

溶液法制备钻井泥浆用的钠羧甲基淀粉 (CMS)的试验研究

张红红¹, 徐会文¹, 刘建邦²

(1. 吉林大学 建设工程学院, 长春 130026; 2. 中国兵器工业北方勘察设计研究院, 石家庄 050011)

[摘要] 淀粉是一种多羟基有机高分子化合物。利用相似相溶原理, 以甲醇或乙醇为溶剂, 溶解淀粉, 制成的钠羧甲基淀粉不溶于乙醇, 有利于生成物的分离提纯; 同时一氯乙酸在醇溶液中的电离度低, 对反应的影响较小, 有利于反应的进行。此方法具有合成工艺简单, 生产效率高, 成本低等特点。

[关键词] 溶液法 钠羧甲基淀粉 提高粘度 降失水

[中图分类号] P634.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2006)06-0085-03

淀粉类泥浆处理剂具有来源广泛、价格低廉、降失水效果好、抗盐能力强、对环境无污染等优点, 在石油钻井及固体矿产钻探生产中得到了广泛的应用^{[1]-[3]}。

改性淀粉作为泥浆处理剂的产品有很多种, 有阳离子、阴离子和非离子型等产品, 在石油行业中广泛使用的是预胶化淀粉、羧甲基淀粉和羟乙基淀粉等产品。在制备改性淀粉方面以水为溶剂的方法比较多^[4], 但存在着制备时间长、后期处理困难等缺点。据此, 本文根据淀粉分子结构及钠羧甲基淀粉的特点, 选出合适的溶剂, 改性化合物, 温度及 pH 值; 制备了钠羧甲基淀粉并对其性能进行了测试, 同时与其它泥浆处理剂进行了对比性实验。

1 淀粉的基本性质

普通淀粉是由直链型淀粉和支链型淀粉组成的, 前者约占 10~20%, 后者约占 80~90%。直链淀粉溶于水, 而支链淀粉不溶于水, 因此普通淀粉不溶于水。

淀粉的单体中有三个 -OH 基团, 其中一个与 -CH₂- 连接, 其性质比较活泼, 是淀粉改性处理的反应基团^[5]。另外两个羟基, 受相邻两个碳原子的影响, 其活泼性较低。从结构上看, 淀粉属于多羟基化合物, 可以溶解于低分子的醇类化合物中, 使溶液法制备钠羧甲基改性淀粉成为可能。

2 钠羧甲基淀粉的反应控制

2.1 溶剂的选择

低分子的醇类很多, 可以选择甲醇或乙醇。甲醇的沸点为 64.5℃^[6]。由于反应的温度比较低, 会延长反应的时间, 同时甲醇有毒且价格昂贵; 乙醇的沸点 78.3℃^[6], 不仅能加快反应速度, 同时也可防止淀粉的熟化。改性后生成的钠羧甲基淀粉不溶解于乙醇溶液中, 便于后期处理, 因此实验中采用乙醇作为溶剂。

2.2 改性化合物的选择

根据淀粉的分子结构, 取代基不应太长, 可选用乙酸或一氯乙酸, 实验中选用一氯乙酸。由于氯的电负性强, 氯碳原子之间键能比碳氢之间的键能小, 较易进行亲电取代。同时脱离下来的 Cl⁻ 与 H⁺ 生成 HCl 后, 被溶液中的 NaOH 中和。

2.3 反应中 pH 的控制

由于 ClCH₂COOH 显酸性, 在乙醇溶液中虽然电离度比在水中小, 但电离出的 H⁺ 将会影响 -CH₂OH 基中 H 的取代。为使反应能顺利进行, 必须保证反应是在碱性条件下进行, 反应的 pH 为 9~10 之间。

2.4 反应温度的确定

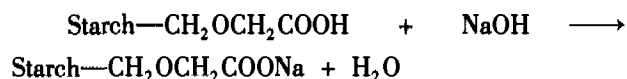
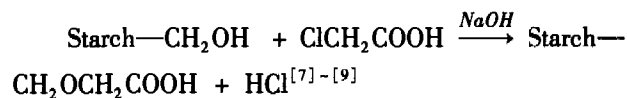
由于淀粉的耐温性比较低, 在加快反应进程的同时, 又要防止淀粉的熟化, 通常控制反应温度以不超过 78.3℃ 为宜。

3 钠羧甲基淀粉的制备

[收稿日期] 2005-12-28; [修订日期] 2006-07-25; [责任编辑] 陈仁俊。

[第一作者简介] 张红红, 1980-, 女, 山西省临汾人, 硕士研究生, 从事地质工程研究工作。

3.1 反应原理



3.2 试验设备与材料

1、超级恒温水浴(HWY-501);2、电动搅拌机(NGJ-2);3、1000ml 三口烧瓶;4、球形冷凝管;5、温度计二支(0~100℃);6、市售淀粉;7、一氯乙酸(AR);8、NaOH(AR);9、95%乙醇(AR);10、φ9 定量试纸^{[10]~[11]}。

3.3 钠羧甲基淀粉的制备

在1000ml 三口烧瓶中分别加入700~800ml 的乙醇,在搅拌下加入定量的淀粉,并缓慢进行加热,待淀粉溶解后加入约20g 的NaOH,调整溶液的pH 始终保持在9~10 之间,加入反应所需的一氯乙酸,

并连续搅拌,使反应温度控制在65.5~78.3℃ 之间,保持温度约3~5h,待反应完成后,用NaOH 中和至中性。将制备好的钠羧甲基淀粉过滤后,在85~90℃ 下烘干,粉碎过筛,装入1000ml 广口瓶备用。

4 钠羧甲基淀粉的性能检测

4.1 钠羧甲基淀粉的溶解性测试

将制备好的少量钠羧甲基淀粉加入到蒸馏水中,分别制成0.1%,0.5%,1%和2%的钠羧甲基淀粉溶液,随钠羧甲基淀粉量的增加,溶液的粘度增加,其溶解速度下降。溶液的粘度可在旋转粘度计上进行测量。

4.2 钠羧甲基淀粉的性能测试

将制备好的钠羧甲基淀粉加入制备好的基浆中,分别测试泥浆的流变性和失水特性的变化,其测试数据见表1。

表1 钠羧甲基淀粉对泥浆性能的影响

加入量 /g	φ ₃	φ ₆	φ ₁₀₀	φ ₂₀₀	φ ₃₀₀	φ ₆₀₀	AV /MPa·s	PV /MPa·s	YP /0.1Pa	FL /ml/30min
0	0.2	0.5	3.0	3.5	4.0	8.0	4.0	4.0	0.0	23.0
1	0.7	1.0	3.5	4.0	4.5	8.5	4.25	4.0	2.56	15.0
2	1.0	1.5	4.5	6.5	9.0	14.5	7.25	5.5	17.89	14.0
3	1.5	2.5	6.5	9.5	13.0	20.5	10.25	7.5	25.55	13.0
4	2.5	3.0	8.0	11.0	14.0	23.0	11.5	9.0	33.17	12.0
5	3.0	3.5	9.5	14.5	17.0	27.0	13.5	10	35.77	12.0
6	3.5	4.0	13.5	17.5	20.0	30.5	15.25	10.5	48.55	12.0
7	4.0	4.5	17.5	23.5	25.0	38.5	19.25	13.5	58.77	12.0

注:FL 是在0.1MPa 下测试的。

由表1 可以看出,泥浆的动切力、塑性粘度和表观粘度均随钠羧甲基淀粉量的增加而增大;而泥浆的失水则随钠羧甲基淀粉的加入而减小,最后稳定在某一数值。说明钠羧甲基淀粉具有提粘、降失水的能力,且对泥浆中的粘土具有比较强的分散能力,可以用作泥浆处理剂。

4.3 与钠羧甲基淀粉商品的性能比较

为检测所制备的钠羧甲基淀粉的性能,与商品钠羧甲基淀粉进行了对比。分别将两种样品制成浓度为1%的水溶液,并进行了流变性与失水特性的测量,其测试结果见表2。从结果上看两者的性能是相近的。

表2 制备的钠羧甲基淀粉与钠羧甲基淀粉商品的性能对比

样品类别	φ ₃	φ ₆	φ ₁₀₀	φ ₂₀₀	φ ₃₀₀	φ ₆₀₀	AV /MPa·s	PV /MPa·s	YP /0.1Pa	FL /ml/30min
实验样品1	1.0	1.5	11.0	17.0	21.0	33.0	16.5	12.0	45.99	12.4
实验样品2	1.0	1.6	11.5	16.5	20.0	32.0	16.0	12.0	40.88	12.8
实验样品3	1.0	1.7	12.0	17.0	20.5	32.6	16.3	12.1	42.92	12.6
商品样品	1.0	1.8	12.5	18.0	21.5	34.0	17.0	13.5	45.99	12.0

注:FL 是在0.1MPa 下测试的。

4.4 与聚丙烯酸钠、水解聚丙烯腈的性能比较

聚丙烯酸钠和水解聚丙烯腈也是钻井泥浆常用的非分散型降失水剂,其分子量与钠羧甲基淀粉相

近,为对比其降失水能力,分别进行了对比性试验,其测试方法与4.2 相同,但所用的基浆的粘度不同,测试结果见表3。

表3 钠羧甲基淀粉与聚丙烯酸钠和水解聚丙烯腈的性能比较

处理剂	φ_3	φ_6	φ_{100}	φ_{200}	φ_{300}	φ_{600}	AV /MPa·s	PV /MPa·s	YP /0.1Pa	FL ml/30min
聚丙烯酸钠	0	1	21	19	25	42	21.0	17	40.88	18.0
	5	9	18	25	31	45	22.5	14	86.87	15.6
	1	4	10	16	19	29	14.5	10	45.99	13.4
钠羧甲基淀粉	6	7	19	26	32	41	20.5	9	117.5	23.0
	9	11	17	27	29	36	18.0	7	112.4	20.0
	8	9	17	22	27	35	17.5	8	132.8	14.0
	1	2	14	20	26	41	20.5	15	56.21	22.0
水解聚丙烯腈	6	8	15	21	27	42	21.0	15	61.32	18.0
	7	9	14.5	20	28	40	20.0	12	73.32	15.0

从表3中可以看出,钠羧甲基淀粉与其它两种聚丙烯类处理剂相比具有相近的降失水能力,较大的提高泥浆动切力的能力,属于分散型的降失水剂。

5 结 论

(1)利用淀粉溶于乙醇,而钠羧甲基淀粉不溶于乙醇溶液的特点,不但加速反应的进行,也有利于产物的分离,简化了干燥和粉碎的时间。

(2)溶液法制备钠羧甲基淀粉有利于反应的控制,缩短了反应时间,提高了生产效率,且乙醇可以回收,重复利用,降低了生产成本。

(3)溶液法制备钠羧甲基淀粉方法简单,工艺可靠,重现性好。

(4)经过对比试验,证明钠羧甲基淀粉具有良好的提高泥浆粘度,降低泥浆失水的作用,属于分散型的泥浆降失水剂。

(5)钠羧甲基淀粉易于生物降解,减轻了钻井工作对环境的破坏作用,有利于环境保护。

[参考文献]

- [1] 徐兆瑜. 羧甲基淀粉的开发前景[J]. 四川化工与腐蚀控制 2002, 5(2): 21~22.
- [2] 王曙文, 南喜平, 代永刚. 羧甲基淀粉发展现状及开发前景[J]. 农产品加工·学刊, 2005, 38(5): 58~61.
- [3] 王天宝, 刘锋, 任英莲. 环保型泥浆助剂的生产与应用[J]. 地质与勘探, 2000, 36(3): 79.
- [4] 葛英琦, 柯明丽, 陈涛. 羧甲基淀粉钠的合成与应用[J]. 辽宁化工, 2001, 30(1): 10~11.
- [5] 林尚安等. 高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [6] R. T. 莫里森 R. N. 博伊德. 有机化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [7] 诸爱士. CMS的制备及应用性能研究[J]. 科技通报, 2002, 18(5): 414~415.
- [8] 张来新, 杨琼. 羧甲基淀粉钠的制备[J]. 应用化工, 2001, 30(4): 25~26.
- [9] 诸爱士, 吕福寅. 羧甲基淀粉制备及性能研究[J]. 杭州应用工程技术学院学报, 2000, 12(1): 20~21.
- [10] 徐文烈, 梁晖, 卢江, 王少如. 淀粉的羧甲基化研究[J]. 中国胶粘剂, 2000, 10(5): 25~26.
- [11] 张镜吾, 吴达华. 羧甲基淀粉钠的制备性质及应用. 精细化工[J]. 1992, 2(9): 37~42.

THE EXPERIMENT RESEARCH ON SODIUM CARBOXYMETHYL STARCH(CMS) MADE BY SOLUTION METHOD FOR DRILING MUD

ZHANG Hong-hong¹, XU Hui-wen¹, LIU Jian-bang²

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun 130026;

2. Bei Fang Institute of China Ordnance Industrial Geotechnical Investigation Design, Shijiazhuang 050011)

Abstract: Starch is an organic high polymer chemical compound with many hydroxyls. Based on the principle of "the more similar, the more easy to solution", with methyl alcohol or ethyl alcohol as solvent, solution the starch, the made-up CMS is not solvent in the ethyl alcohol, this is favorable for the separation and purification; At the same time, the ionization degree of the chloroethanoic acid in the solution of ethyl alcohol is small, so the influence on the reaction is small, this is good for the reaction. This method possesses simple synthesizing technology, high producing efficiency and low cost.

Key words: solution method, sodium carboxymethyl starch (CMS), increase viscosity, filtration control