

聚胺水基钻井液中天然气水合物生成过程实验研究*

徐永霞^{1,2}, 何勇¹, 梁德青^{1†}, 唐翠萍¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 实验采用定容压力搜索法测量了聚胺钻井液在 3℃ ~ 13℃ 范围内甲烷水合物的三相平衡条件。定容条件下考察了在初始压力分别为 8 MPa、10 MPa、12 MPa 条件下聚胺钻井液中甲烷水合物的生成过程。结果表明, 聚胺钻井液对甲烷水合物生成的热力学抑制作用并不明显。同时, 提高反应的初始压力会显著缩短水合物的生成时间、增加水合物的生成总量、增大反应初期生长速率以及水合物生长的不均匀性。强化聚胺钻井液的传热传质速率并降低钻探时的井下压力有利于抑制钻井液中水合物的生成。

关键词: 水基钻井液; 甲烷水合物; 相平衡

中图分类号: TK01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2015.01.008

Experimental Study on Methane Hydrate Formation from Water-based Drilling Fluid

XU Yong-xia^{1,2}, HE Yong¹, LIANG De-qing¹, TANG Cui-ping¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The three phase equilibrium conditions of methane hydrate from water-based drilling fluid were measured ranging from 3°C to 13°C by isochoric pressure-search method. The methane hydrate formation from water-based drilling fluid was carried out under isochoric conditions with an initial pressure of 8 MPa, 10 MPa and 12 MPa respectively. Results showed that the inhibition effect of water-based drilling fluid on methane hydrate was not obvious thermodynamically. Meanwhile, increasing the initial pressure could greatly reduce the hydrate formation time, increase the production and initial hydrate growth rate and spoil the homogenous hydrate growth in liquid bulk. Strengthening the heat and mass transfer in water-based drilling fluid and lowering the pressure in drilling site would be useful to inhibit the hydrate growth.

Key words: water-based drilling fluid; methane hydrate; phase equilibrium

0 前言

天然气水合物是水在较低温度和较高压力条件下形成的类冰的结晶化合物。水分子通过氢键相互连接形成笼形结构并将天然气中较小的气体分子如甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)和丙烷(C₃H₈)等包裹其中。在传统的油气开采与输运过程中,对天然气水合物生成的抑制与预防一直作为确保安全生产的重要课题。尤其在深水钻探过程中,井下的环境温度低且地层压力大,地层中的含气岩层所释放的气体极易与钻井液中的自由水反应生成天然气水合

物^[1,2]。而天然气水合物的形成会进一步对钻井和井控带来诸多安全隐患并会显著增加钻井作业成本,如降低钻井液的性能、限制钻柱活动以及堵塞管线等^[3-6]。针对以上问题,提高钻井液对水合物生成的抑制效果成为确保深水钻探安全运行的重要途径。

近年来随着深水钻井技术的发展,具有水合物抑制性的水基钻井液体系以其高效、环保、经济等优点逐渐取代油基钻井液。其中比较成功的水基钻井液体系包括盐/聚合物钻井液体系、盐/乙二醇钻井液体系、阳离子钻井液体系、硅酸盐钻井液体系以及聚胺钻井液体系^[7-10]。聚胺钻井液体系是最接

* 收稿日期: 2014-09-28

修订日期: 2014-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(41406103); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301)

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

近油基的水基钻井液体系，其中的聚胺作为页岩抑制剂并具有生物毒性低、抗钙及劣质土污染等优点，因此得到了广泛的研究并在国外深水钻井中成功应用^[11-13]。然而，聚胺钻井液体系对水合物抑制效果的研究相对较少，其对天然气水合物抑制特性和机理尚不十分清楚。

本实验采用定容式高压反应釜研究聚胺钻井液在 3℃ ~ 8℃ 范围内 CH₄ 水合物分解的相平衡条件。分别考察在 8 MPa、10 MPa、12 MPa 的初始压力条件下聚胺钻井液中生成天然气水合物的动力学过程。为进一步研究和提高聚胺钻井液的水合物抑制特性提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验装置

本实验采用自主设计的水合物生成实验装置，如图 1 所示。装置主体是有效容积为 570 mL 的高压机械搅拌反应釜，设计最高工作压力为 20 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 ~ 1 800 r/min。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℃。

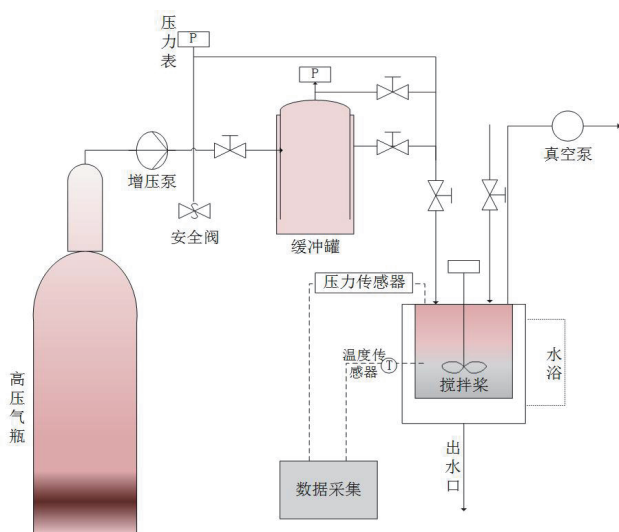


图 1 水合物生成实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of gas hydrate formation system

1.2 实验用品

实验所用的纯 CH₄ 气由广州粤佳公司提供，纯

度为 99.9%；实验所用钻井液是以 10% 膨润土 + 0.4% 黄原胶 + 4% Na₂CO₃ (土量) 为基浆的聚胺钻井液体系；电导率 ≤ 5 us/cm 的自制去离子水。

1.3 实验方法

1.3.1 钻井液中 CH₄ 水合物三相平衡点的测量

实验采用定容压力搜索法测量钻井液中 CH₄ 水合物的水合物-液体-气体 (H-L-V) 三相平衡点^[14-16]。该方法已广泛应用于含有抑制剂体系中气体水合物三相平衡点的测量。本实验首先用去离子水清洗反应釜并注入一定量配制好的聚胺水基钻井液。待反应釜密闭后，在常温常压下用 CH₄ 吹扫反应釜内气相空间 3 ~ 5 次以排出反应釜内的空气。然后向反应釜内缓慢注入 CH₄ 至设定压力并开启水浴、搅拌和数据采集装置并进气至一定压力。当反应釜中温度和压力稳定以后，反应体系则按照压力搜索法改变反应釜内的温度。

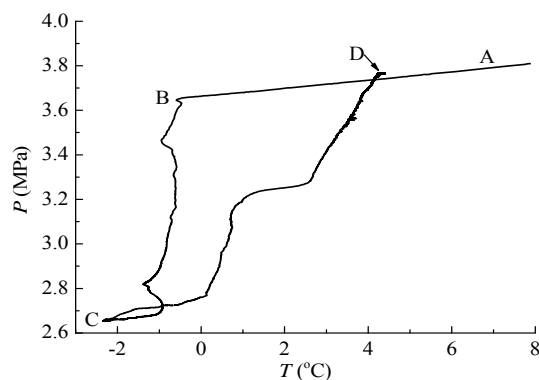


图 2 钻井液中 CH₄ 水合物生成和分解过程的温度和压力变化曲线

Fig. 2 Temperature and pressure trajectory during formation and decomposition of CH₄ hydrate in drilling fluid

定容压力搜索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。反应体系中温度和压力的变化曲线如图 2 所示。从 A 点到 B 点，反应釜内的压力随着温度的降低而下降。这主要是由于定容条件下气相温度的降低而导致的压力下降。在 B 点处时，反应釜内的压力开始剧烈下降而温度并不发生明显的改变。在这一过程中，气相中的 CH₄ 与钻井液中的自由水快速反应并生成 CH₄ 水合物导致反应釜中的气相压力的快速下降直至反应完全时的 C 点。随后，反应体系的温度逐渐上升并使水合物缓慢分解。气相压力也会因温度的升高以及水合物中的 CH₄ 分子重新进入气相而逐渐

上升。当水合物恰好完全分解时，反应体系则达到 CH_4 水合物的三相平衡状态。因此，图 2 中的 D 点即为 CH_4 水合物在该体系中的一个三相平衡点。通过改变反应体系的初始压力， CH_4 水合物在该体系中不同温度下的三相平衡压力就可以进行逐一测量。

1.3.2 钻井液中 CH_4 水合物生成过程的测量

本实验采用定容法测量钻井液中 CH_4 水合物的生成过程^[17-19]。首先，用去离子水清洗反应釜并向其中注入 190 mL 聚胺水基钻井液。然后用 CH_4 气体对反应釜气相空间在常温常压下进行 3 ~ 5 次吹扫并开启恒温槽对反应釜进行降温。当反应釜内温度下降并稳定至实验温度时，向釜内注入 CH_4 至实验初始压力并开启数据采集装置。由于注入 CH_4 气体并未进行预冷，因此 CH_4 的注入过程比较缓慢以防止反应釜内气相温度骤然上升。当反应釜内的温度和压力相对比较稳定时，开启搅拌。搅拌速率为 400 r/min。搅拌开启的时间即为水合物生成过程的计时起点。在整个水合物生成过程中，水浴温度始终保持不变。因此，当反应完成以后，反应体系会逐渐达到该实验温度下的相平衡状态。

在定容法测量聚胺水基钻井液内 CH_4 水合物的生成过程中，反应体系中的钻井液和气体总量均始终保持不变。因此，气相所消耗的 CH_4 气体可认为全部进入了水合物相。根据实验过程中温度和压力的变化过程，可以进一步利用气体状态方程对水合物生成所消耗的气体总量进行计算。计算公式如下：

$$\Delta n_t = (PV / ZRT)_0 - (PV / ZRT)_t \quad (1)$$

式中， P 、 T 、 V 和 R 分别表示压力、温度、反应釜的气相体积和通用气体常数。 Z 为气体压缩因子，由 P - R 气体状态方程求得^[20-22]。下标 0 和 t 分别表示水合物生成过程的 0 时刻和 t 时刻。利用公式 (1) 可以得出水合物生成过程中气体消耗总量随时间的变化，进而反映出 CH_4 气体的消耗速率。

2 实验结果及分析

2.1 钻井液对水合物生成的热力学影响

本实验对聚胺水基钻井液在 3℃ ~ 13℃ 温度范围内 CH_4 水合物的 H-L-V 三相平衡点进行测量，测量结果列于表 1 中。从表 1 中可以看到， CH_4 水合物在 3.8℃ 时的相平衡压力为 3.713 MPa，之后相平衡压力跟随温度的上升而逐渐升高。当温度为 12.1℃ 时，

相平衡压力达到 8.848 MPa。这一变化趋势与纯 CH_4 水合物的相平衡压力随温度的变化趋势一致。

表 1 水基钻井液中水合物生成相平衡点

Table 1 Phase equilibrium of hydrate in water-based drilling fluid

温度 (°C)	压力 (MPa)
12.1	8.848
11.0	7.853
9.5	6.653
7.9	5.578
6.2	4.655
3.8	3.713

为进一步考察聚胺水基钻井液对 CH_4 水合物的抑制效果，本文将实验结果与纯 CH_4 水合物的相平衡条件进行了对比。如图 3 所示，钻井液中 CH_4 水合物的相平衡条件与纯 CH_4 水合物的相平衡条件十分接近。在 3℃ ~ 10℃ 条件下，纯 CH_4 水合物的相平衡压力会略高于聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物的相平衡压力。在 10℃ ~ 13℃ 条件下，纯 CH_4 水合物的相平衡压力则与聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物的相平衡压力基本一致。这说明钻井液中 CH_4 水合物生成的热力学条件与纯 CH_4 水合物基本一致，而且在 3℃ ~ 10℃ 条件下钻井液对 CH_4 水合物的生成还具有一定的促进作用。因此，聚胺水基钻井液对 CH_4 水合物的生成并不具备明显的抑制作用。

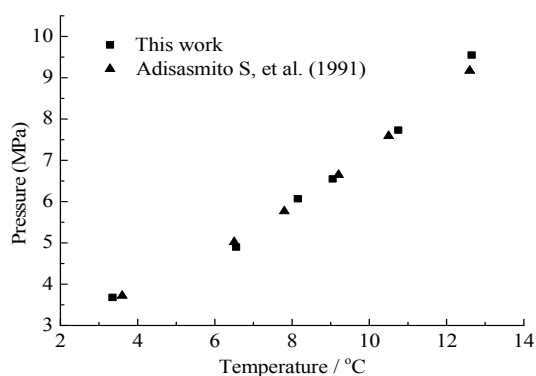


图 3 聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物与纯 CH_4 水合物三相平衡条件对比图

Fig. 3 Compare of phase equilibrium curve of hydrate in drilling fluid and pure water

2.2 钻井液对水合物生成的动力学影响

本实验采用定容法研究了聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物的生成过程。根据已有的水合物勘探数据和地层温度分布情况可以发现水合物生成的地层

温度通常约为 4°C ^[23,24]。因此,本实验着重考察温度为 4°C ,初始压力分别为 8 MPa 、 10 MPa 和 12.5 MPa 时 CH_4 水合物的生成过程。从聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物相平衡条件的研究中可知,在 3.8°C 和 6.2°C 时反应体系相平衡压力分别为 3.713 MPa 和 4.655 MPa 。因此 4°C 时反应体系的相平衡压力应介于这两个值之间。而本实验的初始压力均高于 4.655 MPa ,说明反应体系具有足够的驱动力生成 CH_4 水合物。

图 4~图 6 分别是初始压力为 8 MPa 、 10 MPa 和 12.5 MPa 时反应釜内的气相温度和压力随时间的变化曲线。当初始压力为 8 MPa 时,反应体系在搅拌开始阶段的压力会有迅速下降且温度迅速上升。随后温度和压力达到相对稳定的状态,如图 4 中时间段 A 所示。在这一过程中由于搅拌的开启,气相中的部分 CH_4 会迅速溶解在聚胺水基钻井液中并释放出部分溶解热,因而引起反应体系内温度上升和压力的下降。但是这一过程中钻井液内并没有形成水合物且反应体系在达到相对稳定的过程中一直处于过饱和状态,即所谓的诱导成核阶段^[19,25]。当反应进行到 52 min 时,反应釜内的压力开始持续下降且气相温度一直处在高于 4.0°C 的状态。这标志反应进入水合物快速生成阶段,如图 4 中时间段 B 所示^[23]。在这一阶段, CH_4 水合物开始快速大量地生成同时伴随着气相中 CH_4 的迅速消耗和生成热的快速释放,直至反应体系达到相平衡状态。

当初始压力为 10 MPa 时,水合物生成过程中诱导成核阶段的时间为 20 min ,相比初始压力为 8 MPa 时显著减少。而当初始压力为 12.5 MPa 时,没有观察到明显的诱导时间,即水合物晶体在搅拌初期就开始大量生成。这表明水合物生成的诱导成核阶段随着初始压力的降低而延长。这与纯 CH_4 水合物的诱导成核时间随初始压力变化的规律基本一致。对比不同初始压力下水合物快速生长过程中的温度变化可以发现,初始压力越高,水合物快速生长过程中的温度上升就越剧烈。从图 4~图 6 可以看到,当初始压力为 8 MPa 时,反应釜内气相温度在 431 min 时达到最高,为 4.72°C ;当初始压力为 10 MPa 时,最高温度出现时间缩短至 247 min ,为 5.51°C ;当初始压力为 12.5 MPa ,最高温度出现时间进一步缩短至 189 min ,为 6.88°C 。同时,初始压力的上升引起了水合物生长阶段温度的多次骤然上升,而且这种骤升次数随着初始压力的上升变得越来越频繁。这种现象与 CH_4 水合物在钻井液中

生长的不均匀性以及二次成核相关^[26,27]。例如水合物在气体分子和自由水分子浓度都比较高气液界面处生长较快,新生成的水合物极易在气液表面形成水合物膜层并不断增长,使钻井液持续固化并失效。这一现象将对深井钻探过程的顺利安全进行构成极大威胁。

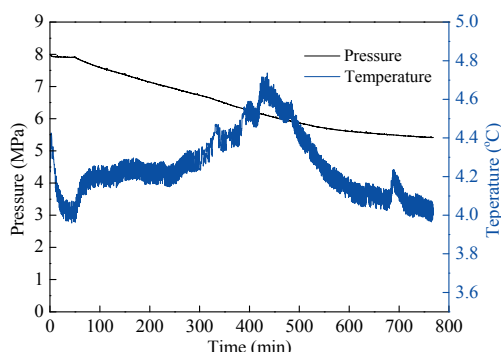


图 4 初始压力为 8 MPa 时钻井液中水合物生成过程的温度和压力变化

Fig. 4 Pressure curve together with the temperature profile in drilling fluid during crystallization at an initial pressure of 8 MPa

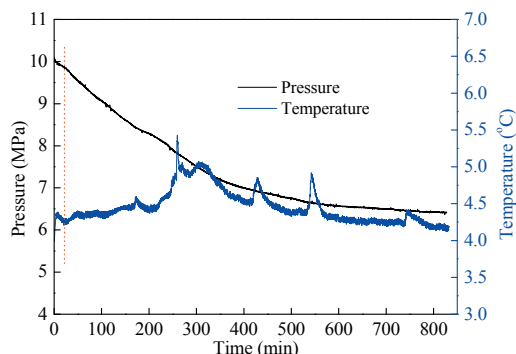


图 5 初始压力为 10 MPa 时水合物生成过程的温度和压力变化

Fig. 5 Pressure curve together with the temperature profile in drilling fluid during crystallization at initial pressure of 10 MPa

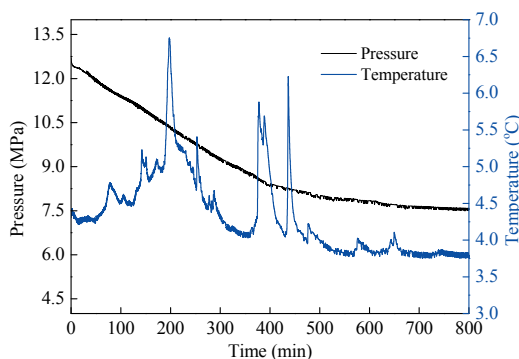


图 6 初始压力为 12.5 MPa 时水合物生成过程的温度和压力变化

Fig. 6 Pressure curve together with the temperature profile in drilling fluid during crystallization at initial pressure of 12.5 MPa

图 7 为不同初始压力条件下 CH_4 气体消耗量随时间的变化曲线。从图中可以看出，反应的初始压力越高，体系达到平衡时 CH_4 气体的消耗总量也越大，水合物的生成总量也就越多。同时，表 2 总结了在水合物快速生长的前 350 min 气体的消耗速率随初始压力的变化情况。可以看出在水合物快速生长初期，初始压力的上升有利于提高 CH_4 气体的消耗速率。这表明在实际的深井钻探过程中，钻进深度越深，地层环境压力越大，天然气水合物的生成速率也就越快。因此，进一步提高钻井液对天然气水合物的抑制性或者及时降低井下压力有利于降低水合物的生成速率。

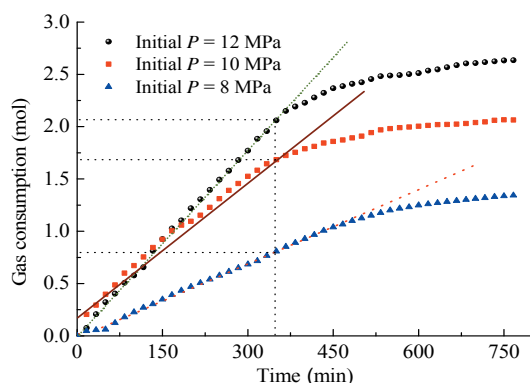


图 7 不同初始压力下水合物消耗量随时间的变化

Fig. 7 Gas consumption curves in drilling fluid at different initial pressure

表 2 0~350 min 气体消耗速率

Table 2 Gas consumption rates in 0~350 minutes

初始压力 (MPa)	气体消耗速率 ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)
8	0.002 9
10	0.004 9
12	0.006 0

3 结 论

(1) 采用定容压力搜索法测量了聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物的 H-L-V 相平衡条件。结果表明聚胺水基钻井液对 CH_4 水合物生成没有明显的热力学抑制作用。

(2) 在定容条件下测量了聚胺水基钻井液中 CH_4 水合物的生成过程。结果表明初始压力对水合物的生成过程影响显著。提高初始压力会降低水合物的诱导生成时间，同时显著增加水合物生成初期的生长速率和生成总量。

(3) 在实际深井钻探过程中应注意提高钻井液中的传热传质速率，同时及时降低井下压力以延缓或防止水合物的过快生长。

参考文献:

- [1] Watson P, Kolstad E, Borstmayer R, et al. An innovative approach to development drilling in the deepwater Gulf of Mexico[R]. SPE 79809, 2003.
- [2] Ghajari M P, Sabkdost A, Soghondikolaee H T. Hydrate-Related Drilling Hazards and Their Remedies[J]. 2nd National Iranian Conference on Gas Hydrate, Semnan University, 2014.
- [3] Amodu A A. Drilling through gas hydrate formations: Possible problems and suggested solutions[D]. Texas A&M University, 2008.
- [4] Barker J W, Gomez R K. Formation of hydrates during deepwater drilling operations[J]. Journal of Petroleum Technology, 1989, 41(3): 297-301.
- [5] Østergaard K K, Tohidi B, Danesh A, et al. Gas hydrates and Offshore Drilling: Predicting the Hydrate Free Zone[J]. Annals new york academy of sciences, 2006, 912(1): 411-419.
- [6] Grauls D. Gas hydrate: importance and application in petroleum exploration[J]. Marine and Petroleum Geology, 2001, 18(4): 519-523.
- [7] Hege E, Yousif M. Hydrate Control during Deep Water Drilling: Overview and New Drilling Fluids Formulations[J]. SPE 38567, 1997.
- [8] Caenn R, George V. Chillingar. Drilling fluids: State of the art[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14(3/4): 221-230.
- [9] 蒋国盛, 施建国, 张昊, 等. 海底天然气水合物地层钻探甲酸盐钻井液实验[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 2009, 34(6): 1025-1029.
- [10] Donham F, Young S. High Performance Water Based Drilling Fluids Design[R]. Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, 2009-3.
- [11] 赵欣, 邱正松, 石秉忠, 等. 深水聚胺高性能钻井液实验研究[J]. 石油钻探技术, 2013, 41(3): 35-39.
- [12] Qu Y Z, Lai X Q, Lai F Z, et al. Polyoxyalkyleneamine as shale inhibitor in water-based drilling fluids[J]. Applied Clay Science, 2009, 44(3/4): 265-268.
- [13] Marin J U, Shah F, Serrano M A, et al. First deepwater well successfully drilled in Colombia with a high performance water-based drilling fluid[R]. SPE 120768, 2009.
- [14] Tumba K, Hashemi H, Naidoo P, et al. Phase Equilibria of Clathrate Hydrate of Ethyne + Propane[J]. Journal of chemical engineering data, 2014, 59(9): 2914-2919.
- [15] Mohammadi A H, Richon D. Phase Equilibria of Semi-Clathrate Hydrates of Tetra-n-butylammonium Bromide + Hydrogen Sulfide and Tetra-n-butylammonium Bromide + Methane[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 55(2): 982-984.
- [16] Shi L L, Liang D Q, Li D L. Phase equilibrium conditions for simulated landfill gas hydrate formation in aqueous solutions of tetrabutylammonium nitrate[J]. J. Chem. Thermodynamics, 2014, (68): 322-326.
- [17] Herzhaft B, Dalmazzone C. Gas Hydrate Formation in Drilling Mud Characterized With DSC Technique[J].

- SPE 71379, 2001.
- [18] Ning F L, Zhang L, Tu Y Z, et al. Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2010, 19(3): 234-240.
- [19] 周雪冰, 陈玉凤, 易莉芝, 等. CH₄-CO₂混合气体水合物生成过程[J]. 石油化工, 2013, (5): 479-482.
- [20] Ding Y P, Robinson D B. A New Two-Constant Equation of State[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1976, 15(1): 59-64.
- [21] Nasrifar K, Bolland O. Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2006, 51(3/4): 253-266.
- [22] Farzaneh G M, Rahbari H R. Numerical procedures for natural gas accurate thermodynamic properties calculation[J]. Journal of engineering thermophysics, 2012, 21(4): 213-234.
- [23] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. New York: Marcel Dekker, 2008: 567-569.
- [24] Zhou X T, Fan S S, Liang D Q, et al. Determination of appropriate condition on replacing methane from hydrate with carbon dioxide[J]. Energy conversion and Management, 2008, 49: 2124-2129.
- [25] He Y Y, Rudolph E S J, Zitha P L J, et al. Kinetics of CO₂ and methane hydrate formation: An experimental analysis in the bulk phase[J]. Fuel, 2011, 90: 272-279.
- [26] Herri J M, Pic J S, Gruy F, et al. Methane hydrate crystallization mechanism from in-situ particle sizing[J]. Aiche Journal, 1999, 45(3): 590-602.
- [27] Herri J M, Gruy F, Pic J S, et al. Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the kinetic inhibitors[J]. Chemical Engineering Science, 1999, 54(12): 1849-1858.

作者简介:

徐永霞 (1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然气水合物与化学反应工程研究。

梁德青 (1970-), 男, 研究员, 主要从事天然气水合物研究。