

适用于页岩气开发高性能钻井液添加剂实验探讨

杨新宇

天津中油渤海工程科技有限公司，天津，300451；

摘要：随着页岩气的不断开发，研发高性能钻井液和添加剂已成为开发复杂页岩气地层的关键。利用羧甲基化反应合成羧甲基壳聚糖（SJK）作为水基钻井液体系中的添加剂。实验表明，当 SJK 浓度为 0.3%、0.6% 和 0.9% 时，钻井液滤失量分别减少 38.75%、50% 和 53.12%，且页岩采收率提升 32.42%、33.81% 和 34.12% (wt%)。相较于传统抑制剂聚乙二醇 (PEG)，SJK 能显著降低钻井液与页岩的相互作用，表明添加 SJK 的钻井液可以适用在复杂页岩气地层中。

关键词：羧甲基壳聚糖；钻井液；页岩；降滤

DOI：10.69979/3041-0673.25.09.033

在页岩气地层钻井中，水基钻井液因其经济性和环保性受到青睐。然而，油基钻井液由于能够有效抑制页岩膨胀而在实际操作中更常被使用^[1]。两种钻井液在钻探中可致页岩因吸水膨胀，从而引发井眼缩径和地层坍塌等问题，造成钻探延误和成本上升。为解决这些问题，科学家研发了多种页岩抑制剂^[2]，常用的是 KCL，但可能影响环境。高分子抑制剂效果有限，胺类化合物性能优越但耐热性差且生态不友好^[3]。环保型离子液体成本高，应用受限。因此，开发无毒、可降解且经济的新型抑制剂很重要^[4]。

壳聚糖作为生物材料，以其无毒性、良好的生物相容性和易改性特点，为开发经济型抑制剂提供可能。在本研究中合成了羧甲基壳聚糖（SJK），并将其应用于钻井泥浆体系。实验表明，与传统抑制剂聚乙二醇（PEG）相比，SJK 显示出更优异的性能，表明其作为环保型钻井液添加剂的潜力巨大。

1 实验工作

1.1 材料与设备

脱乙酰度 90% 的壳聚糖 (CS)，浙江金益生物技术有限公司；氢氧化钠 (NaOH)、氯化钾 (KCL)，国药集团化学试剂有限公司；工业级乙醇，山东金乡县通用化工有限公司提供；盐酸 (HCL, 37%)，重庆川仪化工有限公司；聚乙二醇 (PEG20000)，湖北新蓝天化工股份有限公司；黄原胶 (XG)，山东梅拉生物科技有限公司；亚甲基蓝，国药集团化学试剂有限公司；单氯乙酸，江苏江南化工股份有限公司；异丙醇，浙江精华化工股份有限公司；

工业级膨润土粘土，安徽天健矿业股份有限公司；多阴离子纤维素 (PAC-LV)，四川森禾化工有限公司；羧甲基纤维素低粘度级 (CMC-LV)，山西潞安化工有限公司；页岩岩屑来自玉门油田；傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)，天瑞仪器有限公司；热重差热分析仪 (TG-DTA-DSC)，上海精科仪器有限公司；NDJ35 型粘度计，上海安亭科学仪器厂。

1.2 羧甲基壳聚糖的合成

羧甲基壳聚糖 (SJK) 是通过在碱性环境下进行醚化反应合成的。在圆底烧瓶中加入 10g 壳聚糖、13.5g 氢氧化钠和 100mL 异丙醇溶剂，在 50°C 下搅拌 1h。将 15g 单氯乙酸与 20mL 异丙醇混合，并在 30 分钟内逐滴加入反应混合物中。反应在 50°C 下继续进行 5h。加热结束后，通过加入 200mL 80% 乙醇将溶液降至室温。产物经过过滤并用 90% 乙醇冲洗。将所得产物在 55°C 的烘箱中干燥 24h，最终形成羧甲基壳聚糖。

1.3 SJK 的表征

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征壳聚糖 (CS) 和合成羧甲基壳聚糖 (SJK) 中存在的化学键和官能团，波长范围为 400–4000 cm⁻¹，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描次数为 32 次。在氮气氛围下使用热重差热分析差示扫描量热法对样品在 35 至 800°C 以 10°C/分钟的动态条件下的热降解进行研究。

1.4 钻井液制备

水基钻井液基液由 5% 氯化钾 (KCL)、0.5% 低粘度多

阴离子纤维素(PAC-LV)、1%低粘度羧甲基纤维素(CMC-LV)、0.25%黄原胶(XG)和3%膨润土组成。通过改变不同添加剂的浓度，测试了钻井液的塑性粘度(PV)、屈服值

(YP)、表观粘度(AV)和胶强度等性能，并确定最佳添加剂浓度，钻井液配方见表1。

表1 钻井液配方

钻井液	基液	PEG0.3%	PEG0.6%	PEG0.9%	SJK0.3%	SJK0.6%	SJK0.9%
配方(w/v%)	5.0%KCL 0.5%PAC-LV 1.0%CMC-LV 0.25%黄原胶 3.0%膨润土	基液 +0.3%PEG	基液 +0.6%PEG	基液 +0.9%PEG	基液 +0.3%SJK	基液 +0.6%SJK	基液 +0.9%SJK

1.5 添加剂对钻井液性能的影响

1.5.1 流变学测量

通过粘度计测量300转/分钟和600转/分钟处的转速，并据此计算塑性粘度、表观粘度和屈服值。测量钻井泥浆体系的胶强度。

1.5.2 静态滤失试验

使用不锈钢滤杯和滤纸进行静态API滤失试验。数据记录于室温和1MPa压下。在5分钟、7.5分钟、10分钟、12.5分钟、15分钟和30分钟处记录滤失量，以评估SJK添加剂对基础钻井泥浆性能的影响。

1.5.3 泥浆的热稳定性

利用热滚烤箱在100℃下热滚16h，评估制备钻井泥浆的热稳定性。在此过程中，测量高性能钻井泥浆在热滚前后的流变性能。

1.5.4 页岩回收测试

取约20g(W0)页岩岩屑，与每种钻井泥浆体系的400mL混合后置于老化罐中，并在100℃的热滚烤箱中热滚16h。冷却后，将剩余岩屑通过60目筛网过滤，并用自来水冲洗。留在筛网上的岩屑被放入烘箱中以100℃烘干6h，直至获得均匀重量(W1)。随后，将所得岩屑与水一起转移到不锈钢老化罐中，再次在100℃下热滚2h。回收的老化页岩被烘干至100℃，记录所得重量为W2。页岩岩屑的回收率通过以下公式计算：

$$R1\% = W1/W0 \times 100\%$$

$$R2\% = W2/W0 \times 100\%$$

其中，R1是初次回收率，R2是二次回收率。

1.5.5 电位测量

ζ -电位是指散体溶液与固体表面之间的电位差。当颗粒悬浮于水相中时，它表示颗粒的电荷特性。根据标准程序制备钻井液样品，向100mL去离子水中加入1

mL钻井液样品。通过机械搅拌器充分混合溶液。利用安东帕公司(Anton Paar)的Litesizer500，通过电泳法在25℃下测量钻井液样品的 ζ -电位。

2 结果与讨论

2.1 FTIR光谱分析

SJK的FTIR光谱分析如图1所示，1631cm⁻¹和1402cm⁻¹峰值确认羧甲基基团引入。1148–895cm⁻¹峰值源于多糖链中键的振动。1720–1750cm⁻¹无-COOH峰，表示SJK主要以Na盐形式存在。

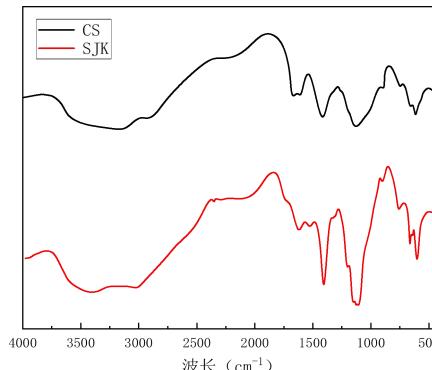


图1 CS和SJK的FTIR光谱

2.2 热重分析

图2为SJK的TGA和衍生热重(DTG)曲线。DTG曲线在30–152℃和173–310℃有两峰值，最大在198℃。此图反映了SJK的两阶段降解，监测质量随温度变化。低于152℃，SJK质量轻微减少17.74%，主要是水分丧失。至290℃，主要降解发生，损失39.33%，源于多糖热解，涉及脱水、糖苷开环及链解聚。曲线似乎在290℃之后以恒定速率下降。根据TGA测量，SJK的热分解温度相当高。这一特性使其在适用于高温储层的钻井液中作为页岩抑制剂时具有优势。

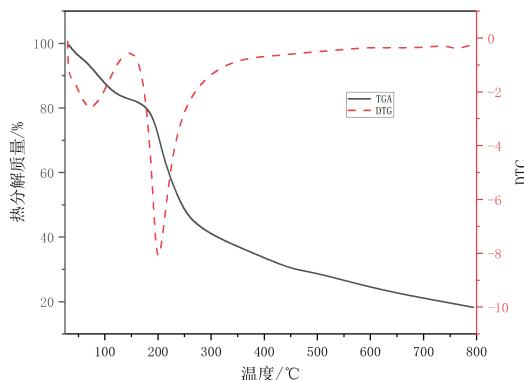


图 2 SJK 的 TGA 和衍生热重(DTG)曲线

2.3 SJK 对钻井液流变性能的影响

制备膨润土钻井液后，添加 0.3 至 0.9wt% 的 SJK 或 PEG。100°C 热滚后测试塑性粘度(PV)、常规粘度(AV)和屈服点(YP)，结果如图 3-5，显示 SJK 和 PEG 均有影响。

SJK 的长多糖链灵活，且氨基与 $-COO^-$ 基团数量相近。它能在水中膨胀增粘，通过静电作用连接负电粘土粒子，并与硅酸盐四面体形成氢键。图 3 显示，PEG 和 SJK 的 PV 均随浓度增加而上升，但 SJK 的 PV 低于 PEG。高分子链膨胀增粘，导致 PV 增加。图 4 显示，SJK 浓度增加，AV 也上升。图 5 示 SJK 浓度增加，YP 略降但保持稳定，利于流体失水控制。所制备钻井液配方屈服强度良好。

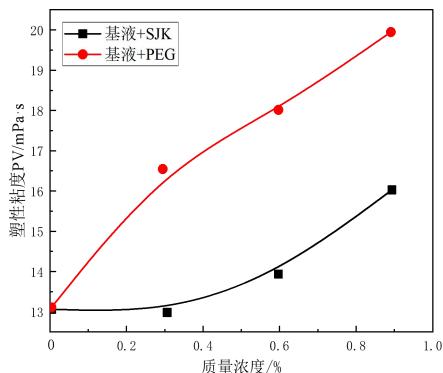


图 3 SJK 添加量对塑性粘度(PV)影响

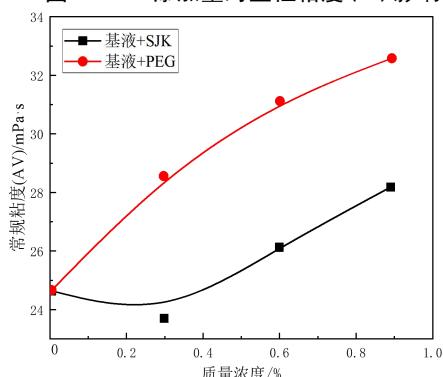


图 4 SJK 添加量对常规粘度(AV)影响

图 4 SJK 添加量对表观粘度(AV)影响

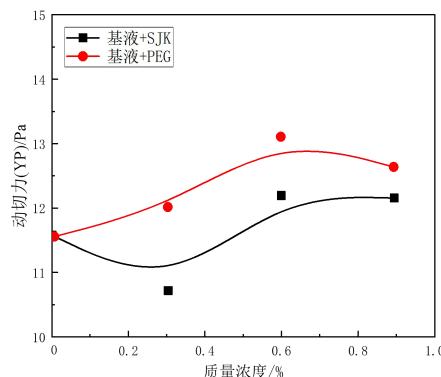


图 5 SJK 添加量对动切力(YP)影响

2.4 SJK 对静态滤失性能的影响

PEG 是滤失控制良好的水溶性高分子。图 6 显示，SJK 在 0.3% 浓度下将基液滤失量从 16mL 降至 9.8mL，优于 PEG。SJK 的滤失控制得益于其两性结构、与粘土的相互作用及分子链互缠。浓度增至 0.9% 时，滤液损失减至 7.5mL，滤饼薄而紧密。因此，SJK 配基液提升钻井泥浆滤失性能，优于 PEG，且浓度越高效果越显著。

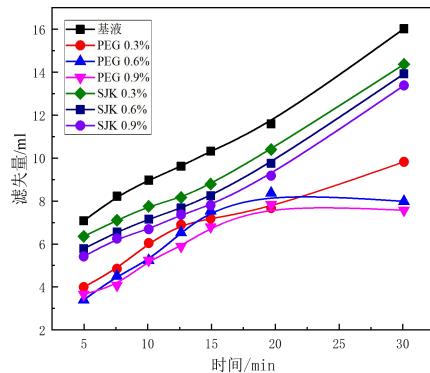


图 6 SJK 对静态滤失性能的影响变化曲线

2.5 SJK 对页岩回收的影响

在页岩地层钻井过程中，水基滤液的侵入可能导致井壁不稳定，页岩在水中易分散并水化。热滚后页岩回收结果如表 2 所示，热滚 16h 后，水中页岩岩屑的初回收率(R1)和二次回收率(R2)分别为 46% 和 45.57%。没有添加剂的情况下，基液的 R1 和 R2 分别为 61.36% 和 51.68%。向基液中添加不同量的 PEG 和 SJK 能够提高页岩回收率，如表 2 所示，但 PEG 回收率远低于 SJK。添加 SJK 后的初回收率和二次回收率之间差异几乎保持不变，表明合成的添加剂具有持久抑制作用。随着添加剂浓度的增加，回收率提高。每种浓度的 SJK 的 R1 显著较高（超过 90%），表明其抑制页岩膨胀的能力更强。

表2 热滚16h后页岩回收结果

浓度(w/v%)	水	基液	PEG0.3%	PEG0.6%	PEG0.9%	SJK0.3%	SJK0.6%	SJK0.9%
页岩回收率 R ₁ (%)	46	61.36	62.15	63.36	57.97	90.5	92.71	93.15
页岩回收率 R ₂ (%)	45.57	51.46	54.65	57.16	61.16	86.65	87.12	90.41

2.6 ζ -电位分析

通过 ζ -电位测量来评判钻井液的稳定性，其核心成分包括水、膨润土颗粒及高分子物质。颗粒在布朗运动碰撞时，会因吸引力与排斥力的差异而可能聚集。页岩中的负电荷粘土矿物会吸附钻井液中的抑制剂，这会导致其表面电荷密度和稳定性下降。粘土矿物的胶体稳定性一旦降低，页岩样品就容易发生水化并解体。由于

抑制剂的吸附作用，粘土矿物的总电荷量会减少。 ζ -电位值的高低直接反映了样品的稳定性，高值意味着颗粒间存在较强的排斥力，使颗粒保持悬浮状态；而低值则表明系统更不稳定，颗粒聚集的可能性增大。表3列出不同钻井液样品的 ζ -电位值，结果显示钻井液表面主要以负电荷为主。添加添加剂后， ζ -电位值上升，意味着颗粒悬浮的机会增多。

表3 不同钻井液样品的 ζ -电位值

体系	基液	PEG0.3%	PEG0.6%	PEG0.9%	SJK0.3%	SJK0.6%	SJK0.9%
Zeta 电位(mV)	-19.61	-19.23	-20.13	-18.82	-20.29	-21.67	-22.45

3 结论

通过合成羧甲基壳聚糖(SJK)与PEG比较得出：
(1) SJK和PEG浓度变化时，PV、AV、YP趋势相似；
(2) SJK降低屈服点，改善流体损失控制；(3) PEG和SJK浓度增加，API流失减少；(4) 100℃热滚后泥浆性能稳定；(5) SJK提高页岩回收率至93.15%，优于水和PEG。

基于实验结果，可以得出：SJK是一种优秀的页岩抑制剂，可在钻井液中使用，适合用于钻探页岩气层。

参考文献

[1] 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[J].石油科学通报,2024,9(06):10

23-1033.

[2] 孙欢,朱明明,杨勇平,等.鄂尔多斯盆地西缘冲断带页岩气井综合治漏技术[J/OL].石油钻探技术,1-11[2025-01-08].

[3] 白杨,翟玉芬,罗平亚,等.四川长宁页岩气长水平段油基钻井液井壁稳定技术[J].钻采工艺,2024,47(06):152-158.

[4] 张振华,孙金声,孙泽山,等.页岩气储层高触变防漏钻井液体系研究及性能评价[J].断块油气田,2024,31(06):1090-1097.

作者简介：杨新宇，生于1987年1月，男，汉族，本科，工程师，研究方向为石油工程专项。