

文章编号:1673-5005(2021)01-0127-10 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2021.01.015

不同驱动力条件下改性淀粉、羧甲基纤维素钠和黄原胶对水合物形成的影响

王 韧^{1,2}, 孙金声^{1,2,3}, 孙慧翠⁴, 张 凌⁴,
史晓梅¹, 王金堂³, 郭东东⁴, 张 洁¹

(1. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206; 2. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580; 3. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580;
4. 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要: 研究不同温压条件下加量(质量分数)为0.1%~0.5%的改性淀粉、羧甲基纤维素钠(CMC)和黄原胶(XC)对CH₄水合物形成影响。结果表明,3种增黏剂通过对体系中水分子的束缚,不同程度地抑制了水合物的成核及生长;驱动力较弱时,CMC加量达到或超过0.3%后几乎彻底抑制了水合物的形成,XC加量达到0.3%时同样可实现这一抑制效果,但随着XC加量继续增大,受其发泡性及稳泡性较强影响,水合物抑制能力有所弱化,与CMC和XC相比,改性淀粉的水合物抑制性相对较弱;驱动力较强时,3种增黏剂可微弱减缓水合物的形成速率,且XC因其在水溶液中空间结构更复杂,能束缚更多水分子,抑制效果最佳;温度为5~20℃条件下,XC提黏能力较强,且在低温条件下其水溶液的流变性具有较强的可控性,更适用于水合物钻井液体系。

关键词: 水合物; 钻井液增黏剂; 驱动力; 水合物抑制性; 介观结构; 影响机制

中图分类号: TE 254 **文献标志码:** A

引用格式: 王韧,孙金声,孙慧翠,等. 不同驱动力条件下改性淀粉、羧甲基纤维素钠和黄原胶对水合物形成的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2021,45(1):127-136.

WANG Ren, SUN Jinsheng, SUN Huicui, et al. Effects of modified starch, CMC and XC on hydrate formation under different driving forces[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(1): 127-136.

Effects of modified starch, CMC and XC on hydrate formation under different driving forces

WANG Ren^{1,2}, SUN Jinsheng^{1,2,3}, SUN Huicui⁴, ZHANG Ling⁴, SHI Xiaomei¹,
WANG Jintang³, GUO Dongdong⁴, ZHANG Jie¹

(1. CNPC Engineering Technology R & D Company Limited, Beijing 102206, China;

2. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)),
Ministry of Education, Qingdao 266580, China;

3. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

4. Faculty of Engineering in China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The effects of 0.1%–0.5% modified starch, CMC and XC on CH₄ hydrate formation under different temperature and pressure conditions were studied. It is found that three thickeners inhibit the nucleation and growth of hydrate with differ-

收稿日期:2020-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51991361,41902323); 中国石油天然气集团有限公司直属院所基础研究和战略储备技术研究基金项目(2019D-5008-02); 青岛市科技计划项目(18-1-2-15-zhc); 非常规油气开发教育部重点实验室开放基金资助项目及中央高校基本科研业务费专项(19CX05005A-7)

第一作者: 王韧(1987-),男,高级工程师,博士,研究方向为天然气水合物勘探与开发。E-mail: wangrdr@cnpc.com.cn.

通信作者: 孙金声(1965-),男,教授级高级工程师,中国工程院院士,研究方向为油气井工程。E-mail: sunjdsri@cnpc.com.cn.

ent degrees by binding water molecules in the system. When the driving force is weak, hydrate formation is almost completely inhibited when CMC dosage reaches or exceeds 0.3%. When XC dosage reaches 0.3%, the same inhibition effect can be achieved. However, with the increase of XC dosage, the hydrate inhibition ability is weakened due to its strong foaming and foam stability. Compared with CMC and XC, the hydrate inhibition ability of modified starch is relatively weak. When the driving force is strong, the three thickeners can slightly slow down the formation rate of hydrate, and XC shows the best inhibition effect because of its more complex spatial structure in aqueous solution, which can bind more water molecules. The results show that the viscosity of XC is strong and the rheological property of its aqueous solution is controllable at low temperature of 5–20 °C, which is more suitable for hydrate drilling fluid system.

Keywords: hydrate; drilling fluid thickener; driving force; hydrate inhibition; meso-structure; influence mechanism

天然气水合物是一种潜力巨大的新型替代能源^[1]。冻土及海洋区域天然气水合物的勘探与开发备受关注^[2-3]。水合物钻井过程中浅层气及钻穿储层时水合物的分解气会侵入钻井液^[5-6],在改变钻井液性能的同时还促使水合物形成和聚集于井内,进而诱发安全隐患^[5-8]。水合物钻井为抑制储层中水合物的分解,需对井内泵入温度较低的钻井液^[9],但低温钻井液进入井筒后会与井下钻具及地层进行热量交换,致使其始终处于变温状态,而钻井液温度的变化又会对其流变性产生影响^[9],所以水合物钻井液在具有良好水合物抑制性的同时,其流变性在较大幅度的变温条件下需兼具良好的可控性,而这又与所选用的增黏剂密切相关^[10]。对于钻井液增黏剂对水合物形成影响^[11-15],多数研究是在某一个驱动力条件下进行钻井液增黏剂的水合物抑制性评价,笔者在不同实验条件下研究加量(质量分数)为0.1%~0.5%的改性淀粉、羧甲基纤维素钠(CMC)和黄原胶(XC)对CH₄水合

物形成的影响,结合溶液介观结构特征,采用多种实验方法、多角度揭示影响机制;综合考虑3种增黏剂的提黏效果及变温条件下(5~20 °C)水溶液流变性的变化,分析3种增黏剂在不同钻井液体系中的适用情况。

1 实验

1.1 实验材料与装置

实验材料包括中轩生化股份有限公司生产的改性淀粉和XC、国药集团化学试剂有限公司生产的高黏CMC、武汉纽瑞德特种气体有限公司生产的CH₄气体(纯度高于99.9%)以及实验室自制蒸馏水。水合物形成模拟实验使用HCSHW-I型多功能水合物反应模拟装置完成(图1);介观结构观测实验需先利用LGJ-10D型冷冻干燥机制备溶液冻干样品,再利用Phenom pro型台式扫描电子显微镜进行观测。

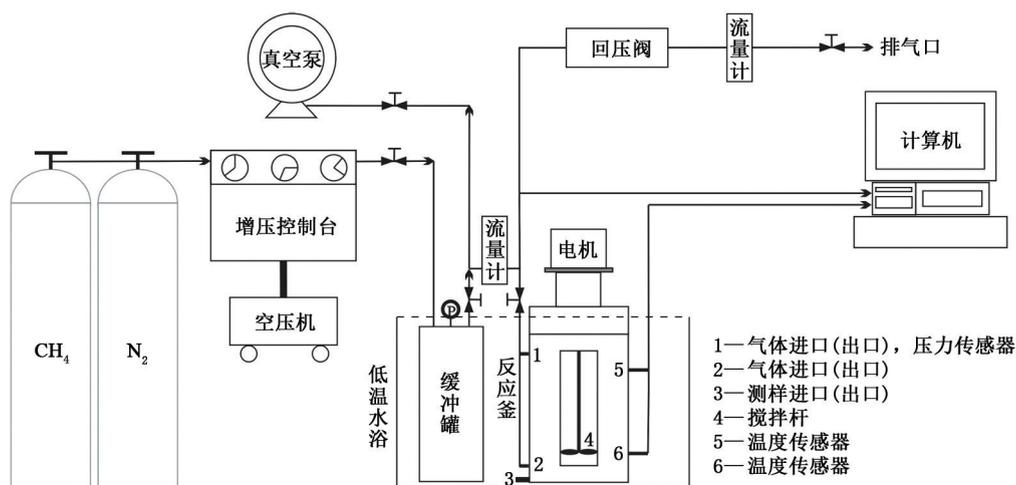


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

1.2 实验方法与过程

1.2.1 CH₄水合物形成

水合物钻井通常使用温度较低的钻井液体

系^[9],而低温条件下钻井液的黏度相对较高^[16]。选择质量分数较低的增黏剂水溶液(0.1%~0.5%)作为研究对象,各组溶液均在600 r/min的转速下搅

拌2 h 制得。

水合物及常规深海油气钻井过程中,循环状态下的钻井液所处温压环境持续变化,从而使得发生气侵时水合物形成的驱动力条件也会有所变化。参考纯水体系中 CH_4 水合物相平衡条件(5 ℃、4.56 MPa^[17])及中国南海水合物勘探项目测得的井内温压条件^[18],对5 ℃、5 MPa(水合物形成过冷度约为1.3 ℃,驱动力较弱)和5 ℃、12 MPa(水合物形成过冷度约为10.1 ℃,驱动力较强)这2个初始实验条件下,不同种类及加量的增黏剂对 CH_4 水合物形成的影响进行研究。为确保实验的可重复性,每组实验均重复3次。

(1)清洗容积为650 mL的反应釜并检验其气密性;

(2)釜内抽真空的同时打开测样进出口将250 mL待测液样吸入釜内,装样完毕后持续抽真空30 min;

(3)向缓冲罐内注入 CH_4 气体直至压力达到20 MPa;

(4)启动温控系统对实验体系进行控温,开启机械搅拌使液样在300 r/min 动态条件下均匀降温;

(5)实验体系温度降至并稳定在5 ℃后,打开反应釜上进气口使缓冲罐内 CH_4 气体进入釜内直至压力达到实验设计值;

(6)打开监测软件采集釜内温压数据,并将机械搅拌转速增至600 r/min。

1.2.2 增黏剂水溶液结构

了解增黏剂水溶液的介观结构特征有助于更好地认识和揭示其对水合物形成影响的内在机制^[19]。对各组溶液进行冷冻干燥制样,再利用扫描电镜观测其介观结构:

(1)使用滴管移取少量溶液滴至新解理的云母片上,然后放入液氮中冷冻2 min;

(2)将冷冻完成的样品放入冻干机进行12 h的冷冻干燥;

(3)样品制备完成后利用扫描电镜进行观测。

1.3 实验数据的处理

依据实验过程中反应釜内温度(气、液两相)和压力随时间的变化可得到相应的温压曲线,进而从温压曲线上读取水合物开始、停止形成的时间以及这两个时间点釜内的压力值等重要参数。

评价钻井液水合物抑制性时,需从水合物形成的诱导时间、形成量、形成速率等角度进行全面的分

析^[20]。在此前提下,采用广义方法对水合物形成诱导时间进行判定^[21];由于实验所用客体气体为纯度较高的 CH_4 气体,所以其消耗量代表了水合物的形成量,气体消耗量计算公式^[22]为

$$\Delta n = \left(\frac{p_1}{Z_1} - \frac{p_2}{Z_2} \right) \frac{V}{RT} \quad (1)$$

式中, Δn 为气体消耗量, mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为气体温度, K; V 为气体体积, m^3 ; p_1 和 p_2 分别为水合物开始和停止形成时釜内压力, Pa; Z_1 和 Z_2 分别为 p_1 、 p_2 状态下气体的压缩因子,使用天然气偏差系数计算软件计算得出。

水合物形成速率通过水合物开始形成至停止形成这段时间内 CH_4 气体的平均消耗速率进行表征,计算公式为

$$v = \frac{\Delta n}{t_1 - t_2} \quad (2)$$

式中, v 为气体消耗速率, mol/min; t_1 和 t_2 分别为水合物停止形成时间和诱导时间, min。

2 实验结果

2.1 增黏剂水合物抑制性评价

2.1.1 初始温压条件为5 ℃、5 MPa

图2为水合物形成前—中—后期的温压曲线。计算得出各组实验水合物形成的诱导时间、形成量(气体消耗物质的量)及形成速率(气体消耗平均速率)见图3。

分析图2及图3可知,与蒸馏水实验相比各组增黏剂水溶液均具有不同程度的水合物抑制性。改性淀粉水溶液中水合物形成诱导时间和形成速率均随溶液质量分数的增大逐渐延长和减慢,但水合物形成量却相差极小且与蒸馏水实验基本相同。CMC水溶液质量分数为0.1%和0.2%时,水合物形成诱导时间及形成速率的变化趋势与改性淀粉类似,但变化幅度都相对更大,水合物的形成量同样与蒸馏水实验相近;当溶液质量分数达到及超过0.3%后,标志着水合物形成的温度骤升和压力骤降均未出现,且整个实验过程中 CH_4 气体消耗量可以忽略不计(约0.003 mol),所以判定这3个质量分数条件下体系内基本无水合物形成。XC水溶液质量分数由0.1%增至0.3%的过程中,水合物形成诱导时间、形成量及形成速率的变化趋势与CMC实验相似,但质量分数为0.1%和0.2%时水合物形成的诱导时间相对略长;质量分数增大到0.4%和0.5%后,体系中出现约0.024和0.043 mol的气体消耗。

综上所述,水合物形成驱动力较弱时,虽然改性淀粉抑制水合物形成和生长的能力随加量的增大逐渐增强,但水合物抑制性相对较弱;CMC对水合物形成和生长的抑制能力则相对较强,且加量达到或超过0.3%后能够彻底抑水合物的形成;XC的水合

物抑制性同样相对较强,加量为0.3%时也能够彻底抑制水合物的形成,但随着加量的继续增大体系中又会形成少量的水合物,因此XC的加量为0.3%时水合物抑制性最强。

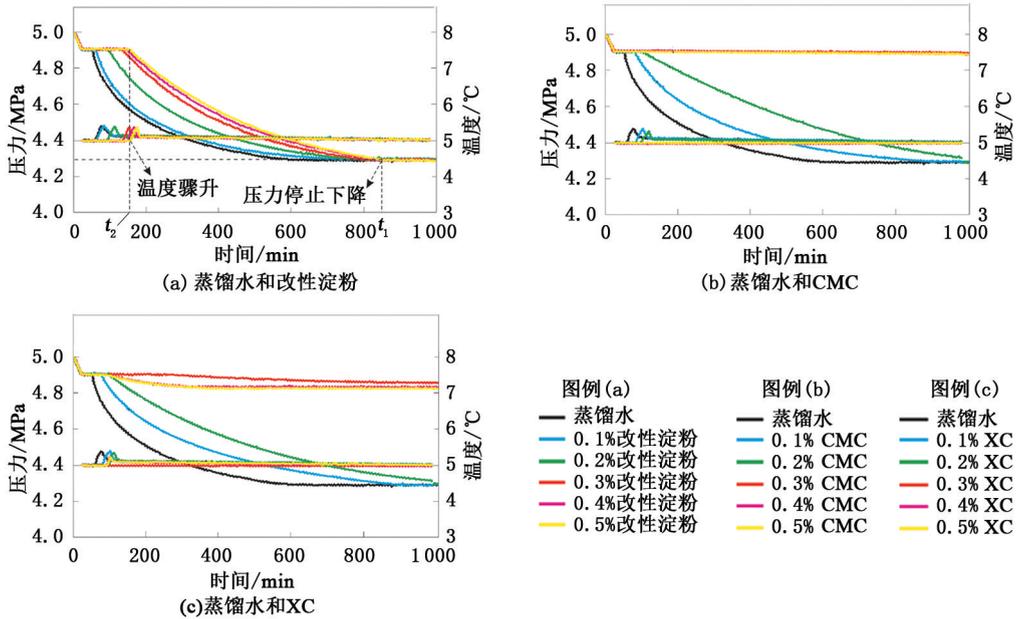


图2 驱动力较弱时各组实验温度和压力随时间变化

Fig. 2 Changes in temperature and pressure in each experiment when driving force is weak

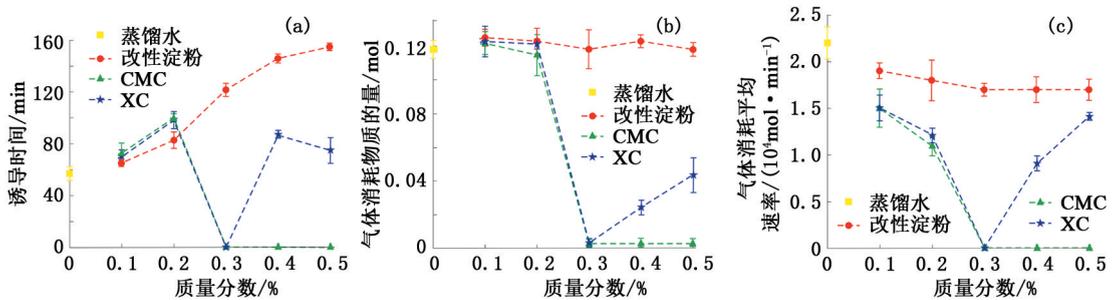


图3 驱动力较弱时水合物形成诱导时间、形成量、形成速率随溶液质量分数的变化

Fig. 3 Hydrate formation induction time, amount and rate change with mass fraction of solution when driving force is weak

2.1.2 初始温压条件为5℃、12MPa

图4中为水合物形成过程中的温压曲线。由图4可知,各组实验开始后釜内压力骤降的同时温度出现骤升的情况,说明水合物形成的诱导时间极短甚至没有;由于各组实验的初始压力和最终压力几乎相同,所以水合物的形成量也基本相同,但各组实验水合物停止形成的时间存在差异,使得水合物的形成速率有所不同(图5)。

由图4和图5可知,3种增黏剂加量均为0.1%时,各组实验水合物形成速率略慢于蒸馏水实验,说

明3种增黏剂在此加量下水合物抑制性较弱。改性淀粉加量增至0.2%后,其水合物抑制性几乎没有变化,但此质量分数条件下CMC和XC水溶液中的温压曲线却与蒸馏水的有些偏离,水合物形成速率继续减慢,CMC和XC的水合物抑制性有所增强,且XC相对更强。3种增黏剂水溶液质量分数达到0.3%~0.5%后,水合物形成速率皆随浓度增大出现较明显的减慢,且增黏剂加量相同时改性淀粉的水合物抑制性最弱,XC略强于CMC。

驱动力较强的情况下,虽然3种增黏剂抑制水

合物成核和生长的能力会随加量的增大逐渐增强,但抑制作用相对较弱,仅在一定程度上减慢了水合

物的形成速率。对比可知,此实验条件下 XC 的水合物抑制性相对而言是最强的。

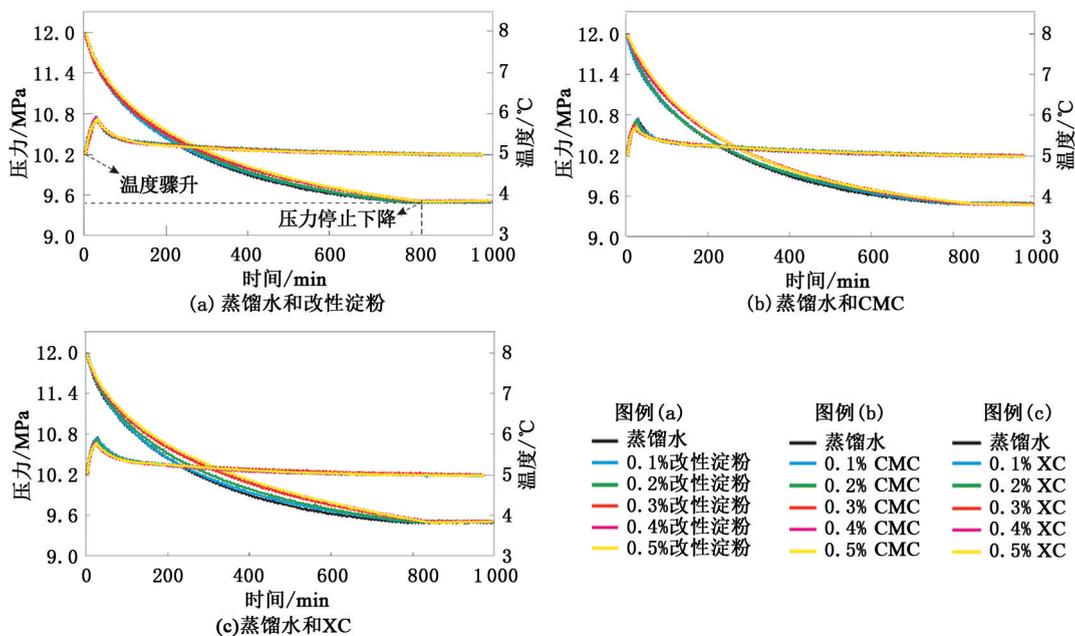


图4 驱动力较强时各组实验温度和压力随时间变化

Fig. 4 Changes in temperature and pressure in each experiment when driving force is strong

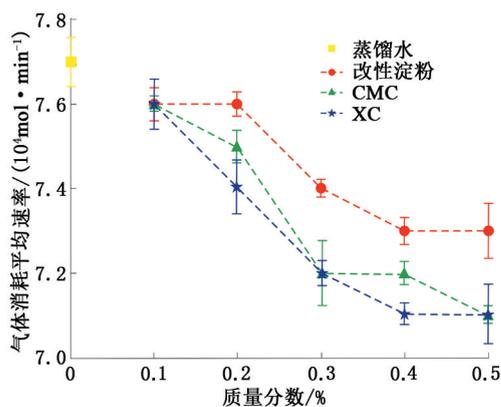


图5 驱动力较强时水合物形成速率随溶液质量分数的变化

Fig. 5 Hydrate formation rate changes with mass fraction of solution when driving force is strong

2.2 介观结构观测

图6为各冻干样品不同放大倍数下的介观结构,其中亮白色部分为增黏剂水化分子聚集体,暗黑色部分为孔隙空间。观察图6可知,增黏剂水溶液质量分数为0.3%时,改性淀粉水化分子组成的空间结构主要由分布较为稀疏的杆状网络骨架(直径约 $0.5\sim 3\ \mu\text{m}$)组成,网络骨架之间较密集地分布着直径约 $5\sim 25$ 、 $50\sim 80$ 和 $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 的孔隙,且孔隙通道较大(直径约 $50\sim 100\ \mu\text{m}$)、连通性较好;CMC水化分子聚集体的空间结构主要由分布较为

均匀的光滑薄片状骨架(厚度约 $0.2\ \mu\text{m}$,彼此间距约 $20\sim 50\ \mu\text{m}$)与稀疏分布于它们之间的线状骨架(直径约为 $0.5\ \mu\text{m}$)组成,薄片状骨架之间的孔隙空间相对改性淀粉的要小一些(孔隙通道直径约为 $5\sim 50\ \mu\text{m}$)且形态较复杂;XC水化分子聚集体的空间结构与CMC类似,但薄片状骨架更薄(厚度约为 $0.1\ \mu\text{m}$)、彼此间距更小(约为 $10\sim 50\ \mu\text{m}$),支撑薄片状骨架的线状骨架更细(直径约为 $0.3\ \mu\text{m}$)、分布更密集,使得网络空间孔隙更小(孔隙通道直径约为 $2\sim 30\ \mu\text{m}$)且形态更复杂。随着溶液中3种增黏剂加量的逐渐升高,由增黏剂水化分子构成的网络骨架变厚、变粗,并且孔隙空间尺寸与形态也随之变小、变复杂。综上所述,3种增黏剂在水中所构成网络骨架的空间结构存在较大差异,而这些差异极有可能影响并决定了它们的水合物抑制性^[19]。

3 分析与讨论

3.1 增黏剂水合物抑制性及抑制机制

水合物形成驱动力较弱时,实验开始后几乎相同量的 CH_4 气体溶解于各组溶液,由于改性淀粉水溶液中存在的均为分布稀疏的杆状骨架,所以其水化分子聚集体的比表面积相对较小,并且由于较大孔隙空间的存在,亲水的改性淀粉水化分子附近所束缚的水分子相对较少,孔隙空间中

的自由水分子相对较多^[23-24]。疏水的非极性 CH₄ 分子溶解于溶液中后很可能较多的分散于自由水中^[25],使得孔隙空间中气液接触面积相对较大,容易在氢键作用下形成水合物,所以改性淀粉的水合物抑制性相对较弱。随着加量的增大,虽然改

性淀粉水化分子聚集体的比表面积有所增大,骨架结构中的孔隙空间有所减小,自由水分子的数量有所减少,但孔隙空间中很可能仍存在较大量的自由水分子,使得改性淀粉的水合物抑制性仅在一定程度上有所增强。

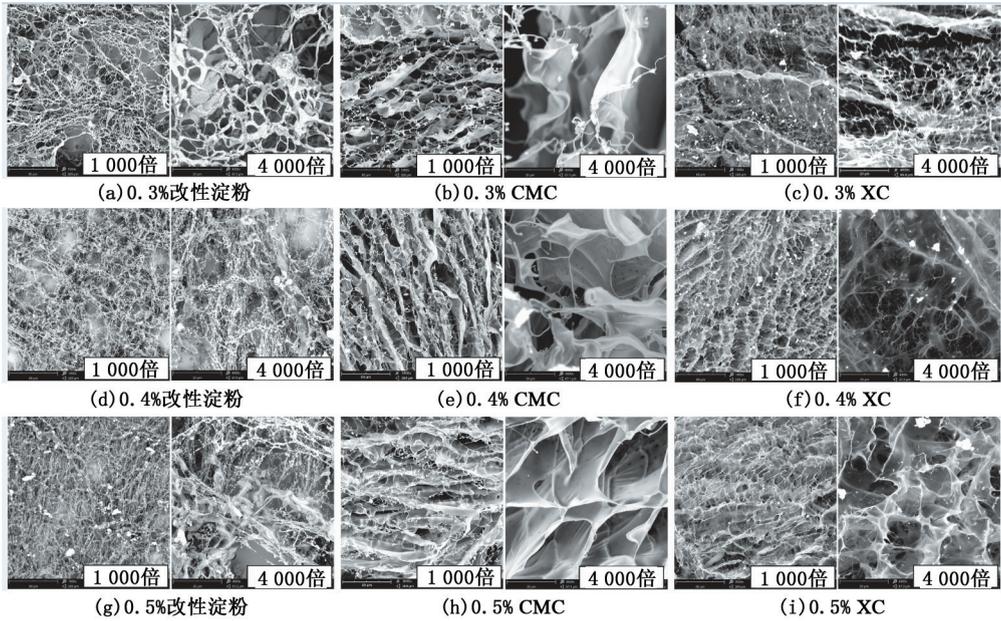


图6 不同质量分数增黏剂水溶液的介观结构

Fig. 6 Meso-structures of tackifier aqueous solution with different mass fraction

CMC 水溶液中薄片状和线状水化分子聚集体的体积相对较小且分布较为均匀,网络骨架的比表面积较大,孔隙空间尺寸较小且形态较复杂,所以亲水的 CMC 水化分子能够束缚更多的水分子在其附近,孔隙空间中自由水分子的数量也相对较少,致使 CMC 的水合物抑制性强于改性淀粉。CMC 加量达到 0.3%~0.5%后,水化分子聚集形成的网络骨架变厚、变粗,表面积有所增大,孔隙空间尺寸与形态也会变得更小、更复杂(图6),孔隙空间中可能几乎没有自由水分子存在,并且溶液中的水分子基本为强束缚水(水分子于溶液中很可能以强束缚水和弱束缚水的状态存在^[26],如图7所示),进而在水合物形成驱动力较弱的情况下,水分子很难甚至无法在氢键作用下定向排列形成笼型结构^[27-28],几乎彻底抑制了水合物的形成,这一抑制作用与动力学抑制剂在特定条件下彻底抑制水合物形成的机制相似^[29-30]。

于 CMC;结合图8中这两个质量分数条件下溶液水

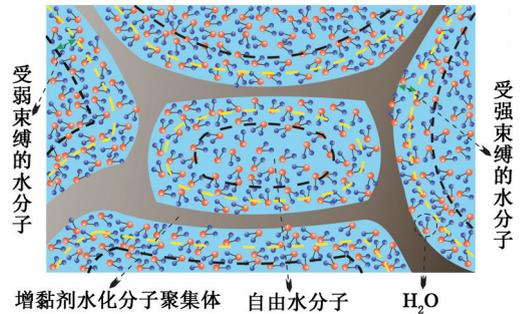


图7 溶液中水分子的空间分布特征
Fig. 7 Spatial distribution characteristics of water molecules in solution

XC 加量为 0.1% 和 0.2% 时,虽然薄片状和细线状水化分子聚集体比相同质量分数 CMC 水溶液中的体积更小、分布更均匀,而且骨架结构中的孔隙空间尺寸更小、形态更复杂,但水合物抑制性却略弱

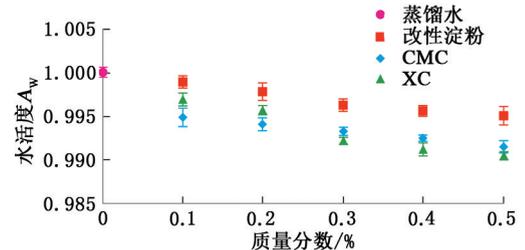


图8 各组增黏剂水溶液的水活度
Fig. 8 Water activity of each solution

活度分析得出,虽然 XC 水化分子聚集体在溶液中的比表面积更大,但其束缚水分子的能力相对较弱,受束缚的水分子相对较少,导致水合物抑制性略弱于 CMC。XC 加量为 0.3% 时,其水化分子在溶液中组成的骨架结构变得更粗密,孔隙空间尺寸也变得更小,虽然其水化分子束缚水分子的能力相对略弱,但在骨架结构比表面积较大的影响下,孔隙空间中的水分子很可能同样均以强束缚水的状态而存在,所以几乎没有水合物形成。XC 加量增大到 0.4% 和 0.5% 后,网络骨架结构进一步变粗、变复杂,孔隙空间进一步变小(图 6),且孔隙空间中的水分子基本为强束缚水,但溶液中却有少量水合物形成,这很可能与 XC 水溶液具有较强的发泡性和稳泡性有关^[31]。

研究^[31]表明,改性淀粉和 CMC 水溶液虽然在搅拌作用下具有一定的发泡性,但由于稳泡性较差形成于溶液中的气泡很容易破裂消散,难以稳定存在。XC 分子含有大量的刚性基团以及棒状螺旋结构,当其达到一定含量后,可在气液界面形成稳固致密的复合膜,增大了气泡壁的强度和厚度,使得气泡很容易形成并且在较剧烈的动态条件下仍可稳定存在^[32]。因此溶液中 XC 加量达到 0.4% 和 0.5% 后,在搅拌作用下溶液于反应釜中会形成大量稳定存在的甲烷气泡,而气泡壁处气液接触面积较大,极有可能少量水合物以薄膜形态形成于气泡表面^[33],从而弱化了这两个加量条件下 XC 的水合物抑制性。

水合物形成驱动力较强时,被增黏剂水化分子强、弱束缚的水分子都参与到水合物的形成中,虽然无法减少水合物的形成量,但却能够一定程度地减缓水分子形成笼型结构,所以各组增黏剂水溶液对水合物形成的抑制作用体现在了延缓水合物形成速率上,且这一抑制作用随增黏剂质量分数的增大逐渐增强。分析得出,此时增黏剂抑制水合物形成的能力可能主要是受水化分子附近受束缚水分子的数量所影响,并且被水化分子强束缚于表面的水分子量起到了决定性作用。虽然 XC 在水合物形成驱动力较弱时水合物抑制性略弱于 CMC,但其水化分子聚集体的体积更小,比表面积更大,并且在溶液中组成的网络空间结构更为复杂,更多的水分子被其强束缚于表面,促使 XC 减缓水合物形成速率的能力强于 CMC 和改性淀粉。

综上所述,3 种增黏剂水化分子在溶液中聚集形成了不同空间形态的网络状骨架结构,并通过约束和阻碍其附近水分子的迁移运动,在空间与时间

上对骨架孔隙中水合物的成核与生长过程产生不同程度的影响,进而不同驱动力条件下不同程度地抑制了水合物的形成。

3.2 增黏剂在不同钻井液体系中适用性

水合物钻井过程中为有效抑制储层中水合物的大量分解,需尽可能保持井内温度场平衡,即维持钻井液处于较低的温度条件下^[9]。但低温钻井液在井内循环时温压条件处于持续变化状态,而钻井液的黏度在温度变化的影响下也会不断改变,进而影响了钻井液的流变性^[34]。所以在优选水合物钻井液增黏剂时,不仅要考虑增黏剂对水合物形成的影响,还要考虑其提黏能力及变温条件下钻井液黏度的变化幅度,从而使得所配制钻井液的流变性具有较强的可控性。考虑到海洋水合物钻井所涉及的温度范围(3℃~室温)^[18],对 5~20℃ 条件下各组增黏剂水溶液的旋转黏度进行测试,并计算得出各组溶液在不同温度条件下的表观黏度和塑性黏度,结果见图 9。

分析图 9 可知,各组溶液的表观黏度与塑性黏度皆随增黏剂加量的增大或体系温度的降低而增大,这与增黏剂水化分子所组成的骨架结构和分子热运动的变化密切相关,质量分数的增加会使网络骨架变粗且形态变复杂,同时孔隙空间也会变小,减少了自由水的量,更多的水变为强与弱的束缚水,增大了剪切破坏骨架结构的难度;而体系温度的降低会使溶液中构成网络骨架的增黏剂水化分子与孔隙空间中水分子的热运动减弱,且水分子对于增黏剂水化分子之间相对运动所起的缓冲作用也会变弱,从而使得增黏剂水化分子之间更加难以发生相对运动^[19]。同时,受增黏剂水化分子在溶液中聚集形成网络骨架聚合度不同的影响,CMC 的提黏能力最强,XC 次之,改性淀粉较弱;受溶液热稳定性不同的影响,低温条件下改性淀粉和 XC 水溶液流变性的可控性相对较强,CMC 水溶液较差^[35]。

综合分析水合物形成模拟实验及溶液黏度测试实验的实验结果得出,对于不需做钻井液冷却处理的海洋常规油气钻井而言,在可能出现水合物形成进而诱发安全隐患的情况下,优选钻井液增黏剂时仅需考虑其提黏能力及水合物抑制性;如果井下温压条件处于水合物相平衡点附近,钻井液中添加达到或高于 0.3% 的 CMC 后,在实现增大钻井液黏度的同时又能有效抑制水合物的形成,钻井液中可以减少加甚至不加水合物抑制剂;当井内温压条件对水合物形成具有较强的驱动作用时,选择 XC 作为钻

井液增黏剂能够为含水合物抑制剂的钻井液体系有效预防水合物形成提供更为可靠的保障。水合物钻井施工过程中,由于需向井内泵入温度较低的钻井液以达到抑制储层中水合物大量分解的目的,所以优选增黏剂时不但要考虑提黏能力和水合物抑制

性,还要考虑变温尤其是低温条件下钻井液流变性及流变性的可控性是否良好,所以无论井内温压条件对水合物形成具有或强或弱的驱动作用,XC 都更为适用。

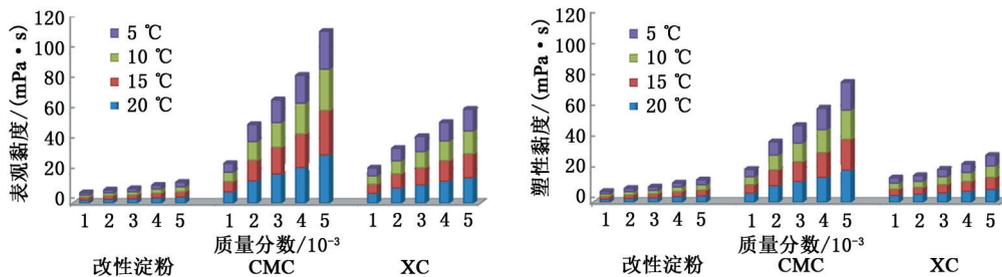


图9 不同温度条件下各组溶液的表现黏度和塑性黏度

Fig.9 Apparent viscosities and plastic viscosities of solutions under different temperatures

4 结论

(1)水合物形成驱动力较弱的情况下,加量为0.1%~0.5%的改性淀粉对水合物形成具有一定抑制作用,但不能彻底抑制水合物形成,而CMC的加量为0.3%~0.5%时则可达到几乎彻底抑制水合物形成的效果;虽然XC加量为0.3%时基本上彻底抑制了水合物的形成,但加量增大到0.4%和0.5%后,受溶液较强的发泡性和稳泡性影响,水合物抑制性又有所减弱。

(2)水合物形成驱动力较强的情况下,随着加量的增大,3种增黏剂均能够一定程度地减缓水合物形成速率,且由于XC分散于水溶液中可形成更加复杂的网状空间结构,能够束缚更多的水分子,因此其水合物抑制性强于CMC和改性淀粉。

(3)深海常规油气及水合物钻井过程中,若井下温压条件对水合物形成的驱动作用较弱,CMC更适用于不需做降温处理的钻井液体系,XC因其在低温条件下流变性的可控性较强,更适用于需做降温处理的钻井液体系;若井下温压条件对水合物形成的驱动作用较强,XC则更适合用来配制需具水合物抑制性的钻井液体系。

参考文献:

[1] SLOAN E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. *Nature*, 2003,426(6964):353-363.
 [2] COLLETT T S. Energy resource potential of natural gas hydrates [J]. *AAPG Bulletin*, 2002, 86(11): 1971-1992.

[3] LIU C L, MENG Q G, HE X L, et al. Comparison of the characteristics for natural gas hydrate recovered from marine and terrestrial areas in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015,152(3):67-74.
 [4] MCCONNELL D R, ZHANG Z, BOSWELL R. Review of progress in evaluating gas hydrate drilling hazards [J]. *Marine & Petroleum Geology*, 2012,34(1):209-223.
 [5] NING F L, ZHANG K N, WU N Y, et al. Invasion of drilling mud into gas-hydrate-bearing sediments (I): effect of drilling mud properties[J]. *Geophysical Journal International*, 2013,193(3):1370-1384.
 [6] NING F L, WU N Y, YU Y B, et al. Invasion of drilling mud into gas-hydrate-bearing sediments (II): effects of geophysical properties of sediments [J]. *Geophysical Journal International*, 2013,193(3):1385-1398.
 [7] HEGE E, MAJEED Y, EIRIK S. Hydrate control during deepwater drilling: overview and new drilling-fluids formulations [J]. *SPE Drilling & Completion*, 2001, 16(1):19-26.
 [8] ZHANG L, ZHANG C, HUANG H D, et al. Gas hydrate risks and prevention for deep water drilling and completion: a case study of well QDN-X in Qiongdongnan Basin, South China Sea[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2014,41(6):755-762.
 [9] JIANG G S, LIU T L, NING F L, et al. Polyethylene glycol drilling fluid for drilling in marine gas hydrates-bearing sediments: an experimental study[J]. *Energies*, 2011,4(1):140-150.
 [10] GRAY G R, DARLEY H C H, ROGERS W F. Composition and properties of oil well drilling fluids[M]. Oxford: Gulf Publishing Company, 1980:174-177.
 [11] KOTKOSKIE A U, AL-UBAIDI B, WILDEMAN T R, et al. Inhibition of gas hydrates in water-based drilling

- muds [J]. SPE Drilling Engineering, 1992, 7 (2): 130-136.
- [12] 白小东,黄进军,徐赋海,等. 钻井液组分对气体水合物的影响[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(增1): 50-52.
BAI Xiaodong, HUANG Jinjun, XU Fuhai, et al. Impact of drilling-fluid ingredients and additives on gas-hydrate formation[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2005, 22(sup1): 50-52.
- [13] 张昊,蒋国盛,高绍智,等. 海水钻井液的水合物抑制性实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(1): 23-25.
ZHANG Hao, JIANG Guosheng, GAO Shaozhi, et al. Experimental studies on the inhibition of hydrates using seawater drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009, 26(1): 23-25.
- [14] 孙金声,黄贤斌,吕开河,等. 提高水基钻井液高温稳定性的方法、技术现状与研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(4): 73-81.
SUN Jinsheng, HUANG Xianbin, LÜ Kaihe, et al. Methods, technical progress and research advance of improving high temperature stability of water based drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(4): 73-81.
- [15] 邱正松,李照川,黄维安,等. 无黏土相海水基钻井液低温流变特性[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(1): 42-47.
QIU Zhengsong, LI Zhaochuan, HUANG Weian, et al. Low temperature rheology of clay-free seawater base drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(1): 42-47.
- [16] CAENN R, CHILLINGAR G V. Drilling fluids: state of the art[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14(3/4): 221-230.
- [17] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed. Boca Raton, Florida: The Chemical Rubber Company Press, 2007: 209-212.
- [18] LI G, MORIDIS G J, ZHANG K N, et al. The use of huff and puff method in a single horizontal well in gas production from marine gas hydrate deposits in the Shenhu Area of South China Sea [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 77(1): 49-68.
- [19] ZHANG L, SUN H C, HAN B, et al. Effect of shearing actions on the rheological properties and mesostructures of CMC, PVP and CMC+PVP aqueous solutions as simple water-based drilling fluids for gas hydrate drilling [J]. Journal of Unconventional Oil and Gas Resources, 2016, 14(3): 86-98.
- [20] FARHANG F, NGUYEN A V, SEWELL K B. Fundamental investigation of the effects of hydrophobic fumed silica on the formation of carbon dioxide gas hydrates [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 7025-7037.
- [21] SKOVBORG P, NG H J. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(3): 445-453.
- [22] FARHANG F, NGUYEN A V, HAMPTON M A. Influence of sodium halides on the kinetics of CO₂ hydrate formation [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(2): 1220-1229.
- [23] 孙宝江,刘晓兰,任韶然. 钻井液添加剂抑制天然气水合物形成的试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2008, 32(1): 56-59.
SUN Baojiang, LIU Xiaolan, REN Shaoran. Experiment on inhibiting of drilling fluid additives for natural gas hydrate formation [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008, 32(1): 56-59.
- [24] 樊泽霞,董立山,董秀军,等. 钻井液添加剂对形成天然气水合物的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(2): 190-194.
FAN Zexia, DONG Lishan, DONG Xiujun, et al. Effect of chemical additives used in drilling fluid on hydrate formation [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(2): 190-194.
- [25] 焦红岩,董明哲,刘仲伟,等. 水环境下甲烷在不同润湿性石英表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38(5): 178-183.
JIAO Hongyan, DONG Mingzhe, LIU Zhongwei, et al. Molecular dynamics simulation of methane adsorption with presence of water on different wettability quartz surface [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2014, 38(5): 178-183.
- [26] FURUSHIMA Y, ISHIKIRIYAMA K, UENO Y, et al. Analysis of the state of water in polyvinylpyrrolidone aqueous solutions using DSC method [J]. Thermochimica Acta, 2012, 538(3): 43-47.
- [27] BAI D S, CHEN G J, ZHANG X R, et al. How properties of solid surfaces modulate the nucleation of gas hydrate [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 12747.
- [28] LI H J, STANWIX P, AMAN Z, et al. Raman spectroscopic studies of clathrate hydrate formation in the presence of hydrophobized particles [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2016, 120(3): 417-424.
- [29] LEDERHOS J P, LONG J P, SUM A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates [J]. Chemical

- Engineering Science, 1996, 51(8):1221-1229.
- [30] KANG S P, SHIN J Y, LIM J S, et al. Experimental measurement of the induction time of natural gas hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 116(36): 817-823.
- [31] WANG R, SUN H C, SHI X M, et al. Fundamental investigation of the effects of modified starch, carboxymethylcellulose sodium, and xanthan gum on hydrate formation under different driving forces[J]. Energies, 2019, 12(10):2026.
- [32] 史胜龙, 王业飞, 周代余, 等. 耐温耐盐抗剪切黄原胶强化泡沫体系性能[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(5):56-61.
SHI Shenglong, WANG Yefei, ZHOU Daiyu, et al. Performance of temperature-resistant, salinity-tolerant and shear-resistant xanthan gum enhanced foam system[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2016, 45(5):56-61.
- [33] 王韧, 宁伏龙, 刘天乐, 等. 游离甲烷气在井筒内形成水合物的动态模拟[J]. 石油学报, 2017, 38(8): 963-972.
- WANG Ren, NING Fulong, LIU Tianle, et al. Dynamic simulation of hydrate formed from free methane gas in borehole[J]. Acta Petrolei Sinica, 2017, 38(8): 963-972.
- [34] 吴彬, 张岩, 向兴金, 等. 钻井液处理剂对气体水合物生成温度和压力影响研究[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(2):52-55.
WU Bin, ZHANG Yan, XIANG Xingjin, et al. A Study on the influences of drilling fluid additives on the temperatures and pressures at which gas hydrates are formed[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009, 26(2): 52-55.
- [35] 谭帼馨, 崔英德, 易国斌, 等. 水在凝胶中的存在状态及其对凝胶力学性能的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(10):2019-2023.
TAN Guoxin, CUI Yingde, YI Guobin, et al. Influence of different states of water in hydrogels on tensile properties[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(10):2019-2023.

(编辑 刘为清)