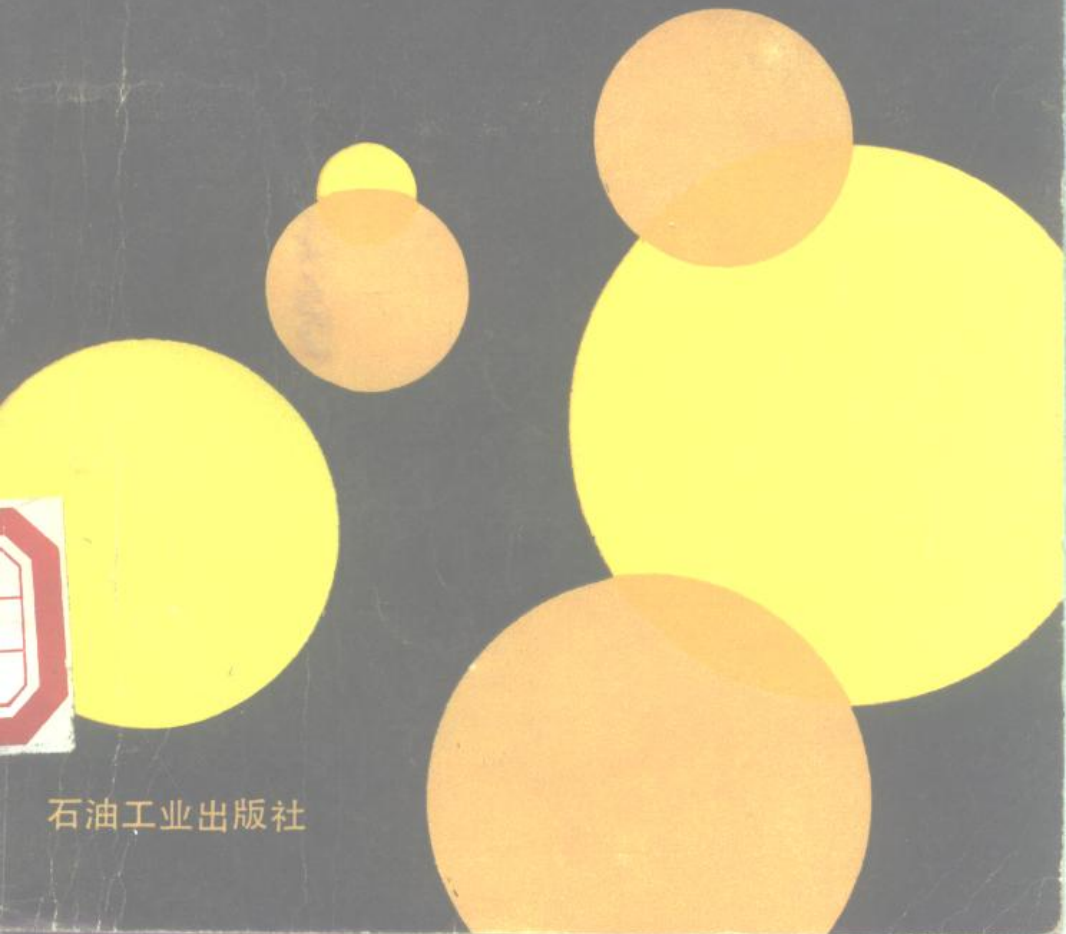


预防钻井过程中复杂 情况的物理—化学方法

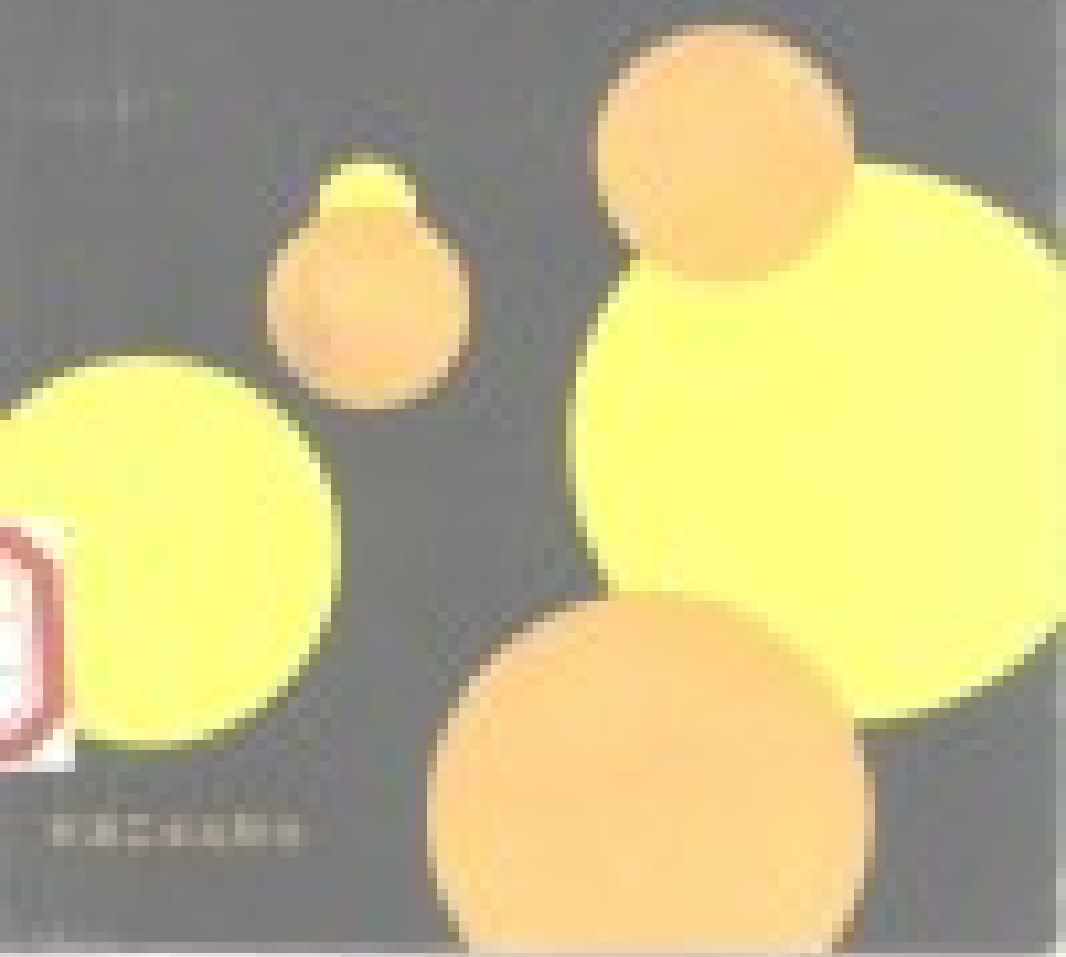
〔苏〕B.Д. 戈罗德诺夫



石油工业出版社

预降钻井过程中复杂 情况的物理—化学方法

——兼论防止“三害”的防治



石油工业出版社

预防钻井过程中复杂情况 的物理—化学方法

[苏] B.Д.戈罗德诺夫

李蓉华 周大晨 译 朱 墨 校

石油工业出版社

内 容 提 要

本书论述了粘土的膨胀和阳离子交换体系对膨胀的影响,提出了预防和处理钻井过程中一系列复杂情况的独特的物理—化学方法。特别是对在不稳定的粘土沉积层和盐沉积层中进行钻进,给出了经过实践检验的热—盐稳定的稀硅酸盐钻井液配方;对于水侵、油井出水、硫化氢侵等复杂情况的预防和处理也作了详尽的叙述。书中还介绍了纤维素和木质素类新的系列化学处理剂的制备和应用以及提高其热稳定性的有效方法。

此书是石油天然气工业钻井工程技术人员、科技工作者、油田化学工作者和石油院校有关专业师生的一本较好的参考书。

В.Д.Городнов ФИЗИКО—ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ ОСЛОЖНЕНИЙ В БУРЕНИИ

Недра, 1984
预防钻井过程中复杂情况的
物理—化学方法

[苏] В.Д.戈罗德诺夫

李蓍华 周大晨 译 朱 墨 校

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

石油工业出版社印刷厂排版

北京科技印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 32开本 10⁵/₈印张 231千字 印1-2,000

1992年3月北京第1版 1992年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0606-5 / TE · 577

定价: 2.80元

译者的话

本书作者 В.Д.Городнов 博士是苏联莫斯科石油天然气学院的教授，是苏联从事钻井液处理剂与钻井液化学处理的著名专家，1985 年荣获苏联国家奖金。他不仅在理论方面有独特的建树，而且有丰富的实践经验。他提出的预防钻井过程中一系列复杂情况（如水侵、油井出水、硫化氢侵及泥页岩井壁坍塌等）的物理—化学方法在石油钻井过程中有着广阔的应用前景，这些方法易于实施、成本低廉、行之有效。译者将本书奉献给广大读者衷心希望全国石油工业战线上的有关人员阅读并从中受益。

本书译自“Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении”1984 年，第二版。

В.Д.Городнов 教授生前对本书的翻译工作给予了热情的关注和支持，并为本书的翻译完成提供了很大帮助。

该书的第一、二、三、五、六、七、八章由李蓉华翻译，第四、九章由周大晨翻译。全文由石油大学研究生部朱墨教授校订。在翻译过程中得到了以下同志的热情支持与帮助：石油勘探开发科学研究院高级工程师樊世忠、张克勤、李秉智、孙志道、方毅生，中国科学院地质研究所副研究员黄伯龄，在此表示衷心感谢。

由于译者水平有限，难免有错误和不妥之处，敬请读者给予批评指正。

译者

1990 年 1 月 25 日

目 录

前 言	(1)
第一章 粘土岩的膨胀及其过程	(3)
§ 1 膨胀的测定方法	(5)
§ 2 化学处理剂对粘土膨胀指标、结构吸附形变数值 ΔV 和粘土—水体系的极限剪切应力 p_m 的影响	(15)
§ 3 温度的变化对粘土膨胀的影响	(25)
第二章 阳离子交换体系的组成对粘土膨胀的影响	(33)
§ 1 粘土的离子交换特性	(33)
§ 2 阳离子交换体系的组成对蒙脱石和坡缕缟石膨胀 动力学的影响	(35)
§ 3 氯化钠和氯化钙对单一离子型蒙脱石膨胀的 影响	(47)
§ 4 改性粘土的膨胀	(51)
第三章 钻井时井径扩大和坍塌形成的机理	(59)
§ 1 井眼围岩模型稳定性的研究	(61)
§ 2 井眼—地层体系中的渗透过程以及它们在井壁稳 定中的作用	(66)
§ 3 粘土—水体系中的粘土岩膨胀指标及 ΔV 和 p_m 在井 壁稳定中的作用	(68)
§ 4 粘土岩稳定性的综合指标	(71)
§ 5 粘土岩的湿度在井壁稳定中的作用	(83)
§ 6 预防和处理与粘土岩湿度有关的扩孔和坍塌的	

措施	(84)
第四章 纤维素和木质素类钻井液化学处理剂	(95)
§1 水溶性纤维素醚	(95)
§2 CMC 的性质对钻井液热稳定性的影响	(97)
§3 CMC-500 的性质和使用效果研究	(104)
§4 CMC-600 的制备和性质研究	(108)
§5 CMC-700 的制备和性质研究	(115)
§6 抗氧化剂对提高 CMC 稳定的钻井液的热稳定性 的影响	(129)
§7 在合成过程中加入抗氧剂以提高羧甲基纤维素醚 的热稳定性	(149)
§8 由水解木质素制备的处理剂	(168)
§9 使用水溶性粉末状化学处理剂的原因	(176)
第五章 钻潜在的不稳定沉积层的钻井液	(180)
§1 热稳定的淡水钻井液	(184)
§2 氯化钙钻井液	(188)
§3 石膏钻井液	(193)
§4 铝酸盐钻井液	(195)
§5 硅酸盐钻井液	(196)
§6 水溶性硅酸盐对用 CMC 稳定的钻井液热稳定性 的影响	(201)
§7 稀硅酸盐钻井液配方	(208)
§8 CMC 稳定的稀硅酸盐钻井液的应用	(216)
§9 腐殖酸盐—稀硅酸盐钻井液使用经验	(231)
§10 钻井液中固相含量的测定方法	(235)
第六章 钻盐及含盐沉积层的钻井液	(240)
§1 在岩盐沉积层中钻进的特殊性	(241)

§ 2 盐稳定钻井液的配方	(244)
§ 3 在 2 价及高价金属盐沉积层中钻进的盐稳定钻井液	(253)

第七章 钻井过程中防止水串槽的物理—化学方法

§ 1 井眼水串槽的原因分析	(261)
§ 2 在井的环形空间中异常水或底水的泄出机理	(263)
§ 3 膨胀后的粘土高温高压条件下在矿化介质作用时有效体积的变化	(267)
§ 4 水溶性硅酸盐对隔离地层质量的影响	(278)
§ 5 防止地层水串槽的物理—化学方法的应用	(283)

第八章 预防和克服水侵及其它复杂情况的物理—化学方法

§ 1 用化学反应产物堵塞孔隙空间抑制含水层	(292)
§ 2 在漏失或水侵地层交替存在时以及存在剥蚀掉块、破碎粘土岩层时复杂情况的预防	(299)
§ 3 防卡以及钻具或套管的解卡	(300)
§ 4 克服钻井液漏失	(302)
§ 5 隔离 (抑制) 石油和天然气层	(303)

第九章 在钻井中防止硫化氢侵蚀的物理—化学方法和

环境保护

§ 1 在含硫化氢的地层中钻进时钻井液的 pH 值对复杂情况的影响	(306)
§ 2 抑制 (隔离) 含硫化氢的地层	(313)
§ 3 在硫化氢进入钻井液时抑制设备和钻具的腐蚀	(316)
§ 4 在燃烧含硫化氢的天然气时保护环境的物理—化学方法	(319)

文献目录	(323)
------------	--------

附录 1 本书所用符号及意义	(325)
附录 2 ΔV 及 p_m 的意义和测定方法	(328)

前 言

现代钻井的进步很大程度上取决于使用的钻井液的质量。钻井液的主要成分是：水、粘土、化学处理剂，有时还有加重剂。在大多数地区，井筒剖面在一定程度上是由粘土岩构成的。粘土岩与其它仅和各种水基钻井液有弱相互作用的岩石不同，在同水介质，也就是和滤液接触时会发生重要的物理—化学变化。由于与水基钻井液滤液的接触，粘土岩会从一种物理状态转变为另一种物理状态：由固体变成膏状或由整块坚硬的岩石变成高度分散状态，因而对井筒的稳定状态会造成多方面的不良后果（剥蚀掉块，形成扩孔、坍塌及栓塞等等）。

在水的作用下粘土岩性质变化的研究对科学地有根据地解决钻井液的化学处理问题有很大的意义。这种化学处理与井筒剖面的岩石组成有关。化学处理是为了对地层，特别是对潜在的不稳定粘土岩及含粘土的地层等进行有目的的化学或物理—化学处理。

近年来，人们对钻井液滤液与潜在不稳定岩石间的物理—化学相互作用的研究十分重视。为了在复杂（剥蚀掉块、坍塌）粘土沉积层中钻进，研究、试验并推广了许多抑制性钻井液配方，其类型有：石灰钻井液、石膏钻井液、氯化钾钻井液、稀硅酸盐钻井液等等。这方面的研究工作每年都有很大进展，已经得到并将继续得到极好的效果。

水基钻井液的质量在很大程度上取决于添加的化学处理

剂的种类和浓度，这些处理剂的种类正在不断地增加。同时，我们还在给一些已知的处理剂赋予新的性质（如热—盐稳定性），并且在合成新的在单一盐侵和复合盐侵条件下都有效的处理剂方面进行广泛的研究工作。但是，提高钻井液的质量并不是预防和克服钻井过程中一系列复杂情况的万能方法。

不久以前，处理钻井过程中发生的一系列复杂情况如：水侵、卡钻、井漏等还只是采用工艺方法而不是采用物理—化学方法。对很多复杂情况的本质的研究指出，使用物理—化学方法预防它们是有前途的。这些方法的特点是在使用它们时耗资最少，简单易行且有高的可靠性和有效性。

预防早期油井出水、水侵、硫化氢侵以及其它复杂情况的物理—化学方法在文献中极少涉及。但是为数不多的使用这些方法的试验已经给出了很可靠的结果。

在不久的将来，预防和处理钻井过程中一系列复杂情况的物理—化学方法的作用必将大为增加，而且这些方法的广泛使用必将提高石油和天然气钻井以及其它矿产钻井的经济技术指标。

本书中主要引用了作者及其同事们在莫斯科石油天然气工业学院所完成的研究工作的有关材料。

第一章 粘土岩的膨胀及其过程

在大多数情况下，可以观察到分散相表面和分散介质之间的一定的相互作用，但只能在二者极性相差不大时才能观察到。

由于固相表面的剩余的分子间作用力的存在，结果形成了溶剂化（水化）吸附层。对于有些固体物质，位于两层固体之间的溶剂化吸附层的厚度可以用实验的方法确定。很清楚，位于溶剂化吸附层中的液体的性质与它们在溶液中的性质有很大的差别。其粘度、抗剪切强度、弹性及其它性质都有很大的提高。虽然它们的量很少，但溶剂化吸附层却能从本质上改变表面相互作用力的性质，例如，它可以使摩擦力降低到最小。

分散体系的一系列性质不仅由于存在单分子吸附层，而且由于存在扩散层。扩散层的厚度在分散体系的动力学稳定性和聚结稳定性中起着极大的作用。众所周知，扩散层厚度越大，电动电位的值就越大，因此分散体系越稳定。扩散层的性质决定了分散体系中颗粒间相互的物理—化学作用的多样性，也决定了体系的粘度、流变性、结构力学性质等指标。

粘土矿物和水接触时，水被粘土矿物结合形成了吸附层和扩散层。这两层液体的总量不仅能对粘土分散体系的稀释（钻井液就是这样的体系）起极大的作用，而且也对构成井壁的天然粘土沉积岩的稳定性起极大的影响。

粘土矿物和粘土岩性质的变化在很大程度上是因为膨胀。

分散物质颗粒体积的增加叫做膨胀。膨胀是分散相吸收分散介质，同时伴随着分散相体积增加的过程。在膨胀时，粘土矿物和粘土岩体积的增加，既取决于单分子吸附层的形成过程，也取决于扩散层的形成过程。形成单分子吸附层时要释放出一定的热量，而形成扩散层时要消耗能量。这个能量的大小实际上无法测定。膨胀时产生的压力称为膨胀压（楔压），释放出的热量叫膨胀热。根据 Ф.Д.Овчаренко 提供的数据，结合 1g 水的膨胀热等于 98cal/g ，或者 $1.76\text{kcal/mol}_{\text{结合水}}$ 。膨胀物质产生的压力可以达到很大的数值，并可能成为技术套管和油层套管被压坏的主要原因。

研究粘土矿物和粘土岩的膨胀具有很大的理论和实际意义。制备粘土钻井液的过程、在钻井时保持井筒的设计尺寸、高质量地打开并开发含粘土的产层、在不发生水串槽的情况下正常开采油井等等都与粘土的膨胀有紧密的联系。

粘土矿物和粘土岩膨胀的机理现在研究的还不够，只有一些根据某些事实而作出的假说。最好的解释是 Ф.Д.Овчаренко 提出的。他指出，膨胀现象的基础是吸附作用、渗透作用和毛管力。毛管力是使水保持在一定的结构体系中的一种张力。

毛管力的作用显然受被研究的物质样品润湿时间，包括在介质作用下颗粒的分散过程的限制。当样品渗透率很大时（没有半透膜），渗透力的影响也是有限的。

在粘土矿物外表面形成溶剂化层和晶层间的膨胀中，吸附力起着根本的作用。

§ 1 膨胀的测定方法

还在很早以前研究膨胀的时候就已经注意到了交换性阳离子对膨胀过程的影响。膨胀的第一阶段是晶体内部的膨胀，它取决于交换性阳离子的水化能。在这个阶段，1g 蒙脱石大约结合 0.5cm^3 的水，晶层间距从干物质的 $0.95\mu\text{m}$ 增加到 $2\mu\text{m}$ ，吸附水共有 4 个水分子层。接着是第二阶段（宏观的或第二次膨胀），在这个阶段，钠蒙脱石吸收的水约为 $10\text{cm}^3/\text{g}$ 土，而其体积增加将近 19 倍。Гофман 和 Билке 证明，在水中，其晶层间距超过 $3\mu\text{m}$ 。根据 К.Норриш 提供的数据，在 1g 粘土中含 $0.37\sim 1.19\text{g}$ 水时晶层间距等于 $1.9\mu\text{m}$ ，颗粒间隙为 $4\mu\text{m}$ ，而且随着吸收水的增加，第一阶段膨胀速度减小，而第二阶段膨胀速度则增加。在宏观膨胀（第二次膨胀）时，晶层间距从 $3\mu\text{m}$ 增加到 $13\mu\text{m}$ 。对于某些单一离子型粘土矿物来说，或许不限于这个数值。在膨胀的这个阶段，扩散双电层的结构随静电引力与渗透斥力的相对变化在晶层间距从 $2\mu\text{m}$ 变成 $3\mu\text{m}$ 时发生了突变。与粘土表面牢固结合的只有 $2\sim 3$ 层水分子。

不仅交换性阳离子对膨胀的大小有影响，而且阴离子对膨胀也有影响：随阴离子电荷的增加，膨胀增加。这主要是由于渗透过程引起的。

随着吸收水的增加。层间的相互作用力之差^①发生很大变化。在层间距小的时候，吸引力和排斥力的数值是接近的；而层间距大的时候，吸引力几乎增加了 99 倍。К.Норриш 认为，层间膨胀全部或几乎全都是物理膨胀造

①指引力和斥力的差。——译者

成的。

最初，评价膨胀是以目视观察为基础的，一般不使用测量仪器。在许多测定膨胀值的目视方法中，应该特别提及М.Х.Фишер建议的方法。将分散物质放在刻度容器中，记录下它的初始体积，然后向容器中加入液体。每隔一定的时间测量一次膨胀物质的体积。按上述方法，膨胀值用膨胀后的物质体积与其初始体积之比表示。由于同种物质样品孔隙度的值在很大范围内变化，所以在同样测定条件下得到的膨胀值很难重复，有时还会给出负膨胀的结果来。Ф.Ф.Лаптев和А.Г.Кирьянова建议使用橡皮薄膜测定膨胀值。把圆柱形样品放在薄膜里，为便于液体进入，要在薄膜上扎一些小孔。然后把膨胀后的样品放到比重瓶内，根据流出的液体体积测定样品体积的增加。所有的目视方法结果的平行性都很差，因此研究者们不得不拒绝使用它们而转向借助于测量装置测定物质的体积。

А.А.Шмелев推荐了一种仪器，可以根据汞从仪器中流到毛细管中的量来判断粘土在液体中膨胀时体积的增加，并开始尝试根据压缩实验的数据来测定膨胀值。

А.М.Васильев建议用体积的增加对初始体积的百分数来评价土壤的膨胀。А.М.Васильев的仪器和与其类似的Д.И.Знаменский仪器结构简单，使用方便。土壤体积的改变由百分表读出（时钟型百分表）。

由于未计算干燥样品中的原始孔隙度和在膨胀样品中的固定液体^①的量，根据上述方法得到的膨胀值和膨胀样品的含水量完全不能够重复。

①指并样品吸收并充满样品孔隙空间的那部分液体。——译者。

除体积方法外，还采用过根据重量和膨胀时物质吸收的液体的量来评价膨胀程度的方法。Г.Ф.Фрейндлих 的仪器就是基于这个原则，该仪器可以根据有刻度的毛细管中液面的下降定量地判断在膨胀时某一粉末状物质吸收的液体量。Э.Г.Кистер 对 Г.Ф.Фрейндлих 的仪器作了某些修改，用以测定各种分散性物质的吸收—膨胀性质。

根据该方法建立的吸收—膨胀的动力学曲线不能描述膨胀过程的速度和膨胀终值，因为曲线包含了样品吸收的膨胀液体和固定液体二部分的总量。按这个方法，最初测得的膨胀值偏高，因为有一部分液体用以充满孔隙空间；后来测得的膨胀值则偏低，因为充满孔隙的部分液体由固定液体转变为膨胀液体^[1]。

实验证明了这一点。1g 膨润土样品，在干燥状态下体积为 0.9cm^3 (0.4cm^3 为膨润土颗粒体积， 0.5cm^3 是孔隙体积)，与水接触后，3~4min 即可为水所饱和。然后，将带有样品的仪器从水中捞出来，除去多余的水，并观察由于样品中的固定水转变为膨胀水时样品体积的增加。在浸泡样品的过程中 (4min)，结合了 $0.10\sim 0.12\text{cm}^3$ 的膨胀水；经过 2h，样品中膨胀水的含量为 $0.26\sim 0.27\text{cm}^3$ ；而经过 3h 以后，大约为 0.30cm^3 。

过去使用的所有测定分散物质膨胀的方法的主要缺点就在于此。

К.Норриш 采用了用 X—射线衍射测定蒙脱石晶体中晶层间距改变的方法。这个方法既精密又可靠，但是用这种方法不能测定粘土矿物膨胀时液体的吸附层和扩散层厚度。这些粘土矿物既包括具有活动晶格的，又包括具有固定晶格的，如高岭石、水云母等。在一系列工程过程中（钻井及矿

井、大坝建筑、高层建筑等)都需要有粘土活性体积的可能的增加量方面的资料,即必须有关于引起颗粒体积增加的液体的量,包括层间水、吸附水和扩散水或叫膨胀水的量的方面的数据。

显然,膨胀水的量就是与粘土结合并引起粘土晶体体积增大的液体的量。这个量的大小不依赖于干燥粘土的孔隙度。这一点首先为 К.Ф.Жигач 和 А.Н.Яров 的实验所证实。在研究重量相同但压实度不同,即具有不同的初始体积的粘土粉末样品在蒸馏水中体积的变化时,他们证实了这种依赖关系是线性的,如图 1 所示。将样品体积膨胀值(取决于初始体积)连成直线,并将直线外推到与纵轴相交。膨胀值可由下式计算:

$$K = \frac{\gamma a}{m} + \operatorname{tg} \beta - 1 \quad (1)$$

式中 K ——膨胀系数,等于样品结合的膨胀液体体积 V_* 和干燥颗粒的体积 V_0 之比;

γ ——干燥粘土的密度, g/cm^3 ;

m ——称量出的样品质量, g ;

$\operatorname{tg} \beta$ ——表示膨胀样品保持的孔隙体积(表现为固定液体的形式)占干燥样品孔隙体积的分数的系数;

a ——一个与粘土性质和 $\operatorname{tg} \beta$ 的值有关的系数。

除了膨胀系数 K 以外,还能计算出膨胀度 K_1 ,它等于 $V_* + V_0$ 与 V_0 之比,或者 $K_1 = K + 1$;还能计算出系数 K_2 ,它等于 V_* 与干燥样品的质量 m 之比。