

钻井液酸碱性及碱度分析

陈 胜 (中海油田服务股份有限公司油田化学事业部深圳作业公司, 广东 深圳 518067)

摘 要: 钻井液酸碱性的高低直接与钻井液中粘土颗粒的分散水平和处理剂的使用效果等相联, 影响钻井液的流变性和滤失造壁性; 碱度参数可以确定钻井液滤液中 OH^- , CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等三种离子的含量, 从而可判断钻井液碱性的来源, 及时处理 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的污染。通过分析粘土和处理剂对碱性环境的要求, 探讨钻井液维护过程中酸碱性的正确调控; 并通过分析碱度测定值来判断 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的污染及处理对策。

关键词: 钻井液; pH 值; 酸碱性; 碱度

通常用钻井液滤液的 pH 值表示钻井液的酸碱性。酸碱性的高低直接与钻井液中粘土颗粒的分散水平和处理剂的使用效果等相联, 所以能够对钻井液的流变性和滤失造壁性, 进而影响井眼清洁和井壁稳定。由于使钻井液保持碱性的无机离子剔除 OH^- 外, 还有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等离子, 而 pH 值并不能完全反映钻井液中这些离子的质量浓度。因此在实际应用中除使用 pH 值外, 还常使用碱度来表示钻井液的酸碱性。碱度测定值可以较为方便地确定钻井液滤液中 OH^- , CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等三种离子的含量, 从而可判断钻井液碱性的来源, 及时有针对性的处理 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的污染。工作常用检验甲基橙碱度 (Mf) (酚酞碱度 (Pf) 来估测碳酸盐的污染状况, 当 $\text{Mf/Pf} \geq 3$ 时, 证实碳酸根浓度极高, 已经存在碳酸根污染; 当 $\text{Mf/Pf} \geq 5$ 时, 证实有较为恶劣的碳酸根污染。

1 技术分析

1.1 粘土对碱性环境的要求

粘土的水化指的是粘土颗粒吸附水分子, 粘土颗粒外表构成水化膜, 粘土晶格层面之间的差距提高, 形成膨胀从而出现分散的过程。影响粘土水化的原因囊括: ①粘土矿物自身的特点; ②交换性阳离子的类型; ③水溶液中电解质的浓度和有机处理剂数值。其原因是粘土矿物因为晶格替代作用其颗粒外表存在负电荷, 能吸附阳离子构成扩散双电层。当 pH 值提高时, 会有更多 OH^- 被吸附在粘土晶层的外表, 从而加强外表所附带的负电性, 进而在剪切效果下使得黏土更加轻易水化分散^[1]。但随之 pH 值的进一步增加, Na^+ 浓度也在持续提高, 势必会递增粘土颗粒扩散双电层中阳离子的数目, 从而挤压双电层, 促使扩散层厚度降低, 颗粒表面的 ζ 电位下降。在这种情况下, 粘土颗粒间的静电斥力衰弱, 水化膜变薄, 颗粒的分散程度减少, 颗粒之间端-面和端-端连接的趋势递增。因为絮凝构造的形成, 致使粘度逐渐上升。当 Na^+ 浓度提高至一定程度以后, 压缩双电层的情况更加恶劣, 粘土颗粒的水化膜变得稀薄, 导致粘土颗粒出现面-面聚结, 分散程度明显减少, 因而钻井液的粘度和切力在完成其最大值后又转为减少。

1.2 处理剂对碱性环境的要求

在钻井过程中, 为了有效抑制粘土的水化分散、提高钻井液的携砂和防塌效果, 常用的维护方法是加入具有提粘切、包被抑制和防塌功能的处理剂, 而该类处理剂对钻井液的 pH 值有特殊的要求。当 pH 值小于 8 时, 水溶性差, 使用效果不明显, 并纤维素类处理剂在低 pH 值环境

中会发生发酵酸败, 分解失效; 而 pH 值过高时, 丙烯酰胺类高分子量聚合物中 $-\text{CONH}_2$ 会发生水解作用而转变为 $-\text{COO}^-$ 水化基团, 从而失去对粘土颗粒的吸附性^[2], 且实践证明高碱性不利于井壁稳定。

在 PDF-PLUS/KCl 钻井液中加入 0.3%PF-XC, 用 NaOH 调节钻井液的 pH 值, 检验钻井液黏度与滤失量随 pH 值的改变 (表 1)。

表 1 pH 值对 PDF-PLUS/KCl 钻井液性能的影响

pH	$\varphi 600$	$\varphi 300$	$\varphi 200$	$\varphi 100$	$\varphi 6$	$\varphi 3$	GEL10"/ 10'/Pa	FL /mL
8	51	38	30	21	7	5	3/4	4.8
9	54	40	33	23	9	7	3.5/5	4.2
10	60	46	39	29	12	9	5/7	3.6
11	61	47	39	30	12	9	5/7	3.8

表 1 能够了解到: 在 PF-XC 加量不变的情况下, pH 值从 8 提升至 11, 钻井液的粘切提升了很多, 滤失量明显降低, pH 值对该系统的黏度、切力及滤失量的影响极为巨大。

在现场操作中, 随着打钻的进行, 体系的 pH 值会越来越低, 这是由于补充胶液是由海水配置, 海水中 NaCl 含量高, 如果不及时补充 NaOH, 体系就会发生盐侵, 导致 pH 值降低, 这一方面是因为滤液中的 Na^+ 与粘土矿物晶层间的 H^+ 出现了离子交换; 另一方面则是因为海水中蕴含的 MgCl_2 杂质与滤液中的 OH^- 反应, 构成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 从而损耗了 OH^- 所引起的成果。

下表为海水中所含的主要盐分。

表 2 海水的主要盐分

名称	NaCl	MgCl_2	MgSO_4	CaSO_4	KCl	其他 盐类
质量分 数 / %	78.32	9.44	6.40	3.94	1.69	0.21

所以, 在采用海水配置钻井液时应重视及时弥补烧碱, 以便维持稳定的酸碱性。pH 值降低, Na^+ 取代 H^+ , 粘土水化分散, 就会导致钻井液中固相含量升高, 特别是细微米固相含量升高, 将严重影响机械钻速, 且随 pH 值的降低, 钻井液中的分散剂材料会失效, 这就解释了为何在后期打钻过程中振动筛处能筛出部分钻井液材料。大部分钻井液的 pH 值要求把控在 8~11 之间, 即保持一个较弱的碱性环境, 原因有以下 4 方面: 能缓解对钻具的腐蚀; 能够预防因氢脆所导致的钻具和套管的损坏; 能遏制钻井液中钙、镁盐的溶解; 有较多的处理剂应当在碱性介质中才可以充分体现其效能, 如丹宁类、褐煤类和木质素磺酸盐类处理剂等。

2 技术对策

因为使钻井液保持碱性的无机离子除了 OH^- 根外, 还可能有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等离子, 而 pH 值并不能完全反映钻井液中这些离子的种类和质量浓度。因此在实际应用中, 除使用 pH 值外, 还常使用碱度来表示钻井液的酸碱性。

碱度是指溶液或悬浮体对酸的中和效果, 为了建立统一的标准, API 采用酚酞和甲基橙两种指示剂来评估钻井液及其滤液碱性的。钻井液及滤液的酚酞碱度分别运用符号 P_m 和 P_f 呈现。钻井液及滤液的甲基橙碱度分别用符号 M_m 和 M_f 呈现。

按 API 推荐的试验方法, 要求对 P_m 、 P_f 和 M_f 分别进行测定。并规定, 以上三种碱度的值, 均以滴定 1mL 样品所需 0.02N (0.01m) H_2SO_4 的毫升数来表示。由测出的 P_f 和 M_f 可计算出钻井液滤液中 OH^- 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度。见下表。

表 3 P_f 、 M_f 值与离子浓度之间的关系

条件	$[\text{OH}^-]/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{CO}_3^{2-}]/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{HCO}_3^-]/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$P_f=0$	0	0	$1220M_f$
$2P_f < M_f$	0	$1220P_f$	$1220(M_f - 2P_f)$
$2P_f = M_f$	0	$1220P_f$	0
$2P_f > M_f$	$340(2P_f - M_f)$	$1220(M_f - P_f)$	0
$P_f = M_f$	$340M_f$	0	0

在钻井液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 均为有害离子, 它们会影响钻井液的流变和降滤失效果, 因此就尽量予以清除。用 M_f 与 P_f 的比值可相对表示它们的污染程度。当 $M_f/P_f=3$ 时, 表示 CO_3^{2-} 浓度较高, 即已出现 CO_3^{2-} 污染; 如果 $M_f/P_f \geq 5$, 则为严重的 CO_3^{2-} 污染。根据其污染程度, 可采取相应的处理措施。

2.1 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的源头及其污染情况

钻井液中碳酸根和碳酸氢根的源头主要有以下几个方面:

处理钙或水泥污染时处理数值较大; 从地层气、配浆泵和灌注泵融入钻井液的 CO_2 气的累积; 有机化合物如铁络盐、木质素等在高温时的热降解; 钻井液用水中蕴含高浓度的碳酸根离子。

在施工过程中, 当发生以下情况时, 证实水基钻井液有可能遭到了 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的污染: ①钻井液的颜色出现改变, 发灰、发黑; ②钻井液的黏度和切力提高、流变性较低、触变性增强; ③钻井液的滤失量递增, 泥饼虚厚, 并且添加降滤失剂处理无效; ④泥浆起泡, 且消泡困难; ⑤ pH 值无法稳定, 容易减少^[3]。

(上接第 244 页) 求中要求冷却至室温后称量, 但没有具体要求冷却时间的规定。冷却时间与周围环境温度和干燥器内滤膜数量有关。当滤膜放满干燥器或超过 2/3 干燥器容积时, 滤膜不可能在 30min 内冷却至室温。所以滤膜在干燥器内冷却时只应放慢干燥器容积的 1/3, 冷却时间以 30min 为宜。滤膜的前后几次冷却时间要一至。

2 结论

重量法的水中悬浮物固体含量的测定原理虽然说是非常的简单, 但是实际需要操作的步骤很多, 所以影响因素

2.2 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 污染处理的常用方法

一旦表明钻井液流变性和滤失量把控难题是由于 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的污染所导致的, 可通过加石灰、石膏、氯化钙等的方式供给 Ca^{2+} ; 或者直接采用含 Ca^{2+} 的钙基钻井液; 一旦采用石膏提供 Ca^{2+} , 务必同时添加烧碱提高钻井液的 pH 值, 使 HCO_3^- 转变为 CO_3^{2-} , 若使用 CaCl_2 提供 Ca^{2+} 也要这般。这一方式由于存在操作困难, 现场运用较少。在现场处理过程中, 通常运用加熟石灰 (CaO) 的方式, 运用其与水反应构成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 提供 Ca^{2+} , 在碱性因素下与钻井液滤液中的 CO_3^{2-} 生成 CaCO_3 沉淀, 该处理方式直接, 且十分有效; 需要注意的是, 在了解到钻井液流变性较差、滤失量大且处理艰难时, 应当落实综合的常规性能和滤液剖析实验, 只有在判断正确的状况下, 添加石灰才能取得突出的效果, 不然将会适得其反, 引起人为的 Ca^{2+} 污染问题出现。一般判断不合理, 添加石灰会导致水基钻井液出现絮凝, 导致钻井液黏度和滤失量的提高, 引起钻井液性能恶化^[4]。

3 结论

大多数钻井液的 pH 值要求控制在 8~11 之间, 即维持一个较弱的碱性环境; 钻井液的 pH 值受阳离子交换吸附、温度、压力、盐类等的作用而改变, 在钻进过程中为有效预防 pH 值突变和 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的污染, 应把 pH 值和碱度参数作为一个常规性能来检测; 在了解到钻井液流变性较差、滤失量大且处理艰难时, 应当落实综合的常规性能与滤液剖析试验, 只有在判断合理的状况下, 添加石灰才能够获得突出的效果, 不然容易引起负面影响, 致使人为的 Ca^{2+} 污染出现。一旦判断不合理, 添加石灰会导致水基钻井液存在絮凝, 使得钻井液黏度和滤失量的提高, 促使钻井液性能恶化。

参考文献:

- [1] 郝捷年. 钻井液工艺学 [M]. 石油大学出版社, 2001:8-10.
- [2] 马运庆, 王伟忠, 杨俊贞等. 浅谈钻井液 pH 值对处理剂的影响 [J]. 钻井液与完井液, 2008, 25(3):77-78.
- [3] 周光正, 王伟忠, 穆剑雷等. 钻井液受碳酸根 / 碳酸氢根污染的探讨 [J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(6):42-45.
- [4] 李敏. 浅谈碳酸根、碳酸氢根污染及对策 [J]. 西部探矿工程, 2011(2):87-90.

作者简介:

陈胜, 工程师, 2009 年毕业于原大庆石油学院, 现从事钻井液技术工作。

相应就会增加。以上我们交流了水中悬浮物固体检测项目中大量快速滤膜的制备和预处理的几点经验和常见的注意事项。只有严格把控实验要求的每项操作, 得出的监测数据才能符合代表性、准确性、精密性和可比性。

参考文献:

- [1] 吴国强, 郭一令. 悬浮物测定时应注意的问题 [J]. 山西建筑, 2007, 33(22):17-18.
- [2] 张晶华, 崔晓宁. 提高悬浮物测定准确度的探讨 [J]. 计量与测试技术, 2005, 32(7):30-31.