

## 耐高温低碳烃无水压裂液室内研究

王满学<sup>1</sup>, 何 静<sup>2</sup>, 王永炜<sup>2</sup>

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西西安 710065; 2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西西安 710075)

**摘要:**针对目前国内低碳烃无水压裂液耐温能力差的问题,用戊烷、磷酸酯胶凝剂LPEA-1和黏度促进剂FS-1配制了耐高温低碳链烃无水压裂液(戊烷基Frac-H压裂液),并对其性能进行了初步评价。通过室内试验研究,确定戊烷基Frac-H压裂液的基本配方为95.8%戊烷+2.0%LPEA-1+2.2%FS-1,按此配制的压裂液在180 s后黏度达到最大;在温度为130 °C、剪切速率为170 s<sup>-1</sup>条件下连续剪切120 min后的黏度大于50 mPa·s;破胶时不需加入破胶剂,且破胶液无残渣;戊烷基Frac-H压裂液对页岩储层的伤害稍大于致密性储层,但显著低于水基压裂液对页岩岩心的伤害。研究结果表明,用戊烷、磷酸酯和黏度促进剂配制的戊烷基Frac-H压裂液,可以满足非常规储层高温油气井压裂施工对压裂液性能的要求。

**关键词:**高温;低碳烃;戊烷;磷酸酯;表面活性剂;黏度促进剂;无水压裂液

中图分类号:TE357.3 文献标志码:A 文章编号:1001-0890(2017)04-0093-04

### Experimental Research on Performances of Hydrocarbon-Based Heat-Resistance Low-Carbon Fracturing Fluid

WANG Manxue<sup>1</sup>, HE Jing<sup>2</sup>, WANG Yongwei<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi, 710065, China; 2. Research Institute of Exploration and Development, Yanchang Oilfield Company, Xi'an, Shaanxi, 710075, China)

**Abstract:** Conventional water-free fracturing fluid can be characterized by poor heat-resistance. Under such circumstances, water-free fracturing fluids based on low-carbon chain hydrocarbon pentane, phosphate surfactant (LPEA-1) and viscosity promoter (FS-1) were developed with desirable heat-resistant performances. In the concerned study, the properties of the fracturing fluid Frac-H were evaluated. The viscosity of the fracturing fluids is higher than 50 mPa·s after a continuous shearing of 120 min under temperature 130 °C and a shearing rate of 170 s<sup>-1</sup> and it may have maximum viscosity after 180 s. No gel breaker is required during gel breaking processes. In addition, no residue was found in the fluids after gel breaking. The pentane-based Frac-H fracturing fluid may cause slightly higher damage to shale formations than to tight formations, but they are much less than those induced by water-based fracturing fluids. Research results showed that the pentane-based Frac-H fracturing fluid with pentane, phosphate surfactant and viscosity promoter can effectively meet the performance requirements towards frac fluid in unconventional reservoirs fracturing treatment.

**Key words:** high temperature; low-carbon hydrocarbon; pentane; organic phosphate; surfactant; viscosity promoter; water-free fracturing fluid

压裂是非常规油气开发的主要措施之一<sup>[1]</sup>。由于非常规油气储层物性较差,渗透率和孔隙度较低,使用传统的水基压裂液容易造成水相圈闭等伤害,不利于压裂后稳产增产,更重要的是这种“万方液千方砂”式的大型压裂会消耗大量淡水资源,产出的废液也容易对环境造成污染。为解决上述问题,前人提出以低碳链烃类物质取代水制备无水压裂液,且该技术目前已成为研究的热点,侯向前等人<sup>[2]</sup>研究

了适用于非常规油气储层的低碳烃无水压裂液,配制了以煤油、正己烷和正辛烷为基液的LPG压裂液,该压裂液在90 °C时的黏度为41.38 mPa·s;赵金洲等人<sup>[3]</sup>研制了以己烷和戊烷为基液的无水压裂

收稿日期:2016-12-19;改回日期:2017-06-16。

作者简介:王满学(1965—),男,陕西眉县人,1992年毕业于西安工业大学化学专业,正高级工程师,主要从事储层保护和压裂液技术等方面的研究工作。E-mail:1479736223@qq.com。

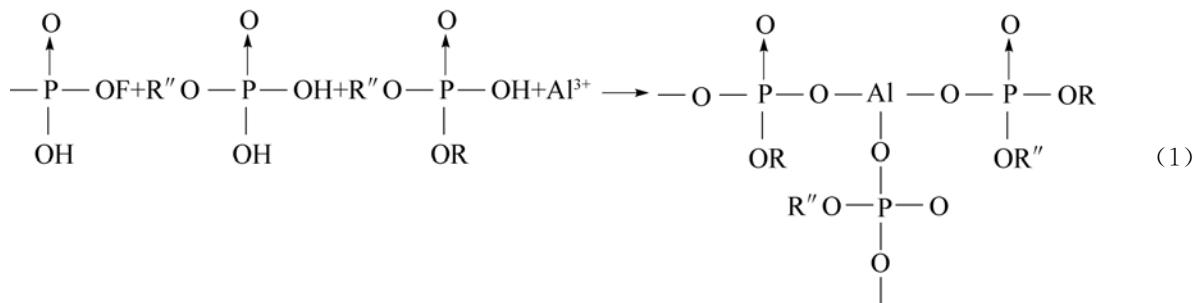
液,该无水压裂液在60℃下连续剪切90 min后的黏度为102.2 mPa·s。但是,耐温90℃以上的无水压裂液目前国内尚未见报道,而耐温能力差是低碳烃无水压裂液的重要技术问题。为此,笔者以戊烷为基液,采用自主研发的胶凝剂LPEA-1和黏度促进剂FS-1配制了一种耐高温低碳链烃无水压裂液(简称戊烷基Frac-H压裂液),并对该压裂液的抗剪切、耐温和破胶性能及岩心伤害性进行了室内评价。

## 1 戊烷基Frac-H压裂液的配制

### 1.1 仪器和试剂

仪器:Haake Rv30型旋转黏度计D100/300高温高压密闭系统,HC-200型高温高压岩心评价仪,BS224S型电子天平。

试剂:二烷基磷酸酯LPEA-1,35℃下为淡黄



### 1.3 压裂液的制备

配制Frac-H压裂液的基液是低碳链的烃类物质,如丙烷、戊烷或其混合物等。笔者选用化学级戊烷配制戊烷基Frac-H压裂液。

将一定质量的基液(戊烷)加入到烧杯中,然后在搅拌情况下按比例加入一定量的LPEA-1和FS-1,配制得到戊烷基Frac-H压裂液。为了确定具有最优性能的Frac-H压裂液配方,在LPEA-1加量为2.0%时,考察了FS-1加量对戊烷基Frac-H压裂液黏度的影响及时间对该压裂液黏度的影响,试验结果分别如图1、图2所示。

从图1可以看出:随着FS-1加量增大,戊烷基Frac-H压裂液的黏度呈现先升高后降低的趋势。FS-1和LPEA-1的质量比小于1.0:1.1时,随着FS-1加量增大,压裂液的黏度升高;FS-1和LPEA-1的质量比等于1.0:1.1时,压裂液的黏度达到最高;FS-1和LPEA-1的质量比大于

色液体,酸值192~206 mgKOH/g,有效含量80%;黏度促进剂FS-1,棕黄色液体,密度为1.00~1.05 g/cm<sup>3</sup>;化学级戊烷。

### 1.2 试剂性能分析

胶凝剂LPEA-1是一种二烷基磷酸酯盐,其中烷基的碳链在C<sub>4</sub>—C<sub>18</sub>之间,属油溶性低相对分子质量表面活性剂,自身黏度很低,但将其与丙烷、戊烷等烃类物质混合会形成相互缠绕的棒状胶束,使混合液增稠。

黏度促进剂FS-1是由有机酸和金属离子络合后得到的三价金属盐。通过改变成胶环境,FS-1可促进多价金属离子(如Al<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>等)与LPEA-1进一步络合<sup>[4-6]</sup>,使基液快速增稠并形成更加致密的三维网状结构,从而提高所配制压裂液的耐温和抗剪切性,其成胶机理可表示为:

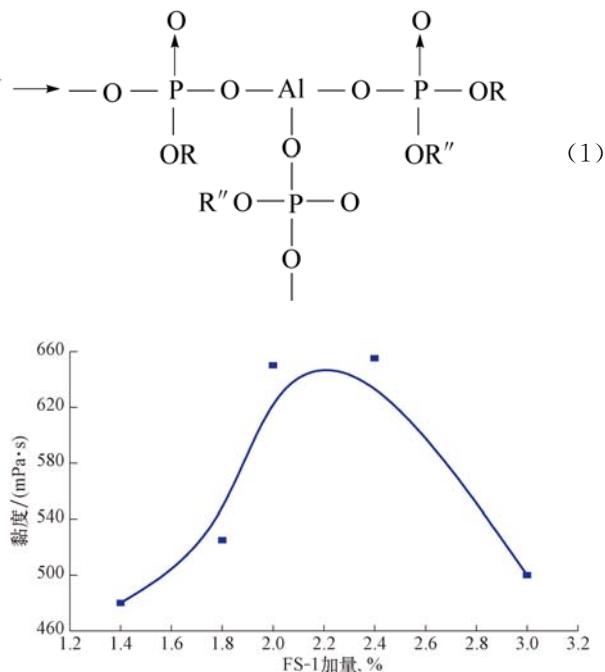


图1 FS-1加量对戊烷基Frac-H压裂液黏度的影响

Fig. 1 The effect of FS-1 content on the viscosity of pentane-based Frac-H fracturing fluid

1.0:1.1时,压裂液的黏度随FS-1加量增大而降低。从图2可以看出:随着时间增长,戊烷基Frac-H压裂液的黏度先快速升高后慢速升高,180 s时黏度升至最高,并随时间增长不再有明显变化。

通过上述室内试验,确定戊烷基Frac-H压裂液的最优配方为95.8%戊烷+2.0%LPEA-1+2.2%FS-1(配方中的加量均为质量分数)。

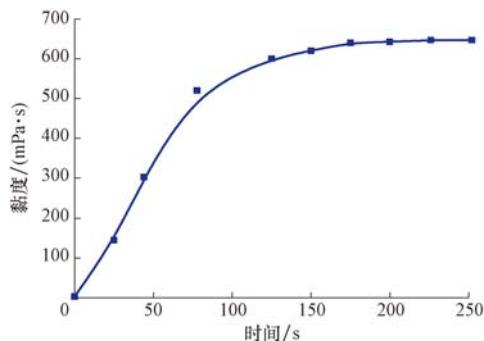


图 2 时间对戊烷基 Frac-H 压裂液黏度的影响

Fig. 2 The effect of time on the viscosity of pentane-based Frac-H fracturing fluid

## 2 戊烷基 Frac-H 压裂液性能评价

根据石油与天然气行业标准《水基压裂液性能评价推荐作法》(SY/T 5107—2005)评价 Frac-H 压裂液的耐温性、抗剪切性、破胶性及对岩心的伤害性。因为戊烷在常温和常压下处于液体状态,而在高温下极易挥发,因此采用 Haake Rv30 型旋转黏度计的 D100/300 高温高压密闭系统(测试系统)测试戊烷基 Frac-H 压裂液的性能,测试步骤为:1)将制备好的压裂液快速装入 D100/300 样品桶中,再装入转子;2)样品桶装好密封盖并上紧螺丝,多余的压裂液从溢流管流出,然后关闭溢流管阀门;3)将测试系统安装在样品桶上,调整水平后对戊烷基 Frac-H 压裂液进行测试;4)测试完毕后,启动冷却系统给样品桶降温,待降至室温时开启减压阀,然后打开密封盖清洗仪器,测试完成。为确保安全,整个试验在密闭、通风良好的环境中进行。

### 2.1 耐高温性能

戊烷基 Frac-H 压裂液的黏弹性较好,当试验温度低于 95 ℃时,测试中仪器出现超载现象。为了避免超载,采用阶梯式升温剪切的方法测试压裂液的耐温性能。具体方法是:先将样品加热至 95 ℃,恒温 20 min 左右,然后继续升温至 100 ℃,在剪切速率 170 s<sup>-1</sup>条件下剪切 20 min,直至温度达到 130 ℃为止。温度对戊烷基 Frac-H 压裂液黏度影响的试验结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出:随着温度升高,戊烷基 Frac-H 压裂液的黏度降低;约 50 min 内试验温度从 95 ℃升至 130 ℃,戊烷基 Frac-H 压裂液黏度由约 600 mPa·s 降至 90 mPa·s 左右,满足黏度大于 50 mPa·s

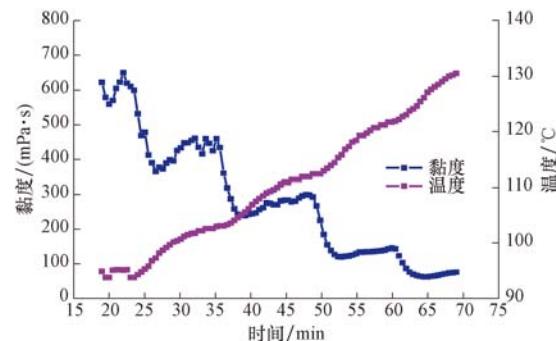


图 3 温度对戊烷基 Frac-H 压裂液黏度的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the viscosity of pentane-based Frac-H fracturing fluid

的要求。由此可见:戊烷基 Frac-H 压裂液的使用温度可达到 130 ℃以上,具有良好的抗温性能。

### 2.2 抗剪切性能

在温度 130 ℃、剪切速率 170 s<sup>-1</sup>条件下,对戊烷基 Frac-H 压裂液进行了抗剪切性能试验,结果如图 4 所示。

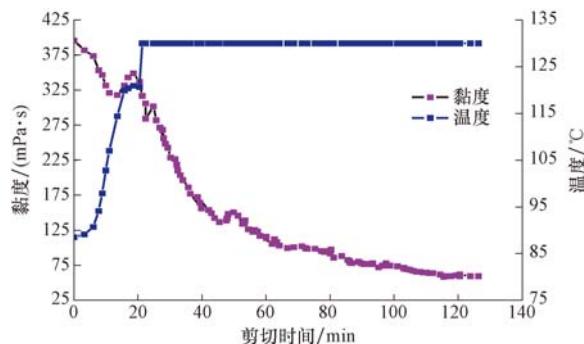


图 4 剪切时间对戊烷基 Frac-H 压裂液黏度的影响

Fig. 4 The effect of shearing time on the viscosity of pentane-based Frac-H fracturing fluid

从图 4 可以看出:戊烷基 Frac-H 压裂液在 130 ℃、170 s<sup>-1</sup>条件下连续剪切 120 min 后的黏度仍然大于 50 mPa·s,说明该压裂液在高温下具有良好的抗剪切性能。

### 2.3 破胶性能

在 30 和 90 ℃条件下,进行戊烷基 Frac-H 压裂液破胶试验,考察破胶剂醋酸钠加量对戊烷基 Frac-H 压裂液破胶(破胶液黏度 2 mPa·s)时间的影响,结果见表 1。

由表 1 可知:戊烷基 Frac-H 压裂液的破胶时间随着破胶剂加量增大而缩短;破胶剂加量相同时,破胶时间随着温度升高而缩短。

表 1 戊烷基 Frac-H 压裂液破胶性能试验结果

Table 1 Gel-breaking performances of pentane-based Frac-H fracturing fluid

破胶剂加量, %	不同温度下的破胶时间/h	
	30 ℃	90 ℃
0	未破胶	未破胶
0.2	12.0	4.0
0.5	6.0	2.5
0.8	4.0	1.0

在上述试验中,当戊烷基 Frac-H 压裂液加热至 45 ℃时,很快由胶状体蒸发成一小块膏状物,这是由低碳链烷烃的物理化学性质决定的,短碳链戊烷的沸点为 36.1 ℃,当加热至 45 ℃时,压裂液由液体转化成易挥发性气体。因此,在高温环境下,戊烷基 Frac-H 压裂液可以不需要外加破胶剂就能实现自动破胶。压裂液挥发后剩余 0.3%~0.5% 残留物,经红外光谱进行定性分析发现:残留物为胶凝剂(烷基磷酸酯铝混合物),这种物质遇到有机物质(如柴油、苯等)后会很快溶解,几乎没有残渣。

## 2.4 岩心伤害性

取苏里格气田某储层的岩心和延长油田长 7 段岩心,进行戊烷基 Frac-H 压裂液对岩心的伤害率试验,结果见表 2。

表 2 戊烷基 Frac-H 压裂液对岩心的伤害率

Table 2 Core damage induced from pentane-based Frac-H fracturing fluid

储层类型	孔隙度, %	初始渗透率/mD	恢复渗透率/mD	伤害率, %	试验温度/℃
苏里格气田	10.89	4.360 0	4.120 0	5.5	25
	12.24	5.620 0	5.360 0	4.6	25
延长油田	1.90	0.004 0	0.003 6	10.0	25
	2.41	0.004 7	0.004 1	8.9	25

由表 2 可知,戊烷基 Frac-H 压裂液对岩心渗透率为 4.36~5.62 mD 的苏里格气田致密储层岩心的平均伤害率为 5.1%,对渗透率为 0.004 0~0.004 7 mD 的延长油田长 7 段页岩岩心的平均伤害率为 9.5%。可见,戊烷基 Frac-H 压裂液对页岩储层的伤害稍大于致密性储层,但显著低于水基压裂液对页岩岩心的伤害。

## 3 结论与建议

1) 戊烷基 Frac-H 压裂液具有制备简单、成胶速度快的特点,能一步成胶且在 180 s 内黏度达到最大。

2) 以 95.8% 戊烷 + 2.0% LPEA-1 + 2.2% FS-1 为配方制备的 Frac-H 压裂液,耐温能力与目前报道的低碳烃无水压裂液相比提高了 40 ℃,能满足高温储层对无水压裂液的性能要求。

3) 戊烷基 Frac-H 压裂液的抗剪切性能好,在温度 130 ℃、剪切速率 170 s<sup>-1</sup> 条件下连续剪切 120 min 后,压裂液的黏度依然大于 50 mPa·s。

4) 戊烷基 Frac-H 压裂液可实现自动破胶,且破胶液无残渣,对岩心的伤害小;其对页岩储层的伤害稍大于致密性储层,但显著低于水基压裂液对页岩储层的伤害。

5) 建议开展戊烷基 Frac-H 压裂液的现场应用研究,以实现理论研究成果向现场实践的转化,从而达到解决实际压裂问题、提高压裂效果的目的。

## 参 考 文 献

### References

- [1] 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.
- [2] 侯向前,卢拥军,方波,等.非常规储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.
- [3] 赵金洲,刘鹏,李勇明,等.适用于页岩的低分子烷烃无水压裂液性能研究[J].石油钻探技术,2015,43(5):15-19.  
ZHAO Jinzhou, LIU Peng, LI Yongming, et al. The properties of non-aqueous fracturing fluid with low-molecular alkane suitable for shales [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43 (5): 15-19.
- [4] 王满学,何静,张文生.磷酸酯/Fe<sup>3+</sup>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.
- [5] 吴安明,陈茂涛,王满学,等.影响磷酸酯铝类油基冻胶压裂液性能的因素[J].西安石油学院学报(自然科学版),1998,13(6):28-30,37.  
WU Anming, CHEN Maotao, WANG Manxue, et al. The factors of influencing the properties of oil base gelled fracturing fluid [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute (Natural Science Edition), 1998, 13(6): 28-30, 37.
- [6] 王满学,陈茂涛.化学剂对磷酸酯类油基冻胶压裂液性能的影响[J].西安石油学院学报(自然科学版),2000,15(2):49-51.  
WANG Manxue, CHEN Maotao. Influences of cross-linking agents on the properties of diesel-base gel fracturing fluids [J]. Journal of Xi'an Petroleum Institute (Natural Science Edition), 2000, 15(2): 49-51.

[编辑 令文学]