



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107973880 A

(43)申请公布日 2018.05.01

(21)申请号 201610941820.X

C08F 220/58(2006.01)

(22)申请日 2016.10.25

C08B 37/08(2006.01)

(71)申请人 中石化石油工程技术服务有限公司

C09K 8/035(2006.01)

地址 100028 北京市朝阳区惠新东街甲6号  
第12层

C09K 8/12(2006.01)

申请人 中石化中原石油工程有限公司钻井  
工程技术研究院

(72)发明人 司西强 王中华 樊好福 雷祖猛

吕跃滨 谢俊

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.

C08F 251/00(2006.01)

C08F 220/56(2006.01)

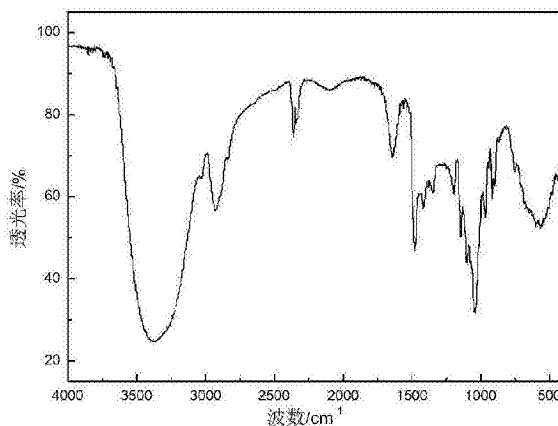
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

## (54)发明名称

一种钻井液处理剂及其制备方法和钻井液

## (57)摘要

本发明提供了一种钻井液处理剂的制备方法,包括以下步骤:(1)将壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物进行反应,得到第一中间产物;(2)将第一中间产物和氯代羧酸进行反应,得到第二中间产物;(3)将第二中间产物、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵进行反应,得到第三中间产物;(4)在引发剂的作用下,将第三中间产物、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行反应,得到钻井液处理剂。本发明提供的方法通过对壳聚糖进行改性制备得到特定结构的壳聚糖衍生物。这种特定结构的壳聚糖衍生物具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能,可作为钻井液处理剂。本发明还提供了一种钻井液处理剂以及钻井液。



1. 一种钻井液处理剂的制备方法,包括以下步骤:

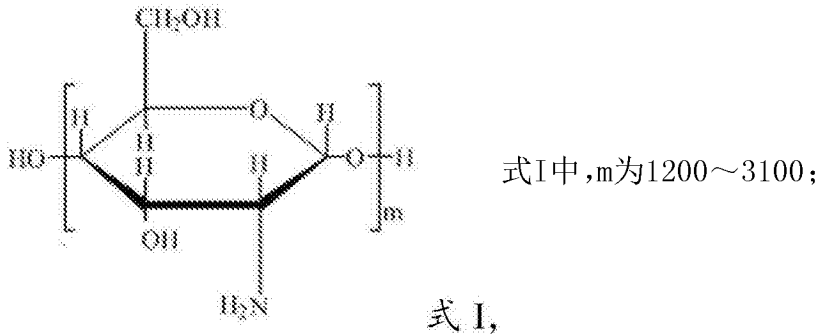
(1) 将壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物进行反应,得到第一中间产物;

(2) 将第一中间产物和氯代羧酸进行反应,得到第二中间产物;

(3) 将第二中间产物、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵进行反应,得到第三中间产物;

(4) 在引发剂的作用下,将第三中间产物、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行反应,得到钻井液处理剂;

所述壳聚糖具有式I所示的结构:

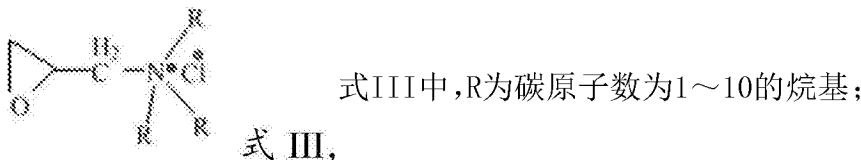


所述碱性化合物为碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐;

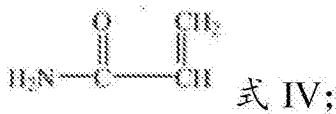
所述氯代羧酸具有式II所示的结构:



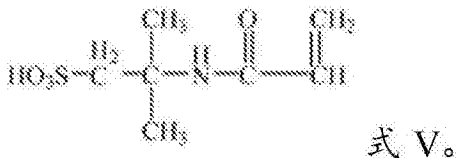
所述2,3-环氧丙基三烷基氯化铵具有式III所示的结构:



所述丙烯酰胺具有式IV所示的结构:



所述2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸具有式V所示的结构:

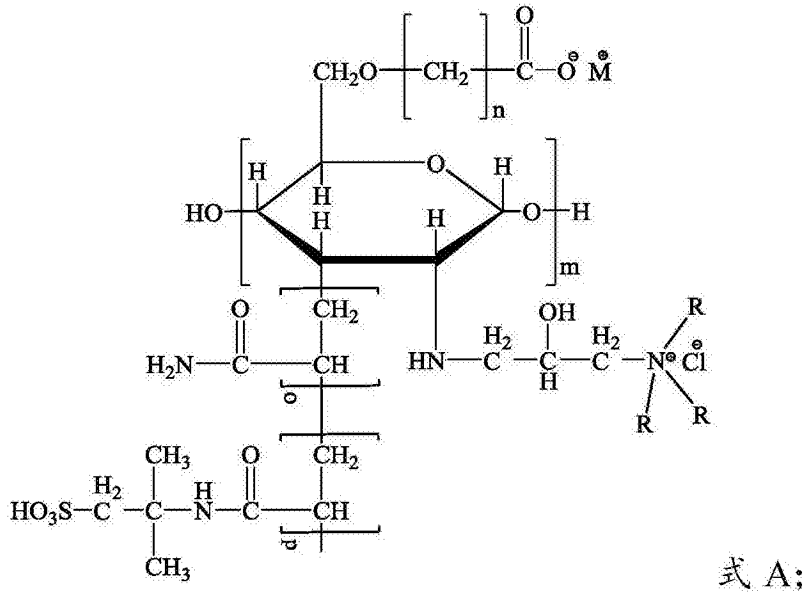


2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述碱性化合物为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾或碳酸钠。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述醇类化合物为碳原子数为1~10的醇类化合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述式II中,n为1~5。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述式III中,R为碳原子数为1~5的烷基。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述质子酸为磺酸、苯磺酸或钨酸。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述引发剂为硫酸铵、高锰酸钾、硝酸铈铵、叔丁基过氧化氢或偶氮二异丁腈。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的反应温度为50~80℃;所述步骤(2)中的反应温度为55~80℃;所述步骤(3)中的反应温度为60~110℃;所述步骤(4)中的反应温度为40~60℃。
9. 一种钻井液处理剂,包括式A所示的结构:



式A中,n为1~10,m为1200~3100,o为2~20,p为2~15;

R为碳原子数为1~10的烷基,M为碱金属元素。

10. 一种钻井液,包括权利要求1~8所述的方法制备得到的钻井液处理剂或权利要求9所述的钻井液处理剂。

## 一种钻井液处理剂及其制备方法和钻井液

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钻井技术领域,尤其涉及一种钻井液处理剂及其制备方法和钻井液。

### 背景技术

[0002] 壳聚糖是甲壳素脱去乙酰基后生成的衍生物,是一种含胺基的碱性多糖。壳聚糖具有无毒性、生物相容性以及可生物降解性的优点,得到了不同领域研究者的广泛应用。壳聚糖分子链上含有大量的羟基、胺基等活性基团,这些活性基团的存在使其易于进行衍生改性,通过壳聚糖改性制备壳聚糖衍生物功能材料越来越受到人们的关注。目前,壳聚糖的改性研究主要集中在向壳聚糖分子中引入亲水基团增加壳聚糖的溶解性。壳聚糖分子中的2位胺基和6位羟基是化学反应的主要活性位,可根据需要引用不同的基团获得不同性能的壳聚糖衍生物。

[0003] 关于壳聚糖衍生物应用于钻井领域的相关报道较少。如申请号为2014100449237的中国专利公开了一种壳聚糖接枝共聚物絮凝-杀菌剂,这种絮凝-杀菌剂可用于循环冷却水、造纸污水、生活污水、钻井液中的杀菌处理,能够消灭水体中的病毒、细菌、藻类浮游物等。现有技术提供的这种壳聚糖衍生物主要用于絮凝剂处理钻井废水。关于壳聚糖衍生物直接用于钻井液中还未见相关报道。壳聚糖衍生物具有无生物毒性、绿色环保、可生物降解的特性,在钻井液中具有明显的应用优势。因此,目前市场上急需一种具有较好抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能的壳聚糖衍生物。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种钻井液处理剂及其制备方法和钻井液,本发明提供的钻井液处理剂具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐以及复合盐污染性能。

[0005] 本发明提供了一种钻井液处理剂的制备方法,包括以下步骤:

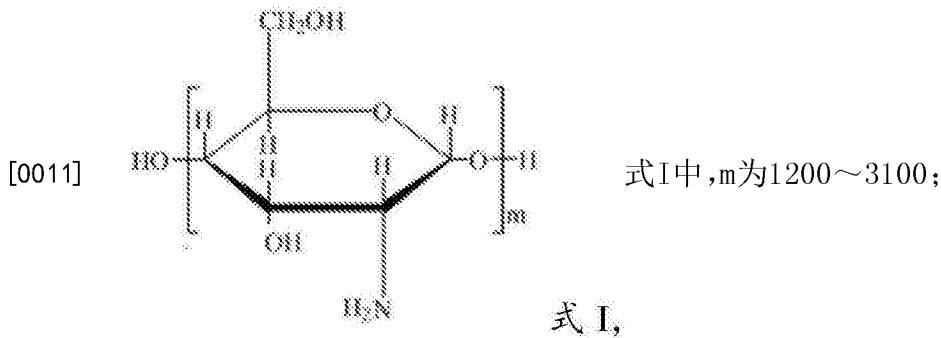
[0006] (1) 将壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物进行反应,得到第一中间产物;

[0007] (2) 将第一中间产物和氯代羧酸进行反应,得到第二中间产物;

[0008] (3) 将第二中间产物、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵进行反应,得到第三中间产物;

[0009] (4) 在引发剂的作用下,将第三中间产物、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行反应,得到钻井液处理剂;

[0010] 所述壳聚糖具有式I所示的结构:

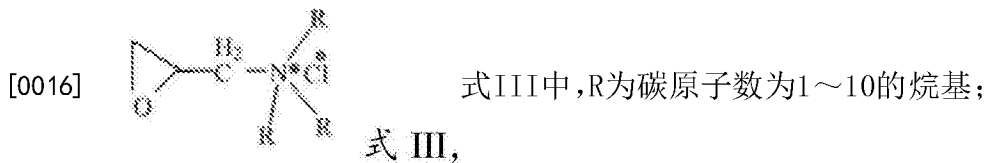


[0012] 所述碱性化合物为碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐;

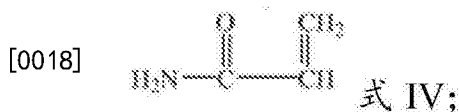
[0013] 所述氯代羧酸具有式II所示的结构:



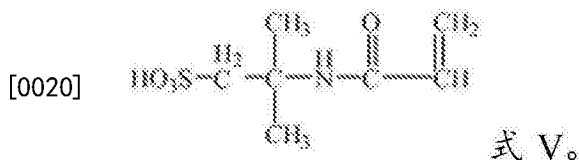
[0015] 所述2,3-环氧丙基三烷基氯化铵具有式III所示的结构:



[0017] 所述丙烯酰胺具有式IV所示的结构:



[0019] 所述2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸具有式V所示的结构:



[0021] 优选的,所述碱性化合物为氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾或碳酸钠。

[0022] 优选的,所述醇类化合物为碳原子数为1~10的醇类化合物。

[0023] 优选的,所述式II中,n为1~5。

[0024] 优选的,所述式III中,R为碳原子数为1~5的烷基。

[0025] 优选的,所述质子酸为磺酸、苯磺酸或钨酸。

[0026] 优选的,所述引发剂为硫酸铵、高锰酸钾、硝酸铈铵、叔丁基过氧化氢或偶氮二异丁腈。

[0027] 优选的,所述步骤(1)中的反应温度为50~80℃;

[0028] 所述步骤(2)中的反应温度为55~80℃;

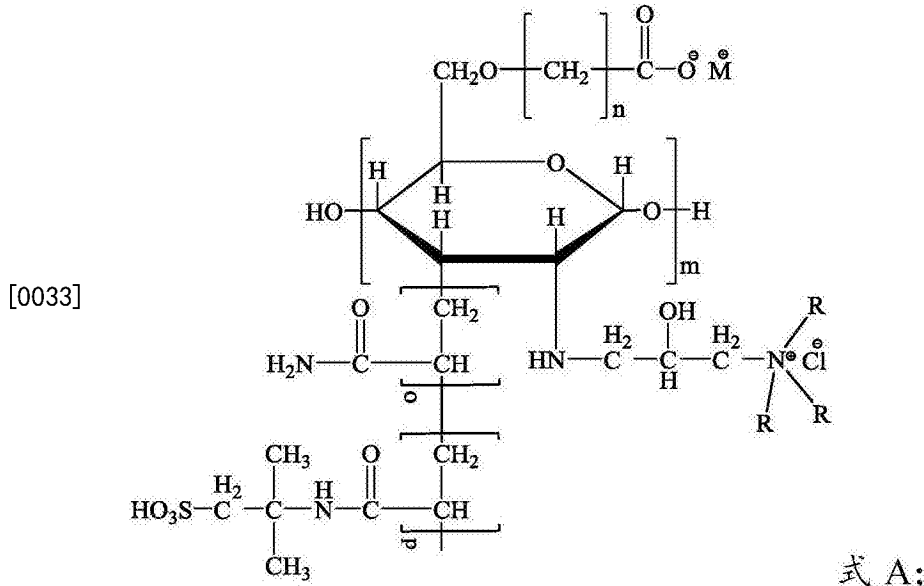
[0029] 所述步骤(3)中的反应温度为60~110℃;

[0030] 所述步骤(4)中的反应温度为40~60℃。

[0031] 本发明提供的方法先采用碱性化合物和醇类化合物对壳聚糖进行活化,再将活化后的壳聚糖依次采用氯代羧酸、2,3-环氧丙基三烷基氯化铵、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲

基丙磺酸进行改性,得到特定结构的壳聚糖衍生物。这种特定结构的壳聚糖衍生物具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能,可作为钻井液处理剂。此外,这种壳聚糖衍生物作为钻井液处理剂无生物毒性。另外,本发明提供的钻井液处理剂的制备方法反应条件温和,操作步骤简单,制备的产品接枝率高。

[0032] 本发明提供了一种钻井液处理剂,包括式A所示的结构:



[0034] 式A中,n为1~10,m为1200~3100,o为2~20,p为2~15;

[0035] R为碳原子数为1~10的烷基,M为碱金属元素。

[0036] 本发明提供的钻井液处理剂包括特定结构的壳聚糖衍生物,这种钻井液处理剂具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能。此外,本发明提供的这种钻井液处理剂物生物毒性。

[0037] 本发明提供了一种钻井液,包括上述技术方案所述的方法制备得到的钻井液处理剂或上述技术所述的钻井液处理剂。

[0038] 本发明提供的钻井液包括上述技术方案所述的钻井液处理剂,钻井液处理剂的加入使本发明提供的钻井液具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能,适用于对钻井液的抑制防塌、润滑防卡、封堵阻水、抗盐、抗复合盐及环保要求较好地区的钻井施工。

## 附图说明

[0039] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0040] 图1为本发明实施例1制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图;

[0041] 图2为本发明实施例2制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图;

[0042] 图3为本发明实施例3制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图;

[0043] 图4为本发明实施例4制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图;

[0044] 图5为本发明实施例5制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。

### 具体实施方式

[0045] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员经改进或润饰的所有其它实例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 本发明提供了一种钻井液用处理剂的制备方法,包括以下步骤:

[0047] (1) 将壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物进行反应,得到第一中间产物;

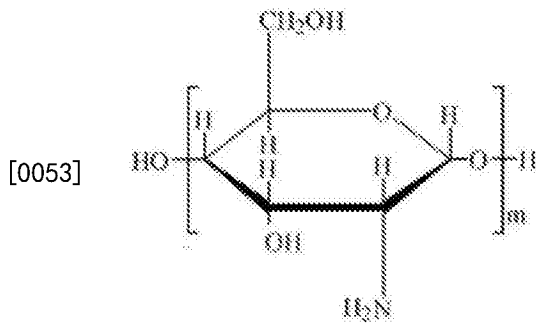
[0048] (2) 将第一中间产物和氯代羧酸进行反应,得到第二中间产物;

[0049] (3) 将第二中间产物、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵进行反应,得到第三中间产物;

[0050] (4) 在引发剂的作用下,将第三中间产物、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行反应,得到钻井液处理剂。

[0051] 本发明步骤(1)采用碱性化合物和醇类化合物对壳聚糖进行碱性和糊化活化,使壳聚糖易于进行后续的改性反应。在本发明中,所述步骤(1)中的反应温度优选为50~80℃,更优选为55~75℃,最优选为60~70℃。在本发明中,所述步骤(1)中的反应时间优选为0.5~2小时,更优选为1~1.5小时。在本发明中,所述步骤(1)中的反应优选在搅拌的条件下进行。

[0052] 在本发明中,所述壳聚糖具有式I所示的结构:



[0054] 式I中,m为1200~3100,优选为1500~2800,更优选为1800~2500,最优选为2000~2200。在本发明中,所述壳聚糖的数均分子量优选为200000~500000,更优选为300000~400000。本发明对所述壳聚糖的来源没有特殊的限制,可由市场购买获得。

[0055] 在本发明中,所述碱性化合物为碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐;优选为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸钾。

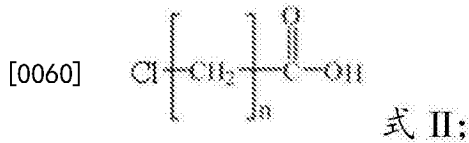
[0056] 在本发明中,所述醇类化合物优选为碳原子数为1~10的醇类化合物,更优选为碳原子数为1~5的醇类化合物,最优选为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或异丙醇。

[0057] 在本发明中,所述壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物的质量比优选为(16~20):(150~200):(20~40):(40~60),更优选为(17~19):(160~190):(25~35):(45~55),最优选为18:(170~180):30:50。

[0058] 本发明步骤(2)采用氯代羧酸对壳聚糖进行改性。在本发明中,所述步骤(2)中的反应温度优选为55~80℃,更优选为60~75℃,最优选为65~70℃。在本发明中,所述步骤(2)中的反应时间优选为2~4小时,更优选为2.5~3.5小时。在本发明中,所述步骤(2)中的

反应优选在搅拌的条件下进行。

[0059] 在本发明中,所述氯代所述具有式II所示的结构:



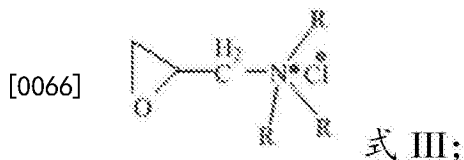
[0061] 式II中,n为1~10,优选为1~5,更优选为1~3。在本发明中,所述氯代羧酸优选为氯代乙酸、氯代丙酸或氯代丁酸。

[0062] 在本发明中,所述壳聚糖和氯代羧酸的质量比优选为(16~20):(24~48),更优选为(17~18):(30~40)。

[0063] 本发明步骤(3)采用2,3-环氧丙基三烷基氯化铵继续对壳聚糖进行改性。在本发明中,所述步骤(3)中反应的温度优选为60~110℃,更优选为70~100℃,最优选为80~90℃。在本发明中,所述步骤(3)中的反应时间优选为2~5小时,更优选为3~4小时。

[0064] 在本发明中,所述质子酸优选为磺酸、苯磺酸或钨酸,更优选为氨基磺酸、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸或磷钨酸。

[0065] 在本发明中,2,3-环氧丙基三烷基氯化铵具有式III所示的结构:

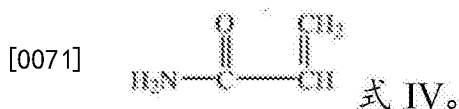


[0067] 式III中,R为碳原子数为1~10的烷基,优选为碳原子数为1~5的烷基,更优选为碳原子数为1~3的烷基。在本发明中,2,3-环氧丙基三烷基氯化铵优选为2,3-环氧丙基三甲基氯化铵、2,3-环氧丙基三乙基氯化铵或2,3-环氧丙基三丙基氯化铵。

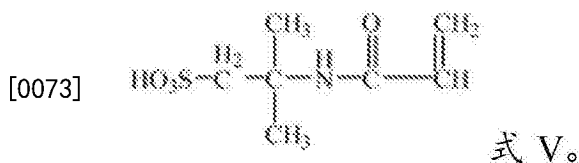
[0068] 在本发明中,所述壳聚糖、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵的质量比优选为(16~20):(2~5):(15~30),更优选为(17~18):(3~4):(20~25)。

[0069] 本发明步骤(4)采用丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸继续对壳聚糖进行改性。在本发明中,所述步骤(4)中的反应优选为40~60℃,更优选为45~55℃,最优选为50℃。在本发明中,所述步骤(4)中的反应时间优选为4~6小时,更优选为4.5~5.5小时,最优选为5小时。在本发明中,所述步骤(4)中反应的pH值优选为8~10,更优选为9小时。在本发明中,所述步骤(4)优选在搅拌的条件下进行。

[0070] 在本发明中,所述引发剂优选为过硫酸铵、高锰酸钾、硝酸铈铵、叔丁基过氧化氢或偶氮二异丁腈。在本发明中,所述丙烯酰胺具有式IV所示的结构:



[0072] 在本发明中,所述2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸具有式V所示的结构:



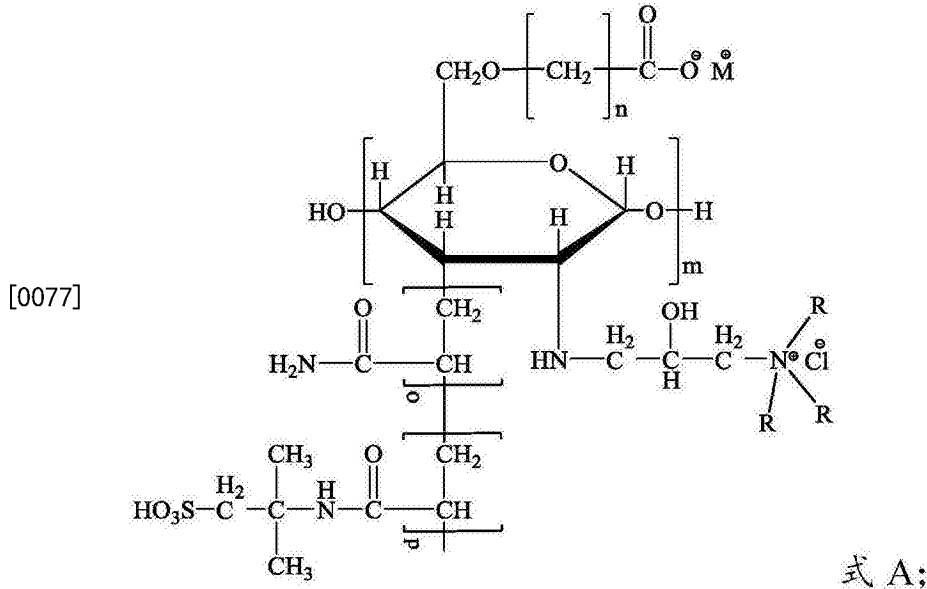
[0074] 在本发明中,所述壳聚糖、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和引发剂的质量



比优选为(16~20):(20~36):(10~20):(0.3~0.9),更优选为(17~18):(25~30):(13~17):(0.5~0.7)。

[0075] 在本发明中,所述步骤(4)反应完成后,本发明优选将得到的反应产物pH值调节至中性后进行过滤洗涤干燥,得到钻井液处理剂。在本发明中,所述过滤优选为抽滤。在本发明中,所述洗涤优选先用甲醇洗涤,再用异丙醇洗涤,最后用水洗涤。

[0076] 本发明提供了一种钻井液处理剂,包括式A所示的结构:



[0078] 式A中,n为1~10,优选为1~5,更优选为1~3;

[0079] m为1200~3100,优选为1500~2800,更优选为1800~2500,最优选为2000~2200;

[0080] o为2~20,优选为5~15,更优选为8~12;

[0081] p为2~15,优选为5~12,更优选为8~10;

[0082] R为碳原子数为1~10烷基,优选为碳原子数为1~5的烷基,更优选为碳原子数为1~3的烷基;

[0083] M为碱金属元素,优选为Na或K。

[0084] 在本发明中,钻井液处理剂的数均分子量优选为970000~2130000,更优选为1000000~2000000,最优选为1300000~1700000。在本发明中,所述钻井液处理剂的制备方法与上述技术方案所述钻井液处理剂的制备方法一致,在此不再赘述。

[0085] 本发明提供了一种钻井液,包括上述技术方案所述的钻井液处理剂。在本发明中,所述钻井液处理剂具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能,将其加入到钻井液中即可。在本发明中,所述钻井液处理剂的质量优选为钻井液质量的1~2%,更优选为1.5%。本发明对钻井液中除钻井液处理剂外的其他成分没有特殊的限制,本领域技术人员可根据实际需要选择本领域技术人员熟知的钻井液成分得到不同性能的钻井液。在本发明中,所述钻井液优选由以下组分组成:

[0086] 1~2wt%的所述钻井液处理剂。

[0087] 0.3~1.2wt%的流型调节剂;

[0088] 2.2~8wt%的降滤失剂;

[0089] 2~6wt%的封堵剂;

[0090] 0.2~1.2wt%的pH值调节剂;

[0091] 7~10wt%的氯化钾;

[0092] 0.2~0.6wt%的含硫抗氧剂;

[0093] 0.2~0.6wt%的碳酸盐;

[0094] 余量为水。

[0095] 在本发明中,所述钻井液处理剂的质量含量优选为1.2~1.8%,更优选为1.4~1.6%。在本发明中,所述钻井液处理剂与上述技术方案所述钻井液处理剂一致,在此不再赘述。

[0096] 在本发明中,所述流型调节剂的质量含量优选为0.5~1%,更优选为0.6~0.9%,最优选为0.7~0.8%。在本发明中,所述流型调节剂优选包括高粘度羧甲基纤维素钠盐和黄原胶中的一种或两种,更优选包括高粘度羧甲基纤维素钠盐和黄原胶。在本发明中,所述高粘度羧甲基纤维素钠盐和黄原胶的质量比优选为(0.5~1.5):1,更优选为(0.8~1.2):1,最优选为1:1。

[0097] 在本发明中,所述降滤失剂的质量含量优选为3~7%,更优选为4~6%,最优选为5%。在本发明中,所述降滤失剂优选包括低粘度羧甲基纤维素钠盐和羧甲基淀粉钠中的一种或两种,更优选包括低粘度羧甲基纤维素钠盐和羧甲基淀粉钠。在本发明中,所述低粘度羧甲基纤维素钠盐和羧甲基淀粉钠的质量比优选为(0.6~1):(2~7),更优选为(0.7~0.9):(3~6),最优选为0.8:(4~5)。

[0098] 在本发明中,所述封堵剂的质量含量优选为3~5%,更优选为4%。在本发明中,所述封堵剂优选包括碳酸钙、油溶树脂、无渗透封堵剂和磺化沥青中的一种或几种。

[0099] 在本发明中,所述pH值调节剂的质量含量优选为0.5~1%,更优选为0.6~0.9%,最优选为0.7~0.8%。在本发明中,所述pH值调节剂优选包括氢氧化钠、氢氧化钾、氨水中的一种或几种。

[0100] 在本发明中,所述氯化钾的质量含量优选为8~9%,更优选为8.5%。

[0101] 在本发明中,所述含硫抗氧剂的质量含量优选为0.3~0.5%,更优选为0.4%。在本发明中,所述含硫抗氧剂优选包括亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、硫化钠和硫磺中的一种或几种。

[0102] 在本发明中,所述碳酸盐的质量含量优选为0.3~0.5%,更优选为0.4%。在本发明中,所述碳酸盐优选包括碳酸钠和碳酸钾中的一种或两种。

[0103] 在本发明中,所述水的质量含量为钻井液中去除钻井液处理剂、流型调节剂、降滤失剂、封堵剂、pH值调节剂、氯化钾、含硫抗氧剂和碳酸盐后剩余的质量含量。本发明对水没有特殊的限制,优选采用去离子水。

[0104] 本发明提供的钻井液中含有钻井液处理剂,钻井液处理剂具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能以及抗盐污染性能,通过钻井液处理剂与钻井液中其他成分的配合使用,使本发明提供的钻井液具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能以及抗盐污染性能;而且本发明提供的钻井液无固相颗粒,不会破坏油流通道,使本发明提供的钻井液具有较好的储层保护性;本发明提供的钻井液能有效解决强水敏性泥页岩、含泥岩等易坍塌地层及页岩气水平井的井壁失稳问题,满足储层保护要求。实验结果表明,本发明提供的钻井液的岩心一次回收率 $\geq 98.0\%$ ,岩心相对回收率 $\geq 99.1\%$ ;中压滤失量 $< 3\text{mL}$ ;动态渗透率

恢复值>91%，静态渗透率恢复值>94%。

[0105] 此外，钻井液处理剂与钻井液中的其他成分配合使用，可以保护钻井液中的其他成分在高温下不易分解，使本发明提供的钻井液具有较好的抗温性能和抗污性能；而且所述钻井液处理剂具有较好的润滑性能，使本发明提供的钻井液润滑性能也较好。实验结果表明，本发明提供的钻井液的抗温性达到150℃，极压润滑系数<0.08，抗盐性为饱和，抗钙性为10%，抗膨润土性为20%，抗水浸性为40%，抗原油性为20%。

[0106] 另外，本发明提供的钻井液无毒、无害，安全环保；而且成本较低。

[0107] 本发明提供了一种上述技术方案所述钻井液的制备方法，包括：

[0108] 将所述钻井液处理剂、流型调节剂、降滤失剂、封堵剂、pH值调节剂、碳酸盐、氯化钾、含硫抗氧剂和水混合后进行老化处理，得到钻井液。

[0109] 在本发明中，所述钻井液处理剂、流型调节剂、降滤失剂、封堵剂、pH值调节剂、碳酸盐、氯化钾、含硫抗氧剂和水以及它们的用量与上述技术方案所述的钻井液处理剂、流型调节剂、降滤失剂、封堵剂、pH值调节剂、碳酸盐、氯化钾、含硫抗氧剂和水以及它们的质量含量一致，在此不再赘述。

[0110] 在本发明中，所述老化处理的温度优选为140~160℃，更优选为145~155℃，最优选为150℃。在本发明中，所述老化处理的时间优选为14~18小时，更优选为16小时。

[0111] 本发明提供的方法以钻井液处理剂为原料制备钻井液，在制备钻井液的过程中通过钻井液处理剂与钻井液中其他成分的配合使用，使本发明提供的方法制备得到的钻井液具有较好的抑制性能、降滤失性能和储层保护性能。此外，本发明提供的方法制备得到的钻井液还具有较好的抗温性、润滑性、抗污性。另外，本发明提供的方法制备得到的钻井液无毒、无害，安全环保；而且成本较低。

[0112] 本发明以下实施例所用到的原料均为市售商品，所采用的壳聚糖为山东奥康生物科技有限公司提供的数均分子量为200000~500000的壳聚糖，2,3-环氧丙基三乙基氯化铵为上海依赫生物科技有限公司提供的，2,3-环氧丙基三丙基氯化铵为山东一飞药业有限公司提供的。

[0113] 实施例1

[0114] 按重量份将16份壳聚糖(数均分子量为200000)、150份水、20份氢氧化钠和40份甲醇搅拌混合均匀，在50℃下进行0.5小时反应，得到第一中间产物；将第一中间产物和24份氯代乙酸在55℃下搅拌反应2小时，得到第二中间产物；在第二中间产物中加入2份氨基磺酸完全溶解后，再加入15份的2,3-环氧丙基三甲基氯化铵，在60℃下反应2小时，得到红褐色粘稠状液体为第三中间产物；在第三中间产物中加入20份丙烯酰胺、10份的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸搅拌溶解完全，调节pH值至8，再加入0.3份的硫酸铵引发剂，在40℃下反应4小时，生产黄褐色透明的粘稠状固体，为改性壳聚糖粗品。

[0115] 将改性壳聚糖粗品的pH值调至中性，过滤得到固体，先用20份的甲醇洗涤抽滤，然后用40份的异丙醇洗涤抽滤，最后用100~200份的水洗涤、抽滤、干燥后粉碎，得到钻井液处理剂，计算得到产品的接枝率为80.33%。

[0116] 对本发明实施例1制备得到的钻井液处理剂进行红外光谱检测，检测结果如图1所示，图1为本发明实施例1制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。可以看出，波数1151 $\text{cm}^{-1}$ 为C-O-C的伸缩振动峰，可确定有壳聚糖单元结构；波数1600、1420 $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的羧酸盐

羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰;波数 $1668\text{cm}^{-1}$ 为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有酰胺结构;波数 $1090\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有磺酸结构;在波数 $1419\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的吸收峰, $1196\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的弯曲振动峰,可确定含有季铵盐的结构。说明羧烷基、季铵盐、酰胺、磺酸等基团已被引入到了壳聚糖分子结构中。本发明实施例1提供的方法能够制备得到包括式A结构的目标产物。

#### [0117] 实施例2

[0118] 按重量份将17份的壳聚糖(数均分子量为300000)、170份的水、25份的碳酸钠和45份的乙醇搅拌混合均匀,在 $60^\circ\text{C}$ 下反应1小时,得到第一中间产物;将第一中间产物和30份的氯代丙酸在 $60^\circ\text{C}$ 下搅拌反应2.5小时,得到第二中间产物;在第二中间产物中加入3份对甲苯磺酸完全溶解后,再加入18份的2,3-环氧丙基三乙基氯化铵,在 $70^\circ\text{C}$ 下反应2.5小时,得到红褐色粘稠状液体作为第三中间产物;在第三中间产物中加入24份丙烯酰胺和12份2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,搅拌溶解完全,调节pH值至9,加入0.4份的高锰酸钾引发剂,在 $45^\circ\text{C}$ 下反应5小时,形成黄褐色透明的粘稠状固体,即为改性壳聚糖的接枝共聚物粗品。

[0119] 将上述改性壳聚糖接枝共聚物粗品的pH值调节至中性,过滤得到固体,用25份甲醇洗涤固体后抽滤,再用50份的异丙醇洗涤后抽滤,最后用120份水洗涤抽滤,干燥后粉碎,得到钻井液处理剂,计算产品接枝率为82.54%。

[0120] 对本发明实施例2备得到的钻井液处理剂进行红外光谱检测,检测结果如图2示,图2为本发明实施例2制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。可以看出,波数 $1150\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,可确定有壳聚糖单元结构;波数 $1601$ 、 $1420\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的羧酸盐羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰;波数 $1667\text{cm}^{-1}$ 为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有酰胺结构;波数 $1091\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有磺酸结构;在波数 $1418\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的吸收峰, $1197\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的弯曲振动峰,可确定含有季铵盐的结构。说明羧烷基、季铵盐、酰胺、磺酸等基团已被引入到了壳聚糖分子结构中。本发明实施例2提供的方法能够制备得到包括式A结构的目标产物。

#### [0121] 实施例3

[0122] 按重量份将18份的壳聚糖(数均分子量为350000)、180份的水、30份的氢氧化钾和45份的丙醇搅拌混合均匀,在 $70^\circ\text{C}$ 下反应1.5小时,得到第一中间产物;将第一中间产物和36份的氯代丁酸在 $65^\circ\text{C}$ 下搅拌反应3小时,得到第二中间产物;在第二中间产物中加入4份的十二烷基苯磺酸完全溶解后,再加入24份的2,3-环氧丙基三丙基氯化铵,在 $80^\circ\text{C}$ 下反应3小时,形成红褐色粘稠状液体作为第三中间产物;在第三中间产物中加入28份的丙烯酰胺和14份的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,搅拌溶解完全,调节pH值至10,加入0.6份的硝酸铈铵引发剂,在 $50^\circ\text{C}$ 下反应6小时,形成黄褐色透明的粘稠状固体,记为改性壳聚糖接枝共聚物粗品。

[0123] 将上述改性壳聚糖接枝共聚物粗品的pH值调至中性,过滤得到固体,用30份的甲醇洗涤固体后抽滤,再用60份的异丙醇洗涤后抽滤,最后用140份的水洗涤抽滤,然后干燥后粉碎,得到钻井液处理剂,计算产品的接枝率为85.37%。

[0124] 对本发明实施例3备得到的钻井液处理剂进行红外光谱检测,检测结果如图3示,图3为本发明实施例3制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。可以看出,波数 $1151\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,可确定有壳聚糖单元结构;波数 $1602$ 、 $1421\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的羧酸盐羰基

不对称和对称伸缩振动吸收峰;波数 $1665\text{cm}^{-1}$ 为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有酰胺结构;波数 $1092\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有磺酸结构;在波数 $1418\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的吸收峰, $1195\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的弯曲振动峰,可确定含有季铵盐的结构。说明羧烷基、季铵盐、酰胺、磺酸等基团已被引入到了壳聚糖分子结构中。本发明实施例3提供的方法能够制备得到包括式A结构的目标产物。

#### [0125] 实施例4

[0126] 按重量份将19份的壳聚糖(数均分子量为400000)、190份的水、35份的碳酸钾和50份的丁醇搅拌混合均匀,在 $75^{\circ}\text{C}$ 下反应1.5小时,得到第一中间产物;将第一中间产物与42份的氯代乙酸在 $70^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应3.5小时,得到第二中间产物;向第二中间产物中加入4份的磷钨酸完全溶解后,再加入28份的2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 $90^{\circ}\text{C}$ 反应4小时,形成红褐色粘稠状液体作为第三中间产物;向第三中间产物中加入32份的丙烯酰胺和16份的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,搅拌溶解完全调节pH值至10,加入0.8份的叔丁基过氧化氢引发剂,在 $55^{\circ}\text{C}$ 反应6小时,得到黄褐色透明的粘稠状固体,记为改性壳聚糖的接枝共聚物粗品。

[0127] 将上述改性壳聚糖的接枝共聚物粗品的pH值调至中性,过滤得到固体,用35份的甲醇洗涤后抽滤;然后用70份的异丙醇洗涤抽滤,最后用160份的水洗涤抽滤,干燥后粉碎得到钻井液处理剂,计算产品接枝率为86.98%。

[0128] 对本发明实施例4备得到的钻井液处理剂进行红外光谱检测,检测结果如图4示,图4为本发明实施例4制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。可以看出,波数 $1151\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,可确定有壳聚糖单元结构;波数 $1602$ 、 $1421\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的羧酸盐羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰;波数 $1664\text{cm}^{-1}$ 为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有酰胺结构;波数 $1093\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有磺酸结构;在波数 $1418\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的吸收峰, $1197\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的弯曲振动峰,可确定含有季铵盐的结构。说明羧烷基、季铵盐、酰胺、磺酸等基团已被引入到了壳聚糖分子结构中。本发明实施例4提供的方法能够制备得到包括式A结构的目标产物。

#### [0129] 实施例5

[0130] 按重量份将20份壳聚糖(数均分子量为500000)、200份水、40份氢氧化钾和60份异丙醇搅拌混合均匀,在 $80^{\circ}\text{C}$ 下反应2小时,得到第一中间产物;将第一中间产物和48份的氯代丁酸在 $80^{\circ}\text{C}$ 下搅拌反应4小时,得到第二中间产物;向第二中间产物中加入5份氨基磺酸完全溶解后,再加入30份的2,3-环氧丙基三甲基氯化铵在 $90^{\circ}\text{C}$ 下反应4小时,形成红褐色粘稠状液体作为第三中间产物;在第三中间产物中加入36份的丙烯酰胺和20份的2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸搅拌溶解完全,调节pH值至10,加入0.9份的偶氮二异丁腈引发剂,在 $60^{\circ}\text{C}$ 下反应6小时,形成黄色透明的粘稠状固体,即为改性壳聚糖的接枝共聚物粗品。

[0131] 将上述改性壳聚糖的接枝共聚物粗品的pH值调至中性,过滤得到固体,用40份的甲醇洗涤固体后抽滤,再用80份的异丙醇洗涤后抽滤,最后用200份水洗涤抽滤,最后干燥粉碎,得到钻井液处理剂,计算产品接枝率为87.12%。

[0132] 对本发明实施例5备得到的钻井液处理剂进行红外光谱检测,检测结果如图5示,图5为本发明实施例5制备得到的钻井液处理剂的红外光谱图。可以看出,波数 $1154\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰,可确定有壳聚糖单元结构;波数 $1604$ 、 $1425\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的羧酸盐羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰;波数 $1668\text{cm}^{-1}$ 为酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有酰胺结

构;波数 $1094\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,可确定有磺酸结构;在波数 $1419\text{cm}^{-1}$ 为C-N键的吸收峰, $1195\text{cm}^{-1}$ 为C-N键的弯曲振动峰,可确定含有季铵盐的结构。说明羧烷基、季铵盐、酰胺、磺酸等基团已被引入到了壳聚糖分子结构中。本发明实施例5提供的方法能够制备得到包括式A结构的目标产物。

[0133] 实施例6

[0134] 按照下述方法对本发明实施例1~5制备得到的钻井液处理剂进行抑制性能测试:

[0135] 将上述质量浓度为1%的钻井液处理剂水溶液在7000转/分的速度下高速搅拌5min后,倒入老化罐中备用;取2.0mm~5.0mm的岩屑于 $103^\circ\text{C}$ 下干燥4h,降至室温;称取 $G_0$ g岩屑放入老化罐与上述质量浓度为1%的钻井液处理剂水溶液于 $150^\circ\text{C}$ 下滚动16h,降温后取出,用孔径0.42mm筛回收岩屑,于 $103^\circ\text{C}$ 下干燥4h,降至室温称量回收岩屑质量记为 $G_1$ ;然后将已称过重的回收岩屑放入清水中于 $150^\circ\text{C}$ 下滚动2h,降温后取出,用孔径0.42mm筛回收岩屑,于 $103^\circ\text{C}$ 下干燥4h,冷却至室温称量回收岩屑质量,记为 $G_2$ ;按照下面的公式计算页岩一次回收率、页岩二次回收率和页岩相对回收率:

[0136] 页岩一次回收率 $=G_1/G_0 \times 100\%$ ;

[0137] 页岩二次回收率 $=G_2/G_0 \times 100\%$ ;

[0138] 页岩相对回收率 $=\text{页岩二次回收率}/\text{页岩一次回收率} \times 100\%$ 。

[0139] 测试结果如表1所示,表1为本发明实施例制备得到的钻井液处理剂的抑制性能测试结果。

[0140] 表1本发明实施例制备得到的钻井液处理剂的抑制性能测试结果

| 样品   | 高温滚动条件                   | $R_1$<br>/% | R<br>/% |
|------|--------------------------|-------------|---------|
| 实施例1 | $150^\circ\text{C}$ 、16h | 96.44       | 99.27   |
| 实施例2 | $150^\circ\text{C}$ 、16h | 97.35       | 99.33   |
| 实施例3 | $150^\circ\text{C}$ 、16h | 97.49       | 99.54   |
| 实施例4 | $150^\circ\text{C}$ 、16h | 97.58       | 99.68   |
| 实施例5 | $150^\circ\text{C}$ 、16h | 97.76       | 99.79   |

[0142] 注: $R_1$ 为页岩一次回收率,R为页岩相对回收率

[0143] 由表1可知,页岩在浓度为1%的钻井液处理剂水溶液中 $150^\circ\text{C}$ 高温热滚16小时,页岩一次回收率 $>96\%$ ,相对回收率 $>99\%$ ,具有较好的抑制防塌性能。

[0144] 实施例7

[0145] 按照下述方法测试本发明实施例1~5制备得到的钻井液处理剂的润滑性能:

[0146] 采用郑州南北仪器设计有限公司提供的EP型号的极压润滑仪,设定仪器在300r/min下运转15min,然后调节转速为60r/min;

[0147] 将仪器中的滑块浸入上述质量浓度为1%的钻井液处理剂水溶液,调扭力扳手值为16.95N/m,仪器运转5min,读出质量浓度为1%的钻井液处理剂水溶液浸泡滑块时仪器上显示的数值,极压润滑系数计算公式为:

$$[0148] \quad K = \frac{X \times 31}{34 \times 100};$$

[0149] 上式中:K为极压润滑系数;

[0150] X为质量浓度为1%的本发明提供的钻井液处理剂水溶液浸泡滑块时仪器上显示的数值。

[0151] 测试结果如表2所示,表2为本发明实施例制备得到的钻井液处理剂的润滑性能测试结果。

[0152] 表2本发明实施例制备得到的钻井液处理剂润滑性能测试结果

| 样品           | 极压润滑系数 | 润滑系数降低率/% |
|--------------|--------|-----------|
| 蒸馏水          | 0.31   | --        |
| [0153] 实施例 1 | 0.08   | 74.19     |
| 实施例 2        | 0.07   | 77.42     |
| 实施例 3        | 0.07   | 77.42     |
| 实施例 4        | 0.07   | 77.42     |
| 实施例 5        | 0.07   | 77.42     |

[0154] 由表2可知,质量浓度为1%的钻井液处理剂水溶液的极压润滑系数 $<0.1$ ,与蒸馏水相比,润滑系数降低率 $>74\%$ ,具有较好的润滑性能。

[0155] 实施例8

[0156] 按照下述方法测试本发明实施例1~5制备得到的钻井液处理剂的降滤失性能:

[0157] 在淡水土浆中加入质量浓度为1.5%的钻井液处理剂,在7000转/分的速度下高速搅拌5min后,倒入老化罐中于150℃下滚动16h,降温后取出,在中压失水测定仪上测试钻井液的中压失水量FL,单位为mL。

[0158] 测试结果如表3所示,表3为本发明实施例制备得到的钻井液处理剂的降滤失性能测试结果。

[0159] 表3本发明实施例制备得到的钻井液处理剂的降滤失性能测试结果

[0160]

|              | AV<br>/mPa.s | PV<br>/mPa.s | YP<br>/Pa | G'/G''<br>Pa/Pa | FL<br>/mL | 滤失量降低率<br>/% | pH 值 |
|--------------|--------------|--------------|-----------|-----------------|-----------|--------------|------|
| 基浆           | 3.5          | 3            | 0.5       | 0/0             | 40.0      | --           | 9    |
| 基浆+1.5%实施例 1 | 15.5         | 11           | 4.5       | 1.5/2.5         | 3.4       | 91.50        | 9    |
| 基浆+1.5%实施例 2 | 16.5         | 12           | 4.5       | 1.5/3.0         | 3.2       | 92.00        | 9    |
| 基浆+1.5%实施例 3 | 18.5         | 13           | 5.5       | 1.5/3.0         | 3.4       | 91.50        | 9    |
| 基浆+1.5%实施例 4 | 18.5         | 13           | 5.5       | 1.0/3.0         | 3.6       | 91.00        | 9    |
| 基浆+1.5%实施例 5 | 16.5         | 12           | 4.5       | 1.5/4.5         | 3.2       | 92.00        | 9    |

[0161] 注:热滚条件为150℃16小时;AV为表观粘度,PV为塑性粘度,YP为动切力;G'/G''为静切力;FL为中压滤失量。

[0162] 由表3可知,350mL6%的淡水土浆(淡水土浆制备方法:在1L水中加入3g无水碳酸钠和60g钻井液试验用钠膨润土,搅拌20min后,室温放置24h后制得,膨润土在淡水土浆中的质量浓度为6%)加入1.5%的钻井液处理剂,在150℃高温滚动16小时,与不加钻井液处理剂相比,中压滤失量由40mL降至3.2~3.6mL,滤失量降低率为91~92%,具有较好的降滤

失性能。

[0163] 实施例9

[0164] 按照下述方法测试本发明实施例1~5制备得到的钻井液处理剂的抗盐污染性能：

[0165] 在盐水基浆中加入质量浓度为1.5%的钻井液处理剂，在7000转/分的速度下高速搅拌5min后，倒入老化罐中于150℃下滚动16h，降温后取出，在中压失水测定仪上测试钻井液的中压失水量FL，单位为mL。

[0166] 测试结果如表4所示，表4为本发明实施例制备得到的钻井液处理剂抗盐污染性能测试结果。

[0167] 表4本发明实施例4制备得到的钻井液处理剂抗盐污染性能测试结果

|                | FL<br>/mL | 滤失量降低率<br>/% | pH 值 |
|----------------|-----------|--------------|------|
| 盐水基浆           | 110.0     | --           | 9    |
| 盐水基浆+1.5%实施例 1 | 7.4       | 93.27        | 9    |
| 盐水基浆+1.5%实施例 2 | 7.2       | 93.45        | 9    |
| 盐水基浆+1.5%实施例 3 | 7.4       | 93.27        | 9    |
| 盐水基浆+1.5%实施例 4 | 6.8       | 93.82        | 9    |
| 盐水基浆+1.5%实施例 5 | 6.8       | 93.82        | 9    |

[0168] 注：热滚条件为150℃16小时；FL为中压滤失量。

[0170] 由表4可知，在350mL的盐水基浆（盐水基浆的制备方法为：在淡水基浆中加入4%的NaCl，高速搅拌20min，于室温下养护24h后制得，所述淡水基浆与上述技术方案所述淡水土浆的制备方法一致）中加入1.5%的钻井液处理剂，在150℃高温热滚16小时后，与不加钻井液处理剂的相比，中压滤失量由110mL降低至6.8~7.4mL，滤失量降低率为93.27~93.82%；钻井液处理剂在盐污染后仍能显著降低钻井液滤失量，具有较好的抗盐污染性能。

[0171] 实施例10

[0172] 按照下述方法测试本发明实施例1~5制备得到的钻井液处理剂的抗复合盐污染性能：

[0173] 在复合盐水基浆中加入质量浓度为1.5%的钻井液处理剂，在7000转/分的速度下高速搅拌5min后，倒入老化罐中于150℃下滚动16h，降温后取出，在中压失水测定仪上测试钻井液的中压失水量FL，单位为mL。

[0174] 测试结果如表5所示，表5为本发明实施例制备得到的钻井液处理剂抗复合盐污染性能的测试结果。

[0175] 表5本发明实施例制备得到的钻井液处理剂抗复合盐污染性能的测试结果



|        | FL<br>/mL            | 滤失量降低率<br>/% | pH 值  |
|--------|----------------------|--------------|-------|
| [0176] | 复合盐水基浆               | 110.0        | --    |
|        | 复合盐水基浆<br>+1.5%实施例 1 | 5.4          | 95.09 |
|        | 复合盐水基浆<br>+1.5%实施例 2 | 5.4          | 95.09 |
| [0177] | 复合盐水基浆<br>+1.5%实施例 3 | 5.2          | 95.27 |
|        | 复合盐水基浆<br>+1.5%实施例 4 | 4.6          | 95.82 |
|        | 复合盐水基浆<br>+1.5%实施例 5 | 4.6          | 95.82 |

[0178] 由表5可知,在350mL复合盐水基浆(复合盐水基浆的制备方法为:在1L水中加入45g氯化钠、13g氯化镁和5g无水氯化钙,充分溶解后,加入150g钙土和9g无水碳酸钠,高速搅拌20min,于室温下养护24h后制得)中加入1.5%的钻井液处理剂在150℃高温热滚16小时,与不加钻井液处理剂相比,中压滤失量由110mL下降至4.6~5.4mL,降滤失率为95.09~95.82%,钻井液处理剂在复合盐污染后仍能显著降低井底钻井液滤失量,具有较好的抗复合盐污染性能。

[0179] 实施例11

[0180] 在396g水中加入4g本发明实施例1制备得到的钻井液处理剂,在5000r/min的速度下搅拌5分钟,向其中加入0.9g的高粘度羧甲基纤维素钠盐HV-CMC,0.9g的黄原胶XC,2.6g的低粘度羧甲基纤维素钠盐LV-CMC,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入9g的羧甲基淀粉钠CMS-Na,5g的超细碳酸钙,2.6g的NaOH,0.6g的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入28g的氯化钾,1.0g的亚硫酸氢钠,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,装入老化罐内经150℃滚动16h,得到钻井液。

[0181] 实施例12

[0182] 在395g水中加入5g本发明实施例2制备得到的钻井液处理剂,在5000r/min的速度下搅拌5分钟,向其中加入2.4g的高粘度羧甲基纤维素钠盐HV-CMC,2.4g的黄原胶XC,3.8g的低粘度羧甲基纤维素钠盐LV-CMC,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入22g的羧甲基淀粉钠CMS-Na,14g的无渗透封堵剂WLP,3.4g的NaOH,1.5g的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入42g的氯化钾,1.8g的亚硫酸氢钠,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,装入老化罐内经150℃滚动16h,得到钻井液。

[0183] 实施例13

[0184] 在392g水中加入8g本发明实施例3制备得到的钻井液处理剂,在5000r/min的速度下搅拌5分钟,向其中加入2.8g的高粘度羧甲基纤维素钠盐HV-CMC,2.48g的黄原胶XC,4.8g的低粘度羧甲基纤维素钠盐LV-CMC,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入32g的羧甲基淀粉钠CMS-Na,24g的磺化沥青,4.8g的NaOH,2.4g的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,再加入40g的氯化钾,2.4g的硫磺,在5000r/min的速度下搅拌20分钟,装入老化罐内

经150℃滚动16h,得到钻井液。

[0185] 实施例14

[0186] 测试本发明实施例11~13制备得到的钻井液的表现粘度、塑性粘度、动切力、静切力、中压滤失量、高压滤失量、抗盐性能、抗钙性能、抗膨润土性能、抗水浸性能、抗原油性能、岩心一次回收率、岩心相对回收率、极压润滑系数、动态渗透率恢复值、静态渗透率恢复值和抗温性能。

[0187] 按照GB/T 16783.1-2014《石油天然气工业钻井液现场测试第1部分:水基钻井液》的标准,测试本发明提供的钻井液的表现粘度、塑性粘度、动切力、静切力、中压滤失量、高温高压滤失量、抗盐性能、抗钙性能、抗膨润土性能、抗水浸性能、抗原油性能。

[0188] 按照钻井液岩心回收率测试方法,测试本发明提供的钻井液的岩心一次回收率和相对回收率,具体操作如下:

[0189] 量取350mL本发明提供的钻井液于高搅杯中,在7000r/min的速度下搅拌5min后,将钻井液倒入老化罐中备用;取2.0mm~5.0mm的岩屑于103℃下干燥4h,降至室温,称取G<sub>0</sub>岩屑放入老化罐与老化罐中的钻井液于180℃下滚动16h,降温后取出,用孔径为0.42mm筛回收岩屑,于103℃下干燥4h,降至室温称量回收岩屑质量记为G<sub>1</sub>;然后将已称过重的回收岩屑放入清水中于180℃下滚动2h,降温后取出,用孔径为0.42mm的筛回收岩屑,于103℃下干燥4h,冷却至室温称量回收岩屑质量记为G<sub>2</sub>。分别计算一次页岩回收率R<sub>1</sub>、二次页岩回收率R<sub>2</sub>和相对页岩回收率R。

[0190]  $R_1 = G_1 / G_0 \times 100\%$ ;

[0191]  $R_2 = G_2 / G_0 \times 100\%$ ;

[0192]  $R = R_2 / R_1 \times 100\%$ 。

[0193] 按照下述方法测试本发明提供的钻井液的极压润滑系数:

[0194] 采用郑州南北仪器设计有限公司提供的EP型号的极压润滑仪,设定仪器在300r/min下运转15min,然后调节转速为60r/min;

[0195] 将仪器中的滑块浸入本发明提供的钻井液中,调扭力扳手值为16.95N/m,仪器运转5min,读出本发明提供的钻井液浸泡滑块时仪器上显示的数值,极压润滑系数计算公式为:

[0196] 
$$K = \frac{X \times 31}{34 \times 100};$$

[0197] 上式中:K为极压润滑系数;X为本发明提供的钻井液浸泡滑块时仪器上显示的数值。

[0198] 按照下述方法测试本发明提供的钻井液的储层保护性:

[0199] 采用北京中慧天诚科技有限公司提供的Fann-389AP型号的全自动渗透率封堵装置;将全自动渗透率封堵装置温度升到120℃,装入岩心,用煤油进行渗透,记录初始压力、最高压力、稳定压力,围压要比流动压力大2MPa;

[0200] 采用本发明提供的钻井液进行反向动态或静态污染,用量筒接收液体并记录所用时间及体积;

[0201] 再用煤油进行正向渗透,记录初始压力、最高压力、稳定压力;

[0202] 污染前的稳定压力与污染后的稳定压力的比值即为渗透率恢复值,反映了本发明提供的钻井液对地层岩石的伤害程度。

[0203] 按照《GB/T 16783.1-2014石油天然气工业钻井液现场测试第1部分:水基钻井液》标准,测试本发明提供的钻井液的抗温性能。

[0204] 测试结果如表6所示,表6为本发明实施例11~实施例13制备得到的钻井液的性能测试结果

[0205] 表6本发明实施例11~实施例13制备得到的钻井液的性能测试结果

| 测试项目        | 实施例 11  | 实施例 12  | 实施例 13  |
|-------------|---------|---------|---------|
| 表观粘度(mPa.s) | 56.5    | 62.5    | 84.5    |
| 塑性粘度(mPa.s) | 38      | 42      | 59      |
| 动切力(Pa)     | 18.5    | 20.5    | 25.5    |
| 静切力(Pa/Pa)  | 3.5/7.5 | 4.0/9.0 | 4.0/8.5 |
| 中压滤失量       | 2.6     | 2.8     | 2.4     |
| 高温高压滤失量     | 12      | 12      | 11      |
| 抗盐性能        | 饱和      | 饱和      | 饱和      |
| 抗钙性能        | 10%     | 10%     | 10%     |
| 抗膨润土性能      | 20%     | 20%     | 20%     |
| 抗水浸性能       | 40%     | 40%     | 40%     |
| 抗原油性能       | 20%     | 20%     | 20%     |
| 岩心一次回收率(%)  | 98.0    | 98.2    | 98.4    |
| 岩心相对回收率(%)  | 99.1    | 99.6    | 99.9    |
| 极压润滑系数      | 0.077   | 0.071   | 0.076   |
| 动态渗透率恢复值(%) | 91.18   | 91.76   | 91.55   |
| 静态渗透率恢复值(%) | 94.85   | 94.88   | 94.17   |
| 抗温性能(°C)    | 150     | 150     | 150     |

[0208] 由以上实施例可知,本发明提供了一种钻井液处理剂的制备方法,包括以下步骤:  
(1) 将壳聚糖、水、碱性化合物和醇类化合物进行反应,得到第一中间产物;  
(2) 将第一中间产物和氯代羧酸进行反应,得到第二中间产物;  
(3) 将第二中间产物、质子酸和2,3-环氧丙基三烷基氯化铵进行反应,得到第三中间产物;  
(4) 在引发剂的作用下,将第三中间产物、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸进行反应,得到钻井液处理剂。本发明提供的方法通过对壳聚糖进行改性制备得到特定结构的壳聚糖衍生物。这种特定结构的壳聚糖衍生物具有较好的抑制性能、润滑性能、降滤失性能、抗盐及复合盐污染性能,可作为钻井液处理剂。

[0209] 以上所述的仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

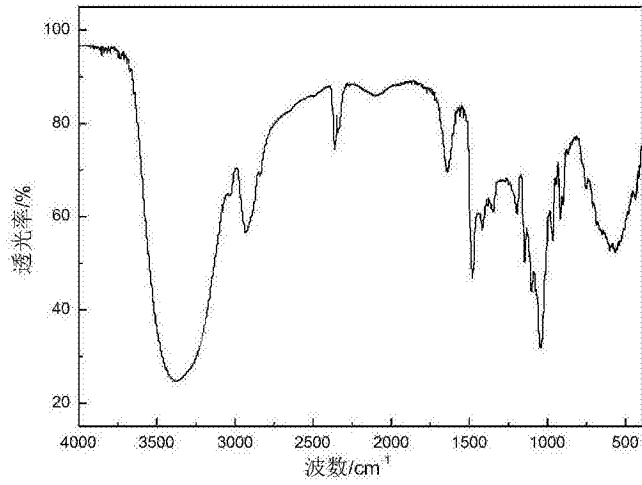


图1

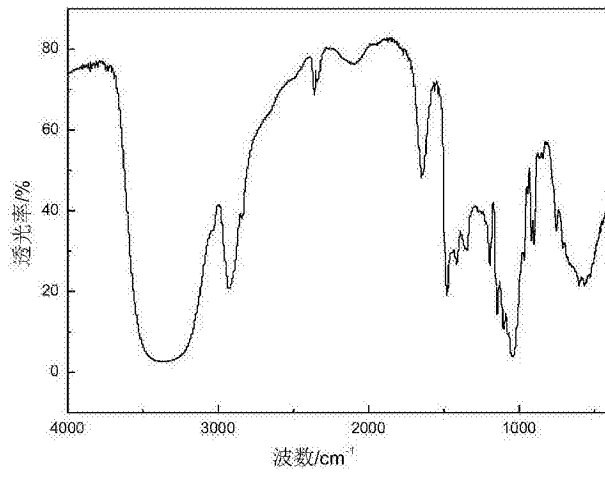


图2

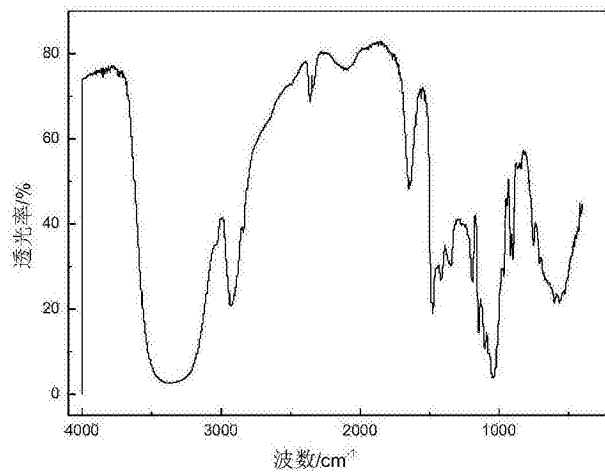


图3

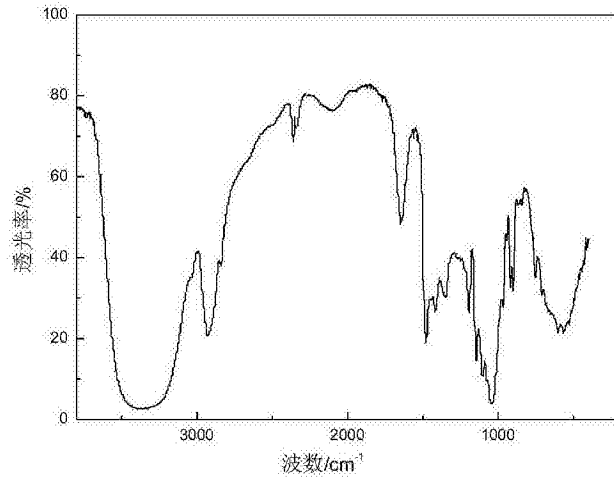


图4

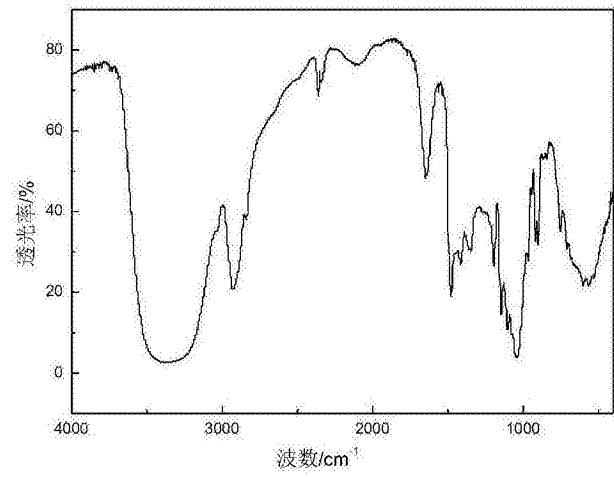


图5