

钻井液有机处理剂

夏俭英 编

石油大学出版社

钻井液有机处理剂

夏俭英 编

石油大学出版社

鲁新登字 10 号

钻井液有机处理剂

夏俭英 编

*

石油大学出版社出版

山东省东营市

山东省新华书店发行

石油大学出版社激光排版室排版

石油大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 7.75 印张 200 千字

1991 年 12 月第 1 版 1991 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—4000 册

ISBN 7-5636-0141-4/TE·37

定价:4.00 元

序

《钻井液有机处理剂》共七章,加上习题和实验是一套相当完整的教材。其中前两章,主要为基础知识,三至六章分论各类有机处理剂,包括每类处理剂的分子结构特征、处理机理及其与钻井工艺的联系等。每章末均列有相当多的实例,每例均列出处理剂的制法、性能、检测法、用量范围和使用中的影响因素等。第七章概括了提高处理剂耐高温、抗污染的各种途径。

本教材的主要特点:(1)既重视基础知识、技能和原理,又密切联系现场实际;(2)收集了大量的数据和实例,反映出国内外近若干年来许多科研和现场应用的成果。预计本教材不仅会有利于本课程的教学,对于有关的工作人员亦是有益的参考书。

陈廷蕤

1990. 3. 于北京

前 言

钻井液在安全、经济、优质、快速钻井中作用重大,被誉为钻井的血液。钻井液的性能是由具有不同功能的钻井液处理剂调节的,因此,处理剂的研究、开发和使用在石油科学技术研究中特别引人注目。

从化学角度看,钻井液处理剂分为无机物与有机物两大类。无机处理剂化学结构比较简单,品种较少,使用单一,故本书不设专门章节来介绍它们。而有机处理剂不少是高分子化合物,其分子结构复杂,品种繁多,作用机理较深奥,使用范围广,是本书的重点内容。

本书内容的层次安排上,是采取先共性后特性、先概念后应用的原则。首章是高分子化合物,介绍高分子化合物的基本概念、分类、命名、分子结构、合成方法、水溶液性质等具有共性的知识。第二章讨论表面活性剂,介绍表面活性剂的分子结构特点、分类、命名及其在钻井液中的应用。然后,以在钻井过程中常遇到的几大矛盾或问题与解决矛盾或问题的方法为依据与出发点,分章加以叙述。即第三章针对钻井液的稠化问题介绍有机稀释剂,第四章针对钻井液的滤失问题介绍降滤失剂,第五章针对固控问题介绍有机絮凝剂,第六章针对井眼稳定问题介绍防塌剂。这四章分别讨论了四种剂的分子结构特点、作用机理、选择及介绍常用的各种剂。针对打深井和超深井的需要,第七章讨论了有机处理剂的抗温性和耐盐性问题,介绍了提高有机处理剂耐高温、抗污染能力的措施和有关的科研动向。

总之,本书内容取舍的直接目的是,使读者学好基础知识,掌

握系统性规律性的东西,学习一些科学研究方法,给读者以研制新型处理剂引玉之砖。

为了联系实际,本书还专门列有重点实验及相应习题,供读者练习。

本书是在为石油钻井短训班编写的《钻井液有机处理剂》讲义的基础上,结合笔者多年教学、科研工作的认识体会,吸收了近年来国内外在钻井液处理剂方面报道的研究成果,听取了有关专家的意见编写而成。

本书可以作为石油院校本科油田开发和油田化学专业的教材,也可用作钻井液工程技术人员培训用教材,可供油田开发和油田化学工程技术人员参考。

本书经石油大学陈廷蕤教授仔细审阅并提出了宝贵的修改意见,作者表示诚挚的谢意。

由于石油钻井液是一个复杂的研究对象,它涉及的学科多,作者学识和经验有限,书中难免错误和欠缺,诚请读者指正。

作者

一九九〇年四月

目 录

第一章 高分子化合物简介	1
第一节 高分子化合物的基本概念	1
一、高分子化合物简述	1
二、高分子化合物的分类	2
三、高分子化合物的命名	3
四、高分子化合物在钻井液中的地位与作用	4
第二节 高分子化合物的结构特点 及多分散性	4
一、高分子化合物的结构特点	4
二、关于线型高分子化合物分子的柔顺性	6
三、高分子化合物的多分散性	8
第三节 高分子化合物的合成	11
一、缩聚反应.....	11
二、加聚反应.....	16
三、共聚合反应.....	24
四、游离基聚合工艺.....	29
第四节 高分子溶液	30
一、高分子化合物的溶解过程.....	30
二、高分子化合物溶液的粘度.....	33
三、聚电解质溶液的性质.....	36
第二章 表面活性剂	41
第一节 表面活性剂分子的结构特点	41
一、表面活性剂的定义.....	41
二、表面活性剂分子的结构特点.....	42
三、表面活性剂降低表面张力的原因.....	43

第二节 表面活性剂的分类	44
一、表面活性剂的分类	44
二、表面活性剂类型的鉴别方法	50
第三节 表面活性剂的水溶液性质	51
一、表面活性剂在溶液界面上的吸附	51
二、表面活性剂胶束的形成	53
三、临界胶束浓度(C. M. C)的确定	54
第四节 表面活性剂的 HLB 值	55
一、表面活性剂 HLB 值涵义	55
二、活性剂的 HLB 值与其用途的关系	56
三、确定 HLB 值的方法	56
第五节 表面活性剂在钻井液中的主要作用	59
一、乳化作用	59
二、起泡和消泡作用	65
三、润滑作用	68
四、润湿反转作用	70
五、对金属腐蚀的抑制作用	74
六、对岩石强度的降低作用	75
第三章 钻井液稀释剂	77
第一节 钻井液稠化的原因	78
一、钻井液稠化原因分析	78
二、无机电解质的影响	79
三、“分散”与“解絮凝”	80
第二节 稀释剂的作用机理	80
一、稀释剂对分散型坩土钻井液的稀释作用	81
二、稀释剂对聚合物钻井液的稀释作用	83
第三节 稀释剂分子结构的特征	85
一、六偏磷酸钠的分子结构和温度 对其稀释效果的影响	85

二、SSMA 的分子结构和对钻井液热稳定性的影响	86
三、高温稀释剂必须具备的条件	87
四、系列稀释剂的合成及它们的使用效果	88
第四节 常用的钻井液稀释剂	90
一、丹宁类	90
二、栲胶碱液	92
三、磺甲基丹宁(SMT)	92
四、铁铬木质素磺酸盐(FCLS)	93
五、X-40 系列稀释剂	95
第五节 稀释剂的发展动向	96
第四章 钻井液降滤失剂	98
第一节 滤饼的质量	98
一、静态滤失方程	99
二、滤饼的形成过程	100
三、形成低渗透率、滤失量小的滤饼的条件	101
第二节 降滤失剂的作用机理	104
一、护胶作用	104
二、增加钻井液中墩土颗粒的水化程度	
可以降低滤失量	105
三、提高滤液粘度可以降低滤失量	105
四、降滤失剂分子本身的堵孔作用	107
第三节 常用的有机降滤失剂	107
一、钠羧甲基纤维素(Na-CMC)	107
二、褐煤类	116
三、树脂类	121
四、烯类单体聚合物	123
第五章 有机高分子絮凝剂	128
第一节 钻井液中的固相对钻速的影响	128
一、固相含量对钻速的影响	128

二、固相类型对钻速的影响	130
三、固相颗粒尺寸对钻速的影响	130
四、钻井液类型对钻速的影响	131
第二节 有机高分子絮凝剂及絮凝作用	135
一、有机高分子絮凝剂的类型	135
二、产生选择性絮凝和全絮凝的原因	137
三、絮凝作用机理	137
四、影响絮凝的因素	138
第三节 几种典型的有机高分子絮凝剂 的结构和性质	142
一、聚丙烯酰胺(PAM)	142
二、部分水解聚丙烯酰胺(PHP)	143
三、丙烯酰胺与丙烯酸钠的共聚物(80A-51)	147
四、醋酸乙烯酯-顺丁烯二酸酐共聚物(VAMA)	148
第六章 防塌剂	149
第一节 井塌的原因分析	149
一、井塌的现象	149
二、井塌的物理化学原因分析	149
第二节 防塌剂稳定井壁的基本原理	155
一、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子的防塌机理	155
二、高聚物的防塌作用	157
第三节 常用的钻井液防塌剂	158
一、无机盐类	158
二、高聚物类	158
三、沥青类	159
四、纤维素类	159
五、褐煤类	159
六、丙三醇	160
第四节 活度平衡理论	163

第五节 评价防塌剂防塌效果的方法	165
一、表观粘度-时间关系曲线分析法	165
二、膨胀试验法	165
三、粘土(页岩)分散试验法	166
四、毛管吸入时间(CST)测试法	166
五、膨胀指数测试法	166
六、比重法	167
第七章 提高处理剂耐高温性抗污染能力的途径	169
第一节 提高有机高分子处理剂耐高温性 的措施或途径	169
一、构造高分子的理想结构	169
二、在处理剂中加入第二组分,以补偿处理剂的 高温降解作用	174
三、使用抗氧化剂	174
四、抗氧化剂的作用机理	178
第二节 提高有机处理剂抗电解质 污染能力的措施	179
习 题	182
(一)第一章	182
(二)第二章	184
(三)第三、四、五、六、七章	187
参考文献	189
附 录	191
附表1 不同温度下水的表面张力	191
附表2 甘油水溶液的粘度	191
附表3 Na-CMC和PAM的 $[\eta]-\bar{M}$ 关系式	194
附表4 共聚反应中单体的竞聚率	195
附表5 常用的钻井液有机处理剂	196
实 验	204

实验一	表面张力的测定	204
实验二	活性剂类型的鉴别	209
实验三	溶液粘度的测定	213
实验四	聚丙烯酰胺的合成	215
实验五	聚丙烯酰胺的水解及水解度的测定	216
实验六	聚己二酸乙二醇酯的制备	219
实验七	高分子分子量的测定(端基分析法)	221
实验八	高分子分子量的测定(粘度法)	223
实验九	钠羧甲基纤维素(Na-CMC)醚化度的测定	227
实验十	铁铬木质素磺酸盐(FCLS)中络合 Cr^{III} 和 络合 Fe^{II} 的测定	229
实验十一	无机电解质和有机高分子絮凝剂对钻井液 中固相的絮凝作用	232

第一章 高分子化合物简介

第一节 高分子化合物的基本概念

随着石油工业的发展,高分子有机处理剂在钻井液中得到越来越广泛的应用。高分子有机处理剂是高分子化合物之列,高分子有机处理剂的研究常常借鉴一般高分子化合物的研究方法。因此,钻井液工作者对一般高分子化合物的知识应当有所掌握。本章将简要介绍高分子化合物的组成、结构与其性能之间的关系、高分子化合物的合成原理、方法及高分子溶液的特点。

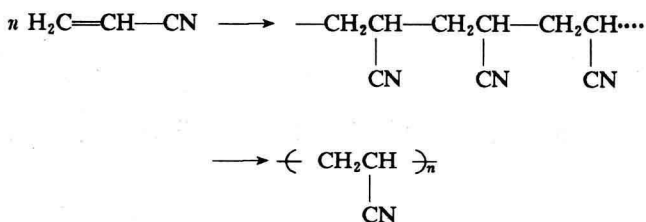
一、高分子化合物简述

高分子化合物是指分子量从几千到几十万、甚至几百万的一类化合物,是由许多简单的结构单元用共价键相继连接而成。由于高分子是由一种或几种低分子化合物聚合而成,因此,高分子化合物亦称为高聚物或聚合物。

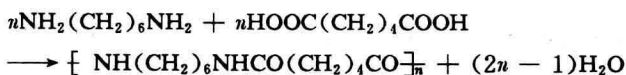
实际上,聚合物包括高聚物和低聚物。若聚合物的一系列物理性能不再随分子链中重复单元数的增减而变化时就称为高聚物;反之就是低聚物。作为钻井液用的高分子处理剂包括高聚物和低聚物两大类。

合成聚合物的起始原料叫做单体。聚合物分子所含单体单元的数目称为聚合物的聚合度,用 p 或 x 表示。聚合物大分子中重复出现的简单结构单元称为链节,链节的数目称为链节数,以 n 表示。

例如,钻井液滤失量控制剂水解聚丙烯腈由丙烯腈聚合成聚丙烯腈:



又例如,合成纤维尼龙-66 是由己二胺和己二酸缩合而成:



式中,丙烯腈为聚丙烯腈的单体,己二胺和己二酸是尼龙-66 的单体。 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH} \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$ 和 $\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$ 分别为聚

丙烯腈和尼龙-66 的链节, n 称为链节数。

根据定义,对聚丙烯腈来说,聚合度 p 等于链节数 n ,即 $p = n$,对尼龙-66 而言, $p = 2n$ 。

显然,聚合物的分子量 M 等于链节的分子量 M_0 与链节数 n 的乘积,即 $M = nM_0$ 。由于聚合物分子量很大,计算 M 时忽略分子两端的原子不会引起大的误差。

二、高分子化合物的分类

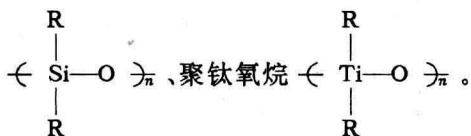
1. 从来源分类

从来源分类可以分成三大类:(1)天然高分子,如粮食、棉花、麻、木材、蚕丝……等等;(2)改性高分子,它是天然物质经过化学改造而成的高分子化合物,如铁铬木质素磺酸盐(FCLS)、钠-羧甲基纤维素(Na-CMC)、磺甲基褐煤(SMC)等;(3)合成高分子,如聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)、涤纶(的确凉)、聚丙烯酰胺(PAM)等等。

2. 按分子主链结构分类

按分子主链结构可分为碳链、杂链和元素高聚物三类。碳链高聚物的主链全部由碳原子构成,多属加聚物,如聚氯乙烯、聚丙烯

酸等；杂链高分子的主链除碳原子外，尚有氧、氮、硫等原子，多属缩聚物，如聚酯类、聚酰胺等；元素高分子的主链不含有碳原子，而是由硅、氧、氮、铝、硼、磷、钛等元素所构成，如聚硅氧烷



3. 按合成高分子材料的性质分类

按合成高分子材料的性质分为塑料、合成橡胶和合成纤维三大类。

塑料是以合成聚合物为基础，加入（或不加入）各种助剂和填料，再经加工所形成的塑性材料或固化交联形成的刚性材料。橡胶是具有可逆形变的高弹性材料。纤维则是纤细而柔软的丝状物，其长度至少为直径的 100 倍，三者力学性能方面表现出一定的差别。

4. 按高分子化合物的使用功能分类

按高分子化合物的使用功能分为通用高分子、特殊高分子、仿生高分子、医用高分子、高分子药物、高分子试剂及生物高分子。

三、高分子化合物的命名

高分子化合物的命名尚未系统化。天然高分子化合物往往按来源或性质有它的俗名。例如纤维素、淀粉、蛋白质等。对于合成高分子化合物，常按照制备高分子化合物的基本反应和原料命名，如果是加聚物，就在原料名称之前加一“聚”字来命名。例如，聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺……等。如果是缩聚物，则在原料名称之后加“树脂”二字；例如（苯）酚（甲）醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。此外，在商业上为了方便，常给合成高分子化合物制品以商业名称，如聚酰胺的商品名是锦纶、耐纶或尼龙、耐纶-6（由 ϵ -氨基己酸 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 或 ϵ -己内酰胺 $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}$ 聚合而成），又名卡普纶；酚醛树脂又名电木；脲醛树脂俗名电玉。

四、高分子化合物在钻井液中的地位与作用

公认,钻井液性能的好坏是钻一口井成败的关键。而钻井液性能的好坏是靠处理剂来调节的。当今使用的大部分钻井液处理剂是有机高分子化合物。例如,为了提高钻速,使用不分散低固相钻井液要用絮凝剂 PAM、PHP、VAMA;为了消除因粘土侵、盐类污染而引起的钻井液稠化,则要使用解絮凝剂,如铁铬木素磺酸盐及改性的木质素磺酸盐;为了降低滤失量,要用降滤失剂 Na-CMC、SMP、SLSP;为了防止井塌,使用磺化沥青、钾褐煤、KCl-PHP;为了保护油层,使用 HEC;为了对付复杂的地热井,发展了耐温抗盐的 PAC₁₁₁系列钻井液处理剂。显然,高分子化合物在钻井液中的地位是重要的,在调整钻井液性能方面有着多方面的重要作用。为了适应石油工业的发展、满足勘探更深部地层油气资源的需要,要求钻井液研究人员研制出性能更优良的钻井液处理剂。

第二节 高分子化合物的结构特点及多分散性

一、高分子化合物的结构特点

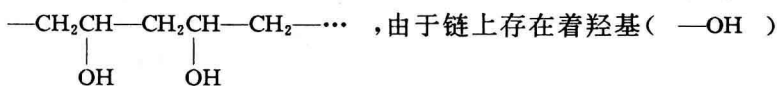
高分子化合物的结构比低分子化合物的结构要复杂。由于链



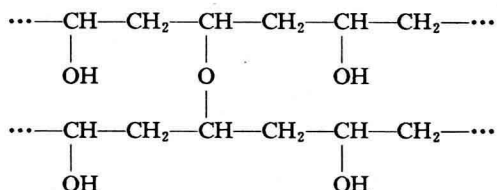
图 1-1(1) 高分子化合物的几何结构

节连接的方式不同,从几何角度来看,高分子化合物的几何构型有直链型(线型)、支链型(线型)及体型结构,示意图如图 1-1(1)。

大多数高分子化合物为线型结构,如聚丙烯腈、聚苯乙烯。有的基本上是线型,但链上带有可进一步作用的官能团,这些官能团可进一步交联而接近成体型。如聚乙烯醇本来为线型,



官能团,如果进行分子间的脱水,则会形成带支链的结构:



在适当的条件下还可进一步交联成体型。但线型结构、支链结构与体型结构三者之间并无不可转化的界限。

线型高分子的结构决定了其性能的主要特点是:分子链的柔顺性和具有弹性和塑性,在合适的溶剂中能溶胀,并能溶解。升高温度能软化,并能流动。

体型高分子的构成是按三度空间进行的,同时,原子间以主价力键相结合。如苯酚与甲醛缩合成酚醛树脂(俗名电木)时,如果加的甲醛过量,则在碱性介质中可形成体型结构,见图 1-1(2)。

体型高分子化合物性能的主要特点是脆性大,没有弹性和塑性,不溶于任何溶剂,最多能溶胀(有的不能溶胀),熔点高于其分解温度。

作为钻井液处理剂的高分子化合物大都是线型的,如羧甲基纤维素,水解聚丙烯腈;也有稍带支链的,如含聚氧乙烯链较长的羟乙基纤维素。而体型高分子可用作钻井液的堵漏材料。