

硅基材料在钻井液中的应用及研究进展

安莹慧¹, 汪伟², 张毅², 郭明义^{1*}

(1. 吉林大学建设工程学院, 吉林 长春 130026; 2. 中国地质科学院, 北京 100037)

摘要:在钻井工程领域,硅基材料因其出色的物理化学特性展现巨大的应用潜力,尤其在深井、特深井的高温、高压、高盐等恶劣环境下的井下作业中。本文综述了含硅类处理剂的分类及其在钻井液中的研究现状,阐述了由无机硅酸盐、纳米二氧化硅、有机硅、复合硅作为主要成分的硅基处理剂在加强井壁稳定性、控制钻孔恶性漏失以及改善钻井液综合性能等方面的具体应用。同时,本文还探讨了硅基材料在未来油气矿产勘探开发应用中面临的技术挑战和研究方向。这对于进一步优化硅基材料技术,使其应用于复杂地层钻井工程具有重要意义。

关键词:硅基材料;钻井液;多功能材料;钻井工程;特深井;钻井液添加剂

中图分类号:P634.6;TE254 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-9686(2024)04-0064-10

Application and research progress of silicon-based materials in drilling fluid

AN Yinghui¹, WANG Wei², ZHANG Yi², GUO Mingyi^{1*}

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun Jilin 130026, China;

2. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: In the field of drilling engineering, silicon-based materials show great potential for application due to their excellent physicochemical properties, especially in deep and extra-deep wells downhole operations under harsh environments such as high temperature, high pressure, and high salinity. This paper reviews the classification of silicon-containing treatments and their current research status in drilling fluid. The specific applications of silicon-based treatments are described, which consist of inorganic silicates, nano-SiO₂, organosilicon, and hybrid silicate as the main components. These applications include strengthening the stability of the well wall, controlling the malignant leakage of the borehole, and improving the comprehensive performance of drilling fluids. This paper also discusses the technical challenges and research directions faced by silicon-based materials in the future application of oil and gas mineral exploration and development. This is of great significance for further optimizing silicon-based material technology and making it applicable to drilling engineering in complex formations.

Key words: silica-based material; drilling fluid; multifunctional materials; drilling engineering; extra-deep well; drilling fluid additives

0 引言

随着能源勘探开发逐步向深层、超深层、深水及非常规油气资源领域迈进,钻井过程面临更加苛刻的工程条件。在控制恶性漏失、维持井壁稳定、

提高采收率等方面存在诸多技术难题。引入高性能、多功能处理剂,对于确保钻井工程的安全和高效施工至关重要。

硅作为地壳中含量第二丰富的元素,通常以氧

收稿日期:2024-05-09;修回日期:2024-07-04 DOI:10.12143/j.ztgc.2024.04.009

基金项目:国家自然科学基金面上项目(编号:42072338);自然资源部深地科学与探测技术实验室开放课题(编号:Sinoprobe Lab 202220)

第一作者:安莹慧,女,朝鲜族,1998年生,博士研究生,地质工程专业,主要从事复杂钻井流体的研究工作,吉林省长春市朝阳区西民主大街938号,1135568441@qq.com。

通信作者:郭明义,男,汉族,1982年生,教授,地质工程专业,博士,主要从事钻井液流体、钻探工艺等研究工作,吉林省长春市朝阳区西民主大街938号,guomingyi@jlu.edu.cn。

引用格式:安莹慧,汪伟,张毅,等.硅基材料在钻井液中的应用及研究进展[J].钻探工程,2024,51(4):64-73.

AN Yinghui, WANG Wei, ZHANG Yi, et al. Application and research progress of silicon-based materials in drilling fluid[J]. Drilling Engineering, 2024, 51(4): 64-73.

化物或复杂硅酸盐的形式存在于岩石和沙砾中。含硅类化学品因其独特的物理化学性质,广泛应用于建筑材料、航空航天和石油催化等多个行业。20世纪初,硅基材料就曾作为页岩抑制剂取得了良好的应用效果,具有耐高温高盐、强度可控、不易降解、成本低以及对环境友好的特点。这些独特的性能优势引起了钻井工程领域研究者的广泛关注。根据化学成分,硅类处理剂分为无机硅处理剂和有机硅处理剂,其中无机硅处理剂以水溶性硅酸盐和纳米二氧化硅(SiO_2)应用最广,有机硅主要是硅氧烷类材料。硅基材料分类及应用见图1^[1-2]。

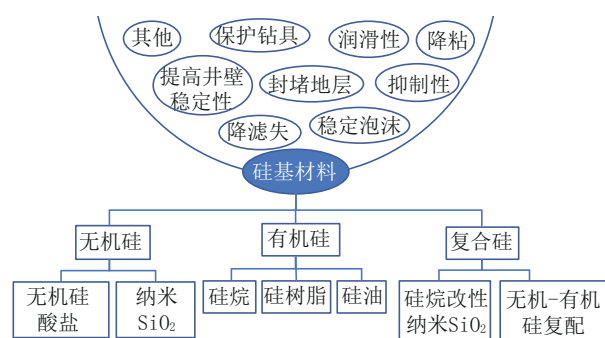


图1 硅基材料的分类及其在钻井液中的应用

Fig.1 Classification of silicon-based materials and their application in drilling fluids

本文系统介绍了目前国内外钻井工程中含硅类钻井液处理剂的分类、研究进展以及相应的作用机理;综述了其在稳定井壁、提高钻井液综合性能等方面的应用,探讨了未来的研究方向及发展趋势。

1 无机硅酸盐类

硅酸盐具有不易燃易爆、成本低、无毒且环境友好的特点,具备显著的健康、安全、环境(HSE)效益。早在1930年代,Vail和Baker等研制了多种硅酸盐钻井液用以抑制页岩水化和稳定井壁,美国《Oil Weekly》杂志曾报道了这些钻井液的成功应用案例。早期典型的硅酸盐钻井液浓度较高(20 wt %~50 wt %),存在流变性难以控制、碱性高、安全性低以及电测解释困难等问题,限制了其发展。到了20世纪末,因显著的HSE优势,硅酸盐再次被应用于多个国家的钻完井液中^[2-3]。

无机硅酸盐材料的反应特性包括金属离子-沉

淀反应、凝胶-聚合反应、水合-脱水反应以及表面电荷改性等。金属离子/沉淀反应和凝胶/聚合反应可以使无机硅酸盐有效的解决在钻井工程及油气田勘探开发中一些复杂问题,其作用机理为:(1)金属离子-沉淀反应:多价金属阳离子可以与硅酸钠反应生成金属硅酸盐沉淀物,在较宽的pH范围内不易溶解;(2)凝胶-聚合反应:pH值<10.5时,开始聚合生成无定形的沉淀或凝胶,由Si-O-Si逐渐形成聚硅酸^[4]。下面从无机硅酸盐在钻井液中的主要作用进行阐述。

1.1 提高井壁稳定性

已有研究表明,硅酸盐钻井液能够有效提高井壁稳定性,主要通过以下方式实现:(1)抑制页岩粘土水化膨胀与分散;(2)形成凝胶与沉淀,封堵地层孔隙和微裂缝;(3)与泥页岩粘土矿物发生反应,生产胶结物;(4)与其他处理剂协同作用稳定井壁。1960年代末,美国Darly等对硅酸盐的防塌性进行了研究,指出硅酸盐稳定页岩的最佳浓度范围为5%~10%^[2]。而丁锐等^[5-6]研究表明,浓度>5%会对钻井液流变性和滤失性产生不利影响,建议加量应控制在2%~5%。此外,他们提出硅酸盐最佳模数范围为2.8~3.2,且在体系中含钾离子时效果最佳。同时,加入无机盐(如KCl、 K_2CO_3 、NaCl)或非离子溶质(如甘油、乙二醇)均可增强硅酸盐体系的防塌能力,现场应用效果显著。

后续研究发现,将硅酸盐与其他材料复配能够显著提高其抑制性。蔡利山等^[7]在硅酸盐中加入烷基葡萄糖苷后,发现体系水活度降低、同时改善了抗高温性能和润滑性。另外,海藻酸钾作为一种天然环保型添加剂,可与硅酸盐复配制备一种有机-无机抑制剂体系,可将粘土膨胀率降低至22.4%,页岩回收率高达90.2%^[8]。

目前,以硅酸盐为基础发展的一系列复合硅酸盐体系,如无机盐-硅酸盐钻井液、聚合物-硅酸盐钻井液、混合金属-硅酸盐钻井液、植物胶-硅酸盐钻井液、硼凝胶-硅酸盐钻井液等,在室内研究和现场应用中均取得了显著效果^[5]。研究表明,通过加入适当的无机盐或聚合物,可以获得耐150℃高温的硅酸盐钻井液体系,其API滤失量<10 mL,高温高压滤失量<20 mL。特别是在巴楚地区康-2井(井深5460 m)和伊拉克米桑Fauqi油井(井段2968~4455 m)等区域,表现出优异的页岩抑制性和

降滤失性能。部分硅酸盐钻井液配方的基本性能 见表1。

表1 部分硅酸盐钻井液配方基本性能^[9-14]
Table 1 Basic properties of partial silicate drilling fluids

配方	体系名称	测试环境	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH值	$AV/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	$PV/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	YP/Pa	FL/mL	FL_{HTHP}/mL	
1	聚合物-硅酸盐 钻井液	室内研究	常温	—	10	54	31	23	4	—
			150℃,16 h	—	10	24	15	9	6.1	20
2	复合硅酸盐钻 井液	室内研究	常温	—	11	107	63	24	3.6	—
			150℃,16 h	—	11	70.5	53	11.5	3	8
3	强抑制性盐水硅 酸盐钻井液	室内研究	常温	1.06~1.6	11~12	12~35	15~25	1~10	3~6	—
			150℃,16 h	1.06~1.6	11~12	24~27	16~21	6~8	7~9.5	≤20
4	强抑制封堵钻 井液	室内研究	常温	1.5	—	45	35	10	2	—
			150℃,16 h	1.5	—	38	30	8	2.8	10.8
5	欠饱和盐水稀 硅酸钻井液	现场应用	5460 m井深	1.78	—	—	75	7.5	3	—
6	BH-KSM强抑 制钻井液	现场应用	2968~4455 m井深	1.22	9.5	—	22	11.5	3.6	—

1.2 降低钻孔漏失,封堵地层

当钻遇裂隙或大量孔隙性地层,出现钻井液恶性漏失时,可以将硅酸盐溶液注入地层,以可控的方式凝胶化,形成不渗透的堵塞物,减少钻井流体流入地层。凝胶时间较长的硅酸盐体系还可堵塞注水井中的高渗透区^[15]。在美国 Chalk 油田钻进白垩系裂缝性油气层时,采用常规聚合物钻井液出现了严重漏失和井涌问题,随后替换成含有混合金属硅酸盐、增粘剂、降滤失剂的钻井液,静切力达到10~40 Pa。该体系通过成胶作用封堵地层裂缝,防止了钻孔漏失,成功保护了储层。在CO₂侵入时,混合金属体系不会发生严重絮凝,粘度和滤失量保持稳定,这一点优于其他钻井液^[5]。

硅酸盐还可以作为固井液激活剂,激发矿渣潜在活性,控制矿渣水化速度并提高固化体强度。碱金属氢氧化物和碱金属硅酸盐复合激活可形成低密度矿渣固井液,解决了单剂激活固化体出现裂纹以及浆体触变性太强的问题,适用于低压易漏地层等非目标层的填充和封堵^[16]。硅酸盐基活性悬浮液可用于封堵井壁,具有高性能、长期化学稳定和良好的注入性。岩心注水实验显示其突破压力可达2.0 MPa^[17]。

此外,针对裂缝性油气藏开采过程中的高漏失问题,一种由聚乙烯醇、硼砂和硅酸钠等材料组成的复合水凝胶可以有效降低漏失率,在60℃下保持

良好的凝胶强度,并在环境盐度12500 mg/L的条件下长期稳定,表现出突出的封堵承压能力^[18]。

1.3 抑制腐蚀,保护钻具

在油气钻井过程中,钻具的腐蚀问题不仅影响钻井效率,还增加了维护成本和安全隐患。为控制钻具的腐蚀毁损,通常需要配备专用的化学防腐剂,但大多数防腐剂存在环境污染且不耐高温的问题。利用可溶性硅酸盐在钻具表面形成非晶硅酸盐膜,可以有效阻断电化学腐蚀的发生,金属表面形成硅酸盐膜的机理见图2。

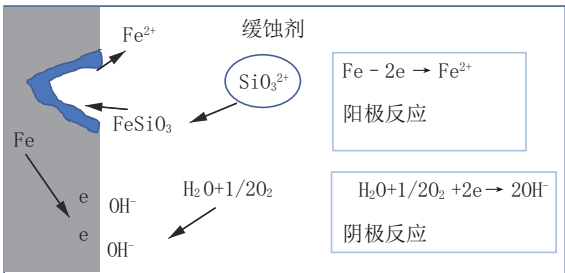


图2 含有溶解氧的盐水溶液中在金属表面形成硅酸盐膜(由文献[20]修改)

Fig.2 Silicate formation on a metal surface in a saline solution with dissolved oxygen(modified from literature [20])

当硅酸盐浓度>1250 mg/L时,对碳钢的防腐效率可以超过92%,并且通过体系内硅酸根阴离子不断修复保护膜,减缓钻井液对膜的侵蚀。1000

mg/L 浓度的硅酸盐溶液其腐蚀速率 $< 2.0 \text{ mil/a}$ ($1.0 \text{ mil} = 0.0254 \text{ mm}$, 下同)^[19-20]。此外,硅酸钠与含磷缓蚀剂混合使用可显著增加缓蚀效果。以 1:3 比例混合硅酸钠与正磷酸盐复配时,腐蚀速率最低可达 1.6 mil/a ^[3],腐蚀标准见表 2。

表 2 腐蚀标准^[19]

Table 2 Corrosion standards

腐蚀因子	低	中	高
腐蚀速率/($\text{mil} \cdot \text{a}^{-1}$)	0~5	5~10	>10

2 纳米二氧化硅

纳米 SiO_2 具有比表面积大、触变性高的特点,能显著增强材料体系的内聚力。其表面含有不同键合状态的活性羟基,具有极强的吸水性和极性,易与多种功能基团发生反应,特别适合进行表面改性。目前常用的纳米 SiO_2 颗粒表面改性方法包括硅烷偶联剂改性法、醇酯改性法和聚合物接枝改性法。

硅烷偶联剂改性法是通过硅烷偶联剂水解生成的硅醇化合物与 SiO_2 表面的羟基基团发生脱水缩合反应,形成 Si-O-Si 键,从而实现了对纳米颗粒表面的改性。醇酯法则是在高温高压条件下,利用脂肪醇与纳米二氧化硅表面的羟基反应,以改善二氧化硅表面的润湿性。聚合物接枝改性法则可以在纳米 SiO_2 表面引入功能化的聚合物,通过共价键或原位单体聚合的方式,实现表面的改性。改性后的纳米 SiO_2 可用作钻井液添加剂,用于改善钻井液的流变性、抑制性、降滤失性、封堵性以及润滑性^[21-22]。

2.1 提高钻井液抑制性

针对页岩的纳米孔隙和微裂缝,纳米 SiO_2 可以有效封堵这些孔隙,抑制页岩水化膨胀,从而提高井壁稳定性。在水基钻井液中加入 10% 纳米 SiO_2 颗粒能显著减少滤失量、从而降低页岩的吸水量、膨胀速率和杨氏模量。然而,在油基钻井液中,纳米 SiO_2 粒子不易分散,导致滤失量增加^[23]。研究表明,Aramendiz 等^[24]采用低浓度的 SiO_2 纳米颗粒 (0.5wt%) 与 0.25wt% 石墨烯纳米片复合,在常温和高温条件下均显示明显降滤失效果。

未改性的纳米 SiO_2 主要表现为有限的物理堵塞作用,而改性后的纳米 SiO_2 则能够实现化学抑制和物理堵塞双重作用。例如,将超支化聚乙烯胺

接枝到纳米 SiO_2 颗粒表面后,聚合物能够通过静电作用和氢键强烈吸附在粘土表面,使纳米颗粒能够更有效地填充页岩地层微孔。此外,对纳米 SiO_2 疏水改性能够有效地阻止孔隙压力的传递,封闭页岩的孔隙^[25-26]。

苏俊霖等^[27]、Tawfik 等^[28]、Zhou 等^[29]采用硅烷偶联剂改性纳米 SiO_2 的方法,分别制备了复合乳液成膜剂、纳米复合材料、堵漏剂。这些改性剂能有效抑制页岩的膨胀,其中堵漏剂形成的网状或膜状结构能够充填纳米孔和裂缝,从而改善泥饼质量。详细的改性机理可参见图 3(a)。

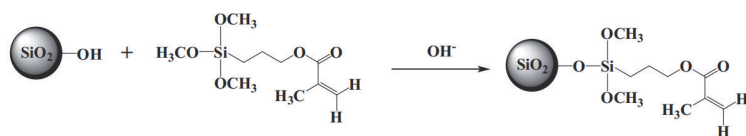
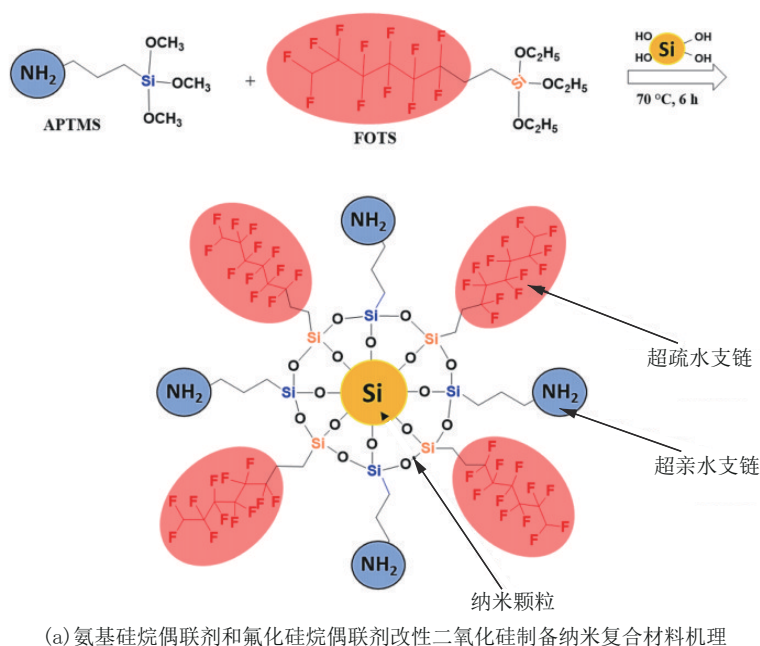
2.2 降低钻井液滤失量

目前,降低滤失量是纳米 SiO_2 在钻井液中的主要作用之一。纳米 SiO_2 通过填充钻井液中固相颗粒堆积的孔隙,能够形成更加致密的泥饼,从而降低向地层漏失^[22]。一种含有酰胺基、磺酸基等多种功能基团的改性纳米 SiO_2 降滤失剂,具有耐高温、强抗盐抗钙的性能,在 220°C 高温老化后仍能保持低滤失量,且滤饼薄而致密,其微观结构没有可见的褶皱或孔隙。将该降滤失剂添加到淡水泥浆中,其 API 滤失量可低至 13.25 mL ^[30-31]。

采用丙烯酰胺、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对 SiO_2 纳米粒子进行改性,可制备一种抗盐抗高温降滤失剂,其合成机理见图 3(b)。在膨润土基浆中添加后,体系表现出优异的耐盐性、流变性和降滤失性。当添加量为 3.0 wt% 时,钻井液在 150°C 老化前后的 API 滤失量分别为 4.8 mL 和 4.6 mL ,相比未添加时减少了约 50%。此外,在水基钻井液中,添加疏水性 SiO_2 能够改善其粘度、增强剪切力、稳定胶体结构并形成疏水屏障,从而有效减少滤失量。相反,亲水性 SiO_2 在体系中易发生团聚,导致滤失后形成大量沉积物,增加渗透通道,进而增加滤失量^[32-33]。

2.3 调节钻井液流变性

合适的流变参数对钻井液携带岩屑至关重要。利用改性纳米 SiO_2 可以制备耐高温油包水型反相乳液,通过调节纳米粒子的性质和含量来改善钻井液流变性能。将生物聚合物和纳米 SiO_2 结合的制备钻井液不仅能够增强流变性,还能改善润滑性和降滤失量。改性纳米颗粒与聚合物之间缠结使得其相比传统配方具有更高的动切力,有助于携带岩屑。另外,将 SiO_2 与氧化铁结合的制备纳米颗粒添

图3 纳米SiO₂颗粒改性机理^[28,32]Fig.3 Modification mechanism of nano-SiO₂ particles

加至水基钻井液体系中,可以显著改善其流变性能。在浓度 >0.2 wt% 时效果最优,能够保证较高的运移指数,提高携带岩屑的效率,满足钻井工程要求^[34-36]。

Li等^[33]测量了亲水性和疏水性纳米SiO₂对钻井液流变性能的影响,分别在含有羧甲基纤维素钠、腐植酸钾、磺化酚醛树脂和白色沥青四种不同水基钻井液中进行了相容性测试。结果显示,在室温和150℃下,这两种纳米颗粒均能增稠和增加剪切力。随着纳米SiO₂浓度的增加,钻井液的粘度和动切力也相应提高。与亲水性纳米SiO₂相比,疏水性SiO₂对流变性能的改善效果更为显著。

2.4 其他作用

改性纳米SiO₂具有高热稳定性和强刚性,能在钻具与井壁之间形成润滑膜,有效降低摩擦阻和减少扭矩。毛惠等^[37]通过将丙烯酰胺、马来酸酐和N,N-二甲基丙烯酰胺合成的三元共聚物与纳米SiO₂结合,研制出一种具有“核壳”结构的新型微纳米钻井液添加剂,显著增强了钻井液的耐温性、抑制性

和润滑性能。在0.5%加量时,其极压润滑系数降低率达93.4%。将SiO₂、TiO₂和Al₂O₃三种纳米颗粒添加到钻井液中,结果显示纳米SiO₂对钻井液润滑性能的改善效果最为显著。添加0.4%的纳米SiO₂后,钻井液摩擦系数最低,降低率达到32%^[38]。

由氟化SiO₂颗粒(F-SiO₂)热压制备的一种有机-无机复合薄膜,表现出优异的耐磨性、超疏水性和减阻性。随着F-SiO₂含量的增加,复合薄膜呈现出不同的层次结构,水接触角逐渐增大,最大可达168°。研究表明,将此类纳米SiO₂膜与聚合物结合,可制备出用于油气钻井钻具的高防腐涂层,显著改善钻具的机械性能及耐久性^[39-40]。

3 有机硅类

有机硅是一种高度精炼的化学品,经由沙子或石英经过复杂的化学加工工程制得,具有独特的物理和化学性质。它始于1943年的商业化过程,经历了数量、产品类型和应用领域的惊人增长。有机硅因其同时具备有机物和无机物的特性,在电子电

气、石油工程、建筑和医疗等各个行业广泛应用^[41-42]。

3.1 提高钻井液抑制性

深井、超深井及复杂易垮塌地层钻进对水基钻井液提出了更高的要求。有机硅因其耐高温、环保无毒、稳定性强等特性,在钻井工程中具有极大的应用潜力。同时可以改性接枝纳米 SiO_2 封堵页岩从而降低滤失。常用的有机硅抑制剂是通过硅烷偶联剂对含胺基抑制剂进行改性制得,能提高胺类抑制剂的高温吸附性。此外,水溶性的甲基硅酸钠、甲基硅酸钾中的甲基硅酸根能够直接吸附在粘土表面,单独作为抑制剂^[43]。有机硅腐植酸盐不仅可作为页岩抑制剂,还能降低粘切、控制滤失、改善钻井液的耐温性和造壁性,其作用效果与体系中粘土矿物的种类、含量及分散状态有关。同时,有机硅腐植酸盐不易发生变质,并且与聚合物具有良好的配伍性^[44]。

21世纪初,孙金声团队^[45-46]深入了水基钻井液成膜技术,研制了一系列新型耐高温有机硅酸盐抑制剂,其抑制泥页岩水化膨胀能力优于传统钻井液体系。有机硅中硅氧四面体结构可与井壁上的硅酸盐、硅氧化合物结合,形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 链化合物,在井壁上形成封固壳。在最新研究中,通过使用2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、二甲基二烯丙基氯化铵和二甲氧基甲基乙烯基硅烷改性纤维素,制备了一种具有抑制天然气水合物分解和降低滤失量特性的双效处理剂。该处理剂在淡水和盐水基浆中均表现出良好的效果,具有优良的热稳定性和低温流变性^[47]。

Ban等^[48]采用丙烯酰胺、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲基氯化铵和N-乙烯基吡咯烷酮作为单体,合成了一种页岩抑制剂。添加2.0 wt%,钻井液API滤失量仅为7.8 mL。其硅氧烷基团在水溶液中水解生成 $-\text{Si}-\text{OH}$ 键,可与粘土表面的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 键发生反应,形成化学吸附,促进粘土颗粒在钻井液中分散。同时,抑制剂吸附在膨润土表面形成疏水膜,抑制其水化膨胀。此外,硅烷改性磺化木质素作为一种可生物降解页岩抑制剂,其分子链中的苯基能进一步提高粘土颗粒表面的耐温性并降低亲水性^[49]。

3.2 降低钻井液的粘度

21世纪末,我国广泛使用的有机硅降粘剂

OSAM和OSAM-K是由适当聚合度的甲基硅醇与腐殖酸在铝盐催化下缩聚而成。这种降粘剂既具有有机硅处理剂的高温稳定性和抑制性,又具备腐殖酸类处理剂的降粘和降滤失作用,成功弥补了两者的不足。现场应用表明,其降粘切能力优于聚磺腐殖酸和腐殖酸钾^[50]。

传统有机硅降粘剂主要是单甲基有机硅低聚物,虽能降粘,但无法满足高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的需求。甲基硅聚合物在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始被氧化,粘度上升形成凝胶。尽管引入苯基、有机钛、有机铈等可一定程度提高其耐温性,但因甲基含量少且在高pH值条件下易氧化,效果不佳。随着技术发展,通过反应生成基础液并加入膨润土和腐殖酸,在 $150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下制得的硅氟降粘剂具有宽广的使用范围,降粘率高、抗高温、抗盐、抗镁钙等优点,可提高机械转速和维护周期,且无毒无污染,成为理想的钻井液降粘剂^[51]。使用丙烯酸十八酯(SA)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)等原材料合成的三元共聚物油性降粘剂,展现出优异的降粘效率。在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,降粘剂加量为 500 mg/L 时,可以达到90%的降粘效率。当体系含水量较低时,降粘效果更为显著。在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下,该降粘剂能维持16 h的高降粘率(80%)^[52]。

3.3 增强钻井液泡沫稳定性

1970年代,石油工程师学会(AIME)特别强调了有机硅材料在石油钻采过程中可作为泡沫稳定剂的潜力。1983年,美国道康宁(Dow Corning)公司的Peter G. Pape基于聚二甲基硅氧烷(PDMS)及消泡理论,研究了有机硅独有的性质和物理化学性质,如低表面张力、温度影响小、剪切稳定性、相对惰性、无毒和环保等。因此有机硅在石油钻探、采油和加工领域得到了广泛应用^[42]。国内针对钻井液在气田中的发泡问题,从发泡原因和机理出发,油田公司以实现了有机硅乳液型消泡剂的工业化生产。该产品的密度恢复率为98.6%,抑泡密度恢复率为99.08%^[53]。该有机硅消泡剂以二甲基硅油、疏水气相二氧化硅和甲基乙烯基硅树脂组成的硅膏为主要成分,并添加乳化剂和增稠剂,通过乳化剪切制得。其中,二甲基硅油的粘度与抑泡性成正比,与消泡性成反比。与同类型消泡剂相比,有机硅消泡剂抑泡时间增加了 $600\sim 730\text{ s}$,消泡时间减少了 $30\sim 43\text{ s}$ ^[54]。

3.4 极地低温钻井液

在极地冰层钻进过程中,钻井液要满足非水溶性、性质稳定、环境友好等要求。密度范围一般为 $0.8\sim 0.925\text{ g/cm}^3$ 、粘度范围为 $10\sim 15\text{ mm}^2/\text{s}$ 、体系凝固点应低于 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 。俄罗斯学者 Talalay^[55-56]曾将硅油作为潜在的安全环保型极地冰层钻井液。低分子量二甲硅氧烷(DSO)具有粘温系数小、耐低温的优点,其密度适用于平衡冰层压力,粘度适合泵的输送、钻进和锚固作业。DSO对冰、金属及大多数材料具有惰性,并且具有高挥发性。基于上述特性,研究表明DSO可作为深冰钻井液的潜力。然而,甲基硅油的价格比普通低温钻井液高 $5\sim 10$ 倍,限制了其在极地钻井的使用。为降低经济成本,可以考虑将其与其他低温钻井液复配使用。

4 复合硅材料

无机硅酸盐、纳米 SiO_2 和有机硅材料都具备其独特的理化性能。为了将它们有机结合、协同增效,扩大在钻井领域的应用,许多研究学者展开了一系列具有意义的研究工作。例如,在硅酸盐钻井

液体系中加入纳米 SiO_2 ,复配使用无机硅酸盐与有机硅酸盐,以及有机硅改性纳米 SiO_2 的应用研究等。硅烷改性纳米 SiO_2 研究较多,已在前文详细介绍,在此不再赘述。

杜辉等^[57]以甲基硅酸钠和无机硅酸钠为硅源,辅以磷酸和缓释酸,研制了一种可延迟胶凝的复合堵漏剂。其中,甲基硅酸钠可以延长成胶时间,改善凝胶韧性、弹性和强度,磷酸和缓释酸作为pH值调节剂,缓慢释放 H^+ 从而延缓胶凝。

近年来,Li等^[58-59]利用硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂、甲基硅酸钾以及有机硅烷等研制了一系列具有特殊性能的水基钻井液处理剂。取得了阶段性成果:(1)复配的无机硅酸盐和有机硅酸盐体系,展现了优异的耐温性和抑制性,在高温高压条件下能够在页岩表面形成致密的结晶膜结构,同时能够显著提高钻井液的流变性和降滤失性;(2)利用可溶性硅酸盐和有机硅烷研制了具有特殊结构的纳米乳液,展现了优异的高温抑制性和成膜特性,同时可调控页岩表面的润湿性、提高岩石强度。在纳米乳液中,页岩表面疏水膜的形成过程见图4。

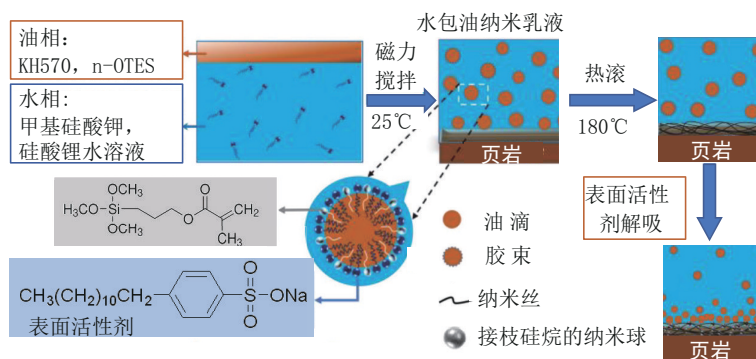


图4 纳米乳液中页岩表面疏水膜的形成过程(由文献[59]修改)

Fig.4 Schematics of the formation processes of the hydrophobic film on shale surfaces in the nanoemulsion (modified from literature [59])

5 结论与建议

现有研究表明,硅酸盐钻井液因其突出的健康、安全和环保(HSE)效益,已得到了广泛的研究。同时,有机硅材料优异的热稳定性和独特的表面活性,在改性钻井液中的各类添加剂方面起到了重要作用,能够有效地增强钻井液的性能。有机硅材料类型丰富,其多功能性能尚未被完全开发。此外,纳米 SiO_2 不仅能够有效提高钻井液的各项性能指

标,如流变性、稳定性和润滑性,还能增强油井水泥强度和稳定性,成为油井钻探和水泥固井中重要的添加剂^[60-61]。然而目前大部分改性纳米 SiO_2 成本较高,无法实现产业化的生产,推广受限。

硅基材料作为钻井工程中的添加剂今后的发展方向为:

(1)有机硅的功能化改性:有机硅结构中的有机基团(氨基、羧基、羟基、烷基、苯基、乙二醇等)具

有独特的反应特性和表面活性,有利于满足复杂钻井需求的功能化。未来应进一步研究有机硅及其衍生物,扩大材料类型及应用范围。

(2)多功能复合硅处理剂的开发:结合不同硅基材料优点,可以形成高效的多功能复合硅处理剂,以适用于各种复杂地层环境。通过提高无机硅酸盐的反应可控性和降低改性纳米颗粒的成本,同时结合有机硅的多功能反应特性,进一步拓展硅基材料的应用潜力。

(3)材料配伍性的优化:通过优化配方和工艺,确保不同硅基处理剂在复合使用时能够协同工作,最大限度地发挥其功能。通过科学设计和配方优化,可以提高处理剂的整体利用效率。

(4)智能化硅基材料的研发:制备具有自修复、环境条件响应等特性的智能化硅基材料,进行技术创新和工艺改进。

通过研究基础理论、研发新材料以及完善评价方法,硅基材料在钻井工程中的应用前景将更加广阔,为能源的高效、安全开采提供有力支持。

参考文献(References):

- [1] 翟文亚,汪庐山,靳彦欣,等.含硅类堵剂研究进展及发展趋势[J].油田化学,2015,32(3):440-443.
ZHAI Wenya, WANG Lushan, JIN Yanxin, et al. Research progress and development tendency of silicon-based plugging agent[J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(3):440-443.
- [2] 梁大川.硅酸盐钻井液稳定井壁机理分析[J].西南石油大学学报(自然科学版),1998(2):53-56.
LIANG Dachuan. Borehole stability mechanism of silicate-based drilling fluids[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 1998(2):53-56.
- [3] 杨中锋,赵颖,汪倩,等.硅酸盐在钻完井液中的应用与研究进展[J].石油化工应用,2022,41(11):8-13.
YANG Zhongfeng, ZHAO Ying, WANG Qian, et al. Application and research progress of silicate in drilling and completion fluids[J]. Petrochemical Industry Application, 2022, 41(11):8-13.
- [4] Liu S, Ott William K. Sodium silicate applications in oil, gas & geothermal well operations (Review) [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 195:107693.
- [5] 丁锐,丁铸.硅酸盐钻井液技术现状和发展趋势[J].石油钻探技术,1998(3):16-19.
DING Rui, DING Zhu. Status and development of silicate drilling fluid[J]. Petroleum Drilling Techniques, 1998(3):16-19.
- [6] 丁锐,李健鹰.稀硅酸盐钻井液防塌性能的影响因素[J].石油学报,1999(4):101-104,8.
DING Rui, LI Jianying. Factors on the hole stabilizing property of diluted silicate drilling fluids[J]. Acta Petrolei Sinica, 1999(4):101-104,8.
- [7] 蔡利山,赵素丽.硅酸盐-烷基葡萄糖苷钻井液的研究与评价[J].钻井液与完井液,2004,21(2):25-28,64.
CAI Lishan, ZHAO Suli. Study and evaluation of silicate-alkyl polyglucoside drilling fluids [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2004, 21(2):25-28, 64.
- [8] Wei Z J, Wang M S, Guo M Y, et al. Synergistic effects of potassium alginate and silicates co-inhibition performance in shale hydration[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 393:123538.
- [9] 袁春,孙金声,王平全,等.抗高温成膜降滤失剂CMJ-1的研制及其性能[J].石油钻探技术,2004,32(2):30-32.
YUAN Chun, SUN Jinsheng, WANG Pingquan, et al. Development of CMJ-1-a high temperature film-forming fluid loss additive and the properties [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2004, 32(2):30-32.
- [10] 秦永和.硅酸盐钻井液防塌机理研究与应用[J].中国石油大学学报(自然科学版),2007,31(3):67-71.
QIN Yonghe. Anti-sloughing mechanism and application of silicate drilling fluid [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(3):67-71.
- [11] 罗远儒,陈勉,金衍,等.强抑制性硅磺聚合物钻井液体系研究[J].断块油气田,2012,19(4):537-540.
LUO Yuanru, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Silicate-sulfonate polymer drilling fluid system with strong inhibition [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2012, 19(4):537-540.
- [12] 张坤,刘南清,王强,等.强抑制封堵钻井液体系研究及应用[J].石油钻采工艺,2017,39(5):580-583.
ZHANG Kun, LIU Nanqing, WANG Qiang, et al. Research and application of drilling fluid with strong inhibition and sealing capacity [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2017, 39(5):580-583.
- [13] 钱殿存,孙明波,杜素珍,等.深层盐膏层钻井液技术研究与应用[J].钻采工艺,2001,24(6):66-70.
QIAN Diancun, SUN Mingbo, DU Suzhen, et al. Research and application of the drilling fluid technology for evaporite beds [J]. Drilling & Production Technology, 2001, 24(6):66-70.
- [14] 陈建新,赵振书,李广环,等.伊拉克米桑Fauqi油田水平井造斜段钻井液技术[J].钻井液与完井液,2017,34(2):70-74.
CHEN Jianxin, ZHAO Zhenshu, LI Guanghuan, et al. Drilling fluid technology for angle build section of horizontal wells in Iraq Missan Fauqi Oilfield [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(2):70-74.
- [15] John K., Borchardt. In-situ gelation of silicates in drilling, well completion and oil production [J]. Colloids and Surfaces, 1992, 63(1):189-199.
- [16] 刘璐,李明,郭小阳.一种新型低密度矿渣固井液[J].钻井液与完井液,2016,33(6):68-72.
LIU Lu, LI Ming, GUO Xiaoyang. A new low density slag cementing slurry [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(6):68-72.
- [17] Fleury M, Sissmann O, Brosse E, et al. A silicate based process for plugging the near well bore formation [J]. Energy Procedia, 2017, 114(1):4172-4187.
- [18] Jiang Q, Xu P, Xu J, et al. Preparation and evaluation of composite hydrogel for reducing the leakage rate of lost circulation

- [J]. *Polymers*, 2023, 15(21):4218.
- [19] 徐丽霞,段志刚,李军,等.使用硅酸盐钻井液减缓金属腐蚀[J].*国外油田工程*, 2008, 24(6):37-39.
- XU Lixia, DUAN Zhigang, LI Jun, et al. Use of silicate-based drilling fluids to mitigate metal corrosion[J]. *Overseas Oilfield Engineering*, 2008, 24(6):37-39.
- [20] Fernando B Mainier, Anne A. M. Figueiredo, Alan Eduardo R. de Freitas, et al. The use of sodium silicate as a corrosion inhibitor in a saline drilling fluid: A nonaggressive option to the environment[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2016, 7(13):2025-2029, 2032-2035.
- [21] 朱庆帅,项羽,张代维,等.纳米二氧化硅及其复合材料用作页岩稳定剂的研究进展[J].*辽宁化工*, 2023, 52(12):1822-1825, 1829.
- ZHU Qingshuai, XIANG Yu, ZHANG Daiwei, et al. Research progress in nano silica and its composite materials as shale stabilizer[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2023, 52(12):1822-1825, 1829.
- [22] 郭森,杨广彬,张玉娟,等.纳米SiO₂在钻井液中的应用研究进展[J].*化学研究*, 2020, 31(4):283-289, 377.
- GUO Miao, YANG Guangbin, ZHANG Yujuan, et al. Research progress in application of nano-SiO₂ in drilling fluid[J]. *Chemical Research*, 2020, 31(4):283-289, 377.
- [23] Kang Y, She J, Zhang H, et al. Strengthening shale wellbore with silica nanoparticles drilling fluid[J]. *Petroleum*, 2016, 2(2):189-195.
- [24] Aramendiz J, Imqam A. Water-based drilling fluid formulation using silica and graphene nanoparticles for unconventional shale applications[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2019, 179:742-749.
- [25] Zhong H, Gao Xin, Zhang X, et al. Improving the shale stability with nano-silica grafted with hyperbranched polyethyleneimine in water-based drilling fluid (Article)[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83:103624.
- [26] Xu J, Qiu Z, Zhao X, et al. Hydrophobic modified polymer based silica nanocomposite for improving shale stability in water-based drilling fluids [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 153:325-330.
- [27] 苏俊霖,蒲晓林,任茂,等.钻井液用有机/无机纳米复合乳液成膜剂研究[J].*油田化学*, 2011, 28(3):237-240.
- SU Junlin, PU Xiaolin, REN Mao, et al. Research on organic/inorganic nano-composite emulsion used as film forming agent of water-based drilling fluid [J]. *Oilfield Chemistry*, 2011, 28(3):237-240.
- [28] SalehTawfik A, Mulya Muhammad Nur, SatriaMauliady, et al. Synthesis of novel hydrophobic nanocomposite-modified silica as efficient shale inhibitor in fuel industry[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 38:102837.
- [29] Zhou Y, Li Z, Qu L, et al. Nanoparticles and polymers complexes as a harmless shale plugging inhibitor for ocean water-based drilling fluids [J]. *Ocean Engineering*, 2023, 286(1):115563.
- [30] 苏俊霖,蒲晓林,任茂,等.高温无机/有机复合纳米降滤失剂NFL-1研究[J].*钻采工艺*, 2012, 35(3):75-77.
- SU Junlin, PU Xiaolin, REN Mao, et al. Research on high-temperature inorganic/organic composite nano-filtration loss reduction agent NFL-1 [J]. *Drilling & Production Technology*, 2012, 35(3):75-77.
- [31] Li D, Pang S, Xuan Y, et al. Nano-grafted acrylamide copolymer as an anti-temperature and anti-calcium fluid loss agent for water-based drilling fluids[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(10):7213-7220.
- [32] Li Q, Luo X, Yu X, et al. Synthesis and performance evaluation of a micron-size silica-reinforced polymer microsphere as a fluid loss agents [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 130:243-254.
- [33] Li X, Wang K, Lu Y, et al. Compatibility and efficiency of hydrophilic/hydrophobic nano silica as rheological modifiers and fluid loss reducers in water-based drilling fluids[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 234:212628.
- [34] Dargahi-Zaboli M, Sahraei E, Pourabbas B. Hydrophobic silica nanoparticle-stabilized invert emulsion as drilling fluid for deep drilling[J]. *Petroleum Science*, 2017, 14(1):105-115.
- [35] Al-yasiri M, Awad A, Pervais S, et al. Influence of silica nanoparticles on the functionality of water-based drilling fluids [J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2019, 179:504-512.
- [36] Lalji Shaine Mohammadali, Ali Syed Imran, Lashari Zeeshan Ali. Synthesized silica-coated iron oxide nanoparticles and its application as rheology modifier in water-based drilling fluid[J]. *Chemical Papers*, 2024, 78(5):3355-3365.
- [37] 毛惠,邱正松,付建国,等.聚合物基纳米SiO₂的制备及钻井液性能[J].*中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(7):2564-2570.
- MAO Hui, QIU Zhengsong, FU Jianguo, et al. Synthesis and drilling fluid performance of polymer based nano-silica composite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2015, 46(7):2564-2570.
- [38] 陈朝然,刘宝昌,刘时琦.纳米氧化物颗粒对水基钻井液润滑性能影响的试验研究[J].*探矿工程(岩土钻掘工程)*, 2016, 43(3):27-32.
- CHEN Zhaoran, LIU Baochang, LIU Shiqi. Effect of nano oxide particles addition on lubricating properties of water-based drilling fluid [J]. *Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling)*, 2016, 43(3):27-32.
- [39] Liu Y, Liu J, Tian Y, et al. Robust organic-inorganic composite films with multifunctional properties of super hydrophobicity, self-healing, and drag reduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11):4468-4478.
- [40] Avinash Kumar, Vishal Mishra, Sushant Negi. A systematic review on polymer-based super hydrophobic coating for preventing biofouling menace[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2023, 20(5):1499-1512.
- [41] 吴森纪.有机硅及其应用[M].北京:科学技术文献出版社, 1990.
- WU Senji. *Organosilicon and Its Application*[M]. Beijing: Scientific and Technical Documentation Press, 1990.
- [42] Pape Peter G. Silicones: Unique chemicals for petroleum processing[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1983, 35(6):1197-1204.

- [43] 张松林,周书胜,吴娇,等.国内有机硅抑制剂的研究与进展[J].辽宁化工,2022,51(2):255-257.
ZHANG Songlin, ZHOU Shusheng, WU Jiao, et al. Research and development of organic silicon inhibitors in China [J]. Liaoning Chemical Industry, 2022, 51(2): 255-257.
- [44] 刘子龙,万正喜.聚合物-有机硅腐植酸钻井液应用研究[J].油田化学,1990(3):211-215.
LIU Zilong, WAN Zhengxi. Application of polymer-organosilicon humic acid drilling fluid [J]. Oilfield Chemistry, 1990(3): 211-215.
- [45] 孙金声,汪世国,张毅,等.水基钻井液成膜技术研究[J].钻井液与完井液,2003,20(6):9-13,72.
SUN Jinsheng, WANG Shiguo, ZHANG Yi, et al. Study on membrane generating technology of water-based drilling fluids [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2003, 20(6): 9-13, 72.
- [46] Sun J S, Fan Z, LÜ K H, et al. A novel film-forming silicone polymer as shale inhibitor for water-based drilling fluids [J]. E-polymers, 2019, 19(1): 574-578.
- [47] 王金堂,徐嘉崎,廖波,等.海域天然气水合物钻井液用多功能处理剂制备与性能评价[J].钻探工程,2023,50(6):11-17.
WANG Jintang, XÜ Jiaqi, LIAO Bo, et al. Preparation and properties evaluation of multifunctional drilling fluid additive for marine natural gas hydrate [J]. Drilling Engineering, 2023, 50(6): 11-17.
- [48] Ban G, Xu J, Zeng J, et al. Performance and mechanism of new silicone polymer as filtrate reducer with inhibitory effect for water-based drilling fluid [J]. Engineering Research Express, 2022, 4(2): 025030.
- [49] Su J L, Liu M Q, Lin L, et al. Sulfonated lignin modified with silane coupling agent as biodegradable shale inhibitor in water-based drilling fluid [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109618.
- [50] 张高波,王善举,史沛谦.我国钻井液用降粘剂的研究应用现状[J].油田化学,2000,17(1):78-82.
ZHANG Gaobo, WANG Shanju, SHI Peiqian. Researches and applications of viscosity reducers for drilling fluids in China [J]. Oilfield Chemistry, 2000, 17(1): 78-82.
- [51] 鲍允纪,李芬芬,张文郁.硅氟类降粘剂的降粘机理及应用[J].有机氟工业,2010(4):42-45.
BAO Yunji, LI Fenfen, ZHANG Wenyu. Viscosity reduction mechanism and application of silicofluorine-based viscosity reducing agents [J]. Organo-Fluorine Industry, 2010(4): 42-45.
- [52] 陈小凯.油溶性降粘剂SA/MMA/VTEO共聚物的合成与性能评价[J].化学工程师,2016,30(7):37-40,24.
CHEN Xiaokai. Preparation and laboratory evaluation of copolymer of oil-soluble viscosity reducer SA/MMA/VTEO [J]. Chemical Engineer, 2016, 30(7): 37-40, 24.
- [53] 吕鑫,景艳,岳湘安.高效有机硅消泡剂的制备[J].精细化工,2005,22(9):688-690.
LÜ Xin, JING Yan, YUE Xiang'an. Preparation of silicone defoaming agent [J]. Fine Chemicals, 2005, 22(9): 688-690.
- [54] 黎方潜,杨世极,陆强,等.高效有机硅消泡剂的制备及性能评价[J].电力科技与环保,2016,32(6):1-4.
LI Fangqian, YANG Shiji, LU Qiang, et al. Preparation and evaluation of high efficient organosilicon defoamer [J]. Electric Power Environmental Protection, 2016, 32(6): 1-4.
- [55] Talalay P. G. Dimethyl siloxane oils as an alternative borehole fluid [J]. Annals of Glaciology, 2009, 47: 82-88.
- [56] 韩俊杰,韩丽丽,徐会文,等.极地冰层取心钻进超低温钻井液理论与试验研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2013,40(6):23-26.
HAN Junjie, HAN Lili, XU Huiwen, et al. Theoretical and experimental research on the ultra-low temperature drilling fluids for the polar ice coring drilling [J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2013, 40(6): 23-26.
- [57] 杜辉,冯志强,孔瑛,等.一种延迟凝胶硅酸类堵水剂的研究[J].油田化学,2012,29(1):29-32.
DU Hui, FENG Zhiqiang, KONG Ying, et al. Study on delayed gelating silicate-based plugging agent [J]. Oilfield Chemistry, 2012, 29(1): 29-32.
- [58] Li Y, Cao P, Guo M, et al. A novel oil-in-water nanoemulsion as a high-temperature plugging agent for wellbore wettability alteration and strengthening [J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 384: 122273.
- [59] Li Y, Cao P, Guo M, et al. In situ shale wettability regulation using sophisticated nanoemulsion to maintain wellbore stability in deep well drilling [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2022, 38(41): 12539-12550.
- [60] 蒋国盛,郑少军,代天,等.纳米二氧化硅在固井水泥浆中的应用研究进展[J].钻探工程,2021,48(1):68-74.
JIANG Guosheng, ZHENG Shaojun, DAI Tian, et al. Research status of nano-silica application in well cementing slurry [J]. Drilling Engineering, 2021, 48(1): 68-74.
- [61] 何鑫,王胜,张统得,等.高温纳米复合水泥的试验研究[J].钻探工程,2021,48(S1):227-232.
HE Xin, WANG Sheng, ZHANG Tongde, et al. Experimental study on high temperature nano composite cement [J]. Drilling Engineering, 2021, 48(S1): 227-232.

(编辑 王文)