文章编号:1000-4092(2021)04-580-04

纳米淀粉粒子的高效制备及其对钻井液性能的影响*

马 鹏[1],张 磊[2,3,4],聂育志[1],陈红壮[1],邱在磊[1],董国峰[1],张 顺[1]

(1. 德州大陆架石油工程技术有限公司,山东 德州 253005;2. 中国地质大学(武汉)油气勘探开发理论与技术湖北省重点实验室,湖北 武汉 430074;3. 中国地质大学(武汉)构造与油气资源教育部重点实验室,湖北 武汉 430074;4. 西安石油大学西安市致密油(页岩油)开发重点实验室,陕西 西安 710065)

摘要:为了高效率、低成本制备小尺寸的纳米淀粉颗粒,将超声处理与沉降法相结合,用50 g/L高浓度淀粉溶液制备纳米淀粉颗粒,研究了纳米淀粉颗粒对钻井液相关性能的影响。结果表明,通过超声处理可以降低高浓度淀粉溶液的黏度,再利用沉降法制备的纳米淀粉颗粒的粒度分布在10～100 nm,主要集中于30 nm左右。对比原淀粉的A型结构,所形成的纳米淀粉颗粒为C型结构,其溶液在常温下能抗盐至20 g/L NaCl。随着基浆中纳米淀粉颗粒加量的增大,钻井液的表观黏度、塑性黏度和动切力增加,滤失量降低。纳米淀粉颗粒可提高钻井液的耐温性,含10 g/L纳米淀粉颗粒的钻井液在150 ℃下老化16 h后的滤失量仅为10.0 mL。即使老化时间增至72 h,钻井液的流变性能变化也较小。超声处理与沉降法相结合的方法操作简易,形成的纳米淀粉颗粒钻井液添加剂性能优异,成本相对低廉,易于推广应用。图5表3参13

关键词:纳米;淀粉;钻井液;超声处理;沉淀法

中图分类号:TE254 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.002

开发性能优良、环境友好的钻井液体系是当前钻井液技术发展的首要关键。纳米材料由于其特殊效应,如小尺寸效应、量子尺寸效应、界面效应、宏观量子隧道效应等,具有常规材料所不具备的性能,既可以满足环保要求,又可以满足页岩储层高效钻井要求[1-4]。然而,目前以纳米材料为基础的添加剂种类偏少、成本昂贵,严重制约了该技术的发展。淀粉作为一种可再生、环境友好的天然高分子聚合物,在自然界的分布十分广泛,价格低廉,来源丰富,且容易改性。纳米淀粉颗粒是近年来研究较多的纳米材料,在复合材料、药物载体和食品等方面得到了广泛的应用[5-7]。基于其优势,将纳米淀粉粒子应用于钻井液将是油气钻采领域的一项极具潜力的新技术。

目前,操作简单、成本低廉的沉降法是制备纳米淀粉颗粒的一种普遍方法。然而,该方法只有在低浓度条件下才可得到小尺寸的纳米淀粉颗粒。这是由于高浓度淀粉溶液的黏度高,阻碍了淀粉分子向非极性溶剂中的扩散,导致制备的颗粒尺寸大。采用低浓度的淀粉溶液时,会降低生产效率,增加成本[8-9]。因此,如何高效率、低成本制备小尺寸的纳米淀粉颗粒具有重要的意义。超声处理是一种简单、高效、环境友好型的处理方法,可以作为一种改性方法处理高分子材料如淀粉、壳聚糖等[10]。超声波处理通过空化作用产生强烈的机械作用和热作用,使高分子聚合物的分子量减小,导

* **收稿日期**:2020-08-19;**修回日期**:2020-09-18。

基金项目:陕西省油气田特种增产技术重点实验室开放基金"低渗透油藏新型水凝胶调剖剂的研发与提高采收率机理研究"(项目编号KFJJ-TZ-2020-6)。

作者简介:马鹏(1984—),男,高级工程师,2008年毕业于长江大学应用化学专业,从事油田化学助剂的研发和技术推广工作,E-mail:mp@shelfoil.com。张磊(1987—),男,副教授,本文通讯联系人,从事石油工程与油田化学的教学与科研工作,通讯地址:430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路388号中国地质大学文华楼202室,E-mail:zhangshishishi.188@163.com。

致溶液黏度降低。本文基于沉降法与超声处理各自的特点,将二者结合用于制备尺寸可控的纳米淀粉粒子。首先,通过超声波处理较高浓度的淀粉糊水溶液,降低淀粉糊的黏度,从而使得高浓度淀粉糊具备制备小粒径纳米淀粉粒子的条件。其次,采用沉淀法和较少的非极性溶剂(无水乙醇)制备纳米淀粉粒子。随后,将纳米淀粉粒子引入钻井液中形成新的钻井液体系,并评价其性能。该方法为开发一种新型的纳米钻井液体系提供技术支撑。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

市售玉米淀粉,工业级;NaOH、NaCl、无水乙醇,分析纯,北京化学试剂公司;钠膨润土,符合石油天然气行业标准SY/T 5060—93《钻井液用膨润土》,中国石化石油工程技术研究院。

HN-1000Y超声波发生器,上海汗诺仪器有限公司;Zetasizer Nano ZSP粒度及Zeta电位测定仪,英国马尔文仪器有限公司;S-4800扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;B30G高速三功能搅拌机,郑州昊博机械设备有限公司;GJS-B12K变频高速搅拌机,郑州南北仪器设备有限公司;ZNN-D6旋转黏度计、ZNS-1型中压泥浆滤失测定仪、CL-Ⅱ滚子加热炉,青岛海通达专用仪器有限公司;X'Pert Pro X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司。

1.2　纳米淀粉粒子的制备与表征

(1)淀粉超声处理。将5 g淀粉加入0.1 L自来水中,在100 r/min的速度下连续搅拌,并于100 ℃的水浴中加热直至玉米淀粉完全糊化,形成质量浓度为50 g/L的高浓度淀粉糊。将淀粉糊冷却至室温,取100 g淀粉糊装入250 mL圆柱形塑料容器,再置于超声发生器中。通过使用配有锥形尖端(端部直径10 mm)的超声发生器,在频率为22 kHz的条件下超声处理淀粉糊30 min。用黏度计测定淀粉糊在不同时间段的黏度值,黏度测定的剪切速率为10 s^{-1}。

(2)沉淀法制备纳米淀粉颗粒。在300 r/min转速的连续搅拌下,将超声处理后的淀粉糊以3 mL/min的速率逐滴添加至无水乙醇中,淀粉糊与无水乙醇的体积比为1∶2。将纳米淀粉和乙醇混合物以5000 r/min的速度离心5 min,去除上层清液,用无水乙醇离心漂洗1次,将产物冷冻干燥,获得纳米淀粉颗粒。

(3)纳米淀粉颗粒的性能表征。用自来水将纳米淀粉颗粒配制成质量浓度为1 g/L的溶液,用粒度仪测定纳米淀粉颗粒的粒径分布,用SEM观察纳米淀粉颗粒的形态,用X-射线衍射仪分析纳米淀粉颗粒和玉米淀粉的晶体结构。用NaCl浓度不同的盐水将纳米淀粉颗粒配制成1 g/L的溶液,用粒度仪测定粒径分布、用Zeta电位仪测定电势,评价纳米淀粉颗粒的抗盐性能。实验在常温下进行。

1.3　纳米淀粉颗粒钻井液性能评价

在1000 mL自来水中加入40 g钠膨润土与100 g NaCl,高速搅拌20 min,室温养护24 h,即得基浆。纳米淀粉颗粒钻井液由不同浓度的纳米淀粉颗粒与基浆组成。参照国家标准GB/T 29170—2012《石油天然气工业钻井液实验室测试》评价钻井液的性能[11-12]。通过测量不同浓度纳米淀粉颗粒钻井液在不同实验条件下的表观黏度、塑性黏度、动切力、滤失量等指标,评价纳米淀粉颗粒对钻井液性能的影响。

2　结果与讨论

2.1　纳米淀粉颗粒的性能

2.1.1　超声振荡对淀粉溶液黏度的影响

淀粉糊的黏度随超声振荡时间的变化如图1所示。随着超声振荡时间的增加,淀粉糊的黏度明显降低。超声振荡20 min后,淀粉糊的黏度下降至10 mPa·s。与初始黏度相比,降幅接近两个数量级。这是由于超声振荡引起的强烈机械作用和热量会破坏淀粉分子链的缠结以及分子间的相互作用,导致淀粉链断裂,溶液黏度降低。在前20 min超声处

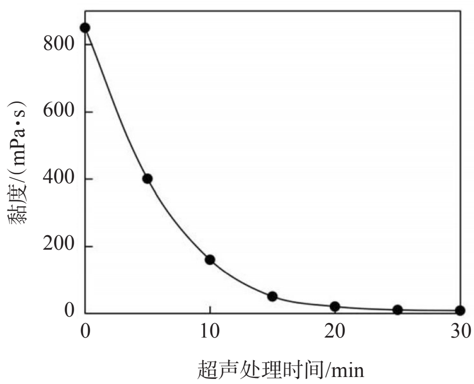

图1　淀粉糊的黏度随超声处理时间的变化曲线

理过程中，淀粉糊的黏度迅速降低。随着超声振荡时间的进一步增加，黏度变化幅度很小。这种现象可归因于超声振荡过程中存在着一个明确的最小链长，当达到最小链长时则不再发生链断裂，淀粉糊的黏度不再进一步降低[13]。

2.1.2　纳米淀粉颗粒的粒径分布

采用沉淀法处理形成的纳米淀粉颗粒的粒径分布在10～100 nm范围内，主要集中于30 nm左右（见图2）。由纳米淀粉颗粒的SEM照片（见图3）可见，纳米淀粉颗粒为形状不规则的粒子。

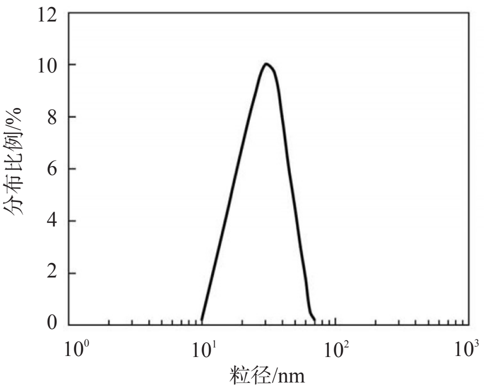

图2　纳米淀粉颗粒粒径分布曲线

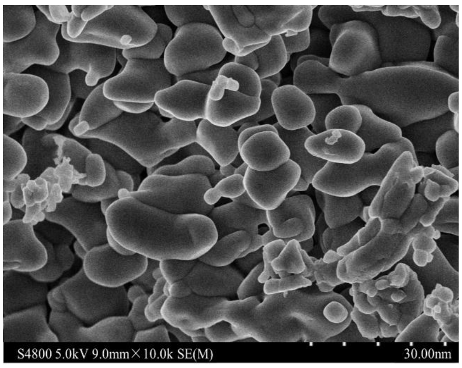

图3　纳米淀粉颗粒的扫描电镜照片

2.1.3　纳米淀粉颗粒与淀粉的结构特征

淀粉和纳米淀粉颗粒的X射线衍射图（XRD）如图4所示。淀粉仅在15°、17°、18°和23°的2θ处显示强衍射峰，表明所用的玉米淀粉的晶体构型为A型。纳米淀粉颗粒在12°和19°的2θ处显示出弱衍射峰，表明纳米淀粉颗粒的晶体构型为C型。通过XRD方法计算，淀粉和纳米淀粉颗粒的结晶度分别为31.67%和16.23%，表明在纳米结晶过程中淀粉的晶体结构已经改变，形成了新的结构。淀粉的重结晶过程很复杂，支链淀粉的晶体大小、长度、含量、双螺旋相互作用和双螺旋结构对晶体的取向都有影响。纳米淀粉颗粒结晶后，结晶区减少，结构从紧密变为松散。

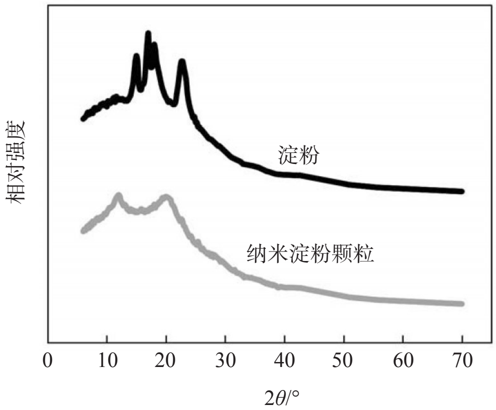

图4　淀粉及纳米淀粉颗粒的X射线衍射图

2.1.4　纳米淀粉颗粒在盐水中的稳定性

纳米淀粉颗粒在盐水中的稳定性对于其提高钻井液的性能至关重要。纳米淀粉颗粒的粒径与Zata电位随NaCl浓度的变化如图5所示。在NaCl质量浓度小于20 g/L的条件下，纳米淀粉颗粒可以通过布朗运动相互排斥，从而避免凝聚。在此范围内，粒径和Zeta电位的变化较小。平均粒径小于53 nm，Zeta电势的绝对值大于31 mV。表明纳米粒子具有强的相互排斥力，并且胶体分散的稳定性良好。但当NaCl质量浓度大于20 g/L时，随着盐度的增加，纳米淀粉颗粒粒径显著增加，Zeta电位的绝对值大大降低。在高盐度条件下，纳米淀粉颗粒的扩散双层被离子压缩，导致纳米淀粉颗粒聚集，这是纳米淀粉颗粒粒径和Zeta电位发生显著变化的主要原因。实验结果表明纳米淀粉颗粒适用于矿化度<20 g/L的地层水。

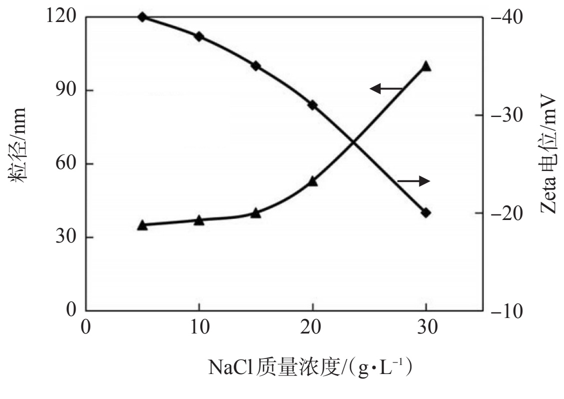

图5　纳米淀粉颗粒在不同浓度NaCl盐水中的稳定性

2.2　纳米淀粉颗粒对钻井液性能的影响

2.2.1　对钻井液流变参数的影响

在常温下，纳米淀粉颗粒对钻井液性能的影响见表1。由表可见，纳米淀粉颗粒可提高钻井液的表观黏度（*AV*）、塑性黏度（*PV*）及动切力（*YP*），减少滤失量（*FL*）。纳米淀粉颗粒可稳定分散于水中，在氢键、静电斥力和范德华力的共同作用下，与钻井液中的黏土颗粒形成合适的空间网架结构，可显著增加钻井液的动塑比，同时保持钻井液表观黏度的基本稳定。另外，新研制的纳米淀粉颗粒可有效封堵滤饼中的纳米尺寸孔隙，起到良好的封堵降滤失作用。

表 1　常温下纳米淀粉颗粒对钻井液流变性能的影响

纳米淀粉颗粒加量/%	*AV*/（mPa·s）	*PV*/（mPa·s）	*YP*/Pa	*FL*/mL
0	9.0	3.0	6.0	30.2
0.5	16.5	9.5	9.0	14.1
1.0	22.0	14.5	11.5	9.3
1.5	28.5	18.5	12.5	7.2

2.2.2　对钻井液抗温性能的影响

将纳米淀粉颗粒加入基浆后在 150 ℃下老化 16 h，考察钻井液的抗温性能，结果见表2。由表可见，纳米淀粉颗粒的耐温性能较好。未加纳米淀粉颗粒的钻井液老化后的滤失量为38.8 mL，而含 10 g/L 纳米淀粉颗粒的钻井液老化后的滤失量仅为10.0 mL。对比表1、表2的数据可见，纳米淀粉颗粒的抗温性能与降滤失效果较好，满足钻井液在高温下的降滤失要求。

表 2　150 ℃老化 16 h后的钻井液性能

纳米淀粉颗粒加量/%	*AV*/（mPa·s）	*PV*/（mPa·s）	*YP*/Pa	*FL*/mL
0	9.0	3.0	6.0	38.8
0.5	15.8	8.8	8.6	16.5
1.0	21.1	14.0	10.8	10.0
1.5	27.0	18.0	12.0	8.2

2.2.3　抗老化性能

在基浆中加入 10 g/L 纳米淀粉颗粒，在 150 ℃下老化不同时间的钻井液性能见表3。在高温老化一段时间后，体系的*AV*、*PV*、*YP*稍有降低，滤失量稍有增加，但整体性能仍保持在较高水平。

表 3　老化时间对钻井液性能的影响

温度/℃	老化时间/h	*AV*/（mPa·s）	*PV*/（mPa·s）	*YP*/Pa	*FL*/mL
常温	0	22.0	14.5	11.5	9.3
150	16	21.1	14.0	10.8	10.0
150	24	20.5	13.5	10.2	11.0
150	48	19.8	12.8	9.8	11.5
150	72	19.6	12.7	9.6	11.6

3　结论

超声处理可以使淀粉的分子链断裂，从而导致淀粉溶液的黏度大幅降低，为后续采用沉淀法处理高浓度的淀粉溶液奠定基础。高浓度淀粉溶液经超声和乙醇沉淀法处理后，得到的纳米淀粉颗粒尺寸小，粒径主要集中在30 nm左右。超声处理结合沉淀法为制备纳米淀粉颗粒提供了一种经济高效、简易控制的方法。

超声处理后，经沉淀法制得的纳米淀粉颗粒的结晶结构呈C型，其结构已不同于原淀粉。纳米淀粉颗粒在常温下具有一定的抗盐能力，可在NaCl质量浓度小于20 g/L的盐溶液中稳定分散。该纳米材料可直接加入钻井液中使用，具有明显的增黏提切、降失水效果，且高温老化后的性能仍保持较高水平。

参考文献：

［1］　刘振东，贺伦俊，李卉，等. 钻井液纳米颗粒封堵性评价方法研究［J］. 钻井液与完井液，2019，36（2）：214–217.

［2］　马毅超. 纳米材料在水基钻井液中的国外研究现状及展望［J］. 精细与专用化学品，2019，27（2）：24–27.

［3］　刘凡，蒋官澄，王凯，等. 新型纳米材料在页岩气水基钻井液中的应用研究［J］. 钻井液与完井液，2018，35（1）：27–33.

［4］　刘洋洋，邓明毅，谢刚，等. 基于压力传递的钻井液纳米封堵剂研究与应用［J］. 钻井液与完井液，2017，34（6）：24–28.

［5］　刘璐婕，黄立新，张彩虹，等. 纳米淀粉的制备、性质及应用的研究进展［J］. 材料导报，2020，34（19）：19027–19033.

［6］　陈启杰，郑学铭，周丽玲，等. 纳米淀粉的研究及其在食品工业中的应用［J］. 食品与机械，2017，33（7）：210–214.

［7］　李亮，姜翠玉，宋林花. 阳离子淀粉在油田生产中的应用研究进展［J］. 油田化学，2013，30（2）：301–305.

［8］　杜艳芬，王兴飞. 纳米淀粉的制备及应用进展［J］. 造纸科学与技术，2015，34（1）：57–60.

［9］　宋师伟，王才，许冬梅，等. 纳米淀粉的制备与改性［J］. 高分子材料科学与工程，2009，25（8）：145–147.

（下转第607页。to be continued on p.607）

breaking performance of LG-2 linear gel fracturing fluid system were evaluated. The field application was carried out on a shale gas well in the West. The results showed that LG-2 linear gel fracturing fluid had better crosslinking performance, temperature and shear resistance than HPAM/organic zirconium single gel system. The final viscosity of LG-2 linear gel fracturing fluid was 103 mPa·s after constant shearing 120 min at 110 ℃ and 170 s^{-1}, while that of HPAM/ organic zirconium gel was 48 mPa·s. The peak viscosity of LG-2 linear gel fracturing fluid was 448 mPa·s after constant shearing at 130 ℃ and 170 s^{-1}. LG-2 linear gel fracturing fluid had low viscosity and residue after gel breaking at 60 ℃ and 90 ℃. The field test results of shale gas well showed that LG-2 linear gel fracturing fluid system had excellent performance of fracture making and sand carrying.

Keywords: *shale gas*; *hydraulic fracturing*; *crosslinking agent*; *linear gel fracturing fluid*

(上接第583页。continued from p.583)

[10] CHANG Yanjiao, YAN Xiaoxia, WANG Qian, et al. High efficiency and low cost preparation of size controlled starch nanoparticles through ultrasonic treatment and precipitation [J]. Food Chem, 2017, 227: 369–375.

[11] 宋碧涛,马成云,徐同台,等.硬脆性泥页岩钻井液封堵性评价方法[J].钻井液与完井液,2016,33(4):51–55.

[12] 张磊,蒲春生,孙猛,等.乳液聚合物P(AM/KAA/C4A)作为钻井液处理剂的应用性能研究[J].油田化学,2013,30(3):5–8.

[13] CZECHOWSKA-BISKUP R, ROKITA B, LOTFY S, et al. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound [J]. Carbohydr Polym, 2005, 60(2): 175–184.

Efficient Preparation of Nano Starch Particle and Its Effect on the Performance of Drilling Fluid

MA Peng[1], ZHANG Lei[2,3,4], NIE Yuzhi[1], CHEN Hongzhuang[1], QIU Zailei[1], DONG Guofeng[1], ZHANG Shun[1]

(*1. Shelfoil Petroleum Equipment & Services Company, Ltd, Dezhou, Shandong 253005, P R of China; 2. Key Laboratory of Theory and Technology of Petroleum Exploration and Development in Hubei Province, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, P R of China; 3. Key Laboratory of Tectonics and Petroleum Resources (Ministry of Education), China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, P R of China; 4. Xi'an Key Laboratory of Tight oil (Shale oil) Development, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China*)

Abstract: In order to develop small-sized nano-starch particle with high efficiency and low cost, ultrasonic treatment and sedimentation method were combined to prepare nano-starch particle by using the starch solution with a high concentration of 50 g/L. And the effect of nano-starch particle on the performance of drilling fluid was studied. The results showed that the viscosity of starch solution with high concentration could be reduced by ultrasonic treatment, and the particle size distribution of nano-starch particle prepared by sedimentation method was 10—100 nm, mainly around 30 nm. Compared with the A-type structure of native starch, the formed nano-starch particle had C-type structure, and its solution could resist salt to 20 g/L NaCl at room temperature. With increasing dosage of nano-starch particle in base mud, the apparent viscosity, plastic viscosity and dynamic shearing force of drilling fluid increased, and the filtration decreased. Nano-starch particle could improve the temperature resistance of drilling fluid. The filtration of drilling fluid with the concentration of 10 g/L nano-starch particle was only 10.0 mL after aging at 150 °C for 16 h. Even if the aging time was increased to 72 h, the rheological properties of drilling fluid had a little change. The method of combining ultrasonic treatment and sedimentation method was easy to be operated, and the formed nano-starch particle additive of drilling fluid had excellent performance with a relatively low cost, which was easy to be popularized and applied.

Keywords: *nano*; *starch*; *drilling fluid*; *ultrasonic treatment*; *sedimentation method*