

文章编号: 1000-0747(2020)06-1235-09 DOI: 10.11698/PED.2020.06.17

# 基于非共价增强的高耐盐低吸附降阻剂

马应娴<sup>1,2</sup>, 朱智<sup>1</sup>, 郭建春<sup>2</sup>, 周瀚<sup>3</sup>, 李嘉<sup>3</sup>, 熊雨佳<sup>4</sup>, 马乐瑶<sup>5</sup>

(1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 成都 610500; 2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 成都 610500; 3. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司井下作业公司, 成都 610051; 4. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院, 成都 610051; 5. 中国石化股份胜利油田分公司胜利采油厂, 山东东营 257000)

基金项目: 国家科技重大专项“储集层改造关键流体研发”(2017ZX05023003); 国家杰出青年科学基金“低渗与致密油气藏压裂酸化”(51525404)

**摘要:** 为降低压裂用滑溜水对储集层的吸附伤害, 实现压裂返排液、油田产出水直接配制, 提高水资源重复利用率, 通过引入极性阳离子结构单元增强链段间非共价作用合成了一种高耐盐低吸附降阻剂。采用红外光谱、核磁共振氢谱对降阻剂进行了结构表征, 通过摩阻和增黏性能测试评价了降阻剂的耐盐性能, 并采用静态吸附和动态吸附滞留测试评价了其页岩储集层的伤害。研究表明, 阳离子结构单元一定程度上减弱了金属阳离子屏蔽作用, 使得降阻剂分子在高矿化度下依然具有稳定的分子结构, 能保持降阻性能。极性阳离子片段的引入增强了链段间的非共价相互作用, 使得链段自由极性位点减少, 减少了降阻剂分子与页岩形成氢键的可能, 在高矿化度下该降阻剂在页岩表面的吸附量和对岩心的渗透率伤害率均很低。现场应用表明, 与常规耐盐滑溜水体系相比, 液体综合成本降低17%, 单井产量提升44%, 应用效果显著。图10表7参31

**关键词:** 页岩; 水力压裂; 滑溜水; 降阻剂; 低吸附; 高耐盐

中图分类号: TE357.12 文献标识码: A

## A high salt tolerance and low adsorption drag reducer based on non-covalent enhancement

MA Yingxian<sup>1,2</sup>, ZHU Zhi<sup>1</sup>, GUO Jianchun<sup>2</sup>, ZHOU Han<sup>3</sup>, LI Jia<sup>3</sup>, XIONG Yujia<sup>4</sup>, MA Leyao<sup>5</sup>

(1. *Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*; 2. *State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*; 3. *Downhole Service Company, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China*; 4. *Geological Exploration and Development Research Institute, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China*; 5. *Shengli Oil Production Plant, Sinopec Shengli Oilfield Branch, Dongying 257000, China*)

**Abstract:** To formulate fluids with flowback water, produced water directly to improve the utilization rate of recycling and reduce the adsorption damage of slick water to reservoirs, a high salt tolerance and low adsorption drag reducer was designed and prepared by introducing polar cation fragments to enhance the non-covalent interactions between the chains. The drag reducer was characterized by IR and NMR. Friction resistance and viscosity tests were conducted to evaluate its salt resistance property. Static adsorption and dynamic adsorption retention tests were carried out to evaluate the damage of this reducer to shale reservoirs. The introduction of cation units into the molecular structure can weak the shielding effect of metal cations to some extent, so the drag reducer can keep a stable molecular structure and good resistant reducing performance under high salinity. The enhancement of non-covalent interaction between chains decreased the free polarity sites, further reduced the possibility of hydrogen bonding between drag reducer molecules and shale. In high salinity condition, both the adsorption capacity of the drag reducer on the shale surface and the average damage rate to the core permeability are low. Compared with the conventional salt-tolerant system, the overall liquid cost was reduced by 17% and the production per well increased by 44%. The application of this slick water system has achieved remarkable results.

**Key words:** shale; hydraulic fracturing; slick water; drag reducer; low adsorption; high salt tolerance

引用: 马应娴, 朱智, 郭建春, 等. 基于非共价增强的高耐盐低吸附降阻剂[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(6): 1235-1243. MA Yingxian, ZHU Zhi, GUO Jianchun, et al. A high salt tolerance and low adsorption drag reducer based on non-covalent enhancement[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(6): 1235-1243.

## 0 引言

页岩储集层的储集空间为微纳米级孔、缝, 低孔、

致密, 天然裂缝、节理发育, 一般无自然产能, 需要通过一定技术措施才能获得工业气流<sup>[1-4]</sup>。大型水力压裂技术是页岩储集层开发关键技术<sup>[5-7]</sup>, 它以高液量、

大排量增加改造体积,加强裂缝系统对页岩储集层的控制,最小化页岩气到水力裂缝的渗流距离。近年来,滑溜水已成为页岩气水力压裂的核心工作液<sup>[8]</sup>。降阻剂作为滑溜水压裂液体系的核心助剂,直接决定了滑溜水压裂液体系的性能与应用效果<sup>[9]</sup>。研究表明,降阻剂分子极易吸附于页岩表面,进而在裂缝壁面、小尺度孔喉及微裂缝中发生吸附滞留,从而导致油气流动通道减小甚至堵塞,极大降低基质渗透率,严重制约压裂改造效果<sup>[10]</sup>;同时,中国淡水资源日益紧张,为了减少环境污染和水资源浪费,降低用水成本,目前常重复利用产出水配制滑溜水<sup>[11-12]</sup>,但产出水矿化度较高。因此,对高耐盐低伤害型降阻剂的需求越来越迫切,已成为目前滑溜水压裂液技术的研究重点<sup>[13]</sup>。

本文以丙烯酰胺为主要原料,通过引入带有极性阳离子片段的单体,采用反相乳液聚合法研制一种高耐盐低吸附降阻剂,使其满足页岩气大规模滑溜水压裂施工的需求。

## 1 高耐盐低吸附降阻剂设计原理

目前,国内外应用最普遍的水基降阻剂是聚丙烯酰胺类降阻剂,通过加入有一定黏度的聚合物,使其在管道流体中伸展,吸收薄层间的能量,扰乱管道流体近壁紊流产生、发展、再生的环节,阻止其形成紊流或减弱紊流程度,使之达到降阻的目的<sup>[14-15]</sup>。页岩水力压裂作业规模的扩大使得施工用淡水的需求不断增加<sup>[16]</sup>,目前常重复利用产出水,但产出水成分复杂、矿化度高,某些油田产出水的矿化度甚至高达 200 000~300 000 mg/L。在高矿化度条件下,降阻剂分子受到金属阳离子官能团的屏蔽效应易发生卷曲,产生沉淀,使其降阻性能大幅降低甚至完全消失。大量研究表明,引入带有硫酸根等强电解质基团<sup>[9,17]</sup>或甜菜碱类两亲离子基团<sup>[18]</sup>的单体可以有效升降阻剂分子的耐盐性能,但聚丙烯酰胺类降阻剂,特别是阴离子聚丙烯酰胺上的极性基团易与页岩中的含氧基团形成氢键,进而在岩石裂缝壁面和基质孔隙中发生吸附滞留,从而导致油气流动通道减小甚至堵塞,严重制约压裂改造效果。郭建春等<sup>[19]</sup>研究发现,加入氢键破坏剂可以大大降低聚合物在页岩表面的吸附量。然而,在体系中加入氢键破坏剂,不仅削弱了聚合物分子与页岩表面的相互作用,也一定程度上减弱了降阻剂分子链间、链内相互作用力,使其降阻、携砂等性能无法保持。如果在聚合物链段中利用官能团化学改性聚合物以非共价作用部分取代共价作用,增强链段间的非共

价作用从而降低聚合物与页岩储集层极性位点作用形成氢键的可能,可以有效降低吸附伤害的产生。同时,虽然非共价键作用的键能远小于共价键作用,但是在聚合物中多重非共价键的协同作用可形成稳定可逆的物理交联并形成非共价键交联聚集微区,可以有效增强体系结构有序稳定性,并赋予体系对极端环境的耐受性能<sup>[20]</sup>。

因此,笔者拟对反相乳液降阻剂进行改性,利用非共价增强原理,通过引入极性阳离子片段增强链段间的相互作用,赋予降阻剂更加稳定有序的网络结构<sup>[20]</sup>,并最大限度减少链段上自由极性位点,以降低聚合物与页岩储集层极性位点作用形成氢键的可能<sup>[21]</sup>,进而降低聚合物分子在页岩表面的吸附;同时,利用极性阳离子片段提高聚合物链中固定离子之间的分子内排斥效果,从而影响聚合物的聚电解质的行为<sup>[22]</sup>,并削弱金属阳离子官能团的屏蔽效应,使得降阻剂分子在高矿化度条件下仍能维持链段舒展的状态,使其能够保持降阻等性能,兼具高耐盐和低吸附的特性。

## 2 实验介绍

### 2.1 材料与仪器

实验材料主要包括:丙烯酰胺(AM)、N,N'-二甲基丙烯酰胺(DMA)、新戊基丙烯酸酯(NPA)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)、丁醇、白油、乳化剂、引发剂、转相剂等,均为工业品,四川川庆井下科技有限公司生产;反相乳液降阻剂,工业品,四川川庆井下科技有限公司生产;氯化钠、氯化钙、氯化钾、氯化镁、甲醇,分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;岩心、岩粉,取自龙马溪组露头;高纯氮气;去离子水。

实验仪器主要包括:乌氏黏度计,管径 0.8~0.9 mm,上海申谊有限公司生产;UV-1800 紫外分光光度仪,北京瑞利分析仪器公司生产;摩阻测试系统,四川川庆井下科技有限公司提供;驱替实验装置,自制;SCMS-E 型高温高压岩心多参数测量系统——气体孔渗测量仪,成都皓瀚完井岩电科技有限公司生产;傅里叶红外光谱仪,惠州市华高仪器设备有限公司生产;Bruker AV 300MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司生产;Mastersizer 2000 激光粒度分析仪,马尔文帕纳科科技有限公司生产;PC2810 秒表,深圳惠波工贸有限公司生产。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 降阻剂合成

向 1 000 mL 反应釜中按比例添加白油、丁醇、乳

化剂和 NPA (质量分数分别为 18.0%, 6.0%, 1.6%, 3.5%), 并通入氮气, 以 300~500 r/min 的转速搅拌至全部溶解, 得到均匀的油相备用。在 500 mL 烧杯中加入去离子水, 依次将 AM、DMA、DMC 及 DAC (质量分数分别为 32%, 7%, 5%, 3%) 溶于去离子水, 搅拌至完全溶解, 形成水相溶液。在保持 800~1 000 r/min 的高速搅拌条件下, 采用恒压滴液漏斗将水相溶液缓慢加入油相介质, 滴加完毕后持续搅拌 30 min 至形成均一稳定的乳化液, 并在搅拌过程中持续通入氮气。最后, 设置反应釜温度为 30 °C, 在该温度下保持一定搅拌速率缓慢加入引发剂进行反应。引发剂滴加完成后对混合体系进行保温并适时开动搅拌机低速搅拌 1 次, 保证聚合过程中溶液各处温度均衡, 经过 30 °C 恒温反应 5 h 后, 将乳液冷却至室温, 加入转相剂搅拌均匀即可得到乳白色反相乳液型降阻剂 DN。

### 2.2.2 降阻剂结构分析

①红外光谱分析。将溴化钾 (KBr) 固体颗粒烘干, 研磨成细粉末并压片, 用傅里叶红外光谱仪扫描溴化钾空白压片得到红外光谱图; 取一定量降阻剂样品溶于相应溶剂中搅拌均匀, 按照质量比 1:100 将降阻剂溶液样品与溴化钾固体粉末混合均匀, 并置于烘箱中烘干, 取干燥后样品研磨成固体粉末装入压片模具进行压片, 最后将样品置于光路中, 在 450~4 000  $\text{cm}^{-1}$  范围内进行扫描得到各降阻剂样品的红外光谱图。

②核磁共振分析。取一定量降阻剂样品倒入甲醇中, 过滤去滤渣烘干, 将烘干后产物按照 10 mg/mL 加入重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 中, 待其充分溶解后, 利用核磁共振波谱仪在 25 °C 条件下进行测试。

### 2.2.3 粒度特征分析

配制不同质量分数以及不同配液水矿化度的降阻剂溶液, 利用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对样品的比表面积、粒径以及一致性等进行测试。

### 2.2.4 降阻剂性能测试

①降阻能力测试。首先在摩阻测试系统自带的容器中加入清水或盐水 40 L, 并开启摩阻测试系统离心泵建立测试排量循环备用, 然后迅速加入不同质量的降阻剂产品, 搅拌均匀后开始数据采集, 取降阻率测试数据平均值为最终滑溜水降阻率。摩阻测试系统采用管径 12.7 mm (1/2 in) 长度 4 m 的回路系统, 测试流量 40 L/min, 矿化度 300 000 mg/L 条件下雷诺数为 30 000 左右。滑溜水降阻率测试前, 需使用清水或盐水测试压降, 滑溜水降阻率测试时在同等排量下测试压降, 再利用下式计算降阻率。

$$\eta = \frac{\Delta p_w - \Delta p_p}{\Delta p_w} \times 100\% \quad (1)$$

②溶解增黏性能测试。配制不同质量分数以及不同配液水矿化度的降阻剂溶液, 在 25 °C 条件下, 利用内径为 0.8~0.9 mm 的乌氏黏度计测量搅拌不同时间的样品, 样品的黏度根据样品在黏度计中滑落的时间与清水滑落的时间的比值计算得出, 黏度稳定的时间即为增黏时间。

③静态吸附伤害测试。在 25 °C 条件下, 用不同矿化度配液水配制质量分数为 0~0.10% 的降阻剂溶液各 25 组, 用紫外分光光度计测试溶液在特征峰值的吸光度, 绘制吸光度随质量分数的变化曲线, 得到标准曲线。将页岩粉末浸泡在降阻剂溶液中, 每隔一定时间测试溶液吸光度, 待吸光度达到稳定后可认为此时已达到吸附平衡。取达到吸附平衡后的降阻剂溶液测试其吸光度, 根据吸光度变化量计算降阻剂溶液吸附前后的质量分数变化量 (见 (2) 式), 吸附量按 (3) 式计算。

$$\Delta C = \frac{A_s - A_0}{k} \quad (2)$$

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \frac{\Delta CM}{m} \quad (3)$$

④动态吸附滞留伤害测试。在 25 °C 条件下, 取龙马溪组页岩岩心剖缝处理后, 将标准盐水 (2.0% KCl+5.5% NaCl+0.45%  $\text{MgCl}_2$ +0.55%  $\text{CaCl}_2$ ) 或氮气反向挤入岩心进行驱替实验, 待岩心夹持器压差示数保持稳定后, 记录此时数据, 并计算岩心伤害前渗透率  $K_1$ , 液测渗透率用 (4) 式计算, 气测渗透率用 (5) 式计算。液测渗透率测试条件为 4 mL/min 恒流, 气测渗透率为岩心烘干处理后在围压 10 MPa 条件下测得。改变压裂液注入方向, 将降阻剂溶液以 4 mL/min 正向持续注入 30 min, 注入结束后让压裂液在岩心中憋压停留 2 h 以模拟降阻剂溶液对地层的伤害。最后以与测试伤害前渗透率相同的条件测试伤害后渗透率  $K_2$ 。岩心渗透率伤害率按 (6) 式计算。

$$K_l = \frac{Q_l \mu L}{\Delta p A} \quad (4)$$

$$K_g = \frac{2 p_0 Q_g \mu_g L}{A(p_1^2 - p_2^2)} \quad (5)$$

$$\zeta = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100\% \quad (6)$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 降阻剂结构表征

#### 3.1.1 红外光谱

对纯降阻剂 DN 以及用矿化度为 100 000 mg/L 和 300 000 mg/L 配液水配制的降阻剂溶液进行红外光谱

表征,测试结果如图 1 所示。可见,3 323.79,1 544.39  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现酰胺基团中氨基—NH、—NH<sub>2</sub> 伸缩振动特征吸收峰,1 670.24  $\text{cm}^{-1}$  处出现酰胺基团中羰基 C=O 伸缩振动峰;1 200.87  $\text{cm}^{-1}$  处为 DAC 单体上酯基 C—O 的特征吸收峰;1 457.44  $\text{cm}^{-1}$  处为 DMC 中 —C—N 的振动吸收峰,632.17  $\text{cm}^{-1}$  处为伯酰胺的特征吸收峰;同时,在 2 922.61  $\text{cm}^{-1}$  处有—CH 的吸收峰,表明了碳链的存在。所得的降阻剂分子中含有 AM、DAC 以及 DMC 的链节。

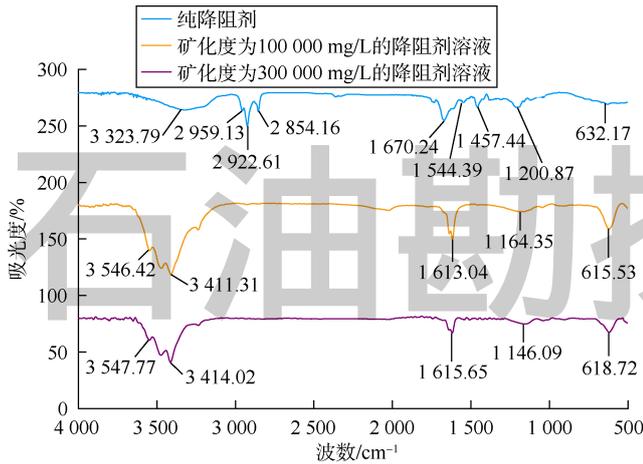


图 1 高耐盐低吸附降阻剂部分红外光谱图

随着矿化度的增加,溶液中离子强度增加,降阻剂聚合物分子链上电荷被屏蔽,分子链间的静电排斥作用减弱,使得部分基团吸收峰发生蓝移<sup>[23]</sup>,例如酰胺基团中—NH 吸收峰由 3 323.79  $\text{cm}^{-1}$  到 3 546.42  $\text{cm}^{-1}$ ,再到 3 547.77  $\text{cm}^{-1}$ ;碳链—CH 吸收峰由 2 922.61  $\text{cm}^{-1}$  到 3 411.31  $\text{cm}^{-1}$ ,再到 3 414.02  $\text{cm}^{-1}$ 。但阳离子片段上酯基 C—O 吸收峰由 1 200.87  $\text{cm}^{-1}$  到 1 164.35  $\text{cm}^{-1}$ ,再到 1 146.09  $\text{cm}^{-1}$ ;DMC 伯酰胺吸收峰由 632.17  $\text{cm}^{-1}$  到 615.53  $\text{cm}^{-1}$ ,再到 618.72  $\text{cm}^{-1}$ ;酰胺基团中羰基 C=O 吸收峰由 1 670.24  $\text{cm}^{-1}$  到 1 613.04  $\text{cm}^{-1}$ ,再到 1 615.65  $\text{cm}^{-1}$ ,均出现明显红移。此外,酰胺基团更宽更强的吸收峰表明阳离子片段的引入一定程度上减弱了金属阳离子官能团对聚合物分子链段的屏蔽作用,而同类离子间的排斥力作用使得阳离子片段处于平衡状态,链段间的相互作用增强<sup>[24-25]</sup>,使得降阻剂分子在高矿化度下依然具有稳定的分子结构,保证其在高矿化度下降阻等性能的稳定。

3.1.2 核磁共振氢谱

降阻剂核磁共振氢谱 (<sup>1</sup>H-NMR) (300 Hz, D<sub>2</sub>O) 如图 2 所示。其中 (1.50~1.66) × 10<sup>-6</sup> 处为聚合物主链上质子 1、质子 6 与 NPA 上质子 5 的信号峰 2.22 × 10<sup>-6</sup>

处为聚合物主链上质子 2 的信号峰。其中 DMC 与 DAC 上质子 9 由于链间非共价作用的增强而向低场发生移动,与 DMA 上质子 4 信号峰重叠((3.22~3.90) × 10<sup>-6</sup> 处),同时质子信号峰也显著变宽变钝。

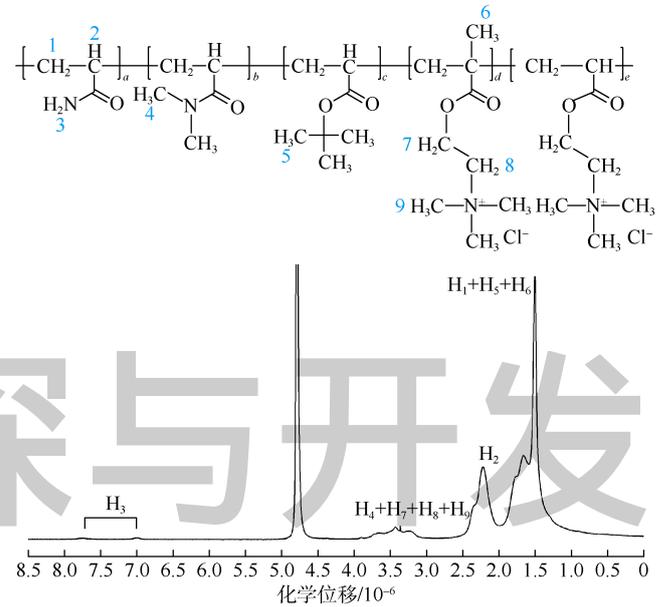


图 2 高耐盐低吸附降阻剂结构及其 <sup>1</sup>H-NMR 谱 (1—9 为质子编号; a—e 为单体数目)

3.2 粒度特征

由图 3、表 1 可见,降阻剂溶液粒子分散均匀,粒子间没有明显的黏并现象,不同质量分数下降阻剂颗粒体积平均粒径差异不大。在高矿化度条件下,随着

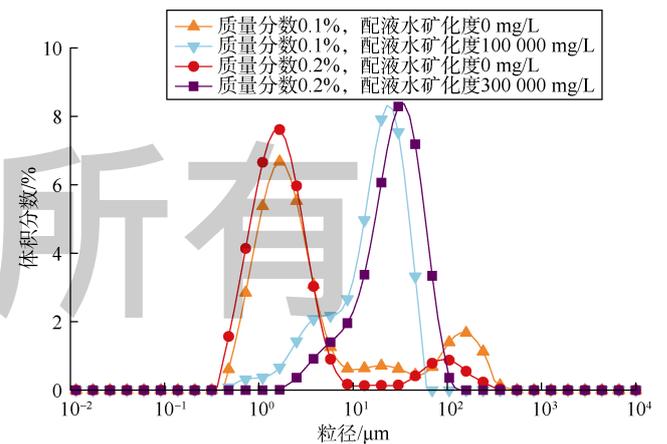


图 3 不同质量分数及配液水矿化度下降阻剂溶液的粒度分布

表 1 高耐盐低吸附降阻剂溶液粒度分析测试结果

质量分数/%	配液水矿化度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	表面积平均 粒径/μm	体积平均 粒径/μm
0.1	0	3.360	1.787	18.030
0.1	100 000	0.814	7.368	25.087
0.2	0	4.440	1.353	10.790
0.2	300 000	0.370	16.231	29.332

水相中离子含量增加，盐离子的附着使得降阻剂粒径明显增大，比表面积减小；但不同质量分数下降阻剂粒度依然保持良好的 consistency，表明在高矿化度条件下，降阻剂分子结构依然稳定，未出现明显卷曲与坍塌。

### 3.3 降阻剂性能测试

#### 3.3.1 降阻性能

将不同质量分数的高耐盐低吸附降阻剂溶于清水配制成溶液，在室温下测试不同加量下降阻剂的降阻率及达到稳定降阻初始时间。由图4、图5可知，该高耐盐低吸附降阻剂在清水中具有良好的降阻性能，0.05%质量分数下25s时降阻率即可达70%以上，并在56s达到稳定；随着质量分数逐渐增大，降阻剂分子增多、分散加快，降阻剂分子之间相互作用力增强，减轻压裂液流动过程湍流效应，提高了降阻剂降阻效果<sup>[26-27]</sup>，达到降阻稳定的时间明显缩短，在0.10%质量分数下具有最好的降阻效果，15s时降阻率可达77%；随着质量分数进一步增大，降阻剂分子间相互作用力进一步增强，导致流体黏度升高，使得压裂液流动过程中沿程摩阻损耗有所增加，降阻率稍有降低，达到

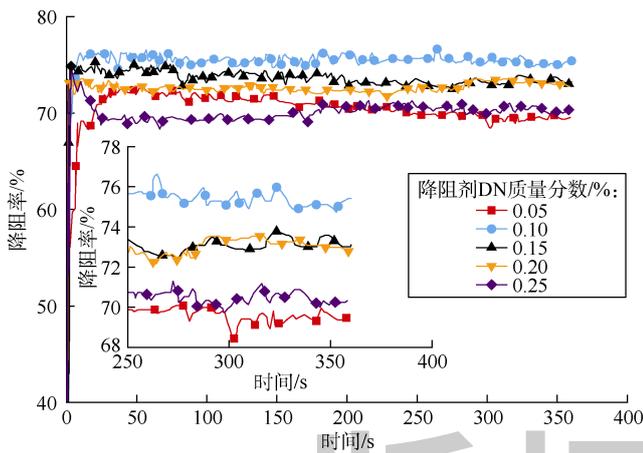


图4 高耐盐低吸附降阻剂不同质量分数下降阻性能

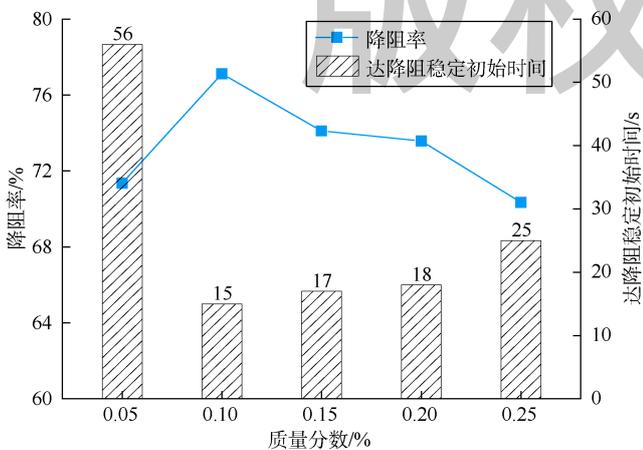


图5 高耐盐低吸附降阻剂降阻效果随质量分数变化关系

降阻稳定的时间略微延长。

页岩气储集层改造过程中压裂返排水重复利用可以缓解对地表水的需求，从而达到节约成本的目的。Seymour等<sup>[28]</sup>分析不同区块产出水离子组成发现，产出水中金属离子以钠、钾、钙、镁、铁离子为主，其中钠离子、钙离子最多，且矿化度对体系的降阻率影响较大。因此，对不同矿化度条件下降阻剂性能进行了研究，分别测定不同质量分数下不同矿化度NaCl盐水和CaCl<sub>2</sub>盐水中降阻剂的降阻率，结果如表2所示。可以看出，在矿化度为100 000 mg/L的NaCl盐水和CaCl<sub>2</sub>盐水中，降阻剂质量分数为0.10%时其降阻率可达70%左右；适当提高降阻剂的质量分数降阻性能显著上升，降阻剂质量分数提高至0.15%，在矿化度100 000 mg/L的NaCl盐水和CaCl<sub>2</sub>盐水中其降阻率可分别提高到76.10%和75.42%；在矿化度为200 000 mg/L的NaCl盐水和CaCl<sub>2</sub>盐水中，降阻剂质量分数为0.15%时其降阻率均大于70%。加入渗透剂S、增效剂Z调节破乳程度及分散起黏性能，在矿化度为300 000 mg/L的NaCl盐水和CaCl<sub>2</sub>盐水中，降阻剂质量分数为0.20%时其降阻率可分别提升到74.83%和75.21%（见图6）。

表2 不同矿化度、降阻剂质量分数条件下高耐盐低吸附降阻剂降阻率

矿化度/(mg·L <sup>-1</sup> )	降阻剂质量分数/%	降阻率/%	
		NaCl 盐水	CaCl <sub>2</sub> 盐水
0	0.10	76.24	76.24
25 000	0.10	72.76	72.42
50 000	0.10	71.07	71.36
100 000	0.10	69.73	70.68
100 000	0.15	76.10	75.42
150 000	0.15	69.56	70.12
200 000	0.15	70.78	70.39
250 000	0.20	70.12	70.24
300 000 <sup>①</sup>	0.20	71.24	70.96
300 000 <sup>②</sup>	0.20	74.83	75.21

注：①情况下加入了渗透剂S；②情况下加入了渗透剂S、增效剂Z

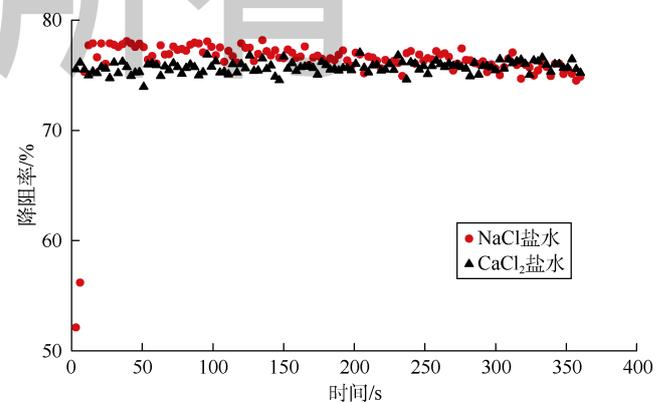


图6 加入渗透剂S、增效剂Z后矿化度为300 000 mg/L、降阻剂质量分数为0.2%时的降阻性能

与实验室配制的高矿化度盐水相比,现场产出水成分更加复杂,对降阻剂降阻性能影响更大。利用不同区块高矿化度产出水配制降阻剂质量分数为 0.10% 的滑溜水并测定其性能(见表 3),结果表明其降阻率均达到 71% 以上,能够满足现场应用需求。

表 3 利用现场产出水配制的降阻剂质量分数为 0.10% 的滑溜水的性能测试结果

配制水源	矿化度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	表观黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	降阻率/%
清水	0	2.46	76.35
威远产出水	32 132	1.92	72.05
长宁产出水	28 512	1.84	71.31
昭通产出水	21 669	1.87	71.18

### 3.3.2 溶解增黏性能

采用乌氏黏度计测试了质量分数为 0.1% 的高耐盐低吸附降阻剂溶液和反相乳液降阻剂溶液在不同金属阳离子、不同矿化度条件下的黏度,测试结果如表 4、图 7 所示。随着配液水矿化度的增加,反相乳液降阻剂溶液中离子强度增加,聚合物分子链上电荷被屏蔽,分子链间的静电排斥作用减弱,分子链发生卷曲,分子结构遭到破坏,表现为反相乳液降阻剂溶液黏度急剧下降且无回升趋势,矿化度较高时溶液黏度远低于配液水为清水时的溶液黏度,结构黏度几乎完全丧失。相比于反相乳液降阻剂,阳离子片段的引入使得高耐盐低吸附降阻剂对盐离子的耐受性显著提升,300 000  $\text{mg/L}$  矿化度下,溶液黏度仍能保持在 1.53  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。当矿化度高于 150 000  $\text{mg/L}$  后,高耐盐低吸附降阻剂溶液的黏度出现小幅上升,结合红外测试结果分析发现随着离子强度和溶液极性增强,聚合物分子链上的阳离子基团离子排斥作用加强,链段间作用力进一步增强,体系黏度增加。阳离子片段的引入一定程度上减弱了离子屏蔽作用对结构黏度的破坏,并且在高矿化度(大于 150 000  $\text{mg/L}$ )条件下,离子强度和溶液极性的增加使链段间的相互作用增强,抵消了部分屏蔽效

表 4 矿化度及离子类型对质量分数为 0.1% 的反相乳液降阻剂溶液黏度的影响

离子类型	矿化度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	表观黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )
$\text{Na}^+$	0	2.09
	500	1.68
	1 000	1.22
	2 000	1.06
	5 000	0.95
	10 000	0.93
$\text{Ca}^{2+}$	0	2.04
	50	1.56
	100	1.27
	200	0.92
	500	0.88
	1 000	0.84

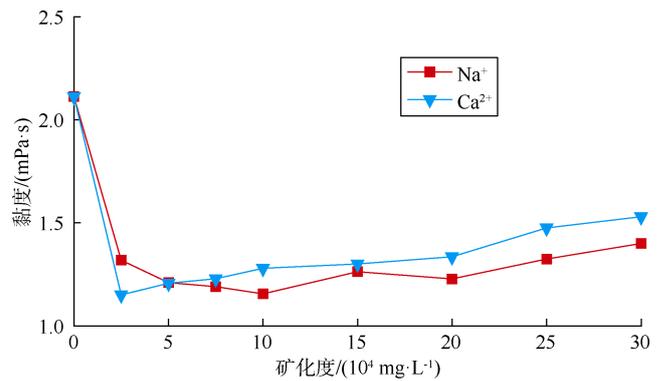


图 7 矿化度及离子类型对质量分数为 0.1% 的高耐盐低吸附降阻剂溶液黏度的影响

应带来的黏度降低,显著提升了降阻剂分子耐盐能力。

压裂液施工配制现场与实验室条件存在显著区别,为达到连续混配、减少配液循环次数和配液时间的目的,要求降阻剂能够快速增黏、均匀分散。测试了不同质量分数、不同矿化度下高耐盐低吸附降阻剂溶液的起黏时间及表观黏度(见表 5),发现起黏时间均不超过 60 s,能够迅速增黏,可满足压裂现场快速配液要求。

表 5 不同矿化度下高耐盐低吸附降阻剂起黏时间及表观黏度

矿化度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	质量分数/%	起黏时间/s	表观黏度/( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )
0	0.10	14	1.39
100 000	0.10	40	1.12
200 000	0.15	52	1.27
300 000	0.20	60	1.53

### 3.3.3 静态吸附伤害

滑溜水体系中的降阻剂易在岩石裂缝壁面和基质孔隙中发生吸附滞留,市售聚丙烯酰胺类降阻剂在清水中的吸附量一般为 9~20  $\text{mg/g}$ ,在高矿化度下的吸附量则更大,降阻剂分子的大量吸附会导致压裂形成的油气流动通道减小甚至堵塞,严重制约压裂改造效果<sup>[29]</sup>。利用紫外分光仪,测试不同矿化度条件下标准曲线(见图 8),并在此基础上计算质量分数为 0.10% 的高耐盐低吸附降阻剂溶液加入页岩岩粉后的吸附量变化(见图 9)。随着时间推移,不同矿化度下吸附量均存在先不断上升再达到稳定的过程。配液水矿化度为零时,质量分数为 0.10% 的降阻剂溶液的吸附平衡时间为 120 min,即在 120 min 后达到饱和吸附,其吸附变化规律符合 Langmuir 等温吸附模型<sup>[30]</sup>。改变配液水矿化度,其吸附平衡时间变化不大,表明矿化度对吸附平衡时间影响不大。

将一定质量岩粉浸泡在不同矿化度降阻剂溶液中(质量分数均为 0.1%),液固比为 25:4<sup>[18, 31]</sup>,测定

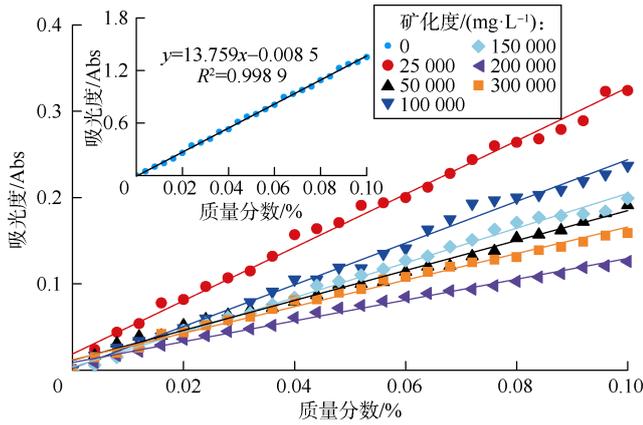


图8 不同矿化度下高耐盐低吸附降阻剂标准曲线

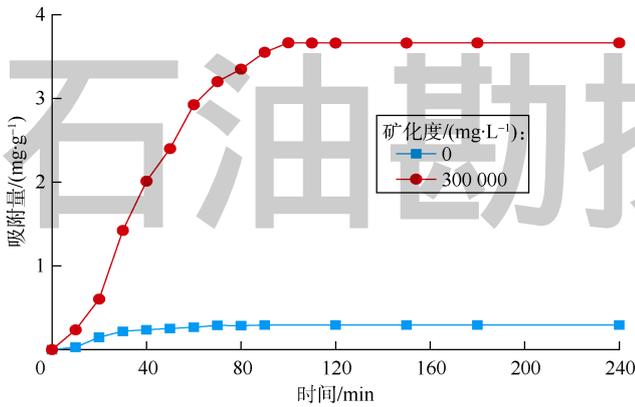


图9 质量分数为0.1%的高耐盐低吸附降阻剂溶液的吸附平衡曲线

150 min 后质量分数变化，计算不同矿化度下吸附量，结果如图 10 所示。高耐盐低吸附降阻剂溶液在清水条件下吸附量仅为 0.29 mg/g，与反相乳液降阻剂溶液（清水条件下 19.5 mg/g）相比，吸附量降低了 81.2%。随着配液水矿化度的增加，高耐盐低吸附降阻剂溶液的吸附量增加，但在 300 000 mg/L 矿化度下吸附量也仅为 3.66 mg/g，表现出低吸附的特性。

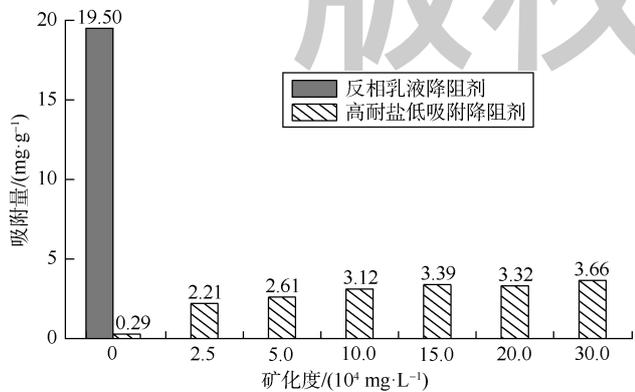


图10 不同矿化度下降阻剂溶液（质量分数均为0.1%）吸附量

### 3.3.4 动态吸附滞留伤害

研究表明，降阻剂聚合物分子在页岩表面的吸附和残余聚合物分子的聚集缠绕会导致页岩流动通道孔径的减小甚至堵塞，最终表现为渗透率伤害<sup>[15]</sup>。随着矿化度增加，降阻剂质量分数提高，金属离子屏蔽效应使得聚合物分子网络结构被破坏，分子链段聚集缠绕形成页岩孔径尺度范围内的分子团，对流动通道的堵塞更为严重，对储集层伤害更大。利用龙马溪组页岩割缝岩心驱替实验测试降阻剂溶液驱替前后渗透率变化，根据渗透率的变化评价降阻剂对页岩储集层的伤害，实验结果如表 6 所示。可以看出，与常规反相乳液降阻剂相比，吸附量的降低使得高耐盐低吸附降阻剂对岩心伤害大大下降，在矿化度高达 300 000 mg/L 时，质量分数为 0.2% 的高耐盐低吸附降阻剂溶液对岩心渗透率的平均伤害率仅为 7.63%。

表6 降阻剂对页岩岩心渗透率伤害测试结果

岩心编号	降阻剂名称	质量分数/%	渗透率/ $10^{-3} \mu\text{m}^2$		伤害率/%
			伤害前	伤害后	
1	反相乳液降阻剂	0.1	1.18	0.40	66.10
2	高耐盐低吸附降阻剂	0.1	5.87	5.85	0.34
3	反相乳液降阻剂	0.2	0.91	0.29	68.13
4	高耐盐低吸附降阻剂	0.2	1.82	1.67	8.24
5	反相乳液降阻剂	0.2	7.15	2.32	66.61
6	高耐盐低吸附降阻剂	0.2	5.41	5.03	7.02

注：岩心 1—4 为液测渗透率，岩心 5、6 为气测渗透率

## 4 现场应用

根据四川盆地页岩区块低成本实现经济有效开发以及压裂液具有相对较低的摩阻以满足深井施工所需的要求，经过方案筛选，基于该高耐盐低吸附降阻剂优选出一套高耐盐低吸附滑溜水体系在四川盆地某区块的 N204-1 等井进行试用。累计试验 8 井次，现场应用数据如表 7 所示，压裂施工成功率 100%，产出水重复利用率 100%，降阻率 75%~76%。该高耐盐低吸附滑溜水体系在 N204-5 井应用后，测试产量为  $21.86 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，与采用普通耐盐滑溜水体系的同平台邻井 N204-3 井（测试产量为  $15.15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ）相比提升了 44.2%。该滑溜水体系与普通耐盐滑溜水体系相比，除降阻剂外其他添加剂大体相同，现场施工采用产出水连续抽吸混配。普通耐盐滑溜水体系成本不低于 60 元/ $\text{m}^3$ ，而该滑溜水体系成本不超过 50 元/ $\text{m}^3$ ，以单井平均压裂 25 段，滑溜水用量约为 38 000  $\text{m}^3$  计算，使用该滑溜水体系单井节约的液体综合成本不低于 38 万元。

表7 现场应用数据统计

井号	水平段长度/m	单段射孔簇数	施工段数	施工排量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	滑溜水量/ $\text{m}^3$	平均单段加砂量/t	测试产量/ $(10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1})$	产出水矿化度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	产出水重复利用率/%	平均降阻率/%
N108-1	1 370	3	12	10~12	23 383	86.0				76.2
N108-2	1 100	3	13	10~12	15 910	85.3	40.1	≈20 000	100	75.7
N108-3	1 190	3	8	10~12	16 245	91.2				75.4
N108-4	1 330	3	10	10~12	19 632	93.4				76.1
N204-1	1 600	3	24	12~14	32 491	94.7	43.6			75.4
N204-5	1 700	3	25	12~14	38 156	89.1		≈30 000	100	75.6
N202-5	1 730	3	31	12~14	54 320	90.3	39.6			75.1
N202-6	1 750	3	31	12~14	54 588	95.6				75.3

## 5 结论

基于聚合物分子在页岩表面的吸附机理分析与单体分子设计,对反相乳液降阻剂进行改性,通过引入极性阳离子结构单元合成了一种高耐盐低吸附降阻剂。结构机理分析表明,阳离子片段的引入一定程度上减弱了金属阳离子对官能团的屏蔽作用,而同类离子间的排斥力作用使得阳离子片段处于平衡状态中,链段间的相互作用增强,使得降阻剂分子在高矿化度下依然具有稳定的分子结构,保证其在高矿化度下降阻等性能的稳定。同时,由于阳离子单体的存在,增强了降阻剂分子之间的作用力,使得链段上自由的极性位点变少,降低了和岩样上极性位点作用形成氢键的可能,显著降低了吸附量,从而对储集层伤害大大降低。

以高耐盐低吸附降阻剂为主剂配制的滑溜水体系在现场试验8口井,施工成功率100%,产出水重复利用率100%,降阻率75%~76%,液体综合成本降低17%,单井产量提升44%,现场应用效果显著,实现了产出水回收再利用,大大降低压裂液的环境污染风险。

符号注释:

$A$ ——岩心横截面积,  $\text{m}^2$ ;  $A_0$ ——初始吸光度, Abs;  $A_s$ ——样品吸光度, Abs;  $k$ ——标准曲线斜率, Abs/%;  $K_1$ ,  $K_2$ ——伤害前、伤害后岩心渗透率,  $\text{m}^2$ ;  $K_g$ ,  $K_l$ ——气测、液测岩心渗透率,  $\text{m}^2$ ;  $L$ ——岩心的长度, m;  $m$ ——吸附剂质量, g;  $M$ ——降阻剂溶液质量, mg;  $p_0$ ——大气压力, 取值为 0.1 MPa;  $p_1$ ,  $p_2$ ——岩心入口、出口处绝对压力, Pa;  $Q_g$ ,  $Q_l$ ——气体、液体体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $x$ ——溶质损失质量, mg;  $F$ ——吸附量, mg/g;  $\Delta C$ ——吸附前后降阻剂溶液质量分数变化量, %;  $\Delta p$ ——岩心进出口的压差, Pa;  $\Delta p_p$ ——使用聚合物溶液时管路压降, MPa;  $\Delta p_w$ ——使用清水或盐水时管路压降, MPa;  $\eta$ ——降阻率, %;  $\mu_g$ ,  $\mu_l$ ——气体、液体的黏度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\zeta$ ——渗透率伤害率, %。

参考文献:

[1] 邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质[M]. 北京: 地质

出版社, 2011.

ZOU Caineng, TAO Shizhen, HOU Lianhua, et al. Unconventional petroleum geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011.

[2] 聂海宽, 张金川. 页岩气储层类型和特征研究: 以四川盆地及其周缘下古生界为例[J]. 石油实验地质, 2011, 33(3): 219-232.

NIE Haikuan, ZHANG Jinchuan. Types and characteristics of shale gas reservoir: A case study of Lower Paleozoic in and around Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2011, 33(3): 219-232.

[3] 王永辉, 卢拥军, 李永平, 等. 非常规储层压裂改造技术进展及应用[J]. 石油学报, 2012, 33(S1): 149-158.

WANG Yonghui, LU Yongjun, LI Yongping, et al. Progress and application of hydraulic fracturing technology in unconventional reservoir[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(S1): 149-158.

[4] 董大忠, 王玉满, 李新景, 等. 中国页岩气勘探开发新突破及发展前景思考[J]. 天然气工业, 2016, 36(1): 19-32.

DONG Dazhong, WANG Yuman, LI Xinjing, et al. Breakthrough and prospect of shale gas exploration and development in China[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(1): 19-32.

[5] 江怀友, 宋新民, 安晓璇, 等. 世界页岩气资源勘探开发现状与展望[J]. 大庆石油地质与开发, 2008, 27(6): 10-14.

JIANG Huaiyou, SONG Xinmin, AN Xiaoxuan, et al. Current state and outlook of exploration and development of the shale gas resources in the world[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2008, 27(6): 10-14.

[6] YUAN Jiehui, LUO Dongkun, FENG Lianyong. A review of the technical and economic evaluation techniques for shale gas development[J]. Applied Energy, 2015, 148: 49-65.

[7] 张跃磊, 李大华, 郭东鑫. 页岩气储层压裂改造技术综述[J]. 非常规油气, 2015, 2(1): 80-86.

ZHANG Yuelei, LI Dahua, GUO Dongxin. Overview of shale gas reservoir fracturing technology[J]. Unconventional Oil & Gas, 2015, 2(1): 80-86.

[8] 孙赞东, 贾承造, 李相方, 等. 非常规油气勘探与开发[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.

SUN Zandong, JIA Chengzao, LI Xiangfang, et al. Unconventional oil & gas exploration and development[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011.

[9] 王文哲, 田尧, 周华, 等. 页岩气压裂用耐温抗盐型降阻剂的制备及性能[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 113-117.

WANG Wenzhe, TIAN Yao, ZHOU Hua, et al. Preparation and properties of resistance reducing agent with temperature and salt resistance used for shale gas fracking[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 113-117.

- [10] SUN Zepeng, ZHANG Hailong, WEI Zhifu, et al. Effects of slick water fracturing fluid on pore structure and adsorption characteristics of shale reservoir rocks[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2018, 51: 27-36.
- [11] 张东晓, 杨婷云. 美国页岩气水力压裂开发对环境的影响[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(6): 801-807.  
ZHANG Dongxiao, YANG Tingyun. Environmental impacts of hydraulic fracturing in shale gas development in the United States[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 801-807.
- [12] 雷群, 管保山, 才博, 等. 储集层改造技术进展及发展方向[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(3): 580-587.  
LEI Qun, GUAN Baoshan, CAI Bo, et al. Technological progress and prospects of reservoir stimulation[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(3): 580-587.
- [13] 蒋官澄, 许伟星, 李颖颖, 等. 国外减阻水压裂液技术及其研究进展[J]. 特种油气藏, 2013, 20(1): 1-6.  
JIANG Guancheng, XU Weixing, LI Yingying, et al. Technology of fracturing fluids with friction-reducing water overseas and its research progress[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(1): 1-6.
- [14] 杜凯, 黄凤兴, 伊卓, 等. 页岩气滑溜水压裂用降阻剂研究与应用进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(11): 1696-1704.  
DU Kai, HUANG Fengxing, YI Zhuo, et al. Recent advances on friction reducer for slickwater fracturing of shale gas reservoirs[J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2014, 44(11): 1696-1704.
- [15] 马玄, 岳前升, 吴洪特, 等. 国内外水力压裂减阻剂研究进展及展望[J]. 中外能源, 2014, 19(12): 32-36.  
MA Xuan, YUE Qiansheng, WU Hongte, et al. Research progress and prospect of friction reducer for hydraulic fracturing at home and abroad[J]. Sino-Global Energy, 2014, 19(12): 32-36.
- [16] 邹才能, 董大忠, 王玉满, 等. 中国页岩气特征、挑战及前景(二)[J]. 石油勘探与开发, 2016, 43(2): 166-178.  
ZOU Caineng, DONG Dazhong, WANG Yuman, et al. Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects(II)[J]. Petroleum Exploration and Development, 2016, 43(2): 166-178.
- [17] 张汝生, 张鹏, 田尧, 等. 耐温抗盐耐剪切型滑溜水降阻剂的制备探讨[J]. 应用化工, 2018, 47(4): 834-838, 845.  
ZHANG Rusheng, ZHANG Peng, TIAN Yao, et al. Discussion of preparation for polyacrylamide friction reducer with temperature, salinity and shear resistant used in slickwater fracturing[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(4): 834-838, 845.
- [18] ZHU Zhou, KANG Wanli, YANG Hongbin, et al. Study on salt thickening mechanism of the amphiphilic polymer with betaine zwitterionic group by  $\beta$ -cyclodextrin inclusion method[J]. Colloid & Polymer Science, 2017, 295(10): 1887-1895.
- [19] 郭建春, 李杨, 王世彬. 滑溜水在页岩储集层的吸附伤害及控制措施[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(2): 320-325.  
GUO Jianchun, LI Yang, WANG Shibin. Adsorption damage and control measures of slick-water fracturing fluid in shale reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(2): 320-325.
- [20] WANG Wei, ZHANG Yinyu, LIU Wenguang. Bioinspired fabrication of high strength hydrogels from non-covalent interactions[J]. Progress in Polymer Science, 2017, 71(4): 1-25.
- [21] 李永飞, 王彦玲, 曹勋臣, 等. 页岩储层压裂用减阻剂的研究及应用进展[J]. 精细化工, 2018, 35(1): 7-15.  
LI Yongfei, WANG Yanling, CAO Xunchen, et al. Progress in research and application of drag reducer for shale reservoir fracturing[J]. Fine Chemicals, 2018, 35(1): 7-15.
- [22] CAO Jie, TAN Yebang, CHE Yuju, et al. Synthesis of copolymer of acrylamide with sodium vinylsulfonate and its thermal stability in solution[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(2): 171-178.
- [23] 刘宽, 罗平亚, 丁小惠, 等. 抗盐型滑溜水减阻剂的性能评价[J]. 油田化学, 2017, 34(3): 444-448.  
LIU Kuan, LUO Pingya, Ding Xiaohui, et al. Performance evaluation of slickwater friction reducer with salt tolerance[J]. Oilfield Chemistry, 2017, 34(3): 444-448.
- [24] 白炳莲, 韦珏, 王海涛, 等. 用红外光谱技术研究氢键的键合方式[J]. 化学通报, 2013, 76(2): 167-170.  
BAI Binglian, WEI Jue, WANG Haitao, et al. IR study on the hydrogen-bonding motif[J]. Chemistry, 2013, 76(2): 167-170.
- [25] 范宇恒, 丁飞, 余维初. 一种新型抗盐型滑溜水减阻剂性能研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2019, 16(9): 49-53.  
FAN Yuheng, DING Fei, YU Weichu. Study on the performance of a new salt resistant drag reducer for slippery water[J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2019, 16(9): 49-53.
- [26] 张晓虎, 于世虎, 周仲建, 等. 页岩气井用乳液型超分子压裂液制备与应用[J]. 钻井液与完井液, 2019, 36(1): 125-130.  
ZHANG Xiaohu, YU Shihu, ZHOU Zhongjian, et al. Preparation and application of an emulsion supramolecular fracturing fluid for shale gas development[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2019, 36(1): 125-130.
- [27] 常青, 曹毓麟, 刘音, 等. 滑溜水用速溶型减阻剂研究与应用[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(10): 182-185.  
CHANG Qing, CAO Susu, LIU Yin, et al. Study on slick-water instant drag-reducing agent[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2014, 36(10): 182-185.
- [28] SEYMOUR B, FRIESEN D, SANDERS A. Enhancing friction reducer performance in high salt conditions[R]. Houston, Texas, USA: SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference, 2018.
- [29] XU Chengyang, KANG Yili, YOU Zhenjiang, et al. Review on formation damage mechanisms and processes in shale gas reservoir: Known and to be known[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016, 36: 1208-1219.
- [30] 肖庆华, 孙晗森, 杨宇, 等. 聚丙烯酰胺在煤粉上的吸附性能[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(4): 46-48.  
XIAO Qinghua, SUN Hansen, YANG Yu, et al. Study on adsorption characteristic of PAM on coal powder[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2013, 30(4): 46-48.
- [31] WANG Shibing, LI Geng, LI Yang, et al. Adsorption of new hydrophobic polyacrylamide on the calcite surface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(38): 45314.

第一作者简介: 马应娴(1987-), 女, 四川西昌人, 博士, 西南石油大学讲师, 主要从事储集层增产改造技术研究。地址: 四川省成都市新都区新都大道8号, 西南石油大学石油与天然气工程学院, 邮政编码: 610500。E-mail: mayingxian@swpu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-02 修回日期: 2020-10-15

(编辑 胡菁玮)