

# 一种超分子阳离子降阻剂的制备及性能评价

张照阳\*, 钱斌, 管彬

(中国石油集团川庆钻探工程有限公司, 四川 成都 610051)

**摘要:** 压裂返排液回收处理为新的压裂液继续使用不仅可以节约大量的化工材料、水资源,而且可以减少排污、缩短施工周期和提高生产进度。利用 AM、AA、阳离子疏水单体制备了一种三元超分子聚合物降阻剂 JY-1。其降阻率测试结果表明,质量分数为 0.1%~0.2% 的 JY-1 水溶液的降阻率达到 70% 以上,耐 NaCl 盐溶液在  $10 \times 10^4 \mu\text{g/g}$  以上,耐  $\text{CaCl}_2$  盐溶液在  $5 \times 10^4 \mu\text{g/g}$  以上,证明 JY-1 降阻剂有很好的耐盐性能。利用现场返排液测试其降阻率为 71%。现场应用表明, JY-1 可以实现压裂返排液的重复利用,对现场节约大量水资源及减少环境污染具有实际意义。

**关键词:** 超分子; 降阻剂; 耐盐; 重复利用

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0184-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.038

## Preparation and performance evaluation of a supramolecular resistance reducer for slippery water

ZHANG Zhao-yang\*, QIAN Bin, GUAN Bin

(CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China)

**Abstract:** Recovering fracturing flowback fluid as a new fracturing fluid can not only save a lot of chemical materials and water resources, but also reduce sewage discharge, shorten construction cycle and improve production progress. YS-1, a ternary supramolecular polymer resistance reducer, is prepared from AM, AA and cationic hydrophobic monomers. Laboratory evaluation results show that the resistance reduction rate of 0.1%–0.2% YS-1 aqueous solution exceeds 70%. YS-1 can keep good resistance reduction rate above  $100\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of NaCl solution and  $50\,000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  of  $\text{CaCl}_2$  solution. Experimental results show that YS-1 has good salt resistance. YS-1 has a resistance reduction rate of 71% in field test for fracturing flow-back fluid. It is proved through field application that YS-1 can help to realize the reuse of fracturing flow-back fluid, which is of great practical significance to save a lot of water resources and reduce pollution.

**Key words:** supramolecular; slippery water; salt tolerance; reuse

目前,水平井压裂技术是页岩气开采的核心技术,页岩气储层的压裂改造不同于常规气藏,页岩气储层射孔后依靠自身能量无法达到工业气流,必须通过压裂等技术手段才能获得理想的产量<sup>[1-3]</sup>。此外,页岩气压裂不仅消耗大量水资源,而且压裂后从储层中返排的大量废液也对环境造成巨大威胁。随着页岩平台井的陆续跟进,页岩压裂液用量大幅增加,单井施工用液量往往多达几万方,返排液量也随之增加。近年来威远区块用液总量以及返排液逐年增加。因此为降低短缺淡水资源和环保压力,急需加大对返排液的重复利用,解决巨大的页岩气压裂返排液可持续利用,已经成为页岩气资源开发的重要问题<sup>[4-5]</sup>。

当前川渝地区威远-长宁页岩气开发示范区页岩气井压裂施工大量使用的压裂液是采用反相乳液

聚合方式制备的阴离子丙烯酰胺类聚合物乳液型稠化剂产品配制,当前使用的稠化剂中相对分子质量大于  $1\,000 \times 10^4$ 、减阻率大于 70%,但能实现页岩压裂返排液重复配制使用的乳液型抗盐稠化剂较少,虽有一些文献报道,但都存在减阻效果不佳、耐盐性差、加量高、经济性不佳等缺点<sup>[6-7]</sup>。返排液中含有多种盐离子(如钾、钠、钙、镁、钡、铁、硫酸盐等),对降阻剂的性能有至关重要的影响。因此,开发一种性能良好、耐盐性强且可实现压裂返排液重复利用的降阻剂有十分重要的意义。

笔者利用反向乳液的方法制备了一种超分子阳离子聚合物稠化剂 JY-1,并测试了其溶液在清水以及不同盐溶液条件下的降阻性能,研究了 JY-1 的耐盐性能,并利用现场返排液配置基液后对其降阻率进行了测试,分析了 JY-1 作为可重复利用滑溜

收稿日期:2021-05-06;修回日期:2021-08-31

作者简介:张照阳(1986-),男,博士,工程师,主要从事油气田增产工作液和配套工艺等研究,通讯联系人,zyyang78@163.com。

水的可能性,最终在现场成功应用。

## 1 材料及制备方法

### 1.1 所用材料及设备

主要材料:阳离子疏水单体,实验室自制;OP-10、司盘 80、白油,工业品,成都科龙化工试剂厂生产;丙烯酸、丙烯酰胺、无水乙醇、偶氮二异丁脒盐酸盐(V50),分析级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;去离子水,实验室自制。

主要仪器:YB 型电子天平,上海力能电子仪器公司生产;MAS III 600 型高温高压流变仪,德国热电公司生产;DZW 型恒温水浴锅,杭州仪表电机厂生产;JJ-1 型电动搅拌器,杭州仪表电机厂生产;摩阻测试仪,自主研发;K100C 型表面张力仪,德国 KRUSS 公司生产。

### 1.2 制备方法

反相乳液体系是由油相、水相两部分组成,通过加入适合的乳化剂并在高速乳化装置作用下将油水两相充分乳化,形成均一、稳定体系。其配制流程如下:

(1)将一定量的乳化剂及油溶性单体依次加入到溶剂油中,充分搅拌至体系澄清,即得油相待用。

(2)按单体浓度及配比称取一定量的水溶性单体,加入适量水中,充分搅拌至完全溶解,称取一定量的聚合助剂,加入溶液中,搅拌至完全溶解,即得水相。

(3)在乳化机高速搅拌条件下,将上述配制得到的水相溶液缓慢滴加到油相中,滴加完毕后继续高速搅拌 30 min 至形成均一、稳定的反相乳液体系。

## 2 制备方法优化

### 2.1 温度对反相乳液聚合的影响

反应温度根据引发剂种类的不同而变化,对于氧化还原引发体系而言,常温即可引发聚合,温度越高自由基产生速率越快,聚合反应速率加快;而对于偶氮类油溶性引发剂而言,由于半衰期时间长,需要提高自由基分解产生速率,加速聚合反应进行。

反应温度对聚合物增稠性能的影响如图 1 所示。

由图 1 中可以看出,反应温度为 30℃ 时,聚合物增稠性能最好。其原因是温度较低时,引发剂分解产生的自由基数量较少,反应体系活性较低,聚合反应不完全;温度高于 30℃ 时,引发剂分解自由基

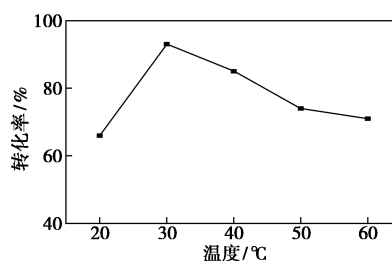


图 1 温度对单体转化率的影响

速率加快,体系中自由基含量较高,聚合反应速率加快,聚合反应热不易分散,导致出现暴聚现象,聚合产物分子质量低,增稠性能下降。因此,选择反相乳液聚合体系反应温度为 30℃。

### 2.2 单体质量分数对反相乳液聚合的影响

单体质量分数不仅影响聚合产物性能,对聚合产物固含量及合成成本也有重要影响,因此,选择合适的单体配比对合成反应至关重要。在确定油水比、乳化剂用量及引发剂用量前提下,考察单体质量分数对合成产物增稠性能的影响,结果如图 2 所示。

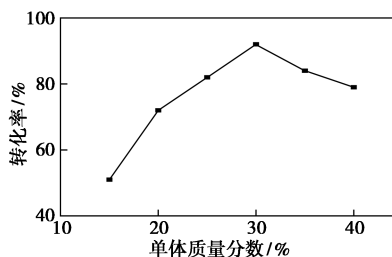


图 2 单体质量分数对单体转化率的影响

从图 2 中可以看出,聚合产物增稠性能随单体质量分数的增加先增加后减小。由聚合反应机理可知,反应速率与单体质量分数成正比,单体质量分数高,反应聚合程度大,产物相对分子质量较高;而单体质量分数过高时,聚合反应放热加剧,反应热不易导出,产物分子质量小,且容易凝胶,造成乳液稳定性下降。综上所述,单体溶液质量分数为 30%。

### 2.3 反应时间对反相乳液聚合的影响

反应时间对单体转化率的影响如图 3 所示。

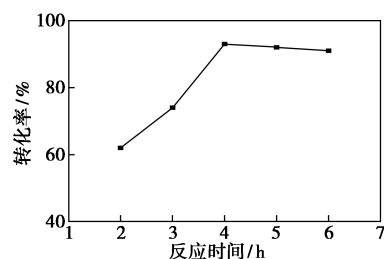


图 3 反应时间对单体转化率的影响

由图 3 中可以看出,随着反应时间的增加,单体的转化率增大,聚合物增稠性能增强,在反应时间为 4 h 时,单体的转化率达到最大,聚合物增稠效果最好;继续增加反应时间,增稠效果下降。这是因为随着反应时间的增加,聚合反应趋于完全,反应时间达到 4 h 后,反应体系中单体已基本聚合完毕。

### 2.4 引发剂质量分数对反相乳液聚合的影响

引发剂质量分数对单体转化率的影响如图 4 所示。

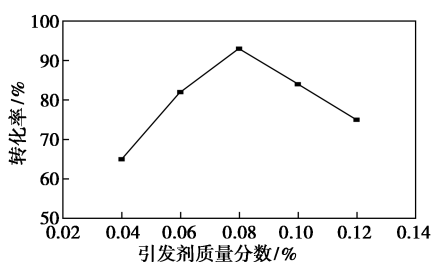


图 4 引发剂质量分数对单体转化率的影响

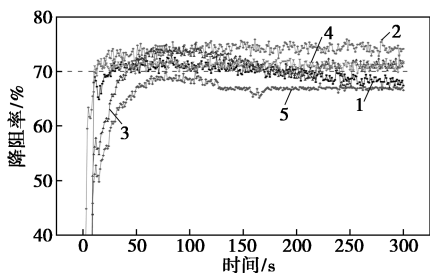
由图 4 中可以看出,随着引发剂质量分数的增加,聚合物增稠性能先增大后减小,这是因为聚合反应速率与引发剂质量分数成正比,引发剂质量分数增加,反应体系中自由基含量较多,聚合反应速率也随之增加。由测试结果可知,反相乳液聚合体系引发剂质量为单体质量的 0.08%。

综上所述,超分子阳离子降阻剂 JY-1 最佳制备条件为:反应时间为 4 h、反应温度为 30℃、单体质量分数为 30%、采用水溶性偶氮引发体系、引发剂质量分数为 0.08%。

## 3 性能测试

### 3.1 JY-1 在清水中降阻性能测试

分别在清水中加入不同质量分数(0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%)的稠化剂 JY-1,在降阻率测定装置中测定降阻率变化情况,结果如图 5 所示。



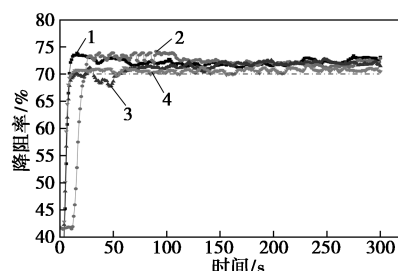
1—0.05% JY-1; 2—0.10% JY-1; 3—0.15% JY-1;  
4—0.20% JY-1; 5—0.25% JY-1

图 5 不同质量分数的 JY-1 在清水中的降阻测试结果

由图 5 中可以看出,质量分数为 0.05% 和 0.25% 的 JY-1 的水溶液的降阻率分别为 68.54% 与 67.65%,而质量分数为 0.1%、0.15%、0.2% 的 JY-1 水溶液的降阻率都在 70% 以上,其中 0.1% JY-1 的降阻效果最佳,其降阻率达到 73.15%。

### 3.2 NaCl 对 JY-1 降阻率的影响

在相同质量分数的稠化剂下(0.1%),分别测定在不同矿化度盐水下的降阻率,盐水采用 NaCl 配制,实验结果如图 6 所示。



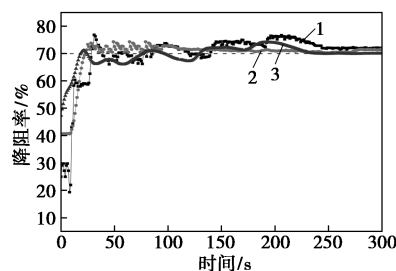
1— $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ; 2— $5 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ; 3— $8 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ;  
4— $10 \times 10^4 \mu\text{g/g}$

图 6 0.1% JY-1 在不同质量分数 NaCl 水溶液下的降阻率测试结果

从图 6 中可以看出,随着 NaCl 盐水加量提高,稠化剂的降阻性能呈下降趋势,但降幅不大,在 NaCl 盐水矿化度为  $10 \times 10^4 \mu\text{g/g}$  时,降阻率仍然保持在 70% 以上,说明稠化剂具有良好的耐一价盐性能。

### 3.3 CaCl 对 JY-1 降阻性能的影响

在相同质量分数的稠化剂下(0.1%),盐水采用  $\text{CaCl}_2$  配制,稠化剂 JY-1 在  $\text{CaCl}_2$  盐水中降阻性能测试结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,在相同质量分数稠化剂下(0.1%),随着  $\text{CaCl}_2$  盐水矿化度的提高,降阻性能呈下降趋势,在  $\text{CaCl}$  盐水矿化度为  $5 \times 10^4 \text{ mg/L}$  时,降阻率仍然保持在 71% 以上,



1— $3 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ; 2— $5 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ ; 3— $8 \times 10^4 \mu\text{g/g}$

图 7 0.1% JY-1 在不同质量分数  $\text{CaCl}_2$  水溶液下的降阻率测试结果

但在CaCl<sub>2</sub>盐水矿化度为 $8 \times 10^4$  mg/L时,降阻率下降到68.5%,说明稠化剂具有较好的耐二价盐性能,说明稠化剂具有良好的耐二价盐性能。

#### 4 现场应用

YS13X井是位于四川台坳川南低陡褶带罗场复向斜大坝向斜南东翼的一口页岩气评价型水平井,设计井深5 164 m。现场采用河水与临井返排液作配液水质,水质监测结果如表1所示。水质检测结果表明,配液用河水与临井返排混合液所含一二价金属离子质量浓度均小于 $2 \times 10^4$  mg/L。采用现场返排液配置的滑溜水的降阻率测试结果如图8所示。由图8可知,利用现场临井返排液配制成基液进行测试,其降阻率依然能够保持在70%以上。并且现场采用临井返排液 $2 500 \text{ m}^3$ ,利用率为100%,施工稳定排量在 $15 \sim 16 \text{ m}^3$ ,加砂质量浓度为

表1 河水与临井返排液中主要离子检测结果

配液水	河水	临井返排混合液
pH	7.04	8.75
$\rho(\text{铁})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.32	2.6
$\rho(\text{钙})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	24.2	59.0
$\rho(\text{镁})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2.4	4.8
$\rho(\text{钾})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6.8	44.5
$\rho(\text{钠})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$2.4 \times 10^4$	$4.3 \times 10^4$
$\rho(\text{锰})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.023	0.11

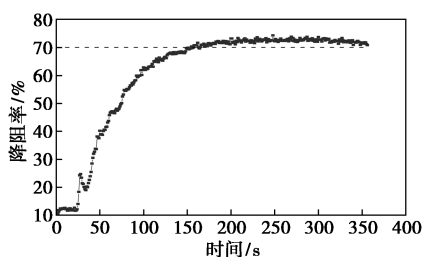


图8 利用现场临井返排液配置的基液降阻率测试结果

$140 \sim 160 \text{ kg/m}^3$ ,降阻率为64.6%~75.6%,平均为71.2%。表现出了良好的耐高矿化度的降阻能力。说明JY-1型超分子滑溜水能够实现返排液再次利用,减少了水资源消耗,大大降低了页岩气开发成本。

#### 5 结论

(1)制备了一种超分子阳离子降阻剂JY-1,并通过合成优化了其制备方法。最佳制备方法为:在稠化剂产品乳液聚合中反应时间为4 h、反应温度为 $30^\circ\text{C}$ 、单体质量分数为30%、采用水溶性偶氮引发体系、引发剂质量分数为0.08%。

(2)0.1%的JY-1在清水中的降阻率达到73.15%,在 $10 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 的一价盐的水溶液中降阻率保持在70%以上,在 $5 \times 10^4 \mu\text{g/g}$ 二价盐的水溶液中的降阻率达到了71%。表现了较好的耐盐性能。

(3)利用现场返排液进行测试,其降阻率保持在70%以上,并成功在现场得到了应用,现场平均降阻率达到71.2%。因此,JY-1可以实现返排液的重复利用,大大降低水资源的成本。

#### 参考文献

- [1] 张营.压裂液重复利用技术研究[D].西安:西安石油大学,2012.
- [2] 周忠鸣,钱程远.开发页岩气用压裂液发展综述[J].化学工程与装备,2015,225(10):201-203.
- [3] 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.
- [4] 张文龙,伊卓,杜凯,等.水溶性减阻剂在页岩气滑溜水压裂中的应用进展[J].石油化工,2015,44(1):121-126.
- [5] 张禹,张国沛,张少华,等.一种基于微生物多糖的页岩气滑溜水压裂液及其制备方法:CN109233787A[P].2019-01-18.
- [6] 贾长贵.页岩气高效变黏滑溜水压裂液[J].油气田地面工程,2013,(11):1-2.
- [7] 熊颖,刘友权,梅志宏,等.四川页岩气开发用耐高矿化度滑溜水技术研究[J].石油与天然气化工,2019,48(3):62-71.
- [8] 闫秀,王冰,龚起雨,等.低温低伤害页岩气滑溜水压裂液及其制备方法:CN107603586A[P].2017-10-24.■