

海底天然气水合物地层钻探甲酸盐钻井液实验

蒋国盛¹, 施建国^{1,2}, 张昊¹, 张凌¹, 宁伏龙¹, 涂运中¹, 陈建华¹

1. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 中原石油勘探局钻井集团钻井三公司, 河南濮阳 457001

摘要: 在海底含天然气水合物地层钻进时, 水合物的分解和进入泥浆循环系统的天然气重新生成水合物是影响钻井安全的主要因素. 为获得确保在水合物地层安全钻进的钻井液, 利用“天然气水合物模拟实验系统”研究评价: 粘土对甲酸盐钻井液低温流变性的影响、甲酸盐无土钻井液的低温流变性和动力学抑制剂 PVPK-30、PVPK-90 的水合物抑制效果. 表明: 加入粘土的甲酸盐钻井液在低温条件下粘、切增长较快; 甲酸盐无土钻井液在低温条件下, 流变参数变化不大; 在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 18 MPa 附近压力的实验条件下, PVPK-90 抑制性能优于 PVPK-30; 加入 1% PVPK-90 的甲酸盐无土钻井液抑制效果良好.

关键词: 天然气水合物; 海洋; 甲酸盐钻井液; 低温流变; 抑制性能.

中图分类号: P634

文章编号: 1000-2383(2009)06-1025-05

收稿日期: 2008-12-08

Experiment of Formate Drilling Fluid for Drilling in Marine Gas Hydrate Bearing Sediments

JIANG Guo-sheng¹, SHI Jian-guo^{1,2}, ZHANG Hao¹, ZHANG Ling¹, NING Fu-long¹, TU Yun-zhong¹, CHEN Jian-hua¹

1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Drilling Company, Zhongyuan Oilfield, Puyang 457001, China

Abstract: When drilling in marine gas hydrate bearing sediments, the decomposition of gas hydrate and the entering of the released gas into the mud circulating system and reforming gas hydrate are key factors that affect the safety of drilling operation. In order to develop a drilling fluid that can ensure safe drilling, the authors utilized the natural gas hydrate simulation experimental system, and evaluated the effect of bentonite on the rheological property of formate drilling fluid at low temperature, the rheological property of formate drilling fluid without bentonite at low temperature, and the performance of kinetic hydrate inhibitor PVPK-30 and PVPK-90. The experiment indicates that with the addition of bentonite, the viscosity and shearing force of formate drilling fluid increase rapidly at low temperature while the formulation without bentonite has a steady rheological parameter at the same circumstances. At the temperature of $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and pressure of 18 MPa, PVPK-90 has better performance than PVPK-30, and an addition of 1% wt of PVPK-90 in formate drilling fluid can effectively inhibit the formation of gas hydrate.

Key words: natural gas hydrate; marine; formate drilling fluid; rheological property at low temperature; performance of hydrate inhibition.

天然气水合物研究是当代地球科学和能源工业发展研究的一大热点. 海底沉积层蕴藏有大量的天然气水合物, 钻探是研究海底水合物的直接手段. 在钻井过程中, 水合物的分解和进入泥浆循环系统的天然气重新生成水合物是影响钻井安全的主要因素. 能有效抑制水合物分解和再生成、维护井壁稳定

的低温钻井液是在含水合物地层安全钻进的重要保障(蒋国盛等, 2002). 本文以海底水合物地层分解抑制法钻进为基础, 对甲酸盐无土体系的低温流变性、粘土对甲酸盐钻井液低温流变的影响、动力学抑制剂 PVPK-30 和 PVPK-90 的抑制效果进行了分析评价. 通过大量实验, 研制出能有效抑制水合物分解

基金项目: “863 计划” 专题课题(No. 2006AA09Z316); 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-05-0663).

作者简介: 蒋国盛(1965-), 男, 教授, 博导, 主要从事钻探与钻井工程理论与技术研究. E-mail: jianggs65@vip.sina.com

和再生成, 维护井壁稳定、保证井内安全的甲酸盐钻井液配方。

1 海底水合物地层钻井液特点与技术分析

1.1 海底水合物地层钻井液特点分析

目前, 天然气水合物钻探基本上有两种方法, 即分解抑制法和分解容许法。现今普遍认为, 使用分解抑制法比较妥当(蒋国盛等, 2002; 邱存家等, 2002)。在海底水合物地层进行分解抑制法钻进, 多采用能有效抑制水合物分解和再生的加入水合物抑制剂的低温钻井液体系, 所以要特别注重钻井液的低温性能和抑制水合物分解与再生的能力。

基于以上考虑, 在设计海底水合物地层钻井液体系时应着重注意以下几点:

(1)耐盐性。海洋钻井液从水源、环保方面考虑多为水基钻井液, 且为海水造浆。海水平均矿化度 3.5%, 所以选择处理剂时, 处理剂的抗盐性不可忽视。

(2)海洋钻井的时效性。海洋钻井为高投入、高风险工程, 所以钻井的速度非常重要, 海洋钻井液多为低固相或无固相不分散体系。

(3)深水钻井液低温性能。海底含水合物地层温度一般较低, 并且以分解抑制法钻进水合物地层时, 常通过降低钻井液的温度来抑制水合物的分解, 所以要求钻井液具有良好的低温性能。

(4)钻井液处理剂对气体水合物的影响。为安全、顺利地钻进水合物地层, 要求钻井液处理剂及整个体系要能有效抑制水合物的分解和再生成。

1.2 钻井液处理剂简介与体系设计

甲酸盐易生物降解而且无毒, 对环境无污染, 极强的页岩抑制能力可保证钻井过程中的井壁稳定, 减少井下事故的发生(陈乐亮和汪桂娟, 2003a, 2003b)。钻井液体系中所选用的主要处理剂 PAC、SK-2、SMP-2、改性淀粉等都具有良好的抗盐、钙能力, 适于海洋钻井要求。

在选择适于海洋钻井环境的钻井液处理剂时, 也考虑了处理剂对水合物生成的影响。前期工作中利用四氢呋喃测试法的测试结果表明: 粘土对水合物的生成起促进作用; 甲酸钠、PAC 和 SMP 对水合物的生成起抑制作用。

目前主要有两类水合物抑制剂: 热力学抑制剂

和动力学抑制剂。与热力学抑制剂相比, 动力学抑制剂用量少, 效果好, 使用成本低。此外, 动力学抑制剂无毒, 对环境影响也很小(Lederhos *et al.*, 1996; 王遇冬和陈慧芳, 1997; 吴德娟等, 2000; 唐翠萍和樊桂狮, 2004; 王书森等, 2006)。正是由于这些优点, 使得开发低用量水合物抑制剂来取代传统的热力学抑制剂是目前水合物抑制剂研究的热点。此次实验研究, 选用动力学抑制剂 PVPK-30 和 PV PK-90。

针对以上对于海洋钻井和水合物地层钻井液的分析, 决定选用甲酸盐、PAC、SK-2、SMP-2、改性淀粉、PVPK-30、PVPK-90 等为主处理剂, 并设计为无粘土海水钻井液。

2 钻井液体系性能评价

在已选出的处理剂基础上, 经过大量正交试验及水合物合成实验, 确定甲酸盐无土体系配方为: 海水 + NaOH + Na₃PO₄ + Na₂CO₃ + HCOONa + 0.5%抗盐降滤失剂 + 0.2%页岩抑制剂 + 2%抗高温降滤失剂 + 0.3%改性淀粉 + PV PK-90, 其性能见表 1。

2.1 常规性能

2.1.1 抗污染能力评价 测试体系的抗污染能力: 在体系中加入一定量的膨润土(4%, 8%), 养护 72 h 后测其性能, 评价其抗污染能力, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 甲酸盐无土钻井液中加入 4%和 8%膨润土后, 该钻井液的粘度和切力有所上升, 但变化幅度不大, 表明该钻井液抗粘土能力较强。

表 1 甲酸盐无土体系配方性能

ρ (g/cm ³)	Gel (Pa/Pa)	PV (MPa·s)	YP (Pa)	FL _{API} (mL)	B _{API} (mm)
1.08	1.5/2	14	10.2	6.4	0.5

表 2 甲酸盐无土体系抗污染能力

Table 2 The anti-pollution ability of the non-clay formate drilling fluid

配方	ρ (g/cm ³)	Gel (Pa/Pa)	PV (MPa·s)	YP (Pa)	FL _{API} (mL)
1#	1.03	1.5/2	14	10.2	6.4
2#	1.07	2/2.5	16	12.6	5.6
3#	1.10	2.5/3	18	13.4	5.0

注: 表 2 中钻井液配方如下: 1#。甲酸盐无土体系; 2#。甲酸盐无土体系 + 4%膨润土; 3#。甲酸盐无土体系 + 8%膨润土。

2.1.2 泥页岩抑制能力评价 (1)膨胀性实验: 将膨润土在 15 MPa 下压成岩心, 再将岩心分别浸泡在海水、甲酸盐无土体系和 PHPA 钻井液中, 使用 NP-01 型页岩膨胀性测试仪测定页岩的 24 h 线膨胀量, 结果见图 1 (PHPA 体系中含有热力学抑制剂 12% NaCl 和 3% KCl)。

从图 1 可以看出, 在这 3 种体系中, 甲酸盐无土体系的膨胀量最小, 24 h 后的膨胀量为 0.92 mm; 而海水的膨胀值最大, 24 h 后的膨胀量为 2.32 mm。从膨胀量来看, 甲酸盐无土体系的抑制泥页岩水化膨胀性能也明显优于 PHPA 体系。

(2)回收率: 用滚子炉热滚测回收率, 以米泉一井易水化地层岩屑作为研究对象(选用复杂地层粒径为 2.00~3.20 mm (6~10 目)的岩心在 80 °C 下热滚 16 h, 用孔径为 0.45 mm 的筛回收)。

从表 3 可看出, 甲酸盐体系的回收率明显高于 PHPA 体系, 并且甲酸盐体系的二次回收率较高, 说明体系的封堵抑制性能好, 有效封堵了地层岩屑的微裂隙。

2.2 低温性能

海底含水合物地层温度一般为 0~4 °C, 以分解抑制法钻进水合物地层时, 常通过降低钻井液的温度来抑制水合物的分解, 所以要求钻井液温度低于地层温度, 并具有良好的低温性能。经测试甲酸盐无土体系的凝固点为 -8 °C, 含土 2% 体系凝固点为 -7 °C, 含土 4% 体系凝固点为 -6 °C。

钻井液体系在低温条件下的流变性测试方法:

(1)配制钻井液, 分别测量室温条件下(20 °C)热滚(80 °C, 16h)前后的钻井液流变性能;(2)将钻井液

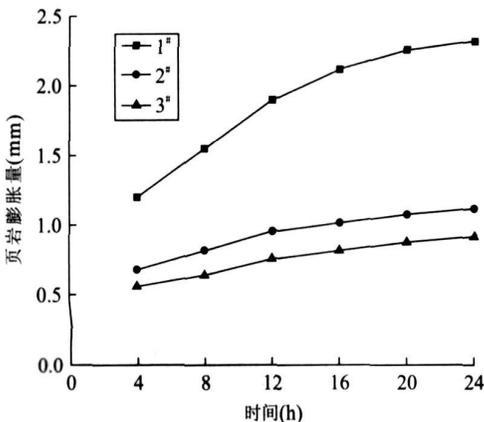


图 1 岩样在不同钻井液中的膨胀量对比

Fig. 1 Contrast of swell capability of the rock sample in different drilling fluids

1 #. 海水; 2 #. PHPA 体系; 3 #. 甲酸盐无土体系

表 3 不同体系滚动回收率对比

Table 3 Contrast of cuttings roller recovery of different drilling fluid systems

体系	一次回收率(%)	二次回收率(%)
海水	32	
甲酸盐无土体系	92	89
PHPA 体系	86	72

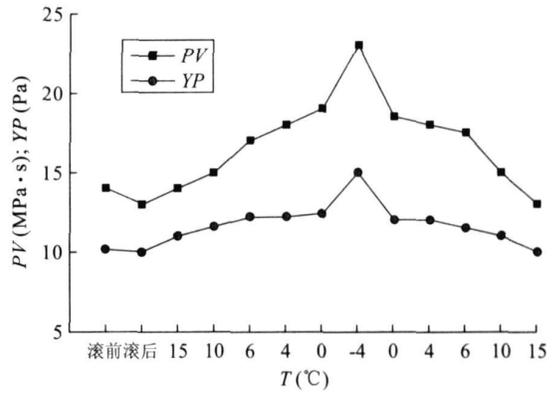


图 2 甲酸盐无土钻井液在不同温度下的流变性

Fig. 2 The rheological property of non-clay formate drilling fluid at different temperatures

放置在天然气水合物模拟实验系统中的高低温试验箱内, 选择相应温度恒温冷却钻井液. 当钻井液温度下降到所测温度时, 恒温冷却 1 h, 每隔 10 min 用搅拌器快速搅拌 1~2 min, 注意搅拌过程中保持钻井液的温度不变, 最终用放置在高低温试验箱中的六速旋转粘度计在测试温度下测量钻井液的流变性; (3)重复试验步骤 2, 最终测量包括 15、10、6、4、0、-4 °C 条件下温度降低以及温度上升时, 不同温度钻井液流变性的变化情况。

2.2.1 甲酸盐无土体系低温流变性 由图 2 可看出, 甲酸盐无土钻井液在低温下, 塑性粘度和动切力都有所上升, 但粘、切上升的幅度不大, 表明甲酸盐无土钻井液在低温条件下也具有较好的流变性。

2.2.2 膨润土对于甲酸盐钻井液体系低温流变的影响 选取两种含膨润土的甲酸盐钻井液作为研究对象, 其膨润土含量分别为 2%、4%。不同膨润土加量对钻井液低温流变性的影响见图 3 和图 4。

由图 3 和图 4 可以看出, 膨润土加量不同的钻井液随着温度的降低, 其塑性粘度和动切力均有不同程度的上升, 且上升幅度比较大, 表明了粘土含量是造成钻井液在低温条件下塑性粘度和动切力上升的重要因素。这主要是由于在低温条件下粘土颗粒表面扩散层的阳离子扩散能力减弱, 水化膜变薄,

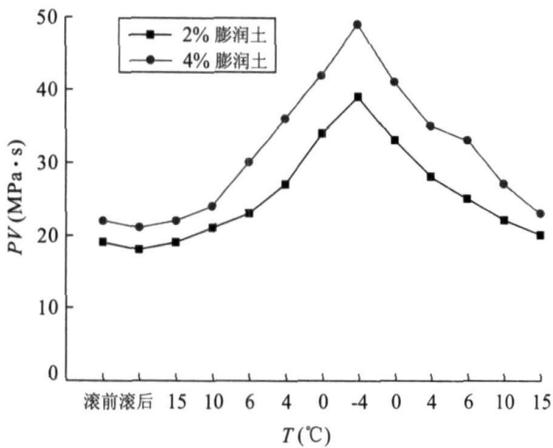


图 3 膨润土对甲酸盐钻井液低温塑性粘度的影响

Fig. 3 The effect of bentonite on the plastic property and viscosity of formate drilling fluid at low temperatures

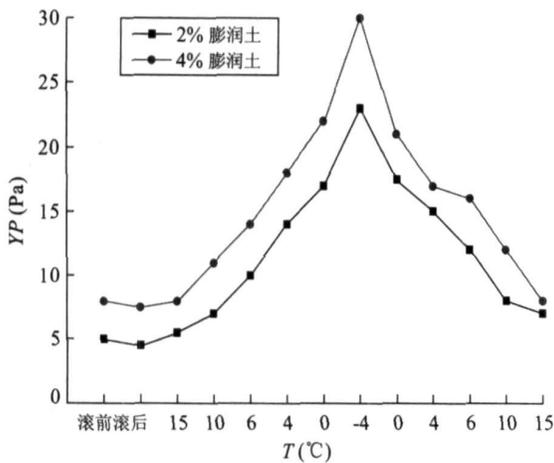


图 4 膨润土对甲酸盐钻井液低温动切力的影响

Fig. 4 The effect of bentonite on the shearing force of formate drilling fluid at low temperatures

电位下降,水分子渗入粘土内部的能力减弱,粘土颗粒分散度降低,从而导致粘土颗粒之间的摩擦增加,造成钻井液的塑性粘度上升;而且粘土颗粒容易以端一端、面一面形式构成较强的网架结构,从而造成钻井液的动切力增加。

2.3 水合物抑制性能

实验选取动力学抑制剂 PVPK-30、PVPK-90 作为研究对象。先对比 PVPK-30、PVPK-90 在海水中的抑制效果,再将抑制性能好的抑制剂加入甲酸盐无土体系中,评价其水合物抑制性能。

实验采用的装置是由本项目组研制的天然气水合物模拟实验系统。实验中采用压力指示法,在体系稳定后,关闭气源,定容反应。通过测定高压反应釜内的温度、压力,可以对水合物生成动力学抑制剂效

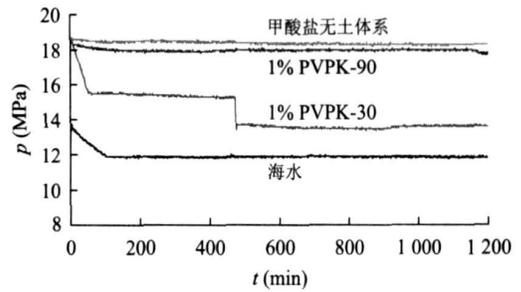


图 5 水合物合成实验

Fig. 5 The contrast of pressure evolution for different systems

果进行评价。抑制剂如果性能良好,则在开始不生成水合物,或者生成的水合物很少,不结块,不会有压降或者压降不明显,随着水合物的大量生成,压力才会迅速降低。

实验所用甲烷气体由武汉弘盛工业气体有限公司提供,纯度为 99.99%。PVPK-30、PVPK-90 取自国际特品公司。

在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 18.8 MPa 附近压力条件下,做不同体系的水合物合成实验,测评其水合物抑制性能。

上述海水实验的温度和压力条件为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 13.9 MPa 。其中含 1% PVPK-30 的钻井液体系为:海水 + 6% HCOONa + 1% PVPK-30; 而含 1% PVPK-90 的钻井液体系为:海水 + 6% HCOONa + 1% PVPK-90。从图 5 来看,海水的实验温度为零度,其压力曲线在刚开始的 120 min 内处于下降趋势,打开反应釜后发现生成了大块水合物。在模拟采用低温钻井液钻进海底水合物地层的温度/压力条件 ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 18.8 MPa) 下,加入 1% PVPK-30 的体系压力变化明显,反应釜内生成了大量水合物;加入 1% PVPK-90 的体系在反应开始后有一压力小降,之后压力较为稳定,在 1700 min 后压力有一小幅降低,开盖后发现生成了少量水合物。这说明,在 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 18.8 MPa 附近压力的条件下, PVPK-90 抑制性能优于 PVPK-30。

将加入 1% PVPK-90 的甲酸盐无土体系置于 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 18.8 MPa 附近压力的条件下进行水合物合成实验。从图 5 可以看出,其压力曲线一直较为稳定,开盖以后溶解在内的气体顷刻间放出,未观察到水合物生成。

3 结论

(1) 粘土对钻井液低温流变性影响较大,加入粘

土的甲酸盐钻井液在低温条件下粘、切增长较快。
 (2)甲酸盐无土钻井液体系低温性能良好,适合在海底深水、低温条件下进行分解抑制法钻进水合物地层。
 (3)动力学抑制剂 PVPK-90 的水合物生成抑制性能较好。加入 1%PVPK-90 的甲酸盐无粘土海水钻井液体系抑制水合物生成的能力强,能有效保证在水合物地层的钻井安全。

References

- Chen, L. L., Wang, G. J., 2003a. An overview of formate base drilling and completion fluids system. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 20(1): 31—36 (in Chinese with English abstract).
- Chen, L. L., Wang, G. J., 2003b. An overview of formate base drilling and completion fluids system. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 20(2): 33—38 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, G. S., Wang, D., Tang, F. L., et al., 2002. Natural gas hydrate exploration and exploitation. China University of Geosciences Press, Wuhan (in Chinese).
- Lederhos, J. P., Long, J. P., Sum, A., et al., 1996. Effective kinetic inhibitors for natural gas, hydrates. *Chemical Engineering Science*, 51(8): 1221—1229.
- Qiu, C. J., Chen, L. Y., Zhu, Z. P., 2002. The application of the drilling fluid in the natural gas hydrate drilling. *Exploration Engineering (Drilling & Tunneling)*, 4: 36—37 (in Chinese with English abstract).
- Tang, C. P., Fan, S. S., 2004. Progress on low dosage hydrate inhibitors for natural gas. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 33(3): 157—159 (in Chinese with English abstract).

- Wang, S. M., Wu, M., Wang, G. F., et al., 2006. Applied study on gas hydrate inhibitors of gas transmission pipeline. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 25(2): 43—46, 52 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. D., Chen, H. F., 1997. Development and application of new gas hydrate inhibitors. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 26(3): 160—162 (in Chinese with English abstract).
- Wu, D. J., Hu, Y. F., Yang, J. T., 2000. Progress in study of new inhibitor for natural gas hydrate. *Natural Gas Industry*, 20(6): 95—97 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈乐亮, 汪桂娟, 2003a. 甲酸盐基钻井液完井液体系综述. 钻井液与完井液, 20(1): 31—36.
- 陈乐亮, 汪桂娟, 2003b. 甲酸盐基钻井液完井液体系综述(续). 钻井液与完井液, 20(2): 33—38.
- 蒋国盛, 王达, 汤凤林, 等, 2002. 天然气水合物的勘探与开发. 武汉: 中国地质大学出版社.
- 邱存家, 陈礼仪, 朱宗培, 2002. 天然气水合物钻探中钻井液的使用. 探矿工程, 4: 36—37.
- 唐翠萍, 樊栓狮, 2004. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展. 石油与天然气化工, 33(3): 157—159.
- 王书森, 吴明, 王国付, 等, 2006. 管内天然气水合物抑制剂的应用研究. 油气储运, 25(2): 43—46, 52.
- 王遇冬, 陈慧芳, 1997. 新型天然气水合物抑制剂的开发与应用. 石油与天然气化工, 26(3): 160—162.
- 吴德娟, 胡玉峰, 杨继涛, 2000. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展. 天然气工业, 20(6): 95—97.