文章编号:1000-4092(2023)03-523-11

# 非磺化绿色抗温水基降滤失剂研究进展*

由福昌[1],侯珊珊[2],吴 宇[2],周书胜[2]

(1. 长江大学化学与环境工程学院,湖北 荆州 434000;2. 荆州嘉华科技有限公司,湖北 荆州 434000)

**摘要:**随着我国油气勘探开发逐渐向海洋及更深部地层不断扩展,以及磺化类材料被提议列入我国"危险废弃物名录",开发水基钻井液用非磺化抗高温降滤失剂已成为当前的紧迫任务。通过梳理国内外水基抗高温绿色非磺化降滤失剂的相关研究,概述了高温水基钻井液非磺化降滤失剂的研究进展。将非磺化降滤失剂主要分为3类:改性天然高分子类、人工合成高分子类和有机/无机复合纳米类。涵盖改性淀粉、改性腐殖酸、改性低聚糖、合成聚合物、改性树脂、石墨烯、其他纳米类材料等类型。重点综述了非磺化原材料的选择、制备方法、产品性能及作用机理。通过分析各类抗高温非磺化类降滤失剂的优缺点和适应性,预测了未来的发展趋势。改性天然高分子类在夯实醚化、酯化、交联、接枝等方法的基础上,将朝着复合改性方向发展,以平衡其无毒可降解性能和抗温性能;人工合成高分子类和有机/无机复合纳米类具有明显的抗温优势,重点在于成本与性能间的平衡,非磺化单体的选择及生产工艺的简化是关键。

**关键词:**非磺化;降滤失剂;水基钻井液;抗高温;综述

**文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.03.022

**中图分类号:**TE254 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

## 0 前言

随着我国油气勘探开发向深部地层及海洋的不断扩张,水基钻井液用降滤失剂所面临的抗温及环保问题愈发严峻[1-2]。为解决这一问题,国内外已研制出多种抗高温水基钻井液用降滤失剂,包括聚合物类、树脂类、腐殖酸类、栲胶类等,其中主要以高分子接枝聚合物类为主[3-4]。这类降滤失剂通常具有较好的抗高温性能,基本能在150 ℃以上甚至更高温度下使用。为此,大多数此类降滤失剂都进行了磺化改性或直接采用磺化类单体聚合而成[5-8]。然而,根据《危险废物排除管理清单(2021年版)》,废弃水基钻井泥浆及岩屑被列为排除名单,但明确指出不包括废弃聚磺体系泥浆及岩屑,即以聚磺材料为主剂的钻井泥浆体系的废弃物仍然属于危险废弃物,需要受到严格管理,这将导致后续处理费用显著增加[9]。因此,研制非磺化绿色抗温水基降滤失剂成为了当前业内学者们关注的研究方向。

本文对国内外非磺化绿色抗温水基降滤失剂进行了大量调研,总体分为3大类:改性天然高分子类(改性淀粉类、改性腐殖酸类、改性低聚糖类等)、人工合成高分子类(合成聚合物类、改性树脂类等)和有机/无机复合纳米类(石墨烯类、其他纳米类等)。通过分析它们在单体选择、制备方法、产品性能和作用机理方面的区别,以期对未来非磺化绿色

* **收稿日期:**2022-12-17;**修回日期:**2023-01-27。

**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:**由福昌(1981—),男,正高级工程师,长江大学油气田应用化学专业在读博士研究生(2023—),从事钻完井液产品、技术及应用研究,E-mail:yfc81@yangtzeu.edu.cn。吴宇(1991—),男,工程师,本文通讯联系人,长江大学化学工程与工艺专业硕士(2016),从事油田化学品技术研究,通讯地址:434000 湖北省荆州市开发区燎原路111号荆州嘉华科技有限公司,E-mail:wuyu_1203@126.com。

抗高温水基降滤失剂的研制和应用提供参考和启示。

## 1 改性天然高分子类水基降滤失剂研究现状

### 1.1 改性淀粉类

淀粉作为一种自然界广泛存在的天然高分子材料，具有良好的经济性和优异的可降解性，是较早用作环保水基钻井液降滤失剂的天然材料之一。随着油气开发逐渐向高温深井发展，对降滤失剂的抗温性能提出了更高的要求。然而，天然淀粉类降滤失剂热稳定性较差，主要适用于井底温度在100 ℃以下的地层，限制了其在深井中的推广应用。为提高淀粉类降滤失剂耐温性能并保留其环保特性，通常的改性方法是采用基于淀粉分子中含有的大量活性羟基和糖苷键的化学修饰法，包括醚化、酯化、交联、接枝以及复合改性等[10-11]。

#### 1.1.1 醚化改性类

淀粉的醚化改性是一种通过与淀粉分子中的活性羟基发生反应，将醚化试剂引入淀粉分子中形成醚化淀粉的方法。根据醚化淀粉在水中的电荷特性，分为阳离子型、阴离子型和非离子型。常用的阳离子型非磺化醚化剂包括2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵和缩水甘油基三甲基氯化铵等；阴离子型非磺化醚化剂主要包括氯乙酸等；非离子型非磺化醚化剂则主要包括环氧丙烷和环氧乙烷等。醚化淀粉分子链上存在大量的活性羟基和醚氧基。这些基团不仅能与黏土表面的氧形成氢键，而且能与黏土断键边缘的铝离子形成配位键。双重作用增强了醚化淀粉的吸附稳定性，提高了其抗温性能。此外，黏土颗粒在醚化淀粉分子链上的吸附也可以有效阻止颗粒间的相互聚结，在提高护胶作用的同时，有利于形成致密且具有韧性的泥饼，从而降低滤失。杨艳丽等[12]以玉米淀粉为原料，采用阴离子醚化剂氯乙酸，通过溶剂法合成了羧甲基淀粉降滤失剂，20 g/L的加量下膨润土基浆滤失量降低47%，抗温性达130 ℃。李亮等[13]则以玉米淀粉为原料，采用非离子醚化剂环氧丙烷通过半干法合成了羟丙基淀粉降滤失剂，抗温可达150 ℃，耐盐高达250 g/L。

引入季铵型阳离子基团及羧甲基阴离子基团可以增加醚化淀粉的电荷密度，从而增强水化层屏障，提高抗盐性。同时，这些基团还能增加空间位阻效应，阻止分子内旋转，降低分子卷曲断裂率，进而提高抗温性。不过，与其他醚化改性淀粉不同的是，阳离子醚化改性淀粉还具备较强的抑制泥页岩水化分散的能力。姜翠玉等[14]以玉米淀粉为原料，采用阳离子醚化剂2,3-环氧丙基三甲基氯化铵，通过半干法合成了季铵型阳离子醚化淀粉降滤失剂。研究表明，仅3 g/L的加量就能将淡水钻井液滤失量降低63%。同时，该降滤失剂在抗盐性能方面表现出色，加量提高至10 g/L时，饱和盐水钻井液滤失量降低96%。此外，该降滤失剂还具备较强的抑制性，仅5 g/L的加量即可将页岩回收率提高96%。

#### 1.1.2 酯化改性类

淀粉的酯化改性即通过酯化剂与淀粉分子中的活性羟基基团发生反应形成酯化淀粉。根据酯化程度的不同，酯化淀粉可分为单酯淀粉、双酯淀粉和三酯淀粉[15]。常用的非磺无机酯化剂包括三偏磷酸钠、焦磷酸钠等；非磺有机酯化剂则包括丙酸及其衍生物、醋酸及其衍生物等[16]。酯化淀粉在各个领域都有广泛的应用，包括造纸、医药、食品等。然而，在钻井液领域，早期对淀粉的改性研究主要集中在亲水方向，酯化改性这种偏疏水方向的方法则是近期才开始引起关注。李方[17]以丁二酸酐作为酯化剂，通过间接酯化改性法对玉米淀粉进行疏水改性，获得了疏水淀粉酯类降滤失剂。通过调节引入的碳链长度和取代度来调控该类疏水淀粉酯的疏水性和抗温性。碳链越长，空间位阻越大，相应抗温性越好。取代度越大，疏水性则越强，参与泥饼形成后会将原亲水渗流通道转变为疏水渗流通道，从而增加毛细管阻力，提高降滤失特性。但疏水改性在提高材料抗温性的同时，也对其水溶分散性造成了一定的负面影响。

为此，越来越多的研究开始利用双酯化反应对淀粉进行两亲改性，以提高酯化淀粉的水溶分散性。张坤等[18]以玉米淀粉为原料，采用三偏磷酸钠作为无机酯化剂、醋酸酐作为有机酯化剂，成功合成了一种抗温达150 ℃、无毒环保的双酯化改性淀粉降滤失剂。酯基的引入起到保护淀粉内醚键的作用，提高了分子结构的稳定性，从而提高了抗温性。磷酸基团的引入主要是为了提高淀粉的水溶分散性，有利于形成均匀致密的泥饼。结果表明，

15 g/L降滤失剂加量下基浆的滤失量仅9.4 mL，降低率达70%。此外，该降滤失剂还在大港油田的现场试验中得到了明显的降滤失效果。

1.1.3　交联改性类

淀粉的交联改性即通过交联剂与淀粉分子中的活性羟基基团发生反应产生二醚键和二酯键，从而形成多维空间网架结构得到交联淀粉。常用的非磺无机交联剂包括三氯氧磷、三偏磷酸钠、三聚磷酸钠等；非磺有机交联剂包括环氧氯丙烷、甲醛等。交联反应可以增强淀粉分子结构的刚性，从而提高抗温性。孙辉正[19]采用非磺无机交联剂三偏磷酸钠对玉米淀粉进行交联改性，成功合成了交联淀粉类降滤失剂。其抗温达到150 ℃，抗盐达到300 g/L。与市售羧甲基淀粉降滤失剂相比，其具有更好的抗温性和降滤失效果，但在高加量下、高温老化后，黏度涨幅明显。陈思琪等[20]采用非磺有机交联剂*N*-羟基琥珀亚酰胺，通过乳液聚合法对可溶性淀粉进行交联改性，合成了环保型淀粉微球降滤失剂。结果表明，10 g/L的淀粉微球降滤失剂可将4%膨润土基浆滤失量降低70%、将10%盐水基浆滤失量降低55%、将1%氯化钙基浆滤失量降低60%，具有良好的抗盐稳定性，并且抗温达到150 ℃。这是由于该微球大小均匀，平均粒径约为50 nm，并且内部具有大量孔洞，使得其吸附性能和吸水性能提高，能有效抑制高温解吸附并提高堵孔能力，从而有利于提升抗温性和降滤失性能。

1.1.4　接枝改性类

淀粉的接枝改性是通过物理或化学方法将聚合物单体与淀粉分子进行接枝共聚反应，从而改变淀粉分子结构并赋予聚合物单体的特性。其中，化学改性法常见的非磺聚合物单体包括丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等。张龙军等[21]以过硫酸钾/硫酸铈铵为引发剂，采用单一丙烯酰胺单体对淀粉分子进行接枝共聚改性，通过添加抗氧剂制备了接枝改性淀粉降滤失剂。该接枝改性淀粉抗温可达150 ℃。由于酰胺基团的引入提高了接枝改性淀粉的吸附特性，升温时不易脱附，使用时需配合抗氧剂。高素丽等[22]则采用丙烯酰胺、丙烯酸和丙烯腈多元单体与淀粉分子接枝共聚合成了接枝改性淀粉。引入丙烯酰胺单体可以提高包被抑制性能，而多元共聚可增加支链，提高空间成网能力，最终提高抗温稳定性和抗污染性能。该接枝改性淀粉在淡水、饱和盐水及复合盐水钻井液中的降滤失率均超过50%，且抗温超过150 ℃，页岩回收率大于80%。

1.1.5　复合改性类

淀粉的复合改性即采用醚化改性、酯化改性、交联改性、接枝改性等方法中的两种或多种对淀粉分子进行改性。该方法兼具多种改性淀粉的优点，是目前使用最为广泛的方法，也是未来非磺改性淀粉类降滤失剂的发展方向。周国伟等[23]以玉米淀粉为原料，利用交联和接枝共聚复合改性法，通过引入改性剂硅藻土、丙烯酸和丙烯酰胺，以及交联剂*N*,*N*-亚甲基双丙烯酰胺，合成了一种抗高温复合改性淀粉降滤失剂。该降滤失剂不仅具有高达160 ℃的抗温性能，而且具有明显的降滤失效果和改善泥饼质量的作用。仅10 g/L的加量即能使基浆的滤失量降低79%，同时泥饼厚度压缩超过50%。机理分析表明，该降滤失剂中含有大量的亲水基团，可形成水化膜，提高泥饼的压缩性。而硅藻土的引入不仅可以形成网架结构，提高抗温稳定性，而且能参与泥饼的形成，对泥饼进行桥架封堵提高致密性。最后，该降滤失剂中的酰胺基和羟基能吸附于黏土颗粒表面，阻止高温下黏土颗粒的聚结，有助于形成薄而致密的泥饼，从而提高降滤失效果。

针对近年来我国在深井及超深井钻井过程中降滤失剂不耐温以及材料安全环保性等问题，赵鑫等[24]研发了一种水基钻井液用抗高温非磺复合改性淀粉降滤失剂。首先，利用苯基有机胺与环氧氯丙烷发生加成反应，生成苯基阳离子；然后，在羧甲基淀粉钠盐的乙醇溶液中加入苯基阳离子，在碱性条件下通过接枝共聚对羧甲基淀粉进行改性反应，最终得到苯基阳离子复合改性淀粉降滤失剂。由于苯基阳离子基团的引入，其在羧甲基淀粉的基础上进一步提高了抗温性，热分解温度达230 ℃。在水基钻井液中抗温可达160 ℃，老化后钻井液滤失量降低率达65%，具有较好的抗温降滤失效果。后续研究中，赵鑫等[25]用六甲基二硅氮烷对上述的苯基阳离子复合改性淀粉进行了再改性。有机硅的引入使得淀粉分子中的部分碳氧键转变为硅氧键，增强了稳定性，相应抗温性也随之增强，热分解温

度提高至262 ℃。同时,在水基钻井液中的抗温提升至170 ℃,该温度下的滤失量比苯基阳离子淀粉降低超50%。魏君等[26]以玉米淀粉为原料,采用阴离子醚化剂氯乙酸和交联剂环氧氯丙烷制备了一种交联羧甲基复合改性淀粉降滤失剂。该降滤失剂不仅具有优异的抗温性(160 ℃),还具有出色的抗钙性能。经400 g/L的氯化钙污染后,滤失量<10 mL,涨幅仅34%。于洪江等[27]首先对玉米淀粉进行酸解,然后用氯乙酸进行醚化改性得到酸解羧甲基淀粉。接着,在碱性条件下引入*N*-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺和三羟乙基烯丙基氯化铵单体,通过接枝共聚的方法合成了抗高温复合改性淀粉降滤失剂。结果表明,仅添加10 g/L的该降滤失剂,可以将淡水基浆滤失量降低79%、4% NaCl盐水基浆滤失量降低85%、10% NaCl盐水基浆滤失量降低92%。该降滤失剂不仅抗盐降滤失效果显著,而且抗温可达180 ℃,该温度下的滤失量降低率高达88%。机理分析表明,季铵型阳离子基团的引入增加了淀粉活性羟基密度,从而加强了其对黏土颗粒的吸附,阻止了黏土颗粒的聚集,有利于形成薄而致密的泥饼。同时,引入的*N*-乙烯基吡咯烷酮单体中含有刚性较强的环状基团,有效提高了淀粉分子结构的稳定性,表现为高温稳定性和抗盐能力的提升。

### 1.2 改性腐殖酸类

腐殖酸作为一种天然高分子,具有原料广泛、成本低廉、环境友好等优点。此外,因含有羧基、甲氧基、醇羟基、酚羟基、醌基和羰基等多种含氧基团,腐殖酸表现出良好的亲水性、吸附分散性及较强的络合能力,近几十年来成为生产抗高温降滤失剂用量较大的原料之一[28-29]。然而,目前水基钻井液用抗高温腐殖酸类降滤失剂大多数偏向于磺化改性[30-31]。例如,通过与磺化酚醛树脂缩聚或与含磺酸基团的烯类单体进行接枝共聚等方法进行改性。这些方法能显著提升抗温性能,但随着环保要求的日益严格,非磺化改性将是其未来的发展方向。

赵俊峰等[32]通过高甲基含量有机硅与腐殖酸接枝共聚成功合成了有机硅改性腐殖酸降滤失剂。该非磺化改性腐殖酸不仅能有效降低滤失量,还具备稀释降黏的作用,并且抗温高达180 ℃。史俊等[33]以腐殖酸为原料、甲基氯硅烷为硅化剂,在甲醛和碱性条件下合成了硅化腐殖酸钠降滤失剂。这种降滤失剂不含磺酸基,对环境无污染,抗温高达180 ℃。在180 ℃下,仅10 g/L的加量即能将基浆滤失量降低至11.2 mL,降低率超过50%;当加量提高至30 g/L时,滤失量进一步降低至7.2 mL,降低率提高至68%。这表明该降滤失剂在抗温降滤失方面具有显著的效果。中试放样结果表明,该降滤失剂质量稳定,多次中试产品性能均满足指标要求,生产工艺简单易操作,适合规模推广应用。

### 1.3 改性低聚糖类

低聚糖是由天然多糖经酶法水解或酶法转移获得的一种化合物,一般含有2~10个葡萄糖单元,分子量较小且无毒环保。因此,低聚糖作为功能性基料广泛用于食品、医药、保健品等领域。随着环保要求愈发严苛,低聚糖也逐渐用作非磺化绿色钻井液用助剂原料。钟汉毅等[34]以环状低聚糖*β*-环糊精为单体,采用交联剂环氧氯丙烷通过反相乳液聚合法合成了一种绿色抗温聚合物微球降滤失剂。该降滤失剂抗温高达240 ℃,在该温度下的滤失量降低率超过50%。此外,与传统降滤失剂不同,该降滤失剂的降滤失效果随温度的升高反而提高。机理分析表明,在老化温度不超过160 ℃时,该降滤失剂通过内部羟丙基形成的氢键和空腔结构吸附水分子,从而形成弹性微球,起到压缩泥饼和降低滤失量的作用。当老化温度超过160 ℃时,*β*-环糊精聚合物不仅会因高温热解作用出现不规则碎裂或形成多孔表面增加泥饼渗透阻力外,还会发生水热碳化反应,产生纳米碳微球,并和黏土作用形成纳米复合颗粒。这些纳米复合颗粒通过封堵泥饼微孔隙以提高致密性,进一步提高降滤失效果。这种特有的"温敏"机制突出了化不利为有利的优势,应用前景广阔。

国外在改性天然高分子类水基降滤失剂研究方面更倾向于原料的选择而不是改性方法和单体的创新。比如对淀粉类降滤失剂的原料选择不局限于国内常用的玉米淀粉,还包括小米[35]、木薯[36]、马铃薯[37]等。针对淀粉的非磺改性也以醚化改性、交联改性及两者的复合改性为主[38-39],抗温普遍不超过149 ℃。除淀粉外,还尝试采用草粉[40]、柑橘皮粉[41]、马铃薯皮粉[42]、稻壳粉[43]、荔枝叶粉[44]、秋葵

粉[45]等天然高分子材料制备水基降滤失剂，虽然有一定效果，但抗温通常不超过 120 ℃。除多糖这类天然高分子外，褐煤也是国外早期使用较为广泛的降滤失剂原料之一，但由于褐煤基粉末存在环境危害性，现代钻井中很少推荐使用[46]。腐殖酸作为褐煤中起决定性作用的成分[47]，从褐煤中分离出来后既能解决环境污染问题，又适合作为钻井液用降滤失剂的原料。国外对水基钻井液用腐殖酸类降滤失剂非磺改性的研究主要集中于腐殖酸盐[48-49]和非磺乙烯基单体接枝共聚[50]方面。前者抗温一般不超过 149 ℃；后者通过聚合物空间成网能力提高了抗温性（可达 204 ℃），但分子量偏大失去了降黏效果。相比之下，国内在天然高分子类水基降滤失剂非磺单体改性方面做出了更多更有效的尝试。

## 2　人工合成高分子类水基降滤失剂研究现状

### 2.1　合成聚合物类

聚合物类降滤失剂一般指的是丙烯酰胺类等多元共聚降滤失剂。此类降滤失剂具有优异的耐温耐盐能力、显著的降滤失效果，广泛用于油气开采领域。为提高抗温性，大部分共聚物降滤失剂中均含有磺酸基团，其中最常用的单体包括 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、对氨基苯磺酸、乙烯基磺酸和对苯乙烯磺酸钠等[5-6]。然而，近年来随着环保法规的日趋完善，国家对聚磺材料的管控越来越严，限制了其推广应用。因此，在高效低成本的基础上，注重绿色环保，开发具有优异性能的新型去磺单体是目前聚合物类降滤失剂的研究方向。

国内陶丹阳等[51]以丙烯酸、丙烯酰胺、多官能团丙烯酸酯等单体为原料，在分散介质聚乙二醇溶液和稳定剂聚丙烯酸的作用下，合成了一种微米级非磺化类聚合物微球降滤失剂。该材料不含磺酸基团，外形呈球状，平均粒径为 7.8 μm。该微球能通过吸水膨胀产生形变，可对钻井液泥饼的微孔微裂缝进行有效封堵，从而起到良好的降滤失效果。其在淡水基浆中抗温高达 200 ℃，老化后的滤失量仅 10.5 mL，具有较好的应用前景。王绪美等[52]将油溶性单体苯乙烯、丙烯腈和水溶性单体丙烯酸、丙烯酰胺结合，并引入硅烷偶联剂和自制表面活化剂，通过微乳液聚合制备了球型纳米抗高温降滤失剂。该降滤失剂在基浆中的加量为 10 g/L 时，220 ℃热滚后的常温中压（室温、0.69 MPa）滤失量降低率达 72%，高温高压（180 ℃、3.5 MPa）滤失量仅 34 mL，具有优异的耐高温降滤失性能。该降滤失剂呈球形，粒径约 375 nm，大小均一，内部则呈现“核壳”结构，抗温能力相比常规链状高分子聚合物类降滤失剂有了明显的提高。此外，球型纳米材料的成膜能力更强，使其兼具抑制泥页岩水化膨胀的效果。该滤失剂同时具有良好的润滑性和环保性，荧光级别小于 2，真正实现了一剂多效的特点，可满足各类井下复杂情况的钻井需求。

国外 Eric 等[53]发现聚亚烷基二醇可通过分子间氢键和疏水缔合作用提高黄原胶/纤维素/淀粉基水基钻井液的高温滤失控制性能，抗温达 177 ℃，最高提升幅度达 40 ℃。在印度尼西亚 Kakap 油田现场应用的降滤失效果提升超过 50%。Aung[54]制备的丙烯酸酯-聚丙烯酰胺聚合物降滤失剂在丙烯酸钠聚合物水基钻井液体系中抗温可达 177 ℃。该温度下的高温高压（HTHP）滤失量控制在 25～35 mL，高温高压降滤失效果显著。Nunes 等[55]以甲基丙烯酸甲酯和醋酸乙烯酯为原料、过氧化苯甲酰为引发剂，通过悬浮聚合法合成了聚（甲基丙烯酸甲酯-醋酸乙烯酯共聚物）微球树脂降滤失剂。该降滤失剂具有较低的杨氏模量，能嵌入并压实在岩石孔隙中，控滤失效果好于木质素磺酸盐和商业胶乳产品。Tehrani 等[56]发现非离子聚合物聚乙烯吡咯烷酮可改善水基钻井液的高温降滤失效果，180 ℃下的 HTHP 滤失量仅 13.7 mL，但该聚合物分子量偏高，对钻井液黏度的影响较大。

### 2.2　改性树脂类

常用的树脂包括环氧树脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂等[57]，其中酚醛树脂是目前国内使用最为广泛的钻井液降滤失剂用树脂原料。酚醛树脂一般由酚类化合物和醛类化合物缩聚而成，属于人工合成高分子材料。然而，酚醛树脂的改性方法相对单一，种类偏少，基本都是磺化或者磺甲基化改性，对于环保的去磺化改性方法的研究相对较少。何耀春等[58]以苯酚和甲醛为原料合成了甲阶酚醛树脂前驱体，然后在此基础上引入三氯化磷和甲醛进行反应合成了非磺化膦甲基酚醛树脂类降滤失剂。该降滤失剂抗温可达 200 ℃，

加量仅 10 g/L 即可将基浆滤失量降低 54%，具有良好的抗温降滤失效果。这与该降滤失剂分子结构中含有苯环、C—C 键和 C—P 键等高化学键能具有重要关系。孙金声等[57]提出了以酚醛树脂为原料、三聚氰胺为改性剂，并引入海藻酸钠，利用原位聚合法制备一种三聚氰胺改性酚醛树脂降滤失剂的方法。该降滤失剂首先由分子中的胺基和羟基与井壁岩石作用形成氢键吸附于其上，然后利用羧酸钠基团的水化作用增厚黏土表面的水化膜，同时提高ζ电位，增加表面负电荷量。这样可以阻止黏土颗粒相互吸引并聚集，从而提高泥饼致密性并降低钻井液滤失量。

在不依靠磺酸基团的情况下提高抗温性，未来非磺化合成高分子水基降滤失剂的研究方向主要有两种。一种是通过引入苯环、杂环等刚性基团；刚性基团不仅可以增强聚合物分子链的耐温能力，而且还能通过空间位阻效应减弱高温下分子链的蜷曲[6]。另一种是从分子聚集态结构入手，将链型结构转变为球型结构，同时进行微纳米化；如此不仅可以提高聚合物的刚性强度和抗温稳定性，也更容易受钻井压差和毛细管压力的影响进入井壁的纳米级孔隙和裂缝中，形成致密的孔喉堵塞，从而降低钻井液滤失量[59]。

## 3 有机/无机复合纳米类水基降滤失剂研究现状

### 3.1 石墨烯类

石墨烯作为全世界首个二维结构材料自 21 世纪初发现以来就掀起了研究热潮，被广泛应用于光学、力学、材料学、能源、生物医药等领域。其超薄、坚韧且致密的特点几乎能阻止任何液体透过，理论上是最适合作为钻井液用降滤失剂的材料。然而，由于石墨烯本身具备超强的疏水性，极难在水中分散，因此必须经过改性才能在水基钻井液中使用。

国内宣扬等[60]以天然石墨为原料，通过 Hummers 法制备了氧化石墨烯，并将其作为降滤失剂应用于水基钻井液中。结果表明，仅 6 g/L 的氧化石墨烯就能将基浆滤失量降低 67%，降滤失效果显著。该氧化石墨烯具有单层或多层的平面薄膜结构，依次以瓦片形式连接，可以在井壁表面形成薄而致密的吸附膜，此薄片面积越大，降滤失封堵效果越好。相比于传统的磺化酚醛树脂类和聚合物类降滤失剂，氧化石墨烯降滤失剂的作用机理有所不同。传统降滤失剂主要通过封堵膨润土的孔隙或增加泥饼的负电荷密度来实现降滤失效果，但当没有膨润土泥饼存在时，降滤失效果则大打折扣。而氧化石墨烯降滤失剂无需依赖膨润土，即可发挥良好的降滤失剂效果，具有明显的优势，更适用于无固相钻井液体系。另外，热重分析结果表明，氧化石墨烯抗温可达 185 ℃。为探究石墨烯类降滤失剂在水基钻井液中的抗温情况，唐梦等[61]以丙烯酸和丙烯酰胺为原料，在引发剂和表面活性剂（OP-10）的作用下，利用被硅烷偶联剂改性过的氧化石墨烯制备了一种复合改性石墨烯降滤失剂。该材料的热分解温度超过 300 ℃，在基浆中的抗温实验表明其实际应用过程中的抗温至少达到 160 ℃，如果应用到钻井液体系中还会进一步提高适用温度上限。作用机理分析表明，该材料是有机物与无机物的结合，既具有有机共聚物可形变的特点，又具有无机粒子的刚性强度。通过使用无机粒子进行架桥封堵和有机共聚物辅助填充孔隙的方法，能够获得薄而致密的泥饼，从而起到降滤失的作用。

国外 Kosynkin 等[62]以甲醇和粉状/片状氧化石墨烯为原料，通过酯化反应得到了粉状/片状甲基化氧化石墨烯。结果表明，片状与粉状比例为 3∶1 时具有最佳降滤失效果。仅 4 g/L 的加量（滤失量 6.1 mL、滤饼厚度 20 μm）就能媲美 12 g/L 超低黏聚阴离子纤维素（滤失量 7.2 mL、滤饼厚度 280 μm）的降滤失效果，而且滤饼更薄更致密。Rana 等[63]采用十二烷基硫酸钠对石墨烯进行改性，制备了改性石墨烯类水基降滤失剂。仅 8.6 g/L 的加量即将基浆滤失量降低了 20%，具有一定的抗温降滤失作用。作用机理分析表明，十二烷基硫酸钠所带的负电荷能与黏土表面的阳离子结合，从而吸附于其上，然后通过石墨烯的插层作用，起到封堵降滤失的效果。Ridha 等[64]同样采用表面活性剂对纳米石墨烯进行改性，以提高其亲水性能。改性后的纳米石墨烯具有较好的抗温性能（177 ℃），仅 0.3 g/L 的加量即将基浆 HTHP 滤失量降低 69%。

### 3.2 其他纳米类

除了石墨烯这类特殊的二维纳米材料外，其他无机纳米材料通常具有球状、棒状、管状、针状、立

方体和八面体等三维结构[65]。这些无机纳米材料包括纳米金属氧化物（如氧化锌、氧化铜、氧化铁、氧化锆、二氧化钛等）、碳纳米管、纳米二氧化硅、纳米矿石（如石灰石、蒙脱石、坡缕石、锂皂石等）等，常被用作有机/无机复合纳米材料的原料[66]。为提高无机纳米材料与有机高分子的配伍性，一般需要对其表面进行化学改性或与其他表面活性剂联合使用[67-68]。

国内朱阿成等[69]以锌类无机纳米材料为原料，采用溶液共混和乳液共混为主、物理共混为辅相结合的方式对羧甲基纤维素进行物理及化学改性，制备了无机/有机复合纳米类降滤失剂。与未处理的羧甲基纤维素相比，改性后的降滤失剂抗温提升至180 ℃，且在该温度下的降滤失性能提高了45%。作用机理分析表明，无机纳米材料超大的比表面积和高活性使其能与高分子链中的含氧官能团相互作用，从而提高了分子结构的稳定性，保护高分子链在高温下不发生断裂，有效提高了复合材料的抗温性。王彦玲等[70]采用1-溴代十二烷对羟乙基纤维素进行醚化改性，然后再引入纳米碳酸钙进行接枝共聚反应，合成了含有超分子网络结构的微纳米环保抗高温降滤失剂。该降滤失剂中不含磺酸基团，具有环保无毒可降解的特点，生物降解性$BOD_5/COD_{Cr}$为18%，生物毒性$EC_{50}$为$4.3\times10^4$ mg/L，符合环保法规要求。在180 ℃下热滚老化后，加量为20 g/L时，在淡水浆中的常温中压滤失量为6.8 mL；而在饱和盐水浆中的滤失量也仅为6.4 mL，表明其具有良好的抗温性（180 ℃）和抗盐性。苏俊霖等[71]以有机硅烷偶联剂改性后的纳米二氧化硅为原料，引入丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵单体，通过在中性及弱碱性条件下的共聚反应合成了有机/无机复合三元共聚降滤失剂。该降滤失剂结合了无机纳米材料与有机聚合物的优点，具备良好的抗温降滤失能力。在200 ℃下热滚8 h后，2 g/L降滤失剂加量下的HTHP滤失量仅为6.3 mL。屈沅治等[72]以有机蒙脱土和苯乙烯为原料，利用引发剂和链转移剂的作用，使苯乙烯单体在蒙脱土层间聚合制备大分子链转移剂，然后利用其对丙烯酰胺进行再次聚合，成功合成了纳米复合聚合物降滤失剂。该降滤失剂通过将纳米级有机蒙脱土与嵌段聚合物结合在一起，显著改善了聚合物的热稳定性和机械强度。其抗温高达220 ℃，该温度下的HTHP滤失量比磺甲基褐煤降低了35%，比磺化酚醛树脂降低了75%，而加量仅10 g/L，只有两种磺化材料的三分之一，市场前景广阔。

国外Sadeghalvaad等[73]以纳米二氧化钛和丙烯酰胺单体为原料、过硫酸钾为引发剂，通过溶液聚合法合成了二氧化钛/聚丙烯酰胺纳米复合降滤失剂。该剂加量为40 g/L时，基浆滤失量降低率达64%，泥饼厚度降低率达65%，降滤失效果显著。Ahmad等[74]以丙烯酰胺、马来酸酐和羟基官能化碳纳米管为原料，采用原位聚合法合成碳纳米管-聚合物纳米复合降滤失剂。该降滤失剂在300 ℃下的热分解质量损失率仅20%，应用于钻井液中抗温可达149 ℃。当加量为20 g/L时，基浆滤失量降低率达41%，具有一定的抗温降滤失效果。

无机纳米材料具有比表面积大、强度高和耐老化能力强等优点，在与有机高分子材料结合后，可以很好地提升其抗温性、分散性和降滤失效果等。此外，无机纳米材料还可以对泥饼和井壁孔隙进行物理堵塞，进一步降低滤失量。然而，能否作为一类合格的降滤失剂，未来还有很多工作要做，比如深入考察材料对钻井液流变性和抗盐抗钙性能的影响，同时控制纳米材料成本和简化合成工艺，这对其能否推广应用至关重要。

## 4　展望

经过大量文献调研发现，国内外针对“去磺”开展的绿色抗温降滤失剂研究工作寥寥无几，多为创新过程中进行的探索尝试，缺乏专精专用特性，需要进一步研究完善。

改性淀粉作为改性天然高分子降滤失剂的主力军[75]，针对其的非磺改性研究较早，例如醚化、酯化和交联改性等，但抗温一般不超过150 ℃，随后发展起来的接枝共聚改性可以将抗温提升至160 ℃。为进一步提高抗温性，研究人员在醚化、酯化和交联改性基础上再进行接枝共聚复合改性，进一步将改性淀粉类降滤失剂的抗温性能提升至180 ℃。然而，淀粉分子结构中存在的醚键在高温下容易断裂，限制了改性淀粉抗温性的进一步提升[76-77]。因此，未来的发展趋势是引入合适的非磺共聚物单体，在保护淀粉醚键的同时将链状分子转化为球状

分子，能进一步提升抗温极限。相比改性淀粉，改性腐殖酸抗温性更好，基本都在180 ℃及以上，同时兼备降黏效果，适用范围更广，有着广阔的规模化应用前景。然而，目前报道的非磺改性方法有限，主要包括有机硅和乙烯基单体改性。未来还需针对非磺单体的多样性开展研究，并借鉴淀粉的复合改性方法，进一步提升抗温性能。此外，低聚糖作为淀粉等高聚糖的衍生物，不仅保留了聚糖高活性基团的特性，还极大地降低了分子量，有利于化学修饰改性。特别是其中成环结构的低聚糖，如环糊精，具有更高的热稳定性和抗盐碱性能。经改性处理后的抗温更是高达240 ℃，是未来新型非磺绿色抗温降滤失剂的研究方向。

与其他类型的降滤失剂相比，合成高分子聚合物类降滤失剂具有降滤失效果显著、抗温能力强等优势。目前报道的非磺化多元共聚降滤失剂普遍抗温可达177～220 ℃，与聚磺类降滤失剂的差异不大[78-79]。然而，由于抗高温共聚物的单体价格高和合成工艺复杂，其成本较高，规模化应用受到限制。未来的研究方向应从原料单体到成品聚合物逐步简化合成工艺，降低成本。树脂类聚合物降滤失剂是一种成本较低的选择，但目前的研发主要集中在磺化改性方面，非磺改性的研究相对较少，难以形成规模。三聚氰胺联合海藻酸钠复合改性法是未来树脂类非磺绿色抗温降滤失剂的研究方向之一，由此可衍生多种非磺复合改性方法。

除改性天然高分子和人工合成高分子外，非磺绿色抗温降滤失剂研究较多的还包括改性石墨烯类和有机/无机复合纳米类。然而，这两类材料多停留在实验室阶段，在未来相当长一段时间内都难以实现规模化应用。目前研发的一些抗高温产品中，实际起作用的仍是聚合物和其他有机物，石墨烯和无机纳米材料在降滤失剂中的作用还有待进一步研究和现场实践检验。

综合来看，水基钻井液用非磺绿色抗温降滤失剂呈现多元化发展趋势。在抗温方面，人工合成高分子类是最有前景的，其抗温性普遍超过200 ℃。改性淀粉和改性腐殖酸这两类天然高分子改性材料则因原料易得、合成工艺成熟等优点最适合规模化推广应用。改性淀粉类因具备吸水溶胀特性，更适用于无固相水基钻井液体系，抗温可达180 ℃。改性腐殖酸类因兼具降黏特性更适合高温高密度高固含（固相含量）体系，抗温超过180 ℃，前景广阔。至于石墨烯、纳米材料等，还需要进一步深入研究以实现规模化现场应用为目标。

**参考文献：**


[1] 吴鑫磊，闫丽丽，王立辉，等. 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(3)：8-16.

[2] 田惠，张克正，黄峰，等. 一种去磺化环保型水基钻井液及其制备方法：CN112480883A[P]. 2021-03-12.

[3] 袁玥辉，屈沅治，高世峰，等. 抗温抗盐水基钻井液降滤失剂研究进展[J]. 新疆石油天然气，2023，19(2)：62-68.

[4] 张金辉，李浩然，杨双春，等. 新型耐高温降滤失剂的研究和应用现状[J]. 应用化工，2020，49(10)：2625-2629.

[5] 徐明磊，李东胜，张芷豪，等. 耐高温丙烯酰胺类降滤失剂研究进展[J]. 应用化工，2021，50(1)：233-237.

[6] 由福昌，周书胜，韩银府，等. 国内抗高温聚合物降滤失剂研究与进展[J]. 辽宁化工，2022，51(2)：231-234.

[7] 刘云，王宁，张文哲. 聚合物微球降滤失剂的制备及性能评价[J]. 油田化学，2022，39(1)：11-15.

[8] CADIX A，WILSON J，BARTHET C，et al. Diblock copolymers：A new class of fluid loss control additive for oilfield cementing[C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands，Texas，USA，2015：173758.

[9] 张淑侠，裴婷，原敏，等. 废弃钻井液分类处理及其效能分析[J]. 应用化工，2021，50(9)：2453-2456.

[10] 杨关键，吴红军. 改性淀粉降滤失剂的应用与研究进展[J]. 化学工程师，2018，32(10)：53-55.

[11] 郭旭阳，杨超，马诚，等. 淀粉基油层保护剂的合成与评价[J]. 石油化工高等学校学报，2022，35(4)：74-80.

[12] 杨艳丽，李仲谨，王征帆，等. 水基钻井液用改性玉米淀粉降滤失剂的合成[J]. 油田化学，2006，23(3)：198-200.

[13] 李亮. 绿色抗温降滤失剂羟丙基淀粉的制备与性能研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2014：14-58.

[14] 姜翠玉，于维钊，张春晓. 高取代度阳离子淀粉的合成及其降滤失性能[J]. 应用化学，2006，23(4)：424-428.

[15] 孔勇，杨枝，王治法，等. 淀粉改性研究及其在钻井液中的应用[J]. 应用化工，2016，45(11)：2153-2157.

[16] 罗想平，柳春，邓艳，等. 酯化淀粉研究进展[J]. 大众科技，2015，17(7)：37-39.

[17] 李方. 改变井壁岩石和泥饼亲水通道的钻井液研究[D]. 成都：西南石油大学，2017：31-52.

[18] 张坤，马红，舒儒宏，等. 双酯化改性淀粉降滤失剂的研究与应用[J]. 钻井液与完井液，2021，38(2)：142-145.

[19] 孙辉正. 封堵型降滤失剂的制备与性能研究[D]. 青岛：中国石油大学(华东)，2019：52-55.

[20] 陈思琪，邱正松，钟汉毅，等. 钻井液用淀粉微球降滤失剂的制备及性能评价[J]. 钻井液与完井液，2019，36(4)：414-419.

[21] 张龙军，彭波，林珍，等. 水基钻井液降滤失剂HRS的性能研究[J]. 油田化学，2013，30(2)：161-163.
[22] 高素丽，郭保雨. AM/AN/AA/淀粉四元接枝共聚物的合成与钻井液性能[J]. 山东科学，2008，21(3)：18-22.
[23] 周国伟，邱正松，钟汉毅，等. 新型抗高温降滤失剂GDF-1的研制及性能评价[J]. 应用化工，2021，50(12)：3240-3244.
[24] 赵鑫，解金库，张灵霞. 抗高温苯基阳离子淀粉降滤失剂的合成及性能[J]. 石油化工，2012，41(7)：801-805.
[25] 赵鑫，解金库，盛金春，等. 有机硅改性阳离子淀粉降滤失剂的合成及性能[J]. 化学世界，2012，53(12)：743-746.
[26] 魏君，于洪江，贺建飞，等. 交联羧甲基淀粉降滤失剂的制备与性能评价[J]. 油田化学，2018，35(1)：12-15.
[27] 于洪江，张美画，王杨敏，等. 抗温抗盐改性淀粉降滤失剂的合成与性能研究[J]. 化工技术与开发，2021，50(7)：20-23.
[28] 张群正，李长春，张宇，等. 腐殖酸类降滤失剂的研究进展[J]. 西安石油大学学报(自然科学版)，2010，25(4)：71-77.
[29] 周研，蒲晓林. 油基钻井液用降滤失剂研究现状[J]. 化学世界，2020，61(1)：7-15.
[30] 张乔良，张贵才，葛际江. 腐植酸在油田中的应用[J]. 钻井液与完井液，2004，21(3)：55-57.
[31] 刘丹丹，邓何，郭庆时，等. 腐植酸在油田钻井液中的应用[J]. 腐植酸，2012(3)：11-17.
[32] 赵俊峰，张克勤，孔德强，等. 有机硅抗高温钻井液体系的室内研究[J]. 钻井液与完井液，2005，22(S1)：5-7.
[33] 史俊，李谦定，王涛. 硅化腐植酸钠GFN-1的研制[J]. 钻井液与完井液，2007，24(4)：12-14.
[34] 钟汉毅，高鑫，邱正松，等. 环保型β-环糊精聚合物微球高温降滤失作用机理[J]. 石油学报，2021，42(8)：1091-1102.
[35] UKACHUKWU C O，OGBOBE O，UMOREN S A. Preparation and characterization of biodegradable polymer mud based on millet starch [J]. Chem Eng Commun，2010，197(8)：1126-1139.
[36] NOVRIANTI，KHALID I，YULIASTINI，et al. Experimental analysis of cassava starch as a fluid loss control agent on drilling mud [J]. Mater Today：Proc，2021，39：1094-1098.
[37] KUMAR S，SUNDRIYAL P，NITESH K. Formulation of inhibitive water based mud system with synthesized graft copolymer：a novel approach to mitigate the wellbore instability problems in shale formation [C]//SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi，UAE，2017：188905.
[38] WILLIAMSON C D，ALLENSON S J. A new nondamaging particulate fluid-loss additive [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston，Texas，1989：18474.
[39] SIMONIDES H，SCHURINGA G，ALI G. Role of starch in designing nondamaging completion and drilling fluids [C]//SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette，Louisiana，2002：73768.
[40] AL-HAMEEDI A T，ALKINANI H H，DUNN-NORMAN S，et al. Proposing a new eco-friendly drilling fluid additive to enhance the filtration properties of water-based drilling fluid systems [C]// SPE Gas & Oil Technology Showcase and Conference. Dubai，UAE，2019：198651.
[41] AL-HAMEEDI A T，ALKINANI H H，DUNN-NORMAN S，et al. Laboratory study of environmental friendly drilling fluid additive to be exploited as a multifunctional bio-enhancer additive in water-based drilling fluid [C]//AADE Fluids Technical Conference and Exhibition held at the Hilton Denver City Center. Denver，Colorado，2019.
[42] AL-HAMEEDI A T，ALKINANI H H，DUNN-NORMAN S，et al. Environmental friendly drilling fluid additives：Can food waste products be used as thinners and fluid loss control agents for drilling fluid?[C]//SPE Symposium：Asia Pacific Health，Safety，Security，Environment and Social Responsibility. Kuala Lumpur，Malaysia，2019：195410.
[43] OKON A N，UDOH F D，BASSEY P G. Evaluation of rice husk as fluid loss control additive in water-based drilling mud [C]// SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Lagos，Nigeria，2014：172379.
[44] PRAKASH V，SHARMA N，BHATTACHARYA M，et al. Evaluation of environment friendly micro-ionized litchi leaves powder (LLP) as a fluid loss control agent in water-based drilling fluid [J]. J Pet Explor Prod，2021，11(4)：1715-1726.
[45] MURTAZA M，TARIQ Z，ZHOU X M，et al. Okra as an environment-friendly fluid loss control additive for drilling fluids：Experimental & modeling studies [J]. J Pet Sci Eng，2021，204：108743.
[46] BALAGA D K，KULKARNI S D. A review of synthetic polymers as filtration control additives for water-based drilling fluids for high-temperature applications [J]. J Pet Sci Eng，2022，215：110712.
[47] GAVRILOV B M，KOLEDIN D M，GORLOV E G，et al. Use of Russian lignites in production of drilling fluids [J]. Khimiya Tverdovo Topliva，1999：75-79.
[48] NYLAND T，AZAR J J，BECKER T E，et al. Additive effectiveness and contaminant influence on fluid-loss control in water-based muds [J]. SPE Drill Eng，1988，3(2)：195-203.
[49] PRUETT J O. A potassium-base derivative of humic acid proves effective in minimizing wellbore enlargement in the ventura basin [C]//SPE/IADC Drilling Conference. New Orleans，Louisiana，1987：16080.
[50] FROST D. Graft copolymers of lignite or humic acid with acrylic monomers：AU8642482A[P]. 1983-02-03.
[51] 陶丹阳，杜文浩，田圆芳，等. 耐温抗盐聚合物微球降滤失剂的制备与性能评价[J]. 油田化学，2020，37(3)：386-390.
[52] 王绪美，解洪祥，赵福祥，等. 钻井液用新型无荧光纳米处理剂PNP的研究[J]. 钻井液与完井液，2014，31(6)：13-16.

[53] ERIC V O, BLAND R G, HOWARD S K, et al. Improving HPHT stability of water based drilling fluids [C]//SPE/IADC Drilling Conference. Amsterdam, Netherlands, 1997: 37605.
[54] AUNG T H. High temperature drilling fluids in the cooper-eromanga basin, Australia [C]//SPE Offshore South East Asia Show. Singapore, 1986: 14616.
[55] NUNES R, PIRES R V, LUCAS E F, et al. New filtrate loss controller based on poly (methyl methacrylate-co-vinyl acetate) [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(16): 590-600.
[56] TEHRANI M A, POPPLESTONE A, GUARNERI A, et al. Water-based drilling fluid for HT/HP applications [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, Texas, USA, 2007: 105485.
[57] 孙金声, 朱跃成, 白英睿, 等. 改性热固性树脂研究进展及其在钻井液领域应用前景[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2022, 46(2): 60-75.
[58] 何耀春, 黄步耕, 王江, 等. 膦甲基酚醛树脂的合成与降滤失性能[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2005, 7(3): 18-22.
[59] XU J G, QIU Z S, ZHAO X, et al. A polymer microsphere emulsion as a high-performance shale stabilizer for water based drilling fluids [J]. RSC Adv, 2018,37(8): 20852-20861.
[60] 宣扬, 蒋官澄, 黎凌, 等. 高性能纳米降滤失剂氧化石墨烯的研制与评价[J]. 石油学报, 2013, 34(5): 1010-1016.
[61] 唐梦, 苟绍华, 李沁周, 等. 封堵型降滤失剂PAAM的合成及性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2522-2526.
[62] KOSYNKIN D V, CERIOTTI G, WILSON K C, et al. Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4 (1): 222-227.
[63] RANA A, SALEH T A, ARFAJ M K. Improvement in rheological features, fluid loss and swelling inhibition of water-based drilling mud by using surfactant-modified graphene [C]//SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. Abu Dhabi, UAE, 2019: 197774.
[64] RIDHA S, IBRAHIM A, SHAHARI R, et al. Graphene nanoplatelets as high-performance filtration control material in water-based drilling fluids [C]// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018, 352: 012025.
[65] MAYEEN A, SHAJI L K, NAIR A K, et al. Morphological characterization of nanomaterials [M]//Characterization of Nanomaterials. Woodhead Publishing, 2018: 335-364.
[66] GAUTAM S, GURIA C, RAJAK V K. A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the structure-property relationship of drilling fluid additives [J]. J Pet Sci Eng, 2022, 213: 110318.
[67] 罗源皓, 林凌, 郭拥军, 等. 纳米材料在抗高温钻井液中的应用进展[J]. 化工进展, 2022, 41(9): 4895-4906.
[68] 沈浩坤, 孙金声, 吕开河, 等. 水基钻井液有机处理剂智能化研究进展与应用展望[J]. 油田化学, 2022, 39(1): 155-162.
[69] 朱阿成, 邱正松, 袁晓景, 等. 纳米改性CMC的制备、结构表征和性能评价[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(5): 6-8.
[70] 王彦玲, 蒋保洋, 兰金城, 等. 耐温抗盐微纳米环保降滤失剂的性能[J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(6): 737-741.
[71] 苏俊霖, 左富银, 邓世杰. 一种钻井液用非磺化抗温降滤失剂及其合成方法: CN111303356A[P]. 2020-06-19.
[72] 屈沅治, 苏义脑, 孙金声. 降滤失剂P(St-b-Am)/O-MMT的合成及性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 65-69.
[73] SADEGHALVAAD M, SABBAGHI S. The effect of the $TiO_2$/polyacrylamide nanocomposite on water-based drilling fluid properties [J]. Powder Technol, 2015, 272: 113-119.
[74] AHMAD H M, KAMAL M S, AL-HARTHI M A, et al. Synthesis and experimental investigation of novel CNT-polymer nanocomposite to enhance borehole stability at high temperature drilling applications [C]//SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition. Dammam, Saudi Arabia, 2018: 192352.
[75] 王中华. 中国天然材料改性钻井液处理剂现状与开发方向[J]. 中外能源, 2018, 23(8): 28-35.
[76] 姜翠玉, 李亮. 羟丙基淀粉的合成及其在油田生产中应用的研究进展[J]. 石油化工, 2013, 42(11): 1293-1298.
[77] 陈怡帆, 魏学刚. 钻井液用抗高温改性淀粉的研究进展与应用[J]. 石油化工应用, 2020, 39(12):16-20.
[78] 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.
[79] 刘瑞, 于培志. 抗高温水基钻井液处理剂研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(6):1618-1621.

## Research Progress of Non-sulfonated Filtrate Reducers with Temperature Resistance and Environmental Friendly for Water-based Drilling Fluid

YOU Fuchang[1], HOU Shanshan[2], WU Yu[2], ZHOU Shusheng[2]

(*1. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434000, P R of China; 2. Jingzhou Jiahua Technology Company, Ltd, Jingzhou, Hubei 434000, P R of China*)

**Abstract:** With the gradual expansion of oil and gas exploration and development to the ocean and deeper strata, and the proposal that sulfonated materials be included in the "List of Hazardous Wastes" in China, it has become an urgent task to develop

non-sulfonated filtrate reducers with high-temperature resistance for water-based drilling fluid. The research progress of water-based non-sulfonated filtrate reducers for high temperature drilling fluid was summarized by combing the relevant research at home and abroad. Non-sulfonated filtrate reducers were mainly divided into three categories, such as modified natural polymer, synthetic polymer and organic/inorganic composite nano-particle. It covered modified starch, modified humic acid, modified oligosaccharide, synthetic polymer, modified resin, graphene, other nano-material types and so on. The selection of non-sulfonated raw materials, preparation methods, product properties and action mechanism were emphatically reviewed. By comprehensively analyzing the advantages, disadvantages, and adaptability of various non-sulfonated filtrate reducers with high-temperature resistance, future developmental trends were proposed. Building upon a foundation of mastering etherification, esterification, crosslinking, and grafting modifications, the evolution of modified natural polymer filtrate reducers was inevitably heading towards composite modification. This trajectory sought to strike a harmonious balance between their non-toxic, degradable attribute, and temperature resistance capability. Synthetic polymers and organic/inorganic composite nano filtrate reducers exhibited conspicuous advantages in terms of temperature resistance. The pivotal consideration lied in achieving equilibrium between cost and performance. Essential focal point included the selection of non-sulfonated monomers and streamlining the production process.

**Keywords:** *non-sulfonation*; *filtrate reducer*; *water-based drilling fluid*; *high-temperature resistance*; *review*

（上接第515页。continued from p. 515）

[17] Kumar K P V, Pillai M S N, Thusnavis G R. Seed extract of Psidium guajava as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium[J]. J Mater Sci Technol, 2011, 27(12): 1143–1149.

[18] MORADI M, SONG Z L, XIAO T. Exopolysaccharide produced by Vibrio neocaledonicus sp. as a green corrosion inhibitor: Production and structural characterization [J]. J Mater Sci Technol, 2018, 34(12): 2447–2457.

## Performance and Action Mechanism of Corrosion Inhibitors Used in Sulfuric Acid Corrosive Environment of Ground Pipe Network

LI Xue[1], SUN Zhenhua[1], ZHOU Haigang[1], WEI Xu[2], ZHOU Zhaoyuan[2], LIU Jingshu[2]

(*1. Technology Inspection Center, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 2. Shengli Oilfield Inspection and Evaluation Company Ltd., Dongying, Shandong 257000, P R of China*)

**Abstract:** An N-doped carbon dots corrosion inhibitor was synthesized by microwave method to improve the corrosion problem of ground pipe network under sulfur-containing acidic high-temperature environment. Its corrosion inhibition effect on N80 carbon steel in simulated solution at 25 ℃, 60 ℃ and 90 ℃ was tested by electrochemical and weight loss methods. The results showed that the efficiency of corrosion inhibitor (ECI) increased with the increase of the temperature. The ECI reached the maximum of 94.16% at the temperature of 25 ℃ at the NCDs dosage of 150 mg/L. The maximum was 82.92% at the temperature of 60 ℃ at the NCDs dosage of 200 mg/L. At the temperature of 90 ℃ and at the NCDs dosage of 150 mg/L, it reached up to 69.59%. The analysis of corrosion morphology showed that the depth and number of corrosion pits on the steel were the largest at the temperature of 90 ℃. The adsorption isotherm curve showed that the adsorption equilibrium constant of NCDs was the largest at 90 ℃, but the local corrosion was more serious at high temperature. In addition, it is found that the adsorption type of N-doped carbon dots was physical and chemical mixed adsorption. The carbon dots corrosion inhibitor could effectively solve the corrosion of ground pipelines at high temperature and prolong the service life.

**Keywords:** *ground pipe network*; *corrosion*; *corrosion inhibitor*; *N80 steel*; *weight loss*