

适用于页岩的低分子烷烃无水压裂液性能研究

赵金洲¹, 刘 鹏², 李勇明¹, 毛金成¹

(1. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川成都 610500; 2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300452)

摘 要:页岩气等非常规油气藏在压裂改造中面临着耗水量巨大、返排废液处理困难及储层伤害严重等诸多问题,因此探索新型无水压裂技术来替代传统的水力压裂,对实现非常规油气藏的高效开发具有现实意义。利用五氧化二磷、磷酸三乙酯和混合醇合成了二烷基磷酸酯胶凝剂,将其与新型络合铁交联剂在低碳烷烃中成胶制备出低分子烷烃无水压裂液,并对其基本性能以及流变特性进行了研究。研究表明,在交联比为100.0:3.5和胶凝剂质量分数为1.5%的最优条件下制备的压裂液冻胶,具有良好的耐温抗剪切性和携砂性,能完全满足储层压裂施工的各项要求;交联冻胶的黏弹性、剪切稀释性能随胶凝剂质量分数的变化而变化,且具有明显的变化规律;非线性共转Jeffreys本构方程可很好地表征低分子烷烃无水压裂液的流变曲线,为其应用提供了理论依据。

关键词:页岩气 无水压裂 低分子烷烃 压裂液 流变性

中图分类号:TE357.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0890(2015)05-0015-05

The Properties of Non-Aqueous Fracturing Fluid with Low-Molecular Alkane Suitable for Shales

Zhao Jinzhou¹, Liu Peng², Li Yongming¹, Mao Jincheng¹

(1. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China; 2. Tianjin Branch of CNOOC Ltd., Tianjin, 300452, China)

Abstract: During the fracturing stimulation of unconventional oil and gas reservoirs (e. g. shale gas), various challenges are encountered, including the large amount of water consumption, difficult disposal of flow-back waste fluid and formation/reservoir damage. It is meaningful to explore a new non-aqueous fracturing technology to replace the traditional hydraulic fracturing technology for development and production of unconventional oil and gas reservoirs. The dialkyl phosphate gelling agent was formed through the reaction among phosphorus pentoxide (P_2O_5), triethyl phosphate (TEP) and mixed alcohols, it was mixed with a modified complex iron crosslinking agent in the low-carbon alkane to produce the low-molecular alkane non-aqueous fracturing fluid. By analyzing its basic performance and rheological property, the result showed that the fracturing fluid gel was prepared by the crosslinking ratio 100.0 : 3.5 and gelling agent mass fraction 1.5%, which can meet the requirements of reservoir fracturing operations with good temperature resistance, shear resistance and proppant carrying capacity. The viscous elasticity and shear thinning capacity of crosslinking gel tend to vary with the mass fraction of gelling agent, with obvious regularity. The rheological curves of the low-molecular alkane fracturing fluid can be characterized by the non-linear co-rotational Jeffreys constitutive equation, which provides the theoretical basis for the new fracturing fluid.

Key words: shale gas; non-aqueous fracturing; low molecular alkane; fracturing fluid; rheology

压裂改造是页岩气等非常规油气藏增产开发的重要措施,压裂液是压裂改造工艺可以顺利实施的关键,压裂液的性能在影响压裂成败的同时还会对储层造成极大影响。非常规储层的渗透率、孔隙度都相对较低,且通常表现为水敏性,应用常规的水基压裂液极易导致水相圈闭伤害,不利于压裂增产^[1-3]。

收稿日期:2015-07-15;改回日期:2015-08-23。

作者简介:赵金洲(1962—),男,1982年毕业于西南石油学院采油工程专业,1985获西南石油学院油气田开发工程专业硕士学位,教授,博士生导师,主要从事油气藏增产理论与新技术研究。

联系方式:zhaojz@swpu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金重大项目“页岩地层动态随机裂缝控制机理与无水压裂理论”(编号:51490653)资助。

为此,许多国外公司进行了无水压裂液技术研究。无水压裂液技术主要包括无水甲醇压裂液技术、液态 CO_2 压裂液技术和超临界 CO_2 压裂液技术、液化石油气(LPG)压裂液技术等。其中,LPG 凝胶压裂液^[4-6]是一种使用液化丙烷混合物替代水进行压裂作业的新型低分子烷烃无水压裂液,在北美等地区的页岩气藏应用中增产优势显著,已获得世界页岩气技术创新奖,成为当前石油科技界研究与应用的焦点^[7-10]。我国作为一个页岩气储量大国,页岩气的大规模开发势在必行,而目前对页岩气储层的压裂技术仍以滑溜水大型水力压裂为主,尚不能与国际技术接轨。因此,为了促进我国页岩气储层无水压裂技术的进一步发展,笔者以正戊烷、正己烷为基液,合成了胶凝剂磷酸酯,优化了低分子烷烃无水压裂液的配方,并对低分子烷烃无水压裂液性能进行了探索性研究,以期为进一步完善形成具有工业应用价值的无水压裂液提供理论依据。

1 胶凝剂的合成方法

1.1 合成原料与仪器

合成原料:五氧化二磷、磷酸三乙酯、正丙醇、正戊醇、正辛醇,分析纯;复合交联剂,实验室自制;正戊烷,分析纯;正己烷,分析纯。

仪器:FA2004 分析电子天平;DF-101S 集热式磁力加热搅拌器;MARSⅢ旋转流变仪。

1.2 胶凝剂的合成步骤

低分子烷烃无水压裂液的胶凝剂其主要成分是二烷基磷酸酯,它是一种重要的油溶性表面活性剂。该胶凝剂一般按以下 2 个步骤合成:第一步,以磷酸三乙酯和五氧化二磷为初始原料,经聚合反应后生成聚磷酸酯;第二步,将正丙醇、正戊醇和正辛醇按一定质量比混合后与聚磷酸酯反应,合成胶凝剂二烷基磷酸酯^[11-13]。

2 压裂液配方优化与性能评价

2.1 压裂液体系配方优化

配制一定质量分数的胶凝剂加入正己烷基液,然后再向其中加入一定交联比的复合交联剂,用玻璃棒进行搅拌,测定并记录形成可挑挂冻胶的时间,

并观察其交联现象。用 MARSⅢ 旋转流变仪的圆轴套筒测试系统(转子型号 PZ38)对交联冻胶的黏度(剪切速率 170 s^{-1} ,温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$)进行测定,最终确定低分子烷烃无水压裂液的最佳交联比和胶凝剂的最优质量分数。

2.1.1 交联比的确定

交联比是指基液与交联剂的质量比,它决定了压裂液冻胶的性能^[14]。以正己烷为基液,交联比对其交联冻胶表观黏度的影响如图 1 所示,交联比对其交联时间的影响如图 2 所示。

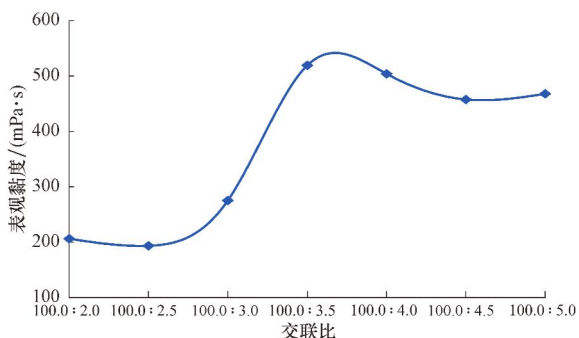


图 1 交联比对交联冻胶表观黏度的影响

Fig. 1 Effect of crosslinking ratio on the apparent viscosity of crosslinking gel

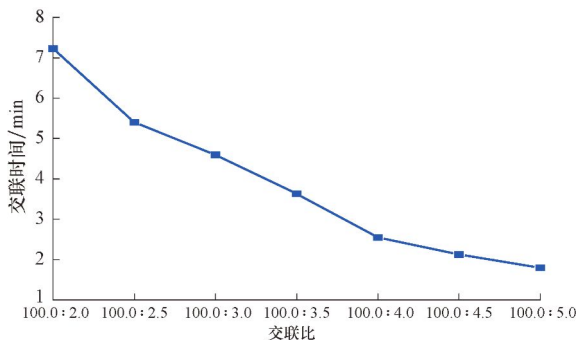


图 2 交联比对交联时间的影响

Fig. 2 Effect of crosslinking ratio on crosslinking time

由图 1、图 2 可知:随着交联比的增大,交联冻胶的表观黏度先上升后下降,且交联速率加快,交联时间缩短;当交联比为 $100.0:3.5$ 时,交联时间满足一般的现场施工要求,且冻胶弹性好,可挑挂。故最佳交联比为 $100.0:3.5$ 。

2.1.2 胶凝剂质量分数的确定

室温下,以正己烷为基液,交联比为 $100.0:3.5$,研究不同胶凝剂质量分数对交联冻胶表观黏度的影响,结果如图 3 所示。

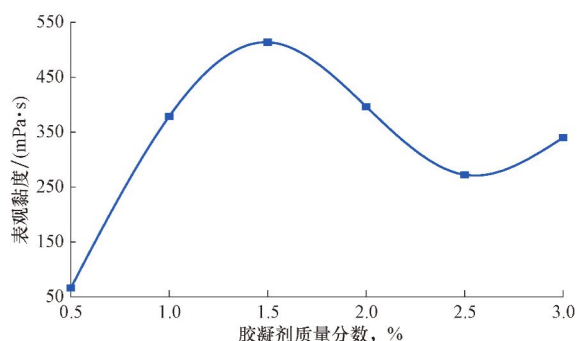


图 3 胶凝剂质量分数对交联冻胶表观黏度的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of gelling agent on the apparent viscosity of crosslinking gel

随着胶凝剂质量分数的增大,交联冻胶的表观黏度先增大后减小。当胶凝剂的质量分数为 1.5% 时,冻胶的表观黏度达到最大,且可挑挂、黏弹性好。因此,确定胶凝剂的质量分数为 1.5%。

2.2 压裂液性能评价

2.2.1 耐温耐剪切性能

在正戊烷、正己烷基液中分别加入质量分数为 1.5% 的胶凝剂,并按最佳交联比加入交联剂,搅拌使其交联形成冻胶,采用 MARS III 旋转流变仪圆轴套筒测试系统(转子型号 PZ38)测定不同交联冻胶体系的耐温耐剪切性能,结果如图 4 所示。

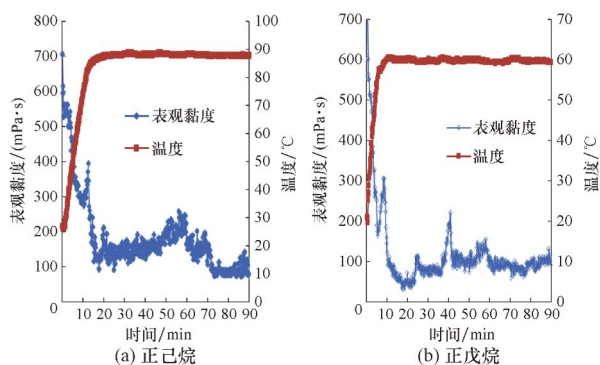


图 4 低分子烷烃冻胶压裂液的耐温耐剪切性能

Fig. 4 Temperature resistance and shear performance of low-molecular alkane gel fracturing fluid

从图 4 可以看出:低分子烷烃冻胶压裂液的表观黏度对温度变化十分敏感,在升温过程中其表观黏度均快速下降,可能是剪切变稀和冻胶部分汽化的双重作用所致;在 90 °C 温度下连续剪切 90 min 后,正己烷冻胶表观黏度为 80.2 mPa·s;在 60 °C 温度下连续剪切 90 min 后,正戊烷冻胶的表观黏度为 102.2 mPa·s;表观黏度均大于 50.0 mPa·s,说

明低分子烷烃冻胶压裂液具有良好的耐温抗剪切性能,且因为正己烷的碳链长度比正戊烷的长,沸点要高,耐温能力更强。

2.2.2 携砂性能

在最优压裂液组成条件下,采用 20~40 目陶粒对低分子烷烃冻胶压裂液进行室内静态单颗粒沉降试验,考察了低分子烷烃冻胶压裂液的携砂性能。室温下,用秒表分别记录单颗粒陶粒在含有不同质量分数胶凝剂的正己烷和正戊烷冻胶压裂液中下降 50 mm 所需要的时间,计算其静态沉降速率,结果见表 1。

表 1 低分子烷烃冻胶压裂液中单颗粒支撑剂的沉降速率

Table 1 Settling rate of single-grain proppant in low-molecular alkane fracturing fluid

压裂液	胶凝剂质量分数, %	表观黏度/(mPa·s)	单颗粒沉降速率/(mm·s ⁻¹)
正己烷冻胶	0.5	65.8	0.331 97
	1.0	378.6	0.047 62
	1.5	513.5	基本不沉降
正戊烷冻胶	0.5	56.1	0.564 14
	1.0	345.3	0.034 38
	1.5	539.5	基本不沉降

从表 1 可以看出,随着低分子烷烃基液中胶凝剂质量分数的增大,交联冻胶的表观黏度也随着增大,单颗粒陶粒在交联冻胶中的沉降速率明显降低。分析认为,这是由于基液中可交联基团增多,二烷基磷酸酯与复合交联剂形成网络结构,使其具有较高的黏度和弹性,使沉降速率降低,从而提高了交联冻胶的携砂性能。

2.2.3 黏弹性

黏弹性是评价压裂液的重要指标之一^[15]。在 20 °C 温度和振荡剪切模式下,对不同质量分数胶凝剂交联得到的正己烷冻胶进行应变扫描(振荡频率 1 Hz,应变 0.1%~10.0%),测试其黏弹性,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,当应变为 0.1%~2.0% 时,冻胶的弹性模量 G' 基本保持不变,说明不同质量分数胶凝剂形成的正己烷冻胶具有较宽的线性黏弹区。胶凝剂的质量分数越大,弹性模量 G' 越大,表明冻胶的结构越紧密,抗应变能力越强。当应变为 0.1%~10.0% 时,除质量分数为 0.5% 的胶凝剂对

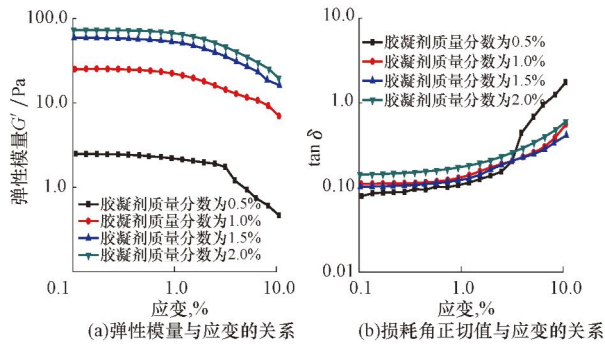


图5 不同质量分数胶凝剂形成的正己烷冻胶压裂液的应变扫描图

Fig. 5 Strain scanning picture of n-hexane gel fracturing fluid prepared by different mass fractions of gelling agents

应的冻胶最后因结构松散解离外,其余3种冻胶的 $\tan \delta < 1$ (δ 为力学损耗角, $\tan \delta$ 的值为黏性振幅与弹性振幅之比),这表明冻胶的应变小于应力,也说明这3种冻胶的弹性模量 G' 始终大于黏性模量 G'' ,以弹性为主,具有典型的凝胶特性。

2.3 本构方程

在稳态剪切模式下,采用 MARS III 高级旋转流变仪的平板测试系统(转子型号 Platte P35TiL,直径 35.0 mm)测试分析了不同质量分数胶凝剂和不同基液交联冻胶在剪切速率 $0.1 \sim 100.0 \text{ s}^{-1}$ 条件下的剪切稀释性能。

本构方程可表征材料的受力和变形规律。为获得低分子烷烃冻胶压裂液的本构方程,采用共转 Jeffreys 非线性本构方程表征低分子烷烃冻胶压裂液的流动曲线^[16-18]。非线性共转 Jeffreys 本构方程为:

$$\tau + \lambda_1 \frac{d\tau}{dt} = \eta \left[\dot{\gamma} + \lambda_2 \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \right] \quad (1)$$

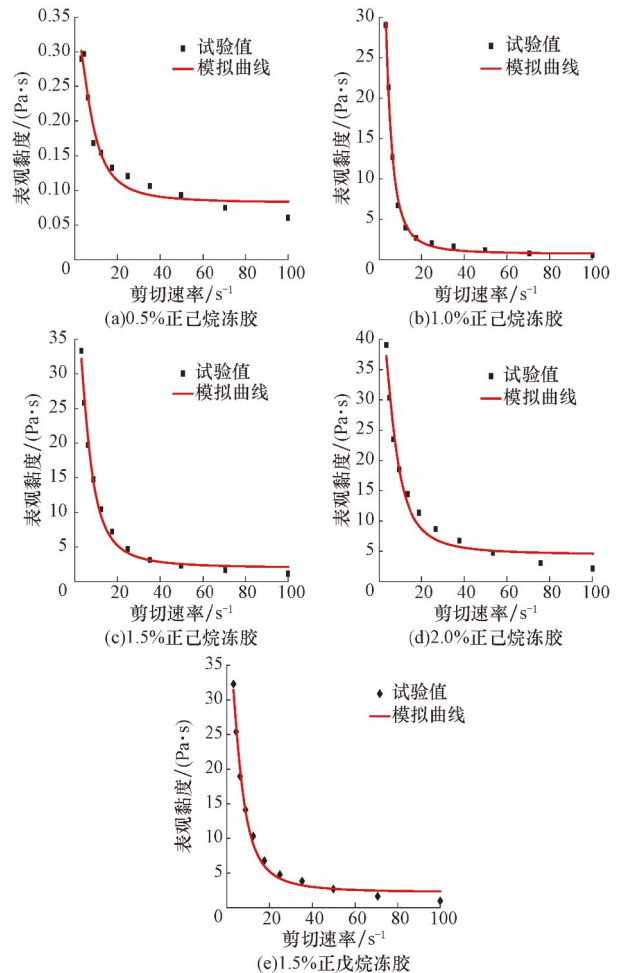
式中: τ 为应力张量, Pa; λ_1 为第一时间参数, s; λ_2 为第二时间参数,且 λ_2 小于 λ_1 , s; η 为第三时间参数, Pa/s; t 为剪切形变时间, s; $\frac{d\tau}{dt}$ 为应力张量共转导数, Pa/s; $\dot{\gamma}$ 为形变速率张量, s^{-1} ; $\frac{d\dot{\gamma}}{dt}$ 为形变速率张量共转导数, s^{-2} 。

共转 Jeffreys 模型预测的剪切黏度随剪切速率的变化关系为:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 \frac{1 + \lambda_1 \lambda_2 \dot{\gamma}^2}{1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2} \quad (2)$$

式中: $\eta(\dot{\gamma})$ 为剪切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} 。

利用式(2)描述各种交联冻胶的表观黏度随剪切速率的变化关系,各交联冻胶的表征结果如图6所示,模型参数见表2。



6 共转 Jeffreys 模型表征不同交联冻胶的黏度变化曲线

Fig. 6 Viscosity curves of gel systems characterized by a co-rotational Jeffreys model

表2 共转 Jeffreys 模型表征各交联冻胶黏度变化曲线的模型参数

Table 2 Model parameters of viscosity curves in gel systems characterized by a co-rotational Jeffreys model

冻胶名称	模型参数			$F^{(1)}$
	$\eta_0 / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	λ_1 / s	λ_2 / s	
0.5%正己烷冻胶	0.336 2	0.131 37	0.032 00	0.014 8
1.0%正己烷冻胶	52.597 7	0.294 61	0.003 91	0.451 3
1.5%正己烷冻胶	39.647 2	0.163 12	0.008 15	0.867 3
2.0%正己烷冻胶	44.750 2	0.146 22	0.014 53	1.645 2
1.5%正戊烷冻胶	39.022 6	0.167 77	0.009 44	0.850 0

注: 1) F 为残差, 是试验值与理论值之差的均方根。

由图 6 和表 2 可知,共转 Jeffreys 模型的计算值与试验值吻合较好,在不同交联冻胶下均具有良好的适应性,证明该非线性 Jeffreys 本构方程可描述低分子烷烃冻胶压裂液的剪切稀释性能,并且模型参数随冻胶组成而变,参数的物理意义明确、合理。

3 结 论

1) 合成了性能较优的胶凝剂,优化了低分子烷烃无水压裂液配方:最佳交联比 100.0 : 3.5,最优胶凝剂质量分数为 1.5%。

2) 最优配方下的低分子烷烃冻胶压裂液具有良好的耐温抗剪切性能,正己烷冻胶耐温达到 90 °C,而正戊烷冻胶的耐温能力有 60 °C;胶凝剂的质量分数越大,交联冻胶弹性和结构强度越大,携砂性能越好。

3) 不同质量分数胶凝剂和基液交联而成的冻胶压裂液的黏弹性、剪切稀释性能不同,且有明显的变化规律。增大胶凝剂的质量分数后,冻胶结构更紧密,抗应变能力更强。非线性共转 Jeffreys 本构方程可以表征低分子烷烃无水压裂液的流动曲线,为其应用提供理论依据。

参 考 文 献

References

- [1] 葛洪魁,王小琼,张义. 大幅度降低页岩气开发成本的技术途径[J]. 石油钻探技术,2013,41(6):1-5.
Ge Hongkui, Wang Xiaoqiong, Zhang Yi. A technical approach to reduce shale gas development cost[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2013, 41(6): 1-5.
- [2] 刘鹏,赵金洲,李勇明,等. 碳烃无水压裂液研究进展[J]. 断块油气田,2015,22(2):254-257.
Liu Peng, Zhao Jinzhou, Li Yongming, et al. Advance in hydrocarbon waterless fracturing fluid[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2015, 22(2): 254-257.
- [3] 孙张涛,吴西顺. 页岩气开采中的水力压裂与无水压裂技术[J]. 国土资源情报,2014(5):51-55.
Sun Zhangtao, Wu Xishun. Review on hydraulic fracturing and non-aqueous fracturing in shale gas development[J]. Land and Resources Information, 2014(5): 51-55.
- [4] Lestz R S, Wilson L, Taylor R S, et al. Liquid petroleum gas fracturing fluids for unconventional gas reservoirs[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2007, 46(12): 68-72.
- [5] Tudor E H, Nevison G W, Allen S, et al. 100% gelled LPG fracturing process: an alternative to conventional water-based fracturing techniques[R]. SPE 124495, 2009.
- [6] Leblanc D P, Martel T, Graves D G, et al. Application of propane (LPG) based hydraulic fracturing in the McCully Gas Field New Brunswick Canada[R]. SPE 144093, 2011.
- [7] 李庆辉,陈勉,金衍,等. 新型压裂技术在页岩气开发中的应用[J]. 特种油气藏,2012,19(6):1-7.
Li Qinghui, Chen Mian, Jin Yan, et al. Application of new fracturing technologies in shale gas development[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012, 19(6): 1-7.
- [8] 许春宝,何春明. 非常规压裂液发展现状及展望[J]. 精细石油化工进展,2012,13(6):1-5.
Xu Chunbao, He Chunming. Status quo and prospect of unconventional fracturing fluids development[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2012, 13(6): 1-5.
- [9] 范志坤,任韶然,张亮,等. LPG 压裂工艺在超低渗储层中的应用[J]. 特种油气藏,2013,20(2):142-145.
Fan Zhikun, Ren Shaoran, Zhang Liang, et al. Application of LPG fracturing technology in ultralow permeability reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2013, 20(2): 142-145.
- [10] 侯向前,卢拥军,方波,等. 非常规聚集层低碳烃无水压裂液[J]. 石油勘探与开发,2013,40(5):601-605.
Hou Xiangqian, Lu Yongjun, Fang Bo, et al. Waterless fracturing fluid with low carbon hydrocarbon as base fluid for unconventional reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(5): 601-605.
- [11] 李萍,张国徽,夏代宽. 华北某油田用油基压裂液的合成及性能研究[J]. 石油与天然气化工,2008,37(3):237-239,258.
Li Ping, Zhang Guohui, Xia Daikuan. Research on synthesis and properties of oil-based fracturing fluid used in an oilfield in North China[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2008, 37(3): 237-239, 258.
- [12] 孔羽,井继哲,冯涵,等. 油基压裂液用磷酸酯胶凝剂的室内合成[J]. 石油化工应用,2012,31(6):81-83,87.
Kong Yu, Jing Jizhe, Feng Han, et al. Indoor synthesis of phosphate gellant in oil base fracturing fluid[J]. Petrochemical Industry Application, 2012, 31(6): 81-83, 87.
- [13] Lawrence S C, Kalenchuk A C, Ranicar K, et al. Volatile phosphorus free gellants for hydrocarbon based fracturing systems[R]. SPE 115481, 2008.
- [14] 王满学,何静,张文生. 磷酸酯/Fe³⁺型油基冻胶压裂液性能研究[J]. 西南石油大学学报:自然科学版,2013,35(1):150-154.
Wang Manxue, He Jing, Zhang Wensheng. Performance research of oil-based gelled fracture fluid based on the phosphoric acid ester and ferric Iron[J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2013, 35(1): 150-154.
- [15] 方波,姜舟,卢拥军,等. 低聚瓜胶压裂液体系流变性及其本构方程[J]. 天然气工业,2008,28(2):102-103,110.
Fang Bo, Jiang Zhou, Lu Yongjun, et al. Rheological properties and constitutive equation of the oligomeric guar gum fracturing fluid system[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 102-103, 110.
- [16] 程巍,方波,卢拥军,等. 低分子量阳离子瓜胶凝胶体系的流变性[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2007,33(5):600-605.
Cheng Wei, Fang Bo, Lu Yongjun, et al. Rheological properties of the low molecular weight cationic guar gum crosslinked gel systems[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2007, 33(5): 600-605.
- [17] 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.
Yan Fangfang, Fang Bo, Lu Yongjun, et al. Rheokinetics of organic zirconium crosslinked AM/DMAM/AMPS terpolymer[J]. CIESC Journal, 2014, 65(11): 4376-4382.
- [18] 侯向前,卢拥军,方波,等. 低碳烃无水压裂液体系及流变特性研究[J]. 油田化学,2014,31(3):348-352.
Hou Xiangqian, Lu Yongjun, Fang Bo, et al. Low carbon hydrocarbon-based fracturing fluid systems and their rheological properties[J]. Oilfield Chemistry, 2014, 31(3): 348-352.