

水基页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐的页岩强度维持机理研究

徐梓辰¹, 金衍^{1*}, 刘晓敏²

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中海油田服务股份有限公司, 廊坊 065201

* 通信作者, jiny@cup.edu.cn

收稿日期: 2019-07-28

国家自然科学基金联合基金(U1762215)资助

摘要 针对页岩气大位移水平井的防塌问题, 通过对页岩微观组成结构的分析, 研究了页岩组成矿物遇水膨胀机理, 并依据其水化膨胀机理在现有技术烷基糖苷粘土抑制剂的基础上合成了烷基糖苷季铵盐(QASAPG)水基页岩抑制剂, 通过滚动回收率、相对抑制率、页岩膨胀、水活度测试、粒度分布等实验方法, 评价了烷基糖苷季铵盐的抑制性能。结果表明, 烷基糖苷季铵盐的岩屑一次回收率大于94.7%, 相对回收率大于99%; 相对抑制率达99.9%; 页岩膨胀高度降低率达67.3%; 水溶液水活度可低至0.67; 可显著降低钻井液中亚微米粒子含量表现出优异的抑制性能。研究表明, 烷基糖苷季铵盐主要通过嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等作用来发挥强抑制性能, 此外还通过吸附成膜、降低水活度来发挥抑制性能。研究通过岩石力学强度试验证实了烷基糖苷季铵盐较其他种类的抑制剂可以很好的维持岩石的原有强度不降低的特性。

关键词 钻井液; 烷基糖苷季铵盐; 页岩抑制剂; 井壁稳定; 抑制性能; 抑制机理

Study of inhibition performance and the mechanism of action of alkyl glucoside quaternary ammonium salt as a new shale inhibitor

XU Zichen¹, JIN Yan¹, LIU Xiaomin²

1 College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 China Oilfield Services Limited, Beijing 101149, China

Abstract Aiming at the problem of borehole collapse of shale gas extended reach horizontal wells, the mechanism of water swelling of shale minerals is obtained by analyzing the micro-structure of shale. A new shale inhibitor, an alkyl glucoside quaternary ammonium salt (QASAPG), was developed and its mechanism of action on shale was investigated. Through multiple experimental methods such as cuttings roll recovery rate, relative inhibitory rate, shale swelling, water activity measurement, and particle size distribution, the inhibition performance of QASAPG was evaluated. The corresponding results indicated that under the effect of the QASAPG, the first recovery rate and the relative recovery rate of cuttings were greater than 94.7% and 99% respectively; the reduction rate of the height of shale swelling reached 67.3%. The QASAPG aqueous solution activity is only 0.67; QASAPG can significantly reduce the content of submicron particles in drilling fluid; and QASAPG exhibited excellent

引用格式: 徐梓辰, 金衍, 刘晓敏. 水基页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐的页岩强度维持机理研究. 石油科学通报, 2020, 01: 67-77

XU Zichen, JIN Yan, LIU Xiaomin. Study of inhibition performance and the mechanism of action of alkyl glucoside quaternary ammonium salt as a new shale inhibitor. Petroleum Science Bulletin, 2020, 01: 67-77. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.007

inhibition performance. Experiments results showed that the excellent inhibition performance of QASAPG was mainly due to it being embedded into the layered structure, straining the crystal layers, forming films by electrostatic effects and hydroxyl adsorption, reducing the water activity and forming a sealing layer. However, the inhibition performance of alkyl glucoside was mainly from forming films and reducing the activity of water under high concentrations. Through the analysis of the inhibition mechanisms, it can be well explained that the inhibition performance of QASAPG is far superior to that of alkyl glucoside and this has also been proved by field application. With the special properties of the film effect, QASAPG may make a contribution to the drilling industry and even in hydraulic fracturing.

Keywords drilling fluid; alkyl glucoside quaternary ammonium salt; shale inhibitor; wellbore stability; inhibition performance; inhibition mechanism

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.01.007

0 引言

水平井钻井井眼稳定性是页岩气开发中的关键技术,高活性页岩的水化膨胀和分散可导致井壁失稳^[1-6]。另外,页岩被钻井液侵入后出现水化分散,影响钻井液性能,不利于钻速提高,导致钻井成本增加。高活性页岩地层的井壁失稳是至今钻井领域的世界性难题,在这种形势下,该领域的研究人员在钻井液抑制防塌技术方面开展了大量研究^[7-9]。虽然油基钻井液的抑制性强,高温稳定、润滑、抗污染及储层保护等性能较好,但油基钻井液也有诸多不足之处,具体表现为配制成本高、不利于录井作业、井漏损失严重、钻屑后处理环保压力大等问题,这些缺点限制着油基钻井液大规模的应用^[10]。为此,近年来钻井液研发人员在具有油基钻井液性能的高性能水基钻井液方面做了大量的研究工作。司西强等研究了烷基糖苷衍生物在钻井液中的应用^[11],张琰等最早研究了甲基糖苷对钻井液抑制性的提升作用^[12]。高性能水基钻井液采取

总体强化抑制的基本思路,依靠强效页岩抑制剂、高效润滑防卡剂、高效封堵降滤失剂等多种处理剂的协同作用,基本达到了钻井液抑制性能和其它性能与油基钻井液相当的效果,且具有油基钻井液所不具备的环保优势^[13-18]。作为高性能水基钻井液的最关键处理剂,研制的新型页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐抑制性能优异。笔者拟对制备得到的烷基糖苷季铵盐产品的抑制性能进行全面评价,并对其抑制机理开展深入研究,以其对钻井防坍塌领域有一定启发和指导作用。

1 页岩抑制剂设计原理

通过对页岩的微观实验,研究发现页岩层理表面蕴含着非常丰富的裂隙,这些裂隙在过平衡钻井时,会在钻井液的压力作用下张开。如图1、图2所示,当水分顺着微裂隙侵入到岩石内部后,会进一步的向微米级的孔道内渗透^[19-20]。渗入微纳米级孔道内的水分与蒙脱石等矿物接触后会直接进入蒙脱石晶层,使

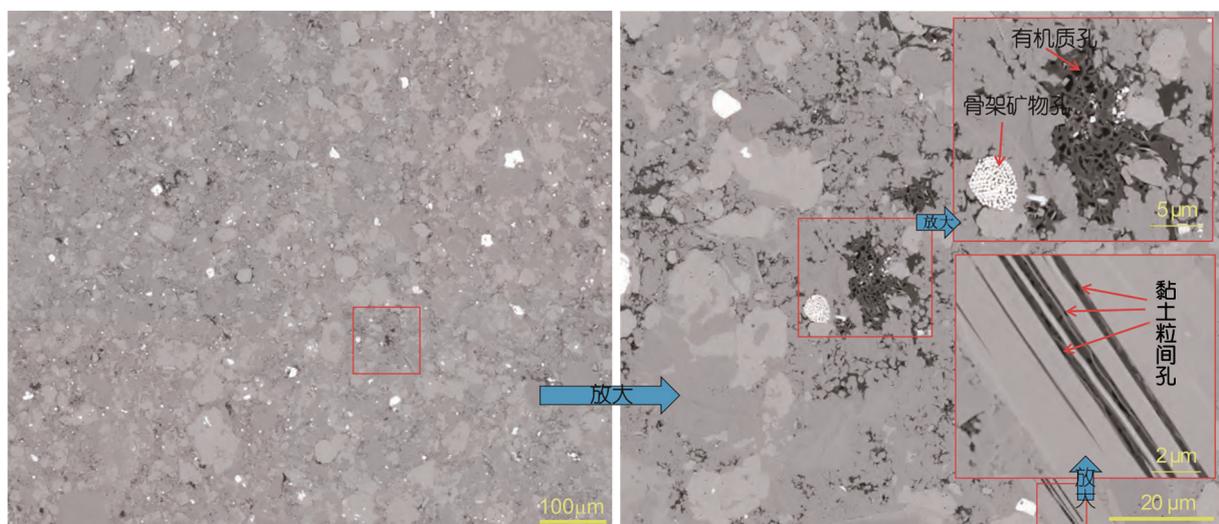


图1 页岩表面微观粒间孔示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microscopic intergranular pores on the shale surface

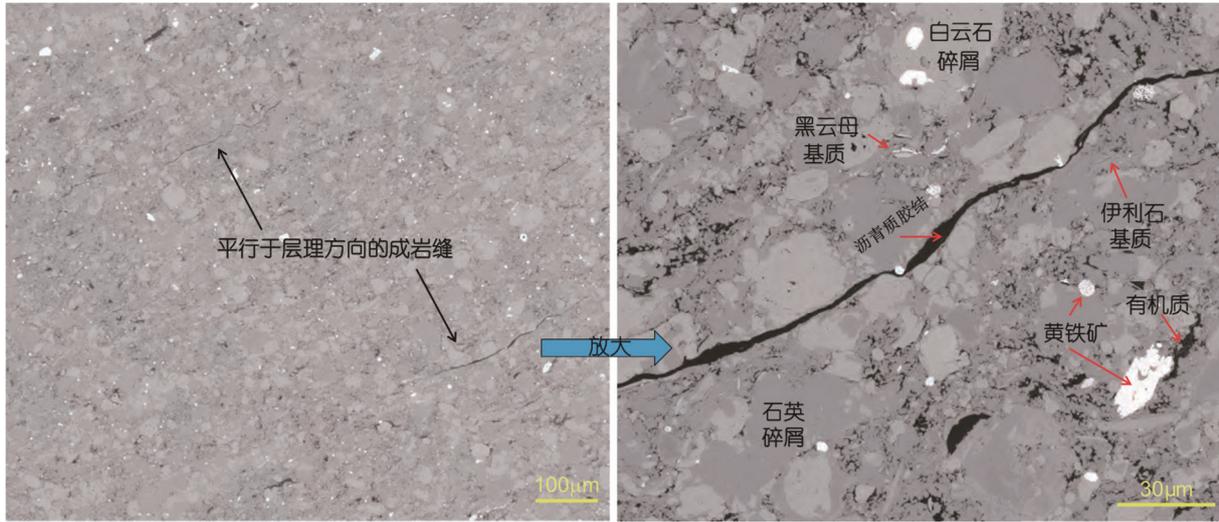


图2 页岩表面微观裂隙示意图
Fig. 2 Schematic diagram of micro-cracks on shale surface

晶层膨胀导致膨胀应力激增，最终导致井壁坍塌。

因此，需要利用更容易进入蒙脱石矿物晶层又不易引起膨胀的矿物质，取代水而填补晶层间的空隙。据此选择了季铵盐作为插层物质嵌入黏土矿物晶层，烷基糖苷作为吸附成膜物质，可进入黏土颗粒的孔道中，通过羟基、季铵基等强吸附基团的作用牢牢吸附在孔道壁上，起到缩小孔道的孔径和孔容的作用，且与孔壁上的Si-O-Si或R-O-Si键形成硅锁封固层，阻止水分子侵入黏土颗粒的内部结构中，起到较好的抑制水化分散膨胀作用，同时，孔隙壁上吸附的烷基糖苷季铵盐可与进入孔隙内的自由水生成氢键，束缚孔隙内的自由水分子，而表现出一定的去水化作用。

上述设计的页岩抑制剂可堵塞、填充孔隙，使黏土颗粒的孔径和对应孔容变小，且形成封固层，阻止水分子的侵入，达到阻止页岩水化膨胀的目的，最终从根本上解决井壁稳定问题。

烷基糖苷季铵盐产品具有优异的页岩抑制作用，可有效解决强水敏性地层及其它易坍塌地层的井壁失稳问题，这与其自身的电性和独特的分子结构有关。烷基糖苷季铵盐分子本身带正电，其分子结构包括一个亲油的烷基(-CH₃)、三个亲水的羟基(-OH)、一个亲水的醚键(C-O-C)和一个强吸附的季铵阳离子(R₁R₂R₃R₄N⁺Cl⁻)。烷基糖苷季铵盐的抑制机理不是单一作用，而是多种化学和物理作用的共同体现，主要

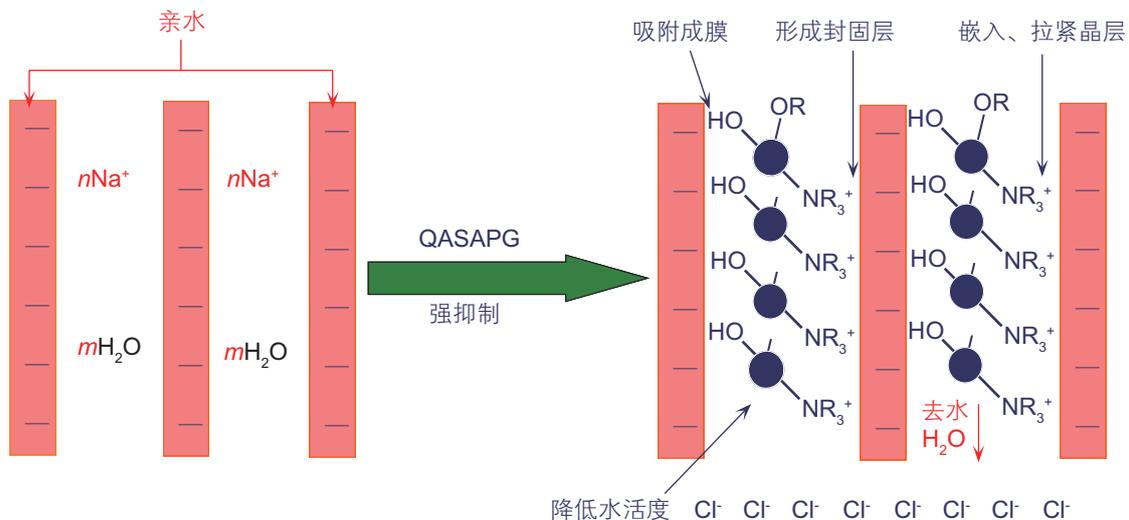


图3 抑制剂原理设计示意图
Fig. 3 Schematic diagram of inhibitory mechanism of QASAPG

包括嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等,故需要对其作用机理进行深入分析研究,用于指导烷基糖苷季铵盐产品的生产及现场应用。因此,研究通过对烷基糖苷季铵盐作用前后的膨润土柱、岩心及钻井液滤饼等的微观结构、晶层间距及孔结构的变化进行对比分析,总结得到烷基糖苷季铵盐的抑制防塌机理。

1.1 烷基糖苷季铵盐的实验室合成

(1)原料采用摩尔比投加,将1:12~20:0.02~0.12的环氧氯丙烷:水:催化剂投入到反应器中,在温度为60~100℃条件下,进行水解反应3~8h,得到3-氯-1,2-丙二醇的水溶液,为无色透明液体;

(2)将摩尔比为1:0.5~5的烷基糖苷与3-氯-1,2-丙二醇在温度为80~110℃条件下,反应0.5~4.0h后,得到氯代醇糖苷的水溶液,为无色或淡黄色透明粘稠状液体;

(3)将上述氯代醇糖苷的水溶液用中和剂中和到pH值为6~9,将叔胺加入到氯代醇糖苷水溶液底部,氯代醇糖苷与叔胺摩尔比为1:0.2~1.2,在温度为40~80℃,常压下反应3~10h,得到淡黄色透明的烷基糖苷季铵盐水溶液,经提纯、除水,即得烷基糖苷季铵盐产品烷基糖苷季铵盐。

所得到的新型页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐分子式如图4所示。

1.2 烷基糖苷季铵盐钻井液体系配置

为考察新型页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐的抑制性

能,该研究针对烷基糖苷季铵盐开发了相应的钻井液体系。钻井液配方组成:4%土+1.0%LV-PAC+0.5%LV-CMC+0.2%HV-CMC+0.2%XC+3%SMP+3%SMC+0.2%NaOH+36%NaCl。

2 烷基糖苷季铵盐的抑制性能评价实验

2.1 岩屑滚动回收率实验

岩屑滚动回收率实验是目前评价页岩水化分散性能最常用的一种方法。它是在模拟井下温度和环空剪切速率下进行的动态实验,用相同条件下测定的高温滚动16h淡水回收率来比较各种页岩的分散性。可用来评价页岩分散特性,研究钻井液抑制剂,并能衡量其对页岩的保护能力或抑制分散的能力。本文通过岩屑滚动回收率实验来评价烷基糖苷季铵盐的抑制钻屑水化分散的性能。

对不同含量的烷基糖苷季铵盐水溶液进行岩屑回收率评价。所用岩屑为克拉玛依油田马湖区块某井2977m处的页岩。岩屑一次滚动回收率实验条件为:175℃、16h,二次滚动回收率实验条件为:175℃、2h。

由图5中结果可以看出,当烷基糖苷季铵盐的含量超过5%时,岩屑一次回收率大于94.7%,二次回收率大于95%,相对回收率大于99%。烷基糖苷季铵盐在含量较低的情况下即可对岩屑的水化分散起到较强的抑制作用,故在钻井液中烷基糖苷季铵盐的含量超过5%时,即可起到优异的抑制防塌作用,为钻井作

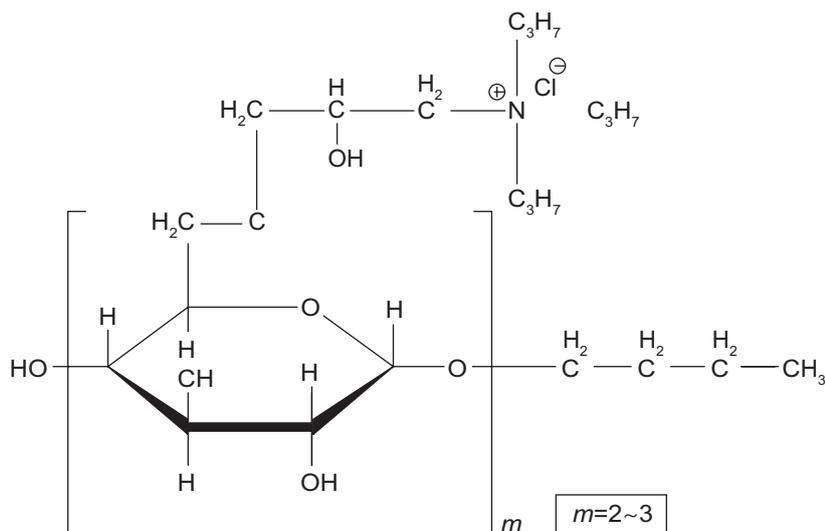


图4 新型页岩抑制剂烷基糖苷季铵盐分子式

Fig. 4 Molecular formula of new shale inhibitor QASAPG

业提供有力的支持。

2.2 相对抑制率实验

相对抑制率是通过对比钻井液流变参数的测试，来直观地表现出处理剂对黏土水化膨胀的抑制效果，相对抑制率越高，越有利于控制地层中的劣质坂土造浆。本文通过相对抑制率实验来评价烷基糖苷季铵盐的抑制黏土水化分散的性能。

为了进一步考察烷基糖苷季铵盐抑制膨润土水化分散的能力，对3%烷基糖苷季铵盐的相对抑制率进行了考察。空白样为：350 mL蒸馏水+1.75 g无水碳酸钠+35 g膨润土，实验条件为：175 °C、16 h。烷基糖苷季铵盐的相对抑制率测试结果见表1。

由表1中数据可以看出，3%烷基糖苷季铵盐对膨润土的水化分散具有较好的抑制作用，相对抑制率达99.9%。

2.3 页岩膨胀实验

页岩膨胀实验是通过对比天然或人工岩心柱在不同介质中不同时间的膨胀高度来直观地展现处理剂对岩石及黏土的水化膨胀的抑制效果，页岩膨胀高度越小，越有利于控制地层岩石及黏土的水化膨胀作用。本文通过页岩膨胀实验来评价烷基糖苷季铵盐的抑制黏土

水化膨胀的性能。

为了进一步考察烷基糖苷季铵盐抑制膨润土水化膨胀的能力，对膨润土岩心柱在清水及不同含量烷基糖苷季铵盐水溶液中的膨胀情况进行了考察，实验结果如图6所示。

由图6中结果可以看出，清水的页岩膨胀高度最高，浸泡1 h后，膨胀高度达到4.38 mm，浸泡24 h后，膨胀高度高达7.64 mm，说明在没有烷基糖苷季铵盐抑制剂加入的情况下，黏土膨胀作用明显；随着烷基糖苷季铵盐含量的升高，通过相同浸泡时间时膨胀高度的对比结果可以看出，烷基糖苷季铵盐含量越高，膨胀高度越小。在烷基糖苷季铵盐含量为0.25%时，浸泡1 h，岩心柱膨胀高度3.26 mm，浸泡24 h后，膨胀高度6.48 mm，跟清水相比，膨胀高度降低率为15.2%；在烷基糖苷季铵盐含量为25%时，浸泡1 h，岩心柱膨胀高度1.60 mm，浸泡24 h后，膨胀高度4.46 mm，跟清水相比，膨胀高度降低率为41.6%；在烷基糖苷季铵盐含量为50%时，浸泡1 h，岩心柱膨胀高度0.64 mm，浸泡24 h后，膨胀高度2.49 mm，跟清水相比，膨胀高度降低率为67.3%。可以看出，在烷基糖苷季铵盐含量较小的情况下，即可起到良好的抑制页岩膨胀的作用，在实际使用过程中，烷基糖苷季铵盐的使用量控制在5%以内即可满足钻井现场的

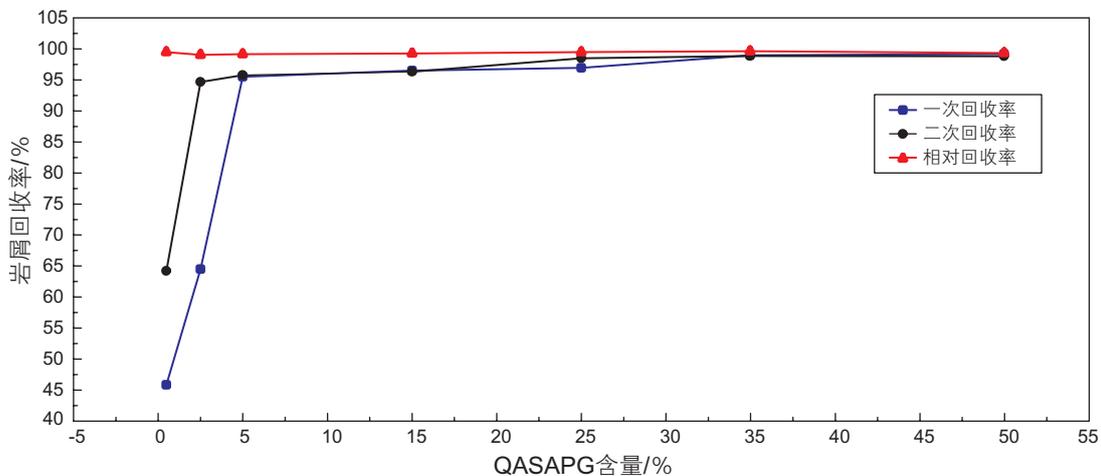


图5 不同含量烷基糖苷季铵盐水溶液的岩屑回收率

Fig. 5 The effect of QASAPG content on the recovery rates of cuttings

表1 烷基糖苷季铵盐相对抑制率评价

Table 1 Evaluation of relative inhibition rates of QASAPG

样品名称	加量/%	Φ 600	Φ 300	Φ 200	Φ 100	相对抑制率/%
空白	0	50	28	18	11	--
烷基糖苷季铵盐	3	3	1	0.5	0	99.9

需求。

2.4 水活度测试

水活度数值表征处理剂对溶液中自由水的束缚程度。水活度越低，黏土颗粒、钻屑在其中浸泡时水化应力越低，处理剂的抑制水化分散的趋势越强；反之，水活度越高，黏土颗粒、钻屑在其中浸泡时水化应力越高，处理剂的抑制水化分散的趋势越弱。本文通过水活度测试实验来评价烷基糖苷季铵盐产品对自由水的束缚能力。

为了验证烷基糖苷季铵盐降低水活度的效果，测试了不同含量的烷基糖苷季铵盐水溶液的水活度，所用仪器为水活度测试仪。分别配制烷基糖苷季铵盐含量为 0.25%、0.5%、1.5%、2.5%、5%、10%、15%、20%、25%、35%、50% 的水溶液，分别测试其水活度，测试结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出，随着烷基糖苷季铵盐含量的增加，烷基糖苷季铵盐水溶液水活度呈降低趋势。当烷基糖苷季铵盐含量为 15% 时，水溶液水活度降至 0.775，当烷基糖苷季铵盐含量为 25% 时，水溶液水

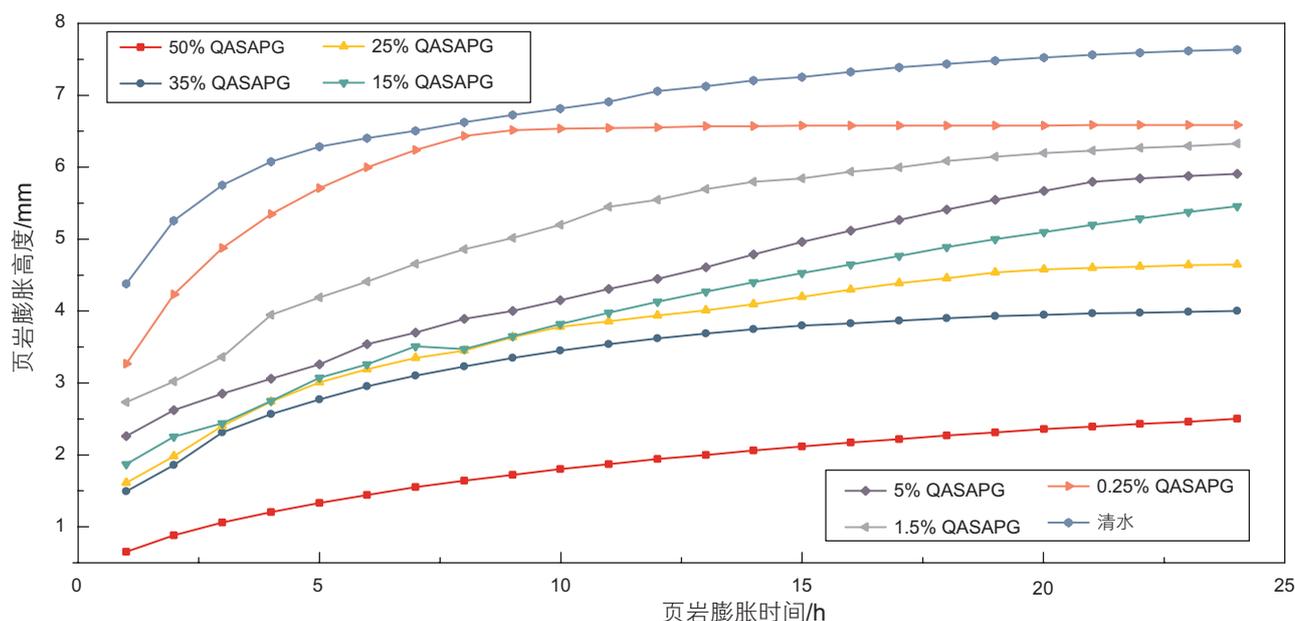


图 6 不同含量烷基糖苷季铵盐水溶液在不同时间的页岩膨胀高度

Fig. 6 Expansion height of shale with different content of QASAPG solution at different times

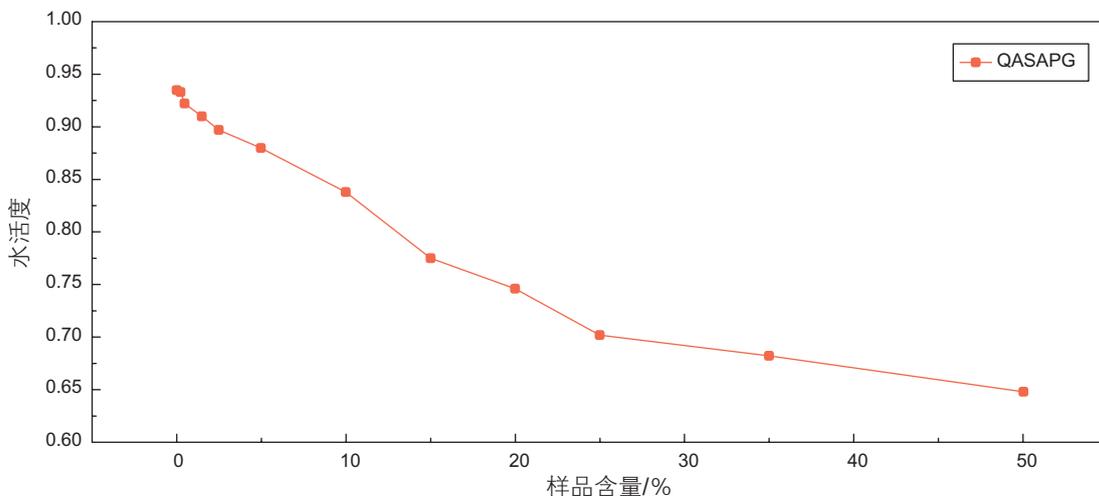


图 7 不同含量的烷基糖苷季铵盐水溶液的水活度

Fig. 7 Water activity of QASAPG aqueous solution with different contents

活度降至 0.702, 烷基糖苷季铵盐含量为 50% 时, 水溶液水活度为 0.67, 可以认为, 当烷基糖苷季铵盐含量较高时, 其水溶液水活度降低幅度明显。且烷基糖苷季铵盐含量超过 25% 后, 水溶液水活度降低趋势变缓。据测试, 焦石坝页岩水活度在 0.73 左右, 25% 烷基糖苷季铵盐本身水活度在 0.702, 以 25% 烷基糖苷季铵盐为主剂配制成类油基钻井液后, 钻井液水活度会降至 0.7 以下, 其可与页岩气形成活度平衡, 起到较好的防塌作用。因此, 从保持钻井液与页岩地层的活度平衡和保证地层的井壁稳定角度考虑, 确定烷基糖苷季铵盐在钻井液中的加量为 15%~25%。从节约成本的角度考虑, 可将烷基糖苷季铵盐与一些盐类(氯化钠、氯化钾、氯化钙等)复配使用来达到较好地降低水活度的效果, 也可以实现地层水从地层中运移到钻井流体中, 实现钻井液对地层的反渗透作用, 从而更好地保证井壁稳定。

2.5 粒度分布实验

通过激光粒度分析仪测定粒子尺寸及粒度大小分布。粒度是颗粒在空间范围所占大小的线性尺度。粒度越小, 粒度的微细程度越大。本文通过粒度分布实验来评价烷基糖苷季铵盐产品对固相颗粒分散作用的抑制程度, 亚微米颗粒的含量越少, 钻井液抑制性越强。

为考察烷基糖苷季铵盐的加入对钻井液中亚微米颗粒含量变化的影响, 在钻井液中加入不同含量的烷基糖苷季铵盐后, 在 175 °C 下滚动 16 h 后, 用激光粒度仪对钻井液进行粒度分析, 对亚微米颗粒含量的变化情况进行了统计, 实验结果见图 8。

由图 8 中结果可以看出, 当烷基糖苷季铵盐含量为 1% 时, 钻井液中亚微米颗粒体积分数为 35.11%, 而未加烷基糖苷季铵盐的钻井液亚微米离子体积分数为 37.8%。加入烷基糖苷季铵盐后, 钻井液中亚微米颗粒体积分数有较大幅度降低。当烷基糖苷季铵盐含量为 5%, 钻井液中亚微米颗粒含量降为 34.3%。可以认为当烷基糖苷季铵盐含量超过 1% 时, 对钻井液中亚微米颗粒体积分数的降低幅度较明显, 表现出控制钻井液中有害固相侵入的能力。因此, 当烷基糖苷季铵盐作为固相控制剂时, 低浓度的添加量即可达到相应的效果。

3 烷基糖苷季铵盐的抑制机理分析

3.1 嵌入晶层及拉紧晶层

烷基糖苷季铵盐分子具有一定的尺寸, 是一种低分子质量的烷基糖苷衍生物。其分子结构采用桥接剂将烷基糖苷和叔胺基团链接到一起, 生成醚键, 醚键的存在使季铵阳离子基团可以跟糖环的距离变大, 增长了烷基糖苷侧链结构上的骨架碳链, 从而使季铵阳离子基团更容易进入黏土晶层间, 一方面, 通过拉紧黏土晶层来达到阻止其水化分散的目的, 另一方面, 通过嵌入或封堵氧六角环, 起到封闭作用, 避免水分子进入导致的黏土水化膨胀。

为了证明烷基糖苷季铵盐分子确实能够起到嵌入晶层及拉紧晶层的作用, 对烷基糖苷季铵盐作用前后的膨润土岩心柱进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析。把经过 Na_2CO_3 水化后的钙土分成三份, 第一份未做任何

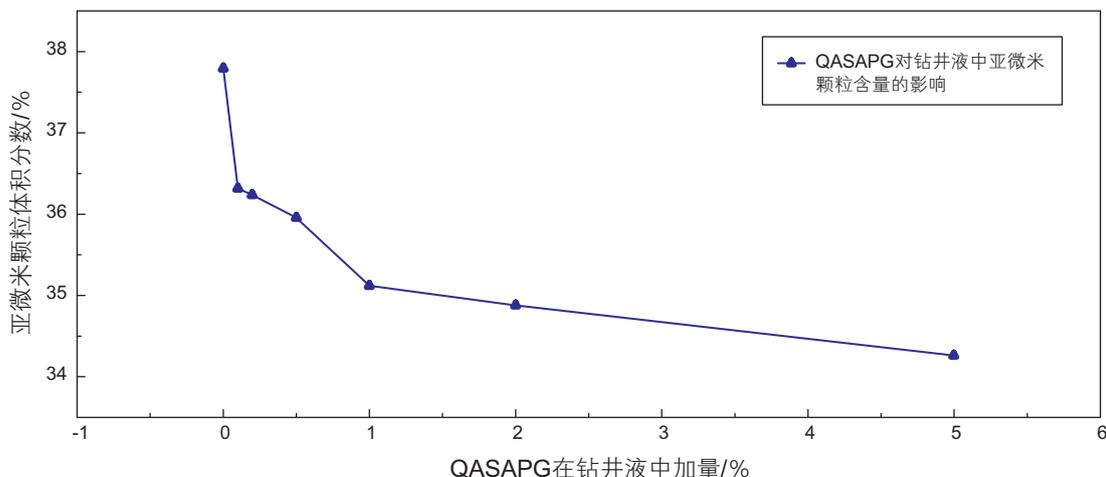


图 8 烷基糖苷季铵盐对钻井液中亚微米颗粒含量的影响

Fig. 8 Effect of QASAPG on the content of submicron particles in drilling fluid

处理,第二份加入含量为1%的烷基糖苷季铵盐,将三份钙土样品分别装入老化罐,在175℃高温下热滚16h,对热滚后的样品干燥后进行XRD表征分析,结果如表2所示。

表2 Na₂CO₃水化钙膨润土及烷基糖苷、烷基糖苷季铵盐处理后钙膨润土的XRD数据

Table 2 XRD data of Na₂CO₃ hydrated calcium bentonite and calcium bentonite treated with QASAPG

样品	2 θ /°	晶层间距D/nm
钙土-清水	6.2830	1.4056
钙土-烷基糖苷季铵盐	6.3880	1.3824

由表2中数据可以看出,碳酸钠水化的钙土热滚干燥后,晶层间距为1.4056nm;碳酸钠水化的钙土经烷基糖苷季铵盐处理后,热滚干燥后,晶层间距为1.3824nm。这说明烷基糖苷季铵盐处理过的水化钙膨润土晶层间距均比水化钙膨润土小,这就充分证明了烷基糖苷季铵盐分子表现出了季铵结构的特殊性质,其确实能够进入黏土晶层间,一方面嵌入晶层,替换出晶层间的水分子,另一方面对晶层进行拉紧,使晶层间距变小,从而起到抑制黏土水化膨胀、分散的作用。

烷基糖苷季铵盐及能起到成膜风封堵作用,又能通过嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等多重作用共同表现出的结果,进一步证明了烷基糖苷季铵盐拉紧晶层的效果。

3.2 静电及羟基吸附成膜

由于烷基糖苷季铵盐本身呈正电性,可与带负电荷的黏土颗粒发生静电相吸,从而牢牢吸附到黏土颗粒上,当含量足够高时即可在黏土颗粒表面形成一层保护膜,从而有效阻止水分子进入黏土晶层,达到抑制黏土水化分散的效果。这种黏土和烷基糖苷季铵盐的结合是其发挥优异抑制性能的主要因素。烷基糖苷季铵盐与水分子在页岩中的黏土上发生竞争吸附,减缓了水分子形成有序结构的速率,而水分子形成的有序结构正是导致黏土水化分散、膨胀的主要因素。

由于烷基糖苷季铵盐的季铵基团极性较强,易被黏土优先吸附,固定黏土晶片,促使黏土晶层间脱水,破坏水化结构,减小膨胀力,更好地发挥烷基糖苷季铵盐对黏土的强抑制作用。当烷基糖苷季铵盐在水基钻井液中的含量达到一定程度后,强吸附的季铵基团能够吸附在带负电的黏土矿物颗粒表面并形成一层憎水的半透膜,阻缓钻井液中的自由水到达黏土矿物颗粒表面和内部,有效地抑制了水分子在黏土矿物颗粒表面由表及里的水化作用。

烷基糖苷季铵盐在黏土矿物颗粒表面的吸附成膜现象如图9、图10所示。其中图9为在清水中浸泡的黏土矿物颗粒热滚烘干后的表面微观形貌,图10为在3%烷基糖苷季铵盐水溶液中浸泡的黏土矿物颗粒热滚烘干后的表面微观形貌。老化试验条件:175℃高温下热滚16h;干燥实验条件:103℃下干燥4h。

由图9和图10可以直观地看出,未经烷基糖苷季

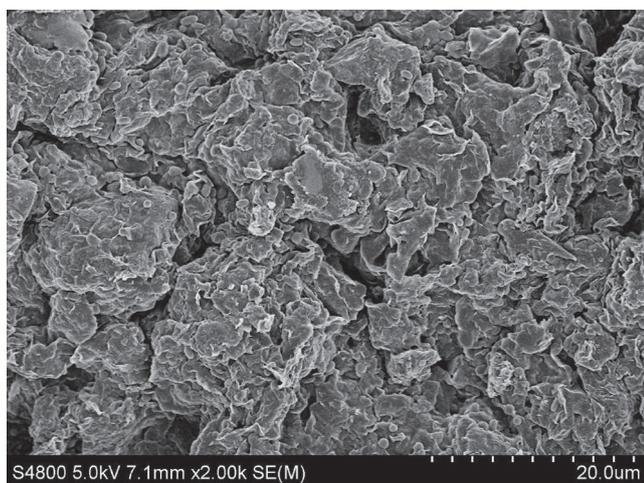


图9 在清水中黏土矿物颗粒的表面微观形貌

Fig. 9 Surface microcosmic morphology of clay mineral particles in clear water

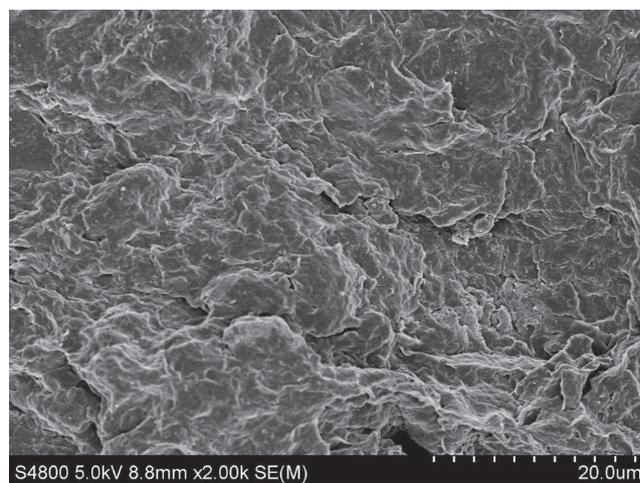


图10 在3%烷基糖苷季铵盐水溶液中黏土矿物颗粒的表面微观形貌

Fig. 10 Surface microcosmic morphology of clay mineral particles in 3%AGQAS aqueous solution

铵盐处理的黏土矿物颗粒表面凹凸不平, 孔隙较多, 经 3% 烷基糖苷季铵盐处理后, 黏土矿物颗粒表面的孔隙结构完全消失, 且黏土矿物颗粒表面非常平坦光滑, 这是由于烷基糖苷季铵盐分子中的季铵基团具有强吸附性能, 能够牢牢吸附在黏土颗粒表面, 并形成一层憎水的强吸附半透膜, 阻缓自由水接近黏土矿物颗粒表面并侵入其内部, 烷基糖苷季铵盐的成膜作用有效地抑制了水分子在黏土矿物颗粒表面的由表及里的水化分散、膨胀作用, 达到稳定井壁的目的。

这里需要说明的是, 羟基的吸附与季铵基团的吸附机理是有区别的。羟基在黏土颗粒表面上的吸附主要是通过氢键吸附, 而季铵阳离子基团在黏土颗粒表面上的吸附主要是静电吸附和晶层之间的孔隙吸附。烷基糖苷季铵盐与烷基糖苷吸附机理的不同在于: 烷基糖苷以 $-OH$ 吸附为主, 而烷基糖苷季铵盐以季铵基团的吸附为主, 烷基糖苷季铵盐的吸附强度比烷基糖苷更强, 吸附的更牢固, 这也是烷基糖苷季铵盐抑制性优于烷基糖苷的原因所在。

3.3 降低水活度

烷基糖苷季铵盐能够降低钻井液水活度, 可通过调节烷基糖苷季铵盐钻井液的水活度来控制钻井液与地层水的运移, 使页岩中的水进入钻井液, 有效抑制页岩的水化膨胀。可利用其有效渗透力的增加来抵消水力和化学力的作用所导致的页岩吸水, 从而可以制止页岩的水化。需要说明的是当烷基糖苷季铵盐含量较低 ($<5\%$) 时对水活度影响不大, 而当烷基糖苷季铵盐含量较高时, 对可显著降低钻井液水活度, 因此从节约成本的角度考虑, 可将烷基糖苷季铵盐与无机盐复配使用来达到较好地降低水活度的效果。烷基糖苷季铵盐通过降低水活度来提高抑制性的结果还需继续深入研究。

3.4 形成封固层

烷基糖苷季铵盐在形成吸附膜之前, 可进入黏土颗粒、井壁岩石、钻屑的孔道中, 通过羟基、季铵基等强吸附基团的作用牢牢吸附在孔道壁上, 起到缩小孔道的孔径和孔容的作用, 且与孔壁上的 $Si-O-Si$ 或 $R-O-Si$ 键形成硅锁封固层, 阻止水分子侵入黏土颗粒、井壁岩石、钻屑的内部结构中, 起到较好的抑制水化分散膨胀作用, 同时, 孔隙壁上吸附的烷基糖苷季铵盐可与进入孔隙内的自由水生成氢键, 束缚孔隙内的自由水分子, 从而表现出一定的去水化作用。

为了验证烷基糖苷季铵盐在黏土颗粒上的堵塞填

充孔隙和形成封固层的作用, 对烷基糖苷季铵盐作用前后黏土矿物颗粒的孔容的变化进行 BET 表征分析, 主要考察烷基糖苷季铵盐含量变化对黏土矿物颗粒的孔分布的影响。

把经过 Na_2CO_3 水化后的黏土分成 7 份, 一份未做任何处理, 其余 6 份加入含量为 0.5%、2.5%、5%、15%、25%、50% 的烷基糖苷季铵盐产品, 将 7 份黏土样品分别装入老化罐, 在 $175\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下热滚 16 h, 对热滚后的黏土干燥后进行 BET 表征分析, 测定烷基糖苷季铵盐含量变化对黏土矿物颗粒的孔分布的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 烷基糖苷季铵盐对黏土颗粒的最大孔径和对应孔容的影响趋势

Table 3 Influence trend of AGQAS on maximum pore size and pore volume of clay particles

黏土浸泡液	最大孔径/nm	孔容/(cm^3/g)
清水	4.002 80	0.073 07
0.5%N QASAPG	3.505 74	0.026 32
2.5%N QASAPG	3.444 20	0.022 71
5%N QASAPG	3.395 77	0.014 22
15%N QASAPG	3.390 72	0.012 67
25%N QASAPG	3.307 11	0.010 74
50%N QASAPG	3.287 37	0.008 89

由表 3 可知, 烷基糖苷季铵盐作用前后黏土颗粒的孔径和对应的孔容呈现规律性的变化趋势, 随着烷基糖苷季铵盐含量升高, 黏土颗粒的最大孔径呈减小趋势, 对应的孔容也是相应的呈减小趋势, 同样, 不同孔径分布对应的孔容也是呈减小的趋势, 达到了烷基糖苷季铵盐页岩抑制剂的设计初衷。

综上所述, 烷基糖苷季铵盐主要通过嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等作用来发挥强抑制性能, 而烷基糖苷主要通过高含量条件下吸附成膜、降低水活度来发挥抑制性能。通过抑制机理的分析可以很好地解释烷基糖苷季铵盐抑制性能远远优于烷基糖苷的原因。

4 结论及认识

(1) 烷基糖苷季铵盐是一种新型具有优异抑制性能的页岩抑制剂, 是配制高性能水基钻井液的核心处理剂;

(2) 烷基糖苷季铵盐表现出优异的抑制性能。岩屑一次回收率大于 94.7%, 相对回收率大于 99%; 相对抑制率达 99.9%; 页岩膨胀高度降低率达 67.3%; 用

10% 烷基糖苷季铵盐浸泡 30 天的膨润土柱子保持完整, 不坍塌; 10% 烷基糖苷季铵盐水溶液水活度可低至 0.8; 烷基糖苷季铵盐可显著降低钻井液中亚微米粒子含量;

(3) 烷基糖苷季铵盐主要通过嵌入及拉紧晶层、静电及羟基吸附成膜、降低水活度、形成封固层等作用来发挥强抑制性能;

(4) 以烷基糖苷季铵盐为核心处理剂, 配合润滑防卡剂、封堵降滤失剂等主要处理剂, 形成无毒环保、低成本、性能与油基钻井液相当的高性能水基钻井液体系, 适用于高活性页岩、含泥岩等易坍塌地层及页岩气水平井钻井施工, 对实现现场施工的安全快速、绿色高效钻进具有重要意义, 表现出较好的推广应用前景。

参考文献

- [1] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2013. [YAN J N. Drilling fluid technology[M]. Dongying: China University of Petroleum Press, 2013.]
- [2] LIU X J, ZHU H L, LIANG L X. Research on fabric characteristics and borehole instability mechanisms of fractured igneous rocks[J]. Petroleum Science, 2013, 10(2): 212–218.
- [3] 卢运虎, 陈勉, 袁建波, 等. 各向异性地层中斜井井壁失稳机理[J]. 石油学报, 2013, 34(3): 563–568. [LU Y H, CHEN M, YUAN J B, et al. Borehole instability mechanism of a deviated well in anisotropic formations[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(3): 563–568.]
- [4] LI G C, LIANG Z H, LV C X, et al. Instability mechanism and control technology of soft rock roadway affected by mining and high confined water[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2015, 25(4): 573–580.
- [5] WANG J W, LIU X L. Stability analysis of a borehole wall based on ABAQUS[J]. Computer Aided Drafting: Design and Manufacturing, 2015, 25(1): 56–61.
- [6] LAI X P, SUN H, SHAN P F, et al. Structure instability forecasting and analysis of giant rock pillars in steeply dipping thick coal seams[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2015, 22(12): 1233–1244.
- [7] APALEKE A, AL-MAJED A, HOSSAIN M. Drilling fluid: State of the art and future trend[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(5): 141–149.
- [8] SIMPSON J P, WALKER T O, LIANG G Z. Environmentally acceptable water-based mud can prevent shale hydration and maintain borehole stability[A]. 1995, SPE 27496.
- [9] KANG Y, SHE J, ZHANG H, et al. Strengthening shale wellbore with silica nanoparticles drilling fluid[J]. Petroleum, 2016, 2(2): 189–195.
- [10] WANG L. Preparation and application of viscosifier for environmentally friendly oil-based drilling fluid[J]. Chemistry & Technology of Fuels & Oils, 2015, 51(5): 539–544.
- [11] 雷祖猛, 司西强, 赵虎. 烷基糖苷及其衍生物在钻井液中的应用研究进展[J]. 能源化工, 2018, 39(1): 46–50. [LEI Z M, SI X Q, ZHAO H. Progress in research and application of alkylglucoside and its derivatives in drilling fluid[J]. Energy and Chemical, 2018, 39(1): 46–50.]
- [12] 张琰, 陈铸. MEG 钻井液保护油气层特性的实验研究[J]. 钻井液与完井液, 1998, 12(4): 607–612. [ZHANG Y, CHEN Z. Laboratory research of MEG drilling fluid's protection characteristics to oil-gas formation[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 1998, 12(4): 607–612.]
- [13] PATEL A, STAMATAKIS S, YOUNG S, et al. Advances in inhibitive water-based drilling fluids—Can they replace oil-based muds[C]. International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [14] EVERHARD I, WILLIS S, VILLALOBOS M, et al. Reduced drilling days and low friction factors hallmark eagle ford water-based fluid performance[C]. 2014 AADE Fluids Technical Conference and Exhibition, 2014.
- [15] ATTIA M, ELSORAFY W, DANGELO S, et al. New engineered approach to replace oil-based drilling fluids with high performance water-based drilling fluids in mediterranean sea[C]. North Africa Technical Conference & Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [16] MONTILVA J, OORT E V, BRAHIM R, et al. Using a low-salinity high-performance water-based drilling fluid for improved drilling performance in lake maracaibo[C]. Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [17] CARPENTER C. High-performance water-based drilling fluids offshore cameroon[J]. Journal of Petroleum Technology, 2015, 66(2): 120–122.
- [18] YAO R, JIANG G, LI W, et al. Effect of water-based drilling fluid components on filter cake structure[J]. Powder Technology, 2014, 262(2): 51–61.
- [19] 卢运虎, 梁川, 金衍, 陈勉. 高温下页岩水化损伤的各向异性实验研究[J]. 中国科学, 2017, 47(11): 1–8. [LU Y H, LIAN C, JIN Y,

- CHEN M. Experimental study on hydration damage of anisotropic shale under high temperature[J]. Science China press, 2017, 47(11) : 1-8.]
- [20] 赵虎, 司西强, 王善举, 孙举. 钻井液对页岩井的稳定性能评价方法探讨[J]. 石油工业技术监督, 2019, 35(2): 12-15. [ZHAO H, SI X Q, WANG S J, SUN J. Discussion on evaluation methods for stabilizing effect of drilling fluid on shale well wall[J]. Technology Supervision in Petroleum Industry Journal Agency, 2019, 35(2): 12-15.]

(编辑 马桂霞)