

亚麻籽胶羧甲基化改性及其钻井液性能评价

赵雄虎^{1,2*}, 贾相如^{1,3}, 冀忠伦⁴

1 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)克拉玛依校区石油学院, 克拉玛依 83400

3 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249

4 长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710021

* 通信作者, cpbzxh@cup.edu.cn

收稿日期: 2023-05-11; 修回日期: 2023-12-05

摘要 纤维素、淀粉等天然多糖高分子改性材料已广泛应用于钻井液中, 但常规改性方法对其抗温、抗盐、流变等性能的提升空间有限。本文对亚麻籽胶(FM)采用溶媒法进行羧甲基化改性, 制备了一种具备多功能处理剂——羧甲基亚麻籽胶(CMFM)。通过红外光谱测试和取代度测定, 证实CMFM成功合成, 其 EC_{50} 值为 4.68×10^4 mg/L, 无毒且环保性能好。对FM和CMFM进行抑制性、流变性、抗温抗盐性能评价, 实验结果表明膨润土在FM和CMFM水溶液中的膨胀率分别为28.05%和27.52%, 页岩回收率均大于80%。0.5wt%CMFM钻井液在120 °C老化16 h后, 表观黏度、塑性黏度和动切力分别达到14.5 mPa·s、8 mPa·s和7.2 Pa, API滤失量为10.7 mL, 具备良好的抗高温性能。与磺化沥青FT-1、两性离子聚合物降滤失剂JT888、两性离子聚合物包被降滤失剂FA367、聚季铵盐(大阳离子)和乙烯基单体多元共聚物PAC-141相比, CMFM可以增加钻井液的黏度, 保持更好的剪切稀释性能, 维持良好的携岩能力。CMFM分子中在范德华力、静电作用、疏水缔合作用、氢键等作用力的驱动下形成自组装空间结构, 吸附包裹在黏土颗粒上, 改变了原有的网架结构和强度, 从而增加了钻井液的屈服应力, 增强了黏土颗粒和聚合物分子形成的网状结构, 有利于悬浮岩屑和加重材料。此外, 在20wt% NaCl污染后, 添加CMFM的基浆API滤失量为18.8 mL, 这表明CMFM比FM具备更强的降滤失能力和抗盐能力。与含FM处理剂的钻井液相比, 用4wt%膨润土+0.5wt%SK-2+1%SMP-1+1%磺化沥青配制的钻井液体系在添加CMFM后滤失量更低, 耐盐性和耐高温性更好。CMFM可以作为一类多功能处理剂, 具有良好的抗温、抑制、增黏、降滤失性能。

关键词 亚麻籽胶; 羧甲基化; 抑制剂; 增黏剂; 降滤失剂

中图分类号: O62; TE39

Carboxymethylation modification of flaxseed gum and its performance evaluation in drilling fluid

ZHAO Xionghu^{1,2}, JIA Xiangru^{1,3}, JI Zhonglun⁴

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 School of Petroleum, China University of Petroleum-Beijing at Karamay, Karamay 834000, China

3 College of Petroleum, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

4 Oil-gas Technology Institute of Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China

引用格式: 赵雄虎, 贾相如, 冀忠伦. 亚麻籽胶羧甲基化改性及其钻井液性能评价. 石油科学通报, 2024, 09(06): 1023-1033

ZHAO Xionghu, JIA Xiangru, JI Zhonglun. Carboxymethylation modification of flaxseed gum and its performance evaluation in drilling fluid. Petroleum Science Bulletin, 2024, 09(06): 1023-1033. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.078

Received: 2023-05-11; Revised: 2023-12-05

Abstract Natural polysaccharide polymer modified materials such as cellulose and starch have been widely used in drilling fluids, but the conventional modification methods have limited space to improve their properties such as temperature resistance, salt resistance and rheology. In this paper, Flaxseed Gum (FM) was modified by carboxymethylation using the solvent method, and a treatment agent with multifunctionality, Carboxymethyl Flaxseed Gum (CMFM), was prepared. The successful synthesis of CMFM was confirmed by infrared spectroscopy test and substitution degree determination, and its EC₅₀ value was 4.68×10⁴ mg/L, which was non-toxic and environmentally friendly. The inhibition, rheology, temperature and salt resistance of FM and CMFM were evaluated, and the experimental results showed that the swelling rate of bentonite in FM and CMFM aqueous solution was 28.05% and 27.52%, respectively, and the recovery rate of shale was greater than 80%. 0.5wt% CMFM drilling fluid was aged for 16 h at 120 °C, and the apparent viscosity, plastic viscosity, and kinetic shear force reached 14.5 mPa·s, 8 mPa·s and 7.2 Pa respectively, and the API filtration loss was 10.7 mL, which has good performance of high temperature resistance. Compared with sulfonated asphalt FT-1, amphoteric polymer filter loss reducer JT888, amphoteric polymer encapsulated filter loss reducer FA367, polyquaternary ammonium salt (large cationic) and vinyl monomer polycopolymer PAC-141, CMFM can increase the viscosity of drilling fluids, maintain a better performance of shear dilution, and maintain a good rock-carrying capacity. The molecules of CMFM have a good resistance to high temperatures, and have good resistance to high temperature, The CMFM molecules form a self-assembled space structure driven by van der Waals force, electrostatic effect, hydrophobic interaction, hydrogen bonding and other forces, adsorb and wrap on the clay particles, changing the original network structure and strength, thus increasing the yield stress of the drilling fluid and enhancing the network structure formed by clay particles and polymer molecules, which is conducive to the suspension of rock cuttings and aggravating materials. In addition, after 20wt% NaCl contamination, the API filtration loss of base slurry added with CMFM was 18.8 mL, which indicated that CMFM possessed stronger filtration loss reduction ability and salt resistance than FM. The drilling fluid system formulated with 4wt% bentonite + 0.5wt% SK-2 + 1% SMP-1 + 1% sulfonated asphalt had lower loss of filtration and better salt and high temperature resistance with the addition of CMFM compared to the drilling fluid with FM. CMFM can be used as a class of multifunctional treating agent with good performance of anti-temperature, inhibition, viscosity enhancement, and filtration loss reduction.

Keywords flaxseed gum; carboxymethylation; shale inhibition agent; viscosifier; drilling fluid-loss control agent

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.078

0 前言

随着钻井作业正在向深层、深水、非常规的方向发展, 钻井液的选择必须考虑热稳定性、耐盐性、成本、安全性, 尤其是环境因素^[1]。在钻井液中使用天然和可生物降解材料作为添加剂, 已成为解决钻井行业环境影响和可持续发展问题的一种有前途的解决方案。多糖大分子作为钻井液环保生物材料的一大类, 常用的有淀粉、纤维素以及各种植物胶等, 用于钻井液增黏、降滤失, 但其抗温仅有 120 °C 左右, 同时存在抗盐能力不足的问题^[2]。以丙烯酰胺 (Acrylamide)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid)、丙烯酸 (Acrylic Acid) 和 N-乙烯基吡咯烷酮 (N-Vinylpyrrolidone) 等功能性单体为原料合成的共聚物处理剂尽管具有出色的抗温耐盐、耐钙能力, 但存在成本高、生物相容性差、难以降解等问题, 对环境影响较大^[2-3]。随着环保要求愈发严格^[4-5], 天然高分子材料纤维素类^[6]、淀粉类^[7]及其改性产物^[8]等多糖大分子的应用被重新重视起来。亚麻籽胶是从亚麻籽壳中提取出来的混合多糖, 分子量

一般在 12 000~14 000, 其组分主要有木糖、阿拉伯糖、半乳糖及鼠李糖等^[9]。亚麻籽胶含有羟基、醛基, 具有化学活性, 可发生多种反应, 其水溶液表现出剪切稀释行为, 流变性能符合幂律模型, 同时, 亚麻籽胶具备热稳定性^[10], 可以作为一种复合功能的钻井液添加剂来使用, 满足钻井需求。为了提高亚麻籽胶在抗温、抗盐和水溶性等方面性能, 本文利用羧甲基化改性方法合成羧甲基亚麻籽胶, 通过正交实验得到了合成最佳条件, 并且在室内评价了改性前后亚麻籽胶的抑制性能、页岩滚动回收率、流变性能、抗温抗盐性能以及降滤失性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

亚麻籽胶, 由新疆绿旗企业(集团)生物科技有限公司提供, 具体成分和单糖组成表 1 和表 2^[11-12]。氢氧化钠、无水乙醇, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司。一氯乙酸、醋酸, 分析纯, 北京化学试剂二厂。磺化沥青 FT-1、两性离子聚合物降滤失剂

JT888、两性离子聚合物包被降滤失剂FA367、聚季铵盐(大阳离子)和乙烯基单体多元共聚物PAC-141, 工业品, 濮阳市美景化工物资有限公司。可溶性淀粉、羧甲基淀粉钠、纤维素、羧甲基纤维素, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司。膨润土来自于山东潍坊, 页岩岩屑来自于川庆钻探公司, 其矿物组成见表3。

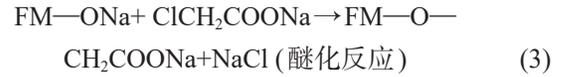
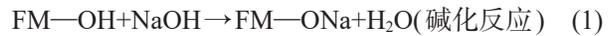
1.2 实验仪器

ZNN-D6 六速旋转黏度计, 青岛海信光学通讯有限公司。LG-102.4A型高速离心机, 北京医用离心机厂。Fann五轴高速搅拌器, 美国Fann公司。NP-1型页岩膨胀测试仪, 华北石油管理局钻井工艺研究所。ZNS型中压失水量测定仪, 青岛海信光学通讯有限公司。BGRL-5型辍子加热炉, 青岛同春公司。BRUKER TENSOR红外光谱仪, 德国布鲁克BRUKER公司。UTP313分析电子天平, 上海花潮实业有限公司。TG16G型高速离心机, 常州金坛精达仪器制造有限公司。HH-1数显恒温水浴锅, 常州德科仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

亚麻籽胶的羧甲基化溶媒法反应^[13-14]是指在碱性条件下亚麻籽胶中的羟基与氯乙酸反应生成取代基醚。羧甲基化反应一般分两步进行, 第一步是碱化反应, 也有人称为丝化反应或膨化反应, 主要作用是破坏亚麻籽胶分子的晶体结构, 使分子充分参加反应, 并生成活性反应中心FM-ONa(FM代表亚麻籽胶分子链, 下同); 第二步是醚化反应, 即羧甲基中的正碳离子和

亚麻籽胶中的氧负离子发生亲电反应, 生成羧甲基亚麻籽胶。亚麻籽胶羧甲基化改性反应方程式如下:



除了上述反应外, 还有以下副反应^[11]:



以上反应均为平衡反应, 外界条件对反应的影响很大, 而且该反应的影响因素^[15-16]较多, 主要有溶剂种类、溶剂加量、溶剂浓度、氢氧化钠加量、碱化温度、碱化时间、氯乙酸加量、醚化温度、醚化时间等。

根据亚麻籽胶的合成特点, 设计正交实验优化实验结果, 得到最佳合成条件, 合成步骤如下。①碱化: 在室温下, 将 80 mL 浓度为 80wt% 的乙醇加入 500 mL 三口瓶中, 待恒温水浴升高到 30 °C 时, 加入 10 g 干燥后的亚麻籽胶, 搅拌使之均匀分散。再加入 6 g 氢氧化钠, 搅拌 30 min; ②醚化: 待水浴温度升高至 40 °C 时, 然后缓慢加入一氯乙酸 10 g (先用 20 mL 浓度为 80wt% 乙醇溶液溶解), 搅拌时间为 80 min; ③中和: 搅拌结束后, 将反应物倒入烧杯中, 加入盐酸调节 pH 值至为 7~8; ④洗涤: 反应产物用减压过滤装置过滤, 并用 80% 的乙醇溶液淋洗。用硝酸银溶液检测滤液, 直到滤液中无氯离子为止; ⑤干燥粉碎: 最终产物用离心沉淀过滤, 转移到恒温真空干燥箱中, 烘干粉碎备用, 得到羧甲基亚麻籽胶 (CMFM)。

表 1 亚麻籽胶的主要成分

Table 1 The main components of flaxseed gum

组成类别	水分	灰分	蛋白质			多糖
			总蛋白	结合蛋白	游离蛋白	
重量/wt%	6.10	6.31	2.67	2.48	0.19	71.52

表 2 亚麻籽胶的单糖组成和含量

Table 2 The composition and content of the monosaccharides in flaxseed gum

单糖组成	鼠李糖	阿拉伯糖	木糖	岩藻糖	葡萄糖	半乳糖
含量/wt%	17.51	19.31	29.04	29.5	11.91	19.28

表 3 页岩样品的矿物成分

Table 3 The mineralogical composition of shale samples.

矿物	石英	方解石	菱铁矿	钾长石	斜长石	白云石	伊利石	高岭石	伊蒙混层
含量/%	27.1	14.5	13	0.6	3.9	2.4	13.1	3.6	21.8

1.4 实验性能测试

1.4.1 抑制性能评价

(1)线性膨胀实验:在室温下,将5 g膨润土倒入套筒中,并在10 MPa下保持5 min,制成膨润土岩心,随后转至膨胀仪上。向套筒内加入约20 mL,0.5wt%FM和CMFM处理剂溶液,浸没膨润土岩心。记录膨润土岩心随时间的膨胀高度。最大膨胀高度与初始高度比值即为膨胀率。

(2)滚动回收实验:在老化罐中分别加入50 g的6~10目页岩岩屑和350 mL pH值为9,质量浓度为0.5 wt%的FM和CMFM处理剂溶液。老化16 h,冷却,岩屑过筛(40目),反复清洗,高温干燥,称重。筛网筛余的岩屑质量与初始岩屑质量比值即为滚动回收率。

1.4.2 钻井液性能评价

淡水基浆配制:取4500 mL去离子水,缓慢加入180 g钙基膨润土和9 g碳酸钠,在常温条件下以4000 r/min搅拌24 h,备用。

盐水基浆配制:将5wt%,10wt%,15wt%,20wt%和30wt%的氯化钠加入多组400 mL淡水基浆中,在12 000 r/min下搅拌30 min,备用。

在淡水基浆分别加入0.5wt%的FT-1、JT888、FA367、大阳离子、PAC-141、可溶性淀粉、羧甲基

淀粉钠,纤维素和羧甲基纤维素,进行钻井液老化前与老化后的流变性能和滤失性能评价;

在盐水基浆中分别加入0.5wt%FM和0.5wt%CM-FM,进行钻井液老化前与老化后的流变性能和滤失性能评价;

配置4wt%膨润土+0.5wt%SK-2+1wt%SMP-1+1wt%磺化沥青的钻井液体系,分别加入0.5wt%FM和0.5wt%CMFM,进行钻井液老化前与老化后的流变性能和滤失性能评价。

2 实验结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图1为FM和CMFM的红外光谱图。3400.50 cm^{-1} 和3407.42 cm^{-1} 处的吸收峰很宽,可归因于非游离羟基-OH基团的拉伸振动^[17]彼此形成氢键^[18]。在2928.88 cm^{-1} 和2931.53 cm^{-1} 处存在微弱的拉伸振动归因于C-H饱和键的存在(游离糖的对称和不对称)^[19]。羰基C=O组在1604.97 cm^{-1} 处的不对称拉伸振动是由于FM和CMFM中存在糖醛酸或结合水引起的。此外,在1413.90 cm^{-1} 、1416.20 cm^{-1} 和1606.50 cm^{-1} 、1612.53 cm^{-1} 附近延伸的特征可分别归因于羧酸盐-COO基团的对称和不对称振动。1147.27 cm^{-1} 处的峰可归因于糖苷键的存在,即C-OC-C和C-OH。此外,1040.30 cm^{-1}

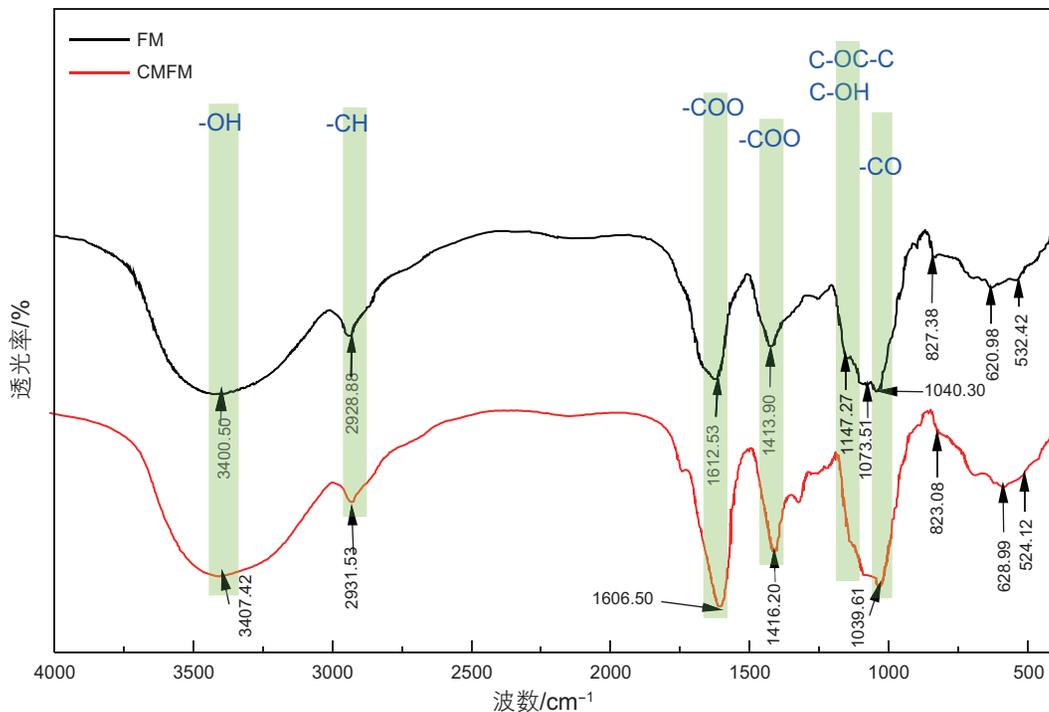


图1 FM和CMFM的红外光谱图

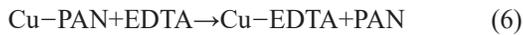
Fig. 1 IR spectra of FM and CMFM

和 1039.61 cm⁻¹ 处的吸收峰表明存在葡聚糖单元或吡喃糖环中的 -CO 拉伸振动。这个峰和 1073.51 cm⁻¹ 吸收峰也表明 FM 和 CMFM 富含半乳糖和葡萄糖。在 839~810 cm⁻¹ 部分证明了半乳糖的存在^[20]。吸收峰值位于 532.42 和 620.98 cm⁻¹ 处可能是由于聚合物主链弯曲, 并归因于磷酸基团中 O-P-O 键振动的三重恶化弯曲模式。

CMFM 中糖苷键 C-OH 对应的峰消失, 说明 CM 已被碱化。CMFM 在 1606.50 cm⁻¹, 1416.20 cm⁻¹ 处的吸收峰分别比 FM 在 1612.53 cm⁻¹, 1413.90 cm⁻¹ 处的吸收峰峰形尖锐, 说明羧酸盐 -COO 基团含量增加, 羧酸钠盐中羰基吸收峰异常明显, 这些都证明产物中含有大量羧基 -COOH, 这说明对亚麻籽胶的羧甲基化反应是成功的。

2.2 取代度测定

本文采用铜盐沉淀法^[21]测定羧甲基亚麻籽胶的取代度 (DS)。其原理是亚麻籽胶羧基官能团可以定量和铜离子发生沉淀反应, 生成 CMFM(-CH₂COO)₂Cu, 后沉淀过滤, 其滤液用乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 滴定过量的铜离子, 以 1-2-吡啶偶氮-2-萘酚 (PAN) 为指示剂指示滴定到终点。Cu²⁺ 与 PAN 的络合物为紫红色, Cu²⁺ 与 EDTA 络合物为深蓝色, 稳定性比 Cu²⁺ 与 PAN 络合物好。当滴定到终点时, EDTA 可以从 Cu²⁺ 与 PAN 络合物中夺走 Cu²⁺。反应过程见式 (6):



终点前溶液为蓝紫色, 终点后为绿色, 颜色变化明显。由 EDTA 对硫酸铜溶液与对滤液滴定时消耗的体积之差, 可按式 (7) 求出羧甲基官能团占样品质量的百分含量。

$$M_{-\text{CH}_2\text{COONa}} = \frac{C_{\text{EDTA}} \times (V_b - V_a) \times 2 \times 81 \times 100}{w \times v \times 1000} \quad (7)$$

式中: V_a——滴定滤液所消耗 EDTA 溶液体积, mL; V_b——滴定 CuSO₄ 所消耗 EDTA 溶液体积, mL; C_{EDTA}——

EDTA 标准溶液的浓度, mol/L; w——固体样品的重量, g; v——滤液体积与容量瓶容量的比值, 常用 50/250。

最终, 取代度利用式 (8) 计算:

$$DS = 2M_{-\text{CH}_2\text{COONa}} / (100 - M_{-\text{CH}_2\text{COONa}}) \quad (8)$$

得出取代度的值。相关数据见表 4。

计算得出 DS=0.961, 这说明羧甲基亚麻籽胶具有较高的取代度, 水溶性强。

2.3 线性膨胀实验

通过线性膨胀实验评价了 FM 和 CMFM 抑制膨润土水化膨胀的性能, 并与包被抑制剂 FT-1、JT888、FA367、大阳离子和 PAC141 进行了比较。由图 2 和图 3 可以看出, 所有处理剂溶液中的膨润土初始阶段均以较快的速度膨胀, 随后膨胀高度和膨胀速率均逐渐减小, 呈现出典型的膨润土水化膨胀行为。相比于在清水中膨润土的膨胀行为, 添加处理剂后, 膨润土的膨胀率明显降低。具体来看, 浸泡 48 h 后, 清水中膨润土的膨胀率高达 52.03%; 加入 FM 和 CMFM 后膨润土的膨胀率迅速下降, 在 0.5wt%FM 和 0.5wt%CMFM 溶液中, 膨润土的膨胀率分别达到了 28.05% 和 27.52%, 表明 FM 的抑制性能强于 CMFM, 这可能是由于 FM 的亲水性能弱导致的。

由图 3 可知, 膨润土在 0.5wt%FM 和 0.5wt%CMFM 溶液中膨胀率分别为 28.05% 和 27.52%, 抑制性能强于同等含量的 FT-1 和 JT888 溶液, 与膨润土在 FA367、PAC141 溶液的膨胀率相近。说明 FM 和 CMFM 抑制黏土膨胀性能相对较好。

2.4 滚动回收率实验

观察图 4 可以看出, 页岩在 100 °C 水中的回收率仅为 25.41%, 在浓度 0.5wt%FM 和 CMFM 溶液的回收率均大于 80%, 分别提高了 2.39 倍和 2.2 倍。可见, FM 和 CMFM 具有很好的抑制页岩分散的性能。

表 4 取代度相关参数和结果

Table 4 Parameters and results related to degree of substitution

实验次数	参数 V _a /mL	V _b /mL	C _{EDTA} /(mol/L)	w/g	M _{-CH₂COONa}	取代度 DS
1	10.06	6.04	0.05	0.5008	32.51	0.963
2	10.07	6.07	0.05	0.5012	32.32	0.955
3	10.05	6.05	0.05	0.5009	32.34	0.956
平均	10.06	6.053	0.05	0.50097	32.4567	0.961

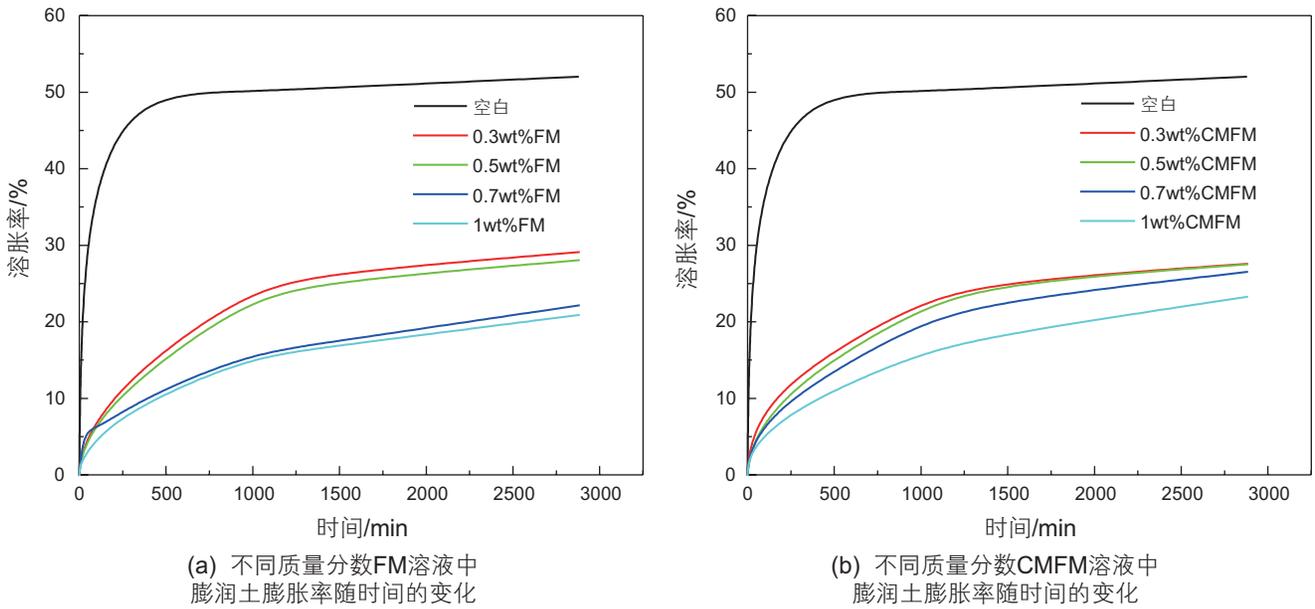


图 2 膨润土随时间变化的膨胀率
Fig. 2 Expansion rate of bentonite with time

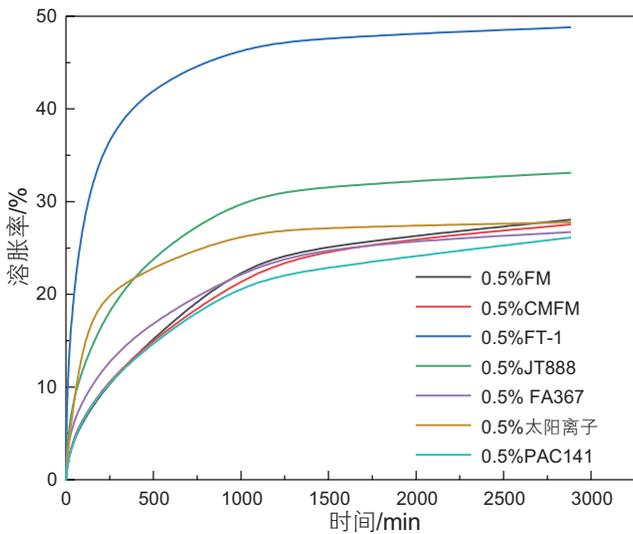


图 3 添加不同处理剂后膨润土膨胀率随时间的变化
Fig. 3 Variation of bentonite swelling rate with time after adding different treatment agents

2.5 环保性能评价

根据《油田化学剂、钻井液生物毒性分级及检测方法》(Q/SY111-2007), 利用发光细菌法对CMFM的生物毒性EC₅₀进行评价。结果显示, CMFM的EC₅₀为4.68 × 10⁴ mg/L大于2.5 × 10⁴ mg/L, 生物毒性等级为无毒, 环保性能较好。

2.6 钻井液性能评价

2.6.1 对淡水基浆的性能影响

在淡水基浆中加入不同浓度的FM和CMFM, 测

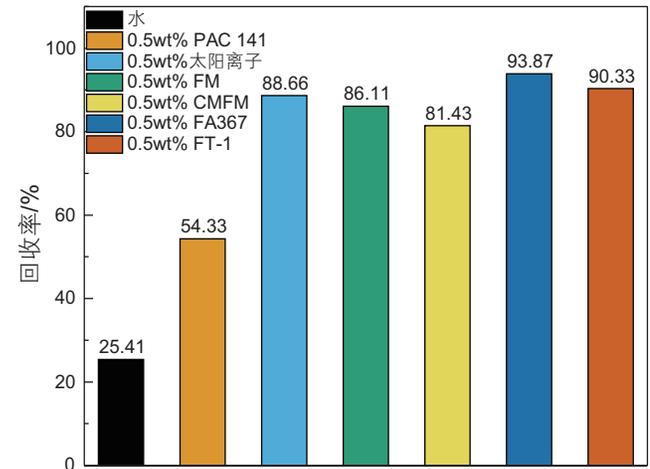


图 4 页岩岩屑在 100 °C 的水和不同处理剂溶液中的滚动回收率
Fig. 4 Rolling recovery of shale rock chips in water and different treatment agent solutions at 100 °C

试其在 120 °C 老化前后的流变性能, 结果见表 5 和表 6。随着FM和CMFM浓度的增加, 钻井液的表观黏度(AV)、塑性黏度(PV)和动切力(YP)逐渐增加, FM具备更强的增黏作用。当加入 0.5wt%FM和 0.5wt%CMFM时, AV和YP分别增加至 22.5 mPa·s、15 mPa·s和 21.5 mPa·s、15 mPa·s, 动切力YP增加了 2 倍。120 °C 老化 16 h 后, FM和CMFM的钻井液黏度下降幅度为 6~7.5 mPa·s, 依然可以保持较好的黏度, 同时老化前后的动切力变化幅度较小。可见, FM和CMFM具备良好的抗高温增黏效果。

老化 120 °C 前后, 不同加量下的FM和CMFM

表 5 不同浓度的 FM 对淡水基浆流变性能的影响

Table 5 Effect of different concentrations of FM on the rheological properties of freshwater-based slurry

FM/wt%	120 °C 老化前			120 °C 老化后		
	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/Pa	AV/ mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa
0	6.5	3.0	3.6	5.0	3.0	2.0
0.3	17.0	10.0	7.2	11.0	5.0	6.1
0.5	22.5	15.0	7.7	15.0	8.0	6.1
0.7	28.0	17.0	11.2	21.0	14.0	7.2
1	39.0	25.0	14.3	31.5	20.0	11.8

表 6 不同浓度的 CMFM 对淡水基浆流变性能的影响

Table 6 Effect of different concentrations of CMFM on the rheological properties of freshwater-based slurry

CMFM/wt%	120 °C 老化前			120 °C 老化后		
	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/Pa	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/Pa
0	6.5	3.0	3.6	5.0	3.0	2.0
0.3	15.0	8.0	6.6	10.0	4.5	5.6
0.5	21.5	14.0	7.7	14.5	8.0	7.2
0.7	27.5	16.0	11.7	21.0	14.0	7.2
1	37.0	23.0	14.3	30.0	18.0	12.3

对淡水基浆的降滤失性能影响结果如图 5。随着 FM 和 CMFM 加量的增加，钻井液的 API 滤失量迅速下降。老化前 0.5wt%FM 和 0.5wt%CMFM 的淡水基浆 API 滤失量分别下降至 10.5 mL 和 8.8 mL，老化后上升为 11.3 mL 和 10.7 mL，增加幅度小，这说明 FM 和 CMFM 在 120 °C 条件下具备良好的降滤失效果，同时 CMFM 的降滤失效果优于 FM 降滤失效果。

进一步评价 FM 和 CMFM 的性能，与常用包被抑制剂和多糖类处理剂性能进行对比。图 6(a) 为根据 Herschel-Bulkley 模型拟合的钻井液流变曲线，FM 和 CMFM 的钻井液表现出典型的塑性流体特性。此外，添加 FM 和 CMFM 显著增加了基浆 Herschel-Bulkley 流动行为指数 (n)，保持在 0.4~0.7 之间，具有更强的剪切稀释性能^[22]，有利于充分发挥钻头水力作用，提高钻进速度。同时，与基浆相比，FM 和 CMFM 使稠度指数 (K) 略有降低，对岩屑的悬浮能力影响不大，加入 FA367、PAC141、80A51 和羧甲基纤维素后的基浆 K 值分别为 2.87、1.55、1.08 和 1.20， K 值过大会造成重新开泵困难，同时，可溶性淀粉、羧甲基淀粉钠、纤维素和 JT888 钻井液的 K 值均小于 0.1 无法携带岩屑举升。FM 和 CMFM 的钻井液屈服应力 τ_y 显著高于基浆，这是由于两者分子在范德华力、静电作用、疏水缔合作用、氢键等作用力的驱动下形成自组装空间结构^[23-24]，这种结构吸附包裹在黏土颗粒，改变了原有的网架结构和强度^[25]，从而增加了钻井液的屈服应

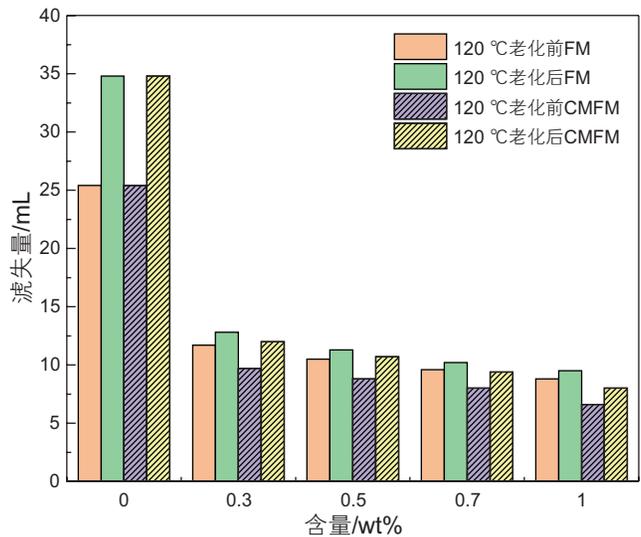


图 5 FM 和 CMFM 的加量对淡水基浆降滤失性能的影响
Fig. 5 Effect of the amount of FM and CMFM on the filtration loss reduction performance of freshwater-based slurry

力。图 6(b) 为加入不同添加剂基浆的静切力变化结果，也证明了 FM 和 CMFM 增强了黏土颗粒和聚合物分子形成的网状结构，有利于悬浮岩屑和加重材料。

不同添加剂对基浆 API 滤失性能的影响结果如图 7。可观察到 FM 和 CMFM 添加后钻井液 API 滤失量减小明显。FM 和 CMFM 钻井液的滤失量均低于除羧甲基纤维素之外的处理剂钻井液的滤失量。同时，加入 CMFM 的钻井液滤失量为 8.8 mL，仅大于羧甲基纤维

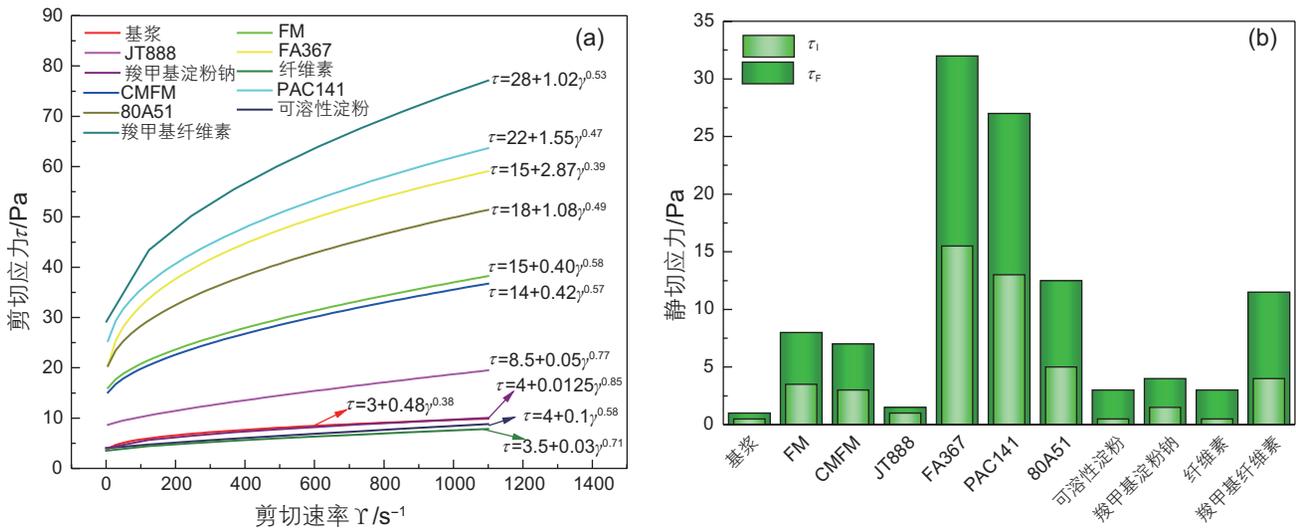


图 6 不同添加剂的 Herschel-Bulkley 模型基浆流变曲线 (a) 与不同添加剂的基浆初始剪应力 (τ_i) 和最终剪应力 (τ_f) (b)
 Fig. 6 Herschel-Bulkley model base slurry rheology curves for different additives (a) with initial shear stress (τ_i) and final shear stress (τ_f) of the base slurry for different additives (b)

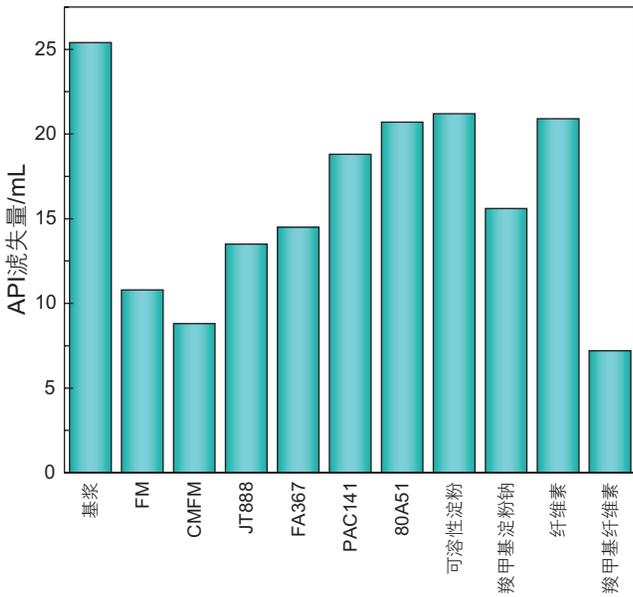


图 7 不同添加剂对基浆降滤失性能的影响
 Fig. 7 Effect of different additives on the filtration loss reduction performance of base slurry

素钻井液滤失量，而FM钻井液滤失量达到 10.5 mL，说明CMFM具有更好的降滤失效果。CMFM与黏土颗粒之间形成的交联结构有效地帮助钻井液减少滤失损失，改善钻井液的降滤失性能。

2.6.2 NaCl含量的影响

在 0.5wt%FM 和 0.5wt%CMFM的基浆中加入不同含量的NaCl，测试钻井液流变性能，结果如表 7。

当加入NaCl后，基浆黏度有所下降。FM基盐水基浆 *AV*和 *PV* 分别由 22.5 mPa·s、15 mPa·s 减小为

表 7 NaCl的加量对FM和CMFM基浆流变性能的影响
 Table 7 Effect of NaCl addition on the rheological properties of FM and CMFM base slurry

NaCl 含量/wt%		<i>AV</i> /mPa·s	<i>PV</i> /mPa·s	<i>YP</i> /Pa
0	FM	22.5	15	7.7
	CMFM	21.5	14	7.7
5	FM	20	13	7.2
	CMFM	13	8	5.1
10	FM	18.5	10	8.7
	CMFM	11.5	6.5	5.1
15	FM	17.5	10	7.5
	CMFM	10.5	6	4.5
20	FM	19	10	9
	CMFM	10	6	3
30	FM	18.5	11	8.2
	CMFM	11	6	5

18.5 mPa·s、10 mPa·s，而CMFM基盐水基浆 *AV*和 *PV* 迅速下降，分别由 21.5 mPa·s、14 mPa·s 减小为 11.5 mPa·s、6.5 mPa·s，主要是Na⁺阻止CMFM的羧酸钠基团电离，导致分子链发生卷曲，水化效果变弱，黏度迅速下降。同时，随着NaCl的量增加，盐水基浆黏度变化不大，维持在稳定范围内。综上，说明亚麻籽胶和羧甲基亚麻籽胶有一定的抗盐能力。

NaCl的加量对FM和CMFM盐水基浆滤失量结果如图 8。随着NaCl浓度的增加，滤失量迅速增大。在

20wt% NaCl污染后, CMFM盐水基浆的API滤失量为18.8 mL, 继续加大NaCl含量, API滤失量最大可达34 mL, 说明CMFM可以抵抗10wt%NaCl的污染。而FM加入到5wt%的盐水基浆, API滤失量已经超过了20 mL, 其抗盐性能差。在Na⁺侵入条件下, CMFM的护胶作用和电荷吸附作用, 有效地保护了黏土聚集稳定性, 同时CMFM分子聚集, 可以有效地填充泥饼孔隙, 使泥饼更加致密, 从而维持较好的降滤失性能。

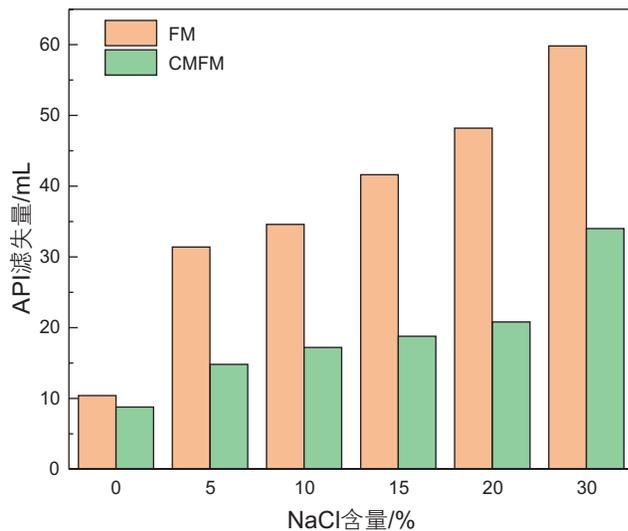


图8 NaCl的加量对FM和CMFM基浆滤失量的影响
Fig. 8 Effect of NaCl dosing on the filtration loss of FM and CMFM base slurry

综合所述, 羧甲基亚麻籽胶明显优于亚麻籽胶抗盐能力, 可抵抗20wt%NaCl的侵入。

2.6.3 对钻井液体系的性能影响

为了研究亚麻籽胶和羧甲基亚麻籽胶在钻井液体系中的作用, 配制4wt%膨润土+0.5wt%SK-2+1%SMP-1+1%磺化沥青的钻井液体系, 加入FM和CMFM, 考察加量对钻井液体系基本性能的影响, 结果见表8。随着含量增加, 钻井液的黏度和静切力逐渐增加, API滤失量大幅下降。当FM和CMFM加量为0.4wt%时, API滤失量分别为8.3 mL和7.3 mL, 随后钻井液的黏度和静切力大幅度增加, 但滤失量缓慢降低, 故确定最优的加量为0.4wt%。同时, CMFM对钻井液黏度和静切力的影响程度稍弱于FM, 而CMFM的降滤失性能更强于FM, 这说明CMFM比FM的配伍性能更好。

研究了老化温度对钻井液体系性能的影响, 结果见表9。可以看出, 100 °C、120 °C老化16h后, 对钻井液性能影响不大, 150 °C老化16h后钻井液表观黏度、塑性黏度和动切力明显下降。FM钻井液体系和CMFM, 钻井液体系老化后的滤失量增加, 达到12.2 mL和11.8 mL, 表明FM和CMFM具备良好的抗高温性能。150 °C老化后, CMFM降滤失效果更好, 这表明CMFM抗温性能要好于FM。

钻井液抗NaCl污染性能结果见表10, 空白组为不添加任何处理剂的钻井液基浆。对照表8, 加入NaCl

表8 FM和CMFM加量对钻井液体系基础性能的影响

Table 8 Effect of FM and CMFM dosing on the base performance of drilling fluid system

含量/ wt%	FM					CMFM				
	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/ Pa	Gel/ Pa/Pa	FL _{API} / mL	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/ Pa	Gel/ Pa/Pa	FL _{API} / mL
0	9.5	7.5	2	0.5/1	12.9	9.5	7.5	2	0.5/1	12.9
0.4	25	15	10	4/9	8.3	20.5	14	6.5	3.5/7	7.3
0.7	41.5	21	20.5	6.5/14	7.7	32	23	9	4.75/10	6.8
1	47	24	23	8.5/18	7.3	41	30	11	5.5/13	6.3

表9 不同老化温度对钻井液体系性能影响

Table 9 Effect of different aging temperatures on the performance of drilling fluid systems

老化 温度/°C	FM					CMFM				
	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/ Pa	Gel/ Pa/Pa	FL _{API} / mL	AV/ mPa·s	PV/ mPa·s	YP/ Pa	Gel/ Pa/Pa	FL _{API} / mL
25	25	15	10	2/4.5	8.3	20.5	14	6.5	1.5/2	7.3
100	21	13	7.5	2/4	10.1	23	15	8	3/7.5	9.4
120	17.5	12	5.5	1/3	11.4	21	13	8	2/4.5	10.4
150	7.5	7	0.5	0.5 /0.5	12.2	6	5	1	0.5 /0.5	11.8

表 10 10wt%NaCl对钻井液体系性能的影响

Table 10 Effect of 10wt% NaCl on the performance of drilling fluid system

	$AV/mPa \cdot s$	$PV/mPa \cdot s$	YP/Pa	$Gel/(Pa/Pa)$	$FL_{API}/mPa \cdot s$
空白	11	7	4	4/5	14.8
FM	33.5	18	15.5	6.5/14	11.1
CMFM	23	14	9	5/12	8.6

之后,空白组和CMFM钻井液的流变性能具有小幅度的变化,均在合理范围内,而FM钻井液黏度大幅度增加。此外,加入FM和CMFM后,盐水基钻井液的滤失量有了明显的下降,分别达到11.1 mL和8.6 mL,说明了FM和CMFM具备良好的抗盐降滤失性能,同时CMFM钻井液体系抗污染性能优于FM钻井液体系。

3 结论

通过以上实验及结果分析,可以得出以下结论:

1) 采用羧甲基溶媒化的方法对亚麻籽胶进行改性,增加其抗温、抗盐、水溶性及降滤失的性能,制备了羧甲基亚麻籽胶,红外光谱证实了亚麻籽胶成功羧甲基化,羧甲基取代度达到0.961,羧甲基亚麻籽胶无毒,具备较好的环保性能。亚麻籽胶和羧甲基亚麻籽胶具备良好的抑制性能,0.5wt%亚麻籽胶和羧甲基亚麻籽胶水溶液可降低膨润土的膨胀率分别为28.05%和27.52%,在该条件下钻井液在100 °C老化后页岩回

收率超过80%。

2) 羧甲基亚麻籽胶具有的增黏和降滤失性能,加入量为0.5wt%时,120 °C老化16 h后钻井液表观黏度、塑性黏度和动切力增加幅度分别达到基浆的230%、160%和210%,API滤失量降低幅度分别达到141%。与磺化沥青FT-1、两性离子聚合物降滤失剂JT888、两性离子聚合物包被降滤失剂FA367、聚季铵盐(大阳离子)和乙烯基单体多元共聚物PAC-141相比,羧甲基亚麻籽胶帮助钻井液可以维持更好的剪切稀释性和携岩能力。在20wt% NaCl污染后,羧甲基亚麻籽胶钻井液API滤失量为18.8 mL,比亚麻籽胶具备更好的降滤失能力。

3) 羧甲基亚麻籽胶所形成的水基钻井液的流变和滤失性能合理,热稳定性良好,具备更强的抗盐污染能力和降滤失能力。羧甲基亚麻籽胶应用于石油钻采工业,是一类具备页岩抑制、增黏和降滤失性能的环保性处理剂,同时具有一定的抗温、抗盐能力。

参考文献

- [1] LI X L, JIANG G C, YI X, et al. A new environmentally friendly water-based drilling fluids with laponite nanoparticles and polysaccharide/polypeptide derivatives[J]. Petroleum Science, 2022, 19(6), p. 2959–2968.
- [2] 吴鑫磊, 闫丽丽, 王立辉, . 环保型钻井液用降滤失剂研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(03): 8–16. [WU X L, YAN L L, WANG L H, et al. Progress in the study of environmentally friendly drilling fluid filtration reducer[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2018, 35(3): 8–16.]
- [3] 佟乐, 雒旭, 杨双春. 钻井液聚合物降滤失剂研究进展 [J]. 应用化工, 2018, 47(7): 1523–1527. [TONG L, LUO X, YANG S R. Research progress on polymeric filter loss reduction agents for drilling fluids[J]. Applied Chemistry, 2018, 47(7): 1523–1527.]
- [4] 孙金声, 张希文. 钻井液技术的现状、挑战、需求与发展趋势 [J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(06): 67–76+96. [SUN J S, ZHANG X W. Situations, challenges, demands and trends of drilling fluid technology[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2011, 28(6): 67–76.]
- [5] 叶成, 鲁铁梅, 刘翔, 等. 环保钻井液的生态利用现状及发展趋势 [J]. 新疆石油天然气, 2021, 17(03): 25–29. [YE C, LU T M, LIU X, et al. Current status and development trend of ecological utilization of environmentally friendly drilling fluids[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2021, 17(03): 25–29.]
- [6] 王伟吉. 抗温环保纳米纤维素降滤失剂的研制及特性 [J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(04): 421–426. [WANG W J. Development and characteristics of a high temperature environmentally friendly nanocellulose filter loss reducer[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2020, 37(04): 421–426.]
- [7] 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(01): 35–40. [SHU Y, JIANG L M, YANG J, et al. Development and application of an environmentally friendly compound filter loss reducer[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2023, 40(1): 35–40.]

- [8] JIA X R, ZHAO X H, CHEN B, et al. Polyanionic cellulose/hydrophilic monomer copolymer grafted silica nanocomposites as HTHP drilling fluid-loss control agent for water-based drilling fluids[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: p. 152089.
- [9] 禹晓, 黄沙沙, 聂成镇, 等. 亚麻籽胶结构及功能应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(01): 212–217. [YU X, HUANG S S, NIE C Z, et al. Research progress of the structure and functional application of flaxseed gum[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(01): 212–217.]
- [10] KAUR M, KAUR R, PUNIA S. Characterization of mucilages extracted from different flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) cultivars: A heteropolysaccharide with desirable functional and rheological properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, p. 117: 919–927.
- [11] 陈海华, 许时婴, 王璋. 亚麻籽胶的研究进展与应用[J]. *食品与发酵工业*, 2002, (09): 64–68. [CHEN H H, XU S Y, WANG Z. Research progress and application of flaxseed gum[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2002, (09): 64–68.]
- [12] 林凤英, 林志光, 邱国亮, 等. 亚麻籽的功能成分及应用研究进展[J]. *食品工业*, 2014, 35(02): 220–223. [LIN F Y, LIN Z G, QIU G L, et al. Progress and application research in functional components of flaxseed[J]. *The Food Industry*, 2014, 35(02): 220–223.]
- [13] 李外, 赵雄虎, 季一辉, 等. 羧甲基纤维素制备方法及其生产工艺研究进展[J]. *石油化工*, 2013, 42(06): 693–702. [LI W, ZHAO X H, JI Y H, et al. Progresses in preparation and production technology for carboxymethylcellulose[J]. *Petrochemical Technology*, 2013, 42 (06): 693–702.]
- [14] 陈子健, 唐艳军, 朱鹏, 等. 羧甲基纤维素的制备及其应用进展[J]. *中国造纸学报*, 2022, 37(03): 144–154. [CHEN Z J, TANG Y J, ZHU P, et al. Progress in preparation and applications of carboxymethyl cellulose[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2022, 37(03): 144–154.]
- [15] 张镜吾, 程发, 李东立, 等. 溶剂种类及组成对纤维素羧甲基化反应的影响[J]. *高分子学报*, 1994, (03): 359–363. [ZHANG J W, CHENG F, LI D L, et al. Effect of solvent type and composition on the carboxymethylation reaction of cellulose[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1994, (03): 359–363.]
- [16] 吴爱耐, 斯公敏. 羧甲基纤维素钠最佳工艺制备条件研究[J]. *科技通报*, 1998, (03): 193–198. [WU A N, SI G M. Study on optimum technological conditions of preparation of CMC-Na[J]. *Bulletin of Science and Technology*, 1998, (03): 193–198.]
- [17] LI H, SU L, CHEN S, et al. Physicochemical characterization and functional analysis of the polysaccharide from the edible microalga *Nostoc sphaeroides*[J]. *Molecules*, 2018, 23(2), p.508.
- [18] SKWAREK E, GONCHARUK O, STERNIK D, et al. Synthesis, structural, and adsorption properties and thermal stability of nanohydroxyapatite/polysaccharide composites[J]. *Nanoscale research letters*, 2017, 12, pp.1–12.
- [19] ALZORQI I, SUDHEER S, LU T J, et al. Ultrasonically extracted β -d-glucan from artificially cultivated mushroom, characteristic properties and antioxidant activity[J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2017, 35, pp.531–540.
- [20] YANG L and ZHANG L M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources[J]. *Carbohydrate polymers*, 2009, 76(3), pp.349–361.
- [21] 黄静, 潘丽军, 郑志, 等. 一种快速准确测定羧甲基淀粉取代度的方法[J]. *食品工业科技*, 2003, (03): 82–84. [HUANG J, PAN L J, ZHENG Z, et al. A rapid and accurate method for the determination of carboxymethyl starch substitution[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2003, (03): 82–84.]
- [22] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 东营: 石油大学出版社, 2001: 64–69. [YAN J N. *Drilling fluid process science* [M]. Dongying: Petroleum University Press, 2001: 64–69.]
- [23] LI P, LIU M, FENG J, et al. Copolymer intercalated hydrotalcite sustained release-type fluid loss additive for water-based drilling fluid: Synthesis, characterization, and performance evaluation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 669: p. 131451.
- [24] 刘鹭. 水基钻井液抗高温温度保护剂和降失水剂研究[D]. 西南石油大学, 2014. [LIU L. Research on anti-high temperature protective agents and water loss reduction agents for water-based drilling fluids [D]. Southwest Petroleum University, 2014.]
- [25] 陈安猛. 耐高温聚合物钻井液降滤失剂的合成及作用机理研究[D]. 山东大学, 2008. [CHEN A M. Synthesis and mechanism of action of high temperature resistant polymeric drilling fluid filter loss reducing agent[D]. Shandong University, 2008.]

(编辑 马桂霞)

第一作者及通信作者: 赵雄虎 (1964年—), 博士, 教授, 主要从事钻井液、完井液理论及技术研究工作, cpbzxh@cup.edu.cn。