

羧酸盐双子表面活性剂耐温清洁压裂液

——以在塔里木盆地致密砂岩气藏应用为例

唐善法^{1,2} 赵成洋² 田磊² 周天元²

1. 长江大学非常规油气湖北省协同创新中心 2. 长江大学石油工程学院

唐善法等. 羧酸盐双子表面活性剂耐温清洁压裂液——以在塔里木盆地致密砂岩气藏应用为例. 天然气工业, 2016, 36(6):45-51.

摘 要 为构筑新型低伤害耐温性清洁压裂液, 在合成表征系列羧酸盐双子表面活性剂、测试其水溶性的基础上, 采用 MR301 界面流变仪考察了分子结构(疏水链长度及联接基碳数)、浓度、纳米粒子含量对羧酸盐双子表面活性剂增稠清洁压裂液效果的影响, 并按行业标准 SY/T 5107—2005 评价了羧酸盐双子表面活性剂—纳米粒子清洁压裂液性能, 用 FT—IR 和 ¹H—NMR 谱图确认了产物为所需的合成结构, 水溶性实验确立系列羧酸盐双子表面活性剂溶解温度为 34 ~ 65 ℃。黏度测试结果表明: ①疏水链碳数越多, 羧酸盐双子表面活性剂增稠能力越强, 溶液黏度突变升高对应活性剂浓度越小; ②疏水链碳数相同, 联接基碳数增加, 其增稠能力越强, 耐温性越好; ③ 0.04% 纳米 ZnO 可使 3%DC16-4-16 溶液高温(100 ℃)黏度由 10 mPa·s 升至 30 mPa·s; ④最优羧酸盐双子表面活性剂耐温清洁压裂液配方是 3%DC16-4-16+0.04% 纳米 ZnO, 其具有良好的耐高温剪切稳定性、携砂稳定性及快速破胶性。该清洁压裂液应用于塔里木盆地致密砂岩气藏效果良好。

关键词 清洁压裂液 羧酸盐双子表面活性剂 分子结构 纳米粒子 黏度 高温 塔里木盆地 致密砂岩气藏

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2016.06.007

Temperature-resistance clean fracturing fluid with carboxylate gemini surfactant: A case study of tight sandstone gas reservoirs in the Tarim Basin

Tang Shanfa^{1,2}, Zhao Chengyang², Tian Lei², Zhou Tianyuan²

(1. Hubei Collaborative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 2. Petroleum Engineering College of Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 36, ISSUE 6, pp.45-51, 6/25/2016. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: For the development of a new type of low-damage, temperature-resistance clean fracturing fluid, the MR301 interfacial rheometer was used to investigate how molecular structure (the length of hydrophobic chain and the carbon number of linking group), concentration and nanoparticle content influence of the thickening effect of carboxylate Gemini surfactant on clean fracturing fluids, after carboxylate Gemini surfactant was prepared and characterized and its water solubility was tested. The performance of carboxylate Gemini surfactant-nanoparticle clean fracturing fluid was evaluated according to the industry criteria SY/T 5107-2005. It was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectrums that the product is satisfactory in terms of its synthetic structures. Based on water solubility experiments, the solution temperature of carboxylate gemini surfactant is 34–65 ℃. The following cognitions are obtained by means of viscosity tests. Firstly, the more the carbon numbers of hydrophobic chain, the stronger the thickening capacity of carboxylate gemini surfactant. With the sharp rising of solution viscosity, the concentration of surfactant drops correspondingly. Secondly, when the carbon number of hydrophobic chain is constant, the thickening capacity and the temperature tolerance get better with the increase of carbon number of linking group. Thirdly, with the introduction of nano-ZnO (0.04%), the viscosity of DC16-4-16 solution (3%) at high temperature (100℃) can rise from 10 to 30 mPa·s. And fourthly, the optimal temperature-resistance clean fracturing fluid with carboxylate gemini surfactant is composed of 3% DC16-4-16 and 0.04 % nano-ZnO. This product is characterized by such good performances in high-temperature shear resistance, carrier stability and fast breaking property. Good results are realized when this new type of clean fracturing fluid is applied to the tight sandstone gas reservoirs in the Tarim Basin.

Keywords: Clean fracturing fluid; Carboxylate gemini surfactant; Molecular structure; Nanoparticles; Viscosity; Temperature tolerance; Tarim Basin; Tight sandstone gas reservoir

基金项目: 国家自然科学基金项目“阴离子双子表面活性剂—纳米粒子构筑耐高温清洁压裂液基础研究”(编号: 51474035)、非常规油气湖北省协同创新中心创新基金项目(编号: HBUOG-2014-2)、湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(编号: B2015451)。

作者简介: 唐善法, 1965 年生, 教授, 博士生导师, 博士; 主要从事油田化学方面的研究与教学工作。地址: (430100) 湖北省武汉市蔡甸区大学路 111 号。ORCID: 0000-0001-7240-7561。E-mail: tangsf2005@126.com

塔里木盆地致密砂岩气藏具有低孔隙(4.3%~11.8%)、低渗透率(0.04~1.1 mD)、高温等特点,常用的聚合物压裂液返排时破胶不彻底,对气藏渗透率伤害大。清洁压裂液作为一种低伤害的压裂液受到人们的广泛关注^[1-3],它是一种以黏弹性表面活性剂作为稠化剂的黏弹性流体,它的形成与表面活性剂的结构与特性密切相关^[4]。这些表面活性剂分子能在水溶液中形成线状或棒状胶束并相互缠绕形成三维网状结构,表现出特殊的流变性,使清洁压裂液具有构成简单、不需交联剂、对地层伤害小、破胶性好等一系列优点^[5-6]。尽管目前清洁压裂液的研究与应用已经取得可喜的进展,但目前商业用阳离子增稠清洁压裂液仍存在生物降解性差、吸附对油气渗流通道造成润湿反转伤害等问题^[7-8],而常规阴离子增稠清洁压裂液又存在药剂用量偏高、高温(大于80℃)稳定性欠佳等不足^[9-10],由此限制了其在特种油气藏中的进一步推广应用。

相对于传统的单链表面活性剂,新一代双子表面活性剂具有更高的表面活性、更低的临界胶束浓度和地层岩石吸附损失^[11];在降低吸附损失及润湿反转伤害、低浓度增稠清洁压裂液方面,阴离子双子表面活性剂理应更具优势^[12]。皮银银、唐善法等^[13-14]对硫酸酯盐阴离子双子表面活性剂溶液黏度行为的研究表明,增大疏水链长度可有效提高其溶液黏度;雷小洋^[12]以硫酸酯盐阴离子双子表面活性剂为增稠剂,筛选复配了4种清洁压裂液体系,发现GA-16压裂液体系可满足90℃地层压裂需求;Du Xigang等^[15]合成了一系列磺酸盐阴离子双子表面活性剂并考察了其溶液黏度随温度、浓度的变化规律,发现30℃、6 s⁻¹时,0.6%溶液黏度可达90 mPa·s,但耐温性欠佳(不超过60℃);Xie Danhua等^[16]研究了羧酸盐双子表面活性剂C₁₄Φ₂C₁₄(9.5%)/NaBr(1%)溶液流变性,发现25℃时溶液零剪切黏度高达1.10×10⁴ Pa·s,70℃时零剪切黏度仍达17.6 Pa·s,但没有对更高温度及高剪切速率(170 s⁻¹)黏度进行研究;罗明良等^[17]探讨了纳米粒子(二氧化钛)改善脂肪酸甲酯磺酸盐阴离子表面活性剂增稠清洁压裂液耐温性的可行性,发现纳米粒子可适度提高清洁

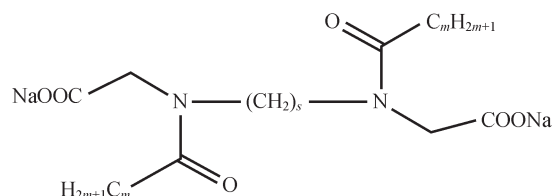
压裂液热稳定性(70℃、170 s⁻¹、50 mPa·s)。然而有关羧酸盐阴离子双子表面活性剂增稠清洁压裂液,特别是纳米粒子—羧酸盐阴离子双子表面活性剂共同增稠耐温清洁压裂液的研究却尚未见报道。为此,笔者在合成并表征DC系列羧酸盐阴离子双子表面活性剂的基础上,研究了高剪切速率(170 s⁻¹)下羧酸盐阴离子双子表面活性剂疏水链碳数、联结基碳数及浓度对其溶液黏度的影响规律,探讨了纳米粒子加量对DC16-4-16溶液黏度及其耐温性的影响,评价了DC16-4-16/纳米粒子清洁压裂液的黏度耐温剪切稳定性、悬浮携支撑剂(砂)稳定性、快速自动破胶性,为耐温性清洁压裂液用羧酸盐双子表面活性剂的分子结构设计、纳米粒子—羧酸盐双子表面活性剂清洁压裂液构筑及现场应用提供了实验与理论依据。

1 实验部分

1.1 羧酸盐双子表面活性剂的合成与结构表征

1.1.1 羧酸盐双子表面活性剂合成

应用本文参考文献[18]中的方法,合成并提纯了一系列羧酸盐双子表面活性剂,记为DC m - s - m ,其中 m 为烷基链碳原子数, s 为联结基碳数。其结构通式如下:



其中: $m=10、12、14、16、18$; $s=2、3、4$ 。

1.1.2 羧酸盐双子表面活性剂结构表征

合成的DC系列样品(DC10-2-10、DC12-2-12、DC14-2-14、DC16-2-16、DC18-2-18、DC16-3-16和DC16-4-16)均通过傅立叶红外光谱、核磁共振(氢)谱进行了结构认证表征。以DC16-2-16为例进行谱图分析,其主要官能团吸收峰和氢原子数目归属结果如表1、表2所示。

表1 DC16-2-16的FT-IR吸收峰(KBr压片)数据表

官能团	—CH ₃ 、—CH ₂ —	—CO—N—	—C=O	—COONa
吸收峰/cm ⁻¹	2 916、2 850、1 472、1 367、717	3 421	1 472	1 562

表 2 DC16-2-16 的 ¹H—NMR 化学位移 (溶剂 D₂O) 数据表

烷基碳链		联结基		亲水链
—CH ₃	—CH ₂ —	—CH ₂ C=O	—NCH ₂ CH ₂ N—	—N—CH ₂ COONa
0.782 (6H)	1.14 ~ 1.35 (52H)	2.09 (4H)	3.55 (8H)	2.53 ~ 2.64 (4H)

由表 1 可知, 2 916、2 850、1 472、1 367 cm⁻¹ 是 —CH₃, —CH₂— 的伸缩和弯曲振动特征吸收峰, 717 cm⁻¹ 是长链亚甲基的面内摇摆振动吸收峰, 3 421 cm⁻¹ 是酰胺基—CO—N—的伸缩振动吸收峰, 1 472 cm⁻¹ 是羰基—C=O 的对称伸缩振动峰, 1 562 cm⁻¹ 是—COONa 基团的吸收峰。由 IR 谱证实了目标产物中酰胺、羧酸官能团的存在。由表 2 可知, —CH₃ (0.782, 6H, 三重峰), 疏水链上的一 CH₂— (1.14 ~ 1.35, 52H, 多重峰), 联结基团上的一 CH₂— (3.55, 8H, 多重峰), 2.09 处是—CH₂C=O 中—CH₂ 的 4 个氢, 2.53 ~ 2.64 的两组峰是和亲水基团相邻—CH₂ 的 4 个氢。¹H—NMR 谱认证了目标产物中乙二胺联结基、疏水碳链及氨基乙酸亲水基团的存在及产物纯度。综上所述, FT—IR 和 ¹H—NMR 谱图确认产物为所需合成结构的 DC16-2-16。

1.2 实验试剂和仪器

纳米粒子: 纳米 ZnO, 粒径范围为 20 ~ 40 nm, 纯度为 98%, 南京海泰纳米材料有限公司生产。

主要仪器: Physica MCR 301 流变仪, 奥地利 Anton Paar 公司制造; 电子天平 (0.001 g), 福州科迪电子公司制造; DC-2006 低温恒温槽, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司制造; HH-8 数显恒温水浴锅, 常州博远实验分析仪器厂制造; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海科尔仪器设备有限公司制造。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液配制

羧酸盐双子表面活性剂溶液配制: 准确称取一定量的 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂 (已提纯干燥恒重), 置入蒸馏水中加热搅拌至完全溶解, 定容至 50 mL, 得所需浓度的 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂溶液, 将溶液静置至无泡备用。

纳米粒子—羧酸盐双子表面活性剂 (DC16-4-16) 溶液配制: 将定量的纳米粒子加入到已完全溶解已知浓度的 DC16-4-16 溶液中, 高速搅拌至纳米粒子均匀分散。将溶液静置至无泡备用。

1.3.2 水溶性测试

离子型表面活性剂的水溶性通常用 Krafft 点 (T_K)

来表示。采用本文参考文献 [19] 的方法进行测定; DC 系列羧酸盐阴离子双子表面活性剂浓度为 1%, 溶液升温速度 1 °C /min, 溶液由混浊变澄清时对应温度即为其 Krafft 点。

1.3.3 溶液黏度测试

溶液黏度测试采用 Anton Paar Physica MCR 301 流变仪, 参照行业标准 SY/T 5107—2005 水基压裂液性能评价方法进行, 剪切速率为 170 s⁻¹、温度高于 T_K 。

1.3.4 压裂液性能评价

参照 SY/T 6376—2008 压裂液通用技术条件和 SY/T 5107—2005 水基压裂液性能评价方法, 来评价羧酸盐双子表面活性剂增稠清洁压裂液的耐温抗剪切性能、携带支撑剂 (砂) 性能和自动破胶性能。

耐温抗剪切性能评价: 将配制好的压裂液倒入流变仪中, 以 (3±0.2) °C /min 的速度升温至 100 °C, 恒温剪切 100 min 并测定黏度变化。

携带支撑剂 (砂) 性能评价: 将配制好的压裂液分别倒入 3 个 100 mL 量筒中, 依次在 65 °C、80 °C 和 95 °C 的水浴锅中恒温, 并加入粒径为 0.5 ~ 0.8 mm 的陶粒, 测定陶粒的沉降时间并计算沉降速度。

自动破胶性能评价: 将配制好的压裂液分别与淡水和煤油以 1 : 1 的比例混合后倒入流变仪中, 测定溶液黏度随时间的变化, 剪切速率为 170 s⁻¹、温度为 100 °C。

2 实验结果及讨论

2.1 羧酸盐双子表面活性剂的水溶性

DC 系列羧酸盐双子表面活性剂 Krafft 点测试结果如表 3 所示。

可以看出: 联结基碳数 s 为 2 时, DC 系列羧酸盐 Krafft 点随疏水链碳数 m 增大而升高, Krafft 点由 34 °C 增大到 64 °C; 而疏水链碳数 ($m=16$) 一定时, DC 系列羧酸盐 Krafft 点则随 s 增大, 其变化不大 (61 ~ 62 °C)。可知, 疏水链碳数 m 是 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂溶解性的重要影响因素。为确保溶

表 3 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂的 Krafft 点数据表

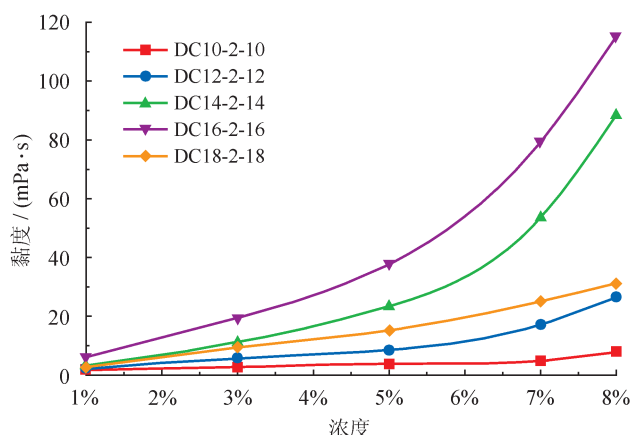
样品	DC10-2-10	DC12-2-12	DC14-2-14	DC16-2-16	DC18-2-18	DC16-3-16	DC16-4-16
$T_k/^\circ\text{C}$	34	38	52	61	64	61	62

液黏度测试时,高碳数碳链羧酸盐双子表面活性剂处于溶解状态,故将溶液黏度测试最低温度设为 65°C ,测试温度范围为 $65 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

2.2 浓度对羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度的影响

考察了联结基碳数 s 为 2 时,不同碳链长度(碳数)羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随其浓度变化规律(图 1)。

从图 1 可以看出,DC 系列羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随浓度增加而不断增大,并且疏水链越长($10 \leq m \leq 16$),黏度增加越快,溶液黏度突变升高时对应溶液浓度越小(表 4),表面活性剂的增黏能力就越强;但 $m > 16$ 后,增黏能力有所减弱,黏度突变对应活性剂浓度呈增大趋势。出现该变化的原因是,随着浓度的增大,表面活性剂分子在水溶液中的聚集体结构发生显著改变,线性胶束相互缠绕

图 1 不同碳链长度羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随浓度变化规律图 (65°C)

形成了网状结构,从而大幅增加了溶液黏度,但适当增大疏水链碳数更有助于网状结构的形成^[20]。

表 4 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度突变浓度数据表

样品	DC10-2-10	DC12-2-12	DC14-2-14	DC16-2-16	DC18-2-18
黏度突变浓度	7%	5%	3%	3%	5%

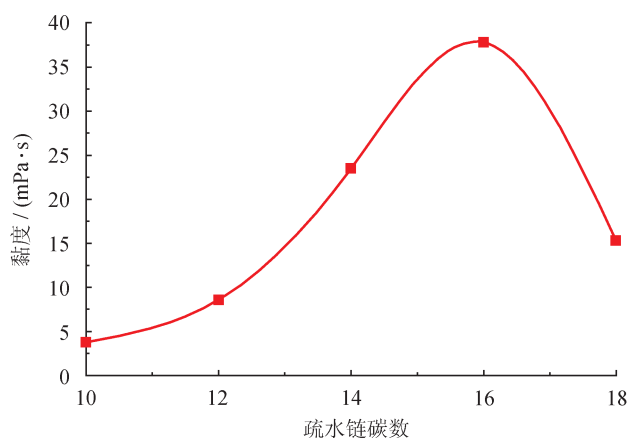
2.3 羧酸盐双子表面活性剂分子结构对其溶液黏度的影响

2.3.1 疏水链碳数对黏度的影响

固定联结基碳数 ($s=2$),考察 5% 浓度的 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随疏水链碳数 (m) 的变化,实验结果如图 2 所示。由图 2 可看出: $10 \leq m \leq 16$ 时,溶液黏度随疏水链碳数的增加而增大,这是因为随着疏水链碳数的增加,溶液中聚集体曲率半径减小,线形胶束更易相互缠绕形成了网状结构^[11];而 m 为 18 的溶液黏度反而降低,可能是因为疏水链过长,活性剂分子长链发生蜷曲,导致溶液中有效的疏水基团减少,黏度下降^[21]。

2.3.2 联结基碳数对黏度的影响

固定 DC 系列羧酸盐双子表面活性剂疏水链碳数 ($m=16$),考察了联结基碳数变化 ($s=2, 3, 4$) 对其溶液 (5%) 黏度的影响(图 3)。由图 3 可知:联结基碳数对 DC 系列羧酸盐阴离子双子表面活性剂溶液黏度有较大影响,在一定范围内 ($s=2, 3, 4$) 增大联结基碳数,溶液增黏效果明显,几乎成倍递增;

图 2 羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随疏水链碳数的变化图 (65°C)

其原因是当联结基团为 2 个亚甲基时,联结基团碳氢链将被完全拉直以削弱亲水离子头基间的静电斥力,此时联结基团暴露在胶团表面,不利于胶束形成;联结基较长时,离子头基间距离增大,静电斥力减小,联接基团柔性增大,较容易弯曲并插入胶团内部,易生成胶束^[22]。

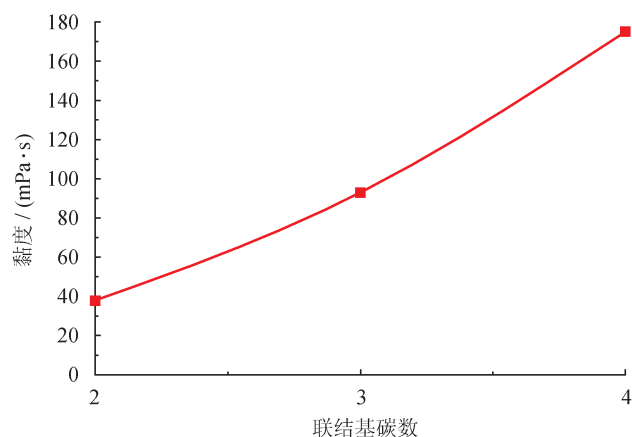


图3 羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随联结基碳数的变化图(65℃)

综上所述,可优选疏水链碳数 $m=16$ 、间隔基团碳数 $s=4$ 的羧酸盐双子表面活性剂(DC16-4-16)增稠清洁压裂液。

2.4 DC16-4-16 增稠清洁压裂液耐温性

温度是影响黏弹表面活性剂溶液黏度大小的重要因素,溶液中的胶束结构会随着温度的升高而在一定程度上遭到破坏^[13]。SY/T 6376—2008 压裂液通用技术条件中要求黏弹性表面活性剂压裂液的表观黏度需大于 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (170 s^{-1})。实验考察了不同浓度的DC16-4-16溶液黏度随温度变化规律,其结果如图4所示。

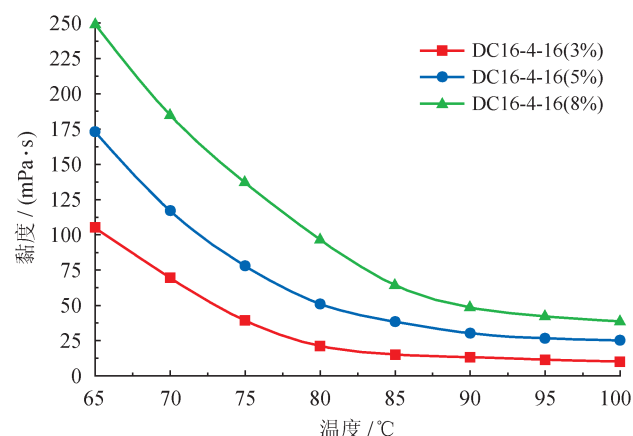


图4 不同浓度DC16-4-16溶液黏度随温度的变化图

从图4可看出:DC16-4-16的浓度越大,其耐温性越好,100℃时,8%和5%浓度的溶液黏度分别达到 $38 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 和 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,均可满足压裂所需黏度要求;3%浓度的溶液黏度(100℃)只有 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,不能满足压裂液黏度要求,但其在高温范围(80~100℃)溶液黏度下降缓慢($25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$

下降至 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$),具有较好的耐温稳定性,可考虑纳米粒子改善3%DC16-4-16溶液高温增稠性,使其满足压裂液的黏度要求。

2.5 纳米 ZnO 对 DC16-4-16 高温增稠的影响

研究成果表明^[17],利用纳米粒子高比表面积、较强吸附力、可表面改性特点,将其加入黏弹性表面活性剂溶液,可增强溶液胶束交联成网能力,改善表面活性剂溶液高温黏度稳定性。据此,本研究将纳米ZnO加入100℃的DC16-4-16溶液(3%)中,考察其加量对DC16-4-16高温增稠的影响,其结果如图5所示。

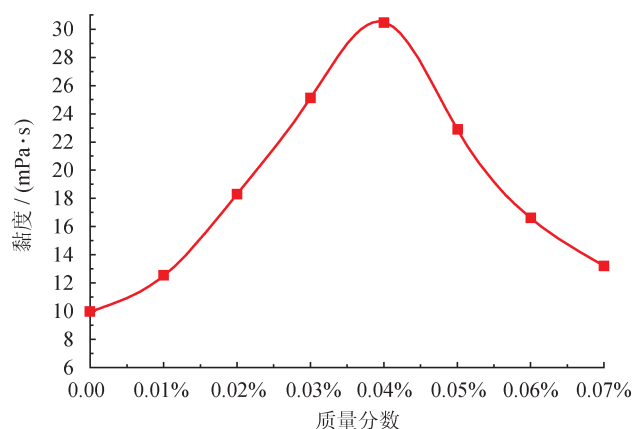


图5 DC16-4-16溶液黏度随纳米ZnO加量的变化图

由图5可知,随着纳米ZnO加量的增加,DC16-4-16溶液黏度先增大后又减小,存在最佳加量范围(0.02%~0.06%)。高比表面积的纳米粒子可在其表面吸附溶液中的棒状或虫状胶束,进而增强胶束间的网状结构,其加量过少时,胶束吸附量极少,而过多时,纳米颗粒间又容易团聚并在团聚体表面吸附大量的表面活性剂,破坏溶液中的网状结构^[23]。当纳米ZnO质量分数为0.04%时,DC16-4-16溶液(3%)黏度最大,可达 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。据此,优选羧酸盐双子表面活性剂增稠清洁压裂液的配方为:3%DC16-4-16+0.04%纳米ZnO。

2.6 DC16-4-16/ZnO 增稠清洁压裂液性能评价

2.6.1 耐温抗剪切性能

图6中分别为DC16-4-16/ZnO清洁压裂液的耐温和抗剪切曲线。可以看出,DC16-4-16/ZnO清洁压裂液的黏度随温度升高而迅速降低,温度上升到100℃后,黏度稳定在 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右并没有随着剪切时间的增加出现明显的下降,说明该压裂液体系黏度具有很好的耐高温(100℃)剪切稳定性。

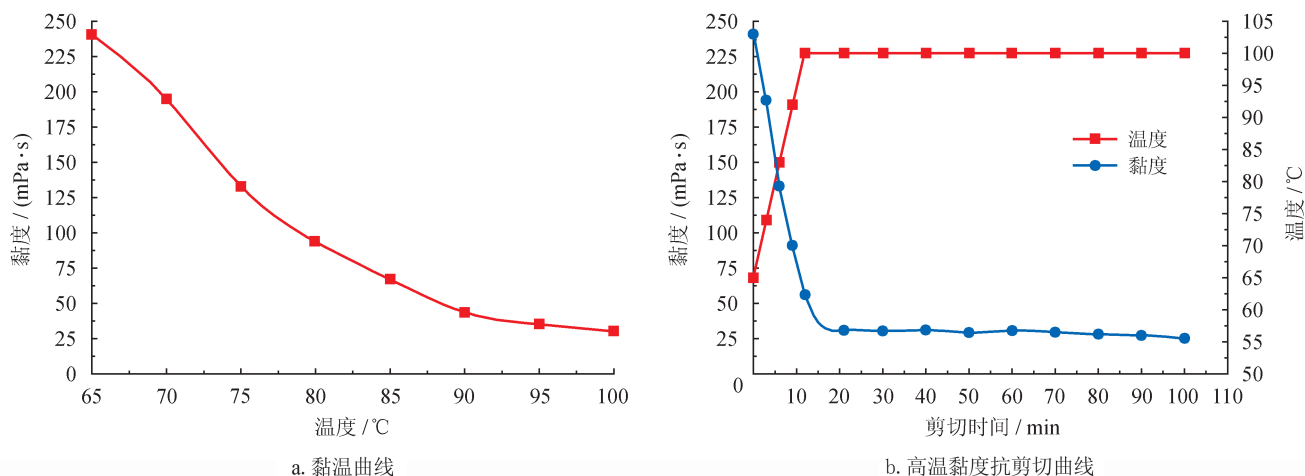


图6 DC16-4-16/ZnO 清洁压裂液耐温抗剪切性能图

2.6.2 携带支撑剂(砂)性能

压裂工程上一般将支撑剂单颗粒沉降速度分为3个区域,小于0.5 cm/min为近似完美的沉降速度,大于5 cm/min为不可接受的沉降速度,它们之间则为较好的沉降速度。从表5数据可以看出,温度越高,陶粒在DC16-4-16清洁压裂液中的沉降速度越快,95℃时其沉降速度最快,但仍具有较好的携带支撑剂(砂)性能。

表5 陶粒在DC16-4-16/ZnO清洁压裂液中沉降速度表

压裂液类型	实验温度/℃	沉降速度/(cm·min ⁻¹)
DC16-4-16/ZnO 清洁压裂液	65	0.30
	80	2.22
	95	3.72

2.6.3 自动破胶性能

表6是DC16-4-16/ZnO清洁压裂液在不同介质下的自动破胶效果,可以看出油介质破胶效果优于水介质,但2种介质都能在20 min内实现快速彻底破胶,使压裂返排液黏度低于5 mPa·s。

表6 DC16-4-16/ZnO 清洁压裂液自动破胶效果表

介质	不同破胶时间时清洁压裂液黏度/(mPa·s)			
	5 min	10 min	15 min	20 min
淡水	11.7	8.3	7.4	4.6
煤油	9.5	6.6	4.2	3.5

2.7 现场试验效果

该清洁压裂液体系在塔里木盆地致密砂岩气藏试验2口开发井。试验表明其配制工序简单,施工泵压较低,返排率高,压裂改造效果高于常规水基压裂液,目标井平均增产 $10.6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,增幅达30%。说明羧酸盐双子表面活性剂—纳米粒子清洁压裂液

对该区块具有较好的适用性,且增产效果明显。

3 结论

1) 用FT-IR和¹H-NMR谱图确认产物为所需合成结构,水溶性实验确立DC系列羧酸盐双子表面活性剂溶解温度为34~65℃。

2) 联结基碳数($s=2$)一定,疏水链($10 \leq m \leq 16$)越长,羧酸盐双子表面活性剂增稠能力越强,溶液黏度突变所需活性剂浓度越小,溶液黏度越大。疏水链碳数($m=16$)相同,联结基碳数($s=2, 3, 4$)增多,其增稠能力越强,耐温性越好。

3) 优选DC16-4-16为羧酸盐双子表面活性剂增稠清洁压裂液主剂,0.04%纳米ZnO可使3%DC16-4-16溶液高温(100℃)黏度由10 mPa·s上升至30 mPa·s。

4) 新型低伤害耐温清洁压裂液配方为:3%DC16-4-16+0.04%纳米ZnO。其具有良好的耐高温(100℃)黏度剪切稳定性、携支撑剂(砂)稳定性(小于5 cm/min)及快速自动破胶性(20 min, 小于5 mPa·s)。

参考文献

- [1] 冯虎,徐志强.塔里木油田克深区块致密砂岩气藏的储层改造技术[J].石油钻采工艺,2014,36(5):93-96.
Feng Hu, Xu Zhiqiang. Reservoir reconstruction technology for tight sandstone gas pool in Keshen Block of Tarim Oilfield[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2014, 36(5): 93-96.
- [2] 高波,康毅力,史斌,游利军,张晓磊,皇凡生.压裂液对煤岩气藏渗流性能的影响[J].天然气工业,2015,35(9):64-69.
Gao Bo, Kang Yili, Shi Bin, You Lijun, Zhang Xiaolei, Huang ansheng. Effect of fracturing fluids on the seepage properties of coalbed gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(9): 64-69.
- [3] 韩烈祥,朱丽华,孙海芳,谯抗逆.LPG无水压裂技术[J].天

- 然气工业, 2014, 34(6): 48-54.
- Han Liexiang, Zhu Lihua, Sun Haifang, Qiao Kangni. LPG waterless fracturing technology[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 48-54.
- [4] 胡良培, 黄伟, 丛玉凤, 张春雪, 刘芷君, 徐磊. 清洁压裂液的究现状及发展趋势 [J]. 当代化工, 2014, 43(8): 1507-1510.
- Hu Liangpei, Huang Wei, Cong Yufeng, Zhang Chunxue, Liu Zhijun, Xu Lei. Research status and development trend of clean fracturing fluid[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(8): 1507-1510.
- [5] 王均, 何兴贵, 张朝举, 龙学, 王萍. 清洁压裂液技术研究与应 用 [J]. 中外能源, 2009, 14(5): 51-56.
- Wang Jun, He Xingguo, Zhang Chaoju, Long Xue, Wang Ping. Clean fracturing fluid and their applications[J]. Sino-Global Energy, 2009, 14(5): 51-56.
- [6] 苑光宇, 侯吉瑞, 罗焕, 王少朋, 张建忠, 徐宏明. 清洁压裂液的研究与应用现状及未来发展趋势 [J]. 日用化学工业, 2012, 42(4): 288-292.
- Yuan Guangyu, Hou Jirui, Luo Huan, Wang Shaopeng, Zhang Jianzhong, Xu Hongming. Current situation and development trend with respect to research and application of clean fracturing fluid[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2012, 42(4): 288-292.
- [7] 陈馥, 刘彝, 王大勇. 阳离子表面活性剂基压裂液的地层伤害性研究 [J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(6): 62-65.
- Chen Fu, Liu Yi, Wang Dayong. Studies in formation damages caused by cationic surfactant base fracturing fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2007, 24(6): 62-65.
- [8] 严志虎, 戴彩丽, 赵明伟, 冯海顺, 高波, 李明. 清洁压裂液的研究与应用进展 [J]. 油田化学, 2015, 32(1): 141-150.
- Yan Zhihu, Dai Caili, Zhao Mingwei, Feng Haishun, Gao Bo, Li Ming. Progress in research and application of clean fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(1): 141-150.
- [9] Zhang Jin, Zhang Mei, Zhang Shicheng, Ba Baojun, Gao Zhen. Development and field pilot test of a novel viscoelastic anionic-surfactant (VAS) fracturing fluid[C]//SPE Western Regional Meeting, 26-30 May 2010, Anaheim, California, USA. DOI: <http://dx.doi.org/10.2118/133596-MS>.
- [10] 罗明良, 贾自龙, 刘佳林, 温庆志, 刘洪见, 孙厚台. 压裂酸化用黏弹性表面活性剂溶液研究进展 [J]. 应用化工, 2010, 39(6): 912-915.
- Luo Mingliang, Jia Zilong, Liu Jialin, Wen Qingzhi, Liu Hongjian, Sun Houtai. Research progress of viscoelastic surfactant solutions applied to hydraulic fracturing and matrix acidizing[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(6): 912-915.
- [11] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂的研究与发展方向 [J]. 精细与专用化学品, 2008, 16(2): 14-19.
- Zhao Jianxi. Significance of investigation of gemini surfactants and its development trends[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2008, 16(2): 14-19.
- [12] 雷小洋. 阴离子双子表面活性剂作为清洁压裂液的可行性研究 [D]. 荆州: 长江大学, 2014.
- Lei Xiaoyang. Feasibility studies of anionic gemini surfactant as clean fracturing fluid[D]. Jingzhou: Yangtze University, 2014.
- [13] 皮银银, 张磊, 刘忠运, 高大鹏, 唐善法. 硫酸酯盐双子表面活性剂溶液流变性能研究 [J]. 石油天然气学报, 2011, 33(6): 135-138.
- Pi Yinyin, Zhang Lei, Liu Zhongyun, Gao Dapeng, Tang Shanfa. Research on rheological properties of sulfuric acid ester salt gemini surfactant solution[J]. Journal of Oil & Gas Technology, 2011, 33(6): 135-138.
- [14] Tang Shanfa, Liu Zhongyun, Liu Shuang, Hu Xiaodong, Wu Ruidong. Research on rheological behavior of anion gemini surfactant solution[J]. Advanced Materials Research, 2010, 10(146/147): 536-541.
- [15] Du Xigang, Li Ling, Lu Yao, Yang Zhengyu. Unusual viscosity behavior of a kind of anionic gemini surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 308(1/3): 147-149.
- [16] Xie Danhua, Zhao Jianxi, Liu Lin, You Yi, Wei Xilian. A highly viscoelastic anionic wormlike micellar system[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(7): 1534-1540.
- [17] 罗明良, 贾自龙, 孙厚台, 温庆志. 纳米 TiO₂ 改性 MES 黏弹性胶束溶液的性能 [J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(3): 456-462.
- Luo Mingliang, Jia Zilong, Sun Houtai, Wen Qingzhi. Performance of nano-TiO₂ modified MES viscoelastic micelle solution[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2012, 28(3): 456-462.
- [18] 黄智, 李成海, 梁宇宁, 韩朔葵, 王连生. N, N'-二月桂酰基乙二胺二乙酸钠合成方法的改进 [J]. 精细化工, 2002, 19(1): 1-3.
- Huang Zhi, Li Chenghai, Liang Yuning, Han Shuokui, Wang Liansheng. Improvement on the synthetic method of N, N'-Dilauroyl-ethylenediamine-diacetic acid[J]. Fine Chemicals, 2002, 19(1): 1-3.
- [19] Masakatsu H, Kozo S. Kraft points of calcium and sodium dodecylpoly (oxyethylene) sulfates and their mixtures[J]. Journal of Physical Chemistry, 1973, 77(3): 378-381.
- [20] 韩丽娟, 陈洪, 罗平亚. 双子表面活性剂的黏度行为 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(7): 763-766.
- Han Lijuan, Chen Hong, Luo Pingya. The viscosity behavior of gemini surfactants[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(7): 763-766.
- [21] 褚奇. 新型双子 (Gemini) 表面活性剂的合成、性能测试及其在三次采油 (EOR) 中的应用研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- Zhu Qi. Study on synthesis, properties and applications in enhanced oil recovery (EOR) of novel Gemini surfactant[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2009.
- [22] 廖辉, 唐善法, 雷小洋, 王晓杰. 联结基团对双子表面活性剂性能的影响研究进展 [J]. 精细与专用化学用品, 2013, 21(8): 39-42.
- Liao Hui, Tang Shanfa, Lei Xiaoyang, Wang Xiaojie. Effect of spacer group on gemini surfactants properties[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2013, 21(8): 39-42.
- [23] Helgeson ME, Hodgdon TK, Kaler EW, Wagner NJ, Vethamuthu M, Ananthapadmanabhan KP. Formation and rheology of viscoelastic "double networks" in wormlike micelle-nanoparticle mixtures[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(11): 8049-8060.