

石油、天然气工业

水基钻井液中天然气水合物形成实验研究

高书阳^{1,2} 王成彪¹ 何勇³ 石秉忠² 唐翠萍³

(中国地质大学(北京)¹,北京 100083;中国石化石油工程技术研究院²,北京 100101;中国科学院广州能源研究所³,广州 510640)

摘要 在钻探过程中,当温压条件合适,钻井液易形成天然气水合物,造成管线堵塞、钻井液性能变化。研究2种水基钻井液对绿峡谷气水合物形成过程中的影响。结果表明实验条件下该2种水基钻井液很易形成水合物,受钻井液组分的影响,两种钻井液中天然气水合物形成速率具有明显差异。在相同的温度下,实验压力越高,天然气水合物越易于形成,反应越剧烈。采用定容压力搜索法,测定了在13~18 MPa时此2种水基钻井液与绿峡谷气形成水合物的相平衡数据,显示一种钻井液能够促进水合物的形成,另外一种钻井液对水合物形成有抑制作用。

关键词 钻井液 天然气水合物 形成 相平衡

中图分类号 TE19; **文献标志码** B

随着我国国民经济的迅速发展,国内能源需求日益增长。然而随着勘探的不断进行,国内陆上油气新增储量越来越少,海洋油气资源特别是深水油气勘探开发越来越重要^[1-3]。与陆地和浅水相比,深水区域由于地质条件复杂、操作困难,深水钻井面临着诸多特殊的技术问题。其中在海底低温高压的环境下,一旦天然气大量侵入,便会与水基钻井液中的水结合形成天然气水合物,导致防喷器、节流管汇、隔水管堵塞、钻井液性能变差、无法开展井控作业等复杂情况的发生,给深水油气钻进和生产操作带来严重危害^[4-6]。如在墨西哥湾的两次深水钻探中,由于天然气水合物在钻井液中形成,分别导致停钻70 d和50 d^[7]。因此钻井液中天然气水合物的抑制问题已成为深水钻井技术研究的重点和热点^[8,9]。

自20世纪80年代以来,国内外大量学者针对水基钻井液中天然气水合物抑制开展了广泛研究,有效指导了深水油气钻探的顺利实施。如Sloan^[10]等研究了钻井液中各添加剂对水合物形成条件的影响;但是由于钻井液处理剂繁多,各个处理剂的功用也不尽相同,因此在考虑水合物问题时,需对钻井液要进行水合物抑制能力测试。Halliday等^[8]建议采用低密度具有水合物抑制性能的钻井液进行深海钻探,并采用低分子量的有机化合物作为水合物抑制剂。总体而言,目前研究主要集中于天然气水合物

形成影响因素、形成条件和天然气水合物抑制剂优选等方面。然而对于水基钻井液中天然气水合物形成过程和抑制机理的尚未深入。

本文采用室内实验系统的研究了两种不同的水基钻井液体系中天然气水合物形成的过程,分析了其对天然气水合物形成过程的动力学和热力学过程及影响,可为深水水基钻井液的选择提供参考,为我国深水区块的勘探开发提供技术支持。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验采用自主设计的钻井液中天然气水合物形成/抑制试验系统,试验装置示意图如图1所示。装置主体是有效容积为1 200 mL的高压机械搅拌反应釜,设计最高工作压力为30 MPa。反应釜采用夹套式冷却方法。反应釜顶部设置有转速可调式机械搅拌器,转速可调范围为0~2 000 r/min。搅拌器与反应釜间装有转矩转速传感器,用来测量搅拌转速及反应过程中扭矩的变化,量程为10 N·m,精度等级为0.2。装置采用溅射薄膜式压力传感器测量反应釜内的气相压力,测量精度为0.1%。反应釜内的气相和液相温度分别由两支电阻式温度计测量,测量精度均为±0.1℃。

1.2 实验材料

实验采用的蒸馏水由实验室自制。实验所用的天然气为绿峡谷气,其摩尔组成为正戊烷0.208%、异戊烷0.201%、异丁烷0.493%、正丁烷0.789%、丙烷3.13%、乙烷7.51%、氮气0.398%、甲烷87.271%,由广州谱源气体有限公司生产。

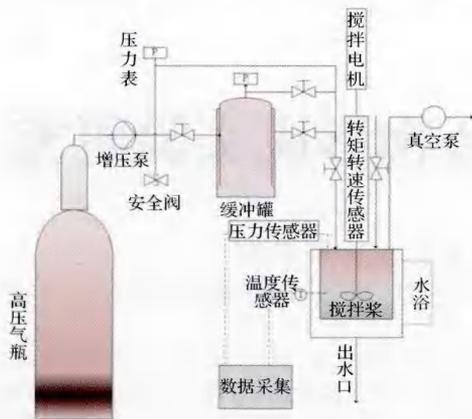


图1 钻井液中天然气水合物形成/抑制试验系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

实验所用水基钻井液体系两种,分别为

1#:2%海水基浆+0.3%XC+0.4%PAC-LV+2%Smart+2%XJA+4%CaCO₃(中)+4%CaCO₃(细)+1%除氧剂。

2#:去离子水+30%丙三醇+0.3%LV-CMC+0.25%XC+2%Smart。

1.3 实验方法及过程

1.3.1 天然气水合物形成动力学过程测定

实验采用定容法测定绿峡谷气在水基钻井液中的形成过程。实验步骤具体如下。

①向反应釜中加入适量的钻井液(约385g,钻井液液面处于可视窗中间);②开启搅拌器,设定转速至预定值,打开水浴加热开关,使反应釜内温度达到反应所需预设值;③抽真空,将反应釜内和管线中的空气抽走,关闭搅拌器,开增压泵,进气至指定压力;④开启搅拌器,反应直至温度和压力趋于稳定,结束实验。

1.3.2 天然气水合物形成热力学过程测定

实验采用定容压力搜索法开展热力学研究,测量体系水合物形成相平衡点。该方法通过先降温后升温的方式使反应体系完成一次水合物生成和分解的循环过程。实验步骤具体如下。

①向反应釜中加入适量的钻井液(约385g,钻井液液面处于可视窗中间);②抽真空后注入实验气体至预定压力;③开启恒温水浴和搅拌器,逐步降温,压力会随着温度按照一定的斜率降低;④当压力开始突降而温度基本不变时,天然气水合物开始大量生成;⑤随后逐步升高体系温度使天然气水合物缓慢分解,直到温度恢复到初始实验时的温度,结束实验;⑥水合物分解和形成温压曲线的交点为水合物分解点,即水合物相平衡点。

2 实验结果与分析

2.1 水基钻井液中天然气水合物形成的动力学过程

实验采用定容法研究了绿峡谷气在1#和2#两种水基钻井液中形成天然气水合物的动力学过程。根据世界气象组织测定我国南海海域海底温度在4℃左右,因此实验主要考察4℃不同压力条件下的天然气水合物形成过程。实验过程中转速为100r/min。

2.1.1 1#钻井液

图2~图4为实验压力分别为10MPa、13MPa、16MPa下1#钻井液中天然气水合物形成温压曲线图。从图2~图4中可以发现注入气体,打开搅拌开始实验后,出现了明显的温升和压降过程,说明上述实验中都形成了天然气水合物。通过反应釜上的透明视窗,可以观察到大量水合物出现。在实验的初始阶段,三种实验压力条件下都反复多次出现了较小的温升现象,这主要是因为随着搅拌的不断进行,液面不断刷新,天然气水合物薄层不断产生的原因所致。反应完成后,温度和压力都趋于平衡。且通过图2~图4可见实验开始后,随即产生了温升压降现象,无明显的诱导期,说明在此温压条件下1#钻井液体系对天然气水合物的形成无明显抑制作用。

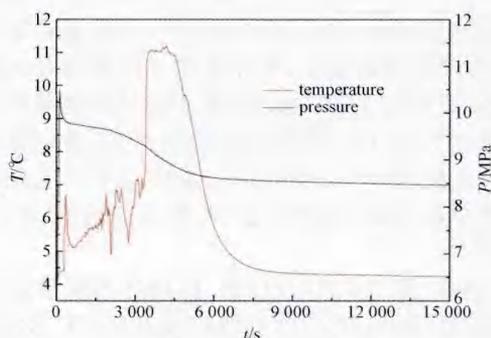


图2 10 MPa下1#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 2 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 1 at 10 MPa

通过图2~图4的对比,可见当实验压力为10MPa时,最大温升出现在3500s,为7.12℃;当实验压力为13MPa时,最大温升出现在2850s,为9.21℃;当实验压力为16MPa时,最大温升出现在2750s,为10.52℃。由此可以说明实验压力越大,天然气水合物形成越快,温升也就越大,反应越剧烈。其主要原因在于随着压力的增大,反应驱动力增大,导致天然气水合物形成更为剧烈。

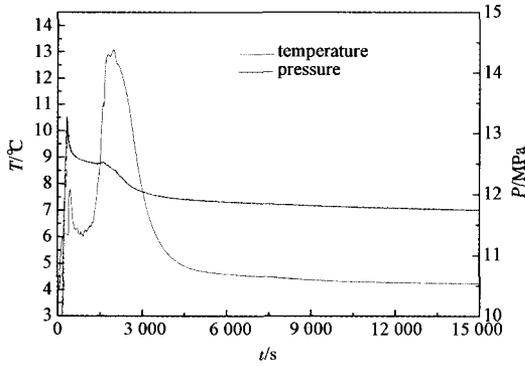


图3 13 MPa下1#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 3 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 1 at 13 MPa

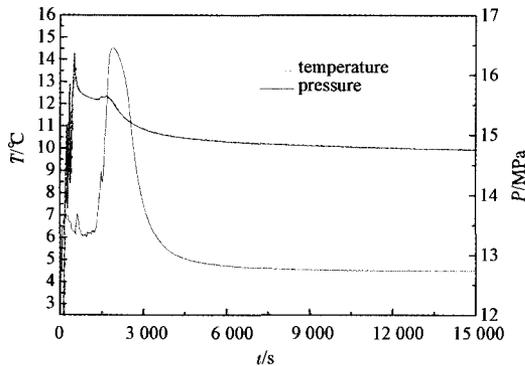


图4 16 MPa下1#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 4 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 1 at 16 MPa

2. 1. 2 2#钻井液

图5~图7为不同压力下2#钻井液中天然气水合物形成温压曲线图。可见2#钻井液中也出现了明显的温升压降过程,说明实验中形成了天然气水合物。

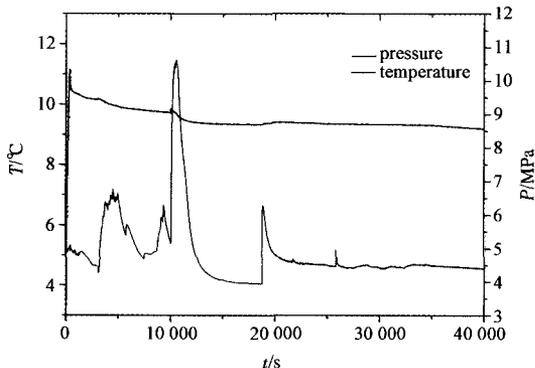


图5 10 MPa下2#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 5 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 2 at 10 MPa

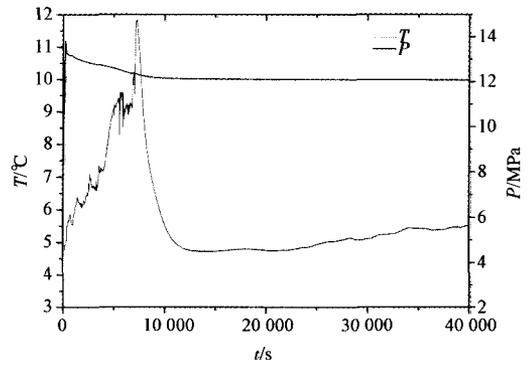


图6 13 MPa下2#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 6 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 2 at 13 MPa

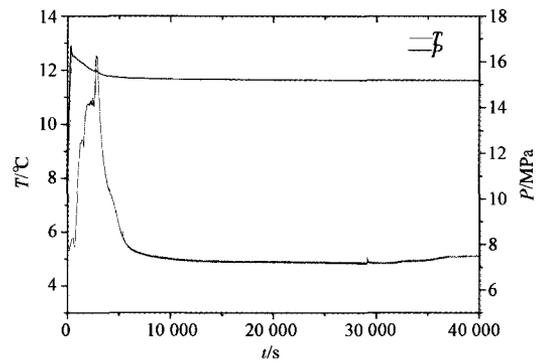


图7 16 MPa下2#钻井液中水合物生成温压变化曲线

Fig. 7 Temperature and pressure changes with time during Green Canyon hydrates formation in the drilling fluid No. 2 at 16 MPa

通过图5~图7的对比,当实验压力为10 MPa时,最大温升出现在11000s,为7.1°C;当实验压力为13 MPa时,最大温升出现在7200s,为7.7°C;当实验压力为16 MPa时,最大温升出现在3650s,为8.5°C。与1#钻井液相同,实验压力越大,反应越剧烈。

2. 1. 3 两种钻井液的对比

在相同压力条件下,两种钻井液体系天然气水合物形成最大温升幅度和时间见图8和图9。通过1#和2#钻井液相比,可以发现在相同的初始条件下,2#钻井液比1#钻井液最大温升发生的时间更晚,最大温升的幅度也更小些,说明2#钻井液对绿峡谷气水合物的形成具有更强的抑制能力。其原因在于2#钻井液中含有30%的丙三醇,而丙三醇可改变水分子之间的竞争力,破坏水分子组织结构和笼形包含物,起到阻止天然气水合物形成和生长的作用。

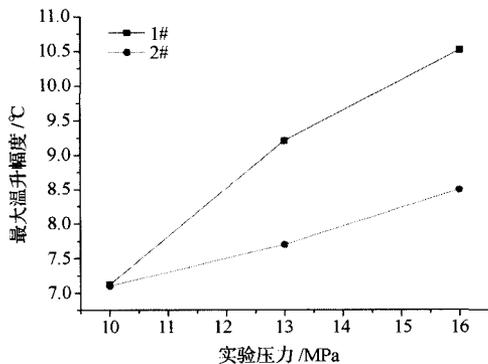


图8 两种钻井液天然气水合物形成最大温升幅度对比
Fig. 8 Comparison of maximum temperature amplitude in two drilling fluid

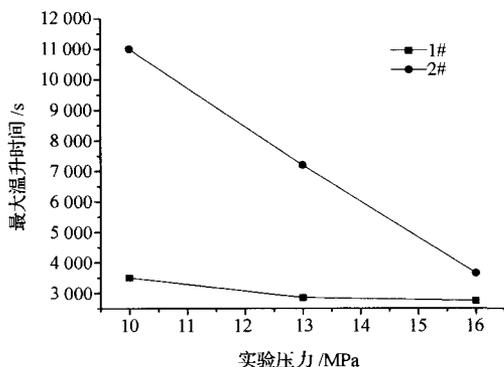


图9 两种钻井液天然气水合物形成最大温升时间对比
Fig. 9 Comparison of maximum temperature time in two drilling fluid

2.2 水基钻井液中天然气水合物形成的热力学过程

本实验采用压力搜索法对两种水基钻井液在12~18 MPa压力范围内的绿峡谷气水合物相平衡点进行了测量。

图10为13 MPa下1#钻井液中绿峡谷气水合物形成和分解曲线图。图中 formation 代表降温过程中水合物的生成曲线, dissociation 代表升温过程中水合物的分解曲线。从图8中可以发现当液相温度由27℃降低到16.4℃时,反应釜内压力随着温度的降低线性下降,该过程符合气体状态方程,无气体量的损失。当液相温度由16.4℃左右降低至11.5℃左右时,该阶段曲线斜率明显大于其他温度段斜率,出现明显压降,说明该过程中有气体的损失,表明在该温度段内天然气已入笼,水合物大量生成;继续降温,发现曲线的斜率降低基本趋于平衡,水合物形成过程结束。当温度降低至1.4℃左右时,开始逐步升温,当温度从1.4℃逐步升至14.6℃左右时,升温过程中的分解曲线斜率较为平缓,表明在此温升阶段水合物未大量分解;当温度由14.6

℃升至24℃左右时,水合物分解曲线斜率明显增大,表明该温度段内水合物大量分解,天然气从水合物中溢出;继续升温,水合物分解曲线斜率亦再次趋于平衡,并且与生成曲线重合于(23.9915℃, 13.058 MPa)点处,该点为绿峡谷气在1#钻井液中的相平衡点。

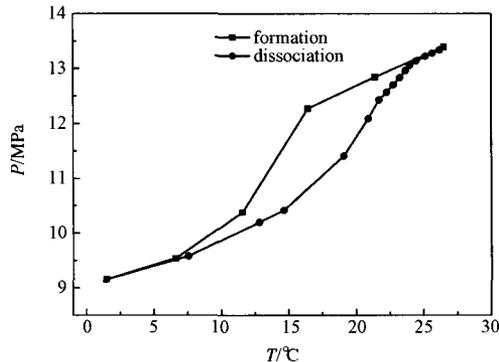


图10 13 MPa下1#钻井液中绿峡谷气水合物形成及分解曲线
Fig. 10 Hydrate formation and dissociation curve in drilling fluid No. 1 at 13 MPa

采用该方法,对两种水基钻井液体系在多个不同压力点处的相平衡点进行了测定,形成两种水基钻井液体系的相平衡曲线,并与绿峡谷气在去离子水中的相平衡曲线进行了对比,见图11。图11中当温压条件在相平衡曲线左侧时,绿峡谷气可在钻井液中形成天然气水合物,即相平衡曲线左侧为水合物形成区;当温压条件在相平衡曲线右侧时,绿峡谷气将不会在钻井液中形成天然气水合物,即曲线右侧为无水合物区。为防止水合物的生成,该相平衡曲线可为钻井液的选用提供一定的参考。

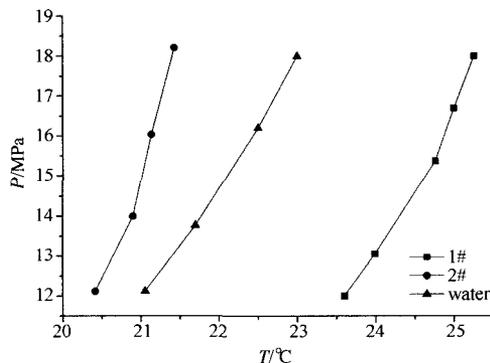


图11 绿峡谷气中2种钻井液和纯水水合物形成条件对比
Fig. 11 Comparison of Green Canyon hydrates equilibrium condition between drilling fluids and water

从图11可见1#钻井液的水合物形成相平衡曲线位于去离子水相平衡曲线下方,说明在相同压力

下,1#钻井液形成天然气水合物时温度更高,即更容易形成水合物。2#钻井液的天然气水合物形成相平衡曲线位于纯水相平衡曲线上方,说明在相同压力下,2#钻井液形成温度更低,即更难形成水合物。相对纯水来说2#钻井液对天然气水合物形成有抑制作用。本实验所采用的水基1#钻井液能够促进水合物的形成,2#钻井液对水合物形成有抑制作用。在实际操作中选用该钻井液时,要确保操作条件处于非水合物形成区,否则需要优选天然气水合物抑制剂进行水合物抑制。

3 结论

(1) 采用定容法测定了2种钻井液中绿峡谷气水合物形成的动力学过程。结果表明两种钻井液中都易于生成天然气水合物;受钻井液组分的影响,两种钻井液中天然气水合物形成速率具有明显差异。

(2) 在相同的温度下,实验压力越高,天然气水合物越易于形成,反应越剧烈。

(3) 采用定容压力搜索法测定了13~18 MPa时绿峡谷气在钻井液中形成水合物的相平衡曲线。结果表明相对于去离子水1#钻井液能够促进水合物的形成,2#钻井液对水合物形成有抑制作用。

参 考 文 献

- Sloan E D. Clathrate hydrate of nature gases. New York:Marcel Dekker Inc, 1998:27—49
- 唐翠萍,李清平,杜建伟,等.组合天然气水合物抑制剂性能及经济性研究.西南石油大学学报,2009;31(2):109—112
Tang CuiPing, Li QingPing, Du Jianwei, *et al.* A new and low-cost
- complex inhibitor for natural gas hydrate. Journal of Southwest Petroleum University, 2009;31(2):109—112
- 路保平.深水钻井关键技术及装备.北京:中国石化出版社,2014
Lu Baoping. Key technologies and equipments for deepwater drilling. Beijing:China Petrochemical Press, 2014
- 王松,宋明全,刘二平.国外深水钻井液技术进展.石油钻探技术,2009;37(3):8—12
Wang Song, Song Mingquan, Liu Erping. Development of foreign deepwater drilling fluid. Petroleum Drilling Techniques, 2009; 37(3):8—12
- 孙宝江,刘晓兰,任韶然.钻井液添加剂抑制天然气水合物形成的试验.中国石油大学学报,2008;32(1):56—59
Sun Baojiang, Liu Xiaolan, Ren Shaoran. Experiment on inhibiting of drilling fluid additives for natural gas hydrate formation. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008; 32(1):56—59
- 张昊,蒋国盛.海水钻井液的水合物抑制性实验研究.钻井液与完井液,2009;26(1):23—25
Zhang Hao, Jiang Guosheng. Experimental studies on the inhibition of hydrates using seawater drilling fluids. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2009; 26(1):23—25
- Barker J W, Gomez R K. Formation of hydrates during deepwater drilling operations. JPT, 1989; 297—301
- Halliday W, Clapper D K, Smalling M. New gas hydrate inhibitors for deepwater drilling fluids. 1998 IADC/SPE Drilling Conference Held in Dallas, Texas, 1998, 3—6 March
- 鄢捷年.钻井液工艺学.北京:中国石油大学出版社,2013
Yan Jienian. Drilling fluid technology. Beijing. China University of Petroleum Press, 2013
- Kotkoskle T S, Ubaldl B A, Wildeman T R, *et al.* Inhibition of gas hydrates in water-based drilling muds. SPE 20437, 1992

Experimental Study of Natural Gas Hydrate Formation in Water Based Mud

GAO Shu-yang^{1,2}, WANG Cheng-biao¹, HE Yong³, SHI Bing-zhong², TANG Cui-ping³

(China University of Geosciences¹, Beijing 100083, P. R. China; Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering², Beijing 100101, P. R. China; Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences³, Guangzhou 510640, P. R. China)

[Abstract] In the drilling process, with the proper temperature and pressure conditions, the drilling fluid is easy to form gas hydrates, which can cause pipeline blockage and the fluid properties change. In this work influences of two water-based drilling fluids on the Green Canyon gas hydrates formation were investigated. The results show that hydrates can form easily in these two water-based drilling fluids under the experimental conditions, and the formation rate is different because of the drilling fluid composition. An isochoric pressure-search method was used for gas hydrate formation equilibrium data measurements at the pressure range of 13~18 MPa and the results show between these two drilling fluids one can promote and the other can inhibit gas hydrate formation.

[Key words] drilling water natural gas hydrates formation equilibrium condition