

文章编号:1000-4092(2021)02-235-05

四元聚合物溶液及其压裂液流变性能*

汤鲁馨¹, 张晓琪¹, 罗炎生¹, 方波¹, 翟文², 卢拥军²

(1. 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廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘要:为丰富凝胶压裂液体系,以新型四元聚合物[甲基丙烯酸(MAA)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)/*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)/对苯乙烯磺酸钠(SSS)]为稠化剂,与有机锆交联剂交联,研究了不同浓度四元聚合物溶液和交联过程中的流变性,考察了剪切速率和温度对交联过程中黏度-时间关系的影响;并研究了交联凝胶破胶过程中的流变性,考察了破胶剂加量和温度对破胶过程中复模量-时间关系的影响。结果表明,170 s⁻¹下,聚合物溶液黏度随聚合物质量分数的增加而增大,0.6%聚合物溶液的稳态黏度为107.7 mPa·s,流动曲线符合Cross本构方程。交联体系黏度随剪切速率增加和温度升高而降低,黏度随时间变化的曲线可用4-参数交联过程流变动力学模型描述。在实验范围内,破胶剂用量越多、温度越高,凝胶破胶效果越好。4-参数破胶过程流变动力学模型可用于描述破胶过程中复模量随时间的变化曲线。图9表4参24

关键词:四元聚合物;流变性;交联;破胶;压裂液;稠化剂

中图分类号:TE357.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.008

伴随常规油气藏的大规模开采和消耗,非常规油气资源的开发引起了国内外的重视^[1-2]。水力压裂技术是非常规油气藏开发和增产的一种主要措施^[3-4]。水力压裂的交联过程和破胶返排过程为典型的流变反应动力学过程^[5]。水基压裂液主要有天然植物胶、黏弹性表面活性剂和合成聚合物压裂液三大类^[6]。天然植物胶最常用,但返排不彻底、残渣多^[7]。黏弹性表面活性剂残渣少^[8],对储层伤害低^[9],但耐温性差,目前耐温160℃^[10],不满足高温压裂要求。合成聚合物压裂液破胶彻底、杂质少、耐温性好^[11-13],常用交联剂为有机锆和有机硼。有机硼易对储层造成碱敏损害,压裂液体系耐温不超过180℃^[14-15]。有机锆在酸性条件下交联,避免了对储层的碱敏伤害,且压裂液体系耐温超过180℃^[3,16-18]。本课题组与中国勘探开发研究院廊坊分院合作,成

功研发了一种以有机锆为交联剂、耐温超过200℃的聚合物冻胶压裂液^[19]。目前关于丙烯酰胺基三元聚合物压裂液流变性能的研究较多,严芳芳等^[5]研究了以丙烯酰胺(AM)/*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)三元聚合物为稠化剂形成压裂液的流变性能,交联凝胶具有明显的黏弹性和触变性,且能耐温180℃。薛俊杰等^[3]制备了AM/AMPS/丙烯酰胺吗啉(ACMO)三元聚合物,其形成的压裂液体系具有良好的耐温耐盐和抗剪切性能,耐温可达210℃。但关于以甲基丙烯酸(MAA)为单体合成的四元聚物流变性能的研究较少。对苯乙烯磺酸钠(SSS)所含的苯环属于刚性基团,可提高聚合物溶液的耐剪切性能。本文以新型四元聚合物MAA/AMPS/DMAM/SSS为稠化剂与有机锆交联,研究溶液流变性能及其交

* 收稿日期:2019-12-07;修回日期:2020-01-15。

基金项目:国家科技重大专项“储层改造关键流体研发”(项目编号2017ZX05023003)。

作者简介:汤鲁馨(1995—),女,华东理工大学化学工程在读工学硕士研究生(2017—),E-mail:janelistar@163.com。方波(1968—),男,教授,本文通讯联系人,华东理工大学化学工程专业博士(1995),主要从事化工流变学、流变学减阻、油田压裂液流变学等领域的研究,通讯地址:200237上海市徐汇区梅陇路130号华东理工大学化工学院,电话:021-64253361,E-mail:fangbo@ecust.edu.cn。

联过程和破胶过程的流变性能,旨在为中国非常规储层油气资源的开发提供新型凝胶压裂液体系。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

甲基丙烯酸(MAA),分析纯,对苯乙烯磺酸钠(SSS),化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM),化学纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),化学纯,上海笛柏生物科技有限公司;有机锆交联剂,自制;过硫酸铵、亚硫酸氢钠(NaHSO_3),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水;氢氧化钠(NaOH),分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

MCR302 流变仪,转子型号为 CC27 SN36699,奥地利安东帕有限公司;1873 乌式黏度计(0.5~0.6 mm),上海固垒仪器有限公司。

1.2 实验方法

(1) 四元聚合物的制备

称取 9 g AMPS 单体和 6 g MAA 单体置于 250 mL 烧杯中,加入去离子水待其完全溶解后,用氢氧化钠调节 pH 值至中性,加入 13.5 g DMAM 和 1.5 g SSS 充分溶解后,调节溶液 pH 值约为 10,滴加质量比为 1:1 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - NaHSO_3 二元复配引发剂,引发剂用量占单体总质量的 1%,反应 6 h 后得到黄色透明凝胶,即为 MAA/AMPS/DMAM/SSS 四元聚合物。

(2) 四元聚合物溶液流变性的测定

MAA/AMPS/DMAM/SSS 单体质量比为 3:2:4.5:0.5 时,用乌式黏度计测得四元聚合物的黏均分子量约为 160 万。用去离子水溶解一定质量的四元聚合物。四元聚合物含水量为 70%,故配制所需聚合物质量为对应聚合物溶液的质量分数×溶液总质量/(1-70%)。

溶液流变性测试温度均为 30 ℃。①稳态黏度:在 170 s^{-1} 下,剪切 100 s;②流动曲线:剪切速率按对数规律从 1 s^{-1} 增至 1000 s^{-1} ,测定黏度随剪切速率的变化;③触变性^[20]:剪切速率在 40 s 内从 0.1 s^{-1} 升至 170 s^{-1} ,然后在 40 s 内从 170 s^{-1} 降至 0.1 s^{-1} ;④黏弹性:固定角频率为 10 rad/s ,应变值从 0.1% 按对数规律变化至 1000%。流动曲线用 Cross 本构方程(式

(1) 进行描述^[21]。

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^m} \quad (1)$$

式中, η_0 —第一、二牛顿区黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; η_{∞} —第二牛顿区黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; λ —特征时间, s ; $\dot{\gamma}$ —剪切速率, s^{-1} ; m —流型指数; η —待测溶液黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

(3) 四元聚合物溶液交联过程的流变性能

合成聚合物的单体 MAA 携带的羧基能与锆离子发生反应^[22-23],反应式如图 1 所示,故聚合物溶液能与有机锆交联。四元聚合物溶液交联过程流变性能的研究均在 MCR302 流变仪同轴套筒中进行。

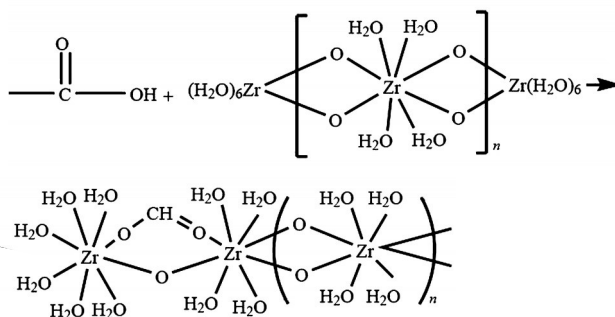


图1 聚合物与有机锆交联反应的化学反应式

溶液剪切交联过程的流变性能:在不同剪切速率($20, 40 \text{ s}^{-1}$)和不同温度($20, 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下考察黏度随时间的变化。用 4-参数稳态剪切交联流变动力学方程(式(2))描述黏度变化曲线^[24]。

$$\frac{\eta - \eta_{\max}}{\eta_0 - \eta_{\max}} = \frac{1}{1 + (kt)^a} \quad (2)$$

式中, η_0 —初始黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; $\eta_{\max}$ —最大黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; k —剪切交联过程结构变化速率常数, s^{-1} ; a —黏度随结构变化相关系数; t —剪切时间, s ; η —待测交联溶液黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

(4) 四元聚合物溶液交联凝胶破胶过程的流变性能

破胶过程流变特性:过硫酸铵属于氧化破胶剂。温度超过 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,过硫酸铵的半衰期小于 8 h,分解释放出氧化自由基,使聚合物主链断裂,破坏凝胶结构,达到破胶的目的。在应变(γ)=1%、角频率(ω)=10 rad/s 下破胶 90 min,考察破胶剂加量(0.02%~0.06%)及温度($70, 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$)对破胶过程复模量 G^* -时间关系的影响。用 4-参数破胶过程流变动

力学方程(式(3))描述变化曲线^[24]。

$$\frac{G^* - G_{\min}^*}{G_0^* - G_{\min}^*} = \frac{1}{1 + (K_c t)^c} \quad (3)$$

式中, G_0^* 、 $G_{\min}^*$ —初始、最小复模量, Pa; K_c —破胶过程结构变化速率常数, s^{-1} ; c —复模量随结构变化的相关系数; G^* —待测破胶液复模量, Pa。

2 结果与讨论

2.1 四元聚合物溶液流变性

不同质量分数四元聚合物溶液的稳态黏度、流动曲线、触变性及黏弹性分别如图 2 所示, Cross 本构方程描述流动曲线的模型参数如表 1 所示。压裂所用基液黏度需大于 50 mPa·s, 0.3% 溶液的黏度低于 50 mPa·s, 如图 2(a) 所示, 不符合压裂要求, 故后续研究选用 0.4%~0.6% 的溶液。由图 2(a) 可见, $170 s^{-1}$ 下, 四元聚合物溶液黏度随质量分数增加而增大, 0.6% 溶液的平均黏度为 107.7 mPa·s, 符合压裂基液要求。由图 2(b) 和表 1 可知, Cross 本构方程能较好地描述溶液流动曲线。四元聚合物溶液质量分数增加, η_0 和 η_∞ 增大, 在高剪切速率和低剪切速率下, 0.6% 溶液的黏度均最大; 由图 2(c) 可见, 上、下行线基本重合, 说明溶液结构受剪切后能较快恢

复。由图 2(d) 可见, 各质量分数下, 溶液均存在线性黏弹区。随着质量分数增加, 溶液黏、弹性模量增加, 黏、弹性模量差值增大, 溶液弹性越明显。

表 1 Cross 本构方程描述流动曲线的模型参数

聚合物质量分数/%	η_0^d (mPa·s)	η_∞^d (mPa·s)	λ/s	m	R
0.4	2496.51	6.31	2.22	0.55	0.9999
0.5	3632.39	6.49	3.22	0.55	0.9999
0.6	3723.19	105.58	1.04	0.87	0.9998

2.2 四元聚合物溶液交联过程的流变性能

2.2.1 剪切速率的影响

温度为 30 °C 时, 测定不同剪切速率下聚合物溶液交联过程中黏度随时间的变化, 用式(2)描述黏度随时间变化的曲线, 得到的动力学曲线和模型参数分别如图 3 和表 2 所示。4-参数稳态剪切交联流变动力学方程可描述各剪切速率下黏度随时间的变化曲线。剪切速率增加, k 和 a 增大, $\eta_{\max}$ 减小。这与严芳芳等^[5]用一级交联流变动力学方程描述 AM/DMAM/AMPS 三元聚合物溶液交联过程参数的变化趋势相似。说明剪切速率增加, 加快聚合物溶液中羧基与交联剂中铅离子接触频率, 因此交联速率

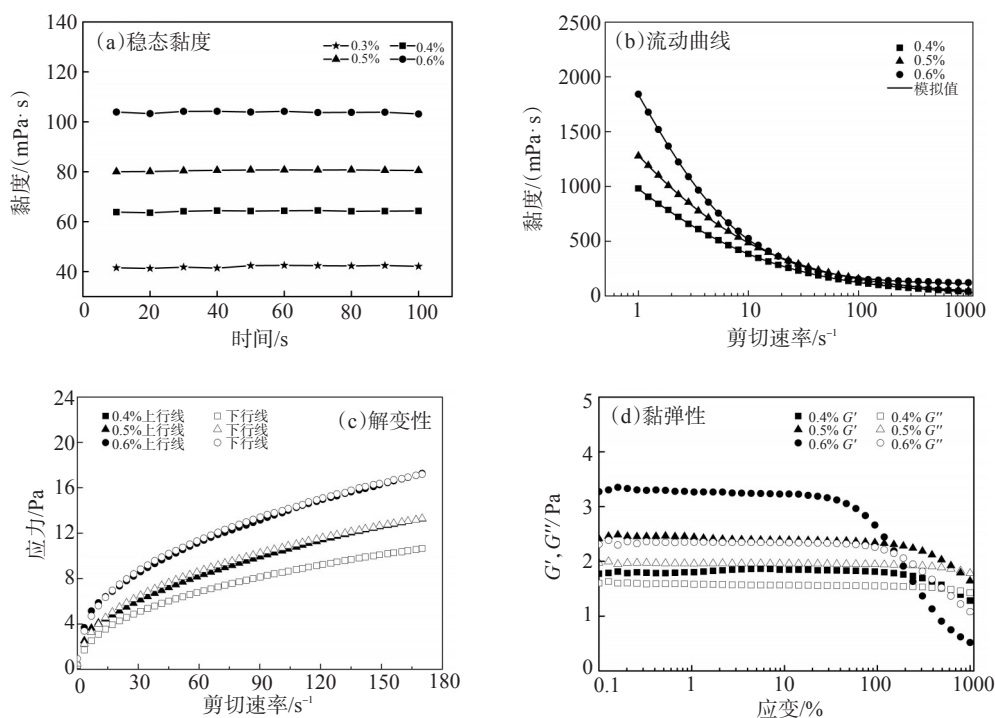


图 2 四元聚合物溶液的流变性

加快, k 增大, 网络结构形成速率加快, 但剪切速率增大会破坏网络结构, 后者起主导作用, 故 $\eta_{\max}$ 减小。

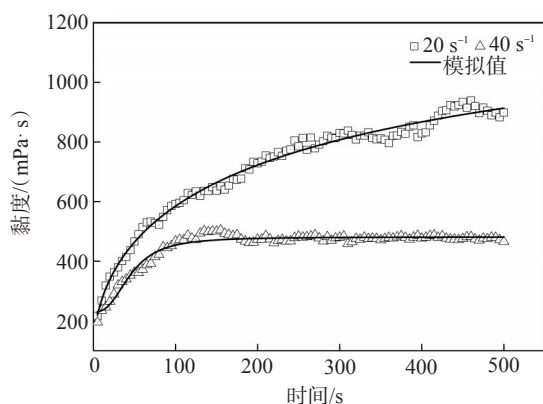


图3 不同剪切速率下聚合物溶液交联过程中黏度随时间的变化

表2 不同剪切速率下聚合物溶液剪切交联过程中的流变动力学模型参数

剪切速率/ s^{-1}	$\eta_0/(mPa \cdot s)$	$\eta_{\max}/(mPa \cdot s)$	k/s^{-1}	a	R
20	122.44	939.30	0.0038	0.63	0.9920
40	230.36	481.48	0.0220	2.66	0.9660

2.2.2 温度的影响

恒定剪切速率为 $20 s^{-1}$, 测定不同温度下四元聚合物溶液交联过程中黏度随时间的变化, 用式(2)描述不同温度下黏度随时间的变化曲线, 得到的动力学曲线和模型参数分别如图4和表3所示。4-参数稳态剪切交联流变动力学方程可较好地描述各温度下的黏度变化曲线。随着温度的升高, k 增大, a 和 $\eta_{\max}$ 减小。升温促进了交联剂中铅离子的水解, 形成更多的多核羟桥络离子, 同时羧基与络离子碰

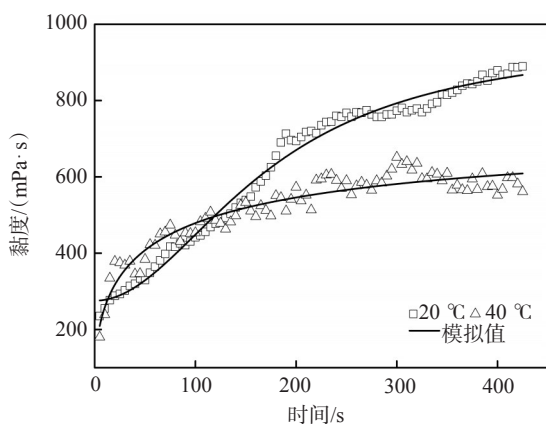


图4 不同温度下聚合物溶液交联过程中黏度随时间的变化

撞几率增加, 加快交联速率, k 增大。但升温会导致体系整体黏度降低, 因此 $\eta_{\max}$ 减小。

表3 不同温度下聚合物溶液交联过程中的流变动力学模型参数

温度/ $^{\circ}C$	$\eta_0/(mPa \cdot s)$	$\eta_{\max}/(mPa \cdot s)$	k/s^{-1}	a	R
20	275.23	967.55	0.0038	1.99	0.9886
40	80.64	776.45	0.0164	0.60	0.9497

2.3 四元聚合物溶液交联凝胶破胶过程的流变性能

破胶是水力压裂的一个重要环节, 具有良好破胶性能的压裂液能降低自身对储层的伤害, 符合环保压裂的要求。研究不同破胶剂加量及不同温度下复模量 G^* 随时间的变化, 用式(3)描述变化曲线, 结果如图5所示, 模型参数如表4所示。如图5所示, 加入破胶剂后, 凝胶结构均出现不同程度的破坏。相同温度下, 破胶剂加量增大, 复模量 G^* 达到保留值所需时间缩短。70 $^{\circ}C$ 下, 加量为0.02%时, G^* 下降速率缓慢, 保留值最大; 0.06%时, G^* 下降速率增快。随着破胶剂加量的增大, 氧自由基释放量增

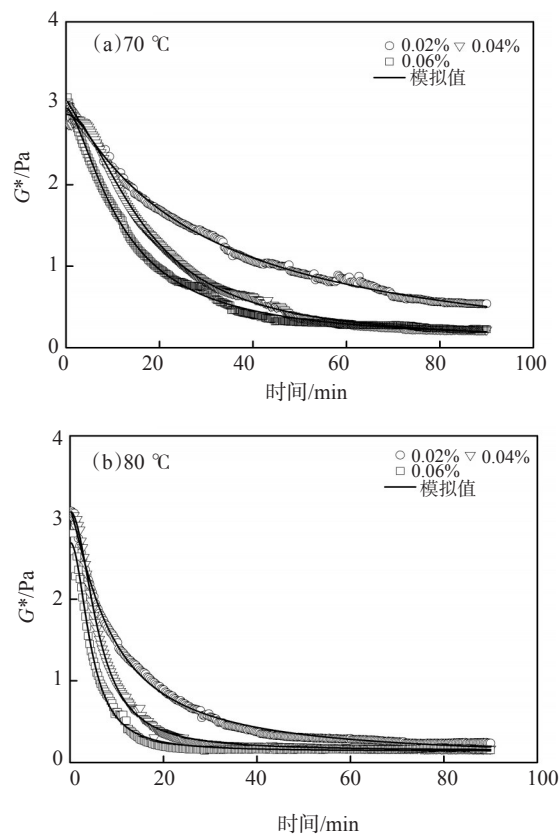


图5 不同破胶剂加量及温度下凝胶破胶过程中复模量随时间的变化

加, 凝胶结构破坏速率加快。80 ℃时, 等量破胶剂下, G^* 下降速率更快, 保留值更小, 说明升温有利于破胶。因为温度越高, 释放出氧自由基越多, 对结构破坏越大。由图5和表4可知, 4-参数破胶过程流变动力学方程可较好地描述破胶过程中 G^* 随时间的变化。随着破胶剂加量增大和温度的升高, K_c 和 c 增大, 结构破坏速率加快, $G^*_{\min}$ 减小。

表4 不同破胶剂加量及温度下破胶过程的流变动力学模型参数

温度/℃	破胶剂加量/%	G^*/Pa	$G^*_{\min}/\text{Pa}$	K_c/s^{-1}	c	R
70	0.02	3.05	0.24	0.035	1.05	0.9989
	0.04	2.86	0.06	0.058	1.59	0.9990
	0.06	2.93	0.07	0.085	1.83	0.9982
80	0.02	3.10	0.33	0.11	1.26	0.9980
	0.04	3.08	0.15	0.17	2.02	0.9991
	0.06	2.70	0.14	0.25	2.06	0.9966

3 结论

新型 MAA/AMPS/DMAM/SSS 四元聚合物溶液能与有机锆交联, 形成凝胶。溶液黏度随聚合物质量分数的增加而增大, Cross 本构方程可描述流动曲线。交联过程中, 交联体系整体黏度随剪切速率增加和温度升高而降低, 4-参数交联流变动力学方程可较好地描述交联过程中黏度随时间的变化。在实验范围内, 破胶剂用量越多、温度越高, 凝胶破胶效果越好。4-参数破胶过程流变动力学方程可描述过硫酸铵对凝胶破胶过程中复模量 G^* 随时间的变化。研究结果可望为水力压裂提供新型压裂体系和流变学基础。

参考文献:

- [1] 程兴生, 卢拥军, 管保山, 等. 中石油压裂液技术现状与未来发展[J]. 石油钻采工艺, 2014, 36(1): 1-5.
- [2] PARRIS M, MIRAKYAN A, ABAD C. A new shear-tolerant high-temperature fracturing fluid [C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Texas: Society of Petroleum Engineers Inc, 2009.
- [3] 薛俊杰, 朱卓岩, 欧阳坚, 等. 耐盐耐高温三元聚合物压裂液稠化剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(1): 41-46.
- [4] LASHUN T, TANG H S, DILHAN M K, et al. Toward better hydraulic fracturing fluids and their application in energy produc-

- tion: A review of sustainable technologies and reduction of potential environmental impacts [J]. J Pet Sci Eng, 2019, 173: 793-803.
- [5] 严芳芳, 方波, 卢拥军, 等. 有机锆交联 AM/DMAM/AMPS 三元聚合物流变动力学[J]. 化工学报, 2014, 65(11): 4376-4382.
- [6] 潘一, 夏晨, 杨双春, 等. 耐高温水基压裂液研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1913-1920.
- [7] 李美平, 邹琴, 周瀚, 等. 耐高温两性离子聚合物压裂液的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 7-12.
- [8] BARATI R, LIANG J T. A review of fracturing fluid systems used for hydraulic fracturing of oil and gas wells [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(16): 318-323.
- [9] KHAIR E, ZHANG S C, MOU S B, et al. Performance and application of new anionic D3F-AS05 viscoelastic fracturing fluid [J]. J Pet Sci Eng, 2011, 78(1): 131-138.
- [10] 毛金成, 杨小江, 宋志峰, 等. 耐高温清洁压裂液体系 HT-160 的研制及性能评价[J]. 石油钻探技术, 2017, 45(6): 105-109.
- [11] 罗辉, 雷蓓, 石孟可, 等. 耐高温阳离子聚合物压裂液的制备与性能研究[J]. 油田化学, 2017, 34(2): 255-258.
- [12] 王超, 欧阳坚, 薛俊杰, 等. 合成聚合物 XJJ-4 耐高温压裂液室内研究[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 332-335.
- [13] 罗炎生, 方波, 卢拥军, 等. 耐高温压裂液研究进展[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 545-549.
- [14] GUPTA D V. Fracturing fluid for extreme temperature conditions is just as easy as the rest [C]//SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference 2011. Texas, 2011.
- [15] 刘通义, 史群妮, 陈光杰, 等. 一种抗高温的有机硼交联剂的研究及应用[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 96-99.
- [16] SONG Lulu, YANG Zhenzhou. Method for a fracturing fluid system at high temperatures: US2017137699A1 [P]. 2017- 05-18.
- [17] LIANG F, GHATHAN A, HOOISWENG O, et al. Reduced polymer-loading, high-temperature fracturing fluids by use of nanocrosslinkers [J]. Soc Pet Eng J, 2017, 22(2): 622-631.
- [18] CHETAN P, MANO J A, RAMESH U. Evaluation of fracturing fluid for extreme temperature applications [C]//Society of Petroleum Engineers Middle East Oil & Gas Show and Conference. Bahrain, 2015.
- [19] 翟文, 何良好, 邱晓惠, 等. 耐高温聚合物稠化剂及其制备方法与应用: CN201410601579.7 [P]. 2015-03-25.
- [20] 蓝程程, 方波, 卢拥军, 等. 油酸酰胺丙基二甲基叔胺改性黄原胶溶液的流变特性[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 627-633.
- [21] 方波. 化工流变学概论 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 39-41.
- [22] 刘付臣, 杨振周, 宋璐璐, 等. 国外超高温压裂液添加剂的研发进展与分析[J]. 化工管理, 2018(31): 107-109.

(下转第246页。to be continued on p.246)

after acid fracturing. With the aim to describe the degree of inhomogeneous etch more comprehensively, the inhomogeneous etch coefficient was introduced to characterize the degree of inhomogeneous etch. Firstly, the point cloud data of core slices before and after acid rock reaction was obtained by three-dimensional laser scanner, and through the software Geomagic and Matlab the point cloud data was processed and the surface morphology characteristic parameters were calculated furtherly, including the extended interface coefficient in the horizontal direction and the standard deviation coefficient of acid corrosion height in the vertical direction, and the inhomogeneous etch coefficient was obtained by weighted summation. The higher the degree of inhomogeneous etch, the greater the coefficient of inhomogeneous etch. Considering the influence of different factors, the factors were sorted by parameter sensitivity analysis, and the order relationship of primary and secondary influencing factors was obtained as follows: acid concentration (59.94%) > dolomite content (19.78%) > rotating speed (14.08%) > temperature (6.19%). The proposal of inhomogeneous etch coefficient can provide a possibility for fine quantitative characterization of inhomogeneous etch degree of acid etched cracks, and also point out the optimization direction for acid fracturing design.

Keywords: *three-dimensional laser scanning; inhomogeneous etch coefficient; acid fracturing; parameter sensitivity analysis; quantitative characterization*

(上接第 239 页。continued from p.239)

[23] 严芳芳. 有机铅交联聚合物和羟丙基瓜胶压裂液及流变动力学研究[D]. 上海:华东理工大学, 2014:35.

on gelation process of hydrophobic amphoteric cellulose [J]. J Dispersion Sci Technol, 2016, 37(8): 1076-1082.

[24] MA Ming, FANG Bo, LU Yongjun, et al. Intrinsic rheo-kinetics

Rheological Properties of Quadripolymer Solution and Its Fracturing Fluid

TANG Luxin¹, ZHANG Xiaoqi¹, LUO Yansheng¹, FANG Bo¹, ZHAI Wen², LU Yongjun²

(1. Chemical Engineering Rheology Laboratory, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P R of China; 2. Langfang Filial of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang, Hebei 065007, P R of China)

Abstract: In order to enrich the gel fracturing fluid system, the new quadripolymer synthesized by methacrylic acid (MAA), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), *N,N*-dimethylacrylamide (DMAM) and sodium *p*-styrenesulfonate (SSS) was used as a thickener, and the organic zirconium crosslinking agent was used to crosslink it. The rheological properties of the quadripolymer solution at different concentrations and their cross-linking processes were studied. The effects of shear rate and temperature on the relationship between viscosity and time during cross-linking process were investigated. The rheological properties of polymer crosslinked gel's breaking processes were studied too. The effects of breaker dosage and temperature on the relationship between complex modulus and time during gel breaking process were investigated. The results showed that the viscosity of polymer solution increased with increasing polymer mass fraction at 170 s⁻¹. The steady-state viscosity of 0.6% polymer solution was 107.7 mPa·s, and the flow curve was conformed to the Cross constitutive equation. The viscosity of cross-linking system decreased with increasing shear rate and temperature. The curve of viscosity varying with time in cross-linking process could be described by 4-parameter cross-linking process model. In the experimental range, the more dosage of breaker and the higher temperature, the better effect of gel breaking process was. The rheological kinetic model of 4-parameter gel breaking process could be used to describe the curve of complex modulus varying with time in gel breaking process.

Keywords: *quadripolymer; rheology; cross-linking process; gel breaking process; fracturing fluid; thickener*