

深水钻井液高效水合物抑制剂研究

赵欣¹, 邱正松¹, 江琳¹, 孔祥云², 徐加放¹

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石化西北油田分公司工程技术研究院, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要:通过分子结构优化,研制出海洋深水钻井液新型水合物动力学抑制剂 SDH。利用自行研制的天然气水合物抑制性能评价实验装置模拟超深水海底低温/高压环境,进行水合物抑制性评价实验。结合压力-温度曲线和温度、压力随时间的变化情况,分析 SDH 作用下水合物生成的动力学过程,探讨其作用机制。考察低剂量的 SDH 与热力学抑制剂 NaCl 的复配使用效果。研究表明:在 SDH 作用下,可将水合物生成过程划分为水合物成核、水合物缓慢生长和大量生成 3 个阶段;SDH 可吸附在水合物表面,通过空间位阻作用有效抑制水合物的生长,其最优加量为 1.0%;低剂量的 SDH 与热力学抑制剂 NaCl 的复配具有很好的协同作用,在模拟 3 km 水深条件下(2℃, 30 MPa),1.0% SDH 与 10% NaCl 复配使用可保证钻井液搅拌 12 h 无水合物生成,满足超深水钻井需要,同时可降低成本。

关键词:深水; 钻井液; 天然气水合物; 动力学抑制剂; 作用机制; 抑制剂组合

中图分类号:TE 254

文献标志码:A

Study on high performance gas hydrate inhibitor in deepwater drilling fluid

ZHAO Xin¹, QIU Zheng-song¹, JIANG Lin¹, KONG Xiang-yun², XU Jia-fang¹

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Engineering & Technology Institute, SINOPEC Northwest Oilfield Company, Urumqi 830011, China)

Abstract: An innovative kinetic hydrate inhibitor SDH was prepared based on the optimization of molecular structure. The inhibition characteristics of SDH were experimentally investigated in ultra high pressure and low temperature condition of ultra deepwater by utilization of a simulating device for the inhibition assessment of gas hydrate. The kinetics of hydrate formation in the presence of SDH was investigated based on the pressure-temperature curve and the variations of pressure and temperature with time. The results indicate that the kinetic process of hydrate formation in the presence of SDH can be divided into three periods: hydrate nucleation, slow growth and significant formation. SDH is effective in controlling hydrate growth by steric hindrance effect due to the adsorption on the surface of hydrate crystals under the optimum dosage of 1.0%. The inhibition property of SDH and NaCl mixed system was also tested, and the mixed system could strongly hinder hydrate formation. In a simulation environment (2℃, 30 MPa) at 3.0 km water depth, the combination of 1.0% SDH and 10% NaCl can prevent the hydrate formation at least 12 hours under stirring, which can not only meet the demand of hydrate control in ultra deepwater drilling, but also reduce the cost.

Key words: deepwater; drilling fluid; gas hydrate; kinetic hydrate inhibitor; inhibition mechanism; combination of inhibitors

海洋深水钻井液中水合物的生成易堵塞导管和海底防喷器等,造成严重事故^[1-2]。随着作业水深不断增加,更高的静水压力与更低的温度使这一问题更加突出。在钻井液中加入水合物抑制剂是防治天

然气水合物的有效途径。常用的水合物抑制剂包括热力学抑制剂和动力学抑制剂^[3-4]。其中水合物热力学抑制剂已在世界范围内广泛使用,但其用量大、成本高且存在环保或设备腐蚀等问题^[5-6]。而水合

收稿日期:2013-07-20

基金项目:国家科技重大专项(2011ZX05030-005-07);高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20110133110008)

作者简介:赵欣(1987-),男,博士研究生,主要从事海洋深水钻井液技术研究。E-mail:upczhaoxin@126.com。

物动力学抑制剂具有用量少、环保等优点,目前应用效果较好的包括 PVP、PVCap 和 VC-713 等。Makogon 等^[7-10] 分别对常用动力学抑制剂的作用特点进行了研究;唐翠平等^[11] 开发了动力学抑制剂组合;徐加放等^[12] 对水合物抑制剂进行了优化。但动力学抑制剂仍存在高过冷度下失效等问题,其作用机制也有待进一步研究。笔者通过分子结构优化,研制海洋深水钻井新型水合物动力学抑制剂 SDH,并考察其性能。

1 新型水合物动力学抑制剂的制备与表征

1.1 仪器及药品

主要仪器包括恒温水浴、搅拌器、四口烧瓶、温度计、真空干燥箱、电子天平、乌氏黏度计等。

主要药品包括:*N*-乙基己内酰胺、*N*-乙基吡咯烷酮(使用前经减压蒸馏)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、偶氮二异丁腈(使用前经乙醇重结晶)、甲醇、NaCl 溶液(浓度为 0.1 mol/L)。

1.2 分子结构设计

通过调研,七元内酰胺环能够吸附到水合物表面^[13],占据水合物 II 型结构的 5¹²6⁴ 空腔,阻止气体分子占据笼型结构空腔。同样,五元吡咯烷酮环也可以占据相应尺寸的水合物空腔。在此结构基础上,引入可影响水合物结构稳定性的磺酸基团,优化聚合物分子结构。

1.3 合成工艺流程

将 *N*-乙基己内酰胺(PVCL)、*N*-乙基吡咯烷酮(NVP)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和甲醇加入到装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气导管的四口烧瓶中,升温到 60 ℃。在氮气氛的保护下,将溶有偶氮二异丁腈的甲醇溶液滴加到四口烧瓶中,反应 12 h,得到反应产物。将产物溶解在四氢呋喃中,然后在过量乙醚中沉淀提纯,35 ℃ 真空干燥至恒重,得到水合物抑制剂 SDH。

1.4 分子结构表征

对 SDH 样品分子结构进行红外光谱分析,结果如图 1 所示。由图 1 分析可知,2 940 cm⁻¹ 对应于—C—H 伸缩振动吸收峰,1 650 cm⁻¹ 对应于酰胺中—C=O 伸缩振动的吸收峰,在 1 540 cm⁻¹ 对应于—N—C=O 伸缩振动谱吸收峰,1 200 cm⁻¹ 和 1 049 cm⁻¹ 分别对应于磺酸基团的不对称伸缩振动和对称伸缩吸收峰,证明 3 种单体进行了共聚反应,得到 PVCL/NVP/AMPS 三元共聚物。

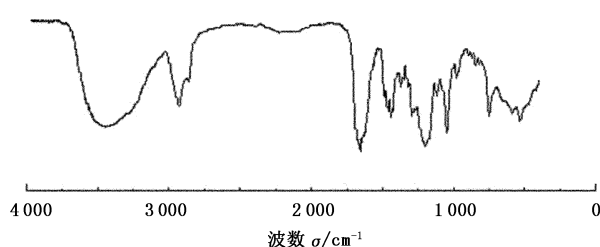


图 1 聚合物的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of polymers

1.5 特性黏度测试

采用乌氏黏度计测定不同 SDH 产品的特性黏度。实验过程中,恒温水浴温度为 22 ℃,实验溶剂为 0.1 mol/L NaCl 溶液。

2 天然气水合物抑制剂性能评价实验

2.1 实验设备

自行研制的水合物抑制剂性能评价装置的主要技术指标:最高实验压力 40 MPa;实验温度 -20 ~ 90 ℃;反应釜容积 750 mL;搅拌速度 0 ~ 1 000 r/min;压力测量精度为 0.1%;温度测量精度为 0.05 ℃。

2.2 实验条件及方法

随着作业水深不断增加,更高的静水压力加剧了水合物生成问题。有必要模拟超深水海底环境,考察高过冷度下水合物抑制剂的抑制效果。过冷度是指一定压力下水合物的平衡温度与实验温度的差值^[14],过冷度越高,水合物越容易生成。在反应釜内加入 400 mL 试液,保持实验初始温度 30 ℃(高于水合物生成的临界温度),通入甲烷气增压至 30 MPa(模拟 3 000 m 水深)后,恒速降温至 2 ℃,并通过计算机实时监测温度、压力、扭矩等参数。实验过程中搅拌速度为 200 r/min^[12],以模拟钻井过程中的机械扰动。

3 实验结果分析

3.1 水合物生成动力学分析

钻井液中常用膨润土含量为 2% ~ 6%,考虑到深水钻井液低温流变性等因素,选用 4% 膨润土浆为实验基浆。分别对膨润土浆以及加入水合物抑制剂 SDH 的膨润土浆进行水合物抑制性评价实验。

图 2 为膨润土浆-甲烷体系在给定条件下的水合物生成情况。实验初期,在搅拌作用下甲烷气逐渐溶解于水中;随着温度降低,气体体积缩小,气相压力呈线性平缓下降趋势。当气液体系中水合物开始初始生成时,压力开始明显下降,压力-温度曲线将发生突变。图 2(a) 中在 1.05 h(4.40 ℃, 22.29

MPa)时压力-温度曲线发生突变,表明此时体系内部初始生成水合物。将实验开始至水合物初始生成这一阶段定义为水合物成核阶段,在此过程中,体系中形成了水合物晶核,且晶核生长至临界尺寸。天然气水合物的生成为放热过程,同时消耗大量气体。图 2(b)中,在 1.10 h(4.15 ℃,22.22 MPa)时反应釜内温度升高,压力急剧下降,搅拌阻力增大,表明此时水合物开始大量生成。将体系中水合物晶体初

始析出至水合物开始大量生成这一过程(1.05 ~ 1.10 h)定义为水合物晶体生长阶段,在此阶段,微量水合物晶体在气液界面初始析出,并从气液界面向液相内部扩散、生长与聚集。1.10 h 之后为水合物大量生成阶段,水合物以较高的生成速率在反应釜内大量生成,存在堵塞节流管线及防喷器等潜在危害。在这一阶段结束后迅速打开反应釜,可看到反应釜内形成了大块水合物。

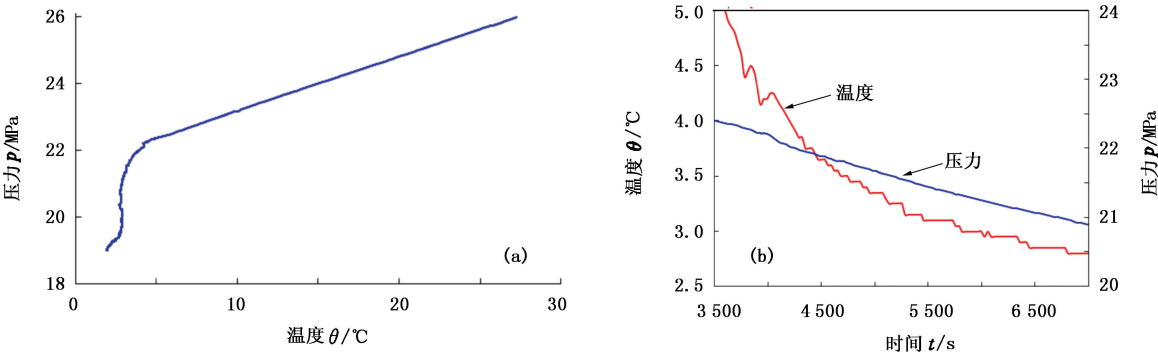


图 2 4% 膨润土浆-甲烷体系中温度、压力和时间

Fig.2 Variation of temperature,pressure and time for 4% bentonite mud-methane system

图 3 为膨润土浆-SDH-甲烷体系水合物生成情况。图 3(a)中,在 4% 膨润土浆中加入 SDH 后,气液体系的压力-温度曲线在 1.17 h(4.80 ℃,24.61 MPa)出现突变,表明体系中初始生成水合物。图 3(b)中,从 6.24 h(1.80 ℃,22.82 MPa)开始,温度突然上升,压力开始大幅下降,表明 1.17 h 至 6.24

h 为水合物生长阶段,在抑制剂的作用下,水合物以极小的生长速率缓慢生成。6.24 h 之后为水合物大量生成阶段,此时抑制剂已失效,反应釜内开始大量生成水合物。通过分析,可将水合物抑制剂 SDH 作用下的水合物生成过程分为三个阶段:水合物成核阶段、水合物缓慢生长阶段和大量生成阶段。

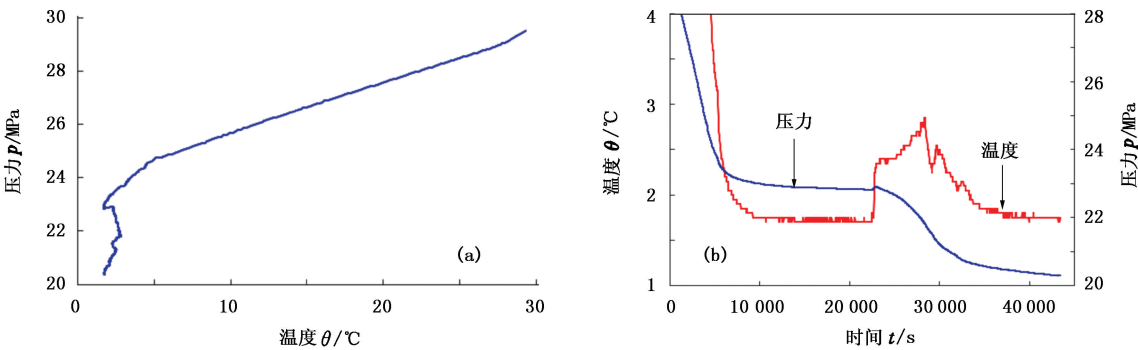


图 3 4%膨润土浆+0.5%SDH-甲烷体系中温度、压力和时间

Fig.3 Variation of temperature,pressure and time for 4% bentonite mud+0.5%SDH-methane system

实验结果表明,在 2 ℃,30 MPa 条件下,加入 0.5% SDH 后膨润土浆中水合物的成核期变化不大,仅从 1.05 h 延长到 1.17 h,而水合物生长期从 0.05 h 延长到 5.07 h,最终生成水合物的时间从 1.10 h 延长到 6.24 h。结果表明加入 SDH 可大幅提高膨润土浆的水合物抑制效果,其主要通过延缓水合物生长发挥抑制作用。

3.2 水合物抑制效果对比

PVP(*N*-乙基吡咯烷酮均聚物)是近年来开发的较成熟的水合物动力学抑制剂。分别对 SDH 和 PVP 进行水合物抑制性能评价实验,对两者的抑制性能进行对比。图 4 反映了加入 PVP 后膨润土浆中的水合物生成情况,对比结果如表 1 所示。

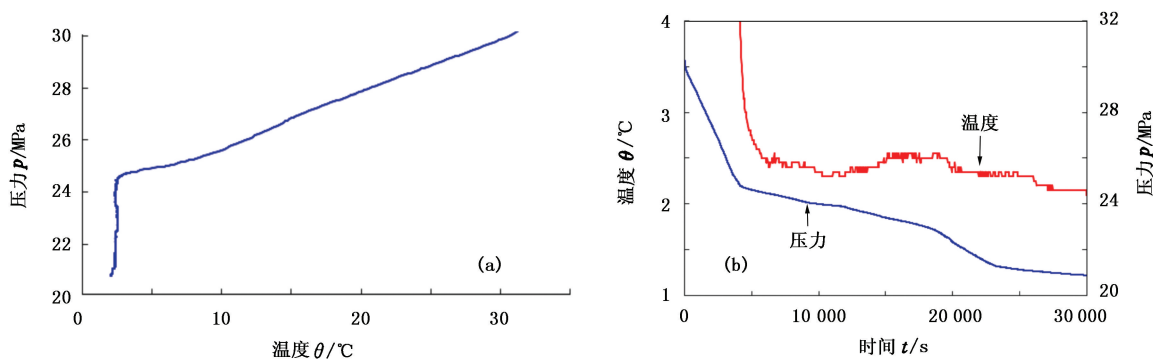


图 4 4%膨润土浆+0.5%PVP-甲烷体系中温度、压力和时间

Fig. 4 Variation of temperature, pressure and time for 4% bentonite mud+0.5% PVP-methane system

表 1 水合物抑制剂性能对比

Table 1 Performance comparison of hydrate inhibitors

抑制剂 及加量	水合物生成条件 温度/°C, 压力/MPa	抑制时间 t/h
0.5% PVP	2.45, 24.43	1.83
0.5% SDH	1.80, 22.82	6.24

图 4(a) 中, 加入 PVP 后, 气液体系在 1.55 h (2.55 °C, 24.53 MPa) 时开始生成水合物; 1.55 h 至 1.83 h (2.45 °C, 24.43 MPa) 为水合物生长阶段, 共持续 0.28 h; 1.83 h 之后水合物开始大量生成。加入 SDH 后气液体系中成核阶段共持续 1.17 h, 晶体生长阶段共持续 5.07 h, 6.24 h 后开始大量生成水合物。通过对比, PVP 有一定的抑制水合物成核和生长作用, 但在高过冷度下抑制作用有限; 而 SDH 具有更好的抑制水合物生长作用, 在高过冷度下仍可有效抑制水合物生成。

3.3 作用机制分析

Makogon 等认为动力学抑制剂是通过吸附在晶核表面, 阻止客体分子进入从而阻碍水合物形成^[7]; Kashchiev 等认为, 在一定的过冷度下, 动力学抑制剂应该吸附在成核位置和生长位置来延缓水合物生成^[8]; 但目前对动力学抑制剂作用机制的认识尚有较大欠缺^[5]。结合 SDH 的分子结构特点以及相关理论研究成果^[13, 15-16] 对其作用机制进行分析。

3.3.1 合适的分子结构与相对分子质量

合成了特性黏度分别为 1.02、1.09、1.16、1.20、1.24、1.28、1.32、1.38、1.45、1.54 dL/g 的 SDH 产品。在膨润土浆中加入 0.5% 的上述产品, 分别进行水合物抑制性能评价实验, 实验结果如图 5 所示。特性黏度反映了聚合物相对分子质量大小, 水合物抑制性随着抑制剂相对分子质量增加先增强, 后减弱。SDH 分子可通过氢键吸附到水合物晶体表面, 其分子结构中的强亲水性磺酸基团增加

了抑制剂的亲水性与水溶性, 且可与水分子产生较大的化学力作用, 影响水合物晶格结构的稳定。抑制剂相对分子质量过小或过大都可能导致抑制剂分子不能在水合物笼型骨架结构或晶体表面形成有效吸附; 当相对分子质量适中时 (特性黏度为 1.24 dL/g), 分子链通过内酰胺基团等官能团在水合物晶体表面形成多点吸附, 从空间上阻止了晶体与水分子或气体分子接触, 延缓了水合物的生长。

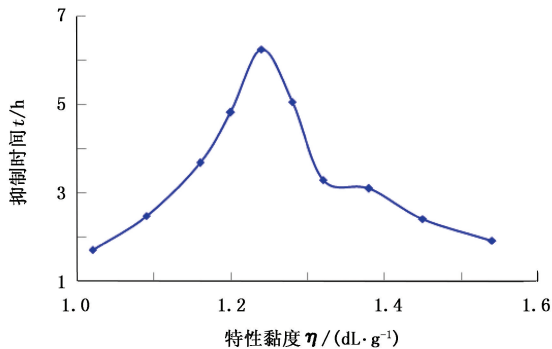


图 5 抑制剂特性黏度与抑制时间的关系

Fig. 5 Relationship between intrinsic viscosity and inhibiting time

3.3.2 SDH 的表面活性

图 6 为加入不同质量分数 SDH 后溶液表面张力的变化情况。结果表明, SDH 可显著降低溶液的表面张力, 表明 SDH 具有一定的表面活性, 而表面活性物质会优先聚集在水气界面 (或油水界面), 当水合物在界面处初始生成后, SDH 分子中的磺酸基团可迅速附着在水合物表面, 阻碍水合物的生长聚集。

3.3.3 SDH 的适度增黏作用

图 7 为加入不同质量分数 SDH 后膨润土浆表观黏度的变化情况。结果表明, 加入少量 SDH 即可明显增加土浆的黏度, 不利于气体分子在水中的溶解和扩散, 一定程度上延缓了气体分子进入水合物

笼型结构空腔。随着 SDH 质量分数进一步增加,土浆黏度趋于平稳。通过对比不同温度下土浆的黏度变化情况可知,SDH 的加入并未引起土浆的低温(2℃)增黏问题,有利于深水钻井液低温流变性的调控。

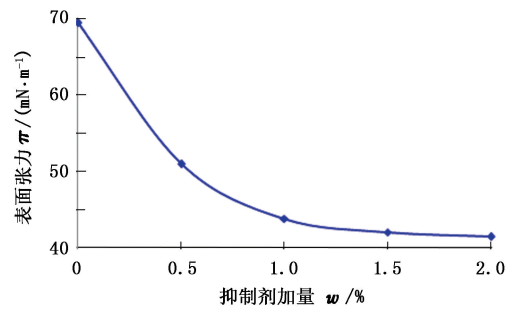


图 6 抑制剂加量对表面张力的影响

Fig.6 Effect of inhibitor dosage on surface tension

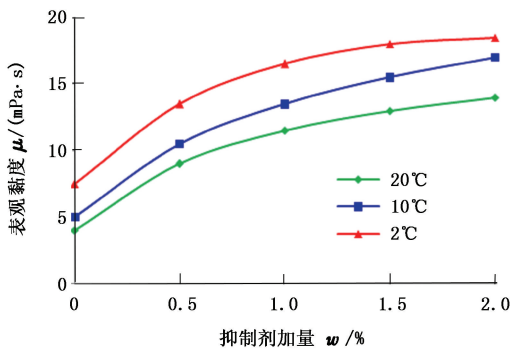


图 7 不同温度下抑制剂加量对土浆表观黏度的影响

Fig.7 Effect of inhibitor dosage on apparent viscosity of bentonite mud at different temperatures

3.4 水合物抑制剂用量优选

实验评价了 SDH 加量分别为 0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 的膨润土浆的水合物抑制性能,结果如图 8 所示。实验表明,SDH 作为低剂量动力学抑

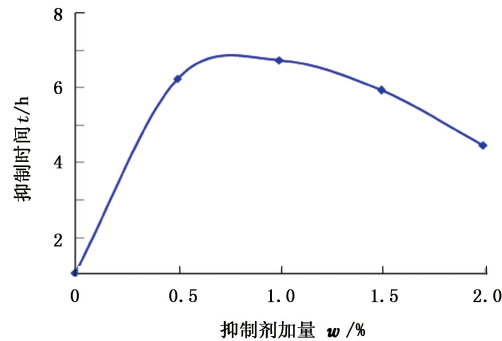


图 8 抑制剂加量与抑制时间关系图

Fig.8 Relationship between dosage of inhibitor and inhibiting time

制剂,在 0~2% 内,抑制性随加量增加先增强后减弱,加量在 0.5%~1.0% 内效果最好,加量在 1.0%

时抑制时间可达 6.74 h。

3.5 动力学抑制剂与热力学抑制剂协同性实验

动力学抑制剂研究及应用现状表明,单独使用动力学抑制剂难以满足深水钻井应用需要,需使用动力学抑制剂与热力学抑制剂复配来取得更好的抑制效果。NaCl 是目前应用最为广泛的热力学抑制剂,其加量通常在 20% 以上,本实验中将其加量降低至 10%,考察低剂量的 SDH 与 NaCl 复配使用的水合物抑制效果,并和 PVP 与 NaCl 复配的使用效果进行对比,结果见表 2。实验配方如下:

- 1#:4% 膨润土浆+10% NaCl;
- 2#:4% 膨润土浆+1.0% SDH;
- 3#:4% 膨润土浆+1.0% SDH+10% NaCl;
- 4#:4% 膨润土浆+1.0% PVP+10% NaCl。

表 2 实验结果表明,单独使用 1.0% 动力学抑制剂 SDH 和 10% 热力学抑制剂 NaCl 可分别保证 6.74 h 和 1.62 h 体系中无水合物生成;两者配合使用的抑制时间超过 12 h,说明两种抑制剂具有很好的协同作用;而相同质量分数的 PVP 与 NaCl 复配使用的抑制时间仅为 6.54 h。

表 2 复配实验结果

Table 2 Experimental results of mixed inhibitor systems

编号	水合物生成条件 温度/℃,压力/MPa	抑制时间 t/h
1#	2.65,23.90	1.62
2#	2.25,22.67	6.74
3#	最终 2.1,22.76	12.05,无水合物
4#	2.15,22.89	6.54

热力学抑制剂 NaCl 可改变水和烃分子之间的热力学平衡条件,降低了给定条件下水合物生成的临界温度。当体系温度降低至水合物生成区域时,动力学抑制剂通过吸附于水合物晶体表面,延缓了水合物的生长,两者配合使用实现协同增效作用。

4 结 论

(1)水合物动力学抑制剂 SDH 作用下的水合物生成过程划分为水合物成核、水合物缓慢生长和大量生成 3 个阶段。

(2)SDH 主要通过延缓水合物生长而表现出优良的水合物抑制效果。分子结构中的磺酸基团可影响水合物晶格的稳定性;而适当分子链长度的抑制剂分子吸附在水合物晶体表面产生空间位阻,从而实现了抑制水合物生成的目的;此外,SDH 的表面活性以及增黏特性也可辅助抑制水合物的生长聚集,其最优加量为 1.0%。

(3)SDH 与热力学抑制剂 NaCl 具有协同作用, 1.0% SDH 与 10% NaCl 复配使用可满足 3 000 m 深水钻井需要,大幅降低了热力学抑制剂的用量。

参考文献:

- [1] EBELTOFT H, YOUSIF M, SOERGAARD E. Hydrate control during deep water drilling: overview and new drilling fluids formulations [R]. SPE 38567, 1997.
- [2] 高永海,孙宝江,赵欣欣,等. 深水钻井井涌动态模拟[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(6): 66-70.
GAO Yong-hai, SUN Bao-jiang, ZHAO Xin-xin, et al. Dynamic simulation of kicks in deepwater drilling [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2010,34(6): 66-70.
- [3] 任韶然,刘建新,刘义兴,等. 多孔介质中甲烷水合物形成与分解实验研究[J]. 石油学报,2009,30(4): 583-587.
REN Shao-ran, LIU Jian-xin, LIU Yi-xing, et al. Experimental study on formation and dissociation of methane hydrate in porous media [J]. Acta Petrolei Sinica, 2009,30(4): 583-587.
- [4] 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 Bao-jiang, LIU Xiao-lan, REN Shao-ran. 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.
- [5] KELLAND M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors [J]. Energy & Fuels, 2006,20(3): 825-847.
- [6] 张卫东,尹志勇,刘晓兰,等. 聚乙烯基己内酰胺抑制甲烷水合物的实验研究[J]. 天然气工业,2007,27(9): 105-107.
ZHANG Wei-dong, YIN Zhi-yong, LIU Xiao-lan, et al. Experimental study of polyvinylcaprolactan as kinetic methane hydrate inhibitor [J]. Natural Gas Industry, 2007,27(9): 105-107.
- [7] MAKOGON T Y, SLOAN E D. Mechanism of kinetic hydrate inhibitors [C]//International Conference of Gas Hydrate, 2002:498-503.
- [8] KASHCHIEV D, FIROOZABADI A. Nucleation of gas hydrates [J]. Journal of Crystal Growth, 2002,243(3/4): 476-489.
- [9] YANG Jin-hai, TOHIDI B. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique [J]. Chemical Engineering Science, 2011,66(3): 278-283.
- [10] SEO Y, KANG S P. Inhibition of methane hydrate reformation in offshore pipelines with a kinetic hydrate inhibitor [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012,88-89: 61-66.
- [11] 唐翠萍,杜建伟,梁德青,等. 天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究[J]. 西安交通大学学报, 2008,42(3): 333-336.
TANG Cui-ping, DU Jian-wei, LIANG De-qing, et al. Investigation on a new natural gas hydrate kinetic inhibitor [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2008,42(3): 333-336.
- [12] 徐加放,邱正松,何畅. 深水钻井液中水合物抑制剂的优化[J]. 石油学报,2011,32(1): 149-152.
XU Jia-fang, QIU Zheng-song, HE Chang. The inhibitor optimization of gas hydrates in deepwater drilling fluids [J]. Acta Petrolei Sinica, 2011,32(1): 149-152.
- [13] ANDERSON B J, TESTER J W, BORGHI G P, et al. Properties of inhibitors of methane hydrate formation via molecular dynamics simulations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(50): 17852-17862.
- [14] LI Xiao-kai, NEGADI L, FIROOZABADI A. Anti-agglomeration in cyclopentane hydrates from bio-and co-surfactants [J]. Energy & Fuels, 2010,24(9): 4937-4943.
- [15] 樊栓狮,王燕鸿,郎雪梅. 天然气水合物动力学抑制技术研究进展[J]. 天然气工业,2011,31(12): 1-11.
FAN Shuan-shi, WANG Yan-hong, LANG Xue-mei. Progress in the research of kinetic hydrate inhibitors [J]. Natural Gas Industry, 2011,31(12): 1-11.
- [16] KELLAND M A, SVARTAAS T M, VSTHUS J, et al. A new class of kinetic hydrate inhibitor [J]. Annals New York Academy of Sciences, 2000,912: 281-293.

(编辑 刘为清)