

油田化学品与油品添加剂

水基钻井液复合纳米成膜封堵剂的制备及性能

崔彦琦¹, 于洪江^{1*}, 雷亮², 李金涛¹, 黄鹤云¹

(1. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 烟台泰禾兴彤新材料有限公司, 山东 青岛 264006)

摘要: 以改性纳米 SiO₂ 为刚性粒子, 丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、苯乙烯和醋酸乙烯酯为聚合单体, 壬基酚聚氧乙烯醚 (10) 和十二烷基磺酸钠为乳化剂, 过硫酸铵和亚硫酸氢钠为引发剂, 合成了一种有机/无机复合纳米成膜封堵剂。采用 FTIR、SEM、动态光散射 (DLS) 和 TGA 对产物进行了表征和测试。考察了不同质量分数复合纳米成膜封堵剂对水基钻井液的流变性、滤失性及封堵性能的影响。结果表明, 复合纳米成膜封堵剂呈球形, 并保持纳米级分布, 中值粒径为 325 nm; 340 °C 时的质量损失率为 14%; 120 °C、16 h 老化后较老化前表观黏度和塑性黏度均明显增加。当复合纳米成膜封堵剂质量分数为 3% 时, 水基钻井液的静滤失量为 10 mL; 当质量分数 ≥ 2% 后, 砂床滤失量为 0; 当质量分数从 0 增至 4% 时, 高温高压滤失量从 104 mL 减至 29 mL, 渗透性为 1.56 × 10⁻² mD, 封堵率为 90.7%。

关键词: 水基钻井液; 成膜封堵剂; 纳米; 井壁稳定; 油田化学品

中图分类号: TE254 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2031-07

Preparation and properties of composite nano film-forming sealing agent for water-based drilling fluid

CUI Yanqi¹, YU Hongjiang^{1*}, LEI Liang², LI Jintao¹, HUANG Heyun¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China; 2. Yantai Taihe Xingtong New Materials Co., Ltd., Qingdao 264006, Shandong, China)

Abstract: A organic/inorganic composite nano film-forming sealing agent was synthesized using modified nano SiO₂ as rigid particles, acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, styrene, and vinyl acetate as polymerization monomers, nonylphenol polyoxyethylene ether (10) and sodium dodecyl sulfonate as emulsifying agents, and ammonium persulfate and sodium bisulfite as initiators, and then characterized by FTIR, SEM, dynamic light scattering (DLS) and TGA. The effects of mass fraction of composite nano film-forming sealing agent on rheological properties, filtration properties, and sealing performance of water-based drilling fluids were studied. The results indicated that the composite nano film-forming sealing agent was spherical in morphology and maintained a nanoscale distribution with a median particle size of 325 nm, while showed a mass loss rate of 14% at 340 °C and increment in apparent viscosity and plastic viscosity after aging at 120 °C for 16 h. When the mass fraction of composite nano film-forming sealing agent was 3%, the static filtration loss of water-based drilling fluid was 10 mL; When that was ≥ 2%, the filtration loss of the sand bed was 0, when that increased from 0 to 4%, the high-temperature and high-pressure filtration loss was reduced from 104 mL to 29 mL, the permeability was 1.56 × 10⁻² mD, and the sealing rate was 90.7%.

Key words: water-based drilling fluids; film-forming sealing agents; nano; stable wellbore; oil field chemicals

收稿日期: 2023-09-06; 定用日期: 2023-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230744

基金项目: 西安石油大学研究生创新与实践能力的培养项目 (YCS22213092)

作者简介: 崔彦琦 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 2395826154@qq.com。联系人: 于洪江 (1965—), 男, 教授, E-mail: yhjhx@xsyu.edu.cn。

随着油气资源的开发,人们逐渐将目标转移到页岩油气等非常规油气田^[1]。目前,深层页岩油气开采主要用到的是油基钻井液,但油基钻井液存在成本高、废液处理困难和易污染地层的缺陷^[2-3]。相比较而言,水基钻井液具有经济效益高、原料来源广泛、环境友好等优势^[4-5]。但是水基钻井液会在页岩储层钻井过程中导致一系列不良影响,如钻井液会沿着微裂缝孔隙侵入页岩内部,使页岩水化膨胀,降低页岩本身的强度,并导致井壁失稳事故^[6-7]。因此,提高水基钻井液对孔隙和微裂缝的封堵能力是防止井壁失稳的主要措施之一^[8]。已经研发的各种添加剂,如黏土矿物和聚合物等,已被广泛用于提高水基钻井液的封堵性能,但黏土矿物封堵剂的分子尺寸大、分散性差,难以有效封堵页岩地层的纳米孔隙;聚合物封堵剂易变形、耐温不足,无法满足深层钻井要求^[9]。研究发现,广泛使用的纳米 SiO₂ 及其复合材料^[10-11]在水基钻井液中可以提高钻井液性能,然而此类无机材料表面能大,易于聚集,难以有效密封页岩孔隙^[12];同时, SiO₂ 作为刚性材料,不易发生形变,无法对孔隙产生致密封堵。

本文拟设计并合成一种稳定的有机/无机复合成膜封堵剂,将柔性链聚合物接枝在改性后的纳米刚性 SiO₂ 粒子表面,使封堵剂可以在页岩和泥土表面产生强烈的吸附而形成膜,然后通过纳米 SiO₂ 粒子作为架桥介质来堵塞微裂缝,柔性链聚合物可以通过变形填充阻断页岩的纳米微孔。通过 FTIR、SEM、动态光散射(DLS)和热重分析对其进行表征和测试,以验证其结构和热稳定性;通过流变性实验、滤失实验和砂床封堵实验评估其对钻井液性能的影响以及对页岩孔隙的封堵能力,以期制备的封堵剂在稳定井壁、保护储层等方面有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

纳米 SiO₂、苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(Vac)、丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; Na₂CO₃、NaHCO₃、NaHSO₃, AR, 天津市科密欧化

学试剂有限公司; 过硫酸铵(APS), AR, 天津市大茂化学试剂有限公司; 十二烷基磺酸钠(SLS)、壬基酚聚氧乙烯醚(10)(OP-10), AR, 合肥巴斯夫生物科技有限公司; 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570), AR, 济南兴飞隆化工有限公司; 膨润土, 中国石油集团渤海钻探工程有限公司; 国内外对照样品 JCQ-1、YCS-2, 均为工业品。

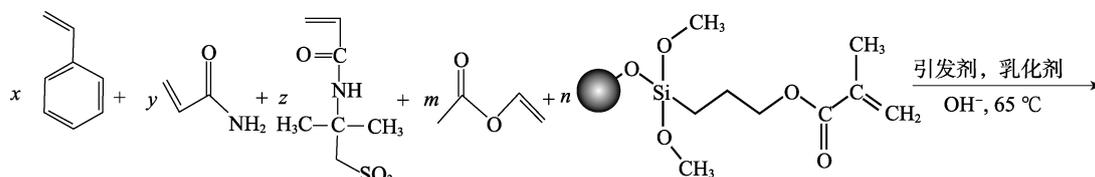
Nexus470 型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国尼高力仪器公司; Omni 型多角度粒度及高敏度 Zeta 电位分析仪, 英国布鲁克海文仪器公司; FEI NOVA Nano450 型扫描电子显微镜(SEM), 美国 FEI 公司; TGA-DSC 1 型同步热分析仪, 瑞士梅特勒托利多公司; ZNN-D12 型数显旋转黏度计、GGS42-Z 型高温高压滤失仪, 青岛宏祥石油机械制造有限公司; SD 型多联中压滤失仪, 青岛恒泰达机电设备有限公司; MK-FA 型可视砂床无渗透滤失仪, 山东美科仪器有限公司。

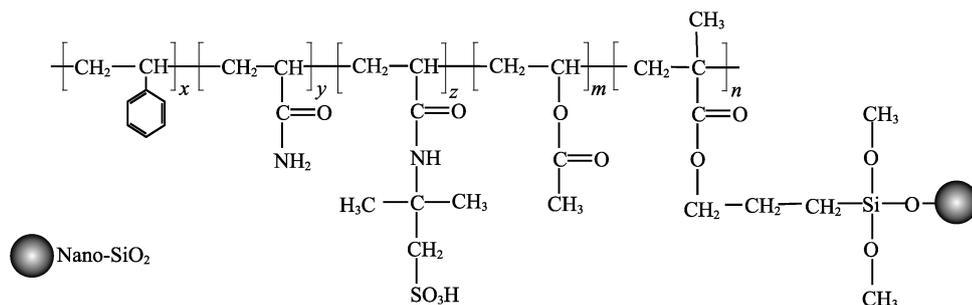
1.2 复合纳米成膜封堵剂的制备

1.2.1 产品的合成

以无水乙醇和去离子水混合液为溶剂(两者体积比为 3:1), 向其中加入占溶剂总质量 4% 的 KH570 偶联剂, 搅拌均匀, 用乙酸调节 pH≈4, 再加入占溶剂总质量 2% 的纳米 SiO₂, 75 °C 下反应 4 h, 离心后, 再用无水乙醇清洗 3 次, 然后于 70 °C 烘干得到白色粉末即为改性纳米 SiO₂。

首先, 将 1.87 g 改性纳米 SiO₂ 加到装有 65 mL 蒸馏水的烧杯中, 超声(100 W)分散 0.5 h 后, 转移到三口烧瓶中; 接着将 2.00 g (7.3 mmol) SLS 和 1.00 g 的 OP-10 加入到三口烧瓶中, 使用电动搅拌机搅拌均匀, 再依次加入 5.60 g (78 mmol) AM、2.81 g (13 mmol) AMPS 和 1.50 g (17 mmol) NaHCO₃ 于三口烧瓶中, 搅拌转速 350 r/min; 然后将 14.00 g (0.13 mol) St 和 5.62 g (65 mmol) Vac 加入烧杯中, 搅拌均匀后转移至上述三口烧瓶中, 室温下预乳化 40 min 后, 将氮气通入溶液中, 待水浴温度升至 65 °C, 加入 0.13 g (1.25 mmol) NaHSO₃ 和 0.13 g (0.57 mmol) APS 作为引发剂, 反应计时开始, 反应 4 h 后得到有机/无机复合纳米成膜封堵剂, 装入试剂瓶备用。聚合反应路线如下所示:





1.2.2 淡水基浆配制

在 500 g 水中加入 20 g 膨润土和 2 g Na_2CO_3 , 高速搅拌 60 min, 期间注意杯壁上是否有黏附的黏土, 若有需刮下, 在密闭容器中养护 24 h。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 FTIR 表征

扫描波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 粒径分布表征

采用多角度粒度及高敏度 Zeta 电位分析仪对复合纳米成膜封堵剂的粒径分布进行表征。

1.3.3 SEM 表征

通过 SEM 观察复合纳米成膜封堵剂的微观形貌, 加速电压 10 kV。

1.3.4 热重测试

采用同步热分析仪对干燥处理后的复合纳米成膜封堵剂的热稳定性进行表征, 在氮气氛围下从室温升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.3.5 钻井液流变性及中压滤失实验

向配制好的淡水基浆中逐次加入不同质量分数的复合纳米成膜封堵剂(以淡水基浆质量计, 下同), 利用数显旋转黏度计和多联中压滤失仪进一步测试老化前后不同质量分数复合纳米成膜封堵剂的水基钻井液流变性及滤失性能, 测试压力 0.69 MPa, 老化温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 老化时间 16 h。

1.3.6 耐温性实验

为了测试复合纳米成膜封堵剂的耐温性能, 在淡水基浆中加入质量分数为 3% 的复合纳米成膜封堵剂, 通过多联中压滤失仪分别测试其经不同温度老化 16 h 后的静滤失量(即 API 滤失量, FL_{API})^[13]。

1.3.7 膜的承压性实验^[14]

为进一步反映出膜的致密程度及承压能力, 利用多联中压滤失仪将测完的泥饼保留, 把钻井液泥浆换成清水, 不断加压 1 min, 记录不同质量分数封堵剂的钻井液渗水量, 从第 1 滴水滴滴落开始计时。

1.3.8 高温高压实验

将不同质量分数的复合纳米成膜封堵剂产品、JCQ-1 和 YCS-2 分别加到淡水基浆中, 利用高温高压滤失仪在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5 MPa 条件下记录 30 min 钻井液的滤失量。测试后得到复合纳米成膜封堵剂的

泥饼, 测量其厚度。根据公式 (1) 计算泥饼渗透性, 然后根据公式 (2) 计算封堵率, 来评价其封堵效果^[15]。

$$K = \frac{Q\mu L}{A\Delta p} \times 100 \quad (1)$$

$$K_r / \% = \frac{K - K'}{K} \times 100 \quad (2)$$

式中: K 为泥饼的渗透性, mD; Q 为每秒平均滤失量, cm^3/s ; μ 为滤液黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; L 为泥饼厚度, cm; A 为泥饼的面积, 23.8 cm^2 ; Δp 为过滤器损失压差, 3.5 MPa; K_r 为封堵率, %; K' 为封堵后的渗透性, mD。其中, $1\text{ mD} = 1 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$ 。

1.3.9 泥饼微观形貌测试

为进一步了解复合纳米成膜封堵剂的微观作用机理, 将高温高压滤失的钻井液泥饼冻干、切片、喷金, 用 SEM 观察其微观形貌。

1.3.10 中压砂床封堵性能实验

滤失性能的评价是以滤纸为渗透介质, 暂不考虑到地层的非均质性, 采用砂床滤失实验模拟钻井过程的真实情况。在配制好的淡水基浆中加入不同质量分数的复合纳米成膜封堵剂 500 mL, 利用可视砂床无渗透滤失仪测量钻井液对 20~40 目砂床的封堵性能, 填砂高度为 16 cm。

砂床实验后, 再进行膜结构密封度实验, 将管内的钻井液缓慢倒出, 沿着管壁缓慢倒入清水, 相同条件下测试形成的滤饼对清水的封堵能力。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是复合纳米成膜封堵剂的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 697.94 cm^{-1} 处为苯环中 C—H 键的平面弯曲振动峰; 765.57 cm^{-1} 处为 Si—O 键的伸缩振动峰; 1108.34 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 键的伸缩振动峰; 1216.68 cm^{-1} 处为磺酸基团中 S=O 键的伸缩振动峰; 1384.13 cm^{-1} 处为 COO—键的伸缩振动峰; 1350.47 cm^{-1} 处为 C—N 键的伸缩振动峰; 1635.01 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰; 2810.67 cm^{-1} 处为 —CH₂— 的伸缩振动峰; 3423.80 cm^{-1} 处峰较宽为缔合作用形成

的 O—H 键的对称伸缩振动峰。结果表明，制备的复合纳米成膜封堵剂含有分子结构设计中各种单体的特征官能团。

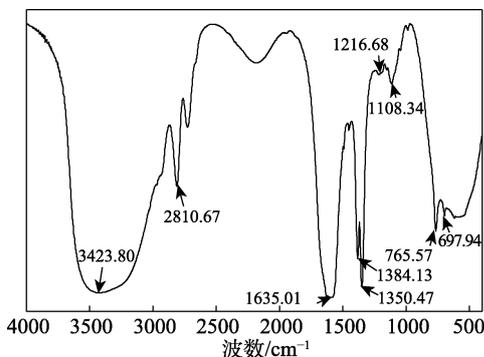


图 1 复合纳米成膜封堵剂的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of composite nano film-forming sealing agent

2.2 粒径分析

图 2 是复合纳米成膜封堵剂的粒径分布图。从图 2 可以看出，乳液粒子粒径分布较为分散，曲线呈尖峰型抛物线，分布区间在 50~750 nm 之间，中值粒径 (D_{50}) 为 325 nm，由于部分颗粒聚集而形成了较大粒径的颗粒聚合物，然后包裹在刚性粒子 (SiO_2) 表面使粒径增大。根据陈小卫^[16]的研究，泥页岩孔隙直径大部分在 0.1~10.0 μm 之间，结合填充、架桥封堵理论，该复合纳米成膜封堵剂能够对该页岩层孔隙裂缝进行有效封堵。

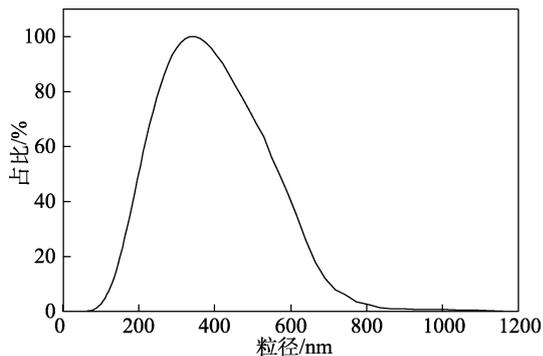


图 2 复合纳米成膜封堵剂的粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curve of composite nano film-forming sealing agent

2.3 SEM 分析

图 3 为复合纳米成膜封堵剂的 SEM 图。从图 3 可以看出，样品颗粒大多呈球形颗粒状，有少数颗粒之间发生了聚集而形成较大粒径的颗粒，表明聚合物单体已成功接枝在纳米 SiO_2 颗粒表面。此外，大部分颗粒都具有良好的分散性，SEM 分析结果与粒径分析结果一致，粒径约为 325 nm。

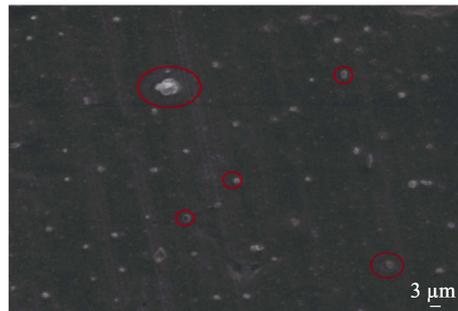


图 3 复合纳米成膜封堵剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of composite nano film-forming sealing agent

2.4 热重分析

图 4 为复合纳米成膜封堵剂的热重测试结果。从图 4 可以看出，复合纳米成膜封堵剂的失重过程整体上分为 3 个阶段：第 1 个阶段为 25~213 $^{\circ}\text{C}$ ，质量损失率约为 4%，主要是由复合纳米成膜封堵剂中结合水的蒸发所致；第 2 个阶段为 213~340 $^{\circ}\text{C}$ ，温度为 340 $^{\circ}\text{C}$ 时，质量损失率约为 14%，主要是由样品中酰胺基团的热分解所致；第 3 个阶段为 340~473 $^{\circ}\text{C}$ ，DTG 曲线对应峰值温度为 424 $^{\circ}\text{C}$ ，质量损失率约为 60%，复合纳米成膜封堵剂在此阶段失重速率较快，在 424 $^{\circ}\text{C}$ 时失重速率最大，主要原因是分子主链的分解^[17]。结果表明，复合纳米成膜封堵剂具有良好的耐高温性能，能够满足深层钻井的工艺要求。

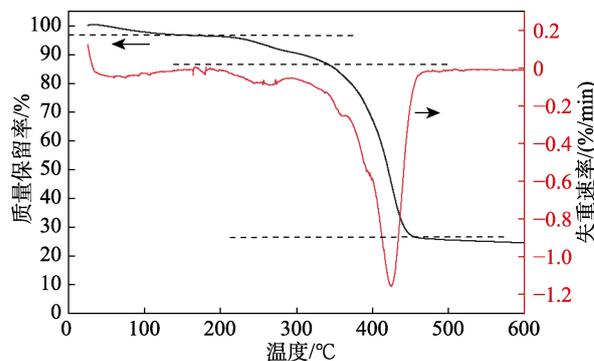


图 4 复合纳米成膜封堵剂的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 4 TG and DTG curves of composite nano film-forming sealing agent

2.5 钻井液流变性及中压滤失实验分析

表 1 为 120 $^{\circ}\text{C}$ 老化前后不同质量分数复合纳米成膜封堵剂的水基钻井液流变性及滤失性能结果。从表 1 可以看出，随着复合纳米成膜封堵剂质量分数的增大，老化前水基钻井液的表现黏度 (AV)、塑性黏度 (PV) 和动切力 (YP) 均有提高；经 120 $^{\circ}\text{C}$ 、16 h 老化实验后，复合纳米成膜封堵剂质量分数越大，钻井液的黏度越高。当复合纳米成膜封堵剂质量分数为 3% 时，钻井液的 FL_{API} 为 10 mL，表

明该封堵剂有较好的水化性, 有增黏提切作用, 能够有效携带钻屑。而 FL_{API} 则随着复合纳米成膜封堵剂质量分数的增加逐渐减小, 这是由于复合纳米成膜封堵剂带有吸附基团和水化基团, 通过交叉吸附在黏土颗粒表面来提高黏土的成网能力而有效控制滤失量。结果表明, 该复合纳米成膜封堵剂可以有效防止流体侵入地层。

表 1 复合纳米成膜封堵剂质量分数对钻井液流变性及滤失性能的影响

Table 1 Effects of composite nano film-forming sealing agent mass fraction on rheological and filtration properties of drilling fluid

w/%	老化前/后	AV/ (mPa·s)	PV/ (mPa·s)	YP/ Pa	G_1/G_2 / (Pa/Pa)	FL_{API} / mL
0	前	8	3	5.0	4.0/4.5	25
	后	16	7	9.2	5.0/7.0	32
1	前	13	6	6.7	5.0/6.0	15
	后	20	10	9.2	8.0/10.0	22
2	前	15	7	8.2	6.0/7.0	12
	后	23	11	12.3	11.5/13.5	16
3	前	17	8	9.2	6.5/7.5	8
	后	32	13	19.4	17.0/19.5	10

注: w 为复合纳米成膜封堵剂质量分数; G_1 、 G_2 为初切力和终切力。下同。

2.6 耐温性分析

考虑到钻井液实际应用往往是在地下高温的环境下进行, 因此, 评价复合纳米成膜封堵剂在高温条件下的性能具有重要意义^[18]。图 5 为钻井液耐温性能实验结果。

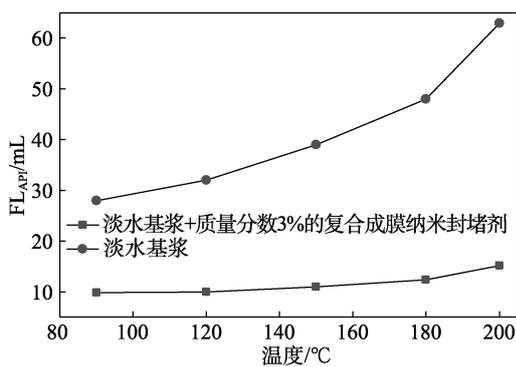


图 5 不同老化温度对钻井液滤失量的影响

Fig 5 Effect of different aging temperatures on filtration loss of drilling fluid

从图 5 可以看出, 随着老化温度的升高, 淡水基浆 API 滤失量不断增加, 且增幅较大; 而加入 3% 复合纳米成膜封堵剂可以有效地降低 API 滤失量, 随着温度的上升, API 滤失量轻微增加。结果表明, 加入复合纳米成膜封堵剂后钻井液具有良好的抗温性能。

2.6 承压性分析

图 6 为加入不同质量分数复合纳米成膜封堵剂滤饼膜的承压性实验结果。

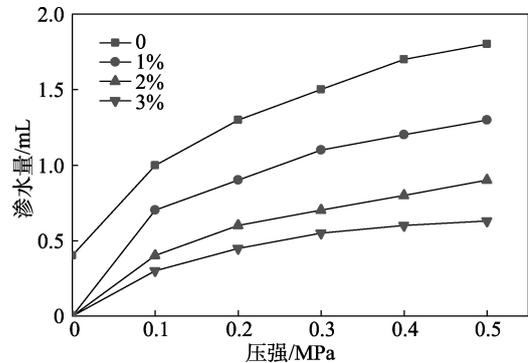


图 6 加入不同质量分数的复合纳米成膜封堵剂滤饼膜的承压性评价

Fig. 6 Evaluation of pressure resistance of filter cake membranes with different mass fractions of composite nano film-forming sealing agent

从图 6 可以看出, 空白的淡水基浆形成的滤饼 (图中“0”折线), 在未加压状态下, 渗水量为 0.40 mL; 而随着复合纳米成膜封堵剂质量分数的增加, 形成的滤饼载同压力下的渗水量逐渐减少, 当复合纳米成膜封堵剂质量分数为 3% 时, 0.5 MPa 下渗水量为 0.63 mL。这是由于复合纳米成膜封堵剂与黏土颗粒通过吸附、桥联使得水化程度增加, 颗粒的水化膜变厚, 阻止了黏土颗粒絮凝形成大颗粒, 使颗粒在钻井液中保持合理分布, 形成致密的薄泥饼^[19]。实验表明, 复合纳米成膜封堵剂形成的滤饼结构致密, 有良好的承压性。

2.7 高温高压滤失及封堵率评价

图 7 为复合纳米成膜封堵剂、JCQ-1 和 YCS-2 质量分数为 0~4% 的钻井液的高温高压滤失图。

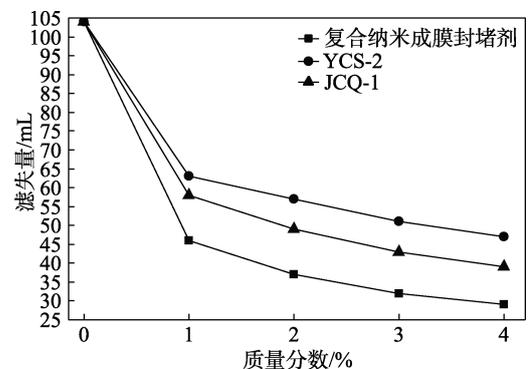


图 7 不同封堵剂的钻井液的高温高压滤失量

Fig. 7 High-temperature and high-pressure filtration rate of drilling fluids prepared with different sealing agents

从图 7 可以看出, 随着复合纳米成膜封堵剂质量分数的增加, 水基钻井液高温高压滤失量逐渐降低, 当其质量分数为 4% 时, 水基钻井液的滤失量从

104 mL 降低为 29 mL, 而同条件下加入 JCQ-1 和 YCS-2 的滤失量为 39 和 47 mL, 加入复合纳米成膜封堵剂后滤失量明显下降。这是因为, 复合纳米成膜封堵剂中含有的酰胺基团能够与黏土颗粒产生强烈吸附而成膜, 附着于黏土表面, 降低滤失量。此外, 纳米级 SiO₂ 颗粒能够堵塞与其自身尺寸相匹配的裂缝, 不同尺寸的微纳米颗粒通过桥接作用也具备堵塞能力。综合以上数据及分析, 复合纳米成膜封堵剂在高温高压下对纳米级孔隙具有良好的封堵效果, 并且相比现在市面上的商用封堵剂在降滤失方面有着明显的优势。

图 8 为 120 °C、3.5 MPa 下, 含复合纳米成膜封堵剂水基钻井液对泥饼的封堵效果评价。

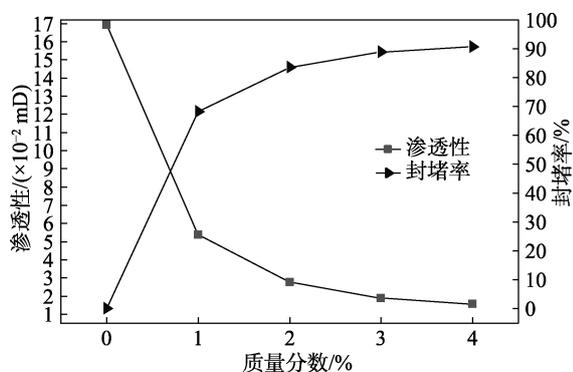


图 8 不同质量分数的复合纳米成膜封堵剂的渗透性和封堵率变化

Fig. 8 Changes of permeability and sealing rate of composite nano film-forming sealing agent with different mass fractions

从图 8 可以看出, 淡水基浆的渗透性为 16.9×10^{-2} mD, 添加复合纳米成膜封堵剂后, 钻井液泥饼渗透性降低, 而渗透性越低, 说明堵漏效果越好。当复合纳米成膜封堵剂质量分数为 4% 时, 渗透性为 1.56×10^{-2} mD, 封堵率为 90.7%。

2.8 泥饼微观形貌分析

图 9 为高温高压滤失的钻井液泥饼实物图和 SEM 图。



图 9 钻井液高温高压滤失实验滤饼照片(a)和 SEM 图(b)
Fig. 9 Photo (a) and SEM image (b) of filter cake after high-temperature and high-pressure filtration test for drilling fluid

从图 9 可以看出, 钻井液高温高压滤失实验后的泥饼薄而光滑、致密(图 9a); 从微观形貌上看, 聚合物纳米颗粒吸附在黏土表面上, 形成一层覆盖膜, 部分纳米颗粒作为架桥介质对微裂缝进行了填充, 从而形成了致密的滤饼(图 9b), 这样可以减少钻井液进入地层。

2.9 中压砂床封堵性能评价

表 2 为加入不同质量分数复合纳米成膜封堵剂的钻井液的砂床封堵性能。

表 2 加入不同质量分数复合纳米成膜封堵剂的钻井液的砂床封堵性能

Table 2 Sand bed sealing performances of drilling fluids with different mass fractions of composite nano film-forming sealing agent

配方	压力/MPa	时间/min	侵入深度/cm	漏失量/mL	膜结构密封度实验	
					侵入深度增量/cm	漏失量/mL
淡水基浆	0.69	30	全部侵入	全部漏失 ^①	全部侵入	全部漏失
淡水基浆+1%封堵剂	0.69	30	全部侵入	15	全部侵入	16
淡水基浆+2%封堵剂	0.69	30	13.3	0	0	0
淡水基浆+3%封堵剂	0.69	30	11.2	0	0	0
淡水基浆+4%封堵剂	0.69	30	9.7	0	0	0

①加压后, 可视中压砂床滤失仪中待测泥浆在 30s 内全部漏失。

由表 2 可知, 未添加复合纳米成膜封堵剂的淡水基浆均全部漏失, 这是由于砂粒之间孔隙度太大, 没有成膜封堵剂的架桥吸附提供有效支撑, 根本达不到任何封堵效果。而向淡水基浆中添加复合纳米成膜封堵剂后, 钻井液的封堵性能均有所提高, 这是因为, 成膜封堵剂中的固相纳米级 SiO₂ 粒子, 通过架桥封堵微裂缝, 然后高分子化合物中的酰胺基团在砂石表面吸附, 形成一层隔离液体透过的隔离

膜, 起到良好的封堵效果^[20]。当复合纳米成膜封堵剂的质量分数为 1% 时, 由于架桥粒子和吸附基团含量不足, 膜结构密封不够致密, 只能起到一定的封堵效果; 当复合纳米成膜封堵剂的质量分数 $\geq 2\%$ 后, 侵入深度 ≤ 13.3 cm, 漏失量均为 0, 膜结构密封度实验中也均没有出现清水进一步侵入, 漏失量均为 0, 说明此添加量的复合纳米成膜封堵剂具有较强的封堵性能, 起到一定的储层保护作用。

3 结论

(1) 通过简单的制备方法, 成功合成的有机/无机复合纳米成膜封堵剂具有良好的耐温性和分散性, 中值粒径为 325 nm。

(2) 流变性实验表明, 老化后的复合纳米成膜封堵剂流变性能相比于老化前增加, 有良好的增黏提切作用, 可有效携带岩屑, 含质量分数为 3% 复合纳米成膜封堵剂的 API 滤失量为 10 mL, 膜的承压性能增强, 在不同的老化温度下, 都能够有效控制滤失。复合纳米成膜封堵剂能在泥饼表面形成膜, 承压性好。

(3) 高温高压实验表明, 含质量分数 4% 的复合纳米成膜封堵剂时, 120 °C、3.5 MPa 滤失量为 29 mL, 封堵率为 90.7%, 显示出较好的降滤失性能和封堵能力, 与其他封堵剂相比降滤失效果更好、封堵能力更强。

(4) 在砂床实验中, 当添加质量分数 $\geq 2\%$ 的复合纳米成膜封堵剂时, 钻井液的砂床滤失量为 0, 密封度实验中滤失量也为 0。复合纳米成膜封堵剂可以吸附在黏土表面, 形成致密的膜, 从而减少滤液进入岩层, 达到有效降低页岩的水化膨胀作用, 最终实现稳定页岩井壁的作用。

参考文献:

- [1] MA X P (马喜平), ZHU Z X (朱忠祥), WANG C L (王成龙). Synthesis and application evaluation of copolymer paand as a filtrate reducing agent for drilling fluid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(5): 574-581.
- [2] WANG Y W (王永炜), LI R X (李荣西), YANG Q Z (杨全枝), *et al.* Research on side wall instability mechanism of mesozoic shale gas reservoir in ordos basin[J]. *Reservoir Evaluation and Development (油气藏评价与开发)*, 2017, 7(2): 78-82.
- [3] QIU Z S, XU J G, YANG P, *et al.* Effect of amphiphilic polymer/nano-silica composite on shale stability for water-based muds[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(10): 18-39.
- [4] LIU J P, DAI Z W, LI C J, *et al.* Inhibition of the hydration expansion of Sichuan gas shale by adsorption of compounded surfactants[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(7): 6020-6026.
- [5] AHMAD H M, KAMAL M S, MURTAZA M, *et al.* Improving the drilling fluid properties using nanoparticles and water-soluble polymers[R]. Dammam: SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, 2017.
- [6] WANG B, SUN J S, SHEN F, *et al.* Mechanism of wellbore instability in continental shale gas horizontal sections and its water-based drilling fluid countermeasures[J]. *Natural Gas Industry B*, 2020, 7(6): 680-688.
- [7] KANFAR M F, CHEN Z, RAHMAN S S. Analyzing wellbore stability in chemically-active anisotropic formations under thermal, hydraulic, mechanical and chemical loadings[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 41: 93-111.
- [8] ZHANG H, ZHONG Y, SHE J P, *et al.* Experimental study of nano-drilling fluid based on nano temporary plugging technology and its application mechanism in shale drilling[J]. *Applied Nanoscience*, 2019, 9: 1637-1648.
- [9] SHEN Y, ZHU Y Q, GAO Z J, *et al.* Nano-SiO₂ grafted with temperature-sensitive polymer as plugging agent for water-based drilling fluids[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2023, 48: 9041-9411.
- [10] SONG H X, YE Y, SHENG Y, *et al.* Core-nano-emulsion used in the laboratory study of plugging micro-nano cracks in southwestern tarim[J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 512-518.
- [11] SU J L, ZHANG A, ZUO F Y, *et al.* Study on the preparation and system of desulfonated anti-high temperature fluid loss agent[J]. *Chem Technol Fuels Oils*, 2022, 58(1): 169-180.
- [12] HUANG X B, SUN J S, LYU K H, *et al.* Application of core-shell structural acrylic resin/nano-SiO₂ composite in water based drilling fluid to plug shale pores[J]. *Gas Science and Engineering*, 2018, 55: 418-425.
- [13] SONG Y T (宋永涛), ZHOU F (周丰), YU W C (余维初), *et al.* Synthesis and performance evaluation of hyperbranched fluid loss reducing agents based on pentaerythritol[J]. *Drilling and Completion Fluids (钻井液与完井液)*, 2022, 39(5): 587-595.
- [14] QU J F (曲建峰). Development of graphene oxide/polymer film-forming fluid loss reducer for drilling fluids[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) (中国石油大学: 华东), 2020.
- [15] YANG J, LEI Z, DONG B, *et al.* Synthesis and plugging performance of poly(MMA-BA-ST) as a plugging agent in oil-based drilling fluid[J]. *Energies*, 2022, 15(20): 7626.
- [16] CHEN X W (陈小卫). The evolution process of pores and the characteristics of residual hydrocarbon of shale in the 7th member of the Triassic Yanchang formation, Ordos Basin[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2019.
- [17] SUN L J (孙立君), ZHENG Y (郑勇), PENG Z G (彭志刚), *et al.* Synthesis and performance evaluation of organic/inorganic composite drilling fluid loss agent LJ-1[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(7): 827-833.
- [18] XU C X (徐彩霞), CHEN L Y (陈立宇), LI G B (李国斌), *et al.* Synthesis and properties of P(ST-g-ACA)/BT composites as filtrate reducer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(8): 1703-1709, 1723.
- [19] 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 filterloss reducer[J]. *Drilling and Completion Fluids (钻井液与完井液)*, 2017, 34(4): 9-14.
- [20] WU R N (吴若宁), XIONG H Q (熊汉桥), SU X M (苏晓明), *et al.* Research on indoor experiment of film formation and plugging technology[J]. *Evaluation and Development of Oil and Gas Reservoirs (油气藏评价与开发)*, 2018, 8(6): 57-61, 69.