文章编号:1000-4092(2021)02-230-05

纤维素纳米晶杂化压裂液的流变性能*

易辉永[1],王世彬[1],李帅帅[2],刘城成[1]

(1.油气藏地质及开发国家重点实验室(西南石油大学),四川 成都 610500;2.中国石油集团西部钻探工程有限公司井下作业公司,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:针对目前纤维素压裂液存在黏度低、耐温性能差、携砂困难等技术难题,将纤维素经硫酸水解后得到的纤维素纳米晶(CNCs)加入纤维素压裂液中,制得纳米杂化型纤维素纳米压裂液(简称纤维素纳米压裂液)。优选了三乙醇胺与正丁醇锆复配交联剂与CNCs加量,用流变仪模拟了纤维素纳米压裂液冻胶在管道中的剪切过程,研究了剪切速率、温度对纤维素纳米压裂液冻胶流变性能的影响。结果表明,在纤维素压裂液冻胶中,加入1000 mg/L的CNCs可显著提高压裂液黏度。复配交联剂加量为0.4%时,纤维素纳米压裂液冻胶在25 ℃、170 s^{-1}下剪切稳定后的黏度可达600 mPa·s,比空白压裂液冻胶增黏160 mPa·s;120 ℃、170 s^{-1}下剪切60 min后的黏度可达170 mPa·s,增黏70 mPa·s。CNCs可显著提高纤维素压裂液的携砂性能,在25 ℃下纤维素纳米压裂液冻胶的弹性模量是空白压裂液冻胶的2倍。CNCs分散在纤维素网格中,作为核点有效提升了网格的抗剪切性能和耐温性能。图10参15

关键词:纤维素;纳米;压裂液;冻胶;流变性;弹性

中图分类号:TE357.1:O636.1 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.007

与常规压裂液相比[1-4],以纤维素为稠化剂的压裂液具有低残渣、低伤害、易返排及低成本等特点[5-10],对非常规油气藏的增产具有良好效果,受到了广泛地关注。然而纤维素压裂液也存在一些问题,如黏度较低;常规交联剂不适用于该压裂液;耐温性能较差,不适用于中高温储层;携砂能力差,液体易滤失等。目前,针对纤维素压裂液适用交联剂的研究已有报道[5-6],通过改善纤维素压裂液的携砂能力可以提高压裂效果[7-9]。若能有效提高纤维素压裂液的黏度和耐温性能、找到合适的交联剂,则将大大提高携砂效率,保障施工的安全和提高压裂产能,进一步促进低渗致密油气藏的高效经济增产。因此,如何既提高纤维素压裂液的黏度与耐温性能,又保持纤维素压裂液低成本、低伤害特性,成为纤维素压裂液研究中的重点研究方向。

研究表明,纳米材料可显著提升凝胶的稳定性[11-13]。因此,本文参考文献[14],将纤维素经硫酸水解后得到的纤维素纳米晶(CNCs)加入纤维素压裂液中制得纳米杂化型纤维素压裂液(简称纤维素纳米压裂液),将三乙醇胺与正丁醇锆复配制得有机锆交联剂,在纤维素纳米压裂液中加入复配交联剂制得纤维素纳米压裂液冻胶。用流变仪模拟纤维素纳米压裂液冻胶在管道中的剪切过程,研究了剪切速率、温度对纤维素纳米压裂液冻胶流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

羧甲基纤维素钠、正丁醇锆、冰乙酸、三乙醇胺,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;纤维素纳米

* **收稿日期**:2020-05-25;**修回日期**:2020-06-03。

基金项目:国家科技重大专项"大牛地风化壳碳酸盐岩气藏水平井复合酸压增产机理研究"(项目编号2016ZX05048-002)。

作者简介:易辉永(1995—),男,西南石油大学石油与天然气工程专业硕士(2020),研究方向为油气田开发增产改造,E-mail:347277989@qq.com。王世彬(1976—),男,教授,本文通讯联系人,清华大学化学专业博士(2007),研究方向为油气田开发增产改造,通讯地址:610500 成都市新都区西南石油大学国家重点实验室A307,E-mail:wangshb07@163.com。

晶，直径为5～20 nm，长度为50～300 nm，三思科技材料有限公司。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限责任公司；Haake Mars Ⅲ型流变仪，德国哈克公司。

1.2　实验方法

（1）含纤维素纳米晶压裂液冻胶的配制

参照参考文献[15]，首先将不同浓度的纤维素纳米晶粉末加入超纯水中，用搅拌器搅拌15～20 min，再缓慢加入0.4%羧甲基纤维素钠，在60 ℃水浴中继续搅拌约1 h直至充分溶胀，得到纤维素纳米压裂液基液；将0.4%羧甲基纤维素钠缓慢加入超纯水中，搅拌约1 h直至充分溶胀即为空白压裂液基液，测试前加入交联剂形成冻胶。将正丁醇锆与三乙醇胺按体积比1∶1复配成交联剂，加入压裂液基液中，充分搅拌混合，再通过添加冰乙酸调节压裂液的pH值约为4.5，用玻璃棒搅拌形成压裂液冻胶。

（2）流变性能测试

用流变仪测定压裂液冻胶的表观黏度分别在25 ℃、剪切速率170 s^{-1}、剪切时间60 min的恒温恒剪切条件下的变化规律；在25～120 ℃、剪切速率170 s^{-1}、测试时间60 min的变温恒剪切条件下的变化规律；在25 ℃、剪切速率0～1000 s^{-1}、测试时间60 min的恒温变剪切条件下的变化规律。在应力为0.01～1000 Pa、频率为1 Hz的条件下，测试压裂液冻胶在线性黏弹区间的屈服应力；再在频率为0.1～100 Hz、应力为屈服应力的条件下，测试压裂液冻胶在线性黏弹区间的最佳频率范围。最后在25 ℃和选取的最佳应力与频率下进行时间扫描，测定压裂液冻胶的弹性模量（G'），并比较纤维素纳米压裂液冻胶相对于纤维素空白压裂液冻胶的增幅。

2　结果与讨论

在压裂液冻胶经管流至地下的过程中，影响压裂液冻胶流变特性的因素很多，如温度、压力、剪切速率等不可控因素，以及稠化剂、交联剂、表面活性剂、性能增强助剂等可控因素。因此，本文着重研究温度、剪切速率等储层不可控因素以及交联剂加量和纤维素纳米晶加量对压裂液冻胶流变特性的影响规律。

2.1　交联剂与纤维素纳米晶加量优选

2.1.1　交联剂加量对纤维素纳米压裂液冻胶黏度的影响

在25 ℃、170 s^{-1}的条件下，纤维素纳米压裂液冻胶的黏度随交联剂加量的变化曲线如图1所示。随着交联剂加量的增大，纤维素纳米压裂液的黏度先增大后减小，再增大再减小。这是由于交联剂加量过低时，纤维素分子链与锆交联不充分，形成的网络结构不强，黏度较低；随着交联剂加量增大，黏度增加，当交联剂加量达到0.04%时，纤维素、纳米晶以及锆离子的网络结构达到平衡，黏度达到峰值684 mPa·s；继续添加交联剂，锆离子与纤维素的网络结构进一步稳固，但会破坏纤维素与纳米晶的网络结构，表现出黏度降低，说明交联剂加量在0.04%～0.05%区间时，纤维素与纳米晶的网络结构对黏度的影响大于锆与纤维素的网络结构；交联剂加量继续提高，黏度增加，说明交联剂加量在0.05%～0.06%区间时，锆离子与纤维素的网络结构对黏度的影响大于纤维素与纳米晶的网络结构；最后黏度降低是由于交联剂加量过高，形成“过交联”状态，纤维素纳米冻胶反而变脆。

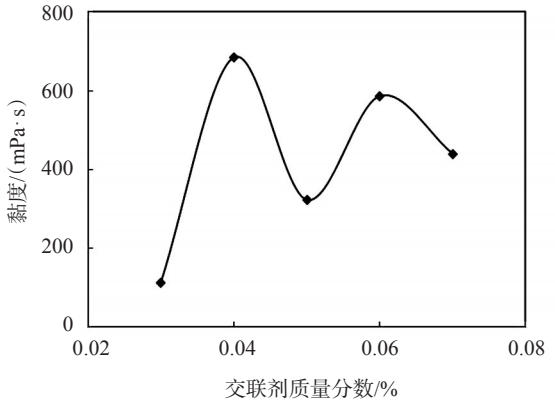
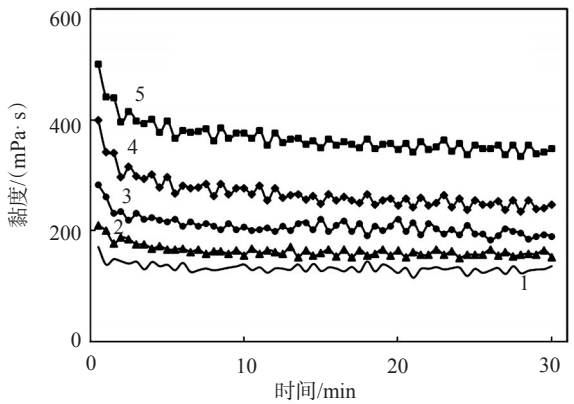


图1　纤维素纳米压裂液冻胶表观黏度随交联剂加量的变化

2.1.2　纤维素纳米晶加量对纤维素纳米压裂液冻胶黏度的影响

在交联比为0.04%、25 ℃、170 s^{-1}的条件下，纤维素纳米晶加量对纤维素压裂液冻胶黏度的影响如图2所示。压裂液黏度按所含纳米晶质量浓度（单位mg/L）从大到小依次为1000>1500>800>1200>500。这是由于纤维素纳米晶浓度较低时，纳米晶与纤维素作用不充分，网络结构不稳定，表现出黏度偏低；纤维素纳米晶加量为1000 mg/L时的

冻胶黏度最高，这是由于纤维素纳米晶与纤维素充分作用后形成的网络结构与锆和纤维素网络结构达到平衡状态；当纤维素纳米晶加量大于1000 mg/L时，冻胶黏度降低。一方面锆离子与纤维素的反应受到影响，另一方面纤维素纳米晶具有的纳米效应使其分散困难，对增加网络结构的稳定性有限，因此导致流变性能变差。



纤维素纳米晶质量浓度(mg/L)：
1—500；2—1200；3—800；4—1500；5—1000。

图2 纤维素纳米晶加量对纤维素纳米压裂液冻胶表观黏度的影响

2.2 剪切条件对纤维素纳米压裂液冻胶黏度的影响

2.2.1 恒温恒剪切

在25 ℃、170 s^{-1}的条件下，纤维素纳米压裂液冻胶和空白压裂液冻胶的黏度随时间的变化如图3所示。纤维素纳米压裂液冻胶黏度随剪切时间的延长呈指数降低。纤维素纳米压裂液冻胶和空白压裂液冻胶黏度在分别剪切20 min和40 min后趋于稳定，表观黏度分别约为600、440 mPa·s。随着纤维素纳米晶的加入，压裂液冻胶的黏度降幅减缓。这是由于纤维素纳米晶与纤维素相互作用缠绕，提高了纤维素压裂液冻胶的抗剪切强度。

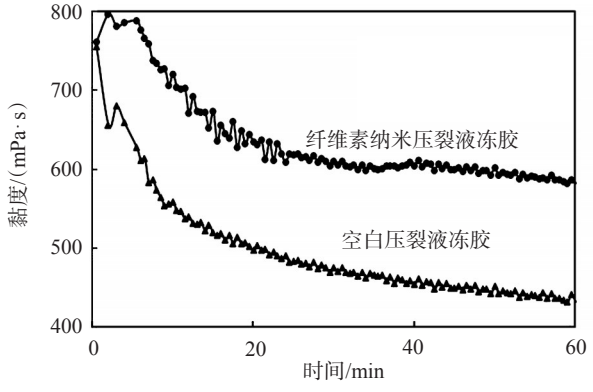


图3 纤维素纳米压裂液冻胶和空白压裂液冻胶的黏度随时间的变化

2.2.2 剪切速率的影响

在25 ℃下，纤维素纳米压裂液冻胶和空白压裂液冻胶的黏度随剪切速率的变化如图4所示。纤维素纳米压裂液冻胶黏度随着剪切速率的增大呈指数降低，表明纤维素纳米压裂液是一种典型的剪切稀释非牛顿流体，且在剪切速率大于200 s^{-1}时，黏度下降趋势趋于平缓。与空白压裂液冻胶相比，纤维素纳米压裂液冻胶剪切稀释后的黏度高，抗剪切能力强。

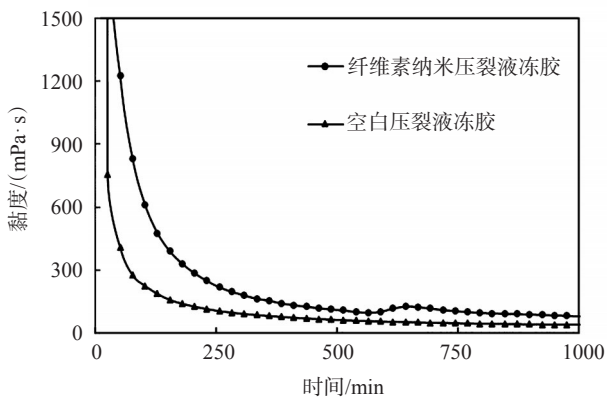


图4 剪切速率对压裂液冻胶黏度的影响

2.2.3 温度的影响

在剪切速率为170 s^{-1}的条件下，纤维素纳米压裂液冻胶和空白压裂液冻胶黏度随温度的变化如图5所示。纤维素纳米压裂液黏度随着温度的升高呈线性降低。在120 ℃下，纤维素纳米压裂液冻胶的黏度比空白压裂液冻胶高70 mPa·s。

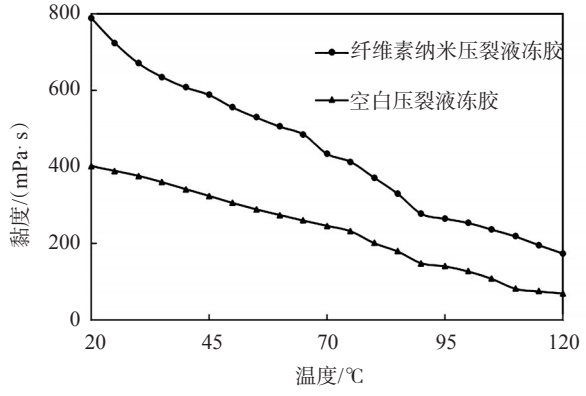


图5 温度对压裂液冻胶黏度的影响

2.3 纤维素纳米压裂液的黏弹性能

首先，通过在低频率下对压裂液冻胶施加一定范围内的变化震荡应力，确定合适的震荡应力；在此震荡应力下，再在一定变频率范围下测试压裂液

冻胶的线性黏弹区间(弹性模量G'和黏性模量G''出现平台的区间)。在25 ℃和选取的最佳应力与频率下进行时间扫描,测定压裂液冻胶的G'。由图6可见,该压裂液冻胶的线性黏弹区间在剪切应力0.3～8 Pa以内、震荡频率在4 Hz以下。因此,设定剪切应力1 Pa、震荡频率1 Hz为时间扫描参数。

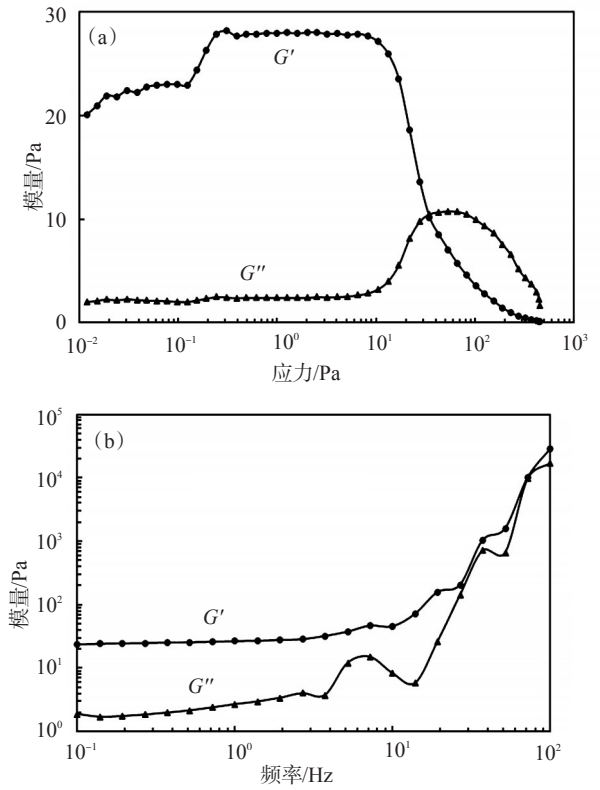


图6　纤维素纳米压裂液冻胶的应力扫描(a)和频率扫描(b)曲线

从纤维素纳米压裂液冻胶与空白压裂液冻胶的时间扫描曲线(见图7)可见,纤维素纳米压裂液冻胶的G'显著大于空白压裂液冻胶。纤维素纳米晶可进一步提升压裂液的携砂性能。在纤维素纳米晶最优加量(1000 mg/L)下,G'的增幅为124.56%。

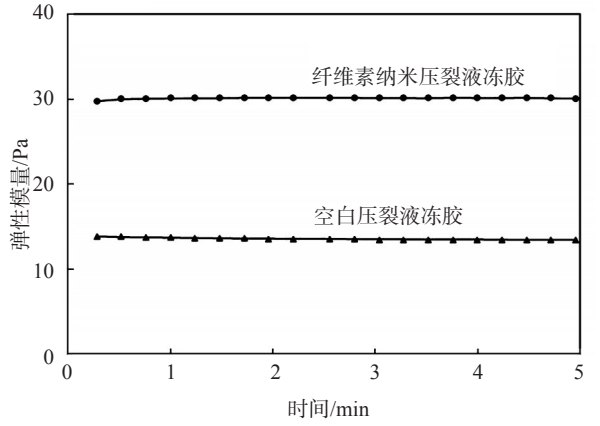


图7　纤维素纳米压裂液冻胶与空白压裂液冻胶的时间扫描曲线

2.4　理论分析

纤维素纳米晶在纤维素压裂液网络结构中起核点和骨架的作用。纤维素纳米晶是由纤维素经硫酸水解除去无定形态制备的纳米棒状结构(见图8),表面带负电。由于静电排斥作用,纳米晶可以很好地分散在水中。当纳米晶与纤维素分子链接触后,纳米晶和纳米纤维素的来源一致,极易相混,两者通过氢键作用,使得纳米晶的羟基与羧甲基纤维素钠分子链的羧基结合,纳米晶完全被纤维素分子链包围(见图9)。当体系受到外界的剪切时,纳米晶的刚性以及较大的表面积,增加了纤维素分子链与纳米晶的接触几率,使得体系中的网格结构被破坏后很快又形成氢键,保持网格的稳定,因此纳米晶杂化压裂液表现出较好的流变性特征。

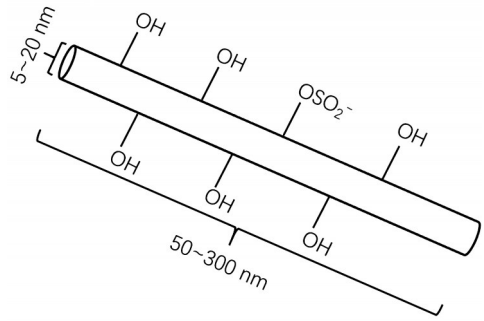


图8　纤维素纳米晶结构示意图

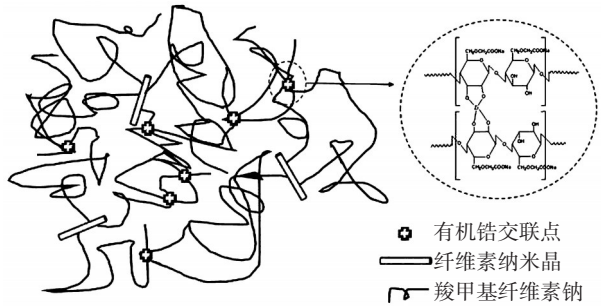


图9　纤维素纳米压裂液冻胶内部相互作用示意图

3　结论

向纤维素压裂液中加入纤维素纳米晶CNCs可形成纤维素纳米压裂液,再与复配有机锆交联剂交联形成冻胶。交联剂和CNCs加量、温度、剪切速率等均对压裂液冻胶的黏度有影响。交联剂和CNCs

的适宜加量分别为0.4%、1000 mg/L。纤维素纳米晶材料对纤维素压裂液冻胶流变特性的影响显著。与空白压裂液冻胶相比，常温下纤维素纳米压裂液冻胶的黏度增加160 mPa·s，压裂液体系呈现剪切稀释的特性；在120 ℃、170 s^{-1}下连续剪切60 min，纤维素纳米压裂液黏度增幅为70 mPa·s。CNCs可有效增强压裂液的网络结构，增加压裂液的弹性。

参考文献：

[1] 王宝磊. 水力压裂增产技术研究进展[J]. 化工设计通讯，2018，44(11)：59.

[2] 刘艳艳，刘大伟，刘永良，等. 水力压裂技术研究现状及发展趋势[J]. 钻井液与完井液，2011，28(3)：75-78.

[3] 项成成，高嵩. 浅析水力压裂技术研究现状及发展趋势[J]. 化工管理，2018(2)：241.

[4] 张华丽，周继东，杲春，等. 胍胶压裂液伤害性研究[J]. 科学技术与工程，2013，13(23)：6866-6871.

[5] 陈洪章. 纤维素生物技术[M]. 北京：化学工业出版社，2011：20-23.

[6] 叶代勇，黄洪，傅和青，等. 纤维素化学研究进展[J]. 化工学报，2006，57(8)：1782-1791.

[7] 姚一军，王鸿儒. 纤维素化学改性的研究进展[J]. 材料导报，2018，32(19)：3478-3488.

[8] 刘关山. 羧甲基纤维素的生产与应用[J]. 辽宁化工，2002，31(10)：445-447.

[9] ZHANG Jinming，CHEN Weiwei，YE Feng，et al. Homogeneous esterification of cellulose in room temperature ionic liquids [J]. Polym Int，2015，64(8)：963-970.

[10] 明华，舒玉华，卢拥军，等. 一种速溶无残渣纤维素压裂液[J]. 油田化学，2014，31(4)：492-496.

[11] 顾宁，付德刚. 纳米技术与应用[M]. 北京：人民邮电出版社，2002：140-144.

[12] AHN S Y，SONG Y S. Viscoelastic characteristics of all cellulose suspension and nanocomposite [J]. Carbohydr Polym，2016，151：119-129.

[13] KVIEN I，OKSMAN K. Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol [J]. Appl Phys A，2007，87(4)：641-643.

[14] PULLAWAN T，WILKINSON A N，EICHHORN S J. Influence of magnetic field alignment of cellulose whiskers on the mechanics of all-cellulose nanocomposites [J]. Biomacromolecules，2012，13(8)：2528-2536.

[15] 王川，王世彬，郭建春. 纳米陶粉对胍胶压裂液性能的影响[J]. 油田化学，2018，35(1)：31-35.

Rheological Properties of Nano Hybrid Cellulose Fracturing Fluid

YI Huiyong[1]，WANG Shibin[1]，LI Shuaishuai[2]，LIU Chengcheng[1]

(*1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation，Southwest Petroleum University，Chengdu，Sichuan 610500，P R of China*；*2. Downhole Service Company of Western Drilling Engineering Company，Karamay，Xinjiang 834000，P R of China*)

Abstract: In view of the technical problems such as low viscosity，poor temperature resistance and difficulty in carrying sand in cellulose fracturing fluid，nano hybrid cellulose fracturing fluid (cellulose nano fracturing fluid for short) was prepared by adding cellulose nanocrystals (CNCs) into cellulose fracturing fluid. The dosages of compound crosslinking agent composed of triethanolamine and zirconium butanol and CNCs were optimized. The shear process of cellulose nano fracturing fluid gel in pipeline was simulated by rheometer. The effects of shear rate and temperature on the rheological properties of cellulose nano fracturing fluid gel were studied. The results showed that adding 1000 mg/L CNCs into cellulose fracturing fluid gel could significantly improve the viscosity of fracturing fluid. When the amount of compound crosslinking agent was 0.4%，the viscosity of cellulose nano fracturing fluid gel could reach 600 mPa·s at 25 ℃ and 170 s^{-1}，which was higher than that of blank fracturing fluid gel by 160 mPa·s. After shearing at 120 ℃ and 170 s^{-1} for 60 min，the viscosity could reach 170 mPa·s and the viscosity increment was 70 mPa·s. CNCs could significantly improve the sand carrying capacity of cellulose fracturing fluid gel. At 25 ℃，the elastic modulus of cellulose nano fracturing fluid was twice bigger than that of blank fracturing fluid gel. CNCs dispersed in the cellulose grid，which could effectively improve the shear resistance and temperature resistance.

Keywords: *cellulose*；*nanometer*；*fracturing fluid*；*gel*；*rheological property*；*viscoelasticity*