

耐高温可加重酸性交联压裂液的研发与性能评价

许航^{1,2}, 周福建^{1,2*}, 杨飒飒^{1,2}, 李源³, 朱丽燕^{1,2}, 姚二冬^{1,2}

1 中国石油大学(北京)油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249

3 中国石油勘探开发技术研究院, 北京 100083

* 通信作者, zhoufj@cup.edu.cn

收稿日期: 2023-02-15; 修回日期: 2023-03-05

摘要 针对高温深层油气藏埋藏深, 地层破裂压力高、压裂施工难度大的问题, 开展耐高温可加重压裂液研究。通过室内实验自主合成了一种耐温抗盐的聚合物稠化剂 TS-700 和适用于酸性交联的有机锆交联剂 OZ-60, 优化了添加剂加量, 形成了一种耐温 180 °C 可加重酸性交联压裂液体系。研究了加重压裂液黏度、减阻、延迟交联规律, 并评价了耐温抗剪切性能、悬砂性能、破胶及岩心伤害性能和管柱腐蚀能力。结果表明, 该体系在酸性条件下进行交联, 通过调整交联剂加量和 pH, 交联时间可控在 3~12 min; 高温有利于黏度提升, 加重降低了基液黏度, 密度为 1.20 g/cm³ 的加重压裂液配方在 180 °C 条件下剪切 120 min 后, 保留黏度仍大于 70 mPa·s。加重剂会在一定程度上降低压裂液的减阻性能, 但在不同稠化剂加量下的加重压裂液减阻率仍可达 68.04% 以上, 满足有效降低长距离井筒中摩阻损失的要求。交联压裂液在常温和 100 °C 条件下均展现出优异的悬砂效果, 支撑剂沉降速率低。破胶与岩心伤害实验结果表明, 交联体系在 0.03% 破胶剂加量下即可实现完全破胶, 破胶液对致密岩心伤害率仅为 19.42%。高温高压动态腐蚀实验结果表明, 全配方压裂液对 N80 和 13Cr 钢材具有较低的腐蚀速率, 能够保障现场压裂管柱的安全性。

关键词 高温深层; 加重压裂液; 酸性交联; 低摩阻; 管柱腐蚀

中图分类号: TE357; P618.13

Development and performance evaluation of high-temperature resistant and acidic-crosslinking weighted fracturing fluid

XU Hang^{1,2}, ZHOU Fujian^{1,2}, YANG Sasa^{1,2}, LI Yuan³, ZHU Liyan^{1,2}, YAO Erdong^{1,2}

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083, China

Received: 2023-02-15; Revised: 2023-03-05

Abstract Aiming at the problems of deep burial, high formation pressure and difficult fracturing stimulation of high-temperature deep oil and gas reservoirs, research on high-temperature resistant weighted fracturing fluid was carried out. A polymer

引用格式: 许航, 周福建, 杨飒飒, 李源, 朱丽燕, 姚二冬. 耐高温可加重酸性交联压裂液的研发与性能评价. 石油科学通报, 2024, 03: 503–512
XU Hang, ZHOU Fujian, YANG Sasa, LI Yuan, ZHU Liyan, YAO Erdong. Development and performance evaluation of high-temperature resistant and acidic-crosslinking weighted fracturing fluid. Petroleum Science Bulletin, 2024, 03: 503–512. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.03.037

thickener TS-700, which is resistant to high temperature and salt, and organozirconium crosslinker OZ-60, which is suitable for acid crosslinking, were independently synthesized in the laboratory, and the additive dosage was optimized to form an acidic-crosslinking fluid system with a temperature resistance of 180 °C. The viscosity, drag reduction and delayed crosslinking of the weighted fracturing fluid were studied, and the temperature and shear resistance, sand carrying, gel-breaking, core damage and string corrosion ability were systematically evaluated. The experimental results show that the novel fluid system can be crosslinked under acidic conditions, and the crosslinking time can be controlled within 3~12 min by adjusting the dosage of crosslinker and the pH value. High temperature is conducive to the improvement of viscosity, while the addition of salt will reduce the viscosity of the base fluid. The retention viscosity of the weighted fracturing fluid formula with a density of 1.20 g/cm³ is still greater than 70 mPa·s after shearing for 120 min at 180 °C. Weighting agent can reduce the drag reduction performance of fracturing fluid to a certain extent, but under different thickener dosages, the drag reduction rate of the weighted fracturing fluid can still reach more than 68%, which meets the requirement of effectively reducing the friction loss in long wellbores. The crosslinked fracturing fluid showed excellent sand suspension at room temperature and 100 °C, with low proppant settling rate. The results of gel-breaking and core damage show that the crosslinked system can achieve complete gel breaking at 0.03% of the dosage of breaker, and the damage rate of gel-breaking liquid to the tight core is only 19.4%. The high-temperature and high-pressure dynamic corrosion test results show that the fully formulated fracturing fluid has a low corrosion rate on N80 and 13Cr steel, which can ensure the safety of the fracturing string in the field.

Keywords high-temperature deep reservoir; weighted fracturing fluid; acidic crosslinking; low friction; string corrosion

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.03.037

0 引言

随着勘探开发技术不断向纵深发展,超深油气储层受到越来越广泛的关注。超深储层具有埋藏深度大,温度压力高的特点(以塔里木库车山前为例,6500 m 以上深层油气井占比达到 90%,高温达到 170 °C,高压达到 115 MPa)。由于储层物性差,自然产能低,需要通过水力压裂改造来实现对储层原油的高效动用^[1-3]。压裂液的性能是影响高温深井压裂改造效果的关键技术之一。高温高压的储层环境对压裂液的性能提出了更高的要求:不仅要满足井底造缝与携砂的核心需求,还要充分考虑泵注过程中井口设备的承压上限。加重压裂液是克服超深井超高施工压力的有效手段^[1]。适用于高温深井的压裂液体系不仅要具备耐盐可加重性能,还应具有延迟交联特性和低摩阻、低伤害等常规性能^[4-8]。

从现有研究来看,耐高温可加重压裂液按照稠化剂类型可分为天然植物胶类、黏弹性表面活性剂类以及合成聚合物类^[5,9]。其中,天然植物胶中的糖苷键在高温下容易降解,热稳定性差,导致其抗温极限约为 177 °C^[10],即便是加入交联剂之后,所形成的交联冻胶压裂液也很难突破更高的温度上限。此外,天然植物胶很难在密度盐水中充分溶胀,耐盐性相对较差,无法满足高温深井加重压裂液的需求。黏弹性表面活性剂的抗盐能力强,但适用温度一般不超过 150 °C,且成本较高,不适合油田现场规模化应用^[11-13]。合成聚合物是目前应用最广泛的耐高温压裂液稠化剂,国

内外众多学者和油服公司研发了多种类型的耐高温聚合物稠化剂,配合不同类型的交联剂之后能够使整个压裂液体系的耐温上限突破 200 °C^[14-18]。在合成聚合物的过程中加入适量的抗盐单体,如 AMPS、AA 等,能够显著提高聚合物的抗盐性能,在密度盐水中仍然保持良好的流变性能^[15,17]。目前大多数文献中耐高温压裂液体系的稠化剂使用浓度大,一般用量须大于 0.5%,而如何降低稠化剂加量的同时保持优良的耐高温性能,是高温深井压裂液研发中亟需攻克的难题。

在交联剂的研究方面,有机硼交联剂通常配合胍胶类稠化剂使用,与合成聚合物交联效果差甚至不交联。另外,有机硼交联剂需要在近中性或碱性环境下发生交联,而碱性压裂液在地层中很容易引起黏土膨胀和颗粒运移,对储层造成伤害^[19]。酸性交联压裂液体系能够有效避免膨胀型黏土矿物的膨胀和非膨胀黏土矿物的运移,同时可避免采用高价盐离子进行加重时产生大量无机沉淀^[20-21]。与碱性压裂液相比,酸性交联压裂液破胶之后具有更低的残渣含量,裂缝导流能力相对较高。目前行业内所悉知的酸性交联剂为有机锆交联剂,但大多数研究中所制备的有机锆只是能够实现酸性交联,并未重点考虑不同交联 pH 值下的所形成冻胶的交联强度和交联时间,而延迟交联性能是评估高温深井压裂液的重要指标。

笔者通过对国内外超高温压裂液和加重压裂液进行系统地调研与分析,并在此基础上开展室内研究工作,自主合成了一种耐温抗盐的聚合物稠化剂和适用于酸性交联的有机锆交联剂,并对该体系的可加重性、

耐温抗剪切性、延迟交联性、减阻性、携砂性、破胶性和腐蚀性能进行了综合评价,最终形成了一种适用于180℃储层的耐高温可加重压裂液配方。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),工业级;脱水山梨醇单月桂酸酯、辛基酚聚氧乙烯醚、氧氯化锆、丙三醇、乳酸、过硫酸铵、亚硫酸氢钠,均为化学纯;丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、溴代十八烷、C3-C5二烷基仲胺、二正丁胺、甲醛、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸、氯化钾、氯化钠,均为分析纯;实验岩心和40/70目石英砂支撑剂均取自塔里木油田博孜区块;N80、13Cr钢片。

HS-12磁力加热搅拌器、三口烧瓶、量筒、温度计、密度计、精密pH计、ZNN-D6六速旋转黏度计、HAAKER MARS III高温流变仪、YMC-2环路摩阻测试系统、多功能岩心驱替装置、高温高压动态腐蚀装置。

1.2 实验方法

1.2.1 稠化剂的制备

本研究设计了一种大分子耐温抗盐改性疏水缔合聚丙烯酰胺的合成方法,通过采用长度适合的二烷基仲胺,对抗盐型聚丙烯酰胺进行胺甲基化改性,所得到的二烷基胺基改性位点可自发停留在油水界面处,提高聚合物整体结构的耐温抗盐改性效率。详细的合成路线如下所示:

(1) 在三口烧瓶中依次加入300g浓度为40%的丙烯酰胺水溶液、40g丙烯酸、30g脱水山梨醇单月桂酸酯和7.5g辛基酚聚氧乙烯醚,搅拌均匀后加入20g 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸,用15%的氢氧

化钠水溶液调节混合溶液的pH值为5.0。加入7#白油350mL,控制水浴温度25℃搅拌30min,同时通入高纯氮气以除去烧瓶中的氧气。添加0.2mL浓度为1.0%的过硫酸钠水溶液和0.2mL 1.0%的亚硫酸氢钠水溶液作为引发剂,升温至60℃后反应1h,制得阴离子聚丙烯酰胺反相乳液。

(2) 在另一个三口烧瓶中加入20mL二正丁胺,然后加入9.8mL浓度为37%的甲醛水溶液,控制水浴温度为40℃,反应2.5h后即可得到二丁基胺甲基化中间体。

(3) 取阴离子聚丙烯酰胺反相乳液30mL加入到100mL带有温度计的三口烧瓶中,控制温度在25℃,滴加二丁基胺甲基化中间体1mL,升温至40℃后反应5h,制得二丁基胺甲基修饰的聚丙烯酰胺反相乳液,取代号为TS-700,详细的化学反应过程如图1所示。

1.2.2 交联剂的制备

常规硼交联剂需要在碱性条件下进行交联,与合成聚合物交联效果差且耐温上限低。为了实现酸性交联并且提高交联压裂液的耐温性,本实验优先采用有机锆作为该压裂液体系的交联剂。有机锆交联剂的制备过程如下:取20g氧氯化锆,20g水加入三口烧瓶中,升温至60℃,搅拌至完全溶解;逐滴加入10g丙三醇,10g乳酸后,用5mol/L NaOH溶液调节pH值6~7,反应4h,即可得透明澄清的有机锆交联剂,取代号为OZ-60,详细的化学反应过程如图2所示。

1.2.3 加重剂的优选

油田现场广泛使用的加重剂包括氯化钠、氯化钾、氯化钙等无机盐体系,以及甲酸钠、甲酸钾等有机盐加重体系^[22-23]。其中经济性最好的为氯化钙加重剂,但钙离子的大量引入会对聚合物稠化剂的溶解性和流变性产生负面影响,同时钙离子在地层中还存在结垢的风险,污染地层^[24]。无机盐中的其他加重剂,如溴盐和硝酸盐等,虽然加重密度能够达到1.4g/cm³

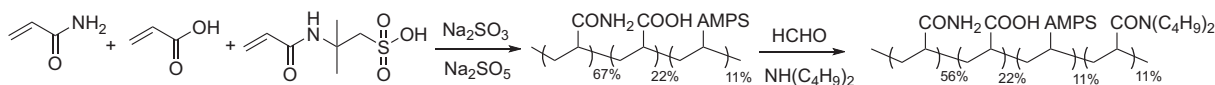


图1 稠化剂的合成路径

Fig. 1 The synthesis path of thickener

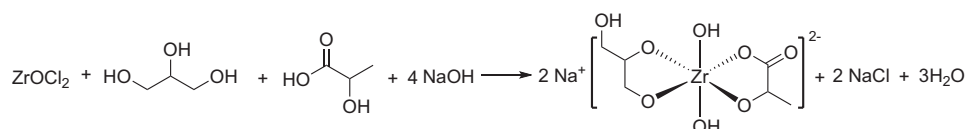


图2 交联剂的合成路径

Fig. 2 The synthesis path of crosslinker

以上,但溴盐的成本相对较高,而硝酸盐属于危险化学品,禁止在油田现场应用。基于此,本研究优先选用相对廉价的氯化钠和氯化钾进行加重。饱和氯化钠或氯化钾溶液在常温下的密度仅为 1.18 g/cm^3 ,而在 100 g 清水中依次加入 19 g 氯化钾和 20 g 氯化钠之后,常温下复配盐水密度即可达到 1.20 g/cm^3 。

1.2.4 交联压裂液的制备

取一定质量的 TS-700 乳液添加到高密度盐水中,在磁力搅拌器上高速 (500 r/min) 搅拌 30 min ,使稠化剂充分溶胀;逐滴加入 1 mol/L 的盐酸溶液,调节聚合物基液 pH 值为 $1\sim 6$;按比例加入一定量的有机锆交联剂 OZ-60,快速搅拌使其与聚合物基液混合均匀,静置后即可制得交联聚合物压裂液体系。

1.2.5 压裂液性能评价

交联压裂液的高温流变性能采用 HAAKER MARS III 流变仪进行评价;减阻性能测试采用实验室自主设计搭建的 YMC-2 环路摩阻测试系统;压裂液的携砂能力采用量筒中的静态悬砂实验进行评价;破胶及岩心伤害性能通过多功能岩心驱替实验装置进行评价;管柱腐蚀性能则采用高温高压动态腐蚀装置进行评价。上述性能评价的要求与流程按照石油行业标准 SY/T 5107-2016《水基压裂液性能评价方法》和 SY/T 5405-2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》执行。

2 结果与讨论

2.1 聚合物稠化剂基液黏度测试

压裂液基液黏度的大小反映聚合物稠化剂在水溶液中的溶胀性能,基液黏度越高,表明聚合物稠化剂的增黏能力越强。合成的聚合物稠化剂 TS-700 在不

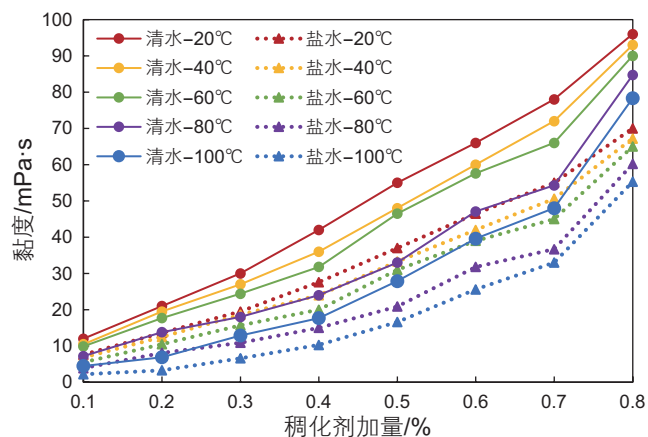


图3 聚合物稠化剂在清水和复配盐水中的溶胀性能

Fig. 3 The swelling properties of polymer thickeners in clear water and compound brine

同浓度、不同温度的清水和复配盐水(密度为 1.20 g/cm^3)中的溶胀性能见图3。由图可知,随着聚合物稠化剂加量的升高,压裂液基液黏度不断增大,而温度和盐离子对基液黏度具有负面影响。在相同浓度和温度下,采用复配盐水制备的压裂液基液黏度相对于清水体系略有下降,且温度越高,降低幅度越明显。这是由于盐溶液中大量存在的无机盐离子会在一定程度上中和聚合物分子链表面的负电荷,使得分子链之间的排斥作用力降低,分子链水化半径减小,不能充分舒展,分子缠绕概率降低,表现出基液黏度有所下降^[25-26]。

2.2 交联剂加量优选与延迟交联测试

有机锆交联剂可以在酸性条件下实现交联,而交联剂加量和溶液 pH 值是影响交联效果与交联时间的关键因素。笔者通过开展单因素实验,分别探究不同交联剂加量和 pH 调节剂加量下所形成交联压裂液的表观黏度和交联时间。采用复配盐水制备 100 g 聚合物基液,其中 TS-700 加量为 $0.3 \text{ wt}\%$,在磁力搅拌器上高速搅拌使聚合物充分溶胀,用 1 mol/L 的盐酸溶液将基液 pH 值调节到 5,再分别加入不同体积的交联剂 OZ-60,记录形成交联冻胶的时间,测试结果见图4。由图可知,交联时间随着交联剂用量的增加呈现出下降的趋势,加量越高,交联时间越短。从交联效果来看,当交联剂加量为 $0.3 \text{ wt}\%$ 以下时,呈现出弱交联的状态,如图 5a 所示,交联体系黏度偏低;当交联剂加量达到 $0.4 \text{ wt}\%$ 时,所形成的交联冻胶挑挂效果好(图 5b),强度高,黏度大。交联比越大,体系中的锆离子越多,与聚合物交联的速度越快,交联时间缩短。交联比低,形成的交联冻胶强度不够甚至不能交联;

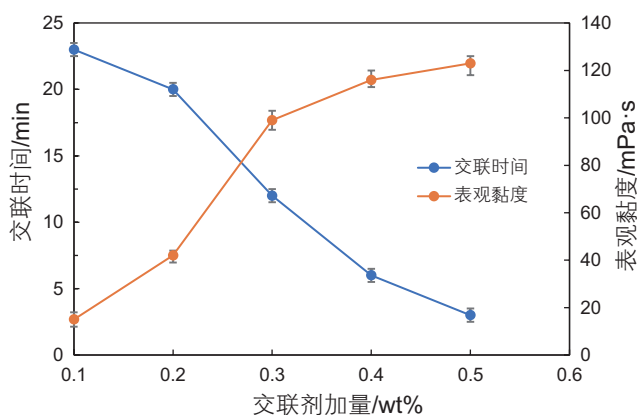


图4 交联时间随交联剂加量的变化

Fig. 4 The change of crosslinking time with the dosage of crosslinker

而交联比过高, 交联速度过快, 导致现场施工摩阻高。因此, 当压裂液基液中聚合物TS-700浓度为0.3 wt%时, 最佳交联剂用量为0.4 wt%~0.5 wt%。

在优选出交联剂加量的基础上, 进一步考察了基液pH值对交联压裂液表观黏度和交联时间的影响。固定稠化剂加量为0.3 wt%, 充分溶胀之后在相同体积基液中滴加不同体积的1 mol/L盐酸溶液, 调节体系pH值为1~7之间, 随后加入0.4 wt%的OZ-60交联剂, 记录形成交联冻胶的时间。交联时间随基液pH值变化而变化的曲线如图6所示。由图可知, 当基液pH值为5时, 交联时间为7.6 min; 当基液pH值为4时, 交联时间为5.1 min; 随着基液pH值的降低, 交联时间逐渐缩短。考虑到现场施工管柱的腐蚀风险和井筒中长距离的泵注过程, 交联压裂液的pH值不宜过低, 故优选交联pH值为4~5。

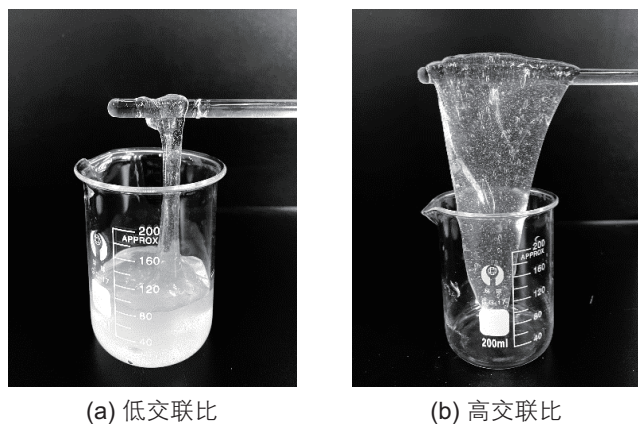


图5 不同交联剂加量下的交联效果对比

Fig. 5 Comparison of crosslinking effect under different crosslinker dosage

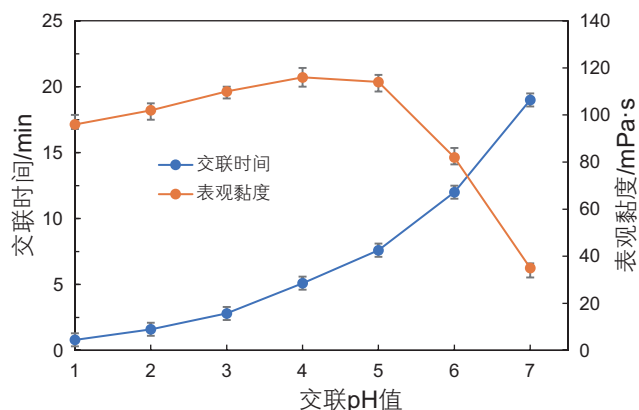


图6 交联时间随基液pH值的变化

Fig. 6 The change of crosslinking time with the pH value of the base solution

2.3 压裂液耐高温抗剪切性评价

高温深井压裂施工过程中泵注的压裂液在地面管汇、井筒和炮眼流动时都会受到不同程度的剪切作用, 而剪切后压裂液的表观黏度是影响压裂液在裂缝中携砂运移的关键参数, 因此需要评估压裂液的耐高温抗剪切性能。

高温流变实验采用HAAKER MARS III流变仪进行测试, 实验温度为180℃, 升温速率为 $3^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 剪切速率恒定为 170 s^{-1} 。在充分考虑经济成本的前提下, 耐高温加重压裂液配方最终优化为: $1.20 \text{ g}/\text{cm}^3$ 复配盐水+0.3% TS-700+1.0% pH调节剂+0.4% OZ-60, 高温流变测试曲线如图7中蓝线所示。由图可知, 在常温下剪切的30 min内, 初步交联压裂液的表观黏度基本不发生变化, 平均黏度维持在 $80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右; 在升温阶段, 交联体系的表观黏度呈现出逐步增大现象, 表明有机锆交联剂与TS-700稠化剂交联更加紧密, 即高温进一步促进了交联过程。在180℃条件下连续剪切120 min后, 压裂液的表观黏度仍保持在 $70 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上, 表明该体系具有优良的耐温抗剪切性能, 能够满足高温深井压裂施工的需求。

2.4 压裂液减阻性能评价

压裂液的减阻性能是影响高温深井压裂施工的重要指标, 较高的摩擦阻力会增大沿程能量损耗, 导致井口设备超压, 增大安全风险^[27-29]。研究压裂液的减阻性能可以为高温深井压裂施工设计提供可靠的依据。

采用室内自主搭建的YMC-2环路摩阻测试系统测试不同稠化剂加量下压裂液的减阻性能。实验过程选用内径为8 mm的管柱, 以250 kg/h为初始

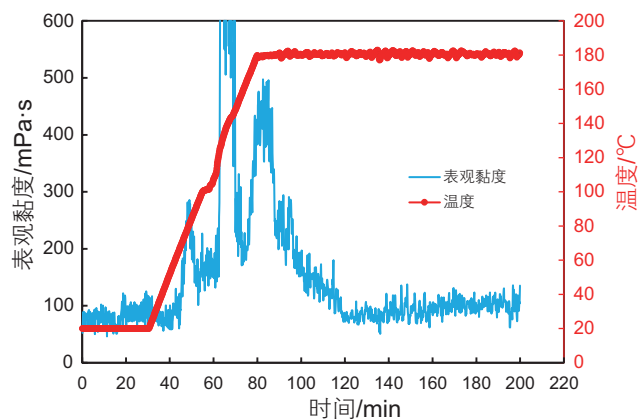


图7 压裂液表观黏度随时间和温度的变化

Fig. 7 The change of apparent viscosity of fracturing fluid with time and temperature

排量, 250 kg/h 为阶梯增量, 逐级提升至最大排量 2250 kg/h, 测定不同排量下的减阻率。以压裂现场 3.5 英寸油管为例, 室内最大排量对应的现场排量约为 3.3 m³/min。选用密度为 1.20 g/cm³ 的复配盐水, 制备聚合物 TS-700 浓度分别为 0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt% 5 种压裂液体系, 其中浓度为 0.1 wt%、0.2 wt% 的体系不添加交联剂, 以模拟实际压裂过程中的低黏前置液; 而聚合物浓度为 0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt% 的体系分别添加与稠化剂等量的交联剂 OZ-60, 且交联 pH 值均设定为 5。

不同配方的压裂液摩阻测试结果如图 8 所示。由图可知, 随着泵排量的增大, 减阻率曲线呈现出前期快速增长随后趋于平缓的形态。对比来看, 聚合物浓度为 0.1 wt% 的清水体系在不同流速下均有最好的减阻效果, 最大减阻率达到了 74.47%。不同聚合物浓度的复配盐水体系减阻率在低流速条件下相差较大, 而在高流速下差异相对较小, 整体呈现出随着聚合物浓度增高, 减阻率缓慢降低的趋势。聚合物浓度为

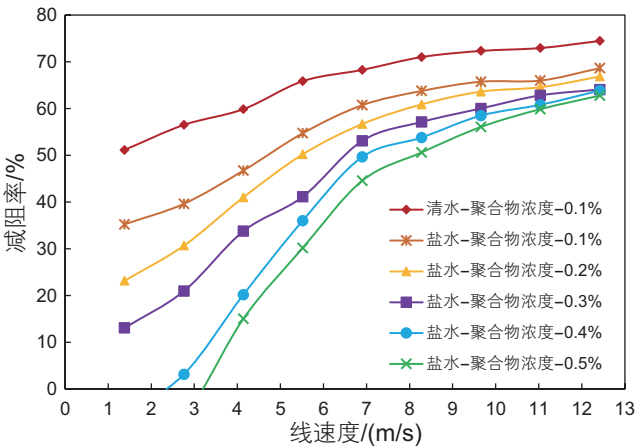


图 8 减阻率随排量和聚合物浓度的变化曲线
Fig. 8 The curves of drag reduction rate with displacement and polymer concentration

0.1 wt% 的压裂液体系最大减阻率为 68.64%, 而聚合物浓度增大到 0.5 wt% 时, 最大减阻率下降为 62.76%。分析原因, 聚合物浓度越高, 压裂液黏度越大, 在管道中流动时的粘滞阻力升高, 相同排量下的雷诺数降低, 形成湍流的程度弱, 导致各排量下的减阻效果相对较差。此外, 高浓度聚合物下的减阻率曲线出现负值, 可能是与聚合物在低流速下未能充分溶解有关。

2.5 压裂液静态携砂性能评价

高温深井由于井深较长, 携砂压裂液在施工过程中很容易造成砂堵, 导致压裂失败, 因此需要评价耐高温交联压裂液的携砂性能。本研究开展了全配方加重压裂液分别在室温(25 °C)和 100 °C 条件下的静态悬砂性能测试实验。压裂液配方与流变实验所优化的配方保持一致, 支撑剂采用 40/70 目陶粒, 砂比设定为 20%。将制备好的悬砂压裂液倒入 100 mL 量筒中, 分别在常温下和 100 °C 水浴锅中静置 4 h, 每隔 30 min 拍照记录量筒内支撑剂的沉降距离。支撑剂沉降速率定义为悬砂液面 4 h 内沉降的距离与沉降时间的比值, 并以此评价压裂液的悬砂性能。

全配方压裂液的静态悬砂实验结果如图 9 所示, 其中图 9a 为 20 °C 条件下的实验结果, 图 9b 为 100 °C 水浴锅中的实验结果。图中红色的实线为 100 mL 刻度基准线, 也即悬砂液初始液面位置; 蓝色实线表示静置 4 h 后的悬砂液面位置。值得说明的是, 常温条件下静置 4 h 后, 量筒内的总液面下降到绿色虚线位置处, 主要原因是将烧杯中制备好的悬砂液倒入量筒过程中, 量筒内部空气没有完全排净, 长时间静置后导致量筒内液面的整体下沉。因此, 常温条件下陶粒支撑剂的沉降高度实际为绿色实线与蓝色实线之间的距离; 100 °C 水浴锅中陶粒支撑剂的沉降高度为红色实线与蓝色实线之间的距离。表 1 汇总了实验的相关数据, 并计算得到了

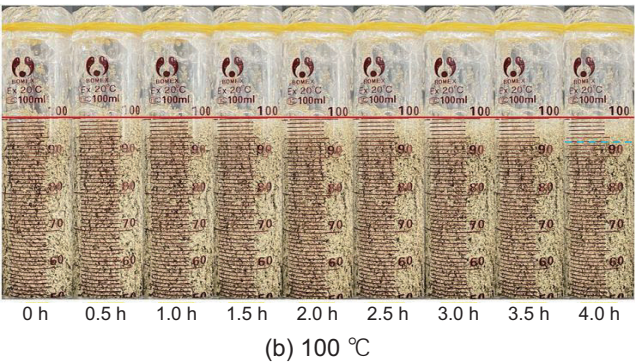
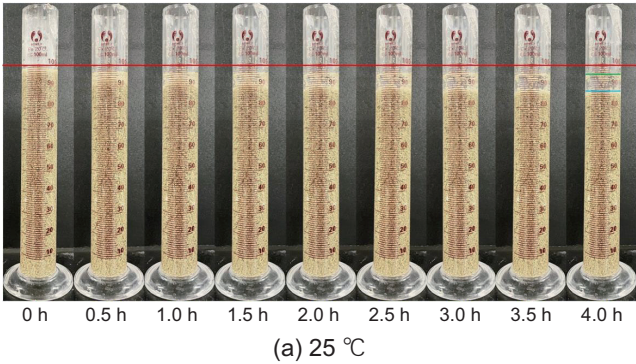


图 9 全配方交联压裂液静态悬砂效果图
Fig. 9 Static sand suspension effect diagram of full formula cross-linked fracturing fluid

不同温度下的沉降速率。高温下的陶粒支撑剂的沉降速率反而比低温条件更慢一些，因为高温环境有助于促进有机锆的交联过程，所形成交联压裂液的强度提高，上述高温流变曲线亦可证实这一结论。

在上述实验基础上，笔者进一步探究了全配方交联压裂液在不同砂比下的静态悬砂效果。实验砂比依次设定为 15%，25%，30%，35%，同样是选用 40/70 目陶粒支撑剂分别在 25℃和 100℃水浴锅条件下开展实验，记录静置 4 h 后悬砂液柱的沉降高度并计算沉降速率和悬砂率。全配方交联压裂液在不同砂比下的静态悬砂效果如表 2 所示。由表可知，随着砂比的增大，压裂液的悬砂效果呈现出下降的趋势，常温下悬砂率降低幅度更加明显。即便如此，在砂比为 35%

时，常温静置 4 h 后的悬砂率仍能达到 76.5%，满足沉降率小于 30%的要求。此外，在不同砂比下，高温 (100℃) 下的悬砂率和沉降速率均优于常温条件，进一步证明了升温能够促进交联过程。

2.6 压裂液破胶及岩心伤害性能评价

全配方交联压裂液采用过硫酸铵作为破胶剂，破胶效果主要通过破胶剂加量、破胶时间以及破胶液黏度来评价。量取相同体积的交联压裂液，向其中分别加入不等量的过硫酸铵破胶剂，并置于 90℃水浴锅中静置，观察并记录不同时间下的破胶情况和破胶液黏度，直到破胶液黏度小于 5 mPa·s，可认为破胶完全。不同破胶剂加量下的破胶效果见表 3，随着过硫

表 1 全配方压裂液静态悬砂实验数据汇总

Table 1 Summary of experimental data of static sand suspension of full formula fracturing fluid

实验温度	初始液面位置	静置 4 h 后总液面位置	静置 4 h 后悬砂液面位置	沉降高度/mm	沉降速率/(mm/s)
25℃	100	96	87	15.3	0.001 063
100℃	100	100	94	10.2	0.000 708

*量筒中 1 mL 的刻度对应长度为 1.7 mm

表 2 全配方压裂液在不同砂比下的静态悬砂效果对比

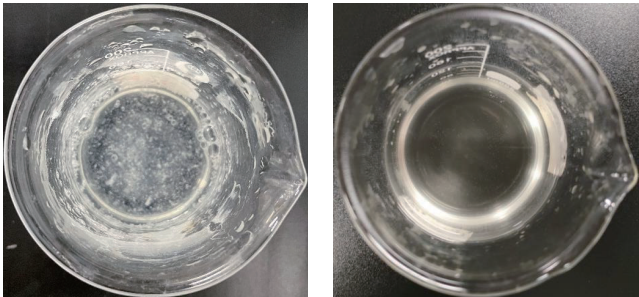
Table 2 Comparison of static sand suspension effect of full formula fracturing fluid under different sand ratios

砂比	25℃			100℃		
	沉降高度/mm	沉降速率/(mm/s)	悬砂率	沉降高度/mm	沉降速率/(mm/s)	悬砂率
15%	11.05	0.000 767	93.5%	6.80	0.000 472	96.0%
20%	15.30	0.001 063	90.6%	10.20	0.000 708	94.0%
25%	22.10	0.001 534	86.3%	13.60	0.000 944	91.8%
30%	30.60	0.002 125	82.0%	24.65	0.001 712	85.1%
35%	39.10	0.002 656	76.5%	31.45	0.002 184	81.3%

表 3 全配方压裂液破胶实验数据

Table 3 Full formula fracturing fluid gel breaking experiment data

过硫酸铵加量/wt%	破胶时间/h	破胶液黏度/mPa·s	残渣含量/(mg/L)	破胶液状态
0.01	4.0	12.70	657.0	未完全破胶
0.02	4.0	4.62	178.0	肉眼可见絮状残渣
0.03	3.5	2.83	56.4	清澈透明，无残渣



(a) 0.02 wt% (b) 0.03 wt%

图 10 破胶剂加量为 0.02 wt% 和 0.03 wt% 对比图
Fig. 10 Comparison of 0.02 wt% and 0.03 wt% of gel breaker dosage

酸铵破胶剂加量的增多,破胶时间缩短,破胶液黏度大幅降低,破胶液清澈透明,无肉眼可见的残渣(图 10)。对于采用复配盐水配制的稠化剂浓度为 0.3 wt% 的酸性交联压裂液体系,最终优选的破胶剂加量为 0.03 wt%。

采用上述过硫酸铵加量为 0.03 wt% 的破胶液开展岩心伤害实验,以评估破胶液进入地层孔隙后降低储层基质渗透率的程度。实验岩心取自塔里木油田博孜区块 BZ-11 井,岩心基本物性参数见表 4。伤害实验采用多功能岩心驱替装置,先正向驱替模拟地层水,稳定后得到岩心的初始液测渗透率 K_0 ; 然后反向驱替压裂液破胶液,模拟压裂液的返排过程;待岩心夹持器出口端出液以后,再次正向驱替模拟地层水,稳定后得到岩心伤害后的渗透率 K_1 。根据伤害率计算公式: $\eta=(K_0-K_1)/K_0$,可计算得到压裂液体系对岩心基质渗透率的损害程度。实验结果表明,两组实验岩心的平均伤害率为 19.42%,满足石油行业标准(SY/T 6376-2008)中伤害率小于 30% 的要求。破胶液对储层岩心的潜在伤害机理包括固相残渣堵塞、水敏伤害和水锁伤害,降低了基质渗流能力,导致储层产能下降。

表 4 全配方压裂液岩心伤害实验数据

Table 4 Core damage experimental data of full formula fracturing fluid

岩心编号	孔隙度 /%	伤害前渗透率 /mD	伤害后渗透率 /mD	伤害率 /%	平均伤害率 /%
C-1	6.05	0.0364	0.0287	21.15	19.42
C-2	7.34	0.0695	0.0572	17.69	

表 5 全配方压裂液对 N80 和 13Cr 钢片的腐蚀性对比测试

Table 5 Comparative corrosion testing of fully formulated fracturing fluids on N80 and 13Cr steel sheets

腐蚀介质	钢片类型	实验前质量 /g	实验后质量 /g	腐蚀速率 / $(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$	平均腐蚀速率 / $(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$
全配方 压裂液	N80	6.6701	6.6656	1.2364	1.1306
	N80	6.6239	6.6192	1.0247	
	13Cr	6.5308	6.5287	0.5901	0.5702
	13Cr	6.6325	6.6312	0.5502	
1.20 g/cm ³	N80	6.6426	6.6392	0.9342	/
复配盐水	13Cr	6.6639	6.6628	0.4656	/

N80 钢片的平均腐蚀速率为 1.1306 g/(m²·h); 13Cr 的平均腐蚀速率仅为 0.5702 g/(m²·h),远低于石油行业标准要求,说明该压裂液配方对现场管柱的腐蚀性较弱,能够保障现场压裂管柱的安全性。

3 结论

(1)自主合成了一种耐温抗盐的改性聚丙烯酰胺聚

2.7 管柱腐蚀性能评价

由上文可知,全配方压裂液 pH 值呈现为酸性,而酸性压裂液在井筒泵注过程中无疑会对管柱造成一定的腐蚀^[30,31],另外,压裂液中大量的无机盐离子对钢材也有一定的腐蚀作用,因此需要开展室内实验评估全配方压裂液体系对管柱钢材的腐蚀能力。按照石油行业标准:SY/T 5405-2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》,采用室内静态挂片失重法测试该压裂液体系在 180 °C 和 20 MPa 压力条件下对 N80 钢片和 13Cr 钢片的腐蚀能力,实验时间为 4 h。钢片腐蚀速率的计算公式(1)如下:

$$V=\frac{10^6\Delta m}{A\cdot\Delta t}$$

(1)

式中, V 为钢片腐蚀速率, g/(m²·h); Δm 为腐蚀前后钢片的质量差, g; A 为钢片的表面积, mm²; Δt 为腐蚀反应时间, h。

全配方酸性交联压裂液和单独的复配盐水对 N80 和 13Cr 钢片的腐蚀实验结果如表 5 所示。由实验数据可知,压裂液对两种钢片的腐蚀速率相对于 1.20 g/cm³ 复配盐水有所增大,但整体均处于较低的水平,其中

合物稠化剂 TS-700 和适用于酸性交联的有机锆交联剂 OZ-60,所形成的酸性交联压裂液具有优良的耐高温、可加重和延迟交联特性;

(2)通过浓度优选和性能评价实验,确定耐温 180 °C 压裂液配方为: 1.20 g/cm³ (氯化钠+氯化钾)复配盐水+0.3 wt% TS-70+1.0% pH 调节剂+0.4% OZ-60;

(3)压裂液性能评价结果表明,该体系在 180 °C,

170 s⁻¹ 下剪切 120 min 后黏度保持在 70 mPa·s 以上; 交联时间在 3~12 min 可控; 减阻率高达 68.64 %; 支撑剂沉降速率低; 可以实现完全破胶, 破胶后无肉眼可见的残渣; 全配方体系对管柱的腐蚀速率处于较低水平;

(4)研发的耐高温可加重酸性交联压裂液具有易肿胀、耐高温、可加重、控交联、低摩阻、强携砂、低伤害和弱腐蚀的特点, 满足高温深井压裂施工工作液的性能需求, 为深层、超深层油气藏压裂改造流体的研发提供技术支持。

参考文献

- [1] 雷群, 胥云, 杨战伟, 等. 超深油气储集层改造技术进展与发展方向[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(1): 193–201. [LEI Q, XU Y, YANG Z W, et al. Progress and development directions of stimulation techniques for ultra-deep oil and gas reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(1): 193–201.]
- [2] 李阳, 薛兆杰, 程喆, 等. 中国深层油气勘探开发进展与发展方向[J]. 中国石油勘探, 2020, 25(1): 45–57. [LI Y, XUE Z J, CHENG Z, et al. Progress and development directions of deep oil and gas exploration and development in China[J]. China Petroleum Exploration, 2020, 25(1): 45–57.]
- [3] 郭旭升. 以关键核心技术突破带动我国深层、超深层油气勘探开发突破[J]. 能源, 2022(9): 46–50. [GUO X S. Driving breakthroughs in China's deep and ultra-deep oil and gas exploration and development with key core technology breakthroughs[J]. Energy, 2022(9): 46–50.]
- [4] 徐敏杰, 管保山, 刘萍, 等. 近十年国内超高温压裂液技术研究进展[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 721–725. [XU M J, GUAN B S, LIU P, et al. Domestic progress of ultrahigh-temperature fracturing fluids in the last decade[J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35(4): 721–725.]
- [5] 张浩, 张玉广, 王贤君, 等. 深层致密气藏超高温压裂液复合稠化剂[J]. 大庆石油学院学报, 2012, 36(1): 59–63. [ZHANG H, ZHANG Y G, WANG X J, et al. Composite gelatinizer of super-high temperature fracturing fluid for deep buried and dense gas reservoir[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2012, 36(1): 59–63.]
- [6] 李杨, 郭建春, 王世彬, 等. 耐高温压裂液研究现状与发展趋势[J]. 现代化工, 2019, 39(S1): 95–98. [LI Y, GUO J C, WANG S B, et al. Research status and development trend of high temperature resistant fracturing fluid system[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(S1): 95–98.]
- [7] 侯帆, 仇宇楠, 张雄, 等. 低摩阻高比重耐高温压裂液的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 618–621. [HOU F, CHOU Y N, ZHANG X, et al. Preparation and performance evaluation of fracturing fluid with low friction, high density and high temperature resistance[J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35(4): 618–621.]
- [8] 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. [LUO Y S, FANG B, LU Y J, et al. Research progress of high temperature fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35(3): 545–549.]
- [9] 许可, 侯宗锋, 翁定为, 等. 耐高温压裂液及其添加剂研究进展[J]. 当代化工, 2022, 51(4): 936–940. [XU K, HOU Z F, WENG D W, et al. Research progress of high temperature resistant fracturing fluid system and additives[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(4): 936–940.]
- [10] 杨振周, 刘付臣, 宋璐璐, 等. 耐温 230℃ 的新型超高温压裂液体系[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(1): 101–104. [YANG Z Z, LIU F C, SONG L L, et al. A new fracturing fluid with temperature resistance of 230 °C[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2018, 35(1): 101–104.]
- [11] 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. [MAO J C, YANG X J, SONG Z F, et al. Development and performance evaluation of high temperature resistant clean fracturing fluid system HT-160[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2017, 45(6): 105–109.]
- [12] 刘澈. 耐高温低伤害清洁压裂液的合成及性能评价[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017. [LIU C. Synthesis and evaluation of low-damage and high-temperature resistant clean fracturing fluid[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2017.]
- [13] 杨小江. 耐高温可回收清洁压裂液的研发及性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2018. [YANG X J. Development and performance evaluation of are coverable clean fracturing fluid with good thermal stability[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.]
- [14] 蔡青. 220 °C 超高温聚合物压裂液性能的探究[J]. 化学工程与装备, 2022(5): 226–227. [CAI Q. Study on the performance of 220 °C ultra-high temperature polymer fracturing fluid[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2022(5): 226–227.]
- [15] 刘萍, 管保山, 徐敏杰, 等. 220℃ 超高温聚合物压裂液性能研究[J]. 石油化工应用, 2018, 37(8): 4. [LIU P, GUAN B S, XU M J, et al. Performance study of 220 °C ultrahigh-temperature polymer fracturing fluid[J]. Petrochemical Industry Application, 2018, 37(8): 4.]
- [16] 闫杰, 张涵, 郭志杰, 等. 高分子聚合物稠化剂的制备及其压裂液应用性能研究[J]. 钻井液与完井液, 2022, 39(1): 107–113.. [YAN J, ZHANG H, GUO Z J, et al. Preparation of a high molecular weight polymer thickening agent and its use in fracturing fluids[J].

- Drilling Fluid & Completion Fluid, 2022, 39(1): 107–113.]
- [17] 陈效领, 李帅帅, 苏盈豪, 等. 抗高温聚合物压裂液复合交联剂的研制[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(4): 59–63. [CHEN X L, LI S S, SU Y H, et al. Development of heat resistant compound crosslinking agent used for polymer fracturing fluid[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2016, 45(4): 59–63.]
- [18] 翟文, 邱晓慧, 何良好, 等. 一种耐 200 °C 超高温聚合物型压裂液体系[C]//第十一届全国流变学学术会议论文集. 北京: 石油工业出版社, 2012: 286–290. [ZHAI W, QIU X H, HE L H, et al. The research of ultrahigh temperature polymer fracturing fluid system at 200 °C[C]//Proceedings of the 11th national rheology conference. Beijing: Petroleum Industry Press, 2012: 286–290.]
- [19] 张楷雨, 侯吉瑞, 李卓静, 等. 酸性压裂液用有机锆交联剂的合成与性能评价[J]. 油田化学, 2021, 38(1): 8. [ZHANG K Y, HOU J R, LI Z J, et al. Synthesis and evaluation of organic zirconium cross-linker used in acidic fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(1): 8.]
- [20] LI N Y, YU J J, WANG D C, et al. Development status of crosslinking agent in high-temperature and pressure fracturing fluid: A review[J] Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 104369.
- [21] KIA S F, FOGLER H S, REED M G. Effect of pH on colloiddally induced fines migration[J]. Journal of Colloid Interface Science, 1987, 118(1): 158–168.
- [22] 杨战伟, 徐敏杰, 胥云, 等. 超深层改造加重压裂液技术进展[C]//第 32 届全国天然气学术年会(2020)论文集. 2020: 2320–2326. [YANG Z W, XU M J, XU Y, et al. Advances in ultra-deep enhanced fracturing fluid technology[C]//The 32nd national natural gas academic annual conference. 2020: 2320–2326.]
- [23] 任占春. 甲酸盐加重瓜胶压裂液体系[J]. 钻井液与完井液, 2017, 34(1): 122–126. [REN Z C. Guar gum fracturing fluids weighted with formates[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2017, 34(1): 122–126.]
- [24] 周建平, 杨战伟, 徐敏杰, 等. 工业氯化钙加重胍胶压裂液体系研究与现场试验[J]. 石油钻探技术, 2021, 49(2): 96–101. [ZHOU J P, YANG Z W, XU M J, et al. Research and field tests of weighted fracturing fluids with industrial calcium chloride and guar gum[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2021, 49(2): 96–101.]
- [25] NGUYEN T C, ROMERO B, VINSON E, et al. Effect of salt on the performance of drag reducers in slickwater fracturing fluids[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 163, 590–599.
- [26] ZHANG Q, ZHOU J S, ZHAI Y A, et al. Effect of salt solutions on chain structure of partially hydrolyzed polyacrylamide[J]. Journal of central south university of technology, 2008, 15(1), 80–83.
- [27] 戴秀兰, 刘通义, 魏俊, 等. 一种延迟交联的抗高温加重胍胶压裂液的研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2021, 43(1): 176–182. [DAI X L, LIU T Y, WEI J, et al. A study on a kind of delayed crosslinking anti-high temperature weighted guanidine gel fracture fluid[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2021, 43(1): 176–182.]
- [28] 肖兵, 范明福, 王延平, 等. 低摩阻超高温压裂液研究及应用[J]. 断块油气田, 2018, 25(4): 533–536. [XIAO B, FAN M F, WANG Y P, et al. Study and application of low-friction high-temperature fracturing fluid[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2018, 25(4): 533–536.]
- [29] 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. [GONG D J. Study on instant low friction seawater based guar gum fracturing fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2021, 38(3): 371–374.]
- [30] 刘义刚, 赵立强, 刘长龙, 等. 新型相变压裂液对钢材的腐蚀行为研究[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 70–73. [LIU Y G, ZHAO L Q, LIU C L, et al. Study on corrosion behavior of new phase change fracturing fluid on steel[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(5): 70–73.]
- [31] 刘虎, 何雄坤, 赵松柏, 等. 超深储层改造液对完井管柱的腐蚀与缓蚀[J]. 油田化学, 2021, 38(1): 157–161. [LIU H, HE X K, ZHAO S B, et al. Corrosion and inhibition of fracturing fluids to ultra-deep completion string[J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(1): 157–161.]

(责任编辑 马桂霞 编辑 杨雅露)