УДК 622.276.66.002.34

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ И ПЕСКОУДЕРЖИВАЮЩИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ ГИДРОРАЗРЫВА ПЛАСТА НА ОСНОВЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.И. Шипилов, Е.В. Крутихин, О.Ш. Гоголишвили
(*АО "Полиэкс"*)

Рассмотрены реологические и пескоудерживающие свойства жидкости для гидроразрыва пласта на основе вязкоупругого (ВУ) поверхностно-активного вещества (ПАВ). Показано, что пескоудерживающие свойства жидкости ГРП на основе ВУ ПАВ в основном контролируются упругими и в меньшей мере вязкостными свойствами жидкости. Информация, полученная в ходе настоящего исследования, может быть использована в качестве дополнительных критериев для выбора и оптимизации жидкости ГРП на основе ВУ ПАВ.

Ключевые слова: гидравлический разрыв пласта; жидкость разрыва; пропантоудерживающая способность; реология; вязкоупругие поверхностно-активные вещества; время релаксации; вязкость; упругость; модуль накопления; модуль потерь.

DOI: 10.30713/0207-2351-2019-5(605)-17-23

RESEARCH OF VISCOELASTIC AND SAND CARRYING PROPERTIES OF VISCOELASTIC SURFACTANT BASED FRACTURING FLUIDS

A.I. Shipilov, E.V. Krutihin, O.Sh. Gogolishvili
(*POLYEX JSC*)

Rheological and sand carrying properties of viscoelastic surfactant (VES) based fracturing fluid are researched. It is shown that sand carrying properties of viscoelastic surfactant based fracturing fluid are determined by elastic properties of the fluid in a greater degree and by viscous properties in a lesser degree. Information obtained during present research may be considered as additional criteria at selection and optimization of viscoelastic surfactant based fracturing fluid.

Keywords: hydraulic fracturing; fracturing fluid; proppant carrying ability; rheology; viscoelastic surfactants; relaxation time; viscosity; elasticity; storage modulus; loss modulus.

Гидроразрыв пласта (ГРП) является одним из наиболее эффективных и экономически выгодных методов интенсификации добычи природного газа или нефти, особенно из низкопроницаемых коллекторов. ГРП – это технологический процесс, при котором в горных породах под воздействием избыточного давления, создаваемого закачкой в скважину жидкости разрыва (ЖР), образуются трещины, открывающие высокопроводящие пути, позволяющие легко проходить пластовому флюиду через плотные горные породы в ствол скважины. Для предотвращения смыкания трещины вместе с жидкостью в скважину подают расклинивающий наполнитель (проппант), который удерживает трещину от смыкания после снятия избыточного давления.

Жидкость ГРП должна соответствовать ряду требований. Одним из ключевых требований к ЖР при проведении операции ГРП является удерживающая способность по отношению к пропанту, т. е. скорость осаждения пропанта в жидкости разрыва и ее зависимость от вязкостных характеристик. Для обеспечения требуемых параметров скорости осаждения пропанта обычно в качестве обязательного требования к жидкости-песконосителю постулируется динамическая вязкость 300–400 мПа·с при скорости сдвига 100 $с^{-1}$ [1]. Действительно, хорошо известно, что в обычной ньютоновской жидкости скорость осаждения частицы определяется вязкостью, плотностью жидкости-носителя и пропанта и описывается законом Стокса.

Однако жидкости разрыва, как правило, относятся к неньютоновским вязкоупругим жидкостям, т. е. характеризуются нелинейным откликом деформации на приложенное напряжение. В отличие от ньютоновских вязких жидкостей вязкоупругие обладают дополнительным свойством проявлять упругость, т. е. восстанавливать свое исходное состояние после деформации, что может проявляться в различной степени и характеризуется гистерезисом на кривой напряжение–деформация. Последнее, очевидно, должно оказывать существенное влияние и на скорость осаждения пропанта, и поэтому явилось предметом настоящего исследования.

Объектом исследования являлись жидкости разрыва на основе вязкоупругих (ВУ) поверхностно-активных веществ (ПАВ) (торговое наименование Сурфогель® производства АО "Полиэкс"), описанных в [2, 3]. Молекулы ПАВ образованы неполярным углеводородным радикалом и полярной частью. Такая структура позволяет молекулам ПАВ образовывать агрегаты (мицеллы) для снижения их энтропии в растворах. В полярных растворителях, таких как вода, неполярные части молекулы ПАВ ориентированы внутрь мицеллы, чтобы избежать контакта с полярным растворителем, а полярные группы – наружу, чтобы взаимодействовать с молекулами воды через диполь-дипольные межмолекулярные силы. При концентрации ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования в растворе образуются сферические мицеллы, при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ либо с использованием других механизмов активации мицеллы некоторых видов ПАВ, в том числе Сурфогель® марки Д (м. Д), преобразуются в длинные цилиндрические (червеобразные) структуры, напоминающие молекулы полимеров и имеющие схожее реологическое поведение. Не исключено одновременное образование и других молекулярных структур (бислоев, визикул), однако в любом случае перестройка структуры приводит к резкому изменению вязкоупругих свойств жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

Вязкоупругое ПАВ Сурфогель® м. Д, пригодное для технологии гидроразрыва пласта, разработано в лаборатории АО "Полиэкс" и выпускается трех типов: 20–40, 40–70, 70–100. Типы данного реагента показывают рекомендуемый температурный интервал применимости. Исследуемые образцы жидкостей разрыва получали поэтапным смешиванием компонентов (вода, ВУ ПАВ, активатор) до получения однородного состояния.

Реологические измерения

Реологические параметры измеряли на реометре Grace M5600 HPHT в режиме постоянной скорости сдвига (кажущаяся вязкость) и в режиме осциллирующих (динамических) деформаций (модуль накопления – G' и модуль потерь – G''). Исследования проводились при средних рабочих температурах для каждого типа ПАВ (30, 55 и 85 °С) и при нормальных условиях (20 °С).

Пескоудерживающая способность

Удерживающую способность жидкости измеряли двумя способами.

По одному варианту пескоудерживающую способность измеряли, фиксируя уровень осаждения пропанта в цилиндре в зависимости от времени. Использовался пропант марки БКО фракции 16/20 с нормой загрузки 800 кг/м^3. Количественно скорость оседания пропанта оценивалась по уровню пропанта в цилиндре в зависимости от времени и по наклону кривых $y = ax+b$, где a соответствует скорости оседания частиц. Чем больше угловой коэффициент кривой, тем меньше удерживание.

По другому варианту удерживающая способность характеризуется величиной свободного падения шарика (d = 5 мм, m = 0,1669 г) в стандартном мерном цилиндре объемом 100 см^3. Для выполнения эксперимента в стеклянные цилиндры заливался образец испытуемой жидкости. Шарик помещают в жидкость при помощи пинцета, одновременно с этим включается секундомер. Замеряется время, за которое шарик пройдет 10 см^3 столба жидкости. Эксперимент повторяется 3 раза, после чего рассчитывается среднее арифметическое значение.

Обсуждение результатов

На первом этапе исследований были подобраны концентрации ПАВ Сурфогель® м. Д и активатора, обеспечивающие показатель вязкости при средних рабочих температурах в пределах 370±3 % мПа·с (при скорости сдвига 100 с$^{-1}$). Дополнительно была замерена вязкость приготовленных вариантов ЖР при температуре 20 °С, в этом случае зафиксирован некоторый рост вязкости при переходе к типу 70–100. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Образец	Вязкость, мПа·с	
	при 20 °С	при средних рабочих температурах
Сурфогель® м. Д тип 20–40	395	381 (30 °С)
Сурфогель® м. Д тип 40–70	390	374 (55 °С)
Сурфогель® м. Д тип 70–100	450	360 (85 °С)

Далее с использованием приведенных методик были измерены пескоудерживающие способности полученных жидкостей разрыва. Согласно полученным результатам (рис. 1, табл. 2), лишь при нормальных условиях (20 °С) наблюдается прямая зависимость между вязкостью и удерживающей способностью ЖР, т. е. ожидаемое уменьшение скорости оседания пропанта при увеличении вязкости. Так, при переходе от ЖР, приготовленных на ПАВ Сурфогель м. Д типа 20–40 (или 40–70), к ЖР на ПАВ типа 70–100 и соответствующем увеличении вязкости от ~390 до 450 мПа·с (на ~ 15 %) при 20 °С, удерживающая способность ЖР существенно возрастает, поскольку время оседания шарика многократно увеличивается (см. табл. 2), а угол наклона кривых оседания пропанта уменьшается, что также свидетельствует об увеличении удерживающей способности ЖР (см. рис. 1).

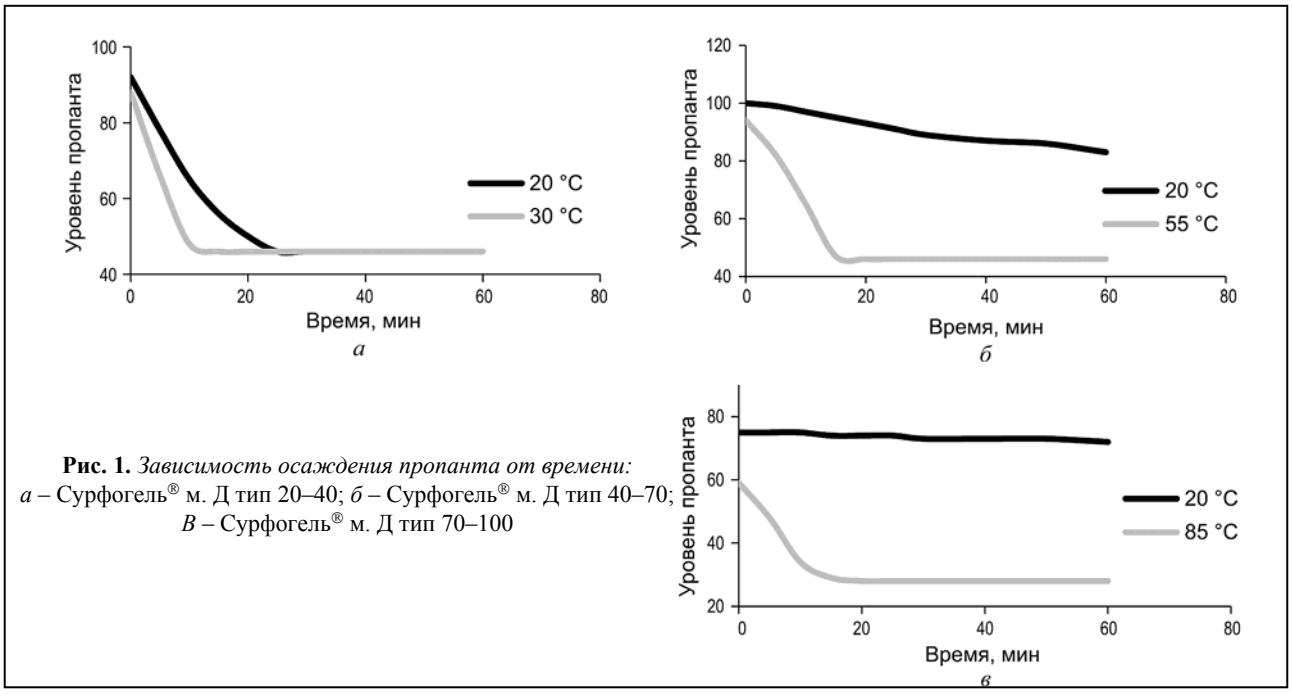

Рис. 1. *Зависимость осаждения пропанта от времени:* *а* – Сурфогель® м. Д тип 20–40; *б* – Сурфогель® м. Д тип 40–70; *В* – Сурфогель® м. Д тип 70–100

Однако уже при рабочих температурах (30, 55, 85 °С) для каждого типа ПАВ, зависимость удерживающей способности ЖР от вязкости меняется противоположным образом: при некотором снижении вязкости от 381 до 360 мПа·с (около 5 %) при повышении температуры от 30 до 85 °С (см. табл. 1) несущая способность ЖР только возрастает (см. рис. 1, табл. 2). Например время оседания шарика возрастает в 2 раза и более (см. табл. 2).

Таблица 2

Образец	Наклон *a*, см³/мин / время оседания, с	
	при 20 °С	при средних рабочих температурах
Сурфогель® м. Д тип 20–40	1,84 / 15	4,00 / 1,6 (30 °С)
Сурфогель® м. Д тип 40–70	0,29 / 146	3,16 / 2,2 (55 °С)
Сурфогель® м. Д тип 70–100	0,05 / –*	2,62 / 3,7 (85 °С)

*Шарик не тонет.

Таким образом, невозможно корректно судить об удерживающей способности той или иной жидкости разрыва, основываясь лишь на данных о ее вязкости. Поэтому другая часть работ была направлена на изучение упругих свойств тестируемых жидкостей. Для поиска зависимости между удерживающей способностью по отношению к пропанту и упругим (эластичным) свойствам жидкости ГРП проведены измерения на реометре Grace M5600 HPHT в режиме осциллирующих (динамических) деформаций. В данном режиме можно осуществить количественную оценку вязких и упругих свойств материала. Для идеально упругого тела напряжение в образце совпадает по фазе с наложением нагрузки, для идеально вязкого тела напряжение в образце запаздывает на π/2 с наложением нагрузки. В вязкоупругом теле напряжение запаздывает за приложенной нагрузкой на фазовый угол меньше π/2.

На рис. 2 показаны профили модуля накопления G' и модуля потерь G'' в зависимости от угловой частоты для испытуемых образцов (Сурфогель® м. Д типов 20–40, 40–70, 70–100). Реологические свойства исследуемых жидкостей для ГРП хорошо описываются моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации $\tau_{рел.}$. Подобное максвелловское поведение наблюдали авторы работ [4–9].

Частота, при которой модуль накопления G' пересекает модуль потерь G'', называется частотой разделения ω. В рамках модели Максвелла время релаксации можно определить, как обратную величину частоты разделения

$$\tau_{рел.} = \frac{1}{2\pi\omega}$$

Упругость или эластичность жидкости можно оценить количественно по времени релаксации, так как это – время, необходимое для любого деформированного материала, чтобы восстановить свою первоначальную структуру. Поэтому в данном исследовании упругие свойства исследуемых жидкостей оценивались по времени их релаксации. Более длительному времени релаксации соответствует более высокая упругость (эластичность) жидкости. Полученное из графиков осцилляционных тестов время релаксации для каждой жидкости разрыва при 20 °С и средних от

рекомендованных рабочих температур приведены на рис. 2.

Как следует из анализа приведенных данных на рис. 2 и в табл. 2, скорость осаждения частиц (или удерживающая способность ЖР) хорошо коррелирует со временем релаксации жидкости. Следовательно скорость оседания пропанта значительно снижается по мере увеличения времени релаксации во всех случаях и при всех температурах, т. е. несущая способность жидкостей разрыва в максимальной степени определяется различиями в их упругих, а не вязкостных свойствах. Аналогичные выводы для других ВУ ПАВ были сделаны авторами работы [9].

Таким образом, обе характеристики (вязкость и упругость) оказывают влияние на скорость осаждения пропанта при использовании ЖР на основе ВУ ПАВ, но влияние упругих свойств существенно больше и не разнонаправлено, как для вязкости. Важно заметить, что с точки зрения условий применения в технологиях ГРП жидкости с высокой кажущейся вязкостью не всегда могут быть использованы из-за больших потерь давления на трение при проведении операций ГРП. В таких случаях увеличение упругости жидкости может обеспечить хорошую несущую способность по отношению к пропанту, даже если применять жидкость с более низкой вязкостью, например, за счет снижения концентрации вязкоупругих ПАВ. Последнее, очевидно, окажет благотворное влияние и на экономические показатели ЖР.

С этой целью авторами были изучены вязкоупругие свойства Сурфогеля® м. Д при уменьшении загрузок ВУ ПАВ на 10, 30, 40 и 50 %. Сравнительная характеристика по загрузкам и показателям вязкости приведена в табл. 3.

Таблица 3

Компоненты	0 %	–10 %	–30 %	–40 %	–50 %
Сурфогель® м. Д тип 20–40					
Вода, %	90,70	91,63	93,49	94,42	95,35
Сурфогель® м. Д (ПАВ-основа, тип 20–40), %	7,30	6,57	5,11	4,38	3,65
Сурфогель® м. Д (активатор, м. Л), %	2,00	1,80	1,40	1,20	1,00
Вязкость (при 30 °С), мПа·с	405	267	182	80	70
Сурфогель® м. Д тип 40–70					
Вода, %	90,64	91,57	93,44	94,38	95,31
Сурфогель® м. Д (ПАВ-основа, тип 40–70), %	7,61	6,85	5,33	4,57	3,81
Сурфогель® м. Д (активатор, м. Л), %	1,75	1,58	1,23	1,05	0,88
Вязкость (при 55 °С), мПа·с	365	287	112	90	50
Сурфогель® м. Д тип 70–100					
Вода, %	90,21	91,19	93,15	94,12	95,1
Сурфогель® м. Д (ПАВ-основа, тип 70–100), %	8,56	7,70	5,99	5,14	4,28
Сурфогель® м. Д (активатор, м. Л), %	1,23	1,11	0,86	0,74	0,62
Вязкость (при 85 °С), мПа·с	325	242	150	95	50

Исследование удерживающей способности ЖР проведено в соответствии с методикой на основе оценки времени осаждения одиночного шарика. Результаты, представленные в табл. 4, демонстрируют монотонное увеличение удерживающих характеристик ЖР при уменьшении загрузок ВУ ПАВ до 30 % включительно, хотя кажущаяся вязкость в этом случае ожидаемо уменьшается и составляет 147±35 мПа·с для всех типов Сурфогеля® м. Д (см. табл. 3). Таким образом, максимальное время удерживания соответствует образцам с уменьшенными загрузками по ВУ ПАВ на 30 %.

На основании осцилляционных тестов, проведенных для ЖР с уменьшенными загрузками ПАВ, определено время релаксации (рис. 3). Полученные данные хорошо коррелируют со временем погружения шарика, свидетельствуя в пользу ранее высказанного утверждения о том, что чем больше время релаксации, тем лучше удерживающие характеристики ЖР (см. табл. 4).

Таблица 4

Сурфогель® м. Д	*T*, °С	Время оседания / время релаксации, с				
		0 %	–10 %	–30 %	–40 %	–50 %
Тип 20–40	30	1,6 / 0,05	3,1 / 0,14	3,5 / 0,39	0,5 / –	<<1 / –
Тип 40–70	55	2,2 / 0,04	2,4 / 0,08	2,9 / 0,30	1,5 / –	< 1 / –
Тип 70–100	85	3,7 / 0,04	15,2 / 0,19	35,8 / 0,69	4,7 / –	0,4 / –

Таким образом, именно упругие, а не вязкостные свойства, определяют несущую способность ЖР на основе ВУ ПАВ Сурфогель® м. Д.

Снижение загрузок ВУ ПАВ Сурфогель® м. Д более чем на 30 % для выбранных условий нецелесообразно, так как удерживающие характеристики в этом случае резко падают. Интерпретация результатов осцилляционных тестов для образцов с разбавлением более 30 % также затруднена, поскольку осцилляционные зависимости имеют более сложный характер и, по-видимому, не подходят для описания в рамках модели Максвелла.

Преимущества использования ВУ ПАВ в качестве гелирующего реагента для жидкости ГРП хорошо известны (например [10]). Однако в настоящее время ВУ ПАВ, как правило, сравнительно дороги, поэтому рациональный выбор концентрации ПАВ, используемой для ГРП (ее возможное уменьшение), является весьма важным параметром для снижения стоимости ЖР без потерь ее пескоудерживающей способности.

Полагаем, что информация, полученная в ходе настоящего исследования, может быть использована в качестве дополнительных критериев для выбора и оптимизации жидкости ГРП на основе ВУ ПАВ.

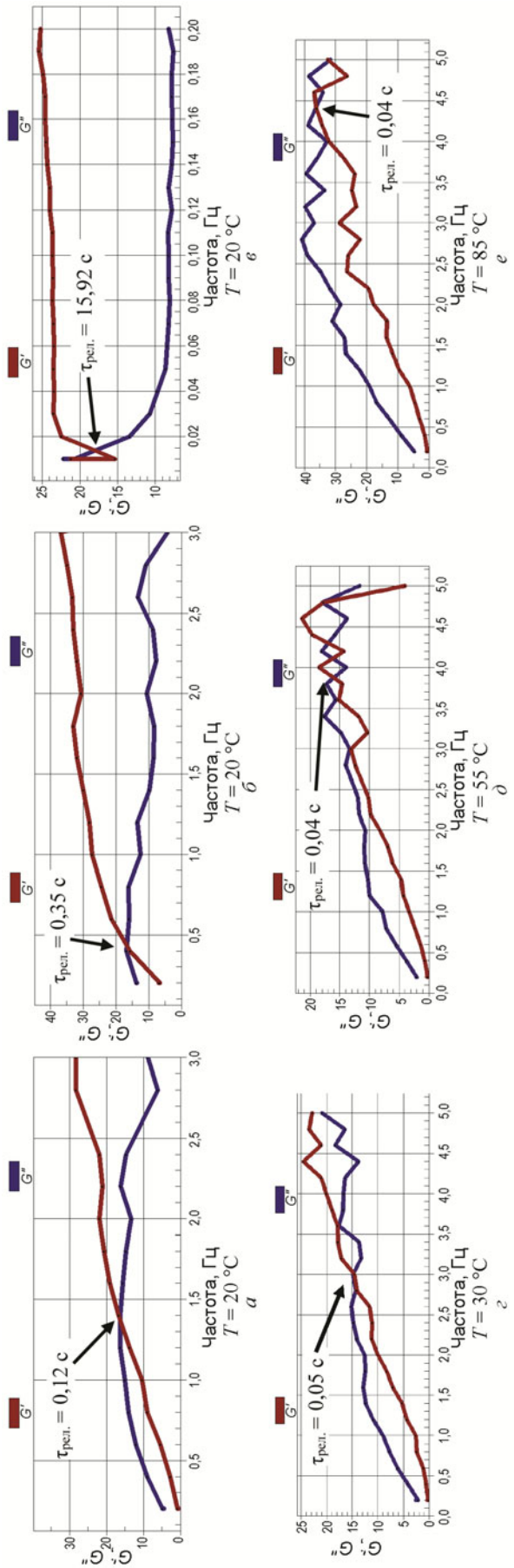

Рис. 2. *Частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' для исследуемых жидкостей ГРП:*
а, г – Сурфогель® м. Д тип 20–40; *б, д* – Сурфогель® м. Д тип 40–70; *в, е* – Сурфогель® м. Д тип 70–100

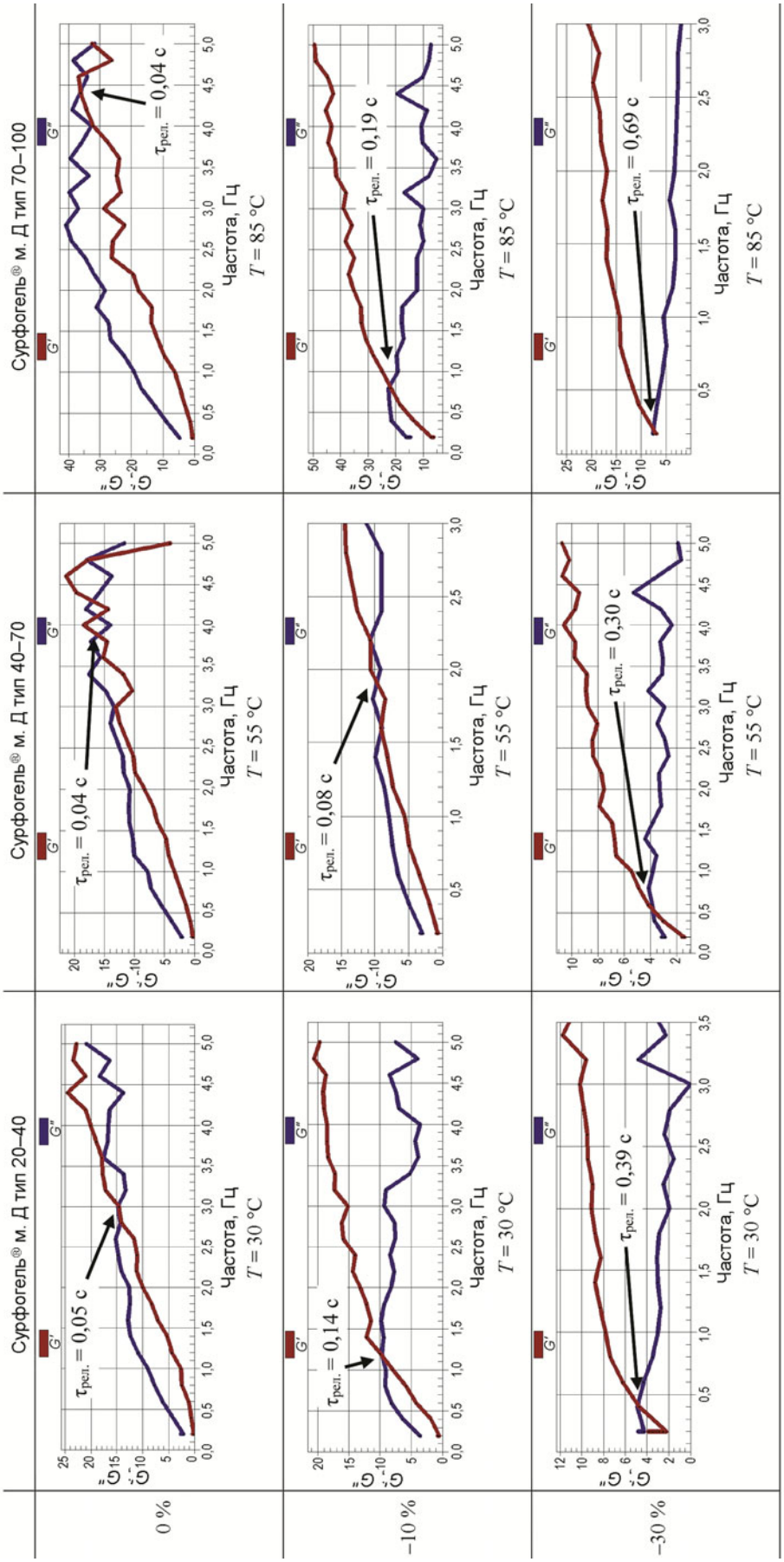

Рис. 3. *Частотные зависимости модуля накоплений G' и модуля потерь G'' для исследуемых жидкостей ГРП с уменьшенной загрузкой ПАВ*

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексный подход к лабораторному тестированию жидкостей разрыва / Н.Н. Барковский, С.А. Кондратьев, А.М. Амиров, Т.В. Чабина, М.В. Шмаков // Нефтепромысловое дело. – М.: ОАО "ВНИИОЭНГ", 2018. – № 9. – С. 33–40. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-9-33-40.
2. Новые кислотные составы для селективной обработки карбонатных порово-трещиноватых коллекторов / А.И. Шипилов, Е.В. Крутихин, Н.В. Кудреватых, А.И. Миков // Нефт. хоз-во. – 2012. – № 2. – С. 80–83.
3. Шипилов А.И., Бабкина Н.В., Меньшиков И.А. Исследование свойств технологической жидкости для гидроразрыва пласта на основе вязкоупругих ПАВ // Нефт. хоз-во. – 2018. – № 3. – С. 30–32.
4. Rheology of viscoelastic solutions of cationic surfactant. Effect of added associating polymer / J.A. Shashkina, O.E. Philippova, Yu.D. Zaroslov, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, I.V. Blagodatskikh // Langmuir: the ACS J. of surfaces and colloids. – 2005. – Vol. 21, № 4. – P. 1524–1530.
5. Dynamic properties of salt-free viscoelastic micellar solutions / F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S.J. Candau // Langmuir. – 1994. – Vol. 10. – P. 1714–1723.
6. Вязкоупругие свойства водных растворов анионного поверхностно-активного вещества – олеата калия / В.С. Молчанов, Ю.А. Шашкина, О.Е. Филиппова, А.Р. Хохлов // Коллоид. журн. – 2005. – Т. 67, № 5. – С. 668–671.
7. Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons / V.S. Molchanov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, Yu.A. Kovalev, A.I. Kuklin // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 105–111.
8. Berret J.F., Appell J., Porte G. Linear rheology of entangled wormlike micelles // Langmuir. – 1993. – Vol. 9. – P. 2851–2854.
9. Gomaa A.M., Gupta D.V.S., Carman P. Proppant Transport? Viscosity is Not All It's Cracked Up To Be // SPE Hydraulic Fracturing Technolgy Conference. SPE-173323-MS. – Texas, USA, 2015.
10. Hull K.L., Sayed M., Al-Muntasheri G.A. Recent advances in viscoelastic surfactants for improved production from hydrocarbon reservoir // SPE J. –2015. – Vol. 21 (4). – P. 1340–1357. – DOI: 10.2118/173776-MS.

LITERATURA

1. Kompleksnyy podkhod k laboratornomu testirovaniyu zhidkostey razryva / N.N. Barkovskiy, S.A. Kondrat'ev, A.M. Amirov, T.V. Chabina, M.V. Shmakov // Neftepromyslovoe delo. – M.: OAO "VNIIOENG", 2018. – № 9. – S. 33–40. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-9-33-40.
2. Novye kislotnye sostavy dlya selektivnoy obrabotki karbonatnykh porovo-treshchinovatykh kollektorov / A.I. Shipilov, E.V. Krutikhin, N.V. Kudrevatykh, A.I. Mikov // Neft. khoz-vo. – 2012. – № 2. – C. 80–83.
3. Shipilov A.I., Babkina N.V., Men'shikov I.A. Issledovanie svoystv tekhnologicheskoy zhidkosti dlya gidrorazryva plasta na osnove vyazkouprugikh PAV // Neft. khoz-vo. – 2018. – № 3. – S. 30–32.
4. Rheology of viscoelastic solutions of cationic surfactant. Effect of added associating polymer / J.A. Shashkina, O.E. Philippova, Yu.D. Zaroslov, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, I.V. Blagodatskikh // Langmuir: the ACS J. of surfaces and colloids. – 2005. – Vol. 21, № 4. – P. 1524–1530.
5. Dynamic properties of salt-free viscoelastic micellar solutions / F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S.J. Candau // Langmuir. – 1994. – Vol. 10. – P. 1714–1723.
6. Vyazkouprugie svoystva vodnykh rastvorov anionnogo poverkhnostno-aktivnogo veshchestva – oleata kaliya / V.S. Molchanov, Yu.A. Shashkina, O.E. Filippova, A.R. Khokhlov // Kolloid. zhurn. – 2005. – T. 67, № 5. – S. 668–671.
7. Self-assembled networks highly responsive to hydrocarbons / V.S. Molchanov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, Yu.A. Kovalev, A.I. Kuklin // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – P. 105–111.
8. Berret J.F., Appell J., Porte G. Linear rheology of entangled wormlike micelles // Langmuir. – 1993. – Vol. 9. – P. 2851–2854.
9. Gomaa A.M., Gupta D.V.S., Carman P. Proppant Transport? Viscosity is Not All It's Cracked Up To Be // SPE Hydraulic Fracturing Technolgy Conference. SPE-173323-MS. – Texas, USA, 2015.
10. Hull K.L., Sayed M., Al-Muntasheri G.A. Recent advances in viscoelastic surfactants for improved production from hydrocarbon reservoir // SPE J. –2015. – Vol. 21 (4). – R. 1340–1357. – DOI: 10.2118/173776-MS.

Анатолий Иванович Шипилов (канд. хим. наук, технический директор),
Евгений Валерьевич Крутихин (канд. хим. наук, начальник лаборатории),
Отар Шотаевич Гоголишвили (химик-аналитик)

АО "Полиэкс"
614042, Россия, г. Пермь, ул. Гальперина, 8, оф. 301.
А.И. Шипилов, тел.: +7 (342) 253-02-12 доб. 300,
e-mail: ais@polyex.perm.ru;
Е.В. Крутихин, тел.: +7 (342) 253-02-12 доб. 310,
e-mail: kev@polyex.perm.ru;
О.Ш. Гоголишвили,
e-mail: gos@polyex.perm.ru

Anatoliy Ivanovich Shipilov (Ph. D, R&D director),
Evgeniy Valerievich Krutihin (Ph. D, Head of the Laboratory),
Otar Shotaevich Gogolishvili (Analytical chemist)

POLYEX JSC
Office 301, 8, Galperin str., Perm, 614042, Russian Federation.
A.I. Shipilov, tel: +7 (342) 253-02-12 ext. 300,
e-mail: ais@polyex.perm.ru;
E.V Krutihin, tel.: +7 (342) 253-02-12 ext. 310,
e-mail: kev@polyex.perm.ru;
O.Sh. Gogolishvili,
e-mail: gos@polyex.perm.ru