

# 柑橘皮转化利用综合性实验渗透绿色化学教育理念



王倩<sup>1,2</sup>, 都伟超<sup>1,2</sup>, 李超伟<sup>1,2</sup>, 陈刚<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室化学化工学院, 陕西西安 710065

<sup>2</sup> 西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心化学化工学院, 陕西西安 710065

**摘要:** 为了进一步提高本科生的综合实验技能, 渗透绿色化学教育理念, 本文结合应用化学专业教学需要, 设计了以废弃柑橘属果皮为原料, 制备绿色钻井液处理剂的综合性实验。废弃柑橘属果皮含有大量的植物酚类、纤维素类、可溶性多糖等成分, 用作钻井液添加会起到增粘、降滤失作用。然而, 柑橘属果皮中水溶物比例小, 作用效能低。为此, 为了提高其利用效率, 本文采用原料预处理、交联化、羧甲基化等方式进行改性, 增加了其水溶物比例, 强化了其在钻井液中的性能。该实验将有机化学知识应用到油田化学领域, 同时将实验技能与现场作业相结合, 益于提升学生的专业技能和油田现场适应能力。此外, 本实验采用废弃柑橘属果皮作为实验原料, 践行绿色环保理念, 有助于指导油田未来的清洁生产, 推动绿色低碳发展。

**关键词:** 绿色化学; 柑橘属果皮; 钻井液添加剂; 综合实验

**DOI:** [10.57237/j.edu.2023.01.004](https://doi.org/10.57237/j.edu.2023.01.004)

## Green Chemistry Education Concept Transited by a Comprehensive Experiment of Citrus Peel Conversion and Utilization

Wang Qian<sup>1,2</sup>, Du Weichao<sup>1,2</sup>, Li Chaowei<sup>1,2</sup>, Chen Gang<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

<sup>2</sup> Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

**Abstract:** To improve the comprehensive experimental skill of undergraduate and penetrate the concept of green chemistry education, we combined with the teaching needs of applied chemistry and designed a comprehensive experiment of preparing green drilling fluid treatment agent with waste citrus peel as raw material. Citrus fruit peel contains a lot of plant phenols, cellulose, soluble polysaccharides and other components, which can be used as drilling fluid to increase viscosity and reduce filtration loss. However, the proportion of water-soluble substance in citrus peel is low and the effect is poor. Therefore, to improve its utilization efficiency, we have applied different methods to modify

基金项目: 西安石油大学教改项目和西安石油大学研究生精品案例库建设项目 (2022-X-YAL-001).

\*通信作者: 陈刚, [gangchen@xsyu.edu.cn](mailto:gangchen@xsyu.edu.cn)

收稿日期: 2023-02-13; 接受日期: 2023-03-15; 在线出版日期: 2023-03-28

<http://www.educationrd.com>

the raw material, including the pretreatment, crosslinking, carboxymethylation to increase the proportion of water-soluble substance and improve its performance in drilling fluid. This experiment has introduced knowledge of organic chemistry to oilfield chemistry and combined experimental skills with field work, which will help to improve students' professional skills and field adaptability. In addition, using discarded citrus fruit peels as raw material in the experiment can practice the concept of green environmental protection, which is helpful to guide the future clean production of the oilfield and promote green and low-carbon development.

**Keywords:** Green Chemistry; Citrus Fruit Peel; Drilling Fluids Additive; Comprehensive Experiment

## 1 引言

1992年绿色化学倡导人耶鲁大学教授P. T. Anastas教授提出了“绿色化学”，其定义是“Chemical products and processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances”即“减少或消除危险物质的使用和产生的化学品和过程的设计”[1]。绿色化学涉及无机化学、有机合成化学、催化化学、生物化学、分析化学、化工技术等学科。绿色化学倡导用化学的技术和方法减少或停止那些对人类健康、社区安全、生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物等的使用与产生[2, 3]。绿色化学的理想是在产生的源头消除污染，不使用有毒、有害的物质，使整个合成过程和生产过程对环境友好，不产生有害废弃物，无需进行废弃物的无害化处理，从根本上消除污染的对策[4]。

原油的生产包括钻井、采油、集输等过程，其中涉及了大量化学剂的使用[5]。因此，油田化学在油田生产中扮演着重要的角色。石油类高等院校开设的《油田化学》是的一门重要的专业课程，它涵盖的内容有钻完井液、油井水泥、压裂酸化、堵水调剖、油田污水处理、原油破乳、清防蜡、原油降凝降粘及化学驱油等。要求学生在掌握油田化学基本理论的基础上，结合室内实验与现场实践，培养学生的分析问题和解决问题能力[6]。随着高校人才培养模式的多样化和创新化，综合性实验被越来越多的应用于理工科学生的科技素质训练。尤其是对于石油院校来说综合性实验是实验教学不可缺少的实验类型，是培养具有现代思维的高素质人才的需要。让应化专业油田化学方向的本科生设计油田化学综合性实验，使其通过文献调研、实验设计、数据处理、结果讨论和撰写实验报告等程序的训练，在短时间内可以进行系统的科研素质训练[7]。

柑橘 (*Citrus reticulata* Blanco) 属芸香科下属

植物，性喜温暖湿润气候，分布在北纬16°~37°之间，是热带、亚热带常绿果树（除枳以外）。柑橘，是橘、柑、橙、金柑，柚、枳等的总称，其中3个属用作经济栽培：枳属、柑橘属和金柑属。中国是柑橘的重要原产地之一，柑橘资源丰富，优良品种繁多，有4000多年的栽培历史[8]。橘子的外果皮晒干后叫“陈皮”，而橘瓤上面的白色网状丝络，橘络，有通络、化痰、理气、消滞等功效。橘核性味苦、无毒，有理气止痛的作用，可以用来治疗疝气、腰痛等症。橘根、橘叶等也可入药，具有舒肝、健脾、和胃等不同功能。柑橘类水果所含的人体保健物质，已分离出30余种，其中主要有：类黄酮、单萜、香豆素、类胡萝卜素、类丙醇、吡啶酮、甘油糖脂质等[9]。类黄酮柑橘类水果所含的类黄酮包括三种类型：I型是以芦丁为代表的一般性黄酮类；II型是橘皮苷、柚皮苷之类柑橘类水果特有的黄烷酮；III型是其他蔬菜水果中至今尚未发现而只有柑橘类才具有的柑橘黄酮等含有聚甲氧基的特殊黄酮类物质。香豆素柑橘中所含有的香豆素是已被充分肯定的抗癌物质。柑橘中含有大量以(R)-柠檬烯为代表的萜类化合物。萜是构成柑橘独特芳香的物质，具有使人的中枢神经镇静化的作用，研究还确认它具有减轻应激的效果，能使人消除疲劳。柠檬苦素是柑橘果汁饮料的苦味成分，柑橘果实中的含量约为100-200 ppm。值得注意的是，在柑橘加工过程中会产生大量的废弃柑橘果皮，柑橘的采摘、收集、运输过程中受伤后容易感染发霉，便失去食用价值，只能丢弃（图1所示）。目前大量的柑橘果皮没有得到合理地利用，既污染了环境也造成了大量的资源浪费，因此，需要发挥绿色化学的功能对此进行研究，以期合理利用该类资源。



图 1 柑橘及其果皮 (A 柑橘; B 柑橘果皮; C 柑橘加工中产生的果皮; D 柑橘霉变)

本课题组结合应用化学专业教学需要,将科研成果应用到实验教学中,设计综合性的钻井液实验,同时推行绿色环保实验教学理念[7]。为了进一步提高实验的综合性,渗透绿色化学教育理念,设计了利用柑橘皮制备钻井液用处理剂及其性能评价的综合性实验。综合性体现在原料的预处理和化学改性、钻井液的配制和常规性能评价、数据处理及结果讨论;环保性体现在利用废弃柑橘属果皮作为原料,通过化学改性制备绿色钻井液处理剂。该实验需要 8 个学时,所需实验设备为变频高速搅拌机、六速旋转粘度计、多联中压滤失仪、黏滞系数测定仪、液体密度计、常温常压膨胀量测定仪、酸度计、电导率测定仪及合成反应装置等[10, 11]。本实验设计单项实验时间长,需要学生课前充分预习,合理安排实验步骤,多个实验穿插进行,才能在有限的时间内完成实验任务。本实验设计符合学生较全面掌握钻井液相关知识的要求,同时能将基础化学知识应用到油田化学,通过对废弃果皮的资源化利用,践行绿色环保实验教学理念。该实验设计需要对学生进行分组实验,每组进行不同实验内容,最终各组实验数据汇总,进行对比分析,有利于锻炼学生之间的团队协作能力。

## 2 实验目的与原理

### 2.1 实验目的

- (1) 学会利用文献调研了解柑橘属果皮的化学成分及含量等相关知识;
- (2) 学会利用有机合成知识对柑橘属果皮进行化学改性,了解柑橘属的化学改性方法及油田化

学品的制备过程;

- (3) 掌握钻井液主要性能评价方法和钻井液现场常用仪器(六速旋转粘度计、漏斗粘度计、滤失仪、密度计、粘滞系数测定仪、膨胀量测定仪等)的使用方法;
- (4) 通过对实验数据的分析,与文献结果的对比,学会解释引起钻井液主要性能参数变化的原因。

### 2.2 实验原理

钻井液是钻井的“血液”,钻井液应具有悬浮并携带岩屑、冷却和润滑钻具、稳定井壁及平衡地层压力、传递水动力等功能,并要尽量减少对储层伤害、环境污染、钻具腐蚀等[6]。柑橘属果皮中含有大量的植物酚类(木质素、香豆素、黄酮、单萜等,如图 2 所示)、纤维素类、可溶性多糖等成分,用于钻井液添加具有增粘、降滤失作用[11, 12]。但是柑橘属果皮中水溶物比例小,作用效能低,为了提高其利用效率,对其进行交联化、羧甲基化改性,增加水溶物比例,强化其在钻井液中的性能。

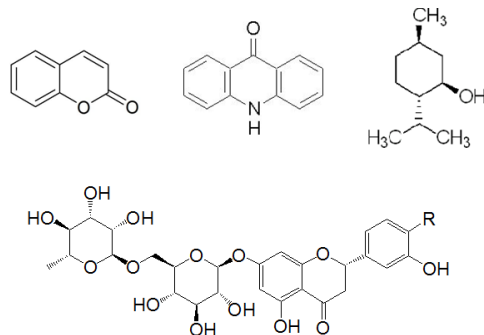


图 2 柑橘属果皮中含有的典型化合物

## 3 实验步骤

### 3.1 柑橘属果皮的预处理及改性

将新鲜柑橘属果皮(橘子皮、柚子皮、橙子皮等)自然风干后用机械粉碎,过 120 目筛,取筛下部分进行交联化、羧甲基化等改性[13, 14]。

**交联化改性:**称取 1.05 g 柑橘属果皮,于 30 mL 蒸馏水中浸泡 2 h 后转移至烧瓶,加入一定量的 0.15 g 环氧氯丙烷,用 1.0% (m/v) NaOH 溶液调节 pH 为 10, 70 °C 下反应 2 h,反应结束后冷却至室温,用 10% (m/v) 冰乙酸溶液调节 pH 至 6-7,转移至烧杯中,封好待用。

**羧甲基化改性:**称取 1.05 g 柑橘属果皮,于 30 mL



蒸馏水中浸泡 2 h 后转移至烧瓶, 加入 0.20 g 氯乙酸钠, 用 10% (m/v) NaOH 溶液调节 pH 为 12, 30 ℃ 下反应 2 h, 反应结束后冷却至室温, 用 10% (m/v) 冰乙酸溶液调节 pH 至 6-7, 转移至烧杯中, 封好待用。

## 3.2 果皮处理水基钻井液的配制与评价

### 3.2.1 基浆的配制

向配浆桶内加入 3500 mL 清水, 然后加入 0.2% 纯碱和 4.0% 粘土, 搅拌 2 h 后密封静置养护 24 h 后备用 (基浆需提前准备)。

### 3.2.2 改性果皮处理钻井液基浆

分别量取 4 份 350 mL 基浆, 向其中三份中加入 0.3% 未改性果皮、交联化改性果皮、羧甲基化改性果皮, 另一份基浆做空白。

### 3.2.3 配伍性评价

量取 4 份 350 mL 基浆, 分别向其中加入 3.0% 改性淀粉、3.0% 改性淀粉+0.3% 未改性果皮、3.0% 改性淀粉+0.3% 交联化改性果皮、3.0% 改性淀粉+0.3% 羧甲基化改性果皮, 在室温下陈化 1 h 后, 评价其性能。

### 3.2.4 钻井液性能评价方法

依据 GB/T 16783-2006 《水基钻井液现场测试程序》, 对改性柑橘属果皮处理水基钻井液性能进行评价。主要评价的性能包括: 表观黏度 ( $\mu_a$ )、塑性黏度 ( $\mu_p$ )、动切力 ( $\tau_0$ )、动塑比 ( $\tau_0/\mu_p$ )、流变性指数 ( $n$ )、初切 ( $\tau_{s1}$ )、终切 ( $\tau_{s2}$ )、滤失量 ( $FL$ )、滤饼摩阻 ( $tg$ )、电导率 ( $\kappa$ )、pH、密度 ( $\rho$ )、漏斗粘度。

## 3.3 抑制性评价

分别配制 100 mL 0.3% 的未改性果皮、交联化改性果皮、羧甲基化果皮水溶胶液; 称取 8.0 g 充分烘干的钙膨润土, 用压片机压成样片 (10 MPa 下压 5 min), 取出样片, 测量样片厚度  $H_0$ , 用 NP-01 型常温常压膨胀量测定仪测量样片 3 h 膨胀量  $H_1$ , 以蒸馏水做空白。

## 4 数据处理[15, 16]

(1) 将所得流变性数据根据以下公式计算流变性参数。

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (1)$$

$$\tau_0 = 0.511(\theta_{300} - \mu_p) \quad (2)$$

$$\mu_a = 0.5\theta_{600} \quad (3)$$

$$\tau_0 / \mu_p = 0.511(2\theta_{300} - \theta_{600}) \quad (4)$$

$$n = 3.322 \lg \frac{\theta_{600}}{\theta_{300}} \quad (5)$$

$$\tau_{s1} = 0.511\theta_{3-1} \quad (6)$$

$$\tau_{s2} = 0.511\theta_{3-2} \quad (7)$$

式中:  $\theta_{600}$ 、 $\theta_{300}$ ——转速为 600 r/min、300 r/min 时六速旋转粘度计的读数;

$\theta_{3-1}$ 、 $\theta_{3-2}$ ——600 r/min 下 1 min 后, 静置 10 s、10 min, 在 3 r/min 下启动六速旋转粘度计的瞬时最大读数。

根据以上公式计算得到的钻井液流变性能参数, 分析不同改性柑橘属果皮对钻井液性能影响, 并解析产生这些影响的原因。

(2) 根据线性膨胀率公式计算粘土在不同改性果皮水溶胶液中的线性膨胀率, 并绘制粘土线性膨胀率-时间关系曲线, 分析不同改性的果皮水提取物浓度对

粘土线性膨胀率的影响, 公式为  $S(\%) = \frac{H_1}{H_0} \times 100\%$ 。

## 5 思考题

(1) 柑橘属果皮中的主要成分是什么? 它们如何与钻井液中的粘土相互作用? 宏观上起到什么作用?

(2) 对柑橘属果皮进行化学改性的可能发生反应的物质是什么? 如何反应?

(3) 还可以对柑橘属果皮做何种改性提高其作用效能?

## 6 总结

本实验设计利用植物化学、有机化学和油田化学的知识, 对柑橘属果皮进行交联化和羧甲基化改性, 对改性产品在钻井液中的性能进行考察。实验过程采用国标规定的钻井作业现场水基钻井液钻井液测试方法, 通过本实验的训练掌握钻井液性能现场测试仪器与方法即能够很好的与油田作业现场衔接。在此实验教学中, 对学生从文献调研、实验设计、数据处理、

结果讨论等进行了系统训练，提高分析问题和解决问题的能力，提高科研素养。同时采用废弃柑橘果皮作为原料，使得学生既能学习掌握专业知识，又能践行绿色环保理念。本实验综合性强、内容丰富，需分组完成，可以提高学生之间的团队合作的能力。

## 参考文献

- [1] Anastas P T. Green chemistry and the role of analytical methodology development [J]. Critical reviews in Analytical Chemistry, 1999, 29 (3): 167-175.
- [2] 闵恩泽, 傅军. 绿色化学的进展 [J]. 化学通报, 1999 (01): 11-16.
- [3] Sanderson, K. Chemistry: It's not easy being green, Nature, 2011, 469 (7328): 18.
- [4] Clark, J. H.; Luque, R.; Matharu, A. S. Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery, Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2012, 3: 183-207.
- [5] 周雅文, 景姝, 赵莉, 等. 表面活性剂的性能与应用 (XVII)——表面活性剂在石油工业中的应用 [J]. 日用化学工业, 2019, 45 (5): 247-251.
- [6] 杨欢, 帅群, 罗跃 等. 独立学院《油田化学》课程教学探讨[J]. 长江大学学报 (自然科学版), 2009, 6 (2): 368-370.
- [7] 陈刚, 张建甲, 张洁 等. 应用废弃物制备绿色油田化学品的综合性实验 [J]. 化学教育, 2015, 36 (8): 58-60.
- [8] 柑橘类水果大家族 [J]. 美食, 2019, 12: 71-78.
- [9] 丁晓波, 张华, 刘世尧, 廖益均, 周志钦. 柑橘果品营养学研究现状 [J]. 园艺学报, 2012, 39 (09): 1687-1702.
- [10] 陈大均, 陈馥. 油气田应用化学 [M]. 石油工业出版社, 2007.
- [11] 张建甲, 张洁, 陈刚. 柚子皮制备绿色水基钻井液处理剂及其作用效能研究 [J]. 精细石油化工进展, 2013, 14 (6): 31-42.
- [12] 张建甲, 张洁, 陈刚. 橘子皮制备绿色水基钻井液处理剂及其作用效能研究 [J]. 精细石油化工, 2014, 31 (1): 9-14.
- [13] 张洁, 张云月, 陈刚. 树胶的交联改性及其作为钻井液处理剂的研究 [J]. 石油钻采工艺, 2011, 6 (33): 37-40.
- [14] 张洁, 张强, 陈刚 等. 强抑制性改性杂聚糖在钻井液中的作用效能与机理研究 [J]. 化工技术与开发, 2013, 42 (10): 1-5.
- [15] 张建甲, 张洁, 陈刚, 蒲林. 柿子皮制备环保型水基钻井液处理剂及其作用效能研究 [J]. 石油与天然气化工, 2014, 43 (3): 302-307.
- [16] 张洁, 张建甲, 陈刚, 核桃青皮制备绿色水基钻井液处理剂及其作用效能 [J]. 油田化学, 2014, 31 (4): 475-480.