



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112251204 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 202011115225.3

C09K 8/88 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.19

C08B 15/05 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112251204 A

(56) 对比文件

CN 111139052 A, 2020.05.12

CN 105733548 A, 2016.07.06

(43) 申请公布日 2021.01.22

CN 110079293 A, 2019.08.02

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

CN 103497755 A, 2014.01.08

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

CN 109749097 A, 2019.05.14

US 2010099586 A1, 2010.04.22

(72) 发明人 王彦玲 张传保 王东英 梁雷

孙金声 刘斌 汤龙皓 巩锦程

许宁

贾文峰等. 纳米二氧化硅交联剂的合成及其交联形成羟丙基胍胶压裂液的性能研究.《精细石油化工》.2015, (第05期), 第19-22页.

王彦玲等. 表面硼改性的纳米交联剂在中性条件下的交联性能.《精细石油化工》.2017, (第03期), 第61-64页.

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

专利代理师 王素平

审查员 陈德皓

(51) Int. Cl.

C09K 8/575 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种耐高温压裂液用纳米纤维素交联剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种耐高温压裂液用纳米纤维素交联剂及其制备方法与应用。所述纳米纤维素交联剂为表面修饰有含无机硼酸基团的纳米纤维素粉体；制备方法包括：用硅烷偶联剂将纳米纤维素进行表面改性的步骤，将硅烷改性的纳米纤维素粉体加入到无机硼化合物、异丙醇和乙二醇的溶液中反应，制得纳米纤维素交联剂。本发明简化了纳米交联剂的制备条件，降低用量，且对于在中性条件下的胍胶基液可以交联挑挂，形成的压裂液凝胶具有优异的耐温耐剪切性能。

1. 一种纳米纤维素交联剂, 其为表面修饰有含无机硼酸基团的硅烷改性的纳米纤维素, 所述无机硼酸基团通过氢键方式结合在纳米纤维素上; 是按以下方法制备的:

包括用硅烷偶联剂将纳米纤维素进行表面改性的步骤, 将纳米纤维素和硅烷偶联剂加入到乙醇中, 所述纳米纤维素与硅烷偶联剂的质量比为1:(1-10), 保持反应温度为60-90℃反应30-50min, 制备硅烷改性的纳米纤维素粉体;

然后, 将硅烷改性的纳米纤维素粉体加入到无机硼化合物、异丙醇和乙二醇形成的透明溶液中, 在70-85℃温度下反应, 制得纳米纤维素交联剂; 所述无机硼化合物为硼酸、四硼酸钠、四硼酸钾或硼酸锌; 所述硼化合物、异丙醇、乙二醇质量比为1:(1-5):(1-5); 所述硅烷改性纳米纤维素粉体与透明溶液的质量比为1:(1-10)。

2. 根据权利要求1所述的纳米纤维素交联剂, 其特征在于所述硅烷改性的纳米纤维素是棒状颗粒粉体, 棒状颗粒尺寸为直径10-40 nm, 长度为80-150nm。

3. 一种权利要求1所述的纳米纤维素交联剂的制备方法, 其特征在于包括步骤:

(1) 制备硅烷改性的纳米纤维素粉体

将纳米纤维素和硅烷偶联剂加入到乙醇中, 保持反应温度为60-90℃反应30-50min, 旋转蒸发除去乙醇, 得到硅烷改性的纳米纤维素粉体;

(2) 制备纳米纤维素交联剂

将无机硼化合物、异丙醇、乙二醇按比例混合, 加热至温度60-90℃并搅拌, 直至形成透明溶液; 向上述透明溶液中加入步骤(1)中得到的硅烷改性的纳米纤维素粉体, 调节温度为70-85℃并继续搅拌至形成均匀稳定的溶液; 即得纳米纤维素交联剂。

4. 如权利要求3所述的纳米纤维素交联剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述反应还包括以下条件之一种或多种:

a. 所述纳米纤维素与硅烷偶联剂的质量比为1:(2-6);

b. 所述硅烷偶联剂为KH550、KH792、DL602中的一种;

c. 所述乙醇的体积分数为80%、85%、90%、95%或100%;

d. 所述反应温度为65-80℃;

e. 所述纳米纤维素与硅烷偶联剂质量之和与乙醇的质量比为3-10:100。

5. 如权利要求3所述的纳米纤维素交联剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)中所述纳米纤维素与硅烷偶联剂质量之和与乙醇的质量比为3-7:80。

6. 如权利要求3所述的纳米纤维素交联剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述硼化合物、异丙醇、乙二醇的比例为1:(2-4):(2-4)。

7. 如权利要求3所述的纳米纤维素交联剂的制备方法, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述硅烷改性纳米纤维素粉体与透明溶液的质量比为1:(3-6)。

8. 权利要求1或2所述的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶及其衍生物压裂液的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用, 其中, 所述纳米纤维素交联剂用于交联胍胶及其衍生物压裂液的方法包括: 配制浓度0.1-0.3wt.%胍胶溶液并使其完全溶胀; 取溶胀好的胍胶基液, 调节溶液pH值为7-14, 按照交联比100:0.1-0.5加入权利要求1或2的纳米纤维素交联剂, 搅拌至基液成可以挑挂状态。

一种耐高温压裂液用纳米纤维素交联剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐高温压裂液用纳米纤维素交联剂及其制备方法与应用,属于油田化学助剂技术领域。

背景技术

[0002] 水力压裂是开发低渗透油藏的有效技术,常用的水基压裂液具有悬砂能力强,低滤失量和低摩擦力等特性。胍胶及其衍生物是水力压裂液常用的稠化剂,包括胍胶原粉、羟丙基胍胶、羧甲基胍胶,其中经过环氧丙烷氧化时,添加的羟丙基基团会在空间上封闭胍胶骨架上的氢键结合位点,并减少胍胶分子之间的氢键吸引力,因此得到的羟丙基胍胶具有更好的水分散性和温度稳定性。压裂液凝胶是通过将交联剂(包括硼酸,硼酸盐和硼衍生物)和锆、钛复合物与增稠剂混合而形成的,而硼交联剂因对地层伤害小而被广泛使用,但是其存在高pH环境下使用以及耐温性能较差的缺点。此外,传统的硼交联剂是通过 $B(OH)_4^-$ 离子与胍胶半乳糖侧链中存在的3,4-顺式羟基形成氢键而形成交联网络,由于交联剂的尺寸小而导致交联位点少,因此需要大量的稠化剂和交联剂才能达到施工要求。

[0003] 纳米颗粒由于其独特的性质而被广泛使用,利用纳米颗粒表面上的活性基团进行表面改性可以形成纳米功能化合物。例如,使用硅烷偶联剂修饰纳米粒子的表面,然后结合有机硼交联剂以获得纳米硼交联剂,CN111139053A提供了一种纳米二氧化硅有机硼交联剂及其制备方法。通过对纳米二氧化硅改性,将苯硼酸修饰到表面,形成多个交联位点,从而改善交联性能,减少胍胶用量而降低压裂成本。但是该交联剂用于制备胍胶冻胶或羟丙基胍胶冻胶仍然存在高pH环境下使用以及耐温性能不理想的缺点。

[0004] 在已知的研究中,除了纳米钛和纳米硅之外,很少有其他类型的纳米颗粒用于研究纳米硼交联剂。并且,现有的纳米硼交联剂仍然对基础液的pH值有很强的依赖性,在中性条件下的交联效果较差。因此,本发明提出纳米纤维素交联剂。

发明内容

[0005] 针对现有纳米交联剂研究的不足和存在的问题,本发明提供一种耐高温压裂液用纳米纤维素交联剂及其制备方法与应用。

[0006] 本发明合成的纳米纤维素交联剂简化了纳米交联剂的制备条件,能降低胍胶用量和交联剂用量,并且对于在中性条件下的胍胶基液可以交联挑挂,形成的压裂液凝胶具有优异的耐温耐剪切性能,耐温可达166℃。

[0007] 术语说明:

[0008] 交联比:是指胍胶基液与交联剂的质量比。

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种纳米纤维素交联剂,其为表面修饰有含无机硼酸基团的硅烷改性的纳米纤维素。

[0011] 根据本发明,所述硅烷改性的纳米纤维素是棒状颗粒粉体,棒状颗粒尺寸为:直径

10-40nm,长度为80-150nm。比现有的交联剂交联位点更多,且对pH依赖性小,可以用于中性交联环境。进一步优选的,棒状颗粒尺寸为:直径20-30nm,长度为100-120nm或110-130nm。

[0012] 根据本发明,所述无机硼酸基团与所述纳米纤维素通过氢键方式结合。

[0013] 一种纳米纤维素交联剂的制备方法,包括:

[0014] 用硅烷偶联剂将纳米纤维素进行表面改性的步骤,制备硅烷改性的纳米纤维素粉体;

[0015] 将硅烷改性的纳米纤维素粉体加入到无机硼化合物、异丙醇和乙二醇的透明溶液中,在70-85℃温度下反应,制得纳米纤维素交联剂。

[0016] 根据本发明优选的,所述纳米纤维素为由甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素所制备的中的一种。所述无机硼化合物为硼酸、四硼酸钠、四硼酸钾、硼酸锌中的一种;优选的,所述硼化合物、异丙醇、乙二醇质量比为1:(1-5):(1-5)。

[0017] 根据本发明优选的,硅烷偶联剂对纳米纤维素改性是在乙醇溶剂中进行的。

[0018] 根据本发明优选的,所述硅烷改性纳米颗粒与透明溶液的质量比为1:(1-10)。进一步的优选,所述硅烷改性纳米颗粒与透明溶液的质量比为1:(3-6)。

[0019] 更为详细的,一种纳米纤维素交联剂的制备方法,包括步骤:

[0020] (1) 制备硅烷改性的纳米纤维素粉体

[0021] 将纳米纤维素和硅烷偶联剂加入到乙醇中,保持反应温度为60-90℃反应30-50min,旋转蒸发除去乙醇,得到硅烷改性的纳米纤维素粉体;

[0022] (2) 制备纳米纤维素交联剂

[0023] 将无机硼化合物、异丙醇、乙二醇按比例混合,加热至温度60-90℃并搅拌,直至形成透明溶液;向上述透明溶液中加入步骤(1)中得到的硅烷改性纳米纤维素颗粒,调节温度为70-85℃并继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂。

[0024] 根据本发明优选的,步骤(1)中,所述纳米纤维素与硅烷偶联剂的质量比为1:(1-10)。进一步优选,所述纳米纤维素、硅烷偶联剂、乙醇的质量比为1:(2-6)。

[0025] 根据本发明,优选的,步骤(1)中所述硅烷偶联剂为KH550、KH792、DL602中的一种。

[0026] 根据本发明,优选的,步骤(1)中所述乙醇的体积分数为80%、85%、90%、95%或100%。特别优选所述乙醇的体积分数为90%或95%。

[0027] 根据本发明,优选的,步骤(1)中所述反应温度为65-80℃。所述纳米纤维素与硅烷偶联剂质量之和与乙醇的质量比为3-10:100。进一步优选,所述纳米纤维素与硅烷偶联剂质量之和与乙醇的质量比为3-7:80。

[0028] 根据本发明优选的,步骤(2)中所述硼化合物、异丙醇、乙二醇质量比为1:(1-5):(1-5);进一步优选的所述硼化合物、异丙醇、乙二醇的比例为1:(2-4):(2-4)。进一步优选的,步骤(2)中,所述硼化合物、异丙醇、乙二醇搅拌温度为70-85℃。

[0029] 根据本发明,步骤(2)中所述透明溶液为无色或淡黄色。

[0030] 根据本发明优选的,步骤(2)中,所述硅烷改性纳米颗粒与透明溶液的质量比为1:(1-10)。进一步的优选,所述硅烷改性纳米颗粒与透明溶液的质量比为1:(3-6)。

[0031] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶及其衍生物压裂液的应用。

[0032] 所述胍胶及其衍生物为胍胶原粉、羟丙基胍胶、羧甲基胍胶、羧甲基羟丙基胍胶。特别优选羟丙基胍胶或羧甲基羟丙基胍胶。

[0033] 根据本发明的应用,所述纳米纤维素交联剂用于交联胍胶及其衍生物的方法,包括:

[0034] 配制浓度0.1-0.3wt.%胍胶溶液并使其完全溶胀;取溶胀好的胍胶基液,调节溶液pH值为7-14,按照交联比100:0.1-0.5加入本发明的纳米纤维素交联剂(交联剂加量0.1-0.5%),搅拌至基液成可以挑挂状态,即得胍胶压裂液凝胶。

[0035] 优选的,所述pH值调节溶液为质量分数5-10%的氢氧化钠溶液。

[0036] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶及其衍生物所形成的压裂液凝胶具有良好的耐温耐剪切性能。其耐温性能可达166℃。

[0037] 本发明的技术特点及优良效果:

[0038] 1. 本发明所用纳米纤维素原料属于天然化合物,对环境较为友好,易于购买并且制备工艺成熟,也可以利用微晶纤维素进行自制。纳米纤维素(NCC)不仅具有生物降解性,生物相容性,无毒,柔韧性和高机械强度的特性,而且还具有高结晶度、大比表面积和纵横比以及高拉伸强度等特点。本发明通过对纳米纤维素改性,再将无机硼酸基团修饰到其表面,形成多个交联位点,从而改善交联性能,减少胍胶用量而降低压裂成本。

[0039] 2. 本发明的纳米纤维素交联剂,所述无机硼酸基团与所述纳米纤维素通过氢键方式结合,尺寸较传统交联剂更大,交联位点更多,对pH依赖性小且可以交联中性条件的胍胶基液,形成的压裂液凝胶具有优异的耐温耐剪切性能,还可以降低交联剂自身和稠化剂用量(胍胶及其衍生物),从而降低成本。

[0040] 3. 本发明合成纳米纤维素交联剂的方法简便高效,并且使用方便。

附图说明

[0041] 图1为本发明实施例1(a)和实施例2(b)中交联形成的凝胶的挑挂状态。

[0042] 图2为本发明实施例1中形成的凝胶的耐温性能曲线。横坐标是时间(s),左纵坐标是温度(℃),右坐标是黏度(mPa·s)。

[0043] 图3为本发明实施例2中形成的凝胶在 $170s^{-1}$ 、110℃下剪切60min的剩余黏度的剪切曲线。横坐标是时间(min),左纵坐标是温度(℃),右坐标是黏度(mPa·s)。

[0044] 图4是实施例1的硅烷改性的纳米纤维素的TEM照片。

具体实施方式

[0045] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明实施例仅为示例性的说明,该实施方式无论在任何情况下均不构成对本申请的限定,实施例中所述的原料均为常规市购产品,硼酸、异丙醇、乙二醇均为分析纯。实施例中使用的纳米羟乙基纤维素尺寸在20-40nm,长度为90-130nm。实施例中的“%”为质量百分比,实施例中的比例均为质量比,特别说明的除外。

[0046] 实施例1

[0047] 将质量比为1:4的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共25g,与400g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀,保持温度为65℃充分反应50min后旋转蒸发除去乙醇,得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。硅烷改性的纳米纤维素粉体产品TEM照片如图4所示,形貌为棒状,颗粒直径约为30nm,长度约为100-110nm。

[0048] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:2:2加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加热至80℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液,随后向上述透明溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体,硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:6,保持温度为80℃,继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂液体。

[0049] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液,交联剂用量占0.25wt.%羟丙基胍胶溶液的0.5%,制备胍胶压裂液凝胶。

[0050] 交联实验方法如下:

[0051] 实验室条件下,配制500g的0.25wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用5%氢氧化钠溶液调节溶液pH为10,加入0.5g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂,搅拌120s至基液成可以挑挂状态,即得0.25wt.%的胍胶压裂液凝胶,凝胶挑挂状态照片如图1(a),其耐温性能可达166℃,耐温曲线如图2所示。温度达到166℃时,冻胶的剩余黏度降低到51mPa·s左右,当温度继续升高,冻胶的剩余黏度会降低至50mPa·s以下。

[0052] 实施例2

[0053] 将质量比为1:4的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共15g,与240g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀,保持温度为70℃充分反应40min后旋转蒸发除去乙醇,得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为30nm,长度约为100nm,棒状形貌。

[0054] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:3:2加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加热至80℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液,随后向上述溶液中加入所制备的硅烷改性的纳米纤维素粉体,硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:6,保持温度为80℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂液体。

[0055] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液,交联剂用量占0.3wt.%羟丙基胍胶溶液的0.5%,制备胍胶压裂液凝胶。

[0056] 交联实验方法如下:

[0057] 实验室条件下,配制500g的0.3wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用10%氢氧化钠溶液调节溶液pH为7,加入0.3g步骤(2)中的纳米交联剂,搅拌30s至基液可以挑挂状态,即得0.3wt.%的胍胶压裂液凝胶,凝胶挑挂状态照片如图1(b)。凝胶在170s⁻¹、110℃下剪切60min后的剩余黏度为80mPa·s,剪切曲线如图3所示。由此说明本发明的纳米纤维素交联剂适用于中性条件下的胍胶交联。

[0058] 实施例3

[0059] 将比例为1:4的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共20g,与320g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀,保持温度为75℃充分反应40min后旋转蒸发除去乙醇,得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为25nm,长度约为110-120nm,棒状形貌。

[0060] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:2:3加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加热至85℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液,随后向上述溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体,硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:6,保持温度为80℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂液体。

[0061] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液,交联剂用量占0.25wt.%

羟丙基胍胶溶液的0.4%，制备胍胶压裂液凝胶。

[0062] 交联实验方法如下：

[0063] 实验室条件下，配制500g的0.25wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀；取100g溶胀好的胍胶基液，利用5%氢氧化钠溶液调节溶液pH为9，加入0.4g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂，搅拌110s至基液成可以挑挂状态，即得0.25wt.%的胍胶压裂液凝胶。

[0064] 实施例4

[0065] 将比例为1:2的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共15g，与400g体积分数为90%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀，保持温度为60℃充分反应50min后旋转蒸发除去乙醇，得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为20nm，长度约为90nm，棒状形貌。

[0066] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:2:4加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，加热至70℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液，随后向上述溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体，硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:3，保持温度为70℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液；即得纳米纤维素交联剂液体。

[0067] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液，交联剂用量占0.2wt.%羟丙基胍胶溶液的0.5%，制备胍胶压裂液凝胶。

[0068] 交联实验方法如下：

[0069] 实验室条件下，配制500g的0.2wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀；取100g溶胀好的胍胶基液，利用10%氢氧化钠溶液调节溶液pH为8，加入0.5g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂，搅拌94s至基液成可以挑挂状态，即得0.2wt.%的胍胶压裂液凝胶。

[0070] 实施例5

[0071] 将比例为1:6的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共14g，与160g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀，保持温度为85℃充分反应35min后旋转蒸发除去乙醇，得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为40nm，长度约为130-140nm，棒状形貌。

[0072] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:4:2加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，加热至75℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液，随后向上述溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体，硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:5，保持温度为75℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液；即得纳米纤维素交联剂液体。

[0073] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液，交联剂用量占0.15wt.%羟丙基胍胶溶液的0.2%，制备胍胶压裂液凝胶。

[0074] 交联实验方法如下：

[0075] 实验室条件下，配制500g的0.15wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀；取100g溶胀好的胍胶基液，利用10%氢氧化钠溶液调节溶液pH为10，加入0.2g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂，搅拌130s至基液成可以挑挂状态，即得0.15wt.%的胍胶压裂液凝胶。

[0076] 实施例6

[0077] 将比例为1:3的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共20g，与400g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀，保持温度为90℃充分反应30min后旋转蒸发除去乙醇，得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为35nm，长度约为100-110nm，棒状形貌。

[0078] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:3:3加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加热至75℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液,随后向上述溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体,硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:4,保持温度为75℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂液体。

[0079] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液,交联剂用量占0.3wt.%羟丙基胍胶溶液的0.1%,制备胍胶压裂液凝胶。

[0080] 交联实验方法如下:

[0081] 实验室条件下,配制500g的0.3wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用10%氢氧化钠溶液调节溶液pH为10,加入0.1g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂,搅拌130s至基液成可以挑挂状态,即得0.3wt.%的胍胶压裂液凝胶。

[0082] 实施例7

[0083] 将比例为1:5的纳米羟乙基纤维素和硅烷偶联剂KH550共18g,与240g体积分数为95%的乙醇溶液在三口烧瓶中混合均匀,保持温度为80℃充分反应40min后旋转蒸发除去乙醇,得到硅烷改性的纳米纤维素粉体。粉体颗粒直径约为35nm,长度约为110-120nm,棒状形貌。

[0084] 将硼酸、异丙醇、乙二醇按1:4:4加入到带有搅拌器和温度计的三口烧瓶中,加热至75℃并匀速搅拌直至形成无色或淡黄色的透明溶液,随后向上述溶液中加入硅烷改性的纳米纤维素粉体,硅烷改性的纳米纤维素:透明溶液的质量比1:6,保持温度为75℃继续搅拌至形成均匀稳定的溶液;即得纳米纤维素交联剂液体。

[0085] 本发明的纳米纤维素交联剂用于交联胍胶压裂液基液,交联剂用量占0.3wt.%羟丙基胍胶溶液的0.1%,制备胍胶压裂液凝胶。

[0086] 交联实验方法如下:

[0087] 实验室条件下,配制500g的0.3wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用10%氢氧化钠溶液调节溶液pH为10,加入0.1g步骤(2)中的纳米纤维素交联剂,搅拌130s至基液成可以挑挂状态,即得0.3wt.%的胍胶压裂液凝胶。

[0088] 对比例1

[0089] 实验室条件下,配制500g的0.25wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用5%氢氧化钠溶液调节溶液pH为10,加入0.5g硼酸交联剂,搅拌20s后得到硼酸交联的0.25wt.%胍胶压裂液凝胶,只有部分交联且不可挑挂,说明当交联比为100:0.5、pH=10时,硼酸交联剂不能交联0.25wt.%胍胶基液。

[0090] 对比例2

[0091] 实验室条件下,配制500g的0.3wt.%羟丙基胍胶溶液并使其完全溶胀;取100g溶胀好的胍胶基液,利用5%氢氧化钠溶液调节溶液pH为7,加入0.5g四硼酸钠交联剂,搅拌20s后,胍胶基液不能交联,说明当交联比为100:0.5、pH=7时,四硼酸钠交联剂不能交联0.3wt.%的胍胶基液。

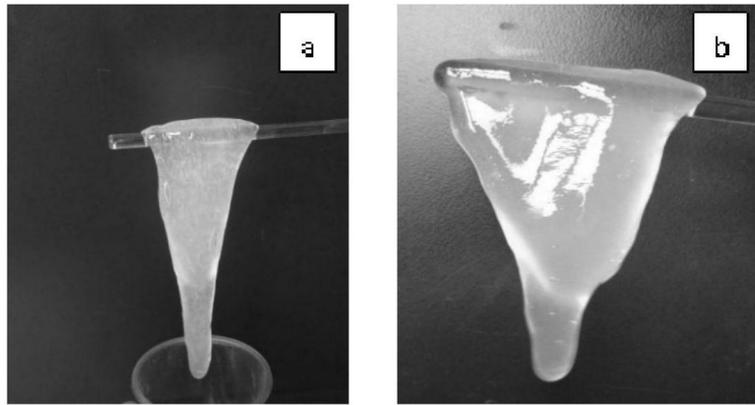


图1

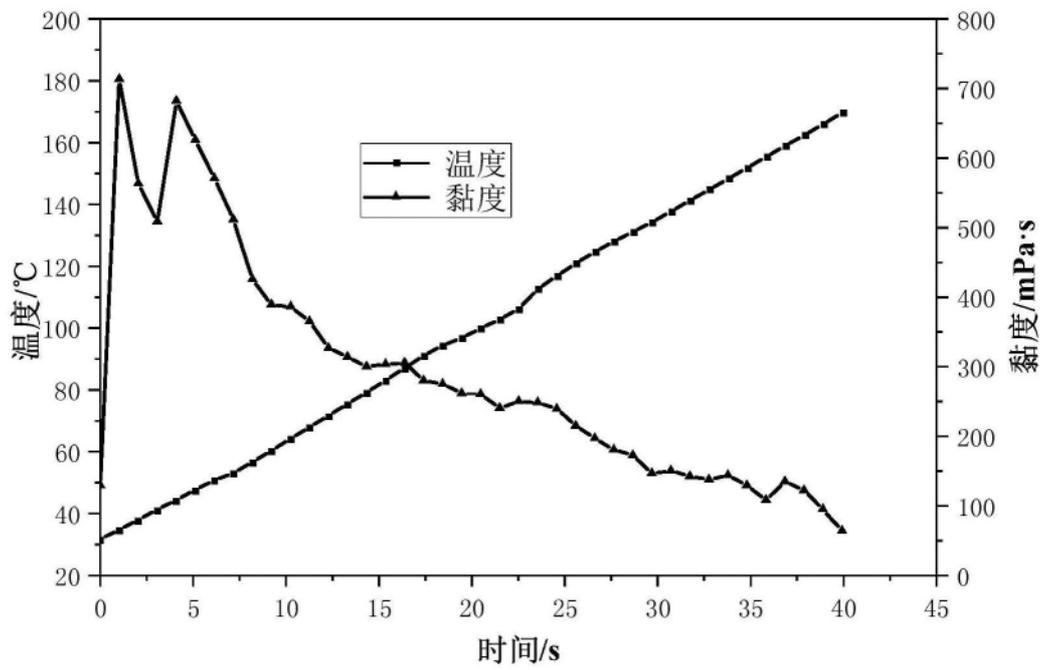


图2

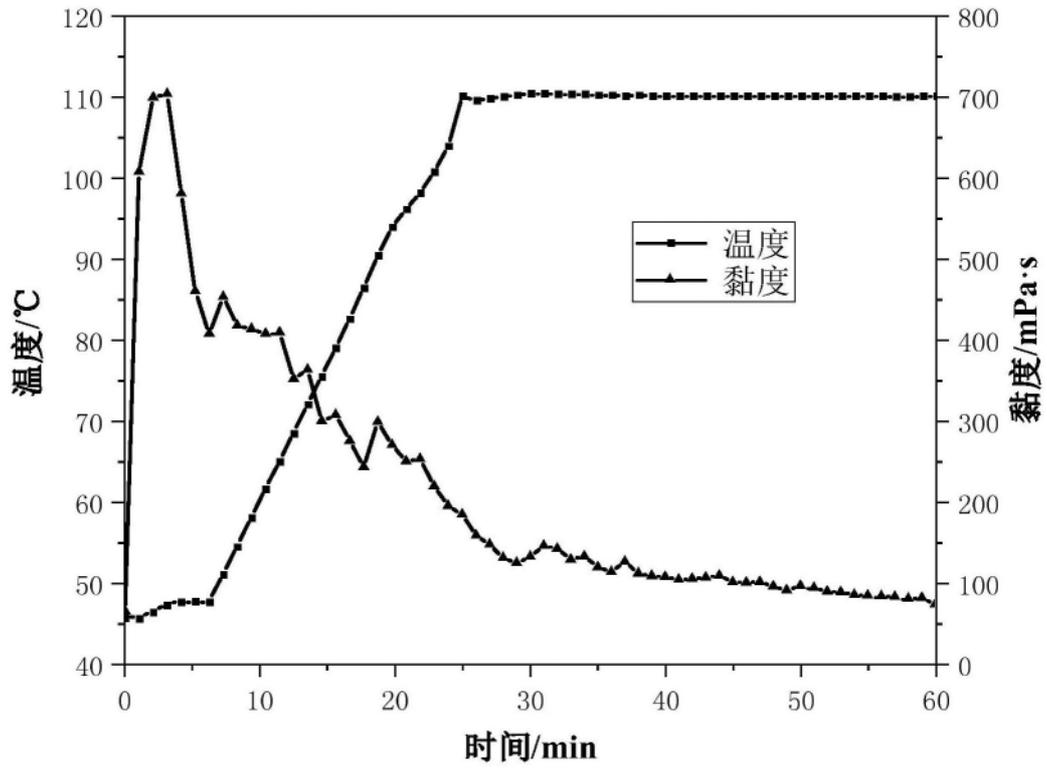


图3

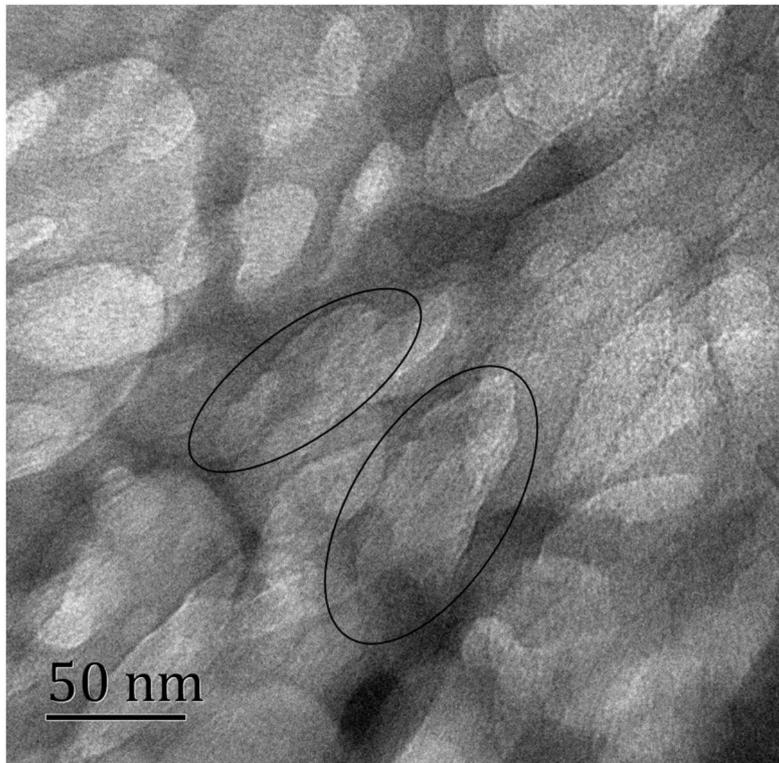


图4