

# 甲基硅酸盐抑制粘土水化性能及机理

韩炜超<sup>1</sup>, 李颖<sup>1</sup>, 谭现锋<sup>2</sup>, 郭明义<sup>1</sup>, 徐会文<sup>1</sup>

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 山东省鲁南地质工程勘察院, 山东 济宁 272100)

**摘要:** 泥页岩水化分散是引起钻孔孔壁失稳, 导致缩径、掉块、坍塌等孔内事故的主要原因, 泥页岩抑制剂一直是复杂地层钻进技术研究的热点。通过对甲基硅酸钾、甲基硅酸钠、氯化钾、硅酸钠、硅酸钾 5 种抑制剂对粘土沉降稳定性、水化膨胀及造浆效果等性能测试, 结果表明甲基硅酸盐具有良好抑制性; 通过红外光谱、X 射线衍射、水接触角和光学显微镜对甲基硅酸钾的抑制性作用机理进行了探讨。明确了钾离子的抑制性与表面疏水膜结构协同是甲基硅酸钾抑制粘土水化和防塌作用的原因。

**关键词:** 钻井液; 甲基硅酸钾; 疏水膜; 协同作用

**中图分类号:** P634.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7428(2018)11-0019-05

**Inhibition of Clay Hydration by Methylsilicate/HAN Wei-chao<sup>1</sup>, LI Ying<sup>1</sup>, TAN Xian-feng<sup>2</sup>, GUO Ming-yi<sup>1</sup>, XU Hui-wen<sup>1</sup>** (1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jinlin 130026, China; 2. Shandong Lunan Geology Engineering Investigation Institute, Jining Shandong 272100, China)

**Abstract:** The shale hydration and dispersion is the major cause of wellbore instability, often leading to contraction, stuck pipes and borehole collapse. Four inhibitors: sodium methylsilicate, potassium chloride, sodium silicate and potassium silicate, have been tested for clay settlement, hydration and expansion, and linear swelling. The results show potassium methylsilicate exhibited better shale inhibition. The shale inhibition mechanism of potassium methyl-silicate was investigated by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, water-contact angle and optical microscope, demonstrating that the excellent inhibition and collapse prevention performance of potassium methylsilicate is attributable to the synergistic effect of the potassium cation and hydrophobic membrane structure formed on the surface by methylsilicate anions.

**Key words:** drilling fluids; potassium methyl silicate; hydrophobic film; synergistic effect

## 0 引言

当前我国已经进入能源勘探开发的新阶段, 复杂地层钻进施工日趋增多, 特别是在钻进水敏性地层时, 防止地层水化膨胀, 维持井壁稳定并保护储层安全显得尤为重要<sup>[1]</sup>。国内外对泥页岩等水敏性地层做了大量的研究工作<sup>[2-7]</sup>, 其中钾基钻井液、乳化沥青钻井液、油包水活度平衡钻井液、有机阳离子聚合物钻井液、硅酸盐钻井液体系等具有良好抑制性能的钻井液得到了广泛应用。随着生态问题日益严重, 硅酸盐钻井液以其良好环境相容性、适用广泛、较强抑制性能等优点开始受到业界重视, 被认为是最有发展前景的水基钻井液。过去几十年, 硅酸钠、硅酸钾等无机硅酸盐钻井液体系获得了大量研究及

推广<sup>[8-10]</sup>, 而有机硅酸盐作为硅酸盐体系钻井液处理剂的研究及应用相对较少, 对应的性能评价及机理认识不足<sup>[10-15]</sup>。本文对甲基硅酸钾的抑制、防塌性能及作用机理进行了较为系统的分析, 通过对甲基硅酸钾、甲基硅酸钠、氯化钾、硅酸钠、硅酸钾 5 种抑制剂对粘土沉降稳定性, 水化膨胀及造浆效果等性能测试, 结果表明甲基硅酸盐具有良好的抑制性; 通过红外光谱、X 射线衍射、水接触角和光学显微镜对甲基硅酸钾的抑制性作用机理进行了探讨。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

主要的实验材料: 甲基硅酸钾(工业级, 济南兴

收稿日期: 2018-07-30

**基金项目:** 吉林省省校共建计划专项“深部地热资源(含干热岩)勘查与开发利用”(编号: SXGJSF2017-5); 山东省地矿局地质科技攻关项目“页岩气钻探用高效低阻防生钻进取样技术研究”(编号: KY201506); 中国博士后基金项目“新型纳米碳材料在高温钻井液体系中应用”(编号: 2013M530983)

**作者简介:** 韩炜超, 男, 汉族, 1994 年生, 硕士研究生在读, 地质工程专业, 从事钻井液研究工作, 吉林省长春市西民主大街 938 号, 878221350@qq.com。

**通信作者:** 郭明义, 男, 汉族, 1982 年生, 副教授, 博士, 从事复杂地层钻井液研究工作, 吉林省长春市西民主大街 938 号, guomingyi@jlu.edu.cn。

驰化工有限公司),硅酸钾、九水硅酸钠、氯化钾、硫酸钡(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),钠基膨润土(辽宁建平县荣昌矿业有限公司)。

主要测试仪器:NP-3型高温高压页岩膨胀仪(江苏海安石油科研仪器有限公司)、ZNN-D6B型六速旋转粘度计(青岛善德石油仪器有限公司)、Nano ZS90型粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司)、傅里叶红外光谱仪(Thermo Scitific 仪器有限公司)、DDR2型X射线衍射仪(德国布鲁克仪器有限公司)、OCA20型接触角测量仪(德国 Dataphysic 公司)。

## 1.2 实验内容与方法

### 1.2.1 线性膨胀测试

称取5g钠基膨润土,利用岩样制备模具装置,在10MPa下压实5min制得测试用土样。放入页岩膨胀仪的测试罐中,安装好位移传感器,向测试罐中加入抑制剂溶液,测定土样在常温常压条件下的线性膨胀曲线。

### 1.2.2 粘土沉降稳定性测试

配制3%的钠基膨润土基浆;按离子摩尔浓度为0.5mol/L称取氯化钾、硅酸钾、硅酸钠、甲基硅酸钾、甲基硅酸钠分别加入基浆悬浮液中,高速搅拌20min;将配制好的基浆倒入沉降量筒中静置观察;24h后读取沉降高度值。

### 1.2.3 泥块水化分散测试

配制0.1mol/L的氯化钾溶液、硅酸钾溶液、硅酸钠溶液、甲基硅酸钠溶液、甲基硅酸钾溶液以及去离子水;制备土砂比为3:1,直径为16mm,高为11mm泥块;将泥块放入溶液中观察2h后泥块膨胀、分散状态的差异。

### 1.2.4 粘土造浆测试

配制3%的膨润土基浆,按离子浓度为0.2mol/L计算称取氯化钾、硅酸钾、硅酸钠、甲基硅酸钾、甲基硅酸钠加入基浆中,在10000r/min的高速下搅拌20min后静置24h备用,利用旋转粘度计测定膨润土浆 $\phi_{600}$ 和 $\phi_{300}$ 的值;重复向添加有不同抑制剂的泥浆中加入3%的膨润土,搅拌、测量 $\phi_{600}$ 和 $\phi_{300}$ 的数值,直至 $\phi_{600}$ 和 $\phi_{300}$ 数值难以测得。

### 1.2.5 红外光谱、X射线衍射测试

按离子浓度0.5mol/L配制50mL去离子水、氯化钾、硅酸钾、硅酸钠、甲基硅酸钠、甲基硅酸钾溶液,向溶液中各添加5g膨润土搅拌24h;将搅拌好

的样品装入离心管中在11000r/min的条件下离心4min;将离心所得固体样品用去离子水反复洗涤离心;将离心洗涤好的样品于105℃下干燥24h,进行傅里叶红外光谱测试和X射线衍射测试。

### 1.2.6 水接触角测试

配制0.5mol/L的甲基硅酸钾溶液、硅酸钾溶液;用刷子将两份溶液分别均匀滴涂在两个载玻片上,室温静置24h使其自然成膜;将成膜的样品与未处理的载玻片进行水接触角的测试实验。

### 1.2.7 光学显微镜微观表征

将油页岩粉与砂按照岩粉砂比为6:1混合均匀,称取10g样品在10MPa下压实15min制成页岩试样;配制5%浓度的氯化钙溶液,将10g样品与适量氯化钙溶液混合烘干,烘干后的样品在10MPa下压实15min制成含氯化钙的页岩片样品;在两种页岩试样上滴涂0.5mol/L的甲基硅酸钾溶液,放置24h使其自然成膜;将成膜后的页岩片通过光学显微镜下扫描,观察表面成膜状态,与普通岩样表面进行对比分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 甲基硅酸盐的抑制性能评价

#### 2.1.1 线性膨胀测试

钠基膨润土试样在不同抑制剂溶液中的线性膨胀率曲线如图1所示。从图中可看出,相比于去离子水中膨胀率(280%),土样在抑制剂溶液中的膨胀率明显降低,在浓度为0.1mol/L硅酸钾、硅酸钠、甲基硅酸钾的溶液中膨胀率都在150%左右,此时甲基硅酸钾中的 $K^+$ 浓度是硅酸钾中 $K^+$ 浓度的1/2,也表现了良好的抑制效果;相同 $K^+$ 浓度时,甲基硅酸钾(0.2mol/L)的抑制性高于的硅酸钾(0.1mol/L)。从图1中还可看到,甲基硅酸钾和甲基硅酸钠溶液中土样的线性膨胀速率最低,达到稳定的时间长,表明有机硅酸盐抑制粘土膨胀效率和效果均具有优势,且作用机理与无机盐存在差异。

#### 2.1.2 沉降稳定性测试

膨润土基浆在不同抑制剂溶液中的沉降稳定性结构如图2所示。抑制剂浓度为0.5mol/L,基浆静置24h后的沉积高度可以看出:无抑制剂的基浆未发生沉降,分散性良好;5种抑制剂基浆中,有机硅酸盐基浆沉降高度最明显,表明抑制剂能够使粘

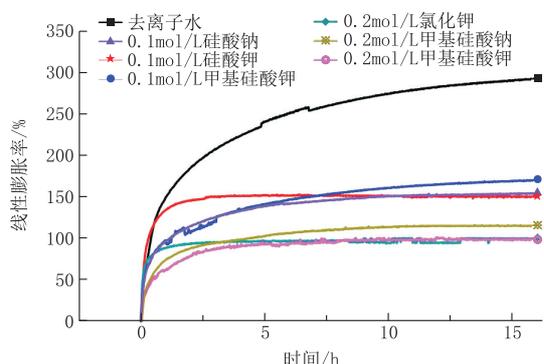


图 1 膨润土样品在不同抑制剂溶液中的线性膨胀曲线

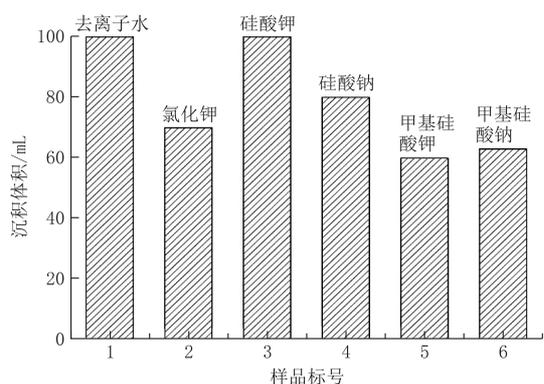


图 2 添加不同抑制剂后钻井液的沉积体积

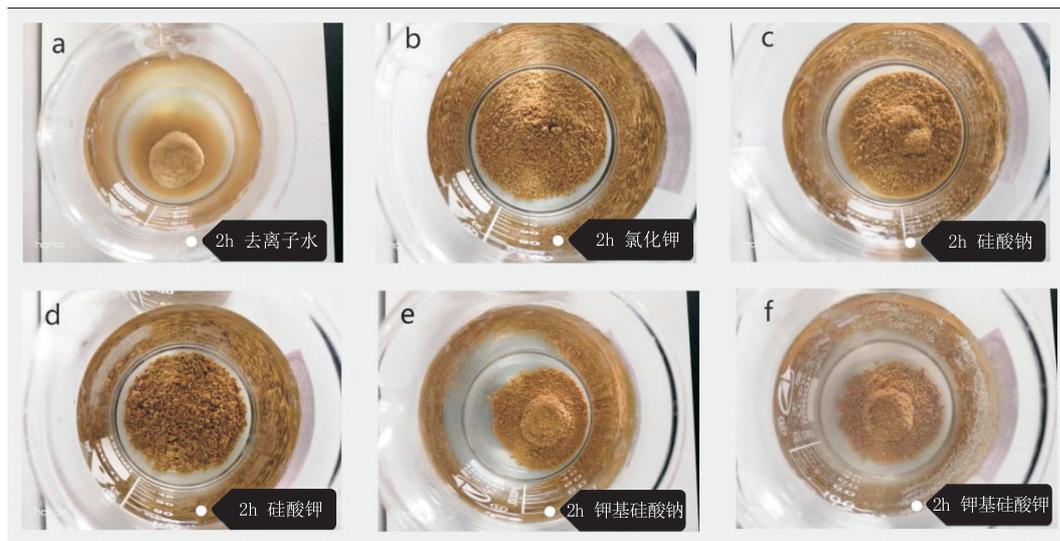


图 3 2 h 后泥块在 0.1 mol/L 浓度的不同抑制剂溶液中的分散状态

### 2.1.4 粘土造浆结果与分析

从图 4 粘土造浆测试结果可以看出,去离子水中随着膨润土加量增加,动切力提高显著,加量为 12% 时,动切力过大钻井液失效;对比浓度 0.05 mol/L 的氯化钾、硅酸钾以及甲基硅酸钾抑制剂中的膨润土造浆性能,膨润土在氯化钾溶液中的动切力增长率最快,当膨润土加量为 15% 时,动切力过

土产生适度聚结,从而降低其水化分散性;结果也说明在硅酸盐体系中粘土-水分散体系的沉降聚结不仅与体系中无机离子浓度相关,同时也受硅酸盐类型影响。甲基硅酸钾与甲基硅酸钠都显示了良好的粘土分散抑制性。

### 2.1.3 泥块水化分散测试

图 3 所示为泥块在不同抑制剂溶液中水化状态。可以看出,泥块在去离子水中浸泡 2 h 后发生了明显的水化膨胀现象,抑制剂溶液中的泥块无明显水化膨胀,而发生了不同程度的分散坍塌现象。硅酸钾和硅酸钠溶液中的泥块已经基本完全坍塌,甲基硅酸钠溶液和甲基硅酸钾溶液中的泥块发生了部分分散坍塌,且粘土无明显膨胀现象,进一步可看到甲基硅酸钾溶液中的泥块的状态最稳定。泥块在抑制剂溶液中分散坍塌可以归因于溶液与泥块界面的离子浓度差作用,促使水向泥块颗粒孔隙中扩散,相比 KCl 溶液,有机硅酸盐能够在粘土颗粒表面形成部分疏水膜结构,能够减缓水向泥块中扩散。甲基硅酸盐显示了有效的防塌效果。

大泥浆失效;相较之下,硅酸钾的抑制效果比氯化钾好,动切力随膨润土加量增长幅度较小;甲基硅酸钾溶液中,随膨润土加量动切力变化幅度最小,表现出最优的抑制粘土造浆能力。

## 2.2 甲基硅酸盐抑制性能机理分析

### 2.2.1 红外光谱分析

为了明确甲基硅酸钾的抑制机理,对浸泡抑制剂

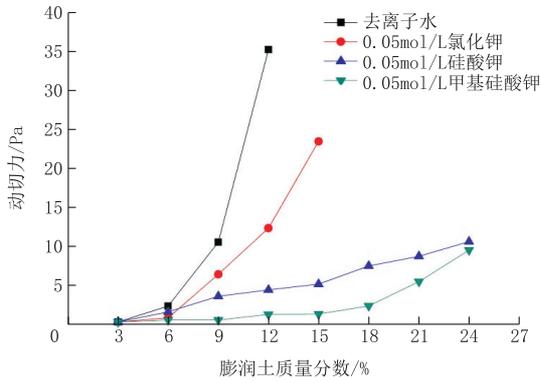


图4 膨润土造浆实验结果

的膨润土样品进行了红外光谱表征。如图5所示,甲基硅酸钾的红外光谱图中,1068  $\text{cm}^{-1}$ 和1276  $\text{cm}^{-1}$ 为分别对应Si-O和Si-CH<sub>3</sub>振动峰,2968  $\text{cm}^{-1}$ 为Si-CH<sub>3</sub>中C-H振动峰。通过对比钠基膨润土和由0.5 mol/L的甲基硅酸钾溶液浸泡过的膨润土样,可以发现浸泡甲基硅酸钾后,膨润土样品在1276  $\text{cm}^{-1}$ 处出现较弱的吸收振动峰,表明膨润土表面吸附了甲基硅酸根离子,且经过洗涤之后没有脱除,说明其为化学吸附作用,通过Si-O键连接在粘土表面形成一层化学膜。

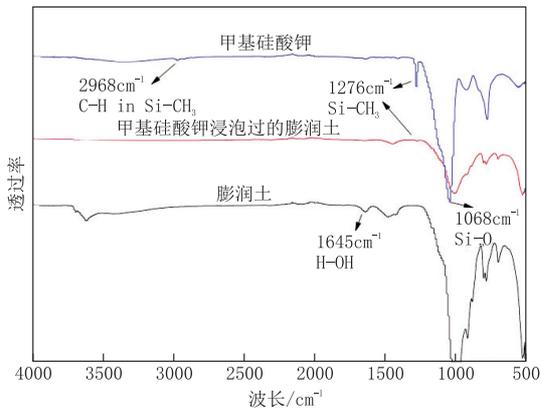


图5 样品红外光谱测试图

### 2.2.2 X射线衍射分析

为了分析甲基硅酸钾的抑制作用机理,进一步对浸泡负载抑制剂的膨润土进行了X射线衍射测试,从而确定蒙脱石矿物层间距变化。由图6可知,钠基膨润土原样晶面层间距为12.36  $\text{\AA}$ ;浸泡抑制剂后,蒙脱石晶面间距发生明显变化,其中氯化钾和硅酸钾处理后样品晶面间距最小,变为10.18  $\text{\AA}$ ;而甲基硅酸钾处理后样品的衍射峰变宽,晶面间距相比原样降低,说明K<sup>+</sup>进入层间,依靠“几何镶嵌”作用抑制粘土颗粒的水化分散,但是宽化的衍射峰同

时表明其抑制粘土颗粒水化并不充分,同时结合前文结果可知,甲基硅酸钾的抑制性应不仅与K<sup>+</sup>相关,同时应考虑甲基硅酸根阴离子在颗粒表面的吸附形成结构影响。

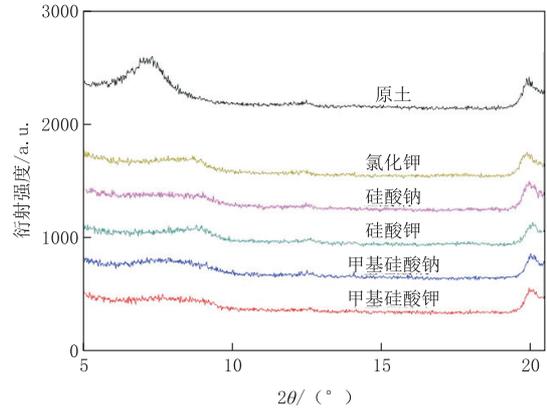


图6 吸附0.5 mol/L浓度的不同抑制剂膨润土的X射线衍射图

### 2.2.3 水接触角结果与分析

为进一步探讨甲基硅酸钾抑制性机理,通过在玻璃载玻片表面滴涂甲基硅酸钾和硅酸钾溶液,室温晾干固化后进行表面水接触角测试,结果如图7所示。图7a、7b为滴涂甲基硅酸钾的载玻片,水接触角为103.725°,说明甲基硅酸钾形成的膜为不润湿即疏水膜;图7c为空白载玻片测试图,平均水接触角为60.85°,表现出水润湿性;图7d为滴涂硅酸钾载玻片,平均水接触角为33.6°,说明硅酸钾形成的膜为亲水膜。通过对比甲基硅酸钾成膜,硅酸钾成膜可以发现,甲基硅酸钾可以形成具有疏水特性的膜结构,形成的疏水膜有利于阻止水分向粘土颗粒内部扩散,从而表现出良好的抑制粘土水化能力。

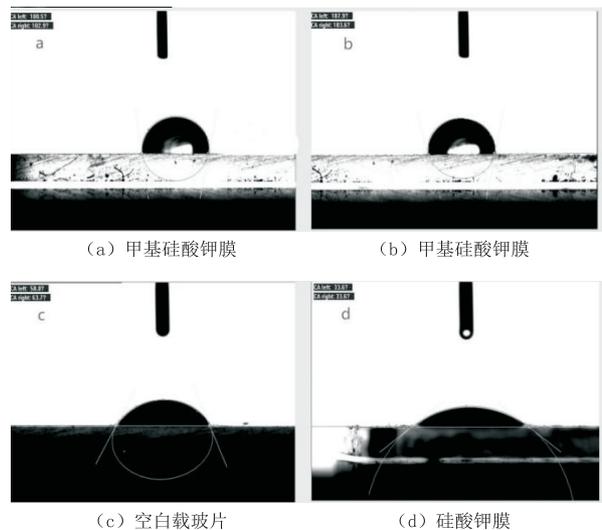
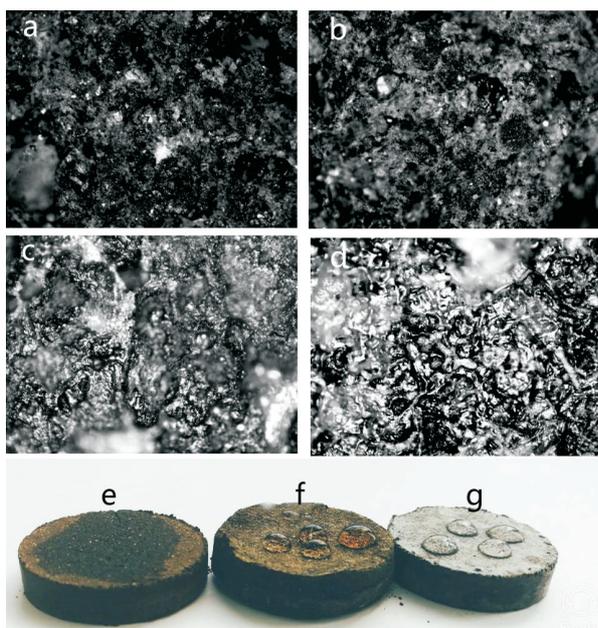


图7 滴涂不同抑制剂的载玻片水接触角图

### 2.2.4 光学显微镜观察结果与分析

为了直观表征有机硅酸盐在油页岩表面的成膜效果,通过在页岩样品表面滴涂甲基硅酸钾,干燥后光学显微镜测试,如图 8 所示。其中图 8a、8b 为未滴涂抑制剂的页岩表面,其表面颜色较暗,裂隙明显。图 8c、8d 是滴涂 0.5 mol/L 甲基硅酸钾溶液后的页岩表面,其表面相比 8a、8b 较为光滑,颜色发亮,且裂隙不明显。特别是添加  $\text{Ca}^{2+}$  的页岩表面,可明显观察到致密的膜结构。从图 8f、8g 中可以看到,页岩样品表面显示了良好的疏水特性。



a—显微镜下普通油页岩表面;b—显微镜下加氯化钙的油页岩表面;c—显微镜下刷涂甲基硅酸钾后的普通油页岩表面;d—显微镜下刷涂甲基硅酸钾后的含氯化钙的油页岩表面;e—普通油页岩表面滴加去离子水;f—刷涂甲基硅酸钾后的普通油页岩表面滴加去离子水;g—刷涂甲基硅酸钾后的含氯化钙的油页岩表面滴加去离子水

图 8 油页岩表面成膜光学照片

### 2.2.5 甲基硅酸钾抑制机理分析

通过红外光谱、X 射线衍射、水接触角测试和光学显微镜表征等,可得出甲基硅酸钾的抑制防塌性能可归因于以下两方面:一方面,利用钾离子的“几何镶嵌吸附”作用,甲基硅酸钾中的  $\text{K}^+$  进入粘土矿物的层间,使粘土矿物层间距变小,阻止水分子进入粘土矿物层间,抑制粘土水化;另一方面,有机硅酸盐能够在粘土或页岩表面形成疏水膜,从而一定程度上阻止水分子的进入,同时增强泥页岩层的胶结强度,起到了抑制防塌的作用。

## 3 结论

通过本文的研究,可以得出以下结论:

(1)甲基硅酸钾相较于氯化钾、硅酸钾、硅酸钠、甲基硅酸钠等页岩抑制剂具有较好的抑制性能。甲基硅酸钾不仅具有良好的抑制性能,并且还具有优良的防塌性能,在钻进易坍塌地层时,有望避免孔壁坍塌失稳的复杂事故。

(2)甲基硅酸钾的抑制防塌性能可归因于两方面协同作用:一方面, $\text{K}^+$ 的“几何镶嵌吸附”作用,避免水分子进入粘土矿物层间,起到抑制粘土水化作用;另一方面,有机硅酸盐能在泥页岩表面形成类似油基钻井液的疏水膜,利用“疏水膜—化学抑制”协同作用,阻止水分子的进入,同时形成致密膜结构能够封堵页岩微裂隙,增强岩层的胶结强度,提高防塌的作用。

### 参考文献:

- [1] 崔思华,班凡生,袁光杰.页岩气钻井技术现状及难点分析[J].天然气工业,2011,31(4):72-75.
- [2] 景岷嘉,陶怀志,袁志平.疏水抑制水基钻井液体系研究及其在页岩气井的应用[J].钻井液与完井液,2017,34(1):28-32.
- [3] 刘晓栋,王宇宾,宋有胜,等.活性泥页岩快速钻井液技术[J].石油钻采工艺,2011,33(2):56-61.
- [4] 袁明进.页岩 1 井钻井液技术[J].油气藏评价与开发,2011,1(4):78-80.
- [5] 张克勤,何纶,安淑芳,等.国外高性能水基钻井液介绍[J].钻井液与完井液,2007,24(3):68-73.
- [6] 李浩.水基成膜钻井液体系的研究与应用[D].四川成都:成都理工大学,2010.
- [7] 孙金生.水基钻井液成膜技术研究[D].四川成都:西南石油大学,2006.
- [8] 丁锐,邱正松,李健鹰.硅酸盐稳定粘土作用机理研究[J].天然气工业,1997,17(1):36-38.
- [9] 王荣杰.硅酸钾聚合醇膜结构封堵型水基钻井液技术及作用机理研究[D].四川成都:西南石油大学,2006.
- [10] 张宇睿,万里平,马晨洮,等.硅酸盐/聚乙烯醇抑制性能研究[J].石油与天然气化工,2013,42(5):506-509.
- [11] 蒋官澄,王金树,宣扬.甲基硅酸钾页岩抑制剂的性能评价与作用机理[J].科学技术与工程,2014,14(8):6-10.
- [12] 龙安厚,孙玉学,杨新斌,等.有机硅钻井液体系及其应用[J].大庆石油学院学报,2002,26(4):28-30.
- [13] 林旭东.有机硅钻井液体系的室内研究及应用[J].油田化学,2004,21(1):5-7.
- [14] 何振奎,李剑,孙中伟,等.有机硅钻井液在河南张店油田的应用[J].钻井液与完井液,2009,26(4):75-77.
- [15] 王好平,吕九琢,连丕勇,等.有机硅钻井液处理剂 MSO 的室内研究[J].油田化学,1986,3(2):69-75.