

聚合醇在钻井液中的应用研究进展

秦国川¹, 许明标^{1,2*}, 何 淼¹, 杜佳琪³, 倪超武³

(1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100; 2. 非常规油气湖北省协同创新中心(长江大学), 湖北 武汉 430100; 3. 嘉华科技有限公司, 湖北 荆州 434000)

摘要:聚合醇对油气层的伤害性小, 具有抑制性强, 润滑性好, 荧光级别低, 不干扰录井, 可生物降解, 毒性低、价格低廉等优点, 被应用于国内外油田钻井作业中。本文综述了国内外对聚合醇在抑制性、润滑性、流型调节三个方面研究进展, 以抑制性为主, 重点阐述了聚合醇抑制机理学说: 浊点理论、渗透理论和吸附理论, 三种学说很好的论证了聚合醇的抑制性能, 但是都存在一定的局限性。针对现场应用出现的问题, 介绍了近些年聚合醇在疏水改性、纳米材料改性、离子液改性几个方面的研究现状, 其抑制性与稳定性都得到了提升。同时也对聚合醇今后的发展走向及应用前景进行了展望。

关键词:聚合醇; 钻井液; 抑制; 润滑; 研究进展

前言

随着环保要求的日益严苛, 国内外研究机构一直在致力于研发成本低廉、环保性能好、相对来说更加理想的水基钻井液。水基钻井液钻遇页岩气地层时, 容易引起页岩的水化膨胀, 从而导致井壁失稳、井眼净化困难、压差卡钻等一系列问题, 这些问题不仅影响井眼质量与钻井作业速效率, 还使得部分地区难以钻达油气层, 从而严重的影响了对油气层的开发效果^[1,2]。同时由于水基钻井液润滑性能先天较油基钻井液差, 因此在大位移井与长水平井的应用也受到一定的局限。

自 20 世纪 90 年代以来, 聚合醇已成为油田开发中具有吸引力的添加剂。聚合醇易溶于水, 分子量可调, 结构可调, 毒性和生物降解性方面符合国际环境标准。但是在现场应用后发现, 聚合醇在高温下会降解; 在高浓度的盐水中聚合醇溶液会出现不溶解、无浊点现象; 在浊点温度以下的地层中抑制与润滑效果并不明显; 聚合醇钻井液的润滑性能不稳定, 较油基钻井液仍存在一定差距。因此, 国内外学者致力于通过改性来提升聚合醇的抑制性与润滑性, 提高其稳定性, 并对聚合醇的抑制机理与润滑机理进行探讨^[3~6]。

1 聚合醇的物化性质

根据聚合醇环氧化合物、疏水基团、聚合度等合成条件的不同, 所形成的聚合醇种类也就不同, 这就造成了聚合醇形式的多样性。每种聚合醇都有各自的溶解度、浊点, 这也决定了该聚合醇是否适合作为钻井液添加剂。

溶解性:Clapper^[7]认为聚合醇抑制、润滑性能与其溶解性息息相关。溶解性差的聚合醇因为其不能在粘土表面吸附, 而失去其抑制水化膨胀的作用。

浊点:聚合醇在水中的溶解度随温度升高而降低的特性被成为逆溶性, 也称为浊点效应, 当溶液温度

10. 14028/j. cnki. 1003-3726. 2021. 05. 006

收稿:2020-00-00;**修回:**2020-00-00;

基金项目:2019 年 9 月 26 日收到国家自然科学基金青年项目(51904034)资助;

作者简介:秦国川(1990-), 男, 汉族, 在读博士生。研究方向为钻井液与固井水泥浆, 电话: 15871373637, E-mail: 1009627393@qq. com。

* **通讯联系人:**许明标, 教授。研究方向为钻井液与固井水泥浆, E-mail: xumingbiao@yangtzeu. edu. cn。

高于浊点,聚合醇分子逐渐从溶液中脱出,形成乳状液。

2 聚合醇的抑制性

井壁失稳一直是页岩气开发过程中关注的焦点问题,聚合醇是 20 世纪 90 年代初发展起来的一种新型水基钻井液添加剂,可作为页岩气开发过程水基钻井液体系中有效的页岩抑制剂。其优越的抑制性能,不仅抑制了粘土矿物的膨胀,而且在与 KCl 等无机盐共同作用的情况下,可以使粘土矿物变硬,提高井壁稳定性。

2.1 聚合醇抑制机理

开发聚合醇作为水基钻井液中的功能性添加剂具有重要意义,为了聚合醇在钻井液中合理、有效的应用,研究人员对聚合醇的抑制机理进行探讨,主要可以分为以下三种学说:

(1)渗透作用:聚合醇通过增大钻井液体系的黏度,降低水活度,减少滤失量,从而达到抑制效果。Bland^[8]将实验温度设置在聚合醇浊点温度之下后发现,聚合醇的加入增大了的钻井液黏度,降低了水侵入岩样的速度,从而达到降低粘土水化膨胀作用的效果。Aston^[9]通过实验测定页岩粘土的水化分散膨胀行为和岩石硬度来评价乙二醇的抑制性能。结果表明:不同于其他抑制剂的如(PHPA 或聚胺)的包被行为,乙二醇可以看作是一种渗透性的凝胶,通过氢键作用来增强页岩的强度。

(2)吸附作用:关于聚合醇最早、最详细的研究是 1964 年英国的 Emerson 和 Raupach^[10],研究了分子量小于 300 和大于 20000 的聚乙烯醇在蒙脱石上的吸附行为,观察到的强吸附是由于羟基与蒙脱石表面形成了氢键。之后 R. L. Parfitt^[11]研究了分子量在 200~20000 的聚乙烯醇在蒙脱土表面的吸附性能,发现吸附自由能主要来源于聚合物分子所吸附的粘土矿物中水分子的解吸产生的熵变。Reid 等人^[12]研究了三种聚合醇在膨胀粘土矿物(蒙脱石)上的吸附:聚合醇从水溶液中析出吸附到膨胀粘土矿物的表面,形成有序的单层或双层络合物疏水膜,防止水与页岩接触,从而达到抑制效果。Rachid^[13]研究了聚羧酸聚乙二醇酯(PCP)对钠、镁、钙饱和蒙脱土粘土的吸附,研究发现其吸附机制为 PCP 在粘土表面的吸附和夹层的插层作用;Qi^[14]研发一种页岩抑制剂酰胺硅醇 HAS-8,其作用方式也是粘土表面的吸附和夹层的插层作用,来抑制了粘土的表面水化和渗透水化。

(3)浊点效应:浊点学说是目前较为被人认可的理论,孙德军、王亮等^[15,16]研究了聚合醇的浊点行为在钻井液中应用效果。当地层温度高于浊点温度时,聚合醇分子逐渐从溶液中脱出,聚集形成塑性的颗粒,进入地层的裂缝和间隙中,稳定井筒井壁。李家学^[17]对聚乙二醇溶液浊点进行了模拟计算,得出了聚乙二醇溶液浊点的计算模型,为今后使用聚乙二醇和调节聚乙二醇的浊点提供了依据。

浊点学说同时也存在一些难以解释的问题,郭宝利^[18]采用页岩膨胀模拟试验装置,检测在不同温度条件下聚合醇对膨润土抑制性的变化:在浊点温度以上,聚合醇对膨润土的抑制性随着浓度的增加,抑制性增强;但在较低浓度时,抑制效果不明显,只有达到较高浓度时,才呈现出较好的抑制性。Reid P I^[19]研究了两种聚合醇 PAG1 与 PAG2 的浊点现象,PAG1 不显示浊点行为,始终保持溶解状态;而 PAG2 在含有海水和 KCl 的流体中浊点为 35℃。随着温度的升高,PAG1 和 PAG2 泥浆的页岩抑制作用均有所改善,但在 PAG2 体系中,页岩的抑制作用没有明显的阶梯变化,无浊点的聚合醇 PAG1 仍具有一定的抑制性,这表明浊点不是稳定机制中的重要因素。

目前,国内外已经提出了几种机理学说来解释聚合醇如何提供页岩抑制性能,但是都存在一定的局限性。浊点学说是被人们广泛接受的,但是无法解释低浓度下抑制性能差以及无浊点聚合醇同样拥有良好抑制性能的现象;渗透学说解释了低于浊点温度时聚合醇的抑制作用,但是同样需要较高浓度的聚合醇才能实现;吸附学说提出的是通过聚合醇分子侧链大量的羟基与粘土颗粒间形成氢键,与水分子抢夺在页岩中粘土矿物上的吸附位置,阻止水分子与粘土反应。但是由于聚合醇为非离子聚合物,与呈现电负性的粘土矿物的吸附比较有限,吸附量与抑制性能不成正比;而当体系中存在一定的阳离子如 K^+ 时,

聚合醇的吸附量就会大大增加,抑制性能显著提升,因此吸附学说也存在一定的限制条件。

聚合醇泥浆对页岩的抑制作用是现有泥浆类型的一大进步,但仍不能与油基泥浆相比,更好地了解聚合醇抑制页岩的机制将有助于集合醇进一步的改进优化。

2.2 多元醇的抑制性能研究现状

Carlos^[20]在页岩分散实验中发现,淡水的页岩回收率为零,而聚合醇体系的页岩回收率仅为 20%; PHPA/KCl 钻井液体体系的回收率为 50%,聚合醇/PHPA/KCl 体系的页岩样品回收率为 80%。这表明了聚合醇可以显著提升钻井液的抑制性能,而 KCl 的加入可以极大的强化聚合醇的抑制作用。

2.2.1 与无机、有机盐协同作用 由于聚合醇不带电,吸附受到限制,不能取代粘土层间的水化阳离子;当聚合醇与无机或有机盐结合时,会产生更高效的抑制作用^[21]。

肖稳发、岳前声^[22,23]测定了 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 对 1% 聚合醇水溶液浊点的影响,研究发现低浓度的盐和 PEG 对页岩的抑制有协同作用。范鹏^[24]研究了 NaCl、KCl 对聚乙二醇抑制性影响,实验表明,NaCl 需要较大的加量(15%)才能相助增加聚乙二醇溶液的滚动回收率;但是 KCl 却只需 1%,就能大幅度增强聚乙二醇溶液的抑制性。

有机盐对聚合醇浊点的影响机理与无机盐类似,都是通过削减聚合醇与水分子的氢键作用力降低浊点,同时无机盐的加入,会降低溶液水活度,影响钻屑的双电层扩散,强化聚合醇与粘土的吸附。刘彦妹^[24]研究了有机盐对聚合醇浊点、润滑性、抑制性的影响。结果表明,有机盐能够在一定程度上降低聚合醇的浊点,与聚合醇存在协同作用,能够强化聚合醇的抑制性。

无机、有机盐通过削减聚合醇与水分子的氢键作用力降低浊点,从而提升聚合醇的抑制性能。但是需要注意的是,若盐加量过大,聚合醇的浊点会大大降低,如图 1、表 1 所示,两种或多种聚合醇复配使用,聚合醇的浊点又会进步降低,如表 2 所示^[25,26]。钻井液在高速搅拌下进行配置,温度会有所提升,聚合醇就有可能在配浆过程就提前析出,有效浓度降低,无法在钻井过程中得到合理的释放。因此,聚合醇在实际应用过程中,无机、有机盐的添加量要根据实际情况精确计算来确定。

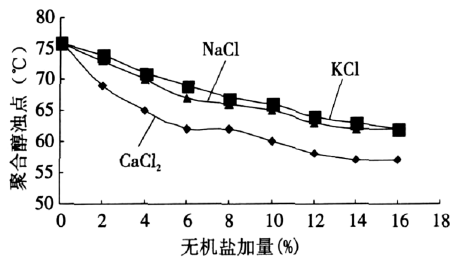


图 1 无机盐加量与聚合醇浊点的变化规律

Figure 1 The relationship between the amount of inorganic salt and the cloud point of polyol

表 1 有机盐对不同分子量聚合醇浊点的影响

Table 1 Effect of organic salts on cloud point of polyols with different molecular weight

有机盐/%(m/m)	不同分子量聚合醇的浊点/℃			
	600	4000	6000	10000
0	>100	>100	>100	>100
10	>100	98	79	75
15	>100	83	66	60
20	>100	68	57	53

2.2.2 疏水改性 为了提高页岩抑制剂的抑制性能,近年来在非离子聚合物(聚合醇)中引入了疏水基团。采用不同的合成路线合成了疏水改性聚合醇,并测定亲油(脂肪族)基和亲水基对其抑制性能的影响。疏水改性聚合醇的分子上的疏水基团,通过对页岩基质形成屏障,防止水渗入页岩表面和膨胀。

表 2 有机盐对不同配比的聚合醇浊点的影响

Table 2 Effect of organic salts on cloud point of polyols with different ratios

有机盐加量/%	1 [#] 浊点/℃	2 [#] 浊点/℃
0	>100	>100
10	73	75
15	55	62
20	44	48

Carlos 等^[20]通过乙酸和月桂酸对 400g/mol 分子量的 PEG400 进行疏水改性合成了 PEG400-c2 和 PEG400-c12。PEG400-c2 结构的末端羟基,通过氢键作用力吸附于粘土表面;而 PEG400-c12 则是由于长脂肪链成功地吸附在粘土表面形成疏水层,保护粘土不与水发生相互作用,对粘土表面的吸附能力更强。显然,长链烷基对 PEG400 的疏水改性更显著,改变了其吸附行为,增强了其对粘土表面的亲和力。Ferreira^[27]引入了超支化的聚乙二醇,将 PEG 和十二烷基十四缩水甘油醚按不同比例合成了部分疏水的超支化聚甘油,如图 2 所示。与 PEG 相比,HPG 由于存在疏水性分子,在水中的溶解度较低,而且在带负电荷的页岩表面的吸附能力增强,具有更好的抑制能力。Santiago^[28]合成了 PEG2000 二油酸盐(OA-PEG2000-OA)和单油酸盐(mPEG2000-OA),并研究了其对粘土材料水化分散的保护作用。疏水衍生物能在矿物粘土上强吸附,在粘土层间区域形成双膜。同时还发现,油酸基团的增加并未提高疏水衍生物的抑制性。

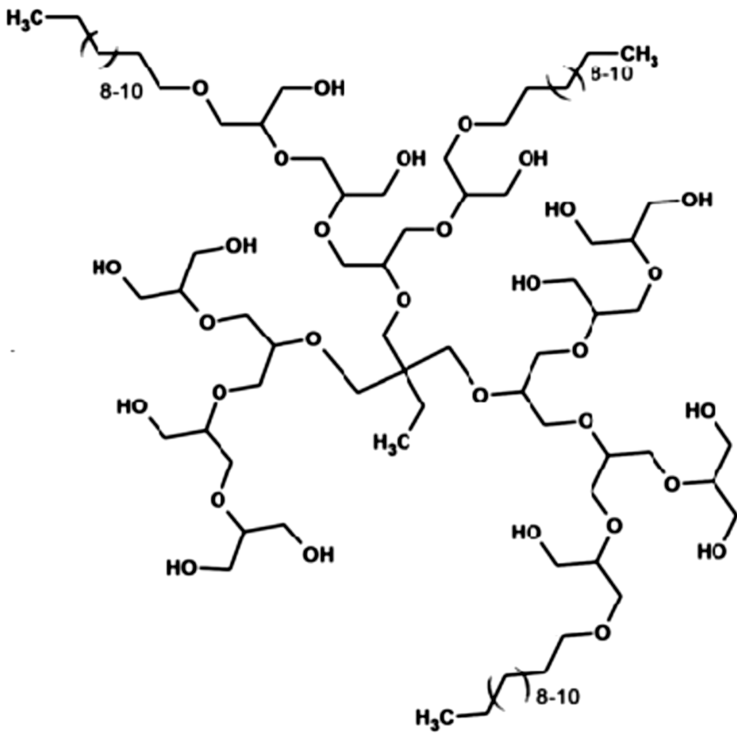


图 2 部分疏水化超支化聚甘油

Figure 2 Partially hydrophobic hyperbranched polyglycerol

对于疏水改性的聚合醇,疏水改性改变了聚合物的吸附行为,增强了对粘土表面的亲和力。改性后的聚合醇能够嵌入粘土的层间孔隙,而烷基链保持在粘土层外,阻止粘土吸水,抑制粘土的分散和崩解,从而获得完整的粘土岩屑。超支化的聚合醇具有特殊的超支化结构,大量的末端基团使得超支化聚合物

具有低粘度、高流变性、强吸附、高稳定性等诸多优点。因此疏水改性或者超支化疏水改性可能会为今后聚合醇重点的研究方向。

2.2.3 纳米材料改性 纳米技术在油气工业中的应用极为多样,可为各种含油气沉积盆地的勘探和开发开辟新的领域。采用这种技术,钻井液的流变学、过滤、机械和热性能等特殊性能可以得到增强,从而达到最佳钻井性能。在页岩地层钻井过程中,纳米颗粒的存在有助于封堵井筒附近的孔隙和微裂缝。在纳米复合材料中,聚合物和增强纳米膜的协同作用使其具有良好的机械强度和较高的热稳定性。

Rajat^[29]讨论了聚丙烯酰胺接枝聚乙二醇/二氧化硅纳米复合材料作为钻井液潜在添加剂的可行性。研究表明,合成的纳米复合材料具有良好的页岩抑制性能,并且与体系中其它添加剂还可以协同作用,具有良好的流变性能和降失水特性。Xu^[30]合成了一种新型的聚乙二醇接枝纳米硅复合材料(PEG-NS)页岩稳定剂。PEG-NS 可以在纳米尺度上堵塞页岩孔隙和裂缝,并在页岩表面形成致密的封堵膜,延缓孔隙压力的传递,降低页岩的渗透率,其页岩样品 PEG-NS 封堵前后的扫描电镜照片如图 3 所示。

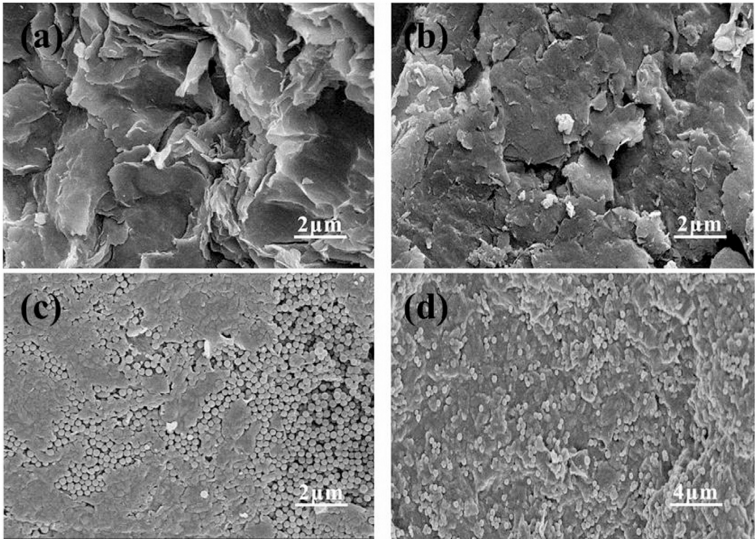


图 3 页岩样品扫描电镜照片:

(a)测试前,(b)与无 PEG-NS 基浆作用后,(c)与含 1%PEG-NS 的基浆作用后,
(d)与含 1%PEG-NS 的基浆作用后形成致密的封堵膜。

Figure 3 SEM photos of shale samples;

(a) before testing, (b) after interact with the base fluid, (c) after interact with the base fluid containing 1% PEG-NS,
(d) a dense plugging film after interact with the base fluid containing 1% PEG-NS

聚合醇通过纳米材料改性,通过粒径优势可以有效封堵地层微孔隙,提高聚合醇的抑制能力,同时也具有更好的热稳定性。但是纳米材料改性聚合醇在今后的研发、应用中仍然要注意一些问题:(1)纳米材料极易在水溶液中分散性能差,极易自聚成团,因此纳米材料改性的聚合醇首先要解决的就是分散稳定性;(2)抗温抗盐能力,地层中含有大量的盐类,而且地层越深,温度越高,纳米改性材料聚合醇钻井体系要在地层中发挥作用,就必须在高温和高盐的环境中,具有良好的分散稳定性,目前的改性材料性能研究并未涉及这个问题;(3)目前纳米改性材料研究已经极为普遍,且性能更加优异,但是纳米材料的高昂费用却大大的阻碍了其在石油工业中的大规模应用。

2.2.4 离子液改性 在聚合醇功能化产物的大家族中,聚合醇离子液体(ILs)在过去十年中受到了广泛的关注,并展示了良好的物理化学性质、热稳定性和极性(如亲水性、氢键能力)并在一些领域得到了应用。国内外关于聚合醇离子液体的生物可降解性和氢键能力的研究比较多,但是关于其作为粘土膨胀抑制剂的信

聚合醇为非离子聚合物,因此其在呈现电负性的粘土表面的吸附量有限,而经过离子液改性后,聚合醇会呈现正电性,其在粘土表面的吸附量得到明显的提升。Gou^[31]制备了一系列新型的 PEG 基离子液,研究了其对红藻土的抑制作用:PEG 分子量越低,对粘土膨胀的抑制作用越大。其中 PEG200 基离子液在不添加 KCl 的情况下,具有 83% 的抗膨胀率。而且 PEG200 基离子液达到生物降解水平,可生物降解。

聚合醇页岩抑制剂价格低廉,对环境友好,与聚胺类抑制剂相比,其 pH 敏感性较低,具有优越的页岩抑制性能。但是在现场应用后发现,聚合醇在高温下会降解,在高浓度的盐水中聚合醇溶液会出现不溶解、无浊点现象;在浊点温度以下的地层中抑制与润滑效果并不明显;加入钻井液后会发生起泡增黏,影响钻井液流变性能等问题。国内外学者通过疏水改性、纳米材料改性、离子液改性来改良聚合醇,提升其抑制性、改善稳定性,但是关于聚合醇改性材料抗高温的研究没有相关的报道,同时如何提高聚合醇的耐盐性能仍亟待解决。

3 聚合醇的润滑性

聚合醇润滑性能的研究始于上世纪 40 年代,起初用于取代甘油作为汽车的制动液。之后由于其各种优良的性能而被广泛研究,而且在医药学、人造关节、金属切削液、油气钻井等方面都有良好的应用^[32~34]。

3.1 聚合醇的润滑机理

(1) 浊点效应:郭保雨、王昌军^[35,36]研究了聚合醇浊点对润滑性能的影响,当温度高于浊点时,钻井液中的聚合醇发生“相分离”,变成油溶性物质,可在泥饼和金属表面形成憎水性吸附膜,从而降低摩擦因数,改善润滑性。

(2) 吸附作用:聚合醇因具有强极性基团,可以通过氢键作用吸附于粘土或金属表面,形成粘附性强、承载能力大的稳定润滑膜。高分子量的聚合醇抗剪切能力极强,在摩擦面上不会因为高载荷作用下导致润滑膜的破裂^[37]。

3.2 聚合醇的润滑性能研究现状

聚合醇水基钻井液具有相当优异的抑制、润滑性能,而且不存在污染和干扰录井等问题,国内外学者对聚合醇类处理剂的润滑效果进行了广泛的室内研究。

国内学者大多致力多元醇的分子改性来提高聚合醇的润滑性能。肖稳发^[38]用有机硅改性研制了聚合多元醇润滑剂 Silicon-1,室内研究表明 Silicon-1 具有接近油基钻井液水平良好的井眼清洁能力、井壁稳定和抑制能力,具有优良的润滑性,加入 1.0%~3.0% Silicon-1 可以使 6% 膨润土浆润滑系数降低 71.51%~83.8%。长江大学罗跃等^[39]采用阴离子活性聚合原理,以多元醇为原料合成了一种水基钻井液防塌润滑剂聚合醇 JHG,具有较好的润滑性、抑制性、抗高温老化性、抗盐性。长江大学许明标^[40]同时也研制了一种由天然物质烷氧基化产物合成的新型多元醇醚,室内评价该多元醇醚在各种体系钻井液中的润滑性能,2.0% 加量在 120℃ 热滚后,润滑系数降低率最高达 83.3%,最大起泡率为 2.3%,该醇醚无生物毒性。李斌^[41]利用长链脂肪酸、小分子多元醇等原料,合成出了以多元醇合成酯主剂,与极压添加剂复配形成水基钻井液用润滑剂 SDL-1,抗磨效果优于国外润滑剂 DFL。在 2.0g/cm³ 无土相钻井液体系和 2.2g/cm³ 环保钻井液体系中加入 2% 的 SDL-1 润滑剂后对体系的流变性影响较小。

而国外学者早期的研究通常是将聚合醇与其他试剂复合使用来提高其润滑性能。Alyami 等^[42]研制了一种润滑剂组合,主要包括三乙醇胺与聚乙二醇。聚乙二醇提供润滑和减摩功能,还能降低冰点;三乙醇胺可为钻井液提供碱性缓冲功能。后来渐渐通过合成或者提取的方式来制备润滑性能更加优异的聚合醇。Alonsot M A^[43]制备了一种润滑剂由 2-乙基己醇与 1-十六烯环氧化物反应而得,这种润滑剂消除了对传统油基成分的需要,对海洋生物无毒、可生物降解、易于制备,并且能够在无需昂贵处理程序的

情况下在钻井现场进行处理。Maker^[44] 为了改善油基钻井液润滑持续效果不足,使用低聚甘油合成了一种低聚多元醇酯,显著改善了油基钻井液的润滑效果。Dina^[45] 从棕榈油中提取了三种多元醇酯季戊四醇酯(PEE)、三甲基丙烷酯(TMPE)和新戊二醇酯(NPGE),评价了三种多元醇酯在膨润土水基钻井液中的润滑性能,结果表明,三种多元醇酯能使膨润土悬浮体的摩擦系数(COF)降低 80% 以上。PEE 表现出最好的性能,它有最良好的润滑性而且对悬浮结构的影响最小。之后 Dina^[46] 将三种多元醇酯应用于合成基钻井液中。研究发现,具有更高的酯基数和分子量 PEE,因此具有最佳的减摩抗磨性能。其空白基浆与加入润滑剂 PEE 的合成钻井液抗磨钢球扫描电镜照片如图 4 所示。加入润滑剂 PEE 后钻井液的钢球电镜照片明显比空白基浆光滑、磨痕更加规则。

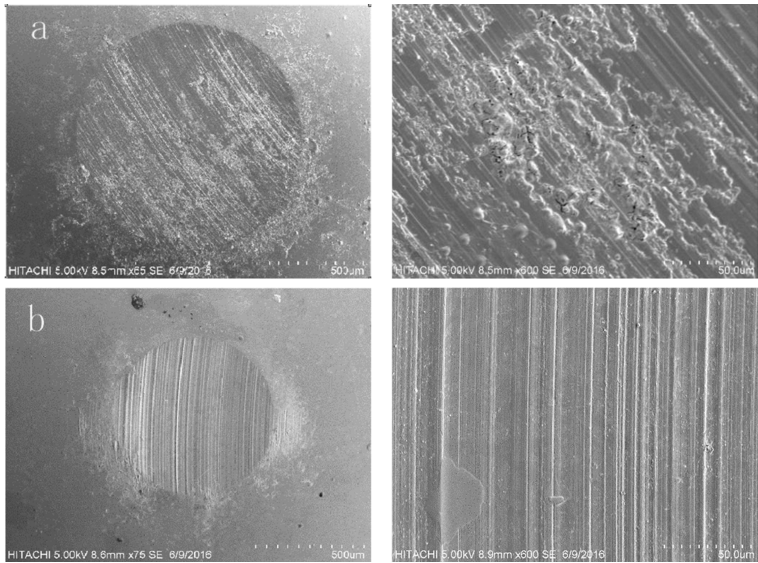


图 4 抗磨钢球扫描电镜照片：
(a)空白基浆,(b)含 3%润滑剂 PEE 基浆

Figure 4 SEM micrograph from the steel balls of (a) control sample, (b) control sample +3%PEE

目前聚合醇钻井液的润滑效果相较于油基钻井液还存在一些差距,润滑性能不稳定,润滑系数的测定数据忽高忽低。对于聚合醇润滑机理分析仍然不够深入,评价手段仅限于钻井液的摩擦系数、泥饼粘滞系数、抗磨小球的磨痕磨斑的尺寸、形貌分析,并未对聚合醇分子在金属、岩石、泥饼等表面的吸附状态、润滑膜的结构特征及破损机制等进行深入研究,同时也很少有聚合醇与其他添加剂的协同润滑作用的研究。而且聚合醇润滑性能目前基本上仅限于室内评价,其在钻井现场的应用效果需要进一步验证。

4 聚合醇改善流变

另外,也有一些科研人员做了关于聚合醇在改善流体黏度方面的研究,发现聚合醇还可以作为剪切稀释剂使用,这对于在井底经过多个循环周期后极易增稠的钻井液来说是有利的。Dina^[47] 制备的季戊四醇酯(PEE)、三甲基丙烷酯(TMPE)和新戊二醇酯(NPGE)用于合成基钻井液作为剪切稀释剂。由于多元醇酯的直链分子在层间的排列紧密,分子量较低,在泥浆悬浮液中形成了更紧密的粘土晶格,经过 135℃ 的热滚后,多元醇酯降低了钻井液的屈服点和凝胶强度。Yasemin^[48] 研究了高载荷纳米氧化铝悬浮液在低分子量多元醇存在下的粘度。结果表明,随着聚合醇的加入,悬浮液的粘度显著下降。其降黏机理是由于聚合醇的吸附和水分子从表面的置换,导致表面结合水的释放。

5 结论与展望

(1)国内外对聚合醇的作用机理已经比较全面,但是每种理论仍然存在一些盲区:浊点理论无法证明一些使用温度低于浊点的聚合醇仍然具有良好的抑制性;渗透理论需要较高的聚合醇加量(大于 10%)才能起作用;吸附理论需要聚合醇与 KCl 协同使用才能表现与加量成比例的抑制性能。

(2)国内外学者通过疏水改性、纳米材料改性、离子液改性来改良聚合醇,提升其抑制性、改善其稳定性。关于聚合醇改性材料抗高温、抗盐的研究并没有相关的报道,这可能成为今后聚合醇改性研究的方向。

(3)对于聚合醇润滑机理分析不够深入,评价手段较简单,并未对聚合醇分子在金属、岩石、泥饼等表面的吸附状态、润滑膜的结构特征及破损机制等进行深入研究;很少有聚合醇与其他添加剂的协同润滑作用的研究;聚合醇润滑性能目前基本上仅限于室内评价,其在钻井现场的应用效果需要进一步验证。

参考文献:

[1] Hafiz M A, Muhammad S K, Mamdough A. H. Fuel 2019, 251: 187~217.

[2] 许博,闫丽丽. 应用化工, 2016, 45(10): 1974~1981.

[3] 迟建功. 西部探矿工程, 2018, 6: 64~66.

[4] 刘天乐, 蒋国盛, 涂运中. 石油钻探技术, 2009, 37(6): 26~30.

[5] 蒋巍. 石油化工高等学校学报, 2019, 32(4): 52~57.

[6] 刘天乐, 蒋国盛, 涂运中, 宁伏龙. 石油钻采工艺, 2009, 31(5): 52~55.

[7] Clapper D K. US4830765, 1989.

[8] Bland R G. SPE 27141, 1994.

[9] Aaton M S. SPE 28818, 1994.

[10] Emerson W. Australian Journal of Soil Research, 1964, 2(1):46~55.

[11] Parfitt R L, Greenland D J. Clay Minerals, 1970, 8(3):305~315.

[12] Reid P I, Bernadette D, Stephen C. SPE28960, 1995.

[13] Rachid A A, Pascal B, Fabrice L. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 437: 227~234.

[14] Qi C, Su J L, Lin L. Applied Clay Science, 2020, 185: 1~10.

[15] 孙德军, 张春光, 陈玉杰. 钻井液与完井液, 2004,21(1): 8~10.

[16] 王亮,吴正权,曾建. 钻采工艺,2009, 32(6): 85~87.

[17] 李家学,黄进军,李巍,张斌. 石油天然气学报,2010,32(6):109~111,530.

[18] 郭宝利,袁孟雷,王爱玲. 钻井液与完井液, 2005(4): 35~36.

[19] Reid P I, Exploration B P, Elliott G P. R, SPE 25989, 1993.

[20] Carlos E C S, Alexandre S L, Regina S V N. Journal Appl Polymer Science, 2010, 117(2): 857~864.

[21] Lirio Q. Journal of Dispersion Science and Technology, 2010, 23: 393~404.

[22] 岳前声,肖稳发,向兴金. 油田化学, 2000, 17(1): 14~16.

[23] 肖稳发,岳前声,向兴金. 钻井液与完井液, 2000, 17(1): 1~3.

[24] 范鹏,李斗. 西部探矿工程, 2005(12): 107~108.

[25] 刘彦妹,左凤江,高丽娟. 钻井液与完井液, 2010, 27(2): 32~33.

[26] 岳前声,王昌军,张岩. 钻采工艺, 2001, 24(3): 67~69.

[27] Ferreira C C, Teixeira G T, Lachter E R. Applied Clay Science, 2016, 132: 122~32.

[28] Santiago V E, Jorge A R, Regina S V N. Applied Clay Science, 2017, 143: 89~100.

[29] Rajat J, Vikas M, Sharma V P. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 526~537.

[30] Xu J G, Qiu Z S, Zhao X. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 163: 371~377.

[31] Gou S H, Yin T, Xia B, Guo Q P. The Royal Society of Chemistry, 2015, 05: 32064~32071.

[32] Ren S S, Lu H L. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2598~2604.

[33] 刘微,黄恺,饶小勇,刘晓燕,孙莎莎,罗晓健. 中国中药杂志,2011,36(15):2061~2065.

[34] 赵伟,袁帅,于萍,罗运柏. 润滑与密封, 2015, 40(2): 64~66.

[35] 郭保雨. 石油钻探技术, 2004, 32(1): 42~43.

[36] 王昌军, 岳前声, 张岩. 钻井液与完井液, 2001, 18(3): 6~8.

[37] 曾宪恕. 合成润滑材料, 2000, 3: 33~41.

[38] 肖稳发, 向兴金, 王昌军. 石油与天然气化工, 2000, 29(4): 198~199.

[39] 罗跃, 罗志华, 党娟华. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2005, 27(5): 647~649.

[40] 许明标, 胥洪彪, 王昌军, 童志能, 邢耀辉. 新型钻井液用多元醇醚润滑剂的研究. 油田化学, 2002, 19(4): 301~303, 321.

[41] 李斌, 蒋官澄, 王金锡. 钻井液与完井液, 2019, 36(2): 170~175.

[42] Massey F P, Massey O N. United States Patent Application 20150159071, 2015.

[43] Alonsot M A, Bland R G, Chai B J. United States Patent 5945386, 1999.

[44] Maker D. United States Patent 8236735, 2012.

[45] Dina K, Robiah Y, Rozita O. Japanese Society of Tribologists, 2017, 12(5): 247~250.

[46] Dina K, Robiah Y, Rozita O. Journal of Molecular Liquids, 2018, 266: 846~855.

[47] Amin K B, Seyed H H. 2018, 556: 23~29.

[48] Yasemin Y, Funda Y. Acar, E Y. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(9): 2630~2636.

Application and Research Progress of Polyol in Drilling Fluid

QIN Guo-chuan¹, XU Ming-biao^{1,2*}, HE Miao¹, DU Jia-qi³, NI Chao-wu³

(1. *Petroleum Engineering College, Yangtze University, Wuhan 430100, China*;

2. *Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas (Yangtze University), Wuhan 430100, China*;

3. *JiahuaKeji Co., Ltd., Jingzhou 434000, China*)

Abstract: Polyalcohol has the advantages of less damage to oil and gas reservoir, strong inhibition, good lubricity, low fluorescence level, no interference with logging, biodegradability, low toxicity and low price. It is applied in oil field drilling operation at home and abroad. In this paper, the research progress in inhibition, lubricity and flow pattern regulation of polyols at home and abroad is reviewed. The inhibition mechanism of polyols is mainly elaborated: cloud point theory, permeation theory and adsorption theory. The inhibition performance of polyols is well demonstrated by the three theories, but there are some limitations. In view of the problems in field application, the research status of hydrophobic modification, nano material modification and ionic liquid modification of polyols in recent years was introduced in detail, and its inhibition and stability were improved. At the same time, the development trend and application prospect of polyols in the future were also prospected.

Key words: Polyol; drilling fluid; Inhibition; Lubrication; Research progress