

文章编号:1000-4092(2024)01-019-07

耐温耐盐两性聚丙烯酰胺稠化剂的制备及其性能^{*}

周亚峰, 杨江, 刘海玲, 马诚

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 为了提高压裂液稠化剂的耐温耐盐性能, 以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、阴离子单体2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)和阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)为单体, 单体AM、AA、AMPS、DAC质量比为9:1:3:1.5, 将单体以总质量分数为30%溶于水中(水相), 将质量分数为10%的乳化剂(Span-80、Tween-80质量比为9:1)溶于白油(油相), 油水相比为1:2.5, 合成了具有耐温耐盐性的油包水乳液稠化剂PAAD, 其黏均相对分子质量为 383×10^4 。通过红外光谱和核磁共振氢谱表征了PAAD, 测定了聚合物PAAD的耐温性、抗盐性、耐剪切和破胶性能。研究表明, PAAD具有良好的耐温抗剪切性能, 在90℃、剪切速率为 170 s^{-1} 下, 质量分数为1.5%的PAAD聚合物溶液剪切1.5 h后黏度保持在 $51.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。PAAD溶液在高剪切后进入低剪切区后可快速恢复黏度, 可保障悬砂不沉降。PAAD具有良好的抗盐性, 在矿化度为50 g/L的模拟高盐海水中, 质量分数为1.5%的PAAD聚合物溶液的黏度为 $45 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。在90℃下, 破胶剂用量为0.2%时, 质量分数为1.5%的PAAD聚合物溶液在3 h内可完成破胶, 破胶液的表面张力为30 mN/m, 油水界面张力为1.9 mN/m, 残渣含量为220 mg/L, 对岩石基质的伤害性为9%, 达到行业标准要求。

关键词: 两性聚合物; 耐温耐盐性; 压裂液; 破胶性

文献标识码: A

DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.01.003

中图分类号: TE357.1²

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着深层的油气开发, 对压裂液提出了更高的耐温耐盐要求。以天然高分子增稠剂如瓜尔胶或其改性物为主剂的瓜尔胶压裂液, 虽然黏度较高, 具有良好的增稠能力和抗剪切能力, 但是剩余残渣多, 对地层的伤害较大^[1-6]。清洁压裂液的残渣含量低, 但耐温性却差, 不能满足在高温环境下应用^[7-10]。纤维素类压裂液的残渣量大、耐盐性和水溶性较差, 且返排液难以回收再利用^[11-12]。以上压裂液的成本高、稳定性差、混合溶液的摩阻和能耗高、对井下温度和环境的适应性差、返排率低、残留物高以及对储层的严重二次伤害, 阻碍了其广泛应

用^[13]。与上述压裂液相比, 多元聚合物类压裂液的耐温性和耐盐性能更好。近些年来最受关注的聚合物类稠化剂是疏水缔合聚丙烯酰胺类和两性聚丙烯酰胺类稠化剂, 通过对其分子结构的设计可以达到使用要求^[14-16], 如在聚丙烯酰胺分子链中嵌入阴离子磺酸基提高耐盐性^[17]; 引入疏水基团产生分子间缔合, 增加聚合物分子链的网络结构, 提高聚合物的黏度^[18-21]; 引入阳离子基团增强分子链间的相互作用, 极性阳离子提高聚合物分子内的排斥效果, 削弱金属阳离子的屏蔽效应^[22-25]。Fan等^[26]通过引入两亲性基团的单体合成了具有耐剪切、耐温以及耐盐性的清洁压裂液稠化剂, 在高温、高盐度储层中具有有良好的应用前景。马应娴等^[27]在聚丙

^{*} 收稿日期: 2023-02-10; 修回日期: 2023-04-05; 录用日期: 2023-04-12。

基金项目: 辽宁省“兴辽英才”计划项目“高效油田化学剂开发”(项目编号 SLYC1902053)。

作者简介: 周亚峰(1994—), 男, 辽宁石油化工大学应用化学专业硕士(2023), 从事油田化学方面的研究, E-mail: 740209987@qq.com。

杨江(1964—), 男, 教授, 本文通讯联系人, 美国密苏里大学化学博士(1994), 从事油田化学方面的研究, 通讯地址: 113001 辽宁省抚顺市辽宁石油化学大学石油化工学院, E-mail: jyang98@126.com。

烯酰胺中引入季铵盐阳离子基团,可减弱离子屏蔽对结构黏度的破坏,增强链段之间的相互作用,从而抵消因屏蔽效应带来的黏度下降。

AMPS 具有较大的空间位阻,可以增加聚合物结构的刚性,强极性基团磺酸基与水会形成氢键,提高聚合物的亲水性和溶液的稳定性,且 AMPS 分子结构中羰基的氧原子具有高电荷,可以络合吸附金属阳离子,增加抗盐性;季铵盐 DAC 中的阳离子与金属阳离子可以产生同性相斥作用,进而在盐溶液中可使聚合物分子链保持活性舒展状态,同时,阳离子可以吸附水中带负电的物质,减弱对聚合物结构的破坏和 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子的屏蔽效应。为了得到耐温耐盐的稠化剂,本文同时引入了含磺酸基阴离子的 AMPS 和含阳离子季铵盐 DAC,采用反相乳液聚合法合成了两性聚合物 PAAD,测定了聚合物 PAAD 的耐温性、耐盐性、耐剪切和破胶性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、过硫酸钾、过硫酸铵,分析纯;丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵溶液(DAC),有效含量为 80%;白油、Span-80、Tween-80;以上药剂均购自阿拉丁试剂有限公司;乳液增稠剂 TP705,北京希涛公司。

乌氏黏度计,管径为 0.55 mm,上海秋佐科学仪器有限公司;WQF-520 型傅立叶变换红外光谱仪,北京瑞利分析仪器公司;AVANCE III HD 400 型傅立叶变换核磁共振谱仪,瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司;Anton Paar MCR 302 型流变仪,奥地利安东帕有限公司;NanoZS90 型纳米激光粒度仪,马尔文仪器有限公司;Q600 型热重-热差分析仪,美国 TA 公司。

1.2 合成方法

采用反相乳液聚合法制备聚合物乳液 PAAD,具体聚合反应式如图 1 所示。按比例称取 AA、AMPS 溶于去离子水中,用质量分数为 30% 的 NaOH 调节 pH 值至中性,然后加入 AM、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 DAC(单体占总质量的 30%,AM、AA、AMPS、DAC 质量比为 9:1:3:1.5)和过硫酸钾

(占单体质量的 0.2%)溶解完全,得到水相;按比例称取乳化剂 Span-80、Tween-80(占油相的 10%,Span-80、Tween-80 质量比为 9:1)溶于白油中,在 500 r/min 左右的转速下混合均匀,得到油相;然后按照油水相比为 1:2.5 将水相缓慢滴加到搅拌状态的油相中,增大转速至 1100~1200 r/min,并通氮气,在 30 ℃ 的水浴中预乳化 30 min;降低反应转速,升温至 60 ℃ 后反应 5 h 结束,冷却至室温,得到乳白色聚合物乳液 PAAD。

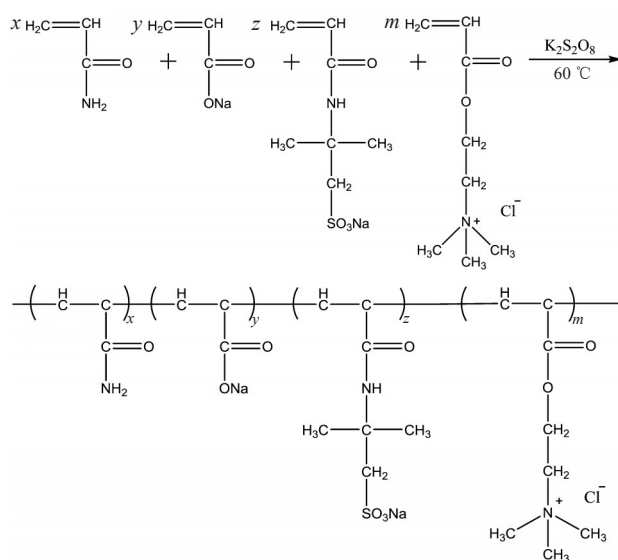


图 1 PAAD 的合成反应式
Fig.1 Synthesis reaction of PAAD

1.3 测试与表征

(1) 红外光谱分析

按照质量比 1:100 将干燥的聚合物粉末和溴化钾 KBr 混合并研磨压片,用傅里叶红外光谱仪对试样压片进行表征,波数范围为 500~4000 cm^{-1} 。

(2) 聚合物相对分子质量的测定

将合成的白色乳液用乙醇或丙酮破乳、过滤后放在温度为 80 ℃ 的干燥箱中干燥,得到聚合物。根据国家标准 GB/T 12005.1—1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》,测试合成聚合物的特性黏数 $[\eta]$,再根据 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = K \overline{M}^{\alpha}$ (其中 $\alpha = 0.8$, $K = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mg/L}$) 计算 PAAD 的黏均相对分子质量^[28]。

(3) 核磁共振氢谱(^1H -NMR)分析

取一定量的聚合物样品粉末,按照 10 mg/mL 的比例加入重水(D_2O)中,待完全溶解,在 25 ℃ 下进行核磁共振光谱分析。

(4) 热重分析(TGA)

将一定量的聚合物乳液提纯并干燥研磨成粉末,放入热重分析仪中进行热重分析,实验条件为: N_2 氛围,扫描温度范围为 $25\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(5) 粒径分析

配制一定浓度的聚合物乳液,采用纳米激光粒度仪在室温下测定聚合物的粒径大小及其分布。

(6) 聚合物耐温性能测试

采用流变仪测试质量分数为1.5%的聚合物PAAD溶液和质量2%的乳液增稠剂TP705溶液的表观黏度随温度($25\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)的变化,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,恒定剪切速率为 170 s^{-1} 。

(7) 聚合物耐剪切性能测试

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,采用流变仪测试质量分数为1.5%的聚合物溶液黏度随剪切速率($0\sim 900\text{ s}^{-1}$)的变化,以及在剪切速率为 170 s^{-1} 和 900 s^{-1} 下分别剪切15 min后的黏度。

(8) 耐盐性能测试

根据某模拟海水成分在1 L蒸馏水中加入39.87 g NaCl、1.34 g KCl、5.82 g Na_2SO_4 、14.47 g $MgCl_2\cdot 6H_2O$ 、2.39 g $CaCl_2\cdot 2H_2O$ 配得母溶液,然后稀释为不同浓度的模拟海水溶液,然后采用所配制的模拟海水溶液配制质量分数为1.5%的聚合物PAAD溶液和质量分数为2%的增稠剂TP705溶液,采用流变仪测定聚合物溶液的黏度。

(9) 破胶性能测试

向质量分数为1.5%的聚合物溶液分别加入0.1%、0.2%或0.3%的破胶剂过硫酸铵,搅拌溶解后在恒定剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行破胶实验,测试破胶过程中的黏度变化。参照中国石油天然气行业标准SY/T 5107—2016《水基压裂液性能评价方法》测定破胶液的表界面张力、残渣含量和对岩心基质的伤害性。

2 结果与讨论

经测试,所合成聚合物PAAD的特性黏数 $[\eta]$ 为 560 mL/g ,然后根据Mark-Houwink方程 $[\eta]=K\bar{M}^{\alpha}$ (其中 $K=3.03\times 10^{-3}\text{ mL/g}$, $\alpha=0.8$)计算可得,PAAD的黏均相对分子质量为 383×10^4 。聚合物乳液的粒径在 $150\sim 350\text{ nm}$ 之间,粒径分布比较均匀。

2.1 红外光谱分析

图2为单体AM、AMPS、DAC和合成聚合物PAAD的红外光谱图。其中,在 3341.81 cm^{-1} 和 3192.37 cm^{-1} 处为酰胺中的 $-N-H$ 的伸缩振动吸收峰^[29]; 2922.41 cm^{-1} 和 2853.16 cm^{-1} 处为 $-CH_2$ 的反对称和对称吸收峰; 1651 cm^{-1} 为酰胺中的 $-C=O$ 伸缩振动吸收峰; 1406.92 cm^{-1} 处为酯基的伸缩振动吸收峰; 1449.73 cm^{-1} 处为DAC中的 $-CH_2-N^+(CH_3)_3$ 伸缩振动吸收峰^[30]; 1040.30 cm^{-1} 和 624.79 cm^{-1} 处为 $-SO_3H$ 伸缩振动吸收峰。聚合物PAAD的红外光谱中 1620 cm^{-1} 处的 $C=C$ 的特征吸收峰消失,说明单体AM、AMPS、DAC已经发生了聚合反应得到了目标产物。

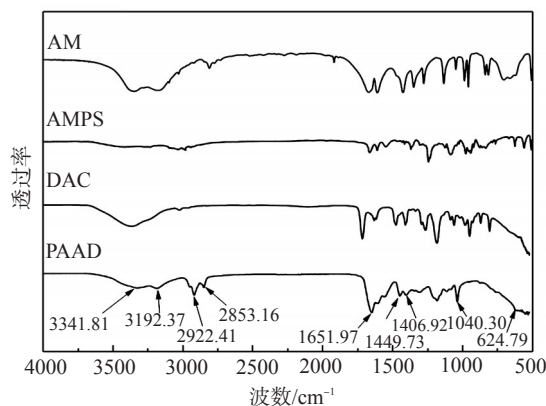


图2 AM、AMPS、DAC和PAAD的红外光谱图
Fig.2 IR spectra of AM, AMPS, DAC and PAAD

2.2 核磁共振氢谱分析

图3为聚合物PAAD的核磁共振氢谱图。其中,化学位移 $\delta_H=5\sim 7$ 的 $C=C$ 质子峰消失了, $\delta_H=2.22$ 处为聚合物主链 $-CH-CH_2-$ 中 $-CH$ 的质子峰, $\delta_H=1.00\sim 1.66$ 为聚合物主链 $-CH-CH_2-$ 中 $-CH_2$ 的质子峰。并且在 $\delta_H=3.65\sim 3.71$ 处为与磺酸基相连的 $-CH_2$ 的质子峰, $\delta_H=1.51$ 处为AMPS侧链中的 $-CH_3$ 质子峰; $\delta_H=3.23\sim 3.26$ 处为DAC中的 $-N-(CH_3)_3$ 质子峰^[31], $\delta_H=3.54、3.56$ 处为DAC中与 $-C=O$ 相连的第一个 $-CH_2-$, $\delta_H=4.08$ 处为DAC侧链中与 $-N-(CH_3)_3$ 相连的 $-CH_2$ 的质子峰。核磁共振氢谱图证明了AM、AMPS、AA和DAC单体已经发生了聚合反应。

2.3 热重分析

图4为聚合物PAAD的热重曲线。可以看出聚合物PAAD热失重主要发生在3个阶段:第1阶段发

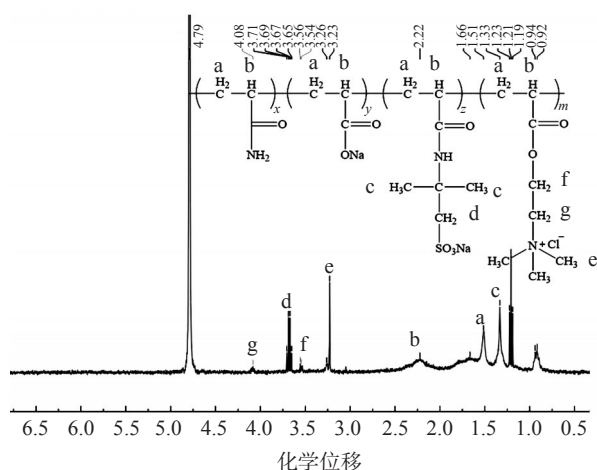


图3 聚合物PAAD的核磁共振氢谱图

Fig.3 Hydrogen NMR spectra of polymer PAAD

生在 25~200 °C, 这个阶段内聚合物质量减少了 15.28%, 主要是分子内的水分受热挥发, 聚合物分子中含有结晶水, 在升温过程中被蒸发出来, 另外亲水基团的吸水性开始下降; 第2阶段是在 200~450 °C, 聚合物PAAD的质量减少了 58.47%, 此阶段聚合物分子侧链上的亲水基团受高温影响发生了热分解, 侧链中的化学键羧基、酰胺基、磺酸基和酯基发生断裂; 第3阶段温度升到了 450 °C 以上, 聚合物质量减少了 6.49%, 聚合物分子主链受到高温影响发生断裂, 聚合物骨架大部分分解。从热重分析结果来看, 聚合物PAAD具有良好的热稳定性。

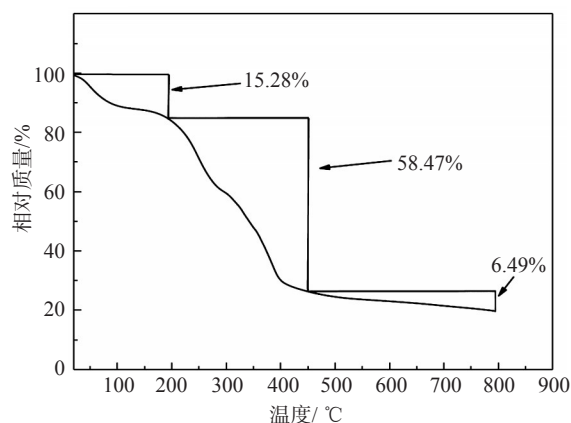


图4 聚合物PAAD的热重曲线

Fig.4 Thermogravimetric curve of polymer PAAD

2.4 聚合物的耐温性

在恒定 170 s⁻¹ 的剪切速率下, 质量分数为 1.5% 的 PAAD 聚合物溶液和 2% 的增稠剂 TP705 溶液的

黏度随温度(25~90 °C)的变化如图5所示。在温度为 90 °C、剪切速率为 170 s⁻¹ 的条件下恒定剪切 1.5 h 后, 质量分数为 2% 的增稠剂 TP705 溶液的初始黏度虽然比质量分数为 1.5% 的 PAAD 溶液的高, 但是随着温度的升高黏度持续下降, 在 90 °C 下剪切 1.5 h 后黏度降至 15 mPa·s 左右; 而质量分数为 1.5% 的聚合物 PAAD 溶液的黏度从 94.21 mPa·s 降至 51.67 mPa·s, 黏度保持率为 54.8%。这说明 PAAD 聚合物具有较好的耐温性, 可以满足石油行业标准携砂要求。

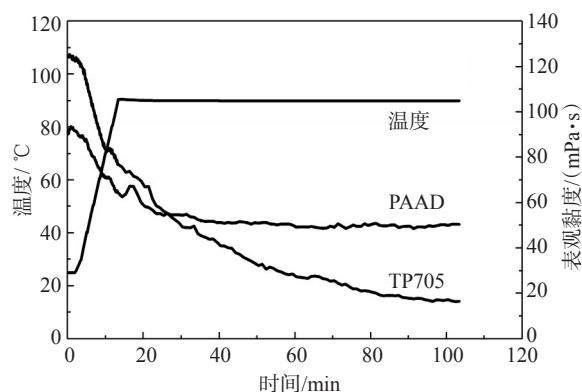


图5 聚合物PAAD和TP705溶液的耐温性能

Fig.5 Temperature resistance of polymer PAAD and TP705 solution

2.5 聚合物的耐剪切性能

在 25 °C 下, 质量分数为 1.5% 的聚合物 PAAD 溶液在剪切速率(1~1000 s⁻¹)升速和降速两个过程中的黏度变化如图6所示。在剪切速率升速过程中时, 聚合物PAAD溶液的表观黏度急剧下降, 当剪切速率增至 900 s⁻¹ 后, 聚合物分子链分子间缠绕交联被剪切破坏, 分子缠绕结构打开, 表观黏度降为 62.2 mPa·s, 黏度保留在这一值的左右, 在剪切过程中聚合物分子链结构处于剪切破坏和恢复的平衡之间; 在剪切速率降速过程中, 聚合物PAAD溶液的表观黏度逐渐增大, 慢慢恢复到最初的黏度值, 被高速剪切破坏后的聚合物分子链逐渐重新交联起来, 表现出快速恢复黏度性能。通过改变剪切速率模拟压裂液注入井筒通过射孔眼时高速剪切进入地层以及进入地层后变成低剪切的流变过程, 压裂液由高剪切区进入低剪切区时需要快速恢复黏度才能保障悬砂不沉降。

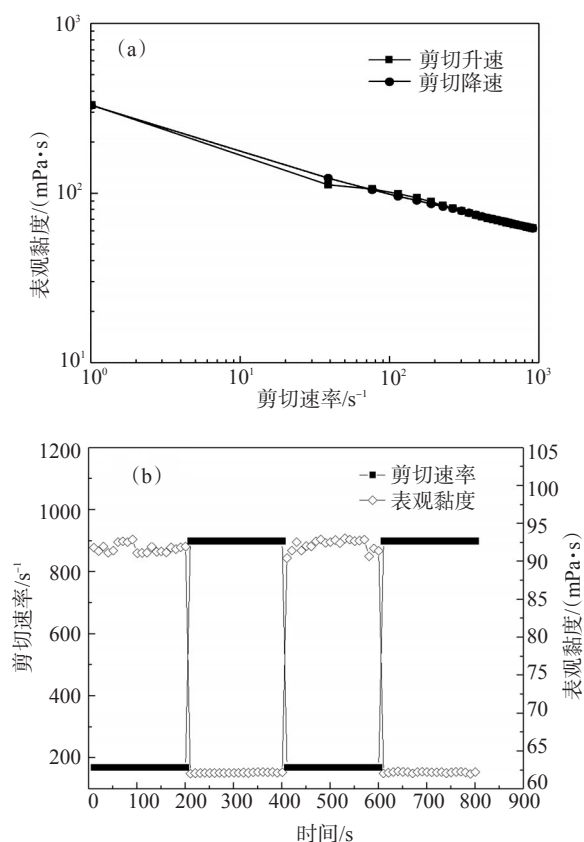


图6 剪切速率对聚合物溶液表观黏度的影响
Fig.6 Effect of shear rate on apparent viscosity

2.6 耐盐性能

盐离子对聚合物溶液有负面效果,尤其是高价的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,一般海水矿化度在30~40 g/L, Ca^{2+} 含量高达600 mg/L、 Mg^{2+} 含量高达1500 mg/L^[32],因此,本文采用了含高盐量的模拟海水配制不同矿化度聚合物溶液,测试聚合物溶液的表观黏度,以评价聚合物的抗盐性,实验结果如图7所示。质量分数为1.5%的聚合物PAAD溶液和质量分数为2%的增稠剂TP705溶液的表观黏度均随着矿化度的增加而降低。矿化度从0增至25 g/L时,黏度下降幅度比较大,这是因为随溶液中的离子强度增加,聚合物分子链发生卷曲,聚合物分子链上的电荷被屏蔽,表现为黏度下降;矿化度由25 g/L增至50 g/L时,黏度下降趋势变缓,这是因为随着溶液中离子强度的继续增加,聚合物分子链上的阳离子与高价的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 排斥作用加强,聚合物分子链间作用力增强,体系结构强度增加,减弱了部分盐离子对聚合物结构的破坏。矿化度由0增至50 g/L时,质量分数为1.5%的聚合物PAAD溶液的表观黏度从98

mPa·s降至45 mPa·s,黏度保持率为46%,表明该聚合物具有良好的抗盐性。质量分数为2%的增稠剂TP705溶液在矿化度从0增至10 g/L时,表观黏度下降幅度比PAAD溶液的大;矿化度高于10 g/L后,表观黏度比PAAD溶液的低;矿化度增至50 g/L时,表观黏度降至40 mPa·s以下,这说明所合成的聚合物PAAD的耐盐性能比增稠剂TP705的高。

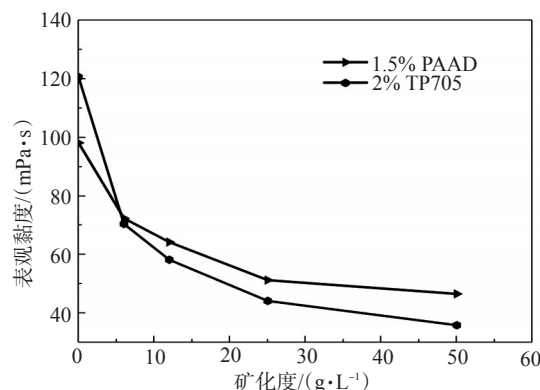


图7 不同矿化度对聚合物PAAD溶液黏度的影响
Fig.7 Influence of different salinity on viscosity of polymer PAAD solution

2.7 破胶性能

向质量分数为1.5%的聚合物溶液中加入一定量(0.1%~0.3%)的破胶剂过硫酸铵,搅拌均匀后,在90℃条件下通过流变仪测试其黏度变化,结果如图8所示。由图8可见,没有加入过硫酸铵的聚合物溶液,在90℃下恒定剪切150 min左右,其黏度保持在50 mPa·s;加入过硫酸铵后,受剪切作用后聚合物溶液的黏度开始下降且不再保持稳定,聚合物溶液黏度随着过硫酸铵用量的增加而下降,聚合物的分子结构被破坏。因为过硫酸铵具有强氧化性,

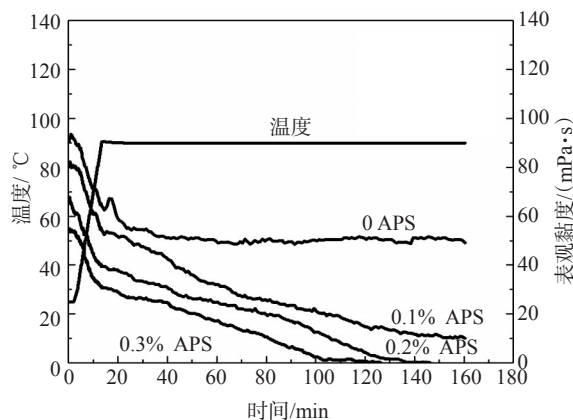


图8 聚合物溶液的破胶性能
Fig.8 Breaking properties of polymer solutions

过硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 受热后会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基^[33], 这些自由基会攻击聚合物分子链, 使高分子聚合物分解而形成低黏度的水溶液。加入 0.2% 的过硫酸铵后, 聚合物 PAAD 乳液在 140 min 内完成破胶, 黏度降至 5 mPa·s。随过硫酸铵加量的增大, 破胶时间缩短。加入 0.2% APS 所形成破胶液的表面张力为 30 mN/m; 破胶液与煤油间的界面张力为 1.9 mN/m; 残渣含量为 220 mg/L。该破胶液对岩心基质的伤害性为 9%。

3 结论

在聚丙烯酰胺分子链中引入阴离子单体和阳离子单体合成的两性聚丙烯酰胺乳液稠化剂 PAAD, 黏均相对分子质量为 3.83×10^6 。

质量分数为 1.5% 的 PAAD 溶液在温度为 90 °C、剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下黏度为 51.67 mPa·s, 比质量分数为 2% 的增稠剂 TP705 溶液的耐温性优异, 在高速剪切后聚合物溶液的黏度可快速恢复, 可以满足携砂要求; 聚合物 PAAD 表现出了良好的耐盐性, 在矿化度为 50 g/L 的模拟海水中质量分数为 1.5% 的 PAAD 溶液黏度为 45 mPa·s, 而增稠剂 TP705 的黏度在 40 mPa·s 以下, PAAD 的耐盐性更强; 加入 0.2% 氧化破胶剂过硫酸铵后压裂液可在 3 h 内破胶, 破胶液的表面张力为 30 mN/m, 与煤油间的界面张力为 1.9 mN/m, 残渣含量为 220 mg/L, 对岩心基质伤害性为 9%, 可满足压裂液施工要求。

参考文献:

- [1] EDMONYI-OTU L C, DOSUMU A I, YUSUF N. Effect of oil on the performance of biopolymers as drag reducers in fresh water flow[J]. Heliyon, 2021, 7(3): e06535.
- [2] CHENG B Y, LI J J, LI J Q, et al. Pore-scale formation damage caused by fracturing fluids in low-permeability sandy conglomerate reservoirs [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109301.
- [3] ZHANG Z Y, MAO J C, YANG B, et al. Experimental evaluation of a novel modification of anionic guar gum with maleic anhydride for fracturing fluid [J]. Rheologica Acta, 2019, 58 (3): 173–181.
- [4] XU S L, CUI M K, CHEN R J, et al. Design of facile technology for the efficient removal of hydroxypropyl guar gum from fracturing fluid[J]. PloS one, 2021, 16(3): e0247948.
- [5] FAN H M, GONG Z, WEI Z Y, et al. Understanding the temperature-resistance performance of a borate cross-linked hydroxypropyl guar gum fracturing fluid based on a facile evaluation method [J]. RSC advances, 2017, 7 (84): 53290–53300.
- [6] CAO X Q, SHI Y W, LI W Z, et al. Comparative studies on hydraulic fracturing fluids for high-temperature and high-salt oil reservoirs: synthetic polymer versus guar gum [J]. ACS Omega, 2021, 6(39): 25421–25429.
- [7] TANG S F, ZHENG Y H, YANG W P, et al. Experimental study of sulfonate gemini surfactants as thickeners for clean fracturing fluids[J]. Energies, 2018, 11(11): 3182.
- [8] YANG X J, MAO J C, ZHANG H, et al. Reutilization of thickener from fracturing flowback fluid based on Gemini cationic surfactant [J]. Fuel, 2019, 235: 670–676.
- [9] ZHAO J Z, FAN J M, MAO J C, et al. High performance clean fracturing fluid using a new tri-cationic surfactant [J]. Polymers, 2018, 10(5): 535.
- [10] JING X W, FU Z Y, LIU Y Q. Effect of anionic surfactant on the properties of nonionic hydrophobically associating polymer based slick water [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2021, 44(2): 342–348.
- [11] MING H, LU Y J, QIU X H, et al. Development and field application of a novel cellulose fracturing fluid [C]//SPE Asia Pacific Hydraulic Fracturing Conference. Beijing, China, August 24–26, 2016.
- [12] YANG Z W, XU Y, WANG X, et al. Study and application of novel cellulose fracturing fluid in Ordos Basin [C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2018, 170(2): 022145.
- [13] BARBATI A C, DESROCHES J, ROBISSON A, et al. Complex fluids and hydraulic fracturing [J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2016, 7: 415–453.
- [14] ALMUBARAK T, NG J H, NASR-EL-DIN H A, et al. Dual-polymer hydraulic-fracturing fluids: A synergy between polysaccharides and polyacrylamides [J]. SPE Journal, 2019, 24 (6): 2635–2652.
- [15] DU Y Z, ZHU Y W, JI Y F, et al. Effect of salt-resistant monomers on viscosity of modified polymers based on the hydrolyzed poly-acrylamide (HPAM): A molecular dynamics study [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 325: 115161.
- [16] WANG J, ZHOU F J, BAI H, et al. A Comprehensive method to evaluate the viscous slickwater as fracturing fluids for hydraulic fracturing applications [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 193: 107359.
- [17] 蒋其辉, 杨向同, 于筱溪, 等. 国内外滑溜水减阻剂研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2022, 39(2): 76–83.
- JIANG Q H, YANG X T, YU X X, et al. Research progress of drag reducing agents for slippery water at home and abroad [J]. Chemical Industry and Engineering, 2022, 39(2): 76–83.

- [18] 刘阳阳, 黄文章, 吴珂颖, 等. 耐温抗盐型丙烯酸酰胺类聚合物的研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(3): 99-103.
LIU Y Y, HUANG W Z, WU K Y, et al. Research progress of temperature and salt resistant acrylamide polymers [J]. Oil & Gas Chemical Industry, 2015, 44(3): 99-103.
- [19] AFOLABI R O. Effect of surfactant and hydrophobe content on the rheology of poly (acrylamide-co-*N*-dodecylacrylamide) for potential enhanced oil recovery application[J]. American Journal of Polymer Science, 2015, 5(2): 41-46.
- [20] DU J, LIU J M, ZHAO L Q, et al. Water-soluble polymers for high-temperature resistant hydraulic fracturing: A review [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 104: 104673.
- [21] 周亚峰, 杨江, 马诚, 等. 压裂用耐温乳液稠化剂的制备及性能[J]. 化工进展, 2022, 42(5): 2647-2654.
ZHOU Y F, YANG J, MA C, et al. Preparation and properties of temperature resistant emulsion thickener for fracturing [J]. Chemical Industry Progress, 2022, 42(5): 2647-2654.
- [22] FU X Q, ZHANG Y J, JIA X, et al. Research progress on typical quaternary ammonium salt polymers [J]. Molecules, 2022, 27(4): 1267.
- [23] CAO J, TAN Y B, CHE Y J, 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.
- [24] 蒙文媛, 李丽华, 吴限, 等. 新型疏水改性阳离子聚丙烯酰胺的制备及表征[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2021, 41(3): 43-47.
MENG W Y, LI L H, WU X, et al. Preparation and characterization of novel hydrophobic modified cationic polyacrylamide [J]. Journal of Liaoning Shihua University, 2021, 41(3): 43-47.
- [25] WANG W, ZHANG Y Y, LIU W G. Bioinspired fabrication of high strength hydrogels from non-covalent interactions [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 71: 1-25.
- [26] FAN M L, WANG L, LI J, et al. Preparation of supramolecular viscoelastic polymers with shear, temperature, and salt resistance/sensitivity by amphiphilic functional monomer modification[J]. Polymer Testing, 2022, 116: 107799.
- [27] MA Y X, ZHU Z, GUO J C, et al. A high salt tolerance and low adsorption drag reducer based on non-covalent enhancement [J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(6): 1333-1341.
- [28] 兰昌文, 刘通义, 唐文越, 等. 一种压裂用水溶性减阻剂的研究[J]. 石油化工应用, 2016, 35(2): 119-122.
LAN C W, LIU T Y, TANG W Y, et al. Research on a water-soluble drag reducer for fracturing [J]. Petrochemical Applications, 2016, 35(2): 119-122.
- [29] MA J Y, SHI J, DING H C, et al. Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 20-29.
- [30] YANG K, CHEN J, YAO C. Cationic polyacrylamide emulsion with ultra-high concentration as a flocculant for paper mill wastewater treatment [J]. BioResources, 2020, 15(2): 3173-3189.
- [31] NGUYEN T H, NGUYEN N T, NGUYEN T T P, et al. Optimizing the conditions of cationic polyacrylamide inverse emulsion synthesis reaction to obtain high-molecular-weight polymers [J]. Polymers, 2022, 14(14): 2866.
- [32] 陈磊, 鲍文辉, 郭布民, 等. 耐高温海水基压裂液稠化剂性能评价[J]. 油田化学, 2020, 37(1): 17-21.
CHEN L, BAO W H, GUO B M, et al. Performance evaluation of thickener for high temperature seawater based fracturing fluid [J]. Oilfield Chemistry, 2020, 37(1): 17-21.
- [33] 吴磊. 水基压裂液低温破胶机理与发展应用[J]. 精细石油化工进展, 2018, 19(3): 13-15.
WU L. Mechanism and development of low-temperature rubber breaking of water-based fracturing fluid [J]. Progress in Fine Petrochemical Industry, 2018, 19(3): 13-15.

Preparation and Properties of Temperature and Salt Resistant Amphoteric Polyacrylamide Thickener

ZHOU Yafeng, YANG Jiang, LIU Hailing, MA Cheng

(College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun, Liaoning 113001, P R of China)

Abstract: In order to improve the temperature and salt resistance of the fracture fluid thickener, Oil in water emulsion PAAD with temperature and salt resistance was synthesized using acrylamide (AM), acrylic acid (AA), anionic monomer 2-acrylamide-2-methylpropyl sulfonic acid (AMPS) and cationic monomer acryloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DAC) as monomers. The mass ratio of monomer AM, AA, AMPS, DAC was 9:1:3:1.5, and monomers with mass fraction of 30% was dissolved in water as aqueous phase. Emulsifier Span-80 and Tween-80 with mass ratio of 9:1 and mass fraction of 10% was dissolved in oil as the oil phase, and the oil/water ratio was 1:2.5. The viscosity average molecular weight of PAAD was 383×10^4 g/mol. The structure of PAAD was characterized by infrared spectroscopy and H-NMR spectroscopy. The properties of the temperature resistance, salt

(下转第60页。to be continued on p.60)

High Temperature Resistant Foam Resin Sand Consolidation Technology with Uniform and Low Damage

KUANG Shaohua, LYU Min, SUN Zhengyu, HU Yi

(Drilling and Production Technology Research Institute, Liaohe Oilfield, CNPC, Panjin, Liaoning 124010, P R of China)

Abstract: In order to solve the problems of poor temperature resistance of conventional foam resin system, great damage to chemical sand solidification reservoir and short validity period in loose sandstone heavy oil reservoir of Liaohe oilfield, nano-modified resin base liquid was prepared by using epoxy resin, phenolic resin, hydrophobic nano-SiO₂ and silane coupling agent as raw materials, and then adding curing agent, emulsifier, foaming agent, foaming stabilizer and other additives to prepare foam resin sand solidification system. The consolidation temperature, sand strength, permeability, temperature resistance and heterogeneous multilayer injection performance of the system were evaluated. A matching foam generator was developed, and then a high temperature resistant foam resin sand consolidation technology with uniform and low damage was formed. Finally, it was applied in Liaohe oilfield. The results showed that the optimum formula of the foam resin sand consolidation system was obtained as follows: 20%—30% resin base solution, 8%—12% phenolic amine curing agent, 0.3% emulsifier OP-10, 0.5% foaming agent organic silicon surfactant, 0.1% solid foam stabilizer nano-SiO₂, 0.1% polymer foam stabilizer polyethylene glycol, 57%—71% water. The foaming volume of the system was increased by 6 times, meanwhile the half-life was greater than 20 min. It could be cured above 35 °C, and the temperature resistance after curing could reach 280 °C, which had the characteristics of low temperature curing and high temperature resistance. The compressive strength of the foam resin solidified core at different temperature was more than 5 MPa, and the sand consolidation strength was high, which could meet the requirements of unconsolidated sandstone. The sand permeability of the consolidated core prepared with 0.25—0.42 mm quartz sand was 4.8 μm², which was better than that of conventional resin sand consolidation agent (1.9 μm²). It could prevent the penetration of highly permeable layer, improve the injection profile of sand consolidation agent, and achieve uniform sand consolidation. Good sand control results were obtained in the field test, which verified that the technology could achieve uniform sand consolidation and low damage characteristic. Using the fluid characteristics of foam resin to achieve uniform sand consolidation in heterogeneous multiple reservoirs, the purpose of improving the effect of chemical sand consolidation and the validity of sand control was achieved.

Keywords: chemical sand consolidation; foam resin; low temperature consolidation; high temperature resistance; uniform sand consolidation; foam generator; Liaohe oilfield

(上接第25页。continued from p. 25)

resistance, shear resistance and gel-breaking were investigated. The viscosity of PAAD solution with mass fraction of 1.5% maintained at 51.7 mPa·s after sheared for 1.5 hours at the temperature of 90 °C, exhibiting good temperature resistance and shear resistance. The viscosity of the PAAD solution could quickly restore when the shear rate entered the low shear region after high shear, which could ensure that the suspended sand does not settle. In the simulated seawater with salinity of 50 g/L, the viscosity of PAAD solution with mass fraction of 1.5% was 45 mPa·s, indicating that PAAD had good salt resistance. At the temperature of 90 °C, the fluid could be broken within 3 hours at dosage of 0.2% breaker. The surface tension and oil-water interfacial tension of broken fluid was 30 and 1.9 mN/m, respectively. The insoluble residue was 220 mg/L, and the formation damage was 9%. These properties met the requirements the standard in the petroleum industry.

Keywords: amphoteric polymer; temperature and salt resistance; fracturing fluid; gel-breaking property