文章编号：1000-4092（2019）02-196-05

环保无荧光生物质润滑剂ZYRH的性能与应用*

张晓刚，单海霞，李　彬，张　弌，周亚贤，王中华

（中国石化中原石油工程有限公司钻井工程技术研究院，河南 濮阳457001）

摘要：针对目前常用润滑剂荧光级别高、热稳定性差的缺点，研究了一种无荧光生物质润滑剂ZYRH的荧光级别、乳化稳定性、润滑性和抗温耐盐性能，并考察了ZYRH对钻井液流变及失水造壁性能的影响。研究结果表明，ZYRH荧光等级小于3级、乳化稳定性好、抗温达200℃、抗盐达饱和；基浆中加入1%ZYRH润滑剂后，极润滑系数降低率达91.5%～93.0%；生物毒性EC_{50}值>1.0×10^6 mg/L；与聚合物钻井液、聚磺钻井液、微泡钻井液等配伍性好。产品在卫455井、文23储气库等25口井进行现场应用，均取得良好效果，且产品对环境无污染。图5表4参14

关键词：无荧光；润滑剂；生物质；环保型
中图分类号：TE254　　**文献标识码**：A　　DOI：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.002

随着石油勘探开发领域的日益扩大，钻探地层不断加深，钻探方式不断翻新，钻探难度也在逐年增加，深井、超深井、定向井、水平井、大位移井、高密度长裸眼井等复杂结构井日益增多，钻井作业对钻井液的润滑性能要求越来越高[1-6]。现有的混原油钻井液，存在原油加量大（5%～10%）、难生物降解、荧光级别高等缺陷，后续钻屑易成为危险废物（油含量>3%），环保风险和治理成本高[7-12]；改性油酸酯类润滑剂由于含有酯键等不饱和键，存在抗温差、易氧化、易分解等缺陷。为解决上述问题，性能良好的润滑剂必须具备两个条件：一个是分子的烃链要足够长（一般碳链在C12～C18之间），不带支链，以利于形成致密的油膜；二是吸附剂要牢固地吸附在黏土和金属表面，以防止油膜脱落。笔者以植物油为原料，利用生物水解、酰胺化、加成反应等在润滑剂分子结构中合理引入非极性长碳链油性脂肪烃基（C12～C18植物烷烃基）、亲水基（羟基、胺基等）以及具有极压抗磨性基（硫、磷、噻唑等），合成了一种生物质润滑剂ZYRH。本文报道了ZYRH的荧光级别、乳化稳定性、润滑性和抗温耐盐性能，并考察了ZYRH对钻井液流变及失水造壁性能的影响。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

无水碳酸钠，分析纯，郑州派尼化学试剂厂；氯化钾、氢氧化钾、氢氧化钠，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司；氯化钠，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；钠膨润土，工业品，胜利油田胜大纤维素厂；磺化褐煤SMC，工业品，兰考县德盛泥浆处理剂厂；羧甲基纤维素钠盐LV-CMC、合成聚合物降滤失剂COP-LFL，均为工业品，濮阳市金泰化工有限公司；磺甲基酚醛树脂SMP-II，工业品，濮阳市绿洲实业有限公司；磺酸盐共聚物降滤失剂AMPS-150，工业品，民权东兴泥浆材料有限公司；铵盐，工业品，胜利油田胜华实业有限责任公司复合材料厂；重晶石，工业品，贵州天弘矿业股份有限公司；聚胺抑制剂，工业品，河南赫锐达石油工程技术有限公司；杀菌剂，工业品，胜利油田胜利化工有限责任公司；原油，0号柴油，工业品；两性离子磺酸盐聚合物处理剂CPS2000、稳泡剂HXC、发泡剂、胶束促进剂、液膜强化剂、泡沫控制剂、改性纤维封堵

* 收稿日期：2018-08-28；修回日期：2018-12-29。
作者简介：张晓刚（1984–），男，工程师，河南农业大学环境工程专业学士（2008），主要从事环保型钻井液处理剂及体系研究，通讯地址：457001 河南省濮阳市中原东路462号钻井工程技术研究院，E-mail：125296985@qq.com。

剂、微裂缝随钻封堵剂、原油乳化剂（聚酰胺类），均为工业品，钻井工程技术研究院。

GJS-B12K型变频高速搅拌机、JBW型加热强力搅拌装置、QN型精密数显密度计、ZNS-4型钻井液滤失量测定仪、ZNN-D6B型数控六速黏度计、GW300-PLC型变频高温滚子加热炉，青岛得顺电子机械有限公司；OFI 112-00-1型数显式极压润滑仪，环球（香港）科技有限公司；GGS42-2型高温高压滤失仪，青岛海通达专用仪器有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　钻井液配制

在400 mL蒸馏水中加入20.0 g钠膨润土和0.8 g无水碳酸钠，高速（11000 r/min）搅拌20 min，在25±3℃密闭养护24 h，得到基浆。

聚合物钻井液配方：基浆+1%LV-CMC+1%COP-LFL+4%SMP-II+6%KCl+1%AMPS-150+重晶石；

聚磺钻井液配方：基浆+0.3%CPS2000+1%LV-CMC+3%SMP-II +3%SMC+0.6%铵盐+0.05%NaOH+重晶石；

微泡钻井液配方：基浆+0.5%LV-CMC+0.4%COP-LFL+0.3%稳泡剂HXC+1%发泡剂+1.5%胶束促进剂+3%液膜强化剂+0.2%泡沫控制剂+0.2%聚胺+2%改性纤维封堵剂+3%微裂缝随钻封堵剂+0.15%杀菌剂+重晶石。

1.2.2　性能测定

将一定量的润滑剂ZYRH加入基浆中，高速搅拌20 min，室温养护4 h。在室温下，将待测浆体高速搅拌5 min，用数控六速黏度计分别测定空白基浆和加入ZYRH的基浆的流变性能，用极压润滑仪分别测定空白基浆和加入ZYRH的基浆的极压润滑系数，并计算润滑系数降低率；将测试后的浆体分别装入高温老化罐，在设定温度下滚动老化16 h，冷却至室温，高速搅拌5 min后，用钻井液滤失量测定仪分别测定老化后钻井液的API滤失量，并测定老化后钻井液的流变性能和极压润滑系数，并计算润滑系数降低率。

1.2.3　生物毒性评价

参照中国石油天然气行业标准SY/T 6787—2010/5《水溶性油田化学剂环境保护技术要求》，用蒸馏水配制质量分数1%（按产品标准规定的最大使用量）的ZYRH溶液，按体积比取1份实验液加入9份质量浓度为30 g/L的氯化钠溶液，在1100 r/min转速下搅拌30 min，静置60 min，稀释至浓度为10^6 mg/L的样品液，然后进行发光细菌急性毒性测试。

2　结果与讨论

2.1　ZYRH的理化性能

采用发光细菌法对润滑剂ZYRH进行生物毒性检测，同时对比分析了ZYRH与原油的基本理化性能，结果见表1。结果显示，润滑剂ZYRH的半数效应浓度EC_{50}值$>1.0\times10^6$ mg/L，说明润滑剂ZYRH无毒，绿色环保；闪点高，运输包装使用安全；与原油比，润滑剂ZYRH为低荧光级别，不会对测录井作业产生不良影响；此外，ZYRH不含芳香烃，易生物降解，环境安全性好。

表1　润滑剂ZYRH与原油的理化性能对比

	EC_{50}值/（mg·L^{-1}）	润滑系数	荧光级别	分解温度/℃	闪点/℃	芳香烃/%
ZYRH	$>1.0\times10^6$	0.0210	≤3	239.2	145	0
原油	–	0.0450	≥10	>212	>135	30～60

2.2　ZYRH的润滑性

在基浆中加入不同量的ZYRH，180℃老化16 h，测试加入ZYRH的基浆的极压润滑系数，并与空白基浆在相同处理条件下的润滑系数（0.4110）对比计算润滑系数降低率，结果见图1。由图1可知，ZYRH加量大于1%时，润滑系数低于0.0351，润滑系数降低率大于90%，可以满足现场应用需求。

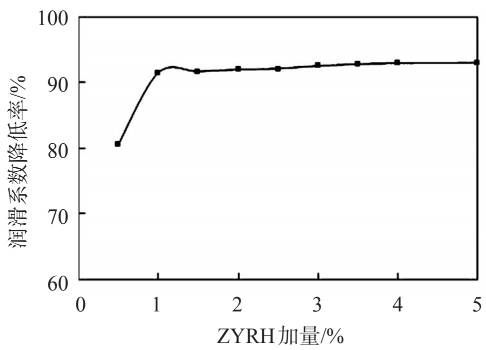

图1　ZYRH加量对润滑性能的影响

2.3　ZYRH的抗温性

在基浆中加入质量分数1%的润滑剂ZYRH，测定在不同温度下老化16 h后的极压润滑系数，与空白基浆在相同处理条件下的极压润滑系数对比计

算润滑系数降低率，结果见图2。由图2可知，ZYRH在高温下对基浆的润滑效果非常明显；100℃时，润滑系数降低率高达92.5%；润滑系数降低率随温度升高而降低，但温度为200℃时，润滑效果仍然良好，能够满足钻井作业抗高温需求。

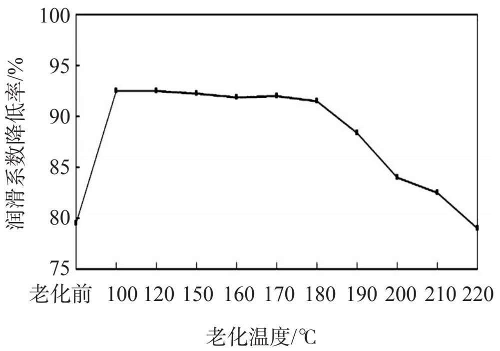

图2　反应温度对ZYRH润滑性能的影响

2.4　ZYRH的持效性

在基浆中加入质量分数1%的润滑剂ZYRH，在180℃下连续老化10 d，测定老化后的极压润滑系数，并与空白基浆在相同处理条件下的极压润滑系数对比计算润滑系数降低率，结果见图3。由图3可知，经长期老化后，润滑系数降低率没有明显下降，经10 d老化后，润滑系数降低率仍可达88.2%，可以满足钻井作业对润滑剂的持效性需求。

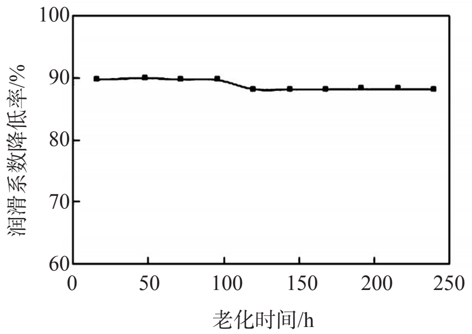

图3　长期老化对ZYRH润滑性能的影响

2.5　ZYRH的抗污染性能

在基浆中加入质量分数1%的润滑剂ZYRH，同时加入不同量的岩屑或NaCl盐，测定其老化后的极压润滑系数，并与空白基浆在相同处理条件下的极压润滑系数对比计算润滑系数降低率，结果见图4、图5。结果显示，润滑剂ZYRH抗岩屑污染能力可达20%，抗盐能力可达饱和，润滑系数降低率均大于85.0%。

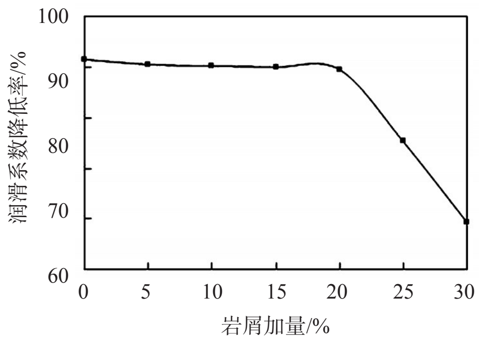

图4　岩屑加量对ZYRH润滑性能的影响

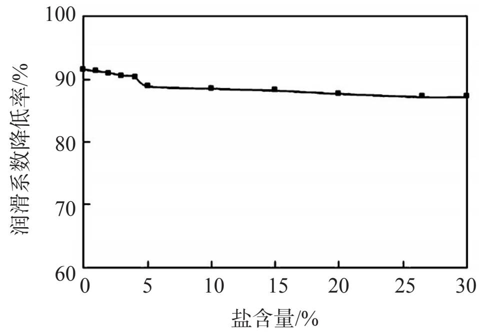

图5　盐含量对ZYRH润滑性能的影响

2.6　ZYRH与钻井液的配伍性

分别在聚合物钻井液（1#，密度1.6 g/cm³）、聚磺钻井液（2#，密度1.6 g/cm³）、微泡钻井液（3#，密度0.96 g/cm³）中加入质量分数1%的润滑剂ZYRH，在一定温度老化16 h后，测定ZYRH加入前后的流变性能、中压滤失量及极压润滑系数，并与加入原油和原油乳化剂的进行对比，结果见表2。由表2可知，润滑剂ZYRH与不同类型钻井液的配伍性好，ZYRH的加入对不同类型钻井液的流变性能基本无影响；ZYRH的润滑性能与原油的相当，但润滑剂的加量比原油的大幅降低，润滑系数降低率均在50%以上，可以满足钻井作业对钻井液润滑性的要求。

3　现场应用效果

3.1　卫455井

卫455井是中原油田分公司部署在东濮凹陷西部斜坡的一口评价井，完钻井深3825 m，三开次井身结构，采用聚磺饱和盐水钻井液，岩性为棕红色/深灰色泥岩、棕红色/浅棕色粉砂岩与泥岩互层、灰白色膏盐岩、页岩和油页岩层，为降低施工摩阻，解决定向脱压问题，该井三开井段（1433.19～3825 m）应用了润滑剂ZYRH，加量为0.6%～1%，ZYRH

表2　ZYRH与不同类型钻井液的配伍性*

钻井液体系	老化条件	AV/(mPa·s)	PV/(mPa·s)	YP/Pa	Gel/Pa 10 s/10 min	FL(API)/mL	润滑系数	润滑系数降低率/%
1#	150℃×16 h	46.0	34.0	12.0	2.0/8.0	5.6	0.2370	–
1#+1%ZYRH		47.0	36.0	11.0	2.0/8.0	5.4	0.0879	62.9
1#+6%原油+2%原油乳化剂		47.0	34.0	12.0	3.0/8.0	5.0	0.0904	61.9
2#	180℃×16 h	51.5	35.0	16.5	10.0/17.0	2.8	0.2370	–
2#+1%ZYRH		53.5	37.0	16.5	9.0/15.5	2.2	0.1279	46.0
2#+6%原油+2%原油乳化剂		56.5	39.0	17.5	11.0/17.0	2.4	0.1301	45.1
3#	100℃×16 h	71.0	52.0	19.0	8.0/12.0	4.8	0.2010	–
3#+1%ZYRH		69.5	51.0	18.5	8.0/12.0	4.4	0.0990	50.7
3#+6%原油+2%原油乳化剂		70.0	52.0	20.0	8.0/13.0	4.6	0.0988	50.8

*AV—表观黏度,PV—塑性黏度,YP—动切力,Gel—切动力,FL(API)—API滤失量,下同。

与卫455井现场井浆配伍性评价见表3。表3显示,ZYRH的加入保障了钻井液极强的润滑性,极压润滑系数由0.2890下降至0.1240以下,润滑系数降低率在57.1%以上,同时,ZYRH的低荧光特性保证了三开起下钻畅通,电测及下套管作业顺利进行。

3.2　文23储5-1井

文23储5-1井是天然气分公司部署在东濮凹陷中央隆起带北部文留构造文23块的一口水平井,三开次井身结构,完钻斜深3074 m/垂深3059.32 m(井斜13.85°、方位350.03°),使用低密度微泡钻井液,岩性为白云质粉砂岩、粉砂岩夹泥岩、泥岩。针对该井造斜段2830 m附近摩阻偏大,定向困难的问题,加入质量分数1%～1.5%的ZYRH润滑剂,ZYRH与文23储5-1井现场井浆配伍性评价见表4。表4显示,在微泡钻井液中添加ZYRH后,随加入量增加,流变性能明显呈现降黏切、降低滤失特征,润滑性能有所提高,润滑系数降低率达到60%以上。ZYRH的加入有效解决了定向问题,一次定向成功,完钻通井上提摩阻30～40 t、下放摩阻20～30 t,循环提拉几次后上提摩阻降为10～20 t,钻具与井壁之间的摩擦大大降低,有效预防井下复杂事故出现。

从润滑剂ZYRH在现场25口井的应用效果推测,ZYRH在岩石和钻具表面上形成高韧性的润滑膜[13-14],润滑膜由于分子间的内聚力作用,具有一定的承压能力,可有效地阻止井壁和钻具表面的直接接触,从而起到润滑降摩阻作用。此外,经录井队

表4　ZYRH与文23储5-1井现场井浆配伍性评价

钻井液	FV/s	PV/(mPa·s)	Gel/Pa 10 s/10min	FL(API)/mL	pH	润滑系数	润滑系数降低率/%
井浆	71.0	36.0	31.0/27.0	8.4	8.0	0.1930	
井浆+1% ZYRH	63.0	34.0	29.0/26.0	6.4	8.0	0.0770	60.1
井浆+2% ZYRH	52.0	27.0	25.0/23.0	5.6	8.0	0.0690	64.2

表3　ZYRH与卫455井现场井浆配伍性评价

	井深/m	FV*/s	PV/(mPa·s)	Gel/Pa 10 s/10 min	FL(API)/mL	润滑系数	润滑系数降低率/%
井浆	2100	61.0	58.0	4.0/8.0	5.0	0.2890	–
井浆+0.6%～1% ZYRH	2900	65.0	60.0	4.0/9.0	3.0	0.1030	64.4
	3160	70.0	52.5	3.0/8.0	3.0	0.1010	65.1
	3500	74.0	58.0	3.0/7.0	3.0	0.1240	57.1
	3800	75.0	44.5	3.0/12.0	3.0	0.1130	60.9

* FV—漏斗黏度。

检测 ZYRH 无荧光，达到了钻井液助剂入井要求，加入 ZYRH 后录井作业一切正常，未受干扰，满足储层施工对添加剂荧光值的要求。

4　结论

润滑剂 ZYRH 无荧光、EC_{50}值＞1.0×10^6 mg/L，生物毒性低，环境保护效果好。该润滑剂的抗温达 200℃、抗盐达饱和，在基浆中加量 1%～2%时，极压润滑系数小于 0.1。

润滑剂 ZYRH 与聚合物、聚磺、微泡钻井液等配伍性良好，对钻井液的流变性能没有影响，有一定的的降滤失效果，加量≤2%的情况下，极压润滑系数降低率大于 55%。

该新型润滑剂 ZYRH 能够有效增强钻井液的润滑性，降低钻柱扭矩，减少井下复杂情况的发生，有利于提高钻井速度，缩短钻井周期，降低钻井综合成本。

参考文献：

［1］ 苗留洁，吴本林. 钻井液用润滑剂研究进展［J］. 石化技术，2018，25(4)：312.

［2］ 魏昱，王骁男，安玉秀，等. 钻井液润滑剂研究进展［J］. 油田化学，2017，34(4)：727-733.

［3］ 陈馥，张浩书，张启根，等. 钻井液用低生物毒性合成酯润滑剂的研究与应用［J］. 油田化学，2018，35(1)：8-11.

［4］ 王海波，孔勇，徐江，等. 一种钻井液用无荧光润滑剂的研究与应用［J］. 应用化工，2017，46(9)：1863-1866.

［5］ 金军斌. 钻井液用润滑剂研究进展［J］.应用化工，2017，46(4)：770-774.

［6］ 郭建彬，刘锋，魏云，等. 钻井液用无荧光植物油润滑剂的研制与应用［J］.中国新技术新产品，2015(3)：58-59.

［7］ 李广环，龙涛，田增艳，等. 利用废弃动植物油脂合成钻井液用润滑剂的研究与应用［J］. 油田化学，2014，31(4)：488-491.

［8］ 夏小春，胡进军，孙强，等. 环境友好型水基润滑剂 GreenLube 的研制与应用［J］. 油田化学，2013，30(4)：491-495.

［9］ 郑义平，黄治中，张兴国，等. 钻井液用生物油润滑剂的研究与应用［J］.钻井液与完井液，2013，30(4)：19-20.

［10］ 武晨阳. 钻井液用乳化润滑剂的研究与应用［D］. 长春：吉林大学，2012.

［11］ 罗春芝，王越之. NMR 低荧光抗高温润滑剂的室内研究［J］. 石油天然气学报，2010，32(3)：113-116.

［12］ 何远信，陶士先. 环保型高效润滑剂(Glub)的研制与应用［J］. 探矿工程(岩土钻掘工程)，2006(4)：48-49.

［13］ 胡恒. 一种环保型无荧光水基钻井液润滑剂的研究与应用［D］. 西安：西安石油大学，2016.

［14］ 史沛谦，王晴，张红卫，等. 双吸附基润滑剂 SR-1 的研制及其作用机理探讨［J］. 钻井液与完井液，2015，32(1)：30-33.

Development and Application of an Environment-friendly and Non-fluorescent Biomass Lubricant

ZHANG Xiaogang，SHAN Haixia，LI Bin，ZHANG Yi，ZHOU Yaxian，WANG Zhonghua

(*Drilling & Engineering Institute of Technology*，*Zhongyuan Petroleum Engineering Corporation Limited*，*Sinopec*，*Puyang*，*Henan 457001*，*P R of China*)

Abstract: A new fluorescent-free biomass lubricant ZYRH was developed to overcome the disadvantages of high fluorescence level and poor thermal stability of commonly used lubricants. The fluorescence grade，emulsifying stability，lubricity，temperature resistance and salt resistance of ZYRH were studied. The effects of ZYRH on the rheology and wall building properties of drilling fluid were investigated. The results showed that the ZYRH level was less than 3，the stability of emulsification was good，the tolerance to temperature was up to 200℃，and the salt resistance was saturated. After adding 1% ZYRH lubricant to the base pulp，the decrease rate of the extreme pressure lubrication coefficient was 91.5%—93%，the biological toxicity EC_{50}>1×10^6 mg/L. ZYRH was compatible with polymer drilling fluid，polysulfonate drilling fluid and microbubble drilling fluid. ZYRH was applied in 25 wells，such as Wei 455 well and Wen 23 gas storage，and achieved good results，and the product had no pollution to the environment.

Keywords: *non-fluorescent*；*lubricant*；*biomass*；*environment-friendly*