

pH值对深井泥浆性能的影响及其控制

李 章 禄

(川东钻探公司)

pH值对于深井水基泥浆性能及其稳定性具有重要意义。在高温下, OH^- 浓度对于下列因素能够产生重要影响:

粘土颗粒的分散和聚集, 表面钝化, Na^+ 、 Ca^{2+} 等的比例;

有机处理剂的交联和降解, 吸附基和水化基的比例;

泥、页岩的水化膨胀及井壁的稳定。

pH值过高或过低, 都将对深井水基泥浆性能及井壁的稳定产生不利的影响。从 OH^- 浓度对于粘土颗粒、处理剂、井壁稳定等因素的影响及现场实践结果来看, 深井泥浆的pH值, 一般控制在8.5~10为宜。

pH值对深井泥浆性能的影响

井越深, 温度越高, 个别地层出现温度异常, 见表1。

川东地区部分井实测温度 表 1

井号	测点井深 (米)	温度 (℃)	电测队	备 注
张17	4750	103	法国斯伦贝	
张20	4966	110	谢测井公司	
双 6	4778	183.5	井下作业处	1981年该区 最高井温

井越深, 钻进中遇到各种可溶性盐类侵污的可能性就大。高温引起分子热运动加剧, 使粘土吸附的水膜减薄; 吸附平衡会因温度升高向解吸方向移动, 大量的处理剂分子解吸, 降低了对粘土粒子的保护作用; 高温加速化学反应, 使泥浆对盐类的侵污敏感。

因此, 提高处理剂的抗高温能力是决定深井泥浆性能好坏的关键之一。

针对四川地区的地质特点, 开展以灰岩为主的硬地层的岩石破碎力学和提高其破岩效率的方法的研究, 是一项应当充分重视的基础工作。

展望未来, 提高钻头转速将是大幅度提高钻速的主要技术途径。在这个前提下, 各种类型的井底动力钻具和新的切削型钻头(如目前国外正在发展的PDC钻头)有可能取代转盘钻和牙轮钻头目前所处的主导地位。

采用高寿命的井底动力钻具和新的切削型钻头(并配以适当的钻头水马力能量)不仅能克服转盘钻和牙轮钻头对提高转速的限制, 从而提高机械钻速, 而且还将有利于减少钻头和钻具事故, 减少起下钻时间, 提高纯钻时效, 达到提高钻速、降低成本的最终目标, 这可能成为钻井技术发展到一个新的时期的主要标志。

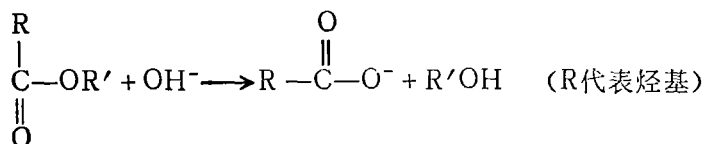
(本文收到日期 1984年5月29日)

泥浆中pH值的变化能够改变有机处理剂对粘土的吸附能力。例如SMP、FCL、ABS、PHP等在粘土上的吸附量,均随pH值的增大而减少。这是由于随着pH值的增大,吸附于粘土颗粒的 OH^- 增多,粘土颗粒所带负电荷因之增加;碱性的升高会引起处理剂分子中的一些吸附基发生反应后生成水化基,如NaC分子中的羧基与 NaOH 反应生成易水化的羧钠基,羧钠基电离的结果,增加了NaC所带负电荷,使之与带负电荷的粘土颗粒之间的静电排斥作用增强,吸附量减少。碱性条件下,FCL、SMP、NaC等分子中存在的各种不饱 和 键和活性基团,在高温下易产生交联,同时也消耗了 OH^- 。 OH^- 的增多还会促进处理剂分子中的醚、酯键断裂和降解,使之减效。虽然处理剂的降解与交联与其具有的基团、键的类型、温度等因素有关,但pH值的变化,对降解与交联的影响是不能等闲视之的。

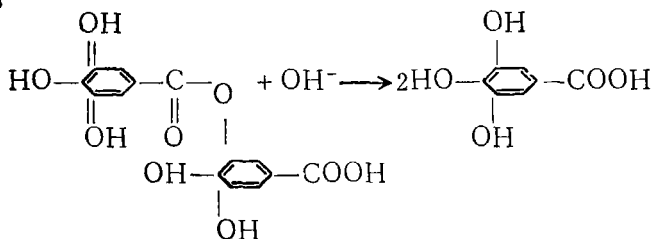
由于泥浆的pH值影响处理剂的效能及粘土颗粒的水化分散,也就改变了整个泥浆体系的抗温、抗盐侵及防塌能力。

1. pH值过高

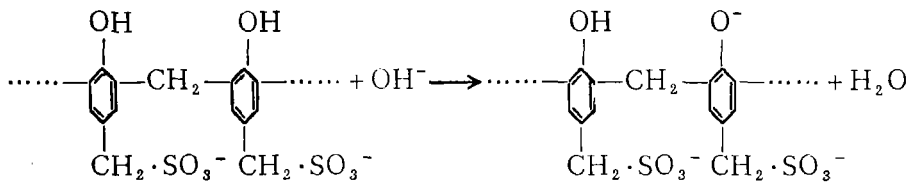
①高pH值、高温可促进具有下列基团的有机处理剂发生水解反应,使处理剂断键。降低处理剂的分子量及吸附于粘土颗粒的能力,降低其抗温能力,使之减效;



②过高的碱性,促进具有“—O—”键的处理剂断键,降低了处理剂的分子量,使之减效;



③使处理剂分子中的吸附基转化为水化基,使处理剂与粘土颗粒之间的吸附降低,导致泥浆失水增大。



泥浆的pH值越高,则上述过程越严重。 OH^- 含量过高,在高温的作用下,促进粘土颗粒的水化分散,导致泥浆的亚甲基兰搬土含量猛升,泥浆的塑性粘度、屈服值、静切力、失水升高,泥饼增厚,泥饼摩擦系数增大,增加了泥饼粘附卡钻的可能性。较大的失水和过高的 OH^- 含量,促进井壁泥、页岩的水化膨胀,导致井壁不稳定。所以,深井泥浆pH值不宜过高。

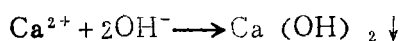
2. pH值过低

若pH低于9，
铁铬盐处理的泥浆
会产生较多气泡，
泥浆比重下降。

低pH使糖类
杂质分解产生气
体，或使比重下
降。

地层的石膏，
岩盐进入泥浆，会
引起pH值下降。
钻石膏层时，由于
井深温度高，石膏
的溶解度大于氢氧
化钙的溶解度（在

60℃、100℃时：石膏的溶解度分别为0.197克/100克水、0.162克/100克水；氢氧化钙的溶解度分别为0.106克/100克水、0.077克/100克水）。石膏侵入泥浆，可与OH⁻反应生成溶解度更小的Ca(OH)₂沉淀：



结果使泥浆的pH值下降，下降得越低，越有利于钙污染，见表2。

在含硫气层钻井时，混入的硫化氢、氧化物等也会使泥浆的pH值下降，失水、粘度和切力上升。随着泥浆pH值的下降，将会加速钻具电化学失重腐蚀，见表3。

所以，控制深井泥浆的pH值，控制氢氧根离子浓度，对于稳定深井泥浆性能是一个极为重要的措施。

稳定深井泥浆pH值的方法

实践证明，单纯靠加入NaOH是不能稳定深井泥浆的pH值的。OH⁻只能增加粘土的负电荷，使吸附阳离子量增大，在高温的作用下，加快了泥浆中各处理剂的化学反应速度和粘土的分散，反过来又加快了OH⁻的消耗，使泥浆的pH值再度下降，见表4。

可以看出，单纯加入NaOH，仅钻进10余米，泥浆pH值即下降。

国外已开始研究用多酚-钾-钠-硅酸盐复合物作为碱度控制剂。使用结果表明，这种碱度控制剂能够有效地降低氢氧根引起

张20井石膏层泥浆性能变化

表 2

井深 (米)	地层	泥 浆 类 型	处理剂	比重	粘度 (秒)	失水 (毫升)	pH	初 切 (毫克/厘米 ²)	终 切 (毫克/厘米 ²)
2884	嘉四	NaC-FCL		1.23	25	4	9	13	20
3121			NaC、FCL	1.25	35	5	8	31	40

卧65井泥浆pH值与腐蚀速度关系

表 3

井 深 (米)	处理情况	泥 浆 类 型	比重	粘度 (秒)	pH	切 力 (毫克/厘米 ²)	腐 蚀 环 腐 蚀 速 度 (毫米/年)
3000~ 3750		Cr-NaC -SMP	1.77	43	9.5	23/40	0.1~0.13
3750.8	海绵铁2.5%		1.81	44	9	30/40	0.22~1.82

张17井泥浆加入NaOH后pH的变化

表 4

井深 (米)	层位	处理情况	比重	粘度 (秒)	失水 (毫升)	pH	切 力 (毫克/厘米 ²)
3875		NaOH 0.2吨	1.62	43	4	9	15/27
3897	飞一段		1.62	48	4	10	16/35
3905			1.62	49	4	9.5	15/33
4036		NaOH 0.4吨	1.59	49	4	10	13/32
4076	长兴组		1.57	49	4	10	15/30
4087			1.59	50	4	9	12/32

井径8½"

泥浆类型NaC-SMP

的粘土的裂解, 少量药品就能控制深井泥浆的pH值。

根据本地区现场实践结果, 在现有条件下, 采用下列方法, 尚可达到稳定pH值, 稳定深井泥浆性能的目的:

1. 在使用NaC、SMT、PHP、SMP等处理的深井泥浆中引入 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等高价金属离子

在深井泥浆中加入红矾钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 它易水解, 在碱液中以 Na^+ 、 CrO_4^{2-} 存在于溶液中。 CrO_4^{2-} 能与泥浆中其它离子发生复杂的氧化还原反应, 铬离子得到电子后生成 Cr^{3+} 。 Cr^{3+} 能与很多有机处理剂螯合, 生成稳定的螯合物。这种稳定的螯合物受温度的影响小, 不易分解, 提高了处理剂的热稳定性。当泥浆中的NaC、SMT、SMP等处理剂中的

吸附基, 如 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 在粘土表面固有的铝离子处以化学键力(如配价键等)

吸附于颗粒表面, 处理剂分子中的水化基如 $-\text{COONa}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ 的水化又给土粒带来水化层。生成螯合物使处理剂的热稳定性提高, 同时, 引入的高价金属离子还可与带负电荷的粘土表面产生牢固吸附。降低了处理剂降解和粘土的高温分散, 也就减少了 OH^- 的消耗, 延缓pH值下降, 见表5。

张18井红矾钠处理泥浆后pH的变化

表 5

井 深 (米)	层 位	处 理 情 况	比重	粘度 (秒)	失水 (毫升)	pH	120℃30分 35公斤/厘米 ²		泥饼摩 擦系数 (60分)	搅 土 含 量 (克/升)	总 矿 化 度 (毫克/升)
							失水	泥饼			
							(毫升)	(毫米)			
3801.39	飞仙关组		1.55	37	4	10					
3833.35	长兴组	$\text{SH}_{2.3}$ 0.16吨, FCL 0.1吨, SMP 0.16吨, 加重	1.65	34	4	10				43	53300
3946.83	长兴组	$\text{SH}_{2.3}$ 0.175吨 SMP 0.1吨	1.60	39	4	9.5					
3981.29	长兴组	NaC 9米 ³	1.60	42	3.5	9					
4118.33	龙潭组	红矾钠0.32吨, NaC 16米 ³ , SMP0.1吨	1.59	47	9.5	9.5	20	3	0.2375	57	48940
4284.00	茅口组	红矾钠0.12吨, NaC20米 ³ , $\text{SH}_{2.3}$ 0.25吨, SMP0.3吨 加重	1.69	48	3.5	9.5	19	3	0.2375	43	57220

2.使用表面活性剂

在深井泥浆中加入非离子型或阴离子型表面活性剂如SPAN—80、OP—10、AS、ABS或它们的混合物，一般加入量为0.2~0.4%，并混油5%左右，对于稳定pH值，改善泥浆性能，有明显的效果。

泥浆加入非离子型表面活性剂，它的极性基与粘土表面的氢氧原子团形成氢键吸附。非极性基则向外定向排列，可在粘土表面形成定向吸附层。拆散了粘土间的网架结构，并形成一种化学薄膜。在NaC、SMP等处理剂的共同作用下，这种化学薄膜有利于控制粘土的高温分散和泥、页岩的水化膨胀，降低OH⁻、Ca²⁺及Na⁺等渗入粘土颗粒，促进表面钝化。

3.使用磺化酚醛树脂

在深井泥浆中加入SMP-1粉剂3~5%或SMP-1水剂5~10%，对于稳定深井泥浆的pH值及性能亦有利。

因为SMP-1分子中的苯环上具有的羟基等，能与粘土表面固有的Al³⁺产生螯合吸附；还能与引入的Cr³⁺、Fe³⁺、Zn²⁺螯合，又与一些基团发生取代反应，从而对于带负电荷的粘土表面，产生牢固的吸附。SMP-1分子中苯环上的强亲水基团：—CH₂SO₃Na的水化则给粘土颗粒边缘带来厚的水化层。由于—CH₂SO₃不易被Ca²⁺、Mg²⁺等沉淀。这样，SMP-1加入泥浆，大大增强了泥浆的热稳定性和抗盐、钙侵的能力；降低泥浆的高温高压失水、泥饼摩擦系数，起到一些阴离子型表面活性剂相类似的作用，使泥浆性能保持稳定，减少了OH⁻的消耗，稳定了深井泥浆的pH值，见表6。

张15井使用SMP稳定泥浆pH值及性能情况 表 6

井 深 (米)	处 理 情 况	比重	粘度 (秒)	失水 (毫升)	pH	120℃ 30分 35公斤/厘米 ²		泥饼摩 擦系数 (60分)	膨 土 含 量 (克/升)	总 矿 化 度 (毫克/升)
						失水	泥饼			
						(毫升)	(毫米)			
4070	SMP-1(干粉)1.021吨 CMC0.05吨	1.86	35	4	9	26	4	0.247	57.2	47600
4215		1.84	30	3.5	9	21	3	0.19	43	

注：泥浆类型Cr—NaC—SMP

若将上述三方面的处理剂综合处理泥浆，则效果更佳，见表7。

实践证明，这样综合处理深井泥浆，不仅pH值稳定，而且有利于保持和改善泥浆性能，防止卡钻事故的发生，能满足深井钻探对泥浆性能的要求。

张20井用红矾钠、SPan-80、SMP-1处理井浆pH值的变化

表 7

井 深 (米)	层 位	泥 浆 类 型	处理剂 比 例	比 重	粘 度 (秒)	失 水 (毫升)	pH	120℃ 30分 35公斤/厘米 ²		泥饼摩 擦系数 (60分)	土 含 量 (克/升)	总 矿 化 度 (毫克/升)
								失 水	泥 饼			
								(毫升)	(毫米)			
2763.20 ~3239.23	嘉四~ 嘉三段	NaC- FCL	NaC: 白土泥浆 =0.7:1, CMC 0.4%, FCL 0.2%	1.19 ~1.32	27 ~45	3~5	7~0					
~4139.68	~飞仙 关组	Cr-NaC -SMP	SMP-1 4% 红矾钠 0.5%, NaC: 白土泥浆 =0.6:1, SPan-80 0.3%, 柴油4%	1.47 ~1.51	36 ~50	3~4	9~10	14	2	0.19	50	62900
~4970.50	~石炭 系	Cr-NaC -SMP	NaC: 白土泥浆 =0.6:1 红矾钠 0.6%, SPan-80 0.35%, 柴油6%, SMP-1 5%, PHP 0.2%	1.43 ~1.54	37 ~53	3~4	9~10	8	1.5	0.2185	43	66200

参 考 文 献

- [1] 陈乐亮节译 氢氧根对页岩控制的影响 《石油钻采工艺》 1982年第2期
 [2] 武汉大学等五校编《分析化学》 1978年9月
 [3] 华东石油学院泥浆研究室 《胶化基础与泥浆》 1980年6月
 [4] 四川石油管理局、西南石油学院编 《钻井测试手册》 石油化学工业出版社 1978年6月
 [5] 吉林师范大学等五院校合编《有机化学》

(本文收到日期 1983年3月18日)

自流井气田的早期开发

宋良曦

在天然气工业史上,自流井气田的早期开发,占有重要地位。本文引用大量史实,阐述了自流井气田的早期开发历史和开采技术,以及著名天然气井的生产概况,以供人们借鉴和参考。

《天然气工业》第4卷第4期 1984

Early Development of Ziliujing Gas Field

Song Liangxi

The early development of Ziliujing gas field occupies an important place in natural gas industry history.

In this paper, a lot of historical facts are quoted to describe the early development history, production technology and the producing cases of some well known gas wells in this field, so as to be for somebody's reference.

NGI Vol.4 No.4 1984

阻力平方区指数式产气方程的渗流系数

彭文雄

本文根据渗流力学理论推导出过渡区和阻力平方区的指数式渗流系数的关系式,并提出气井的稳定试井获得二个产气方程(分别代表过渡区与阻力平方区)的可能性,指出在运用指数式(或二项式)产气方程推算无阻流量时,应注意其适用范围。

《天然气工业》第4卷第4期 1984

Filtration Coefficient of Gas Production Exponential Equation in Square Resistance Region

Peng Wenxiong

According to the theory of the filtration mechanics, the relation of filtration coefficient of exponential equation in square resistance region and transition region is derived in this paper, and the possibility of using the steady state well test to obtain two production equations (represent transition and square resistance region respectively) is presented. It is pointed out that it must pay attention to the applicable extent in calculation of open flow using the exponential or binomial equation of gas production.

NGI Vol.4 No.4 1984

提高四川钻井速度的技术途径

杨勋尧

文章指出提高四川钻井速度、降低钻井成本的主攻方向是提高机械钻速。通过降低泥浆比重,提高钻头水马力、钻压和转速以及采用系统方法实现平衡压力钻井等措施,可使机械钻速明显提高,特别是采用综合性的措施将收到更加显著的效果。

《天然气工业》第4卷第4期 1984

Technical Way for Raising Drilling Speed in Sichuan

Yang Xunyao

This work points out that the main direction of attack for raising drilling speed and reducing drilling cost in Sichuan is increasing the penetration rate. The penetration rate can be obviously increased by reducing the mud weight, increasing the hydraulic horse-power of bit, the weight on the bit and drilling speed, as well as realizing balance pressure drilling through adopting system method. Especially, the notable results can be obtained by adopting multiple measures.

NGI Vol.4 No.4 1984

pH值对深井泥浆性能的影响及其控制

李章禄

本文分析了pH值对深井水基泥浆性能及其稳定性的影响,介绍了控制深井泥浆pH值的方法以及现场使用效果。

《天然气工业》第4卷第4期 1984

Influence of pH on the Deep Well Mud Performance and Its Control

Li Zhanglu

This work analyzes the influence of pH on the performance and stabilization of water-based mud for deep wells and describes the method of controlling its pH and the use results at well-site.

NGI Vol.4 No.4 1984

川6''-Z YGM取心工具

何光荣

“Z YGM”是汉字拼音缩写,意即“长筒油润滑刚性满眼稳定”取心工具。本文主要介绍工具设计结构特点、作用及现场使用效果。

《天然气工业》第4卷第4期 1984