

文章编号:1000-4092(2022)02-252-06

植物胶压裂液循环利用的制约因素分析*

梁利¹,张金晶²,刘倩^{3,4},刘玉婷¹,姜伟¹

(1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100010;2. 中国石油物资有限公司,北京 100120;3. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院,陕西西安 710018;4. 中国石油低渗透油气田勘探开发工程实验室,陕西西安 710018)

摘要:为实现压裂液的循环利用,节约水资源,减少环境污染,研究了植物胶压裂液返排液中残余交联剂硼和稠化剂对循环利用的影响。以均相状态为评价标准,采用拉曼光谱测定不同多羟基化合物与硼交联剂的结合形态,对体系中残余交联剂硼的最小无作用量进行研究;测定了破胶过程中稠化剂的相对分子质量、总糖含量和pH值的变化。结果表明,破胶液内部残留的交联剂和稠化剂均为制约返排液循环利用的制约因子。硼砂-甘露醇络合性能稳定,甘露醇可作为高效掩蔽剂,交联剂硼的最小无作用量为5 mg/L;过硫酸盐破胶时可以将稠化剂胍胶大分子部分降解,随破胶时间延长,小分子比例增加,体系中总糖含量下降。溶剂总糖含量低于1800 mg/L时所配制的压裂液可以满足循环利用要求,但残渣伤害风险增加。

关键词:植物胶压裂液;循环利用;制约因子;返排液;破胶

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.011

中图分类号:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

以植物胶为增稠剂、硼砂为交联剂形成的压裂液体系在石油开采中广泛使用^[1-3]。水力压裂过程需要消耗大量的水,同时会产生大量的返排废液。我国早期处置压裂返排液的方法是:将其经过简单除油处理后,在边远地区挖坑集中储存,自然降解。随着环境保护意识的增强及淡水资源的短缺,对压裂返排液的最终处置提出了新的要求。循环利用压裂返排液是经济可行的办法之一,既可节约水资源,也可减轻环境压力。广大石油技术人员对此作了大量研究,但仅停留在简单应用层面上,例如加掩蔽剂络合交联剂、研究钙镁等高价离子对配液的影响,增加清水稀释利用等^[4-8]。对于残余稠化剂,采用深度氧化方法处理比较理想^[9-10],但处理成

本高,对于分散施工的压裂液难以操作。也有人在研究返排液组成的基础上研发了用于破胶的氧化剂^[11-12],但效果一般。为了从根本上探究压裂返排液循环利用的影响因素,文中对压裂液中的关键组分交联剂和稠化剂进行了微观研究,定量确定了两者的对返排液循环利用的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

硼砂,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;过硫酸铵、氢氧化钠、乙二醇、甘油,分析纯,天津博迪化工股份有限公司;甘露醇、甘露糖,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;羟丙基胍胶(以下简称胍胶),工业级,昆山京昆油田化学科技有限公司。

TG16G型高速离心机,湖南凯达科学仪器有限公司

* 收稿日期:2021-06-11;修回日期:2021-12-09。

基金项目:中国石油集团重大专项“储层改造关键技术及装备研究”(项目编号 2021DJ45)。

作者简介:梁利(1970—),女,高级工程师,中国石油勘探开发研究院油气田开发专业硕士(2005),研究方向为油田化学剂研发、评价与应用,通讯地址:100010 北京市海淀区学院路20号勘探开发研究院压裂酸化技术中心,电话:010-83596441, E-mail: ll69@petrochina.com.cn。

公司;NDJ-5S 型数字式黏度计,上海精密科学仪器有限公司;Waters1515 型凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司;Kaiser-RamanRxn2TM 型原位拉曼光谱仪,美国凯撒光学系统公司;RW52-32-52 型粒度仪,美国 Brookhaven 仪器公司。

1.2 实验方法

(1) 基液破胶液的制备

用清水配制质量分数为 0.3% 的胍胶溶液,在室温下搅拌 10 min,再静置 4 h 使胍胶分子完全溶胀,加入质量分数为 0.06% 的过硫酸铵,在 80 °C 下降解 6 h 破胶,并在 3000 r/min 转速下离心 10 min,取上层清液为基液破胶液备用。

(2) 拉曼光谱表征

分别用清水配制质量分数为 1% 的甘露醇、甘露糖、甘油、半乳糖和破胶液冷冻干燥粉末等多羟基化合物的水溶液,取一定量上述液体,按多羟基化合物、硼酸根物质的量比 2:1 加入硼含量为 524.76 mg/L 的硼砂溶液,混合均匀后,取适量液体测定拉曼光谱,激光波长为 532 nm,扫描范围:波数 300~1500 cm^{-1} 。

(3) 模拟返排液制备

用清水配制质量分数为 0.3% 的胍胶溶液,在室温下搅拌 10 min,再静置 4 h 待用。加入质量分数 0.1% 的硼砂和 0.06% 的过硫酸铵破胶,搅拌交联后在 80 °C 下降解 24 h,并在 3000 r/min 转速下离心 10 min,取上层清液为模拟返排液。

(4) 黏度测定

采用 NDJ-5S 数字式黏度计,在 25 °C、转速 30 r/min(3 号转子)下测定不同浓度溶液的黏度。文中不做特殊说明,使用浓度均为质量浓度。

(5) 硼含量测定

参照农业行业标准 NY/T 974—2010,采用甲亚胺-H 酸分光光度法测定溶液内的硼含量^[13],测定波长为 420 nm。

(6) 糖含量测定

采用苯酚-硫酸法^[14]测定溶液内部多糖含量,测定波长为 490 nm。

(7) 相对分子量测定

采用凝胶渗透色谱测定破胶液溶液中聚合物的相对分子量分布^[15]。

2 结果与讨论

2.1 残余交联剂的影响

2.1.1 最小无作用量

返排液中的胍胶寡糖单元结构的稠化性能与胍胶相当,采用返排液配制压裂液过程中,由于残余交联剂的存在,使得胍胶会出现过早交联,影响其溶解性能,继而影响返排液的循环利用。

分别用蒸馏水及 1.2.1 节所配制的基液破胶液(模拟返排液中残余稠化剂)为溶剂配制质量分数为 0.3% 的胍胶溶液,考察不同硼交联剂加量下胍胶溶液的溶胀性能,结果见表 1。由表 1 可知,当硼含量超过 5 mg/L 时,由两种溶剂配制胍胶溶液的黏度均随交联剂浓度的增大而增加,这是由于硼交联剂与胍胶发生了交联反应所致。在低硼浓度下,由于交联程度低,对胍胶的溶胀影响不明显,体系表现为均相溶液状态;硼浓度超过 6 mg/L 后,清水配制的溶液出现溶解不完全的絮状物。胍胶在水中一般需要 4 h 才能完全溶胀溶解^[8],采用清水作为溶剂,体系中的交联剂能够在胍胶半溶胀情况下与之提前发生交联,从而形成网状结构限制了胍胶的进一步溶胀,在溶液中表现为絮状不溶物。而选用基液破胶液作为溶剂时,破胶液中的残余寡糖可以与硼交联剂发生交联反应,溶液中存在残余寡糖与胍胶竞争交联的现象,起到掩蔽作用,故当硼含量超过一定浓度后才出现与清水相似的絮状物。因此,确定出返排液配制胍胶溶液时残余交联剂量需小于 5 mg/L,该剂量为不影响体系交联的安全值。残余交联剂含量是影响压裂液返排液循环利用的重要制约因子之一。

表 1 溶液中硼含量对胍胶溶胀性能的影响

溶剂	不同硼含量(mg/L)下胍胶溶液的黏度/(mPa·s)					
	3	4	5	6	7	8
清水	28①	28①	32①	35②	42③	45③
基液破胶液	31①	31①	38①	42①	54①	56②

注:①—均相溶液;②—轻微絮状物;③—较多絮状物。

2.1.2 掩蔽剂的选择

由表 1 可以看出,返排液中残余的稠化剂与交联剂的络合物对再配制压裂液胍胶溶胀性能有影响,如果直接用于配液,必须添加与硼络合能力更

强的络合剂对硼离子进行掩蔽,来确保胍胶溶胀不受影响。选用络合剂甘露醇、甘油、甘露糖和乙二醇作为待选掩蔽剂,与硼砂交联后,采用拉曼光谱测定不同交联体系中交联剂硼的存在形态。除硼砂-甘露醇和硼砂-甘露糖外,其他组分-硼砂拉曼图谱基本一致,在此忽略。硼砂-甘露醇、硼砂-甘露糖、硼砂的拉曼光谱见图1。由图1可知,硼砂的拉曼光谱有3个峰,分别是 498 cm^{-1} 处的B—O的面内弯曲振动吸收峰, 880 cm^{-1} 处的B—O的对称伸缩振动吸收峰, 1100 cm^{-1} 处宽而弱的B—O的反称伸缩振动吸收峰。甘露醇与硼砂络合后,在 885 cm^{-1} 处的峰裂分为2个峰;在 496 cm^{-1} 处的峰裂分为3个峰; 1100 cm^{-1} 处峰裂分为2个峰,增加了 649 cm^{-1} 处的B—O面外弯曲振动吸收峰。硼砂与甘露糖络合后, 880 cm^{-1} 处的B—O对称伸缩振动吸收峰的强度减弱,对称伸缩振动吸收峰向短波移动到 994 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 附近的吸收也向短波移动,能量变高。由于甘露糖分子大,络合可能发生在相邻链之间,使得B—O链伸长,伸缩振动所需能量增加,向短波移动,弯曲振动容易,向长波移动到 430 cm^{-1} 。综合考虑,络合剂甘露醇与硼砂络合的稳定性最好,可作为高效掩蔽剂使用。

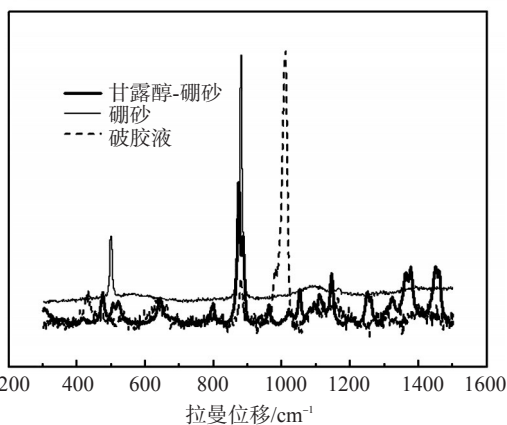


图1 甘露醇、甘露糖与硼交联的拉曼光谱图

2.2 残余稠化剂的影响

2.2.1 短链稠化剂对循环利用的影响

设计3种溶剂,1#溶剂为清水,2#溶剂为含硼量为 10 mg/L 的水溶液,3#溶剂为用清水稀释到硼含量 10 mg/L 模拟返排液(按照1.2.1制备),2#和3#溶剂中均添加甘露醇作为掩蔽剂。甘露醇与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 可实现1:1和2:1络合^[8],实验设计甘露醇与硼的物

质的量比为2:1,确保溶液内部的硼离子被完全掩蔽。最后用上述溶剂重新配制质量分数为0.3%的胍胶溶液,硼砂为交联剂,交联比(质量比)100:0.1,测定交联后体系的黏度及流变性,结果如图2所示。

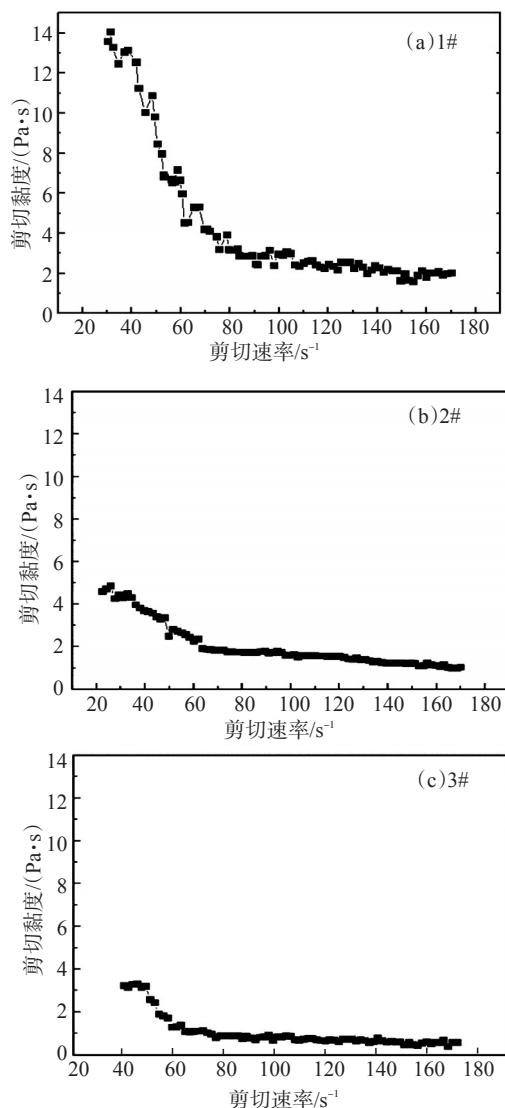


图2 溶剂体系对压裂液流变性的影响

从图2看出,不同溶剂配制的压裂液耐剪切性质差异较大,随着剪切速率增加,差异更加显著。在剪切速率为 70 s^{-1} 时,用清水配制的压裂液黏度达到 $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$,用含硼水配制的压裂液为 $2100\text{ mPa}\cdot\text{s}$,用模拟返排液配制的压裂液耐剪切性能最低,黏度约为 $870\text{ mPa}\cdot\text{s}$,剪切速率为 170 s^{-1} 时,3#溶液的黏度只有1#溶液的一半。

按照理论计算,胍胶分子由2个甘露糖和1个半乳糖组成为1个络合单元,1个硼需要1个络合单元来实现完全交联。络合单元与硼的摩尔比为1:1

时,0.3%的 100 g 胍胶水溶液需要 0.05 g 的硼砂交联剂,配制溶液时交联剂加量已经超过 1 倍。2#溶液中过量的掩蔽剂甘露醇会与交联剂硼发生络合,除 2:1 络合外,部分形成 1:1 络合,与溶液内部的胍胶存在竞争作用,剪切作用下 $B(OH)_4^-$ 的补充程度降低,使溶液内部的胍胶不能实现有效交联,导致溶液耐剪切性下降。3#溶液中不仅存在 2#溶液中的甘露醇竞争络合,返排液中的残余胍胶也存在交联剂竞争作用,使得长链胍胶交联不足,黏度不够,耐剪切性更差。

返排液循环利用时,受内部残留交联剂影响较大,对硼离子进行掩蔽后,对比图 2 中溶液的耐剪切效果,发现 3#溶液内部残余短链稠化剂也是影响循环利用的重要因素,会使压裂液流变性能变差,体系更不耐剪切。

2.2.2 破胶过程稠化剂相对分子质量的变化

压裂液加入破胶剂破胶后,破胶液的黏度降到 5 mPa·s 以下。影响返排液黏度变化的因素包括分子链的降解程度。分子链降解后,生成低分子和小分子寡糖,交联性能变差,两者都会降低液体黏度。用清水配制质量分数 0.3% 的胍胶基液,以硼砂为交联剂,交联比 100:0.1 下配制压裂液,添加 0.06% 的过硫酸铵破胶,80 °C 下破胶时间对压裂液稠化剂的相对分子质量及其分布的影响见表 2,对稠化剂粒度分布的影响见图 3。破胶 4 h 后,稠化剂相对分子质量为 1.2×10^5 的分子占比为 92.8%,小分子占比很小;破胶 24 h 后,稠化剂相对分子质量为 1.6×10^5 的分子占比为 49.5%,相对分子质量为 225、187 的占比分别为 33%、17.5%。随破胶时间延长,稠化剂小分子占比增大,破胶效果越好。图 3 得出了一致的结果,破胶时间越长,溶液中小粒径分子越多。

表 2 破胶液中稠化剂的相对分子质量及其分布

破胶时间/h	保留时间/min	数均相对分子质量	占比/%
4	10.5	1.2×10^5	92.8
	14.6	214	1.6
	17.9	158	5.6
24	11.3	1.6×10^5	49.5
	14.5	225	33.0
	16.3	187	17.5

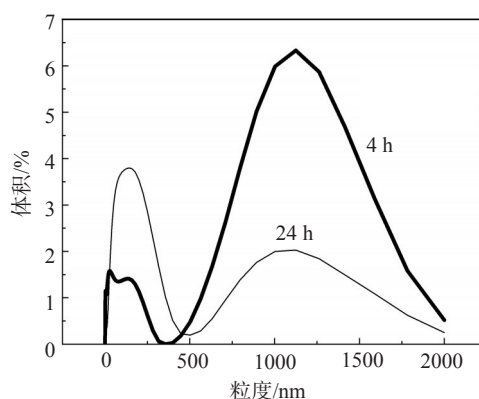


图 3 破胶时间对稠化剂粒度的影响

2.2.3 破胶过程压裂液总糖含量的变化

稠化剂胍胶的主要成分为甘露糖和半乳糖,可以考虑利用总糖含量变化来判断稠化剂的降解程度,该方法能够考虑到具有不同相对分子质量的所有残余稠化剂。采用 2.2.2 节的压裂液及破胶配方,考察破胶时间(破胶剂加量 0.08%)及破胶剂加量(破胶时间 24 h)对总糖含量的影响,结果如图 4 和图 5 所示。

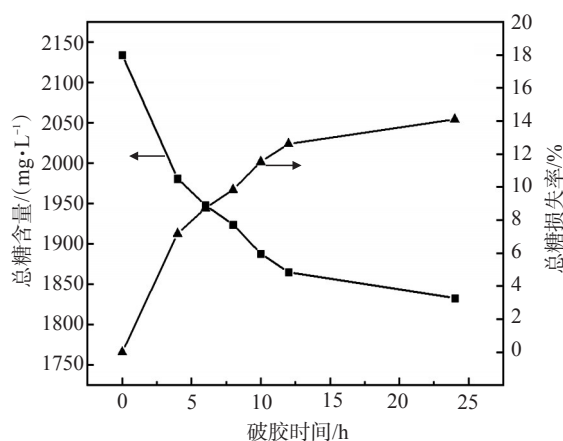


图 4 总糖含量随破胶时间的变化

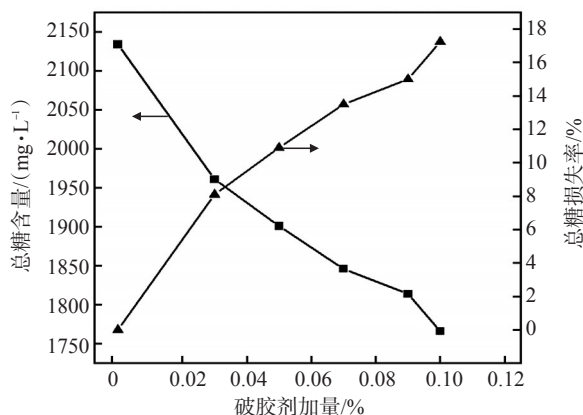


图 5 总糖含量随破胶剂加量的变化

破胶剂加量为0.08%时,破胶24 h时,体系中的总糖含量由初始的2134 mg/L减至1833 mg/L,损失率为14.1%。固定破胶时间为24 h,随破胶剂加量的增加,总糖含量降低,当破胶剂加量增至0.10%时总糖损失率增至17.24%。在实际应用中,大量添加破胶剂会加快破胶速率,对携砂不利,不能用增加破胶剂用量的方法来降解稠化剂,使返排液得以循环利用。破胶过程即胍胶大分子降解为小分子的过程,综合破胶液稠化剂相对分子质量的变化,体系中发生破胶反应时有小分子有机物产生。

2.3 压裂液pH的影响

pH会影响压裂液黏度,pH值越小,聚合物的交联性能越差,溶液黏度越小。按照2.2.1中的配方制备压裂液,并添加过硫酸铵破胶,破胶过程中体系pH值的变化见表3。从表3可以看出,所配制压裂液的pH值为8.15,随破胶时间的延长,破胶液的pH值降低。破胶6 h后的破胶液pH值为7.56,以过硫酸铵水溶液为空白对照,pH值为7.78(相同硼砂及过硫酸铵浓度,加热6 h测定),扣除空白后,破胶液的pH值在6 h后降低了0.22。破胶产物使体系pH值有所下降,对破胶有利,但贡献不大。在80 °C下,过硫酸铵的半衰期约为2 h,从过硫酸铵分解机理分析,破胶6 h后pH值的下降应该是体系发生氧化降解生成酸所致,而且随着时间的延长pH值下降缓慢,符合糖热分解的机理,对体系影响不大。综上,pH不是压裂返排液循环利用的制约因子。

表3 破胶过程中破胶液pH值的变化

破胶时间/h	0	4	6	8	10	12	24
pH值	8.15	7.81	7.56	7.43	7.39	7.22	7.08

2.4 破胶液循环利用的制约因子

采用不同阶段的破胶液配制胍胶冻胶压裂液,考察循环利用的制约因子。4#压裂液以清水为溶剂配制;5#压裂液以4#压裂液的破胶液离心后取上清液为溶剂配制;6#压裂液以5#压裂液的破胶液离心后取上清液加20%的清水为溶剂配制;7#压裂液以4#压裂液的破胶液离心后取上层清液加40%清水为溶剂,8#压裂液以7#压裂液的破胶液离心后取上层清液加40%清水为溶剂,循环利用的破胶液均按照甘露醇与硼物质的量比为2:1添加掩蔽剂,并

添加0.3%过硫酸铵在80 °C下破胶6 h,测定冻胶黏度、破胶液稠化剂的相对分子质量、总糖含量及黏度,结果如表4所示。

表4 破胶液循环利用压裂液的性能

压裂液	溶剂总糖含量/(mg·L ⁻¹)	交联黏度/(mPa·s)	稠化剂平均相对分子质量/10 ⁵	破胶液总糖含量/(mg·L ⁻¹)	破胶液黏度/(mPa·s)
4#	0	3016	1.2	2134	2.30
5#	2134	3215	2.1	3810	6.02
6#	3048	3748	351.1	4864	38.47
7#	1280	3012	1.2	3016	3.20
8#	1809	3108	1.2	3700	4.80

4#压裂液是正常的破胶液,交联黏度和破胶液黏度作为合格的标准。破胶后总糖含量2134 mg/L,扣除已降解的和形成的絮状物,破胶液黏度在合理范围内。而5#压裂液中由于含有大量的残余稠化剂,相同破胶剂用量下破胶不完全,破胶液黏度增大,产生的絮状沉淀增加,稠化剂平均相对分子质量比正常胍胶大,但总糖含量却没有大幅增加;6#压裂液存在和5#压裂液同样的原因,破胶效果更差,大量交联态稠化剂存在于溶液中,使得稠化剂相对分子质量急剧增大;配制7#压裂液所用溶剂的总糖含量为1280 mg/L,从数据上看是合格的,但破胶液中的絮状残渣比清水配制的多,应该是破胶不彻底所致;配制8#压裂液所用溶剂的初始总糖含量为1809 mg/L,破胶液黏度为合格的临界值,但破胶液中的絮状沉淀比7#的多。

分析表4和实验现象可以看出,采用溶剂总糖含量控制返排液循环利用是可行的。后续需要进一步研究阈值,以及破胶液中稠化剂的相对分子质量与总糖含量共同带来的破胶液内部产生絮状残渣伤害的问题。

3 结论

残余交联剂是影响压裂返排液循环利用的制约因子之一。体系中游离交联剂的质量浓度小于5 mg/L时能够重复用于配制稠化剂,甘露醇与硼砂交联效率高于甘露糖与硼砂,稳定性强于胍胶,可作为高效掩蔽剂,来满足循环配液要求。

破胶后返排液中的稠化剂是影响压裂返排液

循环利用主要制约因子之一。破胶后稠化剂分子链长因发生降解有所降低,时间越长降解率越高,最高达到14%。因体系中存在大量不同链长的稠化剂,循环配液时会降低压裂液的成胶黏度,导致耐剪切性变差。

氧化破胶无选择性,总糖含量增加时,相同破胶剂加量下破胶不彻底,会增加残渣伤害。采用总糖含量控制方法指导循环利用方法可行。控制溶剂的总糖含量低于1800 mg/L时,所配制的压裂液基本能够满足要求。

参考文献:

- [1] 关中原. 硼交联水基冻胶压裂液的研究发展现状[J]. 西安石油学院学报, 1997, 12(1):53-56.
- [2] 崔佳, 张汝生, 赵梦云, 等. 新型压裂液用有机硼交联剂的合成、表征与性能评价[J]. 应用化工, 2017, 46(6):1055-1061.
- [3] 赵光勇, 谭芳, 刘伟, 等. 一种新型低温破胶激活剂的研制与应用[J]. 中国西部油气地质, 2006, 3(2):348-350.
- [4] 杨文轩, 管保山, 刘玉婷, 等. 返排水配制压裂液用交联剂的研制及应用[J]. 石油化工应用, 2019, 38(3):24-27.
- [5] 马红, 黄达全, 李广环, 等. 胍胶压裂返排液重复利用的室内研究[J]. 钻井液和完井液, 2017, 34(4):122-126.
- [6] 卜有伟, 郝以周, 吴萌, 等. 红河油田压裂返排液回用技术研究[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(06):139-142.
- [7] 管保山, 梁利, 程芳, 等. 压裂返排液取水应用技术[J]. 石油学报, 2017, 38(1):99-103.
- [8] 吴越, 周怡, 蔡永红, 等. 压裂返排液中残余硼交联剂掩蔽方法[J]. 石油钻采工艺, 2017, 39(5):652-657.
- [9] 吴新民, 赵建平, 陈亚联, 等. 压裂返排液循环再利用影响因素[J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(3):81-85.
- [10] 张太亮, 郭威. 页岩气压裂返排液高效破胶剂的研究[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4):1869-1874.
- [11] 王兵, 王帮林. 压裂返排液回用处理技术研究及应用[J]. 江汉石油职工大学学报, 2019, 32(4):41-44.
- [12] 黄靓, 李慧强, 杨平. 页岩气压裂返排液的组成及处理技术[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2):166-171.
- [13] 陈馥, 查仁兰, 罗米娜, 等. 光度法测定压裂返排液中硼酸的含量[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(8):1222-1224.
- [14] 张洁媛, 张丽, 宁恩创. 蒽酮-硫酸法与苯酚-硫酸法测定苦瓜多糖的比较[J]. 分析检测, 2018, 22(25):80-83.
- [15] SHIN S, GOH G, LEE C. Predictions of compressive strength of GPC blended with GGBFS developed at varying temperatures [J]. Constr Build Mater, 2019, 206(181):1-9.

Analysis of Factors Restricting Cyclic Utilization of Plant Gum Fracturing Fluid

LIANG Li¹, ZHANG Jinjing², LIU Qian^{3,4}, LIU Yuting¹, JIANG Wei¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100010, P R of China; 2. China Petroleum Materials Co., Ltd, Beijing 100120, P R of China; 3. Oil & Gas Technology Research Institute, Changqing Oilfield Company, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China; 4. State Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-permeability Oil & Gas Fields, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China)

Abstract: In order to save water resources, reduce pollution and realize the recycling of fracturing fluid, the influence of residual crosslinking agent and thickener in the flowback fluid of vegetable gum fracturing fluid on the recycling was studied. Based on the standard that the system is homogeneous, raman spectroscopy was used to determine the binding forms of different polyhydroxy compounds with boron. The minimum non action amount of residual crosslinking agent boron in the system was studied. The molecular weight, total sugar content and pH value of thickener were determined. The results showed that the residual crosslinking agent and thickener are sensitive factors restricting the recycle of flowback liquid. The performance of borax mannitol complex was stable, indicating that mannitol could be used as a high-efficiency masking agent, and the minimum amount of boron without action was less than 5 mg/L. Persulfate gel breaking could partially degrade the large molecules of guar gum. With the extension of gel breaking time, the proportion of small molecules increased, and the total sugar content in the system decreased. It was found that when the total sugar content in the system was less than 1800 mg/L, the fracturing fluid could meet the requirements of cyclic utilization, but the risk of residue damage increased.

Keywords: plant gum fracturing fluid; recycling; restrictive factors; flowback fluid; gel breaking