

## 耐高温清洁压裂液的制备及性能评价

熊利军, 王犁, 吴洋, 鲁红升\*

(西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:** 以丙烯腈、二乙醇胺和芥酸为原料合成了芥酸酰胺丙基二羟乙基叔胺 (UC<sub>22</sub>-OH)。通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 及 HPLC-MS 对其进行了结构表征。将 UC<sub>22</sub>-OH 用作稠化剂, 配制清洁压裂液, 考察温度对清洁压裂液表观黏度的影响, 并探究高温下胶束聚集体的类型和尺寸。通过室内实验, 对 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的流变性、携砂性、破胶返排性以及地层伤害性进行了评价。结果表明, 质量分数为 4% 的 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在 120 °C、170 s<sup>-1</sup> 下剪切 5400 s, 表观黏度稳定保持在 65 mPa·s; 80 °C 下其弹性模量  $G' > 4.2$  Pa, 黏性模量  $G'' > 1.7$  Pa, 在陶粒体积分数为 20% 的情况下, 可稳定携砂 8 h; 遇煤油后其可在 70 min 内彻底破胶, 破胶液的表界面张力较低; UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的基质渗透率损害率最低, 仅为 9.1%。UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有优异的耐温性和抗剪切性、80 °C 下的携砂性能和破胶返排性能优异, 对地层具有低残渣、低伤害的特性。

**关键词:** 稠化剂; 胶束聚集体; 耐高温; 清洁压裂液; 性能评价; 油田化学品

**中图分类号:** TE39; TE357 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 01-0204-08

## Preparation and performance evaluation of high-temperature resistant clean fracturing fluid

XIONG Lijun, WANG Li, WU Yang, LU Hongsheng\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwestern Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

**Abstract:** (*Z*)-*N*-{3-[bis(2-hydroxyethyl)amino]propyl}docos-13-enamide (UC<sub>22</sub>-OH) was synthesized from acrylonitrile, diethanolamine and erucic acid. The structure of UC<sub>22</sub>-OH was characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and HPLC-MS. UC<sub>22</sub>-OH was used as thickener to prepare clean fracturing fluid. The effect of temperature on the apparent viscosity of clean fracturing fluid was studied, and the type and size of micelle aggregates at high temperature were analyzed. The rheological, sand-carrying, gel breaking flowback performances of UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid were evaluated. The results showed that the clean fracturing fluid with a mass fraction of 4% UC<sub>22</sub>-OH had an apparent viscosity of 65 mPa·s under a shear rate of 170 s<sup>-1</sup> at 120 °C for 5400 s. The elastic modulus  $G'$  and viscous modulus  $G''$  were high than 4.2 and 1.7 Pa at 80 °C, respectively. When the volume fraction of sand was 20%, it could stably sand-carrying within 8 h at 80 °C. The UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid was completely broken within 70 min after encountering kerosene, and the surface interfacial tension of the gel breaking fluid was low. Moreover, the UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid had the lowest matrix permeability damage rate, only 9.1%. The results indicated that the UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid had excellent temperature resistance and shear resistance, sand-carrying performance and gel breaking flowback performance at 80 °C, low residue and low damage characteristics.

**Key words:** thickener; micelle aggregates; high-temperature resistance; clean fracturing fluids; performance evaluation; oil field chemicals

20 世纪 70 年代, 国内开始大规模将水力压裂技术应用于油气田开采中, 极大地提高了油气产量<sup>[1]</sup>。随着油气资源需求量的增加, 非常规油气资源的勘探开发已刻不容缓, 传统的胍胶压裂液、聚合物压裂液对储层伤害大、易堵塞裂缝<sup>[2]</sup>。因此, 无残渣、低伤害且破胶返排性能好的清洁压裂液受到研究者的广泛关注<sup>[3]</sup>。但现有清洁压裂液耐温性能差, 极大地限制了其在油气田开发中的应用。

黏弹性表面活性剂清洁压裂液 (VES) 首先由斯伦贝谢公司提出, 由表面活性剂长链季铵盐和盐水构成, 但耐温性能只能到达 80 °C<sup>[4]</sup>。为了提高 VES 的耐温性能, 研究者们对表面活性剂分子结构进行了调整和优化。CHU 等<sup>[5]</sup>合成了超长碳链的芥酸酰胺丙基二甲胺表面活性剂 (UC<sub>22</sub>AMPM), 在此基础上, 制备出芥酸酰胺丙基甜菜碱两性离子表面活性剂 (EMAB)。EMAB 水溶液在 NaCl 的诱导下, 能够形成 VES<sup>[6]</sup>。酰胺结构产生的氢键相互作用增强了胶束的结构, 提高了 VES 的耐温性能<sup>[7]</sup>。此外, 双子型 (Gemini) 表面活性剂也是提高 VES 耐温性能的一种实现方式。ZHANG 等<sup>[8]</sup>和 YANG 等<sup>[9]</sup>用 UC<sub>22</sub>AMPM 与 1,6-二溴己烷合成出无羟基 Gemini 型表面活性剂 C25-6-C25。12 mmol/L C25-6-C25 与 0.19 mmol/L KCl 制备的 VES 在 110 °C 下剪切 1.5 h, 体系表观黏度保持在 55 mPa·s。XIONG 等<sup>[10]</sup>用 UC<sub>22</sub>AMPM 和环氧氯丙烷合成出单羟基 Gemini 表面活性剂 FL-25。由质量分数为 4.6% FL-25 配制的 VES 在 110 °C 下剪切 2 h, 体系表观黏度维持在 69 mPa·s。MAO 等<sup>[11]</sup>使用 UC<sub>22</sub>AMPM 制备出多羟基 Gemini 表面活性剂 VES-M。质量分数为 5% 的 VES-M 与质量分数为 1% 的 KCl 制备的 VES 耐温性能达到 115 °C。因此, 向表面活性剂分子结构中引入羟基能够增强胶束结构的热稳定性, 提升清洁压裂液的耐温性能<sup>[12]</sup>。

为进一步提高清洁压裂液的耐温性能, 本文拟合成一种全新的长链双羟基聚合物芥酸酰胺丙基二羟乙基叔胺 (UC<sub>22</sub>-OH), 对其结构进行表征。以 UC<sub>22</sub>-OH 为稠化剂配制清洁压裂液, 考察温度对压裂液表观黏度的影响, 探究高温下胶束聚集体的类型和尺寸。对 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的流变性、携砂性、破胶返排性、地层伤害性以及地层配伍性进行评价, 以期获得一种有应用前景的耐高温的清洁压裂液。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

芥酸、二乙醇胺、丙烯腈、氢化铝锂 (LiAlH<sub>4</sub>)、

对甲苯磺酸 (TsOH)、甲醇 (MeOH)、四氢呋喃 (THF)、NaOH, AR, 上海麦克林生化科技有限公司; 浓硫酸 (质量分数 98%)、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>、丙酮、四硼酸钠, AR, 煤油, 化学纯, 成都市科龙化工试剂厂; 陶粒 (30~50 目), 巩义市永泰材料有限公司; UC<sub>22</sub>AMPM (质量分数 95%), 上海银聪新材料科技有限公司; 羟丙基胍胶 (HPG), 工业级, 山东中利石油化工有限公司; 纯水, 实验室自制。

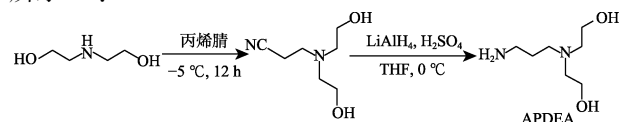
AVANCE III HD 400 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; LC1290-QQQ-6470 型液质联用仪, 安捷伦科技 (中国) 有限公司; DT-102A 型全自动界面张力仪, 淄博华坤电子仪器有限公司; BI-200SM 型广角激光散射仪, 美国 Brookhaven 公司; EVOSFL 型无目镜倒置荧光显微镜, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; EVO MA15 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Zeiss 公司; HAAKE MARS III 高温流变仪, 德国 Haake 公司; ZNN-D6B 型六速旋转黏度计, 青岛同春石油仪器公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 N-(3-氨基丙基)二乙醇胺 (APDEA) 的合成

N<sub>2</sub> 条件下, 将 52.59 g (0.5 mol) 二乙醇胺加入三颈烧瓶中, 冰水浴冷却至 -5 °C; 随后滴加 26.55 g (0.5 mol) 丙烯腈, 室温搅拌 12 h; 减压蒸馏除去挥发物, 得到 78.74 g 无色黏稠透明液体产物 N,N-双-(2-羟乙基)-3-氨基丙腈, 产率 99%。

将 4.00 g (0.105 mol) LiAlH<sub>4</sub> 加入到装有 120 mL THF 的烧瓶中, 冰水浴冷却至 0 °C 并搅拌 30 min; 再缓慢滴加 3.85 g (0.038 mol) 浓硫酸, 低速搅拌, 60 min 后缓慢加入 3.09 g (0.02 mol) N,N-双-(2-羟乙基)-3-氨基丙腈的 THF (30 mL) 溶液, 混合物室温搅拌 8 h; 然后 0 °C 下缓慢滴加 6.20 g (0.34 mol) 纯水淬灭反应。反应液用 MeOH 连续萃取 3 次, 过滤除去固体残渣, 滤液通过减压蒸馏, 获得 1.03 g 无色黏稠油状物 APDEA, 产率 32%。合成路线如下所示<sup>[13]</sup>:



中间体 APDEA 的表征数据如下: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 3.48 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 2.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 2.49 [s, 6H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>CNMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 119.49, 60.60, 59.51, 56.02, 50.97, 50.37, 16.39; HPLC-MS, m/z: [M+H]<sup>+</sup>实测值 163.1, 计算值 163.1。

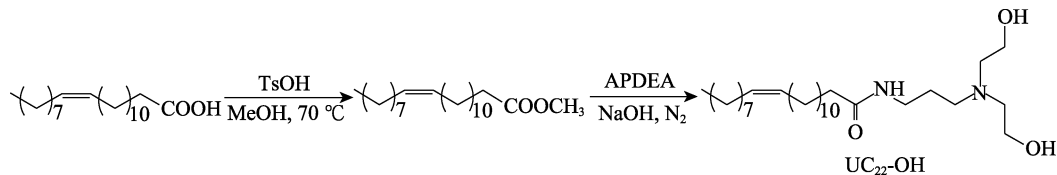
采用正离子模式对样品进行 HPLC-MS 分析。样品的出峰时间在 15 min 后, 基本无杂峰, 测得 APDEA 纯度达到 99.5%。通过对中间体产物进行

$^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 和 HPLC-MS 分析, 证实合成产物为目标中间体。

### 1.2.2 稠化剂芥酸酰胺丙基二羟乙基叔胺 (UC<sub>22</sub>-OH) 的合成

将 33.86 g (0.1 mol) 芥酸和 12.80 g (0.4 mol) MeOH 加入 150 mL 三颈烧瓶中, 搅拌均匀后, 室温加入 1.8 g 催化剂 TsOH, 70 °C 反应 90 min 后用纯水洗涤至中性, 然后经旋转蒸发获得淡黄色液体芥

酸甲酯; 将 28.25 g (0.08 mol) 芥酸甲酯、12.98 g (0.08 mol) 多次制备获得的 APDEA 加入 100 mL MeOH 中, 溶解后加入 0.42 g 催化剂 NaOH, 在 N<sub>2</sub> 保护下室温反应 2 h。反应结束后, 混合物经旋转蒸发除去 MeOH, 再用冷丙酮和水 (4 °C) 的混合液 [V(丙酮): V(水)=2:1] 洗涤 3 遍; 最后, 50 °C 真空干燥 12 h, 最终获得 23.05 g 白色固体产物 UC<sub>22</sub>-OH, 产率 60%。合成路线如下所示:



稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH 的表征数据如下:  $^1\text{H}$ NMR [400 MHz, CD<sub>3</sub>OD/D<sub>2</sub>O (体积比为 3:1)],  $\delta$ : 5.34 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.70 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.32 (s, 2H,  $\text{NHCH}_2$ ), 2.80 [s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_2)_3$ ], 2.15 (s, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 2.03 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.58 (s, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.28 (s, 42H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 181.87, 129.83, 58.57, 56.06, 54.64, 40.84, 38.34, 29.68, 18.34, 14.08; HPLC-MS,  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  实测值 483.4, 计算值 483.4;  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  实测值 505.4, 计算值 505.4。

### 1.2.3 压裂液的配制

清洁压裂液的配制: 将两种稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 分别与纯水混和, 室温下以转速 600 r/min 机械搅拌至完全溶解, 制备出两种压裂液。其中, 稠化剂的质量分数均为 4%, 分别记为 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液和 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液。无特殊说明, 后续的压裂液的配制均采用纯水。

胍胶压裂液的配制: 以 HPG 为稠化剂, 四硼酸钠为交联剂, 置于 pH=8.5 的 NaOH 水溶液中, 室温下以转速 600 r/min 机械搅拌至完全溶解, 制备出胍胶压裂液体系。其中稠化剂质量分数为 0.6%, 交联剂质量分数为 0.5%。

### 1.3 结构表征与性能测试

结构表征: 通过核磁共振波谱仪对合成产物进行  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 结构分析。采用液质联用仪分析产物组成, HPLC 测试条件: 液相色谱柱 Poroshell 120 (3.0 mm × 150 mm × 2.7  $\mu\text{m}$ ), 柱温 40 °C, 流动相为乙腈和甲酸, 流速 0.35 mL/min; MS 测试条件: 正离子全扫描模式。

表面张力测试: 使用全自动界面张力仪通过 Du-Nouy 环法<sup>[14]</sup>在 25、45、75 °C 下测定不同浓度 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液的表面张力, 同一浓度下重复测量 3 次取平均值, 保证数据的标准误差为  $\pm 1$  mN/m。

动态光散射 (DLS) 测试: 通过广角激光散射仪对质量分数为 1% 的 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液进行聚集体

微观粒径的测量, 样品用孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  微滤膜过滤除杂。测试温度 25、45、75 °C, 散射光角度 90°, 测试时间 1 min。

微观结构的表征: 使用无目镜倒置荧光显微镜对质量分数为 1% 和 4% 的 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液的微观形态进行观察; 使用 SEM 对高温剪切前后 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的微观形貌进行观察。

抗温抗剪切性评价: 使用高温流变仪对 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液进行了高温流变实验。在高温流变测试之前, 进行手动调零。使用圆柱密封测试系统 PZ38 转子, 在 170 s<sup>-1</sup> 下剪切 5400 s, 获得压裂液的黏温曲线, 测试温度 100、120 °C。

黏弹性流变测试: 使用高温流变仪对 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液进行应力扫描测试, 固定扫描频率 1 Hz, 设置应力扫描范围 0.1~50 Pa, 确定屈服应力  $\tau=14$  Pa; 再进行频率扫描测试, 固定剪切应力  $\tau=0.1$  Pa, 以确保测试在线性黏弹性区域内进行, 频率扫描范围为 0.1~10 Hz, 测量温度 80 °C。

携砂性能评价: 将各装有 100 mL UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液的量筒置于 80 °C 恒温加热箱中, 加入单颗陶粒, 通过测定陶粒的沉降时间, 计算其沉降速率。并在陶粒体积分数为 20% 的压裂液中, 观察其携砂情况, 考察压裂液的静态携砂性能。

破胶性能评价: 取 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液各 200 mL, 置于 80 °C 水浴锅中, 加入 10 mL 煤油搅拌破胶, 使用六速旋转黏度计测定破胶前后的黏度, 并记录破胶时间。80 °C 下使用全自动界面张力仪测定破胶液的表界面张力, 考察清洁压裂液的破胶性能。

地层伤害性评价: 参考 SY/T 5107—2016 测定破胶液的残渣含量。取 50 mL UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液破胶液在 3000 r/min 的转速下离心 30 min, 倾倒入

层清液, 剩余残渣样品放入 105 °C 干燥箱干燥至恒重, 称量残渣质量, 记录破胶液的残渣含量。以标准盐水为流动介质, 80 °C 下通过高温驱替装置对破胶液进行岩心流动实验, 记录岩心在伤害前后的基质渗透率损害率, 其计算按式 (1) 进行:

$$\eta / \% = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为基质渗透率损害率, %;  $K_1$  为伤害前岩心基质渗透率, mD;  $K_2$  为伤害后岩心基质渗透率, mD。

配伍性能评价: 参考 SY/T 5107—2016 用标准盐水模拟地层水。将 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液破胶液与模拟地层水按体积比 1 : 2、1 : 1、2 : 1 充分混合, 静置 24 h 后观察是否产生沉淀; 考察 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液与 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 的配伍性, 加入不同质量分数 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub>, 25 °C 下用高温流变仪测定其溶液表观黏度, 并观察是否有沉淀产生。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稠化剂结构表征

采用正离子模式对产物进行 HPLC-MS 分析, 产物中 UC<sub>22</sub>-OH 纯度为 85.6%。在正离子模式下, 检测到待测样品 (标记为 M) 分子离子峰  $[M+H]^+$  为 483.4 和分子离子峰  $[M+Na]^+$  为 505.4, 与目标产物 UC<sub>22</sub>-OH 的相对分子质量一致。通过对最终产物进行 <sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 和 HPLC-MS 分析, 证实合成产物为目标产物 UC<sub>22</sub>-OH。

### 2.2 温度对稠化剂表面张力及聚集状态的影响

对不同温度下 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液表面张力 ( $\gamma$ ) 随浓度的变化进行了测定, 结果如图 1 所示。

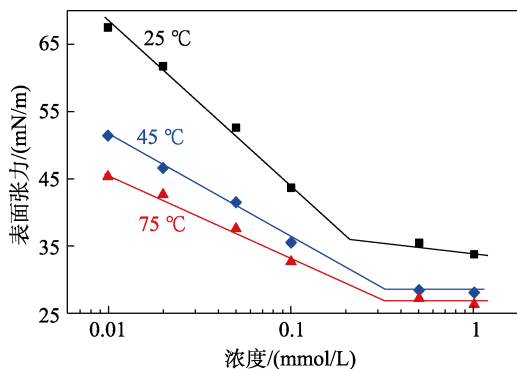


图 1 不同温度下 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液的表面张力与浓度关系  
Fig. 1 Relationship between surface tension and concentration for UC<sub>22</sub>-OH aqueous solution at different temperatures

由图 1 可以发现, 随着温度的升高, UC<sub>22</sub>-OH 水溶液的临界胶束浓度 (CMC) 逐渐升高, 这是由于高温下分子的热运动和溶解度增加, 使水溶液中分子间的作用力减弱, 导致 CMC 增大, 不利于形成胶

束聚集体<sup>[15]</sup>。

稠化剂的有效头基面积 ( $a_s$ ) 和 UC<sub>22</sub>-OH 清洁聚集体的堆积参数 ( $P$ )<sup>[16]</sup> 随温度的变化关系见表 1。

表 1 稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH 的  $a_s$  和  $P$  与温度的关系  
Table 1 Relationship between  $a_s$  and  $P$  of thickener UC<sub>22</sub>-OH and temperature

温度/°C	25	45	75
$a_s/\text{nm}^2$	0.64	1.31	1.75
$P$	0.33	0.16	0.12

由表 1 可知, 随着温度的升高, UC<sub>22</sub>-OH 的  $a_s$  逐渐增加,  $P$  明显下降, 说明聚集体的类型和尺寸发生转变。

聚集体的粒径 ( $R_h$ ) 和 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的表观黏度 ( $\eta$ ) 随温度的变化关系如表 2 所示。

表 2 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在不同温度下的  $R_h$  和  $\eta$   
Table 2  $R_h$  and  $\eta$  of UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid at different temperatures

温度/°C	25	45	75
$R_h/\text{nm}$	243.8	166.7	111.2
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	26.4	11.3	3.9

由表 2 可知, 随着温度的升高,  $R_h$  由 243.8 nm 减小至 111.2 nm, 这是由于随着温度的增加, 分子的热运动加剧, 胶束聚集体发生解聚, 溶液中部分聚集形态由蠕虫状胶束转变成球形胶束<sup>[17]</sup>, 导致空间网络结构被破坏, 宏观表现为压裂液的表观黏度下降, 这说明胶束聚集体结构发生解聚是 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液高温降黏的主要原因。

### 2.3 清洁压裂液性能评价

#### 2.3.1 抗温抗剪切性能

在水力压裂技术的现场应用中, 抗温抗剪切性能是评价压裂液的关键因素<sup>[18]</sup>。分别对 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液进行高温流变测试, 结果见图 2a。由图 2a 可知, 在剪切速率 170 s<sup>-1</sup> 下, 随着温度的升高, 两种清洁压裂液的表观黏度不断上升, 当测试温度到达 100 °C, 体系的表观黏度基本趋于稳定。在整个剪切过程中, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的表观黏度明显高于 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液, 说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有更好的抗温抗剪切性能。升高测试温度, 对 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液进行高温流变测试, 结果见图 2b。由图 2b 可知, 随着测试温度的上升, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液表观黏度有所下降, 在 120 °C、170 s<sup>-1</sup> 下剪切 5400 s, 表观黏度保持在 65 mPa·s, 说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有良好的耐高温特性。

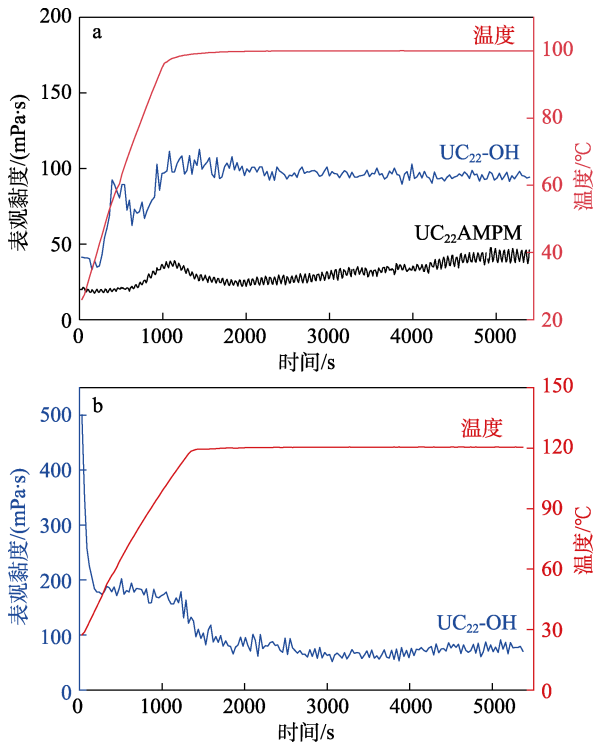


图 2 两种清洁压裂液的黏温曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of two clean fracturing fluids

为探究 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液耐高温的原因,对其微观结构进行观察,结果见图 3。

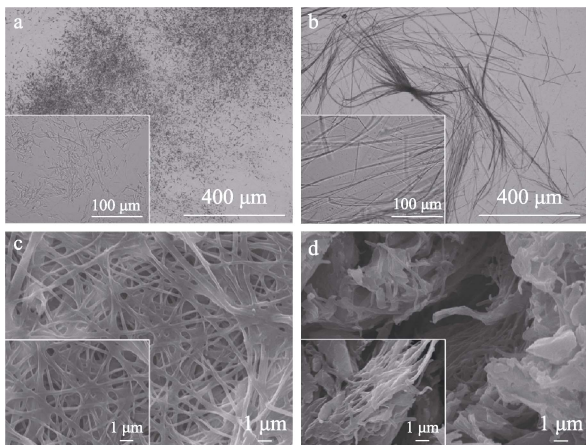


图 3 质量分数为 1% (a) 和 4% (b) UC<sub>22</sub>-OH 水溶液的荧光显微镜照片; UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在高温流变实验测试前 (c) 及测试后 (d) 的 SEM 图

Fig. 3 Fluorescence microscope images of UC<sub>22</sub>-OH aqueous solutions with mass fraction of 1% (a) and 4% (b); SEM images of UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid before testing (c) and after testing (d) in high temperature rheological experiment

由图 3a、b 可知, UC<sub>22</sub>-OH 质量分数为 1% 时, 溶液中聚集体以米粒状的颗粒形式存在, 此时黏度较小; 当其质量分数增加到 4% 时, 溶液中出现丝状

纤维结构, 黏度急剧增加, 说明随着稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH 质量分数的增加, 溶液中聚集体的形态由分散的米粒状生长成相互缠绕的丝状纤维空间结构, 引起体系表观黏度的增加, 提高了压裂液的抗温能力。由图 3c 可知, 加入 UC<sub>22</sub>-OH 稠化剂, 压裂液形成了致密的空间网络结构, 这是由于分子结构中存在的羟基通过分子间的氢键作用力增强了胶束聚集体的结构<sup>[19]</sup>。对比图 3c、d 可知, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在高温、高剪切力的作用下, 相互缠绕的空间网络结构被破坏, 表观黏度下降, 这是由于在高温下分子的热运动和溶解度增加, 减弱了分子间的作用力, 导致自组装形成的胶束聚集体发生解聚, 宏观表现为表观黏度下降, 这一规律与表 2 的实验结果相吻合。

### 2.3.2 携砂性能

常规水基压裂液在交联剂作用下通过化学交联增强空间网络结构, 主要依靠黏度达到稳定携砂的目的; 而清洁压裂液主要依靠其本身的黏弹性来满足悬浮和运输支撑剂的要求。在动态流变实验中, 对 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液的黏弹性进行了测试, 结果见图 4。

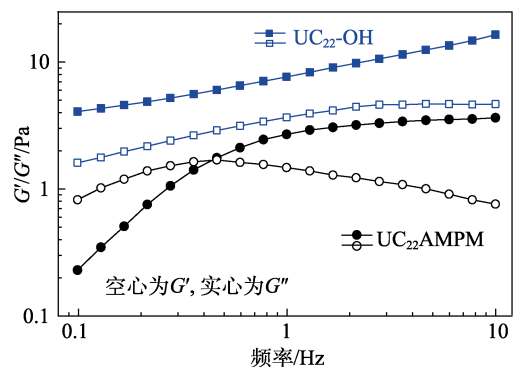


图 4 两种清洁压裂液在 80 °C 下的黏弹性

Fig. 4 Viscoelasticity of two clean fracturing fluids at 80 °C

由图 4 可知, 在 0.1~10 Hz 扫描范围内, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的黏弹性模量始终高于 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液, 前者展现出以弹性模量为主的弹性流体特征, 后者体现出典型的黏弹性流体特征。对比两种清洁压裂液, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有更优异的黏弹性, 提升了 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的弹性携砂性能。同时, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的弹性模量  $G' > 4.2$  Pa, 黏性模量  $G'' > 1.7$  Pa, 完全满足 SY/T 6376—2008 中对清洁压裂液黏弹性的要求。

在压裂液静态携砂测试中, 通过单颗陶粒沉降的实验方法, 考察了两种清洁压裂液的静态携砂能力, 结果见表 3。

表 3 两种清洁压裂液在 80 °C 下陶粒的沉降速率

Table 3 Setting velocity of ceramsite in two clean fracturing fluids at 80 °C

样品	沉降时间/s	沉降速率/(mm/s)
UC <sub>22</sub> -OH	1014	0.15
UC <sub>22</sub> AMPM	84	1.82

由表 3 可知, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的沉降速率为 0.15 mm/s, 远小于 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液 (1.82 mm/s)。80 °C 下单颗陶粒在 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液中的完全沉降时间为 1014 s, 约 17 min, 说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在 80 °C 下具有优异的静态携砂性能。

80 °C 下对陶粒体积分数为 20% 的 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液进行静态悬砂实验, 结果如图 5 所示。

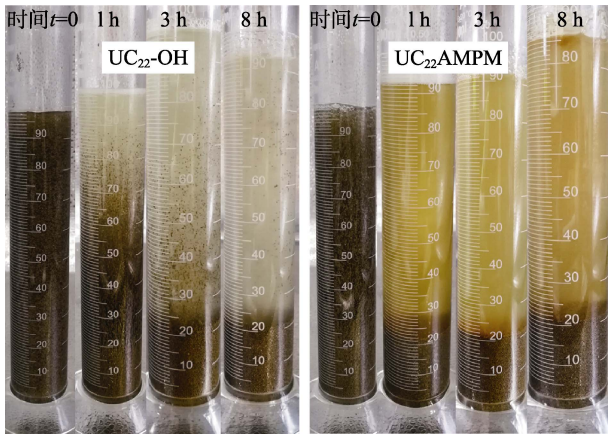


图 5 两种清洁压裂液在 80 °C 下陶粒的沉降照片

Fig. 5 Ceramsite settlement photos of two clean fracturing fluids at 80 °C

由图 5 可知, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的悬砂时间明显长于 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液中陶粒在 8 h 后才完全沉降, 说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的携砂能力更强, 该清洁压裂液在 80 °C 下具有良好的携砂性能。

### 2.3.3 破胶返排性能

清洁压裂液配方中无破胶剂, 在地层中遇到油气会自动破胶, 破胶后残渣含量低, 对地层伤害性小, 是清洁压裂液相对于传统水基压裂液的显著优势。对两种清洁压裂液的破胶性能进行测试, 其破胶结果如表 4 所示。由表 4 可知, UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的破胶时间更短, 遇煤油可在 70 min 内彻底破胶, 破胶液的表界面张力更低, 有利于破胶液的返排, 说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有更好的破胶性能。并且 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的各项破胶性能均符合行业标准 SY/T 6376—2008, 具有一定的现场应用价值。

表 4 两种清洁压裂液在 80 °C 下的破胶性能

Table 4 Gel breaking performance of two clean fracturing fluids at 80 °C

样品	破胶前 (mPa·s)	破胶后 (mPa·s)	破胶 时间 /min	表面 张力 (mN/m)	界面 张力 (mN/m)
UC <sub>22</sub> -OH	180	3	70	25.9	7.8
UC <sub>22</sub> AMPM	240	3	85	27.7	8.9

### 2.3.4 地层伤害性评价

对 UC<sub>22</sub>-OH、UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液及胍胶压裂液的破胶液残渣含量进行了测定, 结果见表 5。

表 5 破胶液的残渣含量

Table 5 Residue content of gel breaking fluids

样品	残渣质量/mg	残渣含量/(mg/L)
UC <sub>22</sub> -OH	0.2	4
UC <sub>22</sub> AMPM	0.3	6
胍胶压裂液	15.7	314

由表 5 可知, 两种清洁压裂液的残渣含量极低, 而胍胶压裂液残渣含量约是这两种清洁压裂液的 78 倍和 52 倍。

参考 SY/T 5107—2016 对上述破胶液进行岩心流动实验, 结果见表 6。

表 6 80 °C 下岩心伤害性评价结果

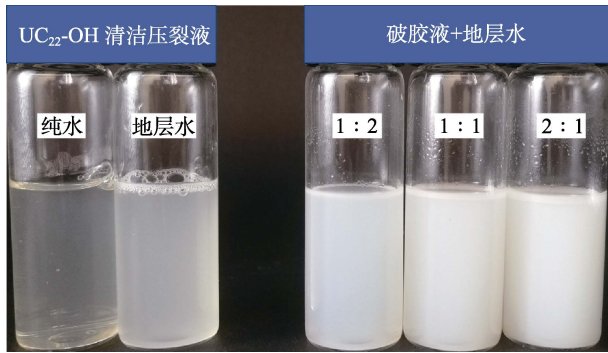
Table 6 Results of core damage evaluation at 80 °C

样品	岩心参数			渗透率/mD		基质渗透率损害率/%
	直径/cm	长度/cm	孔隙度/%	损害前	损害后	
UC <sub>22</sub> -OH	2.51	4.01	13.36	6.82	6.20	9.1
UC <sub>22</sub> AMPM	2.52	3.98	13.22	6.76	6.06	10.3
胍胶压裂液	2.51	3.97	13.52	6.84	4.55	33.5

由表 6 可知, 胍胶压裂液的基质渗透率损害率为 33.5%, 由于胍胶压裂液在破胶剂的作用下难以完全破胶, 破胶液中固体残渣含量高, 容易堵塞地层孔隙, 对地层的渗透率伤害极大。而 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的基质渗透率损害率仅为 9.1%, 表明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液破胶液对岩心基质渗透率属于弱伤害。由于 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有低残渣、低伤害的特性, 该清洁压裂液适用于低渗透率、致密地层。

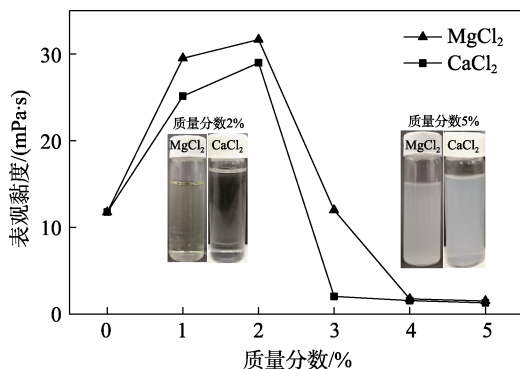
### 2.3.5 配伍性能评价

UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液及其破胶液与模拟地层水的配伍性结果如图 6 所示。

图 6 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液与地层水的配伍性Fig. 6 Compatibility of UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid mixed with formation water

由图 6 可知,由模拟地层水替代纯水,制备的质量分数为 4% 的 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在静置 24 h 后,体系均匀、不分层且无沉淀,且压裂液破胶液与地层水以不同比例混合后均无沉淀、无絮凝出现,说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液与地层水的配伍性能良好。

进一步考察不同质量分数无机盐对 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液表观黏度的影响,结果如图 7 所示。

图 7 不同无机盐质量分数下 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的表观黏度Fig. 7 Apparent viscosity of UC<sub>22</sub>-OH clean fracturing fluid in the presence of inorganic salts with different mass fractions

由图 7 可知,随无机盐质量分数的增加,UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的表观黏度先增大后减小,当无机盐质量分数为 2% 时,表观黏度达到最大,随后继续增加水中无机盐的质量分数,表观黏度迅速降低。这表明在无机盐质量分数 < 2% 的情况下,UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有一定的抗盐性。在无机盐质量分数 0~5% 的范围内,体系无絮凝物出现,说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液与 CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 的配伍性能良好。

### 3 结论

(1) 通过两步法合成出了一种长链双羟基的新

型稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH,通过 FTIR、<sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR 及 HPLC-MS 对产物结构进行了表征,确定了合成产物为目标产物。

(2) 所制备的稠化剂 UC<sub>22</sub>-OH 与水直接混合可制备耐高温清洁压裂液,配方简单、制备简便,更适用于现场应用。

(3) 测试了 UC<sub>22</sub>-OH 水溶液在不同温度下的表面张力和微观结构,发现随着温度的升高,稠化剂  $a_s$  增大、 $P$  减小,且聚集体粒径下降,说明压裂液高温降黏的原因是:高温条件下分子热运动加剧、溶解度增加,分子间作用力减弱,自组装聚集体结构发生解聚和溶解,从而引起压裂液表观黏度下降。

(4) 通过室内评价实验,UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液在 120 °C 剪切 5400 s,表观黏度仍保持在 65 mPa·s,表明其具有很好的耐高温性能。80 °C 下,陶粒在 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液中 8 h 才完全沉降,该清洁压裂液遇煤油可在 70 min 内彻底破胶,说明其在高温下携砂能力强,破胶返排性能好。与 UC<sub>22</sub>AMPM 清洁压裂液相比,UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液的破胶液表、界面张力、残渣含量、基质渗透率损害率都更低,且与地层水配伍性良好,说明 UC<sub>22</sub>-OH 清洁压裂液具有更好的现场应用前景。

### 参考文献:

- [1] XU Z (续震), LU P (卢鹏). Current status of domestic hydraulic fracturing technology[J]. Petrochemical Industry Technology (石化技术), 2017, 24(5): 280.
- [2] ZHU R T (朱容婷), YANG Y (杨悦), GUO J Q (郭吉清), et al. Study on the rheological properties of anionic guar gum solution and its weak acid jelly[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2009, 26(4): 382-386.
- [3] PAN Y (潘一), SUN M Y (孙孟莹), YANG S C (杨双春), et al. Research progress on temperature resistance of anionic cleaning fracturing fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(7): 1271-1278.
- [4] SAMUEL M, CARD R J, NELSON E B, et al. Polymer-free fluid for hydraulic fracturing[J]. Society of Petroleum Engineers, 1997, 5(8): 553-559.
- [5] CHU Z L, FENG Y J. A facile route towards the preparation of ultra-long-chain amidosulfobetaine surfactants[J]. Synlett, 2009, 16: 2655-2658.
- [6] KUMAR R, GOKUL C K, LIOR Z, et al. Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: From viscoelastic solutions to elastic gels[J]. Langmuir, 2007, 23: 12849-12856.
- [7] CHU Z L, FENG Y J. Thermo-switchable surfactant gel[J]. Chem Comm, 2011, 47: 7191-7193.
- [8] ZHANG W L, MAO J C, YANG X J, et al. Study of a novel gemini viscoelastic surfactant with high performance in clean fracturing fluid application[J]. Polymers, 2018, 10(11): 1215-1233.
- [9] YANG C P, HU Z Y, SONG Z Z, et al. Self-assembly properties of ultra-long-chain gemini surfactant with high performance in a fracturing fluid application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 44602-44610.
- [10] XIONG J P, FANG B, LU Y J, et al. Rheology and high-temperature stability of novel viscoelastic gemini micelle solutions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 39(9): 1324-1327.

- [11] MAO J C, YANG X J, WANG D L, *et al.* A novel gemini viscoelastic surfactant (VES) for fracturing fluids with good temperature stability[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(91): 88426-88432.
- [12] MA X P, ZHU Z X, DAI L Y, *et al.* Introducing hydroxyl into cationic surfactants as viscoelastic surfactant fracturing fluid with high temperature resistance[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 89(12): 2016-2026.
- [13] JOCHER C, PAPE T, HAHN F E, *et al.* Cobalt complexation with unsymmetrical tripodal ligands[J]. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences*, 2005, 60(6): 667-672.
- [14] LU H S, XUE M, WANG B G, *et al.* pH-regulated surface property and pH-reversible micelle transition of a tertiary amine-based gemini surfactant in aqueous solution[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(47): 9135-9143.
- [15] KALUR G C, FROUNFELKER B D, CIPRIANO B H, *et al.* Viscosity increases with temperature in cationic surfactant solutions due to the growth of wormlike micelles[J]. *Langmuir*, 2005, 21: 10998-11004.
- [16] ISRAELACHVILI J N, MITCHELL D J, NINHAM B W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 1976, 72: 1525-1568.
- [17] LU H S, WANG L, HUANG Z Y. Unusual pH-responsive fluid based on a simple tertiary amine surfactant: The formation of vesicles and wormlike micelles[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(93): 51519-51527.
- [18] JIANG Q H (蒋其辉), JIANG G C (蒋官澄), LU Y J (卢拥军), *et al.* A high-temperature shear-resistant supramolecular associative weak gel cleaning fracturing fluid system[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2016, 33(6): 106-110.
- [19] PEI X M, YOU Y, ZHAO J X, *et al.* Adsorption and aggregation of 2-hydroxyl-propanediyl- $\alpha,\omega$ -bis(dimethyl dodecyl ammonium bromide) in aqueous solution: Effect of intermolecular hydrogen-bonding[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(2): 457-465.

(上接第 149 页)

- [14] HAYDEN D, IMHOF A, VELIKOV K. Biobased nanoparticles for broadband UV protection with photo stabilized UV filters[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(48): 32-55.
- [15] DENG Y, EDIRIWICKREMA A, YANG F, *et al.* A sunblock based on bioadhesive nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1278-1285.
- [16] LI L Y, RAGHUPATHI K, SONG C F, *et al.* Self-assembly of random copolymers[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 13417-13432.
- [17] XU H L, YAO Q, CAI C F, *et al.* Amphiphilic poly(amino acid)based micelles applied to drug delivery: The *in vitro* and *in vivo* challenges and the corresponding potential strategies[J]. *Journal of Controlled Release*, 2015, 199: 84-97.
- [18] GENG X (耿旭), LIN B (林波), XIE Z X (谢振兴), *et al.* Poly(glutamic acid) derivatives and their application in biomedical fields[J]. *Chinese Bulletin of Life Sciences (生命科学)*, 2017, 29(2): 160-163.
- [19] SHU X L (疏秀林), SHI Q S (施庆珊), CHEN Y B (陈仪本), *et al.* Application of gamma-poly glutamic acid and its derivatives in biomedical field[J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research (中国组织工程研究)*, 2016, 16(16): 3009-3012.
- [20] WANG W G (王卫国), WANG W (王卫), ZHAO Y L (赵永亮), *et al.* Research and application progress of  $\gamma$ -polyglutamic acid[J]. *Journal of Henan University of Technology (河南工业大学学报)*, 2016, 37(2): 117-122.
- [21] MATSUSAKI M, HIWATARI K, HIGASHI M, *et al.* Stably-dispersed and surface-functional bionanoparticles prepared by self-assembling amphiphilic polymers of hydrophilic poly ( $\gamma$ -glutamic acid) bearing hydrophobic amino acids[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(4): 398-399.
- [22] XU H L, FAN Z L, ZHUGE D L, *et al.* Therapeutic supermolecular micelles of vitamin E succinate-grafted epsilon-polylysine as potential carriers for curcumin: Enhancing tumour penetration and improving therapeutic effect on glioma[J]. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 2017, 158: 295-307.
- [23] RAN H Y (冉海燕), ZHU Y (朱叶), GU Y (顾瑶), *et al.* Preparation and properties of quaternized chitosan/nano-zinc oxide hybrid colloidal particles[J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2020, 33(4): 390-398.
- [24] COZZI A, PERUGINI P, ARSQUAUD S. Comparative behavior between sunscreens based on free or encapsulated UV filters in term of skin penetration, retention and photo-stability[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2018, 121: 309-318.
- [25] FOTAKIS G, TIMBRELL J. *In vitro* cytotoxicity assays: Comparison of LDH, neutral red, MTT and protein assay in hepatoma cell lines following exposure to cadmium chloride[J]. *Toxicology Letters*, 2006, 160(2): 171-177.

(上接第 170 页)

- [32] GUO Y N, TANG J, HENZIE J, *et al.* Mesoporous iron-doped  $\text{MoS}_2/\text{CoMo}_2\text{S}_4$  heterostructures through organic-metal cooperative interactions on spherical micelles for electrochemical water splitting[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 4141-4152.
- [33] LI W Q, LI Y H, WANG H G, *et al.*  $\text{Co}_9\text{S}_8$ -porous carbon spheres as bifunctional electrocatalysts with high activity and stability for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 32-40.
- [34] LI Z X (李志学), REN T Q (任铁强), GENG Z X (耿忠兴), *et al.* Preparation and electrocatalytic performance of flake  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$  composites for oxygen evolution reduction[J]. *Chinese Journal Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2019, 35(12): 2318-2322.
- [35] YNAG Y, YAO H Q, YU Z H, *et al.* Hierarchical nanoassembly of  $\text{MoS}_2/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$  as a highly efficient electrocatalyst for over-all water splitting in a wide pH range[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2019, 141: 10417-10430.
- [36] GHAREMANINEZHAD A, DIXON D G, ASSENLIN E. Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) dissolution in sulfuric acid solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 97-112.
- [37] WU Z X, GUO J P, WANG J. Hierarchically porous electrocatalyst with vertically aligned defect-rich  $\text{CoMoS}$  nanosheets for the hydrogen evolution reaction in an alkaline medium[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 5288-5294.
- [38] SUN Y F, GAO S, LEI F C, *et al.* Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts[J]. *Chemical Science*, 2014, 5: 3976-3982.