

◀ 油气开发 ▶

doi:10.11911/syztjs.201706019

耐高温清洁压裂液体系HT-160的研制及性能评价

毛金成¹, 杨小江¹, 宋志峰², 张俊江², 王雷², 赵金洲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. 中国石化西北油田分公司工程技术研究院, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要:针对目前聚合物压裂液破胶后残渣含量大且已有清洁压裂液耐温性差、稠化剂用量大、成本高等不足,通过分子结构设计、室内合成、性能评价及控制条件优化,制备了一种性能优越的 Gemini 型阳离子黏弹性表面活性剂,并将其作为稠化剂,然后通过配方优化,配制了由 5.0% 的稠化剂和少量无机盐(氯化钾和溴化钾)组成的清洁压裂液 HT-160。室内试验显示,该压裂液体系表现出明显的弹性特征,具有很好的支撑剂悬浮性能,在 160 ℃、170 s⁻¹ 测试条件下剪切 2 h 后,黏度仍然保持在 40 mPa·s 左右,而且与煤油接触后能够彻底破胶、无残渣。研究结果表明,该压裂液体系能够满足深部储层压裂作业的要求,耐温可达 160 ℃。

关键词:耐高温;清洁压裂液;表面活性剂;稠化剂;压裂液性能

中图分类号:TE357.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0890(2017)06-0105-05

Development and Performance Evaluation of High Temperature Resistant Clean Fracturing Fluid System HT-160

MAO Jincheng¹, YANG Xiaojiang¹, SONG Zhifeng², ZHANG Junjiang², WANG Lei², ZHAO Jinzhou¹

(1. State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China; 2. Research Institute of Petroleum Engineering and Technology, Sinopec Northwest Oilfield Company, Urumqi, Xinjiang, 830011, China)

Abstract: Due to the fact that commonly used polymer fracturing fluids possess high residue content after gel breaking, also accompanied by poor temperature resistance, a need for large volumes of thickener, and a high cost, a type of Gemini cationic viscoelastic surfactant with good performance has been developed. It was synthesized by taking into consideration molecular structure design, indoor synthesis, properties evaluation and optimization of the control conditions, which could convert it into a thickener. Finally, a new clean fracturing fluid HT-160 was developed by combining 5.0% of the thickener and a small amount of inorganic salts (potassium chloride and potassium bromide) by means of formula optimization. Indoor test results showed that the fracturing fluid system had obvious elastic characteristic and good suspension property, its viscosity could be kept at around 40 mPa·s after shearing for 2 hours under the conditions of 160 ℃ and 170 s⁻¹. It could then be thoroughly broken without any residue after fully establishing contact with the kerosene. The study indicated that the fracturing fluid system could meet the requirement of deep reservoir fracturing operation, possessing a temperature resistance up to 160 ℃.

Key words: high temperature resistant; clean fracturing fluid; surfactant; thickening agent; fracturing fluid property

自从 Schlumberger 公司在 1997 年将黏弹性表面活性剂应用到水力压裂中^[1],并提出清洁压裂液这一概念以来,清洁压裂液因其无残渣、可清洁裂缝壁面等特性,受到了国内外研究者的广泛关注。清洁压裂液不仅配方简单,而且可以有效控制裂缝高度,形成窄长缝,有利于改善压裂改造效果,因而在国内外得到了广泛应用^[2-6]。例如,胜利油田在 2005 年研制了一种新型压裂液——VES 压裂液,并在营 8-斜 52 井的压裂施工中进行了应用,结果表

收稿日期:2017-07-04;改回日期:2017-09-02。

作者简介:毛金成(1978—),男,江苏扬州人,1999年毕业于西南石油学院油田化学专业,2002年获西南石油学院应用化学专业硕士学位,2005年获中国科学院大连化学物理研究所有机化学专业博士学位,教授,博士生导师,主要从事油气田增产工作液和配套工艺、稠油降黏、防腐工艺以及功能性新材料研发等工作。E-mail:jcmiao@swpu.edu.cn。

基金项目:国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”(编号:2016ZX05053)、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及无水压裂理论”(编号:51490653)、国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目“页岩气储层压裂改造机理研究”(编号:2013CB228004)、四川省青年科技基金“页岩气开发中管柱防腐工艺研究”(编号:2017JQ0010)联合资助。

明,VES压裂液具有良好的携砂能力、剪切稳定性和低滤失性,且无残渣、返排快,压裂改造后对地层和裂缝导流能力伤害小^[7]。然而,随着国内外油气藏越来越复杂,开发井越来越深,地层温度越来越高,与常规压裂液一样,清洁压裂液的耐温性受到了极大的挑战。能够耐温 140 ℃ 以上的清洁压裂液体系鲜有报道,且已报道的清洁压裂液体系的稠化剂用量较大,导致成本较高,因而提高耐温性和降低成本成为清洁压裂液推广应用所面临的主要挑战。研究表明:反离子可以促进胶束的聚集程度,可在一定程度上提高清洁压裂液体系的耐温性能^[1,8];纳米颗粒可以使稠化剂胶束之间形成类似于物理交联的结构,从而提高清洁压裂液的耐温性^[9-11];拴系聚合物也被用于提高清洁压裂液体系的耐温性^[12]。然而,纳米颗粒和拴系聚合物的加入会增大清洁压裂液对储层的伤害,而且对压裂液性能的改善效果非常有限,而要提高清洁压裂液的耐温性能,应从稠化剂分子的角度进行研究,提高稠化剂本身的耐温性。为此,笔者通过分子结构设计、合成路线优化,制备了一种新型 Gemini 型阳离子黏弹性表面活性剂,并以此为稠化剂,通过无机盐类型和用量的简单优化,获得了一种能够耐温 160 ℃ 的清洁压裂液体系(代号 HT-160),且其破胶彻底、无残渣,对储层伤害小。

1 稠化剂的合成

1.1 分子结构设计

从临界胶束浓度和耐温性 2 方面考虑,设计 Gemini 型阳离子表面活性剂,并将其作为清洁压裂液的稠化剂。如图 1 所示,Gemini 型表面活性剂分子由 2 个亲水头基和 2 个疏水尾链通过中间的连接基连接在一起,可以有效抵抗离子头基之间同电荷之间的斥力,从而提高稠化剂分子在水溶液中的聚集程度,降低其临界胶束浓度,提高耐温性能。为了获得临界胶束浓度更低的稠化剂,筛选碳原子数为 22 的不饱和脂肪酸作为主要原料。

1.2 合成材料及仪器

合成材料:乙醇胺的醇溶液,有效浓度为 30%~35%;芥酸,工业纯;环氧氯丙烷,分析纯;N,N-二甲氨基丙胺,分析纯;无水乙醇;氯化钾,化学纯;溴化钾,化学纯。

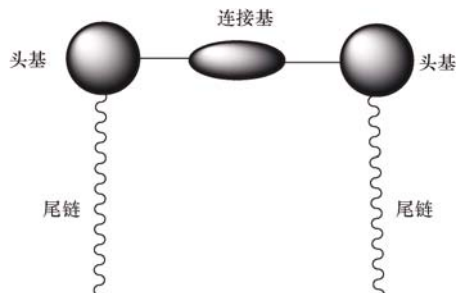


图 1 Gemini 型表面活性剂分子基本结构

Fig. 1 The basic molecular structure of Gemini surfactant

主要仪器:W201 恒温水浴锅,申科 R-201 旋转蒸发器,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,FA2004 电子分析天平,BSA2205S 电子天平,2XZ-2 型旋片式真空泵,BROOKFIELD DV-III ULTRA 黏度计,哈克 MARS III 旋转流变仪。

1.3 稠化剂的合成及表征

将芥酸与 N,N-二甲氨基丙胺按物质的量之比 1:1 加入三颈烧瓶中,滴加适量 5.0% 的 KOH 水溶液并加入少量除水剂,随后升温至 160 ℃,用氩气保护,回流反应 8 h 后冷却,减压蒸馏除去未反应的胺及水,得到芥酸酰基丙基二甲基叔胺。

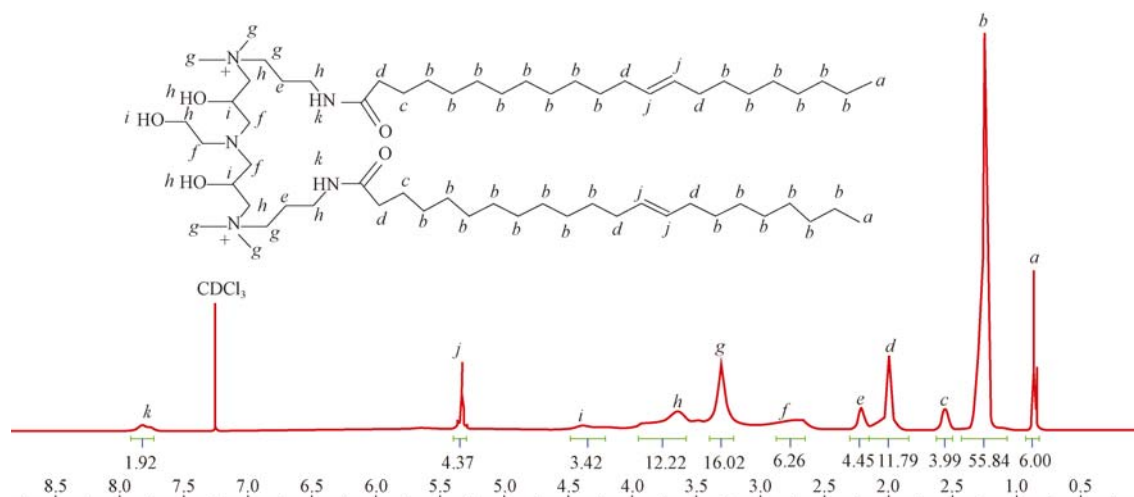
将乙醇胺、环氧氯丙烷和芥酸酰基丙基二甲基叔胺按物质的量之比 1:2:1 称量准备,首先将乙醇胺与环氧氯丙烷在无水乙醇中反应,常温反应 12 h 后加入芥酸酰基丙基二甲基叔胺,升温至 85 ℃ 左右,回流反应 12 h 后冷却,减压蒸馏除去无水乙醇溶剂,得到稠化剂(代号 YC-22)的粗产品,采用乙酸乙酯重结晶 3 次后得到纯品。

对 YC-22 稠化剂进行分子结构表征,质谱表征得到其分子量为 1 019.96,与设计分子量一致。图 2 为该稠化剂的核磁表征结果,各个峰的位置在分子结构中一一对应。从图 2 可以看出,¹H NMR 谱图中无杂峰,说明经过重结晶后的产品不仅纯度很高,而且与设计的分子结构完全一致。

2 压裂液体系性能试验

2.1 压裂液体系的配制及评价方法

通过优选稠化剂与无机盐的用量,形成了耐高温清洁压裂液体系 HT-160 的配方:5.0%稠化剂+0.5%氯化钾+0.25%溴化钾。在按照该配方配制压裂液时,先将稠化剂和无机盐分别充分溶解,然后再混合均匀,即得到清洁压裂液体系 HT-160。

图 2 YC-22 稠化剂的¹H NMR 谱图Fig. 2 ¹H NMR spectrum of the YC-22 thickener

对清洁压裂液体系 HT-160 的耐温耐剪切性、黏弹性、微观结构及悬砂、破胶性能进行了室内试验评价。其中,耐温耐剪切性及黏弹性采用哈克旋转流变仪进行测试,首先在低频率(10 Hz)下进行温度扫描,预估压裂液体系的耐温性能,然后在预估的温度下进行耐剪切性测试;微观结构采用透射光显微镜进行观察;采用静态悬砂法测试压裂液体系的悬砂性能;分别应用旋转黏度计和表/界面张力仪测试压裂液破胶后的黏度和表/界面张力;利用离心机对破胶后的压裂液进行固液分离后,再测试其残渣含量。

2.2 耐温耐剪切性

5.0%稠化剂水溶液和清洁压裂液体系 HT-160 的温度扫描测试结果见图 3。

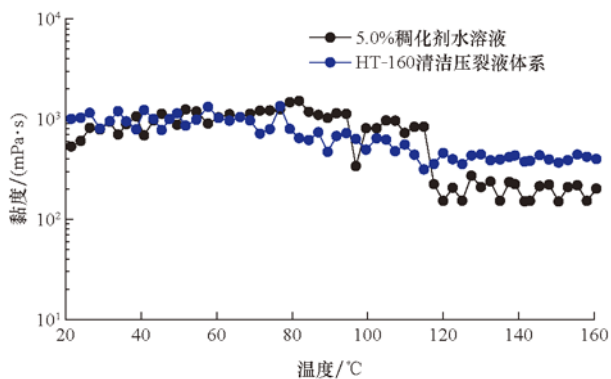


图 3 5.0%稠化剂水溶液和清洁压裂液体系 HT-160 的温度扫描测试结果

Fig. 3 Temperature scanning test result of 5.0% thickener water solution and HT-160 clean fracturing fluid

从图 3 可以看出:5.0%稠化剂水溶液和清洁压裂液体系 HT-160 在 160 °C 时的黏度均大于 100 mPa·s (Schlumberger 公司的施工要求为大于 25 mPa·s)^[13],其中清洁压裂液体系 HT-160 的黏度要明显高于 5.0%稠化剂溶液的黏度,接近 300 mPa·s。可见,稠化剂 YC-22 和清洁压裂液体系 HT-160 的耐温性良好,也表明无机盐在清洁压裂液体系 HT-160 中对提高耐温性具有重要的作用。

清洁压裂液体系 HT-160 的高温耐剪切性测试结果见图 4。

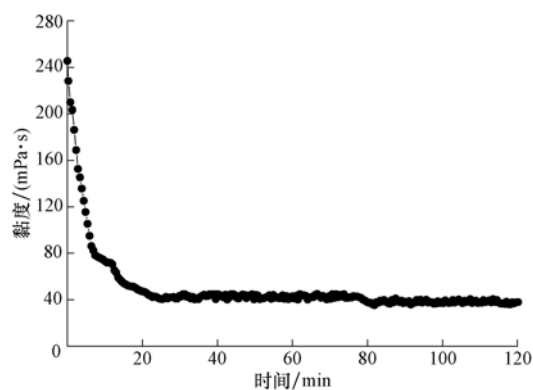


图 4 清洁压裂液体系 HT-160 的耐剪切性测试结果

Fig. 4 Test result of shear resistance of HT-160 clean fracturing fluid

从图 4 可以看出:在 160 °C、170 s⁻¹条件下,测试初期清洁压裂液体系 HT-160 的黏度逐渐下降,约剪切 25 min 时降至 40 mPa·s 左右,然后基本保持平稳,剪切 120 min 后清洁压裂液体系 HT-160 的黏度仍然保持在 40 mPa·s 左右,完全满足 Schlumberger 公司提出的清洁压裂液黏度 > 25 mPa·s 的要求^[13]。

2.3 黏弹性

研究表明,压裂液对支撑剂的悬浮能力很大程度上依赖于其弹性特征^[13]。A. Acharya^[14]在不同的雷诺数范围内定性描述了单颗支撑剂的沉降速率与流体黏弹性的关系;S. Malhotra 等人^[15]通过弹性测试和动态沉降试验发现了弹性在降低支撑剂沉降速率中的巨大作用。稠化剂 YC-2 的溶液和清洁压裂液体系 HT-160 的黏弹性测试结果见图 5。

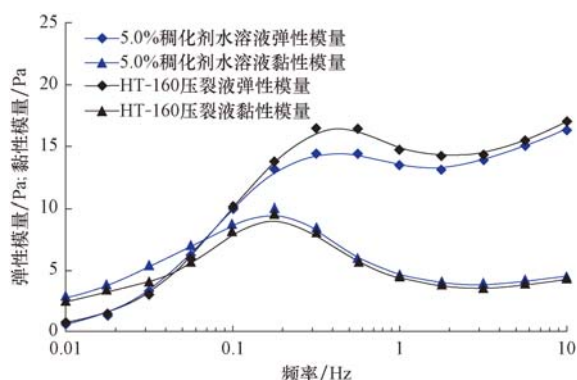


图 5 5.0%稠化剂水溶液和清洁压裂液体系 HT-160 的黏弹性试验结果

Fig. 5 The viscoelastic test result of 5.0% thickener water solution and HT-160 clean fracturing fluid

从图 5 可以看出,当扫描频率大于 0.05 Hz 时,测试流体的弹性模量开始大于黏性模量,且随着扫描频率的增大,黏弹性模量逐渐增大,但弹性模量的增加幅度远大于黏性模量,并且当黏弹性模量增大到一定程度后开始下降,而下降到一定程度后弹性模量又略有增大,黏性模量则基本保持不变。总体上,在扫描频率大于 0.5 Hz 时,清洁压裂液体系 HT-160 的弹性模量明显大于黏性模量,说明该体系在剪切条件下表现出很好的弹性特征,非常有利于其携砂。

2.4 微观结构

用透射光显微镜观察了 0.1% 的稠化剂水溶液(放大 50 000 倍)和清洁压裂液体系 HT-160 稀释

50 倍(放大 2 000 倍)以后的的微观结构,结果见图 6(图 6 中,黑点为样品配制过程中进入的粉尘)。从图 6 可以看出,0.1% 的稠化剂水溶液中类似蠕虫状的胶束非常密集,但胶束尺寸非常小,可能还没有发生聚集或聚集程度非常低;被稀释了 50 倍之后的清洁压裂液体系 HT-160 的放大倍数是前者的 1/25,而其中的胶束尺寸远大于前者,而且形成了明显的网状结构,可以断定,清洁压裂液体系 HT-160 本身的网状结构会更加密集。因此,从理论上讲,这样的胶束网状结构非常有利于携砂。

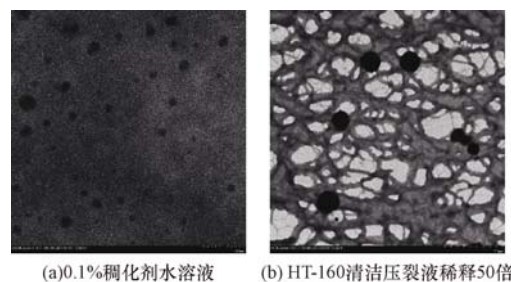


图 6 0.1%稠化剂水溶液和稀释 50 倍清洁压裂液体系 HT-160 的微观结构

Fig. 6 Microstructure of the 1‰ thickener water solution and HT-160 clean fracturing fluid

2.5 悬浮性能

通过测试常温、常压下支撑剂的沉降速率来评价清洁压裂液体系 HT-160 的悬浮性能。将配制好的清洁压裂液体系 HT-160 与优选好的 40/70 目的陶粒支撑剂按照 20% 的砂比混合均匀,然后倒入 100 mL 量筒中,静置 12 h 后支撑剂无明显沉降趋势,完全满足施工要求。

2.6 破胶性能

将配方为 5.0% 稠化剂 YC-22+0.5% 氯化钾+0.25% 溴化钾的清洁压裂液 HT-160 与不同质量比的原油、柴油或煤油充分混合后,于 120 ℃ 的高压反应釜中恒温放置 120 min,然后在室温下测试其黏度、表面张力和界面张力。测试结果见表 1。

表 1 清洁压裂液体系 HT-160 破胶性能试验结果

Table 1 Test result of gel-breaking performance for HT-160 clean fracturing fluid

压裂液与油相的质量比	压裂液破胶黏度/(mPa·s)			平均表面张力/(mN·m ⁻¹)	平均界面张力/(mN·m ⁻¹)	残渣含量, %
	原油	柴油	煤油			
5:1	53	35	33	27.28	15.44	—
4:1	28	14	12	23.14	10.16	—
3:1	14	4	3	18.56	5.22	0.01
2:1	5	2	2	16.42	2.34	0.01

注:“—”是指破胶流体黏度较高,无法通过离心的方法将固液分离。

从表1可以看出,当压裂液与油相的质量比为3:1时,柴油和煤油可以使压裂液破胶黏度低于行业标准要求的 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$,且其残渣含量为0.01%,几乎无残渣,这与清洁压裂液稠化剂本身的性质有关。而采用同等比例原油的压裂液破胶黏度都相对较大,分析其原因,可能与原油本身的黏度有关。虽然该压裂液体系在室内破胶试验中表现出较好的破胶性,但清洁压裂液在实际应用中仍然存在破胶困难的问题,例如在干气井中无法破胶,即使在油井中也存在与原油混合不均匀等问题。针对这些问题,目前主要的解决方案是在施工前注入一段前置破胶液进行辅助破胶,或采用内部破胶剂破胶^[16-17]。

3 结 论

1) 设计合成了 Gemini 型阳离子黏弹性表面活性剂,并以该表面活性剂为稠化剂,通过优选其加量及无机盐加量,配制了清洁压裂液体系 HT-160,其基本配方为:5.0%稠化剂+0.5%氯化钾+0.25%溴化钾。

2) 清洁压裂液体系 HT-160 在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 170 s^{-1} 条件下剪切 120 min 后黏度仍然保持在 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右,具有很好的耐温性耐剪切性,可以用于深部储层的压裂施工。

3) 室内试验结果表明,清洁压裂液体系 HT-160 具有很好的微观网状结构和明显的弹性特征,并具有很好的支撑剂悬浮性能,且其破胶黏度低于 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$,残渣含量为 0.01%,可以有效保持压裂后裂缝的导流能力,降低储层伤害。

参 考 文 献

References

- [1] SAMUEL M, CARD R J, NELSON E B, et al. Polymer-free fluid for hydraulic fracturing[R]. SPE 38622, 1997.
- [2] MAO Jincheng, YANG Xiaojiang, WANG Dingli, et al. A novel Gemini viscoelastic surfactant (VES) for fracturing fluids with good temperature stability[J]. RSC Advances, 2016, 6(91): 88426-88432.
- [3] SAMUEL M M, CARD R J, NELSON E B, et al. Polymer-free fluid for fracturing applications[J]. SPE Drilling & Completion, 1999, 14(4): 240-246.
- [4] 刘通义, 陈江明, 赵众从, 等. BCG-1 深井加重清洁压裂液体系[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(2): 122-126.
LIU Tongyi, CHEN Jiangming, ZHAO Zhongcong, et al. Weighted clean fracturing fluid for deep well stimulation[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(2): 122-126.
- [5] 王改红, 廖乐军, 郭艳萍. 一种可回收清洁压裂液的研制和应用[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(6): 101-105.
WANG Gaihong, LIAO Lejun, GUO Yanping. The development and application of a recyclable clear fracturing fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(6): 101-105.
- [6] 蒋其辉, 蒋官澄, 卢拥军, 等. 一种高温耐剪切超分子缔合弱凝胶清洁压裂液体系[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(6): 106-110.
JIANG Qihui, JIANG Guancheng, LU Yongjun, et al. A high temperature shear-resistant association supramolecular polymer weak gel fracturing fluid[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016, 33(6): 106-110.
- [7] 佚名. 胜利油田采油院研制出 VES 压裂液[J]. 石油钻探技术, 2005, 33(5): 55.
Anon. VES fracturing fluid developed by Shengli Oilfield oil recovery research institute[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2005, 33(5): 55.
- [8] 刘新全, 易明新, 赵金钰, 等. 粘弹性表面活性剂(VES)压裂液[J]. 油田化学, 2001, 18(3): 273-278.
LIU Xinquan, YI Mingxin, ZHAO Jinyu, et al. Viscoelastic surfactant based fracturing fluids[J]. Oilfield Chemistry, 2001, 18(3): 273-278.
- [9] NASR-EL-DIN H A, GURLUK M R, CREWS J B. Enhancing the performance of viscoelastic surfactant fluids using nanoparticles[R]. SPE 164900, 2013.
- [10] BYBEE K. Performance improvement of viscoelastic stimulation fluids with nanoparticles[J]. Journal of Petroleum Technology, 2009, 61(6): 49-50.
- [11] CREWS J B, HUANG T. Performance enhancements of viscoelastic surfactant stimulation fluids with nanoparticles[R]. SPE 113533, 2008.
- [12] van ZANTEN R. Stabilizing viscoelastic surfactants in high density brines[R]. SPE 141447, 2011.
- [13] HEITMANN N, PITONI E, DEVIA F, et al. Polymer-free fluid technology optimizes seawater fracturing[R]. OMC 2001-047, 2001.
- [14] ACHARYA A. Viscoelasticity of crosslinked fracturing fluids and proppant transport [J]. SPE Production Engineering, 1988, 3(4): 483-488.
- [15] MALHOTRA S, SHARMA M M. A general correlation for proppant settling in VES fluids[R]. SPE 139581, 2011.
- [16] DENNEY D. Hydraulic fracturing; internal breakers for viscoelastic-surfactant fracturing fluids[J]. Journal of Petroleum Technology, 2008, 60(3): 70-71.
- [17] CREWS J B, HUANG T. Internal breakers for viscoelastic surfactant fracturing fluids[R]. SPE 106216, 2007.

[编辑 潘子晴]