

天然气水合物储层仿生井壁稳定剂研制及其作用机理

王星星¹, 蒋官澄^{1*}, 王国帅², 盛科鸣¹, 杨丽丽¹, 董腾飞¹, 贺垠博¹, 陈昊哲¹

1 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

2 中国石油川庆钻探工程有限公司新疆分公司, 库尔勒 841000

* 通信作者, m15600263100_1@163.com

收稿日期: 2023-04-19

国家自然科学基金重大项目“井筒工作液与天然气水合物储层作用机理和调控方法”(51991361)资助

摘要 针对南海天然气水合物弱胶结泥质疏松砂岩储层井壁坍塌、失稳难题, 本文从模仿贻贝邻苯二酚基团水下粘附机理的思路出发, 利用具有成膜性能的聚乙烯醇(PVA)和富含邻苯二酚和邻苯三酚基团的单宁酸(TA)复配, 研制了一种能够在水下环境提高井壁稳定性的钻井液固壁剂—仿生强化井壁稳定剂(JBWDJ)。从主动提高粘土矿物颗粒间胶结强度、抑制粘土水化分散、膨胀和稳定水合物构型3个方面强化储层稳定。实验结果表明: JBWDJ浸泡16 h后的岩心土块保持形状完整且具有一定抗压强度, 而被清水、聚丙烯酰胺、聚胺抑制剂等溶液处理后的岩心土块均呈散砂状; 与未处理岩心相比, JBWDJ可将人造岩心抗压强度提高2.01倍; SiO₂微球修饰的原子力探针与5%JBWDJ的粘附力达2314 nN; 3%JBWDJ的水溶液处理后的页岩岩屑滚动回收率为80.85%, 与清水(48.4%)、聚合物固壁剂(52.35%)和氯化钾(26.3%)溶液处理后的岩屑相比, 可显著提高岩屑回收率; 含3%JBWDJ的钻井液体系岩心膨胀高度仅为0.9 mm, 与不含JBWDJ钻井液体系浸泡处理后岩心土块膨胀高度相比, 可将膨胀高度降低50%。流变测试和储层保护实验评价表明, 该JBWDJ具有较好的流变性和一定的储层保护能力。透射扫描电镜(TEM)、红外光谱、扫描电镜(SEM)和能谱元素(EDS)等微观机理分析表征阐述了JBWDJ固壁的作用机理。该JBWDJ通过氢键作用构建了网状结构, 吸附在岩心颗粒表面, 增强了粘土矿物颗粒间的胶结, 并在表面形成致密的仿生膜。且具有较好的抑制粘土水化膨胀、分散的效果, 从而实现提高岩心抗压强度, 强化储层稳定的目的。同时原位拉曼光谱对比分析表明JBWDJ不改变I型甲烷水合物的结构。通过上述力学性能测试和微观机理表征可得出, JBWDJ可为保障水合物储层井壁稳定提供新材料。

关键词 井壁稳定; 钻井液; 泥质细粉砂; 粘附力; 天然气水合物

Preparation and mechanism of biomimetic wellbore stabilizer for natural gas hydrate reservoirs

WANG Xingxing¹, JIANG Guancheng¹, WANG Guoshuai², SHENG Keming¹, YANG Lili¹, DONG Tengfei¹, HE Yinbo¹, CHEN Haozhe¹

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

2 Xinjiang Branch, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd., Korla 841000, China

引用格式: 王星星, 蒋官澄, 王国帅, 盛科鸣, 杨丽丽, 董腾飞, 贺垠博, 陈昊哲. 天然气水合物储层仿生井壁稳定剂研制及其作用机理. 石油科学通报, 2023, 06: 797-810

WANG Xingxing, JIANG Guancheng, WANG Guoshuai, SHENG Keming, YANG Lili, DONG Tengfei, HE Yinbo, CHEN Haozhe. Preparation and mechanism of biomimetic wellbore stabilizer for natural gas hydrate reservoirs. Petroleum Science Bulletin, 2023, 05: 797-810. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.06.073

Abstract A new drilling fluid additive-biomimetic strengthen wellbore stabilizer(JBWDJ) was prepared to solve the issue of wellbore collapse and instability in weakly cemented argillaceous unconsolidated sandstone natural gas hydrate reservoirs in the South China Sea. JBWDJ was developed by imitating the adhesion mechanism of mussel catechol groups underwater environment in this study. Polyvinyl alcohol(PVA) with the property of film-forming and tannic acid(TA) rich in catechol and pyrogallol groups were used based on hydrogen bond. It enhanced hydrate reservoir stability from three aspects: actively improving the bonding strength between clay mineral particles, inhibiting clay hydration dispersion and expansion, and stabilizing hydrate configuration. The experiment results showed that the core soil blocks soaked in JBWDJ for 16 hours remain complete in shape and have a certain compressive strength, while treated with solutions including water, polyacrylamide, and polyamine inhibitors are all in a loose sand shape. The compressive strength of the artificial core treated by 3%JBWDJ increased by 2.01 times compared with untreated core samples. Additionally, the adhesion force between atomic force microscope(AFM) probe modified by SiO₂ microsphere and 5% JBWDJ reached 2314 nN. Shale cuttings treated with 3% JBWDJ had a rolling recovery rate of 80.85%, which can significantly improve the recovery rate of rock cuttings compared with rock cuttings treated by clean water(48.4%), polymer wellbore stabilizer(52.35%), and potassium chloride(26.3%). The core expansion height of the drilling fluid containing 3% JBWDJ is only 0.9 mm, compared with the core soil block expansion height treated by the drilling fluid system without JBWDJ, the expansion height can be reduced by 50%. Rheological testing and reservoir protection experimental evaluation show that the JBWDJ has good rheological properties and certain reservoir protection capabilities. Microscopic analyses including transmission electron microscopy(TEM), infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy(EDS) revealed the mechanism of JBWDJ. It is mainly to build a network structure through hydrogen bonding, adsorb on the surface of the rock, enhance the bonding between clay mineral particles, and form a dense biomimetic film on the surface. Meanwhile, it has a good effect on inhibiting the hydration expansion and dispersion of clay, thereby achieving the goal of improving the compressive strength of rock cores and strengthening reservoir stability. Furthermore, in-situ Raman spectroscopy comparative analysis showed that JBWDJ has no impact on the structure of type I methane hydrates. Hopefully, through the above mechanical performance testing and microscopic mechanism characterization, it can provide new materials for ensuring the stability of hydrate reservoir wellbore.

Keywords wellbore stability; drilling fluids; argillaceous siltstone; adhesion force; natural gas hydrate

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.06.073

0 前言

天然气水合物具有分布广、规模大、埋藏浅的特征,是一种高能量密度的清洁能源,1 m³天然气水合物分解可以生成164 m³天然气和0.8 m³水^[1-2]。安全高效开采天然气水合物对于保障国家能源安全、推进深水科技创新具有重要意义。日本2013年和2017年的海域水合物试采均由于出砂严重被迫停止开采。2017年中国地质调查局在南海神狐海域开展了水合物试采,防砂控泥与增产矛盾突出。国内外试采和勘探经验表明,储层失稳出砂是制约水合物资源有效开发的关键问题^[3-4]。

我国南海天然气水合物储层多为弱胶结泥质细粉砂地层,钻进过程中水合物易分解,井壁失稳问题突出。井壁失稳的根本是力学失稳^[5],力学—化学耦合是解决井壁失稳的有效对策^[6-7]。现有的水合物层钻井液技术是向钻井液中加入粘土水化抑制剂、包被剂、封堵剂、水合物分解抑制剂、水合物生成抑制剂等^[8-9],其作用原理分别是抑制地层中粘土水化膨胀、分散,阻止钻井液侵入地层、抑制水合物分解和二次

生成。

宁伏龙等^[10]提出钻井液体系设计除考虑其对天然气水合物抑制性外,还要重点关注钻井液的相对密度、护壁性和流变性等对井内安全起关键作用的性能指标。途运中等^[11]研制了一种含动力学抑制剂的稀硅酸盐钻井液,除满足常规钻井液携带岩屑和清洁井眼的要求外,还可以有效抑制粘土水化、水合物分解以及控制管线内水合物再生。刘天乐等^[12]研制了含PVP的水基聚合醇钻井液,能够有效抑制甲烷水合物的生成,保护井壁。王韧^[13]将亲水纳米SiO₂与水合物抑制剂复配优选了海洋水合物钻井液体系配方,可有效抑制水合物形成。Ali Fereidounpour等^[14]使用聚丙烯酸酯衍生物的新型钻井液提高水合物层钻井过程中的井壁稳定性。国内外学者的研究对保持钻井液性能和水合物储层井壁稳定具有一定作用,但尚未主动考虑泥质细粉砂地层疏松胶结问题。

贻贝足丝蛋白组分中的邻苯二酚基团赋予贻贝在海洋环境中不同基底表面超强的粘附力^[15]。利用富含邻苯二酚基团的TA和含有多醇羟基的PVA形成氢键,强化吸附作用力,制备成水下粘合剂,广泛应用于粘

合伤口等^[16-19]医学领域。在钻井液领域, 宣扬等^[20]模拟贻贝黏附蛋白的结构, 针对泥页岩地层, 通过接枝多巴胺制备了GBFS-1, 抑制页岩水化膨胀和分散起到固壁效果。本文拟模仿贻贝邻苯二酚基团粘附原理, 针对海域水合物泥质细粉砂储层井壁易坍塌难题, 研发一种能在水下环境提高水合物储层胶结强度的新型钻井液井壁稳定剂(JBWDJ), 同时抑制粘土水化分散和胶结石英砂颗粒, 具有制备工艺简单、成本低、环保等优势。在此基础上, 通过力学性能测试和微观表征揭示JBWDJ的作用机理。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与仪器

主要实验材料: 单宁酸(TA), 氢氧化钠, 碳酸钠和氯化钠(北京伊诺凯科技有限公司), 聚乙烯醇(PVA, 分子量为20万)(阿拉丁), 钠基膨润土(北京石大博诚公司), 细粉砂(灵寿县鸿展矿产品加工厂), 7#天然砂岩岩心2块(标记为7#-1, 7#-2)。

主要实验仪器: ZNN-D6型六速旋转粘度计(青岛海通达公司)、GDC-2控温装置(青岛胶南分析仪器厂)、MARSIII哈克流变仪(HAAKE德国)、SY型手动液压机、单轴及三轴强度试验装置(长春晖阳公司)、日本理学高分辨率衍射仪SmartLab X射线衍射仪、JEM-2100透射电子显微镜(JEOL日本)、原子力显微镜(AFM, Bruker, USA)、HARKE-SPCA接触角测量仪(北京哈科实验仪器厂)、高温高压伤害模拟系统。

1.2 JBWDJ的制备

首先将80 g PVA与320 g蒸馏水置于500 mL三口烧瓶中, 在90 °C条件下搅拌(600 r/min)溶解3 h得到20%聚乙烯醇溶液。称量10 g TA, 采用磁力搅拌制备20%的TA溶液, 调节TA溶液的pH值至10, 将20%PVA溶液和20%的TA溶液按照质量比PVA:TA=1:0、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1、3.5:1、4.5:1、

5:1、5.5:1、6:1的比例混合, 低速搅拌30 min制得仿生JBWDJ。

1.3 JBWDJ固壁性能测试

为较好的模拟南海天然气水合物储层, 制备了人造岩心骨架, 同时筛选了粘土矿物组成与泥质细粉砂水合物储层接近的露头天然砂岩岩心。天然岩心标记为7#, 其孔隙度为20%左右, 渗透率在30 mD左右, 能够有效模拟我国南海天然气水合物储层骨架的特性^[21]。

1.3.1 全岩矿物分析

称量细粉砂、膨润土和7#岩心各10 g, 利用日本理学高分辨率衍射仪SmartLab X射线衍射仪, 分别测试岩心粘土矿物成分, 表1为全岩矿物分析测试结果。

1.3.2 人造岩心骨架制备

将石英砂(300目)和膨润土按照7:3的比例充分搅拌均匀作为泥质细粉砂混合物, 称取混合物20 g, 利用SY型手动压力机进行人造岩心压块实验, 压力为10 MPa, 时间为5 min, 制得天然气水合物人造岩心骨架(24.5 mm × 24.1 mm)。人造岩心骨架外观形貌如图1所示。

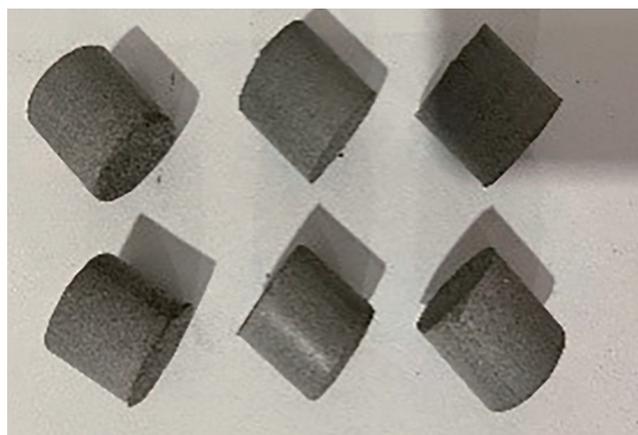


图1 天然气水合物人造岩心骨架外观

Fig. 1 Appearance of natural gas artificial hydrate core framework

表1 细粉砂、膨润土、岩心X-射线衍射矿物组成成分

Table 1 Mineral composition of fine silt, bentonite, and core by X-ray diffraction

样品	矿物含量/%								
	石英	钾长石	斜长石	方解石	白云石	赤铁矿	重晶石	石膏	粘土矿物
石英砂	50.0	/	/	27.7	/	/	/	10.0	3.4
膨润土	8.9	4.4	14.8	1.0	1.8	0.8	1.3	/	67.0
7#岩心	83.7	2.3	7.3	3.3		1.1			2.3

1.3.3 抗压强度测试

为对比评价JBWDJ的固壁性能,在室温常压条件下将人造岩心骨架分别浸泡于清水、JBWDJ溶液、聚合物类固壁剂^[22]和聚胺抑制剂溶液中16 h,取出后,静置20 min,使用WDW-100Y单轴压缩仪测量人造岩心的抗压强度,加载速率为1 mm/min。

1.3.4 原子力粘附力测试

将浓度为0.5%、1%、2%、3%、4%、5%的JBWDJ溶液分别滴在云母片上,自然风干24 h制得样品。测试原子力探针与不同浓度JBWDJ之间的粘附力。探针经SiO₂微球修饰,直径13 μm,探针偏转灵敏度为108.6 nm/V,弹簧系数为3.739 N/m。测试条件为常温常压,取5个点测量粘附力的平均值计为最终粘附力。

1.4 钻井液性能测试

1.4.1 流变性

采用美国Thermo Fisher Scientific公司的HAAKE MARS60流变仪,分别取JBWDJ及其钠基膨润土分散液2~3 mL滴至样品台,在椎板模式下进行分段剪切测试。所用转子为C35 1°/Ti(直径35 mm,锥角为1°),转子与样品平台间距为0.053 mm。在25°C时剪切速率从高至低测量不同剪切速率(1000~0.1 s⁻¹)下的粘度和剪切应力。

1.4.2 岩屑滚动回收率测试

称量6~10目页岩岩屑20 g,分别置于350 mL清水、3%聚合物类固壁剂、3%KCl、3%JBWDJ水溶液中,在滚子炉中恒温25°C滚动16 h。然后用40目筛子过筛,将滚动后回收的岩屑充分清洗,90°C干燥4 h后称重,通过滚动前后岩屑质量计算回收率。

1.4.3 储层保护性能评价

根据SY/T 6540-2002标准,进行钻井液岩心污染实验。首先,对7#-1和7#-2岩心采用抽真空方法进行海水饱和48 h然后90°C烘干24 h,测试海水处理后两块岩心的气测渗透率。然后,采用不含JBWDJ的钻井液(1#体系)和含3%JBWDJ的钻井液(2#体系)在高温高压伤害模拟系统中分别污染7#-1和7#-2岩心。具体操作过程为:将岩心装入岩心夹持器,围压5 MPa,入口压力3.5 MPa。保持恒定压差3.5 MPa,伤害流体入口端面与流体剪切循环通道平行,钻井液在岩心端面上的流动,伤害120 min。伤害完成后,放出钻井液,取出岩心置于90°C烘箱中干燥24 h。最后,使用氮气反向测量伤害后的岩心渗透率。通过伤害前后岩心渗透率的变化评价钻井液的储层保护性能。

1.4.4 线性膨胀高度评价

按照1.3.2小节方法制备岩心,将岩心分别在清水、1#体系和2#体系中浸泡16 h,测量其线性膨胀高度。

1.5 机理表征

1.5.1 TEM表征

分别将浓度为3%的TA、PVA和JBWDJ溶液稀释一万倍,自然晾干24 h制得干燥样品,进行透射扫描电镜观察。

1.5.2 红外光谱分析测试

称取石英砂和膨润土各10 g,分别在3%JBWDJ溶液中浸泡24 h,将混合液离心后除去上层清液,得到固相的石英砂和膨润土,并用去离子水充分清洗。将洗净的石英砂和膨润土置于90°C烘箱中干燥48 h,制得样品进行红外光谱分析。

1.5.3 SEM和EDS表征

SEM:用清水、3.5%NaCl和3%JBWDJ分别浸泡处理7#天然岩心少量,干燥处理后,采用SEM观测天然岩心的微观形貌。

EDS:准备人造岩心原样和3%JBWDJ浸泡处理的人造岩心,使用K-Alpha光电子能谱仪分别对样品表面的C、O、Si、Al和N元素含量进行分析。

1.5.4 接触角和表面张力测试

用接触角测量仪分别测量清水和JBWDJ在石英载玻片上的接触角,多次测量取平均值;使用白金环法分别测量3.5%NaCl海水和3%JBWDJ与空气之间的表面张力。

1.5.5 原位拉曼光谱测试

采用HORIBA XploRA原位拉曼测量系统观测1.5°C,9 MPa温压环境下甲烷水合物生成过程中的特征峰变化。

2 实验结果与讨论

2.1 JBWDJ制备与性能评价

2.1.1 PVA与TA比例对JBWDJ固壁性能的影响

图2为人造岩心在不同固壁剂溶液中浸泡后的抗压强度测试结果,浸泡后岩心骨架外观形貌如图3所示。岩心在只有PVA溶液中浸泡时会泡散。随着PVA与TA比例逐渐增大,岩心浸泡后抗压强度先逐渐增大后逐渐减小。其中,当PVA和TA的比例为3:1时,岩心浸泡后抗压强度达0.45 MPa。这表明PVA与TA以3:1比例复配后显著提高了人造岩心的抗压强度,这可

能是由于酚羟基和醇羟基以 1:3 的比例混合后具有更多的氢键位点, 使 TA 小分子更充分的分散于 PVA 分

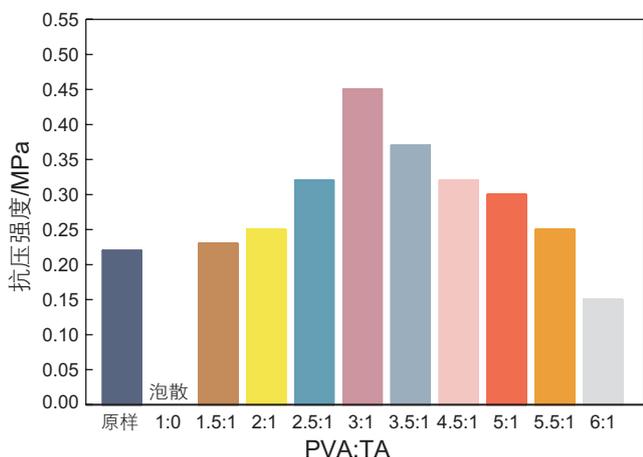


图 2 PVA 与 TA 比例对井壁稳定剂浸泡后岩心骨架抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of PVA to TA ratio on compressive strength of core framework soaked in JBWDJ

子链中, 形成更多的氢键。因此 JBWDJ 能更好的吸附在粘土矿物颗粒表面, 增强颗粒间粘结力。

2.1.2 固壁性能对比评价

岩心在清水、聚丙烯酰胺、聚合物类固壁剂和聚胺抑制剂溶液中均呈散砂状(图 4(a-d)), 而在 JBWDJ 溶液浸泡 16 h 后岩心依然保持形状完整(图 4(e))。这说明 JBWDJ 有效抑制了粘土水化膨胀、分散, 胶结了石英砂颗粒。

2.1.3 原子力粘附力测试

为厘清 JBWDJ 提高水合物储层稳定性的作用机理, 从探针的作用力、进针速度以及在样品表面的停留时间 3 个方面, 分别测试不同浓度(0.5%、1%、2%、3%、4%、5%)的 JBWDJ 与 SiO₂ 微球探针之间的粘附力, 以反映 JBWDJ 与石英砂之间的粘附力。

从整体趋势看, JBWDJ 浓度越大, 其与石英砂之间的粘附力越大; 当浓度为 0.5% 时粘附力最小, 5% 时粘附力最大, 1%~4% 浓度的粘附力相差不大。在 JBWDJ 浓度不变的条件下, 随着探针作用力

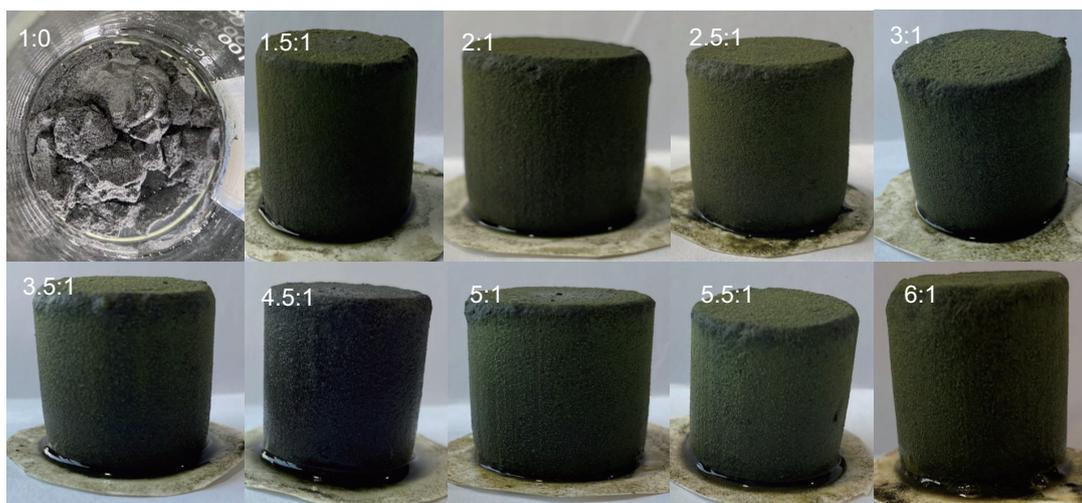


图 3 PVA 与 TA 比例对井壁稳定剂浸泡岩心骨架外观形貌的影响

Fig. 3 Effect of PVA to TA ratio on the appearance of core framework soaked in JBWDJ



图 4 人造岩心骨架在不同溶液中浸泡后外观 (a) 清水 (b) 聚丙烯酰胺 (c) 聚合物类固壁剂 (d) 聚胺抑制剂 (e) JBWDJ

Fig. 4 Appearance of artificial core framework after being soaked in different solutions (a) clear water (b) polyacrylamide (c) polymer type wellbore stabilizer (d) polyamine inhibitor (e) JBWDJ

(100 nN~1000 nN)和停留时间(0.1s~5.0s)增大, SiO₂与JBWDJ之间的粘附力基本不变(图5(a)(c))。随着探针速度从3 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 到增大到78.1 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (图5(b), 探针与JBWDJ之间的粘附力逐渐增大。这是由于TA与PVA之间的浓度越大, 溶液中分子自组装形成的氢键数量越多粘附力越强。考虑水合物储层温度较低, 5%JBWDJ使钻井液粘度增大, 优选JBWDJ浓度为3%。

2.2 JBWDJ钻井液性能评价

2.2.1 流变性和滚动回收率

为考察JBWDJ对钻井液流变性的影响, 在一定剪切速率(1000~0.1 s^{-1})下, 分别测试了JBWDJ对质量分数2%和4%钠基膨润土分散液粘度和剪切应力的影响。由图6可知, 与钠基膨润土分散液相比, 含有JBWDJ的分散液粘度和剪切应力在高剪切速率下均显著提高。这是由于JBWDJ吸附在粘土颗粒表面, 增大

了钻井液的粘度和剪切应力。

2.2.2 岩屑滚动回收率

由表2可知, 清水、聚合物固壁剂和KCl溶液和3%JBWDJ处理后页岩岩屑滚动回收率分别为48.4%, 52.35%, 26.3%和80.85%。与清水相比, 3%JBWDJ可以使岩屑滚动回收率提高1.67倍。这说明JBWDJ与膨润土颗粒表面产生较强的化学吸附作用形成氢键, 抑制了粘土水化分散。

2.2.3 储层保护性能评价

为考察JBWDJ对钻井液体系性能和储层保护能力, 测试了钻井液的基本性能, 天然岩心污染前后的孔隙度和渗透率。7#-1和7#-2岩心分别经海水抽真空浸泡处理后, 分别用1#和2#钻井液体系进行岩心驱替实验。钻井液体系配方如下:

1#钻井液体系配方: 3.5%海水+1.2%PF-PA-CLV(降滤失剂)+3%PF-FT-1(封堵降滤失剂)+2%PF-HLUB(防泥包剂)+2%PF-UHIB(聚胺抑制剂)

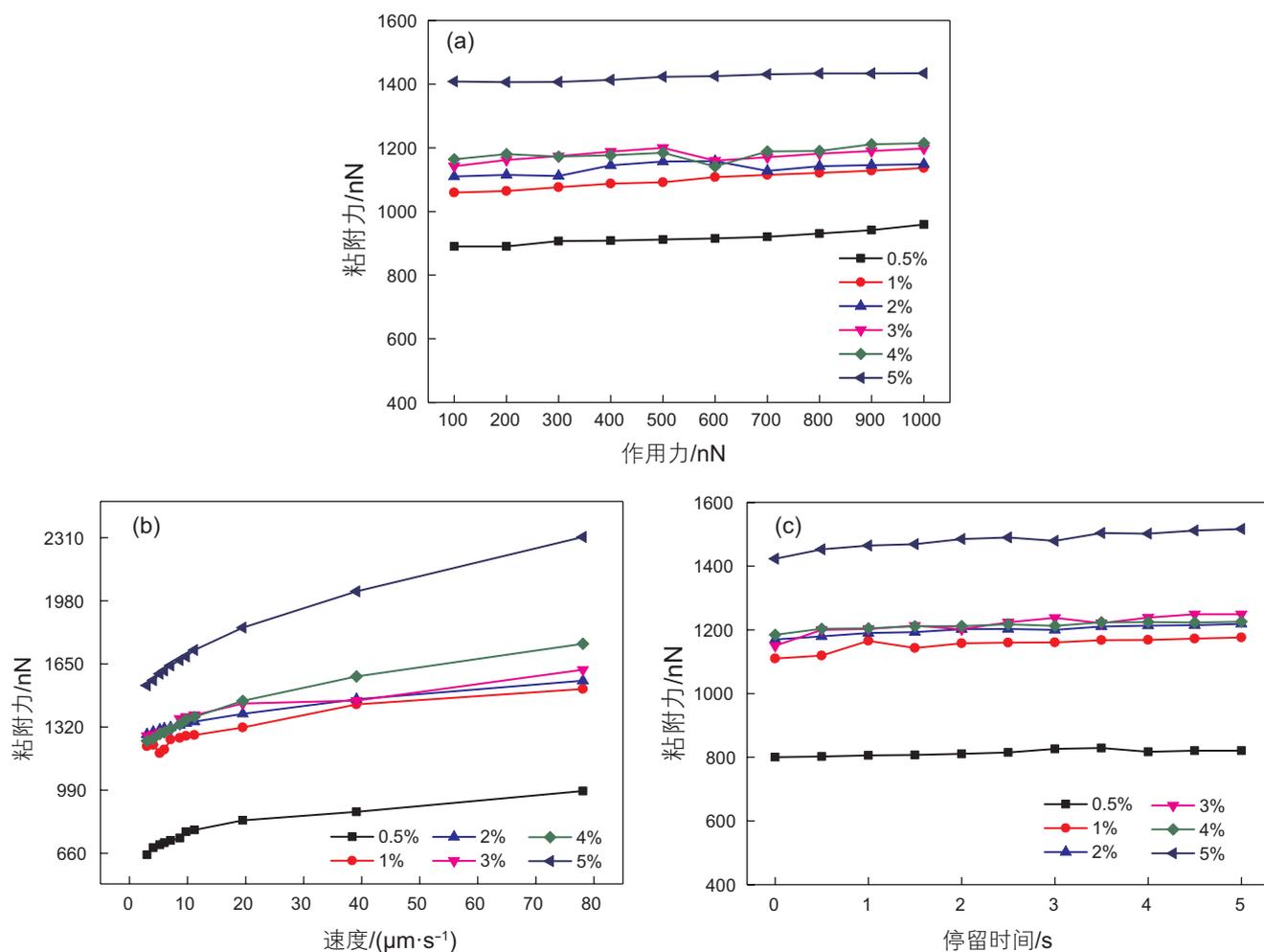


图5 探针(a)作用力(b)进/回针速度(c)停留时间对不同浓度JBWDJ粘附力的影响

Fig. 5 Effect of (a) probe force, (b) velocity and (c) residence time on adhesion of JBWDJ with different concentrations

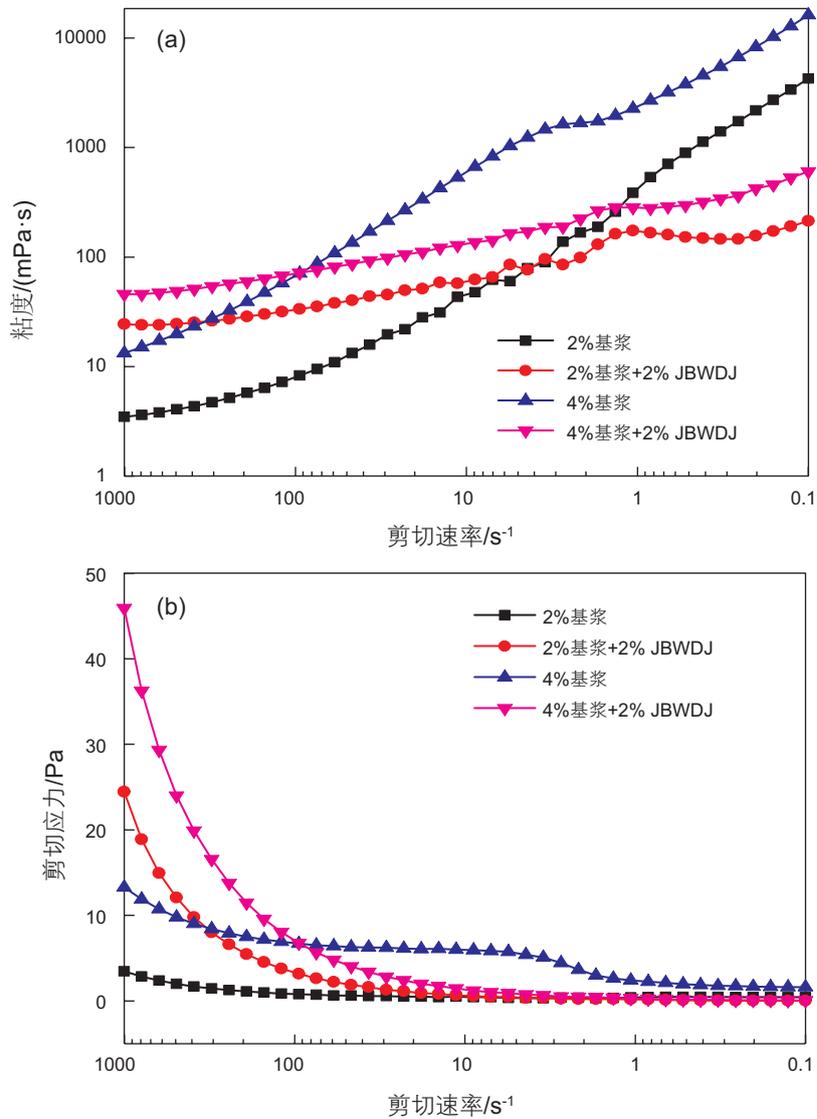
+1%PF-LUBE(润滑剂)+2%PF-NRL(封堵降滤失剂)+2%PF-LSF(封堵降滤失剂)+2%PF-SMP HT(封堵降滤失剂)+2%PF-SPNHHT(封堵降滤失剂)+5%NaCl+0.5%NaOH($\rho=1.09\text{ g/cm}^3$);

2#钻井液体系配方: 3.5%海水+1.2%PF-PACLV+3%PF-FT-1+2%PF-HLUB+2%PF-UHIB+1%PF-LUBE+2%PF-NRL+2%PF-LSF+2%PF-SMP-HT+2%PF-

SPNHHT+5%NaCl+0.5%NaOH+3%JBWDJ($\rho=1.10\text{ g/cm}^3$)。

其中, 钻井液在 2 °C 和 25 °C 下的粘度、滤失量等基本性能参数如表 3 所示。由实验结果可知, 3%JBWDJ使钻井液有一定增粘效果, 且能降低滤失量。

分别被海水和 1#、2#钻井液处理后岩心孔隙度和渗透率参数值如表 4 所示, 实验结果表明, 含 JBWDJ



注: 2%基浆: 2%钠基膨润土+400 mL水+2‰ Na₂CO₃; 4%基浆: 4%钠基膨润土+400 mL水+2‰ Na₂CO₃

图 6 JBWDJ 随剪切速率变化对基浆 (a) 粘度和 (b) 剪切应力的影响

Fig. 6 Effect of JBWDJ on (a) viscosity and (b) shear force of base mud with the shear rate

表 2 页岩岩屑滚动回收率

Table 2 Rolling recovery rate of shale

样品	清水	3% 聚合物固壁剂	3%KCl	3%JBWDJ
页岩岩屑回收质量/g	9.68	10.47	5.26	16.17
页岩岩屑回收率/%	48.4	52.4	26.3	80.9

的2#钻井液驱替后,岩心渗透率恢复值提高4.54%。这是因为JBWDJ利用氢键作用形成致密仿生膜,阻止了钻井液固相与液相侵入岩心堵塞孔隙和喉道,降低了钻井液对岩心的伤害。

2.2.4 线性膨胀高度评价

为评价JBWDJ的页岩抑制性,测试了其对于膨润土的抑制效果。由图7可得,岩心在清水、1#和2#体系中的膨胀高度分别为4.63 mm、1.8 mm和0.9 mm。表明JBWDJ通过氢键作用吸附在粘土矿物颗粒表面,有效抑制了粘土的水化和分散。

表3 钻井液性能参数

Table 3 Drilling fluid performance parameters

钻井液	温度/°C	表观粘度/mPa·s	塑性粘度/mPa·s	动切力/Pa	中压滤失/mL	密度/(g·cm ⁻³)	pH值
1#钻井液体系	2	132.5	103	28.25	2.4	1.09	10
	25	37.5	32	5.27	4.8		
2#钻井液体系	2	140	106	32.56	2.1	1.10	10
	25	45.5	35	10.05	4.6		

表4 岩心污染前后孔隙度和渗透率参数

Table 4 Core porosity and permeability parameters before and after contamination

岩心	序号	孔隙度/%	渗透率/mD	渗透率恢复值/%
海水驱替后	7#-1	18.52	35.99	-
1#体系驱替	7#-1	18.15	21.52	59.79
海水驱替后	7#-2	17.53	23.53	-
2#体系驱替	7#-2	17.23	15.14	64.33

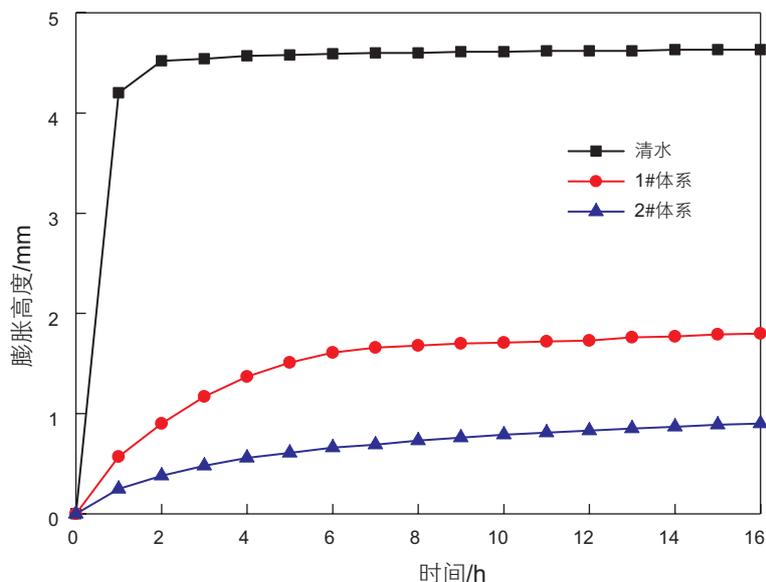


图7 人造水合物岩心骨架在清水、1#和2#钻井液体系中的膨胀高度

Fig. 7 The expansion height of artificial hydrate core framework in clear water, 1# and 2# drilling fluids

2.3 JBWDJ机理表征

2.3.1 TEM分析

观察TEM微观形貌可知,单独的TA(图8(a))和PVA(图8(b))溶液不具有网状结构,当TA与PVA复配以后,具有清晰的网状结构(图8(c))。这是因为TA含有大量的贻贝蛋白组分即为邻苯二酚基团(图8(d)),与PVA分子间通过形成氢键,构筑了较为致密的网状结构。基于该基团在海洋环境中具有超强的粘附力,形成的聚合物网状结构使JBWDJ在水下环境中依然能

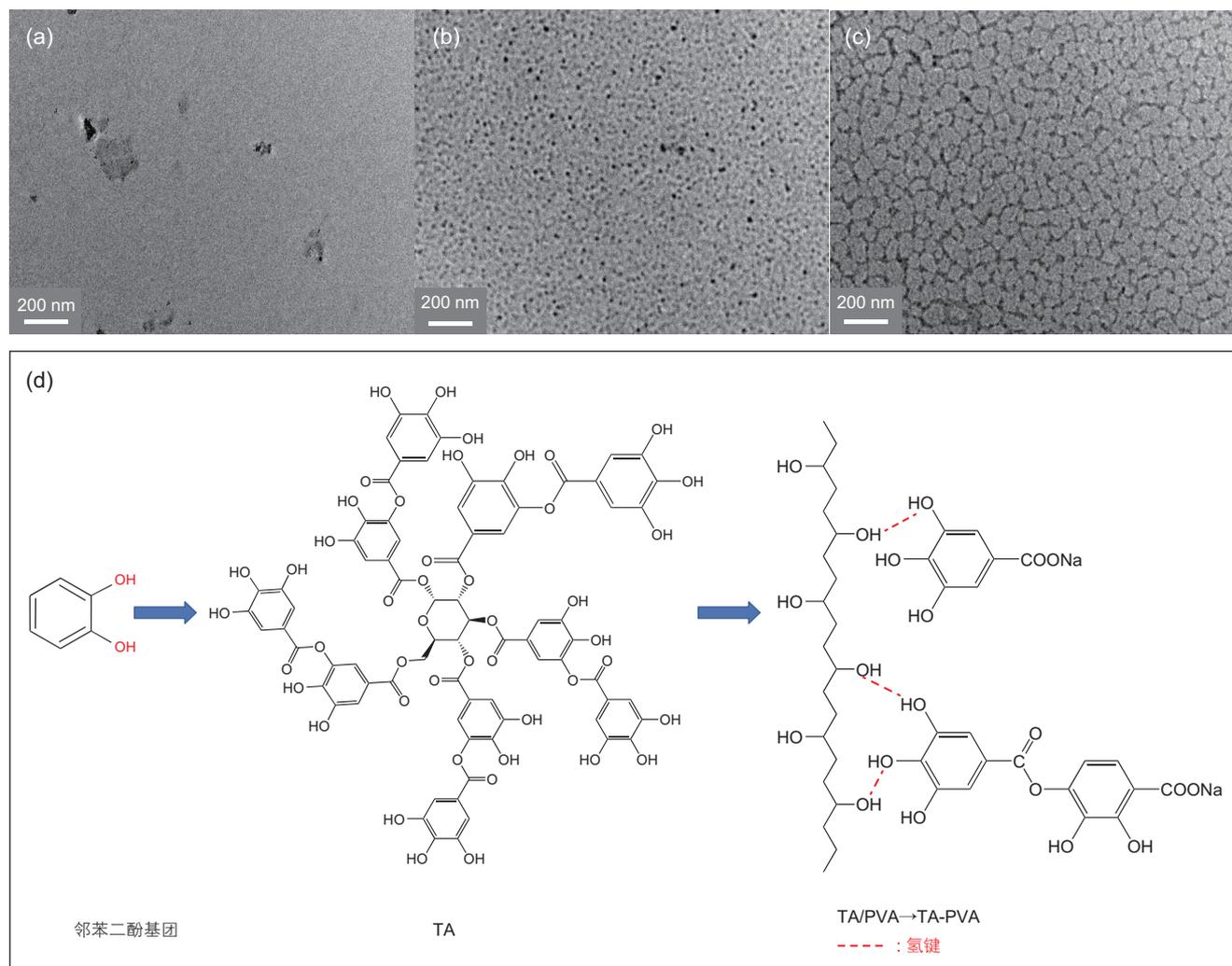


图 8 TEM 微观测试 (a)TA, (b)PVA, (c)JBWDJ; (d) 分子结构图
 Fig. 8 TEM of (a)TA, (b)PVA, (c) JBWDJ; (d) molecular structure diagram

够牢固地吸附在粘土矿物颗粒表面。

2.3.2 红外光谱分析

对比石英砂、膨润土和 JBWDJ 单独的红外光谱, 对于 JBWDJ/石英砂来说, 3434.74 cm^{-1} 处的峰是 -OH 的拉伸振动峰, 1092.28 cm^{-1} 处是 Si-O 键对称伸缩振动峰。 3434.74 cm^{-1} 和 1092.28 cm^{-1} 光谱发生变化表明 JBWDJ 通过与石英砂颗粒表面产生了化学吸附。

对 JBWDJ/膨润土来说, 3434.87 cm^{-1} 处的峰是 -OH 的拉伸振动峰, 2946.32 cm^{-1} 处是 C-H 键的拉伸振动峰值, 1638.10 cm^{-1} 处是 -OH 的拉伸振动峰。 3434.87 cm^{-1} 和 1638.10 cm^{-1} 变弱是因为 JBWDJ 与粘土颗粒表面形成氢键, 产生了较强的粘附作用。

2.3.3 SEM 微观表征

通过对比天然岩心原样, 清水和 JBWDJ 浸泡处理后的岩心外观形貌 (图 10(a), (e), (i)) 可知, JBWDJ

处理的岩心表面包裹着一层黑色的膜, 定义为仿生膜。当岩心 SEM 微观形貌放大 100 倍时, 岩心原样和清水浸泡处理的岩心表面均呈散砂颗粒块状 (图 10(b), (f)), 而 JBWDJ 处理后的岩心表面被仿生膜包裹且无散砂颗粒 (图 10(j))。当继续对岩心放大 2k 和 5k 倍时, 与岩心原样 (图 10(c-d)) 和清水处理的岩心表面 (图 10(g-h)) 进行对比, JBWDJ 处理后的岩心表面结构更加平整且致密 (图 10(k-l))。这表明 TA 和 PVA 之间通过酚羟基与醇羟基形成氢键, 构建了较强的致密网状结构, 与岩石表面产生了较强的化学吸附作用, 阻止了外来有害液相侵入, 保护了岩心内部孔隙结构不受堵塞伤害。

2.3.4 EDS 能谱测试

为厘清 JBWDJ 仿生膜的固壁作用机理, 对人造岩心原样和仿生膜进行了元素组成分析, 结果如图 11 所

示。岩心原样表面主要以O、Mg、Al和Si元素为主(图11(a)), 经JBWDJ处理后的岩心外表面主要以C、O、Na、Al元素为主(图11(b)), 岩心内表面主要以C、O、Na、Mg、Al和Si元素为主(图11(c))。JBWDJ处理后的岩心外表面无Si元素, 内表面含Si元素, 这

说明外表面不含石英砂颗粒, 也证实了岩心表面已被仿生膜完全包覆, 没有出现散砂颗粒掉落现象。

2.3.5 接触角与表面张力测试

通过测量海水和JBWDJ液滴与石英载玻片之间的接触角来反映JBWDJ与石英砂表面的润湿性。由

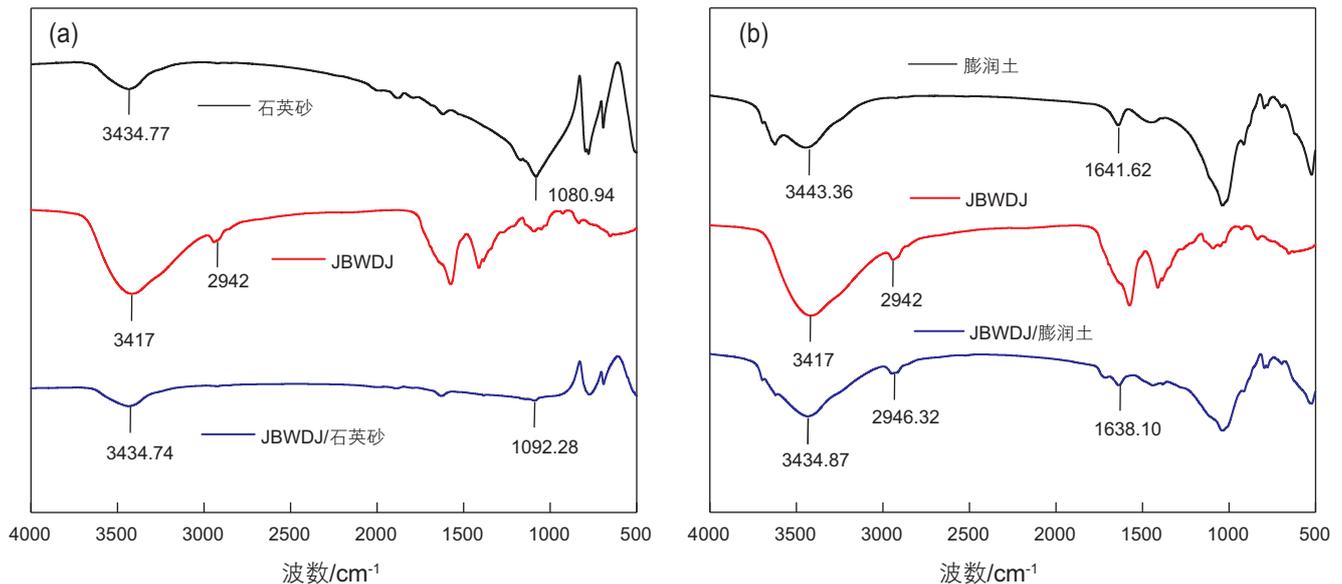


图9 JBWDJ与(a)石英砂、(b)膨润土作用的红外光谱

Fig. 9 Infrared Spectra of JBWDJ interacting with (a) quartz sand and (b) bentonite

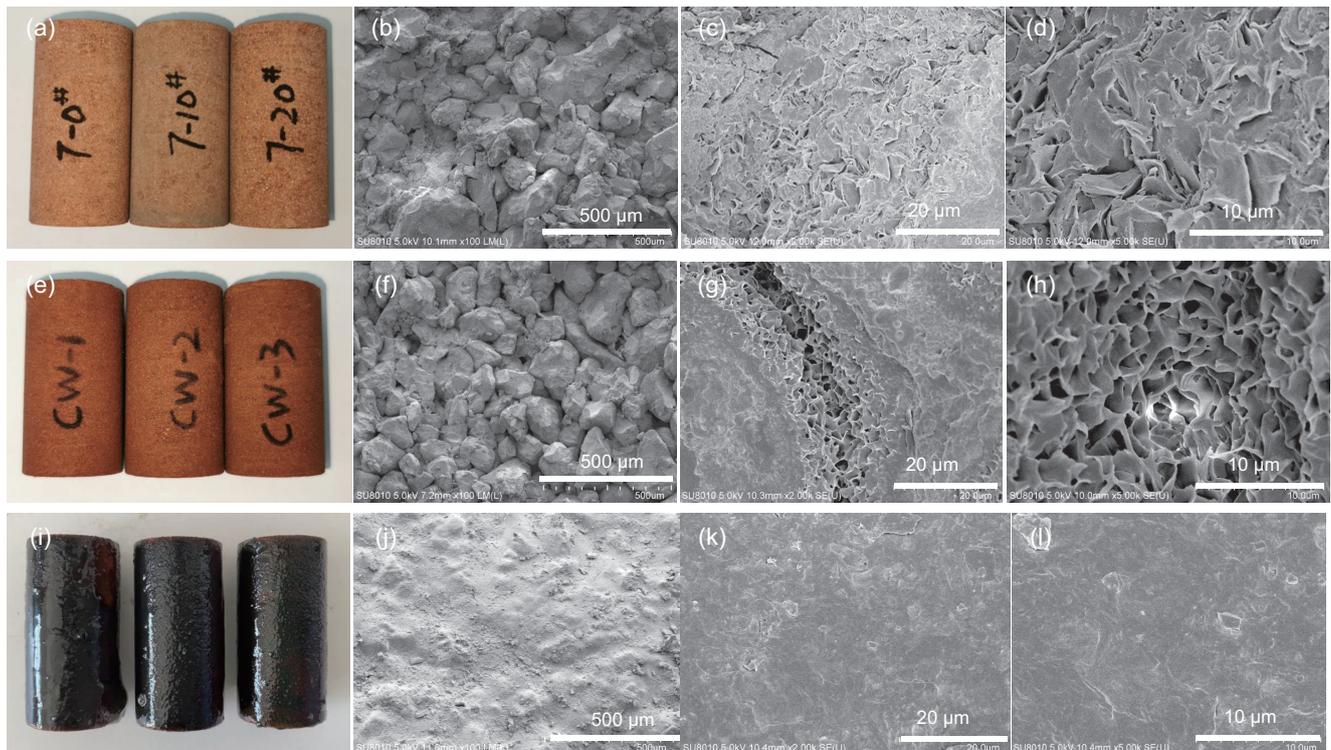


图10 岩心微观形貌对比(a-d)原样, (e-h)清水, (i-l)JBWDJ

Fig. 10 Comparison of core SEM microscopic morphology (a-d) initial core, (e-h) clean water, (i-l) JBWDJ

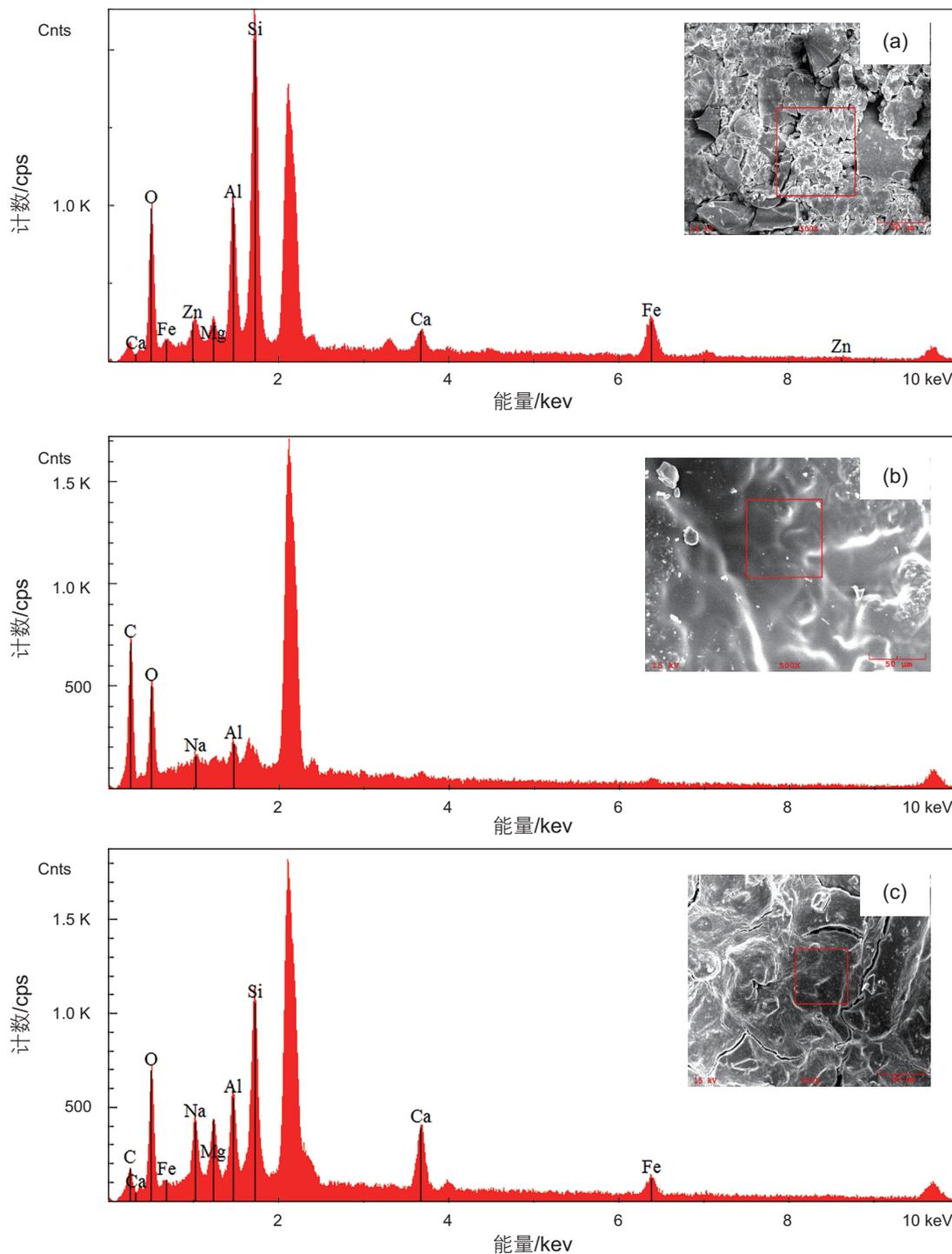


图 11 岩心表面形貌元素分析 (a) 岩心原样, (b) 岩心外表面, (c) 岩心内表面
 Fig. 11 Element analysis of core surface morphology (a) original core sample, (b) outer core surface, (c) inner core surface

实验结果(图 12)可知, 两者的接触角分别为 38.31°、57.9°。由于接触角与润湿性成反比, 接触角越小, 润湿性越好, 所以 JBWDJ 具有更好的亲水性。与海水相比, JBWDJ 具有更低的表面张力 49.28 mN/m, 能够降低毛细管压力, 减弱对储层的伤害。

2.3.6 JBWDJ 对 I 型甲烷水合物结构的影响

在水合物的晶格中, 水分子在氢键的作用下形成大小不同的笼, 甲烷分子可分别进入大笼(5¹²6²)和小笼(5¹²)中^[23]。通过研究 CH₄ 气体分子在纯水、2% 和 3% 的 JBWDJ 溶液中生成的不同体系的甲烷水合物的原位拉曼特征峰(C-H 键处的伸缩振动峰), 可通过峰

型和峰位定性分析水合物类型,评价JBWDJ对甲烷水合物构型的影响。图13为CH₄气体分别在纯水、2%和3%JBWDJ中生成甲烷水合物的原位拉曼特征峰。

CH₄气体的拉曼特征峰在2917 cm⁻¹处,纯CH₄水合物的特征峰位于2904 cm⁻¹(I型水合物大笼5¹²6²)和2913 cm⁻¹(I型水合物小笼5¹²)。

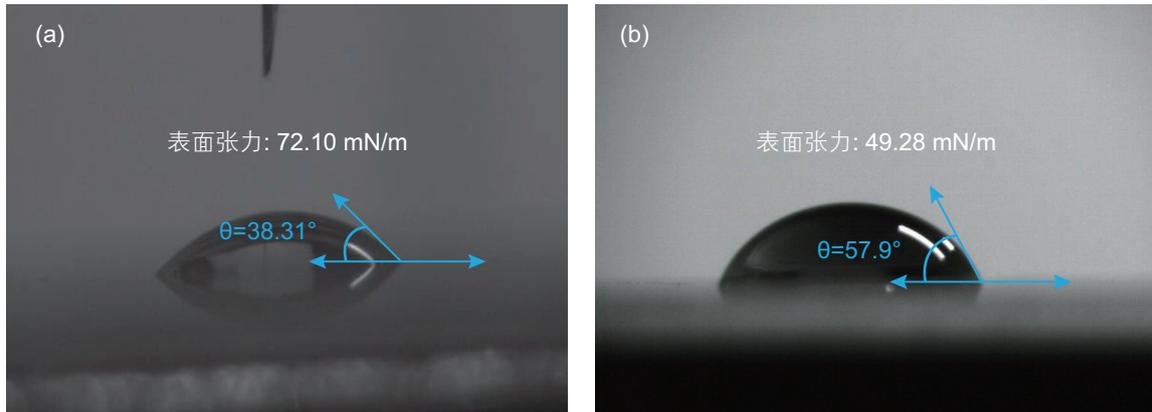


图12 接触角(a)海水(b)3%JBWDJ

Fig. 12 Contact angle of (a) seawater, (b) 3% JBWDJ

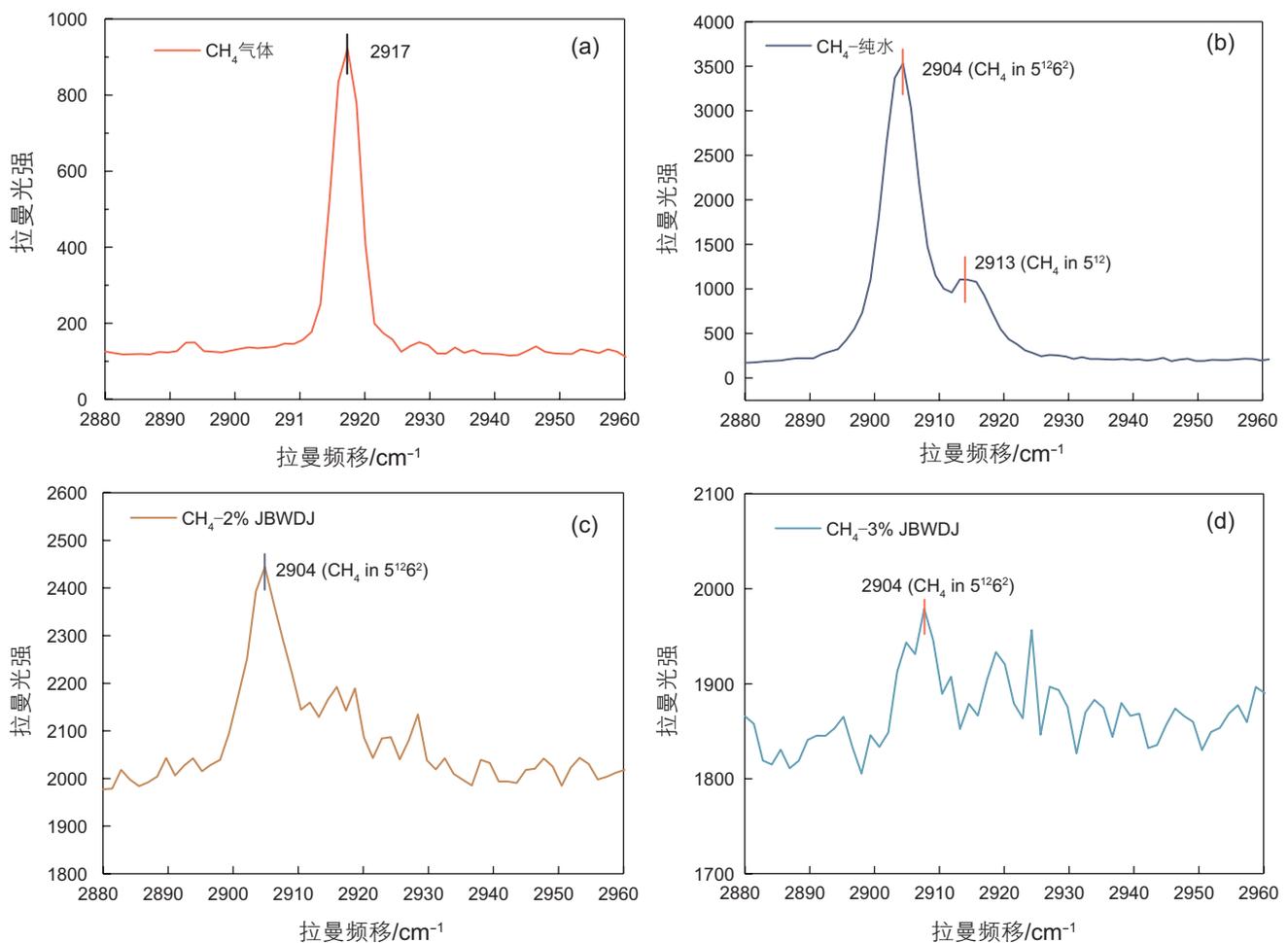


图13 JBWDJ对甲烷水合物拉曼特征峰的影响,(a)CH₄气体,(b)CH₄-纯水,(c)CH₄-2%JBWDJ,(d)CH₄-3%JBWDJ

Fig. 13 Effect of JBWDJ on Raman spectra of methane hydrate, (a)CH₄ gas, (b)CH₄- deionized water,(c)CH₄-2%JBWDJ,(d) CH₄-3%JBWDJ

物的特征峰位于 2904 cm^{-1} , 与 3%JBWDJ- CH_4 水合物的特征峰位于 2904 cm^{-1} 相同。这表明 JBWDJ 不改变甲烷水合物晶体结构类型。

3 结论

(1) 研制了含邻苯二酚基团的仿生水下强化 JBWDJ, 5%JBWDJ 与 SiO_2 微球原子力探针之间粘附力高达 2314 nN, 将人造岩心骨架抗压强度提高至 0.45 MPa。当 JBWDJ 加量为 3% 时, 页岩岩屑滚动回收率为 80.85%。JBWDJ 有效增强了矿物颗粒间的粘

结力, 抑制了粘土水化膨胀、分散。

(2) 钻井液体系评价实验证明, 含 JBWDJ 的钻井液体系浸泡后岩心的膨胀高度仅为 0.9 mm; 且 JBWDJ 有助于提高岩心渗透率恢复率。JBWDJ 具有低表面张力和良好的润湿性, 可以减小毛细管力, 降低钻井液有害滤液和固相对储层的伤害。

(3) TEM、SEM、EDS、AFM 和红外表征说明 JBWDJ 通过形成氢键, 与粘土矿物颗粒表面产生较强的化学吸附作用, 在岩心表面生成一层致密的仿生膜, 阻止了水分子进一步侵入岩心孔喉。

参考文献

- [1] SLOAN JR E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-359.
- [2] 张潘潘, 田守贻, 张逸群, 等. 径向井降压开采天然气水合物产能模拟[J]. 石油科学通报, 2021, 6(03): 417-428. [ZHANG P P, TIAN S C, ZHANG Y Q, et al. Production simulation of natural gas hydrate using radial well depressurization[J]. Petroleum Science Bulletin, 2021, 6(03): 417-428.]
- [3] 宁伏龙, 窦晓峰, 孙嘉鑫, 等. 水合物开采储层出砂数值模拟研究进展[J]. 石油科学通报, 2020, 5(2): 182-203. [NING F L, DOU X F, SUN J X, et al. Progress in numerical simulation of sand production from hydrate reservoirs[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(2): 182-203.]
- [4] 李彦龙, 刘乐乐, 刘昌岭, 等. 天然气水合物开采过程中的出砂与防砂问题[J]. 海洋地质前沿, 2016, 32(07): 36-43. [LI Y L, LIU L L, LIU C L, et al. Sanding prediction and sand-control technology in hydrate exploitation[J]. Marine Geology Frontiers, 2016, 32(07): 36-43.]
- [5] 蔚宝华, 闫传梁, 邓金根, 等. 深水钻井井壁稳定性评估技术及其应用[J]. 石油钻采工艺, 2011, 33(6): 1-4. [YU B H, YAN C L, DENG J G, et al. Evaluation and application of wellbore stability in deep water[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2011, 33(6): 1-4.]
- [6] 宁伏龙, 蒋国盛, 张凌, 等. 影响含天然气水合物地层井壁稳定的关键因素分析[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(3): 59-61. [NING F L, JIANG G S, ZHANG L, et al. Analysis of Key Factors Affecting Wellbore Stability in Gas Hydrate Formations[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(3): 59-61.]
- [7] 宁伏龙. 天然气水合物地层井壁稳定性研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2005. [NING F L, Research on wellbore stability in gas hydrate formation[D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan), 2005.]
- [8] GUANCHENG JIANG, JINSHENG SUN, YINBO HE, et al. Novel water-based drilling and completion fluid technology to improve wellbore quality during drilling and protect unconventional reservoirs[J]. Engineering, 2022, 18(11): 129-142.
- [9] 邢希金. 中国天然气水合物钻井液研究进展[J]. 非常规油气, 2015, 2(6): 82-86. [XING X J. Research Progress in Drilling Fluid for Natural Gas Hydrate in China[J]. Unconventional Oil & Gas, 2015, 2(6): 82-86.]
- [10] 宁伏龙, 吴翔, 张凌, 等. 天然气水合物地层钻井时水基钻井液性能实验研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(1): 52-55. [NING F L, WU X, ZHANG L, et al. Experimental study on performance of water-based drilling fluid used to drill formations with gas hydrate[J]. Natural Gas Industry. 2006, 26(1): 52-55.]
- [11] 涂运中, 蒋国盛, 张昊, 等. 海洋天然气水合物钻井的硅酸盐钻井液研究[J]. 现代地质, 2009, 23(2): 224-228. [TU Y Z, JIANG G S, ZHANG H, et al. Study on silicate drilling fluid for drilling in marine gas hydrate bearing sediments[J]. Geoscience, 2009, 23(2): 224-228.]
- [12] 刘天乐, 蒋国盛, 宁伏龙, 等. 含动力学抑制剂的聚合醇钻井液水合物抑制性研究[J]. 地质科技情报, 2010, 29(1): 116-120. [LIU T L, JIANG G S, NING F L, et al. Inhibition of polyethylene glycol drilling fluid with kinetic inhibitor for marine gas hydrates formation[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2010, 29(1): 116-120.]
- [13] 王韧. 钻井液中纳米 SiO_2 和水合物抑制剂对水合物形成影响研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉), 2017. [WANG R. Study on the effects of nano- SiO_2 and hydrate inhibitors on hydrate formation in drilling fluid[D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan), 2017.]
- [14] FERREIDOUNPOUR A, VATANI A. Designing a polyacrylate drilling fluid system to improve wellbore stability in hydrate bearing

- sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 26: 921–926.
- [15] BAI S, ZHANG X, CAI P, et al. A silk-based sealant with tough adhesion for instant hemostasis of bleeding tissues[J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(6): 1333–1341.
- [16] NAM HG, NAM MG, YOO PJ, KIM JH. Hydrogen bonding-based strongly adhesive coacervate hydrogels synthesized using poly(N-vinylpyrrolidone) and tannic acid. *Soft Matter* 2019;15: 785–91.
- [17] WANG Z, ZHAO S, SONG R, et al. The synergy between natural polyphenol-inspired catechol moieties and plant protein-derived bio-adhesive enhances the wet bonding strength[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 9664.
- [18] BAI S, ZHANG X, LV X, et al. Bioinspired mineral-organic bone adhesives for stable fracture fixation and accelerated bone regeneration[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(5): 1908381..
- [19] GAO X, DAI Q, YAO L, et al. A medical adhesive used in a wet environment by blending tannic acid and silk fibroin[J]. *Biomaterials science*, 2020, 8(9): 2694–2701.
- [20] 宣扬, 蒋官澄, 李颖颖, 等. 基于仿生技术的强固壁型钻井液体系[J]. *石油勘探与开发*, 2013, 40(4): 497–501. [XUAN Y, JIANG G C, LI Y Y, et al. A biomimetic drilling fluid for wellbore strengthening[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2013, 40(4): 497–501.]
- [21] WEI N, ZHAO J, LIU A, et al. Evaluation of physical parameters and construction of the classification system of natural gas hydrate in the Northern South China sea[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(9): 7637–7645.
- [22] 董腾飞. 高性能环保水基钻井液固壁剂的研究[D]. 中国石油大学(北京), 2019. [DONG T F. Study on well performance and environmental protection water-based drilling fluid borehole stabilizer[D]. China University of Petroleum(Beijing), 2019.]
- [23] 钟瑾荣. 气体水合物分解过程的构型转变和分子传递行为特征的原位拉曼研究[D]. 中国石油大学(北京), 2020. [ZHONG J R. In situ raman study on the structural transition and molecular transfer behavior during gas hydrate decomposition[D]. China University of Petroleum(Beijing), 2020.]

(编辑 马桂霞)