

反相微乳液型聚合物压裂液的研究及应用

魏俊^{1,2}, 戴秀兰², 陈腾飞^{3*}, 刘通义^{1,2}, 王锰¹

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2.成都佰椿石油科技有限公司, 四川 成都 610500;
3.中国石油长庆油田分公司西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要:利用反相微乳液法合成了一种清洁压裂液用反相微乳液型稠化剂 BCG-1R。BCG-1R 在水中起黏时间短, 配制时不会出现结团和“鱼眼”现象, 得到的压裂液均匀。由该稠化剂和配套添加剂配制而成的压裂液的抗温能力可达 160℃, 具有良好的耐温耐剪切性能和悬砂性能。压裂液完全破胶后呈半透明状, 表面张力低至 25.86 mN/m, 几乎无残渣(4 mg/L 以下)。破胶液与实验室的原油样品 4 h 内破乳率可达 100%。针对某实测温度为 118.6℃ 的油井, 采用连续混配法并以 BCG-1R 为稠化剂配制的压裂液进行压裂施工, 施工后增产效果良好。

关键词:反相微乳液聚合; 清洁压裂液; 耐温耐剪切; 低残渣; 连续混配

中图分类号: O357.5+4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0111-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.024

Study on a reverse phase micro-emulsion polymer fracturing fluid and its application

WEI Jun^{1,2}, DAI Xiu-lan², CHEN Teng-fei^{3*}, LIU Tong-yi^{1,2}, WANG Meng¹

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Baichun Petroleum Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China; 3.Xi'an Changqing

Chemical Industry Group Co., Ltd., PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China)

Abstract: BCG-1R, a kind of reverse phase micro-emulsion thickening agent for clean fracturing fluid, is synthesized by means of reverse-phase micro-emulsion method. BCG-1R can be dissolved in water for a short time. When it is used to prepare fracturing fluid, there will be no agglomeration and “fish-eye” phenomena. The obtained fracturing fluid from BCG-1R and matching additives is uniform, has a good temperature resistance as high as 160℃ and shows good temperature-tolerate and shear-tolerate properties as well as good sand suspension ability. It also has low friction resistance. After the fracturing fluid is broken, gel breaking liquid is translucent with a surface tension as low as 25.86 mN·m⁻¹ and has hardly residue (less than 4 mg·Lm⁻¹). The gel breaking liquid's demulsification rate to crude oil from Yanchang Oilfield can reach 100% within 4 h. The fracturing fluid that is prepared by continuous blending method with BCG-1R as thickening agent is used in an oil well with a temperature of 118.6℃, an excellent production enhancement effect has been achieved.

Key words: reverse phase micro-emulsion polymerization; clean fracturing fluid; temperature-tolerate and shear-tolerate properties; low residue; continuous blending

丙烯酸胺类共聚物是一种典型的、应用最为广泛的水溶性聚合物, 由于具有明显的“反聚电解质效应”和 pH 适用范围广等优点, 使其在环境保护、石油开采等方面发挥着越来越重要的作用^[1-3]。用丙烯酸胺类多元共聚物作压裂液稠化剂已有数十年的历史, 随着开发者不断的研发创新, 聚合物稠化剂生产工艺趋于成熟, 产品性能也在不断提升。常用的聚合物稠化剂按性状分为粉末稠化剂和乳液稠化剂 2 种, 就实际应用情况来看, 粉末稠化剂由于储存方便、生产成本低、耐温耐盐性能强、用量小等特点占据主导地位^[4]; 而乳液稠化剂也在分散性强、溶胀速度快、现场使用简单方便等方面表现出独特的优势。但是, 2 种稠化剂也在实际应用过程中也暴露出一些有待解决的问题^[5]。

首先, 粉末稠化剂溶胀较慢、存储设备相对较多、配液周期较长, 且配制的压裂液易形成“鱼眼”,

这些问题在某些特定情况下会大大限制其使用, 甚至会影响压裂施工的进程; 其次, 乳液型稠化剂的稳定性一般较差, 大多数的乳液稠化剂分子链是分子质量较高的线性长链, 并且多数是用作减阻剂, 能携带少量的支撑剂, 但如果要将其用于高温深井加砂压裂, 其耐温性能、耐高剪切性能(结构会被破坏)和携砂性能不容乐观^[6-7]。

因此, 笔者通过反相微乳液法合成了一种可以实现连续混配的清洁压裂液用微乳液型稠化剂 BCG-1R, 并对该稠化剂配制的压裂液各项性能进行研究 and 现场应用。

1 材料和方法

1.1 材料及仪器

材料: 微乳液型稠化剂 BCG-1R, 微白色半透明微乳液; 清洁压裂液用稠化剂 BCG-1, 白色粉末; 稠

收稿日期: 2019-07-10; 修回日期: 2019-11-15

作者简介: 魏俊(1988-), 男, 工程硕士, 工程师, 研究方向为压裂改造, 553044317@qq.com; 陈腾飞(1989-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油气田压裂酸化技术研究工作, 通讯联系人, 869195931@qq.com。

化增效剂 B-55, 无色或淡黄色液体, 以上实验材料均为成都佰椿石油科技有限公司工业品; 羟丙基胍胶 HPG、杀菌剂 1227, 工业品, 江苏京昆化学公司生产; 支撑剂, 谢家集区陶艺建材厂生产; 油酸甜菜碱 CAB-40、破乳剂 B-12, 工业品, 江苏省海安石油化工厂生产; 去离子水; 氯化钾、过硫酸铵, 成都市科龙化工试剂厂生产。

仪器: 吴茵 (Warring) 搅拌器, 北京科氏力科学仪器有限公司生产; DF-101S 恒温水浴锅, 郑州长城科工货有限公司生产; 四口烧瓶, 成都蜀牛玻璃仪器公司生产; BSA223S-CW 型电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司生产; RS6000 型高温流变仪 (密闭圆筒系统、PZ38 转子), 德国 HAAKE 公司生产; Fann35 旋转黏度计, 青岛海通达专用仪器有限公司生产; BI-200SM 型激光散射仪, 美国布鲁克海文仪器公司生产; 环路摩阻测试系统, 成都佰椿石油科技有限公司自制。

1.2 聚合物 BCG-1R 的反相微乳液聚合

(1) 将 2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸、丙烯酸和 pH 调节剂加入去离子水中溶解完全, 维持溶液温度为 15~20℃, 然后依次加入增溶剂、丙烯酰胺和其他功能单体溶解制得反应相。

(2) 将复配的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-3、AEO-9 与环己烷构成的连续相加入四口烧瓶, 并将反应相缓慢滴加到连续相中, 以 1 500~1 800 r/min 的速率搅拌制得反相微乳液。

(3) 将反应体系升温至 27~33℃, 在 600~1 200 r/min 的速率搅拌下, 加入引发剂引发聚合 3~5 h, 冷却得到稳定的反相微乳液聚合物, 即乳液型稠化剂 BCG-1R。

1.3 BCG-1R 性能评价

1.3.1 稳定性

(1) 离心稳定性: 将乳液型稠化剂 BCG-1R 在 4 000 r/min 下离心 10 min 后, 观察乳液外观状态。

(2) 室温放置稳定性: 将乳液型稠化剂 BCG-1R 在室温条件下放置一段时间, 观察乳液外观和状态。

1.3.2 粒径分析

将 BCG-1R 配制成 8 个浓度梯度的溶液, 采用 BI-200SM 型激光散射仪动态法对粒径大小与分布进行测定。

1.3.3 溶解性

取 2.5% 的 BCG-1R 和 0.45%、0.5% 的粉末状稠化剂 BCG-1, 用清水配液, 每隔一定时间测定水

溶液的表现黏度。

1.4 压裂液配制及性能评价

1.4.1 压裂液配方

在清洁压裂液的研究基础上, 对几种关键添加剂的用量进行优化, 确定了该 BCG-1R 乳化压裂液在 120、160℃ 的配方, 具体配方如下:

120℃ 的配方: 2.0% BCG-1R+0.1% 破乳剂 B-12+0.1% 海波+1% KCl+0.35% B-55。

160℃ 的配方: 3.0% BCG-1R+0.1% 破乳剂 B-12+0.1% 海波+1% KCl+0.55% B-55。

1.4.2 压裂液配制

基液的配制: 量取备用的配制压裂液试验用水 500 mL, 倒入吴茵搅拌器中。按照配方用量称取 BCG-1R、KCL 和破乳剂 B-12, 备用。调节吴茵搅拌器转速至液体形成的漩涡且搅拌器桨叶中轴顶端露出水面为止。依次加入添加剂, 在加完全部添加剂后继续搅拌 5 min, 形成均匀的溶液, 倒出备用。

压裂液的配制: 取一定量的基液, 按配方比例加入稠化辅剂 B-55, 搅拌均匀即为乳化压裂液。

1.4.3 耐温耐剪切性能

采用 RS6000 高温流变仪, 选用 PZ38 的转子, 取 70 mL 制备好的压裂液装入密闭系统, 设定剪切速率为 170 s⁻¹, 温度为实验测试温度, 恒定剪切 120 min, 得到黏温曲线。

1.4.4 黏弹性测试

压裂液动态黏弹性研究在频率不断变化的条件下进行, 对样品施加一个振荡应变, 使其在非破坏状态下对不断变化的频率做出黏弹性响应, 通过测定样品储能模量和耗能模量的大小来表征其黏性和弹性特征, 该实验必须在线性黏弹性区域内进行, 所研究的是样品的线性黏弹性。实验时如果设定的振荡频率太大, 会产生相应的高剪切应力, 试验样品会偏离线性黏弹区域。因此, 在进行样品的动态实验之前, 应先进行应力扫描, 通过应力扫描选定能保证样品处于线性黏弹性区之内 (黏弹性区是频率的函数) 的剪切应力之后, 再进行黏弹性实验^[4]。采用 RS6000 型流变仪的 C60/1° Ti 型转子进行锥板实验。

1.4.5 破胶及残渣含量测试

取 500 mL 配制好的压裂液, 加入 0.03%、0.05% 的破胶剂 (过硫酸铵), 搅拌均匀后置于 95℃ 恒温水浴锅中, 测定其破胶时间, 待其完全破胶 (破胶液黏度 ≤ 6 mPa·s) 后, 采用直径 47 mm 孔径 0.020 mm 微孔滤膜对破胶液进行抽滤, 通过抽滤前

后滤膜的质量差计算残渣含量,并做平行试验。

1.4.6 破乳性能

先对某油井产生的原油进行脱水处理,将原油与压裂液破胶液按 1:1、1:3 和 3:1 的体积比进行混合,混合后将混合液倒入吴茵混调器中搅拌 10 min 后,将混合液体装入具塞刻度比色管中,置于 90℃ 的水浴锅中恒温静置,分别记录不同时间下分离出的破胶液体积并计算破乳率。

2 结果与讨论

2.1 BCG-1R 性能

2.1.1 稳定性

BCG-1R 稳定性测试结果表明,BCG-1R 在高速离心后没有分层,常温放置 12 个月后乳液状外观无明显变化,无分层和沉淀现象,表现出良好的稳定性能。

2.1.2 粒径分析

BCG-1R 的粒径大小分布如表 1 所示。

表 1 BCG-1R 粒径大小分布测试结果

粒径区间/nm	0~34	34~54	54~74	74~98	>98
占比/%	46.6	5.5	2.9	41.2	3.8

由表 1 可以看出,该聚合物粒子分布基本均匀,平均粒径大小为 84.4 nm。聚合物产品粒径分布小、窄,满足反相乳液型聚合物的粒径分布特征。

2.1.3 溶解性能

BCG-1R 的溶解性能测试结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,用 BCG-1R 配制的水溶液在 20 min 左右时,黏度基本达到稳定,并且在配制过程中没有出现结团、“鱼眼”现象,溶解均匀,具有良好的分散溶解性和较高的现场应用价值。

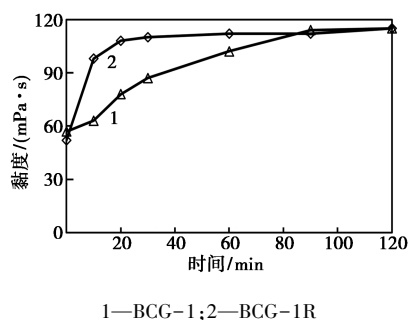


图 1 BCG-1R 溶解性能测试

2.2 压裂液的性能

2.2.1 耐温耐剪切性能

采用 RS6000 流变仪测试了 120℃ 和 160℃ 的压

裂液配方在 170 s^{-1} 下的耐温耐剪切性能,结果如图 2、图 3 所示。经过 90 min 高温剪切后表观黏度保持在 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上。总体表明该压裂液受高剪切速率的影响小,耐温能力强。

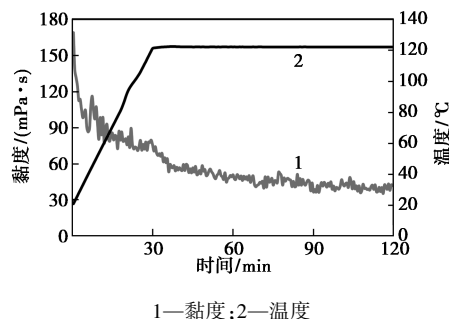


图 2 120℃ 压裂液的黏度-温度-剪切速率-时间曲线

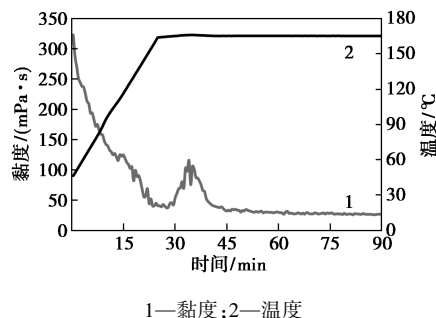


图 3 160℃ 压裂液的黏度-温度-剪切速率-时间曲线

2.2.2 黏弹性测试

在室温条件下,对 120℃ 配方的 BCG-1R 压裂液进行应力扫描实验,设置振荡频率为 1.0 Hz。实验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 0.22~1.0 Pa 的应力范围内,BCG 压裂液的 G^* 值基本不变,说明该压裂液的线性黏弹性区为 0.22~1.0 Pa。在线性黏弹性区内恒定频率为 1 Hz、恒定应力为 0.25 Pa,对样品进行黏弹性测试即可得到压裂液体系的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 。对 20、120℃ 下的压裂液进行持续 3 min 的黏弹性测试,测试结果如图 5、图 6 所示。

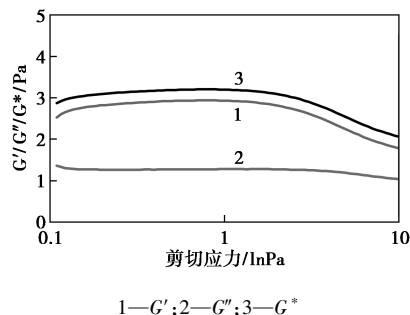


图 4 BCG-1R 的压裂液应力扫描曲线

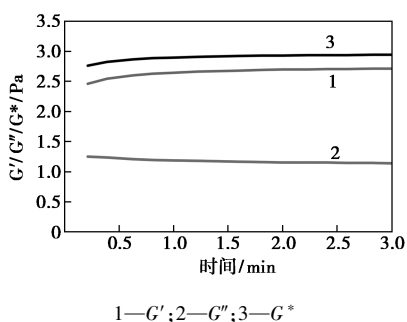


图 5 20°C 条件下模量测试

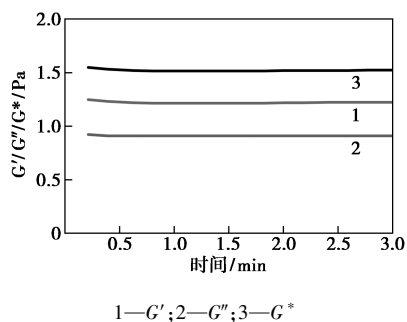


图 6 120°C 条件下模量测试

实验结果表明,BCG-1R 配制的压裂液 G' 值远高于 G'' 值,且与 G^* 值非常接近,表现出明显的弹性特征。随着温度的升高,压裂液的储能模量 G' 减小,但体系储能模量始终大于耗能模量,表明该压裂液具有较大的结构强度。

2.2.3 破胶及残渣含量

按照 120、160°C 的配方配制压裂液,分成 2 组并按照 0.03%、0.05% 的比例加入破胶剂(过硫酸铵),在 95°C 的温度条件下恒温破胶,当黏度低于 5 mPa·s 则视为彻底破胶,用彻底破胶的破胶液进行相关测试,测试数据如表 2 所示。由破胶液外观可以看出,2 个配方的破胶液均呈半透明状,且无沉淀、絮凝现象,测试结果表明:2 组压裂液破胶液的残渣含量都极低(3 mg/L 以下),因此其对储层和支撑裂缝导流能力的损害都很小,并且表面张力均低于 26 mN/m,有利于破胶液的快速返排。

表 2 破胶性能及残渣含量

组别	破胶剂质量分数/%	破胶时间/h	破胶液外观	破胶液黏度/(mPa·s)	破胶液表面张力/(mN·m ⁻¹)	残渣质含量/(mg·L ⁻¹)
120°C 配方	0.03	4.5	微白色无沉淀	4.8	25.86	2.78
	0.05	3.0	半透明无沉淀	3.3	24.56	3.62
160°C 配方	0.03	3.5	半透明无沉淀	4.6	23.19	2.34
	0.05	2.5	半透明无沉淀	3.5	23.97	2.45

2.2.4 破乳性能

采用 120°C 配方的破胶液与现场所取的原油进

行破乳性能测试,实验数据如表 3 所示。测试结果表明,BCG-1R 配制的压裂液体系破乳性能优良,可以有效避免压裂液对地层造成的乳化伤害。

表 3 破乳性能测试

原油与破胶液体积比	分离出的破胶液体积/mL								破乳率/%
	5 min	10 min	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h		
10:30	7.5	13.0	18.8	26.5	28.0	30	30	100	
20:20	5.0	13.5	15.5	17.8	18.8	20	20	100	
30:10	3.0	5.6	7.6	8.2	9.8	10	10	100	

3 现场应用

内蒙某油井井深 3 450 m,目的层温度为 118.6°C。由于该井为边远探井,布井位置较为偏远,设备运输成本高,并且施工现场准备的储液罐数量有限,因此,只能利用数量不多的储液罐、水罐车、混砂车和压裂车进行压裂液配制和施工。

为了克服施工现场设备不足的问题,采用了 120°C 配方的 BCG-1R 压裂液进行连续混配施工,施工曲线如图 7 所示。压裂施工过程共计泵入压裂液 286.6 m³,共加支撑剂 50.3 m³,破裂压力为 37.16 MPa,加砂压力为 33~55 MPa,施工过程顺利完成,表明该压裂液各方面性能完全能满足连续混配压裂的施工方式。压裂后关井 4 h,然后放喷,返排液呈微乳白色且已完全破胶化水,未发现乳化现象,24 h 累计返排液量为 256.5 m³,破胶液的返排率接近 90%,说明破胶液返排性能优异。

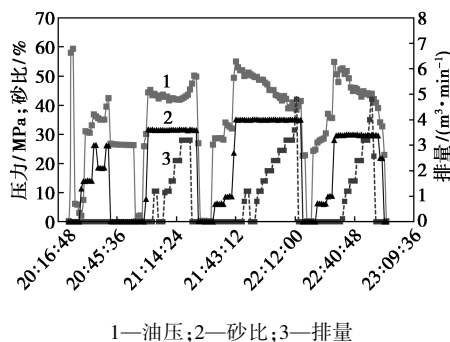


图 7 乳化压裂液在线压裂施工曲线

4 结论

(1) 采用反相微乳液法合成了一种压裂液用乳液型稠化剂 BCG-1R,该乳液型稠化剂的粒径大小符合微乳液特征,具有良好的稳定性、起黏时间短、配液过程简单。该稠化剂配制的压裂液表观黏度和

(下转第 119 页)

- change materials and their encapsulation technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48(8): 373-391.
- [4] Cunha J P D, Eames P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials-A review [J]. *Applied Energy*, 2016, 177(9): 227-238.
- [5] Huang J, Wang T Y, Zhu P P, *et al.* Preparation, characterization, and thermal properties of the microencapsulation of a hydrated salt as phase change energy storage materials [J]. *Thermochemica Acta*, 2013, 557(4): 1-6.
- [6] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na₂SO₄ center dot 10H₂O@ SiO₂ solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [7] Wang B H, Xi H A, Yin J. Molecular orbital confinement effect of mesoporous silica of MCM-41 on conjugated polymer [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(8): 187-190.
- [8] Cao L, Tang F, Fang G Y. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings [J]. *Energy and Building*, 2014, 72(4): 31-37.
- [9] Katouezadeh E, Zebarjad S M. Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 01(8): 541-552.
- [10] Sheng M F, Zhang L P, Wang D. Fabrication of dye-doped liquid crystal microcapsules for electro-stimulated responsive smart textiles [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 158(11): 1-11.
- [11] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na₂SO₄ center dot 10H₂O@ SiO₂ solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [12] Li L Y, Zou D Q, Ma X F. Preparation and flow resistance characteristics of novel microcapsule slurries for engine cooling system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135(3): 170-177.
- [13] Li W, Zhang X X, Wang X C. Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(12): 437-442.
- [14] Chen Y B, Zhao L F, Shi Y. Preparation of polyvinyl chloride capsules for encapsulation of paraffin by coating multiple organic/inorganic layers [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 77(8): 177-186.
- [15] Tyagi V V, Buddhi D. Thermal cycle testing of calcium chloride hexahydrate as a possible PCM for latent heat storage [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92(8): 891-899.
- [16] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na₂SO₄ center dot 10H₂O@ SiO₂ solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [17] Zhao L, Yu J G, Cheng B. Preparation and formation mechanisms of monodispersed silicon dioxide spherical particles [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(4): 562-566.
- [18] Fu L L, Wang Q H, Ye R D. A calcium chloride hexahydrate/expanded perlite composite with good heat storage and insulation properties for building energy conservation [J]. *Renewable Energy*, 2017, 114(12): 733-743.
- [19] Cao L, Tang F, Fang G Y. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings [J]. *Energy and Building*, 2014, 72(4): 31-37.
- [20] Konuklu Y, Ostry M, Paksoy H O. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications [J]. *Energy and Building*, 2015, 106(11): 134-155. ■

(上接第 114 页)

性能在高速率剪切后变化较小,并且耐温耐剪切性能(可达 160℃)良好。该压裂液能彻底破胶,表面张力低于 26 mN/m,并且几乎无残渣(3 mg/L 以下),破胶液与某井的原油样品在 4 h 内破乳率可达 100%。

(2)该压裂液已在现场成功应用数井次,进行过压裂液连续混配施工,施工顺利,加砂率高,并且采取措施后破胶液返排率较高,在满足连续混配压裂施工要求的同时,对储层的伤害很小。反相微乳液型聚合物压裂液在连续混配施工以及降低储层伤害等方面优势明显。

参考文献

- [1] 崔会杰,李建平,王立中.清洁压裂液室内研究[J]. *钻井液与完井液*, 2005, 22(3): 41-43.
- [2] 王磊,张建强,李瑞冬,等.丙烯酸胺类反相微乳液聚合研究及应用进展[J]. *油田化学*, 2009, 26(4): 458-463.
- [3] 张林.聚合物压裂液的合成及压裂关键技术研究[D].西安:陕西科技大学, 2014.
- [4] 林波,刘通义,赵众从,等.抗高温无残渣压裂液的研究与应用[J]. *钻井液与完井液*, 2012, 29(5): 70-73.
- [5] 王建莉,王金良,周晓楠,等.乳液聚合在油田开发应用中的研究进展[J]. *石油化工*, 2013, 42(2): 243-247.
- [6] 刘通义,向静,赵众从,等.滑溜水压裂液中减阻剂的制备及特性研究[J]. *应用化工*, 2013, 42(3): 484-487.
- [7] 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.
- [8] 顾行彦,冯玉军,吕永利,等.一种功能复合型乳液态聚合物压裂液及其制备方法;CN, 105238381A [P]. 2016-01-13.
- [9] 林波,刘通义,陈光杰.一种海水基清洁压裂液体系研究[J]. *油田化学*, 2015, 32(3): 336-340.
- [10] 刘通义,谭坤,陈光杰.交联压裂液抗剪切性能评价方法探讨[C]. *全国流变学学术会议*, 2002: 409-413.
- [11] 张红,李国锋,刘洪升,等.表面活性剂在水基压裂液中的应用[J]. *钻井液与完井液*, 2003, 20(1): 24-26.
- [12] 张佳华.压裂助剂对乳状液稳定性影响及压裂乳状液破乳研究[D].天津:天津工业大学, 2014.
- [13] 苏文强,杨开吉,沈静. DADMAC/AM/AA 反相微乳液聚合体系的稳定性[J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(4): 56-59.
- [14] 王忠民.破乳剂在处理油田压裂液中的应用[J]. *当代化工*, 2011, 40(2): 136-138. ■