煤层气返排水配制压裂液用稠化剂的研制及应用

管保山[1,2],刘玉婷[1,2],梁 利[1,2],王 玲[3]
(1. 中国石油勘探开发研究院 廊坊分院,河北 廊坊 065007;2. 中国石油油气藏改造重点实验室,河北 廊坊 065007;3. 中国石油川庆钻探有限公司 钻采工程技术研究院,四川 成都 610051)

摘 要:为实现煤层气井开采过程中压裂返排水的重复利用——配制压裂液,设计合成了含苯环的双子表面活性剂 GM,考察了 GM 质量浓度对体系黏度、耐温耐剪切性能及杀菌性能的影响。试验结果表明:当 GM 质量分数达到 2%时,黏度可达 114 mPa·s,形成的交联冻胶在剪切速率 49 s^{-1}条件下剪切 500 s,黏度维持在 80 mPa·s 不变,当 GM 质量分数为 0.05%时,杀菌率达到 98%以上。GM 与其他添加剂配伍性良好,冻胶破胶彻底,对储层伤害小。

关键词:煤层气;返排水;表面活性剂;压裂液
中图分类号:TE357.2 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-2336(2017)06-0090-05

Research and development on thickener for fracturing fluid prepared by coalbed methane flowback water and application

Guan Baoshan[1,2], Liu Yuting[1,2], Liang Li[1,2], Wang Ling[3]
(1. *Langfang Branch Institute, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Langfang* 065007, *China*; 2. *CNPC Key Reconstruction Lab of Oil and Gas Reservoir, Langfang* 065007, *China*; 3. *Research Institute of Drilling and Mining Engineering and Technology, CNPC Chuangqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu* 610051, *China*)

Abstract: In order to realize a recycling utilization of the fracturing flowback water in the mining process of the coalbed methane well, the Gemini surfactant GM with benzene ring was designed and synthesized. The quality concentration of the Gemini surfactant GM affected to the system viscosity, heat resistance and shear resistance performances and bactericidal performances were investigated. The test results showed that when the quality concentration of the GM reached 2%, the viscosity could be 114 mPa·s. Under the shearing rate condition of 49.0 s^{-1}, the crosslinked gel formed would have a shearing of 500 s and the viscosity would be kept stable at 80 mPa·s. When the quality concentration of the Gemini surfactant GM was 0.05%, the bactericidal rate would be over 98%. The Gemini surfactant GM would have a good compatibility to the other additives. The gel-breaking would be complete and a less harm would be occurred to the reservoir.

Key words: coalbed methane; flowback water; surfactant; fracturing fluid

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

0 引 言

煤层气是一种压力封闭性气藏,水力压裂是建立通道、有效开采和利用煤层气的重要手段[1-3]。水平井分段压裂和体积压裂逐渐成为压裂改造的主体技术,单井压裂施工的配液量达到数千方甚至上万方,对施工的生产组织、废液处理以及提速降耗都提出了巨大挑战。返排水形成大量废水,同时煤层气开采过程中,需要采出大量的地层水来降低煤层压力,满足煤层解吸附的要求。返排水中所含物质复杂多样,如果排入地下、河流或灌溉农田,会对环境和地下水造成污染[4-5];若直接进入污水处理系统,处理效果较差,而且水质无法达标进行回注,甚至会造成系统瘫痪,严重影响生产系统的安全运行。2015 年 1 月 1 日,新的《中华人民共和国环境保护法》颁布实施,严禁以任何方式排放污染物,要求

收稿日期:2016-12-22;**责任编辑**:赵 瑞 **DOI**:10.13199/j.cnki.cst.2017.06.014
基金项目:国家科技重大专项资助项目(2017ZX05023003);中石油集团公司重大科技资助项目(2016A-3903)
作者简介:管保山(1968—),男,陕西渭南人,高级工程师,博士研究生。Tel:010-69213477,E-mail:gbs7611@163.com
引用格式:管保山,刘玉婷,梁 利,等.煤层气返排水配制压裂液用稠化剂的研制及应用[J]. 煤炭科学技术,2017,45(6):90-94.
Guan Baoshan, Liu Yuting, Liang Li, *et al*. Research and development on thickener for fracturing fluid prepared by coalbed methane flowback water and application[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(6): 90-94.

“企业事业单位和其他生产经营者应当防止、减少环境污染和生态破坏,对所造成的损害依法承担责任”。因此,解决煤层返排水的处理问题迫在眉睫,在施工作业时,要求返排水不落地,必须对其进行有效处理。目前现场使用的压裂液采取密闭式存储,要求流体必须存储在地面上的密闭储罐中,不允许按原来的方式储存在露天矿坑中,后续如何处理,平衡成本与环保要求需要综合考虑。笔者以宁武盆地某区块返排水为例,在水质分析的基础上,研制出适合煤层气返排水配液用含苯环的双子表面活性剂(即稠化剂),利用返排水配制压裂液,达到了对返排水的回收利用返排液进行回收利用,在室内对该体系进行了性能评价,并开展了现场试验。

1　双子表面活性剂的合成及性能

1.1　双子表面活性剂的合成

阳离子表面活性剂可作为稠化剂用于配制清洁压裂液[6-8],Israelchvili[9]给出了描述该聚集体中表面活性剂分子几何形状的定量因子,即分子堆积参数 P。适合形成蠕虫状胶束的表面活性剂应符合 $1/3<P<1/2$。根据宁武盆地返排水特点和煤层压裂性能要求,设计新型季铵盐双子表面活性剂结构如图 1 所示。

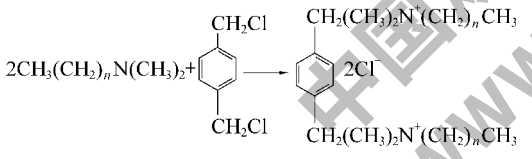


图 1　表面活性剂合成原理

Fig.1　Synthetic principle of surface active agent

双子表面活性剂具有临界胶束浓度低,形成的蠕虫状胶束粘弹性好,耐温、耐剪切,破胶彻底,无机离子影响小等优点,同时具有较好的杀菌性能。结构中引入苯环,增强耐温性能。

通过改变配比、回流时间等因素进行正交试验,确定了较佳合成反应条件,在三口瓶中加入 48 g 二甲基十四胺(0.2 mol),17.5 g 对二苄基氯(0.1 mol),200 mL 乙醇,加热回流 24 h,冷却,减压蒸馏,用乙酸乙酯进行重结晶,得到产品,以下简称 GM。

1.2　GM 的性能

1.2.1　GM 浓度对体系黏度的影响

与单链常规表面活性剂链长比较,双子表面活性剂链长是其 2 倍,理论上形成的蠕虫状胶束所需浓度更低,胶束耐剪切性更好,配制不同浓度的 GM,在剪切速率 49.0 s^{-1}下测定黏度随浓度的变化,结果如图 2 所示。

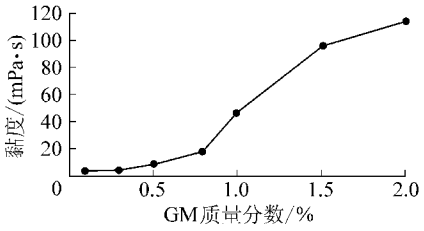


图 2　GM 质量分数对体系黏度的影响

Fig. 2　Effect of GM mass fraction on system viscosity

由图 2 看出,合成的双子表面活性剂自身具有一定黏度,当超过临界胶束浓度时,黏度急剧升高,体现出不同于单链表面活性剂的特性,与理论预计一致,对于压裂携砂具有明显优势。

1.2.2　交联性能及交联机理

在温度 25 ℃,剪切速率 170 s^{-1}条件下,采用芳香反离子进行交联,试验发现,较低浓度时,黏度随 GM 质量分数提高而增大,超过 0.4%后增长趋于稳定,保持在 19~20 mPa·s。对于交联机理,很多学者认为是静电的相互作用结果[10-13]。但通过紫外分光光度法测定交联剂交联前后最大吸收波长的变化发现了一不一样的机理。交联后交联剂的波长 λ_{max}由 290 nm 红移至 301 nm。如果单从微环境极性变化的角度考虑,由于芳环交联剂具有一定的疏水性且与主剂携带相反的电荷,会有一部分反离子插入到内核,环境的极性会变小,光谱发生蓝移,这与试验结果刚好相反,说明交联剂与表面活性剂之间存在另一种特殊相互作用,即阳离子-π 相互作用。

1.2.3　耐温耐剪切性能

配制质量分数 0.4%的 GM 自来水溶液,分别在 25 ℃和 40 ℃、49 s^{-1}条件下测定黏度随温度和剪切时间变化,结果如图 3 所示。由图 3 可知,合成 GM 具有较好的耐温耐剪切性能,能够满足煤层压裂液的性能要求。

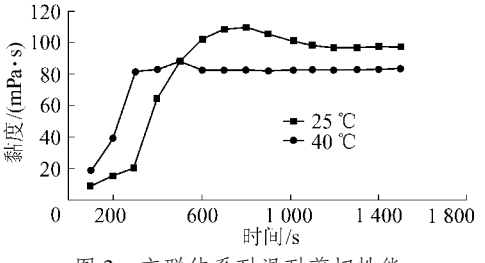


图 3　交联体系耐温耐剪切性能

Fig. 3　Temperature and sheering resistance cross - linking system

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

1.2.4　杀菌性

阳离子表面活性剂一般都具有杀菌性能,按照文献[14]方法,合成 GM 对返排水进行杀菌试验。当 GM 质量浓度分别为 80、160、320、500、850 mg/L 时,杀菌率分别为 72.64%、86.65%、97.32%、98.12%、98.26%。当 GM 质量浓度超过 500 mg/L 时,杀菌效果非常好。

2　返排水对双子表面活性剂性能的影响

目前返排水处理方法较多,但达到外排标准或者深度处理再利用,在实际中应用还有一定问题[15-16]。循环利用作为配制压裂液备用水,不仅可降低压裂成本,还可减少污染、节约水源。

2.1　返排水分析

2.1.1　无机离子组成

以宁武盆地某井组返排水为例,根据 SY/T 5523—2006《油田水分析方法》测定返排水中各离子,具体结果见表 1。由表 1 可知,水型均为碳酸氢钠型。

表 1　返排水水质分析

Table 1　Flowback water water-quality analysis

水样	离子质量浓度/(mg·L^{-1})							总矿化度/(mg·L^{-1})	pH	水型
	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-			
X-1 井返排水	836.84	26.37	13.72	335.43	189.62	0	1 552.55	2 955	7.0	$NaHCO_3$
X-3 井返排水	671.31	60.28	4.57	194.20	18.06	0	1 631.25	2 580	7.0	$NaHCO_3$

2.1.2　表面活性剂含量

以 X-1 井返排水为例,主要成分是表面活性剂,表面活性剂主要是助排剂,采用紫外分光光度法测定不同时间的返排水中表面活性剂含量,结果如图 4 所示。由图 4 可知,表面活性剂含量较高,但总体趋势在 200 mg/L 保持平稳。

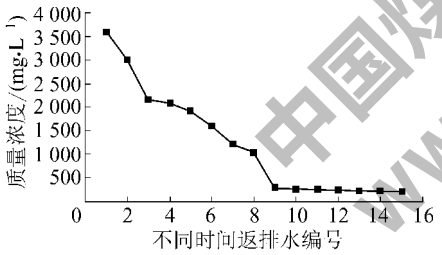


图 4　表面活性剂含量

Fig. 4　Surface active agent quality

2.1.3　悬浮固相粒径分布

采用激光粒度仪测定处理前后返排水悬浮固相粒径分布,结果如图 5 所示。由图 5 可知,悬浮固相粒径主要集中在 8~10 μm,需要进行初步处理再进行回收利用。

2.2　返排水配制的压裂液性能评价

2.2.1　黏度

利用 X-1 井返排水用无机絮凝剂进行处理,处理后悬浮物粒径约为 1 μm,表面活性剂质量浓度为 395 mg/L,加入质量分数 0.4%双子表面活性剂 GM,形成压裂液的黏度为 19.5 mPa·s,与自来水配制压裂液黏度相当。

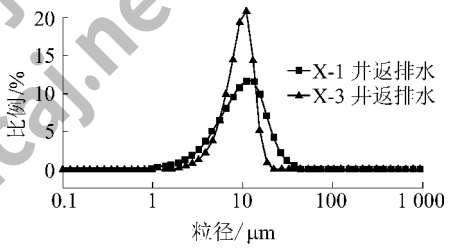


图 5　返排水悬浮固相粒径分布

Fig. 5　Suspended solid particle size distribution in flowback water

2.2.2　耐温耐剪切性能

用 X-1 井返排水和自来水分别配制压裂液,使用 RS6000 流变仪测定其耐温耐剪切性能,剪切时间 60 min,温度 25 ℃,剪切速率 170 s^{-1},结果如图 6 所示。

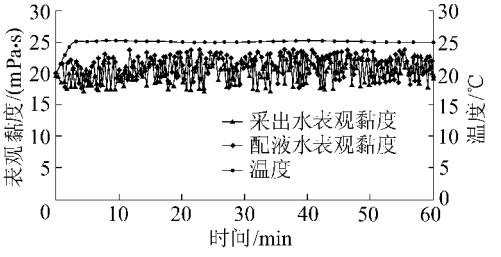


图 6　耐温耐剪切性能

Fig. 6　Temperature and shearing resistance performance

由图 6 可知,应用返排水配液在 25 ℃,剪切 60 min 时,黏度可以保持在 19.24 mPa·s 左右,与自来水的 19.45 mPa·s 黏度基本一致,双子表面活性剂可以利用返排水进行交联配制合格的煤层气压裂液,有效利用返排水,实现回收再利用。

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

2.2.3　破胶性能

采用合适的破胶剂可以将表面活性剂形成的粘弹压裂液进行破胶[17],按照第节配方加入 0.4%交联剂,采用静态水浴破胶方法评价压裂液破胶性能,破胶温度为分别为 25、30、35 ℃,采用自制破胶剂 SF-C,破胶温度为 25 ℃时,破胶剂添加量为 0.05%、0.07%;破胶温度为 30 ℃时,破胶剂添加量为 0.03%、0.04%、0.06%;破胶温度为 35 ℃时,破胶剂添加量为0.02%、0.04%、0.05%; 破胶时间为 2~4 h;品氏毛细管黏度计测定破胶液黏度,结果如图 7 所示。由图 7 可知,黏度均小于 5 mPa·s,返排水压裂液在不同温度下加入不同量的破胶剂能实现彻底破胶。

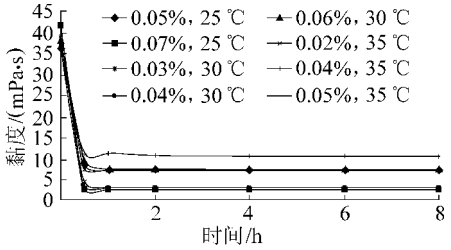


图 7　破胶性能

Fig. 7　Gel breaking performance

2.2.4　煤储层伤害试验

利用自来水和返排水分别配制表面活性剂压裂液,分别对宁武盆地 5 号煤和 9 号煤进行伤害试验,试验结果见表 2。

表 2　不同煤岩伤害试验评价结果

Table 2　Damage evaluation results of different coal-rock

煤层	体系用水	伤害前渗透率/ 10^{-3} μm²	伤害后渗透率/ 10^{-3} μm²	伤害率/%
5 号	自来水	0.56	0.44	21.42
	返排水	0.47	0.36	23.40
9 号	自来水	5.20	4.06	21.92
	返排水	4.75	3.75	21.05

分析表 2 可知,2 种水质配成的压裂液对 5 号煤的伤害率有 2%的差别,而对 9 号煤的伤害率仅有 0.87%的差别。由此可见,利用返排水配制压裂液没有增加对储层的伤害。

3　现场应用及效果分析

采用合成的双子表面活性剂,利用返排水配制压裂液,在宁武盆地应用 2 口井,设计与施工符合率 100%。典型井例如下:W 井是宁武盆地南部斜坡带的一口评价井,煤层段为 1 190.5~1 203.5 m,煤层厚度 13 m,发育有裂隙,渗透性较好,该段的灰分6.0%,孔隙度 6.8%,计算该段煤层含气量 13.7 m^3/t。

该压裂体系在煤层气的 W 井进行了现场应用。本次施工利用水力喷砂射孔,喷点在 1 199 m,水力喷射设计油管注入排量 2.0 m^3/min,6 个直径 6.3 mm 喷射器喷口流速为 178.22 m/s,完全满足喷射要求。地面施工压力为 36~51 MPa,累计加砂 60 m^3,W 井施工参数曲线如图 8 所示。

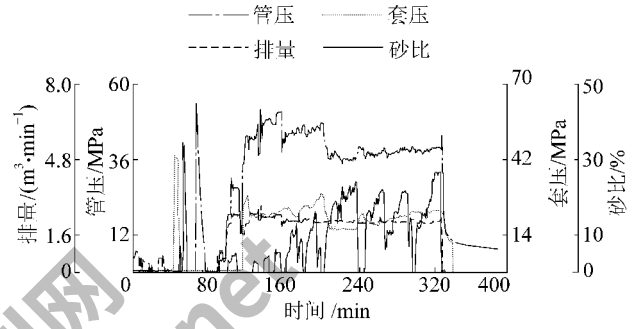


图 8　W 井施工参数曲线

Fig. 8　W well fracturing parameters curves

压裂施工情况如下:注入液量 703.2 m^3,油管排量 2.5 m^3/min,套管排量 1.5 m^3/min,最高砂比 26%,平均砂比 20%。表明该体系携砂性能优良,压后 2 h 返排,破胶液黏度仅 3~5 mPa·s。该井现正处在排水降压期。

4　结　　论

1)通过理论设计合成了带苯环刚性结构的双子表面活性剂,由于链长优势,自身在水溶液中具有一定黏度,可与芳香反离子交联形成蠕虫状胶束,耐剪切性好,在剪切速率 49.0 s^{-1}条件下剪切 500 s 以上趋于稳定,黏度保持在 80 mPa·s 以上,具有良好的杀菌性,杀菌率达到 98%以上,施工时可兼具杀菌作用。

2)宁武盆地返排水为碳酸氢钠型,返排水表面活性剂较高,采用添加无机絮凝剂方法简单处理,处理后水用于再配液,对黏度及耐剪切性几乎无影响,破胶后黏度均小于 5 mPa·s,满足返排条件。

3)利用返排水配制的压裂液在宁武盆地应用于 2 口井,设计与施工符合,体系携砂性能优良,破胶彻底,实现了返排水的循环利用。

参考文献(References):

[1]　Samu E L M, Card J R, Nelson E B, *et al*. Polymer-free fluid for

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net

hydraulic fracturing[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition,SanAntonio,Texas,1997.

[2] 管保山,刘玉婷,刘 萍,等.煤层气压裂液研究现状与发展[J].煤炭科学与技术,2016,44(5):11-17.
Guan Baoshan,Liu Yuting,Liu Ping, *et al*. Present situation and developenment of coalbed methane fracturing fluid[J]. Coal Science and Technology,2016,44(5):11-17.

[3] 张建国,刘 忠,姚红星,等.沁水煤层气田郑庄区块二次压裂增产技术研究[J].煤炭科学与技术,2016,44(5):59-63.
Zang Jianguo,Liu Zhong,Yao Hongxing, *et al*. Study on production increased technology with secondary hydraulic fracturing in Zhengzhuang Block of Qinshui Coalbed Methane Field[J]. Coal Science and Technology,2016,44(5):59-63.

[4] Andrei S Z,Hui Z, Linda B E, *et al*. Penny/CESI chemical, a flotek industries company microemulsion-assisted fluid recovery and improved permeability to gas in shale formations[C].Society of Petroleum Engineers,Lousiana,USA,2010.

[5] Agee D M ,Wirajati A Y,Schafer L,*et al*. Post-fracturing fluid-recovery enhancement with microemulsion[C].Society of Petroleum Engineers,Lousiana,Society of Petroleum Engineers,Lousiana,USA,2010.

[6] Liu Shengyu,Liu Xiaoyang,Zhong Ya,*et al*.Wet tability modification and restraint of moisture readsorption of lignite using cationic gemini surfactant[J].Colloids and Surfaces A:Physico Chemical and Engineering Aspects,2016,508(5):286-293.

[7] Tahereh F M ,Saeid A ,Shawn W.Effect of spacer length on the interfacial behavior of N,N′-bis(dimethylalkyl)-α,ω-alkanediammonium dibromide gemini surfactants in the absence and presence of ZnO nanoparticles[J].Journal of Colloid And Interface Science,2017,486(15):204-210.

[8] Ce W, Cao X L, Guo L L,*et al*.Effect of molecular structure of catanionic surfactant mixtureson their interfacial properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2016,509:601-612.

[9] Israelachvili J,Gourdon D.Putting liquids under molecular-scale confinement[J].Science,2001,292:867-871.

[10] Zhao W W,Wang Y L.Coacervation with surfactants:from single-chain surfactants to gemini surfactants[J].Advances in Colloid and Interface Science,2017,239:199-212.

[11] 赵剑曦.Gemini 表面活性剂:联接链在自组织中的作用及意义[J].化学进展,2014,26(8):1339-1351.
Zhao Jianxi.Gemini surfactant: join chain role in self-organizing and significance[J].Progress in Chemistry,2014,26(8):1339-1351.

[12] Patel U, Parekh P,Sastry N V ,*et al*.Surface activity,micellization and solubilization of cationic gemini surfactant-conventional surfactants mixed systems[J]. Journal of Molecular Liquids,2017,225:888-896.

[13] Julia W,Zofia H B,Edyta K,*et al*.Self-organization and solubilization properties of gemini hydrot-ropic compounds in aqueous solution[J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2016,506:264-275.

[14] Bran A, Brezesinski G, Mohwald H, *et al*. Interaction between phospholipids and new gemini cationic surfactants having anti-HIV activity [J].Colloids and Surfaces A:Physicochemical Eng Aspects,2003, 228(1/3):3-16.

[15] 李 兰,杨 旭,杨德敏.油气田压裂返排液治理技术研究现状[J].环境工程,2011,29(4):54-56,70.
Li Lan,Yang Xu,Yang Demin.Progress in treatment of fracturing fluid recover from oil /gas field[J].Environmental Engineering,2011,29(4):54-56,70.

[16] 刘文士,廖仕孟,向启贵,等.美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J].天然气工业,2013,33(12):158-162.
Liu Wenshi,Liao Shimeng, Xiang Qigui,*et al*. Statusand enlightenment of fracturing flowback fluids treatment technologies in US shale gas[J]. Natural gas Industry,2013,33(12):158-162.

[17] 黄 霞,郭丽梅,姚培正,等.煤层气井清洁压裂液破胶剂的筛选[J].煤田地质与勘探,2009,37(2):26-28.
Huang Xia,Guo Limei,Yao Peizheng,*et al*.The selection of gel breaker for clearing fracturing fluid in CBM well[J].Coal Geology & Exploration,2009,37(2):26-28.

中国煤炭期刊网 www.chinacaj.net