

## 新型超分子压裂液的流变性能研究及应用

贾帅<sup>1</sup>, 崔伟香<sup>2</sup>, 杨江<sup>1,2\*</sup>, 姬思雪<sup>1</sup>, 管保山<sup>2</sup>, 卢拥军<sup>2</sup>, 秦文龙<sup>1</sup>

(1. 西安石油大学 石油工程学院, 陕西 西安 710065;

2. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

**摘要:** 由于常规清洁压裂液中表面活性剂加量大、成本高且耐温性能差, 难以大范围推广应用。根据超分子化学原理, 利用疏水聚合物与新型表面活性剂研发了一种新型超分子结构的清洁压裂液, 该压裂液中粘弹性表面活性剂用量少、成本低、耐温性能提高。对新型超分子压裂液配方进行优化, 确定新型超分子压裂液由质量分数为0.2%的疏水聚合物PX-A和0.5%粘弹性表面活性剂J201构成。对超分子形成机理进行分析发现, 表面活性剂与聚合物疏水基团形成混合胶束, 随着胶束的增多, 胶束结构更加密集, 强度增加, 相互之间发生缠结、架桥等形成密集三维网状结构, 宏观上表现为溶液粘度快速上升。新型超分子压裂液的性能评价结果表明, 其耐温、耐剪切性能良好, 可以耐130℃高温, 储能模量整体高于耗能模量, 粘弹性好, 携砂性能良好, 摩阻低, 无残渣, 伤害小, 且组成简单, 配液方便。矿场试验结果表明, 采用新型超分子压裂液压裂施工后, 苏东38-64C4井测试产气量为 $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 是采用胍胶压裂液邻井产量的2倍, 可节约成本25%, 并在长庆油区应用4口井, 效果均较好。

**关键词:** 疏水聚合物 表面活性剂 超分子 清洁压裂液 粘弹性

中图分类号: TE357.12

文献标识码: A

文章编号: 1009-9603(2016)05-0083-05

## Research on rheological properties of a new supramolecular fracturing fluid and its application

Jia Shuai<sup>1</sup>, Cui Weixiang<sup>2</sup>, Yang Jiang<sup>1,2\*</sup>, Ji Sixue<sup>1</sup>, Guan Baoshan<sup>2</sup>, Lu Yongjun<sup>2</sup>, Qin Wenlong<sup>1</sup>

(1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an City, Shaanxi Province, 710065, China; 2. Langfang Branch, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Langfang City, Hebei Province, 065007, China)

**Abstract:** The traditional cleaning fracturing fluid, with high surfactant content, high cost and poor heat resistance, is hard to be applied widely. A novel cleaning fracturing fluid with supramolecular structure was developed with hydrophobic polymers and new surfactant by the principle of supramolecular chemistry. The new supramolecular fracturing fluid has less viscoelastic surfactant, low cost and improved heat resistance. Its formula was optimized. Its composition is 0.2% hydrophobic polymer PX-A and 0.5% viscoelastic surfactant J201. The formation mechanism of the supramolecular structure was analyzed. It is found that the surfactant and hydrophobic polymer group are mixed to form micelles. With increasing of the micelles, the micelles have more dense structure, increased strength and tangle with each other forming a bridge, which result in the formation of three-dimensional network structure and the rapid increase of solution viscosity. The performance evaluation results show that the new supramolecular fracturing fluid has good temperature and shear resistance. It can be resistant to 130℃ high temperature, and its storage modulus is higher than its loss modulus in general. It also has good viscoelasticity, low friction, good sand-carrying capacity, no residue and low damage. Its composition is simple, so it is easy to be prepared. Field test results show that the tested gas production of Well Sudong38-64C4 is  $10 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$  after using the

收稿日期: 2016-06-03。

作者简介: 贾帅(1990—), 男, 河南泌阳人, 在读硕士研究生, 从事油气田开发、增产技术与提高采收率、油田化学方面的研究。联系电话: 15691839867, E-mail: jiashuaipet@163.com。

\*通讯作者: 杨江(1964—), 男, 黑龙江大庆人, 教授, 博士, 西安石油大学特聘教授。联系电话: (029)88382938, E-mail: jyang98@126.com。  
基金项目: 国家自然科学基金项目“粘弹性表面活性剂用于油气增产压裂液的应用基础研究”(51174163)和“热电纳米材料与高分子材料对清洁压裂液的协同增效机理研究”(51304159), 陕西省自然科学基金项目“智能型纳米复合清洁压裂液的耐高温抗滤失机理研究”(2014JM7251), 陕西省统筹科技创新项目“清洁压裂液体系的研究及应用”(2016KTZDGY09-06-01)。

novel supramolecular fracturing fluid, which is 2 times than that of the adjacent wells fractured by guar gum fracturing fluid. The cost is saved by 25%. It has been applied in 4 wells of Changqing oilfield, and the effect is good.

**Key words:** hydrophobic polymers; surfactant; supramolecular; cleaning fracturing fluid; viscoelasticity

低渗透致密油气及页岩气的开发均须进行大规模压裂才能形成工业产能,从而实现高效开发<sup>[1-3]</sup>。常规胍胶压裂液一直是压裂液的主体,在油田应用广泛。但胍胶压裂液残渣多,压裂施工后破胶返排不彻底,残渣会滞留在裂缝中导致导流能力下降<sup>[4-5]</sup>。胍胶压裂液对地层的伤害通常在30%左右<sup>[6-7]</sup>。粘弹性表面活性剂压裂液由小分子组成,无残渣,对地层伤害小,因此被称为清洁压裂液。清洁压裂液性能优越,携砂能力强,配制方便,剪切变稀摩阻低,施工方便,遇油和地层水能够自动破胶<sup>[8-9]</sup>。但是由于清洁压裂液中表面活性剂含量高,导致清洁压裂液价格较高,难以大规模推广应用。

近年来,胍胶价格连续上涨,研发替代胍胶的新型低伤害、低成本清洁压裂液非常必要。超分子通常是指由2种或2种以上分子依靠分子间相互作用结合在一起,组成复杂的、有组织的聚集体,并保持一定的完整性,且具有明确的微观结构和宏观特性。聚合物与表面活性剂分子在非共价键(如氢键、静电、疏水亲脂作用、范德华力)等弱力作用下可自发地构筑具有特殊结构和形状的稳定超分子集合体,疏水聚合物与蠕虫状胶束具有协同增效效应。目前该方面的研究多应用在聚合物与表面活性剂协同驱油提高采收率方面,在压裂液方面的应用较少。为此,根据超分子化学原理,利用疏水聚合物与蠕虫状胶束具有协同增效效应,研发由疏水聚合物与表面活性剂构成的新型超分子压裂液,以提高粘弹性表面活性剂压裂液的耐温、耐剪切、抗滤失性能,从而降低表面活性剂用量和压裂液成本。

## 1 实验器材与方法

### 1.1 实验器材

实验仪器主要包括QBZY-1全自动表面张力仪和Anton PaarPhysica MCR302流变仪。

实验试剂主要包括:北京奥凯石星科技有限公司生产的阴离子疏水聚合物PX-A,自行研制的、由离子型表面活性剂复配而成的粘弹性表面活性剂J201。

### 1.2 实验方法

耐温性能评价 依据SY/T 5107—2005检测超

分子压裂液的耐温性,升温全程采用 $100\text{ s}^{-1}$ 恒速剪切。

动态粘弹性 采用MCR302流变仪,选定椎板测试系统,振荡测量模式,测定压裂液储能模量( $G'$ )和耗能模量( $G''$ ),首先在 $0.1\text{ Hz}$ 下进行应力扫描,确定线性粘弹区;然后在线性粘弹区内选定应力,在频率为 $0.1\sim 100\text{ rad/s}$ 进行扫描,确定 $G'$ 和 $G''$ 与振荡频率的关系。没有特别说明时实验温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 压裂液组分优化

由不同质量分数的PX-A溶液在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下的流变曲线(图1)可以看出,低剪切速率时其粘度变化不大,出现平台值,该平台值可以认为是PX-A溶液的零剪切粘度。PX-A溶液的零剪切粘度随质量分数的变化曲线(图2)显示,随着PX-A溶液质量分数的增大,溶液的零剪切粘度逐渐增大。当PX-A溶液的质量分数小于 $0.3\%$ 时,溶液的零剪切粘度上升缓慢;当其质量分数大于 $0.3\%$ 后,零剪切粘度快速上

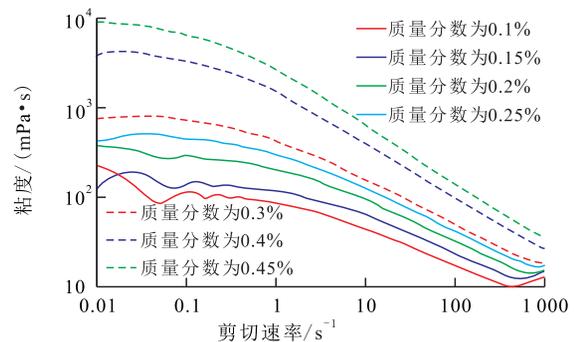


图1 不同质量分数的PX-A溶液粘度与剪切速率的关系  
Fig.1 Variation of viscosity of different concentrations of PX-A solution with shear rate

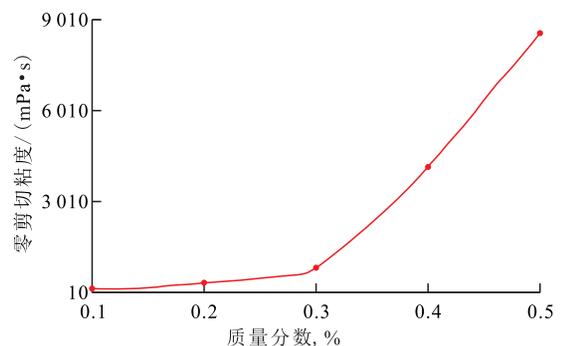


图2 PX-A溶液不同质量分数时的零剪切粘度

Fig.2 Zero shear viscosity of different concentrations of PX-A solution

升。在较低质量分数的PX-A溶液中,聚合物溶胀形成的胶束较少,分布比较分散;当其质量分数达到临界缔合浓度后,胶束之间相互交叠缠绕,粘度快速上升。考虑到成本及满足压裂液基液的粘度需要,将PX-A溶液质量分数确定为0.2%。

由图3可以看出:当表面活性剂J201溶液的质量分数小于1.0%时,随着质量分数的增大,零剪切粘度缓慢增大;当其质量分数为1.0%~1.5%时,零剪切粘度快速增大;当其质量分数为1.5%时达到相对高值;当其质量分数由1.5%增至2.0%时,零剪切粘度下降;当其质量分数高于2.0%后,零剪切粘度又快速上升。总体来看,表面活性剂溶液质量分数大于1.0%后,溶液粘度才会有较大提高。

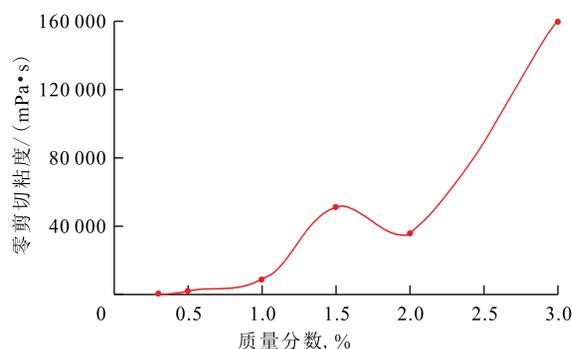


图3 表面活性剂J201溶液不同质量分数时的零剪切粘度

Fig.3 Zero shear viscosity of different concentrations of surfactant J201

在质量分数为0.2%的PX-A基液中加入不同质量分数的表面活性剂J201,粘度测定结果(图4)表明,复配体系粘度随着表面活性剂J201溶液质量分数的增大总体呈增大趋势。当J201溶液质量分数小于1.0%时,体系粘度增幅较大;当J201溶液质量分数大于1.0%时,体系粘度增幅变缓。因此将聚合物与表面活性剂超分子体系中J201溶液的质量分数定在1.0%以下。粘度测定结果说明体系粘度随着表面活性剂质量分数的增加而上升,表面活性剂

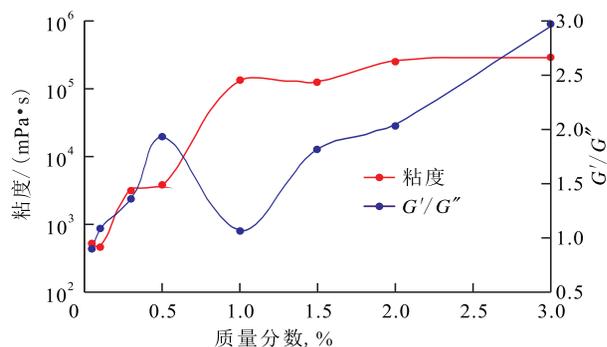


图4 0.2%PX-A基液与不同质量分数J201复配后粘度和G'/G''值

Fig.4 Viscosity and G'/G'' value of combined 0.2%PX-A and different concentrations of J201

加量浓度范围很广,在现场施工加量难以精确的情况下不会对溶液粘度造成太大影响,有利于现场施工配制。

分析复配体系的粘弹性测试数据(图4)可以看出:当J201溶液的质量分数小于0.5%时,G'/G''值随其质量分数的增大迅速增大;当J201溶液的质量分数为0.5%时,G'/G''值达到相对高值;当J201溶液的质量分数为0.5%~1.0%时,G'/G''值降低;当J201溶液的质量分数大于1.0%后,G'/G''值再次快速增大。储能模量高则材料弹性和携砂性能好,有利于高砂比、造宽缝,提高裂缝导流能力,从而提高产量;耗能模量低则摩阻低,便于现场施工。

综上所述,确定新型超分子压裂液由质量分数为0.2%的聚合物PX-A与0.5%表面活性剂J201构成。

### 3 缔合超分子形成机理

聚合物分子通过疏水基团间的疏水作用形成疏水微区,聚合物的亲水链环绕疏水微区,形成高度卷曲的构象<sup>[10]</sup>。加入表面活性剂后,表面活性剂通过疏水缔合作用进入聚合物分子内的疏水微区,其中表面活性剂亲水基位于疏水微区与水接触的部位,疏水链在疏水微区内,从而促使疏水微区膨胀。同时表面活性剂的亲水基可以代替聚合物的亲水链保护疏水微区使之不与水接触,从而使聚合物分子链从卷曲向伸展变化,导致溶液粘度上升。表面活性剂J201本身带有电荷,在聚合物疏水微区的缔合会增加聚合物分子链上所带负电荷,负电荷的排斥作用同样会使聚合物链变得伸展,促使溶液粘度增大。随着表面活性剂加量的增加,当溶液中有足够多的J201时,其会与聚合物疏水基团形成混合胶束;随着胶束的增多,胶束结构更加密集,强度增大,相互之间发生缠结、架桥等形成密集三维网状结构,宏观上表现为溶液粘度快速上升。

### 4 性能评价

**耐温性能** 耐温性能实验结果(图5)表明:当温度为30~50℃时,新型超分子压裂液的粘度随着温度的升高而快速增大;在50~90℃时粘度基本稳定在200 mPa·s左右;当温度高于90℃时,粘度开始快速下降,但在130℃时粘度仍可达54.5 mPa·s。新型超分子压裂液以疏水聚合物为稠化剂,利用疏水缔合作用形成超分子结构,疏水缔合作用形成超分子是个“熵驱动”过程,温度升高促使疏水缔合作

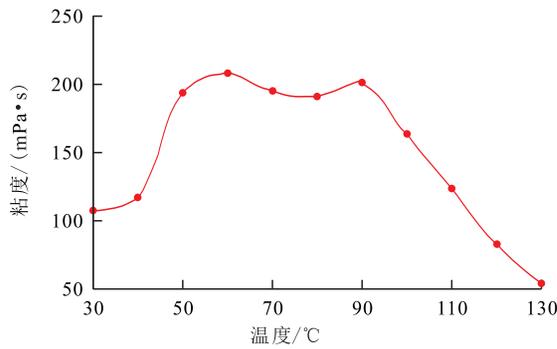


图5 新型超分子压裂液粘温曲线

Fig.5 Viscosity versus temperature curve for new supramolecular fracturing fluid

用加强,同时温度升高会使分子和基团运动增强,促使胶束的扰动缠结,从而使溶液粘度增大。在一定温度范围内两者的相互作用持平,因此压裂液粘度保持不变;温度过高时,分子热运动过于强烈,不利于缔合作用形成超分子,溶液粘度逐渐降低。新型超分子压裂液相比传统的粘弹性压裂液耐高温性能好,同时表面活性剂加量减少,使压裂液成本降低。由于新型超分子压裂液具有良好的耐高温性能,可以在深井及高温井应用。

**粘弹性** 粘弹性测定结果(图6)表明,新型超分子压裂液储能模量整体高于耗能模量,说明其弹性很好,携砂能力强,摩阻低,属于高弹低粘、性能优越的压裂液。

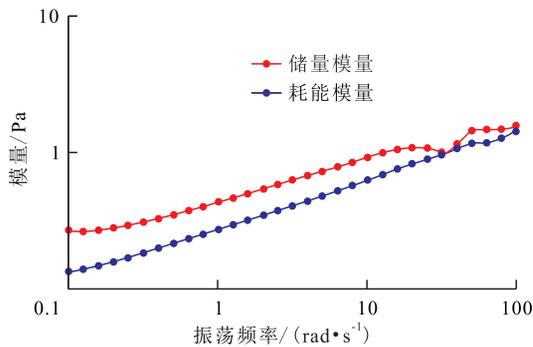


图6 新型超分子压裂液粘弹性特征曲线

Fig.6 Viscoelastic characteristic curve of novel supramolecular fracturing fluid

**剪切性能** 新型超分子压裂液低剪切速率下粘度较高,高剪切速率下粘度降低,与常规粘弹性压裂液类似具有剪切变稀的性能。射孔孔眼处剪切速率高,液体粘度的降低便于流动,有利于减小摩阻方便现场施工。压裂液的剪切稳定性测试结果(图7)表明,在温度为90 °C、剪切速率为100 s<sup>-1</sup>的条件下,剪切2 h,粘度基本保持在195 mPa·s,说明其耐剪切性能良好。新型超分子压裂液是通过非共价键物理交联的,过程是可逆的,当剪切速率增

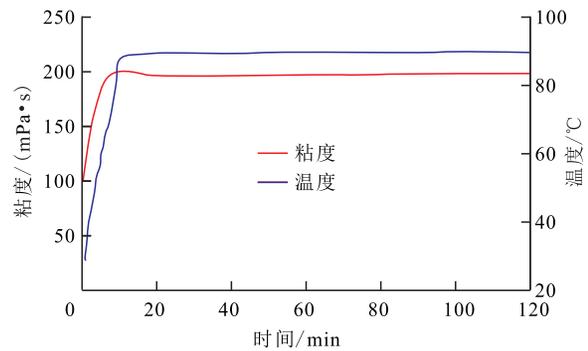


图7 新型超分子压裂液粘度随剪切时间的变化

Fig.7 Viscosity of novel supramolecular fracturing fluid versus shear time

大时,胶束聚集缠结减弱,粘度下降;当剪切速率降低时,粘度就会恢复,剪切速率变化不会使其组成分子结构破坏。在一定的剪切速率下,压裂液不随剪切时间增加而解体破坏,故其剪切稳定性较好。

**悬砂性能** 在80 °C下,用20/40目的中密度陶粒按照不同比例加入配好的压裂液中,混合均匀后放入量筒中观察沉降速度,测定压裂液静态悬砂性能。实验结果表明:新型超分子清洁压裂液和硼交联胍胶压裂液中陶粒沉降50%时的时间分别为40和15 min,完全沉降时间分别为110和20 min,说明前者比后者沉降速度慢,悬砂性能好。这是由于蠕虫状胶束与疏水聚合物PX-A通过缔合作用形成了超分子网状结构,其具有良好的弹性。

**破胶性能与残渣分析** 向新型超分子压裂液中加入不同比例的柴油或破胶剂,混合均匀后放置在80 °C恒温箱中,测试其破胶性能和破胶液的表面张力。测试结果(表1)表明,在地层温度(80 °C)下,新型超分子压裂液能够快速破胶,破胶液粘度小于5 mPa·s,表面张力低,有利于压裂液返排。在有烃类物质时无须额外添加破胶剂即可快速破胶。新型超分子压裂液和常规粘弹性压裂液具有类似性能,遇到烃类物质时,烃类增溶作用会破坏疏水聚合物与蠕虫状胶束的缔合作用,导致超分子结构解体,胶束与聚合物不再缠结,同时蠕虫状胶束断裂解散转化为球状胶束,溶液粘度迅速降低。对于没有烃类物质和地层水的干气层,可以通过加入破胶剂来实现破胶。新型超分子压裂液完全破胶后的

表1 新型超分子压裂液破胶测试结果

Table1 Gel breaking test results of novel supramolecular fracturing fluid

破胶剂	加量, %	破胶时间/ min	粘度/ (mPa·s)	表面张力/ (mN·m <sup>-1</sup> )
柴油	10	46	4	27.2
氧化类破胶剂	0.3	35	3	26.5

破胶液通过离心分离,底部没有固体残渣。

性价比 新型超分子压裂液以疏水聚合物为基液,通过加入表面活性剂形成超分子提高其粘度,聚合物用量低,同时表面活性剂加量大大减少,且无需其他添加剂,从而降低了压裂液成本。核算可知,新型超分子压裂液成本低于胍胶压裂液,而性能优于传统胍胶压裂液,属于清洁压裂液。新型超分子压裂液对储层伤害小,经济性和应用效果比传统胍胶压裂液更具优势。

## 5 现场应用

苏东38-64C4井为苏里格气田新钻开发井,地层温度为90℃,压力为28MPa,压裂改造层段分别为山<sup>2</sup>和盒8<sub>上</sub><sup>2</sup>,其中山<sup>2</sup>埋深为3136~3138m,厚度为3m,孔隙度为14.92%,渗透率为 $2.352 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;盒8<sub>上</sub><sup>2</sup>埋深为3043~3046m,厚度为3m,孔隙度为10.70%,渗透率为 $0.799 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。于2015年8月采用新型超分子压裂液进行滑套分层压裂,施工排量为2.8m<sup>3</sup>/min,破裂压力为44.6MPa,施工压力为34~38MPa,平均砂比为24.45%,最高砂比为32%。施工后,测试产气量为 $10 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ,是采用胍胶压裂液邻井产量的2倍,摩阻降低25%;返排率为85%,返排液表面张力为30mN/m,节约成本25%。

新型超分子压裂液目前已经在长庆油区现场应用4口井,均取得较好效果。现场应用效果证实,新型超分子压裂液组成简单,现场配液方便,携砂性能好,摩阻低便于施工,破胶彻底,伤害小,返排率高,成本低,经济效益好。

## 6 结论

利用超分子化学原理,研发了新型超分子清洁压裂液,该压裂液由质量分数为0.25%疏水聚合物PX-A和0.5%表面活性剂J201组成。新型超分子清洁压裂液耐温、耐剪切性能良好,可以在130℃高温井中应用;并且具有很好的弹性和较低的粘度,携砂性能好,破胶彻底无残渣,对储层伤害小。现场应用效果证实,新型超分子压裂液性能优良,成分简单,无需其他添加剂,便于现场施工配制,具有很好的经济和应用前景。

### 参考文献:

[1] 张贵才,申金伟,张旋,等.新型压裂液对阜东斜坡区头屯河地层伤害研究[J].特种油气藏,2014,21(3):124-127.

- Zhang Guicai, Shen Jinwei, Zhang Xuan, et al. Study on damage by new fracturing fluid to Toutunhe formation in Fudong slope area[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(3): 124-127.
- [2] 陈明贵,周智,杨光,等.两亲聚合物对非均质稠油藏化学驱的适用性研究[J].油气地质与采收率,2015,22(6):116-120. Chen Minggui, Zhou Zhi, Yang Guang, et al. Research on feasibility of amphiphilic polymer for chemical flooding in heterogeneous heavy oil reservoir[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(6): 116-120.
- [3] 王志刚.涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J].石油与天然气地质,2015,36(1):1-6. Wang Zhigang. Breakthrough of Fuling shale gas exploration and development and its inspiration[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(1): 1-6.
- [4] 温庆志,李杨,徐希,等.水力压裂单缝中常用压裂液携砂性能评价[J].油气地质与采收率,2015,22(4):123-126. Wen Qingzhi, Li Yang, Xu Xi, et al. Evaluation on sand carrying capacity of commonly used fracturing fluid in the single fracture by hydraulic fracturing[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(4): 123-126.
- [5] 曹绪龙,刘坤,韩玉贵,等.耐温抗盐缔合聚合物的合成及性能评价[J].油气地质与采收率,2014,21(2):10-14. Cao Xulong, Liu Kun, Han Yugui, et al. Synthesis and properties of heat-tolerance and salt-resistance hydrophobically associating water-soluble polymer[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(2): 10-14.
- [6] 赵琳,王增林,吴雄军,等.表面活性剂对超低渗透油藏渗流特征的影响[J].油气地质与采收率,2014,21(6):72-75. Zhao Lin, Wang Zenglin, Wu Xiongjun, et al. Effect of surfactant on seepage characteristics of ultra-low permeability reservoir[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(6): 72-75.
- [7] 王满学,何静,王永炜,等.多功能清洁压裂液F-VES性能评价[J].钻井液与完井液,2012,29(4):72-74. Wang Manxue, He Jing, Wang Yongwei, et al. Performance evaluation on multifunction clean fracturing fluid F-VES[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2012, 29(4): 72-74.
- [8] 盛湘,陈祥,章新文,等.中国陆相页岩油开发前景与挑战[J].石油实验地质,2015,37(3):267-271. Sheng Xiang, Chen Xiang, Zhang Xinwen, et al. Prospects and challenges of continental shale oil development in China[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2015, 37(3): 267-271.
- [9] 赵海洋,张士诚.高温清洁压裂液在塔河油田的应用[J].大庆石油地质与开发,2014,33(6):100-103. Zhao Haiyang, Zhang Shicheng. Application of the high-temperature clean fracturing fluid in Tahe Oilfield[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2014, 33(6): 100-103.
- [10] 徐鹏,何珩,罗平亚.表面活性剂对疏水缔合聚合物水溶液性质的影响[J].油田化学,2001,18(3):285-290. Xu Peng, He Heng, Luo Pingya. The effects of surfactants on the solution properties of water-soluble hydrophobically associating polymers[J]. Oilfield Chemistry, 2001, 18(3): 285-290.