



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109776728 B

(45) 授权公告日 2021.02.12

(21) 申请号 201910031987.6

(22) 申请日 2019.01.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109776728 A

(43) 申请公布日 2019.05.21

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)
地址 266555 山东省青岛市经济技术开发区
区长江西路66号
专利权人 中石化胜利石油工程有限公司钻
井工艺研究院
中国石油集团工程技术研究院有
限公司

(72) 发明人 黄维安 王婧雯 雷明 张家旗
李公让 吕开河 吴雄军 邱正松

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘依云 乔雪微

(51) Int.Cl.
C08F 251/00 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01)
C09K 8/514 (2006.01)
C09K 8/035 (2006.01)

审查员 郭钰铂

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

钻井液用暂堵剂及其制备方法以及水基钻
井液和应用

(57) 摘要

本发明涉及石油钻井过程中环保钻井液暂
堵技术领域,公开了一种钻井液用暂堵剂及其制
备方法以及水基钻井液和应用。其中,该暂堵剂
为在交联剂和引发剂存在的条件下,将糊化淀粉
和乙烯基接枝单体在活化剂溶液中进行聚合反
应而得到的;乙烯基接枝单体包括丙烯酸、丙烯
酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;糊化淀粉为
将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到的。本
发明的暂堵剂可生物降解,在土壤中90天降解率
可达50%以上,对环境友好;加入该暂堵剂的水
基钻井液具有良好的流变滤失性,并能对不同渗
透率地层自适应暂堵,渗透率暂堵率达100%;同
时本发明的暂堵剂酸溶率高,经酸化解堵后,渗
透率恢复值可达85%以上,储层保护能力显著。

1. 一种用于油气田钻井过程中的水基钻井液,其特征在于,所述水基钻井液含有暂堵剂,其中,以100mL的所述水基钻井液的总重量为基准,所述暂堵剂的含量为0.5-1.5%;

其中,所述暂堵剂的制备方法包括:

(1) 将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到糊化淀粉;

(2) 将活化剂与碳酸接触制备得活化剂溶液,所述活化剂的溶液为将活化剂与碳酸钙进行接触而得到的,碳酸钙的平均粒径为30-100nm;且以100重量份的去离子水为基准,碳酸钙为1-5重量份;所述活化剂为十六烷基三甲基溴化铵、双子季铵盐表面活性剂、乙氧基改性三硅氧烷、辛烷基二羟乙基氧胺、双十四烷基磺基甜菜碱和硬脂酸钠中的至少一种;其中,所述接触的条件包括:在搅拌速率为600-1000转/分钟的条件下,将碳酸钙以2-3g/分钟的滴加速率滴加至活化剂中;

(3) 在交联剂和引发剂存在的条件下,将所述糊化淀粉和乙烯基接枝单体在所述活化剂溶液中进行聚合反应;所述乙烯基接枝单体包括丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;所述糊化淀粉为将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到的;所述聚合反应的条件包括:反应温度为40-60℃,反应时间为2-4h;

其中,以100重量份的去离子水为基准,所述淀粉为1-5重量份,所述乙烯基接枝单体为5-9重量份,所述引发剂为0.5-1重量份,所述交联剂为0.2-1重量份,所述活化剂为0.1-3重量份。

2. 根据权利要求1所述的水基钻井液,其中,在步骤(1)中,所述糊化反应的条件包括:在氮气保护下,在60-80℃条件下糊化20-40min。

3. 根据权利要求1所述的水基钻井液,其中,在步骤(3)中,丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为(0.5-4):(0.5-2):1。

4. 根据权利要求1所述的水基钻井液,其中,在步骤(3)中,所述交联剂为N,N-二甲基丙烯酰胺;所述引发剂为过硫酸铵。

钻井液用暂堵剂及其制备方法以及水基钻井液和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油钻井过程中环保钻井液暂堵技术领域,具体涉及一种钻井液用暂堵剂及其制备方法以及水基钻井液和应用。

背景技术

[0002] 屏蔽暂堵是钻完井过程中广泛应用的一种储层保护技术,该技术是在钻井液中加入暂堵剂,以形成致密的暂堵层,阻止钻井液中的固相和液相侵入储层造成损害。暂堵剂与地层孔喉直径严格匹配才能形成高质量的暂堵带,这在实际生产过程中很难做到,选用的暂堵剂只适用于某一井段,对整个油气层暂堵效果较差。为完善这一问题,发展了自适应屏蔽暂堵剂,其由聚合物为主要成分、可变形弹性粒子和填充加固剂作为助剂组成,然而许多新型的聚合物暂堵剂可生化性差,面临环保问题。

[0003] 吸水树脂是一种新型高分子功能材料,遇水溶胀但不溶解并具有一定交联度的三维网状结构的聚合物,具有可变形性,可通过形状调节封堵不同尺寸的孔道,目前在石油开发中已有大量应用,但存在难降解和毒性大等问题。

[0004] 淀粉基吸水树脂以淀粉为主链,含有大量亲水基团的乙烯类聚合物为侧链的淀粉接枝聚合物可用作高吸水树脂,其具有吸水溶胀和降解的独特性能。这为可降解淀粉基吸水树脂钻井液暂堵剂技术提供了一个全新的思路。淀粉是可再生资源,且淀粉分子中具有活泼的羟基,易于化学和物理改性,改性后的淀粉基材料具有生物可降解性,同时在淀粉基吸水树脂中混掺可酸溶性刚性颗粒,形成有机-无机杂化网络结构,提高吸水树脂的综合性能,是一种潜在的钻井液用环保型暂堵材料。

[0005] CN104449613A公开了一种吸水树脂暂堵剂及其制备方法,由丙烯酸类单体、丙烯酰胺类单体和粉末状可酸溶无机填充材料制得,该树脂可应用于不同形状和不同尺寸的漏失通道堵漏,但不可生物降解。

[0006] CN104710967A公开了一种水基钻井液用自解堵抗温暂堵剂及其制备方法,由淀粉、碱金属氢氧化物、卤代有机酸、碳酸盐、疏水改性剂、醇和水进行反应得到的产物以及纳米碳酸钙组成,抗温能力强,对不同渗透岩心暂堵效果较好,但使用物中含有难生物降解的苯环。

[0007] CN106883832A公开了一种环保型可控暂堵剂及制备方法,应有于页岩气开采,使用的原料环保,有较好的生物相容性,但不具备对不同渗透率自适应暂堵能力。

[0008] 总之,现有的暂堵剂没有兼顾自适应封堵能力与环保性能,且多应用于调剖堵水或压裂技术中,同时具有环保性和自适应暂堵能力的钻井液暂堵剂在国内未见报道。

[0009] 因此,开发和研究一种兼顾对不同渗透率地层自适应封堵和环境保护的暂堵剂具有重要意义。

发明内容

[0010] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的暂堵剂难以兼顾对不同渗透率地层自

适应封堵和环境保护的缺陷,而提供一种钻井液用暂堵剂及其制备方法以及水基钻井液和应用,其中,该暂堵剂能够兼顾对不同渗透率地层自适应封堵和环境保护的技术问题。

[0011] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种钻井液用暂堵剂,其中,该暂堵剂为在交联剂和引发剂存在的条件下,将糊化淀粉和乙烯基接枝单体在活化剂的溶液中进行聚合反应而得到的;其中,所述乙烯基接枝单体包括丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;所述糊化淀粉为将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到的。

[0012] 本发明第二方面提供了一种前述所述的暂堵剂的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0013] (1) 将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到糊化淀粉;

[0014] (2) 将活化剂与碳酸接触制备得活化剂溶液,

[0015] (3) 在交联剂和引发剂存在的条件下,将所述糊化淀粉和所述乙烯基接枝单体在所述活化剂溶液中进行聚合反应。

[0016] 本发明第三方面提供了一种水基钻井液,其中,该水基钻井液含有前述所述暂堵剂或者由前述所述的方法制备得到的所述暂堵剂;优选地,以100mL的所述水基钻井液的总重量为基准,所述暂堵剂的含量为0.5-1.5%。

[0017] 本发明第四方面提供了一种前述所述暂堵剂或者由前述所述的方法制备得到的所述暂堵剂在油气田钻井过程中的应用。

[0018] 通过上述技术方案,本发明的暂堵剂可生物降解,在土壤中90天降解率可达50%以上,对环境友好;加入该暂堵剂的水基钻井液具有良好的流变滤失性,并能对不同渗透率地层自适应暂堵,渗透率暂堵率达100%;同时本发明的暂堵剂酸溶率高,经酸化解堵后,渗透率恢复值可达85%以上,储层保护能力显著。本发明的暂堵剂是一种兼顾环保与高性能自适应封堵能力的钻井液暂堵剂。

具体实施方式

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 本发明第一方面提供了一种钻井液用暂堵剂,其中,该暂堵剂为在交联剂和引发剂存在的条件下,将糊化淀粉和乙烯基接枝单体在活化剂的溶液中进行聚合反应而得到的;其中,所述乙烯基接枝单体包括丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;所述糊化淀粉为将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到的。

[0021] 根据本发明,所述糊化反应的条件为60-80℃水溶液中加热20-40分钟。

[0022] 根据本发明,所述淀粉可以为玉米淀粉。

[0023] 根据本发明,以100重量份的去离子水为基准,所述淀粉为1-5重量份,所述乙烯基接枝单体为5-9重量份,所述引发剂为0.5-1重量份,所述交联剂为0.2-1重量份,所述活化剂为0.1-3重量份;

[0024] 优选地,丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为(0.5-4):(0.5-2):1,优选为(0.5-2):(0.5-2):1。

[0025] 根据本发明,尽管通过严格控制各个组分的含量,使得各个组分之间得以相互作用使得所制备的暂堵剂能够发挥出了最佳的功效,进而使所制得的钻井液用暂堵剂能够可生物降解、对环境友好;加入该暂堵剂的水基钻井液具有良好的流变滤失性,并能对不同渗透率地层自适应暂堵;同时本发明的暂堵剂酸溶率高,经酸化解堵后,渗透率恢复值高,储层保护能力显著;但是,以100重量份的去离子水为基准,所述淀粉为1-3重量份,所述乙烯基接枝单体为5-9重量份,所述引发剂为0.5-1重量份,所述交联剂为0.5-1重量份,所述活化剂为1-2重量份时,效果更好。

[0026] 根据本发明,所述交联剂可以为N,N-二甲基丙烯酰胺。在本发明中,当交联剂加量过少,暂堵剂强度过低;但是如果交联剂加量过多,暂堵剂膨胀倍数过小。因此,在本发明所限定的交联剂以及交联剂的含量的条件下,效果最好。

[0027] 优选地,所述引发剂可以为过硫酸铵。在本发明中,还需要控制引发剂的含量,这是因为引发剂的加入不仅会影响聚合反应速度,同样会影响聚合物分子网状结构;当引发剂加量过少时,反应体系中的自由基数量过低,从而交联密度低,不利于形成三维网状结构,合成的聚合物分子量偏小,表现为吸水率偏低。当引发剂加量偏多时,虽然会加快聚合反应速度,但过多的引发剂易产生爆聚现象,使得分子量下降,交联密度偏高,同样不利于形成三维网状结构,引起吸水率降低。因此,在本发明所限定的引发剂以及引发剂的含量的条件下,效果最好。

[0028] 根据本发明,所述活化剂的溶液为将活化剂与碳酸钙进行接触而得到的;且以100重量份的去离子水为基准,碳酸钙为1-5重量份,优选为3-5重量份;

[0029] 优选地,所述活化剂为十六烷基三甲基溴化铵、双子表面活性剂、硅表面活性剂、辛烷基二羟乙基氧胺、双十四烷基磺基甜菜碱和硬脂酸钠中的至少一种;在本发明中,其中,所述双子表面活性剂可以选自阳离子型双子表面活性剂中的一种或多种,优选为双子季铵盐表面活性剂,所述硅表面活性剂可以选自阳离子型和非离子型硅表面活性剂中的一种或多种,优选为乙氧基改性三硅氧烷。

[0030] 优选地,所述碳酸钙为平均粒径为5-25 μm 的碳酸钙和/或平均粒径为30-100nm的碳酸钙;即,在本发明中,所述碳酸钙可以为平均粒径为5-25 μm 的碳酸钙,也可以为平均粒径为30-100nm的碳酸钙,还可以为平均粒径为5-25 μm 的碳酸钙和平均粒径为30-100nm的碳酸钙的混合物;其中,在所述碳酸钙为平均粒径为5-25 μm 的碳酸钙和平均粒径为30-100nm的碳酸钙的混合物时,所述平均粒径为5-25 μm 的碳酸钙和平均粒径为30-100nm的碳酸钙的质量比为1-2:1;更优选地,所述碳酸钙为平均粒径为30-100nm的碳酸钙。在本发明中,纳米碳酸钙的活化能大,在合成过程中作为吸水树脂结构的一部分参与反应,酸解过程中,吸水树脂结构破坏,降解率高。

[0031] 本发明第二方面提供了一种暂堵剂的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0032] (1) 将淀粉加入去离子水中进行糊化反应得到糊化淀粉;

[0033] (2) 将活化剂与碳酸接触制备得活化剂溶液,

[0034] (3) 在交联剂和引发剂存在的条件下,将所述糊化淀粉和所述乙烯基接枝单体在所述活化剂溶液中进行聚合反应。

[0035] 根据本发明,在步骤(1)中,将淀粉溶于水,置于反应容器中,打开搅拌装置,通入氮气,以去除烧瓶中的氧气,将淀粉在60-80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下糊化20-40min,优选地,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下糊化

30min。

[0036] 根据本发明,在步骤(2)中,配制活化剂溶液,在搅拌速率为600-1000转/分钟条件下,将碳酸钙以2-3g/分钟的滴加速度缓慢滴加至活化剂中,稳定后倒入反应容器。

[0037] 根据本发明,在步骤(3)中,所述聚合反应的条件包括:将乙烯基接枝单体、引发剂和交联剂分别溶解在水中,将体系温度调节到40-60℃,优选为50℃,将引发剂加入到体系中,预引发10-20min,优选为15min后,再将乙烯基接枝单体、交联剂依次加入,反应时间为2-4h,优选为3h。

[0038] 根据本发明,所述的制备方法还包括将经步骤(3)制备得到的产品和丙酮混合于索式抽提器中提纯9-11h,优选为10h,再用乙醇洗涤,在60-80℃,优选为70℃下烘干后,粉碎过筛,得到产品。

[0039] 本发明第三方面提供了一种水基钻井液,其中,该水基钻井液含有前述所述暂堵剂或者由前述所述的方法制备得到的所述暂堵剂;

[0040] 优选地,以100mL的所述水基钻井液的总重量为基准,所述暂堵剂的含量为0.5-1.5%。

[0041] 另外,该水基钻井液可以含有水、增粘剂、降滤失剂、封堵防塌剂、抑制剂、润滑剂和防水锁剂中的一种或多种。

[0042] 根据本发明,其中,以100mL的水基钻井液的总重量为基准,所述增粘剂的含量为0.1-0.2重量份,所述降滤失剂为1-2重量份,所述抑制剂的含量为2-3重量份,所述封堵防塌剂的含量为1-2重量份,所述润滑剂的含量为1-2重量份,所述防水锁剂含量为0.1-0.2重量份。

[0043] 本发明第四方面提供了一种前述所述暂堵剂或者由前述所述的方法制备得到的所述暂堵剂在油气田钻井过程中的应用。

[0044] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0045] 以下实施例中,吸水性参数通过称重法方法测得;生物降解性参数通过化学需氧量及生物需氧量测试测得;钻井液流变性和滤失性的测试参考标准GB/T 16783;承压能力参数通过砂床漏失实验测得;渗透率参数的测试参考标准SY/T 6540-2002。

[0046] 玉米淀粉原料为上海阿拉丁生化科技股份有限公司公司牌号为S116030的市售品;丙烯酰胺原料为上海阿拉丁生化科技股份有限公司公司牌号为A108465的市售品;丙烯酸原料为上海阿拉丁生化科技股份有限公司公司牌号为A103525的市售品;2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)原料为上海阿拉丁生化科技股份有限公司公司牌号为A106798的市售品;过硫酸铵原料为国药集团化学试剂有限公司牌号为10002616的市售品;N,N-二甲基丙烯酰胺原料为国药集团化学试剂有限公司牌号为S14607203的市售品;碳酸钙为上海缘江化工有限公司的市售品;氢氧化钠原料为国药集团化学试剂有限公司牌号为10019762的市售品;硅表面活性剂原料为杭州包尔得有机硅有限公司牌号为BD3077的市售品;硬脂酸钠原料为国药集团化学试剂有限公司牌号为30169427的市售品;十六烷基三甲基溴化铵原料为国药集团化学试剂有限公司牌号为30037416的市售品;双十四烷基磺基甜菜碱原料为上海诺颂实业有限公司的市售品;辛烷基二羟乙基氧胺原料为上海诺颂实业有限公司的市售品;双子表面活性剂原料为上海诺颂实业有限公司的市售品。

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0049] 取玉米淀粉2g溶于50g水中,置于250mL三口烧瓶,在pH=7,70℃条件下糊化30min;取1g硬脂酸钠加入50g水中配制活化剂溶液,高速搅拌下缓慢加入平均粒径为80nm碳酸钙2.4g,稳定后移入三口烧瓶;调节体系温度至50℃,加入过硫酸铵0.5g,预引发15min后,再加入丙烯酸2g、丙烯酰胺4g、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸2g、N,N-二甲基丙烯酰胺0.5g,反应时间3h后得到产物;将产物和丙酮混合于索式抽提器中提纯10h,再用乙醇洗涤,70℃下烘干后,粉碎过筛,得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S1。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0052] 取玉米淀粉2.5g溶于50g水中,置于250mL三口烧瓶,在pH=7,70℃条件下糊化30min;取1g双子季铵盐表面活性剂加入50g水中配制活化剂溶液,高速搅拌下缓慢加入平均粒径为8.5μm碳酸钙1.6g,稳定后移入三口烧瓶;调节体系温度至50℃,加入过硫酸铵0.5g,预引发15min后,再加入丙烯酸3g、丙烯酰胺3g、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸1.5g、N,N-二甲基丙烯酰胺0.5g,反应时间3h后得到产物;将产物和丙酮混合于索式抽提器中提纯10h,再用乙醇洗涤,70℃下烘干后,粉碎过筛,得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S2。

[0053] 实施例3

[0054] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0055] 取玉米淀粉2g溶于50g水中,置于250mL三口烧瓶,在pH=7,70℃条件下糊化30min;取1g十六烷基三甲基溴化铵加入50g水中配制活化剂溶液,高速搅拌下缓慢加入平均粒径为25μm碳酸钙1.6g,稳定后移入三口烧瓶;调节体系温度至50℃,加入过硫酸铵0.5g,预引发15min后,再加入丙烯酸3.2g、丙烯酰胺3.2g、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸1.6g、N,N-二甲基丙烯酰胺0.5g,反应时间3h后得到产物;将产物和丙酮混合于索式抽提器中提纯10h,再用乙醇洗涤,70℃下烘干后,粉碎过筛,得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S3。

[0056] 实施例4

[0057] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0058] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:将硬脂酸钠替换为乙氧基改性三硅氧烷(硅表面活性剂),得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S4。

[0059] 实施例5

[0060] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0061] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:将硬脂酸钠替换为辛烷基二羟乙基氧胺,得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S5。

[0062] 实施例6

[0063] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0064] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:将硬脂酸钠替换为双十四烷基磺基甜菜碱,得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S6。

[0065] 实施例7

[0066] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0067] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:将碳酸钙替换为平均粒径为5 μ m的碳酸钙和/或平均粒径为80nm的碳酸钙的混合物,且平均粒径为5 μ m的碳酸钙和/或平均粒径为80nm的碳酸钙的质量比为1:1;得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S7。

[0068] 实施例8

[0069] 本实施例在于说明本发明的暂堵剂及其制备方法

[0070] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为0.5:0.5:1;得到可降解淀粉基钻井液暂堵剂,标记为S8。

[0071] 对比例1

[0072] 采用市售水溶性暂堵剂FC-9,标记为D1。

[0073] 对比例2

[0074] 采用市售油溶性暂堵剂TJ-1,标记为D2。

[0075] 对比例3

[0076] 采用市售单向压力封闭剂DF-1,标记为D3。

[0077] 对比例4

[0078] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:乙烯基接枝单体为丙烯酸和丙烯酰胺,没有2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸;得到钻井液暂堵剂,标记为D4。

[0079] 对比例5

[0080] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:乙烯基接枝单体为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯酰胺,没有丙烯酸;得到钻井液暂堵剂,标记为D5。

[0081] 对比例6

[0082] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:乙烯基接枝单体为丙烯酸和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸,没有丙烯酰胺;得到钻井液暂堵剂,标记为D6。

[0083] 对比例7

[0084] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:丙烯酸、丙烯酰胺及2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的质量比为4:4:1;得到钻井液暂堵剂,标记为D7。

[0085] 对比例8

[0086] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:碳酸钙没有进行活化处理;得到钻井液暂堵剂,标记为D8。

[0087] 对比例9

[0088] 按照与实施例1相同的方法制备暂堵剂,所不同之处在于:没有添加淀粉;得到钻井液暂堵剂,标记为D9。

[0089] 测试例1

[0090] 吸水性能与酸溶性能。

[0091] 以吸蒸馏水倍数和酸溶率为评价指标。其中,吸水倍数=(吸水后重量-本发明产品重量)/本发明产品重量;酸溶率=(本发明产品重量-不酸溶物质重量)/本发明产品重量 $\times 100\%$ 。酸溶性试验条件为pH=2,时间2h。

[0092] 测试实施例1-8以及对比例1-9制备的暂堵剂的吸水性能与酸溶性能,结果如表1所示。

[0093] 表1

可降解淀粉基钻井液暂堵剂	吸收蒸馏水倍数/ $g \cdot g^{-1}$	酸溶率/%
实施例1	110.53	89.13
实施例2	116.61	80.69
实施例3	127.85	81.03
实施例4	120.26	81.96
实施例5	122.78	84.23
实施例6	115.21	88.25
实施例7	118.09	83.61
实施例8	126.43	91.74
对比例1	1.2	0
对比例2	1	0
对比例3	1.6	0
对比例4	78.64	69.17
对比例5	64.21	66.83
对比例6	70.45	73.63
对比例7	95.28	78.67
对比例8	70.88	61.53
对比例9	58.15	10.25

[0095] 由表1可知,采用本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂S1-S8的吸水性能强,吸水倍数达110g/g以上,同时本产品酸溶率高,在pH=2盐酸2h酸溶率达80%以上;而采用对比例1-9制备的暂堵集D1-D9的吸水性则小于2g/g,同时,在pH=2盐酸2h酸溶率为0%;可见,本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂具备自适应封堵和酸化解堵的潜在性能。

[0096] 测试例2

[0097] 环保性能与生物降解性能。

[0098] 测试产品的可降解淀粉基钻井液暂堵剂的COD、BOD₅,评价产品的环保性能,其中,COD为化学需氧量,是评价水样中污染程度的一项重要指标;BOD₅为生化耗氧量,反映有机污染物含量,用来评价污水和废水的可生化性。

[0099] BOD₅/COD值可判断样品的可生化能力:[0100] BOD₅/COD \geq 45%,生化降解性好;[0101] 30% \leq BOD₅/COD<45%,可生化降解;[0102] BOD₅/COD<30%,难生化降解。

[0103] 测试实施例1-8以及对比例1-9制备的暂堵剂的环保性能,结果如表2所示。

[0104] 表2

样品	COD/g·mL ⁻¹	BOD ₅ /g·mL ⁻¹	BOD ₅ /COD	生物降解性
实施例 1	225.6	82.9	36.75%	可生物降解
实施例 2	182.3	69.3	38.01%	可生物降解
实施例 3	246.1	92.7	37.67%	可生物降解
实施例 4	190.4	81.4	42.75%	可生物降解
实施例 5	218.9	77.8	35.54%	可生物降解
实施例 6	204.7	73.3	35.81%	可生物降解
实施例 7	198.7	72.5	36.49%	可生物降解
实施例 8	265.2	81.8	30.84%	可生物降解
对比例 1 (FC-9)	1847.4	0.22	0.01%	难生物降解
对比例 2 (DF-1)	108.6	17.1	15.75%	难生物降解
对比例 3 (TJ-1)	3882.2	0.72	0.02%	难生物降解
对比例 4	176.75	64.3	36.38%	可生物降解
对比例 5	239.2	77.1	32.23%	可生物降解
对比例 6	210.92	66.7	31.62%	可生物降解
对比例 7	229.81	72.5	31.55%	可生物降解
对比例 8	215.16	67.8	31.51%	可生物降解
对比例 9	1061.49	0.42	0.04%	难生物降解

[0107] 由表2可知,采用本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂S1-S8的COD值、BOD₅值以及BOD₅/COD值可知:S1-S8均可生物降解;而对比例1-3和对比例9所制备的暂堵剂D1-D3及D9均难生物降解;可见,本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂可生物降解,环保性能较好。

[0108] 测试例3

[0109] 进一步考察产品的生物降解性。

[0110] 选取不可生物降解的材料PVC,在制备PVC薄膜时加入实施例1-8以及对比例1-9制备的暂堵剂,得到的材料可在土壤中产生降解现象,可进行观察和测量。具体实验方法如下:将10gPVC粉末溶于40mL四氢呋喃中,称取干燥后的实施例1-8以及对比例1-9制备的暂堵剂10g,缓慢加入到溶液中,搅拌均匀后倒到平整的玻璃板上,40℃下烘干,将样品剪成1×1cm的块状,记下重量。称取适量新鲜土壤倒入广口瓶中,将制备好的样品埋于土壤中,放置在30℃和100℃的恒温箱,分别处于有空气和无空气状态。30d、60d、90d后分别取出一个样品,用乙醇溶液轻轻漂洗,除去杂质后用蒸馏水洗涤数次,烘干至恒重,计算降解率X。降解率X计算公式如下:

$$[0111] \quad X = \frac{(1-c)m_0 - (m_1 - m_0c)}{(1-c)m_0} \times 100\% \quad (1);$$

[0112] 其中,式(1)中,X为降解率;m₀为样品初始重量,g;m₁为降解后样品重量,g;c为PVC的质量百分比,%。

[0113] 实施例1-8和对比例1-9制备的暂堵剂的生物降解性能测试,结果如表3所示。

[0114] 表3

[0115]	降解率/%	30℃有空气	30℃无空气	100℃有空气	100℃无空气
	实施例1+30d	13.87	10.26	22.91	20.38
	实施例1+60d	39.51	35.76	45.93	36.23
	实施例1+90d	52.91	50.03	56.88	56.51
	实施例2+90d	57.76	53.14	63.54	59.09
	实施例3+90d	52.89	50.00	58.18	54.11
	实施例4+90d	54.78	50.40	60.26	56.04
	实施例5+90d	58.63	53.94	64.49	59.98
	实施例6+90d	55.88	51.41	61.47	57.17
	实施例7+90d	56.63	52.10	62.29	57.93
	实施例8+90d	53.23	50.94	58.55	54.45
	对比例1+90d	6.59	6.06	7.25	6.74
	对比例2+90d	4.35	4.00	4.79	4.45
	对比例3+90d	38.58	35.49	42.44	39.47
	对比例4+90d	49.34	45.39	54.27	50.47
	对比例5+90d	53.12	48.87	58.43	54.34
	对比例6+90d	52.76	48.54	58.04	53.97
	对比例7+90d	48.45	44.57	53.30	49.56
	对比例8+90d	54.31	49.97	59.74	55.56
	对比例9+90d	7.24	6.66	7.96	7.41

[0116] 由表3可知,采用本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂S1-S8在不同的温度与空气条件下,在土壤中90天后降解率都达到了50%以上,而对比例1、2和9所制备的暂堵剂D1、D2和D9在不同的温度与空气条件下,在土壤中90天后降解率小于10%;可见,本发明的可降解淀粉基钻井液暂堵剂的生物降解性能好。

[0117] 测试例4

[0118] 封堵性能与承压能力

[0119] 在4%膨润土浆中加入1.5%实施例1产品,通过测试其在不同平均粒径砂子压实构成的砂床下的封堵强度,评价本发明产品封堵性能与承压能力。所用砂子平均粒径为小于20目、20-40目、40-60目、60-80目、80-100目、100-200目和大于200目,能够模拟不同孔隙度地层。评价结果见表4所示。

[0120] 表4

砂子目数	不同压力 (MPa) 下实验结果			
	1 MPa	2 MPa	3 MPa	4 MPa
小于 20 目	2min 穿透	迅速穿透	迅速穿透	迅速穿透
20-40 目	30min 未穿透	25min 穿透, 滤失 4.1mL	22min 穿透, 滤失 9.1mL	16min 压力穿透, 滤失 16.7mL
[0121] 40-60 目	30min 未穿透	30min 未穿透	28min 穿透, 滤失 1.2mL	26min 压力穿透, 滤失 5.2mL
60-80 目	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透
80-100 目	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透
100-200 目	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透
大于 200 目	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透	30min 未穿透

[0122] 由表4可知,砂子目数小于60目时,随着砂子平均粒径减小,在4MPa压力下膨润土浆穿透砂床的速度较快,且滤失量大;当砂子目数大于60目时,钻井液不能穿透砂床,暂堵层可以承压4MPa。

[0123] 另外,将本发明的实施例2-8以及对比例1-9制备的暂堵剂均按照上述测试例4的方法进行测试,结果:本发明的实施例2-8制备的暂堵剂S2-S8能够承压4MPa,而对比例1-9制备的暂堵剂仅能承压1MPa。

[0124] 测试例5

[0125] 暂堵剂自适应封堵能力与解堵能力

[0126] 在4%膨润土浆中加入1%实施例1产品作为实验浆,选用渗透率分别在小于1mD(岩心标号1#)、1-50mD(岩心标号2#)、大于50mD范围(岩心标号3#)的岩心,测试初始渗透率 K_{g1} 。用高温高压动滤失模拟实验仪,90℃/3.5MPa条件下污染岩心2h,以测试初始渗透率时的压差和围压测试污染后岩心的渗透率 K_{g2} 。将污染后的岩心用10%的盐酸处理2h,测试渗透率 K_{g3} 。 K_{g2}/K_{g1} 为渗透率暂堵率, K_{g3}/K_{g1} 为岩心渗透率恢复值。实验结果如表5所示。

[0127] 表5

岩心编号	长度/cm	直径/cm	孔隙度	$K_{g1}/10^{-3}\mu\text{m}^2$	$K_{g2}/10^{-3}\mu\text{m}^2$	暂堵率/%	$K_{g3}/10^{-3}\mu\text{m}^2$	$R_d/\%$
1#	2.92	2.51	12.84%	0.147	0	100	0.133	90.48
2#	3.37	2.5	11.96%	35.643	0	100	32.804	92.03
3#	2.81	2.5	17.45%	109.788	0	100	96.947	88.30

[0129] 由表5可知,本发明的实施例1制备的暂堵剂对不同渗透率的岩心都有较好的封堵性能,污染后的岩心在初始渗透率测试压差下测得的渗透率 K_{g2} 均为0,暂堵率达100%,能有效降低储层损害。不同渗透率的岩心经酸化解堵后,渗透率恢复值均达到88.30%及以上,较低渗透率、较小孔隙度岩心的渗透率恢复值达到90.48%及以上,体现了由实施例1制备的产品作为暂堵剂对地层具有自适应封堵能力与解堵能力。

[0130] 另外,将本发明的实施例2-8以及对比例1-9制备的暂堵剂均按照上述测试例5的方法进行测试,结果:本发明的实施例2-8制备的暂堵剂S2-S8作为实验浆,选用渗透率分别在小于1mD(岩心标号1#)测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $0.14 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 至 $0.58 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 之间,在1-50mD(岩心标号2#)测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $18.34 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 至 $47.91 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 之间,在大于50mD范围(岩心标号3#)的岩心测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $77.64 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 至 $109.31 \times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 之间;污染后的岩心在初始渗透率测试压差下测得的渗透率 K_{g2} 均为0,暂堵率达100%,能有效降低储层损害。不同渗透率的岩心经酸化解堵后,渗透率恢复值均达到88.30%及以上,较

低渗透率、较小孔隙度岩心的渗透率恢复值达到90.48%及以上。

[0131] 而对比例1-9制备的暂堵剂作为实验浆,选用渗透率分别在小于1mD(岩心标号1#)测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $0.21 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 至 $0.56 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 之间,在1-50mD(岩心标号2#)测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $31.82 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 至 $49.24 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 之间,在大于50mD范围(岩心标号3#)的岩心测试初始渗透率 K_{g1} 介于 $64.37 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 至 $90.54 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 之间;污染后的岩心在初始渗透率测试压差下测得的渗透率 K_{g2} 介于 $0.14 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 至 $1.76 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 之间,暂堵率达91.42-99.99%,不同渗透率的岩心经酸化解堵后,渗透率恢复值仅仅为50.51-80.21%之间,较低渗透率、较小孔隙度岩心的渗透率恢复值仅仅为47.76-80.72%之间。

[0132] 因此,由实施例1-8制备的产品作为暂堵剂对地层具有自适应封堵能力与解堵能力。

[0133] 测试例6

[0134] 可降解淀粉基钻井液暂堵剂对膨润土浆性能的影响。

[0135] 以4%膨润土浆为基浆,测定添加不同加量实施例1产品后的性能。结果如表6所示。

[0136] 表6

[0137]

样品	AV/mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa	G10 ² /Pa	G10 ¹ /Pa	API/mL
4%基浆+0.5%实施例1产品	9	8	1	1	5.5	7.2
4%基浆+1.0%实施例1产品	27	21	6	0.5	5	4.2
4%基浆+1.5%实施例1产品	40.5	25	15.5	0.5	5	3.6

[0138] 其中,表6中AV表示表观粘度、PV表示塑性粘度、YP表示动切力、G_{e1}表示静切力以及API表示常温常压滤失量。

[0139] 从表6可看出,随着本发明产品加量增加,表观粘度增加,塑性粘度增加,动切力提高,滤失量降低。可见本发明产品能与基浆中的粘土颗粒形成网架结构,起到了增粘提切,并能降低滤失的作用。加量为1.5%时表观粘度过大,因此在钻井液中使用加量应在1%左右。

[0140] 综上所述,本发明的暂堵剂可生物降解,在土壤中90天降解率可达50%以上,对环境友好;加入该暂堵剂的水基钻井液具有良好的流变滤失性,并能对不同渗透率地层自适应暂堵,渗透率暂堵率达100%;同时本发明的暂堵剂酸溶率高,经酸化解堵后,渗透率恢复值可达85%以上,储层保护能力显著。本发明是一种兼顾自适应封堵能力与环保性能的钻井液暂堵剂,同时具有优异的储层保护能力。

[0141] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。