

# 耐超高矿化度 HPAM 压裂液的制备及其 交联过程流变性研究

田珍瑞<sup>1</sup>, 方波<sup>1\*</sup>, 卢拥军<sup>2</sup>

(1.上海市多相结构材料化学工程重点实验室,华东理工大学化工学院流变学研究室,上海 200237;  
2.中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

**摘要:**为满足高矿化度复杂水配液的需求,对矿化度均为  $20 \times 10^4$  mg/L 的 KCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 以及模拟海水中部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 的流变性进行了研究,将其与有机锆进行交联,研制了能耐超高矿化度的 HPAM 凝胶压裂液新体系,并对其交联过程进行深入研究。结果表明,高矿化度盐溶液会降低 HPAM 的稳态黏度与黏弹性,其中 Ca<sup>2+</sup> 的影响最为显著;在自来水、KCl 溶液、模拟海水、MgCl<sub>2</sub> 溶液、CaCl<sub>2</sub> 溶液中 HPAM 凝胶强度依次下降;HPAM 恒温小振幅振荡交联过程可用四参数流变动力学方程描述;升温交联过程可以分为缓速交联与快速交联两个阶段;大振幅振荡交联过程表明过高的剪切应变不利于提高凝胶的强度,Lissajous 曲线显示 HPAM 在 100% 与 500% 剪切应变下交联过程分别为线性流变行为与非线性流变行为。

**关键词:**HPAM; 超高矿化度; 流变性; 交联流变动力学; 大振幅振荡

中图分类号:TQ317.5; TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0132-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.025

## Preparation of HPAM fracturing fluid with ultra-high mineralization-resistance and study on its rheology in crosslinking process

TIAN Zhen-rui<sup>1</sup>, FANG Bo<sup>1\*</sup>, LU Yong-jun<sup>2</sup>

(1.Shanghai Key Laboratory of Multiphase Structural Materials Chemical Engineering, Lab of Chemical Engineering Rheology, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

**Abstract:**In order to meet the demand for complex water blending fluid with high mineralization, the rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) in KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and simulated seawater each with a mineralization of  $20 \times 10^4$  mg·L<sup>-1</sup> are studied. HPAM is cross-linked with organic zirconium to develop a novel HPAM gel fracturing fluid system that can resist ultra-high mineralization, and the cross-linking process is also studied in depth. It is demonstrated that the salt solution with a high mineralization decreases the steady-state viscosity and viscoelasticity of HPAM, among which Ca<sup>2+</sup> solution has the most significant impact. The gel strength of HPAM in tap water, KCl solution, simulated seawater, MgCl<sub>2</sub> solution, and CaCl<sub>2</sub> solution declines sequentially. The cross-linking process of HPAM at constant temperature and small amplitude oscillation can be described by a four-parameter rheology-kinetics equation. The temperature-rising cross-linking process can be divided into two stages: slow cross-linking and fast cross-linking. It is shown by the large-amplitude oscillatory cross-linking process that too high shear strain is not conducive to the improvement of gel strength. Lissajous curves indicate that the cross-linking process of HPAM at 100% and 500% of shear strain is linear and nonlinear rheological behavior, respectively. This study is expected to enrich the fracturing fluid system under ultra-high mineralization.

**Key words:**HPAM; ultra-high mineralization; rheology; crosslinking rheology-kinetics; large-amplitude oscillation

水力压裂是油气增产的重要技术措施之一<sup>[1]</sup>。随着水力压裂技术的广泛应用,导致压裂用水问题以及返排所带来的一系列环境问题愈发突出,加剧了使用复杂水(压裂返排水、油田产出水、海水等)进行配液的需求<sup>[2-4]</sup>。但复杂水通常含有较高的矿化度,对压裂液的耐盐性能有较高的要求<sup>[5-6]</sup>。但目前耐盐压裂液体系多为多元聚合物或需要添加螯合剂,造成压裂液成本高昂<sup>[7-8]</sup>。部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)有良好的增黏性能,是油田上常用且廉价的压裂液稠化剂<sup>[9-10]</sup>。若能直接开发利用 HPAM 耐盐压裂液体系能有效降低高矿化度下的压裂成本。本课题组已对 HPAM 压裂液在较低矿化度( $2 \times 10^4$  mg/L)下的流变性与耐温性能进行了研究,其耐温可达 180℃<sup>[11]</sup>。但对超高矿化度( $20 \times 10^4$  mg/L)下 HPAM 凝胶压裂液体系的流变性和交联过程的研究尚未见报道。

收稿日期:2024-05-20;修回日期:2024-12-25  
基金项目:国家科技重大专项课题(2017ZX05023003);中石油科技管理部项目(2020B-4120)  
作者简介:田珍瑞(1999-),男,硕士生,研究方向为压裂液流变学,y82210076@mail.ecust.edu.cn;方波(1967-),男,博士,教授,研究方向为化工流变学,通讯联系人,fangbo@ecust.edu.cn。

本文研究 HPAM 在矿化度均为  $20 \times 10^4$  mg/L 的 KCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> 盐溶液以及矿化度为 34 402.8 mg/L 的模拟海水中的流变性,研制了有机锆交联剂,研发了耐  $20 \times 10^4$  mg/L 矿化度的有机锆交联 HPAM 压裂液新体系,进一步考察了 HPAM 在  $20 \times 10^4$  mg/L 矿化度盐与模拟海水中交联过程流变学变化。研究有望为耐盐 HPAM 压裂液体系开发与应用提供流变学参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料和仪器

自来水;HPAM(分子量 2 400 万,水解度 20%),北京恒聚化工有限公司;八水合氧氯化锆(298.0%,分析纯)、盐酸(37%,分析纯),国药化学试剂有限公司;乳酸(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;丙三醇(分析纯),西陇科学股份有限公司;三异丙醇胺(99%)、无水 MgCl<sub>2</sub>(99%),上海波尔化学试剂有限公司;无水 KCl(99.5%)、无水 CaCl<sub>2</sub>(96%),上海麦克林生化科技股份有限公司。

高温旋转流变仪 MC302, Anton Paar;电子天平 DT600,常熟市意欧仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州龙翔仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 有机锆交联剂的合成

将 30 g 水和 24 g 丙三醇加入三口烧瓶中,将三口烧瓶放入恒温水浴锅中,待水浴锅的温度达到 55℃ 后加入 6 g 六水合氧氯化锆,反应 3 h 后,缓慢滴加 3 g 乳酸和 30 g 熔融的三异丙醇胺,继续反应 5 h,获得有机锆交联剂。

#### 1.2.2 HPAM 溶液流变性

使用流变仪同轴套筒测试系统,在  $100 \text{ s}^{-1}$  的剪切率下剪切 500 s,测定 HPAM 溶液稳态剪切黏度随时间的变化关系。在 1 Hz 固定振荡频率下,应变根据对数变化规律从 0.1% 到 1 000%,测定 HPAM 溶液的黏弹模量随应变的变化关系。根据对数法剪切速率从  $0.1 \text{ s}^{-1}$  到  $1 000 \text{ s}^{-1}$  变化,测量 HPAM 溶液黏度随剪切速率变化关系。所有测试均在 30℃ 下进行。

#### 1.2.3 HPAM 冻胶压裂液制备与黏弹性测试

按照表 1 渤海海水离子组成配制模拟海水,同时使用无水 KCl、无水 CaCl<sub>2</sub>、无水 MgCl<sub>2</sub> 配制矿化度为  $20 \times 10^4$  mg/L 的盐溶液,将 HPAM 聚合物充分溶解于上述溶液中配制成质量分数为 0.6% 的聚合物压裂液。加入 0.30 g pH 调节剂(1 mol/L HCl)搅

拌后再按一定交联比加入交联剂,充分搅拌制备 HPAM 交联凝胶。在 30℃ 条件下对交联后压裂液进行黏弹性测试。

表 1 渤海海水离子组成<sup>[12]</sup>

矿化度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	离子含量/(mg·L <sup>-1</sup> )						
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
34402.8	10168.9	393.7	392.8	1510.7	3036.4	—	18900.3

#### 1.2.4 小振幅振荡交联过程研究

配制质量分数为 0.6% 的高矿化度 HPAM 共聚物压裂液,取 20 g 聚合物溶液至流变仪同轴套筒中,添加 0.30 g 的 pH 调节剂搅拌均匀,按交联比 100:0.5 滴加有机锆交联剂,搅拌 15 s,在振荡模式(30℃、 $\gamma=1\%$ 、 $f=1 \text{ Hz}$ )下测试交联过程体系黏弹模量随时间的变化。

采用相同的测试步骤,测试温度改为在 30 min 内从 25℃ 升至 90℃,随后在 90℃ 时恒温 30 min,测试交联过程中聚合物溶液黏弹模量随温度和时间变化。

#### 1.2.5 升温大振幅振荡交联过程研究

配制质量分数为 0.6% 的高矿化度 HPAM 共聚物压裂液,取 20 g 压裂液至流变仪同轴套筒中,添加 0.30 g pH 调节剂搅拌均匀。滴加 0.10 g 有机锆交联剂,搅拌 10 s 后将转子移动到测量位置,在大振幅振荡模式( $\gamma=100\%/500\%$ 、 $f=1 \text{ Hz}$ )下,温度在 30 min 内从 25℃ 升至 90℃,恒温 30 min 测试交联过程中体系非线性黏弹模量随时间与温度的变化,每隔 15 min 取一条 Lissajous 曲线。

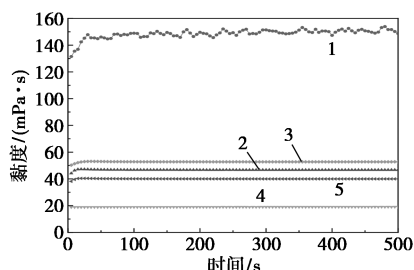
## 2 结果与讨论

### 2.1 超高矿化度下 HPAM 聚合物溶液的流变性

#### 2.1.1 稳态黏度

不同溶液中 HPAM 压裂液稳态黏度如图 1 所示。由图 1 可知,在不同种类盐溶液中 HPAM 压裂液的稳态黏度相较于在自来水中均出现显著的降低。原因是溶液中的金属盐离子产生的静电屏蔽效应会导致聚合物链发生卷曲,宏观表现为溶液的黏度降低<sup>[13]</sup>。在 CaCl<sub>2</sub> 溶液中,体系的稳态黏度最低,这是因为相对于一价盐 K<sup>+</sup> 离子,二价盐离子的静电屏蔽效应更强,会导致聚合物卷曲程度增大<sup>[14]</sup>。而在 MgCl<sub>2</sub> 溶液中,HPAM 溶液的黏度有一定程度的增大,可能是因为 Mg<sup>2+</sup> 相对于 Ca<sup>2+</sup> 拥有更小的离子半径使得其更容易与 HPAM 分子之间形成较为紧密的络合物,导致溶液的黏度相对于在 CaCl<sub>2</sub> 溶液中有所升高。而在模拟海水中,虽然溶

液的矿化度相对较低,但是在溶液中存在大量的  $\text{Ca}^{2+}$  导致溶液的稳态黏度相对于在  $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{KCl}$  溶液中有所降低。



1—自来水;2— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{KCl}$ ;3— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{MgCl}_2$ ;  
4— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{CaCl}_2$ ;5—模拟海水

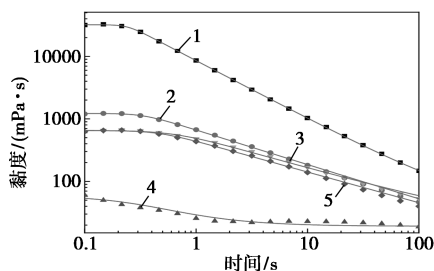
图 1 不同溶液中 HPAM 压裂液的稳态黏度曲线

### 2.1.2 流动曲线

不同种类溶液中 HPAM 溶液流动曲线可以采用 Carreau Yasuda 模型[式(1)]拟合,拟合结果如图 2 所示,拟合参数见表 2 所示。由表 2 可知,拟合结果良好,相关系数  $R$  均在 0.99 以上。由图 2 可知,不同种类溶液中 HPAM 压裂液均表现出剪切变稀特性。高矿化度盐溶液不会影响 HPAM 剪切稀化特征<sup>[15]</sup>。

$$(\eta - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty) = [1 + (\lambda\gamma)^a]^{-(n-1)/a} \quad (1)$$

式中: $\eta_0$  为零剪切黏度,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ;  $\eta_\infty$  为无穷剪切黏度,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ;  $\lambda$  为特征时间,  $\text{s}$ ;  $n$  为流动行为指数;  $a$  为 Yasuda 指数;  $\gamma$  为剪切速率,  $\text{s}^{-1}$ 。



1—自来水;2— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{KCl}$ ;3— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{MgCl}_2$ ;  
4— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{CaCl}_2$ ;5—模拟海水

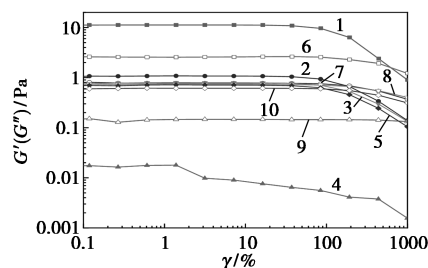
图 2 不同溶液中 HPAM 压裂液流动曲线

表 2 不同溶液中 HPAM 共聚物压裂液流动曲线拟合参数

溶液	$\eta_0 /$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$\eta_\infty /$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$\lambda / \text{s}$	$a$	$n$	$R$
自来水	32085.47	32.74	4.138	7.500	0.0680	0.9998
$20 \times 10^4 \text{ mg/L}$ $\text{KCl}$	1221.08	1.00	3.018	4.348	0.4503	0.9996
$20 \times 10^4 \text{ mg/L}$ $\text{CaCl}_2$	115.92	21.02	13.410	1.006	0.0000	0.9814
$20 \times 10^4 \text{ mg/L}$ $\text{MgCl}_2$	652.80	1.00	1.689	2.586	0.5176	0.9987
模拟海水	650.99	1.00	2.180	3.213	0.5025	0.9990

### 2.1.3 应变扫描

不同溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随应变  $\gamma$  的变化如图 3。由图 3 可知,相比于在水溶液中,在高矿化度的盐溶液中 HPAM 的弹性模量  $G'$  出现了大幅度下降,在  $\text{CaCl}_2$  溶液中的下降最为明显,说明盐溶液可降低 HPAM 压裂液的黏弹性<sup>[16]</sup>。在线性黏弹区内,矿化度为  $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$  的  $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  以及模拟海水溶液中,HPAM 的弹性模量始终高于黏性模量并存在较宽的线性黏弹区,说明此时 HPAM 溶液以弹性特征为主且有良好的抗应变能力。而在  $\text{CaCl}_2$  溶液中,体系的弹性模量始终低于黏性模量且线性黏弹区较窄,说明在  $\text{CaCl}_2$  溶液中 HPAM 以黏性特征为主。



1—自来水  $G'$ ;2— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{KCl}$   $G'$ ;  
3— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{MgCl}_2$   $G'$ ;4— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{CaCl}_2$   $G'$ ;  
5—模拟海水  $G'$ ;6—自来水  $G''$ ;7— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{KCl}$   $G''$ ;  
8— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{MgCl}_2$   $G''$ ;9— $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{CaCl}_2$   $G''$ ;  
10—模拟海水  $G''$

图 3 不同溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随应变  $\gamma$  的变化

## 2.2 超高矿化度下 HPAM 凝胶压裂液制备与黏弹性研究

不同溶液中 HPAM 压裂液与有机锆交联剂交联形成的交联凝胶如图 4 所示。由图 4 可知,HPAM 压裂液在自来水、 $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$  的  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{KCl}$  溶液以及矿化度为  $34\ 408.2 \text{ mg/L}$  模拟海水中均可以形成完全挑挂的凝胶。说明超高分子量的 HPAM 具有良好的耐盐性能,可以在高矿化盐溶液和离子组成复杂的海水中形成交联凝胶。原因是超高分子量的 HPAM 即使在分子卷曲时也能提供足够的交联位点<sup>[17]</sup>。而在  $20 \times 10^4 \text{ mg/L}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中则出现了交联现象,但是形成的交联凝胶不能完全挑挂,可能的原因是在超高矿化度的  $\text{CaCl}_2$  溶液中聚合物链严重卷曲导致交联位点减少,形成的交联凝胶密度不足。

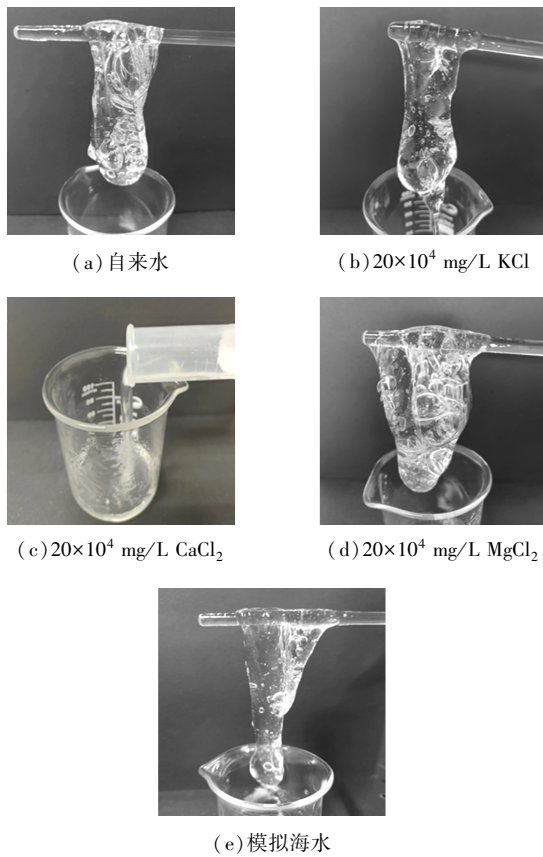
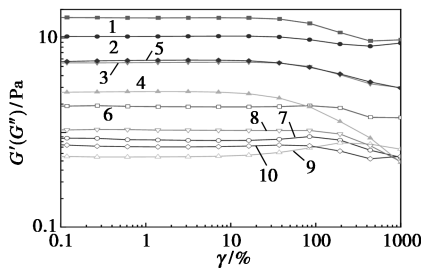


图 4 不同溶液中 HPAM 交联凝胶状态

不同溶液中 HPAM 压裂液交联凝胶弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随应变  $\gamma$  的变化如图 5 所示。由图 5 可知,在自来水、 $20 \times 10^4$  mg/L KCl、模拟海水、 $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$ 、 $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$  中 HPAM 凝胶压裂液的弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  依次降低,但不同溶液中弹性模量  $G'$  均高于黏性模量  $G''$ ,表现出典型的凝胶特征。HPAM 凝胶压裂液的弹性模量



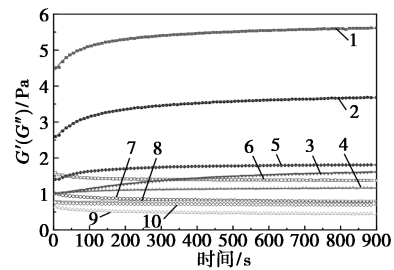
1—自来水  $G'$ ; 2— $20 \times 10^4$  mg/L KCl  $G'$ ;  
3— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$   $G'$ ; 4— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$   $G'$ ;  
5—模拟海水  $G'$ ; 6—自来水  $G''$ ; 7— $20 \times 10^4$  mg/L KCl  $G''$ ;  
8— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$   $G''$ ; 9— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$   $G''$ ;  
10—模拟海水  $G''$

图 5 不同溶液中 HPAM 交联凝胶弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随应变  $\gamma$  的变化

$G'$ 、黏性模量  $G''$  与溶液的初始黏弹模量有很强的关联,原因是不同种类的盐溶液会造成聚合物链不同程度的卷曲,导致聚合物链所能提供的交联位点数量不同<sup>[18]</sup>。

### 2.3 超高矿化度下 HPAM 交联过程研究

不同盐溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随交联时间的变化如图 6 所示。采用四参数流变动力学方程<sup>[19]</sup> [式(2)] 对不同溶液中 HPAM 压裂液交联过程进行拟合,拟合结果如图 6 所示,拟合参数见表 3。拟合结果良好,相关系数均在 0.99 以上,说明四参数流变动力学方程可以很好地描述 HPAM 在超高矿化度条件下以及模拟海水中的交联过程。由图 6、表 3 可知,在矿化度为  $20 \times 10^4$  mg/L 的盐溶液以及模拟海水中 HPAM 交联凝胶的初始弹性模量  $G'_0$  以及最终的弹性模量  $G'_{max}$  要显著小于在水溶液中的交联凝胶,且在 KCl、模拟海水、 $MgCl_2$  以及  $CaCl_2$  溶液中初始黏弹模量依次降低。原因是相比于在二价盐溶液  $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$  以及二价盐离子含量较多的模拟海水中,在自来水以及 KCl 溶液中聚合物链更加舒展,可以提供的交联位



1—自来水  $G'$ ; 2— $20 \times 10^4$  mg/L KCl  $G'$ ;  
3— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$   $G'$ ; 4— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$   $G'$ ;  
5—模拟海水  $G'$ ; 6—自来水  $G''$ ; 7— $20 \times 10^4$  mg/L KCl  $G''$ ;  
8— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$   $G''$ ; 9— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$   $G''$ ;  
10—模拟海水  $G''$

图 6 不同盐溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  与黏性模量  $G''$  随交联时间的变化

表 3 不同盐溶液中 HPAM 压裂液的交联流变动力学方程拟合参数

溶液种类	$G'_0$ /Pa	$G'_{max}$ /Pa	$k/s^{-1}$	$n$	$R$
自来水	4.3410	5.784	0.011100	0.8562	0.9987
$20 \times 10^4$ mg/L KCl	2.4810	3.857	0.009100	0.9047	0.9994
$20 \times 10^4$ mg/L $CaCl_2$	0.9710	1.244	0.004900	0.6023	0.9937
$20 \times 10^4$ mg/L $MgCl_2$	1.0090	1.755	0.003200	1.3180	0.9998
模拟海水	1.3690	1.842	0.010620	1.1460	0.9990

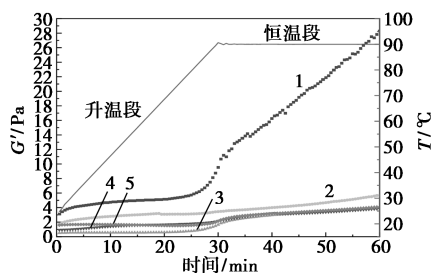
点更多,这也说明压裂液的交联过程受到稠化剂基液流变性的影响。

$$[G'(t) - G'_{\max}] / (G'_0 - G'_{\max}) = 1 / [1 + (kt)^n] \quad (2)$$

式中: $G'_0$  为交联开始时体系弹性模量,Pa; $G'_{\max}$  为交联平衡时弹性模量,Pa; $k$  为交联结构变化速率常数, $s^{-1}$ ; $t$  为交联时间,s; $n$  为交联结构变化相关程度指数。

### 2.4 超高矿化度下 HPAM 凝胶压裂液小振幅振荡升温交联过程研究

不同溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  随交联时间与温度的变化如图 7 所示。由图 7 可知,HPAM 压裂液升温交联过程可以分为两个阶段:在时间为 0~25 min、温度为 25~80℃ 为缓速交联阶段,此时 HPAM 压裂液的弹性模量  $G'$  随交联时间的增加增幅较小,原因是开始时温度较低,锆离子释放与扩散的速度较慢,交联过程以分子内的交联为主<sup>[20-21]</sup>;时间 25~60 min、温度 80~90℃ 为快速交联阶段,此时体系的弹性模量  $G'$  随交联时间快速增加,原因是温度升高有利于锆离子释放与扩散,此时溶液中有大量的锆配位体,交联过程以分子间的交联为主<sup>[22]</sup>。在实验的交联时间内,HPAM 压裂液在自来水中最终的弹性模量  $G'$  远大于在盐溶液中,在一价盐 KCl 溶液中交联凝胶最终的弹性模量  $G'$  大于在二价盐  $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$  溶液以及模拟海水中,原因是相比于在二价盐溶液与海水溶液中,聚合物在自来水与一价盐溶液中更为舒展,可提供的交联位点更多。



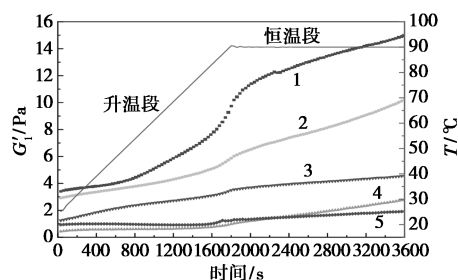
1—自来水;2— $20 \times 10^4$  mg/L KCl ;  
3— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$ ;4— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$  ;  
5—模拟海水

图 7 不同溶液中 HPAM 压裂液弹性模量  $G'$  随交联时间与温度的变化

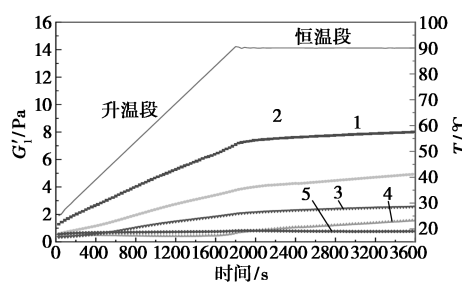
### 2.5 超高矿化度下 HPAM 大振幅振荡交联过程

压裂液注入井筒过程中会经历较大的形变,同时随着深入地层,温度会逐渐升高直至稳定,利用大振幅振荡剪切可以模拟压裂液注入地层的交联过程<sup>[11]</sup>。不同剪切应变、不同溶液中 HPAM 压裂液

非线性储能模量  $G'_1$  随交联时间和温度变化如图 8 所示。由图 8(a) 可知,相比在自来水溶液中,HPAM 在盐溶液中交联后的最大模量显著降低,其中钙盐与海水的影响最为显著。在自来水、KCl 以及  $MgCl_2$  溶液中体系在升温阶段就有较快的交联速率,非线性储能模量  $G'_1$  随交联时间迅速增大,而在  $CaCl_2$  以及海水中仅在高温段测量到较为明显的交联过程。由图 8(b) 可知,将剪切应变提高至 500% 后,在自来水、KCl 以及  $MgCl_2$  溶液中体系在升温阶段  $G'_1$  迅速增大,随后在恒温阶段体系的  $G'_1$  趋于平稳,交联逐渐达到了平衡。而在  $CaCl_2$  以及海水中,HPAM 同样仅在高温阶段有一定程度的交联反应。同时随着剪切应变的提高,HPAM 在不同溶液中形成凝胶的最大模量均有所降低。这说明当剪切应变达到 500% 时,其对聚合物凝胶结构完整性的破坏变得突出,导致最大模量下降<sup>[23]</sup>。



(a)  $\gamma = 100\%$



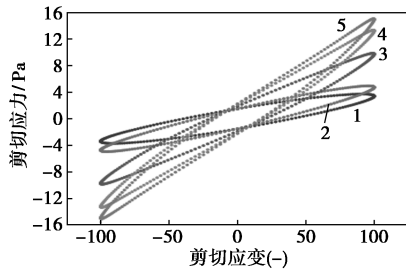
(b)  $\gamma = 500\%$

1—自来水;2— $20 \times 10^4$  mg/L KCl ;  
3— $20 \times 10^4$  mg/L  $MgCl_2$ ;4— $20 \times 10^4$  mg/L  $CaCl_2$  ;  
5—模拟海水

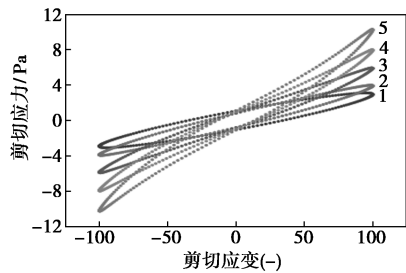
图 8 不同溶液中 HPAM 压裂液非线性储能模量  $G'_1$  随交联时间和温度变化

不同剪切应变、不同溶液中 HPAM 压裂液弹性 Lissajous 曲线随交联时间与温度变化如图 9、图 10 所示。由图 9 可知,当剪切应变为 100% 时,HPAM 压裂液在不同溶液中 Lissajous 曲线呈现较为对称的椭圆形,表明体系交联过程以线性流变行为为主。由图 10 可知,当剪切应变为 500% 时,HPAM 在不同溶液中的 Lissajous 曲线均发生了明显的形变,表明

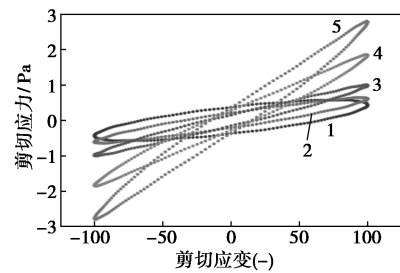
大切剪下交联过程以非线性流变行为为主,体系黏性耗散增加<sup>[24]</sup>。



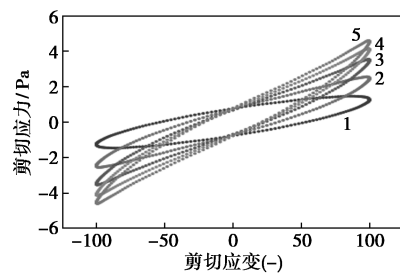
(a) 自来水



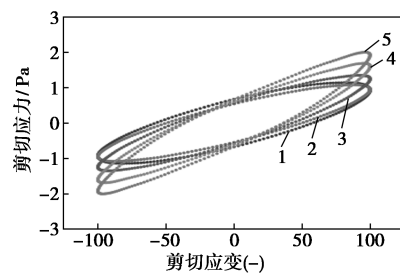
(b)  $20 \times 10^4$  mg/L KCl



(c)  $20 \times 10^4$  mg/L  $\text{CaCl}_2$



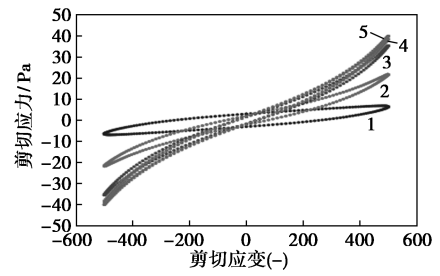
(d)  $20 \times 10^4$  mg/L  $\text{MgCl}_2$



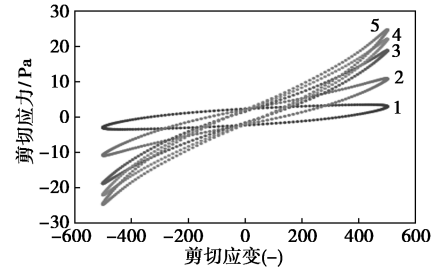
(e) 模拟海水

1—0 min; 2—15 min; 3—30 min; 4—45 min; 5—60 min

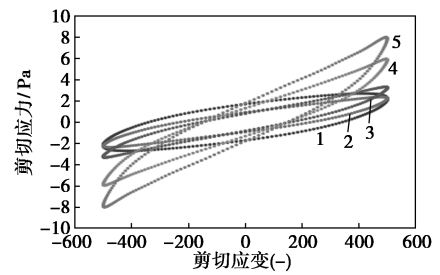
图 9 剪切应变为 100% 时不同溶液中 HPAM 压裂液弹性 Lissajous 曲线随交联时间与温度变化



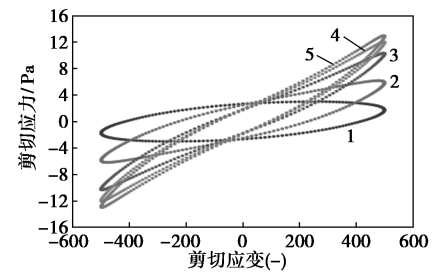
(a) 自来水



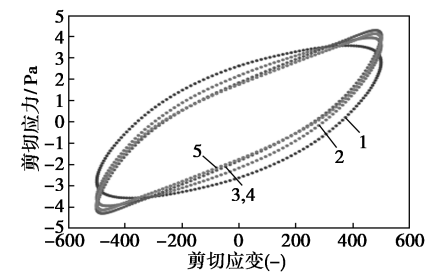
(b)  $20 \times 10^4$  mg/L KCl



(c)  $20 \times 10^4$  mg/L  $\text{CaCl}_2$



(d)  $20 \times 10^4$  mg/L  $\text{MgCl}_2$



(e) 模拟海水

1—0 min; 2—15 min; 3—30 min; 4—45 min; 5—60 min

图 10 剪切应变为 500% 时不同溶液中 HPAM 压裂液弹性 Lissajous 曲线随交联时间与温度变化

### 3 结论

本文研究了矿化度为  $20 \times 10^4$  mg/L 不同种类盐

溶液以及模拟海水中 HPAM 压裂液流变性能,同时开发了在高矿化度下可挑挂的 HPAM 交联凝胶压裂液新体系。进一步研究了 HPAM 压裂液在  $20 \times 10^4$  mg/L 矿化度盐溶液以及模拟海水中的交联过程。主要结果如下:

(1) 超高矿化度盐溶液与模拟海水均会显著降低 HPAM 压裂液的流变性能,其中  $\text{Ca}^{2+}$  的影响最为显著。不同种类盐溶液中 HPAM 压裂液的流动曲线可用 Carreau Yasuda 模型描述,高矿化度盐溶液不会影响 HPAM 压裂液剪切变稀的特征。

(2) HPAM 压裂液可以在超高矿化度盐溶液中与有机锆交联剂交联,并在  $20 \times 10^4$  mg/L KCl、 $20 \times 10^4$  mg/L  $\text{MgCl}_2$  以及模拟海水中能形成可完全挑挂的凝胶,获得了可耐超高矿化度的 HPAM 冻胶压裂液新体系。证明在超高矿化度盐溶液中 HPAM 分子的卷曲不影响交联形成凝胶。

(3) HPAM 压裂液  $30^\circ\text{C}$  恒温小振幅振荡交联过程可以用四参数流变动力学方程描述。HPAM 压裂液升温小振幅振荡交联过程存在两个阶段: $25 \sim 80^\circ\text{C}$  为缓速交联过程; $80 \sim 90^\circ\text{C}$  为快速交联过程。盐的存在不利于交联反应的进行,且二价盐的影响更为显著。适当升温则有利于交联反应的进行。

(4) 不同剪切应变下的大振幅振荡测试表明,当剪切应变达到 500% 时不利于形成高强度的凝胶。Lissajous 曲线显示 HPAM 在 100% 大剪切应变下交联过程以线性流变行为为主,在 500% 大剪切应变下交联过程以为非线性流变行为为主。

### 参考文献

- [1] 黄崇辉,石广远,范东阳,等.耐高温型聚合物压裂液体系研制与性能评价[J].油气田地面工程,2024,392(3):36-41,48.
- [2] Paktinat J, O'neil B, Tulissi M. Case studies: Improved performance of high brine friction reducers in fracturing shale reservoirs[C]. Columbus, Ohio, USA: SPE, 2011.
- [3] 俞路遥,许可,石阳,等.复杂水配制压裂液技术研究进展[J].当代化工,2022,51(9):2231-2234.
- [4] 宫大军.海水基速溶低摩阻胍胶压裂液的研究[J].钻井液与完井液,2021,38(3):371-374.
- [5] Li L, Sun H, Qu Q, et al. High-temperature fracturing fluids prepared with extremely high-TDS and hard produced water[C]. Amsterdam, The Netherlands: SPE, 2014.
- [6] 申金伟,袁文奎,赵健,等.用返排液作基液的压裂液配方研究[J].钻井液与完井液,2022,39(2):241-247.
- [7] Fan M, Lai X, Li J, et al. Rheological properties and ultra-high salt resistance of novel hydrophobically associating copolymers for fracturing fluids[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(8):8725-8743.
- [8] Yao E, Xu H, Li Y, et al. Reusing flowback and produced water with different salinity to prepare guar fracturing fluid[J]. Energies, 2021, 15(1):153.
- [9] Zhang M, Zhang L, Jiang B, et al. Rheological properties of salt-tolerant HPAM solutions with ultrahigh molecular weight[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(S1):93-97.
- [10] 路遥,康万利,吴海荣,等.丙烯酰胺基聚合物压裂液研究进展[J].高分子材料科学与工程,2018,34(12):156-162.
- [11] Xin H, Fang B, Yu L, et al. Rheological performance of high-temperature-resistant, salt-resistant fracturing fluid gel based on organic-zirconium-crosslinked HPAM[J]. Gels, 2023, 9(2):151.
- [12] 李梦,陈磊,鲍文辉,等.速溶海水基压裂液在渤海油田的应用[J].海洋石油,2022,42(1):45-48.
- [13] Zhang Q, Mao J, Yang X, et al. Synthesis of a hydrophobic association polymer with an inner salt structure for fracture fluid with ultra-high-salinity water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 636:128062.
- [14] Ma J, Yu P, Xia B, et al. Effect of salt and temperature on molecular aggregation behavior of acrylamide polymer[J]. E-Polymers, 2019, 19(1):594-606.
- [15] Omer M, Sultan A. Effect of metal ions on the rheology and thermal properties of polymeric lost circulation material[C]. Manama, Bahrain: SPE, 2013.
- [16] Fan M, Lai X, Li J, et al. Rheological properties and ultra-high salt resistance of novel hydrophobically associating copolymers for fracturing fluids[J]. Polymer Bulletin, 2023, 80(8):8725-8743.
- [17] Xu T, Mao J, Zhang Y, et al. Application of gemini viscoelastic surfactant with high salt in brine-based fracturing fluid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611:125838.
- [18] 刘向斌.油田用耐温耐盐及智能调剖凝胶的制备与性能研究[D].大庆:东北石油大学,2021.
- [19] 张晓琪,汤鲁馨,方波,等.P(MAA/AMPS/DMAM/NVCL) 稠化剂的制备及其交联过程流变性能分析[J].油田化学,2020,37(3):397-402.
- [20] Zhao G, Dai C, You Q, et al. Study on formation of gels formed by polymer and zirconium acetate[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 65:392-398.
- [21] 马丽萍,杨荣英,黎晓茸,等.锆冻胶反应进程、微观结构及成冻影响因素研究[J].油田化学,2015,32(1):48-52.
- [22] 李从妮.有机锆复合交联剂的制备及其交联性能研究[D].西安:西安石油大学,2011.
- [23] Ma Z, Zhao M, Yang Z, et al. Development and gelation mechanism of ultra-high-temperature-resistant polymer gel[J]. Gels, 2023, 9(9):726.
- [24] Li Q, Xu M, Xie J, et al. Large amplitude oscillatory shear (LAOS) for nonlinear rheological behavior of heterogeneous emulsion gels made from natural supramolecular gelators[J]. Food Research International, 2021, 140:110076. ■