



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104388064 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201410601730. 7

(22) 申请日 2014. 10. 31

(71) 申请人 中国石油化工集团公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门外北大街
22 号

申请人 中石化中原石油工程有限公司钻井
工程技术研究院

(72) 发明人 谢俊 马诚 吕跃滨 刘宪伟
万龙

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 牛爱周

(51) Int. Cl.

C09K 8/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种氯化钙水基钻井液

(57) 摘要

本发明涉及一种氯化钙水基钻井液,属于油田化学钻井液技术领域。按加入水的质量为100%计,该氯化钙水基钻井液含有10.0%~40.0%的氯化钙、1.0%~4.0%的降滤失剂、0.6%~2.0%的流型调节剂、2.0%~4.0%的超细碳酸钙、4.0%~10.0%的保护剂、0.5%~1.0%的除氧剂,余量为水,用碱性pH调节剂调节钻井液pH为7-8。本发明氯化钙水基钻井液在氯化钙浓度为10.0%~40.0%的条件下,抗温可达120℃、API滤失量控制在3.0mL以内、120℃下高温高压滤失量控制在13.0mL以内;对泥岩具有极强的抑制性,抗泥岩钻屑污染达10.0%。

1. 一种氯化钙水基钻井液,其特征在于:按加入水的质量为 100%计,含有 10.0%~40.0%的氯化钙、1.0%~4.0%的降滤失剂、0.6%~2.0%的流型调节剂、2.0%~4.0%的超细碳酸钙、4.0%~10.0%的保护剂、0.5%~1.0%的除氧剂,余量为水,用碱性 pH 调节剂调节钻井液 pH 为 7-8。

2. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的降滤失剂为低粘羧甲基纤维素钠盐或羧甲基淀粉中的一种或两种与羧基丁苯胶乳的混合物。

3. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的流型调节剂为黄原胶或增粘剂 IPN-V 中的一种或两种。

4. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的超细碳酸钙粒径分布在 1500~3000 目之间。

5. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的保护剂是甲基葡萄糖苷或乙基葡萄糖苷中的一种与聚合醇的混合物。

6. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的除氧剂是亚硫酸钠或亚硫酸钾中的一种。

7. 根据权利要求书 1 所述的氯化钙水基钻井液,其特征在于:所述的碱性 pH 调节剂是氢氧化钠或氢氧化钙中的一种或两种。

一种氯化钙水基钻井液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氯化钙水基钻井液,属于油田化学钻井液技术领域。

背景技术

[0002] 钻井过程中井壁失稳 90% 以上发生在泥页岩地层,由于泥页岩地层粘土矿物含量较高,水敏性强,极易发生垮塌、缩径等井壁失稳问题,既严重影响钻井速度,又影响后期的测井、固井等完井作业,同时造成巨大的经济损失。国内外研究者在泥页岩化学井壁稳定方面作了大量的工作,研制了聚合物钾盐、饱和盐水、硅酸盐等水基钻井液体系,其中氯化钙水基钻井液是一种发展较早、抑制性较强的钻井液体系。

[0003] 氯化钙水基钻井液是一种以 Ca^{2+} 提供抑制环境的水基钻井液。目前广泛应用的氯化钙水基钻井液,氯化钙含量一般低于 5.0%,其抑制机理一方面通过 $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ 交换将钠土转变为水化能力较差的钙土,另一方面通过压缩粘土颗粒表面扩散双电层,引起粘土晶片端-面或面-面聚结,从而使粘土颗粒分散度下降,达到抑制粘土颗粒分散的目的。通过研究发现,钻井液中氯化钙含量对氯化钙水基钻井液的抑制能力有很大影响。当逐步提高钻井液中氯化钙含量后,可以有效降低钻井液与泥页岩地层中液体之间的渗透压,当钻井液中氯化钙的质量分数达到 22.0%~31.0% 时,钻井液滤液和地层水间会实现渗透平衡,甚至使地层发生去水化作用,从而显著提高钻井液抑制能力及稳定井壁的能力。

[0004] 含有较高浓度氯化钙的氯化钙水基钻井液在长城钻井液公司、Baroid 钻井液公司和雪佛龙特殊化学品公司得到成功应用。US6124245 公开的含氯化钙 1.0%~30.0% 的水基钻井液,以凹凸棒石作为流型调节剂,但该体系经过 121℃ 热滚后,静切力偏小。US6355600 公开了一种氯化钙含量约为 17.0% 的氯化钙水基钻井液,并且在墨西哥湾高活性地层中进行了现场实验,但该体系的抗温仅为 93℃。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种氯化钙水基钻井液,以解决氯化钙水基钻井液体系在较高浓度氯化钙环境下存在的抗温能力不足、流型和失水控制困难问题。

[0006] 本发明通过以下技术方案实现:

[0007] 本氯化钙水基钻井液,按加入水的质量为 100% 计,含有 10.0%~40.0% 的氯化钙、1.0%~4.0% 的降滤失剂、0.6%~2.0% 的流型调节剂、2.0%~4.0% 的超细碳酸钙、4.0%~10.0% 的保护剂、0.5%~1.0% 的除氧剂,余量为水,用碱性 pH 调节剂调节钻井液 pH 为 7-8。

[0008] 该氯化钙水基钻井液的制备方法是:以清水为基液,8000~10000r/min 的搅拌速率下,每升清水中加入 1.0%~4.0% 的降滤失剂,搅拌 5~10min;加入 0.6%~2.0% 的流型调节剂,搅拌 10~15min;加入 2.0%~4.0% 的超细碳酸钙,搅拌 5~8min;加入 4.0%~10.0% 的保护剂,搅拌 2~5min;加入 0.5%~1.0% 的除氧剂,搅拌 1~2min;加入碱性 pH 调节剂,调节钻井液 pH 为 7-8,搅拌 1~2min;加入 10.0%~40.0% 的氯化钙,

搅拌 5 ~ 10min 后即可得氯化钙水基钻井液。

[0009] 所述的降滤失剂为低粘羧甲基纤维素钠盐或羧甲基淀粉中的一种或两种与羧基丁苯胶乳的混合物。

[0010] 所述的流型调节剂为黄原胶或增粘剂 IPN-V 中的一种或两种。

[0011] 所述的超细碳酸钙粒径分布在 1500 ~ 3000 目之间。

[0012] 所述的保护剂是甲基葡萄糖苷或乙基葡萄糖苷中的一种与聚合醇的混合物。

[0013] 所述的除氧剂是亚硫酸钠或亚硫酸钾中的一种。

[0014] 所述的碱性 pH 调节剂是氢氧化钠或氢氧化钙中的一种或两种。

[0015] 本发明的有益效果是：本发明氯化钙水基钻井液通过引入保护剂，进一步改善了氯化钙水基钻井液的使用性能，在氯化钙浓度为 10.0% ~ 40.0% 的条件下，该氯化钙水基钻井液抗温达 120℃、API 滤失量控制在 3.0mL 以内、120℃ 下高温高压滤失量控制在 13.0mL 以内；对泥岩具有极强的抑制性，泥岩在钻井液中的滚动回收率达 92.3%，较清水回收率提高了 66.8%；抗泥岩钻屑污染达 10.0%。

具体实施方式

[0016] 为充分说明本发明所达到的技术效果，通过以下具体实施例来进行详细说明。

[0017] 增粘剂 IPN-V 制备例 1：在装有温度计、冷凝管、搅拌器的反应釜中加入 4.6g 聚乙烯醇 2099 和 100mL 去离子水，常压、70℃ 下搅拌溶解 3h，得到无色透明的聚乙烯醇水溶液；保持反应釜内温度，加入盐酸调节 pH 为 3，再加入甲醛溶液 4mL，常压下反应 3h 后得到具有一定粘性的液体，该液体用饱和氢氧化钠水溶液调至 pH = 7；氮气保护及搅拌条件下将 0.6g 过硫酸铵加入到釜中保温反应 1h；将 3.0g 黄原胶缓慢加入到反应釜中继续保温反应 1.5h，得到淡黄色粘稠物，经真空干燥、粉碎后即得增粘剂 IPN-V。

[0018] 羧基丁苯胶乳制备例 1：单体总重量为 100 份。首先将聚合釜抽真空，再用氮气置换，真空度达到 -0.10MPa 时，投入去离子水 63.0 份，乳化剂溶液（其中去离子水 10.0 份，十二烷基苯基聚氧乙烯醚硫酸钠 1.0 份，壬基酚基聚氧乙烯醚 -10 为 0.3 份），苯乙烯 16.0 份，十二烷基硫醇 0.5 份，丙烯酸 2.0 份，衣康酸 1.0 份，甲基丙烯酸甲酯 5.0 份，N-羟甲基丙烯酰胺 1.0 份，丁二烯 13.0 份，然后开始升温，当反应温度达到 65℃ 时，加入引发剂溶液（去离子水 10.0 份，过硫酸铵 1.0 份）。控制温度 70 ± 2℃，维持反应约 1.0h，加入第二次补加液，其中去离子水 15.0 份，十二烷基苯基聚氧乙烯醚硫酸钠 0.3 份，十二烷基硫醇 0.2 份，过硫酸铵 0.5 份，苯乙烯 27.0 份，甲基丙烯酸甲酯 12.0 份，丁二烯 27.0 份。维持反应 5h，停止反应，在脱气釜真空度为 -0.1MPa、釜温 60℃ 的条件下，将胶乳转入脱气釜脱除残余单体，脱气时间为 3.0h。然后缓慢加入 20% 的碱液调节 pH 值为 9，即得羧基丁苯胶乳。

[0019] 实施例 1

[0020] 以 400mL 清水为基液，8000r/min 的搅拌速率下，加入 0.5% 低粘羧甲基纤维素钠盐和 0.5% 羧基丁苯胶乳，搅拌 5min；加入 0.6% 黄原胶，搅拌 10min；加入 1.0% 的 1500 目超细碳酸钙和 1% 的 2000 目超细碳酸钙，搅拌 5min；加入 2.0% 的聚合醇和 2.0% 的甲基葡萄糖苷，搅拌 2min；加入 0.5% 的亚硫酸钠，搅拌 1min；加入 0.3% 的氢氧化钠，搅拌 2min；加入 10.0% 的氯化钙，搅拌 5min 后即可得本发明氯化钙水基钻井液。

[0021] 实施例 2

[0022] 以 400mL 清水为基液, 8000r/min 的搅拌速率下, 加入 1.0% 羧甲基淀粉和 1.5% 羧基丁苯胶乳, 搅拌 5min; 加入 1.0% 增粘剂 IPN-V, 搅拌 10min; 加入 1.0% 的 1500 目超细碳酸钙和 1.0% 的 3000 目超细碳酸钙, 搅拌 5min; 加入 2.0% 的聚合醇和 4.0% 的乙基葡萄糖苷, 搅拌 2min; 加入 0.6% 的亚硫酸钠, 搅拌 1min 后; 加入 1.0% 的氢氧化钙, 搅拌 2min; 加入 20.0% 的氯化钙, 搅拌 5min 后即可得本发明氯化钙水基钻井液。

[0023] 实施例 3

[0024] 以 400mL 清水为基液, 10000r/min 的搅拌速率下, 加入 0.5% 低粘羧甲基纤维素钠盐、1.0% 羧甲基淀粉和 1.5% 羧基丁苯胶乳, 搅拌 5min; 加入 0.5% 黄原胶和 1.0% 增粘剂 IPN-V, 搅拌 10min; 加入 2.0% 的 2000 目超细碳酸钙和 1.0% 的 3000 目超细碳酸钙, 搅拌 5min; 加入 2.0% 的聚合醇和 6.0% 的乙基葡萄糖苷, 搅拌 2min; 加入 0.6% 的亚硫酸钾, 搅拌 1min; 加入 0.3% 的氢氧化钠和 0.7% 的氢氧化钙, 搅拌 2min; 加入 30.0% 的氯化钙, 搅拌 5min 后即可得本发明氯化钙水基钻井液。

[0025] 实施例 4

[0026] 以 400mL 清水为基液, 10000r/min 的搅拌速率下, 加入 1.0% 低粘羧甲基纤维素钠盐、1.0% 羧甲基淀粉和 2.0% 羧基丁苯胶乳, 搅拌 5min; 加入 0.5% 黄原胶和 1.5% 增粘剂 IPN-V, 搅拌 10min; 加入 3.0% 的 1500 目超细碳酸钙和 1.0% 的 3000 目超细碳酸钙, 搅拌 5min; 加入 2.0% 的聚合醇和 8.0% 的甲基葡萄糖苷, 搅拌 2min; 加入 1.0% 的亚硫酸钾, 搅拌 1min; 加入 0.2% 的氢氧化钠和 0.8% 的氢氧化钙, 搅拌 2min; 加入 40.0% 的氯化钙, 搅拌 5min 后即可得本发明氯化钙水基钻井液。

[0027] 以下是对所得钻井液进行了常规性能、热稳定和抗岩屑污染实验, 测试条件皆为: 室温下采用 ZNN-D6 型六速旋转黏度计测试钻井液流变性、ZNS 型 API 滤失量仪测试钻井液的 API 滤失量; 采用 GGS42-2 型高温高压滤失仪测试钻井液在 120℃ 下的高温高压滤失量。

[0028] 1、钻井液常规性能测试

[0029] 将所得的氯化钙水基钻井液在 120℃ 高温滚动老化 16h 后, 测试钻井液的流变性、API 滤失量和高温高压滤失量, 实验结果如表 1 所示:

[0030] 表 1 钻井液常规性能实验结果

[0031]

样品名称	氯化钙 含量/%	AV /mPa.s	PV /mPa.s	YP /Pa	Gel /Pa	FL _{API} /mL	FL _{HHP} /mL
实施例 1	10.0	67.5	43.0	24.5	5.0/5.0	2.0	12.0
实施例 2	20.0	63.0	38.0	25.0	4.5/7.0	2.4	11.5
实施例 3	30.0	64.0	45.0	18.0	3.5/5.0	1.5	12.5
实施例 4	40.0	60.0	42.0	18.0	4.0/6.0	1.5	11.0

[0032] 从表 1 的数据可以看出, 氯化钙含量从 10.0% 变化到 40.0% 的过程中, 钻井液的流变性能稳定, API 滤失量控制在 3.0mL 以内, 120℃ 高温高压滤失量控制在 13.0mL 以内。

[0033] 2、岩屑滚动回收率实验

[0034] (1) 清水岩屑滚动回收率实验。岩屑取自中原油田文 88-FP1 井, 取样井深 4034m,

岩性为灰色泥岩。将 4 ~ 10 目的泥岩岩屑在 105℃ 下烘干,称取 20.0g 烘干后的岩屑,倒入高温老化罐中,加入清水。在经过 120℃ 高温滚动老化 16h 后,岩屑过 40 目筛,筛留物在 105℃ 下烘干,然后在干燥器中冷却至室温后称重,质量为 5.1g。筛留物质量与滚动老化前岩屑初始质量之比,称为清水岩屑滚动回收率,得到回收率为 25.5%。

[0035] (2) 钻井液岩屑滚动回收率实验。岩屑取自中原油田文 88-FP1 井,取样井深 4034m,岩性为灰色泥岩。将 4 ~ 10 目的泥页岩岩屑在 105℃ 下烘干,称取 20.0g 烘干后的岩屑,倒入高温老化罐中,加入上述实施例 4 所得的钻井液。在经过 120℃ 高温滚动老化 16h 后,岩屑过 40 目筛,筛留物在 105℃ 下烘干,然后在干燥器中冷却至室温后称重,质量为 18.46g,筛留物质量与滚动老化前岩屑初始质量之比,称为钻井液岩屑滚动回收率,得到回收率为 92.3%。

[0036] 由上述结果对比可知,钻井液对泥页岩的有很强抑制性,岩屑滚动回收率达 92.3%,较清水中的岩屑滚动回收率提高了 66.8%。

[0037] 3、热稳定实验

[0038] 将实施例 4 所得的钻井液在 120℃ 下持续高温滚动老化 16h、32h、48h 后,测试钻井液的流变性、API 滤失量和高温高压滤失量,实验结果见表 2:

[0039] 表 2 钻井液热稳定性能实验结果

[0040]

老化 时间/h	AV /mPa.s	PV /mPa.s	YP /Pa	Gel /Pa	FL _{API} /mL	FL _{HThp} /mL
16	60.0	42.0	18.0	4.0/6.0	1.5	11.0
32	51.0	38.0	13.0	2.0/4.0	1.8	12.0
48	42.0	32.0	10.0	2.0/3.0	2.5	14.0

[0041] 由表 2 可以看出,钻井液在 120℃ 下经 48h 滚动老化后,钻井液的粘度和切力下降幅度不太明显,钻井液始终保持较好的流变性,并维持有一定的静切力,同时钻井液的 API 滤失量控制在 2.5mL 以内,高温高压滤失量控制在 15.0mL 以内。

[0042] 4、钻井液抗岩屑污染实验

[0043] 岩屑取自中原油田文 88-FP1 井,取样井深 4034m,岩性为灰色泥岩。将过 100 目筛的岩屑在 105℃ 下烘干,按照质量百分比依次向实施例 4 所得的钻井液中加入 4.0%、6.0%、8.0%、10.0% 的岩屑。然后将钻井液在 120℃ 下高温滚动老化 16h 后,测试钻井液的流变性、API 滤失量和高温高压滤失量,钻井液抗岩屑污染实验结果见表 3:

[0044] 表 3 钻井液抗岩屑污染实验结果

[0045]

岩屑 加量/%	AV /mPa.s	PV /mPa.s	YP /Pa	Gel /Pa	FL _{API} /mL	FL _{HTHP} /mL
0	60.0	42.0	18.0	4.0/6.0	1.5	11.0
4.0	58.0	40.0	18.0	4.0/6.0	1.0	11.5
6.0	64.0	46.0	18.0	4.0/6.0	1.5	12.0
8.0	67.0	48.0	19.0	4.0/7.0	2.0	14.0
10.0	70.0	48.0	22.0	5.0/8.0	2.0	14.5

[0046] 从表 3 可以看出,钻井液有较强的固相容纳能力,抗泥岩岩屑污染可达 10.0%。

[0047] 注:从表 1 ~ 表 3 中, AV :钻井液表观粘度, mPa · s ; PV :钻井液塑性粘度, mPa · s ; YP :钻井液动切力, Pa ; Gel :钻井液静切应力, Pa ; FL_{API} :钻井液 API 滤失量, mL ; FL_{HTHP} :钻井液高温高压滤失量, mL。