

可降解储层暂堵剂合成及性能评价

乔东宇¹, 屈璠², 王新², 王伟罡¹, 王峰³, 杨海琳², 黄维安⁴

¹西部钻探工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐

²西部钻探工程有限公司, 新疆 乌鲁木齐

³中国石油青海油田公司勘探事业部, 甘肃 敦煌

⁴中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛

收稿日期: 2021年10月25日; 录用日期: 2021年11月22日; 发布日期: 2021年11月29日

摘要

针对目前暂堵剂存在对储层孔喉尺度匹配度要求高、作用单一、环保性能差等问题, 采用丙烯酰胺、抗盐单体、丙烯酸对淀粉改性, 通过接枝反应并在交联作用下合成淀粉基吸水树脂, 并引入纳米碳酸钙作为刚性内核, 制备出了淀粉基可降解暂堵剂(STPA)。采用红外光谱、扫描电子显微镜及热重仪对STPA进行表征, 并评价了STPA的吸水性能、封堵性、抗剪切性、抗温性、抗盐性、降解性及环保性能, 揭示了STPA的作用机理。结果表明, 提纯STPA分子结构包含羧酸基、酰胺基、甲基、S=O等官能团, 证实了STPA合成的可行性; 其表面具有孔洞和皱褶, 且孔状结构分布较均匀, 呈现许多深浅不一的沟壑和多层蜂窝状, 均匀多孔, 吸水性能良好; 抗温125℃, 抗盐5%, 抗钙0.5%, 降解率50%; 有效封堵泥饼孔洞、使泥饼结构更致密, 具有自适应性, 对低渗透、中等渗透岩心在返排压力0.4 MPa、高渗透岩心0.6 MPa时, 渗透率恢复值可达85%。研究成果将为油气层保护技术, 特别是储层保护剂的研发及其机理认识方面提供借鉴。

关键词

可降解暂堵剂, 淀粉基树脂, 环境保护, 自适应性, 钻井液

Synthesis and Performance Evaluation of Degradable Reservoir Temporary Blocker

Dongyu Qiao¹, Fan Qu², Xin Wang², Weigang Wang¹, Feng Wang³, Hailin Yang², Weian Huang⁴

¹Western Drilling Engineering Technology Research Institute, Urumqi Xinjiang

²Western Drilling Engineering Co., Ltd., Urumqi Xinjiang

³Exploration Division of CNPC Qinghai Oilfield Company, Dunhuang Gansu

⁴China University of Petroleum (East China) Petroleum Engineering College, Qingdao Shandong

Received: Oct. 25th, 2021; accepted: Nov. 22nd, 2021; published: Nov. 29th, 2021

文章引用: 乔东宇, 屈璠, 王新, 王伟罡, 王峰, 杨海琳, 黄维安. 可降解储层暂堵剂合成及性能评价[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(6): 391-402. DOI: 10.12677/hjct.2021.116050

Abstract

In view of the problems of temporary plugging agent, such as high requirement of reservoir pore scale matching, single action and poor environmental protection performance, a starch-based degradable temporary plugging agent (STPA) was prepared by synthesis of starch-based absorbent resin through grafting and crosslinking modified starch with acrylamide, salt resistant monomer, acrylic acid, and introduced nano-calcium carbonate as a rigid core. STPA was characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetry, and evaluated its water absorption, plugging, shear resistance, temperature resistance, salt resistance, degradation and environmental protection, revealed the action mechanism of STPA. Results showed that the molecular structure STPA purification includes functional groups such as carboxylic acid group, amide group, methyl group and S=O group, confirming the feasibility of STDA synthesis; its surface has holes and folds. The pore structure is more uniform, in the form of many deep and shallow gullies and layers of honeycomb, with uniform porous and good water absorption. It has 125°C and 5% salt resistance, 0.5% calcium resistance and 50% degradation. Moreover, it can seal mud cake hole effectively, make mud cake structure denser and adaptive. When the core of low permeability and medium permeability is 0.4 MPa, 0.6 MPa, the permeability recovery value can reach 85%. The research results will provide a reference for the research and development of reservoir protection technology, especially reservoir protection agent, and its mechanism understanding.

Keywords

Degradable Temporary Plugging Agent, Starch Based Resin, Environmental Protection, Adaptability, Drilling Fluid

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在钻井、完井等作业过程中, 当外来流体进入到储层时, 会引起一系列不良后果, 如固相运移、粘土膨胀、流体不配伍产生沉淀堵塞孔隙喉道等, 导致储层近井带渗透率下降, 油层产能下降[1] [2]。屏蔽暂堵是一种易于实施的保护油气层技术, 已得到广泛使用[3]。对于暂堵剂性能来说重要的是暂堵材料的选择, 吸水树脂是一种含亲水性基团的聚合物, 具有一定交联度的三维网状结构, 遇水溶胀而不溶解, 可变形及自适应性等优点, 近年来成为暂堵剂的重点研究对象[4] [5] [6] [7] [8]。苗娟等制备了一种吸水树脂用作钻井堵漏, 可承压 3 MPa, 通过添加碳酸钙改善了其强度和吸水性, 吸水后形成一种弹性胶体, 向地层孔隙内挤压变形产生堵塞, 具有良好的堵漏效果[9]。牛磊星等以丙烯酸和玻璃纤维、硅烷偶联剂制备了一种复合堵漏吸水树脂, 可膨胀 250 倍, 1~2 mm 裂缝中可承压 2 MPa [10]。淀粉基吸水树脂作为一种三维网状结构的交联聚合物, 既具有淀粉的可降解性, 又有单体的抗温、抗盐等优良性能[11]。为此, 本文通过引入纳米级碳酸钙作为刚性内核, 改善吸水树脂的综合性能, 制备出淀粉基暂堵剂。采用红外、扫描电镜等手段对其进行表征。评价其抗温抗盐性、可降解性等性能及对钻井液性能的影响, 揭示其暂堵机理。

2. 实验部分

2.1. 实验材料及仪器

谷物淀粉(分析纯, 纯度 > 99.9%)、丙烯酰胺(AM, 分析纯, 纯度 > 99.9%)、丙烯酸(AA, 分析纯, 纯度 > 99.8%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品。过硫酸钠(SPS, 分析纯, 纯度 > 98)、亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 化学纯, 纯度 > 98%)和氢氧化钠(化学纯, 纯度 > 98%), 国药集团化学试剂有限公司产品。纳米碳酸钙(化学纯), 上海缘江化工有限公司产品。

精密真空恒温干燥箱(DZF-6050): 上海精宏实验设备有限公司; 激光粒度分布仪(Bettersize2000): 丹东市百特仪器有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS FT-IR): 美国尼高力公司; 扫描电子显微镜(EVO-15/LS): 德国 ZEISS 公司; 热重分析仪(HTG-1): 北京恒久科学仪器厂; 高温高压动滤失测量仪(FANN90): 美国 FANN 仪器公司。

2.2. 淀粉基可降解暂堵剂制备

采用 AA、AM 及抗盐单体为接枝单体, 过硫酸钠(SPS)为引发剂, 亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂, 与谷物淀粉进行接枝共聚反应[12]。合成工艺为: 淀粉和接枝单体的总反应物浓度为 10%, 单体淀粉比为 4:1, SPS 加量为 0.5%; MBA 加量为 0.7%, AA:AM:抗盐单体 = 1:2:1; pH=7, 70℃下糊化 30 min, 反应温度为 70℃, 反应 3 h。具体的合成方法如下: 取规定数量的淀粉溶于水, 并在氮气条件下糊化 30 min。加入引发剂, 预引发 15 min, 再依次加入分别溶于水中的单体、交联剂, 在 70℃条件下反应 3 小时。将产物和丙酮混合于索式抽提器中提纯 10 h, 再用乙醇洗涤, 70℃下烘干后, 粉碎过筛, 得到淀粉基吸水树脂[13][14]。然后将合成的淀粉基吸水树脂与加量为 15%、500 目的纳米碳酸钙(添加剂)和硬脂酸钠(活化剂)复合, 产物和丙酮混合于索式抽提器中提纯 10 h, 再用乙醇洗涤, 70℃下烘干后, 粉碎过筛合成淀粉基暂堵剂, 并将此产品命名为 STPA。

2.3. 表征方法及性能评价

采用傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测试: 将样品置于 80℃下干燥至恒重后粉碎, 过 200 目筛, 分别取约 2 mg 淀粉和 STPA 与 200 mg KBr 压片后置于红外光谱仪中在波长 4000~400 cm⁻¹间进行扫描[15]。接着用扫描电子显微镜进行微观结构表征: 取直径约 2 mm 的 STPA 颗粒, 用双面胶将其在样品台上固定, 表面喷金, 置于扫描电子显微镜(SEM)下。然后用热重分析仪进行 TG 分析: 以氮气为热解氛围, 初始温度为 20℃, 升温速率为 10℃/min, 分别升至 750℃和 900℃。并对 STPA 的吸水性能、封堵性、抗剪切性、抗温性、抗盐性、降解性及环保性等性能进行综合评价。

3. 结果与讨论

3.1. 淀粉基可降解暂堵剂表征

3.1.1. 红外表征

图 1 为淀粉和 STPA 的红外光谱扫描结果。从图 1(a)看出 3424 cm⁻¹处为淀粉的 O-H 伸缩振动吸收峰, 2929 cm⁻¹、928 cm⁻¹均出现了 C-H 伸缩振动吸收峰, 1159, 1080 cm⁻¹处分别为非对称 C-O-C、C-O 伸缩和骨架振动吸收峰[16]。而在图 1(b)中可以发现 STPA 在 3424 cm⁻¹处 O-H 伸缩振动吸收峰减弱, 在 1654 cm⁻¹处出现—COONa 特征峰, 1452 cm⁻¹处为-O-C-O-对称和不对称振动吸收峰, 说明淀粉与丙烯酸接枝。1540 cm⁻¹处为 NH₂ 的弯曲振动峰, 2929 cm⁻¹处出现了 CH₄ 的吸收峰, 说明丙烯酰胺成功接枝到了淀粉上。1202 cm⁻¹处为 S=O 特种吸收峰, 抗盐单体也与淀粉成功接枝。通过以上分析, 合

成的 STPA 为目标产物。

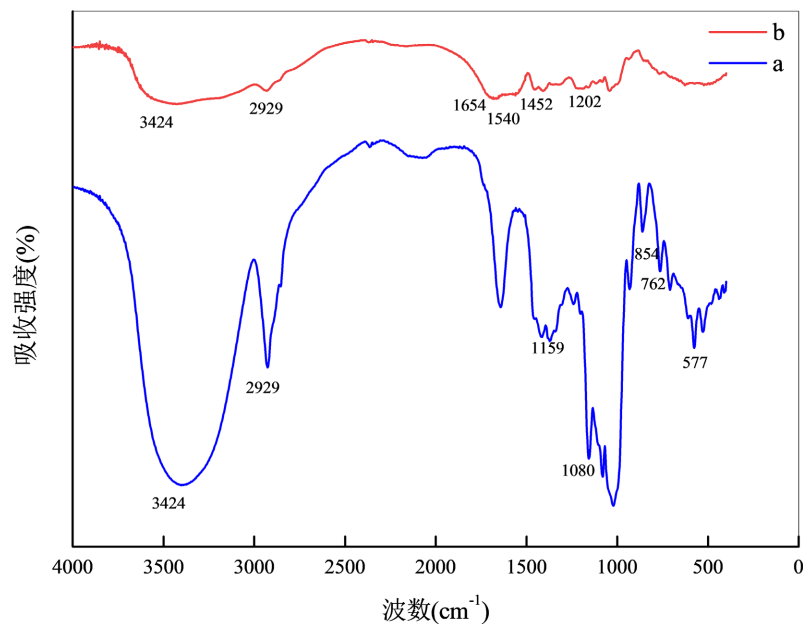


Figure 1. Infrared spectrum of starch (a) and SDTA (b)

图 1. 淀粉(a)和(b)的红外光谱图

3.1.2. 微观结构表征

利用扫描电镜分析了 STPA 颗粒的微观结构特征, 见图 2。从图 2 看出 STPA 表面多孔洞和皱褶, 且孔状结构分布较均匀, 粒径较均一, 呈现许多深浅不一的沟壑和多层蜂窝状, 均匀多孔。STPA 发生接枝聚合反应后产生的孔状结构更容易吸收水分子, 这些多孔结构在吸水过程中起重要的作用, 也是淀粉高吸水树脂产品良好吸水性能的结构内因。

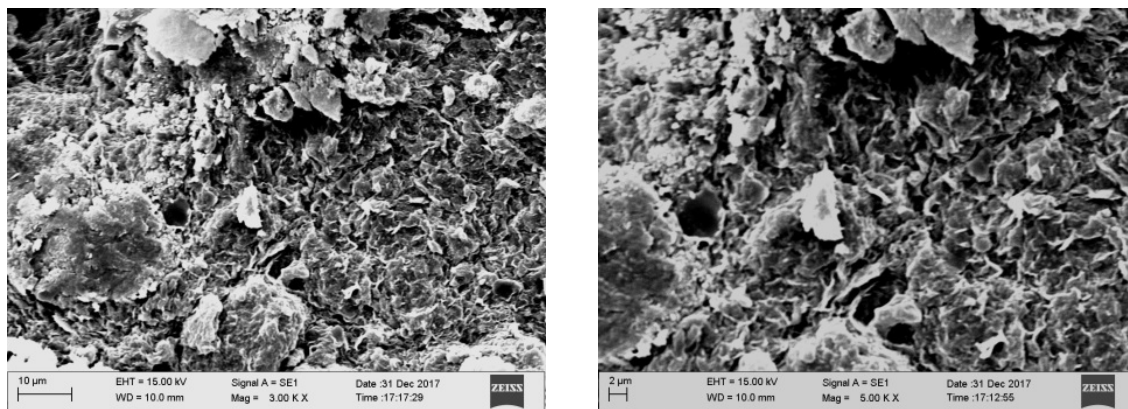


Figure 2. Surface morphology analysis of water-absorbing resin STPA

图 2. 吸水树脂 STPA 的表面形貌分析

3.1.3. 热重分析

从图 3 看出, 淀粉在 150℃ 前, 由于淀粉中水分挥发, 存在一个失重峰和失重台阶; 300℃~400℃, 由于淀粉主链分解, 失重现象十分显著; >400℃, 淀粉分解产物将进一步氧化和碳化, 失重逐渐趋于平

稳。STPA 在 150℃之前, 由于水分的挥发存在失重; 200℃~400℃, STPA 中淀粉分子骨架断裂, 失重现象明显; 继续加热至 900℃, 由于接枝侧链断裂造成失重。淀粉的总失重率为 87.3%, 吸水树脂 STPA 的总失重率 65.4%, STPA 热稳定性比淀粉更好。

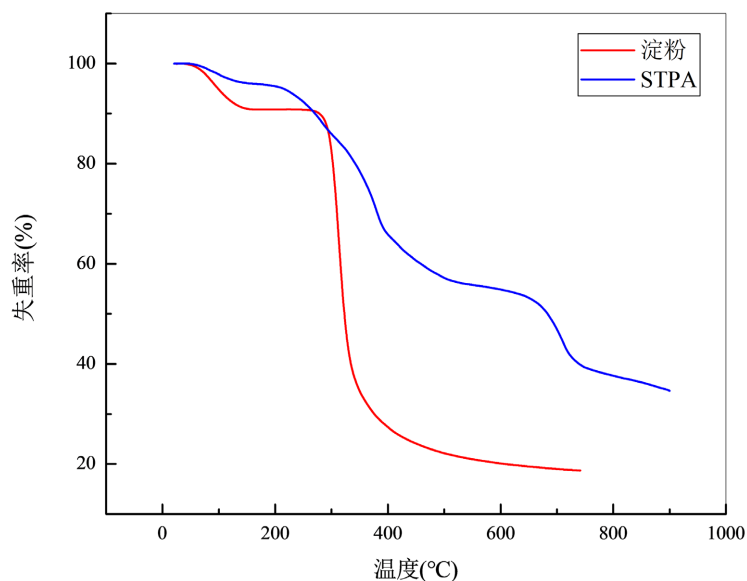


Figure 3. TG curve of starch and STPA

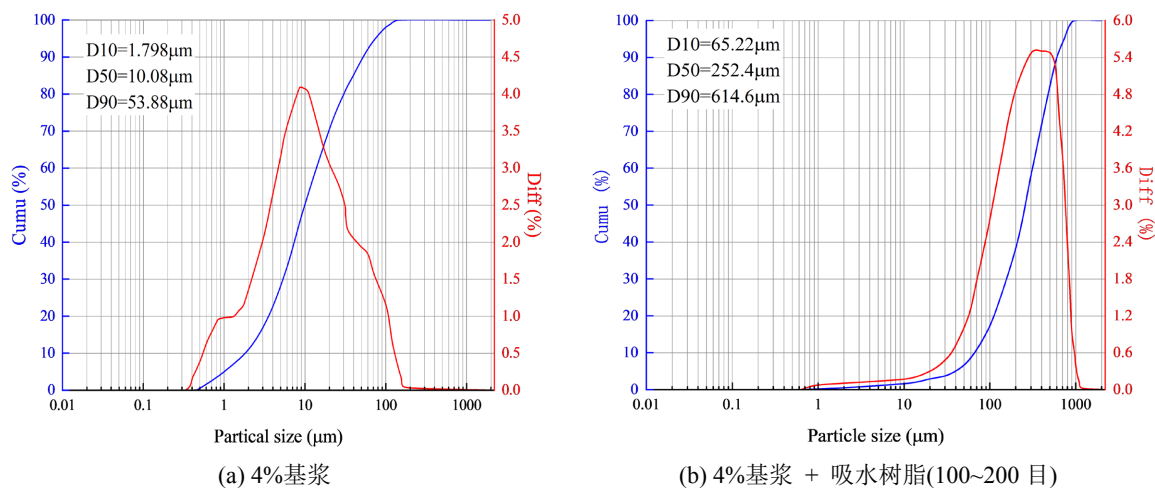
图3. 淀粉(a)和(b)的热重曲线

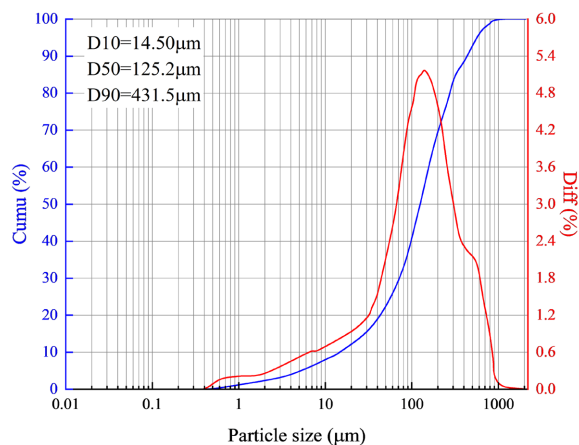
3.2. 淀粉基可降解暂堵剂性能评价

3.2.1. 吸水性能

淀粉基暂堵剂可通过物理吸附吸收水分子, 再进行化学吸附。亲水基团与水分子发生反应, 解离出可移动但不能向溶剂扩散的阳离子, 与分子链上的羧基、磺酸基等构成网络结构。淀粉基暂堵剂内外渗透压随溶液中阳离子浓度增大而增大, 促使水分子进一步进入到树脂内部, 渗透压逐渐变小, 最终达到吸水平衡。

选用碳酸钙加量为 20%的淀粉基吸水树脂, 粒径分别为 100~200 目和 40~100 目, 在 4%基浆中加入 1%的 STPA, 搅拌 2 h 后, 测试其粒度分布, 结果如图 4。





(c) 4%基浆 + 吸水树脂(>200 目)

Figure 4. Particle size distribution of slurry**图 4.** 实验浆粒径分布测试结果

由图 4 可知,4%基浆中固相的粒度中值为 $10.08 \mu\text{m}$, 100~200 目的吸水树脂在基浆中的中值粒径为 $252.4 \mu\text{m}$, 大于 200 目的吸水树脂在基浆中的中值粒径为 $125.2 \mu\text{m}$ 。基浆中固相粒径较小, 吸水树脂在基浆中吸水后粒径较大, 粒度分布范围在几十微米到几百微米。淀粉基暂堵剂粒径越大, 在基浆中膨胀后的粒径越大。

将烘干得到的 STPA 粉碎、过筛, 得到不同粒径的产品, 选取小于 20 目、20~40 目、40~100 目、100~200 目及大于 200 目的吸水树脂进行吸水倍数、吸水速率及吸水后的粒度测试。

从图 5 可看出, 吸水树脂吸水倍数随时间平稳上升, 至 80 min 基本达到了溶胀平衡。不同粒径的 STPA, 粒径越小, 与水溶液接触的更加充分, 达到平衡的速度越快。达到平衡时, 不同粒径 STPA 的吸水倍数相差不大。由表 1 可知, STPA 粒径大于 100 目, 吸收后中值粒径大于 $500 \mu\text{m}$, 粒径过大不利于钻井液流变性的调节, 且不易通过振动筛, 影响重复使用。STPA 粒径小于 100 目, 中值粒径小于 $250 \mu\text{m}$, 可满足钻井需求。

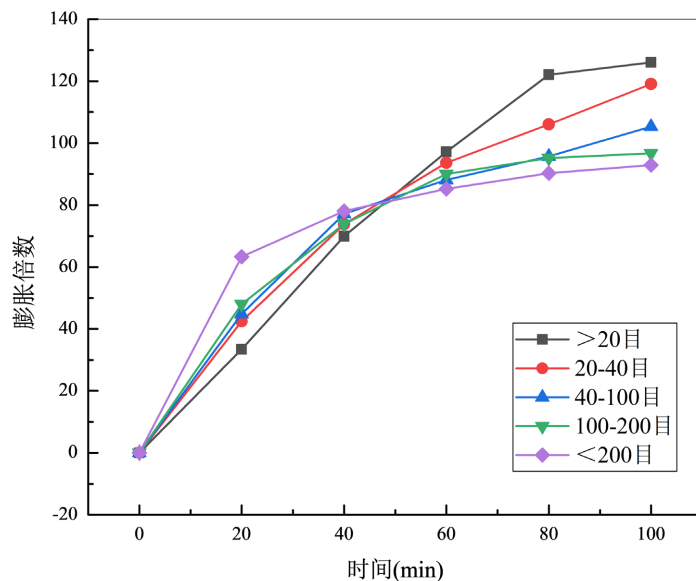
**Figure 5.** STPA Absorbency test with different particle sizes**图 5.** 不同粒径 STPA 吸水性测试结果

Table 1. Particle Size distribution of STPA with different particle sizes**表 1.** 不同粒径 STPA 粒径分布测试结果

粒径	<20 目	20~40 目	40~100 目	100~200 目	>200 目
中值粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	772.2	570.6	521.4	249.4	118.8

3.2.2. 封堵性

由表 2 看出, 随着树脂加量增大, 封堵效果明显提升, 加量小于 1%, 在 4 MPa 压力下穿透砂床的速度较快, 且滤失量大。当树脂加量大于 1% 时, 钻井液不能穿透砂床, 可以承压 4 MPa。由表 3 看出, 砂子目数小于 60 目时, 在 4 MPa 压力下膨润土浆穿透砂床的速度较快, 且滤失量大。随着砂子粒径减小, STPA 的封堵效果明显提升, 当砂子目数大于 60 目时, 钻井液不能穿透砂床, 可以承压 4 MPa。

Table 2. Experimental results of sand bed plugging with different STPA of bentonite slurry**表 2.** 含不同 STPA 加量膨润土浆体砂床抗压强度测试结果

加量/%	不同压力(MPa)下实验结果			
	1	2	3	4
0.5	30 min 未穿透	30 min 未穿透	28 min 穿透, 滤失 2.4 mL	17 min 穿透, 滤失 16.5 mL
1	30 min 未穿透	30 min 未穿透	27 min 压力穿透, 滤失 2.2 mL	30 min 未穿透
1.5	30 min 未穿透	30 min 未穿透	30 min 未穿透	30 min 未穿透, 侵入深度 48 mL
2	30 min 未穿透	30 min 未穿透	30 min 未穿透	30 min 未穿透

Table 3. Test of sand bed compressive strength of STPA in bentonite slurry**表 3.** 膨润土浆中 STPA 的砂床抗压强度测试结果

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

裂缝性堵漏实验结果如表 4 显示, 实验浆对 200 μm 裂缝具有一定封堵能力, 在 0.5 MPa 时有 8 mL 的少量漏失, 这是 STPA 形成暂堵带的过程。在 7 MPa 时滤液开始透过封堵带, 又开始出现漏失, 但具有一定的封堵能力。8 MPa 时全部漏失, 封堵带失效。实验浆对 400 μm 裂缝具有较弱的封堵能力, 0~0.5 MPa 时有少量漏失, 形成封堵带。加压至 3 MPa 开始大量漏失, 5 MPa 全部漏失。100~200 目的 STPA 中值粒径为 249.4 μm , 对 200 μm 的裂缝模块有良好的封堵效果, 可承压 7 MPa。400 μm 裂缝模块远大于其中值粒径, 不能形成有效的封堵带, 封堵效果差。

Table 4. Test of compressive strength of STPA in bentonite slurry

表 4. 膨润土浆中 STPA 抗压强度测试结果

漏床	承压时间 min	堵漏情况	
		压力/MPa	累积漏失量/mL
200 μm 裂缝块	5	0	0
	5	0.5	8
	5	1	0
	5	3	0
	5	5	0
	5	7	27
	5	8	全漏
	5	0	10
400 μm 裂缝块	5	0.5	38
	5	1	0
	5	3	42
	5	5	全漏
	5	7	/
	5	8	/

3.2.3. 抗剪切性

图 6 为 4%膨润土基浆中加入 1.5%的 STPA, 在不同转速下搅拌 40 min, 测试中值粒度。从可以看出, 随着转速的增大, STPA 中值粒径降低, 降低坡度较为平缓, 表明 STPA 抗剪切性能良好。

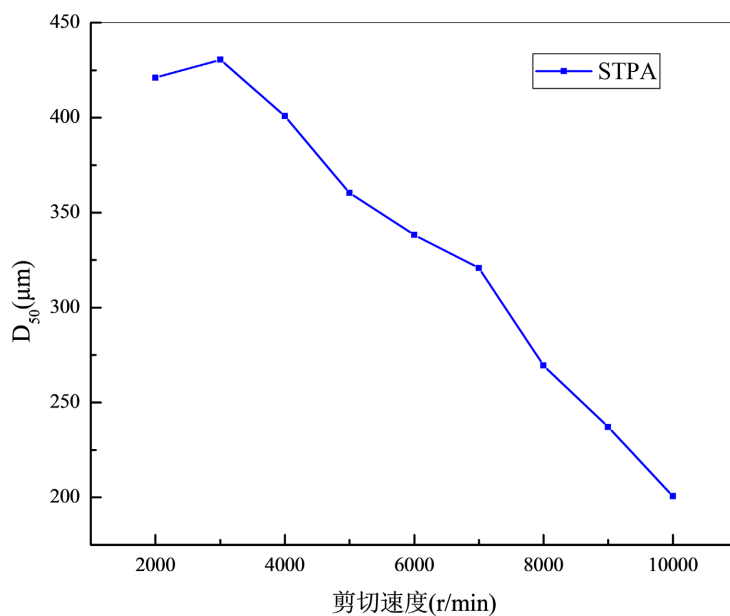


Figure 6. Median size of water-absorbent resin at different shear speeds

图 6. 不同剪切速度下吸水树脂的粒度中值

3.2.4. 抗温性

从表 5 可知,STPA 在膨润土浆中 125℃老化前后性能良好,高温高压滤失量仅为 13.2 mL,但在 140℃老化后粘度、切力急剧降低,失水量增大,已完全变性,故 STPA 的抗温能力是 125℃。

Table 5. Temperature resistance test of STPA in bentonite slurry

表 5. 膨润土浆液中 STPA 的抗温性评价结果

条件	AV/mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa	G10"/Pa	G10'/Pa	API/mL	HTHP/mL
老化前	58	37	21	5.5	9	4.4	/
120℃/16h	64	40	24	5.5	10	4	13.6
125℃/16h	61	38	23	6	9.5	4	13.2
140℃/16h	10.5	10	0.5	0.25	0.5	8	31.4

3.2.5. 抗盐性

由表 6 和表 7 可知,NaCl 加量低于 6%时,钻井液性能变化不大;NaCl 加量高于 6%时,钻井液表观粘度、塑性粘度下降幅度较大,中压失水量由 4.2 mL 增大约 1 倍,STPA 可抗 6% NaCl。随着 CaCl₂ 加量增大,钻井液的粘度表观粘度、塑性粘度及动切力降低;当 CaCl₂ 加量增大至 0.7%时,API 滤失量由 4.2 mL 增大至 13.4 mL,因此 STPA 在 CaCl₂ 含量大于 0.7%的环境中性能较差。

Table 6. Anti-NaCl performance test of STPA in bentonite slurry

表 6. 膨润土浆中 STPA 的抗 NaCl 性能评价结果

加量	AV/mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa	G10"/Pa	G10'/Pa	API/mL
0	27	21	6	2	3	4.2
2%	29	23	6	2.5	4	4.2
4%	25	20	5	1.5	3	4.8
6%	23	18	5	1.5	2.5	5.8
8%	14	11	3	0.5	1	9.6
10%	15	11	4	1	2	9.8

Table 7. Anti-CaCl₂ performance test of STPA in bentonite slurry

表 7. 膨润土浆中 STPA 的抗 CaCl₂ 性能评价结果

加量	AV/mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa	G10"/Pa	G10'/Pa	API/mL
0	27	21	6	2	3	4.2
0.1%	24	19	5	1	2.5	5
0.3%	20	16	4	1.5	2.5	6.6
0.5%	17.5	14	3.5	0.5	1	8.2
0.7%	9.5	9	0.5	0.5	1	13.4
0.9%	6	5	1	0	0.5	15.8

3.2.6. 降解性

PVC (Polyvinyl chloride)材料属于不可生物降解材料,PVC 粉末可溶于四氢呋喃中,制备 PVC 薄膜。

STPA 中的淀粉可以在土壤中微生物的作用下分解, PVC 薄膜在土壤中极难分解, 因此在制备 PVC 薄膜时加入 STPA, 得到的材料可在土壤中产生降解现象, 便于观察和测量。利用公式(1)计算降解率 X , 降解样品如图 7。

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

式中, X 为降解率; m_0 为样品初始重量, g; m_1 为降解后样品重量, g; c 为 PVC 的质量百分比, %。

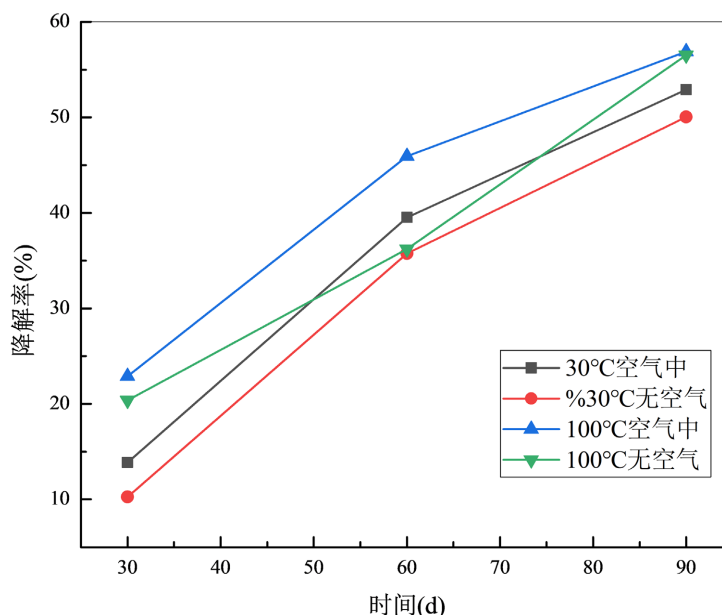


Figure 7. Rate of degradation of STPA under different conditions
图 7. 不同条件下 STPA 的降解速率

图 7 中显示, STPA 在 30°C 有空气、30°C 无空气、100°C 有空气、100°C 无空气条件下 90 天的土壤降解率分别为 52.91%、50.03%、56.88%、56.51%。30°C、100°C 的条件下, STPA 在土壤中降解率可达 50% 以上, 降解率较高且空气对 STPA 在土壤中降解率影响较小, 温度的影响较大。

3.2.7. 环保性能

COD (Chemical Oxygen Demand) 化学需氧量和 BOD (Biochemical Oxygen Demand) 生化耗氧量, 用来评价污水和废水的可生化性[17]。以 BOD_5/COD 值为评价指标, $BOD_5/COD \geq 45\%$, 生化降解性好; $30\% \leq BOD_5/COD < 45\%$, 可生化降解; $BOD_5/COD < 30\%$, 难生化降解。

Table 8. Environmental performance of different temporary plugging agents
表 8. 不同暂堵剂的环境保护性能评价结果

样品	COD/g·mL ⁻¹	BOD ₅ /g·mL ⁻¹	BOD ₅ /COD	生物降解性
超细碳酸钙	21.3	30.30	142.31%	易生物降解
FC-9	1847.4	0.22	0.01%	难生物降解
DF-1	108.6	17.1	15.7%	难生物降解
TJ-1	3882.2	0.72	0.02%	难生物降解

由表 8 可知, 超细碳酸钙环保性能最好, STPA 为可生物降解, DF-1、FC-9、TJ-1 难生物降解, 环保性能较差。

4. 结论

1) 红外光谱显示 STPA 具有羧酸基、酰胺基、甲基、S=O 等官能团, 证明 STPA 为目标产物; SEM 显示 STPA 具有孔洞和皱褶, 显著提高了其吸水性能; 通过热重实验结果对比淀粉和 STPA 的失重阶段, 表明了 STPA 具有良好的热稳定性。

2) STPA 可显著提升钻井液的粘度、切力, 同时降低钻井液的滤失量。在 4% 膨润土基浆中的最佳加量为 1%, 粒径为 100~200 目, 其对于大于 40 目的砂床和小于 200 μm 的裂缝都有较好的封堵性。

3) STPA 具有良好的抗温性和抗盐钙能力, 及生物降解性, 环保性能较好, 在土壤中 90 天后的降解率达 50%。适用于 NaCl 小于 6%、CaCl₂ 小于 0.5%、温度不超过 125℃ 的钻井液环境中。

基金项目

西部钻探公司自筹项目“青海油田柴西北区块井壁稳定技术研究”(项目编号 XZ2021-029)。

参考文献

- [1] Tudor, B. and Ioana, B. (2018) A Nonlinear Single Phase Mud-Filtrate Invasion Model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **168**, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.007>
- [2] Windarto, W., Gunawan, A.Y., Sukarno, P., et al. (2011) Modeling of Mud Filtrate Invasion and Damage Zone Formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **77**, 359-364. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.04.011>
- [3] 王富华, 王瑞和, 于雷, 等. 固相颗粒损害储层机理研究[J]. 断块油气田, 2010, 17(1): 105-108.
- [4] 何培新, 肖卫东, 黄鹤, 张巧莲. 高吸水性三元共聚树脂的合成及性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(6): 65-68.
- [5] 余响林, 曾艳, 李兵, 程冬炳, 余训民. 新型功能化高吸水性树脂的研究进展[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(3): 8-12.
- [6] Hoffman, A.S. (2002) Hydrogels for Biomedical Applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **43**, 3-12. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00239-3](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00239-3)
- [7] Yao, K. and Zhou, W. (2003) Synthesis and Water Absorbency of the Copolymer of Acrylamide with Anionic Monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, 1533-1538. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070531115>
- [8] 李林, 陶旭晨. 淀粉基吸水树脂的制备与性能分析[J]. 化工新型材料, 2019, 47(10): 211-215.
- [9] 苗娟, 李再钧, 王平全, 聂勋勇. 油田堵漏用吸水树脂的制备及性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(6): 23-26+96-97.
- [10] 牛磊星, 孙平贺. 丙烯酸高吸水膨胀树脂在深部钻探中的堵漏试验[J]. 地质科技情报, 2017, 36(1): 208-212.
- [11] 狄丽丽, 张智, 段明, 施太和, 安英军, 林元华. 超强吸水树脂堵漏性能研究[J]. 石油钻探技术, 2007, 35(3): 33-36.
- [12] Wolff, B. and Chapman, G.M. (2013) Process for Making Starch Resin Copolymer. US Patent No. US20160017091A1.
- [13] Stahl, J.D., Cameron, M.D., Haselbach, J., et al. (2000) Biodegradation of Superabsorbent Polymers in Soil. *Environmental Science and Pollution Research*, **7**, 83-88. <https://doi.org/10.1065/espr199912.014>
- [14] Lim, D.-W., Yoon, K.-J. and Ko, S.-W. (2015) Synthesis of AA-Based Superabsorbent Interpenetrated with Sodium PVA Sulfate. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, 2525-2532. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001227\)78:14%3C2525::AID-APP130%3E3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001227)78:14%3C2525::AID-APP130%3E3.0.CO;2-Q)
- [15] Wei, Q. (2014) Fast-Swelling Porous Starch-g-Poly (Acrylic Acid) Superabsorbents. *Iranian Polymer Journal*, **23**, 637-643. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0257-4>
- [16] Bardajee, G.R., Hooshyar Zehtabi, F. and Pourjavadi, A. (2012) A Superabsorbent Hydrogel Network Based on Poly ((2-Dimethyl-aminOethyl) Methacrylate) and Sodium Alginate Obtained by Radiation: Synthesis and Characterization. *Iranian Polymer Journal*, **21**, 829-836. <https://doi.org/10.1007/s13726-012-0089-z>

- [17] Lutfor, M.R., Sidik, S., Wan, Y.W., *et al.* (2001) Preparation and Swelling of Polymeric Absorbent Containing Hydroxamic acid Group from Polymer Grafted Sago Starch. *Carbohydrate Polymers*, **45**, 95-100.
[https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00240-X)