

# 耐高温超低浓度纳米胍胶压裂液性能评价研究

周 珺<sup>1,2\*</sup>, 贾文峰<sup>1,2</sup>, 蒋廷学<sup>1,2</sup>, 王 洋<sup>3</sup>, 关海杰<sup>3</sup>

(1. 中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101; 2. 页岩油气富集机理与有效开发国家重点实验室, 北京 100101; 3. 中国石化西北油田分公司石油工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011)

**摘要:**致密砂岩储层孔渗低、物性差, 必须经过水力压裂改造后才能具有较好的产能。为了降低施工成本和压裂液对储层的伤害, 同时, 在高温条件下具有良好的耐剪切性能和破胶性能, 需要研发一种耐高温、低伤害的压裂液体系。以改性纳米二氧化硅为交联剂, 对新型耐高温超低浓度纳米二氧化硅压裂液性能进行了较为全面的评价研究。结果表明, 该压裂液体系在 135℃ 条件下剪切 2 h 后平均黏度为 100 mPa·s, 具有良好的携砂能力。破胶液残渣质量为常规胍胶压裂液质量的 37.2%, 破胶液的表面张力小, 具有良好的返排性, 压裂液与地层水配伍性好。超低浓度纳米胍胶压裂液大幅降低了对地层的伤害程度, 适用于低渗的致密砂岩储层。

**关键词:** 超低浓度; 纳米; 胍胶压裂液; 耐高温; 低伤害

**中图分类号:** TE357.12

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)05-0059-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.05.014

## Performance evaluation of high temperature ultra-low concentration nanometer HPC fracturing fluid

ZHOU Jun<sup>1,2\*</sup>, JIA Wen-feng<sup>1,2</sup>, JIANG Ting-xue<sup>1,2</sup>, WANG Yang<sup>3</sup>, GUAN Hai-jie<sup>3</sup>

(1. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China; 2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Effective Development, Beijing 100101, China; 3. Research Institute of Petroleum Engineering, Sinopec Northwest Oilfield Company, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** Because of poor properties and low porosity and permeability, tight sandstone reservoir must be modified by hydraulic fracturing in order to obtain good production capacity. To reduce operation cost and the damages brought by fracturing fluid to reservoir, thus a high temperature resistance and low damage fracturing fluid system is needed to supply a good shear resistance and gel breaking performance under high temperature. A modified nano-silica is used as cross linking agent, the performance evaluation of high temperature ultra-low concentration nanometer HPC fracturing fluid has been studied completely. The experimental results show that the average viscosity of this fracturing system under 135℃ after shearing 2 hours is 100 mPa·s, which means a good sand-carrying ability. The residue content of gel breaking liquid is 37.2% of the conventional guanidine gum fracturing fluid content. The gel breaking liquid surface tension is small, which means good flow back ability. The compatibility between fracturing fluid and formation water is fine. Formation damage degree is greatly reduced by using ultra-low concentration nanometer HPC fracturing fluid. It is suitable for low permeability tight sandstone reservoir.

**Key words:** ultra-low concentration; nanometer; HPC fracturing fluid; high temperature resistance; low damage

低孔、特低渗透性油藏的储层物性差, 岩性复杂, 可动用储量低, 使生产效果、经济效益不断变差, 因此需要提高水力压裂的改造效果, 其中, 压裂液的性能研究是压裂改造的重要内容和关键环节之一。针对储层的特征和现场施工的要求, 压裂液需要具有良好的流变性、携砂性和低伤害性<sup>[1-4]</sup>。此外, 在施工结束后压裂液能迅速破胶, 具有良好的返排能力。

目前常用的压裂液体系主要有胍胶压裂液、聚合物压裂液、VES 压裂液等多种液体<sup>[5-6]</sup>, 为了满足压裂液在高温下的耐剪切性能, 通常采用提高胍胶

的比例或是加入大量的有机硼<sup>[7-9]</sup>, 这不仅增加了施工的成本, 也会对地层伤害较大, 从而影响压后的产能。因此, 国内外许多学者开展了大量超低浓度胍胶压裂液的研究<sup>[10-12]</sup>。笔者以改性纳米二氧化硅为交联剂, 对新型耐高温超低浓度纳米二氧化硅压裂液性能进行了较为全面的评价研究。

## 1 实验部分

### 1.1 压裂液配制

针对超低渗致密砂岩储层的特点, 采用羟丙基

胍胶作为稠化剂,改性纳米二氧化硅作为交联剂,压裂液的具体配方为:0.3% HPG + 1% KCl + 0.1% 助排剂 + 0.6% 纳米交联剂 + 0.2 pH 调节剂 + 0.3% 高温稳定剂。

按照石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》,取一定量的蒸馏水,加入 1% 的 KCl 后开始快速搅拌,然后缓慢加入 0.3% 的 HPG 稠化剂配制搅拌 30 min。再加入 0.2% 的 pH 调节剂、0.3% 高温稳定剂和 0.1% 的助排剂,形成了压裂液基液。在压裂液基液中加入 0.6% 的改性纳米二氧化硅交联剂,经搅拌后可得到超低浓度纳米胍胶压裂液。

## 1.2 评价实验方法

### 1.2.1 耐温耐剪切实验

压裂液的流变性与其内部微结构及所含粒子间的相互作用有直接关系。现场施工中,压裂液的流变性在很大程度上还影响着携砂性、压裂能力和返排效果。因此,需要对超低浓度纳米胍胶压裂液的剪切稳定性进行测试,即在恒定的剪切速率 ( $170 \text{ s}^{-1}$ ) 下,对压裂液连续剪切 2 h,观察表观黏度及剪切应力随时间的变化趋势,判断稳定后的视黏度是否能满足携砂造缝的要求,从而对压裂液的性能进行评价。

### 1.2.2 压裂液破胶实验

压裂液破胶性能是评价压裂液破胶程度的重要指标。压裂液破胶性能的好坏将直接影响到压裂液的返排特性。若压裂液破胶时间比较长,破胶程度比较低,则压裂施工后返排就会不彻底,造成滞留,将会对地层造成伤害,降低油层的渗透性。同时,压裂液的破胶时间也会直接影响到裂缝闭合模式的选择。因此,有必要对压裂液的破胶性能进行实验研究。考虑到地层温度在  $120 \sim 140^\circ\text{C}$  左右,将 100 mL 压裂液装入密闭容器内,在  $120^\circ\text{C}$  温度下进行破胶。用品氏毛细管黏度计测定破胶液的黏度,用离心机测试破胶后压裂液所含的固相颗粒的质量分数,用表面张力仪测试破胶液的表面张力。

### 1.2.3 压裂配伍性实验

储层通常都有不同类型、不同程度的敏感性,当压裂液与储层不配伍或配伍性不好时,也会引起储层的敏感性伤害,因此,需要测定实验室模拟配制地层水条件下,压裂液是否会产生沉淀,进而降低储层渗透率和影响压裂液交联。实验方法:①观察地层水配制过程中是否出现不配伍现象,然后静置不同时间进行观察。②将超低浓度纳米胍胶压裂液的破

胶液倒入广口瓶中,在水浴锅中加热至  $120^\circ\text{C}$ ,观察 2 h。观察加入超低浓度纳米胍胶压裂液后是否出现沉淀等不配伍现象。

### 1.2.4 压裂液伤害实验

研究按照常规储层敏感性流动实验评价方法中对压裂液评价行业标准执行。原理为比较地层水在压裂液伤害前后岩样中的渗透率,比较判断伤害程度。具体实验步骤为:

- (1) 岩心抽真空饱和和地层水,浸泡 48 h。
- (2) 正向测定地层水的渗透率,驱替速度为  $0.1 \text{ mL/min}$ 。
- (3) 反向将压裂液以低于临界流速的流量通过岩样,注入量为 10 ~ 15 倍孔隙体积。
- (4) 保持围压不变,使岩样与压裂液接触达 10 h 以上。
- (5) 开驱替泵,正向测定地层水的渗透率,驱替速度低于临界流速。
- (6) 关闭驱替泵,渗透率伤害率计算式为:

$$\alpha = [(K - K')/K] \times 100\% \quad (1)$$

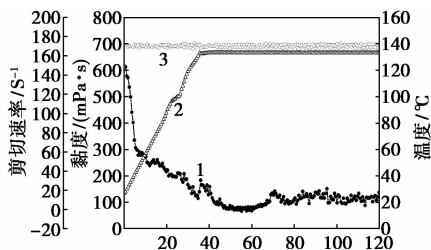
式中: $\alpha$  为渗透率伤害率; $K$  为接触压裂液前测定的地层水渗透率,  $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;  $K'$  为接触压裂液后测定的地层水渗透率,  $10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

(7) 保持围压不变,以气测渗透率设定的驱替压力为起点,记录初始压差下的气测渗透率  $K_g$ ,依次提高返排压差,记录对应返排压差下的渗透率  $K_g$ ,计算渗透率恢复值  $K_g/K_{g0}$  ( $K_{g0}$  为接触地层水之前测的渗透率)。

## 2 实验结果分析

### 2.1 压裂液流变性能

依据地层温度和压裂作业施工的时间,在温度为  $135^\circ\text{C}$  和恒剪切速率为  $170 \text{ s}^{-1}$  下,对超低浓度纳米胍胶压裂液连续剪切 2 h。超低浓度纳米胍胶压裂液流变性能如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在连续长时间剪切下,视黏度下降平缓,无大的波动,



1—黏度;2—温度;3—剪切速率

图 1 超低浓度纳米胍胶压裂液流变性能

剪切 2 h 的平均黏度为 100 mPa·s, 携砂性较好。因而该压裂液体系抗剪切性能良好, 具有较好的流变性能, 能满足压裂施工。

## 2.2 破胶性能测试

压裂液破胶后的残渣质量浓度直接影响压裂改造的效果, 如表 1 所示。当残渣质量浓度过大时, 容易造成支撑裂缝导流能力或储层基质的潜在伤害。当压裂液不能很好破胶或压裂液残渣质量浓度较高时, 就会降低水力支撑裂缝的渗流能力或导流能力。残渣质量浓度主要与所用稠化剂中的水不溶物质量浓度和压裂液体系的破胶性能有关。与常规 0.5% 耐高温胍胶压裂液的破胶液相比, 0.30% 耐高温超低浓度胍胶压裂液的残渣质量浓度降低了 62.8%。

表 1 压裂液残渣含量测试情况

基液胍胶质量分数/%	压裂液类型	破胶温度/℃	残渣质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
0.3	超低浓度纳米胍胶压裂液	130	217
0.5	常规胍胶压裂液		583

压裂液体系及破胶水化液的表面、界面张力对地层特别是低渗透储层影响很大。表面张力越低, 越有利于克服水锁及贾敏效应, 降低毛管阻力, 增加残液的返排能力。当破胶温度为 130℃ 时, 破胶液表面张力为 25.03 mN/m, 小于 28 mN/m 的行业标准。

## 2.3 配伍性测试

压裂液配伍性试验结果如表 2 所示。

表 2 压裂液配伍性试验

实验温度	压裂液与地层水体积比	配伍性
120℃	1:2	无沉淀
	1:1	无沉淀
	2:1	无沉淀

由表 2 可以看出, 2 h 之内, 3 种条件下的压裂液体系与地层水混合之后均无沉淀产生, 说明液体与地层水的配伍性均表现良好, 无不配伍现象出现。

## 2.4 压裂液伤害性能测试

压裂液对地层的伤害特别是超低渗致密储层的伤害是多种因素的综合影响。压裂液在进入地层滤失后会形成一定厚度的滤饼, 降低了裂缝的有效导流能力。由于施工时的压力大于井底流压, 部分压裂液侵入储层后, 由于水相自吸作用, 在施工结束后难以排出, 产生了永久性的伤害。因此需要优化压裂液配方, 在满足耐温、耐剪切等性能的前提下, 最

大程度的降低对储层的伤害。

以西北某地区超低渗致密砂岩储层的岩心为实验对象, 考察了压裂液对岩样伤害的实验结果, 如表 3 所示。

表 3 压裂液对岩样伤害的实验结果

样品	液体类型	渗透率/ (10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> )		渗透率 伤害率 α/%	返排 恢复 率/%	伤害 程度
		K <sub>gs</sub>	K <sub>g</sub>			
B-1	常规胍胶压裂液	0.61	0.38	38.6	67.8	中等
B-2	超低浓度纳米胍胶压裂液	0.53	0.43	19.1	87.2	弱

由表 3 可以看出, 常规胍胶压裂液和超低浓度纳米胍胶压裂液对岩样渗透率的伤害率分别为 38.6% 和 19.1%。根据何金钢等<sup>[13]</sup>对岩心伤害程度分类(α < 0.3 时为弱伤害, 0.3 ≤ α ≤ 0.7 时为中等伤害, α ≥ 0.7 时为强伤害), 超低浓度纳米胍胶压裂液对岩样的伤害为弱伤害, 起到有效保护储层的作用。从返排恢复率实验结果中可以看出, 在气驱岩心稳定后, 岩样的渗透率有所恢复。由于常规胍胶压裂液的残渣的质量浓度较高, 因此恢复率较低, 仅为 67.8%。超低浓度纳米胍胶压裂液的残渣的质量浓度不到常规胍胶压裂液的一半, 气测渗透率恢复程度较高, 为 87.2%。

## 3 结论

(1) 超低浓度纳米胍胶压裂液在 135℃ 以 170 S<sup>-1</sup> 速率剪切 2 h 后, 压裂液的平均黏度为 100 mPa·s, 具有良好的流变性和携砂能力。

(2) 对于 130℃ 致密砂岩储层, 超低浓度纳米胍胶压裂液配方中的胍胶质量浓度降低了 40%, 破胶后的残渣质量浓度降低了 62.8%。

(3) 超低浓度纳米胍胶压裂液对岩心渗透率的伤害率为 19.1%, 远小于常规胍胶体系的 38.6%, 且在气驱返排后岩心渗透率具有较好的恢复程度。

## 参考文献

- [1] 陈馥, 李钦. 压裂液伤害性研究[J]. 天然气工业, 2006, 1: 109 - 111.
- [2] 庄照锋, 张士诚, 李宗田, 等. 压裂液伤害程度表示方法探讨[J]. 油气地质与采收率, 2010, 5: 108 - 110.
- [3] 王明磊, 张遂安, 关辉, 等. 致密油储层特点与压裂液伤害的关系——以鄂尔多斯盆地三叠系延长组长 7 段为例[J]. 石油与天然气地质, 2015, 5: 848 - 854.

笔者首先采用 Hummers 法<sup>[18]</sup>合成出氧化石墨烯的水溶液,再以双氧水为氧化剂引发苯胺在上述溶液中原位聚合,然后经过干燥和在高温氮气中热处理此复合物,获得氮掺杂的石墨烯(N-G),并考察了 N-G 在碱性电解质中催化 ORR 产过氧化氢的性能。

## 1 实验

### 1.1 试剂和仪器

苯胺,天津永大化学试剂开发中心生产;石墨粉(325目),青岛华泰生产;高锰酸钾,北京现代东方精细化学品公司生产;氢氧化钾,北京化学试剂公司生产。

CHI630A 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;ATA-1B 旋转圆盘电极装置,江苏江分电分析仪器有限公司生产;管式炉,天津市维焯实验仪器有限公司生产。

### 1.2 氮掺杂石墨烯(N-G)的制备

采用 Hummers 方法制备氧化石墨烯(GO)<sup>[18]</sup>,取 1 g GO 重新分散于 10 mL 水中,超声分散 1 h 后加入到苯胺的盐酸溶液中,搅拌 0.5 h 后逐滴加入过氧化氢,滴加完毕,继续在冰水浴下搅拌 24 h,然后在 100℃干燥 12 h。取 1 g 上述研磨好的样品装入石英管中,在 N<sub>2</sub> 保护下置于管式炉中,以 10℃/min 升温至 900℃并保持 1 h,然后自然降至室温,获得的样品命名为 N-G。

### 1.3 样品表征

利用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, K $\alpha$  射线,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ )分析样品的晶体结构,扫描速率为 5(°)/min,步长为 0.02°,扫描范围 10~90°;利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜观察样品的微观形貌,测试电压为 200 kV;利用 3H-2000PS2 型物理吸附仪分析样品的织构性质

(平均孔径  $D_p$ 、孔容  $V$ 、比表面积  $S_{\text{BET}}$ ),  $D_p$ 、 $V$  均由脱附等温线计算所得;利用德国 NETZSCH STA449F3 综合热分析仪考察样品在受热过程中的物理或化学变化,空气流速为 40 mL/min,从室温以 10℃/min 升温至 900℃,然后自然降至室温。

### 1.4 电化学性能测试

样品的循环伏安和线性扫描伏安电化学测试均采用三电极体系,在室温下以 0.1 mol/L KOH 溶液为电解质,采用涂覆催化剂的玻碳电极(GCE,  $\varnothing 5 \text{ mm}$ )、Ag/AgCl (3.5 mol/L KCl) 和铂丝( $d = 0.5 \text{ mm}$ )分别作为工作电极(催化剂负载量为 459  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )、参比电极和对电极,所有电极电势均归一到可逆氢电极(RHE),线性扫描伏安测试扫速为 10 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

天然石墨(G)、氧化石墨烯(GO)和氮掺杂石墨烯(N-G)的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中 G 谱图可以看出,在  $2\theta \approx 26.6^\circ$  (对应石墨层间距  $d = 0.335 \text{ nm}$ )处出现尖锐衍射峰,即石墨的(002)晶面特征衍射峰<sup>[19]</sup>;在通过 Hummers 方法氧化制备的 GO 谱图上,发现除了在  $2\theta \approx 26.6^\circ$ 处仍然出现较弱衍射峰外,另外在  $2\theta \approx 9.8^\circ$ 处出现较强衍射峰,其归属于 GO 的(001)特征衍射峰,对应的  $d = 0.903 \text{ nm}$ ,较石墨层间距明显要大,表明石墨的晶型被破坏,这是由于在石墨层片上引入了各种含氧官能团以及层间插入水分子被撑开所致<sup>[20]</sup>。这说明成功获得了 GO,但石墨原料未完全被氧化剥离为 GO。对于 N-G 样品的谱图,在  $2\theta \approx 9.8^\circ$ 处的(001)衍射峰消失,而重新在  $2\theta \approx 26.6^\circ$ 处出现衍射峰,但峰变得宽化,且相对强度增加,说明热处理使 GO 还原,石墨晶格结构也得到一定程度的恢复。

(上接第 61 页)

- [4] 张华丽,周继东,杲春,等. 胍胶压裂液伤害性研究[J]. 科学技术与工程,2013,23:6866-6871.
- [5] 杨亚宇,徐小刚,杨晓春,等. 不同 pH 值下交联胍胶压裂液的性能研究[J]. 石油与天然气化工,2010,5:427-430.
- [6] 刘观军,李小瑞,丁里,等. CHJ 阴离子清洁压裂液的性能评价[J]. 油田化学,2012,3:275-277.
- [7] 廖礼,周琳,冉照辉,等. 超低浓度胍胶压裂液在苏里格气田的应用研究[J]. 钻采工艺,2013,5:96-99.
- [8] 陆丽,陈安. 有机硼交联剂 CY-2 合成工艺研究及交联压裂液性能评价[J]. 钻井液与完井液,2011,1:55-58.

- [9] 郭建春,王世彬,伍林. 超高温改性瓜胶压裂液性能研究与应用[J]. 油田化学,2011,2:201-205.
- [10] 贾文峰,陈作,姚奕明,等. 纳米二氧化硅交联剂的合成及其交联形成羟丙基胍胶压裂液的性能研究[J]. 精细石油化工,2015,5:15-18.
- [11] 吕乃欣,高燕,尹成先,等. 超低浓度胍胶压裂液在姬塬油田的应用[J]. 特种油气藏,2013,6:133-136.
- [12] 贾文峰,蒋廷学,陈作,等. 新型树枝状交联剂的合成及其交联压裂液的研究[J]. 现代化工,2016,6:117-120.
- [13] 何金钢,康毅力,游利军,等. 特低渗透砂岩油藏压裂液损害实验评价[J]. 油田化学,2013,30(2):173-177. ■