

一种适用于页岩油气井工厂化体积压裂的新型液体破胶剂

吕宜珈

东北石油大学化学化工学院 黑龙江大庆 163318

通讯作者: Email: 1721195059@qq.com

引用: 吕宜珈. 一种适用于页岩油气井工厂化体积压裂的新型液体破胶剂[J]. 油气井测试, 2023, 32(4): 39-43.

Cite: LYU Yijia. A new liquid gel breaker suitable for industrial volume fracturing of shale oil/gas wells[J]. Well Testing, 2023, 32(4): 39-43.

摘要 针对页岩油气井工厂化体积压裂过程中固体粉末破胶剂使用存在人工强度大、安全风险高、且易出现混配不均匀导致破胶效果差的问题,基于过硫酸盐氧化破胶机理,研制了一种新型液体破胶剂。通过室内实验分析了配方组成、存储方式、存储时间、pH值等因素对液体破胶剂性能的影响。结果表明:密闭保存环境下过硫酸钾液体破胶剂性能更稳定,同时,体积浓度为0.06%或0.05%、温度90℃、破胶时间4h的条件下该液体破胶剂分别对冻胶压裂液体系和变黏滑溜水两种常用压裂液体系均能彻底破胶,破胶液黏度小于5 mPa·s,满足现场压裂液破胶技术要求。历时23d,在大庆油田1口页岩油水平井43段体积极压裂成功应用,放喷求产阶段返排液黏度均小于2 mPa·s,破胶性能好、破胶彻底,有效解决了固体粉末破胶剂使用过程中存在的难题,为工厂化体积极压裂施工提供了技术支撑。

关键词 大庆油田;破胶剂;页岩油水平井;工厂化体积极压裂;过硫酸钾;冻胶;滑溜水;压裂液

中图分类号: TE357 **文献标识码**: B **DOI**: 10.19680/j.cnki.1004-4388.2023.04.007

A new liquid gel breaker suitable for industrial volume fracturing of Shale oil/gas wells

LYU Yijia

Northeast Petroleum University College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing, Heilongjiang 163318, China

Abstract: In response to the issues of high manual labor intensity and uneven addition leading to poor gel breaking effects of solid powder gel breaker in the industrial volume fracturing process of shale oil, this study developed a new type of liquid gel breaker based on the oxidative gel breaking mechanism, and investigated the influence of formula composition, storage mode, storage time, pH value and other factors on the performance of liquid gel breaker through laboratory experiments. The experimental results show that both the gel fracturing fluid system and the variable viscosity slickwater fracturing fluid system can be completely broken under the conditions of 0.06%/0.05% dosage, 90℃, and 4 hours of breaking time, respectively. The viscosity of the breaking fluid is less than 5 mPa·s, which meets the requirements of fracturing fluid breaking technology. After 23 days of successful on-site application of a horizontal well in 43 sections, the production and flowback fluid was thoroughly broken. The viscosity of flowback fluid in the production stage is less than 2 mPa·s, further proving the high efficiency of liquid breaker breaking effect, effectively solving the problem of using solid powder breaker, and providing important technical support for industrialized volume fracturing construction, with important application prospects.

Keywords: Daqing oilfield; gel breaker; shale oil horizontal well; industrial volume fracturing; potassium persulfate; jelly; slickwater; fracturing fluid

压裂液的主要作用是将支撑剂根据设计要求铺置到人工裂缝中,施工结束后在破胶剂的作用下将压裂液彻底破胶水化易于返排。水基压裂液主要有植物胶类压裂液和聚合物类压裂液,最常用的破胶剂分为氧化类和生物酶类两类破胶剂^[1-2]。李风光等^[3]研究表明压裂液破胶跟储层温度具有很

大关系,对于储层温度超过60℃以上的油气井压裂液的破胶基本不存在问题,而对于储层温度低于60℃时,通过加入破胶促进剂也基本解决了低温破胶问题。王满学等^[4]研究表明生物酶破胶剂多适用于植物胶类压裂液体系,且储层温度超过80℃后易失活,对聚合物类压裂液体系不适用;梁利等^[5]

发现生物酶破胶剂在低温(小于 50 ℃)下活性高、破胶快、残渣含量低、粒径小、不影响压裂液流变性及其它添加剂配伍性良好等优点。王增香等^[6]发明了一种生物酶破胶剂对于低温水基胍胶压裂破胶效果良好。Vishnukumar J. N 等^[7-9]通过实验室方法研究了多种高性能生物酶,对于不同的压裂井况制定了相应的破胶剂方案。张太亮等^[10-13]针对氧化类破胶剂的性能提升做了大量研究,通过实验室方法配制了适用于不同井况及压裂液体系的氧化还原体系破胶剂,并且对其性能影响因素进行了评价,具有一定的现场应用价值。

目前,以过硫酸铵(APS)为主的氧化类破胶剂是现场使用最广泛的破胶剂,郭建春等^[14]研究结果显示 APS 对植物胶类和聚合物类都适用,同时价格低廉。在页岩油/气工厂化体积压裂施工过程中使用 APS 存在一些问题:以固体粉末存储,热稳定性差,且属于危化品,出于安全因素考虑油田现场不允许直接使用;同时受现场施工条件限制,数十吨 APS 在施工过程中存在劳动强度高、且加入量计量不精确等问题,导致压裂液破胶效果差,返排过程中地层易出砂而影响压裂效果。针对上述问题,研制了一种新型液体破胶剂,并结合现场应用井况,对可能影响液体破胶剂性能的各种因素进行了性能评价,在安全环保的前提下保证了液体破胶剂对压裂液体系的破胶效果,提高了工厂化施工效率、降低了劳动强度,对单井提质增效具有重要意义。

1 实验条件

主要包括配置液体破胶剂所用的化学试剂、实验室仪器设备和实验方法。

1.1 主要化学试剂

碘化钾,分析纯;冰乙酸,分析纯;硫代硫酸钠标准液(0.1 mol/L 自制)、过硫酸钾,分析纯;过硫酸铵,分析纯;可溶性淀粉指示剂(5%);羟丙基胍胶(一级品);有机硼交联剂;pH 调节剂(自制),减阻剂。

1.2 实验仪器设备

常用玻璃仪器(三角瓶、滴定管、容量瓶、移液管);电子分析天平,FA2004;磁力搅拌器,DF-101S;水浴锅,HH-M6。

1.3 实验方法

压裂液基液、冻胶的配制及性能参数测试方法

参照石油天然气行业标准 ST/Y7627-2021《水基压裂液性能评价方法》。

2 液体破胶剂研制

将过硫酸盐配制成质量浓度为 5% 的水溶液即可制成液体破胶剂。但过硫酸盐在水中易发生分解,因而使液体破胶剂的有效组分降低,从配方组成、分解率等因素进行了液体破胶剂的性能评价。

2.1 破胶机理

目前压裂施工中使用最多的是以过硫酸铵为代表的过硫酸盐氧化性破胶剂,其破胶机理为在温度超过 60 ℃ 时,过硫酸盐中的过硫酸根电离产生游离的氧自由基,在氧自由基的作用下使胍胶主链断裂成为小分子从而达到破胶的目的,该反应为链式反应。

2.2 液体破胶剂分解率测试

通过室内实验考察了配方组成、存储方式、存储时间、pH 值等因素对液体破胶剂分解率的影响。

2.2.1 分解率测试方法

(1) 测试原理

过硫酸盐氧化碘化钾生成游离碘,在弱酸性溶液中,用淀粉做指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定生成的碘,进而计算过硫酸盐含量。

(2) 实验步骤

称取一定量的过硫酸盐,定容至 500 ml,配置成一定浓度的过硫酸盐溶液样品至三角瓶中。进行短时间分解速率测试,分别于 1、3、5、7 d 测其水解率。长时间测试中分别于第 1、5、10、15、20、25、30 d 测其水解率。

取 3 ml 样品,加水至 30 ml,加入 1 g 碘化钾,盖上瓶塞,摇匀、水封。在暗处放置 30 min,加入 2 ml 冰乙酸溶液和 25 ml 水,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,滴定至接近终点时,加入 3 ml 淀粉指示剂,继续滴定至溶液的蓝色消失为终点。平行滴定两次,测定结果的绝对差值不大于 0.2%。通过溶液中剩余过硫酸盐的浓度计算其水解率。

(3) 滴定过程颜色变化与终点确定

图 1 为硫代硫酸钠滴定过程中的颜色变化,可由颜色变为完全无色的点,确定其滴定终点。

2.2.2 分解率测试结果

(1) 过硫酸铵水溶液分解率测试

首先配制质量浓度为 5% 的 APS 溶液,利用上

述分解率测试方法分别测定 APS 在封闭条件下随着时间的分解率,实验结果列于表 1 中。

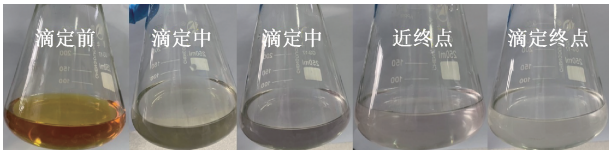
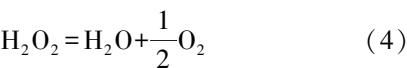
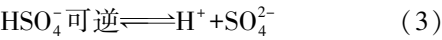
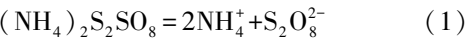


图 1 硫代硫酸钠滴定过程中的溶液颜色变化
Fig. 1 Solution color changes in sodium thiosulfate titration

表 1 APS 溶液分解率测试
Table 1 APS solution decomposition rate test

时间/d	硫代硫酸钠/ml		平均值/ml	水解率/%
1	21. 01	20. 99	21	16. 7
3	18. 67	18. 51	18. 59	26. 2
5	15. 32	15. 33	15. 325	39. 2
7	13. 81	13. 76	13. 785	45. 3

根据表 1 中实验数据可以看出,APS 溶液第一天的分解率过快,7 d 的分解率达到 45.3%,其有效成分仅剩 54.7%,主要原因是 APS 电离后产生铵根离子和过氧化氢,铵根离子易以氨气形式挥发,过氧化氢易分解变成氧气,进一步促进了过硫酸铵的分解(如式(1)~式(4)所示)。



由此可以看出,APS 分解率过快,降低溶液中 APS 有效含量,在现场施工过程中会影响破胶效果,无法满足技术要求。

(2) 过硫酸钾水溶液分解率测试
过硫酸钾稳定性要高于过硫酸铵,因此将过硫酸钾作为配制液体破胶剂的原材料。配制质量浓度为 5% 过硫酸钾溶液,室温下通过实验测试了过硫酸钾溶液在密闭、敞口和添加磷酸调 pH 至弱酸性(约为 6.0)等不同条件下、短时间(1 周)和长时间(1 个月)的分解情况,测试结果如下图 2 所示。

结合表 1 和图 2 可以看出,在第 7 天样品 1 的分解率为 19.1%,跟过硫酸铵溶液相同时间的分解率 45.3% 相比,说明过硫酸钾水溶液更加稳定;同时分解速率跟存储方式、pH 值具有明显的关系。开口状态下过硫酸钾水溶液更易分解,在密闭环境中更易保存。在过硫酸钾溶液中添加磷酸调节 pH 值至 6 左右时,放置 30 d 后其分解率为 31.9%,过硫酸钾的有效组份仍达到近 70%,H⁺ 的存在可以抑制

过硫酸钾的电离平衡,起到延长过硫酸钾保存期的作用,为现场施工存储具有重大意义;同时分解率跟温度也有显著影响,室温下这里不做详细测试。

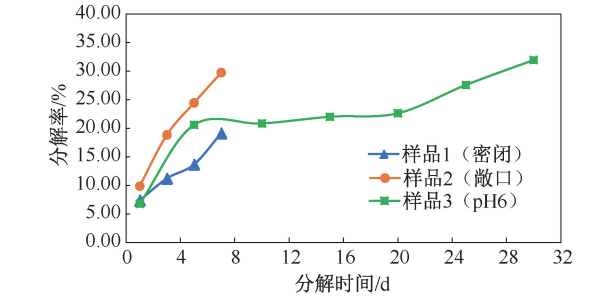


图 2 过硫酸钾分解率随时间变化关系
Fig. 2 The relationship between potassium persulfate decomposition rate and time

2.3 液体破胶剂破胶性能评价

配制质量浓度为 5% 过硫酸钾溶液,利用磷酸调节 pH 值至 6 左右,分别进行冻胶压裂液和变黏滑溜水压裂液破胶实验性能评价。压裂液基液、冻胶的配制及性能参数测试方法参照石油天然气行业标准 ST/Y7627-2021《水基压裂液性能评价方法》。

(1) 冻胶压裂液体系破胶性能测试
冻胶压裂液体系配方为:0.35% 羟丙基胍胶 + 0.4% 有机硼交联剂 + 0.2% pH 调节剂 + 液体破胶剂。实验结果如表 2 和图 3 所示。

表 2 液体破胶剂破胶性能测试结果
Table 2 Results of liquid gel breaker gel breaking performance testing

实验	放置时间/d	液体破胶剂/% (v/v)	测试温度/℃	破胶时间/h	破胶液黏度/(mPa·s)
1	1	0.03	90	4	4.124
2	1	0.06	90	4	1.231
3	2	0.06	90	4	1.223
4	7	0.06	90	4	1.319
5	15	0.06	90	4	1.462
6	18	0.06	90	4	1.431
7	21	0.06	90	4	1.733



图 3 实验 2(左)和实验 7(右)冻胶压裂液破胶效果图
Fig. 3 Experiment 2 (left) and Experiment 7 (right) gel breaking effect diagram of gel fracturing fluid

根据液体破胶剂破胶实验数据可以看出,在液体破胶剂体积加量 0.03%~0.06%、测试温度 90℃和破胶时间 4 h 条件下,破胶后液体黏度都小于 5 mPa·s,达到了标准的要求,进一步说明了液体破胶剂的破胶效果可以满足现场施工的技术需求。

(2) 变黏滑溜水压裂液体系破胶性能测试

变黏滑溜水体系配方为:0.1%~0.5%减阻剂+液体破胶剂。对不同浓度滑溜水压裂液体系进行破胶测试,实验测试结果见下表 3 和图 4。

表 3 不同滑溜水体系破胶测试

Table 3 Gel breaking test of different slickwater systems						
实验	减阻剂/ %(v/v)	体系 黏度/ (mPa·s)	液体破 胶剂/% (v/v)	测试 温度/ ℃	破胶 时间/ h	破胶液 黏度/ (mPa·s)
1	0.1	3	0.05	90	4	1.021
2	0.2	6	0.05	90	4	1.049
3	0.3	13.5	0.05	90	4	1.152
4	0.4	21	0.05	90	4	1.171
5	0.5	30	0.05	90	4	1.180

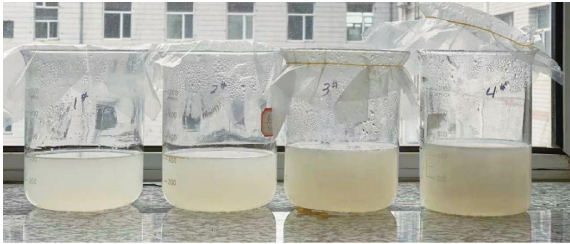


图 4 不同滑溜水压裂液体系破胶效果图
Fig. 4 Gel breaking effect diagram of different slickwater hydraulic fracturing fluid systems

由测试结果可知在液体破胶剂加量 0.05%、测试温度 90℃和破胶 4 h 条件下,低黏、高黏滑溜水体系均能在 4 h 内完全破胶,破胶后黏度在 2 mPa·s 以内,满足压裂液标准及现场应用要求。

室内测试液体破胶剂破胶性能良好,可满足冻胶压裂液及变黏滑溜水压裂液破胶需求,破胶后黏度均小于 5 mPa·s;液体破胶剂稳定性好,储存 20 d 有效含量能保持在 70%以上,满足现场施工要求。

3 现场应用情况

2022 年 5~6 月历时 23 d 利用该液体破胶剂在大庆页岩油古页-X 井共计 43 层进行了现场试验,入井冻胶压裂液大于 $50\times10^3\text{ m}^3$,滑溜水压裂液大于 $12\times10^3\text{ m}^3$,累计使用液体破胶剂大于 30 t。工厂化体积压裂施工过程中,液体破胶剂按照配方设计比例加入,冻胶压裂液和滑溜水压裂液性能稳定,压力曲线变化平稳,表明液体破胶剂满足了现场施工

的技术需求。焖井时间大于 40 d 后开井放喷求产如图 5,连续测试 16 d 返排液破胶情况(见图 6),测试结果如图 7 所示,从图中可以看出破胶液黏度均小于 2 mPa·s,表明返排液样品均完全破胶,充分证明了该液体破胶剂可以满足工厂化体积压裂施工的技术需求,解决了固体粉末破胶剂属危化品现场存放的安全问题,也解决了固体破胶剂搬运劳动强度大、加入不均匀导致破胶不彻底的技术问题,对单井提质增效具有重要意义,具有广阔的应用前景。

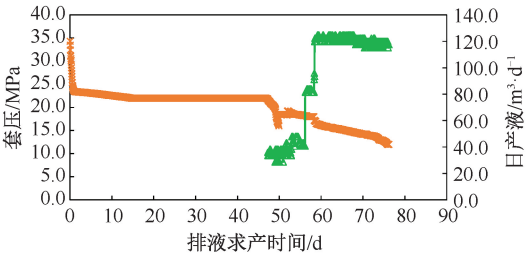


图 5 排液求产过程中套压和日产液随时间变化关系
Fig. 5 The relationship between casing pressure and daily liquid production over time during the process of liquid discharge and production



图 6 返排液破胶效果
Fig. 6 Gel breaking effect of backflow fluid

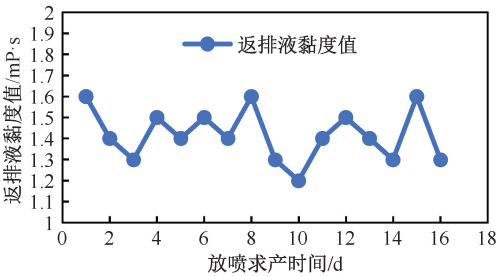


图 7 放喷求产过程中返排液黏度随时间变化曲线
Fig. 7 The viscosity of the backflow fluid during the production process of blowout

4 结论

(1) 基于氧化破胶机理,研制了液体破胶剂,通

过室内实验考察了配方组成、存储方式、存储时间、pH值、温度等因素对液体破胶剂性能的影响,室内实验结果表明:新型液体破胶剂在体积加量为0.06%/0.05%、实验温度90℃和破胶时间4h条件下,分别对冻胶压裂液体系和变黏滑溜水压裂液体系破胶效果良好,破胶液黏度小于5 mPa·s,满足压裂液破胶技术要求。

(2)该液体破胶剂在大庆页岩油水平井体积压裂施工中成功应用,并取得了非常好的破胶效果,成功解决了固体破胶剂现场搬运劳动强度高、加入不均匀导致破胶效果差的技术难题,具有重要的应用前景。

致谢:感谢东北石油大学化工学院指导老师韩洪晶对本研究的指导,也感谢渤海钻探工程公司在现场施工人员对本研究的大力支持。

参考文献

- [1] 刘友权,杜国滨,吴敏.有机硼交联胍胶压裂液体系在低渗透浅层储藏加砂压裂施工中的应用[J].石油与天然气化工,2001,30(2):85-86.
LIU Youquan, DU Guobin, WU Min. Application of organic-borate crosslinked guanidine gum fracturing fluids in lower permeation shallow gas reservoir [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2001, 30(2): 85-86.
- [2] 孟宪波,周汉国.超高温压裂液在国内压裂井的首次应用[J].油气井测试,2014,23(2):68-70.
MENG Xianbo, Zhou Hanguo. The first application of the ultra-high temperature fracturing fluid in national fractured well [J]. Well Testing, 2014, 23(2): 68-70.
- [3] 李风光,吕选鹏,王晓磊,等.浅层低渗透油气井超低温压裂液体系研究[J].油气井测试,2021,30(5):37-43.
LI Fengguang, LYU Xuanpeng, WANG Xiaolei, et al. Study on ultra-low temperature fracturing fluid system for shallow oil and gas wells with low permeability [J]. Well Testing, 2021, 30(5): 37-43.
- [4] 王满学,何静,杨志刚,等.生物酶SUN-1/过硫酸铵对羟丙基胍胶压裂液破胶和降解作用[J].西安石油大学学报(自然科学版),2011,26(1):71-75.
WANG Manxue, HE Jing, YANG Zhigang, et al. Gel-breaking and degradation effects of bio-enzyme SUN-1/ammonium persulfate on hydroxypropyl guar gum fracturing fluid [J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2011, 26(1): 71-75.
- [5] 梁利,刘萍,管保山,等.煤层气储层改造中生物酶破胶技术的研究与应用[J].中国煤层气,2010,7(2):18-23.

- LIANG Li, LIU Ping, GUAN Baoshan, et al. Study and application of bio-enzyme gel breaking technology in coal reservoir stimulation [J]. China Coalbed Methane, 2010, 7(2): 18-23.
- [6] 王香增,高瑞民,李世强,等.一种生物酶破胶剂及利用其进行水基胍胶压裂破胶的工艺方法[P].中国专利:101781552,2010-07-21.
- [7] Vishnukumar J. N. Enhanced coal bed methane recovery using nitrogenase enzyme [C]. SPE113033, 2007.
- [8] ZHANG Bin, HUSTON A, WHIPPLE L, et al. A superior, high-performance enzyme for breaking borate crosslinked fracturing fluids under extreme well conditions [C]. SPE160033, 2013.
- [9] GALL B L, RAIBLE C J. Molecular size studies of degraded fracturing fluid polymers [C]. SPE13566, 1985.
- [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.
ZHANG Tailiang, GUO Wei. Research on efficient gel breaker for fracturing flowback fluid of shale gas production [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(4): 1869-1874.
- [11] 赵众从,刘通义,林波,等.一种新型清洁压裂液低温破胶剂的研制与评价[J].长江大学学报(自科版),2012,9(5):125-127.
ZHAO Zhongcong, LIU Tongyi, LIN Bo, et al. Development and assessment of a novel low-temperature breaker of clean fracturing fluid [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2012, 9(5): 125-127.
- [12] 吴江,慕立俊,赵振峰,等.一种水溶性聚合物溶液降解剂及其制备方法和应用[P].中国专利:105967306,2016.9.28.
- [13] 王满学,黄平良,何静,等.聚合物降解体系HRS/EYD-1对羟丙基胍胶水基压裂液破胶液中残渣的降解作用[J].石油与天然气化工,2010,39(3):234-237.
WANG Manxue, HUANG Pingliang, HE Jing, et al. Effects of using preparation HRS/EYD-1 on gel breakdown properties of water-base fracturing fluids [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2010, 39(3): 234-237.
- [14] 郭建春,何春明.压裂液破胶过程伤害微观机理[J].石油学报,2012,33(6):1018-1022.
GUO Jianchun, HE Chunming. Microscopic mechanism of the damage caused by gelout process of fracturing fluids [J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(6): 1018-1022.

编辑 邵振鹏

第一作者简介:吕宜珈,女,2002年出生,本科,现就读于东北石油大学化学化工工程与工艺专业,电话:13662171578, Email:1721195059@qq.com.通信地址:黑龙江省大庆市东北石油大学化学化工学院,邮政编码:163318。