

文章编号: 0253-2697(2012)06-1018-05

# 压裂液破胶过程伤害微观机理

郭建春 何春明

(西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室 四川成都 610500)

**摘要:**水力压裂改造后的残渣伤害一直是制约压裂改造效果提高的关键问题。常规破胶实验以及导流能力实验结果表明,瓜胶压裂液破胶过程产生的不溶物会导致储层受到伤害,并通过实验进行了论证。利用激光粒度仪研究了破胶过程中瓜胶尺寸的变化,利用凝胶渗透色谱仪研究了破胶过程中瓜胶分子量及其分布的变化,发现氧化破胶剂对瓜胶分子尺寸以及分子量的有效降解能力较差;通过高效液相色谱仪研究了破胶过程中瓜胶分子结构变化,并对破胶后残渣分子结构进行了定性分析,结果表明,破胶反应初期侧链半乳糖离解速率远大于主链甘露糖离解速率,使得瓜胶分子内M/G值大幅度提高,分子溶解性降低。氧化类破胶剂难以使瓜胶分子完全降解以及破胶过程中瓜胶溶解性降低2方面因素综合作用是破胶过程水不溶物产生的根本原因。

**关键词:**水力压裂;瓜胶;分子尺寸;分子结构;破胶过程伤害

**中图分类号:**TE357.12

**文献标识码:**A

## Microscopic mechanism of the damage caused by gelout process of fracturing fluids

GUO Jianchun HE Chunming

(State Key Laboratory of Oil-Gas Reservoir Geology & Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Residue damage after hydraulic fracturing is always a key factor that impairs fracturing results. Through the observation of conventional gelout experiments and the analysis of conductivity test results, we proposed that the gelout process of guar-gum fracturing fluids may generate residues that can damage the conductivity of fractures in reservoirs. At first, we examined molecular size and weight changes during the gelout process using a laser particle size analyzer and a gel permeation chromatograph, and found that the oxidizing breaker was ineffective in degrading the molecular size and weight. Then, we studied variations in guar molecular structures and qualitatively analyzed residue structures during the gelout process using a high performance liquid chromatography. The results show that galactose dissociates more fast than mannose during the early gelout stage, leading to a substantial increase of the M/G ratio within guar gum and a decrease of molecular solubility. Two comprehensive factors that oxidizing breakers can't degrade guar-gum molecules completely and the molecular solubility of guar gum decreases during a gelout process are the fundamental reasons that cause the generation of water-insoluble residues during the gelout process.

**Key words:** hydraulic fracturing; guar gum; molecular size; molecular structure; damage caused by gelout process

瓜胶是一种性能优良的天然植物胶,作为稠化剂在水力压裂改造中得到广泛应用。但由于瓜胶自身含有少量蛋白质、粗纤维、大分子量半乳甘露糖及灰分等不溶物,同时压裂液破胶不彻底及破胶过程产生大量水不溶物会堵塞通道,从而影响压裂改造的效果<sup>[1-2]</sup>。在瓜胶不溶物控制方面,通过对瓜胶分子进行物理和化学改性,已经能够将瓜胶的不溶物含量控制在3%以下<sup>[3-7]</sup>;在提高压裂液破胶性能方面,通过胶囊破胶剂、自生酸破胶剂及特异酶破胶剂的开发已经能够大幅度提高压裂液的破胶效率<sup>[8-9]</sup>。然而对压裂液破胶过程的研究,如破胶过程瓜胶分子结构、分子量的变化,特别是破胶过程中水不溶物产生问题,国内外还开展的相对较少,使得在破胶剂的类型上选择存在一定盲

目性,对压裂改造效果造成较大的影响。笔者通过对破胶过程瓜胶分子量及分子尺寸的变化,结合破胶过程分子结构变化及残渣分子结构分析,研究了破胶过程不溶物产生的机理,对破胶剂类型选择提供理论依据。

## 1 问题的提出

采用氧化类破胶剂(过硫酸铵)进行破胶实验发现,破胶过程中初期澄清的破胶液,在完全丧失黏度(小于5 mPa·s)并放置一段时间后出现大量絮状的残渣。与此同时,利用上述破胶液,采用导流能力实验仪,测试破胶液在导流室内放置不同时间后对支撑裂缝导流能力伤害的结果发现,破胶液在导流室内长时间放置后,支撑裂缝导流能力大幅度降低,测试曲线如图1所示。

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No. 51074138)以及四川省青平科技创新研究团队资助计划(2011JTD0018)资助。

**第一作者及通讯作者:**郭建春,男,1970年9月生,1998年获西南石油大学博士学位,现为西南石油大学教授、博士生导师,主要从事油气藏增产理论与技术方面的科研教学工作。Email: guojianchun@vip.163.com

破胶实验现象及导流能力实验结果表明,压裂液的破胶是一个持续的过程,并不会由于压裂液黏度的降低而停止,并且该过程可能会产生大量引起支撑裂缝堵塞的水不溶物。由于破胶液的返排通常需要很长时间,破胶液在地层长时间滞留产生的不溶物对支撑裂缝导流能力造成极大的伤害。因此,有必要对氧化类破胶剂破胶过程中瓜胶分子的结构、分子量、溶解性变化开展系统的研究,尽量避免破胶过程中不溶物的产生,降低对支撑裂缝的伤害,提高压裂改造效果。

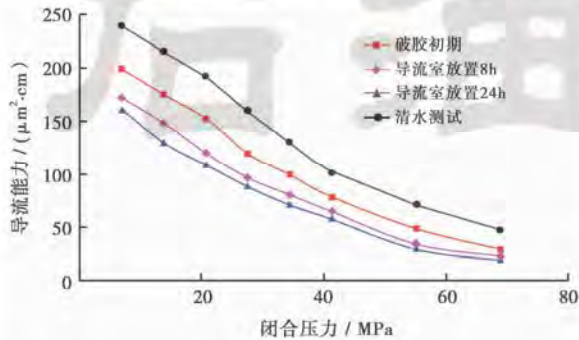


图1 不同放置时间破胶液导流能力伤害测试

Fig. 1 Conductivity damage of gel breaking fluid with different breaking time

## 2 破胶过程分子量变化

目前,国内外对压裂液破胶与否的判断多采用黏度准则。聚合物溶液的黏度是瓜胶浓度和聚合物分子量的函数。根据 Mark-Houwink 经验公式可以看出,在较低的聚合物浓度下,聚合物溶液的黏度与分子量呈幂率关系<sup>[10]</sup>:

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (1)$$

式中:[ $\eta$ ]为特性黏数;K为 Huggins 常数;M为聚合物分子量; $\alpha$ 为常数。

在较高的聚合物浓度下,熔体黏度与聚合物分子量的关系可以表示为

$$\eta_{sp}(M) = aM^{\beta} \quad (2)$$

当  $M < M_c$  时, $\beta$  为 1~1.6;当  $M > M_c$  时, $\beta$  为 2.5~5; $M_c$  为临界分子量。从不同聚合物浓度下溶液黏度与分子量关系可以判断,破胶过程中压裂液黏度随分子量的变化呈幂率关系。因此,黏度的下降并不能代表分子量的大幅度降低,用黏度表征聚合物分子的降解并不合适。为进一步研究“完全破胶”后残存于破胶液内的瓜胶分子尺寸,室内采用激光粒度仪测试破胶过程中瓜胶分子尺寸的变化,同时采用凝胶渗透色谱研究了破胶过程中瓜胶分子量的变化。

### 2.1 动态光散射实验

测试仪器为粒径分布测定仪(测量范围为 0.02  $\mu\text{m}$ ~2000  $\mu\text{m}$ )。测试样品为羟丙基瓜胶(昆山瓜胶)、

有机硼交联剂(BA1-21)、破胶剂(过硫酸铵)。

测试基液配方为 0.35% 瓜胶;测试破胶液配方为 0.35% 瓜胶 + 0.3% 交联剂 + 0.01% 破胶剂。每次测试 2 组平行样以保证测试结果的准确性。

为了使实验样品充分分散,首先将测试样品超声震荡 2 min,然后测试不同样品分子的水动力学尺寸,测试结果如图 2 所示。

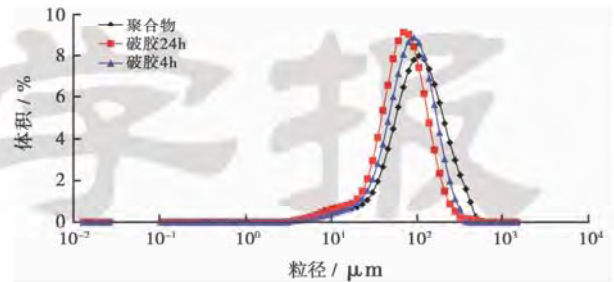


图2 瓜胶分子尺寸随时间变化曲线

Fig. 2 Variation of guar molecular size with time

从图 2 可以看出,虽然压裂液黏度已经降低到 3  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  以下,但瓜胶分子尺寸并未发生较大的变化。初始瓜胶的水动力学直径为 101.23  $\mu\text{m}$ ,破胶 4 h 后尺寸为 93.86  $\mu\text{m}$ ,破胶 24 h 后瓜胶水动力学直径为 89.09  $\mu\text{m}$ 。测试结果表明,破胶液黏度大幅度降低,但瓜胶尺寸并未发生较大变化,具有该尺寸的瓜胶分子若从溶液中析出,在多孔介质内流动过程中很容易“架桥”堵塞支撑裂缝,降低其导流能力。

### 2.2 凝胶渗透色谱测试

实验采用 Viscotek 350A HT-GPC 对与光散射实验相同的测试样品进行分子量及其分布测试<sup>[11]</sup>,测试结果如图 3 所示。

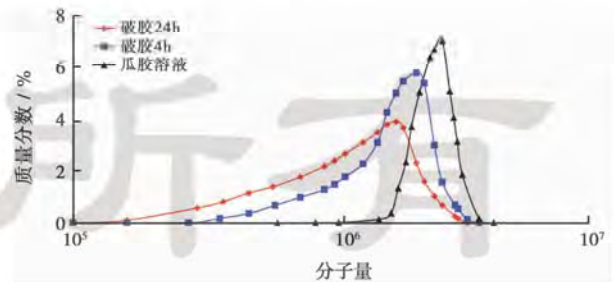


图3 瓜胶分子量随破胶时间变化曲线

Fig. 3 Variation of guar molecular weight with time

从分子量变化方面分析,瓜胶原始重均分子量为  $214.4 \times 10^4$ ,破胶 4 h 后的瓜胶重均分子量为  $151.9 \times 10^4$ ,而破胶 24 h 后瓜胶重均分子量为  $124.2 \times 10^4$ ,瓜胶分子量的最大降幅仅 42.1%。氧化破胶过程中瓜胶分子量的降低程度有限。在破胶反应的初期瓜胶分子量降低较快(瓜胶黏度下降较快),后期分子量变化减

缓(黏度变化较小)。这说明氧化类破胶剂降低压裂液黏度的能力较好,但降低瓜胶分子量的能力以及破胶能力的保持时间较差。

从破胶后瓜胶分子量分布分析,瓜胶原粉分子量的分布较窄,随着破胶的进行,瓜胶分子量的分布逐渐变宽,破胶时间越长,小分子量瓜胶所占比例越大。但即使破胶 24 h 后,分子量大于  $120 \times 10^4$  的瓜胶比例达到 50% 以上。具有此种尺寸的瓜胶分子,仍然具有一定交联能力(如小分子量瓜胶压裂液),可能在破胶液局部形成凝胶对支撑裂缝造成伤害,特别是低温储层。瓜胶分子未完全降解引起的伤害问题更

为严重,如在室内试验中经常出现高温下已经完全破胶的压裂液,在室温放置一段时间后在溶液局部成胶的现象。

### 3 破胶过程分子结构变化

压裂液破胶过程不溶物的产生主要与破胶过程中瓜胶分子结构的变化有关。瓜胶是一种天然的线性半乳糖聚糖胶,主链为以  $\beta$ -1,4 缩醛键连接的 D-甘露糖,侧链上不均匀分布多个  $\alpha$ -1,6 缩醛键连接的 D-半乳糖支链,其中半乳糖与甘露糖之比约为 1 : 1.6~1 : 1.8(图 4)<sup>[12]</sup>。

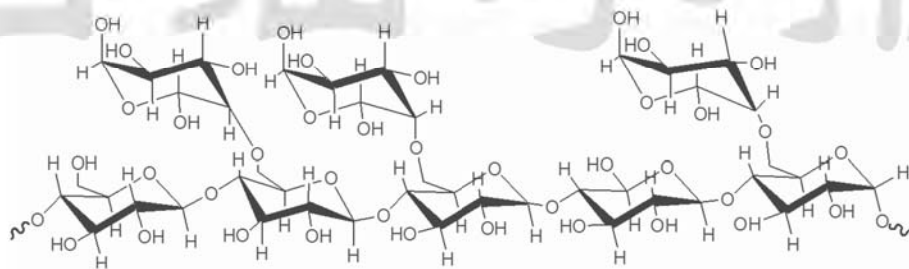


图 4 瓜胶分子结构

Fig. 4 The structure of guar molecular

为确定破胶过程中瓜胶分子结构的变化,需要了解破胶过程中反应产物的类型。由前面的测试结果可知,氧化破胶剂很难将瓜胶分子彻底水解。为此,实验采用与氧化破胶剂破胶类似的酸破胶方式<sup>[13]</sup>(非选择性破胶),采用高效液相色谱仪(HPLC)研究不同破胶阶段破胶液中释放出的水解产物成分,并对破胶过程产生的残渣分子类型进行了研究。实验测试样品是浓度为 0.2% 瓜胶基液,试验用酸是浓度为 4 mol/L 的三氟乙酸,破胶实验温度为 70 °C。

#### 3.1 破胶过程中释放产物

根据对破胶过程中反应产物以及从瓜胶分子中离解出的还原性糖类型(半乳糖或甘露糖)的分析,可以得到破胶过程中瓜胶分子结构的变化,从而为后续瓜胶分子的溶解性分析提供依据。

从图 5 可以看出,在酸水解的初期从瓜胶大分子中脱离的主要是半乳糖,而随着反应的进行,甘露糖在破胶液中的含量逐渐增加。主要原因在于主链甘露糖存在 2 种降解方式:①主链间的缩醛键降解,②末端缩醛键降解。初期瓜胶末端分子链含量少,主要以链间缩醛键水解为主,后期主链水解使得瓜胶分子数量增加,大量的末端甘露糖从大分子链离解,破胶液中缩醛键增加。对于氧化类破胶剂,难以将瓜胶分子降解为单糖,但破胶初期的糖类浓度变化情况与酸降解过程中非常相似。

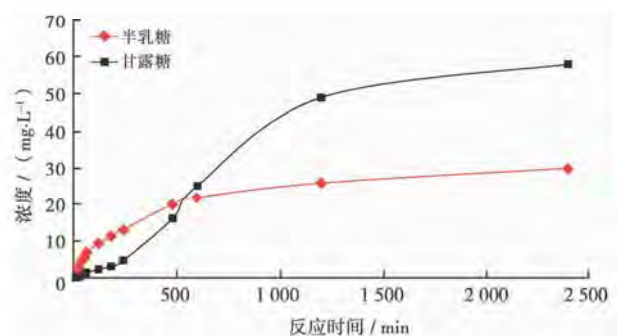


图 5 酸水解过程中糖浓度变化曲线

Fig. 5 Sugar concentration variation during acid hydrolysis

#### 3.2 残渣的分子结构

通过水解实验研究了破胶过程中瓜胶分子结构的变化,而要更深入了解瓜胶破胶过程分子结构的变化,应该对破胶过程产生的残渣分子结构进行系统分析。为此,首先将交联压裂液以及基液用过硫酸铵破胶,然后将不溶物酸水解,用高效液相色谱仪(HPLC)分析残渣分子中半乳糖与甘露糖的比例关系。

从表 1 的数据可以看出,残渣中瓜胶分子甘露糖与半乳糖之比在 4.4~5.8 之间,而普通瓜胶分子中两者的比例在 1.6~1.8 之间。这说明在压裂液氧化破胶过程中,瓜胶中的半乳糖从分子中大量离解,使瓜胶分子结构发生改变,导致瓜胶分子从溶液中析出,变为絮状沉淀。

表1 残渣中半乳糖与甘露糖含量及其比值  
Table 1 M/G ratio of fracturing fluid residue

成分	交联压裂液破胶液		压裂液基液破胶液	
	第1组	第2组	第1组	第2组
半乳糖含量 (G)/(mg·L <sup>-1</sup> )	1.375	1.654	1.785	1.833
甘露糖含量 (M)/(mg·L <sup>-1</sup> )	8.013	7.318	6.923	7.012
M/G值	5.82:1	4.71:1	4.37:1	4.57:1

#### 4 破胶过程瓜胶分子溶解性

破胶过程中瓜胶分子量变化以及分子结构变化对瓜胶分子溶解性的影响,直接关系到破胶过程产生的残渣量以及对支撑裂缝导流能力的伤害程度。大量研究表明,瓜胶分子的溶解性主要和半乳糖(G)与甘露糖(M)的比值以及半乳糖在分子主链中的分布方式有关<sup>[14][15]</sup>。

从M/G值对分子溶解性影响分析表明,半乳糖含量越高,瓜胶分子的水溶性越好,随着分子中半乳糖含量的降低,瓜胶分子的溶解性急剧下降,如与瓜胶分子具有相似结构的纤维素(主链完全相同,无侧链)以及刺槐豆胶(主链侧链都相同,只是M/G值较高)等在水中的溶解性很差,甚至不溶解。较低的M/G值是瓜胶分子处于溶解状态的必要条件。

半乳糖在主链分布方式主要包括均匀分布以及嵌段分布<sup>[15]</sup>。两种分布方式对溶解性的影响可以从分子结构学角度分析。由 $\beta$ -1,4缩醛键连接的甘露糖分子内含有大量的羟基,容易形成分子内及分子间氢键,大约每6个甘露糖分子就可能形成一个螺旋结构,螺旋结构通常具有很强的刚性,聚集在一起有很强的结晶趋势,在水溶液中溶解性较差(如纤维),这时瓜胶分子可能从溶液中析出或在溶液中形成局部疏水区。而侧链半乳糖的存在具有较大的空间位阻,能够阻碍分子内及分子间氢键的形成,减小形成结晶结构的趋势,提高瓜胶的水溶性。因此,半乳糖在主链的均匀分布对瓜胶分子的溶解性同样具有重要的影响。

从前面的研究成果可知,压裂液氧化破胶过程中,初期破坏的主要是主链间甘露糖缩醛键及侧链半乳糖缩醛键,主链间缩醛键的破坏对瓜胶分子中M/G值基本不产生影响,而侧链半乳糖缩醛键的破坏使得瓜胶分子中M/G值大幅度增加,造成瓜胶分子溶解性大幅度降低,若破胶过程能持续进行,后期瓜胶分子的溶解性会逐渐增加。破胶过程中瓜胶分子的溶解性表现出先快速降低、后保持稳定、再逐渐增加的过程。但从破胶后的分子尺寸分析可知,氧化类破胶剂难以使瓜胶分子完全降解为单糖,因此氧化破胶过程中瓜胶

的溶解能力仅能保持在较低的水平,较大尺寸的瓜胶分子在溶液中溶解性不断降低,部分从溶液中析出形成絮状沉淀,这就是破胶过程中形成水不溶物的根本原因。

#### 5 降低伤害的技术对策

从破胶剂优选上看:①由于常规氧化破胶剂通过自由基反应使瓜胶分子降解。自由基反应存在链增长、链终止等过程,在破胶过程中存在破胶剂的损失,氧化破胶剂对瓜胶分子的降解效率和程度有限。因此,可以从提高瓜胶分子降解程度入手,开发高效破胶剂,降低破胶过程对储层的伤害。②破胶过程产生的不溶物与侧链半乳糖的破坏有关,可以通过选用特异酶(甘露糖酶)破胶剂;一方面酶破胶剂具有很好的效率,破胶过程中酶基本不会损失;另一方面特异酶对瓜胶分子特定基团的降解,避免对侧链半乳糖的过度降解,使破胶过程中瓜胶分子处于溶解性状态,降低对储层的伤害。

从压裂工艺上看,考虑到较低的pH值有利于瓜胶分子的完全降解,可以考虑采用前置酸压裂工艺,选用具有缓速性能的酸液,利用酸液返排所形成的低pH值环境促进瓜胶分子的降解,降低压裂液残渣的伤害。

从返排工艺上看,由于压裂液破胶过程中瓜胶分子结构的不断变化,破胶过程中残渣含量与破胶液在储层停留时间有关。因此,在不影响支撑剂在裂缝铺置效果的前提下,采用快速返排的措施,尽量减少压裂液在储层中的停留时间,能大幅度降低压裂液对储层的伤害。

从压裂液优选看,选用不需要破胶剂就能自动破胶的压裂液,如小分子瓜胶压裂液。该压裂液破胶可以通过pH值的调整来实现,这样能避免氧化破胶过程产生不溶物对储层的伤害。

#### 6 结论

(1) 动态光散射以及凝胶渗透色谱实验研究结果表明,氧化类破胶剂虽然能有效降低压裂液黏度,但对瓜胶分子尺寸以及分子量的有效降解能力较差,这是破胶过程残渣产生的潜在原因。

(2) 破胶过程瓜胶分子结构变化研究结果表明,破胶过程中初期侧链半乳糖降解速率远大于主链甘露糖降解速率,使得瓜胶分子的溶解性大幅度降低,这是破胶过程残渣产生的主要原因。

(3) 快速返排、采用高效破胶剂、特异酶破胶剂或选用小分子瓜胶压裂液能降低破胶过程中产生不溶物对储层造成的伤害。

## 参 考 文 献

- [1] 王丽伟,卢拥军,单文文,等.瓜尔胶低分子量化降解条件研究[J].油田化学,2006,23(1):32-35.  
Wang Liwei, Lu Yongjun, Shan Wenwen, et al. Enzyme degradation conditions for preparing low molecular guar gum as fracturing fluid thickener [J]. Oilfield Chemistry, 2006, 23(1): 32-35.
- [2] 刘合,肖丹凤.新型低损害植物胶压裂液及其在低渗透储层中的应用[J].石油学报,2008,29(6):880-884.  
Liu He, Xiao Danfeng. A novel low-damage vegetable gum-based fracturing fluid and its application in low-permeability reservoirs [J]. Acta Petrolei Sinica, 2008, 29(6): 880-884.
- [3] 吴金桥,张宁生,吴新民,等.微胶囊包裹化学生热压裂液体系及其工艺技术研究[J].石油学报,2005,26(5):116-119.  
Wu Jinqiao, Zhang Ningsheng, Wu Xinmin, et al. Fracturing fluid with microencapsulated heat-generating system and corresponding technology [J]. Acta Petrolei Sinica, 2005, 26(5): 116-119.
- [4] 杨建军,叶仲斌,张绍彬,等.新型低伤害压裂液性能评价及现场试验[J].天然气工业,2004,24(6):61-63.  
Yang Jianjun, Ye Zhongbin, Zhang Shaobin, et al. Evaluation and application of new fracturing fluid with low damage [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(6): 61-63.
- [5] 丛连铸,丁云宏,王世召,等.低渗储气层低伤害压裂液室内研究及实施[J].天然气工业,2004,24(11):55-57.  
Cong Lianzhu, Ding Yunhong, Wang Shizhao, et al. Laboratory research on low damage fracturing fluid for low-permeability gas reservoirs and its application [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(11): 55-57.
- [6] 王振铎,王晓泉,卢拥军.氧化碳泡沫压裂技术在低渗透低压气藏中的应用[J].石油学报,2004,25(3):66-70.  
Wang Zhenduo, Wang Xiaoquan, Lu Yongjun. Application of carbon dioxide foam fracturing technology in low-permeability and low pressure gas reservoir [J]. Acta Petrolei Sinica, 2004, 25(3): 66-70.
- [7] Weaver J, Schmelz E, Jamieson M. New fluid technology allows fracturing without internal breakers [R]. SPE 75690, 2002.
- [8] Weaver J, Parker M, Slabaugh B. Application of new viscoelastic fluid technology result in enhanced fracture productivity [R]. SPE 71662, 2001.
- [9] Voneiff G M, Robinson B M, Holitch S A. The effect of unbroken fracture fluid on gas well performance [R]. SPE 26664, 1993.
- [10] 何曼君,张东红,陈维孝,等.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2007:128-134.  
He Manjun, Zhang Donghong, Chen Weixiao, et al. Macromolecular physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007: 128-134.
- [11] 杜小弟,张安富,雷家琦,等.聚丙烯酸的凝胶渗透色谱分离及相对分子量测定[J].分析测试学报,2011,30(2):167-170.  
Du Xiaodi, Zhang Anfu, Lei Jiaheng, et al. Separation of polyacrylic acid and determination of its relative molecular mass by gel permeation chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2011, 30(2): 167-170.
- [12] Cheng Y, Brown K M, Robert K, et al. Characterization and intermolecular interactions of hydroxypropyl guar solutions [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(3): 456-461.
- [13] Nathan S M, Christine M L, Michael R L. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 79(6): 610-618.
- [14] McDonald C E. The application of a reduced polymer borate system [R]. SPE 94202, 2005.
- [15] Burke D, Park J O. Diffusion of macromolecules in polymer solutions and gels, a laser scanning confocal microscopy study [J]. Macromolecules, 2000, 33(20): 7400-7507.

(收稿日期 2012-06-11 改回日期 2012-09-02 责任编辑 黄小娟)

版权所有