

文章编号:1000-4092(2022)01-163-07

钻井液用环保润滑剂研究进展及发展趋势*

张立权¹,侯珊珊²,吴宇²,由福昌²,张杰²

(1. 中海油田服务股份有限公司油田化学事业部, 广东 湛江 524057; 2. 荆州嘉华科技有限公司, 湖北 荆州 434000)

摘要:近年来钻井液用环保润滑剂的研究得到高速发展。综述了国内外钻井液用环保润滑剂的种类、作用机理和最新研究进展,对适用于润滑剂的多种生物毒性评价手段进行了对比,为了保证环保指标的准确度,提出了同时进行多种评价方法,力求 EC_{50} 和 LC_{50} 两项数据双达标的建议。分析了未来环保润滑剂的发展趋势,对高效、环保、抗高温润滑剂的研究进行了展望,并预测了未来合成酯类润滑剂的研究前景。

关键词:钻井液; 润滑剂; 环保; 生物毒性; 抗高温; 综述

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.01.028

中图分类号: TE254

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



随着全世界油气开发逐渐向海洋及更深部地层不断扩展,水平井、大位移井、定向井、超深井等复杂井越来越多,钻探难度不断加强。在各类复杂井段施工过程中,钻具与套管或井壁间的扭矩不断变大,易导致钻井阻力增大和粘附卡钻等安全事故,影响钻井进程,从而对钻井液的润滑效果提出了更严苛的要求。同时,近年来钻井液润滑剂的使用逐渐受到环保新规的约束,尤其是对海洋一、二级海域以及部分内陆地区环保高要求的区块,润滑剂的使用尤其受到限制^[1],因此,国内外研究学者在研究高效润滑剂的同时,环保无毒、无荧光、可降解等新型润滑剂逐渐成为了润滑剂研究的重中之重。常用的环保润滑剂有植物油类、合成酯类、聚醚类、乳液类、纳米材料类等^[2]。本文综述了国内外最新的绿色环保润滑剂的作用机理、研究现状;由于钻井液及其组分的特殊性,国内尚无一套统一的钻井液处理剂的生物毒性评价方法,因此对适用于

润滑剂的生物毒性评价手段进行了调研与建议;另外展望了未来的环保润滑剂发展趋势,以期对未来开展高性能环保润滑剂的研发起到启示和参考作用。

1 钻井液用环保润滑剂研究进展

1.1 植物油类润滑剂

植物油作为绿色环保润滑剂的原料基础油,目前应用最为广泛,包括菜籽油、橄榄油、大豆油等常用油。但由于植物油存在抗氧化、抗温能力差以及低温状态下流态差等问题,一般不能直接使用,通常需要对其进行改性,主要有生物改性、化学改性和抗氧添加剂等多种途径。植物油类润滑剂的主要成分甘油酯多为长碳链的有机物,其一端为长烃链,指向润滑油内部;另一端主要为一COOH、—OH、—COO—等强极性基团,其通过范德华力或化学键作用吸附在钻具表面形成紧密排列,并进行层叠,形成多分子层的吸附油膜,从而起到降摩减阻

* 收稿日期:2021-05-20;修回日期:2021-08-31。

基金项目:湖北省重点研发计划项目“抗高温环保型钻井液用聚合物材料研究与应用”(项目编号2020BAB072)。

作者简介:张立权(1983—),男,工程师,长江大学应用化学专业学士(2007),从事钻井液技术方面工作,E-mail:zhanglq7@cosl.com.cn。由福昌(1981—),男,高级工程师,本文通讯联系人,从事钻完井技术研究及应用研究,通讯地址:434000 湖北省荆州市开发区燎原路与沙岑路交界处荆州嘉华科技有限公司,E-mail:yfc81@163.com。

效果;且其吸附是一个动态过程,反复处于吸附-脱附的动态平衡中。植物油类润滑剂的降解机理是由于植物油的主要成分三甘油酯类天然易水解,且植物油中的不饱和键较多,易受微生物攻击而氧化,从而具有优异的生物降解能力;且植物油中含有较多的油酸,其含量越高,降解效果也越好。不足之处是植物油作为矿物油类的替代物,虽然环保问题得到较大解决,但由于其主要成分中不饱和酸含量较高,虽凝固点较低,但其氧化安定性、水解稳定性较差,润滑性能相比矿物油大打折扣,且改性后植物油类润滑剂的耐温能力多不高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3]。因此植物油类润滑剂多与极压剂、乳化剂复配使用,复配的润滑剂在保证环境友好性的同时又兼顾了其润滑能力。

基于此,张晓刚等^[4]以植物油为原料,通过对其水解、酰胺化改性及加成等反应引入长碳链油性脂肪烃基、羟基、胺基等亲水基团和极压抗磨基团研制的一种环保润滑剂ZYRH,该润滑剂的半数有效浓度 EC_{50} 值 $>1\times 10^6\text{ mg/L}$,安全无毒;分解温度达 $239\text{ }^{\circ}\text{C}$,抗高温性能好;加入1%的润滑剂ZYRH后,基浆的润滑系数降低率达91%以上;在饱和盐水浆中达85%以上,抗盐能力强;在中原油田的20多口井现场应用效果良好。赵泽宗等^[5]经过向优选的环保性改性植物油中加入有机氮化硼类极压剂和改性剂制备了一种高效环保的钻井液用润滑剂CRH-1,该剂荧光级别小于2级, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热滚后0.5%加量时的基浆润滑系数降低率达83%以上,显示出良好的润滑性和抗温性,能较好满足现场作业要求。曹砚锋等^[6]通过对植物油改性和乳化合成制备了一种环保型植物油润滑剂,该剂的润滑性、分散性和抑泡能力均较好,低加量下的润滑性能优异; EC_{50} 值大于 $1\times 10^5\text{ mg/L}$,生物降解性为17%,无毒易降解,且其抗温高达 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,具备良好的开发前景。

国外研究学者基于植物油改性也做了诸多研究工作,Scoggins等^[7]针对硫化植物油类润滑剂容易受盐类电解质影响析出沉淀而影响其润滑性能的问题,通过与非离子、阴离子表面活性剂复配的方法改善了硫化植物油类润滑剂在盐水钻井液中的溶解性,该剂环保及润滑性能均较好。Zhang等^[8]以蓖麻油与多元醇发生酯化反应制备了改性蓖

麻油润滑剂,该剂无生物毒性,且因为蓖麻油的脂肪酸含量较高,高温润滑能力更优。Nunes等^[9]研究发现,改性后的甘油酯润滑性能优异,原材料安全且无毒,当用强酸如硝酸对其改性后的荧光性会进一步降低。

1.2 合成酯类润滑剂

合成酯用作润滑剂的基础油在各领域尤其是高端领域均有所应用,其主要是脂肪酸及其衍生物与低碳醇反应后的产物,有单酯、双酯、复酯和多元醇酯等,具有环保无毒,低温流动性好、热氧化稳定性良好等优点。大多数酯类衍生物多通过单元酸与多元醇酯化反应制得,具有较高的氧化稳定性和水基稳定性^[10]。酯类润滑剂常常以废弃植物油及其副产物脂肪酸为原料,因此其作用机理与改性植物油类相似:酯类中含有极性极强的酯基或羰基等基团,可通过范德华力等以物理方式吸附在井壁及钻具表面上,形成定向排列的单层或多层的吸附膜。当井下温度较高时,酯类润滑剂的极性基团还能与金属表面阳离子产生吸引力,进行强的化学吸附。将酯类润滑剂与极压添加剂或纳米材料复配使用,极压剂和纳米材料可对金属粗糙面进行补偿,在抗磨减阻方面起到协同增效的作用。酯类润滑剂在微生物攻击下易水解成醇和酸,故其生物降解能力较高。

酯类润滑剂的价格高昂,且较高温条件下易水解生成醇和酸,因此影响了其高温下的应用。研究学者针对酯类润滑剂的抗高温性能进行了较多改性研究,并获得了一定成果。陈馥等^[11]通过脂肪酸与醇的酯化反应制得了一种合成酯类润滑剂,该剂的成分低毒,对发光杆菌的抑制率较低,润滑效果好,且抗温 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,对多种钻井液体系影响小,在现场应用效果良好。张静静等^[12]以脂肪酸酯、磷酸酯、改性后的纳米材料为原料制备了抗高温抗磨环保润滑剂ZYA,该剂的 EC_{50} 值 $>5.0\times 10^4\text{ mg/L}$,对环境无不良反应,抗温 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,在硅酸盐体系中的润滑性优异且配伍性较好。李广环等^[13]利用废弃动植物油和乙醇胺并添加甲基苯磺酸发生酯化反应生成了酯类物质,然后与白油和双氧水混配制备了环保润滑剂BZ-BL,该剂具有抗温抗盐能力强、无毒、低荧光等优点,加量为0.5%时饱和盐水浆的润滑系数降低率即达67.4%,且抗 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温,在大港

油田的多口大位移井获得成功应用。

国外学者 Kania 等^[14]对生物润滑剂开展了大量研究,得到以生物油为基础油的酯类润滑剂,该剂安全环保、溶解性良好,且在 180 °C 高温下依然具有良好的润滑性。Dixson^[15]以烷基聚醚磷酸酯和聚烷撑二醇为润滑剂组成部分,该剂生物降解性好,在多种高盐、高电解质的水基钻井液中均具有良好的润滑效果。Poche 等^[16]通过磷酸和脂肪醇醚类物质的酯化反应制备了一种磷酸酯润滑剂,该剂采用安全环保材料,具有良好的润滑效果,适用于大斜度井及水平井。

1.3 醇醚类润滑剂

醇醚类化合物主要是由醇类与环氧化物通过缩合得到,其结构中含有多元醇或多醚等亲水性基团,同时也含有长链烷基的疏水基团,其多为水溶性聚合物,相比常用的矿物油、植物油具有更好的亲水性。醇醚类润滑剂为非离子表面活性剂,具有显著的浊点效应,其润滑效果受地层温度影响。当井下温度高于浊点温度时,醇醚类润滑剂会从钻井液中析出形成疏水的类油滴,吸附在钻具或套管表面,从而发挥润滑效果;同时该剂还兼具抑制性,在浊点温度以上时未溶解的醇醚类可在黏土颗粒表面形成吸附堵孔,有降滤失的作用。醇醚类润滑剂的缺点在于:该剂受温度影响较大,当井下温度低于浊点温度时,润滑性大大降低;且醇醚结构易降解,抗温能力不高于 120 °C,不适合高温井。将醇醚类润滑剂与其他基础油复配或对其进行改性,使其以乳液状态分散于水中,以增加其浊点以下时的抗磨和润滑能力。

肖稳发等^[17]通过对多元醇进行聚合,并引入有机硅改性剂,得到了改性聚合醇润滑剂 silicon-1,该剂在基浆中加量为 3% 时,润滑系数降低率为 83%,页岩滚动回收率达 84%,高温高压防膨率为 88%,兼具润滑性和抑制性,且该剂的 EC_{50} 值 > 30 g/L,满足环保要求。阚艳娜^[18]通过将聚醚多元醇 SYP-2 与聚合醇 JLX 按照 1:1 比例复配得到了一种大位移井环保型润滑剂,该剂加量为 2% 时,体系的摩阻系数和粘附系数均降低 70% 以上,同时该剂的 EC_{50} 值 > 500 g/L,生物降解性高于 20%,满足了现场各类要求。季龙华等^[19]采用天然物质提纯后与烷氧基化合物缩合反应得到聚合醚润滑剂 HLX,该剂吸附力

强,能在钻具及井壁上形成一层仿油膜,起到良好的润滑作用,该剂与聚合醇 JLX 相比,润滑系数更高,倾点更低,且抗温达 150 °C,对纹缟瑕虎鱼的 LC_{50} 值 > 30 g/L,安全无毒。

Fisk 等^[20]以 $C_4 \sim C_{20}$ 的低溶解度醇类与烷基糖苷混合制备了硅酸盐钻井液用润滑剂,该剂用于高 pH 值体系中依然具有较好的润滑效果,且具有低毒、环境友好的特点。Mueller 等^[21]将制备的长碳链的脂肪醇与羧酸酯进行复配后得到了一种水基润滑剂,该剂安全环保、不起泡且与钻井液的配伍性良好。

1.4 乳液类润滑剂

乳液类润滑剂是一种性能稳定的乳状液,主要成分为油、水和乳化剂,按其乳液粒径大小分为普通乳液、微乳液、纳米乳液。近年来,乳液类润滑剂的研究发展非常迅猛,因其具有低荧光、环保可降解的特点且润滑效果优良,而被环保要求较高的海上油田广泛应用。乳液类润滑剂在钻井液中经过稀释后,能形成大量的微小乳滴,乳滴存在大量极性基团,可在金属表面形成一层液滴油膜,从而有效降低接触面间的相对阻力。另外,纳米乳液体系还具有“纳米效应”,其与普通乳液相比,形成的液滴粒径更小,比表面积更大,有效增加了其对金属表面的覆盖;同时由于纳米处理剂带正电,能够吸附在井壁表面,使其发生亲油翻转,进一步阻止水化金属阳离子的接近,从而提高了润滑效果。

董兵强等^[22]以 5# 白油为油相、吐温 80 和司盘 80 等表面活性剂为辅剂,制备了一种微乳液环保润滑剂 NE,该润滑剂稀释后为带正电乳滴,吸附于井壁形成牢固的润滑膜,该剂的荧光级别低,环保性好,且抗温可达 160 °C。丁玉等^[23]采用低能相转变法,通过将植物油酯与油酸酯类复合乳化剂按一定比例混合均匀,最终得到纳米乳液润滑剂 AF-Lube,该剂环保无毒,3% 加量时基浆摩阻系数可降低 80% 以上,现场应用效果较好。邓小刚等^[24]以改性地沟油为原料、SP-80、OP-10 等乳化剂为稳定剂,通过调节 HLB 值,研发出一种油包水型乳液润滑剂 SWR-2,该剂为生物柴油制品,环保无毒;1% 加量时盐水浆摩阻系数降低率达 70% 以上,且抗温达 180 °C,综合效果优异。Malchow^[25]用脂肪酸酯和亚磷酸酯为原料,并加入表面活性剂和水,研制了

一种水包油乳液的钻井液极压润滑剂,该剂原料环保可降解,且具有较好的润滑性能。

1.5 极压类润滑剂

极压类润滑剂是目前市场上非常常用的一类减摩润滑剂,与普通润滑剂相比,是一类含磷、硫等活性元素或者含硼酸酯类、有机金属盐类等的极压润滑剂。极压类润滑剂中释放的活性元素在极压条件下能与金属表面产生化学反应,生成含S、Cl、Zn等无机化合物或有机盐类的极压化学保护膜,从而降低井壁与钻具表面的摩擦力。所形成的化学膜在高温下也不易被氧化,能在常规润滑油主剂失效时发挥润滑作用,因此更适用于高温、高压、高速等负荷较高的井下作业。

极压剂具有高效的减摩效果,但含有的硫、磷等元素具有生物毒性,限制了其使用,因此各学者在极压材料的环保改良方面做了大量研究。陈亮等^[26]以含硫、磷的有机钼化合物为主剂,经与植物油反应后再引入白油得到了一种高效极压剂JM-1,该剂环保无毒,低加量下的润滑系数较优异,极压膜强度达100 MPa,且抗温150 °C,展现了较好的抗高温高压能力。李小瑞等^[27]通过对植物油高温改性,对硼酸酯类极压润滑剂、表面活性剂、荧光屏蔽剂等处理剂的优选,研制了环保润滑剂HPRH,该润滑剂的原材料均为易降解材料,安全环保,0.5%加量时润滑效果即表现优异,抗温160 °C,其在塔里木油田2口井获得成功应用,为现场节省润滑剂50%以上。刘建军等^[28]以5号白油为原料,含氯极压剂和乳化剂等为辅剂,研制了一种低荧光润滑剂BDLU-100L,该剂的荧光级别低、抗温抗盐能力强,3%加量时可使各类盐水基浆的摩阻系数降低70%以上,润滑持久性较好且起泡率低,未来前景广阔。

1.6 纳米材料类润滑剂

纳米材料类润滑剂具有特殊的界面效应和体积优势,近年来逐渐受到追捧,不同类型纳米材料润滑剂的作用机理不同^[29]。纳米材料类润滑剂的主要作用机理有:(1)抛光效应 当纳米材料具有较高硬度时,在钻井过程中可对钻具表面进行抛光,使得摩擦表面变得光滑,进而降低井下摩阻扭矩,金刚石纳米材料则是以此方式发挥抗磨效果;(2)滚动效应 当纳米粒子的尺寸大于摩擦表面的凹陷时,可在钻具与井壁间形成微滚珠,改滑动摩擦为

滚动或混合摩擦,从而降低磨损;(3)修复效应 纳米粒子的尺寸小于摩擦表面的凹陷时,可在摩擦表面形成沉积,对受磨损的金属表面破损进行补偿以及修复,从而起到降摩减阻作用;(4)保护膜效应 对于质地稍软的纳米材料,因其易发生滑移,可在钻具与井壁表面形成一层可移动的固体润滑膜,阻止两者的直接接触。石墨烯、硫化物类则是通过其层状结构,起到较好的减阻效果。

王伟吉等^[30]通过对纳米SiO₂进行改性使其表面呈亲油性,与表面活性剂一起加入菜籽油中反应数小时后制备了一种钻井液用纳米润滑剂SD-NR,该剂荧光等级低于2级,环保性良好,1%加量时在各基浆和钻井液体系中的润滑性能均较好,且抗温达180 °C,综合性能优异,其作用机理为滚动效应。Shutesh等^[31]通过纳米技术制备了一种硼基纳米润滑剂PQCB,该剂的生物降解性良好,抗高温能力强,在200 °C、5%加量时体系的润滑系数可降低达80%,在缅甸高温井应用中取得较好的应用效果。

1.7 其他润滑剂

1.7.1 液体石蜡类润滑剂

液体石蜡是一种石油精炼的液态烃混合物,在石油钻探过程中,在钻井液中加入液体石蜡能有效提高体系的润滑能力,降低摩阻扭矩,同时因其荧光级别低、生物毒性低等优点而受到广泛关注。史沛谦等^[32]采用10号白油和高分子脂肪酸于高温240 °C下反应,并引入双吸附基表面活性剂,制得了双吸附基润滑剂SR-1。该剂采用生物油为基础油,不含脂键,润滑不受pH影响,高效环保;抗温达220 °C,抗NaCl达20%,可将聚磺钻井液的摩阻系数降至0.06,且与钻井液配伍性好,可满足深井、定向井和水平井的润滑性需求。邱正松等^[33]采用7号白油为主要原料,辅以表面活性剂,制备了含硫、磷、氯等化合物的极压抗磨剂,经正交试验优选出一种新型润滑剂SDR。该剂极压润滑效果的持久性强,EC₅₀值>100 g/L,且抗180 °C高温;同时该剂复合磨损指数高,极压膜强度高,体现了其突出的抗磨能力。

1.7.2 糖苷类润滑剂

顾雪凡等^[34]对多种杂聚糖进行优选及改性制备了一种杂聚糖润滑剂KD-03,该润滑剂环保无毒,生物降解性为48%,现场摩阻系数小于0.07,润滑性

能良好。王怡迪等^[35]通过对聚糖类高分子单体衍生物改性后制备了一种改性多糖类润滑剂 MAPG, 该剂环保无毒且具有良好的防塌抑制性和降滤失效果, 钻井液摩阻系数降低率达 86.9%, 综合性能较好。Pober^[36]以长链烷基糖苷和脂肪醇为原料制备了润滑剂, 该剂原料安全环保, 在硅酸盐钻井液体系等高 pH 体系中具有较优的润滑效果。

1.7.3 酰胺类润滑剂

逯贵广^[37]采用油酸与聚醚胺经过酰胺化反应后制备了一种酰胺类环保润滑剂 NH-HPL, 该剂 EC_{50} 值超过 9×10^4 mg/L, 满足环保要求, 加量为 1% 时基浆的摩阻系数降低率达 88%, 润滑能力优异。封心领^[38]通过对长链的多元醇胺引入活性元素及金属氯化物, 并将反应产物继续与脂肪酸发生酰胺化反应, 研制了一种环境友好的减摩降阻剂 NH-JZ。该剂的荧光级别小于 2 级, 生物毒性符合环保要求, 0.5% 加量时基浆中的摩阻系数降低率达 90% 以上, 且抗温达 200 °C。

1.7.4 国外 DFL 润滑剂

DFL 润滑剂^[39]为美国倚科能源有限公司已实施产业化的一种新型润滑剂, 可有效提升现场钻井效率、延长钻井设备的寿命。在钻井液中加入 3% DFL 时, 钻速提高 3 倍以上, 摩阻扭矩降低 75% 以上, 用量不到常规润滑剂的 1/2。该润滑剂安全环保且与钻井液配伍性良好, 目前已在全球 500 多口井成功应用, 前景广泛。

为了保证环保效果, 无论是植物油类、合成酯类, 还是乳液类、纳米粒子类, 各类润滑剂均多使用改性植物油、生物柴油、酯类等低毒材料为基础油; 为了提高润滑剂的润滑性能, 多引入酯类、纳米材料及其他各类表面活性剂; 为了体现优良的减低摩阻效果, 常引入含磷、硫等活性元素或者含硼酸酯类、有机金属盐类等的极压添加剂; 但不论是哪一类环保润滑剂, 最终呈现的大多为多效复合类润滑剂, 这也是未来环保润滑剂的发展趋势。

2 润滑剂生物毒性评价方法

润滑剂要达到环保效果, 不仅要生物降解性好, 其生物毒性也必须小, 需满足国内生物毒性测定标准。生物毒性评价是用于评估污染物对自然环境中的生物毒性强弱的一种手段, 通常分为慢性毒性和急性毒性。在油气田开发领域主要采用急

性毒性评价手段, 指在短时间内毒物使受试生物死亡或发生其它不良反应的毒性试验, 常采用半数致死浓度 LC_{50} 或半数有效浓度 EC_{50} 两种指标表示。 LC_{50} 或 EC_{50} 值越高, 样品的毒性越低。由于钻井液组分的特殊性, 国内尚无一套统一的钻井液处理剂的生物毒性评价方法, 通过调研, 对比了不同标准的受试生物对钻井液及处理剂毒性的适用性, 最终得出较为常用的主要有以下几种^[40]:

2.1 黑褐新糠虾法

黑褐新糠虾法是根据美国国家环保局唯一批准的钻井液处理剂毒性评价方法衍生而来, 黑褐新糠虾在我国沿海有广泛分布, 在生活方式、形态及敏感性等方面都与巴西拟糠虾较为相似, 可作为替代物参照美国的标准进行生物毒性测试, 考察待测样品对海洋生物的影响, 毒性水平以 LC_{50} 表示。该方法的缺点是: 我国培养的黑褐新糠虾虽解决了受试生物的来源问题, 但该生物运输和保存困难, 只适合在沿海地带使用, 区域限制较明显; 且耗时长, 每测一次生物毒性需花费 4 d。

2.2 发光细菌法

发光细菌法于 1995 年颁发, 最初用于各类水质的急性毒性检测, 后沿用到钻井液中。此法采用具有发光能力的发光杆菌作为受试生物, 通过抑制其发光能力来测定待测物的毒性强弱, 其毒性水平通常以 EC_{50} 表示。该方法测试所需时间为 15 min, 具有快速、简便、低成本等优点, 但缺点是其采用灵敏的光度计来感应细菌的发光强度, 因此要求钻井液为无色, 然而大多数钻井液呈黑褐色或棕色, 尤其是钻井液被油类污染后其颜色对发光细菌的发光波段有吸收, 对光度计的测试结果有影响。

2.3 卤虫法

卤虫法近年来受广泛使用, 我国卤虫资源非常丰富, 且卤虫卵孵化前处于休眠状态, 当条件适宜即可孵育出二至三期无节幼体, 具有易养殖、易保存、易运输等优点, 全国各地均可使用。目前卤虫已成为国际公认的评价海洋污染的优秀实验生物, 国家标准 GBT 18420.2—2009《海洋石油勘探开发污染物生物毒性检验方法》中也选择卤虫幼体进行毒性实验评价, 毒性水平以 LC_{50} 表示。

2.4 EC_{50} 和 LC_{50} 对比

EC_{50} 和 LC_{50} 作为两种生物毒性指标, 在各类环

保润滑剂的生物毒性评价中均有出现,但据相关文献表明:往往同一个待测样品,使用发光细菌法时测试的 EC_{50} 数据偏大,而使用卤虫或黑褐新糠虾等方法时测定的半数致死浓度 LC_{50} 确不达标或者刚达标^[41]。同时笔者也在室内进行了相关生物毒性比对测试,得出结果为 EC_{50} 普遍大于 LC_{50} 。 EC_{50} 的值更易满足环保要求,且测试更为简便,因此诸多文献更倾向于采用发光细菌法,但其环保标准却有待进一步认证。

各类生物毒性评价方法均有优劣,发光细菌法虽然快速、简便,但该方法因其特异性,通常对水质中重金属的反应更加敏感;而黑褐新糠虾法、卤虫法等毒性评价结果则能更准确地表征润滑剂等处理剂对海洋生物的影响。因此,在钻井液的生物毒性评价手段上,为了保证环保指标的准确度,建议同时采用几种评价方法,对 EC_{50} 和 LC_{50} 两种指标均进行评价,以便优选出两种指标均达标的润滑剂,减轻对生态环境的危害。

3 环保润滑剂的发展趋势

目前,安全环保的绿色润滑剂已成为润滑剂研究的主要发展趋势。其中,改性植物油类和合成酯类润滑剂的研究最为广泛,学者们研究的关注点主要在兼顾润滑性、毒性和生物降解性方面。然而随着勘探开发井深的不断增加,现场对润滑剂的抗高温、抗高压能力要求越来越高,兼顾抗高温和环保的高效润滑剂也逐渐成为各高校、企业学者的研究热点。

以未来绿色润滑剂高效、环保、抗高温的研究趋势来说,合成酯类润滑剂的研究前景最大。酯类润滑剂不仅环保和润滑效果显著,同时具有优良的水解稳定性、热氧化稳定性,多优于其他液体类润滑剂^[42]。夏小春等^[43]以植物油酸甲酯和磺化矿物油为主剂,研发了一种抗高温润滑剂,该剂的 LC_{50} 值达 6×10^4 mg/L以上,满足国内对一级海域的生物毒性要求,能将泥饼-金属间的摩阻系数由0.3降至0.05,且抗温达200℃,已在南海西部某探井获得成功应用。宣扬等^[44]以不饱和脂肪酸和醇类为原料,并引入多种强极性和刚性抗温基团,研制了一种抗高温酯类润滑剂SMLUB-ET,该剂的 LC_{50} 值 >30000 mg/L以上,180℃老化后基浆的极压润滑系数依然低至0.05,展现了优异的抗高温润滑性能。上

述抗高温环保润滑剂的研究,为今后适用于高温高压井的环保润滑剂研究提供了较大的应用前景。然而,虽然合成酯类润滑剂的整体性能优异,但其成本高昂,为解决此问题,目前多采用价格低廉的废弃植物油等作原料,以降低其成本。

总的来说,环保润滑剂的重点在于环保和润滑,其中润滑性能是立足之本,为保证润滑剂的高效,目前及未来市场上的润滑剂都将以多种基础油复配,并引入表面活性剂、极压剂、纳米材料等,最终研制的润滑剂不仅能弥补单一润滑剂的不足,还可达到高效、抗磨、环保、低成本等多重效果。而对于环保,未来热门课题将主要以可再生植物油及其副产物为原料进行优化和改性,并对润滑剂的生物毒性评价手段进一步完善,以保证其环保指标的准确度。在保证润滑剂环保无毒、高效润滑的基础上,再寻求能满足抗高温、高压、高密度等要求的润滑剂,以保障未来高温高压井的高效、绿色、安全钻井。

参考文献:

- [1] 董平华,许杰,何瑞兵,等.大位移井环保润滑剂的研究与应用[J].油田化学,2021,38(1):24-28.
- [2] 樊好福,司西强,王中华.水基钻井液用绿色润滑剂研究进展及发展趋势[J].应用化工,2019,48(5):1192-1196.
- [3] 郭瑞华,马传国,张科红,等.植物油基润滑剂的研究进展[J].中国油脂,2009,34(2):52-55.
- [4] 张晓刚,单海霞,李彬,等.环保无荧光物质润滑剂ZYRH的性能与应用[J].油田化学,2019,36(2):196-200.
- [5] 赵泽宗,卓然,李荷香,等.高效水基钻井液用润滑剂的研制与现场试验[J].钻采工艺,2019,42(4):93-96.
- [6] 曹砚锋,蒋卓,邢希金,等.环保型钻井液润滑剂的研究与应用[J].石油化工应用,2019,38(10):21-24.
- [7] SCOGGINS W C, KE M J. Method of increasing lubricity of brine-based drilling fluids and completion brines: US 8071510 [P]. 2010-01-21.
- [8] ZHANG Y, LONG E S, ZHAO X H, et al. Combined solar heating and air-source heat pump system with energy storage: thermal performance analysis and optimization[J]. Procedia Eng, 2017, 205: 4090-4097.
- [9] DENISE G N, ANDREI A D P M D S, JOAO C et al. Influence of glycerides-xanthan gum synergy on their performance as lubricants for water-based drilling fluids [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(22):699-712.
- [10] 廖德仲,金小容,刘士军,等.酯类润滑剂的研究进展[C]//第八届全国摩擦学大会论文集.2007:378-382.
- [11] 陈馥,张浩书,张启根,等.钻井液用低生物毒性合成酯类润滑剂的研究与应用[J].油田化学,2018,35(1):8-11.

- [12] 张静静,许明标,由福昌,等.一种高效环保润滑剂ZYA的制备及其在硅酸盐体系中的适用性评价[J].科学技术与工程,2019,19(33):151-156.
- [13] 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.
- [14] KANIA D, YUNUS R, OMAR R, et al. A review of biolubricants in drilling fluids: recent research, performance, and applications [J]. J Pet Sci Eng, 2015, 135: 177-184.
- [15] DIXON J. Drilling fluids: US 7343986[P]. 2009-11-10.
- [16] POCHE J M G, GODOY F Q, SILVA R L M, et al. Drilling fluid using surfactant package: US 20140024560[P]. 2014-01-23.
- [17] 肖稳发,罗春芝.改性聚合多元醇水基润滑剂的研究[J].钻采工艺,2005(4):87-89.
- [18] 阚艳娜.大位移井环保型润滑剂的性能评价[J].油田化学,2017,34(4):581-584.
- [19] 季龙华,王松.环保型润滑剂聚合醚HLX在海洋钻井中的应用[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2008(5):46-49.
- [20] FISK J V, KERCHEVILLE J D, POBER K W. Silicic acid mud lubricants: US 6989352 B2[P]. 2006-01-24.
- [21] MUELLER H, HEROLD C P, TAPAVICZA S V. Use of selected fatty alcohols and their mixtures with carboxylic acid esters as lubricant components in water-based drilling fluid systems for soil exploration: US 6716799 B1[P]. 2004-04-06.
- [22] 董兵强,邱正松,邓智,等.钻井液用微乳液润滑剂NE的研究与应用[J].钻井液与完井液,2018,35(3):54-59.
- [23] 丁玉,易勇,夏小春.水基纳米乳液润滑剂AF-Lube的研制与应用[J].石油化工应用,2018,37(5):118-122.
- [24] 邓小刚,李一平,胡正文,等.环保型水基钻井液润滑剂的研制与评价[J].油田化学,2017,34(2):201-205.
- [25] MALCHOW G A. Water-based drilling fluids containing phosphites as lubricating aids: US 5807811[P]. 1998-09-15.
- [26] 陈亮,吕忠楷.钻井液用极压润滑剂JM-1的制备与应用[J].钻井液与完井液,2016,33(5):54-57.
- [27] 李小瑞,张宇,景晓琴,等.一种高性能环保型钻井液润滑剂的研究与应用[J].钻井液与完井液,2018,35(4):46-50.
- [28] 刘建军,刘晓栋,王彪.钻井液用低荧光高效极压润滑剂BDLU-100的性能研究[J].油田化学,2016,33(2):581-584.
- [29] 姜正义,李岩,夏全.纳米添加剂润滑作用机理及其在水基润滑剂中的应用[J].鞍钢技术,2020(5):1-7.
- [30] 王伟吉,邱正松,钟汉毅,等.钻井液用新型纳米润滑剂SD-NR的制备及特性[J].断块油气田,2016,23(1):113-116.
- [31] SHUTESH K, ZAHRA A, CALVIN C. Characterization of boron-based nanomaterial enhanced additive in water-based drilling fluids: a study on lubricity, drag, ROP and fluid loss improvement [C] // SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, January 26, 2016.
- [32] 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.
- [33] 邱正松,王伟吉,黄维安,等.钻井液用新型极压抗磨润滑剂SDR的研制及评价[J].钻井液与完井液,2013,30(2):18-21.
- [34] 顾雪凡,王棚,高龙,等.环保型杂聚糖钻井液润滑剂的性能研究与应用[J].化工技术与开发,2021,50(Z1):1-4.
- [35] 王怡迪,丁磊,张艳军,等.改性聚糖类钻井液防塌润滑剂的合成与评价[J].断块油气田,2013,20(1):108-110.
- [36] POBER K W. Lubricant for high pH water based mud system: WIPO 2015/099811[P]. 2015.
- [37] 逯贵广.环保型钻井用高效润滑剂NH-HPL的制备与性能评价[J].西安石油大学学报(自然科学版),2017,32(5):85-89.
- [38] 封心领.钻井液用环境友好型减摩降阻剂性能评价及应用[J].油田化学,2019,36(4):587-593.
- [39] 佚名.新型钻井液润滑剂将革新石油开采业[J].中国石油和化工标准与质量,2014(7):1.
- [40] 黄雪静,崔茂荣,周长虹,等.钻井液生物毒性评价方法对比[J].油气田环境保护,2006(4):25-27.
- [41] 陈强,侯珊珊,吴宇,等.环保可降解润滑剂研制与应用[J].中国海上油气,2020,32(2):120-125.
- [42] 宣扬,钱晓琳,林永学,等.水基钻井液润滑剂研究进展及发展趋势[J].油田化学,2017,34(4):721-726.
- [43] 夏小春,胡进军,孙强,等.抗高温润滑剂HTLube的研制与应用[J].钻采工艺,2018,41(6):98-101.
- [44] 宣扬,刘珂,郭科佑,等.顺北超深水平井环保耐温低摩阻钻井液技术[J].特种油气藏,2020,27(3):163-168.

Research Progress and Development Trend of Environmentally Friendly Lubricants for Drilling Fluids

ZHANG Liqun¹, HOU Shanshan², WU Yu², YOU Fuchang², ZHANG Jie²

(1. COSL Oilfield Chemistry Division, Zhanjiang, Guangdong 524057, P R of China; 2. Jingzhou Jiahua Technology Company Limited, Jingzhou, Hubei 434000, P R of China)

Abstract: In recent years, the research on environmentally friendly lubricants for drilling fluids has developed rapidly. In this paper, the types, mechanisms of action and the latest research progress of environmental lubricants used in drilling fluids at home and abroad were reviewed, and a variety of biological toxicity evaluation methods suitable for lubricants were compared. In order to ensure the accuracy of environmental protection indicators, it was recommended to conduct multiple evaluation methods at the same time and to achieve both EC_{50} and LC_{50} data. The development trend of environmentally friendly lubricants in the future was analyzed, especially for the high-efficiency, environmentally friendly and high-temperature resistant lubricants, and the future research prospects of synthetic ester lubricants was predicted.

Keywords: drilling fluid; lubricant; environmental protection; biological toxicity; high temperature resistance; review