

doi:10.3799/dqkx.2015.172

一种海洋水合物地层钻井用新型钻井液

刘天乐^{1,2}, 李丽霞^{1,2}, 蒋国盛^{1,2}, 王 韧^{1,2}, 孙嘉鑫^{1,2}, 彭 力^{1,2}, Chixotkin Victor^{1,2*}

1. 中国地质大学岩土钻掘与防护教育部工程研究中心, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074

摘要: 随着全球对天然气水合物勘探与开发的关注越来越多, 水合物地层钻井技术的研究也得到了日益重视. 但是, 水合物地层钻井存在井内水合物分解与重新生成从而影响井内安全的严重问题. 为了解决这一问题, 针对水合物地层的钻井特点, 结合现有的纳米材料, 通过大量实验优选出一种适合海洋天然气水合物地层钻井用的纳米 SiO₂ 钻井液: 海水+2% 纳米 SiO₂+3% 膨润土+1% Na-CMC+3% SMP-2+1% PVP(K90)+2% KCl, 并对其低温常规性能和水合物生成抑制性能进行了实验评价. 实验结果表明, 该钻井液具有适中的密度、良好的低温流变性和泥页岩水化抑制性, 并能够长时间有效抑制近井壁地层中的水合物分解气在钻井液循环系统中重新生成水合物, 有利于保障井内安全和钻井作业的顺利实施.

关键词: 天然气水合物地层; 钻井液; 纳米 SiO₂; 动力学抑制剂; 低温性能; 地质工程.

中图分类号: P67

文章编号: 1000-2383(2015)11-1913-09

收稿日期: 2015-03-18

A New Drilling Fluid for Drilling in Marine Gas Hydrate Bearing Sediments

Liu Tianle^{1,2}, Li Lixia^{1,2}, Jiang Guosheng^{1,2}, Wang Ren^{1,2}, Sun Jiabin^{1,2}, Peng Li^{1,2}, Chixotkin Victor^{1,2*}

1. *Engineering Research Center of Rock-Soil Drilling and Excavation and Protection, Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

2. *Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China*

Abstract: With increasing global concern of nature gas hydrate exploration and development, more and more attention has been paid to drilling technology in gas hydrate bearing sediment (GHBS). However, the dissociation and reformation of gas hydrates in borehole will affect the stability of wellbore during drilling. Based on the drilling characteristics in hydrate formation, existing nano-materials, and a large number of experiments, a kind of new nano-SiO₂ drilling fluid for drilling in GHBS is introduced: seawater+2% nano-SiO₂+3% bentonite+1% Na-CMC+3% SMP-2+1% PVP(K90)+2% KCl, subsequently low-temperature traditional performance and hydrate formation inhibition of the drilling fluid were evaluated. Experimental results show that the drilling fluid is featured with optimum density, good low-temperature rheology and shale hydration inhibition, and it can effectively inhibit free gas from hydrate dissociation near borehole reformat hydrate in drilling fluid circulation system for a long time. Therefore, the drilling fluid is beneficial to keep borehole safety and to ensure successful drilling operation while drilling in GHBS.

Key words: natural gas hydrate bearing sediment; drilling fluid; nano-SiO₂; kinetic inhibitor; low-temperature performance; geological engineering.

天然气水合物作为一种清洁新能源, 具有埋藏浅、储量大、能量密度高等特点, 广泛分布于陆地或

大陆架上永久冻土带和大洋洋底(Sloan, 2003), 对于缓解日益严重的传统化石燃料危机具有重要现实

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40974071, 5127417); 湖北省自然科学基金项目(No. 2012FFA047); 中国地质大学(武汉)实验技术项目(No. CUGL140819); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(No. 教外司留[2015]1098号).

作者简介: 刘天乐(1984—), 男, 讲师, 博士, 主要从事天然气水合物地层、多年冻土区等低温条件钻井与固井工艺技术方面的研究工作. E-mail: liutianle2008@163.com

* 通讯作者: Chixotkin Victor, E-mail: 274485559@qq.com

引用格式: 刘天乐, 李丽霞, 蒋国盛, 等, 2015. 一种海洋水合物地层钻井用新型钻井液. 地球科学——中国地质大学学报, 40(11): 1913-1921.

意义,因此受到了全世界越来越多的青睐.随着我国对天然气水合物研究的不断深入,已在南海北部湾、西沙海槽、神狐海域等处发现了大量水合物赋存.由于水合物稳定存在的条件较为苛刻(陈慧等,2015;雷超等,2015),在钻井过程中很容易导致水合物分解(George and Hyndman,2001;Tan *et al.*,2005;宁伏龙等,2008),而分解产生的气体进入钻井液循环系统,不仅能直接改变钻井液的性能(Tan *et al.*,2005),而且一旦温度和压力适宜,还能在钻井液循环系统中重新生成水合物,导致钻井液循环不畅甚至堵塞,进而引发一系列钻井事故(宁伏龙等,2008).由此可见,在含水合物地层钻井首先要合理控制井内的温度和压力,确保水合物不至于大量分解,而要达到这一目的,合理的钻井液工艺是一项不可或缺的重要技术措施(Tan *et al.*,2005;宁伏龙等,2008;刘天乐等,2009).

目前,在水合物地层钻井主要使用水基和油基钻井液两大体系,但是从水合物分解抑制需求的角度来考虑,水基钻井液体系明显优于油基钻井液体系(孙涛等,2004).由于传统的海洋油气钻井也是以水基钻井液体系为主,因此,近些年国内外学者针对海洋水合物地层进行了大量的水基钻井液研究.基于抑制井壁附近地层水合物分解和分解气在钻井液循环系统中二次生成水合物的需要,国内外相关研究表明,向水基钻井液中添加无机盐(NaCl、KCl等)热力学抑制剂、动力学抑制剂(PVP(K90)等)、中高分子聚合物(如聚乙二醇(Aqua-ColTMS)、聚乙烯乙二醇(EG)、羧甲基纤维素钠(Na-CMC)等)处理剂能够较好地改善钻井液在含水合物低温地层的相关性能(孙涛等,2004;张永勤等,2007;刘天乐等,2009).此外,为了使钻井液在低温条件下具有良好的流变性和泥页岩水化抑制性,还需要向钻井液中添加其他常规钻井液处理剂(如增粘剂、润滑剂、降滤失剂等).相比于热力学抑制剂,动力学抑制剂具有加量少、效果好等优点,目前得到了广泛应用,而无机盐热力学抑制剂在低温钻井液中所起的主要作用已转变为提高钻井液抗冻性,其次为辅助抑制水合物分解(孙涛等,2004;张永勤等,2007).近年来随着钻井环保的要求越来越高,聚乙二醇、羧甲基纤维素钠等聚合物以其无毒无污染、对荧光录井无干扰等优点,受到了越来越多的重视(刘天乐等,2009).但是,为了使钻井液在低温条件下具有较好的流变性、泥页岩水化抑制性和水合物抑制性,往往需要向钻井液中加入较大剂量的聚合物和无机盐,

使其存在维护较复杂和成本较高等问题(宁伏龙等,2006;张永勤等,2007),因此,如何降低聚合物和无机盐的使用量,已经成为水合物地层低固相聚合物钻井液研究中一个新的关注点.

随着近年来纳米材料在传统油气钻井中的应用日益增多,作为当代三大新技术之一的纳米技术也逐渐引起能源领域相关研究人员的关注.由于纳米材料具有特殊的结构,使其拥有其他材料所不具有的表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、力学效应等纳米效应(王辉和王富华,2005;Sayyadnejad *et al.*,2008;Bicetano,2009;Cai *et al.*,2011),结合钻井液的工作原理和设计要求,目前王辉和王富华(2005)已开发出多种类型纳米钻井液体系.现有的纳米钻井液应用实践表明,纳米材料在钻井液中主要起到加重、增粘、润滑、抑制页岩水化分散、除硫、封堵防塌、降滤失等作用,具有加量少、改善钻井液性能明显、降低钻井液中其他组分加量等优点(白小东等,2007;Sayyadnejad *et al.*,2008;Cai *et al.*,2011;Javeri *et al.*,2011;Friedheim *et al.*,2012;Mihaela,2012).但是,目前的研究主要集中在传统的油气钻井作业领域,而在水合物地层钻井液设计中的应用及相关实验评价的研究则是少之又少.由于纳米 SiO₂ 近年在常规油气井钻井液开发中已经取得了良好的使用效果(袁野等,2013),结合前期研究基础,以纳米 SiO₂ 对前期研制的低固相水基 Aqua-ColTMS 钻井液(配方为:海水+10% Aqua-ColTMS+3%膨润土+1%Na-CMC+3%SMP-2+1%PVP(K90)+10%KCl)中的 Aqua-ColTMS 和 KCl 进行加量优化,从而降低钻井液成本.通过大量对比实验,笔者研制出一种不含 Aqua-ColTMS、KCl 加量大程度降低、性能更理想的水合物地层纳米 SiO₂ 钻井液,并对其低温性能以及水合物生成抑制性能进行了实验研究,为降低水合物地层钻井成本提供了技术支持.

1 海洋天然气水合物地层钻井液性能要求

由于天然气水合物赋存于低温高压的条件下,在水合物地层钻井时,面临着水合物矿层薄、地层温度低、水合物对温度压力变化敏感等问题(Jense *et al.*,2008;Yang and Tohidi,2011).因此,在海洋含水合物地层钻井面临着不同于传统油气钻井的困难

与风险,故而对钻井液的性能要求也有别于传统油气钻井液:

(1)采用海水配浆.由于海洋钻井作业远离陆地,淡水运输成本较高,因此,需因地制宜,采用海水配浆,尽量降低钻井成本.

(2)钻井液在低温条件下应具有适中的密度(George and Hyndman, 2001; Tan *et al.*, 2005; 宁伏龙等, 2008; 刘天乐等, 2009). 为了保持井壁稳定, 钻孔内需要由钻井液提供的液柱压力来平衡地层压力. 同时, 为了高效清洁井底、冷却钻具以及保持水合物地层低温条件, 钻井液还需具有合理的循环速度. 综合考虑海洋水合物地层钻井的实际情况, 笔者经过计算, 钻井液的密度应控制在 $1.1 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 为宜.

(3)钻井液在低温条件下应具有良好的流变性和泥页岩水化抑制性(George and Hyndman, 2001; Tan *et al.*, 2005; 宁伏龙等, 2008; 刘天乐等, 2009), 能够有效携带和排出钻屑、清洁井底、冷却钻头、润滑钻具和保持井壁稳定.

(4)钻井液在低温高压条件下应具有良好的水合物生成抑制性(George and Hyndman, 2001; 宁伏龙等, 2008; 刘天乐等, 2009), 以防止地层中水合物分解气进入钻井液循环系统后重新生成水合物而堵塞循环管路, 避免引起突发钻井事故.

2 实验设计

2.1 实验材料

实验所使用的天然海水取自南海, 纳米 SiO_2 为深圳创辉磁材公司生产的 A200 无定型 SiO_2 粉末试剂, 其平均粒径为 12 nm , 比表面积为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 具有增粘、降失水、改善流变性等功能. 水合物生成

抑制实验所使用的甲烷气体由武汉华星气体有限公司生产, 纯度为 99.9% .

2.2 实验仪器

试验中所使用的仪器主要有六速旋转粘度计、钻井液滤失仪、恒温水浴搅拌器、泥页岩膨胀测定仪和自行设计的天然气水合物生成与分解模拟实验系统(图 1). 其中, 天然气水合物综合模拟实验系统主要由恒温水浴试验箱、气液加注与压力控制系统、反应釜和数据采集系统组成. 反应釜为钛合金罐体, 腔体容积为 $1\ 050 \text{ mL}$, 内置温度和压力传感器, 工作温度为 $-30 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$, 工作压力为 $0 \sim 30 \text{ MPa}$.

2.3 实验方法

国内外相关研究表明, 天然气水合物一般赋存于较低温度($0 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$)和较高压力(大于 10 MPa)的地层条件(孙涛等, 2004), 在实际钻井过程中, 虽然在井口已将钻井液温度降至接近 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 或更低温度(张永勤等, 2007), 但是在井内由于钻头破碎岩石、钻具与井壁摩擦等均会产生一定的热量, 且与钻井液存在传热过程, 因此, 国内外大多数水合物地层钻井时井内钻井液的实际温度在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 甚至还有达到了 $6 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况. 因此, 在实验中取井内钻井液实际温度的下限进行测试. 对于井内压力, 根据祁连山冻土区($133 \sim 396 \text{ m}$)(祝有海等, 2010; 王平康等, 2011)、南海西沙海槽北部(平均水深 $1\ 800 \text{ m}$ 左右)(姚伯初, 2005)等地水合物储层埋深及其钻井实践, 井内水合物储层的钻井液液柱压力通常为 $4 \sim 18 \text{ MPa}$. 因此, 水合物生成抑制实验压力选取上限值为 18 MPa . 根据温度越低和压力越大对水合物生成越有利的前提可知, 如果温度高于实验温度或压力小于实验压力, 则水合物在钻井液循环系统中越难生成, 即在实际的温度和压力条件下采用该钻

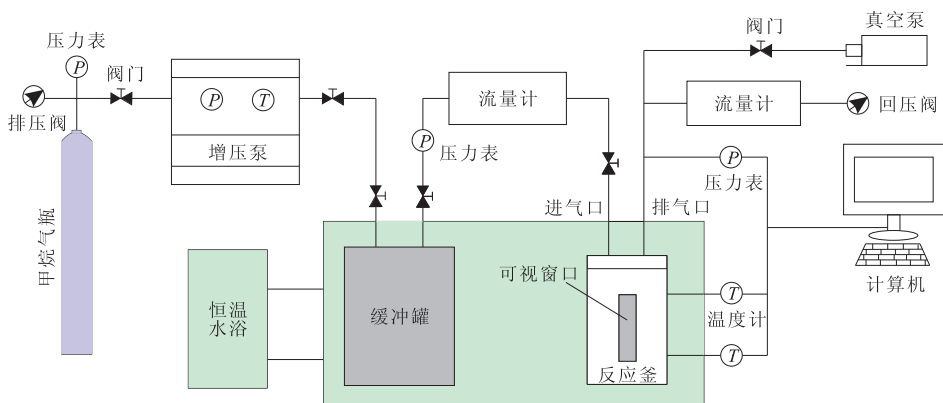


图 1 天然气水合物生成与分解模拟实验系统示意

Fig. 1 Schematic of the experimental system for gas-hydrate formation and decomposition

井液在水合物地层钻井则更安全有效。

实验过程中,首先以前期研制的低固相水基 Aqua-ColTMS 钻井液(配方为:海水+10% Aqua-ColTMS+3%膨润土+1%Na-CMC+3%SMP-2+1%PVP(K90)+10%KCl)作为基础钻井液,首先考虑最低抗冻温度的要求,然后采用排列组合方法进行实验,通过等差调整逐渐增加纳米 SiO₂(粒径为 5~50 nm)的加量和减少 Aqua-ColTMS 及 KCl 的加量来测试钻井液低温流变性和滤失性的变化,并作为评价组分是否合理的依据。由于存在 3 个变量且每个变量有 5~10 个加量,因此,笔者在研究过程中进行了大量的对比实验。

实验表明,随着纳米 SiO₂ 的粒径和加量的变化,其对钻井液性能的影响却各有差异。在相同粒径的情况下,随着纳米 SiO₂ 的加量(0.1%~3.0%)增加,钻井液的塑性粘度和动切力呈现凹曲线的变化趋势,而滤失量成正比的关系,当加量为 2.0%~2.3%时,钻井液的性能相对最为理想。在相同加量不同粒径的情况下,当粒径为 5~12 nm 时,钻井液的塑性粘度和动切力呈缓慢降低趋势,滤失量虽有所增加,但是变化增幅不大;而当粒径为 12~30 nm 时,钻井液的塑性粘度和动切力则显著降低,滤失量则明显增大。因此,在“保证性能且成本相对最低”的原则下,笔者选取粒径为 12 nm 的 SiO₂ 并采用 2% 的加量来配制钻井液,研制出了不含 Aqua-ColTMS 和含有低剂量 KCl 的低固相纳米 SiO₂ 低温钻井液。

之后,笔者对所研制的纳米 SiO₂ 钻井液进行相关性能测试。实验时,首先将配制好的纳米 SiO₂ 钻井液及其常规性能测试仪器在恒温水浴试验箱内恒温冷却至不同的低温点,然后在恒温箱内通过比重计、六速旋转粘度计、钻井液滤失仪、泥页岩膨胀测定仪分别测试钻井液在低温条件下的密度、流变性、滤失性和泥页岩线性膨胀率。最后,利用自行设计的天然气水合物生成与分解模拟实验系统评价钻井液的水合物生成抑制性能。

3 实验结果及分析

3.1 纳米 SiO₂ 钻井液与 Aqua-ColTMS 钻井液性能对比

经过大量对比实验,最终获得纳米 SiO₂ 钻井液的配方(配方 1),其与前期研制的 Aqua-ColTMS 钻井液(配方 2)在 4℃ 条件下的性能对比如表 1 所

表 1 纳米 SiO₂ 钻井液和 Aqua-ColTMS 钻井液的常规性能

Table 1 The property of nano-SiO₂ drilling fluid and Aqua-ColTMS drilling fluid

4℃ 配方	密度 (g/cm ³)	塑性粘度 (mPaos)	动切力 (Pa)	滤失量 (mL)
配方 1	1.10	16.5	7.5	6.5
配方 2	1.10	15.0	6.5	7.0

表 2 不同温度下的纳米 SiO₂ 钻井液常规性能

Table 2 The property of nano-SiO₂ drilling fluid at different temperatures

T(℃)	密度 (g/cm ³)	塑性粘度 (mPaos)	动切力 (Pa)	滤失量 (mL)
6	1.10	14	6.5	6.5
3	1.10	17	7.8	6.5
0	1.10	20	9.0	6.5
-3	1.11	23	10.2	6.7
-6	1.12	25	11.0	6.8

示。配方 1 为海水+2% 纳米 SiO₂+3% 膨润土+1%Na-CMC+3% SMP-2+1% PVP(K90)+2% KCl。配方 2 为海水+10% Aqua-ColTMS+3% 膨润土+1%Na-CMC+3% SMP-2+1% PVP(K90)+10%KCl。

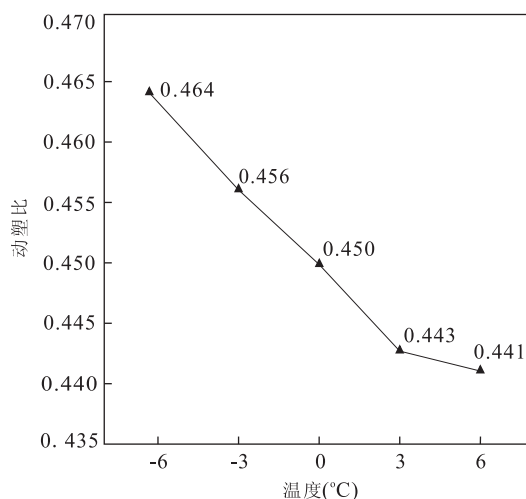
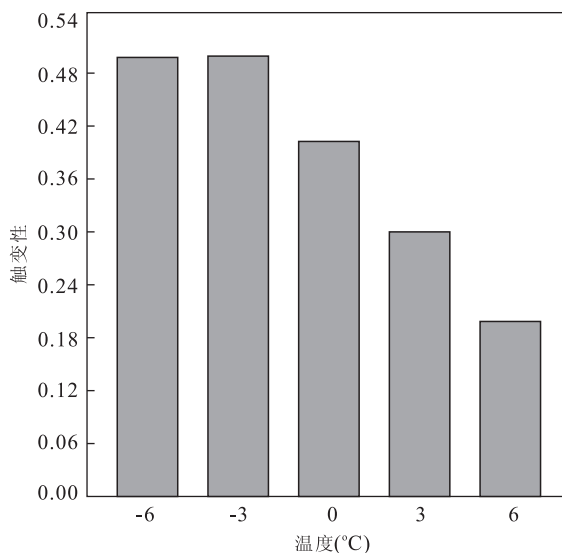
由表 1 可见,在相同的低温条件下,相比于含有 10% Aqua-ColTMS 和 10% KCl 的 Aqua-ColTMS 钻井液,只含 2% 纳米 SiO₂ 和 2% KCl 的纳米 SiO₂ 钻井液具有更好的低温性能。根据 Aqua-ColTMS 和纳米 SiO₂ 的市场价格可知,纳米 SiO₂ 钻井液具有明显的成本优势。

3.2 纳米 SiO₂ 钻井液低温常规性能变化

根据国内外海洋钻井实践,在海洋深水和含水合物沉积层钻井时,通常将钻井液的循环温度控制在 0~6℃ 范围内为宜,以利于保持井内温度场平衡。因此,本实验选定在 -6~6℃ 的较宽温度范围内测试所研制的纳米 SiO₂ 钻井液的常规性能,以评价该钻井液在低温条件下性能的变化规律。

实验过程中,首先将配制好的钻井液放置于恒温水浴搅拌机中进行低温水浴搅拌,通过电子温度计实时监测钻井液温度变化,当钻井液温度降至所需温度点时在恒温水浴试验箱内进行相关性能测试。实验结果如表 2、图 2 和图 3 所示。

由表 2 可见,随着温度降低,钻井液的密度、塑性黏度、切力和滤失量都有增大的趋势,但是变化幅度不大,说明在此温度范围内钻井液的低温流变性比较稳定,在钻井过程中不会因为井内温度出现局部变化而产生较大的波动。多年钻井实践表明,钻

图 2 不同温度下的纳米 SiO₂ 钻井液动塑比Fig. 2 The yield point and plastic viscosity ratio of nano-SiO₂ drilling fluid at different temperatures图 3 不同温度下的纳米 SiO₂ 钻井液触变性Fig. 3 The thixotropic behavior of nano-SiO₂ drilling fluid at different temperatures

井液的动塑比对于钻井液悬浮和排出岩屑具有重要意义,是评价钻井液性能好坏的一个重要技术指标.动塑比越高,钻井液的剪切稀释性就越强,越有利于携带和排出岩屑以及清洁井底,能够有效避免岩屑在井底沉降导致重复破碎,从而延长钻头使用寿命和提高钻进效率.为了保证钻井液在较高剪切速率和较低剪切速率下均能有效携带和排出岩屑,钻井液的动塑比应控制在 0.36~0.48 为宜.从图 2 可以看出,在-6~6 °C 范围内,所研制的纳米 SiO₂ 钻井液的动塑比为 0.440~0.464,且随着温度降低有略微增大的趋势,说明该钻井液在低温条件下具有良

好的剪切稀释性,能够较好地满足悬浮和排出岩屑的要求.

此外,如表 2 所示,随着温度降低,所研制纳米 SiO₂ 钻井液的密度和滤失量出现增大的趋势,但是变化较平缓,没有出现较大幅度的波动,说明该钻井液在实验温度范围内性能稳定,能够在井内持续提供稳定的液柱压力并降低钻井液对井壁附近地层的渗透,有助于维护井壁稳定和保障钻井安全.笔者分析认为,该钻井液良好的低温性能主要得益于纳米 SiO₂. 相对于常规降滤失材料,由于颗粒尺寸小,纳米 SiO₂ 更容易挤入井壁附近地层中的纳米级孔隙中,并形成紧凑的桥接封堵,从而有效堵塞孔隙,并在井壁形成致密的泥饼,以减少钻井液对井壁附近地层的侵入,加之配合使用常规降滤失剂,能够更好地降低钻井液的滤失量,削弱钻井液对井壁附近含水合物地层的传热传质作用,有利于保持水合物及其赋存地层的稳定.

由此可见,所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在低温条件下具有适中的密度、良好的流变性和较低的滤失量,滤饼厚度适中且韧性好,有利于合理控制井内的温度和压力,使井壁附近地层中的水合物不致大量分解,从而维护井壁稳定.

3.3 纳米 SiO₂ 钻井液水化膨胀抑制实验

由于井壁附近地层中经常含有大段泥页岩等不稳定地层,在钻井液设计之初即需考虑泥页岩水化抑制性的要求,并进行预先评价,从而使钻井液在不论是否存在泥页岩的情况下均能较好地抑制井壁吸水膨胀,保证钻井顺利实施.为了预先评价钻井液是否具有良好的泥页岩水化抑制性,合理的泥页岩水化抑制实验则是钻井液设计与性能评价的一个重要技术指标.

由于泥页岩水化膨胀与钻井液滤失量具有密切关联,而所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在-6~6 °C 范围内滤失量变化不大,为了节省实验工作量和时间,综合国内外相关钻井实践,笔者将实验温度选为 4 °C. 实验过程中,分别将钻井液和泥页岩膨胀测定仪置于高低温试验箱内恒温冷却到 4 °C. 待温度完全稳定不变之后,首先直接将泥页岩试样在南海海水和纳米 SiO₂ 钻井液中浸泡 2 h,观察其开裂情况.之后通过泥页岩膨胀测定仪测试其线性膨胀率,结合钻井实际情况,将实验时间定为 16 h. 实验结果如图 4 和图 5 所示.

图 4 直观地反映了泥页岩在海水和纳米 SiO₂ 钻井液中水化膨胀效果的差异. 经过 2h 浸泡,海水

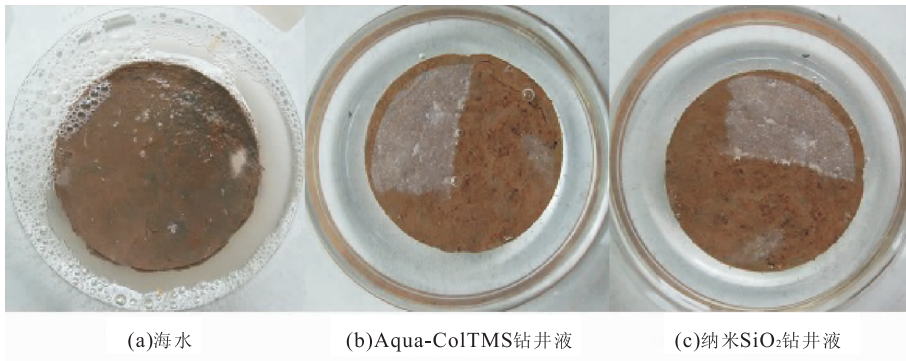


图 4 泥页岩试样经海水、Aqua-ColTMS 钻井液和纳米 SiO_2 钻井液浸泡 2 小时的表面完整性

Fig. 4 The integrity of shale samples surface in sea water, Aqua-ColTMS drilling fluid and nano- SiO_2 drilling fluid after 2 h

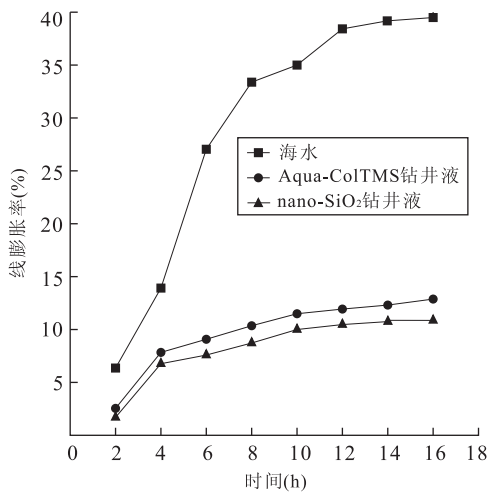


图 5 泥页岩在海水、Aqua-ColTMS 钻井液和纳米 SiO_2 钻井液中线性膨胀变化趋势

Fig. 5 The trend of shale linear expansion in sea water, Aqua-ColTMS drilling fluid and nano- SiO_2 drilling fluid

中的泥页岩试样严重膨胀开裂,而纳米 SiO_2 钻井液中的样品表面却没有发生明显开裂,虽有微小的体积膨胀,但是整体完整性较好。由此可见,相比于海水,所研制的纳米 SiO_2 钻井液对泥页岩具有显著的水化膨胀抑制性,随后进行的定量评价实验(实验结果如图 5 所示)则更准确地反映出二者的差异。

在相同的实验条件下,分别浸泡在南海海水、Aqua-ColTMS 钻井液和纳米 SiO_2 钻井液中的泥页岩水化膨胀效果从实验之初就出现了明显的差异,而图 5 则更直观地反映出泥页岩试样在海水、Aqua-ColTMS 钻井液和纳米 SiO_2 钻井液中线性膨胀的发展趋势。整个试验过程中,经纳米 SiO_2 钻井液浸泡的泥页岩线性膨胀率明显小于在南海海水和水基 Aqua-ColTMS 钻井液中的线性膨胀率,而且这种差异随着时间的增加而愈发明显。在初始 2 h

和终止时(16 h)经 Aqua-ColTMS 钻井液浸泡的泥页岩线性膨胀率比经南海海水浸泡的相应值减少了 35.38%和 65.24%,而经纳米 SiO_2 钻井液浸泡后则相应减少了 46.15%和 70.28%。此外,由图 5 可直接看出,随着时间推移,在海水中泥页岩的线性膨胀率趋向于大幅度增长,而在 Aqua-ColTMS 钻井液和纳米 SiO_2 钻井液中却增长缓慢且逐渐趋于不变,两者之中纳米 SiO_2 钻井液效果明显更好,尤其是在 12 h 之后变化甚微,可以认为泥页岩的水化膨胀近于停止。分析表明,纳米 SiO_2 具有超强吸附和细微堵孔的能力,能够封堵泥页岩试样表面的微裂隙并在试样表面形成一层透水性极差的致密薄膜,阻止钻井液向泥页岩试样中侵入,从而抑制泥页岩试样水化膨胀。由此可见,相比于前期研制的所研制的 Aqua-ColTMS 钻井液,纳米 SiO_2 钻井液在低温条件下具有更好的泥页岩水化膨胀抑制性,能够较好地维护井壁稳定。

3.4 水合物生成抑制实验

目前,国内外常用的水合物生成抑制性评价实验方法主要有 3 种:恒温法、恒压法和定容法(彭振

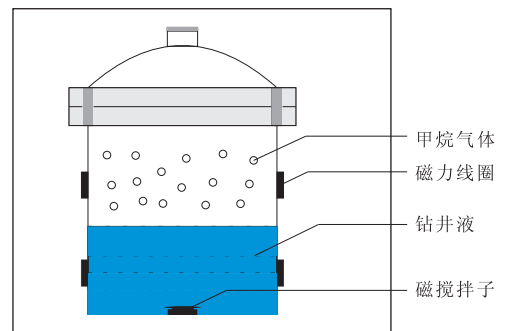


图 6 磁力搅拌反应釜示意

Fig. 6 Autoclave with magnetic stirring

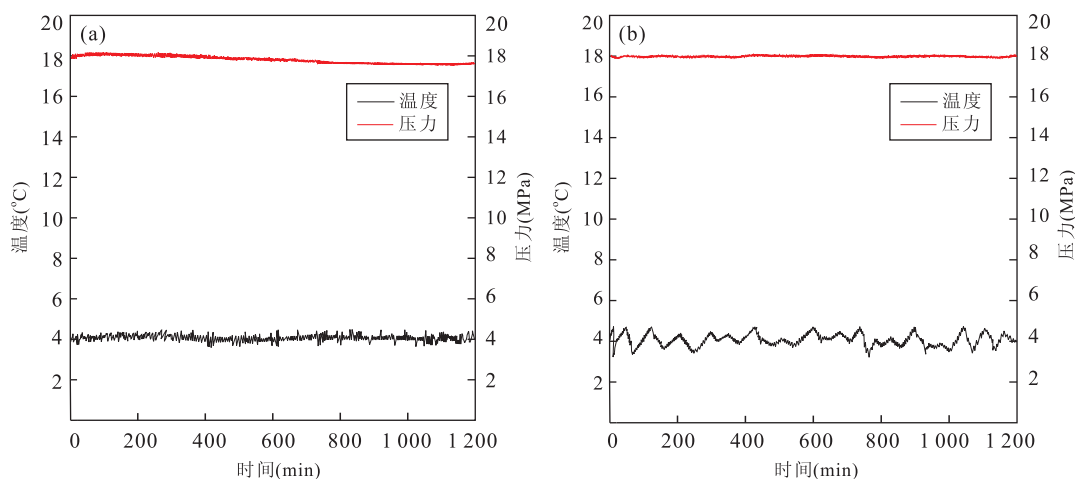


图 7 水合物生成静态和动态抑制试验

Fig. 7 The static and dynamic inhibition test for hydrate formation

a. 静态抑制; b. 动态抑制

等,2011;袁野等,2013). 实验室现有实验系统依据定容法设计. 实验压力设定为 18 MPa, 实验温度设定为 4 °C, 实验持续时间为 20 h, 分别测试所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在静态和动态(磁力搅拌钻井液, 如图 6 所示)两种情况下的水合物生成抑制性能, 即模拟钻井过程中因故停转和钻井液循环两种情况, 使其更接近于实际钻井.

实验过程中, 首先开启恒温水浴箱, 并将温度设定为 4 °C, 使箱内的反应釜、钻井液和气体均匀冷却至 4 °C. 然后, 将 1 000 mL 纳米 SiO₂ 钻井液注入反应釜中, 迅速通入甲烷气体, 并加压至 18 MPa, 之后恒温反应 20 h, 由数据采集系统实时监测和记录反应釜内温度和压力变化. 如果在某个时间段内出现温度急剧上升和压力急剧下降的现象, 即可认为在钻井液中有水合物生成, 反之则表明无水合物生成, 即钻井液对水合物生成具有良好的抑制性能. 水合物生成抑制实验结果如图 7 所示.

由图 7 可以看出, 温度和压力曲线在整个实验过程中没有发生急剧变化, 直观反映出不论钻井液处于静止还是流动状态, 连续 20 h 在钻井液中均没有生成水合物, 表明所研制的纳米 SiO₂ 钻井液具有良好的水合物生成抑制性. 虽然压力稍微降低了一点儿, 即反应釜内的甲烷气体稍微减少了, 但是由于温度没有发生明显变化, 分析认为减少的那部分甲烷气体并不是生成了水合物, 而是溶解到了钻井液之中. 此外, 在实验过程中利用显微摄像设备通过可视化窗口对反应釜内的钻井液进行动态视频监控, 没有发现钻井液中有水合物颗粒生成, 进一步验证了反应釜内减少的那部分气体并没有生成水合物.

由此可见, 所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在低温高压条件下具有良好的水合物生成抑制性, 能够长时间有效抑制井壁附近地层中水合物分解产生的游离气体在钻井液循环系统中重新生成水合物, 尤其是在钻井液处于循环条件下, 对于保障钻井液循环畅通和井内安全具有重要意义.

4 结论与建议

(1) 所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在低温条件下具有良好的流变性、滤失性和适中的密度, 有利于钻井液在井内形成有序层流和合理液柱压力, 保持井壁稳定. 尤为重要的是, 钻井液在低温条件下动塑比达到了 0.441~0.464, 有利于在高剪切速率下有效破岩和在低剪切速率下有效携带岩屑, 能够及时清洁井底, 避免岩屑在井底沉降导致重复破碎, 从而延长钻头使用寿命和提高钻进效率.

(2) 所研制的纳米 SiO₂ 钻井液具有良好的泥页岩水化膨胀抑制性, 在钻井过程中能够长时间抑制井壁地层中泥页岩的水化膨胀, 从而保持井壁稳定.

(3) 所研制的纳米 SiO₂ 钻井液在低温高压条件下具有良好的水合物生成抑制性. 在 4 °C、12 MPa 和 18 MPa 的压力条件下, 不论钻井液是否循环流动, 连续 20 h 在钻井液中均没有生成水合物, 表明该钻井液具有持续稳定的水合物生成抑制性, 能够满足在深海含水合物地层钻井的要求.

(4) 迄今为止, 虽然钻井液技术与纳米技术已经结合并得以应用, 但是, 由于纳米材料应用于钻井液

的历史较短,对纳米材料在钻井液中的作用机理研究相对较少.在今后的研究中,应重点研究纳米材料在钻井液中的作用机理,尤其是研究纳米材料对钻井液空间网架结构的影响,以便更合理地设计纳米钻井液.

References

- Bai, X. D., Pu, X. L., Zhang, H., 2007. Synthesis of Nano Filming Agent NM-1 and Its Application in Drilling Fluids. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 24(1): 13—14, 36 (in Chinese with English abstract).
- Bicetano, J., 2009. Drilling Fluid, Drill-in Fluid, Completion Fluid and Workover Fluid Additive Compositions Containing Thermoset Nanocomposites Particles, and Applications for Fluid Loss Control and Wellbore Strengthening, US 20 090 029 878A1.
- Cai, J. H., Chenevert, M. E., Sharma, M. M., et al., 2011. Decreasing Water Invasion into Aatoka Shale Using Non-Modified Silica Nanoparticles. *SPE Drill & Completion*, 27(1): 103—112.
- Chen, H., Xie, X. N., Mao, K. N., 2015. Deep-Water Contourite Depositional System in Vicinity of Yi'tong Shoal on Northern Margin of the South China Sea. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 40(4): 733—743 (in Chinese with English abstract).
- Friedheim, J., Chenevert, M., Ji, L., et al., 2012. Laboratory Evaluation and Analysis of Physical Shale Inhibit Ion of an Innovative Water-Based Drilling Fluid with Nanoparticles for Drilling Unconventional Shales. SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Perth, 22—24.
- George, D. S., Hyndman, R. D., 2001. The Challenge of Deep Ocean Drilling for Natural Gas Hydrate. *Geoscience Canada*, 28(4): 179—186.
- Javeri, S. M., Haindade, Z. W., Jere, C. B., 2011. Mitigating Loss Circulation and Differential Sticking Problems Using Silicon Nanoparticles. SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition Held in Muscat, Oman, 24—26.
- Jensen, L., Thomsen, K., Solms, N., 2008. Propane Hydrate Nucleation; Experimental Investigation and Correlation. *Chemical Engineering Science*, 63(12): 3069—3080.
- Lei, C., Ren, J. Y., Zhang, J., 2015. Tectonic Province Divisions in the South China Sea: Implication for Basin Geodynamics. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 40(4): 744—762 (in Chinese with English abstract).
- Liu, T. L., Jiang, G. S., Tu, Y. Z., et al., 2009. Lab Tests on a Novel Water-Based Polyglycol Drilling Fluid. *Petroleum Drilling Techniques*, 37(6): 26—30 (in Chinese with English abstract).
- Mihaela, M., 2012. Designing of Drilling Fluid Using Nano Scale Polymer Additives. *Academia Romana*, 57(3): 197—202.
- Ning, F. L., Jiang, G. S., Zhang, L., et al., 2008. Analysis of Key Factors Affecting Wellbore Stability in Gas Hydrate Formations. *Petroleum Drilling Techniques*, 36(3): 59—61 (in Chinese with English abstract).
- Ning, F. L., Wu, X., Zhang, L., et al., 2006. Experimental Study on Performance of Water-Based Drilling Fluid Used to Drill Formations with Gas Hydrate. *Natural Gas Industry*, 26(1): 52—55 (in Chinese with English abstract).
- Peng, Z., Wang, Z. H., He, H. J., et al., 2011. Application of Nanometer Materials in Oilfield Chemistry. *Advances in Fine Petrochemicals*, 12(7): 8—12 (in Chinese with English abstract).
- Sayyadnejad, M. A., Chaffarian, H. R., Saedi, M., 2008. Removal of Hydrogen Sulfide by Zinc Oxide Nanoparticles in Drilling Fluid. *Int. Environ. Sci. Tech.*, 5(4): 565—569.
- Sloan, E. D., 2003. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, 426(6964): 353—359. doi:1038/nature 02135
- Sun, T., Chen, L. Y., Qiu, C. J., et al., 2004. Study on Performance of Low Temperature Drilling Fluids Used for Gas Hydrate Exploration. *Natural Gas Industry*, 24(2): 61—63 (in Chinese with English abstract).
- Tan, C. P., Clennell, M. B., Tohidi, B., et al., 2005. Managing Wellbore Instability Risk in Gas-Hydrate Bearing Sediments. Society of Petroleum Engineers, New York. doi:org/10.2118/92960—MS
- Wang, H., Wang, F. H., 2005. Discussion on the Application of Nanometer Science and Technology in Drilling Fluid. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 22(2): 50—53 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P. K., Zhu, Y. H., Lu, Z. Q., et al., 2011. Gas Hydrate in the Qilian Mountain Permafrost and Its Distribution Characteristics. *Geological Bulletin of China*, 30(12): 1839—1850 (in Chinese with English abstract).
- Yang, J. H., Tohidi, B., 2011. Characterization of Inhibition Mechanisms of Kinetic Hydrate Inhibitors Using Ultrasonic Test Technique. *Chemical Engineering Science*, 66(3): 278—283.
- Yao, B. C., 2005. The Forming Condition and Distribution Characteristics of the Gas Hydrate in the South China Sea. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 25(2):

81—90 (in Chinese with English abstract).

- Yuan, Y. , Cai, J. H. , Wang, J. J. , et al. , 2013. Experimental Study on Improving Filtration Properties of Drilling Fluid Using Silica Nano-Particles. *Oil Drilling & Production Technology*, 35(3): 30—33 (in Chinese with English abstract). doi:1000—7393(2013)03—0030—04
- Zhu, Y. H. , Zhang, Y. Q. , Wen, H. J. , et al. , 2010. Gas Hydrates in the Qilian Mountain Permafrost and Their Basic Characteristics. *Acta Geoscientica Sinica*, 31(1): 7—16, 130 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Y. Q. , Sun, J. H. , Zhao, H. T. , et al. , 2007. Study on Drilling Fluid for Hydrate in Plateau Permafrost. *Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling)*, 34(9): 16—19 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白小东, 蒲晓林, 张辉, 2007. 纳米成膜剂 NM-1 的合成及其在钻井液中的应用研究. *钻井液与完井液*, 24(1): 13—14, 36.
- 陈慧, 解习农, 毛凯楠, 2015. 南海北缘—统暗沙附近深水等深流沉积体系特征. *地球科学——中国地质大学学报*, 40(4): 733—743.
- 雷超, 任建业, 张静, 2015. 南海构造变形分区及成盆过程. *地*

球科学——中国地质大学学报, 40(4): 744—762.

- 刘天乐, 蒋国盛, 涂运中, 等, 2009. 新型水基聚合醇钻井液性能评价. *石油钻探技术*, 37(6): 26—30.
- 宁伏龙, 蒋国盛, 张凌, 等, 2008. 影响含天然气水合物地层井壁稳定的关键因素分析. *石油钻探技术*, 36(3): 59—61.
- 宁伏龙, 吴翔, 张凌, 等, 2006. 天然气水合物地层钻井时水基钻井液性能实验研究. *天然气工业*, 26(1): 52—55.
- 彭振, 王中华, 何焕杰, 等, 2011. 纳米材料在油田化学中的应用. *精细石油化工进展*, 12(7): 8—12.
- 孙涛, 陈礼仪, 邱存家, 等, 2004. 天然气水合物勘探低温钻井液体系与性能研究. *天然气工业*, 24(2): 61—63.
- 王辉, 王富华, 2005. 纳米技术在钻井液中的应用探讨. *钻井液与完井液*, 22(2): 50—53.
- 王平康, 祝有海, 卢振权, 等, 2011. 祁连山冻土区天然气水合物岩性和分布特征. *地质通报*, 30(12): 1839—1850.
- 姚伯初, 2005. 南海天然气水合物的形成和分布. *海洋地质与第四纪地质*, 25(2): 81—90.
- 袁野, 蔡记华, 王济君, 等, 2013. 纳米二氧化硅改善钻井液滤失性能的实验研究. *石油钻采工艺*, 35(3): 30—33.
- 祝有海, 张永勤, 文怀军, 等, 2010. 祁连山冻土区天然气水合物及其基本特征. *地球学报*, 31(1): 7—16, 130.
- 张永勤, 孙建华, 赵海涛, 等, 2007. 高原冻土水合物钻探冲洗液的研究. *探矿工程(岩土钻掘工程)*, 34(9): 16—19.