

改性柚子皮降滤失剂的合成与评价研究

王梦园¹, 薛曼², 梁梦佳², 金纯正², 杨现禹^{*2}, 蔡记华^{*2}

(1. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 湖北武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北武汉 430074)

摘要:天然材料因其易降解、环境友好、来源丰富和价格低廉等优势,成为环保型钻井液处理剂研发的重要方向。在天然柚子皮的基础上,通过化学合成引入酰胺基和磺酸基,形成了一种可满足高温地层绿色、安全、高效钻进改性柚子皮降滤失剂,并对其抗温性、抑制性和抗盐抗钙性能进行了评价。柚子皮富含植物酚和聚糖等活性成分,改性后的柚子皮抗温能力强,在150℃的滤失量降低率超过70%;滚动回收实验结果表明,在加量为0.3%的情况下,其抑制效果优于KCl;抗污染实验表明,改性柚子皮降滤失剂抗盐抗钙效果好,0.3%的加量下,在淡水基浆、盐水基浆、饱和盐水基浆中均能使滤失量保持在10 mL以下,在CaCl₂含量为3%时,滤失量降低率达到82.22%。改性后的柚子皮具有良好的降滤失性能,为环境友好型钻井液处理剂的开发提供了新的技术思路。

关键词:改性柚子皮;环保型钻井液;降滤失剂;抗高温;抗盐抗钙

中图分类号:P634.6 文献标识码:A 文章编号:2096-9686(2024)03-0084-10

Synthesis and evaluation of modified pomelo peel fluid loss additives

WANG Mengyuan¹, XUE Man², LIANG Mengjia², JIN Chunzheng², YANG Xianyu^{*2}, CAI Jihua^{*2}

(1. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China;

2. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: Natural materials have become an important direction for the research and development of environmentally friendly drilling fluid treatment agents due to their advantages of easy degradation, environmental friendliness, rich sources, and low prices. Based on natural pomelo peel, amide and sulfonic acid groups were introduced through chemical synthesis to form a modified pomelo peel fluid loss reducer that can meet the requirements of green, safe, and efficient drilling in high-temperature strata, and its temperature resistance, inhibition, and salt and calcium resistance performances were evaluated. Pomelo peels are rich in active ingredients such as plant phenols and polysaccharides. The modified pomelo peels have strong temperature resistance and a filter loss reduction rate exceeding 70% at 150°C. The rolling recovery experiment results show that at a dosage of 0.3%, its inhibitory effect is better than KCl. The anti-pollution experiment shows that the modified pomelo peel fluid loss additive has good salt and calcium resistance. At a dosage of 0.3%, it can keep the filter loss below 10 mL in fresh water base mud, salt water base mud, and saturated salt water base mud. When the CaCl₂ content is 3%, the filter loss reduction rate reaches 82.22%. The modified pomelo peels have significant fluid loss reduction properties, providing new technical ideas for the development of environmentally friendly drilling fluid treatment agents.

Key words: modified pomelo peel; eco-friendly drilling fluid; fluid loss reducer; temperature resistant; salt and calcium resistant

收稿日期:2024-03-06; 修回日期:2024-04-17 DOI:10.12143/j.ztgc.2024.03.011

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(编号:42002311)

第一作者:王梦园,女,汉族,1997年生,硕士研究生,地质资源与地质工程专业,从事钻井液与工程浆液的研究工作,湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,wmy@cug.edu.cn。

通信作者:杨现禹,男,汉族,1992年生,副教授,博士,地质工程专业,从事钻井液与井壁稳定、离散元流体动力学研究工作,湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,yxy@cug.edu.cn。

蔡记华,男,汉族,1978年生,教授,博士生导师,从事钻井液、工程浆液和完井液等方面的教学与研究,湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号,caijh@cug.edu.cn。

引用格式:王梦园,薛曼,梁梦佳,等.改性柚子皮降滤失剂的合成与评价研究[J].钻探工程,2024,51(3):84-93.

WANG Mengyuan, XUE Man, LIANG Mengjia, et al. Synthesis and evaluation of modified pomelo peel fluid loss additives[J]. Drilling Engineering, 2024,51(3):84-93.

0 引言

随着环保意识的提高,环境保护类法律法规逐渐完善,油气领域的环境污染关注度大幅度提升,尤其在环境敏感和生态脆弱地区,钻井液已成为钻井工程的主要污染源之一,大量废弃钻井液与含油钻屑无法直接排放,需要利用特殊工艺进行无害化处理,相关工艺技术复杂,设备投入大,处理成本高^[1-3]。因此环保型无污染钻井液的研究和应用成为必然的发展趋势,但高成本、低效率等问题限制了其应用范围。通常,处理剂的环保性能直接影响到钻井液体系的环保性能^[4-5]。鉴于天然材料具有易降解、环境友好、来源丰富和价格低廉等优势,成为了油田化学品研发的重要方向。

近年来,司西强等^[6]、赵虎等^[7-8]学者在烷基糖苷钻井液体系研究方面取得了显著进展,这一体系因其无毒和可生物降解的特性,在钻井液应用中显示出明显的环保优势。为了进一步提升钻井液的性能,研究者们探索了多种天然材料作为处理剂的可能性。其中,Irawan等^[9]针对甘蔗和玉米芯进行了深入研究,探讨了它们在钻井液中作为增粘剂的应用潜力。而Al-Hameedi等^[10]则研究了马铃薯皮粉对钻井液滤失和流变性能的影响,证明了其在改善钻井液性能方面的有效性。此外,Adebowale等^[11]的研究也取得了重要突破,他们发现香蕉皮粉末可以作为NaOH的替代品,用于调整钻井液的pH值和增强其耐腐蚀性。这一发现为钻井液的绿色化提供了新的可能。张洁等^[12]对柚子皮进行了创新性研究,他们将柚子皮作为絮凝剂应用于钻井液中,并通过室内模拟实验验证了其对钻井液的良好絮凝效果。这一研究不仅展示了柚子皮在钻井液中的潜力,也为钻井液的优化提供了新的思路。通过利用天然材料作为处理剂,研究者们成功地提高了钻井液的性能,同时减少了其对环境的影响。

基于上述背景,在前人研究的基础上,笔者选择了天然柚子皮作为原材料,柚子皮中含有高含量的多糖、类黄酮、纤维素和果胶等物质,这些成分在钻井液中能起到积极作用,但其高温下易分解,故为了提高其在高温下的性能,针对这些物质对其进行化学改性,使其成为性能优良的钻井液降滤失剂。柚子皮中富含植物酚和聚糖等多种活性成分,其中包含的天然植物酚类化合物,如木质素、单宁、黄酮等,具有显著的环境和经济效益。柚子皮具有

易降解、对环境无害,并且来源丰富、廉价等优点,广泛应用于食品加工、化妆品、生物医药、水处理等领域,可作为研发绿色钻井液处理剂的优选原料^[13-15]。对天然柚子皮进行化学改性^[16-19],在保持柚子皮自身优良性能的基础上,进一步提升其在钻井液中的抗高温、降滤失和抑制性等特性,并构建了一种环保型钻井液体系,可满足高温地层的绿色、安全、高效钻进。

1 实验研究

1.1 主要材料与仪器

柚子皮,膨润土、碳酸钠、氯化钾、氯化钠、氢氧化钠、氯乙酸、阳离子醚化剂、过硫酸铵、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、碳酸钠、LV-CMC均为分析纯,改性淀粉、腐植酸钾、钠基膨润土、钙基膨润土均为工业级。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器、XGRL-4型高温滚子加热炉、GJSS-B12K型变频高速搅拌机、ZNN-D6型六速旋转粘度计、ZNS-5A型中压滤失仪、英国Malvern Mastersizer 2000型粒度分析仪、德国Netzsch STA449F3型热重分析仪、美国TA TGA55型热重分析仪、美国Thermo Scientific Nicolet iS20型傅立叶红外光谱。

1.2 柚子皮的预处理

将新鲜柚子皮清洗干净,切成小块放入鼓风干燥箱中,在80℃下干燥至恒重,用高速中药粉碎机粉碎,过100目筛网,得到柚子皮粉末,用密封袋装好备用。

1.3 改性柚子皮(MGE)的制备

将12g柚子皮粉末加入装有150g去离子水的烧杯中,搅拌均匀后,加入20g氢氧化钠,在64℃下碱化糊化0.5h。加入48g氯乙酸,在77℃下搅拌反应1h,得到羧甲基柚子皮,再加入24.8g阳离子醚化剂,在90℃下搅拌反应3h,得到阳离子羧甲基柚子皮。将反应温度调至60℃后,依次加入6.2g氢氧化钠、25.6g的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、54.8g丙烯酰胺及40mL去离子水,搅拌反应0.5h。微调反应液的pH值为8~9后,加入1.2g过硫酸铵,在60℃下搅拌反应1h,得到褐色粘稠状液体,放入烘箱,在80℃下烘干,干燥后磨成粉末,得到改性柚子皮(MGE)。

1.4 基浆配制

基浆配制:在 1000 mL 水中,加入 40 g 膨润土和 2 g 碳酸钠,高速搅拌(11000 r/min,下同)20 min后,在室温下养护 24 h。

淡水基浆配制:在基浆中,加入 0.3% LV-CMC,高速搅拌至 CMC 均匀分散后,在室温下养护 24 h。

盐水基浆配制:在淡水基浆中,加入 4% 氯化钠,高速搅拌 20 min后,在室温下养护 24 h。

饱和盐水基浆配制:在淡水基浆中,加入 36% 氯化钠,高速搅拌 20 min后,在室温下养护 24 h。

1.5 MGE 的表征

1.5.1 红外光谱分析

取少量 MGE 粉末,过 200 目筛网,与 KBr 混合均匀,装入压片模具高压制备成片状。通过 Thermo Scientific Nicolet iS20 型傅立叶红外光谱进行分析,波长范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.5.2 热重分析

设置升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为 30~900 $^{\circ}\text{C}$,将 MGE 粉末放置于样品盘上,并确保样品均匀分布在样品盘上,整个实验过程中采用氮气保护,记录样品质量变化曲线(TG)和微商热重分析曲线(DTG)。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

对柚子皮和改性后的柚子皮(MGE)进行红外光谱分析,结果见图 1。3430 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基 O-H 的伸缩振动,2925 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-H 的伸缩振动,1739 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基 C=O 的伸缩振动,1630 cm^{-1} 处的吸收峰为水 H-O-H 的面内弯曲振动和苯环的骨架振动,1441、1382 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基的反对称和对称变角振动,1056 cm^{-1} 处的吸收峰为纤维素环 C-O 的伸缩振动。与柚子皮比较,MGE 在 3431 cm^{-1} 处的吸收峰偏移至 3425 cm^{-1} 处,发生了红移,吸收峰强度增加,说明物质发生了氢键缔合,导致吸收峰往低频移动,1657、1427 cm^{-1} 处的吸收峰增强,1615 cm^{-1} 处出现新吸收峰,这说明了酰胺基团的引入,1657 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 I 带 C=O 的伸缩振动,1614 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 II 带 NH_2 的变角振动,1427 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 III 带 C-N 的伸缩振动,1214、1038 cm^{-1}

处的吸收峰增强,可能是引入的磺酸 SO_3 的反对称和对称伸缩振动导致的,1091 cm^{-1} 处的吸收峰增强,为引入的醚 C-O-C 的伸缩振动。综上所述,化学改性为柚子皮引入了酰胺基和磺酸基等标志性结构单元。

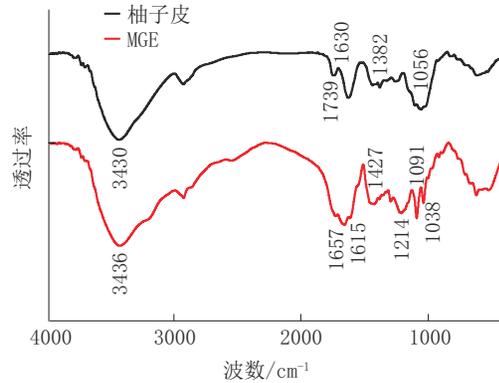


图 1 柚子皮和 MGE 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrograms of pomelo peel and modified pomelo peel

2.2 热重分析

抗温性是深井钻探时所需处理剂的关键性能,这一性能在以天然类材料作为处理剂使用时尤为关键。如图 2 的热重分析曲线所示,MGE 粉末在 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 升温范围内,质量损失较平缓,主要原因是聚合物中含有少量的自由水和结晶水在这个阶段被蒸发。当温度升到 200 $^{\circ}\text{C}$ 后,可以明显看出 MGE 的质量开始急剧下降,这说明当温度高于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,柚子皮中的部分聚合物开始受热分解,侧链或官能团开始分解,同时聚合物的主链断裂,这对 MGE 在钻井液中的热稳定性有直接影响^[20]。温度升高到 900 $^{\circ}\text{C}$ 后,MGE 的剩余质量为 23.87%。实验结果表明,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下,MGE 不会发生热分解。

2.3 MGE 对钻井液性能的影响

2.3.1 对稳定性的影响

膨润土主要由蒙脱石组成,其易水化膨胀,分散性好。膨润土在水中分散后,会形成大小均匀的细小颗粒,但随着不同性质的聚合物加入,膨润土的水化分散性能会随之变化。如图 3 所示,将 0.3%、0.5%、0.7%、1.0%、1.5% MGE 粉末加入膨润土基浆中,刚加入时,均能很好的分散在水中,24 h 后能看到,只有加入 0.3% MGE 的基浆有轻微沉降,

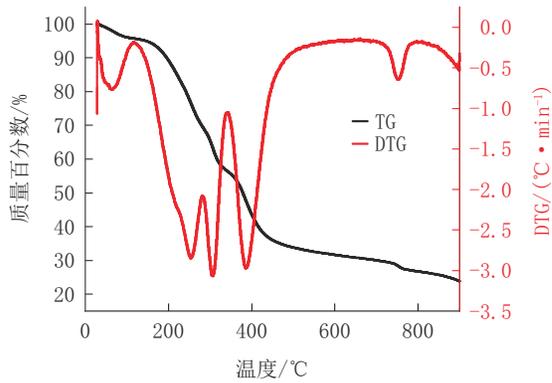


图 2 MGE 的 TG 和 DTG 图谱

Fig.2 TG and DTG profiles of modified pomelo peel

其他加量的基浆未出现明显的沉降现象。而在加入未改性的柚子皮后,随着柚子皮加量增加,膨润土分散液逐渐变得不稳定,出现了明显的沉降现象(如图 4 所示)。表明改性后的柚子皮,能均匀的分散在膨润土基浆中,在基浆中不易出现絮凝的情况,使膨润土基浆保持良好的分散性能。

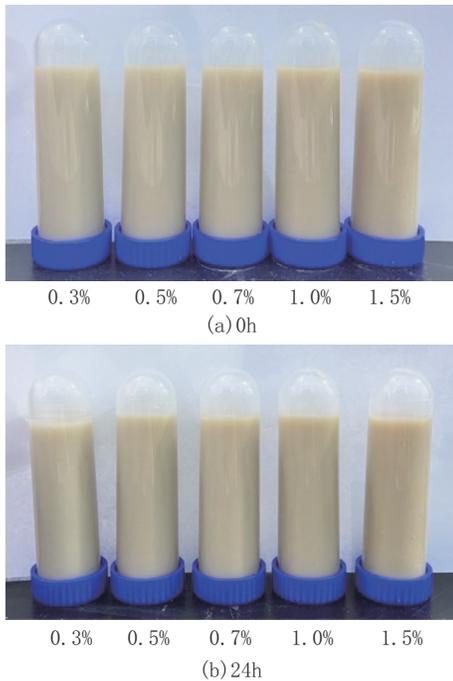


图 3 不同 MGE 粉末加入膨润土分散液后的沉降特点
 Fig.3 Sedimentation characteristics of bentonite dispersion with different modified pomelo peel powders

通过改性后的柚子皮对基浆粒度分散的影响,来进一步研究其对膨润土基浆稳定性的作用机理。通过图 5 和表 1 可以看出,在基浆中加入 MGE 后,

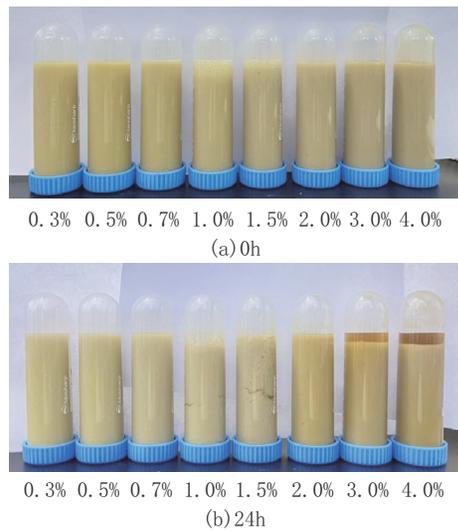


图 4 不同柚子皮粉末加入膨润土分散液后的沉降现象
 Fig.4 Sedimentation phenomena of bentonite dispersion after adding different pomelo peel powders

膨润土基浆的粒径分散逐渐右移,表明其粒径显著增大。在清水中膨润土的平均粒径为 11.53 μm,中值粒径为 8.94 μm,显示出相对较小的颗粒尺寸分散。然而,当向其中加入 MGE 并逐渐增加其浓度时,膨润土的颗粒尺寸发生了显著变化。特别是当 MGE 的浓度达到 0.5% 时,与清水相比,膨润土的平均粒径和中值粒径分别增加了 371.45 μm 和 355.45 μm。这一增长趋势表明,随着 MGE 浓度的增加,膨润土的颗粒尺寸分散变得更加广泛,且平均粒径逐渐增大。这些数据表明,MGE 浓度的增加与膨润土平均粒径和中值粒径的增大之间存在直接的逻辑关联。

MGE 在钻井液中具有良好的分散性,其原因

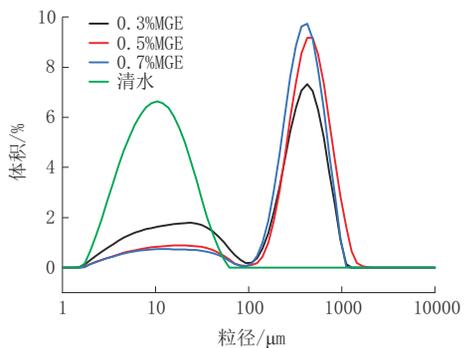


图 5 不同 MGE 粉末对膨润土粒径分散影响
 Fig.5 Effect of different modified pomelo peel powders on the particle size distribution of bentonite

表1 不同浓度MGE对膨润土粒径分散影响

Table 1 Effect of different concentrations of modified pomelo peel on the particle size distribution of bentonite

处理剂	平均粒径/ μm	中值粒径/ μm
空白组	11.53	8.94
0.3%MGE基浆	265.49	255.03
0.5%MGE基浆	382.98	364.39
0.7%MGE基浆	333.13	324.58

可能是MGE中含有的多糖类物质在钻井液中能够产生胶粘作用^[21],这种特性使得颗粒在悬浮液中难以相互接近到足以团聚的程度,从而保持了良好的分散状态。而MGE含有一些具有表面活性的化合物,这些化合物能够在颗粒表面形成一层薄膜,从而降低颗粒之间的相互作用力。这种降低的相互作用力有助于防止颗粒团聚,从而即使在较大的粒径下也能保持良好的分散性^[22]。

表2 不同加量的MGE对钻井液性能的影响

Table 2 Impact of varying dosages of modified pomelo peel on the performance of drilling fluid

配方	AV/(mPa·s)	PV/(mPa·s)	YP/(Pa)	YP/PV/(Pa/mPa·s)	FL/(mL)
基浆	5.5	2	3.6	1.8	52
基浆+0.3%MGE	5.5	3	2.6	0.9	25
基浆+0.5%MGE	7.5	4	3.6	0.9	19
基浆+1.0%MGE	12.0	7	5.1	0.7	14

将柚子皮进行改性后,虽然引入了新的官能团,但柚子皮原有的多糖(如果胶和纤维素)、植物酚(如木质素和黄酮类)以及不溶性颗粒仍有部分得以保留。这些成分在改性后的柚子皮中协同作用,增强了MGE处理钻井液的粘度,并导致滤失量的下降。具体来说,MGE的加入使得钻井液中的小颗粒数量增加,这些小颗粒能够有效地堵塞泥饼的缝隙,进而减少滤失量。此外,MGE中含有的纤维素成分能够在泥饼表面形成网状结构,进一步降低滤失量。因此,这种滤失量的降低是物理降滤失和化学降滤失双重机制共同作用的结果。

通过图6可以看出,加入0.3%MGE粉末的剪切应力,与清水状态下的剪切应力较为接近。随着剪切速率的增加,剪切应力整体呈上升趋势,这是因为较高的剪切速率意味着受到更大的应力作用,故导致剪切应力增加。在 340 s^{-1} 的剪切速率下,剪切应力出现了一些波动,这可能是由于钻井液内部

2.3.2 对基浆流变性能的影响

取3份基浆,分别加入0.3%、0.5%和1.0%不同浓度的MGE粉末,以评价其对钻井液性能的影响,结果见表2。从表2中可以看出,随着MGE加量的增加,钻井液的表现粘度(AV)逐渐增加。从基浆的 $5.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 增加到1.0%MGE时的 $12.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。这表明MGE的加入增加了钻井液的粘度。动切力(YP)在加入0.3%MGE时有所下降,但从0.5%开始又逐渐增加。这可能意味着在较低加量时,MGE可能有助于降低钻井液的动切力,而在较高加量时则会增加动切力。随着MGE加量的增加,钻井液的失水量逐渐减少。从基浆的52 mL减少到1.0%MGE时的14 mL。这表明MGE的加入有助于减少钻井液的滤失量。综上所述,MGE的加入对钻井液的性能产生了显著影响,随着加量的增加,钻井液的粘度逐渐增加,滤失量逐渐减小。

的颗粒排列和结构变化所致。

2.4 抗温降滤失性能评价

在基浆中分别加入0.3%、0.5%、0.7%的MGE

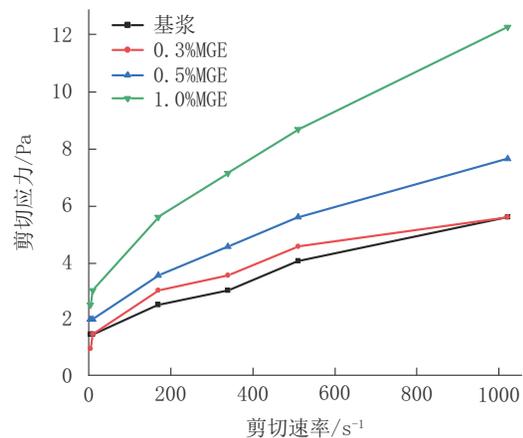
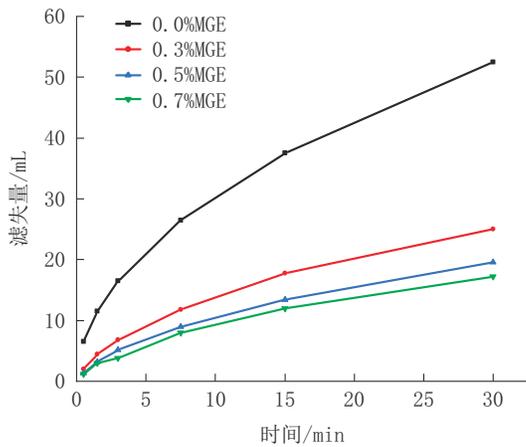


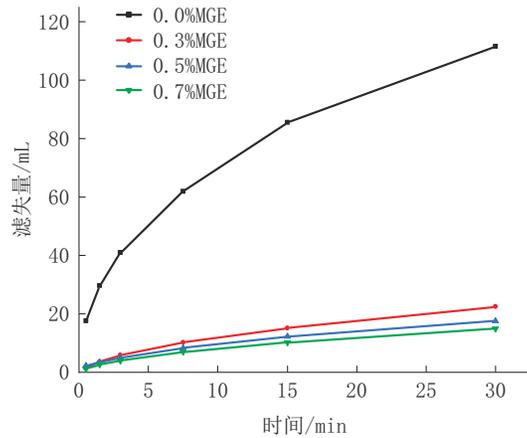
图6 不同MGE粉末对膨润土剪切应力的影响
Fig.6 Impact of different modified pomelo peel powders on the shear stress of bentonite

粉,评价其在常温下以及120、150℃热滚16h后的滤失量。如图7(a)所示,在常温下,未加MGE粉的基浆的滤失量在30min时能达到52.5mL;在基浆中加入0.3%、0.5%、0.7%MGE粉后,钻井液滤失量分别下降了52.4%、62.7%、67.2%,表明了改性后的柚子皮有良好的降滤失效果,其降滤失效果随着MGE加量的增加逐渐增强。如图7(b)、(c)所示,在120、150℃热滚后,基浆的滤失量急剧增加,

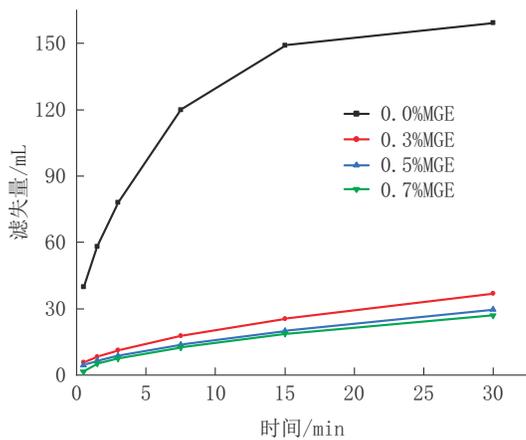
在30min时分别达到111.6和159.2mL;而加入MGE后的基浆,在120、150℃热滚后仍能保持较低的滤失量,仅0.3%MGE加量,就能使基浆的滤失量分别下降79.8%和76.8%。如图7(d)所示,在老化温度为150℃时,MGE的降滤失效果最明显,具有优良的抗温性能。实验结果证明了改性后的柚子皮不仅具有良好的降滤失性能,而且具有良好的抗温性能。



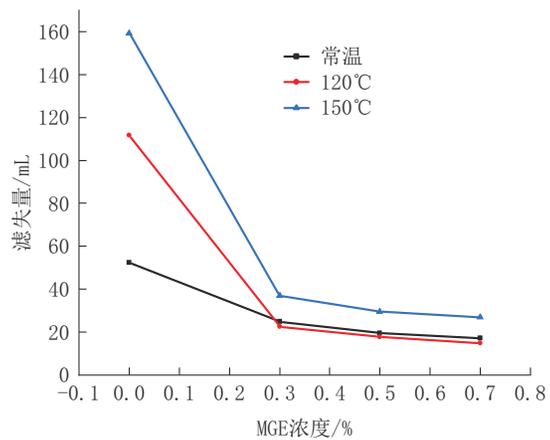
(a) 常温下不同加量MGE粉末的滤失量



(b) 120℃下不同加量MGE粉末的滤失量



(c) 150℃下不同加量MGE粉末的滤失量



(d) 不同温度下MGE浓度变化对滤失量的影响

图7 不同加量MGE粉末在不同温度下的滤失量

Fig.7 The fluid loss of MGE powder with different dosages at different temperatures

为了进一步证明MGE的降滤失性能,选择了3种常用的降滤失剂:改性淀粉、腐殖酸钾和CMC来与MGE进行对比,实验结果见图8。从图8中可以看出,在150℃下,基浆的滤失量最高,达到240mL,而加入0.3%改性淀粉、0.3%腐殖酸钾、0.3%CMC和0.3%MGE后,滤失量均有所降低。其中,加入MGE的降滤失效果较为显著,滤失量降

低到31.6mL,与基浆相比降低了86.83%。表明在150℃下MGE的降滤失效果优于所选的3种常用降滤失剂,再次证实经过改性的柚子皮展现出卓越的降滤失能力,同时其抗温性能也相当出色。

2.5 抑制性评价

2.5.1 泥球实验

把钙基膨润土和水按照3:1的比例混合均匀,

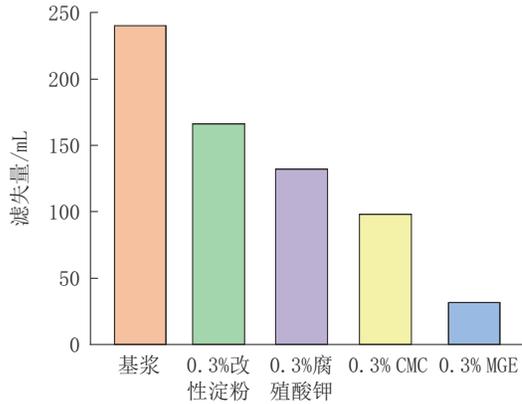


图8 不同降滤失剂在150℃条件下的性能对比

Fig.8 Performance comparison of different fluid loss control agents at 150°C

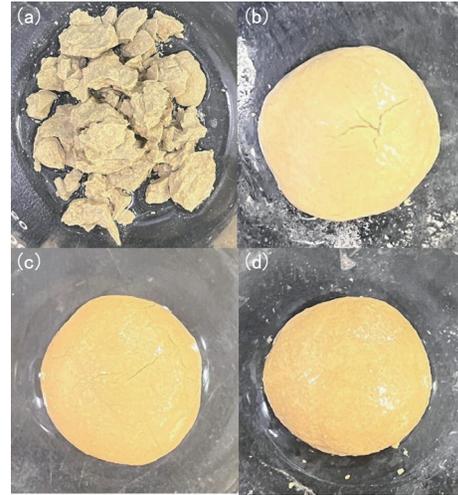
团成10g左右的泥球,将其分别放入清水、0.3%MGE溶液、0.5%MGE溶液、0.7%MGE溶液中,观察并记录泥球在不同溶液中浸泡72h后的形态,结果见图9。如图9(a)所示,泥球在自来水中浸泡72h后,泥球已经无法保持球形,完全散开,有明显的渗透水化;如图9(b)、(c)、(d)所示,为泥球分别在0.3%、0.5%、0.7%的MGE溶液中浸泡36h之后,0.3%MGE溶液泥球只有几道小裂隙,有轻微的渗透水化;0.5%、0.7%MGE溶液中表面光滑,基本无裂痕,以表面水化为主。说明MGE对泥球的渗透水化有明显的抑制作用,这种抑制作用会随着柚子皮浓度的增加而增加。

2.5.2 滚动回收实验

选用彭水地区的页岩进行页岩滚动回收率实验,结果表明在120℃条件下,清水中的页岩回收率最低,为98.24%,其次为KCl中的回收率98.36%,柚子皮和MGE的页岩回收率分别为98.88%和99.08%(见图10),说明柚子皮对页岩水化有一定的抑制作用,而改性后的柚子皮中在保持其本身的抑制作用的同时,还在一定程度上增强了这种抑制作用。分析其原因,是因为MGE吸附在页岩表面,阻碍或者减少了水对页岩的渗透,进而阻止了页岩的水化膨胀。

2.6 抗盐抗钙降滤失性能

在实际钻探过程中,地下水中往往含有高盐度和高钙度的成分。这些成分会对钻井液的性能产生负面影响,导致其性能下降,从而影响到钻探工作的顺利进行^[23-24]。在高盐度的环境中,钻井液容



(a)泥球在清水中浸泡72h后的形貌;(b)泥球在0.3%MGE溶液中浸泡72h后的形貌;(c)泥球在0.5%MGE溶液中浸泡72h后的形貌;(d)泥球在0.7%MGE溶液中浸泡72h后的形貌

图9 泥球浸泡72h后的照片

Fig.9 Photographs of mud balls after 72 h immersion

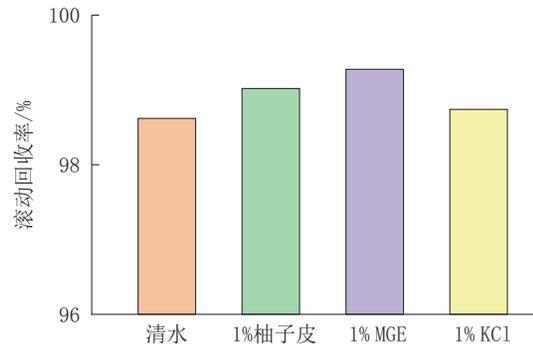


图10 120℃条件下不同溶液的滚动回收率

Fig.10 Rolling recovery rate of different solutions at 120°C

易出现性能不稳定的问题。因此对MGE的抗盐抗钙性能进行了评价。如图11所示,未加入MGE时,淡水基浆的滤失量为8mL,加入0.3%MGE后,淡水基浆的滤失率降低到6.8mL,表明了降滤失剂对基浆性能的积极影响。而NaCl的加入使淡水基浆的降滤失性能急剧下降,未加入降滤失剂时,盐水基浆的滤失率为8.8mL,加入0.3%MGE后,盐水基浆的滤失率降低到6.4mL,降低率为27.27%;在饱和盐水基浆中,未加入MGE的滤失量为11.6mL,加入0.3%MGE后,饱和盐水基浆的滤失量降低到6.8mL降低率为41.38%,这表明降滤失剂显著提高了盐水基浆和饱和盐水基浆的性能。综合

分析,加入0.3%的MGE对所有类型的基浆都产生了正面的影响,这表明MGE对于改善基浆在淡水、盐水和饱和盐水环境中的降滤失性能都是有效的。

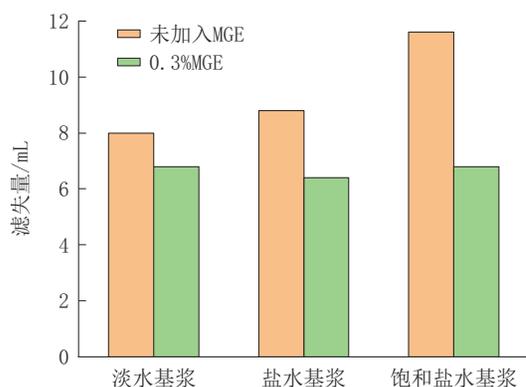


图 11 在不同浓度的盐水基浆中未加入 MGE 和 0.3% MGE 的滤失量

Fig.11 Filtration loss of no MGE and 0.3% MGE adding into salt-water based pulp with different concentrations

高钙度环境也会对钻井液产生不利影响,钙离子容易与钻井液中的某些组分发生反应,形成沉淀物,导致钻井液失效^[25]。而具有抗盐抗钙性的钻井液则能够更好地抵抗高盐度高钙度环境的影响,保持稳定的性能,从而提高钻井效率。在基浆中分别加入不同含量的CaCl₂,测试其滤失量,实验结果见图12。

从图12中可以看出,在CaCl₂含量为0.2%~

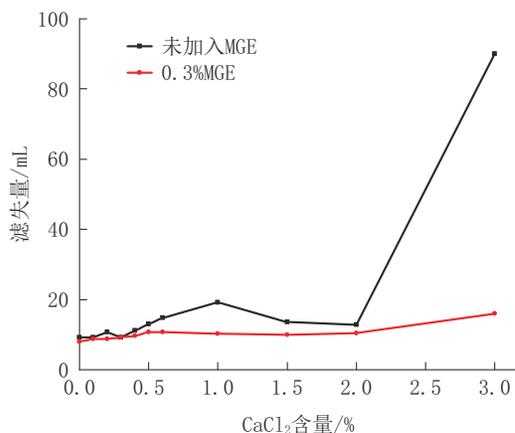


图 12 不同浓度 CaCl₂ 中未加和加入 0.3% 改性柚子的滤失量

Fig.12 Filtration loss of no modified pomelo peel and 0.3% modified pomelo peel adding into various concentrations of CaCl₂

2.0% 的范围内,加入MGE后的滤失量相比未加入时均有所降低,且滤失量一直保持在10 mL左右。这表明,在这个范围内,MGE对降低滤失量的效果逐渐显现。当CaCl₂含量继续增加到3.0%时,滤失量降低率为82.22%,但增加幅度较大,达到了16 mL。这可能是由于高浓度的CaCl₂对MGE的作用效果产生了一定的干扰或影响。尽管在某些CaCl₂含量下滤失量有所波动,但总体上加入MGE后的滤失量均低于未加入时的数值。综上所述,0.3%的MGE在CaCl₂含量≤2.0%时,能有效地降低滤失量,但在高浓度的CaCl₂环境下,其降滤失效果会受到一定的限制。

2.7 机理分析

酰胺基作为非离子吸附基团,它的引入增强了柚子皮的吸附效果,这也解释了改性后的MGE能使膨润土的粒径进一步增大的原因。同时,酰胺基的水化作用,能形成稳定胶体的特性,也解释了MGE具有良好分散性的原因。磺酸基是具有强水化特征的阴离子基团^[26],水化性能良好,在分子链节上可以形成较强的溶剂化层。同时,磺酸基对盐不敏感,且高温下水化作用强,从而起到抗盐、抗温、抗污染的作用。这也解释了MGE在高盐高钙的污染下,仍然能具有良好降滤失效果的原因。在高温下,含有磺酸基的聚合物能表现出较强的抗温抗盐和抗高价离子的能力^[27-29]。这也解释了MGE在高温下仍能保持比柚子皮更好的降滤失能力的原因。但改性后的柚子皮(MGE)中还是具有一定的-O-键,这也解释了MGE在高温下会失效的原因。

3 结论

(1)经过化学改性的柚子皮,在高温和高盐钙的环境中仍能保持出色的降滤失功效,并且具备优秀的抑制性能。

(2)在加量为0.3%的情况下,MGE在滚动回收试验中展现出的抑制效果优于KCl,体现出良好的抑制性能。

(3)当MGE的加量达到0.3%时,其在基浆中于120和150℃下展现的滤失降低率均超过70%,这充分证明了其出色的抗高温降滤失效果。

(4)0.3%MGE的加量下,淡水基浆、盐水基浆、饱和盐水基浆中均能使滤失量保持在10 mL以下,

其滤失降低率分别为15%、27.27%和41.38%，在CaCl₂含量为0.2%~2.0%的范围内，滤失量一直保持在10 mL左右，在CaCl₂含量为3.0%时，滤失量降低率达到82.22%，充分证明了MGE具有出色的抗盐抗钙降滤失效果。

参考文献(References):

- [1] 艾加伟, 向兴华, 陈俊斌, 等. 环保水基钻井液处理剂研究进展[J]. 精细石油化工, 2023, 40(2): 67-70.
AI Jiawei, XIANG Xinghua, CHEN Junbin, et al. Research progress of environmental friendly water-based drilling fluid treatment agent[J]. Speciality Petrochemicals, 2023, 40(2): 67-70.
- [2] XUE Man, DAI Zhaokai, LI Zhi, et al. Environmentally friendly comprehensive recycling utilization technology of foundation engineering slurry[J]. Construction and Building Materials, 2023, 368: 130400.
- [3] 王中华. 2017—2021年国内钻井液处理剂研究进展[J]. 中外能源, 2022, 27(3): 31-42.
WANG Zhonghua. Research progress of drilling fluid additives in china between 2017 to 2021[J]. Sino-Global Energy, 2022, 27(3): 31-42.
- [4] 顾雪凡, 高龙, 冉照辉, 等. 基于天然产物的环保型钻井液体系研究[J]. 石油化工应用, 2018, 37(5): 25-29, 33.
GU Xuefan, GAO Long, RAN Zhaohui, et al. Stund of eco-friendly drilling fluid based on natural product[J]. Petrochemical Industry Application, 2018, 37(5): 25-29, 33.
- [5] 付帆, 陶士先, 李晓东. 绿色勘查高温环保冲洗液研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 2020, 47(4): 129-133.
FU Fan, TAO Shixian, LI Xiaodong. Research on environmental-friendly high-temperature drilling fluid for green exploration[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2020, 47(4): 129-133.
- [6] 司西强, 王中华. 改性壳聚糖抗高温抗盐降滤失剂的研制[J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1702-1704, 1708.
SI Xiqiang, WANG Zhonghua. Preparation of modified chitosan as filtrate reducer with high temperature and salt resistance[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1702-1704, 1708.
- [7] 赵虎, 司西强, 王忠瑾, 等. 氯化钙-烷基糖苷钻井液室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2014, 31(5): 1-5, 95.
ZHAO Hu, SI Xiqiang, WANG Zhongjin, et al. Laboratory study on Calcium Chloride-APG drilling fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2014, 31(5): 1-5, 95.
- [8] 赵虎, 龙大清, 司西强, 等. 烷基糖苷衍生物钻井液研究及其在页岩气井的应用[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(6): 23-27.
ZHAO Hu, LONG Daqing, SI Xiqiang, et al. Study on alkyl polyglucoside derivative drilling fluid and its use in shale gas drilling[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(6): 23-27.
- [9] Irawan S, Azmi A Z A, Saaid M. CornCob and Sugar Cane Waste as a Viscosifier in Drilling Fluid[J]. Pertanika Journal of Science & Technology, 2009, 17(1): 173-181.
- [10] Al-Hameedi A T, Alkinani H H, Dunn-Norman S, et al. Proposing a new biodegradable thinner and fluid loss control agent for water-based drilling fluid applications[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2020, 17(2).
- [11] Adebowale A, Raji J. Local content supplements as an alternative to imported corrosion control additives for drilling mud treatment (a case study of the use of burnt plantain and banana peels [C]//Proceedings of the international academic conference for sub-sahara african transformation and development. 2015, 3:4.
- [12] 张洁, 常晓峰, 陈刚, 等. 柚子皮作为絮凝剂在钻井液中的应用研究[J]. 环保科技, 2017(4): 13-16.
ZHANG Jie, CHANG Xiaofeng, CHEN Gang, et al. Application of grapefruit peel as flocculant in treating the drilling fluid[J]. Environmental Protection and Technology, 2017(4): 13-16.
- [13] 佟芳芳, 苏碧云, 倪炳华. 环保型钻井液应用分析与发展方向[J]. 石油化工应用, 2012, 31(11): 1-4, 14.
TONG Fangfang, SU Biyun, NI Binghua. Analysis of the environmental-protecting drilling fluids application and development direction[J]. Petrochemical Industry Applications, 2012, 31(11): 1-4, 14.
- [14] 鲍金勇, 赵国建, 杨公明. 我国水果果皮利用现状和前景[J]. 食品研究与开发, 2005(6): 186-191.
BAO Jinyong, ZHAO Guojian, YANG Gongming. The utilizing current situation of chinese fruit peel and the prospect[J]. Food Research and Development, 2005(6): 186-191.
- [15] 李新亮. 基于天然有机材料及其衍生物的环保型水基钻井液研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
LI Xinliang. Study on environmentally friendly water-based drilling fluid based on natural organic materials and their derivatives [D]. Beijing: China University of Petroleum-Beijing, 2021.
- [16] 陈馥, 罗先波, 熊俊杰. 一种改性淀粉钻井液降滤失剂的合成与性能评价[J]. 应用化工, 2011, 40(5): 850-852.
CHEN Fu, LUO Xianbo, XIONG Junjie. Synthesis and function evaluation of modified starch drilling fluid loss additive[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(5): 850-852.
- [17] 杨威, 王丽敏, 唐俊峰, 等. 一种钻井液用改性淀粉类降滤失剂的合成及性能表征[J]. 天津科技, 2014(10): 38-42.
YANG Wei, WANG Limin, TANG Junfeng, et al. Synthesis and characterization of a modified starch filtrate reducer for drilling fluid[J]. Tianjin Science & Technology, 2014(10): 38-42.
- [18] 赵凯强, 杨超, 周成华, 等. 耐高温抗盐淀粉接枝共聚物的制备及其评价[J]. 精细石油化工, 2022, 39(6): 4-9.
ZHAO Kaiqiang, YANG Chao, ZHOU Chenghua, et al. Preparation and evaluation of high temperature and salt resistance starch graft copolymers[J]. Speciality Petrochemicals, 2022, 39(6): 4-9.
- [19] 杨鹤隽, 左锋, 王坤, 等. 基于自由基介导的酚酸-柑橘果胶接枝共聚物制备及其理化特性[J]. 食品科学, 2022, 43(24): 60-66.
YANG Hujun, ZUO Feng, WANG Kun, et al. Preparation and physicochemical properties of phenolic acid-citrus pectin copolymer by free radical-mediated grafting[J]. Food Science, 2022, 43(24): 60-66.

- 2002,43(24):60-66.
- [20] 周芳芳,王金树,郑雄. 改性天然果皮对钻井液絮凝效果探究[J]. 化工技术与开发,2020,49(2):39-41.
ZHOU Fangfang, WANG Jinshu, ZHENG Xiong. Study on flocculation performance of modified natural peel on drilling fluid[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020,49(2):39-41.
- [21] 介怡琳. 多糖基高内相乳液的构建及稳定机理研究[D]. 郑州:河南工业大学,2023.
JIE Yilin. Study on the formation and stabilization mechanism of single polysaccharide-stabilized high internal phase emulsions[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [22] 张晖,周万鹏,湛凡更. 木质素分散性的应用研究进展[J]. 造纸科学与技术,2016,35(4):22-26,58.
ZHANG Hui, ZHOU Wanpeng, CHEN Fangeng. Research progress in dispersion of lignin and lignin-based dispersants[J]. Paper Science & Technology, 2016,35(4):22-26,58.
- [23] 袁玥辉,屈沉治,高世峰,等. 抗温抗盐水基钻井液降滤失剂研究进展[J]. 新疆石油天然气,2023,19(2):62-68.
YUAN Yuehui, QU Yuezhi, GAO Shifeng, et al. Advances in study on temperature-resistant and salt-tolerant fluid loss reducers for water-based drilling fluids[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2023,19(2):62-68.
- [24] 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, XU 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.
- [25] 王中华. 抗钙钻井液降滤失剂P(AMPS-DEAM)聚合物的合成[J]. 精细与专用化学品,2010,18(4):24-28.
WANG Zhonghua. Synthesis of the P(AMPS-DEAM) polymer used as loss additive for anti-calcium drilling fluid[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2010,18(4):24-28.
- [26] 明显森,陶怀志,柴辉,等. 钻井液降黏剂分子中离子基团对其降黏效果的研究[J]. 钻采工艺,2023,46(5):133-139.
MING Xiansen, TAO Huaizhi, CHAI Hui, et al. Experimental study on viscosity reduction effect of ionic groups in drilling fluid viscosity reducer[J]. Drilling and Production Technology, 2023,46(5):133-139.
- [27] 庞少聪,安玉秀,马京缘. 近十年国内钻井液降黏剂研究进展[J]. 钻探工程,2022,49(1):96-103.
PANG Shaocong, AN Yuxiu, MA Jingyuan. Research progress of domestic drilling fluid viscosity reducer in recent ten years[J]. Drilling Engineering, 2022,49(1):96-103.
- [28] 吴艳婷,全红平,黄志宇,等. 抗高温钻井液降滤失剂的合成及机理研究[J]. 石油化工,2023,52(7):946-955.
WU Yanting, QUAN Hongping, HUANG Zhiyu, et al. Synthesis and mechanism of fluid loss additive for high temperature resistant drilling fluid[J]. Petrochemical Technology, 2023,52(7):946-955.
- [29] 舒勇,江路明,杨俊,等. 环保型复合降滤失剂的研制与应用[J]. 钻井液与完井液,2023,40(1):35-40.
SHU Yong, JIANG Luming, YANG Jun, et al. Development and application of an environmentally friendly compound filter loss reducer[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2023,40(1):35-40.

(编辑 荐华)