

不同浓度、pH 值 SDBS 压裂液对页岩储层特性影响研究

彭灿威^{1,2}, 曹 函^{1,2}, 冯科玮³, 陈江湛^{1,2}, 孙平贺^{1,2}

(1. 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南长沙 410083; 2. 中南大学地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 3. 香港科技大学土木与环境工程系, 中国香港 999077)

摘要:在页岩储层压裂过程中,不同浓度、不同 pH 值的 SDBS 压裂液体系会直接影响页岩储层稳定性,进而影响造缝性能。通过实验分析了页岩储层在不同浓度、pH 值的 SDBS 压裂液作用下的膨胀抑制性、润湿反转性能。实验结果表明:0.02% SDBS 压裂液下页岩储层的膨胀变形最小,膨胀变形速率最慢,即膨胀抑制效果最好;0.03% SDBS 压裂液下页岩的润湿性改造最好,接触角为 30°。pH 值为 8 的 SDBS 压裂液对炭质页岩的膨胀变形和膨胀速率起到了最佳的抑制作用;pH 值为 9 的 SDBS 压裂液对炭质页岩的润湿反转起到了最好的效果,接触角为 31.6°。综合分析认为不同浓度、不同 pH 值的 SDBS 压裂液对页岩储层特性影响差异较大,说明在对页岩储层的开发利用中,调整 SDBS 浓度和 pH 值对提高页岩气开采效果是可行的。

关键词:页岩储层;压裂液;SDBS 浓度;pH 值;储层特性

中图分类号:TE357.1⁺2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-7428(2016)10-0188-05

Study on the Effect of Concentrations and pH Values of SDBS Fracturing Fluid on Shale Reservoir Characteristics/PENG Can-wei^{1,2}, CAO Han^{1,2}, FENG Ke-wei³, CHEN Jiang-zhan^{1,2}, SUN Ping-he^{1,2} (1. The Ministry of Education Key Laboratory of Non-ferrous Metal Ore Forecast, Changsha Hunan 410083, China; 2. School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha Hunan 410083, China; 3. Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China)

Abstract: SDBS fracturing fluid system of different concentrations and pH values will directly affect the stability of shale reservoirs, and then affect created fracture properties in Shale reservoir fracturing processing. Expansion deformation and wetting reverse of shale reservoir under the action of different concentrations and pH values of SDBS fracturing fluid were analyzed. The results showed that; Shale reservoir expansion deformation was minimized and swelling deformation rate was slowest in 0.02% SDBS fracturing fluid. The maximum contact angle of 30° was obtained in 0.03% SDBS fracturing fluid. Shale reservoir expansion deformation was minimized and swelling deformation rate was slowest in SDBS fracturing fluid with pH value of 8. The SDBS fracturing fluid with pH value of 9 and contact angle of 31.6° showed the best wetting reverse effect on carbonaceous shale. Comprehensive analysis showed that the influence of concentrations and pH values of SDBS fracturing fluid on shale reservoir characteristics has been quite different. That means that it is feasible to increase the rate of exploitation of shale gas by adjusting concentration and pH value of SDBS fracturing fluid.

Key words: shale reservoirs; fracturing fluid; concentration of SDBS; pH value; reservoir characteristics

在页岩气开发压裂过程中,针对页岩储层具有易膨胀、易水敏性伤害、应力敏感等特点^[1-2],常规压裂液处理难以达到其预期的工业效果。而表面活性剂压裂液反排迅速而彻底,携砂性能好,滤失控制性能好的特点,能够较好地应对页岩气储层的复杂特征。近年来国内外部分学者对表面活性压裂液进

行了大量研究,主要集中于压裂液性质以及储层水敏性伤害等,并以阳离子型压裂液居多,但阴离子型表面活性剂压裂液相比于常用的阳离子型表面活性剂压裂液更具有耐温性好、伤害低等优点,而针对阴离子型压裂液研究较少,其中 SDBS 阴离子型压裂液更少^[3-4]。目前国内外学者对压裂液与页岩储层

收稿日期:2016-07-15

基金项目:国家自然科学基金“含煤层气储层物性与压裂液微观特性动态耦合作用机理研究”(编号:41302124);湖南科技大学页岩气资源利用湖南省重点实验室开放基金资助项目(编号:E21425);中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(编号:2016ZZTS433)

作者简介:彭灿威,男,汉族,1992年生,硕士研究生,地质资源与地质工程专业,主要从事非常规能源钻探等方面的研究工作,湖南省长沙市岳麓区中南大学校本部地学楼,18807480451@163.com。

通讯作者:曹函,女,1982年生,副教授,博士,主要从事非常规能源勘探与开发相关科研与教学工作,湖南省长沙市岳麓区中南大学地学楼100, hancock@csu.edu.cn。

之间的耦合作用研究主要集中在:一是在水力压裂液侵入过程中,研究压裂液对页岩储层物理力学性质的影响^[5-6];二是探究压裂液对页岩储层的敏感性研究^[7-11]。而从化学微观机理的角度分析压裂液对储层作用的研究尚缺少。

本文以常德地区牛蹄塘组炭质页岩为研究对象,以 SDBS 阴离子型压裂液为压裂液体系。从化学微观角度研究不同浓度的 SDBS 压裂液和不同酸碱度的 SDBS 压裂液对页岩储层的膨胀抑制、润湿反转作用机理,探明压裂液体系对页岩储层特性的影响,为页岩气的开发和压裂液的配方提供一定的理论研究基础。

1 地质背景

湘西北位于扬子准地台东南缘上扬子台褶皱带与江南地轴结合部位的武陵褶皱束内,从震旦纪到古生代沉积了系列海相层系。其中常德页岩气研究区在大地构造位置上属湘鄂西冲断褶皱带和江南雪峰推覆隆起带的结合部。区内页岩主要发育于下寒武统牛蹄塘组、上奥陶统五峰组和下志留统龙马溪组三套岩层。

其中牛蹄塘组炭质页岩矿物成分(如图 1)主要以脆性矿物(石英、长石)为主,有利于页岩的后期压裂扩缝;此外含有大量的蒙脱石;大量的蒙脱石使页岩具有丰富的孔隙裂隙网络,较大页岩比表面积、较强的页岩吸附性能等特点,但也易引起水化分散、页岩膨胀、孔裂隙的封闭、岩块的脱落甚至坍塌等问题^[5-6];此外还含有大量的非晶质矿物和少量其他矿等。

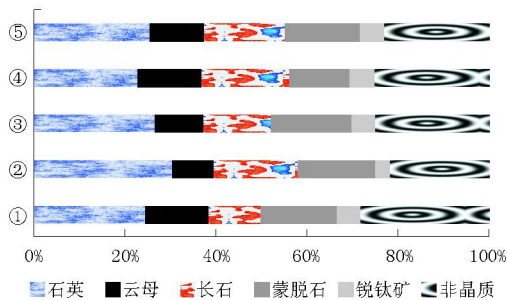


图 1 常德地区牛蹄塘组炭质页岩矿物成分含量

本文以常德地区下寒武统牛蹄塘组炭质页岩作为实验试样。经野外实地调查发现,常德市太阳山附近有大大牛蹄塘组炭质页岩出露(图 2)。现场采集了未见风化和氧化痕迹的牛蹄塘组炭质页岩。

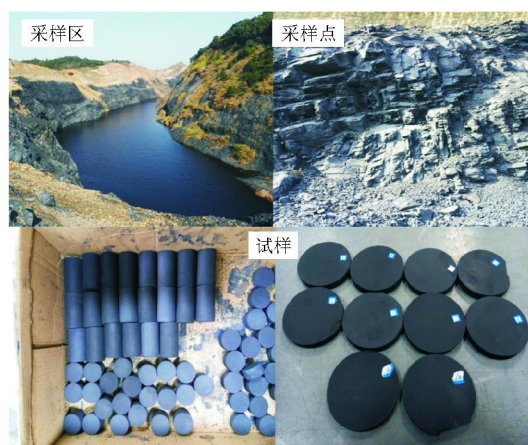


图 2 常德太阳山出露的炭质页岩和制作完成的炭质页岩试样

2 实验概况

2.1 材料和仪器

本实验配置压裂液所用材料试剂:表面活性剂 SDBS(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司), 0.08% 的腐植酸钾(中南化工厂), 0.4% 的 CMC(800~1200 ppm,上海山浦化工有限公司), 0.5% 的 Na_2CO_3 (分析纯 99.8%,天津光复科技发展有限公司), 盐酸 HCl(株洲市星空化玻有限责任公司), 氢氧化钠 NaOH(天津市大茂化学试剂厂)。实验仪器:CPZ-Ⅱ型双通道泥页岩膨胀仪;JCY 型接触角仪。

2.2 实验方案

本文主要是从 2 个不同角度去分析压裂液体系对炭质页岩的膨胀抑制、润湿性能的作用机理。一是通过改变压裂液体系中 SDBS 浓度,分析不同 SDBS 浓度的压裂液体系对炭质页岩的作用机理,并优化出对页岩储层影响的最佳 SDBS 浓度。二是在确定最优 SDBS 浓度后,通过改变 SDBS 压裂液体系的酸碱性,分析 pH 值对压裂液体系与炭质页岩储层耦合作用的影响机理,并通过对比炭质页岩储层在不同 pH 值压裂液作用下的变化情况,优化压裂液体系的配方。

(1) 由 0.08% 腐植酸钾 + 0.4% CMC + 0.5% Na_2CO_3 + 不同浓度(0.01%、0.02%、0.03%、0.04%、0.05%) SDBS 配置的压裂液溶液,与炭质页岩进行膨胀变形和润湿性测试实验,测得炭质页岩在不同浓度的 SDBS 压裂液溶液作用下的实验数据。

(2) 由 0.08% 腐植酸钾 + 0.4% CMC + 最优浓

度的 SDBS 配置的压裂液在不同 pH 值下(7、8、9、10、11),与炭质页岩进行膨胀变形和润湿性测试实验,测得炭质页岩在不同 pH 值的压裂液溶液作用下的实验数据。

3 结果及分析

3.1 不同浓度 SDBS 压裂液对页岩储层的特性影响

3.1.1 不同浓度的 SDBS 压裂液对页岩膨胀抑制性的影响

页岩储层中粘土矿物所占比例大,亲水性强,容易发生水化反应,引起页岩膨胀变形、岩块脱落甚至坍塌等^[12-13]。在本次膨胀实验中,配置不同浓度的 SDBS 压裂液,分析其对炭质页岩抑制效果和作用机理。

在 SDBS 压裂液浸泡下,压裂液不同程度地抑制了页岩的膨胀量(如图 3 所示)。抑制效果最理想的为 0.02% SDBS,炭质页岩的膨胀量最小,为 0.115 mm。从膨胀量来看,SDBS 压裂液对炭质页岩的膨胀变形起到了一定的抑制作用,主要的原因是:(1)蒙脱石端面带正电的,被 SDBS 所吸附,在其表面形成了碳氢链层,阻碍了水分子的浸入;(2)页岩所含的粘土矿物中的蒙脱石晶层内的高价阳离子被压裂液中的低价离子所取代,距层间阳离子远,吸引力弱,尤其是对水分子更弱,减弱晶层间扩张。因此炭质页岩与 SDBS 压裂液接触削弱了粘土矿物蒙脱石对水分子的吸附,因而抑制了页岩的膨胀变形。

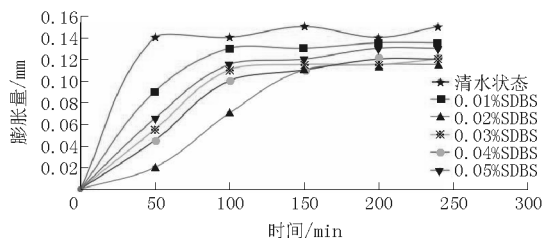


图 3 不同浓度 SDBS 压裂液下炭质页岩的膨胀量

膨胀速率曲线可分为 2 个区段(如图 4):0~50 min 页岩的膨胀速率快速增大,在 50 min 附近达到最大值。这是因为蒙脱石晶体含有的 OH^- 在碱性介质中 H^+ 会解离,使得其可以吸附阴离子,同时表面活性剂的碳氢键与蒙脱石层间非极性质点因范德华力而吸附,此时蒙脱石层间的负电荷密度由于吸附了负离子而增加,这样层间的斥力也相应增加,从而快速的扩大了层间距,所以就使得页岩储层在初始 50min 快速膨胀;随着时间推移膨胀速率不断减

小,最终趋于同一个值。清水下炭质页岩的膨胀速率上升最快,最大值 0.0028 mm/min。SDBS 压裂液浸泡下炭质页岩膨胀速率较清水下上升慢。而在不同浓度 SDBS 压裂液作用下,0.01% SDBS 膨胀速率最大;0.02% SDBS 的膨胀速率最小;0.03%~0.05% SDBS 介于两者之间。在 0.02% SDBS 下对炭质页岩膨胀抑制效果是最好的。这是由于在 SDBS 压裂液中,表面活性剂降低表面张力的能力是随着浓度的增加而增强,当表面活性剂达到 CMC 浓度时,此时降低表面张力的能力最强。

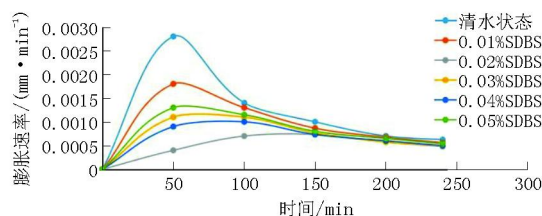


图 4 不同浓度 SDBS 压裂液下炭质页岩的膨胀速率

3.1.2 不同浓度 SDBS 压裂液对页岩润湿性的影响

页岩的润湿性能是一个能反映页岩储层性质的重要参数,探讨炭质页岩与不同浓度 SDBS 压裂液接触后,其润湿性能的变化情况,反映不同浓度 SDBS 压裂液其对岩样润湿性改造情况。试验结果显示,炭质页岩在清水状况下的接触角平均为 3.82° 。而页岩在不同 SDBS 浓度下的接触角,可看出在压裂液浸泡后,页岩的润湿性发生了不同程度的改变(如图 5 所示)。这是因为 SDBS 与岩样表层的极性物质因范德华力作用在表层形成混合吸附层,疏水基朝向外侧,即降低页岩储层的界面张力,减弱表面对水分子的吸附能力,从而改变了其润湿性能。

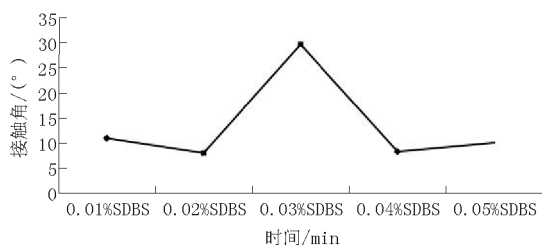


图 5 不同浓度 SDBS 压裂液下炭质页岩的接触角

接触角随着 SDBS 浓度逐渐增大,先变大后变小。其中接触角变化最大是在 0.03% SDBS 压裂液浸泡下的,最大值 30° 。0.03% SDBS 在离子压差作用下页岩表层的极性物质能迅速的与表面活性剂 SDBS 相结合,在页岩表面形成吸附层,疏水基朝向

外侧,降低表面的界面张力。改变页岩润湿性的能力是由 SDBS 表面活性剂的吸附能力和降低界面张力的能力共同决定的,所以在 0.03% SDBS 浓度下对页岩的润湿性改造最好。

0.03% SDBS 浓度压裂液下页岩接触角动态变化如图 6 所示,从左到右为每隔 1.2 s 的图像。由图中可看出水滴从刚接触界面到水滴快速被吸附形成一个 44° 的接触角;然后随着时间的增长,水滴不断浸入页岩内部,最后在 30° 保持相对稳定的这样一个动态过程。

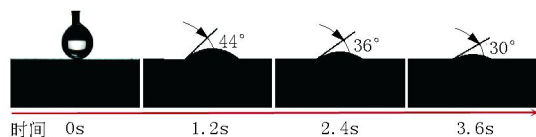


图 6 0.03% SDBS 压裂液下页岩接触角动态变化图像

综合不同浓度 SDBS 压裂液与页岩储层在膨胀抑制性和润湿性两方面的实验数据,综合确定 0.02% ~ 0.03% SDBS 浓度为最优浓度区间。在进行不同 pH 值压裂液对页岩储层的实验中,选取 0.03% SDBS 浓度。

3.2 不同 pH 值的 SDBS 压裂液对页岩储层的影响

3.2.1 不同 pH 值的 SDBS 压裂液对页岩储层的膨胀抑制性的影响

研究不同 pH 值 SDBS 压裂液体系对炭质页岩的膨胀抑制效果和作用机理^[14-15]。分别配置不同 pH 值(7、8、9、10、11)的 0.03% SDBS 压裂液体系,测定炭质页岩在不同 pH 值 SDBS 压裂液体系浸泡中的水化膨胀量。所得结果如图 7 所示。

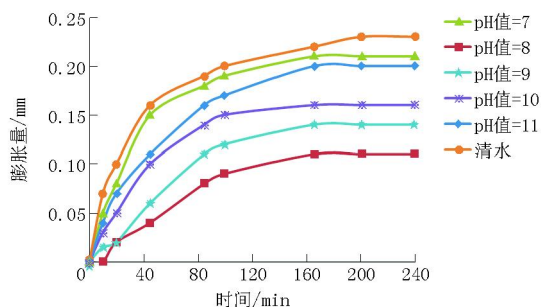


图 7 不同 pH 值的 SDBS 压裂液的炭质页岩膨胀抑制性

炭质页岩在清水压裂作用下的膨胀量最大。当炭质页岩浸润在不同 pH 值的 SDBS 压裂液体系中时,压裂液对炭质页岩的水化膨胀量有不同程度的抑制效果。当压裂液的 pH 值为 8 时,SDBS 压裂液体系对炭质页岩的膨胀抑制性最佳,炭质页岩水化

膨胀量达到最小值。此时在炭质页岩与 SDBS 压裂液体系的接触面上,SDBS 吸附在炭质页岩表面形成了碳氢链层,降低炭质页岩表面的亲水性,阻碍了游离的水分子的侵入,抑制了炭质页岩的水化膨胀;另外,页岩储层中蒙脱石矿物晶格边缘裸露的 Fe - OH、Al - OH 等羟基离解而产生负电荷, - OH 基团与蒙脱石晶体发生作用,引起 Si - OH 键断裂重新形成更稳定的结晶形式,维持储层结构稳定,抑制其水化膨胀,所以页岩储层的膨胀量在弱碱条件下随着体系 pH 值的不断增大而减小。但随着 SDBS 压裂液体系的 pH 值进一步增大,此时炭质页岩的膨胀量开始逐渐增大。

在不同 pH 值压裂液体系的浸润下,页岩储层的水化膨胀速率不同。从图 8 可以看出,炭质页岩储层在压裂液体系浸入后膨胀速率迅速增大,在 20 min 时,页岩的膨胀速率达到最大值;随后页岩的膨胀速率逐渐下降,在 160 min 时,页岩的膨胀速率趋于 0。炭质页岩在清水作用下的水化膨胀速率最快,最大速率达到 0.007 mm/min。在 SDBS 压裂液体系浸润作用下,炭质页岩的膨胀速率的上升速度相对较慢,最大膨胀速率也较小。随着压裂液体系 pH 值的增大,炭质页岩的最大膨胀速率先减小后增大,在 SDBS 压裂液体系 pH 值为 8 时,炭质页岩的最大水化膨胀速率达到最小值,这也证明了 pH 值为 8 的 SDBS 压裂液体系对炭质页岩储层的膨胀抑制效果最好。

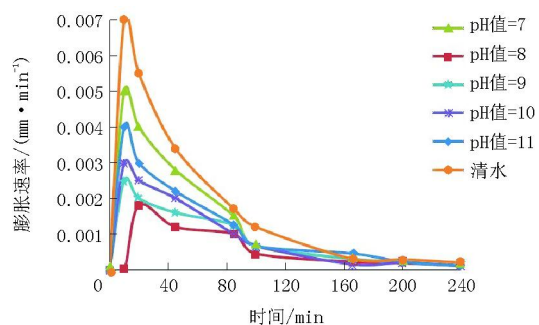


图 8 不同 pH 值的 SDBS 压裂液作用下炭质页岩膨胀速率

3.2.2 不同 pH 值的 SDBS 压裂液对页岩储层的润湿性的影响

采用不同 pH 值 0.03% SDBS 压裂液体系浸润炭质页岩储层岩样,研究其对页岩储层表面润湿性的影响。通过测定基质表面的接触角来反应储层基质表面的润湿反转程度,从而分析压裂液体系对页岩储层表面润湿性的影响效果。试验结果如图 9 所示。

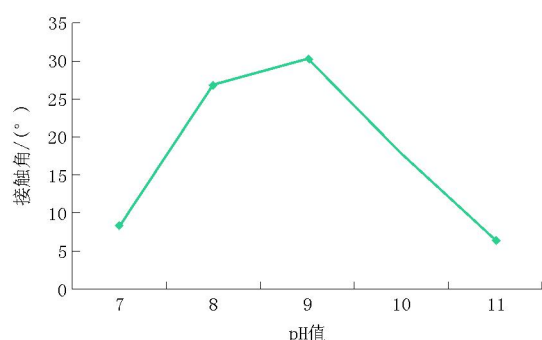


图9 不同pH值的SDBS压裂液下炭质页岩的接触角

当采用不同pH值的SDBS压裂液体系浸润炭质页岩岩样时,页岩储层表面的接触角都有不同程度的增大,改变了储层基质表面的润湿性。随着SDBS压裂液体系的pH值的增大,炭质页岩表面的接触角迅速增大,在pH值为9时达到最大值,为 31.6° 。这是由于炭质页岩储层中蒙脱石晶格边缘断键处产生的 OH^- 增强了基质表面吸附离子的能力,游离的低价金属离子(如 Cu^{2+} , Mg^{2+} 等)被束缚在页岩储层表面,抑制了双电子层的有序排列,导致页岩储层表面亲水性减弱,储层表面的接触角增大。随着体系pH值的进一步增大,页岩储层的接触角逐渐减小。在SDBS压裂液体系的pH值为11时,此时页岩的接触角大小接近于页岩储层的天然接触角。此时炭质页岩储层中 OH^- 浓度增大,储层表面的活性 H^+ 将会被解离出来,导致储层表面电荷负电量增加,有利于维持基质表面水膜的稳定性;且随着体系pH值的增大,基质表面的石英、长石等矿物的电动电位发生改变,使得页岩储层表面电动电位负值逐渐增大,亲水性增强。

4 结论

通过对常德地区炭质页岩分别与不同浓度的SDBS压裂液体系和不同pH值的压裂液体系相互作用,分析页岩储层的膨胀抑制性、润湿性,探讨了页岩储层对不同浓度SDBS压裂液和不同pH值压裂液的响应情况。得出如下结论。

(1)0.02% SDBS压裂液对炭质页岩的膨胀变形和膨胀速率起到了最佳的抑制作用,膨胀变形量为 0.115 mm ;0.03% SDBS压裂液对炭质页岩的润湿反转起到了最好的效果,接触角为 30° 。综合SDBS压裂液对页岩储层的膨胀抑制性和润湿性的改造效果,即得0.02%~0.03% SDBS浓度是最优浓

度区间。

(2)pH值为8的0.03% SDBS压裂液对炭质页岩的膨胀变形和膨胀速率起到了最佳的抑制作用;pH值为9的0.03% SDBS压裂液对炭质页岩的润湿反转起到了最好的效果,接触角为 31.6° 。综合SDBS压裂液对页岩储层的膨胀抑制性和润湿性的改造效果,即得pH值8~9为SDBS压裂液最优酸碱区间。

(3)SDBS压裂液与页岩储层在作用过程中,通过改变SDBS浓度和体系pH值探讨出对页岩储层影响和改造最优的变化区间,为后续页岩压裂液的研究开发提供了参考和借鉴。

参考文献:

- [1] 何伟,张金川,李莉,等.湘西北常页1井下寒武统牛蹄塘组页岩气储层特征[J].中国煤炭地质,2015,27(1):31-39.
- [2] 周庆华,宋宁,王成章,等.湖南常德地区牛蹄塘组页岩特征及含气性[J].天然气地球科学,2015,26(2):301-311.
- [3] 陈海群,李英勇,朱俊武,等.十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J].无机化学学报,2004,20(3):252-255.
- [4] 罗明良,贾自龙,刘佳林,等.压裂酸化用粘弹性表面活性剂溶液研究进展[J].应用化工,2010,39(6):912-915.
- [5] 张琳婷,郭建华,焦鹏,等.湘西北地区牛蹄塘组页岩气有利地质条件及成藏区带优选[J].中南大学学报(自然科学版),2015,46(5):1715-1722.
- [6] 张琳婷,郭建华,焦鹏,等.湘西北下寒武统牛蹄塘组页岩气藏形成条件与资源潜力[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(4):1163-1173.
- [7] 李曙光,郭大立,赵金洲,等.表面活性剂压裂液机理与携砂性能研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2011,33(3):133-136.
- [8] 游利军,王巧智,康毅力,等.压裂液浸润对页岩储层应力敏感性的影响[J].油气地质与采收率,2014,21(06):102-104.
- [9] 刘彦学,王宝峰,刘建坤,压裂液对低渗砂岩气藏的水敏性伤害实验研究[J].石油钻探技术,2013,41(01):70-75.
- [10] 朱国涛.泥页岩井壁稳定性力学与化学耦合模型研究[D].陕西西安:西安石油大学,2009.
- [11] 邓朝霞.蒙脱土有机改性的研究进展[J].广东第二师范学院学报,2012,32(5):57-62.
- [12] 李献民,王永和,肖宏彬,等.膨胀粘土增长曲线的运动学分析[J].煤炭学报,2003,28(2):157-161.
- [13] 吴涛,孙德军,栾玉霞,等.PEG-SDBS及其复配体系对蒙脱土水化膨胀的抑制作用[J].山东大学学报(理学版),2003,38(2):82-85.
- [14] 陈馥,林科君,王光平,等.不同pH值下改性瓜胶压裂液的微观伤害机理[J].钻井液与完井液,2010,27(2):57-59.
- [15] 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,2010,39(5):427-430.