

文章编号: 0253-2697(2014)04-754-05 DOI:10.7623/syxb201404018

## 新型铝基防塌剂的研制及防塌作用机理

邱正松 张世锋 黄维安 罗曦

(中国石油大学石油工程学院 山东青岛 266555)

**摘要:**为了有效阻缓泥岩中压力传递及滤液侵入,提高泥岩井壁稳定性,研制了高效铝基防塌剂腐殖酸-铝(HA-Al)。泥岩压力传递和半透膜效率测试结果表明,腐殖酸-铝较聚合醇、硅酸钠(模数 2.8)、沥青更能有效阻缓泥岩中的压力传递,较聚合醇、硅酸钠(模数 2.8)更能有效提高泥岩半透膜效率。与其作用后的泥岩样品中传递 1 MPa 的压差需要约为 20 h,较作用前的泥岩(约为 1.5 h)有大幅度提高,泥岩两侧的渗透压也由初始的 1.28 MPa 增至 3.60 MPa。借助核磁、扫描电镜(SEM)和能谱测试结果可知,腐殖酸-铝可通过在泥岩表面孔隙中形成团絮状沉淀,对泥岩表层 0~1.5 mm 范围内孔隙进行充填封堵(封固),封堵层更为致密,腐殖酸-铝是一种高效的封堵防塌剂。

**关键词:**腐殖酸-铝;压力传递;半透膜效率;泥岩;井壁稳定

**中图分类号:**TE256

**文献标识码:**A

### A novel aluminum-based shale/mudstone stabilizer and analysis of its mechanism for wellbore stability

Qiu Zhengsong Zhang Shifeng Huang Wei'an Luo Xi

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

**Abstract:** A novel high-efficiency anti-sloughing agent (shale stabilizer) composed of humic acid and aluminum (HA-Al) was developed for effectively reducing pore pressure transmission and filtrate invasion, further enhancing wellbore stability in shale. The results of pore pressure transmission and semipermeable membrane efficiency tests show that it takes approximately 20 h to transmit 1 MPa pressure difference in shale after HA-Al treatment, which was significantly increased compared with that before HA-Al treatment. The osmotic pressure induced in shale increased from 1.28 before HA-Al treatment to 3.60 MPa after HA-Al treatment, suggesting that HA-Al can more effectively prevent pressure transmission and improve semipermeable membrane efficiency in shale/mudstone than poly alcohol and sodium silicate. Nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectrometry data show that HA-Al can fill and block (seal) shale pores to the depth of 0-1.5 mm through flocculent precipitation in surface pores, with particularly lower permeability in the blocking layer. In conclusion, HA-Al is a highly efficient blocking anti-sloughing agent for shale/mudstone stabilization.

**Key words:** HA-Al; pore pressure transmission; semipermeable membrane efficiency; shale; wellbore stability

在钻井过程中,由于超过 75% 钻遇的地层是泥、页岩,而其中超过 90% 会发生井壁稳定问题,因此钻井过程中的井壁稳定是重要的研究内容。研究表明,维持井壁稳定的一个很重要因素是阻缓泥岩中的压力传递<sup>[1-3]</sup>,而有效运用“化学反渗透”可抵消水力压差引起的压力传递和滤液侵入作用<sup>[4]</sup>。目前能够阻缓压力传递的钻井液处理剂包括聚合醇、硅酸盐和铝酸盐<sup>[5]</sup>等,其中聚合醇通过浊点效应阻缓压力传递,硅酸盐<sup>[6]</sup>和铝酸盐<sup>[7]</sup>主要通过泥岩孔喉中形成沉淀胶结封堵以阻缓压力传递,孔隙压力和膜效率传递测试表明铝酸盐和硅酸盐的膜效率最高<sup>[5,8]</sup>。

沥青则在温度高于软化点后在泥岩表面形成黏附层封堵孔隙和裂缝。

新型铝基封堵防塌剂是由腐殖酸与铝盐络合而成。其中腐殖酸由黄腐酸、黑腐酸和腐殖质组成,其分子结构十分复杂,广泛存在于泥炭、褐煤和风化煤中。黄腐酸在所有 pH 值范围内均可溶;黑腐酸在碱性条件下可溶;腐殖质不溶于水,且  $Al^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  和  $Fe^{2+}$  等<sup>[9,10]</sup>都可以和腐殖酸形成络合物,因此对腐殖酸的溶解度和稳定性具有较大的影响<sup>[11]</sup>。笔者等在室内合成了腐殖酸-铝,可有效地阻缓压力传递,改善泥岩半透膜的效率,提高泥岩井壁的稳定。

**基金项目:**国家自然科学基金重点项目(No. 51034007)、国家自然科学基金项目(No. 41072094)和国家重大科技专项(2011ZX05030-005-07, 2011ZX05044, 2011ZX05001)资助。

**第一作者及通信作者:**邱正松,男,1964年8月生,1985年毕业于华东石油学院钻井工程专业,2001年获石油大学(华东)博士学位,现为中国石油大学(华东)石油工程学院教授、博士生导师,主要从事油气井化学工程领域研究。Email: qiuzs63@sina.com

## 1 实验

### 1.1 实验材料及装置

实验采用某油田 B28 井的泥岩样品,阳离子交换容量(CEC)为 300 mmol/kg,比表面积为 116.79 m<sup>2</sup>/g,在蒸馏水中膨胀率为 23.21%,回收率为 1.64%。NaOH、KCl 和 HCl 均为分析纯,硅酸钠的模数为 2.8,聚合醇的浊点低于室温,磺化沥青的软化点为 95℃。

利用中国石油大学(华东)研制的泥岩水化-力学耦合模拟实验装置<sup>[12]</sup>进行腐殖酸-铝阻缓压力传递及泥岩两侧渗透压测定实验;使用上海纽迈电子科技有限公司 NM-2 核磁共振岩心分析仪测定封堵防塌剂作用后泥岩的弛豫时间,并分析其孔隙分布;使用 S-4800 冷场扫描电镜对封堵防塌剂作用后泥岩样品的形貌进行分析;借助能量色散型 X 射线谱(EDAX)分析封堵防塌剂作用后泥岩中元素含量的变化。

### 1.2 实验条件

根据压力传递曲线,泥、页岩的渗透率可通过计算得到<sup>[12]</sup>。由于泥岩颗粒表面带有负电荷,孔隙尺寸极小,具有半透膜性质,但天然泥岩是非均质的,且有时会发育微裂缝,因此该半透膜体系是不理想的,就不能限制溶剂中的所有溶质的运移。半透膜的非理想性一般由反射系数(膜效率)来表示,定义为实际产生的渗透压力与理想渗透压力之比<sup>[4]</sup>:

$$\sigma = \left( \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \right) \quad (1)$$

式中: $\sigma$  为反射系数,无量纲; $\Delta p$  为由于页岩的化学渗透产生的压力变化,MPa; $\Delta \pi$  为理想半透膜的计算压力,MPa,可以根据 Van Hoff 方程<sup>[13]</sup>计算得到。

腐殖酸-铝对泥岩孔隙尺寸分布的影响,由核磁共振弛豫机制可得<sup>[14]</sup>:

$$1/t_2 \approx \rho(F_s/r_c) \quad (2)$$

式中: $t_2$  为弛豫时间,ms; $\rho$  为岩石横向表面弛豫率,cm/ms; $F_s$  为孔隙形状因子(球形孔隙  $F_s = 3$ ,柱状喉道  $F_s = 2$ ); $r_c$  为孔隙半径,与  $t_2$  成正比,cm。

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 腐殖酸-铝的制备

在水浴恒温条件下,向腐殖酸溶液中逐滴加入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调节其 pH 值,并在该过程中使用搅拌机快速搅拌。在剧烈搅拌中向腐殖酸溶液中加入铝复合物,然后缓慢搅拌一定时间,待反应完成后,将其干燥、粉碎、过筛即可得到粉末状的腐殖酸-铝。

#### 1.3.2 腐殖酸-铝阻缓压力传递及泥岩两侧渗透压的测定

测试过程中泥岩试液相互作用方式如图 1 所示。

腐殖酸-铝阻缓压力传递及泥岩两侧渗透压测定的实验过程如下:

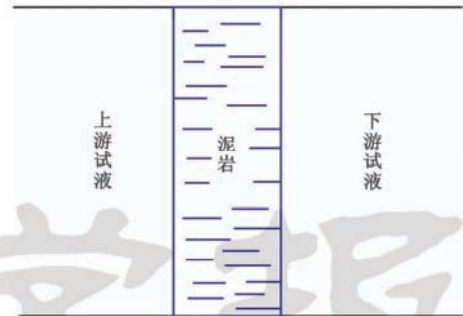


图 1 测试过程中泥岩试液相互作用方式

Fig. 1 Contact between shale and fluid during the test

(1) 在模拟地层水(200 g/L 的盐溶液)中饱和平衡岩样,恢复岩样的原始地层含水状态。

(2) 上游和下游试液均为模拟地层水(200 g/L 的盐溶液)条件下进行孔隙压力传递实验。在实验过程中,轴压为 5 MPa,围压为 5 MPa,上游压力为 2 MPa,下游初始压力为 1 MPa,监测下游试液锁紧后压力随时间的变化。

(3) 将上游试液替换为 100 g/L 的盐溶液,下游试液仍保持为 200 g/L 的盐溶液,进行实际渗透压测试实验。实验过程中,轴压为 5 MPa,围压为 5 MPa,上游压力为 1 MPa,下游初始压力为 1 MPa,监测下游试液锁紧后压力随时间的变化。

(4) 将上游试液替换为质量浓度为 10 g/L 腐殖酸-铝,50 g/L 硅酸钠或 30 g/L 的聚合醇水溶液,下游试液保持为 200 g/L 的盐溶液,进行封堵实验。实验过程中,轴压为 5 MPa,围压为 5 MPa,保持上游压力和下游压力压差为 1 MPa,使封堵剂试液与岩样作用 12 h。

(5) 用 200 g/L 的盐溶液将腐殖酸-铝、硅酸钠或聚合醇封堵剂试液替出,继续孔隙压力传递实验;磺化沥青溶液封堵完成后,保持上游沥青水溶液不变,进行孔隙压力传递实验,完成后将上游沥青水溶液替换为 200 g/L 的盐溶液。

(6) 待压力传递实验完成后,将上游试液替换为 100 g/L 的盐溶液,继续进行实际渗透压测试实验。

## 2 实验结果

### 2.1 腐殖酸-铝阻缓压力传递实验

利用不同封堵防塌剂与相同厚度的岩心作用后,传递 1 MPa 的压差所需时间较空白岩心(约为 1.5 h)都有较大幅度的提高(图 2),其中腐殖酸-铝作用后的泥岩所需时间最长,约为 20 h,阻缓泥岩压力传递的性

能最好。铝基防塌剂、聚合醇、硅酸钠(模数 2.8)、沥青作用后的岩心渗透率分别为  $5.1 \times 10^{-8} D$ 、 $9.8 \times 10^{-8} D$ 、 $1.79 \times 10^{-7} D$ 。与空白岩心相比( $6.33 \times 10^{-7} D$ )，铝基防塌剂、聚合醇和硅酸钠(模数 2.8)、沥青都能降低泥岩的渗透率，其中铝基防塌剂封堵后岩心渗透率降低幅度最大。

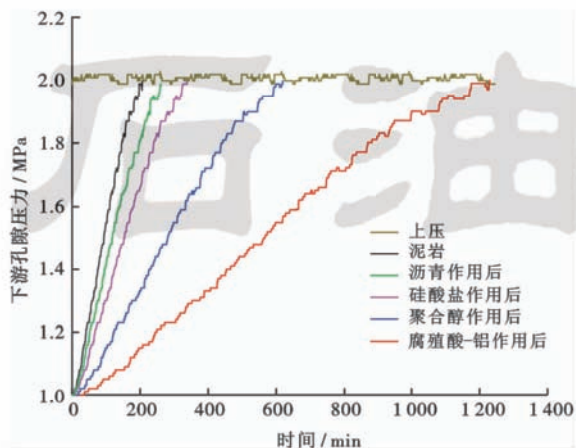


图2 泥岩中孔隙压力的传递

Fig. 2 Pore pressure transmission test in shale

## 2.2 腐殖酸-铝改善泥岩半透膜实验

由于泥岩样品具有半透膜性质,8.5 h后两侧渗透压差恒定为 1.28 MPa(图 3);腐殖酸-铝、聚合醇、硅酸钠与其作用后,上、下游试液由于渗透产生的压差分别在 71 h、28 h 和 16 h 后趋于稳定,压差分别为 2.60 MPa、2.05 MPa 和 1.68 MPa,都较空白泥岩有较大幅度的提高,而磺化沥青溶液被替换后,上、下游试液由于渗透作用产生的压差与未作用泥岩样品相比无明显变化。这说明腐殖酸-铝、聚合醇、硅酸钠 3 种封堵剂均能有效地改善泥岩的半透膜性质,且腐殖酸-铝的性能最优,而沥青则不能改善泥岩的半透膜性质。空白泥岩样品的半透膜效率为 7.5%,而腐殖酸-铝、聚合

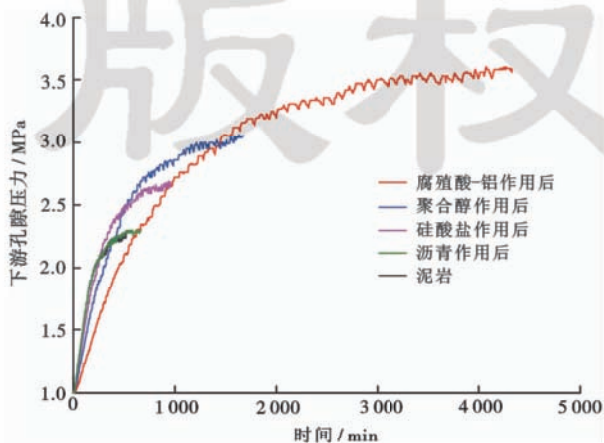


图3 实际渗透压测试

Fig. 3 Actual osmotic pressure test

醇、硅酸钠与其作用后,泥岩半透膜效率分别为 15.17%、11.96% 和 9.8%,腐殖酸-铝作用后的泥岩半透膜系数最高。

## 3 腐殖酸-铝防塌作用机理

### 3.1 腐殖酸-铝对泥岩孔隙分布的影响

使用 NM-2 核磁共振岩心分析仪,对岩心及处理剂作用后的岩心进行分析,得到泥岩孔隙度分量曲线(图 4)。其中空白岩心  $t_2$  分布范围为 0.32~2.30 ms,铝基防塌剂、聚合醇、硅酸钠和磺化沥青作用后岩心的  $t_2$  分布范围分别为 0.01~2.57 ms、0.11~1.49 ms、0.36~1.33 ms、0.31~2.32 ms。由于孔隙半径与  $t_2$  值成正比,因此与空白岩心相比,铝基防塌剂作用后的岩心产生了大量极微细孔隙,最小孔隙较空白岩心孔隙半径降低 95% 以上,最大孔隙半径与空白岩心相近;聚合醇作用后的岩心最小孔隙半径降低 65% 以上,最大孔隙半径降低 35% 以上;硅酸钠作用后的岩心最小孔隙与空白岩心相近,最大孔隙半径降低 42% 以上;沥青降温剥离后对泥岩孔隙分布没有明显的影响。

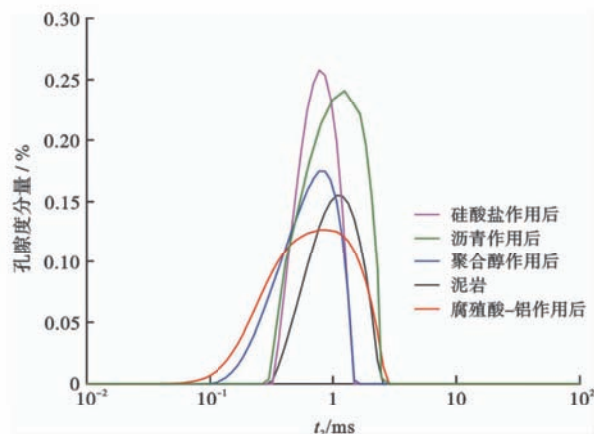


图4 泥岩孔隙度分量

Fig. 4 Proportion distribution of shale porosity

### 3.2 腐殖酸-铝在泥岩中的浸入深度

通过 EDAX 分析封堵防塌剂作用后的泥岩截面(厚度为 6.5 mm)组成结果表明(图 5),腐殖酸-铝作用后的泥岩表面 C 元素含量最高,且随着距作用面距离的增加而减少,但在距作用面 1.5~6.5 mm 处无明显变化,这说明腐殖酸-铝多分布于作用面至距作用面 1.5 mm 处。硅酸钠作用后泥岩中硅元素的含量随着距作用面距离的增加而逐渐减少,说明硅酸钠在泥岩岩样中均有所分布。聚合醇作用后的泥岩表面 C 元素含量最多,随着距作用面距离的增加逐渐减少,在距作用面 5.5 mm 处的 C 含量与下表面 C 含量相近,说明聚合醇主要分布于作用面至距作用面 5.5 mm 处;

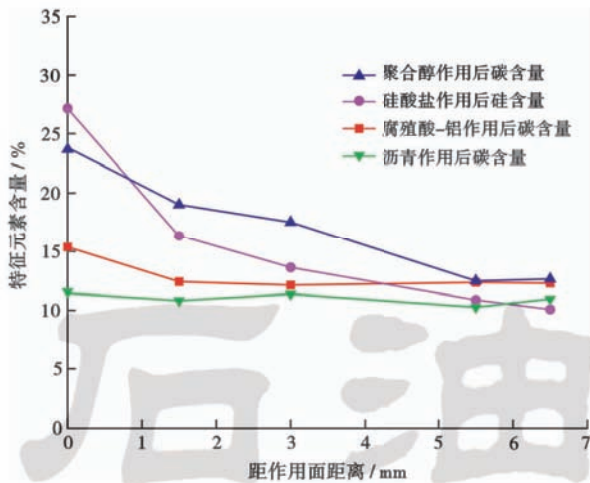


图 5 封堵防塌剂作用后泥岩中组成的变化

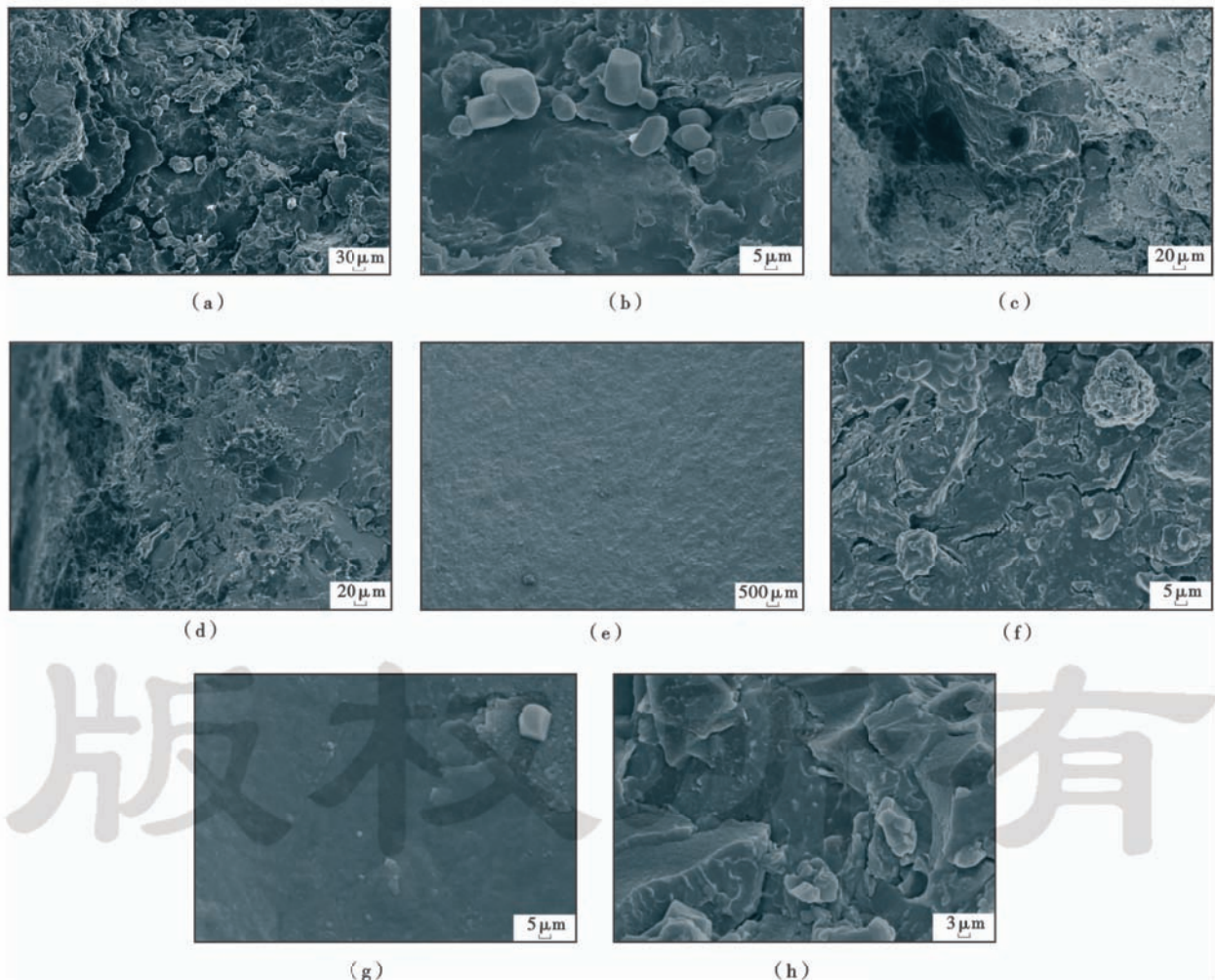
Fig. 5 Variation of shale composition after interaction with shale stabilizers

磺化沥青封堵并降温剥离后 C 元素随着距作用面距离的增加未发生明显变化,说明磺化沥青未进入泥岩内部。

### 3.3 腐殖酸-铝作用在泥岩中的分布形态

通过分析封堵防塌剂作用后泥岩的 SEM 图片(图 6)可以看出,聚合醇与泥岩相互作用后,颗粒状聚合醇在泥岩孔隙中填充;腐殖酸-铝与泥岩相互作用后,腐殖酸-铝呈絮团状在泥岩表面孔隙中填充;硅酸钠(模数 2.8)与泥岩相互作用后,在泥岩孔隙中均匀分布;磺化沥青在泥岩表面形成致密的封堵层,降温脱离后,泥岩孔隙微裂缝无明显变化,磺化沥青并未进入泥岩内部。

由于水基钻井液中溶解的腐殖酸-铝,因此在遇到低 pH 值(6~7)的页岩或更低 pH 值(4~5)微裂缝中的地层水时,会在滤液前缘形成絮状沉淀,堵塞孔道或



(a)聚合醇作用后泥岩端面放大 1500 倍;(b)聚合醇作用后泥岩端面放大 6000 倍;(c)腐殖酸-铝作用后上表面放大 2500 倍;(d)硅酸盐作用后端面放大 2000 倍;(e)沥青作用并剥离后泥岩上表面放大 100 倍;(f)沥青作用并剥离后泥岩上表面放大 6000 倍;(g)降温后泥岩表面部分沥青放大 35000 倍;(h)降温后泥岩表面部分沥青放大 15000 倍。

图 6 封堵防塌剂作用后泥岩的 SEM 图片

Fig. 6 SEM pictures of shale after interaction with shale stabilizer

微裂缝,并在泥岩表层形成一层极为致密的封堵层,防止滤液的进一步侵入,从而达到阻缓压力传递和改善泥岩半透膜效率的效果,有助于稳定井壁。

## 4 结 论

(1) 腐殖酸-铝是一种新型高效的封堵防塌剂,能够有效阻缓泥岩中的压力传递,降低泥岩的渗透率,降低孔隙压力增加。

(2) 腐殖酸-铝封堵能够提高泥岩的半透膜效率,利于通过反渗透作用维持井壁稳定。

(3) 腐殖酸-铝可以在泥岩表面孔隙中形成团聚状沉淀,在泥岩表层形成致密的封堵层,较聚醇和硅酸钠(模数 2.8)的封堵效果更加优良,是目前最有效的泥岩封堵防塌剂之一。

### 参 考 文 献

- [1] Stowe C, Halliday W, Xiang T, et al. Laboratory pore pressure transmission testing of shale[R]. Houston; National Drilling Technical Conference., 2001.
- [2] van Oort E, Hale A, Mody F K, et al. Critical parameters in modelling the chemical aspects of borehole stability in shale and in designing improved water-based shale drilling fluids[R]. SPE 28309, 1994.
- [3] Tare U, Mody F. Stabilizing boreholes while drilling reactive shale formations with silicate-base drilling fluids[R]. Drilling Contractor, 2000; 42-44.
- [4] 邱正松, 徐加放, 吕开河, 等. “多元协同”稳定井壁新理论[J]. 石油学报, 2007, 28(2): 117-119.  
Qiu Zhengsong, Xu Jiafang, Lü Kaihe, et al. A multivariate cooperation principle for well-bore stabilization[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(2): 117-119.
- [5] Ramirez M A, Claper D K, Sanchez G, et al. Aluminum-based HPWBM successfully replaces oil-based mud to drill exploratory wells in environmentally sensitive area[R]. SPE 94437, 2005.
- [6] van Oort E, Ripley D, Ward I, et al. Silicate-based drilling fluid: competent, cost-effective and benign solutions to wellbore stability problems[R]. Paper No. IADC/SPE 35059. IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, 1996; 12-15.
- [7] Saddok B, Dennis K C, Phillippe P, et al. Oil field applications of aluminum chemistry and experience with aluminum-based drilling fluid additive[R]. Paper No. SPE 27368. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 1997; 18-21.
- [8] Capacho C, Ramirez M, Osorio J, et al. Replacing potassium with aluminum complex overcomes wellbore instability problems in Kaolinitic Shales in South America[R]. Paper No. AADE-04-DF-HO-17. AADE Drilling Fluids Conference, Houston, Texas, 2004.
- [9] da Silva J C G E, Machado A A S C, Oliveira C J S. Study of the interaction of Al(III) with a soil fulvic acid in the acid pH range by self-modeling mixture analysis of synchronous fluorescence spectral data [J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 349 (1/3): 23-31.
- [10] Garcia-Mina J M. Exploring the molecular character and heterogeneity of humic systems via the study of the ion binding process using an extended polyelectrolyte model[C]// Ghabbour E A, Davies G. Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials. New York: Taylor and Francis, 2004; 195-218.
- [11] Garcia-Mina J M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(12): 1960-1972.
- [12] 徐加放, 邱正松, 吕开河. 泥页岩水化-力学耦合模拟实验装置与压力传递实验新技术[J]. 石油学报, 2005, 26(6): 115-118.  
Xu Jiafang, Qiu Zhengsong, Lü Kaihe. Pressure transmission testing technology and simulation equipment for hydro-mechanics coupling of shale[J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(6): 115-118.
- [13] van't Hoff J H. The role of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 100(1): 39-44.
- [14] 李天降, 李子丰, 赵彦超, 等. 核磁共振与压汞法的孔隙结构一致性研究[J]. 天然气工业, 2006, 26(10): 57-59.  
Li Tianjiang, Li Zifeng, Zhao Yanchao, et al. Consistency of pore structures between NMR and mercury intrusion method[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(10): 57-59.

(收稿日期 2014-01-26 改回日期 2014-05-22 编辑 宋宁)