

油田化学品在钻井中的应用及发展趋势

刘汝山, 苏长明

(中石化集团公司石油勘探开发研究院, 北京 100083)

[摘要] 介绍了国内外钻井液、完井液、保护油气层等用油田化学品的研究及应用的现状; 提出正电性钻井液体系是今后钻井液及完井液的发展方向; 油田化学品的发展趋势是: 在油田化学新理论指导下, 进行油田化学品分子设计、开发新型单体、合成新型聚合物及开发符合环保要求的多功能天然高分子聚合物改性产品等。

[关键词] 油田化学品; 钻井液和完井液; 保护油气层; 多功能聚合物

[中图分类号] TE254+.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)05-0088-05

1 前言

新型油田化学品的研究在油田勘探开发中占有十分重要的位置。70年代研究成功磺化褐煤、磺化丹宁、磺化酚醛树脂及抗高温聚合物, 使钻井液抗温能力达到200℃以上。部分水解聚丙烯酰胺等聚合物在钻井液中得到应用后, 形成了聚合物低固相不分散钻井液体系, 解决了钻井过程中的一系列复杂问题, 满足了高压喷射钻井对钻井液性能的要求, 大幅度提高了钻井速度。90年代, 山东大学与胜利油田研究成功MMH无机正电胶、BPS有机正电胶后, 正电胶钻井液成为研究热点并得到迅速推广。近年来, 阳离子型处理剂的应用及正电性钻井液完井液体系的研究已引起人们的广泛重视。

2 钻井液完井液处理剂的开发应用

80年代以来, 国内外钻井液完井液处理剂研究开发速度较快, 产品的更新周期缩短, 目前已基本形成18种类型, 2000多个品种。现将主要处理剂类型介绍如下。

2.1 增粘剂

增粘剂是用量较大的一类处理剂。作为钻井液完井液增粘剂, 其功能绝非仅仅是“增粘”, 而同时具有调整钻井液动切力、静切力、粘弹性和改善泥饼质量的作用。目前, 现场广泛使用的膨润土存在的缺点及发生的问题引起人们的关注。为适应保

护油气层、满足定向井、水平井、深井钻井施工对增粘剂的使用要求, 必须研究开发新型增粘剂。

2.1.1 无机增粘剂类

1) 层状混合金属氢氧化物(MMH)。80年代末, 美国DOW化学公司及山东大学胶化所^[1]开发一种新型无机增粘剂MMH。这是一种带正电的层状混合金属氢氧化物纳米晶体胶粒, 其溶胶对粘土的分散有极强的抑制作用, 可10倍于KCl溶液。MMH—膨润土体系凝胶结构的拆散和恢复迅速, “固⇌液”双重性十分明显, 具有极好的悬浮稳定性, 能悬浮钻屑经久不沉; MMH无毒, 不污染环境; 含有MMH的钻井液具有很好的抗盐能力, 可用于淡水、盐水和饱和盐水钻井液体系; 具有良好的耐高温能力; 对储层渗透率损害小, 有利于保护油气层; 能抑制地层粘土的分散; 剪切稀释特性较好; 能显著提高钻井速度, 降低成本。

MMH的晶体构造随合成方法和化学成分的不同而异, 一般说, 其单元晶层是由一层或数层为阴离子基团所围绕的混合金属离子层相间重叠而成, 其厚度为 $(5\sim 10)\times 10^{-8}$ cm, 有的可达 80×10^{-8} cm^[2]。在MMH的层状结构中, 没有足够的空间容纳等电量的阴离子基团, 因此, MMH晶体就带正电。层间吸附很高的正电荷, 粒子间存在静电斥力而不易聚结, 成为稳定的胶体。

人工合成MMH的方法有两种: 一种是共沉法, 可制备单层晶体; 另一种是插入法, 用来制备

二层或三层晶体。

2) 烷基改性水合氢氧化镁 (SMHM)。膨润土作为增粘剂和降滤失剂有许多缺点, 因此有不少人试图探索新的无机增粘剂, SMHM 就是其中之一。它由天然矿物经加工、改造而成, 是膨润土的替代产品。

2.1.2 有机增粘剂类

1) 丙烯基乙烯基单体共聚物 (HDE)。丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺和甜菜碱的三元共聚物不仅具有良好的抗盐能力, 而且随盐浓度的增加而粘度升高^[3]。在水溶聚合物支链上引入疏水基团, 可提高其抗剪切能力; 丙烯酸酯、丙烯酰胺、丙烯酸三元共聚物是一种良好的抗盐、抗温和抗剪切的增粘剂; 丙烯酰胺或乙烯吡咯烷酮与非离子型尿烷单体共聚, 具有良好的抗盐、抗水解能力, 其粘度比聚丙烯酰胺高 10 倍。

2) 丙烯胺 (DAM) 增粘剂。相对这类产品有多种, 但相对分子质量往往偏高。当相对分子质量在 10^6 以上时, 在钻井液中起增粘的作用, 可以提高动切力和静切力, 其作用效果与生物聚合物 XC 相当。

3) 天然高分子衍生物。天然多糖改性衍生物有黄原胶、褐藻胶、长粒胶、半乳甘露聚糖和天然多糖等。聚半乳甘露聚糖胶、苯醌和碳酸钠的干混剂, 可抗温 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不需调节 pH 值即可达到所需要的触变性要求, 且抗盐性能好。

纤维素是自然界中较丰富的一种天然有机聚合物。在纤维素化学结构中, 每个单体上均有三个羟基, 易与多种物质发生化学反应。在石油工业中使用的纤维素衍生物主要有 CMC、聚阴离子纤维素、HEC 等。由于 CMC 存在抗温、抗高价无机盐能力差等缺点, 人们着手对纤维素衍生物进一步进行改性, 以 CMC 为骨架, 与各种烯烷基单体、丙烯磺酸盐单体生成接枝共聚物, 改进和提高 CMC 的使用性能。多种极性基因的引入, 增强了 CMC 吸附在粘土颗粒上形成水化层的能力, 加强了弹性的吸附水化层的封堵作用。

4) 两性离子聚合物类。为解决阳离子聚合物和阴离子聚合物钻井液体系存在的问题, 西南石油学院等单位设计开发了两性离子聚合物处理剂, 该产品兼具阳离子聚合物和阴离子聚合物的优点, 达到了既具有较强的抑制能力, 又可改善钻井液性能的双重功效。合成两性离子聚合物的主要单体有:

丙烯酰胺、丙烯酸及阳离子单体 (如二甲基二烯丙基氯化铵、2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵)。以 AM、CMC、二甲基二烯丙基氯化铵进行聚合后, 具有较好的增粘、抑制粘土水化膨胀性能、提高抗盐性能和生物降解性能。

5) BPS 有机正电胶增粘剂。BPS 是一种带高正电荷的有机正电胶, 经理论研究和现场应用证明, 该产品是一种全新的钻井液增粘剂、油气层保护剂和较好的润滑剂。它与 MMH 无机正电胶相比, 具有正电性高、油溶性好、润滑性能好的特点。

2.2 降滤失剂类

降滤失剂的用量在钻井处理剂商品中占据第二位。从维护钻井液性能、保证钻井顺利施工、减少井下事故的发生、保护油气层实际需要等方面起到重要的作用。

2.2.1 改性淀粉类降滤失剂 改性淀粉类产品用于钻井液已有很长的历史。但由于预胶化淀粉、羧甲基淀粉 (CMS) 等热稳定性差, 受细菌作用产生降解、发酵等不利因素限制了现场应用。为充分利用改性淀粉抗盐性好、价格低的优势, 国内外对淀粉进行改性研究, 对接枝单体进行优选。将烯烷基单体接枝到淀粉分子中, 能有效提高淀粉的抗盐抗温性和降滤失效果。

2.2.2 改性腐植酸类降滤失剂 腐植酸是由分子大小不同、结构复杂的羟基、羧基、芳香酸等组成的混合物。由于腐植酸中含有活性反应基团, 常常被选作生产抗高温降滤失剂的主要材料。腐植酸与甲醛、苯酚及其他物质共混缩聚成大分子降滤失剂产品。该产品具有良好的抗温和抗盐能力, 是良好的高温高压降滤失剂, 抗温能力达 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。腐植酸也可以与烯烷基单体、水解聚丙烯腈等进行接枝共聚, 生成价格低廉、性能较好的降滤失剂。

2.2.3 水解聚丙烯腈类降滤失剂 该类产品的原料是工业废弃物——腈纶废料。根据改性方法可将腈纶废料改性产品分为二类: 直接水解产品和接枝共聚产品。

1) 腈纶废料水解产品。这类产品包括水解聚丙烯腈钠盐、钾盐、钙盐及高温高压水解聚丙烯腈铵盐等, 是腈纶废料的主要改性产品。该类水解产物降滤失剂的优点是: 生产工艺简单、价格低廉; 主链为碳-碳链, 抗温性能好; 相对分子质量大小适中, 并且含有大量的水化基团——羧基等, 降

失水效果好,缺点是:抗无机盐污染能力差,对高价金属离子尤其敏感。

2) 接枝共聚产品。为改善腈纶水解产品的抗盐能力,将腈纶废料、丙烯酰胺、丙烯磺酸钠、引发剂等在一定反应条件下共水解缩聚,制备了一系列改性产品^[4]。另外,将腈纶废料与其它高分子接枝共聚,可制备出抗温抗盐降滤失剂;用水解聚丙烯腈和腐植酸、阳离子单体等缩合共聚,可制备出阳离子型降滤失剂。

2.2.4 合成共聚类 在合成共聚物中应用最多的是丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯磺酸钠等单体或其衍生物的均聚物或共聚物,相对分子质量一般在几万到几十万,相对分子质量太低,降滤失效果差,且具有降粘作用;相对分子质量太高,往往具有较明显的增粘作用。丙烯酸和衣康酸共聚物作为降滤失剂,可抗温 150℃,具有良好的抗盐和抗钙能力。2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、丙烯酸和衣康酸的三元共聚物可用于淡水、海水和高含钙钻井液。

2.3 降粘剂类

2.3.1 木质素磺酸盐 木质素磺酸盐是木浆法造纸的副产品,价廉易得,将其进行化学改性后,是良好的降粘剂。自 50 年代以来,铁铬木质素磺酸盐一直被广泛应用于钻井液中,但由于环保问题,含铬离子产品逐渐被限制使用。当前研究的重点是用无铬木质素磺酸盐来代替传统的含铬产品。其替代产品有有机硅木质素磺酸盐,有机磷木质素磺酸盐、丙烯酸木质素磺酸盐等降粘剂。用过滤法将纸浆废液中的糖类除去,再用亚硫酸盐进行磺化,然后用钛或铝、铁等硫酸盐和氧化剂进行络合,可制得性能更好的降粘剂^[5]。

2.3.2 合成聚合物降粘剂 以磺化苯乙烯与马来酸酐共聚 (SSMA) 是研制较早的一类降粘剂,但因制备工艺复杂、产品价格较贵而制约了它的应用。磺化苯乙烯和衣康酸的共聚物的降粘剂作用较好,抗温可达 250℃^[6];苯乙烯磺酸钠和 N-马来酰亚胺聚合物的降粘效果也较好,此共聚物的相对分子质量为 $(1\sim 10)\times 10^4$ 。

2.3.3 复合离子降粘剂 XY-27 复合离子聚合物降粘剂是在其高分子链节中引入阳离子官能团和非离子官能团,使其在阴离子型降粘剂功能的基础上,又增加了阳离子官能团与粘土的静电吸附和非离子官能团与粘土的氢键吸附。故 XY-27 能在粘

土颗粒上更快更牢地吸附。因此,复合离子降粘剂 XY-27 降粘效果优于阴离子型聚合物降粘剂。

2.4 润滑剂类

随着超深井、定向井、水平井及分枝井技术的发展,钻井液润滑性能日益受到重视。国外润滑剂以有机物为主;除各种矿物油和动、植物油等传统的润滑剂外,人工合成润滑剂和改性油脂润滑剂成为当今钻井液润滑剂的主流。固体润滑剂有片状或无定形石墨、玻璃微珠、塑料微珠和钢化碳珠等。

2.4.1 聚 α -烯烃与乳化剂的混合物 聚 α -烯烃中癸烯含量不超过 0.5%,乳化剂含量至少为 5%。此润滑剂除可降低扭矩和摩擦阻力外,还可作为解卡剂应用。聚 α -烯烃对环境污染小,排放较安全^[7]。

2.4.2 氯代脂肪烃及其衍生物 这是由 $C_8\sim C_{20}$ 的氯代石蜡、氯代脂肪酸酯、氯代烯烃及其混合物,与硫代脂肪酸等复配而成。它可以作为水基钻井液的润滑剂。此润滑剂与磺化沥青配合应用,具有协同增效作用。

2.4.3 SN-1 固体乳化剂及矿物油润滑剂 SN-1 固体乳化剂由胜利油田钻井泥浆公司研制并开发,该产品广泛应用于大位移定向井、水平井、分支井的钻井施工。在其分子结构中分别存在亲油基团和亲水基团。当在钻井液中加入矿物油或植物油后,亲油基团将矿物油或植物油乳化、分散,并吸附,亲水基团及接枝超细粒子参与泥饼的形成,使其在泥饼表面形成油膜,增强泥饼表面的润滑性、疏水性,控制钻井液滤失量,提高泥饼质量。因而能起到很好的润滑、防止粘附卡钻的作用。

2.4.4 甘油 甘油或多元醇具有良好的润滑性、页岩稳定性及生物降解性,有利于环保。甘油在钻井液中加入的质量分数为 6%~40%,甘油钻井液初始成本较高,但维护费用较低,保护油层效果好。

3 保护油气层钻井完井液处理剂

石油钻探的目的是为了发现油气藏、正确评价油气藏和最大限度地开发油气藏。保护油气层工作涉及钻井、完井、采油、压裂、酸化等各个作业环节。为了保护油气储层,在钻井、完井过程中要采用新型钻井液完井液处理剂。

3.1 屏蔽暂堵剂

根据罗平亚院士提出的“屏蔽暂堵保护油气层理论”,相继开发成功不同粒径的屏蔽暂堵剂,如

超细碳酸钙粉、适应不同温度要求的变形粒子等。其技术核心是：根据已知储层的温度、孔喉尺寸及其分布特点，将屏蔽暂堵剂固相颗粒调整到与之相匹配的粒径范围。加入到钻井液完井液后，在很短时间内对储层近井壁小范围内产生严重堵塞，储层渗透率快速下降（最好下降至零）。能有效地阻止钻井液完井液对储层的继续渗入，也为防止后续工作液（如固井水泥浆等）对油气层的损害创造了良好条件。尔后可以通过射孔和反排解堵，达到保护油气层的目的。

3.2 聚合醇

聚合醇是一种非离子型低相对分子质量聚合物，其作用机理是具有浊点效应。当井底温度低于浊点温度时，溶解的聚合醇分子增大了钻井液滤液的粘度，延缓了滤液渗入地层的速度。特别是当井底温度高于聚合醇的浊点温度时，聚合醇产生相分离现象，产生乳状液并附着在地层表面形成涂层，对油气层起到保护作用。

3.3 甲酸盐

用甲酸盐可配置成不同密度（ $1.01 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ ）的无固相钻井液完井液，该类钻井液完井液体系可避免固相颗粒对油气层的堵塞。

3.4 阳离子处理剂

阳离子聚丙烯酰胺、BPS、阳离子降失水剂等，能中和粘土所带的负电荷，对地层粘土起到稳定作用，最大限度地保持地层原始渗透率。另外阳离子处理剂具有抗高价金属离子污染能力，避免结晶盐沉淀对油气层的堵塞。

4 新型钻井液体系的发展及应用

近年来，为适应环保、保护油气层及日益增多的特殊工艺井（如水平井、侧钻井、大位移定向井、分支井、小井眼井、连续管钻井等）施工的要求，国内外积极研究开发新型钻井液体系。

4.1 强抑制性钻井液发展趋势

钻井过程中使用的水基钻井液，都是将粘土分散在水中形成的负电分散体系，这种体系对于井壁和地层中的粘土矿物来讲，无疑是一种不利因素。如何提高钻井液的抑制性，是今后钻井液技术发展的方向。抑制粘土分散、稳定井壁主要措施是靠带正电荷的聚合物，它能够中和粘土表面的负电荷，提高钻井液的 Zeta 电位。80 年代末，MMH、BPS 有机正电胶用于钻井液后，取得了很大的进展。这

种正电胶粒与粘土颗粒通过正负电场极化水分子来形成稳定的复合体，正电离子在这里变成了钻井液的稳定剂，钻井液体系就可以由负电性向正电性转化。因此正电性钻井液体系能解决“钻井液稳定性”与“地层稳定性”的矛盾。实现真正意义上的“钻井液”与“完井液”的合二为一。

4.2 合成基钻井液

合成基钻井液是由人工合成或改性的有机物为连续相，盐水为分散相，再添加乳化剂、降滤失剂、流型改进剂和加重材料组成，使用的合成基液有酯类、醚类、聚 α -烯烃、醛酸醇等。该类钻井液无毒，可生物降解，对环境无污染，润滑性好，护壁防塌能力强，对油气层污染小。

4.3 可循环泡沫钻井液

可循环泡沫钻井液是由气相、液相、固相组成的多分散体系，该体系中气泡直径大部分小于 $10 \mu\text{m}$ ，是一种非聚集和可再循环流动的微气泡流体，因此其密度比水低。微泡是由多层膜包裹着气核的独立气球，膜是维持气泡强度的关键。该体系可广泛应用于低压、易发生漏失地层的钻井施工。

4.4 超深井钻井液

21 世纪，深部油气层的钻探必然会大量增加，抗高温高压的钻井液体系定将受到重视。抗高温高压的降滤失剂、增粘剂、防塌剂、润滑剂、降粘剂等及开发新型油田化学品取代膨润土，从而形成配方简单、性能好的超深井钻井液体系将是开发研究的主要方向。

4.5 保护油气层的暂堵、自动解堵技术

在钻井完井过程中，钻井液必然会对油气层产生损害，因此最佳方案是在钻井过程中快速对油气层近井筒进行暂堵，形成渗透率接近零的暂堵带，完井后，暂堵带能自动解堵，恢复地层的原始渗透率，从而实现了对油气层百分之百的保护。

4.6 甲基葡萄糖苷钻井液

甲基葡萄糖苷钻井液是一种不污染环境的水基钻井液体系。其抑制性能与油基钻井液接近，具有良好的润滑性能和低的滤失量。甲基葡萄糖苷是葡萄糖的衍生物，由淀粉制得，无毒且能生物降解。

4.7 无固相甲酸盐聚合物钻井液

无固相甲酸盐聚合物钻井液是近年来国内外发展起来的一种新型钻井液。该钻井液通过加入不同类型的甲酸盐来调节密度。甲酸钠溶液密度达 1.33 g/cm^3 ，甲酸钾溶液最大密度为 1.59 g/cm^3 ，

甲酸铯溶液密度大 2.3 g/cm^3 ，一般不需要固体加重剂。钻井液流变性能可通过加入聚合物来调整，不需要膨润土。该钻井液体系可避免固相颗粒对油流通道的堵塞，有利于保护油气层。

4.8 有机正电胶 (BPS) 钻井液

该钻井液配方主要由膨润土、BPS、降滤失剂、加重剂、降粘剂等材料组成。BPS 加入后，能提高钻井液的抑制性、润滑性、悬浮性、剪切稀释性。是一种新型保护油气层钻井液体系。

5 新型油田化学品发展趋势

1) 钻井液处理剂的应用首先从改性天然产品开始的。因此，当前研究开发质优价廉的改性天然聚合物钻井液处理剂仍具有广泛的发展前景。钻井液处理剂的性能也将由单一型向多功能型发展。

2) 在钻井液新理论指导下，进行聚合物分子设计，合成新型处理剂，使其满足钻井液新体系对处理剂的要求。如：随着正电性钻井液体系的研究及应用，与其配套的阳离子增粘剂、阳离子抑制剂、阳离子降滤失剂、阳离子润滑防塌剂、阳离子流型调节剂等产品必将得到快速发展。

3) 纳米材料的研究。目前，纳米技术和纳米材料的研究和应用方兴未艾。现在推广应用的正电胶 MMH、有机正电胶 BPS 就是利用纳米材料的性质来改善钻井液的胶体稳定性。为保证正电性钻井液胶体的稳定性，需要开发正电性高、比表面积非常大的增粘剂，该处理剂须通过纳米技术来实现。

4) 研究开发油田化学品专用单体^[7]。为满足油田化学品研究开发的需要，研制专用的化工原料，开发新的单体。针对丙烯酸酯易水解的特性，可开发不易水解的单体，如 N, N-二甲基丙烯酸

胺和乙烯基乙酰胺等。开发价格低廉、接枝效率高的阳离子单体，满足生产阳离子聚合物的需要。

5) 疏水缔合型水溶性聚合物研究^[8]。这是在传统的水溶性聚合物大分子链上引入少量的疏水基团而生成的一种新型聚合物。这种新型聚合物具有较特殊的流变性质。在稀溶液中这类聚合物主要以分子内缔合为主。当聚合物浓度大于临界缔合浓度时，就形成以分子间缔合为主的超大分子结构，形成网状结构，表现出良好的增粘效果。

6) 工业废弃物的综合开发利用。利用工业废料，能制备出不同类型的油田化学品。如，用油脂工业的废料可制备钻井液用润滑剂、三次采油用表面活性剂；用沥青制备钻井液用防塌剂；用化纤废料制备钻井液用降滤失剂、降粘剂；用烯烃生产的副产品，合成适应不同软化点要求的保护油气层油溶性暂堵剂；用纸浆废液制备降粘剂等等。工业废弃物的综合开发利用，能变废为宝，有利于环境保护，有利于降低油田化学品成本。

参考文献

- [1] 孙德军. 一种新型钻井液体系 - MMH 钻井液[J]. 钻井液与完井液, 1991, (1): 23~28
- [2] Crabb, C. R. et al[A], IADC/SPE18482[C], 1989
- [3] US Patent No. 4742133[P]
- [4] 彭振斌, 新型抗盐系列泥浆处理剂的研究[J], 石油勘探技术, 1996, (2): 13
- [5] US Patent No. 4220585[P], 1988
- [6] US Patent No. 4622370[P], 1986
- [7] 王中华, 对中国钻井液处理剂及钻井液体系发展的认识[J], 钻井液与完井液, 2001, 4: 32~35
- [8] 张岩等, 疏水缔合型水溶性聚合物的合成性质与应用[J], 钻井液与完井液, 2001, 2: 44~46

Oilfield Chemical Additives in Drilling: Current Applications & Development Trend

Liu Rushan Su Changming

(Oil Exploration & Development Institute, Sinopec, Beijing 100083, China)

[Abstract] This paper summarizes the current research and applications of oil field chemical additives in drilling fluids, completion fluids, and reservoir protection, and holds the view that the research and applications of the positive ion drilling and completion fluid system should be the development orientation in the future. For the development trend of oilfield chemical additives, it is, guided by new oilfield chemistry theory, to design molecules, develop new-style monomers, synthesize new types of polymers, and develop modified products of multifunctional natural polymers with environmental-amity.

[Key words] oil field additives; drilling & completion fluid; reservoir protection; multifunctional polymers