井液技术经历了 20 世纪 50 年代、60 年代的粗分散钻井液、70 年代的聚丙烯酰胺优质轻钻井液、80 年代的聚合物—铵盐钻井液和 90 年代的 MMH 正电胶钻井液。通过多年的刻苦攻关和现场实践,胜利油田的钻井液技术水平逐步达到国内领先水平。近些年来在水基钻井液领域先后进行了聚合醇钻井液、甲胍钻井液、非渗透钻井液、高温钻井液等多种专题方面研究,基本满足了东部油田安全快速钻井技术需求。在欠平衡钻井液技术领域,进行了泡沫钻井液、空气(雾化)钻井液等专题研究,有效地解决了出水地层空气钻井难以实施的技术难题。在钻完井储层保护方面,以“勘探开发工程一体化”为指导,形成了保护储层的系列钻井液技术和实现近井地带解堵的完井液技术,到目前已经形成了适合多套复杂地层和特殊工艺的钻井完井液储层保护技术。钻井液环保方面,开发了适合滩浅海钻井要求的无污染钻井液体系和废弃物处理技术,形成了钻井作业废弃物无害化处理的成套处理技术,近几年对废弃物的固液分离技术、固化技术、废液处理技术研究应用等方面得到提高和发展。

本书是在胜利油田近年来开展的国家“863”课题、国家重大办课题和集团公司课题工作的基础上,总结和升华了钻井液技术方面新的进展和成果,详细介绍了聚合醇钻井液、甲基葡萄糖胍钻井液、非渗透钻井液、无黏土防水锁钻井完井液、泡沫钻井流体、超高温钻井液等各种技术在国内外的发展现状、作用机理、室内研制情况,并在总结和分析的基础上,结合现场实例,深入浅出的阐述了各钻井液技术的应用方法和效果,希望能为油田勘探开发一线的工程技术人员和科研人员提供一种新的思路和解决问题的方法。

本书共分六章。第一章主要介绍了聚合醇钻井液的作用机理、聚合醇防塌润滑剂的研制、钻井液体系的优选和评价以及现场应用情况;第二章介绍了甲基葡萄糖胍钻井液的国内外研究现状、主处理剂的合成、配方优选和作用机理,并列举大量实例对现场工艺和效果进行了说明;第三章主要介绍了非渗透钻井液国内外研究现状、作用机理、评价方法、处理剂研制、体系配方优选、性能评价以及现场应用情况;第四章介绍了无黏土防水锁钻井完井液技术,包括无黏土钻井液技术、生物酶技术和现场工艺技术;第五章介绍了泡沫钻井流体技术的国

内外发展趋势、作用机理、体系研制和现场应用情况；第六章主要介绍了超深井高温水基钻井液作用机理、抗高温抗盐处理剂的研制及其作用机理、超深井抗高温钻井液体系的研制、性能评价及超高温高压条件下钻井液流变性、超高密度钻井液流变性调控机理及体系的研制、超深井储层敏感性预测和理想填充暂堵技术，并介绍了大量的现场应用实例。

鉴于编者在理论水平和工作领域的局限，书中难免存在不足和错误，欢迎广大读者批评指正。

编 者
2011 年 5 月

目 录

第一章 聚合醇钻井液技术	1
第一节 聚合醇钻井液机理	1
一、聚合醇浊点作用机理	1
二、聚合醇的抑制作用	10
三、聚合醇的疏水作用	15
四、聚合醇-钾离子复合物	16
第二节 聚合醇防塌润滑剂研究	17
一、聚合醇防塌润滑剂室内研制	17
二、聚合醇润滑抑制剂 PGP-1 评价	18
第三节 聚合醇钻井液体系研究	23
一、钻井液配方优选	23
二、聚合醇钻井液体系油气层保护评价	25
三、聚合醇钻井液性能室内评价	28
第四节 聚合醇钻井液体系现场试验	30
一、牛 20 区块应用情况	30
二、油气层保护矿场效果评价	31
三、典型地区和井例应用效果分析	32
四、其他应用	34
五、结论	35
第二章 甲基葡萄糖甙钻井液技术	36
第一节 MEG 钻井液研制	36
一、MEG 处理剂的合成及性能评价	36
二、MEG 钻井液配方研究	38
三、MEG 钻井液的机理研究	43
第二节 MEG 钻井液的现场应用	49
第三章 非渗透钻井液技术	54
第一节 非渗透钻井液的研制	54
一、适合复杂多压力层系的非渗透钻井液作用机理研究	54
二、适合复杂多压力层系的非渗透钻井液评价方法研究	57
三、适合复杂多压力层系的非渗透钻井液处理剂的研制	58
四、适合多套压力层系的非渗透钻井液体系	62
五、非渗透钻井液体系特性评价方法	64

第二节 现场应用·····	66
第四章 无黏土防水锁钻井完井液技术·····	72
第一节 无黏土钻井液技术·····	72
一、无黏土钻井液单剂优选·····	72
二、无黏土钻井液配方优选·····	76
三、无黏土钻井液储层伤害评价·····	76
四、无黏土钻井液处理剂降解性能·····	80
五、无黏土钻井液高温稳定性能·····	80
第二节 生物完井液技术·····	81
一、实验药品、仪器及方法·····	81
二、生物完井液配方优选·····	82
三、生物完井液配方及性能·····	87
第三节 无黏土钻井完井液现场工艺技术·····	88
一、钻井液配制·····	88
二、无黏土钻井液施工工艺·····	89
三、生物完井液施工工艺·····	90
四、结论·····	90
第五章 泡沫钻井流体技术·····	91
第一节 泡沫钻井流体技术机理研究·····	91
一、泡沫流体的机理·····	91
二、泡沫性能评价方法研究·····	106
三、泡沫流体井壁稳定技术·····	109
第二节 泡沫钻井液体体系的研制·····	112
一、泡沫钻井液体体系·····	112
二、雾化钻井液体体系的研制·····	118
三、泡沫钻井现场工艺技术研究·····	122
四、泡沫钻井现场试验·····	125
第六章 超高温钻井液技术·····	133
第一节 抗高温抗盐处理剂的研制及作用机理·····	133
一、分子结构设计·····	133
二、合成原理·····	133
三、聚合物的表征·····	134
四、HTP-1 性能评价·····	135
五、HTP-1 作用机理研究·····	138
六、抗高温抗盐降黏剂 HTP-2 的研制及评价·····	142
第二节 超深井抗高温钻井液体体系的研制及性能评价·····	143
一、基本思路·····	143
二、处理剂优选·····	143
三、抗高温高密度水基钻井液研制·····	147

四、抗高温水基钻井液的性能评价·····	148
五、超高温高压条件下钻井液流变性研究·····	151
第三节 超高密度钻井液体系·····	156
一、超高密度钻井液流变性调控机理·····	156
二、超高密度钻井液体系·····	160
第四节 超深井油气层保护技术·····	161
一、储层敏感性预测·····	161
二、理想填充暂堵方法·····	162
第五节 超深井新型钻井液现场工艺技术·····	164
一、超高温井·····	164
二、川东北超深井·····	165
参考文献·····	167

第一章 聚合醇钻井液技术

随着海洋钻探作业数量的日益增长,各国政府对海洋环境保护更加重视,相应地,对海上钻井作业时的排放、毒性限制更加严格。另一方面,海上作业成本昂贵,定向井、丛式井占大多数,因而钻井公司使用油基钻井液的比例越来越大,这主要是由于油基钻井液能够对付复杂地层,减少卡钻次数,从而节省钻井总成本,同时减少油层损害。但是过去通常使用柴油为基础油的油基钻井液不能满足环保部门提出的毒性指标。20 世纪 80 年代以来,国外发展了无毒(或低毒)的油基钻井液,以满足生态环境方面的要求,但是这种无毒钻井液目前最大的问题就是成本高,据称在国际市场上其价格是柴油的 3~6 倍,再加上其黏度低,需要的增黏剂多,又进一步使其成本增加,所以也没有得到推广。

水基钻井液中加入一种或几种添加剂使其具有油基钻井液的特性,似乎具有广阔的前景,也有近 40 年历史。配方中含有非离子烷氧基表面活性剂,从 20 世纪 50 年代中期就作为页岩钻井液进行使用,并已公开发表,且被人们所接受。水基钻井液中含有较低的(1%~5%)多元醇,能够提高井壁稳定质量,作为抑制性页岩钻井液在 20 世纪 60 年代得到发展,现场试验证明,这种体系在许多方面能够提高钻井特性。进入 20 世纪 90 年代,国外在研究仿油性水基钻井液方面投入大量资金,并已初见成效。有关比较成功的报导有酯基钻井液体系、热活化凝胶钻井液体系、聚乙二醇体系,用它替代传统的烃类油基钻井液,并大量应用于近海。

通过对油田常用的抑制性聚合物钻井液试验研究,胜利油田研制出了一种聚合醇钻井液,该体系的润滑性、页岩抑制性接近油基钻井液,而且不存在环境污染问题。成功地进行 200 余口井的现场试验,效果良好,而且通过现场取心进行油层损害实验,岩心渗透率恢复值达 90%以上。

第一节 聚合醇钻井液机理

一、聚合醇油点作用机理

1. 聚合醇油点研究

聚合醇稳定井壁、保护油层、润滑等性能都与其油点行为有关。我们可以按照不同井段

的温度设计相应的聚合醇体系来得到最好的效果,问题的关键在于如何控制该体系在某一地层的特定温度恰好出现浊点。目前理论上有两种方法可以实现:①根据井深调节所用电解质盐类的浓度,②使用浊点不同的聚合醇混合物。这部分工作的目的在于研究聚合醇浊点的测定方法,研究各种添加剂对聚合醇浊点的影响规律,以期对聚合醇钻井液体系的设计和调控提供指导。

1) 浊点的概念

浊点(Cloud Point)是指非离子表面活性剂均匀胶束溶液或非离子聚合物溶液发生相分离的温度,是一项非常重要的物理参数,与它们的亲水性有一定的关系。浊点在宏观现象上表现为非离子表面活性剂或聚合物水溶液在温度增加到一定值时出现混浊。实验上利用这一现象进行浊点的测定。

2) 非离子表面活性剂浊点的影响因素及作用机理

脂肪醇乙氧基化物是一类常见的非离子表面活性剂,其结构式可表示为:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{nc}-1-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{ne}-\text{OH}$ 或简写作 CncEne 。其中 nc 表示疏水碳氢链中的碳原子数, ne 表示亲水极性基的数目。对于此类表面活性剂的浊点研究较多,不仅有实验测定的数据,而且在 20 世纪 90 年代提出了理论模型,可根据分子结构进行浊点的计算。

文献认为,非离子表面活性剂胶束亲水作用和疏水作用之间平衡的改变才是产生浊点现象的原因,所以浊点的理论模型必需同时包含亲水基和疏水基对浊点的贡献。运用 Flory-Huggi 非离子表面活性剂理论导出的脂肪醇乙氧基化物浊点的热力学模型如下:

$$\text{CP} = (\phi_{2C})^2 (710ne - 440nc + 3200) / \{ R [\ln(1 - \phi_{2C}) + (1 - 1/N)\phi_{2C}] + (\phi_{2C})^2 (1.83ne - 1.28nc + 12.2) \} \quad (1-1)$$

式中 $N = [(1 - \phi_{2C}) / \phi_{2C}]$;

$$\phi_{2C} = 1 / [1 + 10 (0.444nc - 0.458ne + 0.662) / 2]。$$

N 表示胶束的聚集数, ϕ_{2C} 表示非离子表面活性剂溶解度曲线的最小值。这样,就把浊点与非离子表面活性剂的结构联系了起来,给出了非离子表面活性剂分子中亲水基(ne)的增大、疏水基(nc)的减小是如何增大活性剂的水溶性(ϕ_{2C})、降低胶束聚集数(N),以致提高浊点(CP)的定量关系。

浊点不仅取决于非离子表面活性剂的分子结构,而且受添加物(如无机电解质,极性有机物、表面活性剂、聚合物等)的影响很大,同时与非离子表面活性剂的浓度也有关系。

(1) 非离子表面活性剂的浓度对浊点的影响

随着非离子表面活性剂浓度的升高,其浊点是先下降后上升。这是因为在浊点到达最低值之前,表面活性剂浓度升高仅使胶束的数目增加,导致胶束之间相互碰撞的概率增大,聚集可能性增加,因此易引起与水相分离,使浊点降低。浊点达到最小值时,随着非离子表面活性剂浓度的增大,胶束形状由球状向棒状转变,从而导致胶束粒子的回旋半径增大,溶液黏度增加,胶束彼此相遇的概率降低,导致浊点升高。

表 1-1-1 种非离子表面活性剂的浊点（文献值和计算值）

非离子表面活性剂的结构	EO 数	实测值 /°C	计算值 /°C	误差	非离子表面活性剂的结构	EO 数	实测值 /°C	计算值 /°C	误差
C6E3	3	40.5	36.0	4.5	C11E8	8	82	75.5	6.5
C6E4	4	63.8	60.7	3.1	C12E5	5	28.9	31.7	-2.8
C6E5	5	75	80.0	-5.0	C12E7	7	64.7	60.7	4.0
C8E3	3	7	11.1	-4.1	C12E11	11	100.3	99.6	0.7
C8E5	5	58.6	55.0	3.6	C13E6	6	42	44.0	-2.0
C8E8	8	96	95.5	0.5	C13E8	8	72.5	68.7	3.8
C9E4	4	32	27.1	4.9	C14E6	6	42.3	42.2	0.1
C10E4	4	19.7	21.4	-1.7	C14E8	8	70.5	66.9	3.6
C10E6	6	60.3	56.3	4.0	C15E8	8	66	64.9	1.1
C10E10	10	95	100.3	-5.3	C16E7	7	54	52.6	1.4
C11E5	5	37	35.7	2.1	C16E9	9	75	74.2	0.8

(2) 无机电解质对浊点的影响

向非离子表面活性剂水溶液中加入电解质后，溶液中产生的几个平衡关系：



其中， $(\text{R}_1\text{-O-R}_2)$ 代表非离子表面活性剂， Mex^+ 代表带 x^+ 价的阳离子， $[\text{Me} (\text{R}_1\text{-O-R}_2)_n] \text{x}^+$ 代表阳离子与非离子表面活性剂的极性基所形成的络合物， XOm^- 代表一价阴离子。

实验发现，浊点的变化量 Δ 与电解质的浓度近似呈线性关系，尤其是在低浓度区，并且各个离子所引起的浊点变化值 Δ 具有代数加和性。通过实验计算出阴离子和阳离子对一些非离子表面活性剂的浊点变化值，发现除了 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Rb^+ 外，所有被测阳离子都具有升高浊点的作用。其原因是许多阳离子具有络和作用，即醚中的氧所提供的孤对电子能填入金属离子的空轨道形成络合物，大大增强了极性基的亲水性。然而， Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Rb^+ 不能与乙氧链形成络合物，却能与非离子表面活性剂的极性基争夺水分子，所以使浊点降低而产生盐析作用。

阴离子对乙氧链型非离子表面活性剂浊点的影响服从 Hofmeister 感胶离子序。根据它们对水结构的影响，阴离子可分为结构形成阴离子——可促进水分子通过氢键形成聚集体，结构破坏阴离子——可促使水分子聚集体的解聚。前者离子半径小和/或带多价负电荷，因而电荷密度大，能产生强静电场，从而能束缚比较多的水分子，增大水的黏度和表面张力，促

进水分子聚集体的生成,降低浊点。一般这些离子具有电负性高和极化率低的特点,感胶离子数一般小于或等于 8,属于硬 Lewis 碱,如 F^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等。后者具有低电负性和高极化率的特点,由于电荷密度低,只能产生弱静电场,体相中的水分子聚集体容易解聚,因而起到盐溶作用,其感胶离子数一般大于或等于 11,属于软 Lewis 碱,如 I^- 、 SCN^- 等。因此这些离子也被称为相混乱型阴离子。破坏水分子聚集体的另一个机理是室温下增大向混乱型盐的浓度而减小水分子聚集体尺寸的速度比升高温度来减小其尺寸要快得多。因此,加入向混乱型盐后,温度必须升得更高才能达到浊点。随着向混乱型浓度的增大,当大部分或全部水分子聚集体变成自由水时,便会出现一个极大值,再随着浓度的升高,由于阳离子的盐析作用(因为一般使用钠盐),而使浊点下降。文献指出,只有当电解质浓度大于一个临界最低浓度的时候,才能表现出它们对浊点的作用。并且发现,对阳离子相同的电解质,其阴离子的感胶数越大,其最小临界浓度越大,非离子表面活性剂的浊点变化值越小。所以说,当阳离子相同时,阴离子感胶数越大,对非离子表面活性剂的浊点影响越小。

(3) 极性有机物对浊点的影响

非离子表面活性剂的浊点与外加极性有机物的碳氢链长、极性基团类型和数目都有关系,并且与各有机物的浓度呈相当好的直线关系,尤其是在低浓度区。研究 21 种极性有机物对质量分数为 1%的 TX-100 水溶液浊点的影响(见图 1-1-1)后,发现与水可无限混溶的极性有机物升高了 TX-100 的浊点,而在水中部分溶解的极性有机物降低了 TX-100 的浊点。这是因为前一种有机物通过改变溶剂水的结构,降低了介质的极性,同时部分有机物吸附于胶束-水界面,通过其溶剂化作用,从而限制了非离子表面活性剂的胶团化作用,升高浊点。而后一种有机物分子由于增溶于胶束栅栏层之中,导致胶束体积膨胀,从而降低非离子表面活性剂的浊点。对于一组同系物而言,它们对非离子表面活性剂浊点的影响程度与其疏水烷基链长有关。一般,在一定温度下,有机物烷基链越长,使非离子表面活性剂水溶液发生相分离所需的有机物浓度就越低,无论它是升高还是降低了浊点。因此,可以说是非离子表面活性剂和有机物在水中的相对溶解度决定了浊点的变化。

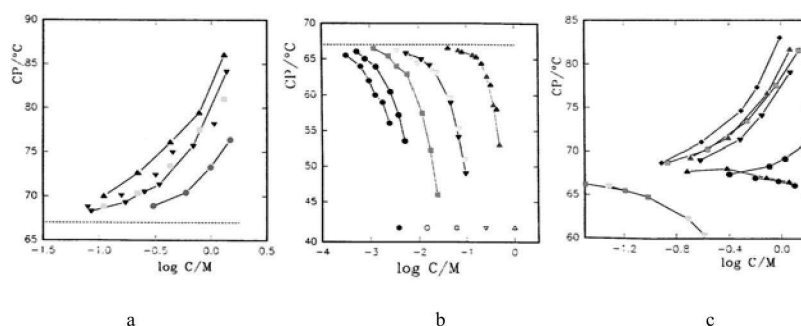


图 1-1-1 各种极性有机物对质量分数为 1%TX-100 的浊点的影响

a: ●, 甲醇; ▼, 乙醇; ▲, 正丙醇; ▲, 异丙醇。b: ▲, 正丁醇; ▲, 异丁醇; ▼, 正戊醇; ▼, 异戊醇; ■, 正己醇; ●, 正庚醇; ●, 正辛醇。c: ●, 乙酸甲酯; ▼, 乙酸乙酯; ■, 丙酮; ▲, 丁酮; ●, 甲酸; ▼, 乙酸; ■, 乙醚; ▲, 1,4-二氧杂环己烷; ◆, DMF

(4) 表面活性剂对非离子表面活性剂浊点的影响

在非离子表面活性剂溶液中加入离子型表面活性剂能显著增大其浊点,并且与电解质对浊点的影响不同的是,对非离子表面活性剂不存在临界最低浓度,当浓度极低时就能对浊点产生影响。这是因为非离子表面活性剂与离子型表面活性剂形成了混和胶束,当外加离子型表面活性剂浓度较低时,离子型表面活性剂插入非离子表面活性剂胶束界面膜内,形成以非离子表面活性剂为主的混和胶束,胶束表面电荷密度增大,浊点显著升高;当离子型表面活性剂浓度逐渐增大以致形成以离子型表面活性剂为主的胶束时,非离子表面活性剂插入离子型表面活性剂胶束界面膜中,使离子型表面活性剂极性头之间产生屏蔽,浊点再次显著升高。外加两性表面活性剂对非离子表面活性剂浊点基本没有影响,向非离子表面活性剂溶液中加入等摩尔比率的阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂也不影响其浊点。

3) 聚乙二醇的浊点及影响因素

聚合醇是一类物质的统称。在实验中,我们选择了不同分子量的聚乙二醇作为研究对象。聚乙二醇有一系列分子量 200~20000 的产品,是一种水溶性高分子化合物,亲水性很强,浊点一般都在 100℃ 以上。因此我们不能用常规方法测定其浊点。

对于浊点高于 100℃ 的非离子表面活性剂,文献中提出了两种估测浊点的方法。一是外延法:选一种起盐析作用的电解质,常压下测定不同电解质浓度时的浊点值并作图,再外延至浓度为零处,即为近似的浊点值。为减少外延的任意性,宜多测几种电解质,然后取平均值。当然,这种方法具有一定的局限性,因为在高压下,浊点是否与电解质的浓度呈线性关系是未知的。但是这对于研究高温高压下非离子表面活性剂的相行为具有一定的参考价值。二是对比法:假设对于结构相似的非离子表面活性剂,其浊点变化主要取决于电解质的品种。先选一种与未知浊点的非离子表面活性剂结构相似,且常压下浊点低于 100℃ 的非离子表面活性剂,测量其加入盐析电解质所引起的浊点变化值,再测量存在该浓度盐析电解质时未知浊点的非离子表面活性剂的浊点,然后加上变化值,即得该非离子表面活性剂的浊点近似值。本文中采用第一种方法测定聚乙二醇的浊点。

(1) PEG-200 与 PEG-500 的浊点测定

(a) 体积分数 10% 的 PEG-200 在约 6M 的 NaCl 溶液中加热至 98℃ 未出现浑浊,外延法对其不适用。

(b) 体积分数 10% 的 PEG-500 在 6M 的 NaCl 溶液约 50℃ 出现明显浑浊,说明该浓度的 PEG-500 亲水性比 PEG-200 弱了许多,用外延法可以进行实验,但醇溶液浓度比起钻井液中实际使用的浓度 ($\leq 3\%$) 大得多,应用价值不大。

(c) 3%PEG-500 溶液实验结果:①加 NaCl (浓度约为 6mol/L) 未出现浑浊;②加 K_2CO_3 (质量百分比浓度约为 30%) 70℃ 左右出现浊点但现象不明显,肉眼不易观察,无法判断确切的浊点;③加 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 至饱和浓度,溶液出现浑浊,加热后浑浊程度未加深;④加 Na_2CO_3 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 Na_2SO_4 等在近饱和浓度下室温左右均出现浊点且现象较明显,但所需盐浓度太高,例如加 $(NH_4)_2SO_4$ 约 50% 时浊点才降至 30℃ 左右,降低盐浓度则出现浊点时浑浊程度较浅,肉眼不易观察,也不能用外延法。

以上实验结果表明：对低分子量的聚乙二醇无法用外延法估测其浊点值，可以考虑测高压条件下的浊点。

(2) PEG-1500 的浊点测定

①以物质的量浓度为盐浓度表示方法时，测得 NH_4Cl 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的近饱和溶液中 100°C 以下未出现浊点，其他六种盐溶液中的浊点行为如图 1-1-2 所示。

②以质量分数为盐浓度表示方法时，测得饱和 K_2SO_4 溶液中 PEG-1500 的浊点 $>100^\circ\text{C}$ (温度计显示约 $102\sim 103^\circ\text{C}$ 时出现浑浊)，其他七种电解质盐类溶液中的浊点行为如图 1-1-3 所示。

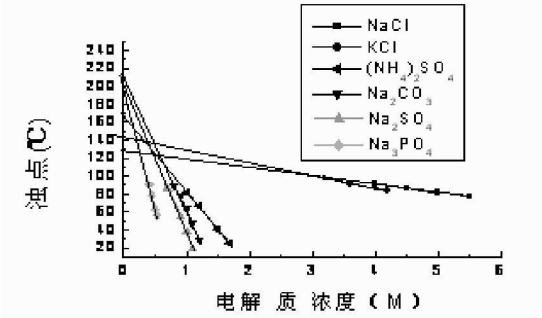


图 1-1-2 PEG-1500 的浊点测定

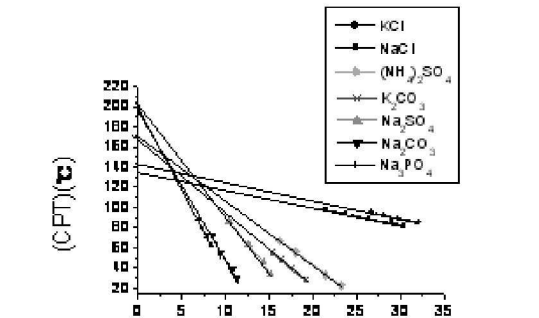


图 1-1-3 PEG-1500 的浊点测定 (质量分数)

③以不同电解质盐类的物质的量浓度和质量分数为横坐标的 PEG-1500 浊点值，由外延法所得结果如表 1-1-2 所示：

表 1-1-2 外延法估测 PEG-1500 浊点值

电解质种类	外延法得 CPT / $^\circ\text{C}$ (物质的量浓度)	外延法得 CPT / $^\circ\text{C}$ (质量百分比浓度)	误差 / $^\circ\text{C}$
NaCl	128	135(160)	7
KCl	142	142(169)	0
Na_2SO_4	202	200	2
Na_2CO_3	212	195	7
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	167	171	4
Na_3PO_4	199	198	1
K_2CO_3	/	166	/
平均值	175	172(180)	/

(注) 括号内数据为以曲线模拟校正后的结果。

(3) PEG-4000、6000、8000 的浊点测定

①三种分子量的聚乙二醇用各种电解质盐类得到相似实验曲线，如图 1-1-4、图 1-1-5 所示。

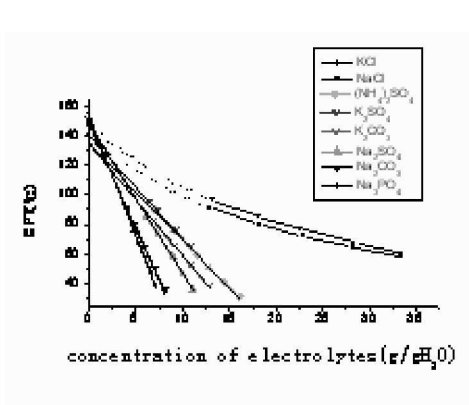


图 1-1-4 PEG-4000 的浊点测定

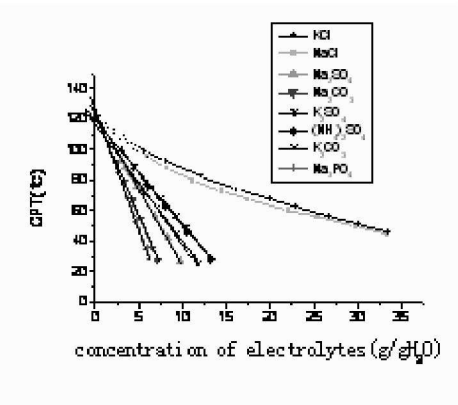


图 1-1-5 PEG-6000 的浊点测定

②以不同电解质盐类的质量分数为横坐标的 PEG-4000、6000、8000 浊点值，由外延法所得结果如表 1-1-3 和表 1-1-4。

表 1-1-3 外延法估测 PEG-4000 浊点值（质量分数电解质盐溶液）

电解质种类	外延法得 PEG-4000 的 CPT/℃
NaCl K ₂ CO ₃	134
(NH ₄) ₂ SO ₄	135
K ₂ SO ₄	139
KCl Na ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃	146
Na ₃ PO ₄	155
平均值	142

表 1-1-4 外延法估测 PEG-6000 浊点值（质量分数电解质盐溶液）

电解质种类	外延法得 PEG-6000 的 CPT/℃
NaCl KCl Na ₂ CO ₃ Na ₃ PO ₄	124
Na ₂ SO ₄	122
(NH ₄) ₂ SO ₄	119
K ₂ CO ₃ K ₂ SO ₄	118
平均值	122

同法得 PEG-8000 的浊点值为 113℃。

各种电解质盐类对聚乙二醇浊点的影响规律及其原因可以从实验曲线的微机模拟结果得出，如表 1-1-5 所示。

由此可以得到 PEG 的浊点随各种电解质浓度变化的模拟方程（式中 y 为浊点， x 为电解质浓度），如表 1-1-6 所示。

表 1-1-5 三种分子量聚乙二醇浊点~盐浓度关系的直线斜率

电解质种类	kPEG-1500	kPEG-4000	kPEG-6000
Na ₂ SO ₄	-10.87	-9.90	-9.62
Na ₂ CO ₃	-14.68	-13.55	-13.30
(NH ₄) ₂ SO ₄	-6.40	-6.49	-6.89
Na ₃ PO ₄	-16.20	-16.32	-15.20
K ₂ CO ₃	-7.27	-7.45	-7.93
K ₂ SO ₄	/	-6.78	-6.69

表 1-1-6 PEG 的浊点随各种电解质浓度变化的模拟方程斜率

PEG Y 电解质	PEG-1500	PEG-4000	PEG-6000
Na ₂ SO ₄ :	y=175-10.87x	y=142-9.90x	y=122-9.62x
Na ₂ CO ₃ :	y=175-14.68x	y=142-13.55x	y=122-13.30x
(NH ₄) ₂ SO ₄ :	y=175-6.40x	y=142-6.49x	y=122-6.89x
Na ₃ PO ₄ :	y=175-16.20x	y=142-16.32x	y=122-15.20x
K ₂ CO ₃ :	y=175-7.27x	y=142-7.45x	y=122-7.93x
K ₂ SO ₄ :		y=142-6.78x	y=122-6.69x

可以看出：实验中均成线性关系的六种电解质中，Na₃PO₄ 斜率最大，即相同条件下 Na₃PO₄ 降低聚乙二醇浊点的能力最强。对于不同分子量聚乙二醇，同种电解质相对应各直线的斜率相近，说明聚乙二醇系列的结构相似，具有盐析作用的电解质盐类降低其浊点的能力相当，可以用对比法估测浊点，以此校正外延法结果的误差。该结论的意义还在于，我们可以根据工作曲线控制盐浓度，达到控制浊点的目的。本实验对钻井液体系的指导意义亦在于此。综上所述，我们可以确定本实验所用八种电解质盐类降低浊点的能力大小依次为：Na₃PO₄>Na₂CO₃>Na₂SO₄>K₂CO₃>(NH₄)₂SO₄≈K₂SO₄>NaCl>KCl。从理论角度分析，是电解质盐类阴阳离子的结构及性质决定了以上顺序。

下面讨论一下阴、阳离子对浊点的影响顺序：

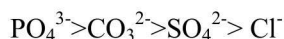
(a) 阳离子对浊点的影响

本实验使用了 Na⁺、K⁺、NH₄⁴⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Al³⁺六种阳离子的电解质盐类。实验中发现 Mg²⁺、Zn²⁺、Al³⁺没有降低浊点的作用，原因在于：它们的正电荷密度高，静电引力强，吸引氧原子电子云的能力强，使乙氧链中氧上的孤对电子能填入其空轨道形成络合物，大大增强了聚乙二醇分子的亲水性，使聚乙二醇的浊点升高。K⁺、Na⁺和 NH₄⁴⁺的离子半径大，带正电荷少，正电荷密度低，静电引力弱，不能与乙氧链中的氧形成络合物，反而能与之争夺

水分子，故此能降低浊点。 Na^+ 离子半径比 K^+ 、 NH_4^+ 小，正电荷密度比它们大，与乙氧链中氧争夺水分子的能力比它们强，所以降低浊点的能力也比它们强。

(b) 阴离子对浊点的影响

本实验用了 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 四种阴离子的电解质盐类。从实验结果来看，阴离子种类的改变对浊点的影响要比改变阳离子种类的影响大得多，这是由于起降低浊点作用的阴离子能与水分子形成氢键束缚水分子。阴离子所带电荷越多，离子半径越小，电荷密度越大，产生的静电场越强，束缚的水分子越多，降低浊点的能力越强，这就是磷酸盐降低浊点能力最主要的原因。由此也可得出阳离子相同时，阴离子降低浊点能力大小的顺序：



分子链长度对聚乙二醇浊点的影响规律如下。

根据所估测的 PEG-1500、4000、6000、8000 的浊点值，我们得到聚乙二醇系列的分子链长与浊点的关系曲线，如图 1-1-6 所示：

从图 1-1-6 可知，随着分子量的增大，聚乙二醇的浊点逐渐降低，而且降低的趋势越来越小，这与一般的非离子表面活性剂不同。其原因在于：聚乙二醇分子链中乙氧基上的亚乙基具有憎水性，醚氧具有亲水性，二者随分子链的增长同步变化。小分子量聚乙二醇的分子链短，分子间氢键作用占优，使得分子体现出很强的亲水性。随着乙氧链的增长，分子量增大，而且高聚物的线性分子结构具有一定的柔顺性，当分子量相当大的时候，可以认为在水溶液中的聚乙二醇分子呈无规线团状，分子内氢键的作用远大于其与水分子间的氢键作用，疏水性强，使得浊点越来越低。当聚乙二醇分子量增大到一定程度后，乙氧基数目的增加对分子亲水憎水性的影响越来越小，浊点降低的趋势也越来越平缓。

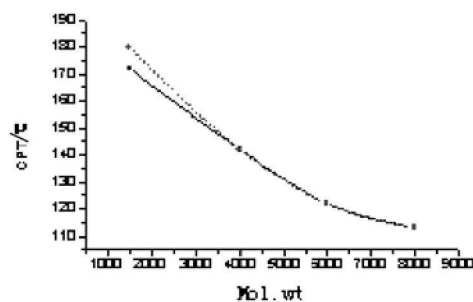


图 1-1-6 PEG 的浊点随分子量的变化

(注)：图中虚线为对比法校正后的 PEG-1500 浊点值所得。

4) 浊点的作用

聚合醇的浊点性质是稳定井壁和保护油层的主要机理之一。在钻井过程中，当钻头钻进地层，地层和钻屑温度变得比钻井液高。在钻井液中，聚合醇在达到浊点前是水溶性的，若其浊点比钻屑温度低，则在达到浊点时，析出的聚合醇油滴有一部分附着在井壁上，能堵塞页岩的孔径，起到稳定井壁的作用，另一部分则用以包住钻屑防止其膨胀和分散。当钻屑向上输送时逐渐冷却，包裹它们的聚合醇油滴因温度的降低重新回到溶液中，这样，钻屑吸附的有机物较少，可以安全排放，对环境的负面影响达到最小。我们可以按照不同井段的温度设计相应的聚合醇体系，来提供钻屑抑制能力和高活性地层的井眼稳定性，这在深井和水平井作业中非常重要，实践中，每种体系按照井底温度进行设计。根据该体系的特点和灵活性，可用于开发环境敏感区域、稳定复杂页岩和碱式盐砾石地层。

聚合醇的浊点作用表现在能够改善动态滤失量。与不加聚合醇的基浆相比，达到浊点后