

氧化石墨烯封堵龙马溪组泥页岩机理研究

张浩¹, 张世锋¹, 姚靖³, 许春田², 吴波²,
万国赋¹, 何岩峰¹, 陈海群^{3*}

(1. 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中石化华东石油工程有限公司, 江苏 南京 210017; 3. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 孔隙压力传递是泥页岩井壁失稳的重要原因之一, 纳微米尺度氧化石墨烯的应用为泥页岩孔隙封堵提供了新的途径。针对四川龙马溪组泥页岩, 采用扫描电镜 (SEM)、氮气吸附等方法表征了其孔隙结构; 以改性 Hummers 法制备了平均片层尺寸分布范围为 197.0~969.9 nm 的氧化石墨烯 (GO), 并通过压力传递实验评价了其封堵性能; 对封堵后泥页岩进行了 SEM 及 X 射线能量色散谱 (EDS) 表征, 探讨了 GO 封堵泥页岩岩心的主要机理。结果表明, 片层尺寸为 969.9 nm、质量分数为 0.1% 的 GO 水溶液阻缓压力传递效果最明显, 其 1 MPa 压差传递时间为 1000 s, 而蒸馏水传递时间为 30 s; GO 呈半透明絮状膜堆叠、覆盖在岩心表面, 对岩心纳微米孔隙进行了充填与封堵。

关键词: 氧化石墨烯; 压力传递; 泥页岩; 井壁稳定; 纳米材料; 油田化学品

中图分类号: TE256 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-1038-07

Mechanism of blocking mud shale on Longmaxi formation by graphene oxide

ZHANG Hao¹, ZHANG Shifeng¹, YAO Jing³, XU Chuntian², WU Bo²,
WAN Guofu¹, HE Yanfeng¹, CHEN Haiqun^{3*}

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 2. SINOPEC Huadong Petroleum Engineering Co., Ltd., Nanjing 210017, Jiangsu, China; 3. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Pore pressure transfer is one of the important mechanisms for the instability of mud shale wellbore, and nano-micron scale graphene oxide (GO) research provides a new way for pore shale plugging. The pore structure of Longmaxi formation mud shale in Sichuan province was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption. Graphene oxide with an average slice size range from 197.0 nm to 969.9 nm was prepared by modified Hummers method. Its plugging performance for Longmaxi formation mud shale was evaluated by pressure transfer experiments. The shale after plugging was characterized by SEM and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The main mechanism of GO plugging shale core was discussed. The results showed that a aqueous solution with a mass fraction of 0.1% GO (969.9 nm) had the most obvious effect of resisting pressure transfer. The transfer time of 1 MPa differential pressure was 1000 s, while that of distilled water was 30 s. GO was a semi-transparent flocculent film stacked on the surface of the core, filling and sealing the core nano-micron pores.

Key words: graphene oxide; pressure transmission; shale/mudstone; wellbore stability; nanomaterials; oil field chemicals

泥页岩地层井壁失稳已成为世界范围内钻井工程的难题, 超过 90% 的泥页岩地层都会不同程度

地出现井壁稳定问题^[1]。目前, 钻井液用封堵剂主要有沥青类^[2]、硅酸盐类^[3]、聚合醇类^[4]等, 上述

收稿日期: 2019-10-30; 定用日期: 2020-01-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191027

基金项目: 国家自然科学基金 (51572036, 21978026); 江苏省自然科学基金项目 (BK20190930); 江苏省教育厅自然科学研究面上项目 (19KJB440003); 中国石油科技创新基金项目 (2019D-5007-0307); 江苏省研究生实践创新项目 (SJCX19_0665)

作者简介: 张浩 (1995—), 男, 硕士生。联系人: 陈海群 (1970—), 男, 教授, E-mail: chenqh@cczu.edu.cn。

几类常规钻井液用封堵剂均有一定的使用限制^[5],且粒径范围多在1~10 μm^[6],难以有效封堵纳米孔隙发育的泥页岩^[7]。纳米材料因具有更小的微观粒径,与泥页岩孔隙尺寸更加匹配,已逐渐成为钻井液用封堵剂研制的热点^[8-9]。石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子键合形成的蜂窝状二维材料,独特的原子结构使其具有微观片层尺寸小、拉伸强度大、比表面积高等优势^[10-13]。氧化石墨烯(GO)的微观结构^[14]接近于石墨烯,经过超声分散后的片层尺寸为百纳米级,更加接近泥页岩实际孔隙尺寸,且因其表面富含羟基、羧基等含氧基团,具有良好的水化性能和分散性能^[15],是一种性能优异的纳微米钻井液用封堵材料。

近年来,石墨烯及其衍生物在钻井行业中的应用受到了广泛关注,尤其在降滤失剂中的研究进展迅速^[16-18],研究表明,较低浓度的GO即可形成致密的滤饼,且通过与羧甲基纤维素、丙烯酰胺等复配或单体聚合,可以形成一系列具有耐温抗盐性能的降滤失剂产品。除此之外,GO对润滑井下钻具、抑制泥页岩水化膨胀及分散等方面的作用机理也开始被探讨,但仍缺乏其对封堵泥页岩机理的研究,因此,研究GO对泥页岩的封堵机理并评价实际的应用效果,对解决井壁稳定问题具有重要意义。

本研究拟通过改性Hummers法^[19]来制备片层尺寸范围为纳米级且分散稳定的GO封堵剂,利用压力传递实验,评价其封堵四川龙马溪组泥页岩的效果^[20],优选GO封堵剂的最佳使用浓度与片层尺寸,探讨GO封堵剂对纳微米孔隙发育泥页岩的封堵机理,旨在提供一种纳微米尺度GO封堵剂。

1 实验部分

1.1 岩心、试剂及仪器

四川龙马溪组泥页岩岩心,选自四川盆地志留统龙马溪组,其矿物组成及理化、膨胀分散性能如表1所示。

石墨粉(质量分数≥99.85%),工业级,上海华原化工有限公司;浓硫酸(质量分数95%~98%)、高锰酸钾、浓盐酸(质量分数38%)、纳米二氧化硅(粒径100 nm),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;五氧化二磷、双氧水(质量分数30%),分析纯,江苏永丰化学试剂有限公司;过硫酸钾,分析纯,江苏强盛化工有限公司;硝酸钠,分析纯,上海试剂一厂;聚醚330、聚丙二醇,工业级,江苏海安石油化工厂。

D/max 2500 PC型X射线粉末衍射仪(Cu $K\alpha$ 靶, $\lambda=0.154$ nm, 2θ 为 $5^\circ\sim 80^\circ$),日本理学株式会社;

Nicolet 370型傅里叶变换红外光谱仪(扫描范围 $450\sim 4000$ cm^{-1}),美国Nicolet公司;In Via Reflex型显微聚焦激光拉曼光谱仪(波长514 nm,扫描范围 $1000\sim 4000$ cm^{-1}),英国Renishaw公司;KH 2200 B型超声波细胞粉碎仪,昆山禾创超声仪器有限公司;Zetasizer Nano ZS型激光粒度-电位仪,英国Malvern公司;S 4300型扫描电子显微镜(加速电压20 kV),日本日立公司;SPI 3800 N/SPA 400型原子力显微镜,日本Seiko公司;Micromeritics ASPA 2010型比表面积及孔径分布仪,澳大利亚Micromeritics公司。

1.2 方法

1.2.1 岩心微观结构测定

从岩样中选取结构较为完整,具有新鲜断面的小块岩心样品,利用扫描电子显微镜观察岩心表面结构;依据《SY/T 6154—1995 岩石比表面和孔径分布测定静态氮吸附容量法》^[21]测定泥页岩比表面积与孔径分布特点。

1.2.2 不同片层尺寸GO的制备

利用改性Hummers法制备GO^[22],整个过程分为预氧化与氧化石墨胶体的制备。将2.4 g过硫酸钾和2.5 g五氧化二磷加入至四口烧瓶中,在搅拌的同时缓慢地加入50 g浓硫酸;水浴加热到 80°C ,在 80°C 下加入5.0 g石墨粉,降至室温反应6 h;将反应液用蒸馏水进行抽滤、洗涤多次;将过滤得到的固体放入 60°C 真空干燥箱中干燥12 h,即可得到预氧化的石墨。

将5.0 g预氧化的石墨和2.5 g硝酸钠加入四口烧瓶中,再分批次加入浓硫酸;在冰盐浴条件下($0\sim 5^\circ\text{C}$)缓慢加入15.0 g高锰酸钾;室温下保温反应30 min,再水浴加热到 35°C ,保温反应3.5 h后用恒压滴液漏斗滴加230 mL蒸馏水; $96\sim 98^\circ\text{C}$ 下反应30 min;向烧瓶中加入5 mL质量分数为38%的浓盐酸和10 mL质量分数为30%的双氧水;将反应液移至烧杯中,加蒸馏水稀释至800 mL,静置待其分层;分层后将上层清液倒去,再用蒸馏水稀释至800 mL,重复2~3次;取下层沉淀倒入渗析袋中渗析7 d(每天换水),得到氧化石墨胶体,再通过烘干前后的质量比测得其固含量。

制备完成后定量称取氧化石墨胶体,加水溶于100 mL烧杯中,配成质量分数分别为0.05%、0.1%、0.2%的GO分散液,充分搅拌30 min后使用超声波细胞粉碎仪对其进行分散,通过控制超声分散时间为10、20、30、40、60 min,即可获得片层尺寸不同且分散稳定的纳米级GO。对制备得到的GO进行X射线衍射分析(XRD)、傅里叶变换红外光谱

(FTIR)、拉曼光谱 (Raman)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等表征。

1.3 GO 阻缓泥页岩压力传递评价

GO 阻缓泥页岩压力传递实验在压力传递设备中进行,如图 1a 所示,该设备由动力油源系统、伺服液压控制及数据采集系统、岩心夹持及试液流动系统组成,可实现泥页岩内压力传递的测试。具体实验步骤^[23]为:将直径为 25.4 mm、厚度为

3 mm 的岩心放置于岩心夹持器中(如图 1b 所示);增加围压至 5 MPa;上下游以去离子水加压至 1 MPa 饱和后,关闭下游管线阀门,上游压力增至 2 MPa,记录下游压力的变化数据;使用 GO 驱替上游去离子水,重复上述实验步骤,记录 GO 为上游试液时下游压力的变化数据。根据压力传递的时间^[24],评价不同片层尺寸 GO 阻缓泥页岩压力传递的效果。

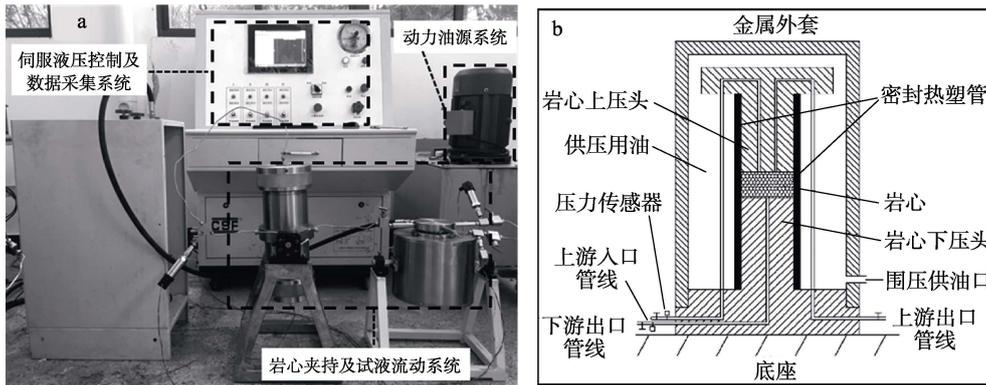


图 1 泥页岩压力传递设备 (a) 和岩心夹持及试液流动系统示意图 (b)
Fig. 1 Mud shale pressure transfer equipment (a) and core with flowing liquid support system (b)

2 结果与讨论

2.1 龙马溪组泥页岩孔隙分布

2.1.1 微观形貌

龙马溪组泥页岩矿物组成及理化、膨胀分散性能见表 1。

由表 1 可知,龙马溪组泥页岩主要矿物组分为石英、斜长石、铁白云矿,含有少量的钾长石、菱

铁矿和黄铁矿。其中,石英、斜长石总量为 61%,说明该地层的硬脆性^[25]较强;其中,黏土矿物含量为 16%,以伊利石和绿泥石为主,不含蒙脱石但含有占黏土矿物 29%的伊蒙间层;岩心 8 h 的水化膨胀率为 2.59%,滚动分散回收率为 96.5%,阳离子交换容量为 18.5 mmol/kg,说明该地层仍具有一定的水化膨胀/分散性能^[26]。

表 1 龙马溪组泥页岩矿物组成及理化、膨胀分散性能

Table 1 Mineral composition, physical and chemical properties, swelling and dispersion properties of Longmaxi formation shale

| 主要矿物组分相对含量/% | | | | | | | | 主要黏土矿物相对含量/% | | | |
|--------------|-----|-----------|-----|------|-----|-------------------|------|--------------|-----|-----|-------|
| 石英 | 钾长石 | 斜长石 | 方解石 | 铁白云矿 | 菱铁矿 | 黄铁矿 | 黏土矿物 | 高岭石 | 绿泥石 | 伊利石 | 伊/蒙间层 |
| 54 | 1 | 7 | 13 | 6 | 1 | 2 | 16 | 4 | 25 | 42 | 29 |
| 岩心 8 h 膨胀率/% | | 滚动分散回收率/% | | | | 阳离子交换容量/(mmol/kg) | | | | | |
| 2.59 | | 96.5 | | | | 18.5 | | | | | |

图 2 为岩心水平层理方向和垂直层理方向的 SEM 照片。由图 2a 可以看出,层理间黏土矿物呈片状松散堆叠,构造均质性较差;由图 2b 可见,出岩心垂直层理方向发育大量孔隙与裂缝^[27];图 2c、d 均显示:该区块发育大量纳米级孔隙和裂缝,属于硬脆性泥页岩,而孔隙压力的传递将会引起地层坍塌压力^[28]的变化,从而发生井壁失稳问题。

2.1.2 孔径分布

龙马溪组泥页岩氮气吸附-脱附测试结果如图 3 显示,龙马溪组泥页岩 BET 比表面积为 12.27 m²/g,平均孔直径为 3.71 nm。从图 3 可以看出,龙马溪组泥页岩岩心 2.0~5.0 nm 孔径段孔容占比高达 80.2%,这表明岩心发育大量介孔和微裂缝^[29],与 SEM 结果一致。因此,介孔与微裂缝的压力传递/滤液入侵

是四川龙马溪组泥页岩井壁失稳的主要机理^[30]。综合岩心的微观形貌与孔径分布分析可知, 传统常用的微米级封堵剂难以有效封堵龙马溪组硬脆性发育泥页岩储层, 该区块需要纳米级且稳定分散的 GO 作为与其孔隙尺寸相匹配的封堵剂。

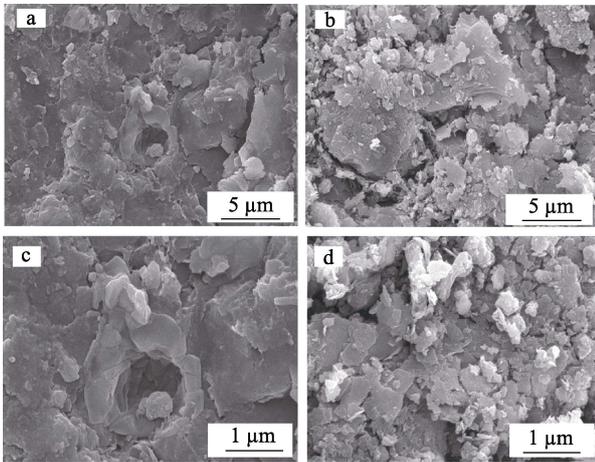


图 2 龙马溪组泥页岩岩心水平层理方向 (a)、(c) 与垂直层理方向 (b)、(d) SEM 图

Fig. 2 SEM images of horizontal bedding direction (a), (c) and vertical bedding direction (b), (d) of Longmaxi formation shale core

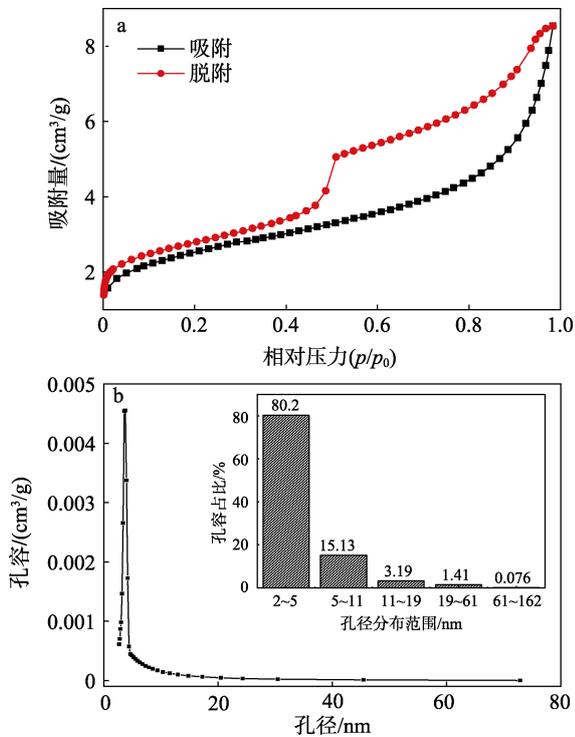


图 3 龙马溪组泥页岩氮气吸附-解吸曲线 (a) 与孔径分布图 (b) (内插图为各孔径段孔容占比)

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption curves (a) and pore diameter distribution (b) of Longmaxi formation mud shale (The inset of b is the pore volume ratio of each aperture section)

2.2 GO 表征

2.2.1 XRD、FTIR 及 Raman 分析

图 4 为 GO 的 XRD 谱与傅里叶变换红外光谱。

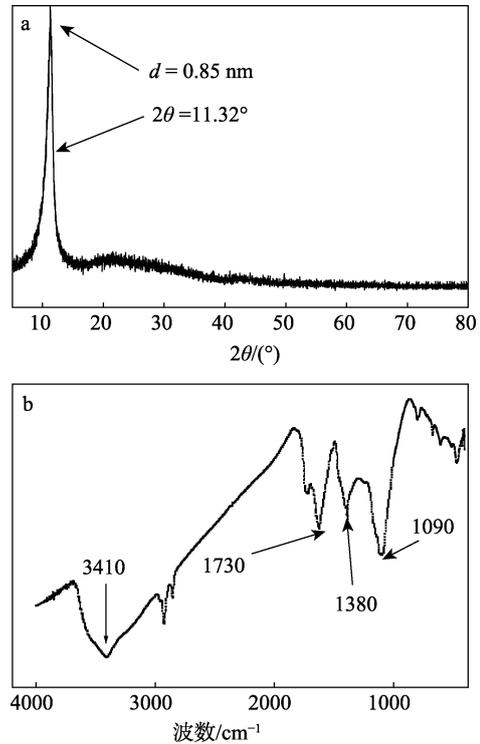


图 4 GO 的 XRD 谱图 (a) 与傅里叶变换红外光谱 (b)
Fig. 4 XRD pattern (a) and FTIR spectrum (b) of GO

由图 4a 可知, 经过氧化后, 石墨本身的衍射峰完全消失, 在 $2\theta=11.32^\circ$ 出现了新的衍射峰, 峰形较为尖锐, 证明石墨得到了充分的氧化^[31]; GO 的晶面间距 d 为 0.85 nm, 与石墨的晶面间距^[32] 0.33 nm 相比大幅提高, 说明在制备 GO 时, 氧化剂插入石墨片层导致其结构发生变化, 使其接入了羧基、羟基、羰基等含氧官能团, 从而导致晶面间距大大增加^[33]。图 4b 显示, 在引入含氧官能团后, GO 的 FTIR 谱图主要含有以下几个特征峰^[34]: 3410 和 1380 cm^{-1} 处为羟基的振动吸收峰和变形吸收峰; 1730 cm^{-1} 处为羰基的收缩振动吸收峰; 1090 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰。这表明氧化剂对石墨进行了充分的氧化, 并在其表面成功接入了一系列含氧官能团。为进一步表征 GO 的电子性质与振动特征, 对其进行拉曼光谱的分析, 如图 5 所示。

由图 5 可见, GO 的特征 D 峰与 G 峰分别出现在 1348 与 1605 cm^{-1} 处, D 峰由环中 sp^2 原子的呼吸振动产生, G 峰则源于碳链和 sp^2 原子对的拉伸振动。D 峰与 G 峰的强度比值 I_D/I_G 为 0.84, 表明在氧化石墨的过程中, 氧化剂的插入导致其片层边缘接入羟基、羧基等基团, 进而造成结构中较多的缺陷与无序性, 这种缺陷和无序性进一步破坏了原子对的振动禁阻, 使得原子对开始振动。这一结果与 XRD 和

FTIR 的分析一致, 均表明石墨得到了充分的氧化。

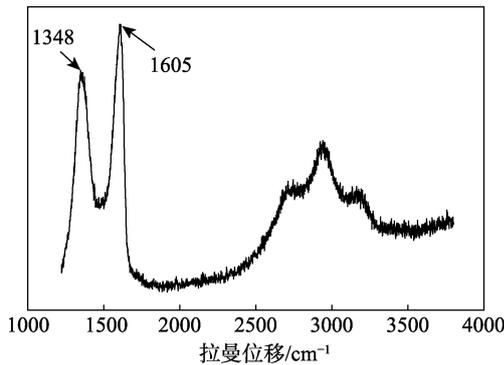


图 5 GO 的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectrum of GO

2.2.2 GO 微观形貌与片层尺寸

图 6 为 GO 的 SEM 图 (a)、AFM 图 (b)、AFM 中沿线方向高度 (c) 和不同超声时间分散的 GO 片层尺寸分布 (d)。

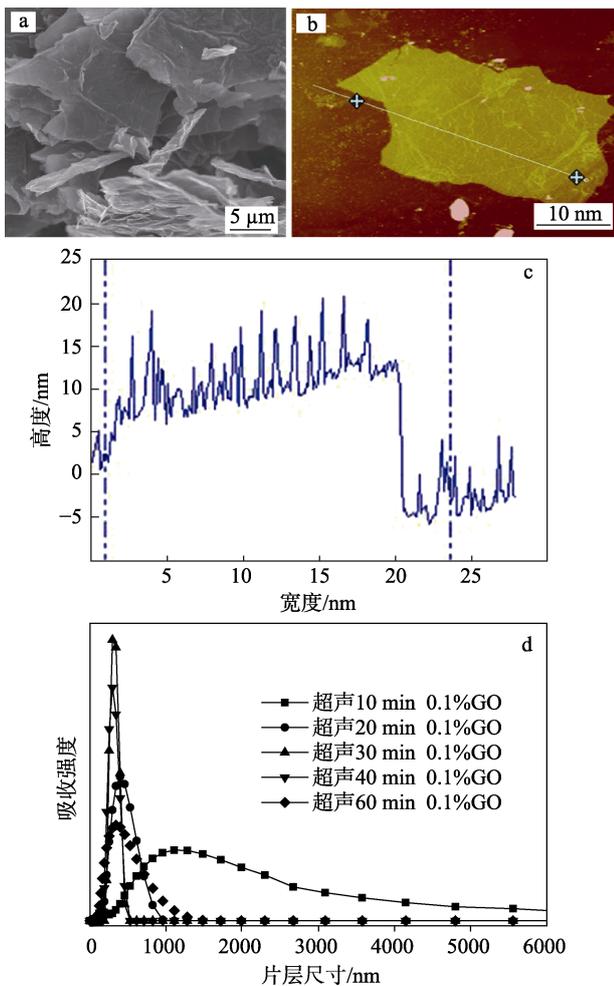


图 6 GO 的 SEM 图 (a)、AFM 图 (b)、AFM 中沿线方向高度 (c) 和不同超声时间分散的 GO 片层尺寸分布 (d)
Fig. 6 SEM image of GO (a), AFM image of GO (b), AFM height along the line of GO (c) and particle size distribution with different ultrasonic time dispersion of GO (d)

图 6a 结果显示: GO 呈片层状堆叠, 片层彼此呈堆叠、穿插等姿态, 厚度极薄且片层尺寸较低。图 6b 与图 6c 结果显示: 单层 GO 的厚度约为 5~20 nm, 横向片层尺寸小于 100 nm。结合 GO 的 SEM 与 AFM 结果分析, GO 作为封堵材料的优势在于其优异的纳米尺寸和片层状的膜结构。

为了使制备的 GO 具有稳定分散的纳米级片层尺寸以匹配龙马溪组孔隙与裂隙, 进一步使用激光粒度-电位仪对不同超声分散时间分散的 GO 进行片层尺寸大小的测试, 结果见图 6d。通过对 GO 超声 10、20、30、40、60 min, 即可得到平均片层尺寸为 969.9、520.7、405.5、275.0、197.0 nm 的 GO, 这是因为, 将氧化石墨胶体溶于水, 利用超声波在液体中的分散效应可以使液体产生空化作用, 从而达到剥离氧化石墨胶体大片状结构的目的, 最终使得叠置在一起的 GO 片被一层层剥落, 分散液的片层尺寸稳定保持在纳米级别。质量分数为 0.05% 与 0.10% 的 GO 在同等超声时间分散后, 其片层尺寸几乎一致。

2.3 GO 封堵性能评价

2.3.1 GO 阻缓泥页岩压力传递效果

使用压力传递装置进行 GO 封堵龙马溪组泥页岩性能评价。图 7a 为不同质量分数及超声时间分散的 GO 照片, 可以看出, GO 在水中的分散性良好。依次使用去离子水、超声 60 min 质量分数为 0.05%、超声 60 min 质量分数为 0.1%、超声 10 min 质量分数为 0.1%、超声 10 min 质量分数为 0.2% 的 GO 作为下游试液进行压力传递实验, 其结果如图 7b 所示。

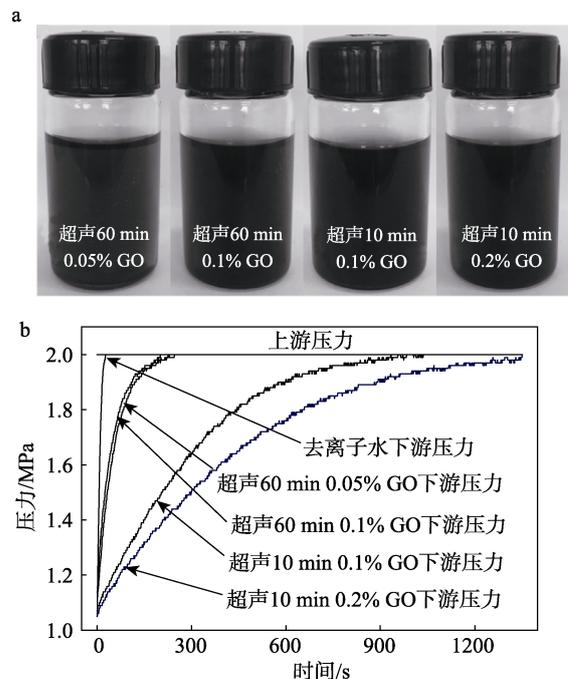


图 7 不同质量分数及超声时间分散的 GO 照片 (a) 与龙马溪组泥页岩压力传递图 (b)
Fig. 7 Photos of GO with different quality score and ultrasonic time dispersion (a) and pressure transfer of Longmaxi formation shale (b)

去离子水 1 MPa 压力传递时间^[35]约 30 s; 超声 60 min、质量分数为 0.05%与 0.1%的 GO 压力传递时间相近, 约 250 s; 超声 10 min、质量分数为 0.1%的 GO 压力传递时间大幅度增加, 约为 1000 s; 超声 10 min、质量分数为 0.2%的 GO 压力传递时间增加至 1380 s, 相较于质量分数同为 0.1%仅超声时间不同的这组相比, 增幅不明显。综合实际使用效果与成本, 采用质量分数为 0.1%, 超声时间为 10 min, 片层尺寸为 969.9 nm 的 GO 作为封堵剂。

进一步地挑选常用的纳米类封堵剂——纳米二氧化硅与聚合醇类封堵剂——聚醚 330、聚丙二醇进行压力传递实验, 并与超声 10 min、质量分数为 0.1%的 GO 进行比较, 结果如图 8 所示。质量分数为 0.1%与质量分数为 1%的纳米二氧化硅传递时间相近, 分别为 85 s 与 127 s; 质量分数为 4%的聚醚 330 与聚丙二醇传递时间相近, 分别为 373 s 与 475 s。从压力传递结果来看, 无论是纳米二氧化硅还是聚合醇类封堵剂, 在同浓度甚至更高浓度下封堵效果均远弱于 GO, GO 作为封堵剂使用时具有低浓度、高效率的特点。

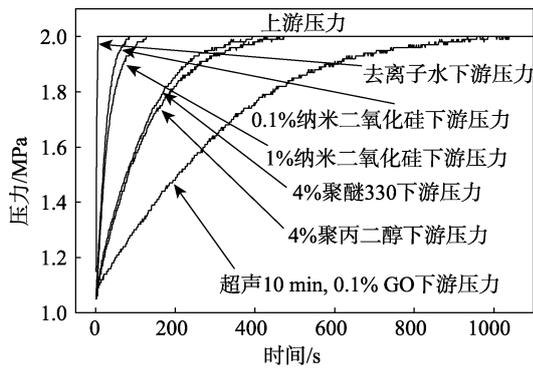


图 8 常用封堵剂与 GO 的压力传递效果比较图

Fig. 8 Comparison of pressure transfer effects between common used plugging agents and GO

2.3.2 封堵后岩心的 SEM 和 EDS 分析

图 9a 为封堵后龙马溪组泥页岩岩心的 5 μm SEM 图, 与未封堵前 SEM 结果对比, 岩心表面趋于平整和光滑, 未见孔隙与裂缝, GO 半透明封堵膜形貌清晰可见, 呈絮状片层堆叠、覆盖在岩心表面。图 9b 为 GO 粘附在岩心上的微观形貌。GO 片层堆叠在一起, 形成致密的大片层半透明封堵膜, 封堵膜边缘处厚度较薄且向外延伸。由此可以认为: GO 呈现多片层紧贴、穿插的姿态构成了一个片层尺寸大且致密的封堵膜吸附在泥页岩孔隙和裂缝表面。这也解释了为什么平均片层尺寸为 969.9 nm 的 GO 对泥页岩压力传递阻缓效果要更加优异: 在封堵时, GO 分散液中的片层在压差的作用下不断向岩心孔隙和裂缝进行渗透, 充分渗透后片层间距不

断缩小, 最终形成多片层紧密贴附的封堵膜。

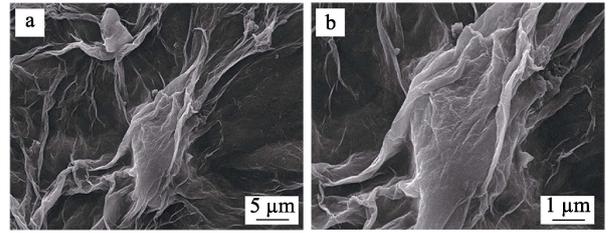


图 9 封堵后岩心的 SEM 图

Fig. 9 SEM images of core after plugging

图 10 为 EDS 分析封堵后岩心两处的元素分布情况。结果表明, 封堵处 2 较未封堵处 1 的碳、氧含量均上升明显, 2 处碳含量已接近 55%, 这是因为 GO 主要由碳、氢、氧等元素构成且碳元素含量高达 80%, 当 GO 片层堆叠、覆盖在 2 处时, 碳元素含量显著上升, 这再次证明了 GO 在岩心表面形成了半透明的封堵膜, 并对岩心纳米孔隙和裂缝进行了填充与封堵。

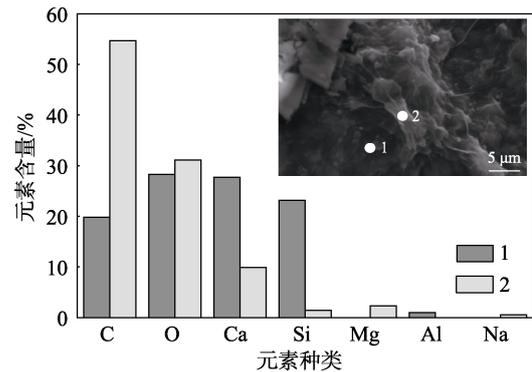


图 10 封堵后岩心元素分布图

Fig. 10 Element distribution map of core after plugging

3 结论

(1) 测定了四川龙马溪组泥页岩主要矿物成分为石英、斜长石、铁白云矿与黏土矿物, 其中黏土矿物以伊利石为主, 并含有 29%膨胀性较高的伊/蒙间层; 分析了该地层岩心微观孔隙结构, 测定其 BET 比表面积为 12.27 m²/g, 地层孔隙以介孔发育为主且 2.0~5.0 nm 孔径段孔隙占比高达 80.2%, 平均孔径为 3.71 nm; 确定了微裂缝与微孔的压力传递/滤液入侵是四川龙马溪组泥页岩井壁失稳的主要机理。

(2) 通过压力传递实验, 将改性 Hummers 法制备的 GO 应用在四川龙马溪组泥页岩中, 评价了其阻缓泥页岩压力传递的实际效果, 优选出质量分数为 0.1%、超声时间为 10 min 即横向粒径为 969.9 nm 的 GO 封堵剂; 通过与纳米二氧化硅和聚丙二醇的压力传递效果比较, 得出了 GO 在封堵时具有低浓度、高效率的特点。

(3) 探讨了 GO 对泥页岩的封堵机理, 明确了 GO 作为封堵剂的优势在于其具有优异的纳米尺寸和片层状的膜结构, 可以在岩心表面成膜并以填充、覆盖的方式贴附在岩心表面, 从而达到封堵岩心的目的。

参考文献:

- [1] ZHANG Q G, JIA W Y, FAN X Y, *et al.* A review of the shale wellbore stability mechanism based on mechanical-chemical coupling theories[J]. *Petroleum*, 2015, 1(2): 91-96.
- [2] XIAO K, JIANG H, WANG H, *et al.* Adaptability study on plugging thief zones with asphalt particle in polymer flooding offshore field[C]. SPE Energy Resources Conference, Tobago: Society of Petroleum Engineers, 2014.
- [3] BAURE S, GRONEWALD P, HAMITON J, *et al.* High-temperature plug formation with silicates[C]. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, USA: Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [4] DORMAN J, LAKATOS J I, SZENTESI G, *et al.* Mitigation of formation damage and wellbore instability in unconventional reservoirs using improved particle size analysis and design of drilling fluids[C]. SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, Hungary: Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [5] QIU Z S (邱正松), LIU J Y (刘均一), ZHOU B Y (周宝义), *et al.* Tight fracture-plugging mechanism and optimized design for plugging drilling fluid[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2014, 37(2): 137-143.
- [6] ZHANG J B (张金波), YAN J N (颜捷年). New theory and method for optimizing the particle size distribution of bridging agents in drilling fluids[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2004, 25(6): 88-91.
- [7] XU L (徐琳), DENG M Y (邓明毅), GUO Y J (郭拥军), *et al.* Research on application of nano-plugging agent in drilling fluid[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2016, 45(4): 743-746.
- [8] NORASAZLY M T, SEAN L. Nano graphene application improving drilling fluids performance[C]. International Petroleum Technology Conference, Qatar: International Petroleum Technology Conference, 2015.
- [9] BARROSO A L, MARCELINO C P, LEAL A B, *et al.* New generation nano technology drilling fluids application associated to geomechanic best practices: field trial record in bahia-brazil[C]. Offshore Technology Conference, USA: Offshore Technology Conference, 2018.
- [10] RAFATI R, SMITH S R, HADDAD A S, *et al.* Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 161: 61-76.
- [11] NEUBERGER N, ADIDHARMA H, FAN M. Graphene: A review of applications in the petroleum industry[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167: 152-159.
- [12] CHAI Y H, SUZANA Y, CHOK V S, *et al.* Rheological behaviour of graphene nano-sheets in hydrogenated oil-based drilling fluid[J]. *Procedia Engineering*, 2016, 148: 49-56.
- [13] REN S, PING R, QI Y. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 11940-11955.
- [14] CHEN C, ZHU X Y, CHEN B L. Covalently cross-linked graphene oxide aerogel with stable structure for high-efficiency water purification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 896-904.
- [15] WANG S F, WANG C, JI X, *et al.* Surfactant- and sonication-free exfoliation approach to aqueous graphene dispersion[J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 67-70.
- [16] XUAN Y (宣扬), JIANG G C (蒋官澄), LI L (黎凌), *et al.* Preparation and evaluation of nano-graphene oxide as a high-performance fluid loss additive[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2013, 34(5): 1010-1016.
- [17] QU J F (曲建峰), QIU Z S (邱正松), GUO B Y (郭保雨), *et al.* Synthesis and evaluation of a new graphene oxide high temperature filter loss reducer[J]. *Drilling fluid & Completion fluid (钻井液与完井液)*, 2017, 34(4): 9-14.
- [18] WANG W (王伟), XIA X C (夏小春), JIANG C Y (蒋程扬), *et al.* Preparation of graphene oxide and its fluid loss control property in drilling fluid[J]. *Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程)*, 2018, 35(10): 49-53.
- [19] MARTIN P. Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 36: 14-18.
- [20] XU J F (徐加放), QIU Z S (邱正松), QIN T (秦涛), *et al.* Experimental study on pressure transfer characteristics of mud shale[J]. *Petroleum Drilling Techniques (石油钻探技术)*, 2004, 32(1): 23-25.
- [21] Petroleum Geology Exploration Professional Standardization Technical Committee (石油地质勘探专业标准化技术委员会). Static nitrogen adsorption capacity method for determination of rock specific surface and pore size distribution: SY/T 6154—1995[S]. Beijing: China National Petroleum Corporation (中国石油天然气集团公司), 1995: 1-8.
- [22] SUN M, LI J R. Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications[J]. *Nanotoday*, 2018, 20: 121-137.
- [23] ZHANG S F (张世锋), QIU Z S (邱正松), WANG H G (汪海阁), *et al.* Monte Carlo estimation on the parameters of shale chemo-poro-mechanical coupling mode[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2016, 37(7): 921-929.
- [24] HE S (何恕), ZHENG T (郑涛), JING Z X (敬增秀), *et al.* Evaluation of wellbore stability of silicate drilling fluid by pressure transfer experimental technique[J]. *Drilling fluid & Completion fluid (钻井液与完井液)*, 2011, 18(6): 10-13.
- [25] AUDREY O S, FRANCOIS R, CLAUDINE B, *et al.* Microfracturing and microporosity in shales[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 162: 198-226.
- [26] ZHANG X H (张孝华), LUO X S (罗兴树). Modern mud experiment technology[M]. Qingdao: China University of Petroleum Press (中国石油大学出版社), 1999.
- [27] MORLEY C K, HANSBERRY R, COLLINS A, *et al.* Review of major shale-dominated detachment and thrust characteristics in the diagenetic zone: Part II, rock mechanics and microscopic scale[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 176: 19-50.
- [28] DING L, NI H J, LI M K, *et al.* Wellbore collapse pressure analysis under supercritical carbon dioxide drilling condition[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 161: 458-467.
- [29] HAIMSON B. Micromechanisms of borehole instability leading to breakouts in rocks[J]. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*, 2007, 44(2): 157-173.
- [30] ZHANG X, QIU Z S, SUN B J, *et al.* Formation damage mechanisms associated with drilling and completion fluids for deepwater reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 173: 112-121.
- [31] RAJAURA R S, SRIVASTAVA S, SHARMA V, *et al.* Role of interlayer spacing and functional group on the hydrogen storage properties of graphene oxide and reduced graphene oxide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(22): 9453-9461.
- [32] DU S N, SUN J L, WU P. Preparation, characterization and lubrication performances of graphene oxide-TiO₂ nanofluid in rolling strips[J]. *Carbon*, 2018, 140: 338-351.
- [33] YANG J Z (杨建召), SUN H J (孙红娟), PENG T J (彭同江), *et al.* Sensitivity and mechanism of graphene oxide with different oxidation degree[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(3): 380-386.
- [34] MA X J, LI M, LIU X, *et al.* A graphene oxide nanosheet-modified Ti nanocomposite electrode with enhanced electrochemical property and stability for nitrate reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 171-179.
- [35] XU J F (徐加放), QIU Z S (邱正松), LÜ K H (吕开河). Pressure transmission testing technology and simulation equipment for hydro-mechanics coupling of shale[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2005, 26(6): 115-118.