

阳离子清洁压裂液的室内性能评价

穆瑞花¹, 狄育慧¹, 余丽丽², 杨靖¹

(1. 西安工程大学环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安医学院药学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)及四亚甲基-1,2-双(十八烷基二甲基烷基溴化铵)($C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$)为研究对象,考察了不同无机盐(NaCl、NaHCO₃、KNO₃)、有机助水溶物[水杨酸钠(NaSal)、苯甲酸钠(NaBENZ)、邻苯二甲酸氢钾(PPA)]以及KNO₃/NaSal混合盐对表面活性剂水溶液性能的影响,优化出最佳清洁压裂液体系 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 。利用表观黏度法研究了 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的耐温性能及耐剪切性能。结果表明: $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系耐高温、耐剪切,且携砂性能优越,有望被应用于100℃以上储层。

关键词:压裂液;耐温性;协同作用;助水溶物

中图分类号:TE357.1+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0114-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.028

Laboratory performance analysis of cationic cleaning fracturing fluid

MU Rui-hua¹, DI Yu-hui¹, YU Li-li², YANG Jing¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Department of Pharmacy, Xi'an Medical University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The effects of different counterions, including inorganic salts (NaCl, NaHCO₃ and KNO₃), organic hydrotropic salts (NaSal, NaBENZ, PPA) and KNO₃/NaSal mixture on the properties of surfactant solutions, including cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC) and cationic gemini surfactant tetramethylene-1,2-dual (octadecyl dimethyl ammonium bromide) ($C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$), are studied respectively. The results show that an optimal system of $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ is obtained. Then the temperature (T) and shear resistance of this optimized system are studied by viscosimetry method. The result shows that with better temperature resistance, shear resistance and sand-carrying properties, the system of $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ is expected to be used in high temperature reservoir above 100℃.

Key words: fracturing fluid; temperature resistance; synergistic effect; hydrotropic salt

低渗透油气田需要压裂才能进行有效开发,其中压裂液性能是影响压裂增产技术的关键因素。国内外专家研究较多的为羧甲基瓜尔胶压裂液^[1-3],尽管该压裂液用量少,残渣质量分数小,在油田取得了一定的压裂效果,但是不可避免会对储层造成伤害。研究学家也曾将重点集中在聚合物压裂液上^[4-6]。然而,聚合物相对分子质量大,在水中分散溶解性差,水不溶物相对较多,使其利用率较低,现场只能通过提高加量来弥补溶解性差带来的剂量损失。王超等^[7]制备了聚合物压裂液体系,该体系在150℃下可以保持120 mPa·s的黏度。但是由于在该体系中加入了交联剂,需要加入破胶剂进行破胶。为了消除压裂液残渣伤害裂缝问题,研究者们构建了大量新型清洁压裂液体系(Viscoelastic Surfactant, VES)^[8-12]。该体系中没有聚合物,滤失小,对储层伤害小。然而,文献报道中的压裂液体系主要以单链表面活性剂为主剂,使用温度仅局限于30~90℃。由于抗温性能差,使其在VES压裂液中的应

用受到限制^[13-14]。

笔者分别选择阳离子单链表面活性剂(CTAB、OTAC)和阳离子双子表面活性剂 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 为主剂,考察不同无机盐(NaCl、NaHCO₃、KNO₃)、有机助水溶物(NaSal、NaBENZ、PPA)以及KNO₃/NaSal混合盐对表面活性剂水溶液性能的影响,旨在获得优化体系,并对优化体系进行耐温性、耐剪切性、携砂性和破胶性能研究。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

阳离子双子表面活性剂 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ (化学纯,质量分数为98.9%),河南道纯化学制品有限公司生产;CTAB(化学纯,质量分数为98.5%),天津市光复精细化工研究所生产;OTAC(化学纯,质量分数为99.5%),国药集团化学试剂有限公司生产;NaBENZ(化学纯,质量分数为99.9%),西安化学试剂厂生产;NaSal(化学纯,质量分数为99.5%),阿

拉丁试剂有限公司生产;PPA(化学纯,质量分数为99.8%),西安化学试剂厂生产;NaHCO₃、NaCl、KNO₃等试剂购于西安化学试剂厂,均为化学纯。C₁₈-4-C₁₈·2Br、NaSal、NaBENZ及PPA的分子结构式如图1所示。

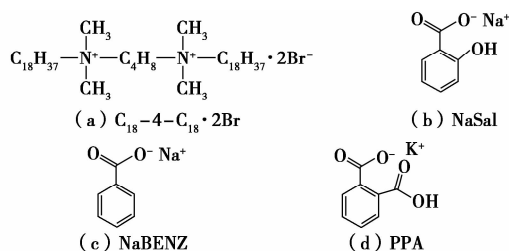


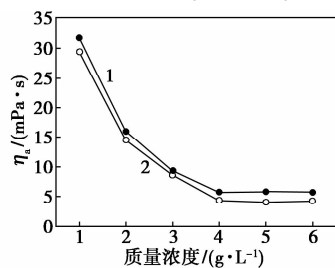
图1 C₁₈-4-C₁₈·2Br、NaSal、NaBENZ及PPA的分子结构

1.2 性能测试

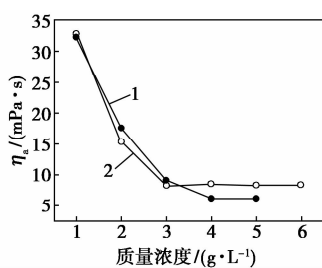
表观黏度(η_a)由Brookfield LVDV-II+型旋转黏度计(美国Brookfield公司生产)测得,并配备SC15数控超级恒温槽,测试温度为(100.0±0.1)℃。体系优化实验中,测试条件为30℃,3#转子,转速为120 r/min;性能评价实验中,测试条件为30~100℃,3#转子,转速为120 r/min。

1.3 实验过程

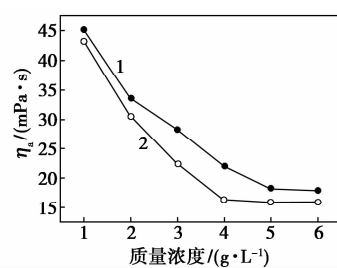
(1)体系优化。配制质量分数分别为4.0%的CTAB及OTAC表面活性剂溶液,并同时配制质量分数为1.2%的C₁₈-4-C₁₈·2Br表面活性剂溶液。



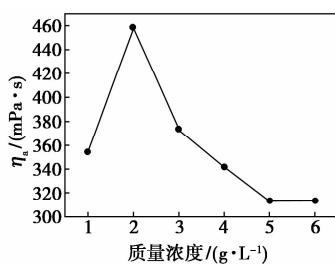
(a) NaCl、NaHCO₃质量浓度对CTAB溶液 η_a 的影响



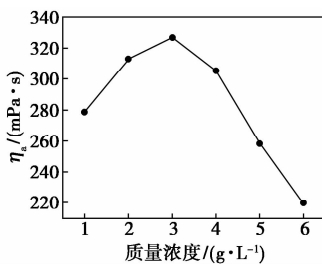
(b) NaCl、NaHCO₃质量浓度对OTAC溶液 η_a 的影响



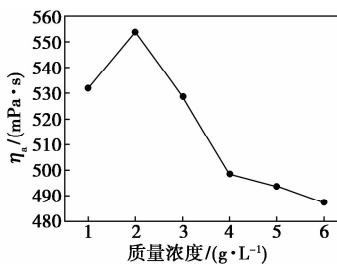
(c) NaCl、NaHCO₃质量浓度对C₁₈-4-C₁₈·2Br溶液 η_a 的影响



(d) KNO₃质量浓度对CTAB溶液 η_a 的影响



(e) KNO₃质量浓度对OTAC溶液 η_a 的影响



(f) KNO₃质量浓度对C₁₈-4-C₁₈·2Br溶液 η_a 的影响

图2 无机盐质量浓度对表面活性剂溶液 η_a 的影响

考察不同无机盐(NaCl、KNO₃、NaHCO₃)、有机助水溶物(NaSal、NaBENZ、PPA)及KNO₃/NaSal混合盐对表面活性剂溶液 η_a 的影响,旨在优化出最佳体系。

(2)性能评价。将优化出的体系,充氮气15 min,充分搅拌,至溶液形成黏弹性体系为止。按石油天然气行业标准SY/T 5107—2005水基压裂液性能评价方法,评价优化体系的耐温性能、耐剪切性能、携砂性和破胶性。

2 结果与讨论

2.1 无机盐质量浓度对表面活性剂溶液 η_a 的影响

考察了无机盐质量浓度对表面活性剂溶液性能的影响,结果如图2所示。图2(a)、(b)、(c)分别为NaCl、NaHCO₃质量浓度对CTAB、OTAC及C₁₈-4-C₁₈·2Br溶液 η_a 的影响。图2(d)、(e)、(f)分别为KNO₃质量浓度对CTAB、OTAC及C₁₈-4-C₁₈·2Br溶液 η_a 的影响。从图2(a)~图2(c)可以看出,随着无机盐NaCl或NaHCO₃质量浓度的增大,CTAB、OTAC及C₁₈-4-C₁₈·2Br溶液 η_a 逐渐下降。这是由于表面活性剂亲水头基季铵离子与Na⁺之间的排斥作用远大于其与Cl⁻或HCO₃⁻之间的吸引作用,因此NaCl或NaHCO₃不容易诱导表面活性剂由球形胶束转变为蠕虫状胶束。从图2(d)~图2(f)可以看出,随着KNO₃质量浓度的增大,CTAB、OTAC及

$C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 溶液 η_a 先增大后降低。这是由于 KNO_3 分子中的 NO_3^- 与阳离子表面活性剂亲水头基季铵离子的静电吸引作用远大于 K^+ 与阳离子表面活性剂亲水头基季铵离子之间的静电排斥作用。

2.2 有机助水溶物对表面活性剂溶液 η_a 的影响

有机助水溶物质量浓度对 CTAB、OTAC 及 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 溶液 η_a 的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,相同质量浓度下,有机助水溶物/表面活性剂体系的 η_a 均大于无机盐/表面活性剂体系。这是

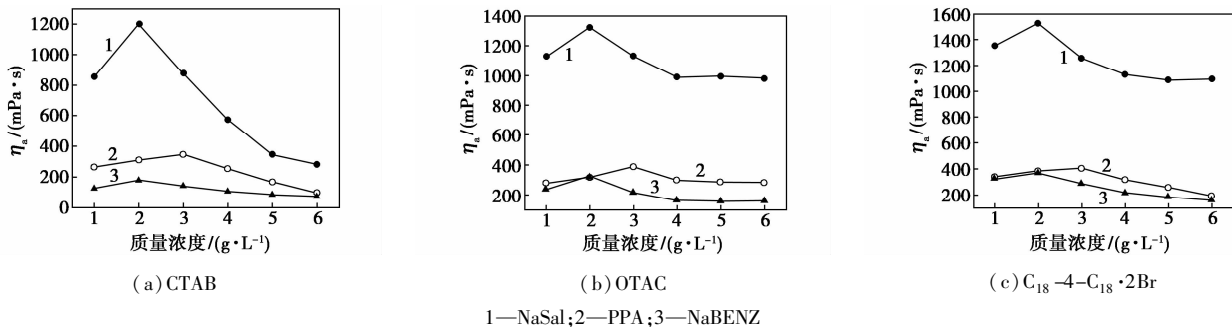


图 3 有机助水溶物质量浓度对表面活性剂溶液 η_a 的影响

2.3 KNO_3 /NaSal 质量浓度对表面活性剂溶液 η_a 的影响

不同摩尔比 KNO_3 /NaSal 混合盐质量浓度对表面活性剂溶液性能的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出, KNO_3 /NaSal 混合盐对表面活性剂溶液 η_a 的影响优于任一单一 KNO_3 或 NaSal, 这主要是因为各表面活性剂溶液中, KNO_3 与 NaSal 之间存在协同增黏作用, 因而更容易促进表面活性剂由球形胶束向蠕虫状胶束的转变。同时, 最优体系为 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 , 在该体系中 $\rho(C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br) = 1.2 \text{ g/L}$, $\rho(NaSal + KNO_3) = 2.0 \text{ g/L}$, $c(KNO_3)/c(NaSal) = 1:3$ 。

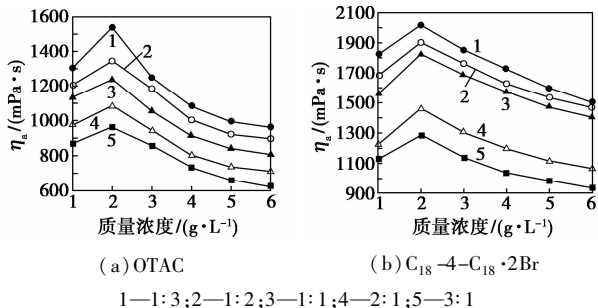


图 4 KNO_3 /NaSal 质量浓度对表面活性剂溶液 η_a 的影响

2.4 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 性能评价

2.4.1 耐温性能

SC15 数控超级恒温槽升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 从

因为有机助水溶物中的疏水苯环嵌入到了表面活性剂头部基团之间, 产生了疏水缔合作用力, 使表面活性剂更容易实现由球形胶束向蠕虫状胶束的转变, 宏观上表现出较高的 η_a 值。此外, 相比于对 CTAB、OTAC 溶液性能的影响, NaSal 对 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 溶液性能的影响更明显, 且当 NaSal 质量浓度为 2 g/L 时, 体系 η_a 达到最大值。这主要归因于 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 特殊的分子结构, 使其与 NaSal 之间的疏水缔合作用和静电吸引力远大于 CTAB 及 OTAC 与 NaSal 之间的作用力。

30°C 开始实验。根据石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005 中对耐温能力的规定, 压裂液在加热条件下受到连续剪切, 以表观黏度降为 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时对应的温度表征为试样的耐温能力。对 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 体系进行耐温性能测试, 测定 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 时该体系的 η_a , 得到的数据如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 当温度从 30°C 上升至 100°C 时, $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 体系的 η_a 从 $1736.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 下降到 $71.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 可以满足 3 次采油用清洁压裂液的最低使用黏度。

表 1 温度对 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 体系 η_a 的影响

$T/^\circ\text{C}$	30	40	50	60
$\eta_a/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	1736.4	1528.6	1278.1	963.0
$T/^\circ\text{C}$	70	80	90	100
$\eta_a/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	607.9	215.6	117.3	71.8

2.4.2 耐温耐剪切性能

在 100°C 条件下, 测定了 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 体系剪切 30 min 后体系的表观黏度, 结果如表 2 所示。由表 2 可看出, $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 连续剪切 30 min 后, 溶液的 η_a 仍然保持在 $68.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 大于压裂要求的 $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 表明 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ /NaSal/ KNO_3 体系的耐温耐剪切性能

良好。

表2 剪切时间对 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系 η_a 的影响

t/min	5	10	15	20	25	30
$\eta_a/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	70.6	69.7	69.0	68.3	68.4	68.3

2.4.3 携砂性及破胶性

量取一定体积的溶液,携砂比为10%,装入100 mL量筒中,置于30℃恒温水浴中,测定砂粒在体系中下沉10 cm所需的时间并计算沉降速度。体系的静态悬砂数据如表3所示。由表3可知,体系的沉降速度为0.061 cm/min,表明 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系携砂性能优越。

表3 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的携砂性能 ($T=30^\circ\text{C}$)

体系	下沉10 cm耗时/ min	沉降速度/ ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)
$C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$	164	0.061

按照石油天然气行业标准SY/T 5107—2005对压裂液破胶性能测定的规定,考察 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系在65℃及95℃下的破胶时间和破胶液黏度,采用煤油进行破胶实验,煤油量与不同体系的体积比为1:10,实验结果如表4所示。黏度最大值为4.67 mPa·s。不同温度下 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的残渣的质量浓度如表5所示。

表4 不同温度下 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的破胶性能

$T/^\circ\text{C}$	t/min	破胶液黏度/($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
30	73	4.96
65	31	3.65
95	9	2.28

表5 不同温度下 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的残渣的质量浓度

温度/ $^\circ\text{C}$	65	95
残渣质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.5	0.2

3 结论

(1)研究了不同无机盐、有机助水溶物、 $KNO_3/NaSal$ 混合物对不同表面活性剂溶液 η_a 的影响,优化出 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 最佳体系,在该体

系中, $\rho(C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br) = 1.2 \text{ g/L}$, $\rho(NaSal + KNO_3) = 2.0 \text{ g/L}$, $c(KNO_3)/c(NaSal) = 1:3$ 。

(2) $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系中, $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br$ 与 $NaSal/KNO_3$ 之间存在静电吸引和疏水缔合作用,且 $NaSal$ 与 KNO_3 存在协同增黏作用。

(3)在100℃条件下,连续剪切30 min, $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的 η_a 始终保持在68.3 mPa·s,大于压裂要求的50 mPa·s,表明 $C_{18}-4-C_{18}\cdot 2Br/NaSal/KNO_3$ 体系的耐温耐剪切性能良好。彻底破胶,且破胶液最大黏度值小于5 mPa·s,无固体残渣。

参考文献

- [1] 韩秀玲,张劲,牟善波,等. 新型阴离子表面活性剂D3F-AS05压裂液的性能研究[J]. 油田化学,2014,31(1):33-36.
- [2] 蒋建方,陆红军. 新型羧甲基压裂液的研究与应用[J]. 石油钻采工艺,2009,31(5):65-68.
- [3] 张玉广,肖丹凤,张宗雨,等. 羧甲基胍胶压裂液的研究与应用[J]. 大庆石油地质与开发,2011,30(3):118-121.
- [4] 张磊. 驱油聚合物的降解与稳定性研究[D]. 济南:山东大学,2011.
- [5] 张雅倩. 耐高温、耐高矿化度聚合物的合成、性能及应用[D]. 济南:山东师范大学,2011.
- [6] 黄小会. 高30高温断块油藏化学驱提高采收率研究[D]. 成都:成都理工大学,2011.
- [7] 王超,欧阳坚,薛俊杰,等. 合成聚合物XJJ-4耐高温压裂液室内研究[J]. 油田化学,2015,32(3):332-335.
- [8] Scanlon B R, Reedy R C, Nicot J P. Comparison of water use for hydraulic fracturing for unconventional oil and gas versus conventional oil[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(20):12386-12393.
- [9] Tanaka F. Transient network theory of wormlike micelles: topological force accelerates relaxation [J]. Langmuir, 2010, 26(8):5374-5381.
- [10] Limage S, Schmitt M, Dominici C, et al. Rheology and structure in diluted mixed particle-surfactant systems [J]. Langmuir, 2010, 26(22):16754-16761.
- [11] Mohan A M, Hartsock A, Bibby K J, et al. Microbial community changes in hydraulic fracturing fluids and produced water from shale gas extraction [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(22):13141-13150.
- [12] Dai C L, Wang K, Liu Y F, et al. Reutilization of fracturing flow-back fluids in surfactant flooding for enhanced oil recovery [J]. Energy Fuels, 2015, 29(4):2304-2311.
- [13] 余海棠,刘彦锋,王迪东,等. 粘弹性清洁压裂液的性能评价与应用[J]. 应用化工,2013,42(9):1641-1647.
- [14] 耿向飞,胡星琪,贾学成,等. 中低温清洁压裂液BVES-80的性能评价[J]. 油田化学,2014,31(3):339-342. ■