

腐殖酸改性技术及其在钻井液中的应用研究

汪春林¹, 苏建国^{2,3*}, 刘生滔¹, 杨 健¹, 艾二鑫², 陈 刚²

¹陕西合信油服科技股份有限公司, 陕西 榆林

²西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心, 陕西 西安

³中国石油集团渤海钻探工程有限公司泥浆技术服务分公司, 天津

收稿日期: 2025年8月18日; 录用日期: 2025年11月13日; 发布日期: 2025年11月27日

摘 要

腐殖酸作为一种天然有机高分子化合物, 在钻井液添加剂领域展现出显著的应用价值。其分子结构中富含羧基、酚羟基等活性官能团, 赋予了腐殖酸独特的化学性质, 使其在钻井液中具有降粘、降滤失及页岩稳定等多重作用。腐殖酸作为钻井液添加剂, 不仅能够有效改善钻井液的流变性、抑制性, 还能显著降低滤失量, 提高井壁稳定性, 减少井下复杂事故的发生。此外, 腐殖酸来源广泛、价格低廉, 且具有良好的环保性能, 符合绿色钻井的发展理念。但是腐殖酸来源不同、煤化程度不同, 导致腐殖酸性能变差, 通过化学改性、生物技术等手段, 可进一步提高腐殖酸的纯度和性能稳定性, 拓展其在钻井液添加剂领域的应用范围。未来, 腐殖酸作为钻井液添加剂的研究将更加注重技术创新和产业升级, 以满足石油与天然气勘探开发领域对高性能、环保型钻井液添加剂的需求。

关键词

腐殖酸, 改性, 钻井液, 高分子材料

Research on Humic Acid Modification Technology and Its Application in Drilling Fluid

Chunlin Wang¹, Jianguo Su^{2,3*}, Shengtao Liu¹, Jian Yang¹, Erxin Ai², Gang Chen²

¹Shaanxi Hexin Oil Service Technology Co., Ltd., Yulin Shaanxi

²Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Universities of Shaanxi Province, Xi'an Shiyou University, Xi'an Shaanxi

³CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited Mud Technology Service Branch, Tianjin

*通讯作者。

文章引用: 汪春林, 苏建国, 刘生滔, 杨健, 艾二鑫, 陈刚. 腐殖酸改性技术及其在钻井液中的应用研究[J]. 石油天然气学报, 2025, 47(4): 609-619. DOI: 10.12677/jogt.2025.474068

Abstract

As a natural organic polymer compound, humic acid has shown significant application value in the field of drilling fluid additives. Its molecular structure is rich in active functional groups such as carboxyl and phenolic hydroxyl groups, which endows humic acid with unique chemical properties, so that it has multiple functions such as viscosity reduction, fluid loss reduction and shale stability in drilling fluid. As a drilling fluid additive, humic acid can not only effectively improve the rheology and inhibition of drilling fluid, but also significantly reduce the filtration loss, improve the wellbore stability and reduce the occurrence of complex downhole accidents. In addition, humic acid has a wide range of sources, low prices, and good environmental performance, which is in line with the development concept of green drilling. However, different sources of humic acid and different degrees of coalification lead to poor performance of humic acid. Through chemical modification, biotechnology and other means, the purity and performance stability of humic acid can be further improved, and its application range in the field of drilling fluid additives can be expanded. In the future, the research on humic acid as a drilling fluid additive will pay more attention to technological innovation and industrial upgrading to meet the needs of high-performance and environmentally friendly drilling fluid additives in the field of oil and gas exploration and development.

Keywords

Humic Acid, Modification, Drilling Fluid, Polymer Materials

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着钻井技术的不断提高,目前我国钻井已经到达了很大的深度,根据中国石油天然气集团有限公司公布的数据,我国陆地平均钻井深度突破了 10,000 m 的门槛[1]。然而,由于油气资源逐步枯竭,未来油气勘探开发的主要方向将是深层、复杂油气藏的勘探开发,这将推动钻井深度的提升[2]。钻井液是制约钻井深度的重要因素,在钻井过程中扮演着重要角色。它不仅可以作为润滑剂,还可以起到冷却、清洗井壁、支撑井壁、防止井壁塌陷等作用[3]。钻井液性能是保证顺利钻井的重要因素,而其耐高温性能是制约钻井深度的重要因素之一。特别是在高温地区,钻井液要经受高温高压环境的考验,如果钻井液不能很好地承受高温环境,就会导致液相变稠、失去润滑性能等问题,从而影响钻井效率[4]。因此,研发抗高温环保水基钻井液对于保障钻井质量和安全具有重要意义[5][6]。此外,传统钻井液中含有大量的有毒有害物质,对环境造成严重污染,而环保型天然高分子材料易降解,能够减少有害物质的产生,有利于推进可持续发展[7]。

在我国,仍有近 60%的油气资源尚未被充分开发,这些资源大多埋藏于深层地下,对石油钻井工艺技术提出了极高的要求,导致勘探难度大幅上升[8]。钻井的深度越深,温度越高,钻井液就越可能出现高温交联、高温减稠以及发酵等问题[9]。同时,高压环境还会导致井壁稳定性降低,造成井壁坍塌或出现钻头被埋于井下的事故。此外,若钻井液的滤失量过大且未得到有效控制,液相成分会逐渐渗入地层,导致页岩吸水膨胀,可能引发井壁坍塌,影响钻井进度和油气资源的开发效率[10]。为解决上述难题,需对钻井液

的配方进行优化升级,以增强其在高温高压环境中的稳定性表现。在此基础上,还需精准调控钻井液的滤失量,以维护井壁的稳定,进而为深层油气资源的高效开发提供坚实保障[11][12]。

目前,我国的石油供应形势也十分严峻,我国的石油资源对外依存度超 70%,天然气超 40%需要进口[13]。2024 年,天然气资源进口量较上年同比增长 9.9%,且还存在持续加深的趋势[14]。为确保国家能源安全、满足国内能源需求,积极探索、开发并有效利用非常规油气资源,如致密气藏、致密砂岩油、页岩油气储层以及高温高压油气藏等,显得尤为关键。此外,我国石油资源主要分布于渤海湾、塔里木、鄂尔多斯等八大主要盆地,这些地区的可开采储量占比超过全国总量的八成[15][16]。从地理环境分布看,我国超过七成的可采资源位于山地、丘陵及沙漠地带,而天然气可采资源则有 74%分布在浅海区域、平原以及戈壁地带,存在勘探开采难及运输成本高等问题。其中部分盆地的探明程度已经达到 50%以上,大半油气藏处于超过 3500 米的地层[17]-[19]。随着钻井深度不断增加,钻井也面临着复杂地层问题的挑战,这些因素显著增加了钻井的难度[20]。因此,提升钻井技术水平以适应这些复杂条件显得尤为关键。在此背景下,研发出适用于各种恶劣地层环境的钻井液技术,确保石油气的顺利开采。

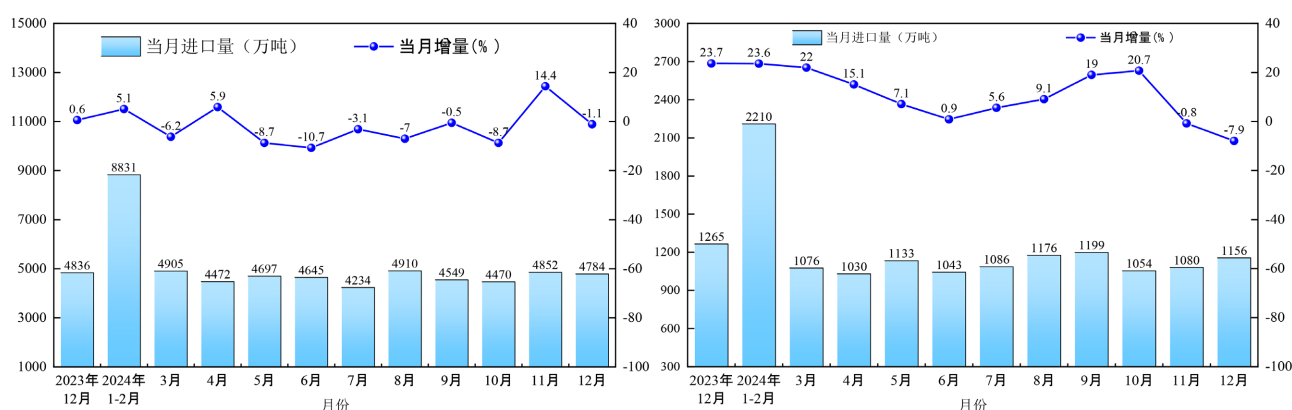


Figure 1. Monthly trend of crude oil and natural gas [13]

图 1. 原油、天然气月度走势[13]

腐殖酸作为一种储量丰富且生态友好型资源,可从褐煤等自然资源中提取,展现出广阔的应用前景与实用价值[21]。这类物质本质上属于多分散性高分子羟基羧酸聚合物体系,其化学结构呈显著的非均质性特征,由多个结构类似但分子量分布宽泛的族类组分构成,这种多相缩聚体系的复杂性使其被归类为典型的非均一缩聚物。腐殖酸分子链中分布着多种含氧活性基团,包括羧酸基、甲氧基、羟基及羰基结构,这些官能团的协同作用赋予其独特的流变调节性能和降滤失性能[22]-[25]。然而,由于产地、提取工艺的不同,导致腐殖酸的热稳定性、抗盐性和溶解性也各不相同[26][27]。相较于价格昂贵的高品质腐殖酸,低品质腐殖酸具有来源广泛、成本低廉和环境友好等优点,但也存在热稳定性和抗盐性不足、溶解性较差的缺点,通过对其进行改性,可弥补其在性能上的不足[28]。该研究探讨不同的改性方法对腐殖酸性能的优化,针对其水溶性差、抗温性不足等问题,降滤失剂的作用机理出发,通过化学改性优化分子结构,对改性腐殖酸的功能进行强化,并对其性能进行评价。

2. 腐殖酸在钻井液中的研究现状

腐殖酸是一种典型的天然高分子材料,因其独特的分子结构和丰富的活性官能团(如羧基、酚羟基和羰基等),在钻井液体系中展现出优异的降滤失、流变调节和页岩抑制性能,被广泛用作环保型钻井液添加剂[29]-[31]。

2.1. 降滤失剂

腐殖酸类降滤失剂大部分是非油溶性离子型降滤失剂, 腐殖酸与苯酚甲醛以及磺化剂等反应得到的磺化改性产物, 可以应用在很多不同类型的钻井液体系中, 同时具有较好的抗温和抗盐能力[32]。以不同比例的磺化酚醛树脂、磺化褐煤等原料反应制备降滤失剂, 进行现场应用结果表明, 被处理的钻井液有较好的降粘、防塌效果[33]。在控制聚合物的相对分子质量的同时, 在腐殖酸的分子结构上进行缩合、接枝共聚和磺化等一系列改性反应, 从而达到引入降粘、抗高温和抗盐基团的效果[34]。卿鹏程等[35]使用腐殖酸制备了高温防塌降滤失剂 KCS-53, 并进行了现场应用, 结果表明, KCS-53 单独使用时, 有很好的抗高温、抗盐能力。张群正等[36]采用腐殖酸和水溶性聚丙烯腈铵盐复聚物等反应制备了腐殖酸树脂高温、抗盐降滤失剂, 其抗高温抗盐性好, 而且不会增加流体的粘度, 能有效改善钻井液的流变性能。舒福昌等[37]采用有机胺对腐殖酸进行改性, 腐植酸与有机胺 H60B 的配比为 15:6, 反应温度为 190℃, 反应时间为 8~9 h, 合成改性腐殖酸作为油基钻井液降滤失剂, 在加量为 3%时, 150℃高温高压滤失量为 6.8 mL, 具有很好的降滤失效果, 可以抵抗 180℃高温。

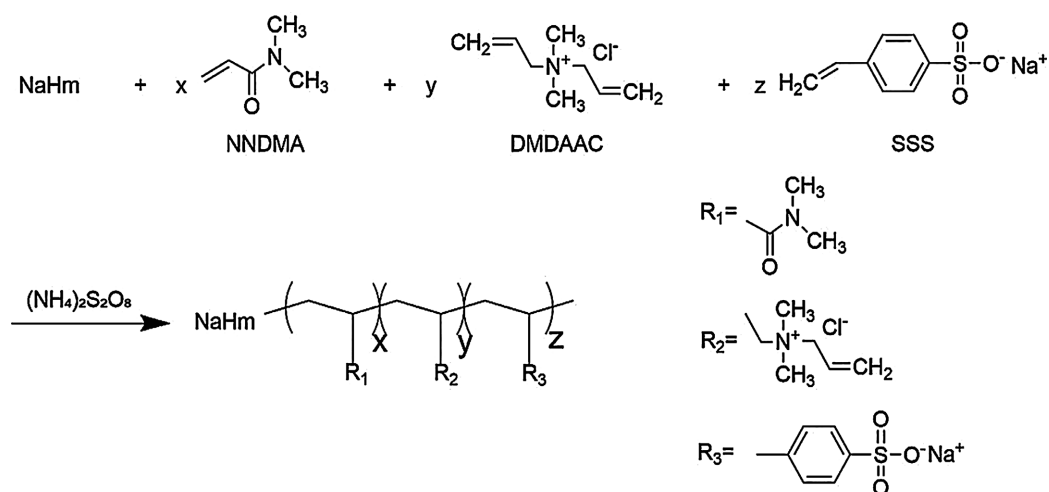


Figure 2. Schematic diagram of sodium humate copolymerization reaction[38]

图 2. 腐殖酸钠共聚反应示意图[38]

李保陆等[38]采用自由基水溶液聚合法以腐殖酸钠、N,N-二甲基丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵、对苯乙烯磺酸钠等为单体, 过硫酸铵为引发剂, 合成条件为单体质量比 2:6:2:2, 引发剂加量为 1.0%, 单体浓度 30%, 反应温度为 65℃合成了一种四元接枝共聚物的腐殖酸降滤失剂, 具有较好的抗高温、抗盐性能, 其抗温性能可达 230℃, 在高温高盐水基钻井液中具有广阔的应用前景。郝延顺[39]以腐植酸为原料制得可溶性腐植酸钠, 以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、丙烯酰胺、丙烯酸和腐植酸钠为单体, 过硫酸钾为引发剂, 合成条件为 m (2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸): m (丙烯酰胺): m (丙烯酸): m (腐植酸钠) = 3:2:1:4, 引发剂所占反应物的质量分数为 0.7%, 反应温度为 65℃, pH=7, 采用水溶液聚合法合成了的抗高温降滤失剂, 可抗温至 200℃, 在淡水基浆中的滤失量为 4.2 mL, 高温高压滤失量 5.0 mL。Jiang Xu 等[30]以腐植酸、木质素、AM、NVP、AA、APTS 为原料, 通过缩聚反应、水溶液自由基聚合反应, 制备了一种耐高温非磺化降滤失剂, 其相对分子量约为 55 万, 抗温性能可达 200℃。

2.2. 降粘剂

降粘剂可用于调节钻井液的流变性, 它是钻井液处理剂中不可缺少的一类。腐殖酸分子能够吸附在

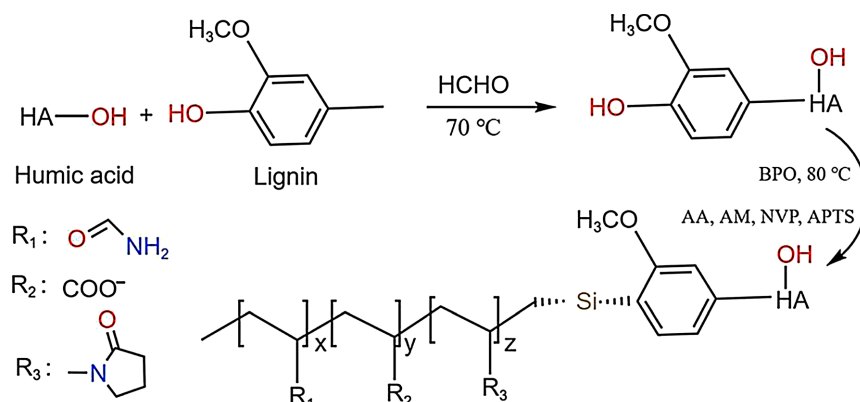


Figure 3. Synthesis route of modified humic acid

图 3. 改性腐殖酸合成路线[30]

钻井液中的粘土颗粒表面, 改变粘土颗粒的表面电性, 增强颗粒之间的静电斥力, 从而提高粘土颗粒的分散性, 减少颗粒聚集, 降低钻井液的粘度。同时, 腐殖酸分子结构中的芳香族环和脂肪族侧链使其具有一定的空间位阻效应, 吸附后的腐殖酸分子在粘土颗粒表面形成一层“保护膜”, 阻碍其他颗粒靠近, 进一步减少颗粒之间的相互作用力, 降低粘度。因为磺化褐煤类降粘剂及含铬的降粘剂会污染环境, 故而迫切需要研发一种能够具有相同降粘效果又不会对环境造成严重污染的新型降粘剂[40]。由褐煤改性的无铬抗高温降粘剂 SMCT, 具有不起泡、无酸性、使用方便等优点, 其成本低且不污染环境[41]。苏长明等[42]开发出的 XG-1 降粘剂有较好的抗高温抗盐性能, 即使是在 pH 值较低的高温条件下, 降滤失效果也比铁铬木质素磺酸盐类产品好, 且无毒性, 对环境没有污染。纸浆废液、褐煤等按一定比例、一定温度反应得到粉末状降粘剂, 此降粘剂有如下优点: 原料来源丰富、无毒无污染、抗盐抗钙抗高温, 且降粘效果良好[43][44]。张亚等[45]以木质素、腐殖酸与水溶性多功能聚合物单体为原料, BPO 为引发剂, 合成了一种抗高温非磺化降粘剂 JN-1, 其分子量约为 $8.42 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 抗温可达 300°C 且在盐水基浆和淡水基浆有较好的降粘作用。孟繁奇[46]以腐植酸和聚丙烯腈为主要原料, 以乙酸锌和尿素为复合交联剂, 接枝共聚制备出了一种较好的抗温、抗盐性的新型腐植酸接枝聚合物降粘剂。赵泽[47]以腐殖酸为原料, 以有机胺为改性剂, 对其进行亲油改性, 制备出一种抗高温改性腐殖酸材料 FLA180, 实验表明, FLA180 抗温达到 180°C , 且具有良好的降滤失特性, 还兼具一定的降粘性能。

2.3. 页岩抑制剂

腐殖酸分子中含有大量含氧官能团, 如羧基、酚羟基、醇羟基等, 使其具有较强的表面活性。在钻井液体系中, 腐殖酸分子可通过范德华力等物理作用吸附在页岩颗粒表面, 形成一层保护膜, 阻止水分子与页岩颗粒直接接触, 抑制页岩水化膨胀。同时, 其含氧官能团能与页岩颗粒表面的金属离子(如铝离子、铁离子等)发生化学反应, 形成化学键, 实现化学吸附, 比物理吸附更牢固, 能更有效固定在页岩颗粒表面, 增强抑制效果。腐殖酸是一种高分子化合物, 无定型, 内有芳香环结构。常规的腐殖酸主要应用于页岩抑制, 它在大自然中储量丰富, 存在于煤炭、泥炭、土壤以及风化煤之中。利用氯硅烷改性的腐殖酸制作的抑制剂有很好的分散作用和稳定性, 可以抑制页岩膨胀[44]。刘子龙等[48]用褐煤、有机硅树脂等在一定温度下反应, 得到了有机硅腐殖酸钾 GKHM, 结果表明, 有机硅腐殖酸盐有一定的降粘切、降滤失作用, 并具有一定的抑制效果, 能有效地改善钻井液的造壁性和耐温性, 聚合物-有机硅腐殖酸钻井液具有较好的稳定性和抗温性, 维护处理周期长, 不易发酵变质, 与聚合物有较好的配伍性。郝庆喜[49]以褐煤、有机硅为主要原料, 加入稳定剂、磺化剂等, 在强碱性条件下反应, 制得了 GX-1 硅降

粘剂。GX-1 热稳定性好、抗温达 150℃ 以上,有良好的抑制页岩膨胀、分散效果,1% GX-1 水溶液的膨胀率降低 20%,此类产品无毒、无污染、配伍性好,成本低,同时也具有良好的抗盐污染能力。史俊等[50]以腐殖酸和硅化剂为主要原料,得到了硅化腐殖酸钠 GFN-1,该类产品滤失小,具有良好的耐温性、热稳定性,抑制页岩分散的性能优良。

3. 腐殖酸的改性研究

并非所有腐殖酸产品都具备如此卓越的性能,腐殖酸往往由于原料来源的多样性、提取工艺的局限性或是天然条件的制约,导致其活性官能团含量偏低,杂质含量较高,整体稳定性欠佳,功能性能也相对较弱。与高品质腐殖酸相比,低品质腐殖酸中往往混杂着更多杂质,灰分含量显著增加,而总腐殖酸含量相对较低。其分子结构更为松散,聚合度不高,分子量分布以小分子链段为主,这些特点共同导致了低品质腐殖酸的水溶性较差,难以直接满足某些特定应用的需求。为了改善低品质腐殖酸的这些不足,科研人员通常需要通过化学改性手段,如引入磺酸基、羧基等亲水性基团,来增强其水溶性,提升其应用性能。然而,即便经过改性,低品质腐殖酸在作为钻井液添加剂使用时,其耐温性能仍存在一定局限。因此,为了充分发挥低品质腐殖酸在钻井液中的潜力,需要对其进行更为深入的改性研究,通过优化改性工艺、引入更高效的耐温基团等手段,以增强其在高温环境下的稳定性,从而拓宽其应用范围,提升其在钻井工程中的实用价值。

3.1. 腐殖酸的活化研究

腐殖酸作为降滤失剂和降粘剂,通常只能用于淡水钻井液中,或者是含盐量较低的钻井液中,为了使腐殖酸类产品可以得到更为广泛的应用,对其进行活化改性研究,提高腐殖酸类处理剂的整体性能[51][52]。在对腐殖酸进行改性之前,需要通过各种活化方法增加含氧官能团含量,将大分子的棕黑腐殖酸转化为活性更高的黄腐酸,增强腐殖酸的析出性。活化方法通常分为物理活化法、化学活化法和生物活化法,如表 1。贺文强团队等[53]研究指出,机械粉碎技术作为一种提升腐殖酸中黄腐酸组分比例的有效方法,其核心机理在于利用机械装置产生的粉碎效应与强烈振动作用,在实现原料煤物理破碎的同时,诱发其内部结构的轻度氧化性降解反应。这一过程中,腐殖酸分子内较弱的化学键以及烷基侧链发生断裂,进而导致腐殖酸的相对分子质量降低,黄腐酸占比上升,并伴随着生物活性的增强。在技术装备层面,然而,值得注意的是,尽管这种高强度活化方法效果显著,但其运行成本高昂,操作流程复杂,且产率相对较低,这些因素限制了其在工业规模生产中的直接应用。因此,在当前的工业生产实践中,通常将粉碎或研磨步骤作为腐殖酸预处理的首选方法[54]。这种非热效应的活化方式,不仅操作简便,且对环境友好。不过目前关于物理活化相关研究仍停留在实验室阶段,并未投入实际应用。

在化学活化技术体系中,碱活化与氧化活化是两种重要的处理手段。碱活化过程主要依赖于碱性溶液,如氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液,或是氨水溶液,这些碱性物质能够与腐殖酸分子中的酸性官能团发生化学反应,并促使部分脂肪链发生水解作用。经过碱活化处理后,可生成水溶性更佳、生物活性显著增强的腐殖酸盐类物质,如腐殖酸钠、腐殖酸钾以及腐殖酸铵,这些产物在农业、环保等领域具有广泛应用前景[55]。另一方面,氧化活化技术则通过引入氧化剂对原料煤进行深度氧化降解处理。在此过程中,氧化剂能够断裂煤中腐殖酸的大分子结构,促进腐殖酸分子链的断裂与重组,进而增加煤中腐殖酸及活性官能团的含量[56]。这一处理方式有助于提升低级别煤的利用价值,使其在能源转化、材料制备等领域发挥更大作用。

在腐殖酸的活化技术路径中,通过向腐殖酸原料体系中引入特定功能菌种,借助微生物的代谢活动对原料煤进行生物降解,同时将其代谢过程中产生的活性物质引入腐殖酸结构中,从而有效提升腐殖酸

的含量与功能特性。此方法因具备环境友好、反应条件温和以及产物具有高生化活性等显著优势，与当前绿色发展的时代需求及现代农业可持续发展的战略导向高度契合[57]。在生物活化过程中，可利用的菌种类型多样，主要包括放线菌、细菌、真菌以及由多种菌种组成的混合菌群等。不同菌种因其独特的代谢途径与降解能力，在腐殖酸活化过程中发挥着不同作用。例如，李非杨[58]通过采用不同菌种对液化风化煤进行生物处理，成功制备出腐殖酸，并深入探讨了微生物液化工艺的优化策略。王凤娇等[59]的研究进一步证实，施用经微生物活化处理的腐殖酸能够显著促进植物的生长发育，提高作物的产量与品质。马静等[60]在对比物理活化、化学活化与生物活化三种腐殖酸活化方式时指出，生物活化技术虽然具有成本低廉、环保高效等优势，但也存在处理周期较长、反应效率相对较低等不足。腐殖酸活化的核心目标在于提升原料煤的品质以及腐殖酸的产率，然而，传统的生物活化方法在显著提高腐殖酸整体水溶性及抗絮凝性方面仍面临挑战[61]。因此，针对更高标准的应用需求，需通过化学修饰、物理改性等手段，赋予腐殖酸更优异的性能，以满足其在农业、环保、能源等领域的多元化应用需求。

Table 1. Comparison of activation methods of humic acid
表 1. 腐殖酸活化方法对比

活化方法	核心机理	优势	局限性	应用现状	
物理活化法	机械粉碎	利用机械力破坏分子键，诱发轻度氧化降解，降低分子量	操作简单 不引入化学污染	能耗高产率低(约30%~40%) 黄腐酸转化率有限(15%~25%)	工业预处理主流方法 专利装置可实现精细控制
	超声波处理	空化效应加速分子解离	常温操作 提取效率提升 20%~35%	设备成本高 规模化困难	实验室阶段 尚未工业化
化学活化法	碱活化	NaOH/KOH 水解脂肪链，中和酸性基团	产物水溶性好(溶解度 > 90%) 反应快(2~4 h)	pH 调节复杂	工业化成熟
	氧化活化	HNO ₃ /H ₂ O ₂ 断裂大分子结构	官能团增量显著(COOH↑ 40%~60%) 适合低阶煤	副产物污染 温度控制严格(60±5℃)	需配套环保设施
生物活化法	微生物降解	菌种代谢产生酶分解煤基质	环境友好 产物生物活性高	周期长 菌种稳定性差	农业领域示范应用

3.2. 腐殖酸的化学改性研究

3.2.1. 接枝共聚

腐殖酸与丙烯酰胺等单体聚合，延长分子链并增加吸附位点，增强其耐温性和抗盐性，提升降滤失性能，例如 HA-AMPS 共聚物：在 200℃ 下仍能维持良好的降滤失性能；腐殖酸与丙烯酸酯合成的共聚物有着较好的抗温性能，适用于高盐度钻井液体系。在腐殖酸降滤失剂的早期研发与应用中，磺化褐煤作为代表性产品，展现出了一定的抗温性能，其耐温上限可达 200℃，但在耐盐性能及降滤失效能方面存在明显短板。为克服这些局限，当前研究多聚焦于通过与树脂或烯类单体进行共聚反应，对磺化褐煤类降滤失剂进行结构改性与性能优化[62]。魏艳[63]的研究团队创新性地采用接枝共聚技术，将丙烯酰胺(AM)、N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAM)及磺化剂(JSJ)等活性单体引入腐殖酸分子骨架中，成功制备出一种新型改性腐殖酸降滤失剂——CPHA。实验结果表明，该降滤失剂在 200℃ 高温条件下老化 72 h 后，其性能仍能保持稳定，且在含盐量高达 15% 的盐水体系中展现出良好的适用性(如图 1~4)。通过引入丙烯酰胺(AM)以及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)等具有特定功能的处理剂，与腐殖酸进行接枝共聚反应，成功地在腐殖酸分子中引入了对盐不敏感的磺酸基团。这一结构改造不仅显著提升了降滤失剂的降滤失效能，

还赋予了其一定的抗盐能力。实验对比显示, 改性后的腐殖酸降滤失剂在降滤失效果上优于传统的丙烯酸多元共聚物降滤失剂[64]。

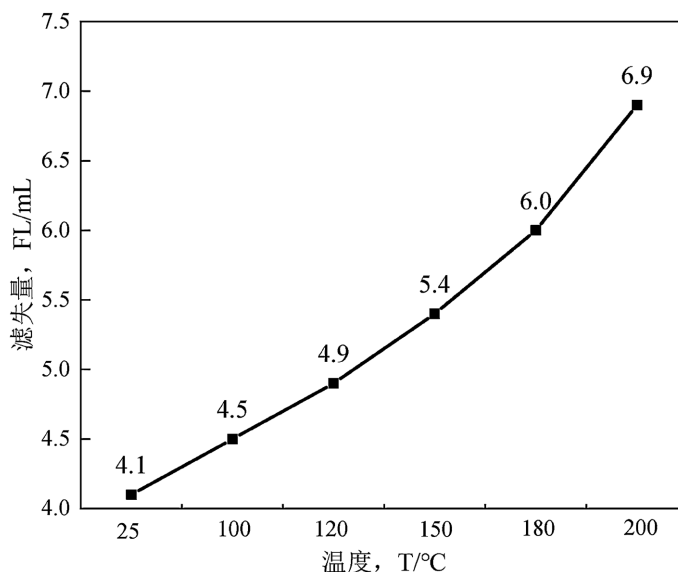


Figure 4. The variation trend of CPHA filter loss reduction performance with temperature

图 4. CPHA 降滤失性能随温度的变化趋势

3.2.2. 磺化改性

引入-SO₃H 基团增强水溶性和抗盐性, 使适用温度提升至 180℃~200℃, 例如磺化褐煤树脂(SMC): 广泛应用于淡水及低盐度钻井液体系; 磺化腐植酸钾(KHM)在高钙镁离子环境中仍能保持稳定。磺化腐植酸产物与磺化改性酚醛树脂缩合物构成了一类具备耐盐与抗盐性能的钻井液添加剂, 形态为黑褐色细粉, 展现出良好的水溶性, 并且其水溶液略显碱性。在水基钻井液体系中, 这类添加剂作为降滤失剂不仅表现出抗盐与耐高温的特性, 还兼具防塌和降低粘度的功能。它们特别适用于高温深井作业环境, 作为钻井液体系的关键组成部分, 被视为不可或缺的高温稳定性添加剂之一[65]。对腐殖酸进行磺化改性, 使其具有较好的分散性能和降粘性, 磺化腐植酸的分子链结构富含羧基与磺酸基团, 这些官能团因粘土颗粒表面的正电性而得以牢固吸附于其表面。同时, 分子中的烷基长链充分展开, 围绕粘土颗粒形成具有屏蔽和水化作用的溶剂化层。酰胺基团凭借氢键作用, 能够吸附大量水分, 进而在粘土颗粒表层构建一层有助于颗粒分散的致密水化吸附膜。在非极性介质条件下, 大分子构造并不会在粘土颗粒周边积聚, 而是展现出均匀分布的特性, 这一行为显著削弱了颗粒的空间扩展性能, 进行封堵, 从而有效地减少了滤液的流失量。磺化腐植酸分子中还包含众多非极性基团, 这些基团通过桥联作用与粘土颗粒相结合, 在钻井液中形成空间网状或层状结构, 这种结构增加了流动阻力, 有效阻止粘土颗粒的聚结, 进一步降低滤失量。

3.2.3. 其他改性反应

刘雨晴等[66]由磺化腐植酸钠、甲醛、苯酚、水解聚丙烯腈钠以及阳离子丙烯酰胺等化学物质经由特定反应合成了 CHSP-1 型防塌降滤失剂。张林森等[67]开发的 FD-1 多元共聚腐植酸降滤失剂, 其具备耐温、抗盐及抗钙性能。刘盈等[68]研究出的 CAP 抗高温阳离子降滤失剂, 是通过磺化褐煤、水解聚丙烯腈、二乙基二烯丙基氯化铵、尿素、甲醛及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸等多种化学物质反应制得。王小石等[69]的 RSTF 高温抗盐降滤失剂, 是腐植酸与至少两种乙烯基单体通过接枝共聚反应合成的产物。郭

金爱[70]的 MFC 抗温降滤失剂, 是磺化褐煤与膨化淀粉及水解聚丙烯腈经由接枝化学反应制备而成。相比合成聚合物类处理剂, 改性腐殖酸具有原料可再生、生物降解性强及成本低廉等优势, 符合当前绿色钻井技术的发展趋势, 在页岩气、致密油等复杂储层开发中具有广阔的应用前景。

4. 前景及展望

低品质腐殖酸作为一种天然有机材料, 广泛存在于土壤、泥炭、褐煤和风化煤中, 其含有丰富的羧基、酚羟基、醇羟基等多种活性官能团, 具有良好的亲水性、吸附能力、络合能力以及抗温抗盐性能。腐殖酸作为钻井液降滤失剂, 其具有良好的降滤失性能, 能够在井壁形成一层致密的滤饼, 有效阻止钻井液中的固相和液相侵入地层, 保护油气层。但是当前腐殖酸存在纯度不高、分子结构复杂致性能不稳定等问题, 通过改性处理, 如磺化、接枝共聚、酰胺化和卤化等化学改性以及生物技术等手段对其进行改性处理, 引入特定官能团增强性能, 利用纳米技术制备纳米材料提升分散性和作用效果。此外, 开展腐殖酸与其他添加剂的复配研究, 发挥协同效应优化钻井液性能。同时, 腐殖酸原料来源丰富, 价格相对低廉, 与一些合成的高分子钻井液添加剂相比, 具有明显的成本优势以及较强的市场竞争力。使用腐殖酸作为钻井液添加剂, 可以在保证钻井液性能的前提下, 有效降低钻井液的材料成本。此外, 腐殖酸的应用还可以减少因井下复杂事故导致的非生产时间, 进一步降低钻井综合成本。未来, 随着全球能源需求增长, 石油与天然气勘探开发力度加大, 对高性能、环保型钻井液添加剂的需求将不断增加, 腐殖酸凭借自身优势有望在市场中占据重要地位。然而, 其发展也面临挑战, 如技术标准不完善、市场认知度不高等。要推动腐殖酸在钻井液添加剂领域健康发展, 需政府、企业和科研机构协同合作。政府应加强政策引导, 制定技术标准和规范; 企业要加大研发投入, 提高产品质量与技术水平, 加强市场推广; 科研机构则需深入开展基础与应用研究, 为产业发展提供技术支撑。相信在各方努力下, 腐殖酸将成为钻井液添加剂领域的重要力量, 为石油天然气勘探开发事业贡献力量。

参考文献

- [1] Murtaza, M., Allowaim, M.A., Syed, N.A., *et al.* (2025) Effectiveness of Chloride Salts in Shale Swelling Inhibition: An Assessment of Its Impact on Drilling Fluid Performance. *Arabian Journal for Science and Engineering*, **50**, 10051-10064. <https://doi.org/10.1007/s13369-024-09857-y>
- [2] Mobeen, M., Alarifi, S.A., Kamal, M.S., *et al.* (2021) Experimental Investigation of the Rheological Behavior of an Oil-Based Drilling Fluid with Rheology Modifier and Oil Wetter Additives. *Molecules*, **26**, 4877-4877. <https://doi.org/10.3390/molecules26164877>
- [3] Ahmed, H.M., Kamal, M.S. and Al-Harthi, M. (2019) Polymeric and Low Molecular Weight Shale Inhibitors: A Review. *Fuel*, **251**, 187-217. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.038>
- [4] Li, Z., Lin, L., Luo, Y., *et al.* (2025) Silane-Modified Hydroxyethyl Cellulose/Lithium Magnesium Silicate Composite as a Rheology Modifier for Temperature and Salt Resistance. *Geoenergy Science and Engineering*, **247**, 213-274. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2025.213724>
- [5] 汪海阁, 黄洪春, 纪国栋, 等. 中国石油深井、超深井和水平井钻完井技术进展与挑战[J]. 中国石油勘探, 2023, 28(3): 1-11.
- [6] 李世昌, 王永全, 张凯. 多段高压油气地层的热矿水钻采工艺研究[J]. 西部探矿工程, 2023, 35(4): 31-34.
- [7] 刘朝劲. 环保钻井液技术现状及发展趋势[J]. 化工管理, 2017, 27(1): 139.
- [8] Pang, S., Xuan, Y., Zhu, L., *et al.* (2025) Zwitterionic Polymer Grafted Nano-SiO₂ as Fluid Loss Agent for High Temperature Water-Based Drilling Fluids. *Journal of Molecular Liquids*, **417**, 126-542. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126542>
- [9] Yan, Y., Xue, Z., Wu, L., *et al.* (2025) Synthesis and Application of a Temperature Sensitive Poly (Acrylamide-Co-N-Isopropylacrylamide-Co-Sodium P-Styrene Sulfonate) as a New Water-Based Drilling Fluid Plugging Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, **142**, 56-73. <https://doi.org/10.1002/app.56733>
- [10] Wang, S., Li, Z.J., Chen, Q., *et al.* (2021) Rectorite Drilling Fluid: High-Temperature Resistance for Geothermal

- Applications. *Geothermics*, **96**, Article 102196. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2021.102196>
- [11] 韩秀贞, 韩子轩, 王显光. 油基钻井液低凝点主乳化剂的研究与应用[J]. 应用化工, 2025, 54(4): 867-870+876.
- [12] 王中华. 国内钻井液研究应用现状、存在问题与发展建议[J]. 钻井液与完井液, 2025, 42(4): 425-441.
- [13] 王永中, 钱胜存. 国际大宗商品价格波动对中国 PPI 和 CPI 的影响研究——基于 TVP-VAR 模型的分析[J]. 价格理论与实践, 2025, 1(1): 1-8.
- [14] 霍雨佳, 赵鑫, 王军霞, 等. 全球天然气贸易发展特征及我国消费潜力预测[J]. 商场现代化, 2025, 40(7): 91-94.
- [15] Zhang, G., Qu, H., Chen, G., *et al.* (2019) Giant Discoveries of Oil and Gas Fields in Global Deepwaters in the Past 40 Years and the Prospect of Exploration. *Journal of Natural Gas Geoscience*, **4**, 1-28. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2019.03.002>
- [16] 任成, 李虹潘, 梁涛. 石油地质类型对石油勘探的作用探析[J]. 石化技术, 2024, 31(11): 259-261.
- [17] 王永臻, 杨丽丽, 门相勇, 等. 我国能源行业高质量发展面临的挑战与对策[J]. 中国矿业, 2025, 34(1): 70-78.
- [18] 何润民, 贺志明, 辜穗, 等. 天然气资源开发利用共建共享机制[J]. 天然气工业, 2025, 45(2): 14-20.
- [19] 谢克昌. 新型能源体系发展思考与建议[J]. 中国工程科学, 2024, 26(4): 1-8.
- [20] 黄熠. 南海高温高压勘探钻井技术现状及展望[J]. 石油钻采工艺, 2016, 38(6): 737-745.
- [21] Li, L., Yuan, X.B., Ma, C., *et al.* (2014) Study on the Effect of Humic Acid Acetamide on the Rheological Properties of Gas-to-Liquid Based Drilling Fluids. *Applied Mechanics and Materials*, **641**, 447-450. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.641-642.447>
- [22] 邢展, 戎晓坤. 影响水溶肥料中腐殖酸检测结果的因素分析[J]. 品牌与标准化, 2025, 2(5): 67-69.
- [23] 谢俊彪, 尚蕴果, 朱明娟, 等. 不同类型腐殖酸肥料对土壤养分供应与种子萌发的影响机制[J]. 种子科技, 2025, 43(4): 195-197.
- [24] Mu, D., Yang, H., Gao, W., *et al.* (2025) Nuclear Magnetic Resonance Revealed the Structural Unit Difference and Polymerization Process of Pre-Humic Acid from Different Organic Waste Sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, **304**, 140-457. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.140457>
- [25] 王小豪. 腐殖酸的应用化学研究[J]. 化工管理, 2019, 2(26): 14-15.
- [26] 赵奇丰, 杨悦, 邱欣悦, 等. 腐植酸: 结构性质、来源、制备与应用研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(8): 1437-1454.
- [27] 邱欣悦, 杨悦, 檀晶, 等. 腐殖酸盐及其改性产品在油气钻井液中的应用[J]. 腐殖酸, 2023, 12(4): 7-14.
- [28] Sharma, G., Tandon, A. and Guria, C. (2025) An Improved Model for Static Filtration of Water-Based Drilling Fluids and Determination of Mud Cake Properties. *Fuel*, **39**, 134-882. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.134882>
- [29] Zhang, S., Qiu, Z., Huang, W., *et al.* (2013) Characterization of a Novel Aluminum-Based Shale Stabilizer. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **10**, 36-40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.02.008>
- [30] Xu, J., You, F. and Zhou, S. (2022) Study of a High-Temperature and High-Density Water-Based Drilling Fluid System Based on Non-Sulfonated Plant Polymers. *Polymers*, **14**, 33-44. <https://doi.org/10.3390/polym14204433>
- [31] Ma, C., Li, L., Wang, G., *et al.* (2014) Synthesis and Characterization of Substituted-Ammonium Humic Acid Fluid Loss Additive for Oil-Based Drilling Fluids. *Advanced Materials Research*, **31**, 623-626. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1004-1005.623>
- [32] 袁玥辉, 屈沉治, 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.
- [33] 张敬畅, 范国辉, 曹维良. 新型磺化腐殖酸钻井液添加剂的研究[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(5): 1-5.
- [34] Liu, F., Sun, J., Huang, X., *et al.* (2023) Development of a Low-Molecular-Weight Filtrate Reducer with High-Temperature Resistance for Drilling Fluid Gel System. *Gels*, **9**, 125-136. <https://doi.org/10.3390/gels9100805>
- [35] 卿鹏程, 刘福霞, 彭云涛, 等. 高温抗盐防塌降滤失剂 KCS-53 的研究[J]. 石油钻探技术, 2004, 2(1): 38-39.
- [36] 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.
- [37] 舒福昌, 史茂勇, 向兴金. 改性腐植酸合成油基钻井液降滤失剂研究[J]. 应用化工, 2008, 39(9): 1067-1069.
- [38] 李保陆, 白杨, 王瑞芳, 等. 抗高温抗盐水基降滤失剂的合成与性能评价[J]. 广东化工, 2024, 51(5): 9-13.
- [39] 郝延顺, 杨决算, 邓茜珊, 等. NaHm/AMPS/AM/AA 接枝共聚物降滤失剂的合成[J]. 腐植酸, 2015, 41(15): 12-13.
- [40] 王永. 腐殖酸分子结构对钻井用泥浆处理剂性能的影响[J]. 河南化工, 2005, 1(7): 20-21.

- [41] 张乔良, 张贵才, 葛际江. 腐殖酸在油田中的应用[J]. 钻井液与完井液, 2004, 2(3): 55-57+67-68.
- [42] 苏长明, 马爱华. 新型泥浆稀释剂 XG-1 的研制与应用[J]. 油田化学, 1992, 1(3): 195-201.
- [43] Igwilo, K.C., Okoro, E.E., Agwu, O., Onedibe, C., Ibeneme, S.I. and Okoli, N. (2019) Experimental Analysis of *Persea americana* as Filtration Loss Control Additive for Non-Aqueous Drilling Fluid. *International Journal of Engineering Research in Africa*, **44**, 8-21. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jera.44.8>
- [44] 张金东. 石油钻井液中腐殖酸的应用分析[J]. 石化技术, 2017, 24(8): 77-78.
- [45] 张亚, 董艺凡. 抗高温非磺化降黏剂的研制与性能评价[J]. 化学工程师, 2023, 37(12): 64-67.
- [46] 孟繁奇, 薛伟, 张志磊, 等. 水基钻井液用无铬降粘剂腐植酸接枝聚丙烯腈的制备及其降粘特性[J]. 工业技术创新, 2015, 2(3): 359-365.
- [47] 赵泽. 油基钻井液用腐殖酸类降滤失剂的研制与性能评价[J]. 应用化工, 2014, 43(7): 1189-1195.
- [48] 刘子龙, 万正喜. 聚合物-有机硅腐植酸钻井液应用研究[J]. 油田化学, 1990, 7(3): 211-215.
- [49] 郝庆喜. 钻井液用 GX-1 硅稀释剂的作用机理及应用[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程), 1994, 1(6): 34-38.
- [50] 史俊, 李谦定, 王涛. 硅化腐植酸钠 GFN-1 的研制[J]. 石油钻采工艺, 2007, 29(3): 75-77.
- [51] 李俊, 王宗宝, 韩晓琳, 等. 合成基钻井液在油田钻井的应用进展[J]. 山西化工, 2024, 44(4): 36-41.
- [52] 张雁, 屈沅治, 张志磊, 等. 超高温水基钻井液技术研究现状及发展方向[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 540-547.
- [53] 贺文强, 李斌, 宋剑峰. 矿物源腐植酸的活化[J]. 磷肥与复肥, 2017, 32(1): 19-21.
- [54] 蒋晨义, 吕振娥, 蔡泽宇. 腐植酸活化改性技术在肥料生产中的应用研究[J]. 陕西农业科学, 2014, 60(6): 50-52+55.
- [55] 孙彬, 刘子静, 冯莉杰, 等. 矿物源腐植酸的活化及改性研究进展[J]. 肥料与健康, 2023, 50(3): 1-4+12.
- [56] 张殿凯, 李艳红, 王苗, 等. 氧化法提取褐煤腐植酸的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(10): 2851-2855+2860.
- [57] 衡曦彤, 程娟, 何环, 等. 微生物降解煤产腐植酸及应用研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(6): 88-95.
- [58] 李非杨. 风化煤的微生物液化工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [59] 王凤娇, 郭新送, 祝丽香, 等. 腐植酸与微生物菌剂对丹参幼苗生长的影响[J]. 山东农业科学, 2021, 53(11): 70-74.
- [60] 马静, 高杰, 王改玲. 生物活化条件对风化煤腐植酸含量的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2016, 36(9): 664-667.
- [61] 张艳玲, 高建仁, 邢士玉, 等. 褐煤腐植酸氧化改性后的抗硬水性能研究[J]. 山东化工, 2017, 46(18): 4-6.
- [62] 王中华. 钻井液用改性腐殖酸类处理剂研究与应用[J]. 油田化学, 2008, 25(4): 381-385.
- [63] 魏艳. 腐植酸的化学改性及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安石油大学, 2013.
- [64] Li, A., Zhang, J. and Wang, A. (2007) Preparation and Slow-Release Property of a Poly(Acrylic Acid)/Attapulgite/Sodium Humate Superabsorbent Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 37-45. <https://doi.org/10.1002/app.23901>
- [65] Rodrigues, R.K., Martins, S.D.F.C., Naccache, M.F. and de Souza Mendes, P.R. (2020) Rheological Modifiers in Drilling Fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **286**, Article 104397. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2020.104397>
- [66] 刘雨晴, 孙金声, 王书琪, 等. 抗高温抗盐阳离子降滤失剂 CHSP-I 的合成及其应用[J]. 油田化学, 1996(1): 21-24.
- [67] 张林森, 陈晓玺, 胡彩珍. 多元共聚褐煤腐植酸(FD-1)室内评价[J]. 钻井液与完井液, 1997, 1(6): 18-19.
- [68] 刘盈, 刘雨晴. 新型阳离子抗高温降滤失剂 CAP 的研制与室内评价[J]. 油田化学, 1996, 3(4): 7-11.
- [69] 王小石, 唐仕忠, 刘传禄. 新型高温抗盐降滤失剂 RSTF 的研究[J]. 钻井液与完井液, 1997, 6(2): 28-30.
- [70] 郭金爱. 抗温抗盐降滤失剂 MFC 的合成与使用条件[J]. 油田化学, 1996, 5(2): 74-76+93.