

聚乙烯吡咯烷酮对钻井液水合物抑制性能的影响研究*

何勇, 唐翠萍, 梁德青[†]

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

摘要: 随着全球油气钻探由海洋浅水区向深水区发展, 深水油气钻探中水合物的防治研究也得到了日益重视。聚乙烯吡咯烷酮作为一种非常成熟的水合物动力学抑制剂, 被广泛应用于油气生产运输中。向应用于某浅水油气田的钻井液中添加 0.5wt%、1.0wt% 和 2.0wt% 的聚乙烯吡咯烷酮, 首先对其低温常规性能进行实验评价。结果表明, 0.5wt% 和 1.0wt% 的聚乙烯吡咯烷酮的加入对钻井液的流变性能不会产生明显影响, 2.0wt% 的聚乙烯吡咯烷酮加入会影响钻井液的流变性能而导致钻井液无法满足钻井需求; 随后在 4℃、6 MPa ~ 10 MPa 条件下, 利用 1.2 L 定容反应釜, 通过观察温度和压力的变化, 研究了 0.5wt% 和 1.0wt% 聚乙烯吡咯烷酮加入后对钻井液中水合物形成的影响, 研究结果表明: 当温度为 4℃、进气压力在 6 MPa ~ 10 MPa 时, 进气后 500 min 内聚乙烯吡咯烷酮对钻井液中的水合物形成具有一定的抑制作用, 浓度越高抑制效果越明显, 但聚乙烯吡咯烷酮的加入不能完全抑制水合物的生成。

关键词: 水合物; 钻井液; 聚乙烯吡咯烷酮; 抑制

中图分类号: TK01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.02.008

The Study on Gas Hydrate Inhibition of PVP in Drilling Fluid

HE Yong, TANG Cui-ping, LIANG De-qing

(CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With the development of oil and gas drilling from shallow water area to the deep water area, more and more attention has been paid to inhibition on natural gas hydrate in deep water drilling. As a perfect hydrate kinetic inhibitor, polyvinylpyrrolidone (PVP) was widely used in oil and gas production and transportation. Drilling fluids with different PVP concentrations were used in a shallow water gas field. Firstly, the low temperature normal performance was evaluated. Then the inhibition of PVP in the drilling fluid was investigated at 4℃ and 6 ~ 10 MPa in a 1.2-liter reactor through temperature and pressure change during reaction. The experimental results show that 2.0wt% of PVP can affect the rheological properties which will not meet the requirements of drilling. The PVP of 0.5wt% and 1.0wt% have inhibiting effect in the drilling fluid, the higher concentration the more obvious suppression. However, the addition of the PVP cannot completely inhibit the formation of hydrate.

Key words: gas hydrate; drilling fluid; polyvinylpyrrolidone (PVP); inhibition

0 引言

随着全球经济发展对能源需求的增长及海洋油气勘探开发的纵深发展, 油气勘探作业逐渐由滨海向海洋深水处转移, 深水已成为国际油气勘探开发的重点区域。在深水区进行油气勘探时, 海底较高的静水压力和较低的环境温度增加了生成天然气水合物的可能性。天然气水合物(以下简称水合物)是由天然气和水在低温及高压下形成的似冰状的白

色固体物质, 属于笼形化合物的一种。在钻井过程中一旦形成水合物, 将会堵塞气管、导管、隔水管和海底防喷器等; 而钻井液中形成的水合物分解会导致气侵、井喷及井壁失稳等安全事故, 给正常钻进和井控工作带来严重影响^[1-5]。1989年, BARKER和GOMEZ首次发表了关于墨西哥湾水深945 m和在美国西海岸水深为350 m所钻的两口井在海底防喷器形成水合物的文章^[4]。这两例都表明水合物的形成严重阻碍了钻井作业的顺利进行, 增加了钻井

* 收稿日期: 2015-11-11

修订日期: 2016-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(41406103); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGZD-EW-301)

[†] 通信作者: 梁德青, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

时间。因此在深水钻井过程中,一般采用具有水合物抑制性能的钻井液并实施严格的井控措施。

目前在实际深水油气生产中为有效地抑制水合物,常用的方法是向钻井液中加入足量的热力学抑制剂,如甲醇、乙醇、乙二醇或盐类,但热力学抑制剂使用量一般较大,相应的储运、注入成本较高。并且热力学抑制剂在使用过程中损失较大,容易带来环境污染。动力学抑制剂抑制水合物的形成是20世纪90年代开发出来的一种新方法,相对于热力学抑制剂,动力学抑制剂具有抑制效果好、用量少、经济成本低等优点,2001年FU等在石油工程学会会议上介绍了乙烯基己内酰胺和乙烯基甲基乙酰胺共聚物在陆地和海上的油气田的成功使用情况^[6],2006年KELLAND对动力学抑制剂的研究和应用进行了总结,特别介绍了全球各大石油公司(ExxonMobile、Shell及IFP等)动力学抑制剂的研究情况^[7]。蒋国盛、赵欣、刘天乐等研究了适应于深水油气钻探的甲酸盐钻井液体系和聚胺钻井液,以上研究现主要集中于实验室研究,尚未见在实际深水钻井中使用的相关报道^[8-10]。目前应用于我国深水油气钻探所使

用的钻井液均由国外油气服务公司供给,有关适用于深水油气钻探的钻井液公开配方较少。聚乙烯吡咯烷酮作为最有代表性的水合物动力学抑制剂,吡咯烷酮环通过与氨基的氢键,以及环与水合物表面间的范德华力交互作用与水合物表面结合,从而抑制水合物的生长,现已被广泛研究和应用^[11-15],但其作为钻井液添加剂的报道较少,在前人研究基础上^[16-19],本文将向琼东南某浅海气田钻井现场所用的钻井液中加入动力学抑制剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP),研究PVP对该钻井液的水合物抑制性能,为后续配制适用于深水油气钻探的钻井液奠定基础。

1 实验设计

1.1 实验装置

本文主要考察PVP加入后对钻井液流变性能及水合物抑制性能的影响,所采用的主要实验装置为ZNN-D6六速旋转粘度计和自主研发的钻井液中天然气水合物形成/抑制装置(图1)。该装置主要包括储气系统、可视高压反应釜、恒温水浴及数据采集系统等。

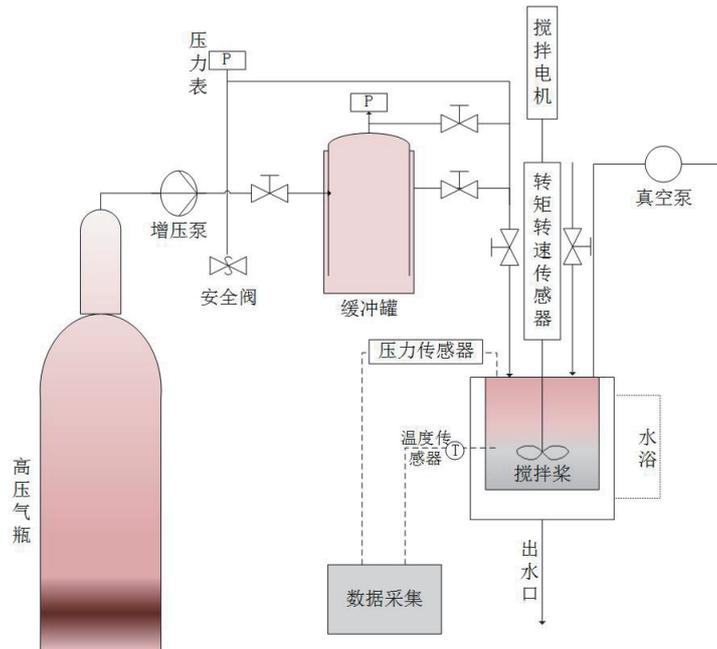


图1 钻井液中天然气水合物形成/抑制系统原理图

Fig. 1 The schematic diagram of natural gas hydrate formation/inhibition system in drilling fluid

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。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1 N·m,精度等级为0.1。为使钻井液与气体进行充分接触,反应釜内搅拌采用锚式搅拌器。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 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

1.2 材料与试剂

实验中所使用的钻井液由中石化某钻井工程队提供, 该钻井液现主要用于琼东南浅水区域油气钻探, 其主要成分为 10%NV-1 + 0.4%XC + 4%Na₂CO₃ (土量) 和钻井液处理剂 (磺酸盐 SP-2、沥青 Q-10 和泥页岩抑制剂 GY 等)。根据 Dany 等^[16]、唐翠萍等^[18]的研究, 本研究选用水合物抑制性能较好的 PVP-K90, 由焦作市博爱新开源制药有限公司生产, 其分子量范围为 600 000 左右。实验用气为纯甲烷气 (99.9%), 由广州市谱源气体有限公司提供。

1.3 实验方法

PVP 作为一种常用的水合物动力学抑制剂, 其抑制性能和其分子量和浓度密切相关, 相同条件下, 分子量越大, 其抑制效果越好; PVP 在一定浓度范围内对水合物具有明显的抑制作用, 当达到一定浓度后, 继续增加其浓度对水合物的抑制效果不会明显增强。因此在本文的研究中, 选用分子量较大的 PVP-K90, 考察浓度分别为 0.5wt%、1wt% 和 2wt%。PVP 作为一种合成水溶性高分子化合物, 具有水溶性高分子化合物的一般性质, 具有很强的成膜性、粘结性、吸湿性、增溶和凝聚作用, 在本文的研究中将首先考察 PVP 对钻井液常规性能的影响。

国内外相关研究表明, 天然气水合物一般赋存于低温、高压地层中, 结合南海北部陆坡水深与地温的关系, 当水深为 1 000 m 时, 海底温度约 4°C ; 水深为 600 m 时, 海底温度约 6°C ^[20-21]。因此, 在本文的实验中取井内钻井液实际温度的下限进行研究。对于井筒内压力, 根据在墨西哥湾深水钻井形成水合物的报道^[4], 在本文的研究中, 压力范围为 6 MPa ~ 10 MPa, 即研究水深范围约 600 ~ 1 000 m。

在研究 PVP-K90 对钻井液水合物抑制性能时, 实验前先将反应釜用蒸馏水洗净并吹干, 将 385 mL 的钻井液或蒸馏水加入反应釜中, 使其液位刚好位于反应釜视窗中部, 密封反应釜, 开启水浴和搅拌, 使釜内液体达到设定值。然后抽真空, 进气至指定压力。实验过程中数据采集系统将记录反应过程中温度和压力的变化。

2 实验结果及分析

2.1 加入 PVP-K90 前后钻井液常规性能对比

在研究 PVP-K90 对该钻井液水合物抑制性能之

前, 首先考察 PVP-K90 的加入对钻井液常规性能的影响。在 4°C 条件下, 钻井液在加入不同浓度的 PVP-K90 后的常规性能对比如表 1 所示, 其中 DF 代表该钻井液 (下同)。

表 1 4°C 下加入 PVP-K90 前后钻井液常规性能对比
Table 1 The properties of drilling fluid before and after joined PVP-K90 at 4°C

测试样品	密度 (g/cm^3)	塑性粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{S}$)	动切力 (Pa)
DF	1.15	17	8.4
DF+0.5wt%PVP-K90	1.15	19	9.0
DF+1.0wt%PVP-K90	1.15	23	9.6
DF+2.0wt%PVP-K90	1.15	29	12

由表 1 可见, 在相同的低温条件下, 向该钻井液中分别加入 0.5wt%、1wt% 和 2wt% 的 PVP-K90, 钻井液密度无明显变化, 塑性粘度和动切力随 PVP-K90 含量的增加而增加。而在钻井过程中, 塑性粘度和动切力应维持在合理范围内, 一般应维持较低的钻井液塑性粘度, 塑性粘度增加不利于旋流分离器和振动筛的固相分离; 较高的动切力容易触发井涌、井喷和井漏等复杂问题。当向该钻井液中加入 2.0wt% 的 PVP-K90 后, 钻井液的塑性粘度和动切力显著增加, 2.0wt% 的 PVP-K90 对钻井液的塑性粘度和动切力影响很大, 因此在后续的研究中, 将主要考察加入 0.5wt% 和 1.0wt% 的 PVP-K90 对水合物抑制性能的影响。

2.2 钻井液对水合物形成的影响

研究 PVP-K90 在该钻井液中对水合物抑制性能之前, 我们研究了温度为 4°C 、转速为 60 r/min 时, 不同压力下该钻井液中水合物的生成过程压力变化, 并与同条件下纯水中水合物生成过程进行对比 (图 2)。

当进气压力为 6 MPa 时, 进气后由于气相温度降低及气体的溶解, 釜内气相压力明显降低。待气体在水中溶解完全后, 水合物开始大量生成, 反应釜内压力逐渐下降; 而在所研究的钻井液中, 待气体溶解完全后, 气相压力并未明显下降, 水合物生成出现一个较为明显的诱导期 (进气后约 100 min 内), 随后釜内气相压力开始下降, 并能明显观察到有大量水合物生成。当进气压力为 8 MPa 和 10 MPa 时, 进气后钻井液和纯水中压力开始下降, 釜内出现大量水合物, 并且钻井液较纯水中气相压力下降

速率要快。在以上相同初始压力和温度条件下, 反应时间 500 min 内, 钻井液中的气体压降明显大于

纯水中气体压降, 表明在反应时间 500 min 内, 相对于纯水, 该钻井液对水合物的生长具有促进作用。

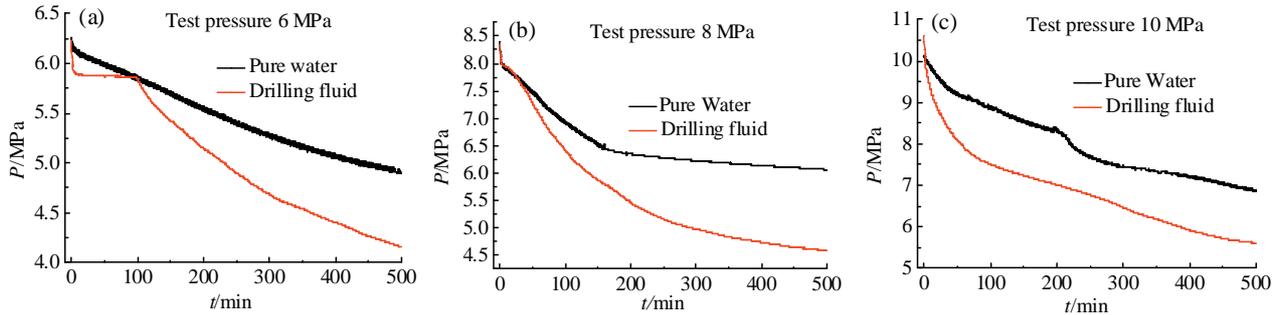


图 2 纯水和钻井液中水合物生成过程压力变化曲线

Fig. 2 The pressure-graph of hydrate formation in pure water and drilling fluid

2.3 PVP-K90 对钻井液中水合物形成的影响

根据 2.1, 为保证钻井液的流变性能, 本研究比较钻井液中分别加入 0.5wt% 和 1.0wt% 的 PVP-K90, 转速 60 r/min 时模拟其在 600 m、800 m 和 1 000 m 水深的静态压力下水合物生成情况, 评价 PVP-K90 对钻井液中水合物生成的影响, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, 在相同温度和进气压力、不同 PVP-K90 浓度下钻井液中均有明显的压降变化, 通过观察可发现各浓度 PVP-K90 下钻井液中

均有大量水合物生成, 其中 PVP-K90 的浓度越高, 在 500 min 内釜中压降变化越小。表明在一定时间内, PVP-K90 的加入对水合物的形成具有一定的抑制作用, 并且随着 PVP-K90 浓度的增加, 抑制效果越好, 但单纯加入 PVP-K90 不能完全抑制该钻井液中水合物的形成。为更好地反映各钻井液中水合物的生成量, 本研究采用了 SRK 状态方程计算了各钻井液中气体消耗量及气体转化率, 结果见表 2。

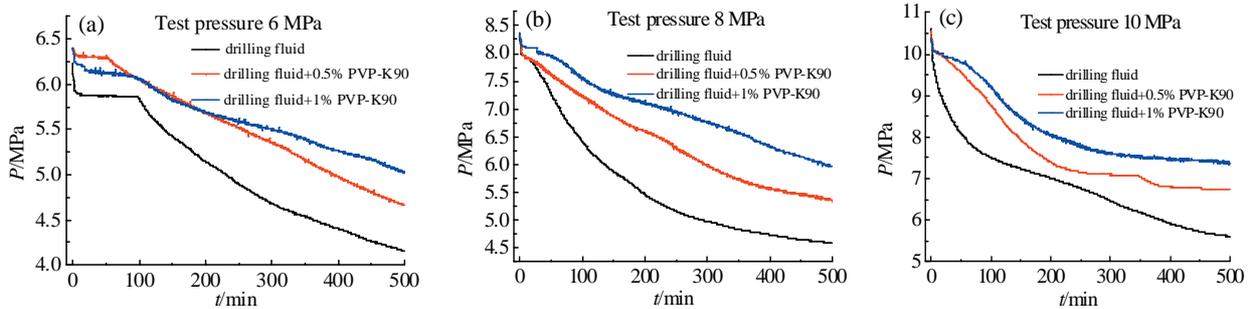


图 3 不同 PVP-K90 浓度下钻井液中水合物生成过程压力变化曲线

Fig. 3 The pressure-graph of hydrate formation in drilling fluid at different concentrations

表 2 4℃下各钻井液中气体消耗量

Table 2 Gas consumption in different drilling fluids at 4℃

P/MPa	DF		DF+0.5wt% PVP-K90		DF+1.0wt% PVP-K90	
	气体消耗量 (mol)	气体转化率	气体消耗量 (mol)	气体转化率	气体消耗量 (mol)	气体转化率
6	0.497	28.42%	0.407	22.68%	0.327	18.02%
8	0.790	34.05%	0.739	31.88%	0.613	26.04%
10	1.245	43.15%	0.957	32.87%	0.775	26.79%

从表 2 中可得出, 相同温度下, 压力越高, 气体消耗量越大, 并且气体转化率越高。在相同压力

条件下, 向钻井液中加入 PVP-K90 后, PVP-K90 的浓度越高, 气体消耗量越少, 气体转化率越低。表 2

的结果同样表明, PVP-K90 的加入能够抑制钻井液中水合物的形成, 在相同的压力条件下, PVP-K90 浓度越高, 形成水合物消耗的气体越少, 气体转化率越低, 其抑制效果越明显, 但不能完全抑制水合物的形成。由此可见, 向该钻井液中加入 PVP-K90 对水合物的形成具有一定的抑制作用, 但单独加入 PVP-K90 不能完全抑制水合物的生成。

3 结论

(1) 向所研究的钻井液中加入水合物抑制剂 PVP-K90, PVP-K90 的加入对钻井液的流变性能会产生一定的影响, 可能会导致流变性能变化太大而不适应钻井需求。因此, 在向钻井液中加入水合物抑制剂时, 必须要考虑所加入的抑制剂对钻井液的基本性能的影响, 保证抑制剂加入后钻井液的基本性能满足钻井需求。

(2) 在所研究的浓度 (PVP-K90 浓度分别为 0.5wt%、1wt%) 范围内, 钻井液中 PVP-K90 浓度越高, 其抑制效果越明显。在该钻井液中, PVP-K90 对水合物的生成具有一定的抑制作用, 但单纯的加入 PVP-K90 不能完全抑制钻井液中水合物的形成。因此向该钻井液中单纯的加入 PVP-K90 不能满足深水钻井需求。

参考文献:

- [1] 岳前升, 胡友林. 深水钻井液与完井液[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2012.
- [2] EBELTOFT H, YOUSIF M, SOERGAARD E. Hydrate control during deep water drilling: overview and new drilling fluids formulations[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1997. DOI: 10.2118/38567-MS.
- [3] MACDONALD I R, GUINASSO N L JR, SASSEN R, et al. Gas hydrate that breaches the sea floor on the continental slope of the gulf of Mexico[J]. *Geology*, 1994, 22(8): 699-702. DOI: 10.1130/0091-7613(1994)022<0699:GHTBTS>2.3.CO;2.
- [4] BARKER J W, GOMEZ R K. Formation of hydrates during deepwater drilling operations[J]. *Journal of petroleum technology*, 1989, 41(3): 297-301. DOI: 10.2118/16130-PA.
- [5] BROOKS J M, KENNICUTT II M C, FAY R R, et al. Thermogenic gas hydrates in the gulf of Mexico[J]. *Science*, 1984, 225(4660): 409-411. DOI: 10.1126/science.225.4660.409.
- [6] FU S B, CENEGY L M, NEFF C S. A summary of successful field applications of a kinetic hydrate inhibitor[C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, Texas, USA: SPE, 2001. DOI: 10.2118/65022-MS.
- [7] KELLAND M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors[J]. *Energy & fuels*, 2006, 20(3): 825-847. DOI: 10.1021/ef050427x.

- [8] 蒋国盛, 宁伏龙, 张昊, 等. 海洋水合物钻井用甲酸盐钻井液体系研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(5): 125-129. DOI: 10.3863/j.issn.1674-5086.2009.05.027.
- [9] 刘天乐, 蒋国盛, 涂运中, 等. 海洋水合物地层钻井用聚合醇钻井液研究[J]. *石油钻采工艺*, 2009(5): 52-55. DOI: 10.3969/j.issn.1000-7393.2009.05.013.
- [10] 赵欣, 邱正松, 石秉忠, 等. 深水聚胺高性能钻井液试验研究[J]. *石油钻探技术*, 2013, 41(3): 35-39. DOI: 10.3969/j.issn.1001-0890.2013.03.007.
- [11] 唐翠萍, 戴兴学, 杜建伟, 等. 含低剂量抑制剂体系气体水合物生成动力学[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(1): 145-151. DOI: 10.1007/s11426-010-4145-2.
- [12] CHA M J, SHIN K, SEO Y, et al. Catastrophic growth of gas hydrates in the presence of kinetic hydrate inhibitors[J]. *The journal of physical chemistry a*, 2013, 117(51): 13988-13995. DOI: 10.1021/jp408346z.
- [13] KANG S P, SHIN J Y, LIM J S, et al. Experimental measurement of the induction time of natural gas Hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor[J]. *Chemical engineering science*, 2014, 116: 817-823. DOI: 10.1016/j.ces.2014.04.035.
- [14] 胡耀强, 何飞, 刘婷婷, 等. 动力学型天然气水合物抑制剂研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(3): 59-61, 63.
- [15] IVALL J, PASIEKA J, POSTERARO D, et al. Profiling the concentration of the kinetic inhibitor polyvinylpyrrolidone throughout the methane hydrate formation process[J]. *Energy & fuels*, 2015, 29(4): 2329-2335. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00145.
- [16] POSTERARO D, VERRETT J, MARIC M, et al. New insights into the effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) concentration on methane hydrate growth. 1. growth rate[J]. *Chemical engineering science*, 2015, 126: 99-105. DOI: 10.1016/j.ces.2014.12.009.
- [17] NING F L, ZHANG K N, WU N Y, et al. Invasion of drilling mud into gas-hydrate-bearing sediments. Part I: effect of drilling mud properties[J]. *Geophysical journal international*, 2013, 193(3): 1370-1384. DOI: 10.1093/gji/ggt015.
- [18] 唐翠萍, 樊栓狮. 聚乙烯吡咯烷酮抑制水合物生成研究[J]. *天然气工业*, 2006, 26(3): 125-128. DOI: 10.3321/j.issn:1000-0976.2006.03.040.
- [19] 胡耀强, 刘婷婷, 王涛, 等. 陕北气田动力学型水合物抑制剂研究[J]. *天然气化工(C₁化学与化工)*, 2015, 40(4): 41-43, 73. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9219.2015.04.009.
- [20] 王宏斌, 张光学, 梁劲, 等. 南海北部陆坡构造坡折带中的天然气水合物[J]. *沉积学报*, 2008, 26(2): 283-293.
- [21] 陈多福, 李绪宣, 夏斌. 南海琼东南盆地天然气水合物稳定域分布特征及资源预测[J]. *地球物理学报*, 2004, 47(3): 483-489. DOI: 10.3321/j.issn:0001-5733.2004.03.018.

作者简介:

何勇 (1984-), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事天然气水合物研究。

梁德青 (1970-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物研究。