

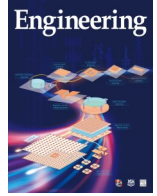


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Oil and Gas Drilling Engineering—Article

利用改性纳米二氧化硅在页岩表面构建层次结构疏水层强化钻井工程中的井壁稳定性

黄贤斌^{a,b}, 孙金声^{a,b,*}, 李贺^{a,b}, 王韧^c, 吕开河^{a,b}, 李海潮^{a,b}

^aKey Laboratory of Unconventional Oil and Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao 266580, China

^bSchool of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

^cCNPC Engineering Technology R&D Co., Ltd., Beijing 102206, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 January 2021

Revised 16 May 2021

Accepted 28 May 2021

Available online 15 December 2021

关键词

疏水
纳米颗粒
页岩抑制剂
钻井液
井壁稳定

摘要

井壁稳定性对于油气勘探开发过程中的安全高效钻井至关重要。本文介绍了一种可以在水基钻井液过程中强化井壁稳定性的疏水型纳米二氧化硅(HNS),采用线性膨胀实验、滚动回收率实验和抗压强度测试研究了其井壁强化性能,利用zeta电位、粒径、接触角、表面张力等测试和扫描电子显微镜(SEM)观察分析了井壁强化机理。此外,利用接触角法计算了HNS处理前后页岩表面自由能的变化。实验结果表明,HNS在抑制页岩膨胀和分散方面表现出良好的性能,优于常用的页岩抑制剂KCl和聚胺。与水相比,HNS可使膨润土试样的线性膨胀高度降低20%,对强水化页岩的回收率提高11.53倍。更重要的是,HNS可有效防止页岩强度的降低。机理研究表明,HNS良好的井壁强化性能可归因于三个方面:首先,带正电荷的HNS通过静电吸附中和部分黏土表面的负电荷,从而抑制渗透水化作用;其次,HNS在页岩表面吸附后可形成具有微纳米层次结构的“荷叶状”表面,显著增加页岩表面的水相接触角,大幅度降低了页岩表面自由能,从而抑制表面水化;再次,毛细作用的减弱和页岩孔隙的有效封堵减少了水的侵入,对井壁稳定有利。本文所述的方法对于抑制页岩的表面水化和渗透水化提供了一种新途径。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

井壁失稳[1]是钻井工程中的重要难题,会显著增加成本并影响钻井工程的安全和效率。当使用水基钻井液(WBF)在页岩地层中钻进时,井壁失稳问题更为常见。这是因为页岩普遍富含黏土矿物,黏土矿物遇水发生水化膨胀,从而导致井壁坍塌、缩颈、卡钻等井下复杂情况。此外,页岩中纳米级和微米级孔隙和裂缝发育[2–4],钻井液能够通过这些微小通道侵入,进一步加剧了页岩的水化。

页岩水化[5]本质上是黏土矿物的水化,黏土矿物水

化主要有两种形式:表面水化[6–7]和渗透水化[8]。表面水化作用引起黏土矿物结晶膨胀的方式有两种:黏土表面通过氢键作用直接吸附水分子;黏土吸附的可交换阳离子吸附水分子。所有类型的黏土矿物都能发生表面水化作用,引起轻微的膨胀(1.0~2.2 nm),同时产生非常高的水化膨胀压力[6–7,9]。而渗透水化作用仅限于膨胀型黏土。原因是黏土层间的阳离子浓度高于周围水中的阳离子浓度,因此水进入层间促使阳离子浓度平衡。渗透水化作用可导致黏土体积显著增加(2~13 nm)[7,10]。

为了降低水化引起的井壁失稳,通常使用页岩抑制剂

* Corresponding author.

E-mail address: sunjsdri@cnpc.com.cn (J. Sun).

来降低钻井液和页岩之间的相互作用。页岩抑制剂包括盐类[11–12]、多元醇类[13]、胺类[14–15]、纳米材料类[16]和表面活性剂类[17–18]。其中，最常用的页岩抑制剂是氯化钾 (KCl) [11]。K⁺的水化能低，可以迁移到黏土的层间，同时K⁺可以与黏土表面结合形成稳定的结构。井壁岩石是一种半透膜，高浓度甚至饱和的无机盐和有机盐水分活度低，可以通过减少水的侵入来有效抑制水化[19]。当温度超过多元醇浊点时，多元醇可以相分离并吸附在井壁上以防止水侵入，有利于稳定页岩并抑制水化。聚醚胺作为一种高性能页岩抑制剂已得到较多的研究，它可进入黏土层间并通过氢键或静电作用强烈吸附在黏土表面。纳米二氧化硅[20]、锂皂石[16]等纳米材料由于具有较强的吸附和封堵能力也有利于抑制页岩水化。具有长碳链的表面活性剂[21–22]、氨基氨基硅烷醇[23]和离子液体[24]可以改变岩石表面接触角并削弱水对岩石表面的吸附，但它们改变润湿性的能力有限，通常接触角不超过90°。

越来越多的研究人员已经意识到，表面水化虽然膨胀体积小，但会产生较高的膨胀压力，能够导致页岩崩解和井壁失稳[25–26]。然而，由于表面水化抑制性难以评价，大多数页岩抑制剂的目的都是抑制渗透水化。增加接触角可以降低页岩表面的自由能，从热力学的角度来看，这可以通过降低页岩吸附水的驱动力从而降低表面水化。基于这一理念，本文利用纳米二氧化硅和长链季铵盐为原料合成了一种疏水纳米二氧化硅 (HNS)，介绍了其在增加页岩接触角方面的应用，研究了HNS的井壁强化性能并分析了作用机理。本文所述的方法可以为页岩表面水化和渗透水化的抑制提供一种新途径。

2. 实验材料和方法

2.1. 实验材料

SiO₂ 纳米颗粒 (20 nm)、硬脂基三甲基氯化铵 (STAC; 98 wt%)、乙醇 (99.5 wt%) 和 KCl (99.5 wt%) 购自阿拉丁试剂有限公司 (中国)。聚醚胺 (D230, 99 wt%) 购自德国 BASF。膨润土由中国石油天然气集团公司工程技术研究院提供。本研究使用了两种露头页岩样品，一种是强水敏页岩样品，取自四川省广汉市，该页岩在水中的滚动回收率较低，另一种是硬脆性页岩样品，取自四川省龙马溪组露头。通过 X 射线衍射 (XRD) 分析确定了两种页岩样品的矿物组成，结果如表 1 所示。

2.2. 疏水型纳米二氧化硅的制备

HNS 的制备路线如图 1 所示。将一定量的水和乙醇在

表 1 页岩样品的矿物组成 XRD 定量分析结果

Mineral composition	Content (wt%)	
	Water-sensitive shale	Brittle shale
Quartz	41.0	51.0
K feldspar	4.0	3.0
Anorthose	12.0	2.0
Calcite	15.0	9.0
Dolomite	0	3.0
Pyrite	0	2.0
Siderite	1.0	0
Hematite	2.0	1.0
Clays		
Kaolinite	1.0	0
Illite	10.0	23.0
Chlorite	1.5	3.0
Illite/smectite (I/S)	12.5	3.0
mixed layer		

烧杯中充分混合，然后使用超声波分散器将纳米二氧化硅分散到溶液中。将上述混合物转移到圆底三口烧瓶中，水浴加热至 70 °C 后，将 STAC 加入到烧瓶中。在温度为 70 °C、搅拌速度为 300 r·min⁻¹ 条件下反应 6 h。反应完成后，通过减压蒸馏法除去乙醇和部分水，使产物的固含量达到 20%。本文中提到的 HNS 是指按上述方法制备的固含量为 20% 的改性二氧化硅乳液。

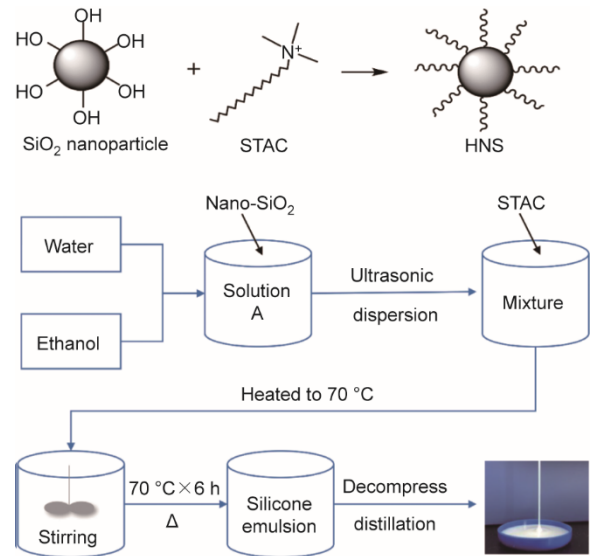


图 1. HNS 的化学反应式和制备流程。

2.3. 疏水型纳米二氧化硅的表征

使用 Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度电位仪 (马尔文仪器有限公司, 英国) 测定纳米 SiO₂ 和 HNS 的粒度分布。使用高分辨率透射电镜 (TEM, Tecnai G2 F20, 美国 FEI

公司)研究HNS的微观形态。

2.4. 井壁强化性能评价

2.4.1. 线性膨胀实验

线性膨胀程度是评价黏土矿物水化膨胀程度的重要指标。首先,使用液压机和圆筒模具将10 g干膨润土粉末在10 MPa压力下压制5 min,制备出膨润土试样(约 $\Phi 25\text{ mm} \times 9.5\text{ mm}$)。接下来,将膨润土试样分别浸入水中不同抑制剂的溶液中,使用CPZ-2型双通道线性膨胀仪(青岛同春,中国)测定试样在每种液体中的线性膨胀高度。

2.4.2. 滚动回收率实验

滚动回收率实验是美国石油学会(API)的一项标准评价方法[27],用于评价高温下岩屑在液体中的分散程度。本实验使用了强水敏的露头页岩。首先,将粒度在6~10目的岩屑(20 g)和350 mL抑制溶液倒入不锈钢老化罐中。然后,将老化罐在GW300-PLC型滚子加热炉中热滚16 h。冷却至室温后,将老化罐中的液体过40目标标准筛。最后,将筛余的岩屑在105 °C下干燥4 h并称量。页岩回收率 R_s 由公式(1)计算,每个测试重复五次。

$$R_s = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_1 为热滚前页岩岩屑质量(g); m_2 为回收的干燥岩屑质量(g)。

2.4.3. 抗压强度测试

抗压强度实验用于定量分析页岩样品浸入不同溶液后的强度变化。将脆性露头页岩样品加工成圆柱形岩心($\Phi 25\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)。将五个岩心分别放入装有250 mL去离子水或抑制溶液的同一个老化罐中。然后将老化罐在120 °C的烘箱中放置72 h。冷却后,取出岩心,将岩心自然风干。使用微机控制岩石三轴试验机(TAW-100,长春朝阳试验仪器有限公司)测试五个岩心的抗压强度。使用公式(2)计算平均抗压强度。

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{P_i}{A} \quad (2)$$

式中, $\bar{\sigma}$ 为平均抗压强度(MPa); i 为求和指数; P 为试验岩心的破坏载荷(N); A 为横截面积(mm^2)。

2.5. 机理分析

2.5.1. 膨润土悬浮液的粒度分布和zeta电位

将24 g膨润土粉末分散在600 mL去离子水中,搅拌24 h。将五份HNS(0、0.5 g、1.0 g、1.5 g和2.0 g)分别

添加到五份100 mL膨润土悬浮液中。然后,将上述混合物以 $300\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌24 h。使用Zetasizer Nano ZS 90型纳米粒度电位仪(马尔文仪器有限公司,英国)测定不同HNS浓度的膨润土悬浮液的粒度分布和zeta电位。

2.5.2. 疏水型纳米二氧化硅悬浮液的表面张力

在室温下,利用白金板方法[28],使用DCAT21型表面张力测试仪(Dataphysics,德国)测定不同浓度的HNS悬浮液的表面张力。

2.5.3. 接触角

使用线切割机加工脆性页岩,制备出厚度为2~4 mm的页岩切片。将页岩切片浸入装有250 mL不同浓度的HNS悬浮液的老化罐中。将老化罐在120 °C老化16 h后取出页岩切片,用恒温箱在102 °C下烘干。使用OCA25型接触角测量装置(DataPhysics,德国)分析去离子水在页岩切片表面上的接触角。

2.5.4. 微观形貌

接触角测量之后,使用S-4800型扫描电子显微镜(SEM;日立,日本)研究页岩切片表面的微观形态。此外,利用该仪器观察经HNS悬浮液中热滚前后岩屑的形貌变化。

2.5.5. 表面自由能的计算

表面自由能是页岩表面水化的根本原因,因此降低页岩表面自由能是抑制表面水化的根本途径。采用接触角法(又称Wu法[29])计算D230和不同浓度HNS处理前后页岩表面自由能的变化。首先,测量去离子水和二碘甲烷在页岩表面的接触角。然后,将接触角数据代入Wu模型[公式(3)],得到表面自由能的色散分量(γ_s^d)和极性分量(γ_s^p)。最后,根据公式(4)计算表面自由能。所用液体的表面张力分量如表2所示。

表2 水和二碘甲烷的表面张力值及其色散分量和极性分量

Liquid	Surface tension γ_L ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Dispersion component γ_L^d ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Polar component γ_L^p ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
Water	72.8	21.8	51.0
Diiodomethane	50.8	48.5	2.3

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_L^d \gamma_s^d}{\gamma_L^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_L^p \gamma_s^p}{\gamma_L^p + \gamma_s^p} \right) \quad (3)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (4)$$

式中, θ 是接触角(°); γ_L 是液体表面张力($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$), γ_L^d

和 γ_L^p 分别是 γ_L 的色散分量和极性分量 ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$); γ_S 是固体的表面自由能 ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), γ_S^d 和 γ_S^p 分别是 γ_S 的色散分量和极性分量 ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)。

3. 结果与讨论

3.1. 疏水型纳米二氧化硅 HNS 的表征

HNS 是通过阳离子表面活性剂 STAC 对纳米 SiO_2 改性来合成的。HNS 是具有一定流动性的黏稠状有机硅乳液, 如图 2 (a) 所示。通过透射电镜观察了纳米 SiO_2 和 HNS 的微观形貌, 实验结果如图 3 所示。改性前 SiO_2 纳米粒子

均匀分布, 没有聚集[图 3 (a)、(b)]。改性后, 纳米颗粒变为了具有较宽粒度分布的小聚集体, 每个聚集体由几个到几十个 SiO_2 纳米粒子组成[图 3 (c)、(d)]。使用动态光散射法测定了纳米 SiO_2 和 HNS 的粒度分布, 结果如图 2 (b) 所示。未改性的纳米 SiO_2 粒径分布窄, 平均粒径为 19.39 nm。相比之下, HNS 的粒径在 100~900 nm 范围内, 平均粒径为 283 nm。283 nm 是二氧化硅聚集体的粒径, 而不是单个二氧化硅颗粒的粒径。激光粒度实验的粒度分布数据与透射电镜观察到的粒径结果相吻合。

3.2. 疏水型纳米二氧化硅性能评价

采用以下三种评价方法研究了 HNS 的井壁强化性能:

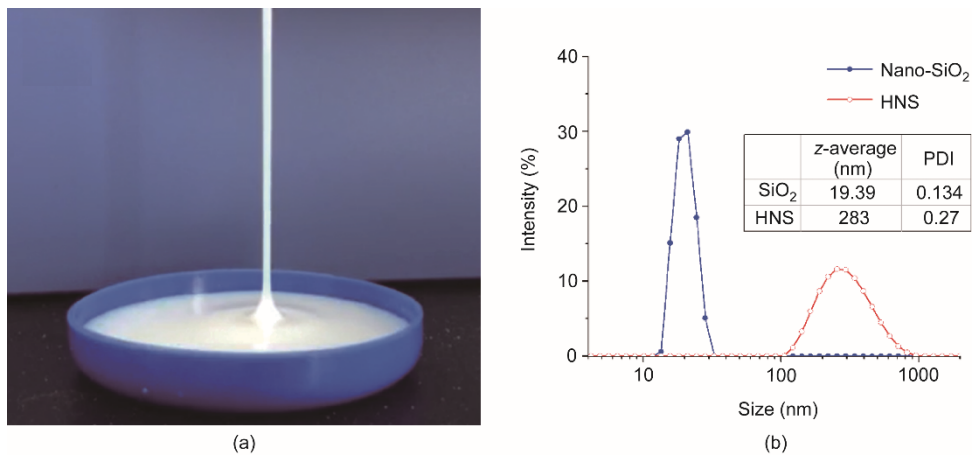


图 2. HNS 样品外观及其粒度分布。(a) HNS 样品的图片; (b) 利用动态光散射法测定的纳米 SiO_2 和 HNS 的粒度分布。PDI: 多分散指数。

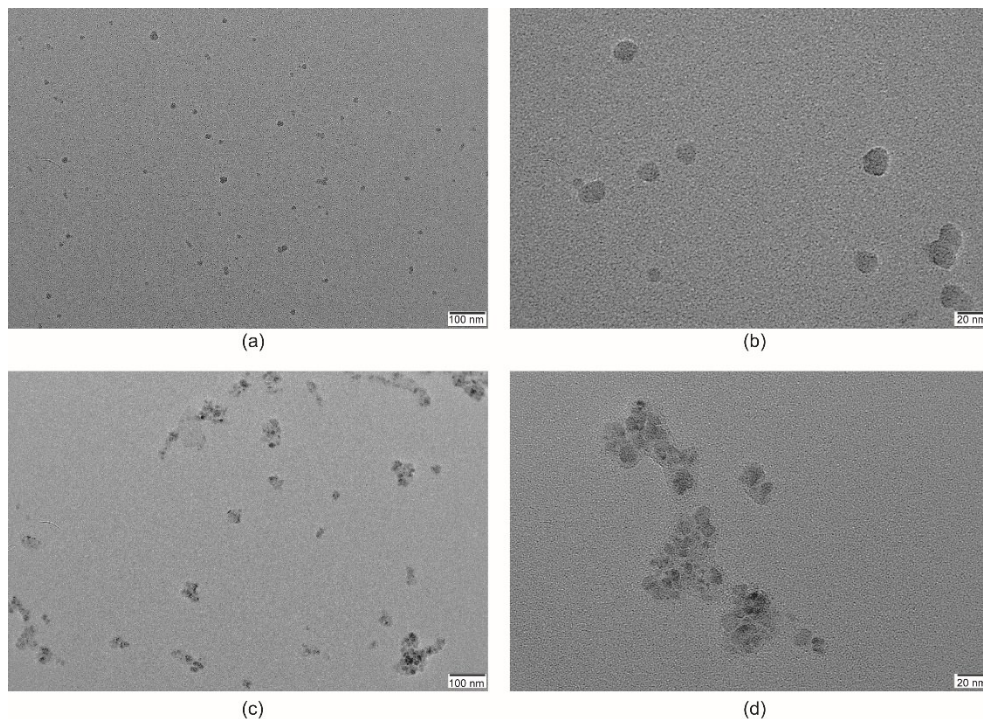


图 3. (a)、(b) 未处理的纳米二氧化硅; (c)、(d) 疏水改性纳米二氧化硅的透射电镜照片。

线性膨胀实验、滚动回收率实验和页岩抗压强度测试。

3.2.1. 线性膨胀测试

页岩地层中黏土矿物的水化膨胀是造成井壁失稳的重要原因。线性膨胀实验可以精确测定黏土在水溶液中的膨胀高度，从而评估HNS在抑制水化和稳定井壁方面的性能。图4为膨润土试样分别浸入水、5 wt% KCl、2 wt%聚醚胺D230和1 wt% HNS中的线性膨胀高度曲线。如图4所示，膨润土试样浸入水中之后，线性膨胀高度迅速增加。24 h后，膨润土试样在水中的线性膨胀高度达到7.45 mm。相比之下，膨润土试样在5 wt% KCl、2 wt% D230和1 wt% HNS中的线性膨胀高度分别为6.07 mm、6.55 mm和5.95 mm。其中，膨润土试样在HNS悬浮液中的线性膨胀高度最低，表明HNS在抑制黏土矿物水化膨胀方面比KCl和D230更有效，更有利于钻井过程中的井壁稳定性。

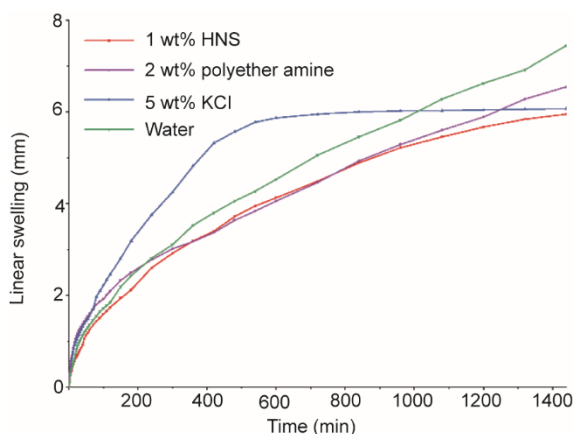


图4. 膨润土试样在水中和不同抑制剂溶液中的线性膨胀曲线。

3.2.2. 滚动回收率实验

页岩地层中黏土矿物的水化作用很容易导致井壁掉块或坍塌。本部分采用滚动回收率实验评价了HNS防塌的能力。

图5给出了在120 °C老化16 h后页岩岩屑在水和不同抑制溶液的回收率。去离子水的回收率仅为6.8%，这表明页岩岩屑对水极为敏感。常用的页岩抑制剂KCl不能有效抑制页岩水化，5.0 wt%和7.0 wt%加量下页岩回收率仅为8.4%和11.2%。对于1 wt%加量的D230，页岩回收率为57.5%，表明聚醚胺D230可以在一定程度上抑制页岩水化。表面活性剂STAC没有抑制性能，页岩回收率仅为3.1%。未改性的纳米SiO₂可将页岩回收率提高至26.3%。然而，STAC改性的纳米SiO₂（即HNS）的回收率明显高于KCl、原始纳米SiO₂和D230。对于1 wt%浓度的HNS

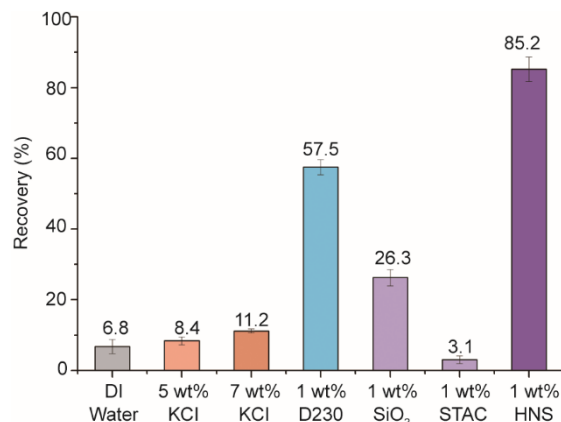


图5. 页岩切割水及不同浓度水溶液的采收率。

悬浮液，页岩回收率高达85.2%，表明HNS能够有效防止页岩在水中的水化分散。

3.2.3. 抗压强度测试

页岩抗压强度实验是评价HNS井壁强化性能的直接方法。对未经处理的页岩岩心和经HNS分散液处理的页岩岩心进行了抗压强度测试，实验结果见图6。原始岩心取自四川省的露头，其抗压强度最大，为183.82 MPa。在水中老化处理后，该岩心的抗压强度显著降低，降至134.49 MPa。用HNS悬浮液处理的岩心比用水处理的岩心抗压强度大，随着HNS浓度的增加，岩心的抗压强度也逐渐增加。当HNS浓度为3 wt%时，抗压强度增加到186.69 MPa，略大于原始岩心的强度。这一发现表明在钻井过程中HNS可以阻止岩石强度降低，甚至在高浓度下能够增加抗压强度。

上述三个实验表明，HNS通过减少页岩水化和减缓岩石强度的下降，能够有效稳定井壁。

3.3. 作用机理分析

3.3.1. Zeta 电位

HNS与黏土矿物间的相互作用是二者吸附的根本原因，也是获得良好井壁强化性能的基础。由于黏土带负电荷，HNS带正电荷，因此静电作用是HNS吸附到黏土矿物或页岩表面的驱动力。本部分利用zeta电位实验分析了HNS和膨润土之间的静电引力，测试了不同浓度的HNS悬浮液的zeta电位。

对于HNS悬浮液，随着HNS浓度从0.5 wt%增加到2.5 wt%，zeta电位从27.2 mV增加到34.8 mV [图7 (a)]，这表明HNS本身是带正电的纳米粒子。

黏土矿物在自然形成的过程中由于晶格取代作用导致晶格缺陷，因此黏土矿物带负电荷[6-7]。如图7 (a)所

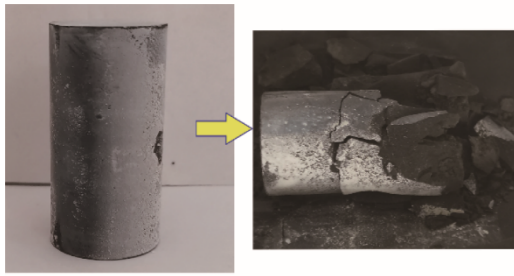


图6. 未经处理的页岩岩心及经去离子水和HNS悬浮液处理的页岩岩心在120 °C下老化72 h的抗压强度。

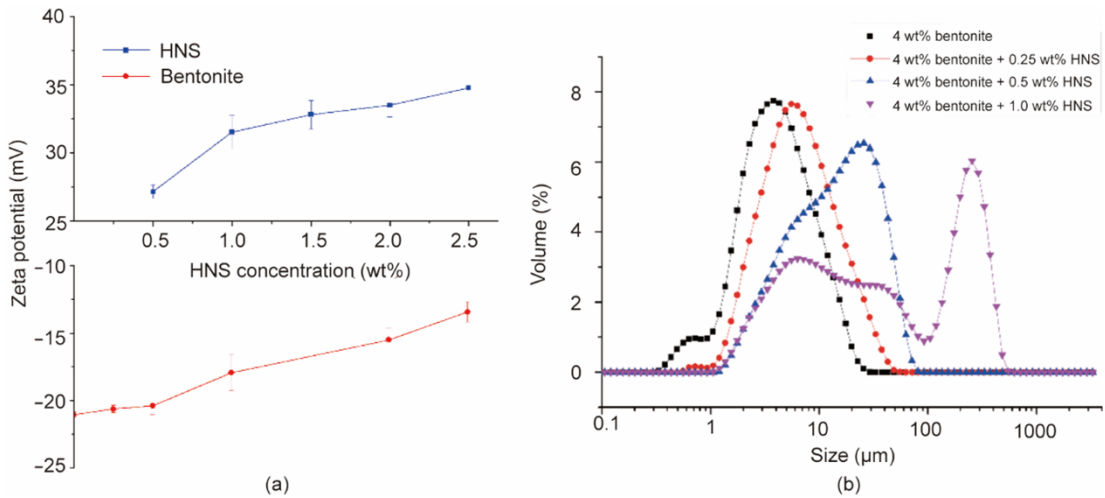
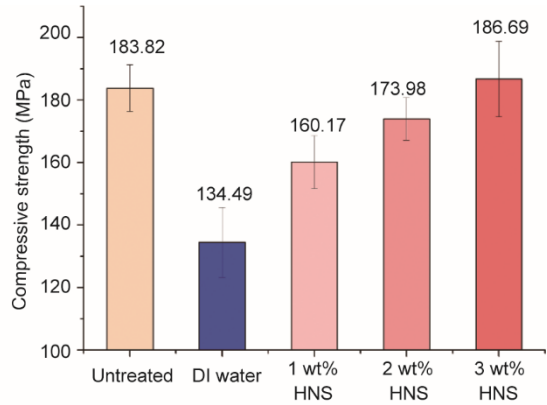


图7. HNS对4 wt%膨润土悬浮液zeta电位 (a) 和粒径 (b) 的影响。

示, 膨润土的 zeta 电位为 -21.1 mV。添加 HNS 后, 当 HNS 的浓度从 0.25 wt% 增加到 2 wt% 时, 膨润土的 zeta 电位从 -20.6 mV 增加到 -13.4 mV, 表明 HNS 中和了膨润土的部分负电荷。因此, zeta 电位实验证明了 HNS 和膨润土之间存在静电引力。

根据静电稳定理论, HNS 的加入减弱了黏土双电层斥力, 从而降低了渗透水化作用。黏土颗粒倾向于聚集, 导致粒度增加。如图 7 (b) 所示, 当 HNS 浓度增加到 1.0 wt% 时, 膨润土的粒度中值 D_{50} 从 4.56 μm 增加到 30.0 μm , 这表明 HNS 能够有效抑制渗透水化。

3.3.2. 接触角、页岩表面形态和表面自由能

3.3.2.1. 接触角

如图 8 所示, 使用 HNS 将页岩切片在 120 °C 条件下处理 16 h 后, 切片表面吸附了一层纳米颗粒 (呈白色)。随着 HNS 浓度的增加, 页岩表面吸附量也增加。去离子水在原始页岩和经 1 wt% HNS、 2 wt% HNS 和 3 wt% HNS 处理的页岩切片上的接触角分别为 13.4° 、 143.7° 、 102° 和

110° 。可见, 经 HNS 处理后页岩切片表面由亲水转变为疏水。当 HNS 的浓度为 1 wt% 时, 接触角非常接近于超疏水 ($>150^\circ$)。在较高 HNS 浓度下, 接触角减小的原因可能是吸附量变大导致的页岩表面粗糙度增加。

页岩地层中微孔缝发育良好, 因此在页岩储层的钻井过程中, 毛细管作用较大, 导致页岩吸水, 最终降低井壁

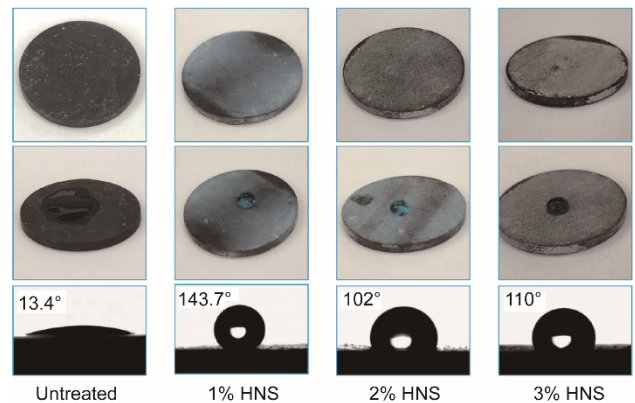


图8. 原始页岩和经 1 wt% HNS、 2 wt% HNS 和 3 wt% HNS 处理的页岩的成膜效果和水相接触角。

岩石强度。如公式(5)所示,毛细管力与接触角和表面张力有关。根据表面张力测试结果,HNS对水的表面张力没有影响。而经HNS处理后页岩表面变为疏水性。因此,HNS处理后毛细管作用不利于水侵入,从而起到提高井壁稳定性的作用。

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad (5)$$

式中, P_c 为毛细管压力(Pa); σ 为表面张力($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$); θ 为页岩表面水相接触角($^\circ$); r 为毛细管内径(mm)。

3.3.2.2. 页岩表面形貌

用扫描电镜观察原始页岩切片和经1.0 wt% HNS处理后的页岩切片的表面形貌。如图9(a)和(b)所示,原始页岩表面有很多微米级颗粒。经1.0 wt% HNS处理后,页岩表面吸附了一层纳米颗粒,从而在页岩表面人工构筑

了一层微纳米结构[图9(c)]。如图9(d)所示,在较高放大倍率下,可以清楚地观察到纳米级颗粒。这种微纳层次结构类似于具有强疏水性的荷叶的表面结构[图9(e)和(f)]。因此,通过HNS改性,页岩表面由亲水变为疏水。

荷叶之所以具有超疏水特性已有较多的文献报道[30-31]。图10(b)为荷叶表面超疏水特性的机理示意图。首先,荷叶表面有许多微米级的乳突。其次,荷叶的表面,包括乳突的表面,都覆盖了一层非常致密的纳米级蜡状物。因此,荷叶效应是由于化学疏水作用(叶片上的蜡质成分)和物理模式(微纳多层次结构)共同作用的结果。未经处理的页岩表面有微米级颗粒,经疏水的HNS处理后,页岩表面形成荷叶状结构,从而达到强疏水的效果。在本研究中,接触角是在空气条件下进行测试的。根据

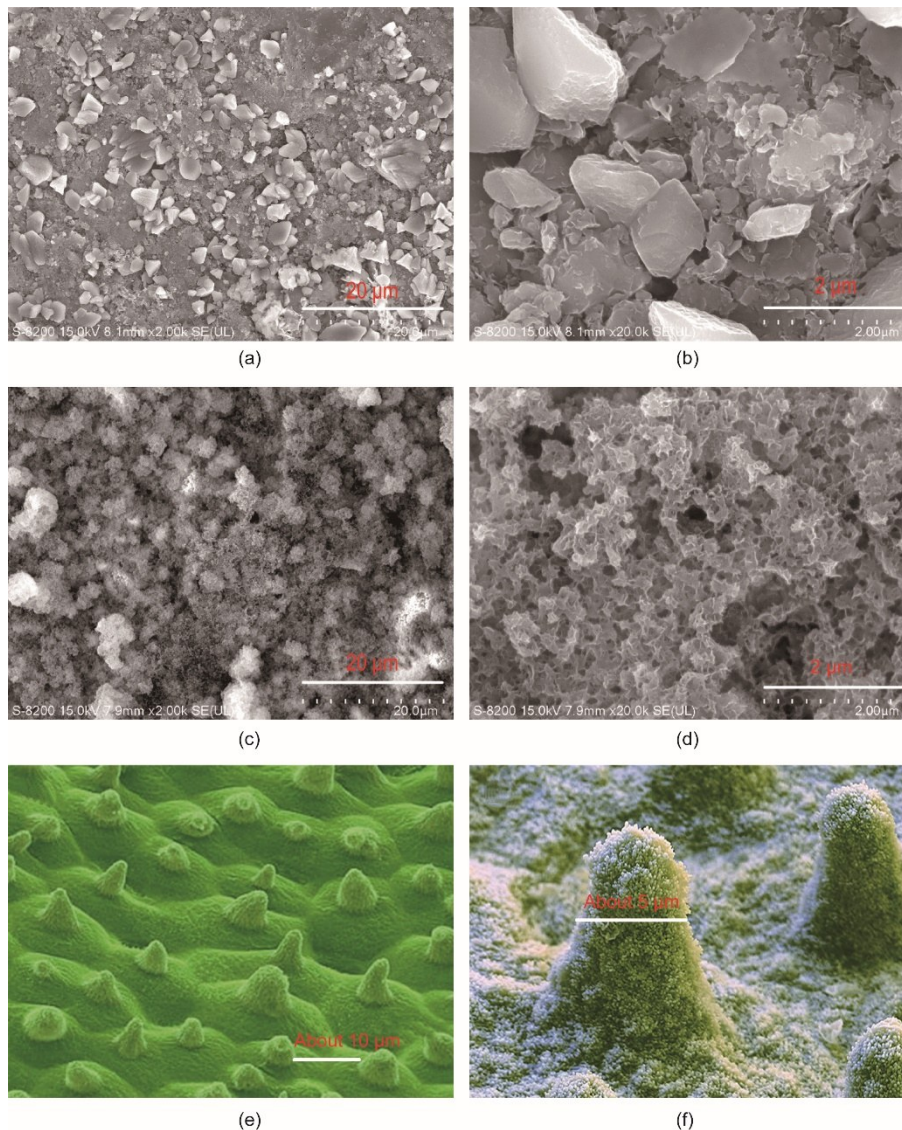


图9. (a)、(b)为原始页岩表面的电镜图;(c)、(d)为经1.0 wt% HNS在120 °C下处理16 h后的页岩表面电镜图;(e)、(f)为荷叶表面微观结构。

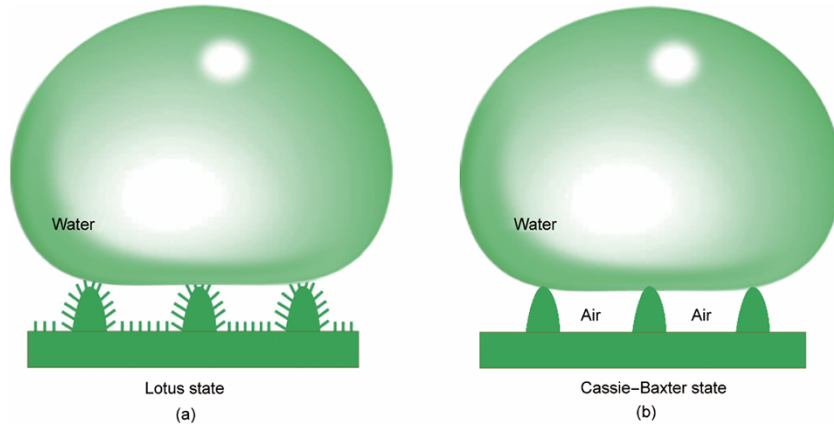


图 10. (a) Cassie-Baxter 模型; (b) “荷叶”模型的液滴示意图。

Cassie-Baxter模型[图 10 (a)], 空气被困在水滴下是形成超疏水表面的重要因素[32]。然而, 在实际钻井工程中, 地下(气藏除外)没有空气。因此, 水环境中的表面的润湿性值得更多研究。

3.3.2.3. 表面自由能

测定了去离子水和二碘甲烷在改性页岩表面的接触角, 实验结果如表 3 所示。表面自由能的计算方法见 2.5.5 节, 表面自由能计算结果如表 4 所示。原始页岩的表面自由能为 $80.83 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。经 1 wt% D230 处理后, 表面自由能略有降低。然而, 经过 HNS 处理后, 表面自由能在研究浓度范围内降低非常明显。

表 3 去离子水和二碘甲烷在未处理页岩表面及经 2 wt% D230 和不同浓度 HNS 处理的页岩表面上的接触角

Contact angle (°)	Untreated shale	Shale treated by			
		2 wt% D230	1 wt% HNS	2 wt% HNS	3 wt% HNS
DI water	13.4	44.6	144	102	110
Diiodomethane	7.0	5.0	62	128	126

表 4 未经处理的页岩和经 D230 和 HNS 处理的页岩的表面自由能及其分量

Type of shale	γ_s ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^d ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	γ_s^p ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Original shale	80.83	44.26	36.57
1 wt% D230	69.07	44.66	24.41
1 wt% HNS	15.43	21.93	-6.50 ^a
2 wt% HNS	18.30	3.07	15.23
3 wt% HNS	14.36	3.59	10.77

^a Because the Wu method is not universal, the polar component of the shale treated by 1 wt% HNS might be meaningless since it is negative.

表面自由能是吸附水分子的驱动力, 因此降低页岩的表面自由能是抑制表面水化的根本途径。页岩具有较大的

表面自由能, 在钻井过程中吸附钻井液中水分子的能力较强。而经 HNS 处理后, 页岩表面自由能显著降低。因此, 对水的吸附能力也大大降低。从热力学的角度来讲, 这有效抑制了页岩的表面水化。相比之下, 广泛使用的页岩抑制剂氯化钾和聚醚胺不具备抑制表面水化的能力。

3.3.3. 页岩岩屑的微观形貌

用扫描电镜观察了热滚实验后的页岩岩屑的微观形貌。原始岩屑及在 0.5 wt% HNS 和 1.0 wt% HNS 悬浮液中热滚后的岩屑的扫描电镜图见图 11。原始页岩岩屑中存在丰富的微孔, 为水侵入提供了通道, 如图 11 (a) 和 (b) 所示。然而, 在经 0.5 wt% HNS 和 1.0 wt% HNS 处理后, 页岩岩屑的形貌发生了明显变化。用 0.5 wt% HNS 处理后, 页岩岩屑的多孔表面转变为致密的表面[图 11 (c)、(d)]。经 1.0 wt% HNS 处理后, 岩屑表面变得更加致密, 并且可以看到许多纳米级颗粒附着在岩屑上[图 11 (e)、(f)]。

页岩表面形态结构的变化表明 HNS 容易吸附在页岩表面。HNS 颗粒吸附后能够有效封堵微孔, 并且可在页岩表面形成一层致密的疏水膜。这减少了水对页岩的侵入, 从而防止页岩水化, 是 HNS 产生高滚动回收率的原因。

3.3.4. 机理分析

基于以上实验, HNS 强化井壁的机理总结如下。HNS 在页岩表面的受力分析如图 12 所示。当 HNS 颗粒靠近但不与页岩表面接触时, 作用在 HNS 颗粒上的力主要是静电引力(红色箭头)。在静电引力的作用下, HNS 颗粒逐渐接近并进入页岩表面的水化层。此时, HNS 纳米粒子受到另一种力的作用: 疏水斥力(蓝色箭头)。由于静电引力强度大于疏水作用, HNS 纳米粒子不断靠近最终与页岩基质接触。然后, HNS 纳米颗粒表面的羟基与

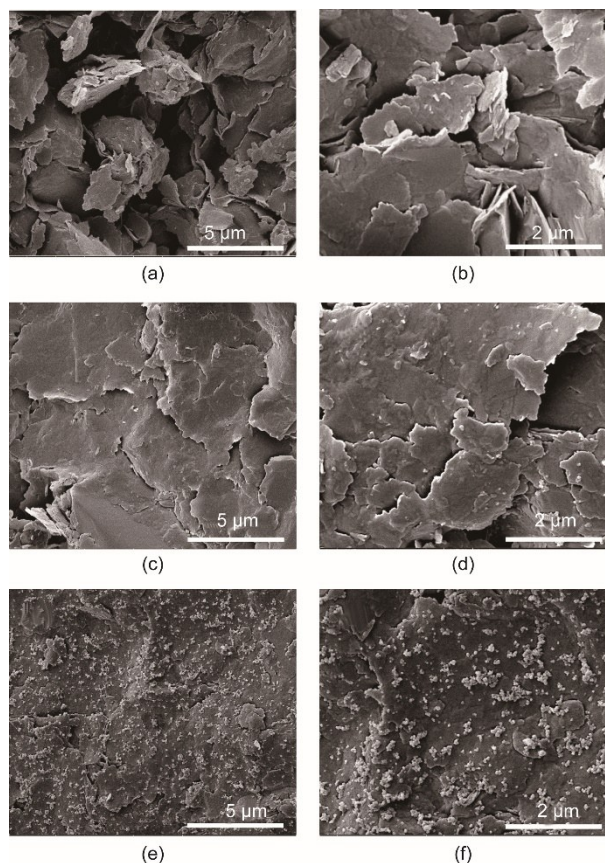


图 11. HNS 处理前后页岩岩屑的扫描电镜图。(a)、(b) 原始页岩岩屑的扫描电镜图；经 0.5 wt% HNS [(c)、(d)] 和 1.0 wt% HNS [(e)、(f)] 在 120 °C 下处理 16 h 的页岩岩屑的扫描电镜图。

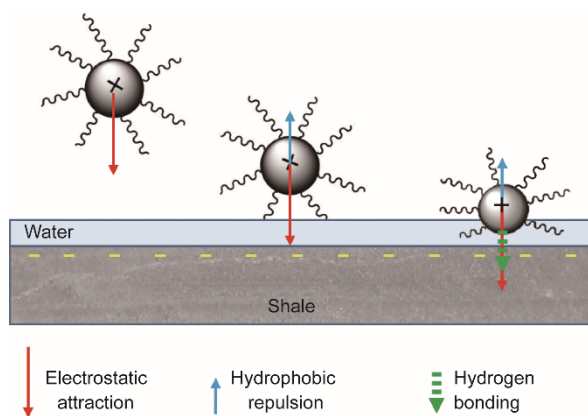


图 12. HNS 在页岩表面的受力分析。

页岩表面的羟基之间可能会发生氢键引力（绿色箭头）。总体而言，纳米颗粒的综合受力作用是指向页岩表面的吸引力，使 HNS 牢固地吸附在页岩表面。

吸附后，HNS 通过静电作用平衡黏土的部分负电荷，降低水化斥力，从而降低渗透水化作用。同时，HNS 改变了页岩表面的微观结构，在页岩表面构建了与荷叶表面结构相似的微纳多层次结构，从而显著增加了页岩表面的接触角。接触角的增加导致页岩表面的自由能显著降低，

有助于抑制页岩的表面水化。此外，毛细管作用的减弱和 HNS 对页岩孔隙的封堵作用也能够降低钻井液的侵入。上述三个方面共同作用起到了抑制页岩水化、防止钻井过程中页岩强度下降和提高井壁稳定性的效果。

4. 结论

本文研制了一种可用于加强井壁稳定性的疏水型纳米材料 HNS。HNS 的平均粒径为 283 nm。页岩线性膨胀实验、滚动回收率实验和抗压强度实验均表明 HNS 具有良好的井壁强化性能。与 KCl 和聚酰胺相比，HNS 能够更好地抑制强水敏页岩的分散。此外，HNS 可以防止钻井过程中岩石强度的降低。

井壁强化的主要机理可归纳如下：在静电引力作用下，HNS 中和了黏土的部分负电荷，从而降低了水化斥力和渗透水化。HNS 的吸附改变了页岩表面的微观结构并显著增加了接触角。这种润湿性改变导致页岩表面自由能显著降低，从而有利于抑制表面水化。此外，HNS 还可以有效封堵页岩孔隙，形成致密纳米膜，从而减少水的侵入，促进井壁稳定。

致谢

感谢国家自然科学基金(U1762212 和 51904329)和山东省自然科学基金(ZR2019BEE002)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Xianbin Huang, Jinsheng Sun, He Li, Ren Wang, Kaihe Lv, and Haichao Li declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Zeynali ME. Mechanical and physico-chemical aspects of wellbore stability during drilling operations. *J Petrol Sci Eng* 2012;82–83:120–4.
- [2] Clarkson CR, Solano N, Bustin RM, Bustin AMM, Chalmers GRL, He L, et al. Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion. *Fuel* 2013;103:606–16.
- [3] Liu K, Ostadhassan M, Zhou J, Gentzis T, Rezaee R. Nanoscale pore structure characterization of the Bakken shale in the USA. *Fuel* 2017;209:567–78.
- [4] Li C, Kong L, Ostadhassan M, Gentzis T. Nanoscale pore structure characterization of tight oil formation: a case study of the Bakken formation. *Energy Fuels* 2019;33(7):6008–19.
- [5] Shadizadeh SR, Moslemizadeh A, Dezaki AS. A novel nonionic surfactant for inhibiting shale hydration. *Appl Clay Sci* 2015;118:74–86.
- [6] Rao SM, Thyagaraj T, Raghuvver Rao P. Crystalline and osmotic swelling of an expansive clay inundated with sodium chloride solutions. *Geotech Geol Eng*

- 2013;31(4):1399–404.
- [7] Anderson RL, Ratcliffe I, Greenwell HC, Williams PA, Cliffe S, Coveney PV. Clay swelling—a challenge in the oilfield. *Earth Sci Rev* 2010;98(3–4):201–16.
- [8] Wilson MJ, Wilson L. Clay mineralogy and shale instability: an alternative conceptual analysis. *Clay Miner* 2014;49(2):127–45.
- [9] Sun L, Tanskanen JT, Hirvi JT, Kasa S, Schatz T, Pakkanen TA. Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: roles of interlayer cation species and water content. *Chem Phys* 2015;455:23–31.
- [10] Davis A, Yeong YH, Steele A, Loth E, Bayer IS. Nanocomposite coating superhydrophobicity recovery after prolonged high-impact simulated rain. *RSC Adv* 2014;4(88):47222–6.
- [11] Shi X, Wang L, Guo J, Su Q, Zhuo X. Effects of inhibitor KCl on shale expansibility and mechanical properties. *Petroleum* 2019;5(4):407–12.
- [12] Gomez S, He W. Fighting wellbore instability: Customizing drilling fluids based on laboratory studies of shale-fluid interactions. In: the IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition; 2012 Jul 9; Tianjin, China; 2012.
- [13] Zhang S, He Y, Chen Z, Sheng JJ, Fu L. Application of polyether amine, poly alcohol or KCl to maintain the stability of shales containing Na-smectite and Ca-smectite. *Clay Miner* 2018;53(1):29–39.
- [14] Bai X, Wang H, Luo Y, Zheng X, Zhang X, Zhou S, et al. The structure and application of amine-terminated hyperbranched polymer shale inhibitor for water-based drilling fluid. *J Appl Polym Sci* 2017;134(46):45466.
- [15] Xie G, Luo P, Deng M, Su J, Wang Z, Gong R, et al. Intercalation behavior of branched polyethyleneimine into sodium bentonite and its effect on rheological properties. *Appl Clay Sci* 2017;141:95–103.
- [16] Huang X, Shen H, Sun J, Lv K, Liu J, Dong X, et al. Nanoscale laponite as a potential shale inhibitor in water-based drilling fluid for stabilization of wellbore stability and mechanism study. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(39):33252–9.
- [17] Shettigar RR, Misra NM, Patel K. Cationic surfactant (CTAB) a multipurpose additive in polymer-based drilling fluids. *J Pet Explor Prod Technol* 2018;8(2):597–606.
- [18] Lv K, Huang X, Li H, Sun J, Du W, Li M. Modified bio-surfactant cationic alkyl polyglycoside as an effective additive for inhibition of highly reactive shale. *Energy Fuels* 2020;34(2):1680–7.
- [19] Yin S, Yan F. Improving the wellbore stability of shale formation with water activity regflation. *Fresenius Environ Bull* 2019;28:7492–501.
- [20] Ismail AR, Mohd NMNA, Basir NF, Oseh JO, Ismail I, Blkoor SO. Improvement of rheological and filtration characteristics of water-based drilling fluids using naturally derived henna leaf and hibiscus leaf extracts. *J Pet Explor Prod Technol* 2020;10(8):3541–56.
- [21] Huang W, Li X, Qiu Z, Jia J, Wang Y, Li X. Inhibiting the surface hydration of shale formation using preferred surfactant compound of polyamine and twelve alkyl two hydroxyethyl amine oxide for drilling. *J Petrol Sci Eng* 2017;159:791–8.
- [22] Yue Y, Chen S, Wang Z, Yang X, Peng Y, Cai J, et al. Improving wellbore stability of shale by adjusting its wettability. *J Petrol Sci Eng* 2018;161:692–702.
- [23] Chu Q, Lin L, Su J. Amidocyanogen silanol as a high-temperature-resistant shale inhibitor in water-based drilling fluid. *Appl Clay Sci* 2020;184:105396.
- [24] Ahmad HM, Kamal MS, Murtaza M, Khan S, Al-Harathi M. Alteration of wettability and hydration properties of shale using ionic liquids in waterbased drilling fluids. In: the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference; 2019 Nov 11; Abu Dhabi, UAE; 2019.
- [25] Liang L, Luo D, Liu X, Xiong J. Experimental study on the wettability and adsorption characteristics of Longmaxi Formation shale in the Sichuan Basin, China. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;33:1107–18.
- [26] Liang L, Xiong J, Liu X. Experimental study on crack propagation in shale formations considering hydration and wettability. *J Nat Gas Sci Eng* 2015;23:492–9.
- [27] API RP 13B-1: Recommended practice for field testing water-based drilling fluids. US standard. Washington, DC: American Petroleum Institute; 2019.
- [28] Abe K, Takiguchi H, Tamada K. Dynamic contact angle measurement of Au (111) thiol self-assembled monolayers by the Wilhelmy Plate method. *Langmuir* 2000;16(5):2394–7.
- [29] Gindl M, Sinn G, Gindl W, Reiterer A, Tschegg S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids Surf A* 2001;181(1–3):279–87.
- [30] Wang P, Zhao T, Bian R, Wang G, Liu H. Robust superhydrophobic carbon nanotube film with lotus leaf mimetic multiscale hierarchical structures. *ACS Nano* 2017;11(12):12385–91.
- [31] Bhushan B, Jung YC, Koch K. Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces. *Langmuir* 2009;25(5):3240–8.
- [32] Lafuma A, Quéré D. Superhydrophobic states. *Nat Mater* 2003;2(7):457–60.