

TG无粘土冲洗液交联反应及 降失水防塌护壁机理

隆 威 曾祥熹

(中南工业大学)

文中讨论了TG无粘土冲洗液交联反应与降失水防塌机理,并介绍了证明TG交联的几种方法及其护壁能力。

关键词: 交联反应; 降失水; TG无粘土冲洗液



钻探技术

TG无粘土冲洗液是一种性能优良的新型钻井液,目前已普遍推广使用,下面探讨其交联反应机理及降失水防塌护壁机理。

TG无粘土冲洗液的

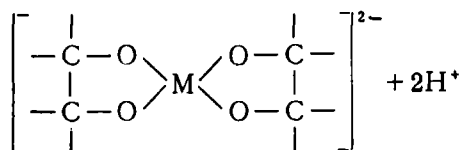
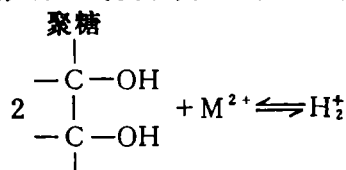
交联反应机理

TG无粘土冲洗液是用TG(田菁)胶及相应的化学交联剂配制而成的高分子交联体系。TG胶的主要成分是半乳甘露聚糖,其分子链富含独立羟基。这些羟基上的氢在碱性条件下易被高价金属离子所取代,进行络合交联反应,改变TG胶的化学结构,生成空间网状结构的TG胶金属螯合物,从而改变其物理、化学性能,如粘度可提高数10倍。

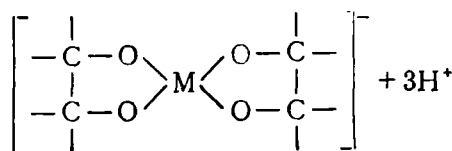
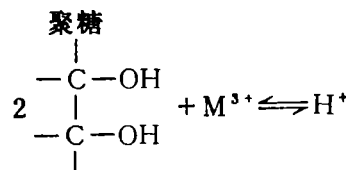
TG胶能与许多二价以上的金属离子进行交联反应。下面就TG无粘土冲洗液交联反应常用的二价金属离子(M^{2+})和三价金属离子(M^{3+})化合物作交联剂时的交联反应机理进行分析探讨。

所选用的交联剂都能溶于水,以水合离

子形式存在,其配位数一般为4,少数为6。由络合物化学的空间位阻效应理论可知^[1],配位体分子(此时为TG胶分子)越大,在中心离子周围就越难生成高配位体络合物。因TG胶属于大分子结构,所以它与交联离子形成6配位体络合物的可能性很小,大多以4配位体形式存在,由此可推出TG胶大分子与交联离子的交联反应式:



或



反应的pH效应证实了上述反应方程式。由反应式可知, 交联反应后, 因金属离子取代一部分 H^+ 而使反应物中 H^+ 浓度增大, pH值降低, 分析结果见表1。

溶液的pH效应

表 1

样 品	浓度(ppm)	pH值
M^{2+} 交联剂	500	6.62
TG胶溶液	5000	6.81
TG胶 + M^{2+} 交联剂	5000 + 500	5.80

注: 测试温度25°C(下同); 测试仪器为pH5-3型酸度计。

此外, 现代的分析试验, 也进一步证实了上述反应机理。

1. 电渗析离子浓度分析

向TG胶溶液中加入一定量的交联金属离子(M^{2+})后, 若二者反应生成络合交联物, 则整个体系中 M^{2+} 离子浓度就会降低; 反之, 就不会发生变化。为此, 我们采用电渗析液来分析反应前后交联体系中 M^{2+} 离子浓度的变化。电渗析仪由电极、半透阳膜和半透阴膜组成, 半透阳膜只能透过阳离子而不能透过分子。在电场的作用下, 让TG胶

TG交联液及其电渗析液中 M^{2+} 离子浓度 表 2

样品	浓度(ppm)	阳离子名称	阳离子浓度(mg/L)	%
TG交联液	2000	M^{2+}	23.985	100
TG交联液 的电渗析液	—	M^{2+}	0.180	0.75

注: 测试仪器为402型原子吸收光谱仪。

交联体系中未交联的游离态 M^{2+} 离子从阳膜中渗透出来或成为电渗析液, 再用原子吸收光谱分析电渗析液中 M^{2+} 离子浓度, 结果见表2。

反应后, 交联体系中未反应的 M^{2+} 离子含量仅为反应前的0.75%, 证明绝大部分 M^{2+} 交联离子都与TG胶分子作用, 生成交联大分子。

2. 红外光谱分析

用红外光谱分析高聚物的基团和结构^[2], 图1及图2分别为TG胶溶液和TG- M^{2+} 交联液的红外光谱图。

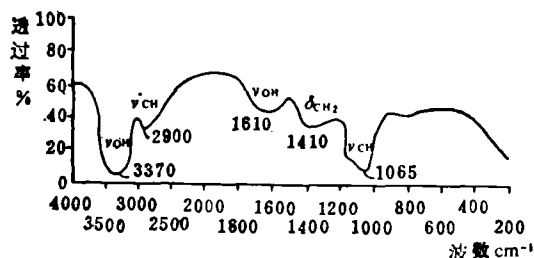


图 1 田菁胶的红外光谱图

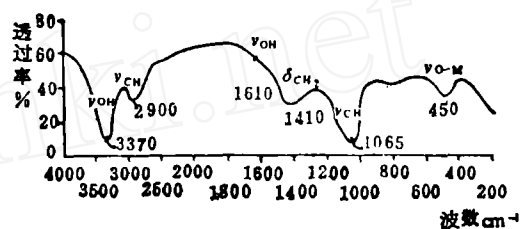


图 2 TG- M^{2+} 交联液的红外光谱图

ν—伸缩振动; δ—变形振动

分析仪器为日本产稻斤IR-450型红外光谱仪。

由图1、2可见, 在3370 cm^{-1} 和1610 cm^{-1} 两处, 交联液的OH基伸缩振动峰都远比TG胶溶液的小, 而在450 cm^{-1} 处, TG- M^{2+} 交联液有一个明显的O-M振动峰, TG胶溶液的则没有, 这说明TG-M交联液中一部分OH基(即前述的游离羟基)中的 H^+ 被 M^{2+} 离子所取代而生成O-M基团(此即为反应方程式中的O-M基团), 从而进一步证明了上述反应方程式的合理性, 同时直观地表明了反应式中O-M基的存在。

3. 电子显微镜观察结果

由于交联反应, 一部分TG胶分子适度交联使胶体粒子直径增大, 同时形成空间网状结构, 如图3所示。

图4、5、6分别是TG胶及其与 M^{2+} 离子反应生成的交联液电子显微镜照片, 从中

可以清晰地看到其胶粒增大及网状结构情况。

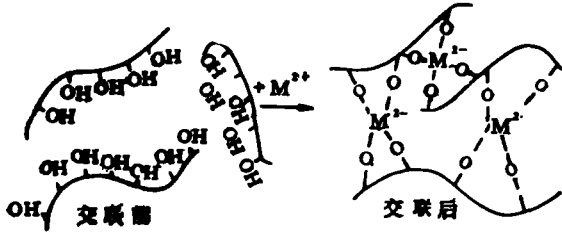


图 3 TG- M^{2+} 交联结构示意图

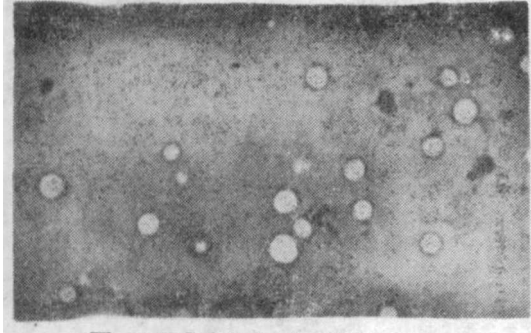


图 4 TG胶的电子显微镜照片

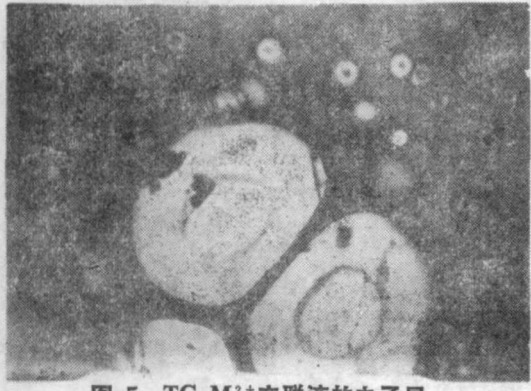


图 5 TG- M^{2+} 交联液电子显微镜照片 (胶粒增大)



图 6 TG- M^{2+} 交联液电子显微镜照片 (网状结构)

TG无粘土冲洗液降失水

防塌护壁机理

TG无粘土冲洗液具有较小的失水及良好的防塌护壁能力。与泥浆相比,它具有独特的降失水防塌护壁机理,主要表现在以下几方面:

1. 胶粒的堵塞及胶膜的隔水作用

如前照片所示, TG胶分子经适度交联后, 其胶粒直径增大, 在一定压差的作用下, 冲洗液失水, 同时胶体颗粒逐步充填堵塞井壁孔隙, 增大渗失阻力。此外, 交联反应生成的网状结构, 在压差作用下迅速在井壁表面上形成一层结构网胶膜, 不同粒度的胶体粒子紧密地充填于结构网空穴中, 使胶膜更加致密, 增强其隔水性, 提高了胶膜 (相当于泥浆的泥皮) 的渗失阻力, 使其具有低失水特性, 如表 3 所示。此外, 其极小的二次失水也进一步证实了这层胶膜的存在。

表 3

冲洗液类型	失水量	二次失水
	(mL/30分)	(mL/30分)
MY无粘土冲洗液	6.0	1.2
TG无粘土冲洗液	6.5	1.3
PHP- $FeCl_3$ 无粘土冲洗液	7.0	1.4
PHP泥浆	10.0	4.2

注: 泥浆用余杭土造浆, 浓度为 6%, 纯碱加量为粘土的 0.7%, PHP 加量为 500ppm, 二次失水是指测冲洗液 30 分钟失水后, 用清水代替冲洗液 (滤纸不换) 后测出的失水量, 表中失水量均用 1009 型失水仪测得。

2. 减少自由水含量效应

由于高聚物富含亲水基, 因此, 在其分子链上吸附了大量的自由水分子, 从而减少了冲洗液中自由水含量。同时, 交联反应生成的空间网状结构包围了许多自由水, 进一步减少了冲洗液中自由水含量, 根据 P, T 方

程〔3〕:

$$B = \sqrt{\frac{2F^2 p c t}{\gamma r s \delta}}$$

式中: B ——失水量; F ——过滤面积; p ——压力差; c ——自由水含量; t ——失水时间; γ ——悬浮液的粘度; r ——悬浮液的比重; s ——干沉积层的浓度; δ ——沉积层的阻力。

可知, 当自由水含量 c 变小时, 冲洗液的失水量也相应降低。

3. 高聚物分子的“包被”作用

高聚物长链大分子在岩石表面上能发生多点吸附, 横向封闭岩石的微裂缝, 在岩石表面上形成一层隔水性好的高聚物胶膜。它薄而韧, 能保持岩石的胶结强度, 使其不散掉块, 阻止冲洗液失水, 尤其是因其与岩石表面吸附较牢且薄, 不易被冲洗液循环所破坏, 可大大减小动失水量, 防止井壁岩石水化膨胀, 从而提高了井壁稳定性。这就是高聚物长链大分子的所谓“包被”作用。因TG胶属长链大分子(其分子量高达20~39万)〔4〕, 故其具有高聚物的这一特性。

4. 粘度效应的作用

TG无粘土冲洗液具有易交联、粘度高且调节范围广的特性, 对于松散破碎的无胶结性复杂地层, 可以适当提高冲洗液粘度, 同时降低泵压(采取加大TG胶浓度或交联

剂浓度的办法提粘, 其漏斗粘度可达400秒以上, 而其泵压仅为泥浆泵压的50~70%), 来保持岩石的胶结强度, 维护井壁稳定, 同时提高岩心采取率。此外, 高粘度的冲洗液滤液渗入井壁岩石中(其中仍含有较多TG胶大分子), 对粘结性差的岩石还具有胶结护壁作用。

5. 无机盐的作用

TG胶属于中性非离子型高聚物, 用其配制的TG无粘土冲洗液具有很强的抗钙镁盐能力, 可适量加入可溶性无机盐, 如钾、钠、钙、镁的可溶性盐, 提高冲洗液的矿化度, 压缩粘土双电层, 抑制水敏性粘土质岩石水化膨胀, 保护井壁稳定, 同时, 可防止岩粉分散, 维持冲洗液的无粘土(无固相)特点, 其中以钾盐(如KCl)效果最好。

总之, TG无粘土冲洗液的交联反应机理及降失水防塌护壁机理都较复杂, 有待今后进一步深入研究, 以不断完善这种新型无粘土冲洗液。

参 考 文 献

- [1] J. D. 李氏著, 张靛华等译, 《新编简明无机化学》, 人民教育出版社, 1982年
- [2] 沈德言编, 《红外光谱法在分子研究中的应用》, 科学出版社, 1982年
- [3] A. И. Ненбров, Нефт. Хозяйство, 1977, No7, c.18~20
- [4] 黄启华等, 植物学报, 1980, 第22卷, 第4期, 第379~383页

The Cross Linking Reaction and Water Loss Reducing of TG Clay Free Flush Fluid and Its Caving Prevention-Wall Protection Mechanism

Long Wei Zeng Xiangxi

The authors in this paper make a further discussion on the mechanism of the cross linking reaction and water loss reducing of the TG clay-free flush fluid for drill hole caving prevention and wall protection. Four TG cross linking methods and their hole wall protection capability are also analysed and discussed.