

◀ 钻井完井 ▶

doi:10.3969/j.issn.1001-0890.2013.04.019

基于乳状液转相技术的钻井液新体系室内研究

任妍君^{1,2}, 蒋官澄^{1,2}, 张 弘^{1,2}, 刘 凡^{1,2}, 张 民^{1,2}

(1. 石油工程教育部重点实验室(中国石油大学(北京)), 北京 102249; 2. 油气资源与探测国家重点实验室(中国石油大学(北京)), 北京 102249)

摘 要:为有效解决油基钻井液应用中存在的固井质量较差、环境污染严重等问题,采用有机胺质子化可逆原理,赋予油基钻井液以乳化相态的可逆性,研制了一套可逆乳化钻井液体系。该钻井液体系的配方为 5[#] 白油+25.0% CaCl₂ 溶液+1.0% 有机土+0.5% 石灰+1.0% 润湿剂 RS+4.0% 乳化剂 ET,油水比为 50:50,密度为 1.2 kg/L。通过室内试验对该钻井液体系进行了全面的性能评价,结果表明,通过酸触相反转和碱触相回转,可实现 W/O 型与 O/W 型间自由转换;且转换前后的钻井液性能良好;破乳电压达 500~900 V,抗温达 180 ℃,高温高压滤失量小于 15 mL,流变性与传统逆乳化钻井液相当,可抗 10% 硫酸钙、20% 钻屑污染,渗透率恢复率和滚动回收率都达 90% 以上,泥饼和含油钻屑更易处理。这说明,研制的可逆乳化钻井液体系兼备油基钻井液和水基钻井液的优点,且各项性能均为优良,能解决常规油基钻井液应用中存在的问题。

关键词:油基钻井液 乳状液转相 储层保护 含油钻屑

中图分类号:TE254⁺.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2013)04-0087-05

Laboratory Study of a Novel Drilling Fluid Based on Emulsion Phase Diversion Technology

Ren Yanjun^{1,2}, Jiang Guancheng^{1,2}, Zhang Hong^{1,2}, Liu Fan^{1,2}, Zhang Min^{1,2}

(1. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering(China University of Petroleum(Beijing)), Beijing, 102249, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting(China University of Petroleum(Beijing)), Beijing, 102249, China)

Abstract: A novel reversible emulsion drilling fluid which is useful in resolving the contradiction between drilling efficiency, cementing and environmental effect has been invented based on the protonation reversibility of amine. The new drilling fluid system has reversible emulsion-phase behavior. The formulation of the reversible emulsion drilling fluid was: 5[#] white oil+25.0% CaCl₂ brine+1.0% organoclay+0.5% lime+4.0% reversible emulsifier ET+1.0% wetting agent RS, oleaginous fluid to non-oleaginous fluid-ratio was 50/50, drilling fluid density was 1.2 kg/L. Comprehensive performance evaluation with laboratory test showed that the new drilling fluid could be readily and reversibly converted from a water-in-oil emulsion to an oil-in-water emulsion and back to a water-in-oil emulsion using an acid-base chemical switch. And before and after converting the emulsion mud maintains good performance, with emulsion-breaking voltage of 500~900 V, resistance to high temperature of 180 ℃, HTHP filter loss of less than 15 mL, rheology comparable with traditional invert emulsion drilling fluid, and resistance to 10% calcium sulfate and 20% cuttings pollution. Additionally, both permeability recovery value and rolling recovery ratio were above 90%, and the filter cake and oily cuttings could be treated easily. This suggests that the reversible invert emulsion drilling fluid has both merits of oil-based fluid and water-based fluid, and all properties are excellent. The reversible invert emulsion drilling fluid is capable of resolving the problems with the application of conventional oil-based drilling fluid.

Key words: oil base drilling fluid; emulsion inverse; formation protection; oily cutting

常规油基钻井液易导致钻屑、地层等的润湿性改变,造成泥饼清除困难、水泥和地层之间胶结弱,乳状液堵塞地层、含油钻屑不易处理、成本高等问题。该类问题严重影响了钻井效率,阻碍了油气资源的勘探开发进程^[1]。一直以来,科研人员只是围绕其造成的负面结果来研究,如研制油基钻井液滤饼解除液^[2-6]及含油钻屑的物理、化学、生物处理技术等^[7-12]。从 20 世纪 90 年代开始,人们开始转变思维,把研究重心转移到改善油基钻井液自身上来,

收稿日期:2012-12-17;改回日期:2013-04-09。

作者简介:任妍君(1984—),女,河南焦作人,2008 年毕业于西安工程大学生物工程专业,在读博士研究生,主要从事油气层损害与保护、油田化学等方面的研究。

联系方式:(010)89732239, shengkaiyanjun@163.com。

基金项目:国家自然科学基金创新研究群体项目“复杂油气井钻井与完井基础研究”(编号:51221003)、国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目“海洋特大位移井水平井钻井液关键技术研究”(编号:2012AA091502)与“致密砂岩气高效钻井与压裂改造关键技术”(编号:2013AA064800)、国家自然科学基金石油化工联合基金重点支持项目“页岩气钻探中的井壁稳定及高效钻井基础研究”(编号:U1262201)资助。

采用低毒合成基替代油基^[13-15],以减小油基钻井液对环境的负面影响,但未能解决钻井效率与固井质量间的矛盾。而要彻底解决油基钻井液使用中可能带来的所有问题,需要找好解决问题的切入点。乳状液转相技术是采用物理(如变温)、化学方法(如调节 pH 值)来实现乳状液由 W/O 型转换为 O/W 型或由 O/W 型转换为 W/O 型,在石油工程领域主要用于原油的开采和输送工艺中^[16],而在钻井液中的应用国内外尚处于起步阶段^[1,17-18]。为此,笔者依据有机胺的质子化可逆原理,采用酸碱触相变技术,将乳状液转相技术和油基钻井液技术结合,赋予油基钻井液体系以新的特点——乳化相态的可逆性,由此既可保留油基钻井液的优点又让其有水基钻井液的性能,为从根本上解决油基钻井液应用中的问题提供了理论依据与技术支持。

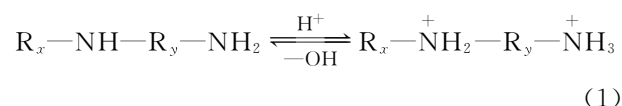
1 可逆乳化钻井液的构建

1.1 可逆乳化剂与润湿剂的优选

选择合适的可逆乳化剂是制备可逆转乳化钻井液的关键。可逆乳化剂可以是有机胺类表面活性剂,在碱性条件下,该类表面活性剂可形成稳定的油包水乳状液;当与酸接触后,有机胺上的 N 原子被质子化,乳化剂 HLB 值增大,形成水包油乳状液^[1]。油基钻井液中润湿剂的 HLB 值一般为 7~9,除具有润湿反转作用外,可用作辅乳化剂以增强乳状液的稳定性^[19]。

笔者将破乳电压、电导率以及水溶性结合起来,衡量体系可否发生相转变,从 Span80、AO-455、BARLOX 12、50 HB-400 等多种表面活性剂中筛选可逆乳化剂。以破乳电压以及老化后的离心分层率为衡量标准,从 L62、1,2 丙二醇、吐温-80 等多种润湿剂中筛选合适的润湿剂。具体试验方法为:采用 5# 白油、25.0% CaCl₂ 溶液、3.0% 乳化剂,油水比 50:50,在 12 000 r/min 转速下搅拌 40 min,制

备 100 mL 油包水乳状液,测试破乳电压,然后滴加 2 mL 20% 的盐酸溶液,继续搅拌 5 min,考察水溶性并测定电导率,筛选出可逆乳化剂 ET。可逆乳化剂 ET 的 HLB 值转换原理可用式(1)表示(式中:1≤x≤3,12≤y≤22;R_x-NH-R_y-NH₂ 的 HLB 值为 3~6,R_x-NH₂⁺-R_y-NH₃⁺ 的 HLB 值为 7~18):



采用 5# 白油、25.0% CaCl₂ 溶液、3.0% 可逆乳化剂 ET、1.0% 润湿剂、1.0% 有机土、0.5% 石灰,油水比 50:50,在 12 000 r/min 转速下搅拌 40 min,制备油包水乳状液,测试破乳电压。然后,在 120 ℃ 下热滚老化 16 h 后观察聚沉现象,并在 10 000 r/min 下离心 15 min,考察离心分层率,筛选出合适的润湿剂 RS。

1.2 可逆乳化剂与润湿剂的性能评价

采用 5# 白油、25.0% CaCl₂ 溶液、3.0% 乳化剂 ET、1.0% 润湿剂 RS、1.0% 有机土、0.5% 石灰,油水比 50:50,制备 100 mL 油包水乳状液。在 120 ℃ 下热滚 16 h,以考察乳状液的乳化性能和抗温性能。往热滚后的油包水乳状液中加入 1~10 mL 20% 的盐酸溶液,在 12 000 r/min 转速下搅拌 20 min,以考察乳状液的酸触相反转性能;继续往成功相反转的加酸乳状液中加入 0.1~1.0 g 氢氧化钠,在 12 000 r/min 转速下搅拌 20 min,然后,在 120 ℃ 下热滚 16 h,以考察乳状液的碱触相回转性能。试验结果见表 1。

油基钻井液的核心问题是,在使用过程中要确保乳状液的稳定性^[19]。由表 1 可知,加入润湿剂 RS 显著改善了乳状液的稳定性和抗温性,在 120 ℃ 下热滚 16 h 后,转相前后油包水乳状液的破乳电压都能维持在 500 V 以上;而稳定性、抗温性的改善也为乳状液相态逆转提供了必要条件。

表 1 可逆乳化剂 ET 乳化形成的乳状液的性能

Table 1 Properties of emulsions emulsified by reversible emulsifier ET

条 件	乳状液 类型	塑性黏度/ (mPa·s)	动切力/ Pa	动塑比	静切力/ Pa	API 滤失 量/mL	高温高压 滤失量/mL	破乳电压/ V	电导率/ (S·m ⁻¹)	pH 值
乳化剂 ET 热滚后	乳状液不稳定,出现分层									
乳化剂 ET 热滚后	W/O	14	2.04	0.15	1.5/2.0	0.2	2	545	0.005	8
乳化剂 ET 酸触相反转	O/W	25	5.10	0.20	3.0/4.5	1.2	6	7	16 000	7
+ 润湿剂 RS 碱触相回转	W/O	17	5.11	0.30	1.5/2.0	0.2	2	561	0.005	9

可逆转乳化钻井液的技术核心在于乳化逆转特性。将油包水乳状液与酸接触,9.5 mL 20%盐酸可使 100 mL 乳状液由 W/O 型转化为 O/W 型,破乳电压由 545 V 降为 7 V,电导率由 0.005 S/m 升至 16 000 S/m,体系表现出良好的水溶性(见图 1)。继续将乳状液与碱接触,0.25 g 氢氧化钠可使 100 mL 乳状液由 O/W 型又恢复到 W/O 型,破乳电压回升至 561 V,体系变得不溶于水(见图 2)。

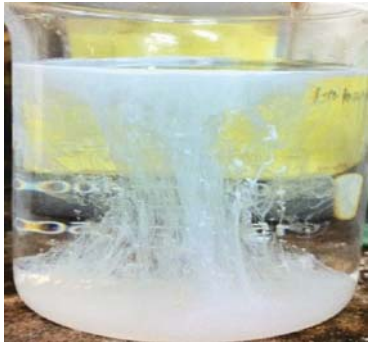


图 1 油包水乳状液酸触后的水溶性
Fig. 1 Water-solubility of W/O emulsion treated with acid trigger

1.2 可逆乳化钻井液配方的确定

基浆配方:5[#]白油+25.0%CaCl₂溶液+1.0%有机土+0.5%石灰+1.0%润湿剂 RS+乳化剂 ET,油水比为 70:30~50:50,设计钻井液密度为 1.20 kg/L。在 120 ℃下热滚 16 h,测定体系的流变

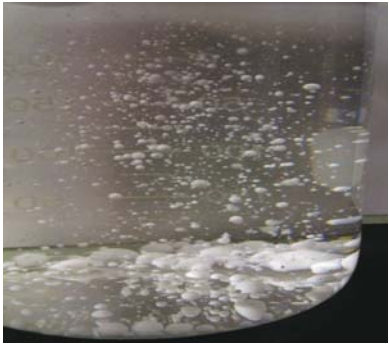


图 2 水包油乳状液碱触后的水溶性
Fig. 2 Water-solubility of O/W emulsion treated with base trigger

性(测试温度为 50 ℃)、滤失性、乳化稳定性和可逆性。改变加重材料、油水比、乳化剂加量,在保证可逆转乳化钻井液具有良好基本性能的前提下,尽量降低油水比,据此确定可逆乳化钻井液的配方为:5[#]白油+25.0%CaCl₂溶液+1.0%有机土+0.5%石灰+4.0%乳化剂 ET+1.0%润湿剂 RS,油水比为 50:50,用重晶石粉加重至密度为 1.20 kg/L,其基本性能见表 2。

由表 2 可知,研制的可逆乳化钻井液具有优良的乳化稳定性、抗温性、滤失性和可逆性。该体系经 120 ℃热滚 16 h 后,破乳电压维持在 750 V 以上,高温高压滤失量低至 6 mL。酸触相变、碱触相变前后,该体系的滤失量都很低,且能维持较好的稳定性和流变性能,能满足钻井工程要求。

表 2 可逆乳化钻井液的基本性能

Table 2 Basic properties of the reversible emulsion drilling fluid

条件	乳状液类型	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	动塑比	静切力/Pa	API 滤失量/mL	高温高压滤失量/mL	泥饼厚度/mm	破乳电压/V	电导率/(S·m ⁻¹)	pH 值
热滚前	W/O	41	11.60	0.28	2.5/3.5				755	0.004	8
热滚后	W/O	40	11.75	0.29	2.5/3.0	0.2	6	2.0	765	0.004	8
酸触相反转	O/W	56	16.35	0.29	4.0/6.0	3.0	12	2.5	4	12 000	7
碱触相回转	W/O	40	15.84	0.40	3.5/6.0	1.6	10	2.5	828	0.003	9

2 可逆乳化钻井液性能评价

采用上述确定的可逆乳化钻井液配方,通过测定其抗温性、抗污染性、抑制性、储层保护性能、含油钻屑分散性,以评价该钻井液在钻井、固井及含油钻屑处理方面的性能。

2.1 抗温性能

可逆乳化钻井液在室温~180 ℃间不同温度下

热滚处理后的稳定性、流变性和滤失性试验结果见表 3。由表 3 可知,从室温到 180 ℃,该可逆乳化钻井液的基本性能变化不大,具有抗 180 ℃高温的良好性能。

2.2 抗污染性能

考察可逆乳化钻井液在盐侵、钻屑污染情况下的稳定性、流变性和滤失性能,结果见表 4。由表 4 可知,可逆转乳化钻井液体系中,加入 1%氯化钠、10%硫酸钙或 20%钻屑后,该钻井液的基本性能未

表3 可逆乳化钻井液的抗温性能

Table 3 Temperature resistance of the reversible emulsion drilling fluid

温度/ ℃	塑性黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	动塑比	静切力/ Pa	高温高压滤 失量/mL	破乳电 压/V
室温	41	11.60	0.28	2.5/3.5		755
120	40	11.75	0.29	2.5/3.0	6	765
160	44	11.24	0.26	2.5/3.0	7	563
180	43	11.24	0.26	2.5/3.0	11	504

表4 可逆乳化钻井液的抗污染性能

Table 4 Contamination resistance of the reversible invert emulsion drilling fluid

污染物 类型	塑性 黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	动塑 比	静切力/ Pa	高温高 压滤失 量/mL	破乳电 压/V
无污染	40	11.75	0.29	2.5/3.0	6	765
NaCl	41	8.69	0.21	2.0/2.5	8	533
CaSO ₄	47	11.24	0.23	5.0/6.0	14	509
钻屑	50	18.90	0.38	5.0/7.0	13	482

发生明显变化,说明该可逆转乳化钻井液具备良好的抗污染性能。

2.3 储层保护性能

采用长度为5.9 cm、直径为2.7 cm、孔隙度为40.1%的岩心对可逆乳化钻井液进行渗透率恢复率测试,测试温度为60℃,压力为3.0 MPa。测试结果显示,污染前岩心的渗透率为184.9 mD,污染后岩心的渗透率为166.3 mD,渗透率恢复率为90.4%。由此可知,该钻井液渗透率恢复率高,具有良好的储层保护性能。

2.4 抑制性能

取哥伦比亚 Villeta 地区埋深4 672 m 的褐色泥岩制成岩样(20目),分别在清水、目前应用于哥伦比亚油田现场的防塌钻井液和可逆转乳化钻井液进行了热滚回收试验(热滚条件:在120℃条件下热滚16 h)。试验结果为:该岩样在清水中、防塌钻井液中和可逆转乳化钻井液中的滚动回收率(40目)分别为43.50%,92.47%和91.94%。由此可见,可逆转乳化钻井液对页岩的剥落分散具有较好的抑制力,只略低于含有更多处理剂的哥伦比亚防塌钻井液。

2.5 清除泥饼性能

将120℃、3.5 MPa条件下滤失得到的可逆转乳化钻井液滤饼(见图3),用200 mL15%盐酸浸泡

20 min,浸泡过程中不断轻摇泥饼,发现泥饼逐渐脱落分散(见图4)。试验表明,相对于常规油基钻井液泥饼,可逆转乳化钻井液的泥饼更容易清除,步骤少,操作简单。



图3 高温高压滤失滤饼

Fig. 3 Filter cake under high temperature and high pressure



图4 滤饼的酸溶性

Fig. 4 Acid solubility of filter cake

2.6 处理含油钻屑的性能

将加有20.0 g页岩钻屑的可逆转乳化钻井液,在120℃温度下热滚1.5 h,分离钻屑并用15%盐酸浸泡3 min后加入200 mL清水,记录含油钻屑完全分散所耗时间,并与常规油基钻井液含油钻屑的处理结果进行对比,结果见表5。

表5 含油钻屑经酸处理后的分散性

Table 5 Dispersibility of cuttings treated with acid

条件	常规油基钻井液	可逆乳化钻井液
未处理	24 h 不分散	24 h 不分散
酸处理	24 h 不分散	5~6 h 完全分散

由表5可知,可逆乳化钻井液与酸接触后,连续相由油相变为水相,使钻屑更容易被水分散。

3 结论与建议

1) 基于乳状液转相技术研制出一种新的钻井液——可逆乳化钻井液,配方为5#白油+25.0%

CaCl₂ 溶液+1.0%有机土+0.5%石灰+4.0%乳化剂 ET+1.0%润湿剂 RS,油水比为 50:50,用重晶石粉加重至密度为 1.20 kg/L。

2) 通过酸碱调控可逆乳化剂的质子化和去质子化,乳化钻井液可实现 W/O 型与 O/W 型的灵活转换,从而兼备了油基钻井液和水基钻井液的优点。

3) 研制的可逆乳化钻井液稳定性良好,破乳电压为 500~900 V,抗温达 180 ℃,高温高压滤失量低于 15 mL;同时,该钻井液具有优异的抗污染、抑制性、储层保护性能,且滤饼易清除、含油钻屑易处理。

4) 可逆乳化钻井液的稳定性、可逆性是该技术的核心,因此,为实现该技术的可调控性及现场应用,还需进一步研究该钻井液的稳定性、逆转机理及相关影响因素。

参 考 文 献

References

- [1] Arvind D P. Reversible invert emulsion drilling fluids: a quantum leap in technology[R]. IADC/SPE 47772, 1998.
- [2] 何健,康毅力,高波. 滤饼返排压力的实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(3): 29-31.
He Jian, Kang Yili, Gao Bo. Experimental study on filter cake pressure during flowback[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(3): 29-31.
- [3] 岳前升,向兴金,舒福昌,等. 水平井裸眼完井条件下的油基钻井液滤饼解除技术[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(3): 32-33.
Yue Qiansheng, Xiang Xingjin, Shu Fuchang, et al. Removing technique of oil based mud cake in open hole completion of horizontal well[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(3): 32-33.
- [4] 彭志刚,冯茜,杨景辉,等. 一种清除钻井液滤饼的新技术[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(5): 22-23.
Peng Zhigang, Feng Qian, Yang Jinghui, et al. A new technology for the removal of mud cake[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009, 26(5): 22-23.
- [5] 李颖颖,徐同台,王海良. 水平井及多分支钻井液滤饼的生物酶清除技术[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(2): 74-77.
Li Yingying, Xu Tongtai, Wang Hailiang. Remove mud cake in horizontal and multi-lateral wells using bio-enzyme[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2010, 27(2): 74-77.
- [6] 袁萍,谢葵,马巍,等. 复合缓释型钻井液滤饼清除剂的研究与应用[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(4): 32-35.
Yuan Ping, Xie Kui, Ma Wei, et al. Study and application of compound sustained-release mud cake scavenger[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2011, 28(4): 32-35.
- [7] Street C G, Guigard S E. Treatment of oil-based drilling waste using supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(6): 26-29.
- [8] Pierce D, Gaddis C, Wood B. Lessons learned from treating 500,000 tons of oil-based drill cuttings on five continents[R]. IADC/SPE 99027, 2006.
- [9] Charles M, Sayle S. Offshore drill cuttings treatment technology evaluation[R]. SPE 126333, 2010.
- [10] Robinson J P, Kingman S W, Snape C E, et al. Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continuous microwave heating[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3): 458-463.
- [11] 谢水祥,蒋官澄,陈勉,等. 利用化学强化分离: 无害化技术处理废弃油基钻井液[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 425-430.
Xie Shuixiang, Jiang Guancheng, Chen Mian, et al. Using chemical strengthening separation: harmless technology for the treatment of waste oil-based drilling fluid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, 5(2): 425-430.
- [12] Rojas-Avelizapa N G, Roldán-Carrullo T, Zegarrra-Martínez H, et al. A field trial for an ex-situ bioremediation of a drilling mud-polluted site[J]. Chemosphere, 2007, 66(9): 1595-1600.
- [13] 李怀科,王楠,田荣剑,等. 气制油合成基钻井液低温高压条件下流变模式研究[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(1): 44-47.
Li Huaik, Wang Nan, Tian Rongjian, et al. Rheological study of GTL based drilling fluids at low temperature and high pressure[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011, 39(1): 44-47.
- [14] 胡友林,乌效鸣,岳前升,等. 深水钻井气制油合成基钻井液室内研究[J]. 石油钻探技术, 2012, 40(6): 38-42.
Hu Youlin, Wu Xiaoming, Yue Qiansheng, et al. Laboratory research on deep water GTL synthetic-based drilling fluid[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2012, 40(6): 38-42.
- [15] 耿铁,张岩,吴彬,等. 新型合成基钻井液体系的研制与应用[J]. 石油天然气学报, 2009, 31(2): 299-300, 321.
Geng Tie, Zhang Yan, Wu Bin, et al. Research on a new synthetic drilling fluid and its application[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31(2): 299-300, 321.
- [16] 李传宪,杨飞. 乳状液的转相特性研究[J]. 化学进展, 2009, 21(6): 1124-1133.
Li Chuanxian, Yang Fei. Phase inversion characteristics of emulsions[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(6): 1124-1133.
- [17] 华桂友,舒福昌,向兴金,等. 可逆转乳钻井液乳化剂的研究[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(10): 5-8.
Hua Guiyou, Shu Fuchang, Xiang Xingjin, et al. Research on emulsifier for reversible emulsion drilling fluid[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2009, 10(10): 5-8.
- [18] 华桂友,舒福昌,向兴金,等. 可逆转油基钻井液体系配制及性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(11): 8-11.
Hua Guiyou, Shu Fuchang, Xiang Xingjin, et al. Preparation and evaluation of the reversible oil based drilling fluid[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2009, 10(11): 8-11.
- [19] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2006: 240-241.
Yan Jienian. Drilling fluid technology[M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 2006: 240-241.

[编辑 令文学]