

水基钻井液中天然气水合物形成的研究进展

徐永霞, 梁德青*, 唐翠萍, 何勇

(中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510000)

摘要: 依据水基钻井液中天然气水合物生成的相关研究, 结合理论与实践, 介绍了一些钻井液处理剂对水合物生成的影响, 重点概述了水基钻井液对天然气水合物生成的抑制效应, 并简要说明了水合物抑制剂在钻井液中应用的相关研究。

关键词: 天然气水合物; 水基钻井液; 水合物抑制

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0024-04

Research progress in formation and inhibition of natural gas hydrate in water-based drilling fluid

XU Yong-xia, LIANG De-qing*, TANG Cui-ping, HE Yong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The influence of some drilling fluid additives on hydrate formation in water-based drilling fluid is introduced based on its natural gas hydrate formation mechanism and the practical examples. The inhibition effect of water-based drilling fluids on natural gas hydrate is highlighted. The related studies of hydrate inhibitors used in drilling fluids are also briefly described.

Key words: natural gas hydrate; water-based drilling fluid; hydrate inhibitor

近年来浅层油气资源尤其是陆上油气资源已不能满足经济及社会发展的需要, 为此深水油气勘探不断被提上议事日程。并且随着钻井作业海域的扩大, 水体深度的增加, 复杂的井下环境对钻井液提出了诸多要求, 钻井液作为钻井作业的循环液要求有很好的页岩稳定性、润滑性、减少钻头泥包、井眼清洗、很好的悬浮性、合适的黏度等^[1]。在钻井过程中所涉及的井下环境温度低、底层压力大及含气砂岩的存在等构成了天然气水合物形成的条件, 一旦生成将给钻井作业带来诸多难题^[2]。究其原因, 天然气水合物是由天然气与水在高压低温的条件下形成的笼形结晶物质, 而水基钻井液为天然气水合物的生成提供自由水, 在海水达 300 m 深的海床处即有生成天然气水合物的可能性^[3]。如果在节流管线、钻井隔水导管、防喷器及海底井口等处形成气体水合物, 就会引起十分严重的堵塞, 给正常钻井和井控工作带来不利影响, 进而使钻井作业进行困难并增加作业成本^[4]。因此深水钻井作业中, 钻井液除具有良好的基本性能外还应具有较好的水合物抑制能力。目前钻井液体系主要有气体型钻井液、水基钻井液、油基钻井液和合成基钻井液, 其中水基和油基钻井液发展相对成熟, 与水基钻井液相比, 油基钻井液的抗高温、抗盐抗钙污染能力强, 润滑性好, 对

水合物抑制能力强^[5]。但其配制成本高, 使用时会对环境产生污染, 因而限制了油基钻井液的使用。随着高性能泥浆的设计及各种处理剂及高效抑制剂的开发, 水基钻井液不仅高效、环保, 并且逐渐满足更深地层钻井的要求^[6]。下面就水基钻井液对水合物生成的影响研究进行介绍。

1 深水水基钻井液与天然气水合物

水基钻井液是由水、配浆黏土、加重材料、钻屑及起各种作用的处理剂配制而成的钻井液体系。钻井中水合物的存在给钻井液带来一系列不可控制的因素, 如影响钻井液的流动性、润滑性、黏度等, 因此钻井液对水合物生成影响是深水钻井中钻井液选取的考量因素之一。

1.1 天然气水合物对水基钻井液的影响

在深水钻井作业中当钻遇浅层气, 气体进入井筒将改变钻井液的密度及钻井压力; 气体与钻井液一起循环, 在合适的温度压力条件下, 很可能导致水合物的生成, 并且水合物形成伴随着放热, 进而影响钻井液体系的温度。当生成水合物的量不足以堵塞管道并随钻井液一起流动, 循环至一定海水段遇到合适的温压条件, 又将会促使水合物的分解。水合物分解是一个吸热过程, 因而钻井液的温度将随之

收稿日期: 2014-05-22; 修回日期: 2014-09-05

作者简介: 徐永霞(1988-), 女, 硕士生; 梁德青(1970-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为天然气水合物基础物性、衍生技术, 通讯联系人, 020-87057665, liangdq@ms.giec.ac.cn。

降低,并且钻井液性能受低温影响较大,因而温度的降低将会使钻井液的性能参数如切力、黏度、触变性等发生一系列的变化。

1.2 天然气水合物地层与水基钻井液

海洋中天然气水合物资源量占全球天然气资源总量的90%以上,主要分布于大陆架斜坡带、洋中脊、海沟和海岭等海底沉积物中,如墨西哥湾、印度大陆边缘、我国南海等地储量惊人。因1单位体积的气水合物分解理想条件下可产生164单位体积的甲烷气体,因此其作为一种重要潜在资源,不断得到科学工作者的重视。各国在积极寻找天然气水合物赋存地区的同时,也不断对天然气水合物地层中钻井面临的一系列问题进行研究,进而为解决钻井中遇到的难题提供解决思路,如钻井中水合物稳定存在的温度压力被破坏导致水合物分解,轻则会随钻井液循环改变其密度,过程中可能重新生成水合物,给钻井和井控带来影响;重则会导致井喷,带来严重的经济损失^[7-8]。因此深水钻井中钻遇水合物地层时,应选取合适的钻井液体系,根据是否需要水合物分解配制合适的钻井液体系。如通过增加井内压力抑制水合物分解的高密度钻井液;通过降低井内压来诱导水合物的分解的低密度钻井液体系。

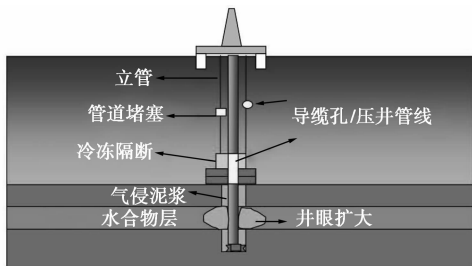


图1 钻井中天然气水合物的形成

2 水基钻井液中天然气水合物生成研究

2.1 天然气水合物在工业生产中的研究历程

自20世纪30年代Hammerschmidt发现水合物阻塞天然气管线以来,人们对天然气水合物的研究开始过渡到工业生产中。Lubas(1978)和Bernard(1979)研究了气井中水合物形成的问题,Bishnoi等研究了水合物在海洋中和运输管线中遇到的问题。1970年以来天然气水合物的研究工作集中于非常规环境的生产和处理问题,Barker、Gomez研究了深海钻探工作中水合物形成的情况。K. K. ØSTERGAARD等对海洋钻井的水合物生成区域进行预测,为钻井工作提供借鉴,增加钻井作业的安全性。然而在海

洋深水钻井中一些常规措施如预热或提高循环速率、降低钻井液密度等的应用有一定的局限性。预热或提高循环速率增加深水钻井作业的难度;降低钻井液密度虽然能降低井筒内压力,但当钻井达一定深度水合物依然能够生成,如果钻遇水合物地层有可能带来水合物的分解,甚至引发井喷。因此抑制深水钻井甚至停钻过程中水合物生成的有效措施通常是增加钻井液对水合物的抑制性。

2.2 钻井液添加剂对天然气水合物生成的研究

钻井液添加剂分散于水相,因而直接或间接地参与水合物的生成。本文中首先从钻井液处理剂出发,评价其对水合物生成的影响,进而研究水基钻井液对水合物生成的影响。水基钻井液添加剂除膨润土外,主要是一些对体系起分散作用的处理剂,如起降黏作用的铁铬木质素磺酸盐、褐煤、单宁碱液等;起降滤失作用的CMC、聚阴离子纤维素等;起调节pH作用的烧碱等;加重剂、页岩抑制剂、封堵剂、缓蚀剂、杀菌剂、泡沫剂、絮凝剂等。

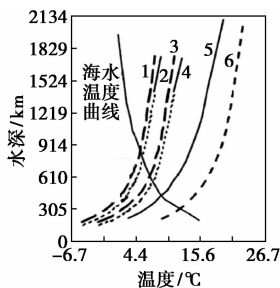
为了获得较好的钻井液抑制体系,防止钻井液配制中的盲目性,国内外学者从钻井液的单组分着手研究,Quar等^[9]通过相平衡实验研究了膨润土和部分水解聚丙烯酰胺对水合物生成的影响,结果表明其对水合物生成的热力学促进作用,并且该结论对于水基钻井液体系依然适用。科罗拉多矿业大学的Kotkoskle等^[10]在大量实验的基础上得出与上述一致结论的同时,也证明了黄原胶、重晶石对水合物生成具有促进效果。而有机聚合物类处理剂如PAM、LV-CMC、XY-28等在水基钻井液中对水合物的生成具有热力学抑制作用^[11]。李巍等^[12]用四氢呋喃法得到了聚合物如XC、PAC-LV、JLX等及有机盐如甲酸钾、甲酸钠对水合物生成的影响。樊泽霞等^[13]模拟深水钻井的温压条件,评价了包被剂CPAM、FA367及降黏剂SMT、FCLS对水合物生成的影响。张昊等^[14]对海水钻井液的水合物抑制性进行研究,反应的动力学结果表明,黏土对水合物生成具有促进作用,改性淀粉、聚合醇、PVPK90等则具有一定的抑制能力。上述结果同样适用于多元醇钻井液体系,多元醇作为页岩抑制剂兼润滑剂,在低加量(4%)即具有强于海水的水合物抑制性,且随加量的增加抑制性增强^[15]。

以上通过对钻井液处理剂单组分作用效果的研究,为高抑制性钻井液体系的配制提供指导,如处理剂的选择、合适的处理剂加量等。然而由于钻井液组成多样成分复杂,钻井液体系的水合物抑制性并

不是单纯的各个处理剂抑制性的加和,仍需考虑钻井液体系对水合物生成的影响。

2.3 钻井液体系对水合物生成的影响

在深水钻井中水合物问题日益突出,对水基钻井液提出更加苛刻的要求,即钻井液在满足地层顺利钻进的同时,还要考虑过程中水合物的生成问题。基于此 M-I 钻井液公司对 20 余种钻井液进行研究,并获得不同钻井液体系及不同气体的相平衡数据,说明了不同钻井液对水合物生成的差异性,如木质素磺酸盐及褐煤钻井液对水合物生成无影响;盐、甘油、丙二醇的高加量钻井液体系显著抑制水合物生成等,该研究具有较好的前瞻性,为配制合适的钻井液抑制体系提供指导^[16]。目前高盐/聚合物钻井液是最常用的深水水基钻井液体系,王荐等^[17]优选出的适合深水条件的高盐聚合物钻井液体系具有较强的抗水合物生成能力。研究表明,随着聚合物钻井液体系中盐质量分数(20%~23%)的增加,该钻井液体系适用深度增加,如图 2^[18]所示,20% NaCl 的聚合物钻井液体系在 610 m 的水深处有效抑制水合物生成,当质量分数达 23% 时抑制深度增加到 854 m;泥浆密度(1.20~1.44 g/cm³)越大水合物抑制深度反而变小;且泥浆对水合物的抑制深度与气体密度呈负相关,即气体密度越大水合物抑制深度变小。为适应更加严格的环保要求而开发的聚胺水基钻井液,其性能最接近油基,在 17.41 MPa、1.7℃ 条件下,120 h 没有水合物生成,在深水钻井领域具有广阔的应用前景^[19]。该类钻井液体系在墨西哥湾、巴西及中国南海等地成功应用。



1—含氯化钠质量分数 23%, 密度为 1.20 g/cm³ 钻井泥浆的水合物抑制性;2—含氯化钠质量分数 23%, 密度为 1.44 g/cm³ 钻井泥浆的水合物抑制性;3—含氯化钠质量分数 20%, 密度为 1.20 g/cm³ 钻井泥浆的水合物抑制性;4—含氯化钠质量分数 20%, 密度为 1.44 g/cm³ 钻井泥浆的水合物抑制性;5—泥浆密度 1 g/cm³, 气体密度 0.65 生成水合物相平衡曲线;6—泥浆密度 1 g/cm³, 气体密度 0.57 生成水合物相平衡曲线

图 2 气体密度、泥浆密度、盐含量对水合物稳定的影响

2.4 水合物抑制剂在水基钻井液中的应用研究

在钻井液中应用较早的是盐及醇类等热力学抑制剂,它的引入使水的活度系数降低,改变水分子和烃分子之间的热力学平衡条件,进而使水合物的生成需要更大的驱动力^[20]。在早期的水合物抑制剂研究中一度占据着主导地位,Hemphill^[21]建立了深水水基钻井液的水合物抑制计算模型,该模型同样适用于含有盐、醇类的水基钻井液体系。Chapoy 等^[22]通过结合立方型状态方程计算不同气体与乙二醇与盐复合溶液生成水合物的相平衡方程,该模型计算结果与实验结果吻合度极高。以上模型能够帮助研究含热力学抑制剂的钻井液对水合物的抑制能力,为深水钻井中钻井液的配制提供借鉴。并且盐类与醇类在水基钻井液中复配使用具备优于单一热力学抑制剂的水合物抑制性^[23-24],如在海水基浆中通过加入 20% NaCl + 5% 乙二醇得到的在 20 MPa、0℃ 不生成水合物的强水合物抑制性深水钻井液体系;国外已开发出的含 5% KCl + 15% NaCl + 10% 乙烯乙二醇的钻井液体系等。因热力学抑制剂作用机理明确,应用效果好,且在一定浓度范围内随着加入量增大水合物抑制性增强,因而在钻井中应用普遍且可随钻井深度调节其加量。但是其水合物抑制性仍然十分有限,且这类抑制剂也有很多弊病,甲醇有毒、易燃;乙二醇虽易燃性稍弱,用量也可减少,但成本高;而盐类带来一系列腐蚀问题。

目前对钻井液中加入聚合物、有机盐等动力学抑制剂的研究已逐渐取代对热力学抑制剂的研究而成为研究热点,该类抑制剂通过显著降低水合物的成核速率、延缓乃至阻止临界晶核的生成^[25]。PVP 是研究应用最早的动力学抑制剂,其对水合物的生成具有延迟效应^[26]。如加入 0.5% PVPK90 的聚合醇海水钻井液在 -4℃ 和 18.8 MPa 条件下,20 h 不生成水合物^[14]。蒋国盛等^[27]优选甲酸盐钻井液体系,当加入 0.5% PVP(K30) 钻井液体系的水合物抑制深度由 1 400 m 增加到 1 800 m,可见动力学抑制剂在较低加量的情况下即具有较好的水合物抑制性。为适应低剂量抑制剂的发展,Kelland 等^[28]就动力学抑制剂对深水水基钻井液的过冷保护进行研究,研究表明,共聚物 *N*-异丙基丙烯酰胺/AMPS、VCap/VP 等在 15 MPa 过冷 12.5℃ 条件下通过了停钻实验,并且对含 OCMA 黏土的水基钻井液提供更多的过冷保护,为动力学抑制剂在钻井液中的成功应用提供理论支持。与热力学抑制剂相比,动力学抑制剂用量少抑制效果好,在深水钻井水合物防治

中将起到越来越重要的作用,然而动力学抑制剂辅以热力学抑制剂能达到更有效抑制水合物的目的。如赵欣等^[29]研制出的水合物抑制剂 SDH,低加量的该水合物抑制剂即能使膨润土浆中的水合物生成时间明显延长,与盐复配效果明显增强,可满足 3 000 m 深水钻井的要求。具有相似高压水合物抑制效果的还有动力学抑制剂 Luvicap 55W 与高加量的 NaCl、KCl 等热力学抑制剂的复配使用,同样适用于深水钻井中^[30]。

3 结语

对深水钻井液水合物抑制性的研究经历了从钻井液处理剂到钻井液体系再到水合物抑制剂的过程。与水合物抑制剂相比,钻井液常用处理剂对水合物的影响较小甚至没有,因此钻井液中水合物抑制的研究将更多地倾向于对水合物抑制剂的研究。与国外相比,目前我国对水基钻井液中天然气水合物生成的研究绝大多数集中于宏观生成过程,而就钻井液对天然气水合物生成的微观干预过程仍缺乏了解。并且对水合物抑制剂的研究应用大多借鉴国外经验,针对国外的一些早期抑制剂展开调研,我国较少拥有属于自己独立知识产权的水合物抑制剂剂型,因此与国外研究相比,我国水基钻井液水合物抑制研究仍不够成熟,海洋深水钻井与国外存在较大的差距。虽然钻井液中水合物生成研究工作如火如荼地进行着,但应用于钻井作业中仍有一段距离。在未来研究的道路上,在借鉴外国经验的同时,更应根据我国钻井地层的要求开发高效的水合物抑制钻井液体系。

参考文献

[1] Wenger L M, Davis C L, Evensen J M, *et al.* Impact of modern deepwater drilling and testing fluids on geochemical evaluations [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35 (11/12): 1527 - 1536.

[2] Watson P, Kolstad E, Borstmayer R, *et al.* An innovative approach development drilling in deepwater gulf of mexico [J]. *World Oil*, 2004, 225 (1): 41 - 48.

[3] Mohebbi V, Behbahani R M. Experimental study on gas hydrate formation from natural gas mixture [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 18: 47 - 52.

[4] Amodu Afolabi Ayoola. Drilling through gas hydrate formations: Possible problems and suggested solutions [D]. Texas: Texas A & M University, 2008.

[5] Swapna Mukherjee. The science of clays [M]. India: Capital Publishing Company, 2013.

[6] Arvind Patel, Stamatakis E, Young S, *et al.* Advances in Inhibitive

water-based drilling fluids—can they replace oil-based muds [R]. SPE 106476, 2007.

[7] Swapna Mukherjee. The science of clays [M]. India: Capital Publishing Company, 2013.

[8] Daniel R McConnell, Zhang Zijian, Ray Boswell. Review of progress in evaluating gas hydrate drilling hazards [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 34 (1): 209 - 223.

[9] Quar H, Cha S B, Wildeman T R, *et al.* The formation of natural-gas hydrate in water-based drilling-fluids [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 1992, 70 (1): 48 - 54.

[10] Kotkoskle T S, Al-Ubaidi B, wildeman T R, *et al.* Inhibition of gas hydrate in water-based drilling muds [J]. *SPE Drilling Engineering*, 1992, 7 (2): 130 - 136.

[11] Liu Xiaolan, Li Zuohui, Zheng Yong, *et al.* Gas hydrate inhibition of drilling fluid additives [C]. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011: 17 - 21.

[12] 李巍, 黄进军, 刘远翔, 等. 钻井液处理剂对气体水合物形成的影响研究 [J]. *西南石油大学学报*, 2005, 27 (6): 62 - 64.

[13] 樊泽霞, 董立山, 董秀军, 等. 钻井液添加剂对形成天然气水合物的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2010, 38 (2): 190 - 194.

[14] 张昊, 蒋国盛, 高绍智. 海水钻井液的水合物抑制性实验研究 [J]. *钻井液与完井液*, 2009, 26 (2): 23 - 25.

[15] Jiang Guosheng, Ning Fulong, Ling Zhang, *et al.* Effect of agents on hydrate formation and low-temperature rheology of polyalcohol drilling fluid [J]. *Journal of Earth Science*, 2011, 22 (5): 652 - 657.

[16] 孙宝江, 马欣本, 刘晓兰, 等. 钻井液添加剂 JLX-B 抑制天然气水合物形成的实验研究 [J]. *石油学报*, 2008, 29 (3): 463 - 466.

[17] 王荐, 吴彬, 张岩, 等. 深水高盐/阳离子聚合物钻井液室内研究 [J]. *海洋石油*, 2007, 27 (3): 84 - 89.

[18] Hege Ebeltoft, Majeed Yousif, Eirik Soergård. Hydrate control during deep water drilling: Overview and new drilling fluids formation [J]. *SPE Drilling & Completion*, 1997, 16 (1): 19 - 26.

[19] 赵欣, 邱正松, 石秉忠, 等. 深水聚胺高性能钻井液试验研究 [J]. *石油钻探技术*, 2013, 41 (3): 35 - 39.

[20] Ehsan Khosravani, Gholamreza Moradi, Sami Sajjadifar. An accurate thermodynamic model to predict phase behavior of clathrate hydrates in the absence and presence of methanol based on the genetic algorithm [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57: 286 - 294.

[21] Hemphill T. Accurate prediction of gas hydrate suppression capability of water-based drilling fluids in deepwater drilling [R]. OTC 8688, 1998.

[22] Chapoy A, Mazloum S, Burgass R, *et al.* Clathrate hydrate equilibria in mixed monoethylene glycol and electrolyte aqueous solutions [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2012, 48: 7 - 12.

[23] 贾艳秋, 张岱, 胡友林. 深水水基钻井液研究 [J]. *长江师范学院学报*, 2011, 8 (8): 50 - 53.

1 物理法制备线型碳

1959年, Pitzer 和 Clementi 采用分子轨道能量计算法, 从理论上证明含有奇数碳原子且以层状结构构成的线型碳的能量比任何其他碳同素异形体都低, 大胆预言碳蒸气中极有可能存在线型碳^[3]。1984年 Rohlfling 等^[7]通过实验证明了该理论。石墨气化时, 因为其存在一个低能量的裂变过程, 此时将发生2种反应: ①单键断裂, 同时伴随1个电子转移到邻近双键上, 诱导另一单键断裂, 在双键处形成三键, 重复该过程且键角随之改变, 最终形成 α -线型碳; ②单键断裂, 同时伴随1个电子转移到邻近单键上, 同时诱发另一单键的断裂, 最终形成 β -线性碳。在气态时碳单质以线型碳形式存在, 但在其沉积中将发生转变, 形成常温状态下更稳定的碳同素异形体——石墨或金刚石。若控制选择适宜的反应条件, 使线型碳构形不发生变化, 就有可能获得线型碳(图1)。

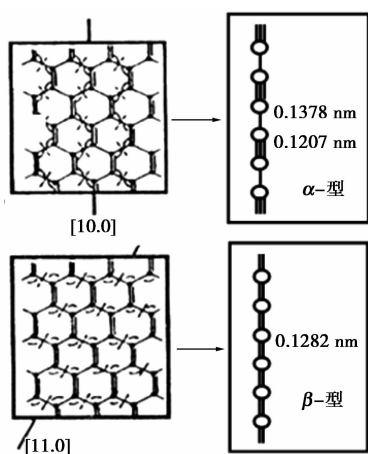


图1 α -型及 β -型线型碳

通常可以采用电热及电弧法、激光法、离子溅射法、冲击波法等物理手段制备线型碳。Whittaker 等^[13]通过电阻加热方式, 在低压氩气保护下, 于2 700~3 000 K 加热石墨棒, 最后获得了含有少量

SiC 杂质的银白色 α -线型碳。Tanuma 等^[14]以氢气、氩气混合气体作为保护气, 以石墨作电极, 电弧放电产生碳蒸气, 使其沉积在转动的金属圆盘上, 也获得了线型碳。1972年, Whittaker 等用高能脉冲激光使石墨气化, 随之使气化物在低温基面上凝聚, 也获得了线型碳。Lagow 等^[15]对此加以改进, 在用激光激发得到的碳蒸气中通入六氟乙烷和乙炔, 得到了 α -线型碳。Lebedev 等^[16]使用离子溅射法, 以溴化钾单晶新裂面为衬底, 使用离子溅射石墨靶与氩离子(Ar^+)轰击生长碳膜相结合的方法, 制备了单晶 α -线型碳膜, 分析结果表明, 其含碳质量分数>99%。Litvinova 等于1976年首次采用冲击波法(亦称动态高压法), 以石墨为原材料, 合成了线型碳。随后用金属粉末(铜、铁)与石墨混合制备了多种形式的线型碳, 如无定形线型碳、无定形线型碳与金刚石混合物。Kleiman 等^[17]认为在此过程中, 爆炸性冲击波产生高温高压, 在此条件下单质碳粉末融化, 在余温加热下随之气化, 从而形成气态线型碳, 降温固化最终得到固态线型碳, 其中经历了一个固态-液态-气态-固态多步相转变过程。Yamada 等^[18]在15 GPa 压力下获得了含有金刚石、富勒烯及 α -线型碳的混合物, 但是认为其经历的是一个固态-固态转换过程。Milyavskiy 等^[19]于36 GPa、730 K 条件下制备了线型碳晶体, 其中原料石墨的转化率高达80%。

物理法制备线型碳条件苛刻, 还需要高温、高压等特殊条件, 所得线型碳大多为晶态产品, 产率低, 且易含杂质, 一般为沉积在基质上的薄膜, 难于应用于性质研究及应用研究, 因此这类方法短期内无大量生产可能性, 所以许多科研工作者将研究焦点集中到线型碳的化学合成上^[20]。

2 化学法合成线型碳

通常可以采用缩聚法、电化学法、线型有机高分子化学法等化学手段制备线型碳。

(上接第27页)

- [24] Østergaard K K, Tohide B, Danesh A, *et al.* Gas hydrates and offshore drilling predicting the hydrate free zone[J]. ANNALS New York Academy of Sciences, 2006, 912(1): 411-419.
- [25] Yang Jinhai, Tohidi Bahman. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(3): 278-283.
- [26] Tatiana Kuznetsova, Alla Saponova, Bjørn Kvamme, *et al.* Impact of low-dosage inhibitors on clathrate hydrate stability[J]. Macromol Symp, 2010, 287: 168-176.

- [27] 蒋国盛, 宁伏龙, 张昊, 等. 海洋水合物钻井用甲酸盐钻井液体系研究[J]. 西南石油大学学报, 2009, 31(5): 125-129.
- [28] Kelland MA, Mønig Kirsten, Jan Erik Iversen, *et al.* Feasibility study for the use of kinetic hydrate inhibitors in deep-water drilling fluids[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2405-2410.
- [29] 赵欣, 邱正松, 江琳, 等. 深水钻井液高效水合物抑制剂研究[J]. 中国石油大学学报, 2013, 37(6): 159-164.
- [30] Kelland M A. Kinetic hydrate inhibition at pressures up to 760 bar in deep water drilling fluids[J]. Energy Fuels, 2010, 24: 3003-3013. ■