

文章编号:1673-5005(2012)01-0165-05

新型超高温压裂液的流变性能

张玉广, 张浩, 王贤君, 张宗雨, 韩松, 吕玲玲, 郭斌

(大庆油田有限责任公司采油工程研究院, 黑龙江大庆 163453)

摘要:利用羟丙基瓜胶和部分水解聚丙烯酰胺为复合增稠剂,引入具有延缓释放功能有机锆作为交联剂,开发新型超高温水基压裂液,并考察其流变性能。结果表明:引入复合增稠剂和具有延缓释放功能有机锆,能优化压裂液交联网络的结构;引入具有延缓释放功能有机锆使得压裂液在高温剪切过程中产生二次交联,从而极大提高压裂液的温黏性;在恒温 200 °C 和剪切速率 170 s⁻¹ 条件下,连续剪切 2 h 以上,压裂液的剪切黏度大于 80 mPa·s,可满足大庆油田 4.7~5.0 km 深层致密高温气藏增产改造的需要。

关键词:羟丙基瓜胶;聚丙烯酰胺;缓释性交联剂;压裂液;流变性

中图分类号:TE 357.11

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2012.01.030

Rheological behaviors of a novel ultra-high temperature fracturing fluid

ZHANG Yu-guang, ZHANG Hao, WANG Xian-jun, ZHANG Zong-yu, HAN Song, LÜ Ling-ling, GUO Bin

(Production Engineering & Research Institute of Daqing Oilfield Company Limited, Daqing 163453, China)

Abstract: By introducing the complex of hydrolyzed polyacrylamide and hydroxypropyl guar as the thickener and organic zirconium as the delayed crosslinker, a novel ultra-high temperature fracturing fluid was developed and its rheological behaviors were investigated. The results show that the crosslinked network structure of this new type fracturing fluid is optimized by introducing the complex thickener and delayed crosslinker of organic zirconium. In particular, by introducing organic zirconium as the delayed crosslinker, the fracturing fluid is crosslinked once again during the process of shearing at high temperature. As a result, the high temperature resistance of the fracturing fluid is improved significantly. The shear viscosity of this novel fracturing fluid is larger than 80 mPa·s even if this fracturing fluid is sheared more than two hours under the shear rate of 170 s⁻¹ and at the temperature of 200 °C. This suggests that this novel fracturing fluid can be applied to stimulate the tight and high temperature natural gas reservoirs with the depth of 4.7–5.0 km in Daqing Oilfield.

Key words: hydroxypropyl guar; hydrolyzed polyacrylamide; delayed crosslinker; fracturing fluid; rheological behavior

深部埋藏、高温致密油气储层的温度大多超过 170 °C,目前高温压裂液适用的温度范围一般约为 150 °C^[1-7],羟丙基瓜胶压裂液使用温度的上限不超过 170 °C^[8-10]。郭建春等^[11]通过对瓜胶高分子进行化学改性,同时引入硼-锆复合型高温延缓交联剂,可以将压裂液使用温度的上限提高到 190 °C。笔者利用部分水解聚丙烯酰胺(PAA)和羟丙基瓜胶(HPG)形成复合物来提高瓜胶高分子在高温时的稳定性,通过合成具有延缓交联性能的有机锆交联剂使得压裂液在高温剪切时产生二次交联。

1 羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺相对分子质量的表征

黏度法是确定高分子相对分子质量最为简单有效的实验方法之一^[12],根据 Mark-Houwink 方程 $\eta = kM^a$,聚合物的相对分子质量 M 可以通过测定该高分子稀溶液的特性黏数 η 来获得。图 1 和图 2 分别为羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺水溶液的比浓黏度 η_{sp}/C' 和对数黏度 $\ln\eta_r/C'$ 与高分子溶液的相对质量浓度 (C') 关系图,由于横坐标使用的是高分子溶液的相对质量浓度,因此外推到质量浓度等于零得到的

收稿日期:2011-07-28

基金项目:中石油集团公司项目(2008C-2801-02)

作者简介:张玉广(1961-),男(汉族),辽宁本溪人,博士,主要从事油气藏增产技术研究与应用工作。

截距值要乘以高分子溶液质量浓度的初始值才可以得到高分子溶液的特性黏数。对于聚丙烯酰胺溶液来说,其初始质量浓度为 0.544 mg/L,由此得到聚丙烯酰胺溶液的特性黏数 η 为 8.6875 mL/g。从文献^[13]查得 Mark-Houwink 方程中 $k=4.75 \times 10^{-3}$ mL/g, $\alpha=0.80$,由此进行计算得到的聚丙烯酰胺的相对分子质量为 3.75×10^6 。对于羟丙基瓜胶,其溶液初始质量浓度值为 0.5 mg/L,由此得到羟丙基瓜胶的 η 为 14.5538 mL/g。根据文献^[14]报道,羟丙基瓜胶的 $k=1.953 \times 10^{-4}$ mL/g, $\alpha=0.775$,经过计算得到羟丙基瓜胶的相对分子质量为 1.94×10^6 。

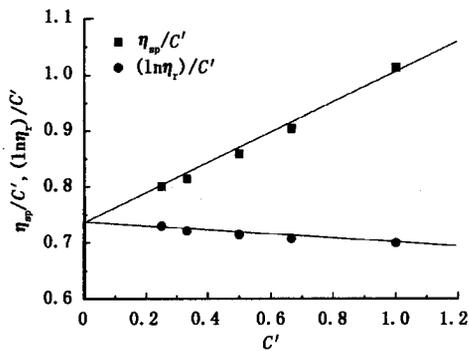


图1 25 °C时聚丙烯酰胺溶液的 η_{sp}/C' 和 $(\ln \eta_r)/C'$ 与 C' 的关系

Fig.1 Relationship of η_{sp}/C' , $(\ln \eta_r)/C'$ with C' of PAA in aqueous solution at 25 °C

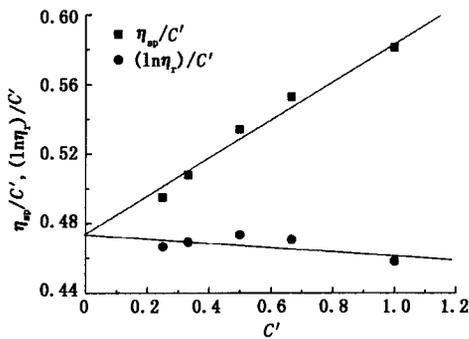


图2 25 °C时羟丙基瓜胶溶液的 η_{sp}/C' 和 $(\ln \eta_r)/C'$ 与 C' 的关系

Fig.2 Relationship of η_{sp}/C' , $(\ln \eta_r)/C'$ with C' of HPG in aqueous solution at 25 °C

2 超高温压裂液复合稠化剂的配制

羟丙基瓜胶高分子结构中含有很多羟基,在水溶液中可以和硼、锆和钛产生化学交联,由此提高瓜胶高分子的增稠率。虽然瓜胶分子与硼、锆和钛相互交联形成的化学键能够承受 260 °C 的高温不会断裂,但是在高温条件下,溶解于水中的氧分子由于获

得足够的能量而裂变为活泼的氧自由基,进而攻击瓜胶分子链中连接重复单元的醚键,导致高分子链氧化降解,因此羟丙基瓜胶压裂液使用温度的上限一般不超过 177 °C。与瓜胶高分子相比,聚丙烯酰胺高分子的结构单元由 C—C 单键连接,键能高,不易受到自由基攻击而断裂。不仅如此,聚丙烯酰胺含有很多极性甚至带电荷基团,可以捕获高温条件下氧裂变形成的氧自由基,因此高温时的稳定性要高于瓜胶高分子。如果把聚丙烯酰胺与羟丙基瓜胶高分子进行复配,将可以提高瓜胶高分子高温时的稳定性。此外,聚丙烯酰胺和羟丙基瓜胶分子之间还可以通过氢键相互作用形成如图 3 所示的梯形聚合物。此时即使羟丙基瓜胶高分子链断裂,梯形聚合物结构依旧存在,因此如果将聚丙烯酰胺与羟丙基瓜胶高分子进行复配,将可以提高羟丙基瓜胶高温时的稳定性和抗剪切性能。

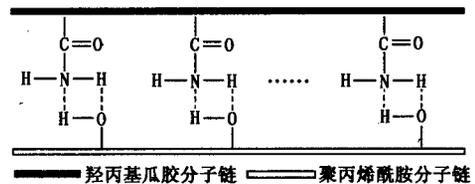


图3 聚丙烯酰胺与瓜胶分子通过氢键缔合形成的梯形结构示意图

Fig.3 Schematic shown of ladder-shaped structure of complex of PAA and HPG through hydrogen bond

固定羟丙基瓜胶质量分数 0.6%,将聚丙烯酰胺的质量分数由 0.1% 逐渐增加,然后将复配好的聚丙烯酰胺与羟丙基瓜胶复配体系装进高温高压腔,加热到 200 °C 并维持 2 h 以上,最后将聚丙烯酰胺与羟丙基瓜胶复配体系取出,用 AR-G2 流变仪测定其剪切黏度随时间的变化。结果表明,当聚丙烯酰胺的质量分数为 0.4% 时剪切黏度最大,继续提高聚丙烯酰胺质量分数不会导致体系剪切黏度的增加,过量加入聚丙烯酰胺甚至导致溶液黏度下降,因此确定羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺的最佳复合比例为 6:4(质量比)。图 4 为羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺复合体系剪切黏度随时间的变化。图 4 表明,复合体系剪切黏度的值在 0.20 Pa·s 以上,经过高温加热后复合体系的黏度反而有所增加,或者是因为加热有利于梯形聚合物的形成,也可能是由于加热溶剂挥发导致其含量增加,但加热不会导致高分子产生降解。研究发现,和羟丙基瓜胶相比较,羧甲基瓜胶(CPG)具有更好的水溶性、更小的使用量、更少的残渣含量和更高的增稠效率。从图 4 还可以看出,羧

甲基瓜胶和聚丙烯酰胺复合体系剪切黏度要显著低于羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺复合体系剪切黏度。这主要是因为羧甲基瓜胶和部分水解聚丙烯酰胺都含有负电荷,同性电荷之间的排斥作用将不利于两者形成如图3所示的梯形聚合物,因此用羟丙基瓜胶和聚丙烯酰胺进行复配使用效果更好。

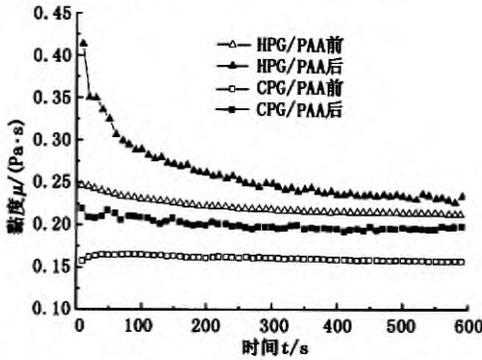


图4 25 °C时羟丙基瓜胶/聚丙烯酰胺和羧甲基瓜胶/聚丙烯酰胺复合体系流变性

Fig.4 Rheology of complex of HPG/PAA and CPG/PAA in aqueous solution at 25 °C

3 超高温压裂液交联剂的分子设计

羟丙基瓜胶和硼、锆和钛的交联将会增加高分子链局部的刚性,在高速剪切流场中将导致高分子链降解。由于施工过程中压裂液将在管柱中被高速剪切,因此如果引入延缓交联技术,将会减少高速剪切对高分子链的降解作用。笔者筛选出两种分子尺寸和配位能力不同的络合剂,并制备了有机锆延缓交联剂。其中分子尺寸和空间位阻较大的络合剂与锆离子配位较为困难,但是稳定性较好,而另一种分子的尺寸和空间位阻较小的络合剂较容易与锆离子产生络合,但是稳定性较差。选择合适的反应条件将两种络合剂同时配位到锆离子上,其空间位阻效应可以有效屏蔽硼离子与其他活性基团的反应,国外曾有类似方法解决了有机锆稳定性^[15]问题。在升温过程中,耐温性较差的络合剂将首先解离,有机配合物将如图5所示吸附到羟丙基瓜胶分子链上。随着温度进一步升高,络合作用较强的络合剂产生解离,将瓜胶高分子链如图5所示交联在一起。这样做的目的是通过空间位阻的匹配来解决有机锆的稳定性和延长延缓交联时间问题,用升温过程中逐级释放锆离子的方法来解决有机锆交联剂高温稳定性和耐剪切性能问题。另外一种可能的解释是两种络合剂分别和不同的锆配位,在高温条件下络合作用强的络合剂逐步释放出锆离子,导致羟丙基瓜胶

交联在一起。但是,如果单独选择其中的任何一种络合剂制备出的交联剂都不具备延缓交联和耐高温的特性。

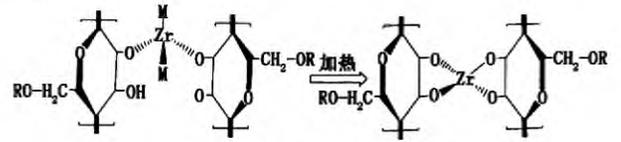


图5 有机锆交联剂延缓交联示意图

Fig.5 Schematic shown of delayed crosslink of organic zirconium

4 超高温压裂液流变性能

3种不同超高温压裂液体系(样品1~3)中,样品1和样品3分别使用了抗氧化剂吩噻嗪和硫代硫酸钠,而样品2同时使用了吩噻嗪和硫代硫酸钠。其中, $m(\text{HPG}) : m(\text{PAA}) = 6 : 4$; $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1\%$; $w(\text{NaHCO}_3) = 0.08\%$; $w(\text{三乙醇胺}) = 0.6\%$; $w(\text{吩噻嗪}) = 0.02\%$; $w(\text{硫代硫酸钠}) = 0.4\%$ 。用哈克RV-30型流变仪测定了在200 °C条件下不同配方体系超高温压裂液的剪切黏度随时间的变化,并且在2和2.5 h进行变剪切实验,剪切速率为 170 s^{-1} ,实验结果见图6。

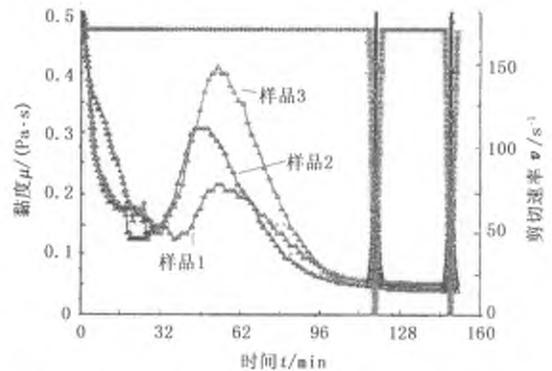


图6 200 °C和 170 s^{-1} 条件下不同组成超高温压裂液剪切黏度随时间的变化

Fig.6 Shear viscosity versus time of different ultra-high temperature resistant fracturing fluids at 200 °C and under shear rate of 170 s^{-1}

从图6可以看出,3个体系均有较为明显的二次交联峰,并且3个体系的初始黏度均较大,达到 $0.50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,但是在开始时体系黏度持续降低,直到20 min时二次交联峰的开始出现,体系黏度有很大程度的恢复,二次交联峰过后体系黏度持续降低,120 min时3个体系的黏度均降低至 $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。3种样品相比,样品1的二次交联峰最大,整体性能最好。

在1号样基础上对压裂液的性能进行进一步优

化。分别对交联体系的 pH 值和交联剂用量进行微调,实验结果见图 7(样品 4)。从图 7 可以看出,样品 4 的二次交联峰较样品 1 有所提前,而且二次交联峰的最大值较样品 1 偏小,主要原因是由于 pH 值升高,促进了交联剂提前释放,同时高速剪切作用使得羟丙基瓜胶分子更容易降解,因此二次交联峰峰值提前、强度下降。为了进一步提高压裂液的温黏性,将交联剂的用量增加了 3 倍(图 7 样品 5)。从图 7 可以看出,交联剂用量的增加,并没有增加压裂液的初始黏度,二次交联峰出现的位置也基本不变,但是峰的强度显著增加。剪切 2.5 h,超高温压裂液的剪切黏度大于 0.08 Pa·s,可以满足压裂施工的要求。

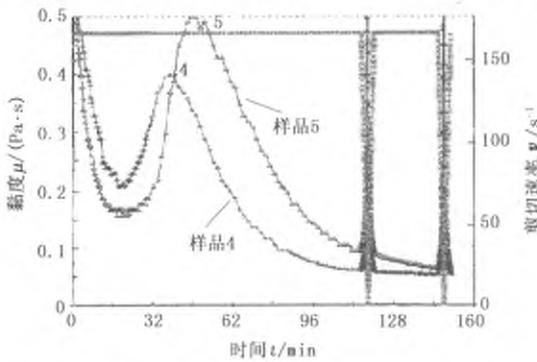


图 7 pH 值和交联剂用量对超高温压裂液流变性的影响

Fig.7 Effect of pH and content of crosslinker upon rheology of ultra-high temperature resistant fracturing fluid

5 超高温压裂液的破胶性能

压裂液要有足够的黏度以满足携砂的要求,又要在压裂结束后具有良好的破胶性能以利于返排,最大程度地减小对地层的伤害。为此研究了超高温压裂液的破胶性能,在 200 °C 条件下,恒温 20 h,破胶液黏度 3.6 mPa·s,超高温压裂液的破胶性能良好,合成聚合物聚丙烯酰胺的引入并没有影响超高温压裂液的破胶性能,这可能是由于聚丙烯酰胺虽然和羟丙基瓜胶复合形成了梯形聚合物,但是并没有直接参与交联,减少了破胶的负载,因此超高温压裂液的破胶性能良好。

6 结论

(1)通过聚丙烯酰胺和羟丙基瓜胶进行复合形成梯形聚合物,能提高羟丙基瓜胶的热稳定性,将羟丙基瓜胶压裂液使用温度的上限从 170 °C 提高到 200 °C。

(2)引入具有延缓交联性质的有机锆交联剂,可以让压裂液在高温时产生二次交联,优化了压裂液的交联网络结构,提高了压裂液的耐温耐剪切性能。

(3)在 200 °C 恒温 and 170 s⁻¹ 恒定剪切速率条件下,连续剪切 2.5 h,压裂液的剪切黏度大于 0.08 Pa·s,且该新型超高温压裂液破胶性能好,聚丙烯酰胺的引入没有影响压裂液的破胶性能,可以满足压裂施工的要求。

参考文献:

[1] 杨兵,黄贵存,李尚贵.川西高温压裂液室内研究[J].石油钻采工艺,2009,31(1):117-120.
YANG Bing, HUANG Gui-cun, LI Shang-gui. Laboratory research of high temperature fracturing fluid in west Sichuan[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2009, 31(1):117-120.

[2] 张高群,王琴,孙良田,等.压裂液用高温延缓交联剂 CL-9 的研制[J].油田化学,2008,25(4):325-327,351.
ZHANG Gao-qun, WANG Qin, SUN Liang-tian, et al. High temperature delayed crosslinker composition CL-9 for water base hydrofracturing gelling fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2008,25(4):325-327,351.

[3] 杨彪,马收,黄波,等.HTC-160 高温压裂液交联剂的研制与现场应用[J].油气地质与采收率,2008,15(1):98-100.
YANG Biao, MA Shou, HUANG Bo, et al. Preparation and application of high temperature fluid crosslinker of type HTC-160[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2008,15(1):98-100.

[4] 庄照锋,张士诚,张劲,等.中高温低浓度压裂液研究与应用[J].油田化学,2007,24(2):120-123,166.
ZHUANG Zhao-feng, ZHANG Shi-cheng, ZHANG Jin, et al. Low polymer fracturing fluid for middle high temperature reservoirs and its application[J]. Oilfield Chemistry, 2001,24(2):120-123,166.

[5] 王栋,王俊英,刘洪升,等.高温低伤害的有机硼锆 CZB-03 交联羟丙基瓜胶压裂液研究[J].油田化学,2004,21(2):116-119.
WANG Dong, WANG Jun-ying, LIU Hong-sheng, et al. Low damaging, high heat resistant borate and zirconate crosslinking hydropropyl guar fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2004,21(2):116-119.

[6] 王栋,王俊英,刘洪升,等.水基压裂液高温延缓型有机硼锆交联剂 CZB-03 的制备[J].油田化学,2004,21(2):113-115,119.
WANG Dong, WANG Jun-ying, LIU Hong-sheng, et al.

- Preparation of high temperature organic borate-zirconate crosslinker CZB-03 of delayed action for aqueous hydrofracturing fluid [J]. *Oilfield Chemistry*, 2004, 21(2): 113-115, 119.
- [7] 刘洪升,郎学军,张红,等. 高温延缓型有机硼 OB-200 交联压裂液的性能与应用[J]. *油田化学*, 2003, 20(2):125-128.
LIU Hong-sheng, LANG Xue-jun, ZHANG Hong, et al. Heat resistant delayed gelling HPG/OB-200 fracturing fluid: performance properties and uses [J]. *Oilfield Chemistry*, 2003, 20(2):125-128.
- [8] 刘建权. 抗高温硼交联压裂液体系研究[J]. *中外能源*, 2010, 15(9): 59-62.
LIU Jian-quan. Research of borate crosslinked fracturing fluids at high temperature [J]. *Sino-global Energy*, 2010, 15(9): 59-62.
- [9] 韩松,张浩,张凤娟,等. 大庆深层致密气藏高温压裂液的研制与应用[J]. *大庆石油学院学报*, 2006, 30(1):34-38.
HAN Song, ZHANG Hao, ZHANG Feng-juan, et al. Development and application of fracturing fluids at high temperatures for Daqing deep compacted gas reservoirs [J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 2006, 30(1): 34-38.
- [10] 张浩. 高温压裂液流变性影响因素分析[J]. *齐齐哈尔大学学报*, 2005, 21(1): 98-100.
ZHANG Hao. High temperature fracture liquid flowed-denaturation influence factor analyse [J]. *Journal of Qiqihar University*, 2005, 21(1): 98-100.
- [11] 郭建春,辛军,王世彬,等. 异常高温胍胶压裂液体系研制与应用[J]. *石油钻采工艺*, 2010, 32(3): 64-67.
GUO Jian-chun, XIN Jun, WANG Shi-bin, et al. Research and application of gum/borate gelling fracturing fluid system for abnormal high temperature use [J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2010, 32(3): 64-67.
- [12] 钱人元. 高聚物的分子量测定[M]. 北京: 科学出版社, 1958: 47-49.
- [13] YU Cheng, KIRK M Brown, ROBERT K P. Characterization and intermolecular interactions of hydroxypropyl guar solutions [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(3): 456-461.
- [14] GONG L X, ZHANG X F. A new approach to the synthesis of hydrophobically associating polyacrylamide via the inverse miniemulsion polymerization in the presence of template [J]. *Express Polymer Letters*, 2009, 3(12): 778-787.
- [15] HARRY D N, PUTZIG D E, MOORHOUSE R, et al. Chemical structures of group 4 metal crosslinkers for polygalactomannans [R]. SPE 50731, 1999.
- (编辑 刘为清)
-
- (上接第 164 页)
- [7] RAO D N, AYIRALA S C, XU W. Impact of low-cost dilute surfactants on wettability and relative permeability [R]. SPE 99609, 2006.
- [8] ÅSMUND Haugen. Fluid flow in fractured carbonates: wettability effects and enhanced oil recovery [D]. Bergen, Norway: The Doctoral Dissertation of University of Bergen, 2010: 18-19.
- [9] AGBALAKA C C, DANDEKAR A Y, PATIL S L, et al. Coreflooding studies to evaluate the impact of salinity and wettability on oil recovery efficiency [J]. *Transport in Porous Media*, 2009, 76(1): 77-94.
- [10] 鄢捷年. 一种定量测定油藏岩石润湿性的新方法[J]. *石油勘探与开发*, 2001, 28(2): 83-86.
YAN Jie-nian. A new method for determination of wettability of reservoir rocks [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2001, 28(2): 83-86.
- [11] ROBIN M, COMBES R, ROSENBERG E. Cryo-ESM and ESEM: new techniques to investigate phase interactions within reservoir rocks [R]. SPE 56829, 1999.
- [11] 秦之铮. 利用接触角计测角评价油层润湿性[J]. *石油勘探与开发*, 1987(3): 79-81.
QING Zhi-zheng. Using contact angle evaluate reservoir wettability [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1987(3): 79-81.
- [12] TREIBER L E, OWENS W W. A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs [J]. *SPE Journal*, 1972, 12(6): 531-540.
- [13] ZHENG Y, RAO D N. Surfactant-induced spreading and wettability effects in condensate reservoirs [R]. SPE 129668, 2010.
- [14] AYIRALA S C, VIJAPURAPU C S, RAO D N. Beneficial effects of wettability altering surfactants in oil-wet fractured reservoirs [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2006, 52(1/4): 261-274.
- [15] KAROUSSIA O, HAMOUDA A A. Macroscopic and nanoscale study of wettability alteration of oil-wet calcite surface in presence of magnesium and sulfate ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317(1): 26-34.
- [16] KUMAR K, DAO E K, MOHANTY K K. Atomic force microscopy study of wettability alteration by surfactants [J]. *SPE Journal*, 2008(6): 137-145.
- (编辑 刘为清)