

甲酸铯盐水与钻井液处理剂配伍性研究

史凯娇¹ 徐同台² 臧伟伟^{1,2}

1. 中国石油大学石油工程教育部重点实验室 2. 北京石大胡杨石油科技发展有限公司

史凯娇等. 甲酸铯盐水与钻井液处理剂配伍性研究. 天然气工业, 2010, 30(12): 72-76.

摘要 甲酸盐钻井液体系早已在国内外广泛使用, 目前我国主要使用甲酸钾和甲酸钠钻井液体系, 而对甲酸盐的另一种稀有金属盐——甲酸铯体系则尚未见到进行现场应用以及与钻井液中增黏剂、降滤失剂等处理剂配伍性研究的报道。为研制甲酸铯钻井液体系, 并为优选合适的甲酸铯钻井液处理剂提供依据, 进行了一系列甲酸铯盐水与钻井液的增黏剂、降滤失剂配伍性实验研究; 考察了甲酸铯盐水与增黏剂、降滤失剂的配伍效果并对配伍后的性能进行了实验评价。结果表明: 黄原胶、Antisol FL-10、Dristemp 及 ExStar HT 与甲酸铯盐水具有较好的配伍性, 可用于甲酸铯钻井液体系; 而 Driscal-D 在甲酸铯盐水中发生交联成片状, 配伍性较差。

关键词 甲酸铯 处理剂 配伍性 钻井液 不同密度 抗高温聚合物 实验评价

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2010.12.018

甲酸铯是一种稀有金属盐, 其水溶液密度高, 晶体结构特殊, 在国外主要应用于无黏土相高密度钻井液中, 尤其是在高温高压钻井作业中, 其优势更为明显: 甲酸铯的低固相或无固相钻井液具有黏度低、热稳定性好、无腐蚀性、无储层损害、环境影响低等特点^[1-2]; 能有效提高机械钻速速度, 减少钻进过程的风险, 避免额外的井控措施, 减少流程检查, 保持了井底清洁; 大大提高了勘探、开发综合经济效益^[3]。1999 年被应用以来, 已经有超过 220 口高温高压井成功使用甲酸铯钻井液和完井液^[4], 但在我国还尚未见到关于甲酸铯钻井液体系研究和现场应用的报道。为了研制甲酸铯钻井液体系, 对甲酸铯盐水与钻井液中常用的增黏剂、降滤失剂进行了配伍性实验, 以期优选出适合在甲酸铯盐水钻井液中使用的处理剂。

1 实验方法

1.1 样品与仪器

实验中使用的样品与仪器及其来源如表 1 所示。

1.2 内容与方法

1) 流变性能测试。按照 GB/T 16783.1—2006 流变性能测试标准的操作步骤, 测定配制溶液 600

表 1 实验样品与仪器名称及其来源表

样品与仪器名称	来源
DrisTemp	雪佛龙菲利普斯化工有限公司
Driscal-D	雪佛龙菲利普斯化工有限公司
黄原胶-XCTD	开平联技化工有限公司
密度为 2.2 g/cm ³ 甲酸铯盐水	卡博特特种液体公司提供
抗高温淀粉 ExStar HT	卡博特特种液体公司提供
超低黏聚阴离子纤维素 Antisol FL-10	卡博特特种液体公司提供
ZNN2D6S 型 6 速旋转黏度计	青岛海通达专用仪器厂
ZNS21 型钻井液失水量测定仪	青岛海通达专用仪器厂

r/min、300 r/min、200 r/min、100 r/min、6 r/min、3 r/min 读数。

2) API 滤失量的测定。按照 GB/T 16783.1—2006 API 滤失量测试标准的操作步骤, 测定配制溶液 30 min 的滤失量。

3) 热稳定性性能。将配制的溶液在 150 °C 老化 16 h 后, 按照流变性能测试标准的操作步骤测其流变性能。

2 实验结果与讨论

2.1 甲酸铯盐水与增黏剂配伍性

黄原胶是钻井液和完井液中常用的增黏剂, 是具

有“五糖重复单元”的结构聚合体,黄原胶特殊分子结构使其不仅具有良好的增黏作用还具有独特的流变性和剪切稀释性能^[5-6],故其在钻井液中有广泛的应用。以 XCTD 为研究对象,在密度分别为 1.50 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 的甲酸铯盐水中加入

XCTD 配制成不同浓度的溶液并对其性能进行评价。

2.1.1 流变性能的评价

对 XCTD 与甲酸铯盐水配制的不同浓度和不同密度的溶液进行流变性能评价,XCTD 含量对不同密度的甲酸铯溶液的影响结果如图 1 所示。

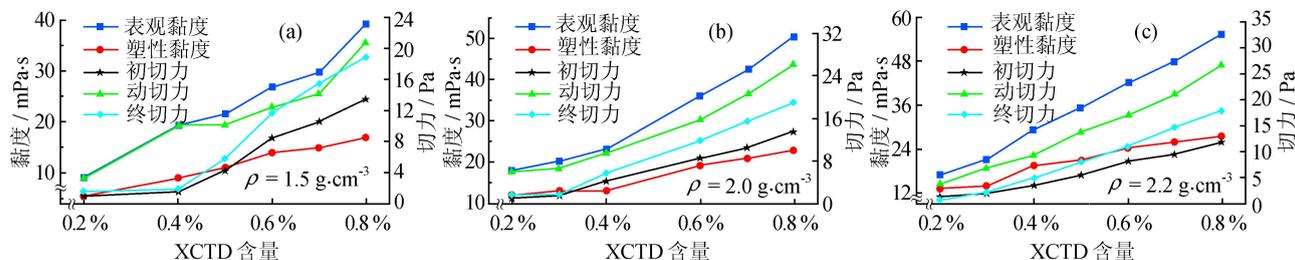


图 1 XCTD 含量对不同密度的甲酸铯溶液性能的影响图

由图 1 可见,不同密度的甲酸铯盐水溶液的表现黏度、塑性黏度、动切力、初切力、终切力都随 XCTD 含量的增加而增大;在相同 XCTD 含量下,溶液流变性能(表现黏度、塑性黏度、动切力)随着甲酸铯密度的增加而增大,说明 XCTD 在甲酸铯盐水中起到提黏、提高动塑比、提高初切力和终切力的作用。

2.1.2 API 滤失量测定

由图 2 可以看出,密度分别为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水溶液 API 滤失量随着 XCTD 含量的增加而降低,在密度为 1.5 g/cm^3 甲酸铯盐水中,随着 XCTD 含量的增加,溶液 API 滤失量降低幅度较大;在密度为 2.00 g/cm^3 甲酸铯盐水中,随着 XCTD 含量的增加,溶液 API 滤失量降低的幅度则较小。说明黄原胶的在起到增黏作用的同时,也具有降滤失的作用;在高密度甲酸铯盐水中 XCTD 降滤失效果要好于在低密度甲酸铯盐水中。在不同密度的甲酸铯盐水中添加同量的 XCTD,溶液 API 滤失量随着甲酸铯盐水密度的增加而降低。

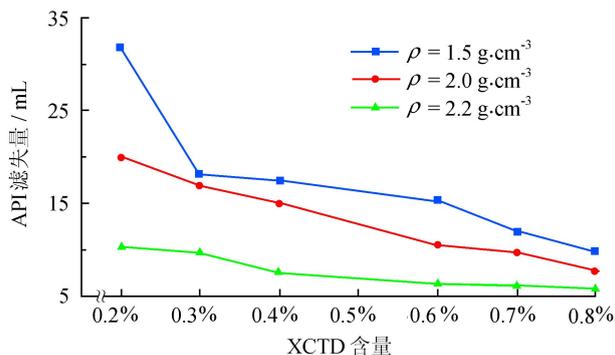


图 2 不同密度甲酸铯溶液随 XCTD 含量增加 API 滤失量变化图

2.1.3 XCTD 与甲酸铯盐水复配后热稳定性

分别在密度为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水中加入 0.8% XCTD 配制成溶液, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 热滚老化 24 h ,考察复配后溶液热稳定性,结果如表 2 所示。

表 2 XCTD 与不同密度的甲酸铯盐水配制的溶液热稳定性表

甲酸铯 密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	表现 黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	塑性 黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	动切力/ Pa	初切力/ Pa	终切力/ Pa	老化条件
0.00	55	20	35	14	17	常温
0.00	15	6	7	4.25	5.5	$150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 24 h
1.50	40	17	23	10.5	15	常温
1.50	25	10	15	5.25	6	$150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 24 h
2.00	51	23	26	13.5	19	常温
2.00	35	15	20	12	15	$150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 24 h
2.20	56	27.5	28.5	12	18	常温
2.20	37	17.5	19.5	9.5	13.5	$150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 24 h

由表 2 可以看出, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 老化后溶液的表现黏度、塑性黏度和动切力等流变性能比热滚前降低,但各密度溶液流变性能下降幅度接近,仍能起到提黏的作用。说明在高温情况下溶液中的黄原胶发生降解和构象发生变化导致性能下降。 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温老化后,水溶液中的黄原胶的黏度基本消失,而甲酸铯盐水中的黄原胶黏度下降较小,这由于甲酸铯盐水提高了黄原胶的转换温度,防止了黄原胶从有序到无序的构象变化。

同时甲酸根阴离子是一种抗氧化剂,很好快速清除自由的氢氧基团^[7],在一定程度上防止了 XCTD 发生高温氧化降解。黄原胶与不同密度甲酸铯盐水复配,高温老化后流变性能(表现黏度、塑性黏度)随密度

的增加而增大。

实验结果表明 XCTD 在不同密度的甲酸铯盐水中能完全溶解,具有增黏、提高切力和降滤失的作用,与甲酸铯盐水具有较好的配伍性能。

2.2 甲酸铯盐水与降滤失剂配伍性

低黏聚阴离子纤维素(Antisol FL-10)、抗高温淀粉(Exstar HT)DrisTemp 和 Driscal-D 是水基钻井液中常用的降滤失处理剂。

2.2.1 超低黏聚阴离子纤维素 Antisol FL-10

超低黏聚阴离子纤维素(Antisol FL-10),是一种

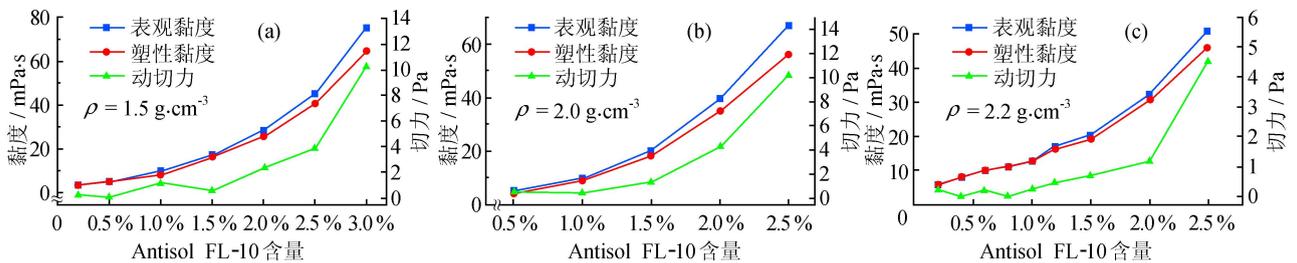


图3 Antisol FL-10 含量对不同密度甲酸铯溶液性能的影响图

着 Antisol FL-10 含量的增加,其表观黏度、塑性黏度、动切力的变化趋势一致,随着含量的增加而增大;初切力和终切力为 0,不随含量的变化而变化。溶液流变性能(表观黏度、塑性黏度、动切力)随甲酸铯盐水密度的增大而增大。说明 Antisol FL-10 和甲酸铯盐水具有较好配伍性并且起到提黏,但对改变体系触变性作用不大。

2.2.1.2 API 滤失量测定

由图 4 可以看出,密度分别为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水溶液 API 滤失量随着 Antisol FL-10 含量的增加而降低。在不同密度的甲酸铯盐水中添加同量的 Antisol FL-10,溶液 API 滤失量随着甲酸铯盐水密度的增加而下降。Antisol FL-

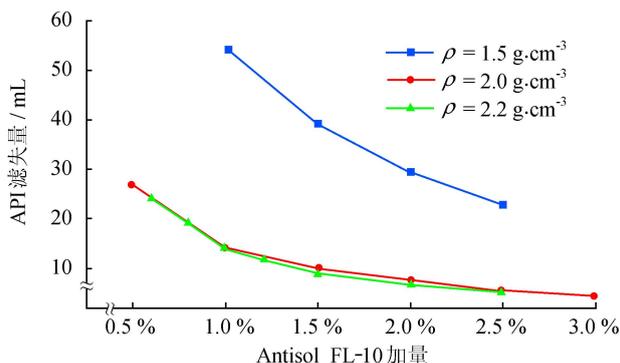


图4 不同密度甲酸铯盐水随 Antisol FL-10 含量增加 API 滤失量变化图

在水基钻井液中使用的高效降滤失剂,该剂形成的泥饼质量好、坚韧。以 Antisol FL-10 为研究对象,在密度为 1.50 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 的甲酸铯盐水中加入 Antisol FL-10 配制成不同浓度的溶液并对其性能进行评价。

2.2.1.1 流变性能的评价

对 Antisol FL-10 与甲酸铯盐水配制的不同浓度和不同密度的溶液进行流变性能评价, Antisol FL-10 含量对不同密度甲酸铯溶液的影响结果如图 3 所示。

由图3可以看出,不同密度的甲酸铯盐水溶液随

10 的含量为 1.5% 时,密度为 1.5 g/cm^3 甲酸铯盐水的 API 滤失量高达 39 mL;而 2.00 g/cm^3 甲酸铯盐水的 API 滤失量为 11 mL;密度为 2.00 g/cm^3 甲酸铯盐水与密度为 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水的 API 滤失量接近。说明 Antisol FL-10 在高密度甲酸铯盐水里的降滤失效果好与在低密度甲酸铯盐水里。

2.2.1.3 Antisol FL-10 与甲酸铯盐水复配后热稳定性

分别在密度为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水中加入 2.5% Antisol FL-10 配制成溶液, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 热滚老化 24 h,考察复配后溶液热稳定性,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 老化后溶液的表现黏度、塑性黏度和动切力等流变性能比老化前增加, API 滤失量也比老化前降低。在常温情况下 Antisol FL-10 在甲酸铯盐水中不能完全的溶解、分散,高温老化后 Antisol FL-10 能够完全的溶解分散。Antisol FL-10 与不同密度甲酸铯盐水复配,高温老化后表现黏度、塑性黏度和 API 滤失量随密度的增加而减小。由此说明高温后 Antisol FL-10 在低密度盐水中分散性好,而在高密度甲酸铯盐水里的降滤失效果好。

实验结果表明 Antisol FL-10 在甲酸铯盐水中具有很好的控制滤失,而且具有一定的增黏的作用。与甲酸铯盐水具有较好配伍性。

表 3 Antisol FL-10 与不同密度的甲酸铯盐水配制溶液的热稳定性表

甲酸铯密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	表观黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	塑性黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	动切力/ Pa	初切力/ Pa	终切力/ Pa	API 滤失量/ mL	老化条件
1.50	67	10	56.5	0	0	22.7	常温
1.50	119	32	86	0	0	10	150 °C、24 h
2.00	59	7.5	51.5	0	0	5.4	常温
2.00	97	20	77	0	0	4	150 °C、24 h
2.20	51	4.6	46.5	0	0	5	常温
2.20	71	9.1	61	0	0	3.6	150 °C、24 h

2.2.2 抗高温淀粉 ExStar HT

ExStar HT 是一种抗高温淀粉,在水基钻井完井液中主要起控制滤失量和增强流变性的作用。该剂经过活化改性,与盐水体系的协同效应更为明显。加入 ExStar HT 能增加钻井液黏度,减少了昂贵的生物聚合物的含量。分别在密度为 1.50 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3

cm^3 、 2.20 g/cm^3 的甲酸铯盐水中加入 ExStar HT 配制成不同浓度的溶液并其性能进行评价。

2.2.2.1 流变性能评价

对 ExStar HT 与甲酸铯盐水配制的不同浓度和不同密度的溶液进行流变性能评价,ExStar HT 含量对不同密度甲酸铯溶液性能的影响结果如图 5 所示。

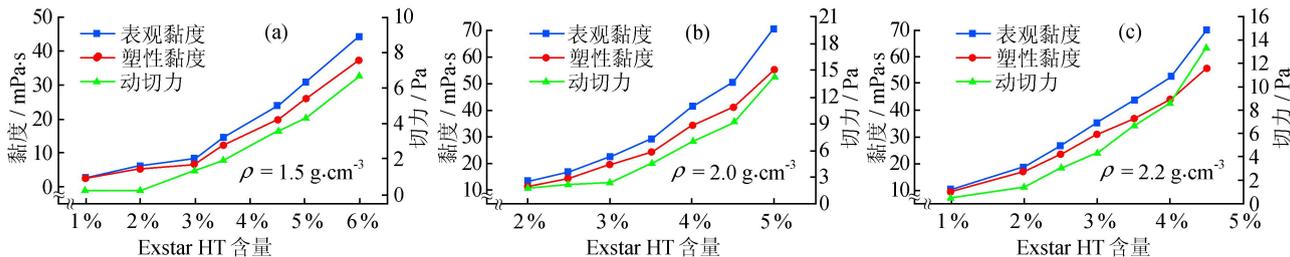


图 5 ExStar HT 含量对不同密度甲酸铯溶液性能的影响图

由图 5 可以看出,ExStar HT 在甲酸铯溶液中对表观黏度、塑性黏度、动切力的变化与 Antisol FL-10 相似,随 ExStar HT 含量增加而增大,初切力和终切力为 0。

2.2.2.2 API 滤失量测定

由图 6 可以看出,密度分别为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水溶液 API 滤失量随 Exstar HT 含量的增加而降低,滤失作用和 Antisol FL-10 相比略差。加入同量 Exstar HT 的甲酸铯盐水溶液的 API 滤失量随甲酸铯盐水密度的增加而降低。

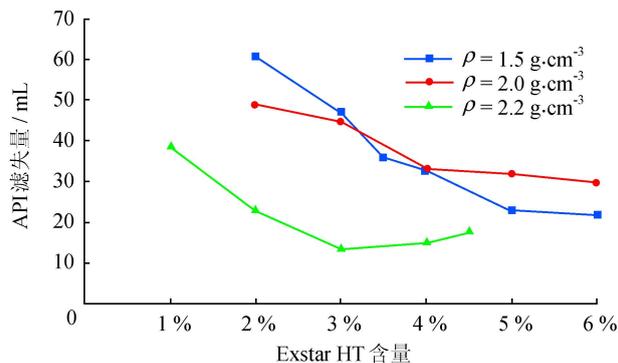


图 6 不同密度甲酸铯盐水随 Exstar HT 含量增加 API 滤失量变化图

2.2.2.3 Exstar HT 与甲酸铯盐水复配后热稳定性

分别在密度为 1.5 g/cm^3 、 2.00 g/cm^3 、 2.20 g/cm^3 甲酸铯盐水中加入 4% Exstar HT 配制成溶液,150 °C 热滚老化 24 h 考察复配后溶液热稳定性,结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,溶液的表观黏度、塑性黏度和动切力等流变性能在老化前后变化不大,表观黏度略有增加,而塑性黏度降低;API 滤失量老化前后变化不

大。老化后出现糊状物并存在泡沫,放置一段时间后,泡沫消失。说明高温老化后 Exstar HT 发生结构的改变从而导致塑性黏度下降。

实验结果表明 Exstar HT 在不同密度的甲酸铯盐水中能完全溶解,具有增黏和降滤失的作用,与甲酸铯盐水具有较好的配伍性能。

表4 Estarx HT与不同密度的甲酸铯盐水配制溶液的热稳定性表

甲酸铯密度/ g·cm ⁻³	表观黏度/ mPa·s	塑性黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	初切力/ Pa	终切力/ Pa	API滤失量/ mL	老化条件
1.5	44.5	6.72	37.5	0	0	33	常温
1.5	52	17	34	0	0	28	150℃、24 h
2.2	70	13	56	0	0	15.5	常温
2.2	84	28	55	0	0	11	150℃、24 h

2.2.3 Driscal-D与Dristemp

Driscal-D和Dristemp均是用于高温高压水基钻井液中控制滤失量的低黏度聚合物,故以Driscal-D与Dristemp为研究对象,研究与甲酸铯盐水的配伍性。在常温情况下Driscal-D与Dristemp在水中具有较好的溶解分散性并溶解成糊状,起到一定的增黏作用。而在甲酸铯盐水中不溶,在搅拌溶解过程中呈颗粒状浮在表面。Dristemp的甲酸铯盐水溶液在高速搅拌的情况下产生大量气泡。进行高温(180℃)老化后,Driscal-D依然与甲酸铯盐水不溶并且交联呈片状,浮在甲酸铯溶液上。而Dristemp完全溶于甲酸铯盐水中,具有一定的黏度。

对两种聚合物进行了红外光谱和分子量的测定,从红外谱图可知,Driscal-D和Dristemp具有相似的红外谱图,说明两个聚合物具有相同的分子基团,从分子量报告中可知,Driscal-D分子量大于Dristemp,导致其在甲酸铯盐水中不能完全溶解并发生交联。

对密度为2.0 g/cm³的甲酸铯盐水中添加2.5% Dristemp配制成溶液,并对溶液性能进行评价(表5)。从表5可知,高温老化后,Dristemp完全溶解在甲酸铯盐水中,具有较好的流变性能和降滤失作用。

表5 Dristemp与密度为2.0 g/cm³的甲酸铯盐水配伍后性能表

性能	老化条件	
	25℃	180℃、16 h
表观黏度/mPa·s	9.5	63.5
塑性黏度/mPa·s	9	54
动切力/Pa	0.48	9.12
初切力/Pa	0	0
终切力/Pa	0	0
API滤失量/mL	>100	6

综上所述,Dristemp在高温情况下溶于甲酸铯盐水中可用于甲酸铯钻井液中,而Driscal-D与甲酸铯盐水配伍性差,不能应用于甲酸铯钻井液中。

3 结论

1)甲酸铯盐水与黄原胶、淀粉、超低黏聚阴离子纤维素、抗高温聚合物具有较好的配伍性。

2)黄原胶XCTD在甲酸铯盐水中,老化后表观黏度、塑性黏度、动切力流变性能比老化前降低;Antisol FL-10和Dristemp在甲酸铯盐水中的表观黏度、塑性黏度、动切力流变性能比老化前增加,老化前Dristemp没有增黏作用;Exstar HT在甲酸铯盐水中的表观黏度、塑性黏度、动切力流变性能老化前后变化不大。

3)在甲酸铯钻井液中主要的是降滤失剂、提黏剂等,处理剂的性能直接关系到甲酸铯钻井液的性能。

参考文献

- [1] DOWNS J D, HOWARD S K, CARNEGIE A. Improving hydrocarbon production rates through the use of formate fluids - A review [C]// paper 97694-MS presented at the SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific, 5-6 December 2005, Kuala Lumpur, Malaysia. Kuala Lumpur;SPE,2005.
- [2] 刘程,李锐,张光华,等.新型无固相钻井液体系研究新进展[J].天然气工业,2009,29(11):64-66.
- [3] 徐同台,赵忠举,袁春.国内外钻井液技术新进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):1-10.
- [4] HOWARD S K, DOWNS J D. Hydrothermal chemistry of formate brines and its impact on corrosion in HPHT wells [C]// paper 114111-MS presented at the SPE International Oilfield Corrosion Conference, 27 May 2008, Aberdeen, UK. London;SPE,2008.
- [5] 唐中山,苏红军,徐世艾.黄原胶流变学性质的实验研究[J].烟台大学学报:自然科学与工程版,2008,21(2):130-133.
- [6] 赵向阳,张洁,尤源.钻井液黄原胶胶液的流变特性研究[J].天然气工业,2007,27(3):72-74.
- [7] HOWARD S K, HOUBEN R J H, VAN OORT E, et al. Formate drilling and completion fluids - Technical manual [R]. Hague, Netherlands: Shell Report SIEP 96-5091, 1996.