

文章编号:1000-4092(2022)04-577-07

抗温改性氧化石墨烯基封堵防塌剂的研制及现场应用*

张世锋¹, 秦栋辉¹, 袁卓², 郑鑫¹, 郑和³, 张浩¹, 陈海群⁴, 许春田³

(1. 常州大学石油与天然气工程学院, 江苏常州 213164; 2. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司长庆固井公司, 陕西西安 710016;
3. 中国石化华东石油工程有限公司, 江苏南京 210017; 4. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:氧化石墨烯(GO)可实现泥页岩纳微米孔隙成膜覆盖封堵,为了提高其抗温性能,利用改进的羧基化反应制备了羧基化氧化石墨烯(GO-COOH),对其结构进行了表征,评价了其阻缓压力传递性能、与钻井液体系的配伍性能,并在江苏盐城地区阜宁组泥页岩层段进行了现场应用。研究表明,利用本文中的方法成功在氧化石墨烯片层上引入羧基;180℃水热16h后,GO-COOH的压力传递时间为2120s,而GO的压力传递时间仅为820s,这表明GO-COOH具有较强的耐高温封堵能力。GO-COOH加入聚胺钻井液体系后几乎不影响体系的流变性能,能够改善其抑制性及滤失性能,减少砂床侵入深度,体系50h压力传递由1MPa降低至不到0.1MPa,说明GO-COOH具有良好的配伍性及封堵性能。现场试验井平均井径扩大率仅为8.33%,事故复杂时间平均仅为1.03d,钻井周期为48.33d,与施工前相比井径扩大率大幅减小,井下事故复杂时间大幅降低,钻井周期大幅减少,有效缓解了阜宁组井壁失稳问题,产生了较好的经济效益。

关键词:氧化石墨烯;高温封堵;泥页岩;井壁稳定

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.002

中图分类号:TE254

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

常规水基钻井液封堵剂,例如沥青基、硅酸盐基和多元聚合醇基封堵剂,对于深部高温地层,特别是160℃以上复杂地层难以有效封堵纳微米孔隙,且存在钻井液pH值较高,往往在11以上,配伍处理剂较少,钻井液的流变性能调控困难等缺陷^[1-2]。随着纳米科学技术的兴起和发展,纳米颗粒被应用于油气井生产及井壁稳定施工中^[3-6],其中纳米二氧化硅的研究应用最为广泛,但其存在分散性差、团聚现象严重等问题。具有原子尺度厚度的氧化石

墨烯(GO)含有丰富的含氧官能团,与纳米颗粒类“填充、堵塞”孔隙和裂缝的封堵机理不同,蜂窝状的膜结构使得GO在封堵时可实现成膜覆盖,封堵更加彻底、有效,已被逐渐应用于石油与天然气行业中^[7-14]。但石墨烯基材料不耐高温,其片层边缘的大部分含氧官能团(羧基等)在高温下会断裂或被还原,导致其在水基体系中的分散性大大降低,进而影响其封堵性能。本文利用一种改进的羧基化反应制备了羧基化氧化石墨烯(GO-COOH),并对其结构进行了表征,评价了其高温封堵性能、与钻井液体系的配伍性能,并在江苏盐城地区泥页岩

* 收稿日期:2021-12-21;修回日期:2022-01-21。

基金项目:国家自然科学基金资助项目“钻井液劣蚀冷却作用下高温井壁岩石宏细损伤机制研究”(项目编号52004037),江苏省自然科学基金资助项目“氧化石墨烯复合水凝胶高温胶凝动力学及堵漏机理研究”(项目编号BK20190930),中国石油科技创新基金研究项目“高强度氧化石墨烯复合水凝胶堵漏体系研究”(项目编号2019D-5007-0307)。

作者简介:张世锋(1987—),男,副教授,硕士生导师,中国石油大学(华东)油气井工程专业博士(2014),从事钻井液防塌堵漏处理剂及体系方面的研究,通讯地址:213100 常州市武进区常州大学石油工程学院, E-mail: shifeng@cczu.edu.cn。

段进行了现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

石墨粉,分析纯,上海华原化工有限公司;浓硫酸、高锰酸钾、浓盐酸、氯乙酸、氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;双氧水,分析纯,江苏永丰化学试剂有限公司。实验所用水均为蒸馏水。所用岩心为四川龙马溪组泥页岩岩心。膨润土,超细碳酸钙QS-2,四川新创石油工程技术有限公司;复合金属离子聚合物MMCA,铵盐 NH_4HPAN ,石沥青NFA-25,高分子降滤失剂SRD220,北京佳业技术发展有限公司;聚胺PAIR,荆州市实业有限公司。

D/max 2500 PC型X射线粉末衍射仪(XRD),日本理学株式会社;Nicolet 370型傅里叶变换红外光谱仪FTIR,美国Nicolet公司;ZNN-D6型六速旋转黏度计、ZNS-2型中压滤失仪、QD-2型高温高压滤失仪、EP-B型润滑仪、NP-01型岩心膨胀仪、FA-BX型可视化砂床承压装置,青岛创梦仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 羧基化氧化石墨烯GO-COOH的制备

羧基化氧化石墨烯GO-COOH的合成路线见图1。通过改进的Hummers'方法^[15]制备氧化石墨(GO)。将3.4 g的GO倒入装有50 mL去离子水的烧杯中,超声分散后将烧杯保持在冰浴状态($0\text{ }^\circ\text{C}$)下开始搅拌,在搅拌过程中,将20 mL含有5.0 g氢氧化钠的溶液缓慢滴入烧杯中,然后使用盐酸将pH调节至中性;接着,缓慢加入30 mL含有4.5 g氯乙

酸的溶液并持续搅拌30 min;将烧杯转移至超声波清洗器中超声处理3 h;将超声处理完成的溶液转移至离心管中并在10000 r/min的转速下先后使用去离子水、酒精各离心3次;收集离心获得的黑色沉淀并将其倒入去离子水中,装入渗析袋渗析72 h(每隔24 h换水);渗析完成后再次通过离心得到沉淀,将其置于冷冻干燥箱中进行干燥,将干燥后得到的棕黑色固体研磨备用。需要注意的是,羧基化的全过程中必须将温度控制在 $0\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,以防止GO出现热还原。

1.2.2 GO-COOH的表征

采用XRD分析GO-COOH的物相,测试条件:Cu K_α 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$ 。

将GO-COOH与纯KBr研磨均匀后压成透明薄片,采用FTIR对GO-COOH进行结构分析,扫描范围为 $450\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.3 钻井液的配制

按照国家标准GB/T 16783.1—2014《石油天然气工业 钻井液现场测试 第1部分:水基钻井液》的相关规定配制钻井液。采用现场施工的钻井液配方,先将5000 g水与250 g钠基膨润土混合搅拌均匀,然后在常温下养护24 h后按照配方顺序加入所需材料搅拌均匀,得到配方为5%膨润土浆+0.1%MMCA+0.5% NH_4HPAN +0.3%PAIR+2%NFA-25+2%QS-2+0.3%SRD220的1#钻井液;在1#钻井液的基础上加入0.1%GO-COOH配制得到2#钻井液。分别将1#、2#钻井液在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下热滚16 h备用。

1.2.4 钻井液的性能测定

参照国家标准GB/T 16783.1—2014测试钻井液性能。

使用六速黏度计测试 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热滚老化前后钻井液的流变性。

使用ZNS-2型中压滤失仪及QD-2型高温高压滤失仪,测定钻井液的API滤失量和高温高压($150\text{ }^\circ\text{C}$, 3.5 MPa)滤失量。

使用EP-B型润滑仪测定钻井液的润滑性能。

使用NP-01型岩心膨胀仪测试岩心浸泡钻井液后的膨胀率;将钻井液及岩屑装入DHG-9076A型高温滚子炉在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热滚16 h后测定岩屑热滚回收率。

使用FA-BX型可视化砂床承压装置,将180

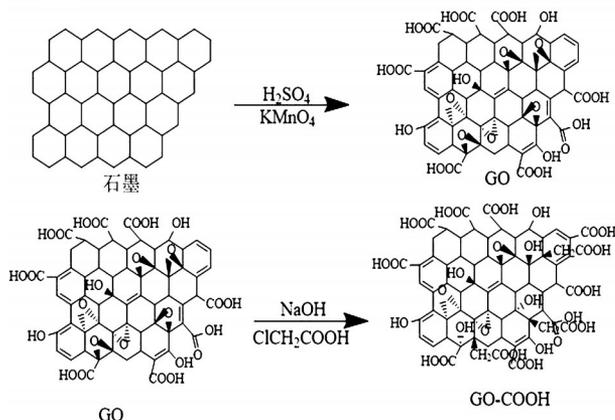


图1 GO-COOH的合成路线

cm^3 的粒径为 $750\sim 375\ \mu\text{m}$ (20~40 目) 石英砂倒入筒状可透视的钻井液杯中, 再倒入 $250\ \text{cm}^3$ 的钻井液, 上紧杯盖, 接通气源将压力调至 $0.7\ \text{MPa}$, 打开放气阀, 气源进入钻井液杯中, 记录钻井液在一定压力下入侵砂床的深度。

在室温 $25\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 将直径为 $25.4\ \text{mm}$ 、厚度为 $3\ \text{mm}$ 的岩心放置于岩心夹持器中, 进行压力传递实验, 主要步骤为: 增加围压至 $5\ \text{MPa}$; 上下游以去离子水加压至 $1\ \text{MPa}$ 饱和后, 关闭下游管线阀门, 上游压力增至 $2\ \text{MPa}$, 记录下游压力的数据变化; 配制质量分数为 0.1% 的 GO、GO-COOH 分散液、1# 钻井液、2# 钻井液, 在不同温度水热老化 $16\ \text{h}$ 后并冷却至室温, 然后使用试液驱替上游去离子水, 重复上述压力传递实验步骤, 记录钻井液为上游试液时下游的压力变化数据。根据压力传递的时间, 评价钻井液阻缓泥页岩压力传递的效果。

2 结果与讨论

2.1 GO-COOH 的结构分析

2.1.1 XRD 分析

GO-COOH 的 XRD 谱图如图 2 所示。在 $2\theta=10.31^\circ$ 处的衍射峰峰型尖锐, 这是由于在引入氯乙酸进行羧基化的过程中, 氯乙酸进一步将 GO 片层进行剥离。此外, 在 $2\theta=20\sim 30^\circ$ 处显示出一个宽峰, 也证明了 GO 的片层结构被进一步地剥离^[6]。GO-COOH 的层间距为 $0.92\ \text{nm}$, 大于 GO 的层间距 ($0.84\ \text{nm}$), 这表明 GO-COOH 的片层在超声作用下更易分离, 而这将有助于其在水基体系下进行有效地分散。

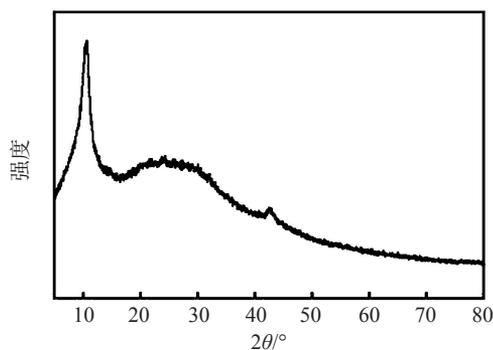


图 2 GO-COOH 的 XRD 谱图

2.1.2 FTIR 分析

图 3 为 GO-COOH 的 FTIR 谱图。其中在 $3410\ \text{cm}^{-1}$ 处对应于 O—H 伸缩振动吸收峰^[17]; 2920 和

$2849\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 中 C—H 的对称振动和反对称振动; 在 1380 和 $1090\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应于 $-\text{COOH}$ 官能团中的 C—O—H 的变形振动和 C—O 的伸缩振动^[18], $1718\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=O 伸缩振动峰。上述结果表明, 经过羧基化后, GO-COOH 中存在大量的羧基。

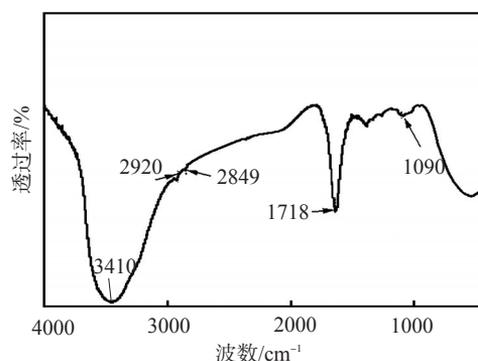


图 3 GO-COOH 的红外光谱图

2.2 水热前后 GO-COOH 的封堵性能

通过泥页岩孔隙压力传递时间测试, 评价了质量分数为 0.1% 的 GO 和 GO-COOH 水溶液在 $180\ ^\circ\text{C}$ 下水热处理 $16\ \text{h}$ 前后阻缓泥页岩压力传递性能^[19], 实验结果见图 4, 封堵后岩心的表面形貌见图 5。

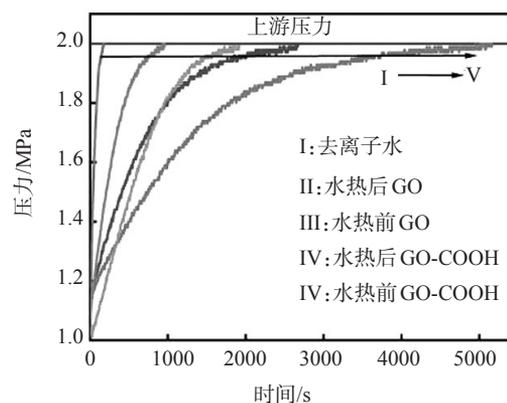


图 4 水热处理前后 GO、GO-COOH 的压力传递曲线

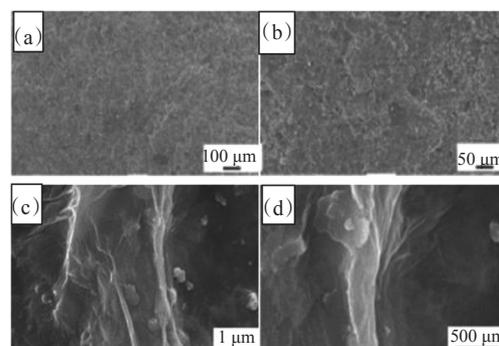


图 5 封堵前(a,b)后(c,d)岩心的表面形貌

水热前GO和GO-COOH的压力传递时间分别为1850 s和5200 s,这表明与去离子水(160 s)相比,GO和GO-COOH具有优异的封堵性能。180 ℃水热16 h后,GO-COOH的压力传递时间(2120 s)仅下降约50%,约为去离子水的13倍;而GO的压力传递时间只剩下820 s,这表明GO-COOH具有较强的高温封堵能力。从图4可以看出,封堵后岩心表面光滑平整,GO-COOH成膜状覆盖在岩心表面,有效封堵了纳微米孔隙。

2.3 GO-COOH在聚胺体系钻井液中的配伍性

2.3.1 流变性

加入质量分数为0.1% GO-COOH前后的1#钻井液和2#钻井液的流变性能测试结果如表1所示。热滚前,1#钻井液和2#钻井液的流变性能基本一致,这表明石墨烯基封堵剂与聚胺体系钻井液的整体配伍性较好,加入后几乎不影响体系的流变性能。热滚后,2#钻井液的 AV 、 PV 、 YP 相比1#有所上升,这是因为有少部分GO-COOH在热滚过程中产生了还原,导致整个体系的固相含量有所上升。

表1 加入GO-COOH前后钻井液的流变性能

钻井液体系	实验条件	$AV/$ ($mPa \cdot s$)	$PV/$ ($mPa \cdot s$)	$YP/$ Pa	Gel/Pa
					10 s/10 min
1#	热滚前	73.5	49.0	24.5	3.5/8.0
	热滚后	85.0	54.0	31.0	2.5/7.0
2#	热滚前	64.0	44.0	20.0	4.0/10.0
	热滚后	96.0	61.0	35.0	3.5/10.0

注: AV —表观黏度; PV —塑性黏度; YP —动切力; Gel —静切力。

2.3.2 降滤失性

1#钻井液的API滤失量及高温高压滤失量分别为3.8、14.6 mL,其中高温高压滤失量较高,表明聚胺体系钻井液的高温封堵能力较差。2#钻井液的API滤失量及高温高压滤失量分别降低至2.3、9.0 mL,尤其是高温高压滤失量相较于1#钻井液的降低了5.6 mL,降滤失效果十分显著,这表明石墨烯基封堵剂的引入有效提升了钻井液的整体降滤失性能。

2.3.3 润滑性能

加入质量分数为0.1% GO-COOH前后的1#钻井液和2#钻井液的极压润滑系数分别为0.124和

0.079,极压润滑系数远低于0.2,说明加入GO-COOH后钻井液的润滑性能明显提高。

2.3.4 抑制性

岩心分别在去离子水、1#钻井液、2#钻井液中的膨胀率随测试时间的变化见图6。8 h后,岩心在去离子水、1#钻井液、2#钻井液中的膨胀率分别为4.33%、2.98%、1.44%。相较于清水,1#钻井液已具备一定的抑制膨胀能力,而2#钻井液的抑制膨胀能力更强,GO-COOH的引入有效地抑制了岩心的膨胀,提升了钻井液整体的抑制膨胀性能。

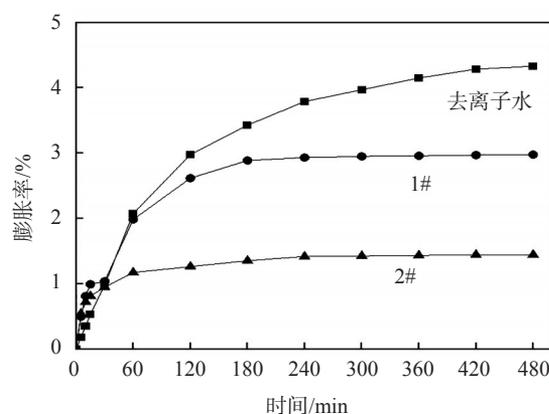


图6 岩心在去离子水、1#、2#钻井液中的膨胀率随测试时间的变化

岩屑在去离子水中的滚动回收率仅为71%,表明龙马溪组区块水化分散情况较为严重。岩屑在1#钻井液中的滚动回收率为95%,比在去离子水中的回收率高了24%,这表明聚胺体系钻井液对该区块泥页岩水化分散具有较强的抑制作用。岩屑在2#钻井液中的滚动回收率提升至99%,证明GO-COOH的引入大大提升了钻井液抑制泥页岩水化分散的能力。

2.3.5 砂床承压能力

砂床承压可视化评价实验表明,1#钻井液在0.7 MPa下30 min内入侵砂床6.2 cm,而2#钻井液在0.7 MPa下30 min内入侵砂床仅2.3 cm。由此可见,聚胺体系钻井液可稳定承压,引入GO-COOH后,体系的封堵承压能力进一步提高。

2.3.6 封堵性能

加入质量分数为0.1% GO-COOH前后的1#钻井液和2#钻井液的压力传递曲线见图7。1#钻井液传递1 MPa压力时间约为50 h,这说明聚胺钻井液体系对纳米孔隙发育的泥页岩本身具有一定的封

堵能力;而引入 GO-COOH 后的 2# 钻井液在 50 h 内压力上升不到 0.1 MPa,表明 GO-COOH 的引入可以大大阻缓泥页岩压力传递性能,提升聚胺钻井液体系的封堵能力。

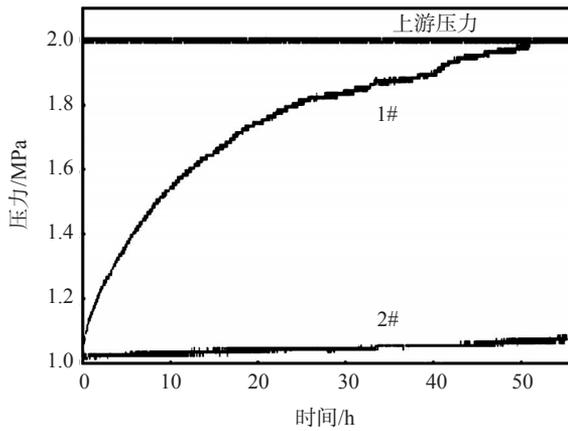


图 7 1#、2# 钻井液的压力传递曲线

2.4 现场应用情况

石墨烯防塌封堵剂 GO-COOH 在江苏盐城区块 X1—X4 井进行了现场应用,其中 X1—X4 井分别于 3300.0、4086.8、4212.0、4286.0 m 处加入掺有 0.1% GO-COOH 的聚胺钻井液体系,完钻密度分别为 1.42、1.44、1.42、1.42 g/cm³,其中盐城组平均地温梯度为 22.6 °C/km,三垛组平均地温梯度为 25.2 °C/km,戴南组平均地温梯度为 32.1 °C/km,阜宁组地温梯度较高,平均 35.6 °C/km^[20]。

2.4.1 井径扩大率

从表 2 可知,加入石墨烯基封堵剂 GO-COOH 后,X1—X4 井的平均井径扩大率仅为 8.33%,与施工前井径扩大率(平均 12.87%)相比明显降低,有效缓解了阜宁组井壁失稳问题。

表 2 盐城 X1—X4 井井径扩大率

井号	井深/m	最大井斜°	完钻密度/(g·cm ⁻³)	二开裸眼段长/m	井径扩大率/%
盐城 X1	3300.0	1.58	1.42	2414.0	7.63
盐城 X2	4086.8	2.23	1.44	3325.0	8.21
盐城 X3	4212.0	28.74	1.42	3365.0	8.55
盐城 X4	4286.0	86.61	1.52		8.95

2.4.2 事故复杂情况

对应用掺有 0.1% GO-COOH 的聚胺钻井液体

系的 X1—X4 井及应用聚胺钻井液体系的邻井 XL1—XL6 井的井下事故复杂情况进行对比分析,结果如表 3 所示。

表 3 X1—X4 井与邻井事故复杂对比

井号	事故复杂	复杂层位	电测状况
盐城 X1	未出现垮塌	阜宁组	顺利
盐城 X2	未出现垮塌	阜宁组	顺利
盐城 X3	未出现垮塌	阜宁组	顺利
盐城 X4	未出现垮塌	阜宁组	顺利
盐城 XL1	七尖峰上下地层垮塌,三开后阜宁组地层坍塌	阜宁组	顺利
盐城 XL2	3890 m 下钻遇阻,3996 m 以下划眼困难	阜宁组	遇阻
盐城 XL3	下钻遇阻,地层垮塌	阜宁组	顺利
盐城 XL4	3090~3157 m“七尖峰”层段泥岩垮塌	阜宁组	遇阻
盐城 XL5	划眼返出大量泥岩薄块,井深 3685 m 井壁垮塌	阜宁组	遇阻
盐城 XL6	2660~2690 m、2720~2820 m 层段出现缩径和垮塌	阜宁组	遇阻

从表 3 可知,应用掺有 0.1% GO-COOH 的聚胺钻井液体系的 X1—X4 井下入电测情况顺利,未出现地层垮塌等井下事故复杂;而应用未掺入 GO-COOH 聚胺钻井液体系的邻井 XL1—XL6 井均不同程度地出现井下复杂故障情况,且电测设备下井困难。证明石墨烯基封堵剂 GO-COOH 的加入有效缓解了阜宁组井壁失稳问题。

2.4.3 复杂时间及钻井周期

对应用掺有 0.1% GO-COOH 的聚胺钻井液体系的 X1—X4 井及应用聚胺钻井液体系的邻井 XL1—XL6 井下事故复杂时间及钻井周期进行对比分析,结果如表 4 所示。从表 4 可知,应用掺有 0.1% GO-COOH 的聚胺钻井液体系的 X1—X4 井的井下事故复杂时间平均仅为 1.03 d,钻井周期为 48.33 d;相比于邻井的 9.5 d 与 122 d,井下事故复杂时间大幅降低,钻井周期大幅减少,降本增效作用显著。

表4 X1—X4井与邻井复杂时间及钻井周期对比

井号	钻井液体系	井深/ m	复杂时间/ d	钻井周期/ d
盐城X1	聚胺钻井液	3300.00	0	39.00
盐城X2	聚胺钻井液	4086.80	3.00	44.00
盐城X3	聚胺钻井液	4212.00	0.10	62.00
盐城X4	聚胺钻井液	4286.00	1.03	53.00
盐城XL1	复合金属离子聚合物 钻井液	4210.00	16.00	156.00
盐城XL2	复合金属离子聚合物 防塌钻井液	2900.00	10.00	121.00
盐城XL3	复合金属离子聚合物/ 聚合醇钻井液	4070.00	14.20	141.00
盐城XL4	复合金属离子聚合物/ 聚合醇钻井液	4045.00	5.40	98.00
盐城XL5	复合金属离子聚合物/ 聚合醇钻井液	3810.00	8.00	102.00
盐城XL6	复合金属离子聚合物/ 聚合醇钻井液	4197.00	3.40	93.00

3 结论

羧基化氧化石墨烯 GO-COOH 在 180 °C 水热 16 h 后仍然能够有效阻缓泥页岩的压力传递, 具有较强的高温封堵能力, GO-COOH 呈膜状覆盖在岩心表面, 达到了成膜封堵的效果。

GO-COOH 与聚胺钻井液体系具有良好的配伍性。GO-COOH 几乎不影响聚胺钻井液体系的流变性能, 能够降低常温常压滤失, 显著降低高温高压滤失量, 提高了体系的润滑、抑制性能; GO-COOH 的加入降低了钻井液滤液的侵入, 提高了体系阻缓压力传递性能。

石墨烯基封堵剂 GO-COOH 现场试验井平均井径扩大率明显降低, 井下事故复杂时间大幅降低, 钻井周期大幅减少, 有效体现了抗温改性氧化石墨烯基封堵防塌剂的效果。

参考文献:

[1] LI T W, JIANG Z X, XU C L, et al. Effect of pore structure on shale oil accumulation in the lower third member of the Shahejie formation, Zhanhua Sag, eastern China: Evidence from gas adsorption and nuclear magnetic resonance [J]. *Mar Pet Geol*, 2017, 88: 932-949.

[2] MA X H, XIE J, YONG R, et al. Geological characteristics and high production control factors of shale gas reservoirs in Silurian Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin, SW China [J]. *Pet Explor Dev*, 2020, 47(5): 901-915.

[3] HOELSCH K P, YOUNG S, FRIEDHEIM J, et al. Nanotechnology application in drilling fluids [C]// the Offshore Mediterranean Conference and Exhibition. Ravenna, Italy, March 20, 2013.

[4] LZADI N, KOOCHI M M, AMROLLAHI A, et al. Investigation of functionalized polyelectrolyte polymer-coated Fe₃O₄ nanoparticles stabilized in high salinity brine at high temperatures as an EOR agent [J]. *J Pet Sci Eng*, 2019, 178: 1079-1091.

[5] SALEH T A, IBRAHIM M A. Advances in functionalized Nanoparticles based drilling inhibitors for oil production [J]. *Energy Report*, 2019, 5: 1293-1304.

[6] BAI Y R, SHANG X S, WANG Z B, et al. Experimental study of low molecular weight polymer/nanoparticle dispersed gel for water plugging in fractures [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2018, 551: 95-107.

[7] KUSRINI E, OKTAVIANTO F, USMAN A, et al. Synthesis, characterization, and performance of graphene oxide and phosphorylated graphene oxide as additive in water-based drilling fluids [J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 506: 145005.

[8] WANG K, JIANG G C, LI X L, et al. Study of graphene oxide to stabilize shale in water-based drilling fluids [J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 2020, 606: 125457.

[9] SALEH T A, RANA A, ARFAJ M K. Graphene grafted with polyethyleneimine for enhanced shale inhibition in the water-based drilling fluid [J]. *Environ Nanotechnol Monit Manag*, 2020, 14: 100348.

[10] MEDHI S, CHOWDHURY S, BHATT N, et al. Analysis of high performing graphene oxide nanosheets based non-damaging drilling fluids through rheological measurements and CFD studies [J]. *Powder Technol*, 2021, 337: 379-395.

[11] MAO H, YANG Y, ZHANG H, et al. A critical review of the possible effects of physical and chemical properties of subcritical water on the performance of water-based drilling fluids designed for ultra-high temperature and ultra-high pressure drilling applications [J]. *J Pet Sci Eng*, 2020, 187: 106795.

[12] WANG K, JIANG G C, LIU F, et al. Magnesium aluminum silicate nanoparticles as a high-performance rheological modifier in water-based drilling fluids [J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 161: 427-435.

[13] SHERBENY E I, AI-BADDALY H, RAHAL A, et al. Nanotechnology applications to minimize geo-mechanical related challenges while drilling intercalated sediments, Western Desert, Egypt [C]// SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. Al-Khobar, Saudi Arabia, April 21, 2014.

[14] KOSYNKIN D V, CERIOTTI G, WILSON K C, et al. Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(1): 222-227.

- [15] CHEN J, YAO B W, LI C, et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide[J]. *Carbon*, 2013, 64: 225–229.
- [16] GUO R, JIAO T F, LI R F, et al. Sandwiched Fe₃O₄/carboxylate graphene oxide nanostructures constructed by layer-by-layer assembly for highly efficient and magnetically recyclable dye removal[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 1279–1288.
- [17] XU Q Y, ZENG M, FENG Z J, et al. Understanding the effects of carboxylated groups of functionalized graphene oxide on the curing behavior and intermolecular interactions of benzoxazine nanocomposites[J]. *RSC Adv*, 2016, 6: 31484–31496.
- [18] 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]. *Chem Eng J*, 2018, 348: 171–179.
- [19] CHEN G Z, EWY R T, YU M J. Analytic solutions with ionic flow for a pressure transmission test on shale[J]. *J Pet Sci Eng*, 2010, 72(1–2): 158–165.
- [20] WU X Y, GAO D Q. Analysis on hydrocarbon accumulation period of funing formation in Gaoyou Sag, North Jiangsu Basin [J]. *China Petrol Explor*, 2011, 16(4): 37–41.

Development and Field Application of Temperature-resistant Modified Graphene Oxide-based Plugging and Anti-collapse Agent

ZHANG Shifeng¹, QIN Donghui¹, YUAN Zhuo², ZHENG Xin¹, ZHENG He³, ZHANG Hao¹, CHEN Haiqun⁴, XU Chuntian³

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, P R of China; 2. Changqing Cementing Company, Chuanqing Drilling Engineering Company Ltd, CNPC, Xi'an, Shaanxi 710016, P R of China; 3. Huadong Petroleum Engineering Company, Ltd, Sinopec, Nanjing, Jiangsu 210017, P R of China; 4. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213164, P R of China)

Abstract: Graphene oxide (GO) can realize film-forming covering and plugging of nano-micro pores in shale. In order to improve its temperature resistance, carboxylated graphene oxide (GO-COOH) was prepared by an improved carboxylation reaction, its structure was characterized and its performance of reducing pore pressure transmission and its compatibility with the drilling fluid was evaluated. The carboxylated graphene oxide was applied in the mud shale interval of Funing Formation in Yancheng area, Jiangsu. Infrared and XRD results showed that the method used in this article had successfully introduced carboxyl groups onto the graphene oxide sheet; after keeping the sample at 180 °C for 16 hours, the pressure transmission time of GO-COOH was 2120 s, while that of GO was only 820 s, which indicated that GO-COOH had a strong plugging ability at the high temperature. After GO-COOH was added to the polyamine drilling fluid system, it had little influence on the rheological properties of the system, and could improve its inhibition and fluid loss performance, and reduced the depth of sand bed invasion. The pressure transmission of the polyamine system was reduced from 1 MPa to less than 0.1 MPa in 50 hours with GO-COOH added, indicating that GO-COOH had good compatibility and plugging performance. The average hole diameter enlargement rate of field test wells was only 8.33%, the average accident time was only 1.03 d, and the drilling duration was 48.33 d. Compared with the pre-construction, the hole diameter enlargement rate was greatly reduced, and the downhole accident complex time was greatly reduced, and the drilling duration significantly reduced. The addition of GO-COOH had effectively alleviated the problem of borehole wall instability of the Funing Formation and produced good economic benefits.

Keywords: *graphene oxide; high-temperature plugging; shale; wellbore stability*