

引用本文: 李强, 李超, 任亮亮, 耿铁, 王苏南, 胡正文, 张瑞. 抗232 °C高温复合改性有机土的制备及性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 496-502.

Citation: LI Qiang, LI Chao, REN Liang-liang, GENG Tie, WANG Su-nan, HU Zheng-wen, ZHANG Rui. Preparation and Properties of Composite Modified Organic Montmorillonite Resistant to 232 °C High Temperature [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 496-502.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0496-07

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025060496

抗232 °C高温复合改性有机土的制备及性能研究*

李强¹, 李超², 任亮亮², 耿铁², 王苏南², 胡正文^{3**}, 张瑞³

(¹中海油服油田化学事业部湛江作业公司, 湛江 524000; ²中海油田服务股份有限公司油田化学事业部, 燕郊 065201; ³西南石油大学, 成都 610500)

摘要: 有机土作为油基钻井液的关键处理剂, 存在在白油相中成胶率低和抗高温性能较差等问题。文章使用十八烷基三甲基氯化铵 (OTAC) 和自制改性剂HYG对蒙脱土进行复合改性, 以提高有机土的成胶率与高温稳定性。通过IR、XRD、TG和XPS等手段对制备的有机土进行表征, 结果表明其结构符合预期。对有机土进行成胶率和流变性能测试, 结果表明该有机土具有100%成胶率和良好的流变控制性能。将该有机土应用于油基钻井液体系并开展系统性能评价, 实验结果表明, 该体系具有良好的流变性能、沉降稳定性、乳化稳定性和降滤失性能; 232 °C下老化16 h后, 体系沉降稳定性良好, 高温高压滤失量约为6 mL。

关键词: 油基钻井液, 抗高温, 有机土, 成胶率

中图分类号: TE254 **文献标志码:** A

1 前言

随着能源需求的增加和钻井技术的发展, 深井与超深井的开采日益受到关注, 对钻井液性能的要求也随之提高。油基钻井液凭借耐污染、抗高温、强抑制性和良好的润滑性等热点广泛应用于高温复杂井的钻井开发^[1]。有机土作为油基钻井液体系中的核心处理剂, 承担着流变控制和沉降稳定性控制的双重作用, 是保障钻井液体系性能的关键^[2]。

有机土在油基钻井液中调节流变性能, 主要通过油相中形成网络架桥结构, 这与蒙脱土在水中形成的“卡片房子”结构类似^[3]。但蒙脱土本身为带电的片层结构, 片层与层间均带有电荷, 具有较强的亲水性, 与油相的相容性极差。未经改性的蒙脱土在油相中易聚集, 无

法形成三维网络结构, 难以为油基钻井液体系提供切力, 因此需对蒙脱土进行有机化改性, 提升其片层与油相的相容性, 使其更易在油相中分散。基于这一特点, 有机土的改性研究成为行业关注的重点^[4-8]。目前, 油基钻井液用有机土的改性主要采用长碳链季铵盐对蒙脱土进行改性, 改性后的有机土在柴油基钻井液体系中虽具有良好的成胶率, 但在白油基体系中成胶率较差^[9-10], 需加入极性小分子溶剂作为激发剂; 同时, 现有有机土在高温下易出现改性剂解吸附现象, 导致其性能衰减。

本文采用十八烷基三甲基氯化铵 (OTAC) 和自制改性剂HYG对蒙脱土进行复合改性, 使二者进入蒙脱土层间并附着于表面, 在保证有机土成胶率的同时提升抗温性能, 最终构建一套兼具乳化稳定性、沉降稳定性和滤失性能的高

* 收稿日期: 2025-06-09

基金项目: 中海油田服务股份有限公司项目 (项目号 YHB24YF002)。

作者简介: 李强 (1991—), 本科, 工程师, 从事钻井液技术管理工作。

**通信作者: 胡正文, E-mail: 6638890@qq.com.

温油基钻井液体系。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 3#白油、OTAC、主乳、辅乳、抗高温降滤失剂、润湿剂(均由中海油田服务股份有限公司提供); 蒙脱土(辽宁鑫盛膨润土有限公司); 无水氯化钙、5000目纳米碳酸钙、1000目超细碳酸钙(成都市科隆化学品有限公司); 自制改性剂HYG(实验室自行合成)。

仪器: XGRL-4型高温滚子炉、六速旋转黏度计、数显高速搅拌机、中压失水仪、高温高压失水仪(均购于青岛海通达专用仪器有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 有机土制备方法

基浆制备: 配置质量分数为5%的蒙脱土基浆, 在11000 r/min转速下高速搅拌20 min, 静置水化24 h。

复合改性有机土制备: 将250 mL水化蒙脱土浆分别加入定量OTAC和HYG, 置于80 °C水浴锅中保温并搅拌; 反应约3 h后冷却静置, 用乙醇水溶液反复洗涤、抽滤4~5次; 在105 °C下烘干24 h, 得到复合改性有机化蒙脱土, 粉碎过筛后干燥保存。

2.2.2 测试方法

(1) 红外性能表征: 采用WQF-520傅里叶变换红外光谱仪, 通过KBr压片法测试蒙脱土和有机土的红外光谱(IR), 测试波数为500~4000 cm^{-1} 。

(2) X射线衍射仪(XRD)表征: 采用Bruker D8 Advances X射线粉末衍射仪(铜靶)进行测试, 扫描速度为2°/min, 扫描角度为2°~10°。

(3) 热重(TG)分析: 采用德国NETZSCH STA 449 F3型DTA-TG联用热分析仪在空气气氛下进行测试, 测试温度为20~800 °C, 升温速率为10 °C/min。

(4) X射线光电子能谱(XPS)分析: 采用Thermo Scientific公司Nexsa X射线光电子能谱仪分析样品中的C、O、Si、Al等元素。

(5) 成胶率测试: 参照《油基钻井液用有机土》(Q/SY 17817—2021)进行测试。配置质量分数为2%的有机土白油分散液, 在11000 r/min

转速下搅拌10 min; 将分散液装入老化罐, 在200 °C下滚动老化16 h, 高速搅拌后用量筒量取100 mL养护后的悬浮液, 记录静置90 min后量筒上部游离基础油的体积 V , 并按公式 $(100-V)/100$ 计算有机土成胶率。

(6) 流变性能测试: 采用ZNN-D6型黏度计测试油基钻井液的流变性能, 测试温度为50 °C。

(7) 滤失性能测试: 采用青岛海通达专用仪器有限公司GGS42-2A型高温高压失水仪, 在176 °C下测试30 min, 高温高压(HTHP)滤失量按收集滤液量的2倍计算。

3 结果与讨论

3.1 有机土结构表征

3.1.1 红外表征

对蒙脱土、复合改性有机土进行IR测试, 结果如图1所示。由图1可知, 蒙脱土与复合改性有机土在500~600 cm^{-1} 处均出现吸收峰, 该峰主要由Al—O键的弯曲振动引起; 995 cm^{-1} 处的吸收峰对应蒙脱土中典型的Si—O—Si反对称伸缩振动。3435和3628 cm^{-1} 处为结合水与自由水的特征吸收峰, 而2921和2850 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H键的伸缩振动, 1465 cm^{-1} 处为 CH_2 基团的弯曲振动。上述现象表明经改性剂处理后的蒙脱土已具有C—H键, 即改性剂成功进入蒙脱土层间或附着于其表面。

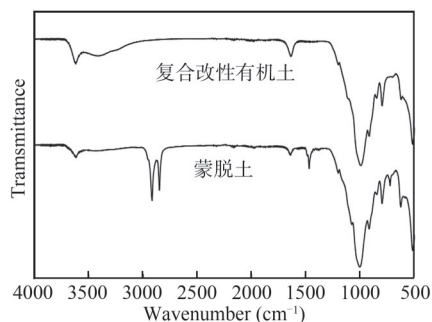


图1 蒙脱土和复合改性有机土IR谱图。

Figure 1 Infrared spectra of montmorillonite and composite modified organic montmorillonite.

3.1.2 XRD表征

对复合改性有机土进行XRD测试, 结果如图2所示。由图2可知, 2θ 在2.36°、4.76°、7.28°处均出现衍射峰, 且3处衍射峰角度约成1:

2:3的比例关系,同时峰高逐渐降低、峰型逐渐变宽,属于典型的三级衍射峰。根据Bragg方程($\lambda=2d\sin\theta$,其中 λ 为波长, d 为间距)计算可得,复合改性有机土的晶体层间距为3.74 nm。与未改性蒙脱土相比,改性后其层间距明显增大,这主要是因为OTAC具有长碳链,易进入蒙脱土层间,从而扩大层间距。

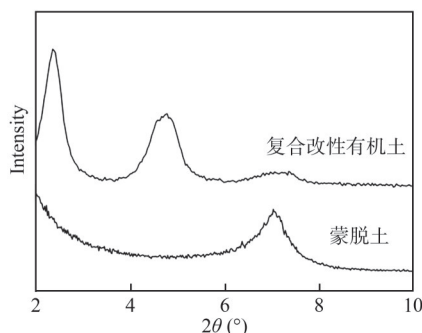


图2 蒙脱土和复合改性有机土XRD谱图.

Figure 2 XRD pattern of montmorillonite and composite modified organic montmorillonite.

3.1.3 热重分析

对HYG改性有机土进行TG分析,结果如图3所示。由于蒙脱土表面吸附游离水,在200 °C之前,二者均出现热质量损失,损失量约占蒙脱土总质量的5%;200~500 °C的热质量损失(损失率为17.5%)主要源于HYG的热降解,这证明HYG已成功附着于蒙脱土。进一步分析可知,HYG的初始质量损失温度为293 °C,最快质量损失速率对应的温度为408 °C,400 °C左右的质量损失与C—C主链降解有关,表明HYG具有良好的抗高温性能。

图4为OTAC和HYG复合改性有机土的TG曲线,可见复合改性有机土的初始质量损失温度

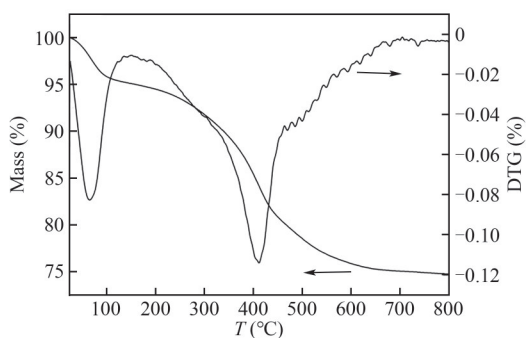


图3 HYG改性有机土TG曲线.

Figure 3 TG curve of HYG modified organic montmorillonite.

为245 °C,主要由OTAC中季铵基团的降解引起,其最快质量损失速率对应的温度为300 °C,随后在400 °C出现HYG的最快质量损失。复合改性有机土在200~500 °C的热质量损失率达40%,与OTAC和HYG的总加量相当。TG分析结果表明,复合改性有机土具有良好的抗温性能,当质量损失率为10%时,其耐温可达280 °C。

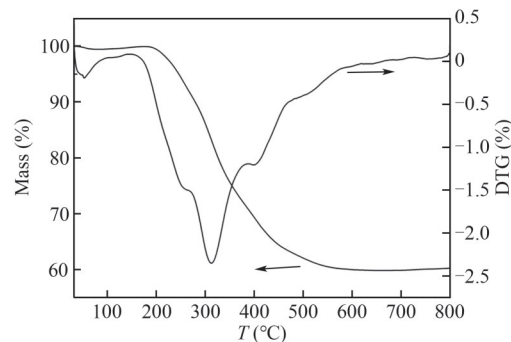


图4 复合改性有机土TG曲线.

Figure 4 TG curve of composite modified organic montmorillonite.

3.1.4 XPS分析

对复合改性有机土进行XPS测试,结果如表1所示。数据显示,在C、O、Al、Si 4种元素中,C含量最高,这主要是由于蒙脱土表面被大量有机链覆盖,同时蒙脱土片层由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成,因此Al、Si含量较低,且Si含量高于Al含量。

表1 复合改性有机土XPS测试结果.

Table 1 XPS test results of composite modified organic montmorillonite.

名称	FWHM (eV)	Area (P) CPS/eV	Area (N) TPP-2M	原子分数 (%)
Al 2p	1.43	2917.28	64.44	3.2
C 1s	1.27	93080.18	1304.7	64.71
O 1s	2.03	79866.83	463.03	22.97
Si 2p	1.78	13173.86	183.94	9.12

3.2 有机土性能评价

3.2.1 有机土成胶率

参照《油基钻井液用有机土》(Q/SY 17817—2021)对商用有机土和复合改性有机土进行成胶率测试,图5为二者在2%有机土白油分散液中的成胶效果。由图5可知,在200 °C下老化后,商用有机土成胶率为65%,复合改性有机土成

胶率为 100%；静置 4 d 后，商用有机土成胶率降至 30%，而复合改性有机土成胶率仍保持 98%。此现象的原因在于商用有机土基于长碳链季铵盐的离子交换机制对蒙脱土进行改性，改性剂主要吸附在蒙脱土层间，高温下易发生解吸附，导致传统有机土在白油等非极性溶剂中分散性较差，成胶率偏低；复合改性有机土采用 OTAC 和 HYG 对蒙脱土进行复合改性，HYG 不仅在高温下与蒙脱土之间的作用力更强，而且具有更长的碳链，可对蒙脱土片层进行缠绕，减少高温下的解吸附，展现出良好的抗温性能和分散能力。

3.2.2 有机土流变控制性能

参照《油基钻井液用有机土》(Q/SY 17817—2021) 测定有机土乳液 (有机土加量 4%、以 3% SP-80 为乳化剂、油水比为 8: 2) 的流变性能、乳液稳定性及滤失性能，老化温度为 200 °C，实验结果如表 2 所示。由表 2 可知，商用有机土老化后流变性能变化较小，但破乳电压显著下降，滤失量急剧增至 52.4 mL，说明其失去稳定乳液的能力，这可能是因为高温下改性剂解吸附，有机土无法参与油水界面乳液膜的形成，乳化稳定性破坏，体系滤失性能急剧下降；复合改性有机土老化后乳液体系黏切均增大，说

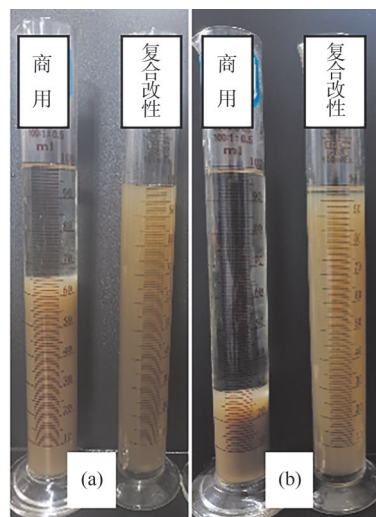


图 5 商用有机土和复合改性有机土静置 90 min (a) 与静置 4 d (b) 后的成胶率。

Figure 5 The gelation rates of commercial organic montmorillonite and composite modified organic montmorillonite after standing for 90 minutes (a) and after standing for 4 days (b).

明其在高温下进一步分散、形成良好的三维网络结构，可提供充足切力，同时乳液体系稳定性良好，破乳电压由 895 V 升至 1042 V，滤失量满足标准要求 (<8 mL)。上述结果表明，复合改性有机土在高温老化后，表现出良好的流变控制能力、乳化稳定性和滤失性能。

表 2 有机土乳液流变性能及滤失性能。

Table 2 Rheological properties and filtration properties of organic montmorillonite emulsion.

有机土	条件	转速 6 转/3 转	初切/终切 (Pa)	表观黏度 (mPa·s)	塑性黏度 (mPa·s)	动切力 (Pa)	破乳电压 (V)	中压滤失量 (mL)
商用	老化前	2/1.5	1/1.25	7.5	6	1.5	1045	3.8
	老化后	2/1.5	0.75/0.75	7.25	5.5	2.25	287	52.4
自制	老化前	2.5/2	1/1	9	7	2	895	3.8
	老化后	8.5/7	3/4	17	10.5	6.5	1042	7.6

3.3 有机土在油基钻井液体系的性能评价

前文研究已证实，复合改性有机土具有良好的流变控制能力和成胶率，且能显著增强体系稳定性、维持良好的滤失性能。基于此，本文将应用于油基钻井液体系并进一步优化。油基钻井液体系基础配方如下：255 mL 3#白油+4% (12 g) 主乳化剂+3% (9 g) 辅乳化剂+2% (6 g) 润湿剂+45 mL 25%CaCl₂ 溶液+3% (9 g) 有机土+3% (9g) 超细碳酸钙+2% (6 g) 纳米碳酸钙+6% (18 g) 氧化钙+4% (12 g) 降滤失剂+550 g 重

晶石，油水体积比为 85: 15。

3.3.1 改性顺序

实验采用 OTAC 和 HYG 对蒙脱土进行复合改性，考察两种改性剂不同加入顺序 (HYG 优先、OTAC 优先) 制备的复合改性有机土在油基钻井液体系中应用情况，实验结果如表 3 所示。由表 3 可知，采用 HYG 优先改性的有机土具有更优异的沉降稳定性，232 °C 老化后体系动切力为 5 Pa，且无软沉现象，证明其在高温下具有良好的沉降稳定性；采用 OTAC 优先改性的有

机土, 虽然 232 °C 老化后体系动切力达到 6 Pa (高于 HYG 优先体系), 但出现软沉现象, 说明其高温下的沉降稳定性更差。这可能是因为采用 HYG 优先改性时, HYG 可优先附着于蒙脱土片层内外表面, 赋予有机土更强的抗温性能, 从而维持高温下体系的沉降稳定性; 而采用

OTAC 优先改性时, OTAC 优先进入蒙脱土层间, 阻碍 HYG 与蒙脱土表面的接触, 且 OTAC 通过静电力吸附于层间或表面, 高温下易发生解吸附, 有机土分散性变差, 最终引发体系软沉。因此, 为保障体系的沉降稳定性, 后续有机土制备采用 HYG 优先改性的工艺。

表3 改性剂顺序对油基钻井液性能的影响。

Table 3 Effect of modifier sequence on the performance of oil-based drilling fluid.

改性顺序	条件	转速	初切/终切	表观黏度	塑性黏度	动切力 (Pa)	破乳电压 (V)	备注
		6转/3转	(Pa)	(mPa·s)	(mPa·s)			
OTAC-HYG	老化前	16/14.5	6.5/9	52	35	17	1288	软沉
	232 °C	4.5/3.5	2.5/4	41	35	6	650	
HYG-OTAC	老化前	11/10.5	5.25/7.5	44	32	12	1452	无软沉
	232 °C	3/2.5	3/5	42	37	5	742	

3.3.2 改性剂加量

HYG 的加入可进一步改善有机土的疏水性能与抗高温性能。实验以 HYG 和蒙脱土的质量分数为改性剂加量, 考察了不同 HYG 加量制备复合改性有机土对油基钻井液体系性能的影响, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 加入改性剂后体系沉降稳定性显著改善, 232 °C 老化后均无软沉现象; 老化前, 随着 HYG 加量增加, 体系黏切呈下降趋势, 破乳电压呈先增加后下降的趋势; 232 °C 老化后, 体系沉降稳定性良好, 其中

25% HYG 加量时表现最优, 动切力和破乳电压均达到峰值。这可能是因为 HYG 与蒙脱土结合后, 不仅提升了蒙脱土表面的疏水性, 而且二者间更强的作用力避免了改性剂在高温下出现解吸附现象, 这也是体系动切力较低却无软沉的关键。但随着 HYG 加量持续增大, HYG 之间存在少量自交联, 蒙脱土分散性减弱, 这一趋势可从老化前体系的流变性能看出。综上所述, 后续复合改性有机土中 HYG 加量均固定为 25%。

表4 HYG 加量对油基钻井液体系的影响。

Table 4 Effect of HYG addition on oil-based drilling fluid.

改性剂	条件	转速	初切/终切	表观黏度 (mPa·s)	塑性黏度 (mPa·s)	动切力 (Pa)	破乳电压 (V)	备注
		6转/3转	切 (Pa)					
12.5%	老化前	12.5/11.5	6/8	46	34	12	1215	无软沉
	232 °C	2/1.5	1.5/2	40	37	3	625	
25%	老化前	11/10.5	5.25/7.5	44	32	12	1452	
	232 °C	3/2.5	1.5/2.5	41	37	4	741	
50%	老化前	9/8	4.5/6	39.5	29	10.5	1225	
	232 °C	2/1	1/1.5	39	36	3	721	
75%	老化前	8/7	4/5.5	37.5	29	8.5	1031	
	232 °C	2/1.5	1.5/2	44	42	2	555	

3.3.3 复合改性有机土加量

按基础配方配置密度为 1.85 g/cm³ 的油基钻井液, 改变复合改性有机土加量, 测试其对油基钻井液性能的影响, 实验结果如表 5 所示。由表 5 可知, 随着复合改性有机土加量增加, 有机土加量小于 3% 时, 老化前体系表观黏度、塑性

黏度和动切力增幅较小, 有机土加量大于 3% 后, 表观黏度和动切力增幅更显著, 证明复合改性有机土具有较强的提切能力; 体系破乳电压由 850 V 增至 1600 V 左右, 说明复合改性有机土可参与油水界面膜的形成, 具有良好的乳化稳定能力。232 °C 老化后, 1% 复合改性有机

土加量油基钻井液体系出现软沉现象且黏切更高, 原因是复合改性有机土加量不足, 高温下体系切力较低导致软沉, 重新高速搅拌后黏切升高; 2%~5%复合改性有机土加量油基钻井液体系黏切均呈下降趋势, 动切力保持在3~4 Pa,

塑性黏度增加。这可能是因为复合改性有机土在高温下保持良好的分散性, 其片层可在油基钻井液重晶石和碳酸钙等固相中发挥类似滑动面的作用, 既降低了体系黏切, 又通过适度的动切力保障了沉降稳定性。

表5 复合改性有机土加量对油基钻井液性能的影响。

Table 5 Effect of composite modified organic montmorillonite addition on the performance of oil-based drilling fluid.

有机土	条件	转速 6转/3转	初切/终切 (Pa)	表观黏度 (mPa·s)	塑性黏度 (mPa·s)	动切力 (Pa)	破乳电压 (V)	高温高压 滤失量 (mL)	备注
1%	老化前	9/8	5/7	41	30	11.5	850	12.8	软沉
	232 °C	11/10	5/8.5	56.5	44	12.5	575		
2%	老化前	10/9	5/7	43	31	12	1231	6.2	无软沉
	232 °C	2/2.5	1.5/1.5	40	37	3	726		
3%	老化前	11/10.5	5.25/7.5	44	32	12	1452	6.2	无软沉
	232 °C	3/2.5	1.5/2.5	41	37	4	741		
4%	老化前	14/12.5	6.5/8.5	49	34	15	1621	6.4	无软沉
	232 °C	2/1	1/1.5	41.5	38	3.5	745		
5%	老化前	15/14	6.5/8.5	55	39	16	1542	6.1	无软沉
	232 °C	2/1.5	1/1.5	45.5	42	3.5	758		

4 结 论

(1) 采用OTAC和HYG复合改性制备的有机土, 经IR、XRD、TG和XPS表征证实, OTAC成功进入蒙脱土层间, HYG实现有效改性, 复合改性有机土具有良好的抗温能力, 其10%质量损失对应的温度达280 °C。

(2) 复合改性有机土在白油中的成胶率达

100%, 将其应用于有机土乳液体系, 200 °C老化12 h后, 动切力>5 Pa, 破乳电压为1042 V, 中压滤失量<8 mL, 展现出良好的流变控制能力。

(3) 油基钻井液体系优化后, 复合改性有机土加量为2%~3%, 232 °C老化16 h后, 体系黏度增幅较小, 具有良好的沉降稳定性和乳化稳定性, 高温高压滤失量约为6 mL。

参考文献

- 1 王中华. 国内油基钻井液研究与应用综述[J]. 中外能源, 2022, 27(8): 29-36.
- 2 潘越. 油基钻井液用有机土改性机理研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2014.
- 3 庄官政. 油基钻井液用有机黏土的制备、结构和性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- 4 Zhuang G Z, Zhang Z P, Sun J L, et al. The structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based system aged under different temperatures[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 124: 21-30.
- 5 Silva I A, Sousa F K A, Menezes R R, et al. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 95: 371-377.
- 6 贺健. 油基钻井液用有机土的研究与应用[J]. 能源化工, 2019, 40(2): 56-60.
- 7 王茂功, 王奎才, 李英敏, 等. 白油基钻井液用有机土的研制[J]. 钻井液与完井液, 2009, 26(5): 1-3.
- 8 张东悦, 周劲辉, 史浩明, 等. 油基钻井液用有机土研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(11): 168-170.

- 9 杨新, 胡亚楠, 姚如钢, 等. 油基钻井液用有机土胶体率的影响因素分析[J]. 钻井液与完井液, **2021**, 38(6): 732-737.
- 10 骆小虎. 油基钻井液用有机土标准现状与探讨[J]. 钻井液与完井液, **2020**, 37(5): 566-571.

Research paper

Preparation and Properties of Composite Modified Organic Montmorillonite Resistant to 232 °C High Temperature

LI Qiang¹, LI Chao², REN Liang-liang², GENG Tie², WANG Su-nan², HU Zheng-wen^{3*}, ZHANG Rui³

(¹Zhanjiang Operation Company of China Oilfield Services Limited, Zhanjiang 524000, China; ²Oilfield Chemicals R&D Institute, China Oilfield Services Co., Ltd., Yanjiao 065201, China; ³Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract Organic montmorillonite, as a key treatment agent in oil-based drilling fluids, has problems such as low gelation rate in the white oil phase and poor high-temperature resistance. This paper introduces octadecyltrimethylammonium chloride (OTAC) and a self-made modifier HYG to conduct composite modification on montmorillonite, aiming to enhance the gelation rate and high-temperature stability of organic montmorillonite. The prepared organic montmorillonite was characterized by IR, XRD, TG and XPS, and the results indicated that its structure met the expectations. Gelation rate and rheological property tests were conducted on the organic montmorillonite, and the results showed that it had a 100% gelation rate and good rheological control performance. The organic montmorillonite was applied to the oil-based drilling fluid system and a systematic performance evaluation was carried out. The experimental results showed that the system had good rheological properties, sedimentation stability, emulsion stability and filtration loss reduction performance. After aging at 232 °C for 16 h, the sedimentation stability of the system was good, and the high-temperature and high-pressure filtration loss was approximately 6 mL.

Keywords Oil-based drilling fluids, High temperature resistance, Organic montmorillonite, Gelation rate

* Corresponding author: HU Zheng-wen, E-mail: 6638890@qq.com.