

文章编号:1000-4092(2023)04-571-07

# 一种环保非水基钻井液体系的构建及其性能评价\*

刘雪婧<sup>1,2</sup>, 耿铁<sup>1,2</sup>, 刘卫丽<sup>1,2</sup>, 陈翔宇<sup>1,2</sup>, 郭志娟<sup>1,2</sup>

(1. 中海油田服务股份有限公司, 河北 廊坊 065201; 2. 中国海洋石油集团有限公司海上钻井液与固井重点实验室, 河北 廊坊 065201)

**摘要:**为满足日益严苛的环保要求,通过测试乳化剂、内相盐、基液等的生物毒性及降解性,研究植物油酸及其酯类衍生物类乳化剂 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 复配乳化剂溶液与 BIO-OIL 形成的油包水乳液的电稳定性、乳化效率以及 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 复配乳化剂溶液与 BIO-OIL 间的界面张力和界面流变性,以 BIO-EMUL 和 BIO-COAT 为基础,结合基液 BIO-OIL 以及乙酸钠溶液,构建了一种环保非水基钻井液体系,并研究了该钻井液的基本性能和抗污染能力。结果表明, BIO-EMUL、BIO-COAT 能有效降低油/水界面张力,形成破乳电压达 350 V,乳化效率达 95% 的油包水乳液。该体系的  $LC_{50}$  为 28 200 mg/L,  $BOD_5/COD_{Cr} > 0.25$ , 是生物毒性低,降解性良好的环境友好型油包水乳液。配制的钻井液体系适用密度范围广,抗污染能力强,为今后环保非基钻井液体系及材料的研究提供了基础。

**关键词:** 环保; 降解; 油包水乳液; 非水基钻井液

文献标识码: A

DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.001

中图分类号: TE254

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 0 前言

随着我国社会经济的迅速发展以及环保要求的提高,研究符合环境保护需求的钻井液体系成为当前钻井液技术研究的重要方向之一<sup>[1-5]</sup>。最新的环保法规中对钻井液的含油量、重金属含量和生物毒性都大幅提高了要求,所有过储层段的水基钻井液都不能排放<sup>[6-8]</sup>,增加了作业成本,限制了水基钻井液的使用规模及范围。非水基钻井液因其可重复利用、抑制性强,润滑性好等特点<sup>[9-11]</sup>,越来越受到作业者青睐。但是,非水基钻井液也存在清理作业系统、钻屑回收等环节,需要具有环境友好特性。

在化工材料的环保性指标中,生物毒性及降解性是目前对钻井液及其处理剂环境可接受性评价的两个主要指标<sup>[12-15]</sup>,而业内对非水基钻井液体系

及材料的降解性及生物毒性评价鲜见报道<sup>[16-18]</sup>。目前的非水基钻井液常选择环保性差的柴油、白油为基液。较为环境友好的聚 $\alpha$ -烯烃(PAO)类,线性 $\alpha$ -烯烃(LAO),异构烯烃(IO)等基液不含芳香烃,毒性小<sup>[19]</sup>,但是高价格限制了其应用。内相盐常采用价格低廉的氯化钙或氯化钠,其中的氯离子会造成饮水苦咸味、土壤盐碱化、管道腐蚀、植物生长困难等危害<sup>[20]</sup>,并不是理想的内相盐。乳化剂是非水基钻井液能否稳定的最关键因素,研究者多关注其乳化稳定性,抗温性等特征,对环保性能研究不足。因此,有必要研究一套满足环保要求的非水基钻井液体系。

通过对比内相盐、基液、乳化剂的降解性及生物毒性,发现植物油酸及其酯类衍生物乳化剂 BIO-EMUL 和 BIO-COAT、加氢合成的基液

\* 收稿日期:2022-11-07;修回日期:2022-12-28。

作者简介:刘雪婧(1981—),女,高级工程师,中国科学院成都有机化学研究所高分子化学与物理专业硕士(2009),从事油基钻井液体系及材料的研究,通讯地址:300459 天津市滨海新区海洋高新技术开发区海川路 1581 号 中海油服油田化学研究院聚合物研究室,电话:022-59552535, E-mail: ex\_liuxj5@cosl.com.cn。

BIO-OIL、乙酸钠具有良好的降解性及生物毒性。研究发现,BIO-EMUL、BIO-COAT 复配能有效降低油/水界面张力,乳液滴的弹性模量大于黏性模量<sup>[21]</sup>。因此,以植物油酸及其酯类衍生物类乳化剂 BIO-EMUL 和 BIO-COAT 为基础,结合基液 BIO-OIL 以及乙酸钠溶液,通过研究 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 复配乳化剂溶液与 BIO-OIL 形成的油包水乳液的电稳定性、乳化效率以及 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 复配乳化剂溶液与 BIO-OIL 间的界面张力和界面流变性,构建了一种环保非水基钻井液体系,并研究了该钻井液的基本性能和抗污染能力。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

氯化钙、甲酸钠、乙酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;合成基液 BIO-OIL、3#白油,Saraline 185V 油,主乳化剂 BIO-EMUL、辅乳化剂 BIO-COAT、乳化剂 PF-FSEMUL、乳化剂 PF-FSCOAT、润湿剂 PF-FSWET、有机土 PF-MOGEL、降滤失剂 PF-MOHFR、碱度调节剂 PF-MOALK、油基提切剂 PF-MOVIS、重晶石,均取自天津中海油服化学有限公司。实验用水为蒸馏水。

WT-2000A 型变频高速搅拌器,北京探矿工程研究所;BS 323S 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;TRACKER 型高温高压界面张力仪,法国 Teclis 公司;173-00-1-RC 型高温滚子炉、OFI800 型六速旋转黏度计、170-00-4S-230 型四联高温高压失水仪、BODTRAK II 型 BOD 测定仪、DR1010 型 COD 测定仪,美国 OFTTE 公司;23E 型破乳电压仪,美国 FANN 公司。

### 1.2 实验方法

#### (1)生物毒性测试

按照标准 GB 18420.1—2009《海洋石油勘探开发污染物生物毒性》第 1 部分:分级(1)和 GBT 18420.2—2009《海洋石油勘探开发污染物生物毒性》第 2 部分:检验方法,测试 BIO-EMUL、BIO-COAT、乙酸钠、BIO-OIL 以及配制非水基钻井液体系的生物毒性。

#### (2)降解性测试方法

按照国家标准 GB/T 21801—2008《呼吸法生物降解性》测试 BIO-EMUL、BIO-COAT、PF-FSE-

MUL、PF-FSCOAT、PF-FSWET、氯化钙、甲酸钠、乙酸钠、BIO-OIL、Saraline185V 油、3#白油以及对应配制非水基钻井液体系的降解性。

#### (3)乳化效率测试

在 280 mL 的 BIO-OIL 基液中加入 20 g/L 的主乳化剂 BIO-EMUL,再加入一定量(3~15 g/L)的辅乳化剂 BIO-COAT,高速搅拌 5 min;加入 70 mL 的质量分数为 20%的乙酸钠溶液,高速搅拌 20 min,装入老化罐中并于 150 °C 下老化 16 h;冷却后取出乳液高搅 20 min,快速转移至 250 mL 的量筒中,记录不同时间分离出基液的体积。按式(1)计算乳化效率。

$$E = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E$ —乳化效率,%; $V_1$ —倒入量筒中乳液的总体积,mL; $V_2$ —不同时间分离出基液的体积,mL。

#### (4)电稳定性测试

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 6615—2005《钻井液用乳化剂评价程序》,测试乳液的破乳电压。

#### (5)界面张力及界面流变测试

利用 TRACKER 高温高压界面流变张力仪,分析水滴外形周期性的扩张和压缩的变化,测定界面扩张流变;给界面施加一定面积变化的振荡,记录瞬间形变后界面张力的衰减曲线,对衰减曲线进行拟合和 Fourier 转换,得到界面扩张流变参数。实验液体:外相为 20 g/L BIO-EMUL+15 g/L BIO-COAT 复配乳化剂溶液(以 BIO-OIL 为溶剂),内相为 20% 乙酸钠溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳液及组分的降解性

普遍认为,生物耗氧量( $BOD_5$ )与化学耗氧量( $COD_{Cr}$ )比值为 0.25 是降解难易程度的分界线,代表了材料的降解性。测试了 BIO-EMUL、BIO-COAT、PF-FSEMUL、PF-FSCOAT、PF-FSWET、氯化钙、甲酸钠、乙酸钠、3#白油、Saraline 185V 油、BIO-OIL 以及不同基液+20 g/L BIO-EMUL+15 g/L BIO-COAT+ 20%不同内相盐溶液配制乳液的  $BOD_5$  及  $COD_{Cr}$ ,结果如表 1 所示。与其它乳化剂相比,BIO-EMUL、BIO-COAT 属于较易降解材料,这可能是因为这两种乳化剂为植物油酸及其酯类衍生物,

表 1 降解性数据

| 序号  | 代号                 | BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> ) | COD <sub>cr</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> ) | BOD <sub>5</sub> /COD <sub>cr</sub> | 生物降解性 |
|-----|--------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| 1   | BIO-EMUL           | 637 949                                 | 2 362 700                                | 0.27                                | 较易    |
| 2   | BIO-COAT           | 1 072 000                               | 2 528 400                                | 0.42                                | 较易    |
| 3   | PF-FSEMUL          | 299 457                                 | 1 352 500                                | 0.22                                | 一般    |
| 4   | PF-FSCOAT          | 166 192                                 | 1 038 700                                | 0.16                                | 一般    |
| 5   | PF-FSWET           | 2 630                                   | 1 835 200                                | 0.001                               | 难     |
| 6   | 20%氯化钙             | 0                                       | 5 000                                    | 0                                   | 较难    |
| 7   | 20%甲酸钠             | 410                                     | 61 875                                   | 0.01                                | 较难    |
| 8   | 20%乙酸钠             | 82 500                                  | 168 300                                  | 0.49                                | 较易    |
| 9   | BIO-OIL            | 278 000                                 | 437 000                                  | 0.64                                | 较易    |
| 10  | Saraline185V 油     | 314 000                                 | 838 000                                  | 0.37                                | 较易    |
| 11  | 3#白油               | 372 000                                 | 1 526 000                                | 0.24                                | 一般    |
| 12* | 以氯化钙为内相的 3#白油体系    | 177 000                                 | 1 411 000                                | 0.13                                | 较难    |
| 13* | 以甲酸钠为内相的 185V 体系   | 208 000                                 | 1 333 667                                | 0.16                                | 一般    |
| 14* | 以甲酸钠为内相 BIO-OIL 体系 | 244 000                                 | 1 428 500                                | 0.17                                | 一般    |
| 15* | 以乙酸钠为内相 BIO-OIL 体系 | 328 000                                 | 1 266 500                                | 0.26                                | 较易    |

注:标\*的样品配方为:240 mL 基液+20 g/L BIO-EMUL+15 g/L BIO-COAT+60 mL 内相盐溶液。

组成中不包含杂环、苯环等难降解成分。乙酸钠的降解性优于甲酸钠、氯化钙,因此选用乙酸钠溶液作为环保非水基钻井液的分散相。加氢合成的 BIO-OIL 的 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub> 值比 Saraline185V 油、3#白油更高,具有更好的降解性,这可能是因为 BIO-OIL 的支链烷烃多,降解更容易,因此可作为环保非水基钻井液的连续相。乳液体系的降解性实验表明,以氯化钙溶液为内相的 3#白油乳液体系的降解性最差,以甲酸钠溶液为内相的乳液降解性能一般,以乙酸钠溶液+BIO-OIL 配制的环保非水基钻井液乳液的 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub> 值为 0.26,属于较易降解体系。

同时,为研究乳液体系降解性的决定性因素,考察了 BIO-OIL、20%乙酸钠溶液及表 1 中 15\*配方乳液体系的 BOD<sub>5</sub> 随测试时间的变化,结果如图 1 所示。由图 1 可知,在 1.25 d 内,乙酸钠的 BOD<sub>5</sub> 最高,分解较快,但是 BIO-OIL 在 1.5 d 后的 BOD<sub>5</sub> 增加明显,分解速度加快,这可能是因为基液中长分子链分解成小分子的过程耗氧量较少,分解生成的小分子再分解时耗氧量明显增大。15\*配方乳液体系的 BOD<sub>5</sub> 变化趋势与 BIO-OIL 的趋势一致,说明体系的降解速度主要由 BIO-OIL 决定。

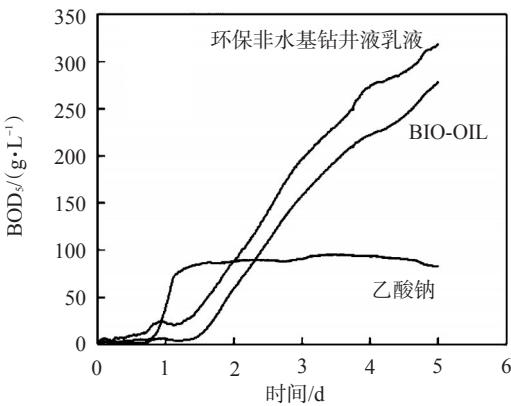


图 1 BIO-OIL、乙酸钠溶液、环保非水基钻井液乳液 BOD<sub>5</sub> 随测试时间的变化

2.2 乳液及组分的生物毒性

生物毒性评价是评估钻井液体系对环境潜在污染和毒性危害的直接手段<sup>[14-15]</sup>。分别检测了 BIO-EMUL、BIO-COAT、乙酸钠、BIO-OIL 以及配制乳液的生物毒性,检测结果见表 2。以孵化 20~24 h 的卤虫幼体为实验对象,研究 96 h 内造成 50% 受试生物死亡的样品浓度,即半数致死浓度 LC<sub>50</sub>。LC<sub>50</sub> 越大,说明生物耐受浓度越大,样品的环保性越好。由表 2 可见,构建的环保非水基钻井液乳液及

表2 环保非水基钻井液乳液组分及体系的生物毒性

| 材料         | 生物毒性/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|------------|------------------------------------------|
| BIO-OIL    | 664 300                                  |
| BIO-EMUL   | 32 800                                   |
| BIO-COAT   | 38 700                                   |
| 乙酸钠        | 134 400                                  |
| 环保非水基钻井液乳液 | 28 200                                   |

注:非水基钻井液在一级海域生物毒性容许值为  $15\,000\text{ mg/L}$ 。

组成材料都属于生物毒性合格范畴。

### 2.3 乳液的稳定性

乳化效率是检测乳化剂能否形成稳定乳液最直接的方式。在油水比为 80:20 的条件下,固定主乳化剂 BIO-EMUL 加量为  $20\text{ g/L}$ ,考察了不同辅乳化剂 BIO-COAT 加量下乳液的乳化效率及电稳定性,结果见图 2、图 3。由图 2、图 3 可见,BIO-EMUL 单独作为乳化剂时,所生成乳液的乳化效率较低,破乳电压 (ES) 仅  $112\text{ V}$ ,随着 BIO-COAT 加量的增

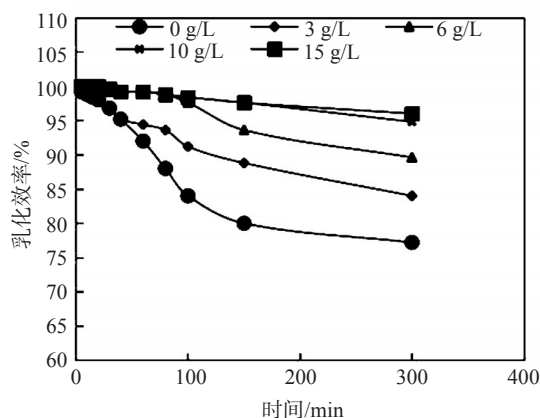


图2 不同 BIO-COAT 加量下乳液的乳化效率

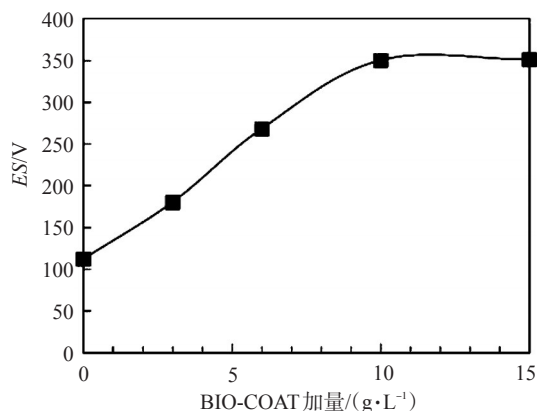
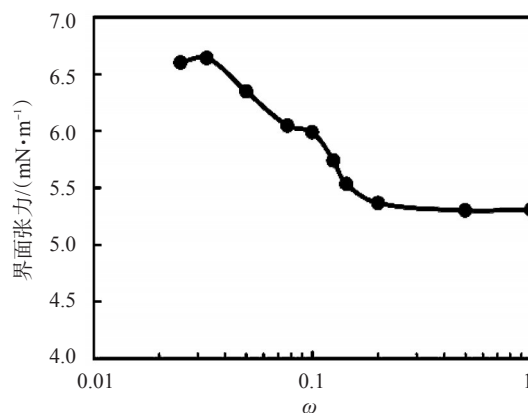
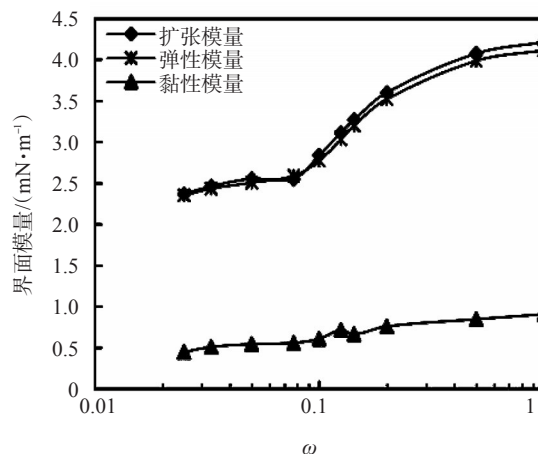


图3 BIO-EMUL 中加入不同加量 BIO-COAT 形成乳液的破乳电压

大,乳液的乳化效率增大,ES 增至  $350\text{ V}$  左右,说明乳液稳定性增强。当 BIO-COAT 加量为  $15\text{ g/L}$  时,所生成的乳液静置  $300\text{ min}$  后的乳化效率大于  $95\%$ ,说明 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 复配使用,共同吸附到油水界面,可形成稳定的乳液。

### 2.4 BIO-EMUL、BIO-COAT 在油/水界面吸附

界面分析是最直接反映表面活性剂分子界面吸附行为的有效手段<sup>[22]</sup>。振荡频率对  $20\text{ g/L}$  BIO-EMUL+ $15\text{ g/L}$  BIO-COAT 复配乳化剂溶液与 BIO-OIL 的界面张力的影响如图 4 所示,对界面模量的影响如图 5 所示。由图 4 可见,随着振荡频率的减小,界面张力从  $5.3\text{ mN/m}$  增至  $6.6\text{ mN/m}$ 。这可能是因为振荡频率较低时,表面活性剂分子在界面层的吸附量较多,界面张力较低;随着振荡频率的增大,表面活性剂分子不停地从体相向界面扩散,使得吸附-解吸附过程加快,造成界面张力有所下降。但是最高界面张力与最低界面张力的差值仅  $1.3\text{ mN/m}$ ,说明复配乳化剂能在高频干扰下保持

图4 振荡频率对界面张力影响( $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ )图5 振荡频率对界面模量的影响( $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



较好的油水界面吸附能力,有利于乳液的稳定。由图 5 可见,随着振荡频率的减小,复配体系的扩张模量、弹性模量、黏性模量均呈上升趋势。这可能是因为周期性振荡的增强,增强了分子运动,促进了表面活性剂分子的碰撞,增强了分子间相互作用力,表现出较强的界面模量。而且,弹性模量与扩张模量几乎重合,说明形成的界面膜以弹性为主。

2.5 钻井液体系性能

以 BIO-EMUL 为主乳化剂,BIO-COAT 为辅乳化剂、BIO-OIL 为基液,乙酸钠为内相溶液,构建了基础配方为:280 mL BIO-OIL+ 20 g/L BIO-EMUL+ 15 g/L BIO-COAT + 25 g/L PF-MOALK + 30 g/L PF-MOGEL+ 70 mL 质量分数为 20%的乙酸钠溶液+ 30 g/L PF-MOHFR+ 5 g/L PF-MOVIS 的环保非水基钻井液,以下研究该体系的基本性能及抗污染能力。

2.5.1 密度、老化温度对钻井液性能影响

利用重晶石对钻井液的密度进行调节,评价不同密度条件下体系的综合性能,结果见表 3。由表 3 可见,构建的环保非水基钻井液在 120~180 ℃范围内具有较好的稳定性,密度为 1.8 g/cm<sup>3</sup>时,钻井液体系破乳电压在 1000 V 以上,体系具有良好的流变性

及高温高压滤失量。但是当老化温度高于 200 ℃后,钻井液的黏度明显增加,高温高压滤失量变大。这可能是因为 BIO-EMUL 与 BIO-COAT 属于脂肪酸及其酯类衍生物表面活性剂,高温造成了表面活性剂的降解及油/水界面的解吸附。

2.5.2 油水比对钻井液性能影响

在明确 BIO-EMUL、BIO-COAT、BIO-OIL、乙酸钠溶液能构建环保非水基钻井液基础上,考察油水比对钻井液(密度为 1.5 g/cm<sup>3</sup>,150 ℃下滚动老化 16 h)性能的影响,实验结果如表 4 所示。由表 4 可见,随着油水比的增大,钻井液的黏度下降,破乳电压上升。这可能是因为随着分散相的减少,乳化液滴粒径变小,内摩擦减少,导致黏度下降。在相同乳化剂加量时,分散相的减少造成体系中游离乳化剂以及油/水界面吸附乳化剂增多,破乳电压上升。另外,也说明该体系具有 70:30~90:10 较宽油水比适用范围。

2.5.3 污染对钻井液性能影响

采用现场钻屑(过 100 目筛)和模拟海水对构建的环保非水基钻井液进行抗污染性评价,实验结果见表 5。从表 5 可以看出,随着钻屑污染量的增加,

表 3 密度、温度对钻井液性能的影响

| 老化温度/℃ | 密度/<br>(g·cm <sup>-3</sup> ) | Φ600/Φ300 | Φ200/Φ100 | Φ6/Φ3 | Gel/Pa      | PV/<br>(mPa·s) | YP/Pa | FL(HTHP)/<br>mL | ES/V |
|--------|------------------------------|-----------|-----------|-------|-------------|----------------|-------|-----------------|------|
|        |                              |           |           |       | 10 s/10 min |                |       |                 |      |
| 100    | 1.5                          | 32/20     | 15/11     | 4/4   | 2/4         | 12             | 4.0   | 0.2             | 562  |
| 120    | 1.5                          | 32/18     | 14/9      | 4/3   | 2/4         | 14             | 2.0   | 2.0             | 803  |
| 150    | 1.5                          | 31/18     | 14/9      | 4/3   | 2/4         | 13             | 2.5   | 3.6             | 672  |
| 180    | 1.8                          | 36/22     | 17/11     | 5/4   | 2/5         | 14             | 4.2   | 3.2             | 1077 |
| 200    | 1.8                          | 51/34     | 28/21     | 14/13 | 8/14        | 17             | 8.5   | 8.0             | 420  |

注:Φ600~Φ3—转速为 600~3 r/min 时旋转黏度计的读数;Gel—静切力;PV—塑性黏度;YP—动切力;FL(HTHP)—高温高压滤失量。流变测定温度为 65 ℃。老化温度低于 150 ℃时,高温高压滤失量测试条件:老化温度×3.5 MPa,30 min;老化温度高于 176 ℃时,高温高压滤失量测试条件:176 ℃×3.5 MPa,30 min。后同。

表 4 油水比对钻井液性能的影响

| 油水比   | 条件  | Φ600/Φ300 | Φ200/Φ100 | Φ6/Φ3 | Gel/Pa      | PV/<br>(mPa·s) | YP/Pa | FL(HTHP)/<br>mL | ES/V |
|-------|-----|-----------|-----------|-------|-------------|----------------|-------|-----------------|------|
|       |     |           |           |       | 10 s/10 min |                |       |                 |      |
| 60:40 | 老化后 | 111/68    | 50/32     | 10/8  | 4.0/10.0    | 43.0           | 12.5  | 4.6             | 274  |
| 65:35 | 老化后 | 83/51     | 38/23     | 8/6   | 3.5/8.5     | 32.0           | 9.5   | 3.8             | 297  |
| 70:30 | 老化后 | 64/38     | 29/18     | 5/4   | 2.5/6.0     | 26.0           | 6.0   | 2.0             | 422  |
| 75:25 | 老化后 | 49/29     | 21/14     | 5/4   | 1.6/6.0     | 20.0           | 4.5   | 1.8             | 436  |
| 80:20 | 老化后 | 45/26     | 20/12     | 5/4   | 2.0/6.0     | 19.0           | 3.5   | 1.6             | 525  |
| 85:15 | 老化后 | 44/27     | 21/13     | 5/4   | 3.0/6.5     | 17.0           | 5.0   | 2.0             | 739  |
| 90:10 | 老化后 | 36/22     | 17/11     | 5/4   | 3.0/6.0     | 14.0           | 4.0   | 1.8             | 933  |

表5 污染对钻井液性能的影响

| 污染源  | 污染量/<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | 实验条件 | Φ600/Φ300 | Φ200/Φ100 | Φ6/Φ3 | $\frac{Gel/Pa}{10\ s/10\ min}$ | $\frac{PV/}{(mPa\cdot s)}$ | YP/Pa | $\frac{FL(HTHP)/}{mL}$ | ES/V |
|------|------------------------------|------|-----------|-----------|-------|--------------------------------|----------------------------|-------|------------------------|------|
| 空白   | 0                            | 老化前  | 41/25     | 17/12     | 4/3   | 2.5/4.5                        | 16                         | 4.5   |                        | 680  |
|      |                              | 老化后  | 38/24     | 18/11     | 4/3   | 2.5/5.0                        | 14                         | 5.0   | 3.0                    | 662  |
| 现场钻屑 | 50                           | 老化前  | 38/22     | 17/11     | 4/3   | 2.5/4.5                        | 16                         | 3.0   |                        | 711  |
|      |                              | 老化后  | 40/23     | 18/11     | 4/3   | 2.0/4.5                        | 17                         | 3.0   | 2.8                    | 724  |
|      | 100                          | 老化前  | 43/25     | 19/12     | 5/4   | 2.5/5.0                        | 18                         | 3.5   |                        | 638  |
|      |                              | 老化后  | 42/24     | 18/11     | 3/3   | 1.5/5.0                        | 18                         | 3.0   | 4.6                    | 623  |
|      | 150                          | 老化前  | 46/28     | 21/14     | 5/4   | 3.0/5.0                        | 18                         | 5.0   |                        | 565  |
|      |                              | 老化后  | 45/26     | 18/12     | 3/3   | 2.0/5.0                        | 19                         | 3.5   | 6.0                    | 540  |
| 模拟海水 | 50                           | 老化前  | 43/26     | 19/13     | 5/4   | 2.5/4.5                        | 17                         | 4.5   |                        | 599  |
|      |                              | 老化后  | 43/26     | 20/14     | 5/5   | 3.0/5.0                        | 17                         | 4.5   | 3.6                    | 610  |
|      | 100                          | 老化前  | 45/28     | 20/14     | 5/4   | 3.0/4.5                        | 17                         | 5.5   |                        | 527  |
|      |                              | 老化后  | 48/30     | 21/14     | 5/5   | 3.5/5.0                        | 18                         | 6.0   | 4.2                    | 530  |
|      | 150                          | 老化前  | 50/31     | 23/15     | 5/4   | 3.0/4.5                        | 19                         | 6.0   |                        | 539  |
|      |                              | 老化后  | 50/31     | 23/16     | 5/4   | 3.0/4.5                        | 19                         | 6.0   | 4.8                    | 440  |

体系的黏度变化幅度不大,动切力几乎无变化,说明体系抗钻屑污染能力很强。随着模拟海水的加入,钻井液黏度上升,破乳电压下降,加入 150 g/L 的海水后钻井液的破乳电压降至 440 V,但是高温高压滤失量仍然低于 5 mL,说明钻井液仍然是乳化稳定体系,抗海水污染能力强。

### 3 结论

以植物油酸及其酯类衍生物 BIO-EMUL、BIO-COAT 为乳化剂,以 BIO-OIL 为基液,乙酸钠为内相盐溶液,构建了环保非水基钻井液乳液,该体系生物毒性 LC<sub>50</sub> 为 28 200 mg/L, BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub> 为 0.26,属于环保易降解体系。

BIO-EMUL 和 BIO-COAT 形成乳液的乳化效率高,电稳定性良好。油/水界面上周期性振荡的增强,增强了分子运动,促进表面活性剂分子的碰撞,液滴表现出较强的界面模量。弹性模量与扩张模量几乎重合,说明形成的界面膜以弹性为主,证明了 BIO-EMUL 和 BIO-COAT 能形成稳定油包水乳液。

构建的环保非水基钻井液,适用油/水比范围宽,抗污染能力强,抗温达 180 ℃,可用于环保要求严格的作业区域。但是难以应对温度高于 180 ℃井

的作业需求,因此,仍需继续研究抗温性更强的环保乳化剂来满足作业需求。

#### 参考文献:

- [1] 刘选,张永强.钻井泥浆和钻屑对海洋环境的影响及管理对策研究[J].海洋开发与管理,2014,31(10):71-77.
- [2] 卢芳.胜利埕岛油田海洋石油勘探开发生态环境影响研究[D].青岛:中国海洋大学,2010.
- [3] 马媛,高振会,杨应斌,等.海上石油开采导致生态环境变化实例研究[J].海洋学报(中文版),2005,5:54-59.
- [4] TRANNUM H C, NILSSON H C, SCHAANNING M, et al. Effects of sedimentation from water-based drill cuttings and natural sediment on benthic macrofaunal community structure and ecosystem processes [J]. J Exp Mar Biol Ecol, 2010, 383(2): 111-121.
- [5] 王蓉沙,邓皓,谢水祥,等.油气田废弃钻井液对生态环境的影响评价研究[J].石油天然气学报,2009,31(2):152-156.
- [6] 全国海洋标准化技术委员会.海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值:GB 4914—2008[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [7] 全国海洋标准化技术委员会.海洋石油勘探开发污染物生物毒性第1部分分级:GB 18420.1—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.
- [8] 全国海洋标准化技术委员会.海洋石油勘探开发污染物生物毒性第2部分检验方法:GB 18420.2—2009[S].北京:中国标准出版社,2009.

- [9] 王中华. 国内外油基钻井液研究与应用进展[J]. 断块油气田, 2011, 18(4): 533-537.
- [10] 徐同台, 彭芳芳, 潘小镭, 等. 气制油的性质与气制油钻井液[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(5): 75-78.
- [11] 沈丽, 王宝田, 宫新军, 等. 气制油合成基钻井液流变性能影响评价[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(1): 53-57.
- [12] 许毓, 邓皓, 孟国维, 等. 钻井液环保性能评价与分析方法研究[J]. 油气田环境保护, 2007, 17(1): 43-46.
- [13] 盖国忠, 李科. 钻井液环境可接受性评价及环保钻井液[J]. 西部探矿工程, 2009, (2): 57-60.
- [14] 黄晓东. 国外钻井液毒性检测方法述评[J]. 石油钻探技术, 1995, 23(4): 55-56.
- [15] 张聪, 陈聚法, 赵俊, 等. 乍得湖区环保钻井液的水生生态毒性评价[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 128-134.
- [16] 刘雪婧, 耿铁, 赵春花, 等. 乙酸钠为内相的合成基钻井液体系研究[J]. 精细石油化工, 2018, 35(6): 32-36.
- [17] 解宇宁. 低毒环保型油基钻井液体系室内研究[J]. 石油钻探技术, 2017, 45(1): 45-50.
- [18] 赵景芳, 刘雪婧, 耿铁. BIO-OIL 环保基液的研制与现场试验[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(3): 75-81.
- [19] 王先兵, 李维, 杨欢, 等. 环保钻井液发展现状及展望[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(1): 9-13.
- [20] 刘波, 薛然明, 王海宝. 低Cl 环保钻井液技术研究[J]. 化工管理, 2016(3): 148.
- [21] 刘雪婧. 油基钻井液用乳化剂油/水界面吸附及对乳液结构的影响[J]. 油田化学, 2020, 37(4): 578-591.
- [22] HUANG Y P, ZHANG L, LUO L, et al. Dynamic interfacial dilational properties of hydroxyl-substituted alkyl benzenesulfonates[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(20): 5640-5647.

## Preparation and Performance Evaluation of an Environmental Protection Non-water Based Drilling Fluid System

LIU Xuejing<sup>1,2</sup>, GENG Tie<sup>1,2</sup>, LIU Weili<sup>1,2</sup>, CHEN Xiangyu<sup>1,2</sup>, GUO Zhijuan<sup>1,2</sup>

(1. China Oilfield Services Limited, Langfang, Hebei 065201, P R of China; 2. CNOOC Key Laboratory of Offshore Drilling Fluids and Cementing, Langfang, Hebei 065201, P R of China)

**Abstract:** In order to satisfy the increasingly stringent requirements for environmental protection, the biological toxicity and degradability of several emulsifiers, internal phase salts and base fluids were tested, and then an environment-friendly non-water-based drilling fluid system was constructed on the basis of plant oleic acid and its ester derivative BIO-EMUL and BIO-COAT, combining with base fluid BIO-OIL and sodium acetate solution by measuring the electrical stability, emulsifying efficiency of water-in oil emulsion and oil/water interfacial tension, interfacial rheology between BIO-EMUL+BIO-COAT solutions and BIO-OIL. The fundamental performance and anti-contamination ability of the drilling fluid was evaluation. The results showed that BIO-EMUL and BIO-COAT could effectively reduce the interfacial tension of oil/water and form water-in-oil emulsions with demulsification voltage up to 350 V and emulsifying efficiency up to 95%. The  $LC_{50}$  of the water-in-oil emulsion system was about 28 200 mg/L, and the  $BOD_5/COD_{Cr}$  was greater than 0.25, indicating that it was an environment-friendly system with low biological toxicity and good degradability. The prepared drilling fluid system had a wide range of applicable density and strong anti-contamination ability, which provided a foundation for the future study of environmental protection non-water-based drilling fluid system and materials.

**Keywords:** environmental protection; degradation; water-in-oil emulsion; non-water based drilling fluid