

# pH 值对适于页岩气储层的 SDBS 压裂液性能的影响研究

冯科玮<sup>1,2</sup>, 曹 函<sup>1,2,3</sup>, 施皆能<sup>1,2</sup>, 吴 坤<sup>1,2</sup>, 鲁晓敏<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学有色金属成矿预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. 页岩气资源利用湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201)

**摘要:**在低渗、低孔隙率页岩气储层压裂改造过程中,压裂液体系的 pH 值直接影响地层中的造缝、稳缝效果。pH 值对阴离子表面活性剂压裂液的粘度、表面张力和页岩膨胀抑制性影响很大。通过改变阴离子表面活性剂的浓度,测定了在不同 pH 值条件下压裂液体系基本性能的变化。研究表明:SDBS 压裂液体系的粘度随着 pH 值的增加先增大后减小,在 pH 值 = 9 时达到最大;体系在 pH 值 = 5 时降低体系表面张力的能力最好;页岩的膨胀量随着 pH 值的增大逐渐增大,在 pH = 7 时膨胀量最大,且随着 pH 值的进一步增大,页岩膨胀量先减小后增大,在 pH 值 = 9 时膨胀量最小;当体系的 pH 值一定时,SDBS 在临界胶束浓度状态能够最大程度抑制页岩的膨胀。从化学微观角度上分析了 pH 值对 SDBS 压裂液性能的影响,有利于 SDBS 压裂液体系配方优化。

**关键词:**SDBS 压裂液;pH 值;粘度;表面张力;膨胀抑制性;页岩气

**中图分类号:**TE377 **文献标识码:**A **文章编号:**1672 - 7428(2015)12 - 0013 - 05

**Research on the Influence of pH on the Performance of SDBS Fracturing Fluid Suitable for Shale Gas Reservoir/**  
*FENG Ke-wei<sup>1,2</sup>, CAO Han<sup>1,2,3</sup>, SHI Jie-neng<sup>1,2</sup>, WU Kun<sup>1,2</sup>, LU Xiao-min<sup>1,2</sup>* (1. The Ministry of Education Key Laboratory of Non-ferrous Metal Ore Forecast, Central South University, Changsha Hunan 410083, China; 2. College of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha Hunan 410083, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan 411201, China)

**Abstract:** In the fracturing treatment process of shale gas reservoir with low permeability and low porosity, pH value of fracturing fluid system directly affects the formation and stability effects of fracturing, it also affects the anionic surfactant fracturing fluid a lot in viscosity, surface tension and shale swelling inhibitory. In this paper, by changing the concentration of the anionic surfactant, basic performance changes of fracturing fluid system in different pH conditions are measured. The experiment results indicate that the SDBS viscosity of SDBS fracturing fluid system increases with pH increase first, then decreases, and reaches the maximum when pH is 9. The best ability to reduce surface tension of the system is with pH 5. The expansion volume of the shale increases gradually with the increase of pH, and reaches the largest when pH is 7; along with the further increase of pH value, shale expansion decreases first and then increases, the expansion capacity is the smallest when pH is 9. When the pH value is invariable, SDBS can inhibit the shale expansion most in the state of critical micelle concentration. In this paper, the effect of pH value on the performance of SDBS fracturing fluid is analyzed from the chemical micro point of view, which is beneficial to the optimization of SDBS fracturing fluid system formula.

**Key words:** SDBS fracturing fluid; pH value; viscosity; surface tension; expansion inhibition; shale gas

## 0 引言

页岩气储层具有低渗、低孔隙率的特点,勘探开发难度较大,大多数页岩气井需要压裂改造才能获

得比较理想的产量,而页岩气藏压裂液是页岩气藏实施压裂增产的关键,是页岩气高效增产的核心技术。由于页岩气储层的特殊性,要求压裂液具有良

收稿日期:2015 - 07 - 23; 修回日期:2015 - 11 - 04

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);中南大学大学生自由探索计划项目“适于页岩气储层的高抑制性阴离子压裂液实验研究”(编号:2282014bks010)

作者简介:冯科玮,男,汉族,1994年生,中南大学在读本科生,地质工程专业,从事非常规能源勘探与开发研究工作,flwfeng@163.com。

通讯作者:曹函,女,汉族,1982年生,副教授,博士后,从事非常规能源勘探与开发工作,hancao@csu.edu.cn。

好的造缝和稳缝效果。SDBS 压裂液是一种表面活性剂凝胶压裂液,拥有着很好的粘度、抗剪切和流动性能,能在很高的流速和剪切速率下携带支撑剂,低滤失量,较好的膨胀抑制性。目前,阴离子表面活性剂在页岩气的开采中占据着愈来愈重要的作用,可以有效解决阳离子表面活性剂在带负电的页岩层表面吸附的问题,降低压裂液对页岩层基质的伤害,提高压裂效率。

在前期工作中发现,压裂液体系的 pH 值是影响阴离子表面活性剂压裂液性能的重要因素<sup>[1]</sup>。但目前仅在阴离子表面活性剂压裂液的流变性、携砂性和滤失性等方面做了许多的研究<sup>[2]</sup>,对于压裂液体系中的酸碱性问题却重视不够,缺乏深入的研究。为了详细研究这种影响,本文分析 pH 对 SDBS 压裂液在页岩层中性能的影响。

## 1 试验设计

### 1.1 试验方法

试验主要以阴离子表面活性剂(SDBS)压裂液为研究对象,根据经验参数,选用 SDBS 的浓度为 0.4%<sup>[3]</sup>,添加不同浓度的腐植酸钾和 CMC,确定压裂液的基浆;再通过改变多组不同比例的阴离子表面活性剂压裂液的 pH 值并测定体系的性能参数(粘度、表面张力和页岩膨胀量),从而分析 pH 值对压裂液体系性能的影响。

### 1.2 试验基浆优选

(1)确定试验基浆配方。由表 1 可知,随着 SDBS 压裂液中 CMC 加入量的增加,压裂液的失水量逐渐减小,且当增加的 CMC 浓度达到 0.4% 时,压裂液体系的结构粘度达到最大,有效地减少了失水量。此时压裂液无明显分层现象,携砂性能好。因此 CMC 最优加量为 0.4%。

表 1 不同 CMC 浓度下 SDBS 压裂液的性能参数

基本配方	表观粘度/(mPa·s)	塑性粘度/(mPa·s)	结构粘度/(mPa·s)	失水量/[mL·(30 min) <sup>-1</sup> ]
0.08% 腐植酸钾 + 0.04% SDBS + 0.16% CMC	3.5	2.5	1.0	6.6
0.08% 腐植酸钾 + 0.04% SDBS + 0.24% CMC	5.0	4.0	1.0	4.6
0.08% 腐植酸钾 + 0.04% SDBS + 0.32% CMC	7.5	6.0	1.5	3.6
0.08% 腐植酸钾 + 0.04% SDBS + 0.40% CMC	9.0	6.5	2.5	3.0
0.08% 腐植酸钾 + 0.04% SDBS + 0.50% CMC	11.5	9.5	2.0	2.6

SDBS 压裂液体系中添加的腐植酸钾能够在粘土粒表面形成水化膜,提高其分散稳定性,从而降低失水量。由表 2 可知,随着压裂液体系中腐植酸钾的增加,体系的失水量逐渐减小。当添加的腐植酸

钾浓度为 0.08% 时,极大地提高了压裂液体系的降失水效果。

因此确定试验基浆配方为:0.08% 腐植酸钾 + 0.4% CMC。

表 2 不同腐植酸钾浓度下 SDBS 压裂液的性能参数

基本配方	表观粘度/(mPa·s)	塑性粘度/(mPa·s)	结构粘度/(mPa·s)	失水量/[mL·(30 min) <sup>-1</sup> ]
0.04% SDBS + 0.40% CMC	8.50	7.0	1.50	4.6
0.04% SDBS + 0.40% CMC + 0.04% 腐植酸钾	9.25	7.5	1.75	3.8
0.04% SDBS + 0.40% CMC + 0.08% 腐植酸钾	8.50	6.5	2.00	3.0
0.04% SDBS + 0.40% CMC + 0.12% 腐植酸钾	8.50	7.0	1.50	2.8
0.04% SDBS + 0.40% CMC + 0.16% 腐植酸钾	8.25	7.0	1.25	2.6

(2)在基浆中分别加入 0.01%、0.03% 和 0.05% 的 SDBS,高速搅拌均匀,待用。

(3)调节 NaOH 试剂和浓 HCl 试剂的加量改变压裂液体系的 pH 值,使得体系的 pH 值分别为 3、5、7、9、11、13。

(4)测定体系的粘度、表面张力以及页岩在该压裂液体系中的膨胀量。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 pH 值对 SDBS 压裂液粘度的影响

图 1~3 给出了 pH 值对不同 SDBS 浓度下阴离子表面活性剂压裂液表观粘度、塑性粘度和结构粘度的影响。

从图 1~3 可以得出:在阴离子表面活性剂压裂液体系中加入的 SDBS 浓度一定(0.01%、0.03% 或

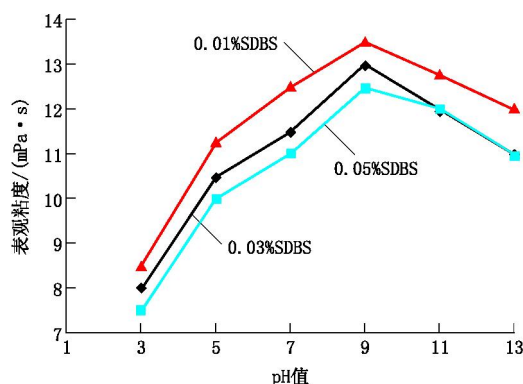


图 1 pH 值对不同 SDBS 浓度压裂液表观粘度的影响

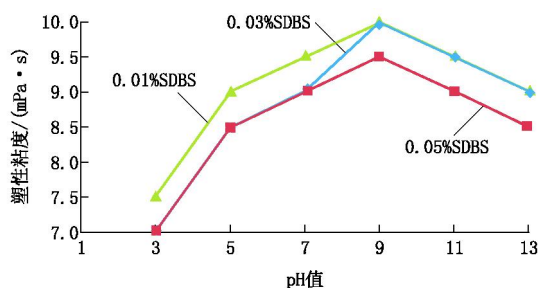


图 2 pH 值对不同 SDBS 浓度压裂液塑性粘度的影响

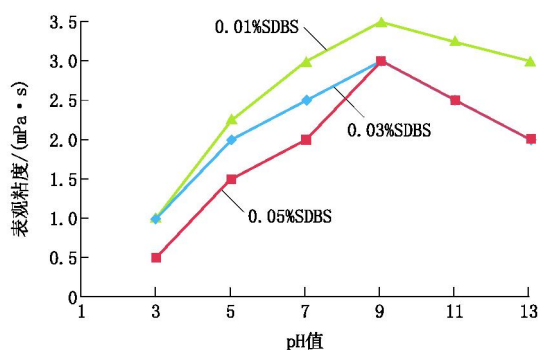


图 3 pH 对不同 SDBS 浓度压裂液结构粘度的影响

0.05%)时,当体系 pH 值 < 9 时,压裂液体系的表观粘度、塑性粘度和结构粘度随着体系 pH 值的增大而增大,且在 pH 值 = 9 时达到最大值。这是由于在酸性条件下(pH 值 3~7),SDBS 阴离子表面活性剂压裂液体系的性能不稳定,粘度较低,且当 pH 值 < 3 时,压裂液体系中添加的 CMC 能够发生降解反应,释放出游离酸 HCMC,有效地降低体系的粘度。当体系的 pH 值 > 9 时,随着压裂液体系的 pH 值的增大,体系的表观粘度、塑性粘度和结构粘度都有一定程度的降低,这是因为当增大 SDBS 压裂液体系的 pH 值时,随着 NaOH 试剂用量的不断增加,钠离子浓度逐渐增大,而 CMC 处理剂在低盐浓度范围内表现出一定的聚电解质的性质,粘度有轻微的下

降<sup>[4]</sup>。

阴离子表面活性剂压裂液体系的表观粘度和塑性粘度能够表现出压裂液的造缝性能。一定条件下,压裂液体系的粘度越高,造缝能力越强。因此,提高压裂液体系的表观粘度和塑性粘度是获得良好的压裂效果的有效手段<sup>[5]</sup>。当 SDBS 压裂液体系的 pH 值 = 9 时,体系的表观粘度和塑性粘度最高,能有效提高体系的造缝能力。

阴离子表面活性剂压裂液体系的结构粘度反应了分散相颗粒之间的相互作用或空间网架结构而增加的流动阻力。压裂液的结构粘度越高,形成的空间结构越稳定,裂缝的稳定性越好。当 SDBS 压裂液体系的 pH 值 = 9 时,体系的结构粘度最高,此时在压裂液作用下,增强了裂缝的稳定性。

因此,当 SDBS 压裂液体系的 pH 值 = 9 时,此时体系的粘度最高,可以提高体系的造缝和稳缝效果。

## 2.2 pH 值对 SDBS 压裂液表面张力的影响

为了研究 pH 值对压裂液体系表面张力的影响,测定了不同 SDBS 浓度下的阴离子表面活性剂压裂液表面张力随 pH 值的变化,结果如图 4 所示。

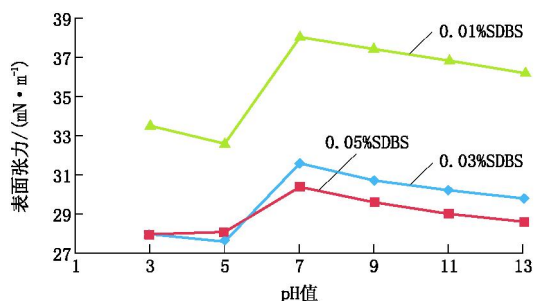


图 4 pH 值对不同 SDBS 浓度压裂液表面张力的影响

从图 4 可以得出以下结果。

(1) 当压裂液体系中添加的 SDBS 浓度为 (0.01%、0.03% 或 0.05%) 时,在 pH 值 = 5 的条件下,压裂液的表面张力最小,表面活性最高,主要是由于在压裂液体系为弱酸的条件下加入的  $H^+$  能压缩 SDBS 表面活性剂的扩散双电层结构,使 SDBS 表面活性剂分子极性头基上所带的电荷对周围分子极性头基的作用力范围减弱,双电层平均厚度变薄,有利于形成胶束,有效地降低体系的表面张力,如图 5 所示。而在 pH 值 = 3 的条件下,SDBS 压裂液体系酸性太强导致表面活性降低。当压裂液体系 pH 值 > 5 时,体系的表面张力先增大再降低,且在 pH 值

=7时达到最大值。这是因为在压裂液 pH 值 >7 时,增加的  $\text{Na}^+$  有着很好的压缩 SDBS 表面活性剂双电层的能力,减少它们之间的静电排斥作用,从而使表面活性剂易于聚集形成胶束,降低体系的表面张力<sup>[6]</sup>。

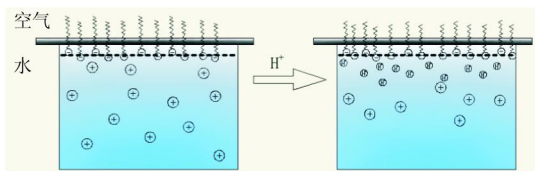


图5  $\text{H}^+$  对 SDBS 压裂液体系扩散双电层的影响

(2) 酸性条件下增加的  $\text{H}^+$  有着更好地降低 SDBS 压裂液体系表面张力的能力。 $\text{H}^+$  的水化体积比  $\text{Na}^+$  小,可以更容易地压缩 SDBS 极性头的水化层,减少极性头之间的静电排斥作用,在界面上排列更加紧密,降低体系的表面张力<sup>[7]</sup>。

(3) 在压裂液体系 pH 值一定 (pH 值 = 3、5、7、9、11 或 13) 时, SDBS 浓度为 0.01% 下的阴离子表面活性剂压裂液的表面张力较大,而 SDBS 的浓度为 0.03% 和 0.05% 下的表面张力都相对较小,且两者基本一致。阴离子表面活性剂是活性剂分子不断占据体系的表面,降低体系表面张力的一个过程,当活性剂分子完全占据体系的表面时,表面张力不再下降,开始在体系中形成胶束<sup>[8]</sup>。因此,在 SDBS 的浓度为 0.03% 时,阴离子表面活性剂基本达到临界胶束浓度 (cmc 值)。

因此, SDBS 压裂液体系的表面张力在 pH 值 = 5 时达到最小值, pH 值 = 7 时达到最大值,且在浓度为 0.03% 时, SDBS 表面活性剂基本达到 cmc 值。

### 2.3 pH 值对 SDBS 压裂液页岩膨胀抑制性的影响

页岩气储层中粘土所占比例大,且粘土分散度高,亲水性强,容易发生水化反应,引起粘土的水化膨胀<sup>[9]</sup>。为了分析体系的 pH 值对阴离子表面活性剂体系的膨胀抑制性的影响,测定了页岩在不同浓度 SDBS 阴离子表面活性剂压裂液下随 pH 变化的膨胀量,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,在阴离子表面活性剂压裂液体系中添加的 SDBS 浓度一定 (0.01%、0.03% 或 0.05%) 时,当体系的 pH 值 < 7,页岩层的膨胀量随着体系 pH 值的增大而增大,并在 pH 值 = 7 时膨胀量达到最大值;当体系的 pH 值 > 7,随着体系 pH 值的增大,页岩的膨胀量先下降后上升,在 pH 值 = 9

时膨胀量最小,并最终趋于平缓。

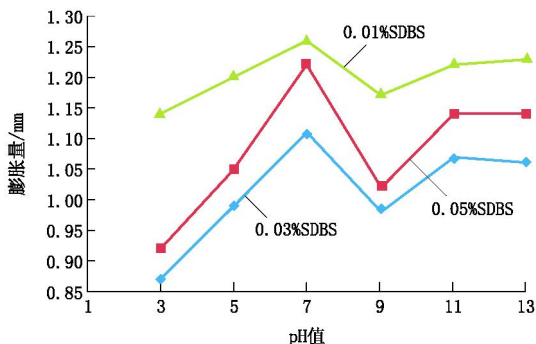
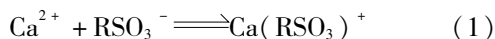


图6 pH 值对不同 SDBS 浓度压裂液的膨胀抑制效果

当 SDBS 压裂液体系 pH 值 < 7 时,溶液中存在大量的  $\text{H}^+$ , 逐渐置换位于晶格表面的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 使粘土变成氢土;且  $\text{H}^+$  直径小,易与粘土颗粒表面结合,所以比其它阳离子难以解离;也因  $\text{H}^+$  的体积小,水化差,吸附水的能力弱,从而抑制了粘土的水化膨胀,所以页岩储层的膨胀量随着体系 pH 值增大而增大<sup>[10]</sup>。当压裂液体系 pH 值 > 7 且处于弱碱性条件下 (pH 值 = 7 ~ 9) 时,在粘土与溶液的接触面上,有不具膨胀性的次生矿物氢氧镁石产生;另外,晶格边缘裸露的  $\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\text{Al}-\text{OH}$  等羟基离解而产生负电荷,吸附阳离子;且  $-\text{OH}$  基团与粘土发生作用,引起硅氧键断裂重新形成更稳定的结晶形式,减少其水化膨胀,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。当 SDBS 压裂液体系在强碱条件下 (pH 值 = 9 ~ 13) 时,体系碱性过强,  $-\text{OH}$  基团吸附在粘土表面,加快页岩的水化膨胀和分散,此时页岩储层的膨胀量开始增大,并最终趋于稳定<sup>[11]</sup>。

当阴离子表面活性剂压裂液体系的 pH 值一定 (3、5、7、9、11 或 13) 时,膨胀量  $\varepsilon(0.03\%) < \varepsilon(0.05\%) < \varepsilon(0.01\%)$ , 即分别添加 SDBS 浓度为 0.01%、0.03% 和 0.05% 时,页岩的膨胀量先减小后增大,膨胀抑制效果在 SDBS 浓度为 0.03% 的时候最佳。由上述 2.2 可知,浓度为 0.03% 时, SDBS 阴离子表面活性剂基本达到 cmc 值,且表面活性剂浓度接近 cmc 值时溶解度达到最低值,此时 SDBS 压裂液与岩层中的金属离子完全反应,生成带正电的络合离子,如  $\text{Ca}(\text{RSO}_3)^+$ , 如公式 (1) 所示,络合离子吸附在带负电的岩层表面,起到较好的膨胀抑制作用<sup>[12]</sup>。



综上所述,当SDBS压裂液体系的pH值=7时,页岩储层的体积膨胀量最大;在pH值=9时,由于次生矿物的产生和-OH基团的作用,抑制了页岩储层的膨胀性;在pH值=3,SDBS浓度为0.03%,基本达到压裂液cmc值时,对页岩储层拥有较好的抑制效果。

### 3 结论

本文通过改变不同SDBS浓度下的阴离子表面活性剂压裂液体系的pH值,对该压裂液体系的性能进行了测定,探讨了压裂液体系酸碱性的变化对压裂液的粘度、表面张力和页岩储层膨胀抑制效果的影响。

(1)当SDBS压裂液体系的pH值=9时,此时体系的粘度最高,可以提高体系的造缝和稳缝效果。

(2)当SDBS压裂液体系的pH值=5时,表面活性剂聚集形成胶束,降低体系的表面张力,体系表面张力最小;当pH值>5,体系的表面张力先增大再降低,在pH值=7时达到最大值;在弱酸性(pH值=5~7)条件下 $H^+$ 对溶液表面张力的影响强于 $Na^+$ 对溶液表面张力的影响。

(3)当SDBS压裂液体系的pH值<7时,随着体系pH值的增大,氢土抑制性减弱,粘土水化性能增强,页岩储层的膨胀量增大;当体系的pH值>7时,随着体系pH值的增大,粘土吸附的阳离子增强其稳定性,页岩储层的膨胀量先下降后上升,在pH

值=9时达到最小值,并趋于平缓。

(4)当确定SDBS压裂液体系的pH值=3时,在SDBS浓度为0.03%,基本达到压裂液cmc值下,能与金属离子完全反应,最大程度抑制页岩的膨胀。

### 参考文献:

- [1] 丁里,吕海燕,赵文,等.阴离子表面活性剂压裂液的研制及在苏里格气田的应用[J].石油与天然气化工,2010,39(4):316-319,269.
- [2] 牟善波,张士诚,张劲,等.新型阴离子表面活性剂压裂液性能评价及现场应用[J].大庆石油地质与开发,2010,29(1):81-84.
- [3] 赵修太,白英睿,戚元久,等.无机盐对乳液稳定性和转相的影响[J].无机盐工业,2012,44(9):25-28,31.
- [4] 郭军,王建红,李小锋,等.pH值对羧甲基纤维素纳(CMC)粘度性能的影响[J].广州化工,2009,37(6):102-104.
- [5] 龙政军.压裂液粘度最佳时效性及控制途径[J].钻采工艺,1996,19(6):67-71.
- [6] 贺国旭,潘自红,李松田,等.添加剂对十二烷基苯磺酸钠溶液cmc的影响[J].应用化工,2011,40(4):634-636.
- [7] 赵涛涛.阴离子表面活性剂与无机盐的相互作用[D].江苏徐州:中国矿业大学,2011.
- [8] 赵国玺,朱埏瑶.关于表面活性剂水溶液的表面张力[J].日用化学工业,1989,(6):1-8.
- [9] 冒海军,郭印同,王光进,等.黏土矿物组构对水化作用影响评价[J].岩土力学,2010,31(9):2723-2728.
- [10] 王瑞晗.膨润土特性对粘稳剂评价实验的影响[J].科技创新导报,2010,(5):6-7.
- [11] 吴平霄,廖宗文.蒙脱石层间域的性质及其环境意义[J].地球科学进展,2000,15(2):184-189.
- [12] 廖琳,赵滩,张路,等.不同添加剂对阴离子表面活性剂与多价阳离子沉淀行为的影响[J].石油勘探与开发,2004,31(11):13-16.