

# 防止深水钻井地层水合物分解的实验研究

徐加放, 邱正松, 盛杰, 游艳平

(中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:** 利用水合物抑制与分解评价模拟实验装置, 研究了搅拌条件、膨润土、钻井液添加剂以及水合物抑制剂对气体水合物形成的影响规律, 考察了水合物的分解规律。结果表明, 搅拌和膨润土的存在可加速水合物的形成, 多数钻井液处理剂对水合物形成有一定抑制作用; 改变水合物的存在条件(温度、压力)可引起水合物的分解; 单一的热力学抑制剂可使水合物立即分解; 而使用动力学和热力学抑制剂复配的深水钻井液既可防止天然气形成水合物, 又可适当延缓水合物的分解时间, 减少水合物分解造成的井喷。

**关键词:** 水合物; 抑制剂; 分解; 钻井液; 添加剂

中图分类号: TE256

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2012)03-0099-06

## Experimental Research on Prevention of Hydrate Decomposition in Deepwater Drilling Formation

XU Jiafang, QIU Zhengsong, SHENG Jie, YOU Yanping

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, China)

**Abstract:** The paper studied the influencing regulation of agitation condition, bentonite content, drilling fluid, additives and hydrate inhibitor on the formation of gas hydrates by means of experimental and evaluation devices for the inhibition and decomposition of hydrates and investigated the decomposition regulation of hydrates. It showed that the existence of agitation and bentonite could accelerate the formation of hydrates, but most of drilling fluid additives was of a certain extent of inhibition; the hydrates could be decomposed if the existence conditions (temperature and pressure) were changed; the hydrate would be decomposed immediately in contact with the unitary thermodynamic inhibitor, but a deepwater drilling fluid with both kinetic and thermodynamic inhibitors could not only prevent the formation of hydrates but also prolong the decomposition time in some extent so as to decrease the blowout caused by hydrate decomposition.

**Key words:** hydrate; inhibitor; decomposition; drilling fluid; additive

水合物问题一直是深水油气钻井中潜在的危险因素之一<sup>[1-3]</sup>。深水油气钻井中的水合物危害包括两个方面: 一是浅部高压含气地层被揭穿后, 气体进入环空与水基钻井液结合形成水合物问题; 二是存在于地层中的水合物遇到外来流体后的分解释放问题。前者可能造成气管、导管、隔水管和海底防喷器(blow out preventer, BOP)等的堵塞, 而后者则可能造成井喷、地层坍塌等, 二者均可能引起严重的井下事故<sup>[4-6]</sup>。以往在深水钻井研究过程中比较注重水合物的防治工作, 开发了适合于不同水深的钻井液体系和不同组合的水合物抑制剂配方, 但往往忽略了深水钻井过程中不仅可能遇到浅层气体, 还可能遇到地层中已经存在的水合物。一旦外界条件发生改变, 特别是在遇到带有水合物抑制剂的深水钻井液体系时, 地层中的水合物很容易发生降解, 可能引发地质灾害<sup>[4-6]</sup>。在研究深水钻井过程中抑制水合物形成过程的同时, 本研究考察了水合

收稿日期: 2012-01-09

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”)项目(2006AA09A106); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(10CX05008A)

作者简介: 徐加放(1973—), 男, 山东阳信人, 副教授, 博士, 主要从事井壁稳定、钻井液、水合物抑制及油气层保护研究工作。

E-mail: xjiafang@upc.edu.cn

物抑制剂对地层水合物分解的促进和/或延缓作用,对于优化钻井速度、指导钻井液配方、减少井下事故具有重要的指导意义和参考价值。

## 1 实验方法

实验设备主要是自行研制的水合物生成与抑制性评价模拟实验装置,首先进行水-甲烷体系相平衡点评价,对实验装置的可靠性和可行性进行分析<sup>[7-8]</sup>。装置图片和实验结果分别如图 1 和图 2 所示。实验结果与理论值吻合较好,说明实验装置准确可靠,能够用于深水钻井液中水合物生成与抑制实验的评价<sup>[9-10]</sup>。



图 1 水合物抑制与分解评价实验装置图

Fig. 1 The evaluating and experimental device for inhibition and decomposition of hydrates

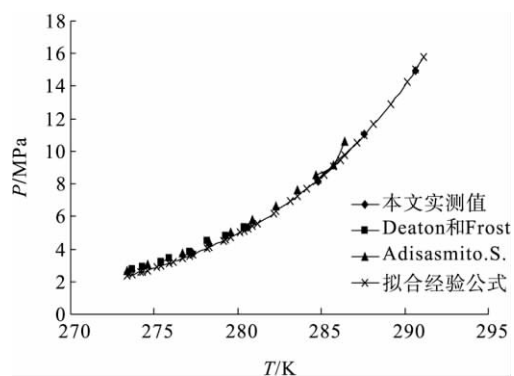


图 2 水-甲烷体系相平衡曲线

Fig. 2 Phase equilibrium curve of water-methane system

## 2 水合物在深水钻井液中的形成规律

### 2.1 扰动

钻井液在井下是始终处于流动状态的。因此,实验首先研究了不同流动状态对水合物形成的影响(表 1)。由表 1 可知,扰动或者说钻井液在流动状态下可促进水合物的生成,使水合物的生长诱导期变短。主要是因为水合物的形成需要首先形成单个的水合物晶体颗粒,静止状态下晶体颗粒碰撞机会较少,不易生长,搅拌为单个水合物晶体提供了更多相互碰撞聚结变大的机会,缩短了生成时间。为模拟钻井液的流动状态,实验搅拌速度取 200 r/min。

### 2.2 膨润土含量

对作为钻井液重要组分之一的膨润土进行了实验研究(表 2)。结果表明,在实验的钻井液膨润土添加量范围内,添加量的增加可以促进水合物的生成。粘土的存在为水合物晶体提供了晶核和附着体,加速了水合物的生成和生长。

表 1 扰动对水合物生成的影响表

Tab. 1 The effect of disturbance on hydrate generation

实验序号	搅拌速度 (r/min)	开始生成水合物的条件		
		温度/°C	压力/MPa	时间/h
1	0	2.10	10.61	2.3
2	100	1.90	10.35	1.0
3	200	2.25	10.52	0.7
4	300	2.10	10.50	0.3

表 2 膨润土含量对水合物生成的影响表

Tab. 2 The effect of bentonite content on hydrate generation

体系组成	开始生成水合物的条件		
	温度/°C	压力/MPa	时间/h
纯水	2.25	10.52	0.80
2%膨润土浆	1.95	10.44	0.72
4%膨润土浆	2.85	10.90	0.10
6%膨润土浆	2.80	11.08	0.06

### 2.3 钻井液添加剂

分别向4%的膨润土浆中加入钻井液常用处理剂,SD-102(树脂类降滤失剂)、SD-202(腐殖酸降滤失剂)、JLS-1(淀粉类降滤失剂)、XC(生物聚合物增黏剂)以及ZNJ-2(高分子增黏剂)等,在搅拌状态下评价其对水合物形成的影响,实验结果见表3。表3结果表明,多数所选钻井液添加剂对水合物的生成有一定抑制作用,但效果不明显,不能完全抑制水合物的生成。

### 2.4 水合物动力学抑制剂

水合物动力学抑制剂的优点是加量小、对钻井液性能影响小以及抑制效果明显等。目前主要有DY-1(己内酰胺类聚合物)和DY-2(吡咯烷酮类聚合物)两种。实验结果见表4。

由表4可知,所选水合物动力学抑制剂有一定的抑制能力,但在高过冷度条件下(过冷度大于10℃),不足以抑制水合物的生成。此处过冷度指在同一压力条件下,实际温度低于相平衡曲线(图2)中形成水合物的温度值。

### 2.5 水合物热力学抑制剂

一般说来,只要热力学抑制剂的加量足够大、便可最终抑制水合物的生成,为减少实验量,对NaCl和乙二醇等热力学抑制剂的加量进行了正交实验设计,评价实验结果见表5。

由表5可见,热力学抑制剂可最终抑制水合物的形成,但加量较大,且NaCl抑制效果好于乙二醇。

### 2.6 水合物热力学与动力学抑制剂的复配优化研究

若将水合物热力学与动力学抑制剂复配,利用其协同效应,可降低抑制剂加量,提高抑制效果。将DY-1与NaCl进行了复配实验,并对DY-1加量进行了优化,实验结果见表6。

结果表明,水合物动力学和热力学抑制剂复配具有很好的协同作用,抑制效果好于独立使用;动力学抑制剂DY-1加量为1.5%时,抑制效果最好。

表3 钻井液添加剂对水合物生成的影响

Tab.3 The effect of drilling fluid additives on hydrate generation

体系组成	开始生成水合物的条件		
	温度/℃	压力/MPa	时间/h
4%土浆	2.85	10.90	0.1
4%土浆+3%SD-202	2.80	10.79	0.9
4%土浆+3%SD-102	3.10	10.52	0.2
4%土浆+0.4%JLS-1	2.45	10.70	0.3
4%土浆+0.4%XC	2.65	10.36	0.5
4%土浆+0.1%ZNJ-2	2.50	10.63	0.1

表4 水合物动力学抑制剂评价结果表

Tab.4 The evaluating results of hydrate dynamic inhibitors

体系组成	开始生成水合物的条件		
	温度/℃	压力/MPa	时间/h
4%土浆	2.85	10.90	0.1
4%土浆+0.5%DY-1	2.60	6.30	无水合物生成
	5.00	16.90	2.0
4%土浆+0.5%DY-2	2.55	10.67	1.0

表5 水合物热力学抑制剂评价结果表

Tab.5 The evaluating results of hydrate thermodynamic inhibitors

实验配方	水合物生成条件		
	温度/℃	压力/MPa	时间/h
4%土浆	2.85	10.90	0.1
4%土浆+10%乙二醇	2.6	14.90	0.6
4%土浆+20%乙二醇	2.45	14.46	0.9
4%土浆+30%乙二醇	2.45	14.60	2.1
4%土浆+10%NaCl	2.25	14.83	未生成
4%土浆+15%NaCl	2.70	29.58	0.6
4%土浆+25%NaCl	2.35	29.93	未生成
4%土浆+25%NaCl+10%乙二醇	2.30	30.56	未生成
4%土浆+25%NaCl+20%乙二醇	1.80	28.30	未生成
4%土浆+25%NaCl+30%乙二醇	2.30	29.51	未生成

表6 DY-1与NaCl复配水合物抑制效果评价表

Tab.6 The evaluation of effectiveness for inhibition by DY-1 complex with NaCl

配方	水合物生成条件		
	温度/℃	压力/MPa	时间/h
4%土浆+0.5%DY-1	2.10	10.72	0.5
4%土浆+10%NaCl	2.45	14.60	2.1
	1.80	13.97	未生成
4%土浆+10%NaCl+0.5%DY-1	1.80	17.24	未生成
	1.80	23.81	2.9
4%土浆+10%NaCl+1%DY-1	2.20	23.67	2.3
4%土浆+10%NaCl+1.5%DY-1	2.50	23.52	未生成
4%土浆+10%NaCl+2%DY-1	2.20	24.74	3.9

## 2.7 水合物长期抑制性评价

海洋钻井经常遇到台风,为躲避台风袭击,钻井液可能要在井筒内静置几天以上。因此,评价深水钻井液水合物抑制性与时间的关系,确保台风期间内无水合物生成。实验结果见图3。

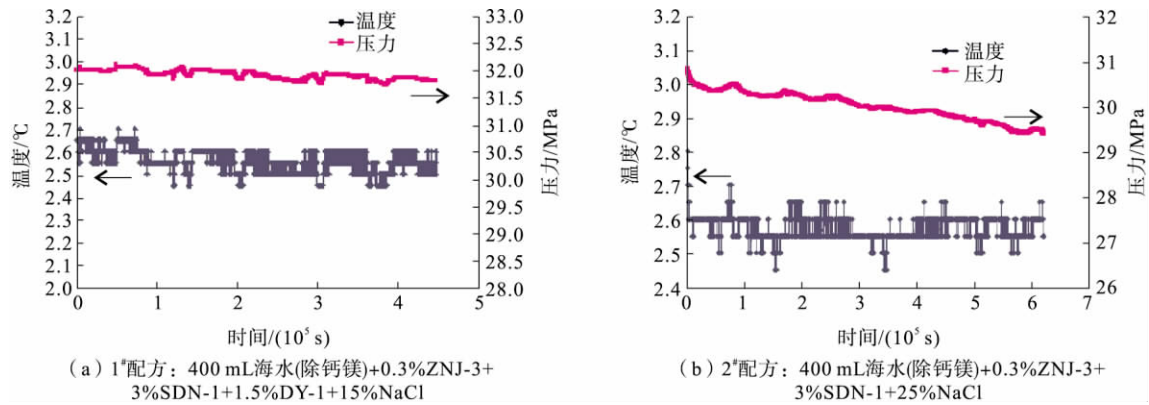


图3 水合物抑制性与时间的关系图

Fig. 3 Relationship between hydrate inhibition and time

由图3可知,两配方分别在31.55 MPa/2.55 °C和29.5 MPa/2.55 °C条件下,经过近6 d和8 d实验,温度和压力的变化幅度较小,说明未生成水合物。

## 3 水合物在深水钻井液中的分解规律

### 3.1 常压下水合物分解规律

实验评价了水合物抑制剂和深水钻井液体系防止水合物分解的效果。首先在相同的实验条件下(10 MPa, 2 °C, 200 r/min, 4 h)生成水合物,然后取出加工成15 g的长条状水合物,常压下分别放入室温和低温下的不同试液的烧杯中,观察其完全分解所需时间,结果见表7。

表7 不同实验浆中水合物完全分解所需时间

Tab. 7 Entirely decomposition time of gas hydrate with different experimental slurries

配 方	分解所需时间/h	
	2 °C	20 °C
空气	6.0	0.50
纯水	1.3	0.08
4%土浆	2.1	0.20
4%土浆+10%NaCl	1.7	—
4%土浆+15%NaCl	1.5	—
4%土浆+25%NaCl	1.1	0.20
4%土浆+10%乙二醇	1.9	—
4%土浆+1.5%DY-1	4.6	0.08
400ml(除钙镁)海水+0.3%XC+25%NaCl	1.7	0.20
海水基浆+0.3%KPAM+0.5%PAC+3%SD-202 +3%SD-102+1.5%PVP+15%NaCl	1.9	0.30

根据实验结果可得,空气中的水合物分解速度最慢,纯水中分解速度较快;热力学抑制剂 NaCl 和乙二醇的水合物低温下的水合物分解速度最快,而室温下相对较慢;动力学抑制 DY-1 与热力学抑制剂作用规律刚好相反,低温下的水合物分解速度较慢,室温下较快。

### 3.2 高压下水合物分解规律

水合物是存在于低温高压条件下的,因此有必要研究其高压条件下的分解规律。在相同的实验条件下(12 MPa, 2°C, 200 r/min, 4 h)生成天然气水合物,等温度和压力稳定后,关闭降温系统,使反应釜内温度缓慢升至室温,观察并分析水合物开始分解至完全分解时的时间、温度和压力,以及天然气水合物的分解对温度和压力的影响,实验结果如图 4。

由实验结果可以看出,对于温度曲线,开始时温度上升较快(a段),经过 A 点以后温度上升变得缓慢(b段),说明 A 点为水合物的分解点,因为水合物开始分解后由于分解吸热,升温速率降低。经 B 点以后温度上升速度再次增大(c段),升至室温后保持不变,因此 B 点为水合物的完全分解点,此后不再有分解吸热,温度上升速率正常。压力曲线同样也出现 2 个拐点,由此可进行开始分解温度、压力和完全分解温度、压力的预测。

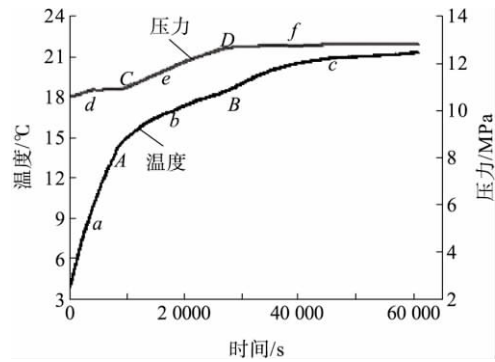


图 4 水合物高压分解曲线

Fig. 4 The decomposition curves of hydrates with high pressure

对图 4 进行分段拟合,拐点 A、C 和 B、D,即天然气水合物开始分解点和完全分解点。

曲线拟合并对函数求解,可以得出 A 点坐标为(9 030, 14. 1), C 点坐标为(9 030, 10. 82),即在从温度 14. 1 °C, 压力 10. 82 MPa 时水合物开始分解。通过拟合求出拐点 B 点和 D 点坐标分别为(27 750, 18. 35)和(27 750, 12. 57),即在温度 18. 35 °C, 压力 12. 57 MPa 时水合物完全分解。

由实验可知,环境的改变会对天然气水合物的稳定性造成一定的影响,即温度升高会促使天然气水合物分解。

### 3.3 高压条件下深水钻井液对水合物稳定性的影响

实验研究了含水合物抑制剂的深水钻井液体系在高压下对水合物稳定性的影响规律。首先在高压低温条件下形成水合物,迅速向高压釜体内加入钻井液并加压至 10 MPa,记录实验温度、压力,并观察实验现象。实验结果见图 5。

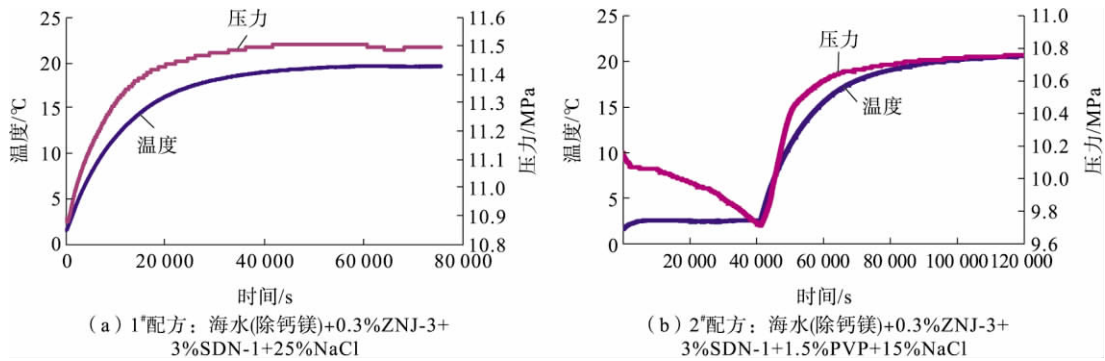


图 5 水合物在深水钻井液体系中的分解过程

Fig. 5 Hydrate decomposition process in deepwater drilling fluids

实验结果表明,含有水合物抑制剂(两配方均可在 30 MPa/2 °C 条件下保持钻井液中无水合物生成)的

深水钻井液体系可使水合物分解。其中,1<sup>#</sup>配方使用单一热力学抑制剂,可使水合物立即分解,而使用动力学和热力学抑制剂复配的2<sup>#</sup>配方可延缓水合物的分解时间达27 h以上,然后开始迅速分解。因此,若在该条件下在27 h之内完成钻井作业时,则可保证水合物保持稳定。

#### 4 结论

1)水合物生成规律研究表明,搅拌和膨润土的存在可加速水合物的形成,多数钻井液处理剂对水合物形成有一定抑制作用。

2)改变水合物的存在条件(温度、压力)可导致水合物的分解;水合物抑制剂可促进水合物的分解;单一热力学抑制剂可使水合物立即分解;使用动力学和热力学抑制剂复配的钻井液既可抑制水合物的形成,又可适当延缓水合物的分解时间至27 h以上,可保证该段时间内的钻井安全。

#### 参考文献:

- [1]CREPIN S, YBERT J. Experience acquired during deep water drilling and testing of 3 explo/appraisal wells in the Girassol Field[C]//IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, March 3-6, 1998; 39337-MS.
- [2]HEGE E, YOUSIF M, SOERGAARD E. Hydrate control during deep water drilling: Overview and new drilling fluids formations[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, Oct. 5-8, 1997; 38567-MS.
- [3]HERRMANN B, BARGAS C. Hydrate inhibition in headers with no production flow[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, Sep. 26-29, 2004; 90127-MS.
- [4]KELLAND A, SVARTAAS M. A new generation of gas hydrate inhibitors[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, Oct. 22-25, 1995; 30695-MS.
- [5]WILLIAM H. New gas hydrate inhibitors for deepwater drilling fluids[C]//IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, Mar. 3-6, 1998; 39316-MS.
- [6]张卫东, 刘永军, 任韶然, 等. 水合物沉积层声波速度模型[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2008, 32(4): 60-63.  
ZHANG Weidong, LIU Yongjun, REN Shaoran, et al. Acoustic velocity model of hydrate bearing sediments[J]. Journal of China University of Petroleum; Natural Science Edition, 2008, 32(4): 60-63.
- [7]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 Jiafang, QIU Zhengsong, HE Chang. The optimization of hydrate inhibitors in deepwater drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(1): 149-152.
- [8]孙宝江, 马欣本, 刘晓兰, 等. 钻井液添加剂JLX-B抑制天然气水合物形成的实验研究[J]. 石油学报, 2008, 29(3): 463-466.  
SUN Baojiang, MA Xinben, LIU Xiaolan, et al. Experimental study on drilling fluid additive JLX-B for inhibiting natural gas hydrate formation[J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(3): 463-466.
- [9]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, 25(4): 583-587.  
REN Shaoran, LIU Jianxin, LIU Yixing, et al. Experimental study on formation and dissociation of methane hydrate in porous media[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 25(4): 583-587.
- [10]徐加放, 邱正松. 深水水基钻井液的配方优选与性能评价[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(3): 4-7, 91.  
XU Jiafang, QIU Zhengsong. Formulation optimization and performance evaluation of water base drilling fluid used in deepwater[J]. Drilling Fluids and Completion Fluids, 2011, 28(3): 4-7, 91.