

文章编号:1000-4092(2022)02-197-05

纳米颗粒矿化沉积及提高钻井井壁稳定性*

刘振东^{1,2}, 徐海¹, 李公让², 张敬辉², 吕建仁¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石化胜利石油工程有限公司钻井液技术服务中心, 山东 东营 257000)

摘要:在泥页岩地层的钻井中,由于页岩极易吸水膨胀,导致井壁出现掉块、坍塌等情况,因此在钻井过程中需要对井壁进行加固。模拟生物矿化沉积过程,在硅片表面交替沉积纳米颗粒和阳离子聚合物,形成纳米矿化沉积层。对纳米颗粒和阳离子聚合物进行了优选,通过原子力显微镜、扫描电子显微镜分析沉积层的表面和断面形貌,通过红外光谱仪分析沉积层的组成,研究了沉积层的机械性能。结果表明,方解石晶型纳米碳酸钙的沉积效果优于纳米二氧化硅,低浓度纳米碳酸钙的沉积效果优异。硅片在1%阳离子聚合物支化聚乙烯亚胺与0.4%纳米碳酸钙中交替沉积可形成均匀分散、致密牢固的“堆砌”结构。沉积达到25个循环时,沉积层厚度为23.88 μm,横向拉伸杨氏模量为1.4086 MPa,具有较好的黏弹性。改性纳米碳酸钙和阳离子聚合物可在模拟井壁上形成致密稳定的沉积层,为加固井壁、提高井壁稳定性提供了新的思路。

关键词:纳米碳酸钙;支化聚乙烯亚胺;矿化沉积;井壁稳定

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.002

中图分类号:TE256

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



井壁稳定问题是石油钻探过程中经常遇到的工程难题,给安全钻井带来很大困难。井壁失稳现象通常是由地质情况、钻井液性能、钻井工程措施等因素综合作用的结果。现阶段,解决井壁稳定问题的策略根据工况的不同有多种形式,常用的主要有以下两种。例如,采用化学物理方法对井壁进行加固;或者通过提高钻井液性能,使其能在井壁上形成高质量滤饼,减少钻井液在滤失过程中对页岩地层的侵入。

在自然界中,贝类、鲍鱼等软体动物利用自身分泌的有机质作为模板材料与无机物质进行生物矿化,从而形成能保护身体柔软部分的钙化外壳。研究发现,这种特殊的生物矿化过程所形成的天然

钙化物微观结构十分精细,其组装过程与建筑墙壁类似。在生物有机质(层)诱导下层层组装,将片层状基质堆砌形成坚固的层状结构。这种结构整体规则有序,强度高、断韧性良好、减震性能优越^[1-9]。鉴于生物矿化材料独特的优势,本文拟在井壁稳定技术的研究中,模拟这种生物矿化沉积过程,在硅片上形成纳米矿化沉积层,从而强化井壁的力学性能,提高井壁稳定性和承压能力。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

无水乙醇、过氧化氢(30%)、硫酸(≥98%)、盐酸(36%~38%)、氢氧化钠;支化聚乙烯亚胺

* 收稿日期:2020-11-27;修回日期:2021-04-16。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”课题五“致密油气开发环境保护技术集成及关键装备”(项目编号2016ZX05040005),中国石化石油工程技术服务有限公司科技攻关项目“油基钻井液多维网状堵漏材料研制与应用”(项目编号SG20-08K)。

作者简介:刘振东(1979—),男,高级工程师,中国石油大学(华东)化学工程与技术专业在读博士研究生(2017—),从事钻井液技术研发及推广工作,通讯地址:257078 山东省东营市德州路369号胜利石油工程有限公司钻井液技术服务中心, E-mail: lzd7908@sina.com。

(BPEI)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)、聚丙烯酸(PAA),美国Sigma-Aldrich公司;羧甲基纤维素钠(CMC),国药化学试剂有限公司;方解石晶型纳米碳酸钙($<100\text{ nm}$),湖北科迈股份有限公司;纳米 SiO_2 ($<100\text{ nm}$)、硅片,英国Icemos公司。

Multimode 8.0 原子力显微镜(AFM),美国Bruker科学仪器公司;Zetasizer Nano ZS90 粒度分析仪,马尔文帕纳科公司;S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi分析仪器;PANalytical X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪(XRD),荷兰PANalytical公司;Nicolet6700 红外光谱仪,美国ThermoFisher科技公司;DMA Q800 动态热机械分析仪,奥地利安东帕公司。

1.2 实验方法

用去离子水配制一定浓度的阳离子聚合物水溶液与纳米颗粒分散液。用聚合物将纳米碳酸钙改性分散,用盐酸或氢氧化钠调整溶液pH值。用硅片模拟井壁,交替浸入聚合物溶液和纳米颗粒分散液,每次吸附10 min后取出,用超纯水冲洗,然后用氮气吹干,依次交替吸附若干次,表征硅片表面的沉积层。

2 结果与讨论

2.1 纳米颗粒矿化沉积作用机理

岩石表面黏土通常带有部分负电荷,会静电吸引钻井液中带正电荷的阳离子材料。阳离子聚合物进入钻井液体系后,不仅可以直接被吸附到岩石表面,同时可以附着在土相表面,使土相带有部分正电荷而被吸附到岩石表面。聚合物吸附层裸露在外侧的阳离子使岩石的外表面带有部分正电荷,并可以静电吸附下一层阴离子无机质层。这种沉积层形成的动力主要源自岩石表面电荷的不断反转,并静电吸附外层体系中的相反电荷物质。另一方面,每一层吸附在岩石表面的同种电荷物质间存在排斥力,在一定时间内累积到一定程度即达到饱和,从而有效限制同一电荷物质在吸附单层的过度累积。因此,可以通过模拟生物矿化过程中形成的沉积层,间断式补加带有不同电荷的组分,以此调整不同电荷物质的浓度,循环往复,使不同电荷物质在岩石表面交替静电吸附,从而参与到钻井液滤失造壁的过程中,在井壁表面形成具有高强度结构

的纳米颗粒矿化沉积层,提高井壁稳定性^[10-11]。

2.2 适用于矿化沉积的纳米颗粒类型优选

分别配制BPEI溶液和改性纳米碳酸钙、纳米 SiO_2 分散液,然后在硅片表面制备沉积层,考察纳米碳酸钙和纳米 SiO_2 沉积层与BPEI聚合物分子交替沉积20次的效果,从而筛选出最优的纳米颗粒作为矿化沉积的材料。由沉积层的电镜图像(图1,放大倍数13 000倍)可见,纳米球状 SiO_2 在沉积层表面形成颗粒状堆积,堆积形貌较为松散,说明纳米 SiO_2 与BPEI聚合物分子没有形成有效黏结,所形成的沉积层不够致密。BPEI聚合物分子与改性纳米碳酸钙所形成的沉积层表面光滑致密,沉积效果较为显著。因此,改性纳米碳酸钙更适合用于纳米颗粒矿化沉积过程的研究。

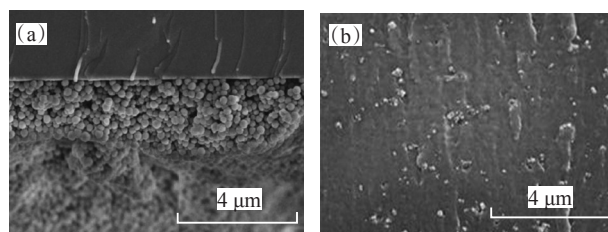


图1 BPEI与纳米 SiO_2 (a)、改性纳米碳酸钙(b)颗粒形成的沉积层SEM图像

2.3 改性纳米碳酸钙浓度对矿化沉积效果的影响

将0.4%与0.05%的改性纳米碳酸钙分散液分别与BPEI在硅片形成沉积层,通过SEM对比沉积层的形貌,结果如图2所示。BPEI与0.4%以及0.05%改性纳米碳酸钙分散液矿化沉积所形成沉积层的表面都比较光滑致密,沉积效果好。

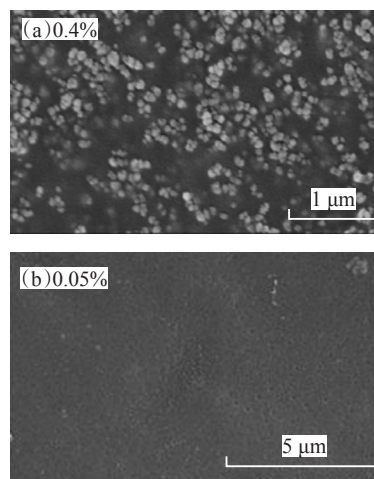


图2 BPEI与不同浓度改性纳米碳酸钙分散液形成沉积层的SEM图像

2.4 聚合物类型对矿化沉积效果的影响

分别配制 pH 值不同的 1.0% BPEI、PDDA、PAA 溶液及 0.4% 改性纳米碳酸钙分散液,用粒度仪测定其粒径和 Zeta 电位,结果如表 1 所示。BPEI、PDDA 溶液和改性纳米碳酸钙分散液均具有较高的 Zeta 电位,其中 BPEI 粒径最小。说明在溶液体系中,BPEI 粒子间存在较大的静电斥力,能有效抑制粒子间发生聚集。

表 1 BPEI、PDDA、PAA 溶液、碳酸钙分散液的粒径和 Zeta 电位

组分	pH 值	粒径/nm	Zeta 电位/mV
BPEI	10.00	15.4	+44.5
PDDA	10.00	103.6	+56.0
PAA	4.00	24.0	-27.7
改性纳米碳酸钙	9.45	60.0	-84.7

BPEI、PDDA、PAA 3 种聚合物与改性纳米碳酸钙交替吸附沉积的效果如图 3 所示。PAA 与纳米碳酸钙形成的沉积层表面最为粗糙,纳米碳酸钙颗粒在沉积层表面不均匀地镶嵌。PDDA 与纳米碳酸钙形成的沉积层较为平整,但仍有大量颗粒状沉积。相对而言,BPEI 与纳米碳酸钙形成的沉积层最为平整光滑。综合比较,选择 BPEI 作为后续实验的阳离子聚合物材料。

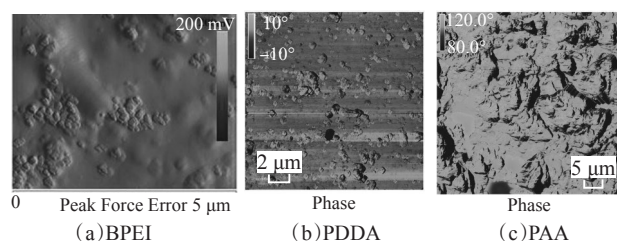


图 3 纳米碳酸钙和聚合物形成吸附层的 AFM 图像

2.5 阳离子聚合物和纳米颗粒的循环沉积

在硅片表面交替沉积 1% 阳离子聚合物 BPEI (第一层为 BPEI) 与 0.4% 改性纳米碳酸钙,并通过 AFM 和 SEM 对交替沉积后硅片表面的形貌和断面形貌进行扫描分析,从而模拟井壁上纳米颗粒矿化沉积的过程与效果。

由图 4 可见,第 5 次沉积纳米碳酸钙后,纳米碳酸钙分散附着在 BPEI 所形成的沉积层表面。图 4 (b) 为再次沉积聚合物 BPEI 所呈现的沉积表面形貌图。可以看出,在上一沉积表面的颗粒状纳米碳酸

钙被聚合物包裹,呈现比较光滑的表面形貌。图 4 (c)、(d) 为进一步完成一次纳米碳酸钙与聚合物的交替沉积循环的沉积层表面形貌图。可以发现,这种颗粒分散形貌以及颗粒表面被聚合物包裹再次呈现。同时,所形成颗粒相较前一次循环更为均匀分散,聚合物包裹后表面更为平滑。这反映出纳米碳酸钙与聚合物能够循环交替沉积形成“堆砌”结构。同时,随着循环的进行,所形成的沉积层逐渐变得致密牢固,为井壁稳定提供重要的实验依据。

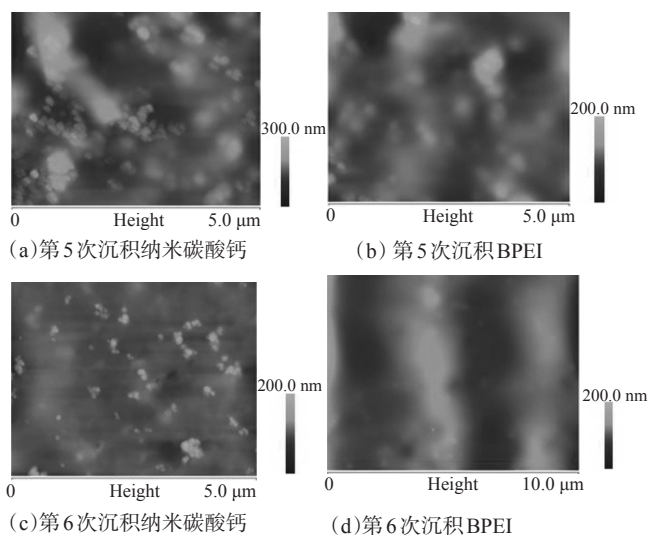


图 4 BPEI 和改性纳米碳酸钙交替沉积过程的 AFM 图像

在硅片交替循环沉积纳米碳酸钙与聚合物后再用 SEM 进行表面形貌分析,结果如图 5 所示。在硅片表面第 5 次沉积改性纳米碳酸钙颗粒(BPEI 和

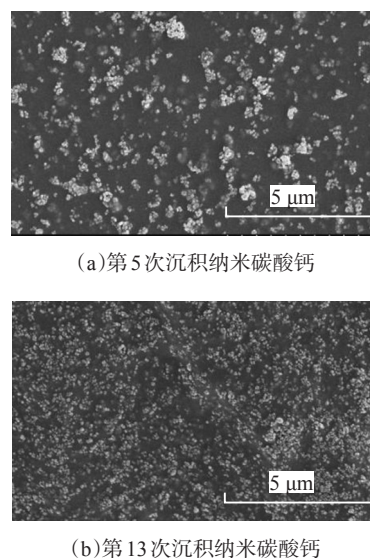


图 5 BPEI 和改性纳米碳酸钙交替沉积过程的 SEM 图像

碳酸钙在硅片上各沉积1次为1个循环)后,沉积层表面分散着纳米碳酸钙颗粒,形成了类似于“堆砌”的结构。增加循环沉积次数,在第13次沉积纳米碳酸钙颗粒后,沉积层表面的沉积结构变得致密均匀。这一结果与上述原子力显微镜成像实验类似,进一步验证了“堆砌”的沉积过程以及多次沉积后更为致密牢固沉积层的形成。

对图5(b)交替沉积膜断面的形貌分析结果如图6所示。复合膜厚度达到23.88 μm (箭头标记区域)。复合膜的断面内均匀分布白色小颗粒状的纳米碳酸钙。

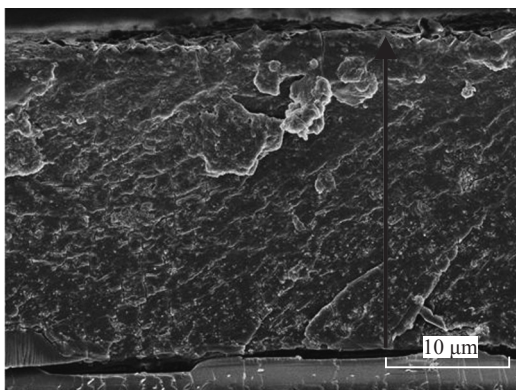


图6 第13次沉积纳米碳酸钙后沉积层的断面SEM图像

2.6 沉积膜的化学组成

通过红外光谱仪比较沉积5个循环后的沉积物、聚合物CMC、BPEI以及纳米碳酸钙(CaCO_3)的结构组成,结果如图7所示。在纳米碳酸钙的红外谱图中,在 $1421\sim 1475\text{ cm}^{-1}$ 区域显现出强而宽的吸收峰,为方解石晶型纳米碳酸钙 V_3 (第3个)特征吸收峰。峰值为 873.6 cm^{-1} 的吸收峰尖锐且强度较大,峰值为 713.5 cm^{-1} 的尖峰相对较弱,分别对应方解石晶体中的 V_2 与 V_4 吸收峰。BPEI的红外谱图中,峰值位于 1574.1 cm^{-1} 处的吸收峰对应N—H键的面内弯曲振动峰,峰值位于 1114.7 cm^{-1} 的吸收峰为C—N键的伸缩振动峰。在聚合物CMC的红外谱图中,在 1053 cm^{-1} 出现伯醇的伸缩振动, 1602 cm^{-1} 为羧酸盐离子的不对称伸缩振动。在沉积5个循环后沉积物的红外谱图上可以清晰地看到改性纳米碳酸钙的 V_2 、 V_3 、 V_4 特征峰,属于纳米碳酸钙中的伯醇的伸缩振动峰(1060.7 cm^{-1}),以及BPEI位于 1114.7 cm^{-1} 处C—N的伸缩振动峰。相对于BPEI自身的面内

弯曲振动峰(1574.1 cm^{-1}),N—H在 1581 cm^{-1} 的面内弯曲振动峰有所偏移。因此,从红外光谱图可以看出,BPEI能与纳米碳酸钙有效沉积形成稳定的结构。

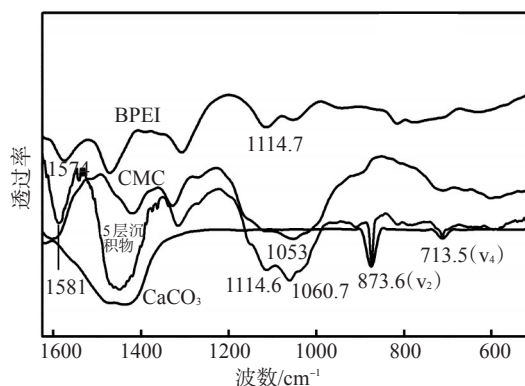


图7 沉积膜和沉积原料的红外光谱图

2.7 沉积膜的机械性能

采用动态热机械分析仪测定BPEI与改性纳米碳酸钙颗粒交替沉积形成沉积层的横向拉伸应力(σ)与应变(ε)之间的关系,结果如图8所示。通过公式 $E=\sigma/\varepsilon$ 计算得到沉积层的横向拉伸杨氏模量(E)。由图8可见,25个循环与50个循环沉积之后形成的沉积层的 E 基本不变,分别为 1.4086 MPa 和 1.5284 MPa 。其应变达到约50%时才发生断裂,说明所形成的沉积层具有很好的黏弹性。

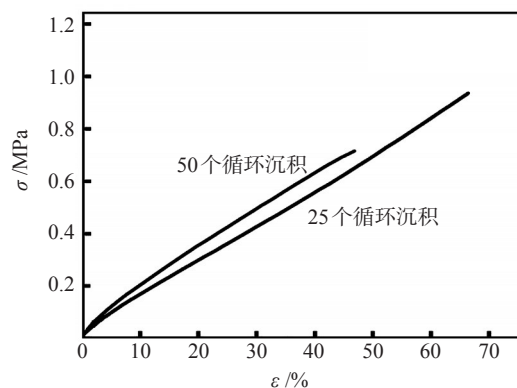


图8 沉积层的应力-应变关系

3 结论

筛选出脂肪酸改性的方解石晶型纳米碳酸钙为带负电荷纳米颗粒材料、支化聚乙烯亚胺(BPEI)为阳离子聚合物材料,利用二者之间的静电作用,使改性纳米碳酸钙和BPEI交替沉积,从而模拟生物矿化过程,探索该技术在加固井壁、提高井壁稳定

性方面的应用。

改性纳米碳酸钙的沉积效果优于纳米 SiO₂, 并且低浓度的纳米碳酸钙展现出更优异的沉积效果; BPEI 能稳定分散在溶液体系中, 并能形成致密稳固的沉积层; BPEI 与纳米碳酸钙通过循环交替的形式形成牢固的堆砌结构的沉积层; 沉积层具有较好的机械性能和黏弹性。

参考文献:

- [1] 熊芳馨. 纳米自组装多层膜的制备及电化学性质的研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2011: 5.
- [2] 余东合, 陈薇羽, 刘国华. 温度刺激响应型超分子相变压裂液的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2021, 38(2): 223-229.
- [3] 张凤英, 鄢捷年, 杨光, 等. 理想充填暂堵新方法在吐哈丘东低渗透气田的应用[J]. 钻采工艺, 2009, 32(6): 88-90.
- [4] 张金波, 鄢捷年. 钻井液中暂堵剂颗粒尺寸分布优选的新理论和新方法[J]. 石油学报, 2004, 25(6): 88-91.
- [5] 邓虎, 孟英峰. 泥页岩稳定性的化学与力学耦合研究[J]. 石油钻探技术, 2003, 31(1): 32-35.
- [6] 邱正松, 徐加放, 吕开河, 等. “多元协同”稳定井壁新理论[J]. 石油学报, 2007, 28(2): 117-119.
- [7] 徐加放, 邱正松, 吕开河. 泥页岩水化-力学耦合模拟实验装置与压力传递实验新技术[J]. 石油学报, 2005, 26(6): 115-118.
- [8] 石秉忠, 夏柏如, 林永学, 等. 硬脆性泥页岩水化裂缝发展的 CT 成像与机理[J]. 石油学报, 2012, 33(1): 137-142.
- [9] 杨超, 赵景霞, 王中华, 等. 复合阳离子型聚胺页岩抑制剂的 application 研究[J]. 钻井液与完井液, 2005, 30(1): 13-16.
- [10] 刘贺. 功能性的无机物-聚电解质层层组装膜[D]. 长春: 吉林大学, 2012: 5.
- [11] 张莉, 卓馨, 王红艳, 等. 层层静电自组装构筑壳聚糖/磷酸复合膜的研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(11): 1989-1993.

Mineralized Deposition of Nanoparticles and Its Application on the Improvement of Wellbore Stability

LIU Zhendong^{1,2}, XU Hai¹, LI Gongrang², ZHANG Jinghui², LYU Jianren¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China;
2. Drilling Technology Research Institute of Shengli Petroleum Engineering Company, Ltd, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China)

Abstract: In the drilling of mud shale formation, the shale is very easy to absorb water and expand, resulting in block falling and collapse of well wall. Therefore, the well wall needs to be reinforced during drilling process. Simulating the biomineralization deposition process, nanoparticle and cationic polymer were alternately deposited on the surface of silicon wafer to form nano mineralized deposition layer. Nanoparticle and cationic polymer were optimized. The surface and cross-section morphology of deposited layer were analyzed by atomic force microscope and scanning electron microscope. The composition of deposited layer was analyzed by infrared spectrometer, and the mechanical properties of deposited layer were studied. The results showed that the deposition effect of nano calcium carbonate was better than that of nano silica, and the deposition effect of nano calcium carbonate with low concentration was excellent. A uniformly dispersed, dense and firm “mud brick stacking” structure was formed after silicon wafer deposited alternately in 1% cationic polymer (branched polyethyleneimine) and 0.4% nano calcium carbonate. When the number of deposition cycles reached 25, the thickness of deposition layer was 23.88 μm and the transverse tensile Young's modulus was 1.4086 MPa, showing good viscoelasticity. Modified nano calcium carbonate and cationic polymer could form a dense and stable sedimentary layer on the simulated well wall, which provided a new idea for strengthening and improving the stability of well wall.

Keywords: nano calcium carbonate; branched polyethyleneimine; mineralized deposition; wellbore stability