

文章编号: 0253-9985(2007)04-0511-05

一种新型压裂液

罗平亚, 郭拥军, 刘通义

(西南石油大学“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要: 在“可逆结构溶液”新型压裂液概念的指导下, 研制出一种新型压裂液增稠剂及其压裂液体系。试验研究表明: 该体系 G' 恒大于 G'' , 是典型的粘弹结构溶液; 粘度不低于 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170 s^{-1}) 的体系携砂能力即可满足施工要求; 温度为 150°C , 增稠剂加量仅为 $0.8 \text{ wt}\%$ 时, 体系粘度既达到了 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170 s^{-1}) 以上, 且对剪切时间不敏感; 破胶液“清洁”, 对支撑剂导流能力保持在 90% 以上, 岩心渗透率伤害低于 10% 。中原油田 5 口井 (濮 65-9、文 99-20、卫 10-40、卫侧 214、卫 355-4 井) 的应用表明, 该新型压裂液施工简单, 与常规压裂液相比组分少、配制简单, 携砂性能良好, 摩阻仅为清水的 22% , 使用温度已达到 120°C , 对地层的伤害低, 取得了比常规压裂液更好的增产效果。

关键词: 可逆结构溶液; 压裂液; 清洁压裂液; 增稠剂

中图分类号: TE357.12 文献标识码: A

A new type of fracturing fluid

Luo Pingya, Guo Yongjun, Liu Tongyi

(State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500)

Abstract Guided by the concept of ‘reversible structure solution fracturing fluid’, a new type of thickening agent as well as a new fracturing fluid system with the agent is developed. Tests show that the system is a typical viscoelastic structure solution with its G' constantly bigger than G'' ; with a viscosity of merely $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170 s^{-1}), the system has a proppant-carrying capacity strong enough for operation; this viscosity can be easily achieved at the temperature of 150°C by adding only $0.8 \text{ wt}\%$ of the agent into the system and is not sensitive to the shearing time; the system has a “clean” viscosity break fluid, high proppant flow conductivity (more than 90%), and slight damage to core (lower than 10%). The application of the system in five wells, namely P65-9, Wen 99-20, Wei 10-40, Wei 214, and Wei 355-4 in Zhongyuan oil field, yields positive stimulation results and causes lesser damage to formations than that of conventional fracturing fluids. It is also user-friendly because of its simpler composition and preparation procedure, excellent proppant carrying capacity, small friction drag (22% of that of fresh water), and higher working temperature (up to 120°C).

Key words reversible structure solution; fracturing fluid; clean fracturing fluid; thickening agent

1 观念的提出

1.1 水基压裂液技术发展问题

压裂液的基本功能之一是将支撑剂由井筒经孔眼携带到裂缝前沿指定位置, 因此压裂液必须

具有必要的“有效粘度”。水基压裂液依靠水溶性高分子建立其必要的有效粘度, 但由于其分子结构决定了它在油藏条件下很难具有所需的有效粘度, 因此被迫采用交联的办法来提高有效粘度以达到携砂的要求。所以交联技术是传统压裂液技术的基础和必要条件, 也是发展的重要内容和方向。合成高聚物 (如丙烯酰胺共聚物) 的水

收稿日期: 2006-06-20

第一作者简介: 罗平亚 (1940-), 男, 教授, 博士生导师, 油气藏地质及开发工程

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2005CB221302) 资助

不溶物可以通过合成与生产技术改进降得很低 ($\leq 0.2\%$), 但其分子结构比较简单, 能发生交联的官能团少, 交联技术复杂, 所以采用不多; 天然高分子及其改性产品 (如各种改性胍胶) 能发生交联的官能团多, 易发生交联反应, 故成为国内外压裂液主要增稠剂。但其本身含有较多的水不溶物 ($8\% \sim 10\%$), 通过化学改性降低其不溶物含量是压裂液技术发展的另一个重要内容。这种压裂液残渣的来源除了本身的不溶物, 另外还有破胶不彻底的交联聚合物。它们对地层和对支撑剂充填层的严重堵塞可使渗透率下降 $80\% \sim 90\%$ 以上, 从而大大降低压裂的效果, 特别是对于低压特低渗透油藏有可能完全失效, 因此消除残渣及其伤害是目前压裂液技术发展的必然趋势。另外, 由于交联压裂液在几分钟内就成胶, 且化学交联不可逆, 导致其抗剪切性能差, 施工摩阻大, 不利于深井大型压裂。此外, 为了提高胍胶类压裂液的抗温性和生物稳定性, 需不断改进和提高交联技术, 组分配方也越来越复杂, 增加了工作液的成本, 增大了技术不稳定性。这些已成为目前水基压裂液技术发展的瓶颈。因此研制更高更好的抗温、抗盐、抗剪切、低摩阻、低伤害特性的新型压裂液是当前压裂液技术发展的主要趋势和迫切需要。

1.2 解决思路

设想如果有这样一种溶液: 其溶液中的水溶性增稠剂本身无 (极少) 不溶物, 使其水溶液中无不溶物或可以忽略不计 ($\leq 10 \times 10^{-6}$), 则可解决水不溶物残渣问题。同时, 该增稠剂不交联就能使溶液“有效粘度”达到压裂施工的要求。这是问题的关键, 如果能满足这一条件, 则不仅可以满足有效悬砂的要求, 而且能消除交联带来的水不溶物残渣, 也有可能解决压裂液的高摩阻与抗剪切问题, 同时也使压裂液的主要技术问题从原来的压裂液增稠剂、交联剂和交联技术三个方面简化为压裂液增稠剂技术一个方面。

“可逆结构溶液”在此处定义, 为溶液中溶质分子之间通过非共价键, (静电、氢键、疏水缔合效应等) 发生相互作用, 形成分子间的聚集结构, 这种聚集结构可以随剪切扰动变大或变小甚至完全拆散, 当剪切扰动消除后, 聚集集体又重新恢复的一种溶液。这种溶液在自然界不多见。近些年, 随

着超分子化学的兴起和发展, 人工获得的这类溶液在不断丰富。例如能形成溶质液晶、蠕虫状胶束、囊泡或其他可逆超分子结构的某些表面活性剂 (包括高分子表面活性剂和天然表面活性剂)、双亲嵌段聚合物、树枝状大分子、能形成 π 键或氢键的聚合物及带相反电荷体系的复合聚合物等的溶液^[1~6]。在这些结构溶液中, 由于分子间超分子聚集体的形成, 因此溶液流变性将不完全取决于溶质分子在流场中的形态与水动力学尺寸, 更多取决于超分子聚集体的形态、尺寸与聚集强

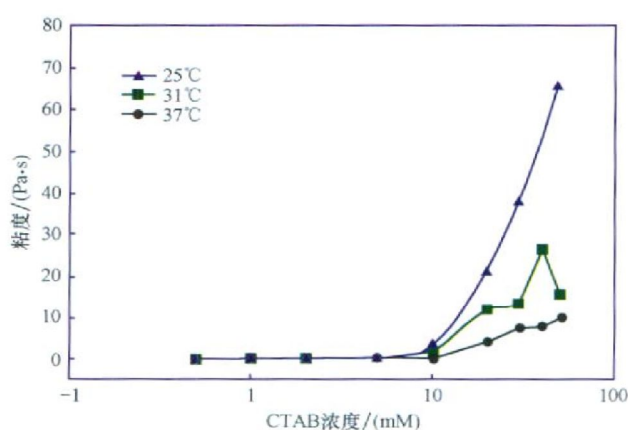


图 1 不同温度下 NaSal/CTAB 溶液稳态剪切粘度与 CTAB 浓度的关系 (0.1 s^{-1} , NaSal/CTAB 摩尔比固定为 1)^[6]

Fig. 1 Steady shear viscosity at shear rate of 0.1 s^{-1} vs. CTAB concentration at various temperatures

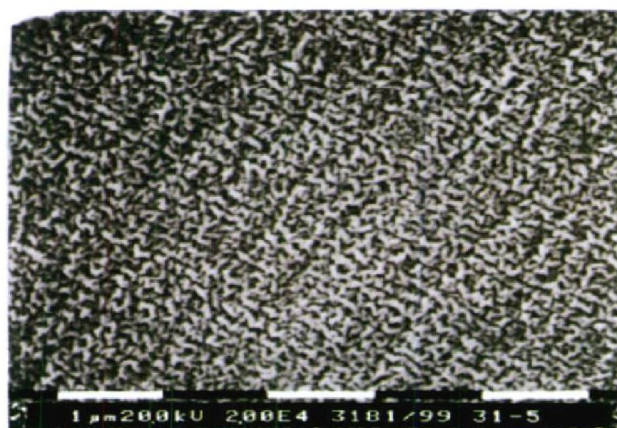


图 2 温度为 25°C , 剪切速率为 9.7 s^{-1} 时捕捉到的 0.005M CTAB 溶液微观结构扫描电子显微镜图片

(NaSal/CTAB 摩尔比固定为 1)^[6]

Fig. 2 Scanning electron microscope images of the microstructures captured at a shear rate of 9.7 s^{-1} and 25°C for a 0.005M CTAB solution

度^[3]。图 1 是 Kim W J 等人在扫描电镜下观察到的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺 (CTAB) 与水杨酸钠 (NaSal) 溶液网状超分子聚集体^[6]: 相互缠绕粘附的蠕虫状胶束。这类可逆网状结构溶液即可以悬浮固相颗粒, 也可以悬浮气泡^[3,4]。

当这类结构溶液在网状结构强度足够大, 体系“有效粘度”足够高时, 理论上可以满足压裂液悬砂的要求。由于其增稠剂都是水溶性的合成物质而且体系不交联, 理论上可以做到无水不溶物残渣, 因而将是“清洁的”。这类网状结构是非共价键作用形成的, 只要剪切没有不可逆的损害增稠剂分子链, 理论上这类网状将是剪切可逆, 溶液将具有很好的剪切稀释特性, 这种压裂液将是抗剪切和低摩阻的。因此, 理论上, 这类溶液有具备作为一种新型压裂液的潜力。

但是, 所有这些研究与报道只是提供了“可逆结构型溶液”作为压裂液的可行性, 它们或者性能不能完全满足要求, 或者化学剂分子结构复杂, 成本太高, 因此离实际应用还有距离或不具备大规模推广应用的经济可行性。近些年报道的粘弹性表面活性剂清洁压裂液也可以归到这类压裂液中, 但从这几年的研究与现场应用情况来看, 它的抗温能力不够、滤失量大、气层破胶困难, 成本过高。这也是最近两年国内对粘弹性表面活性剂清洁压裂液研究热而现场应用趋冷的重要原因。因此, 只有对可形成这类“可逆结构溶液”的化学剂进行针对性的改进、完善或重新设计, 强化作为压裂液增稠剂的某些功能, 才有可能开发出这种“可逆结构溶液”型压裂液。

2 新型压裂液的性能

在“可逆结构溶液”型压裂液思路的指导下, 利用超分子化学原理, 设计和研制出了系列全新“结构溶液型”压裂液增稠剂, 并利用该增稠剂设计了配方简单、不需交联的压裂液。

2.1 流变性和抗剪切性

图 3 和图 4 分别为温度 150℃ 时, 新型压裂液 (压裂液的组成为 0.8% 新型增稠剂 CFF, 0.18% 的促进剂以及 2% 的 KCl) 粘度与剪切时间的关系, 以及液体弹性模量、粘性模量与振荡频率的关系。

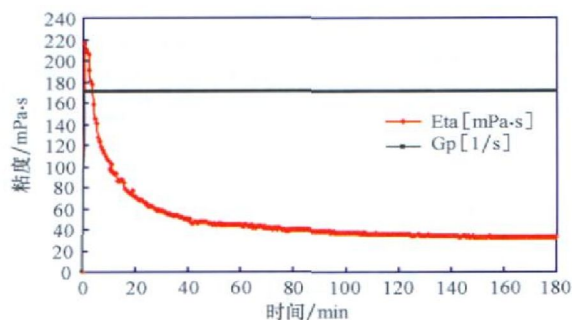


图 3 150℃ 下新型压裂液表观粘度与剪切时间的关系

Fig. 3 The relationship between apparent viscosity of the new fracturing fluid and the shearing time under 150℃

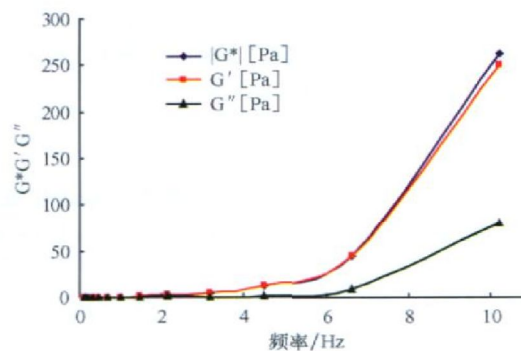


图 4 150℃ 下新型压裂液频率扫描曲线

Fig. 4 The frequency sweep curve of the new fracturing fluid under 150℃

从图中可以看出, 温度高达 150℃ 时, 增稠剂只需 0.8%, 溶液的粘度可达到 30 mPa·s, 而且在系统温度稳定后, 溶液经过长达 180 min 的剪切, 粘度基本不变, 说明体系的抗剪切性能好。溶液弹性模量恒大于粘性模量, 是典型的结构性溶液。

2.2 悬浮性

模拟裂缝流动的陶砂沉降实验中发现^[7], 陶砂在表观粘度为 30 mPa·s 左右的新压裂液中的沉降速度与在表观粘度为 100 mPa·s 左右 (170 s⁻¹) 胍胶压裂液中的沉降速度相当 (图 5), 因此可以认为该新型压裂液在粘度达到 30 mPa·s 时即具有足够的悬浮携砂能力。

2.3 残渣

本压裂液破胶液残渣极低, 按标准方法测不出。是一种无残渣清洁压裂液。与其对比的胍胶压裂液的残渣为 950 mg/L^[7]。

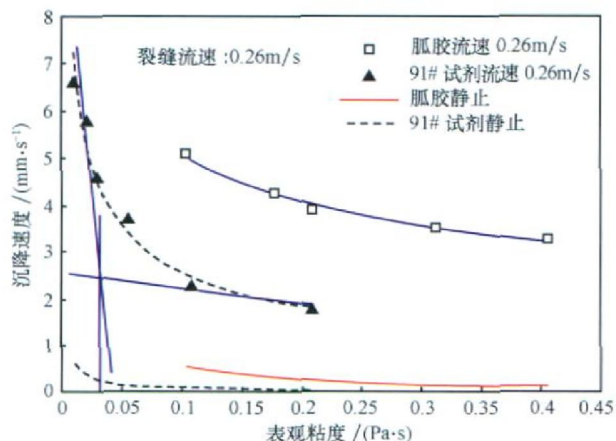
图 5 陶粒沉降速度随压裂液表观粘度的变化^[7]

Fig. 5 Variation of setting velocity of haydite in fracturing fluid with apparent viscosity

“91#试剂”是指新型压裂液,“胍胶”是指胍胶压裂液,表观粘度单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$

2.4 伤害

实验结果表明^[7]:新型压裂液滤液对岩心渗透率的伤害低于 10%,而胍胶的伤害达到 28%;新型压裂液破胶液对陶砂充填床层的渗透率的伤害小于 10%,而对应胍胶渗透率伤害随累积体积的增加一直增大,超过 90% (表 1,图 6 和图 7)。

另外,我们还全面、系统的考察了新型压裂液的增粘性、抗盐性、抗温性、剪切稀释性、触变性、粘弹性、破胶液粘度和表面张力等。结果表明,新型压裂液体系综合性能完全可以满足压裂液功能的要求^[7]。证明我们利用“可逆结构溶液”作为压裂液的观点是正确的,技术思路是可行的。

表 1 新型压裂液与胍胶压裂液的滤液对岩心伤害的比较^[7]Table 1 Comparison of damage ratios of the new type and guar gel fracturing fluids to core permeability^[7]

压裂液	岩心 (d×L) (cm×cm)	煤油渗透率 / ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)		伤害率, %
		伤害前渗透率	伤害后渗透率	
1#	JH 1 (3.8×7.6)	3.50	3.30	5.8
2#	JH 2 (3.8×7.6)	2.90	2.76	4.6
3#	JH 3 (3.8×7.6)	6.31	5.83	7.5
4#	JH 4 (3.8×7.6)	4.72	4.42	6.3
交联胍胶	JH 5 (3.8×7.6)	8.52	6.11	28.3

注: 1#~4#压裂液为新型压裂液 (0.5%新型增稠剂 CFF, 0.18%的促进剂以及 2%的 KCl) 的 4 个平行样

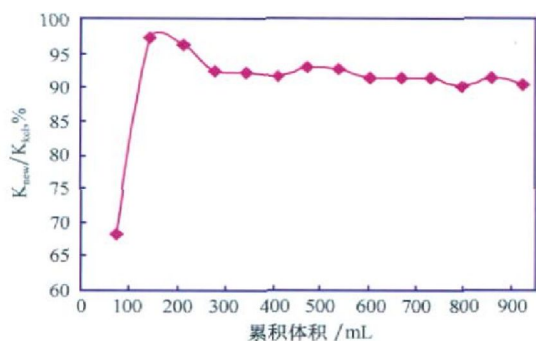


图 6 陶粒充填 API 导流槽无因次渗透率 (相对 KCl 溶液) 与新型压裂液破胶液的累积流出体积的关系 (0.35~0.90 mm 陶粒, 铺砂浓度 20 kg/cm^2)^[7]

Fig. 6 Variation of dimensionless permeability (to KCl) with flow accumulative volume of the broken gel of the new fracturing fluid in API diverting slot packed with haydite

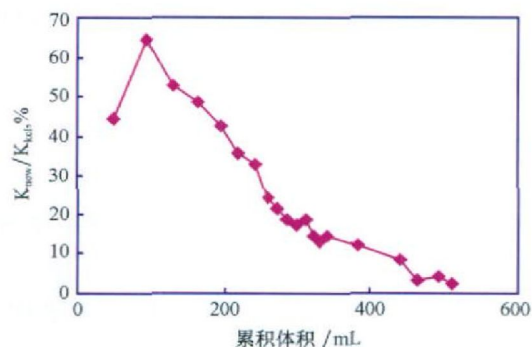


图 7 陶粒充填 API 导流槽无因次渗透率 (相对 KCl 溶液) 与胍胶压裂液破胶液的累积流出体积的关系 (0.35~0.90 mm 陶粒, 铺砂浓度 20 kg/cm^2)^[7]

Fig. 7 Variation of dimensionless permeability (to KCl) with flow accumulative volume of the broken gel of guar gel fracturing fluid in API diverting slot packed with haydite

3 新型压裂液的应用

中原油田 5 口井 (濮 65- 9 文 99- 20、卫 10- 40、卫侧 214、卫 355- 4 井) 的现场施工表明, 该新型清洁压裂液配制简单、方便, 易于工业化。与常规压裂液相比, 施工摩阻只有清水的 22%, 有利于减少设备的负荷。携砂性能良好, 对地层的伤害低。最高施工温度达到 120℃。取得了良好的增产效果, 以濮 65- 9 井为例, 该井压裂后初期日产液 15 m³, 日产油 12.7 t 日产气 2 280 m³, 目前日产一直稳产 6~ 12.3 t 之间, 平均日产油 8.3 t 含水 10%~ 20%。对比同井况下胍胶压裂每方砂增油 0.06t/d 本新型压裂液每方砂增油 0.83t/d。

4 结论

1) “结构溶液流变学”及“超分子化学”理论及其最新成果的综合应用可以建立起新型压裂液新的作用原理。以它为根据可以设计、研制一系列不同的新型压裂液。它们不需交联就完全可以满足压裂液携带能力的要求, 从而为能满足各类地层要求及各种压裂施工需要的各种新型压裂液的开发开辟了一条广阔的途径。

2) 现场试验证明新型压裂液可以在不改变原有压裂装备及工艺的情况下获得良好的施工效果

和增产效果, 简化了水基压裂液体系配方及施工工艺技术, 可大幅度降低清洁压裂液成本提供了可能。

3) 新型压裂液与常规胍胶压裂液相比, 它有“清洁”、更好的抗剪切性和低摩阻特性, 更适用于低压低渗透油藏压裂改造和深井及大型压裂。

4) 由于结构流体本身具有抗温、抗盐特性, 为抗温、抗盐压裂液的研究提供一种新的途径。

参 考 文 献

1 李琴, 崔岩, 张万喜, 等. 分子自组装方法与应用研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004 20(6): 33~ 41

2 程时远, 徐祖顺, 袁建军. PS-b-PEO-b-PS 三嵌段共聚物在选择性溶剂中的胶束化 [J]. 化学学报, 2000 3 368~ 370

3 Craig A H, Robert K Prud Homme Structure and flow in surfactant solutions[J]. Craig A Herd, Robertk Prud Homme eds ACS Symposium Se No 578 1994

4 Gene D R, Arthur S T. Viscoelastic surfactant-rheology control without polymer or particulates Structure and Flow in Surfactant Solutions[J]. Craig A Herd, Robert K Prud Homme eds ACS Symposium Se No 578 1994 352~ 369

5 陈红, 韩利娟, 罗平亚, 等. 疏水改性聚丙烯酰胺增粘机理研究 [J]. 物理化学学报, 2003 11: 1 020~ 1 024

6 K in W J Yang S M. Microstructures and rheological responses of aqueous CTAB solutions in the presence of benzyl additives[J]. Langmuir 2000 16 6 084~ 6 093

7 刘通义. 新型抗高温清洁压裂液研究 [D]. 西南石油大学博士学位论文, 2005

(编辑 高 岩)

“油气资源小资料”

非洲被世人称为“热带大陆”, 特定的地质条件使其地下资源十分丰富。

非洲近几年来石油工业快速发展, 并以其巨大的油气资源活力, 成为世人瞩目的油气勘探地区。2005 年共有 17 个国家生产石油, 其中 5 个国家年产石油 3 000 × 10⁴ t 以上, 即阿尔及利亚 6 750 × 10⁴ t 安哥拉 6 125 × 10⁴ t 埃及 3 480 × 10⁴ t 利比亚 8 200 × 10⁴ t 和尼日利亚 12 125 × 10⁴ t

2005 年底, 非洲共探明石油储量 153 × 10⁸ t 探明天然气储量 14.13 × 10¹² m³。当年生产石油 4.63 × 10⁸ t 生产天然气 1 451 × 10⁸ m³。非洲已成为世界上生产油气的大洲, 且前景可观 (表 1, 2)。

表 1 非洲地区油气产量

年份	石油 /10 ⁴ t	天然气 /10 ⁸ m ³
2001	34 506	1 166
2002	34 088	1 113
2003	36 558	1 165
2004	40 566	1 286
2005	46 300	1 451

表 2 非洲剩余探明可采油气储量

年份	石油 /10 ⁸ t	天然气 /10 ⁸ m ³
2001	105.04	111 809
2002	106.07	118 340
2003	119.24	128 330
2004	137.5	134 852
2005	153	141 300

(高岩 摘自《世界石油工业》)