

VES 压裂液中表面活性剂对煤基质的伤害性研究

罗米娜,何雪梅,陈馥,黄超

(西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要: VES 压裂液具有配制简单、携砂能力好、破胶彻底等优点,但其中的阳离子表面活性剂易在煤层基质表面发生吸附滞留。本文通过对煤基质接触后的 VES 压裂液中的表面活性剂残留的分析,得到了表面活性剂在煤粉表面的吸附等温曲线,可以通过这种方法来评价 VES 压裂液在煤层气开采过程中的地层伤害性。采用紫外分光光度法分析 VES 压裂液中的十六基三甲基溴化铵,它在煤粉表面的饱和吸附量为 16.32 mg/g;使用两相滴定法分析 VES 压裂液中的十二烷基三甲基溴化铵,它在煤粉表面的饱和吸附量约为 13.24 mg/g。实验表明,不同的表面活性剂采用不同的分析测定方法更准确。

关键词: 煤层伤害;表面活性剂;吸附等温线;两相滴定;分光光度法

中图分类号:X132

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2016)02-0046-04

STUDY ON THE DAMAGE TO COAL BED CAUSED BY SURFACTANT IN VES FRACTURING FLUID

LUO Mi-na, HE Xue-mei, CHEN Fu, HUANG Chao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The VES fracturing fluid has many advantages such as easy to making up, excellent proppant transport ability and broken completely. However, the cationic surfactants often absorb on the surface of coal bed. The study on adsorption isotherm of the cationic surfactants used in VES fracturing fluid to the surface of coal dust were achieved. The result can used to evaluate the hurt to coal bed in the coal-gas exploitation. The saturated extent of adsorption of hexadecyltrimethylammonium bromide on coal dust surface was 16.32 mg/g which was analyzed by UV spectrophotometric method. Besides, the saturated extent of adsorption of dodecyltrimethylammonium bromide on coal dust surface was 13.24 mg/g which was analyzed by titration method. It has been illustrated that the method should be differ when analyze different cationic surfactants.

Key words: damage to coal bed; surfactant; adsorption isotherm; diphasic titration; UV spectrophotometric method

煤层气是自生自储,吸附于煤层中的一种非常规气藏,成分主要为甲烷。因而对煤层气的开发

和利用不仅可以直接获取一定的经济效益,而且对煤矿减灾、保护大气环境和改善能源消费结构等都具有非常好的意义^[1]。煤层气作为非常规天然气,主要是其储层特征与常规天然气有很大不同。煤层气主要是以吸附态存在于煤层中^[2],它的特殊储存方式决定了其开发的低产低效。弹性表面活

收稿日期:2015-06-12

基金项目:四川省教育厅科技项目(编号 13ZB0195)

第一作者简介:罗米娜(1980-),女,博士,讲师,现主要从事功能材料的合成及其在复杂体系中的应用研究。

性剂压裂液又称 VES 压裂液或者清洁压裂液,是一种基于粘弹性表面活性剂的无机聚合物压裂液,一般是长链脂肪酸的季铵盐类阳离子表面活性剂溶解在盐水中形成的呈球状、圆盘状或圆柱状的胶束溶液,具有摩阻低、滤失少、携砂能力强等特点,但目前对 VES 压裂液应用于煤层气开发的研究基本停留在实验室阶段^[3-6],且对煤储层的伤害机理尚不清楚,现场应用的实例较少。

煤层具有很高的吸附各类液体的能力,吸附液体的后果之一是造成煤层基质膨胀^[7]。即使压裂液发生吸附导致基质极轻微的膨胀,也会引起割理孔隙度及渗透率相对很大的下降,从而增大开采的成本,降低开采的效率。表面活性剂作为 VES 压裂液的主要活性成分,在压裂施工过程中吸附于煤粉表面,将会对压裂效果造成很大的影响,如润湿性反转等地层伤害。因此很有必要对 VES 压裂液中常用的表面活性剂在煤粉表面的吸附情况进行研究,从而筛选出低伤害的 VES 压裂液进行现场应用,这对其在生产实际中的运用具有一定的指导意义。

1 药品与仪器

1.1 药品

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、氯化钾、水杨酸钠、无水乙醇、甲基橙、百里香酚蓝、亚甲基蓝、氯化钾、十二烷基苯磺酸钠、二氯甲烷、浓硫酸、无水硫酸钠均为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂。水为实验室制备的二次蒸馏水。

实验所取煤层基质储层位于辽宁阜新地区,将煤粉粉碎,过 20 目筛,水洗三次除去少量可溶性的盐,干燥后再用乙醇浸泡 3 h,除去煤粉中混入的有机物,置于烘箱中 100 °C 24 h,取出保存在硅胶干燥器中,待用。

1.2 仪器

电子恒温水浴锅(DZKW-4,北京中兴伟业仪器有限公司);电子天平(2004N,上海民侨医疗器械有限公司);双光束紫外分光光度计(UV-1800,岛津(中国)有限公司);微量滴定管。

2 实验部分

2.1 溶液的配制

以 20 % 的乙醇水溶液(v/v)为溶剂,分别配制

浓度为 1.0×10^{-2} mol/L 的 CTAB 储备液,浓度为 15 g/L 的水杨酸钠溶液和浓度为 108 g/L 的氯化钾溶液;

称取一定质量的甲基橙,配制浓度为 2.5×10^{-3} mol/L 的甲基橙溶液;

混合指示剂配制:配制百里酚蓝(TB)储备液浓度为 0.1 g/L;配制亚甲基蓝(MB)储备液浓度为 0.015 g/L;吸取 45.0 mL TB 储备液与 6.0 mL MB 储备液混合,于 100 mL 容量瓶中定容,配制成混合指示剂;

酸性硫酸钠配制:取 50.0 g 无水硫酸钠溶于水,再加入 12.6 mL 浓硫酸,稀释至 500 mL,配制成酸性硫酸钠的储备液,密封保存。

配制浓度为 3.3×10^{-3} mol/L 的十二烷基苯磺酸钠溶液;配制浓度为 3.5×10^{-3} mol/L 的 DTAB 储备液。

VES 基液:在系列浓度的 CTAB 和 DTAB 溶液中加入 1 % KCl 和 0.3 % 水杨酸钠。

2.2 VES 压裂液在煤粉表面的静态吸附量的测定

将 1.0 g 煤粉和含有 CTAB(或 DTAB)初始浓度 C_0 (mg/L)的 VES 压裂液 50 mL(记为 V_1)加入磨口锥形瓶中,振摇均匀后盖紧瓶塞,将锥形瓶置于 45 ± 0.5 °C 的恒温水浴槽中(由于煤层基质取自储层处于地下 300 m~1 000 m,地温梯度为 3 °C/100 m,因此地层的温度大约为 40 ~ 45 °C),每隔半小时充分振摇锥形瓶,让煤粉与 VES 压裂液充分接触,恒温放置 10 h 后取出锥形瓶,将煤粉过滤后定容滤液体积为 V_2 ,测定此时的表面活性剂浓度为 C_e (mg/L)。则表面活性剂在煤粉表面的静态吸附量计算公式(1)如下:

$$\tau = \frac{(C_0 V_1 - C_e V_2) \cdot M}{m} \times 1000 \quad (1)$$

其中, m 为煤粉的质量(g), M 为表面活性剂分子的摩尔质量(g/mol), τ 为吸附量(mg/g)。

3 结果与讨论

3.1 分光光度法测定 CTAB 在煤粉表面的吸附

3.1.1 检测波长的选择

CTAB 本身并无特征的紫外吸收,有文献报道^[7]使用甲基橙与其显色,可以在 300 ~ 400 nm 的范围内有紫外吸收。但是文献考查的是 CTAB 的水溶液,而在对 VES 压裂液体系进行研究时,还要考虑其他成分的存在对 CTAB 检测的影响,

如水杨酸钠会干扰 CTAB 的检测,因此检测波长的选择必须避开水杨酸钠的吸收波长范围。通过对紫外吸收光谱图(见图1)进行对比,发现加入甲基橙后,CTAB 在 300~500 nm 范围内均出现较大的吸光值。但是水杨酸钠在这个范围内也有较大的吸收。因此,为了更好的测定体系中的 CTAB,选择了 325 nm 作为检测波长。

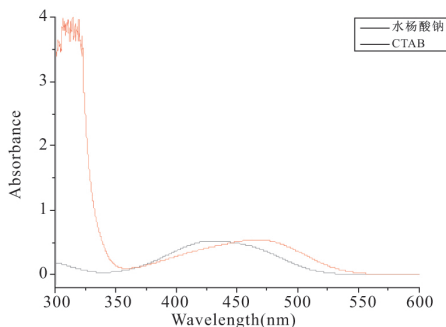


图1 水杨酸钠与十六烷基三甲基溴化铵的吸收光谱

3.1.2 标准工作曲线

配制不同浓度的 CTAB 溶液(浓度范围为 30 ~ 200 mg/L),加入相同量的 KCl、水杨酸钠、甲基橙和乙醇,以试剂空白为参比,测定其在 325 nm 处的吸光值,绘制标准曲线,回归方程为: $A = 0.0073 c - 0.00257$,相关系数 $R_2 = 0.9940$,计算可得摩尔吸光系数 a 为 $0.0073 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3.1.3 VES 压裂液中 CTAB 在煤粉表面的吸附

配制不同浓度的 CTAB 为表面活性剂的 VES 压裂液,浓度梯度设置为 (150 mg/L; 300 mg/L; 450 mg/L; 600 mg/L; 700 mg/L; 800 mg/L; 900 mg/L; 1 000 mg/L; 1 200 mg/L),加入 1.0 g 煤粉,在 45 °C 恒温吸附 10 h。

将吸附过后的溶液用滤纸过滤,除去煤粉,再用 2 μm 的滤膜过滤除去剩余的少量煤粉微粒,定容成 50 mL,得到吸附后的 VES 压裂液。取一定量的吸附后溶液,按照 3.1.2 中的方法加入乙醇和甲基橙,测定其在 325 nm 处的吸光值,计算得到其中 CTAB 的浓度,然后代入公式(1)中求出对应的静态吸附量。图 2 为 45 °C 时,CTAB 在煤粉上的吸附曲线,由图可知当初始浓度小于 700 mg/L 时,吸附量随着初始浓度的增大而增加;当初始浓度超过 700 mg/L 时,基本达到了其饱和和吸附量,初始浓度再增大时,吸附量变化不大。CTAB 在煤粉上的饱和吸附量为 16.32 mg/g。

3.2 VES 压裂液中 DTAB 在煤粉表面的吸附

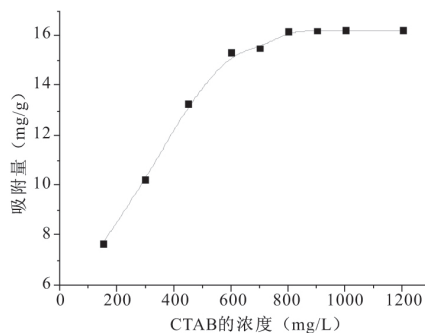


图2 CTAB 在煤粉上的吸附等温曲线

按照 3.1 中所述的分光光度法对 VES 压裂液中 DTAB 进行分析时,发现水杨酸的存在可以完全屏蔽 DTAB 的吸收峰,因此分光光度法不适用于测定 VES 压裂液中 DTAB 的含量,只能选择其他分析方法来测定。

3.2.1 两相滴定法原理

两相滴定法依据的原理^[7]是阴离子和阳离子表面活性剂之间以等量关系进行反应,生成 1:1 的易溶于有机溶剂的盐,在滴定反应中加入二氯甲烷等有机溶剂进行萃取,并选择一些水溶性染料来作为指示剂确定滴定终点。

在对 DTAB 的浓度进行分析时,选择了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠溶液作为滴定试剂,将 2 mL $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的十二烷基苯磺酸钠溶液置于具塞量筒中,加入 10 mL 酸性硫酸钠,10 mL 混合指示剂,5 mL 二氯甲烷,摇匀后放于水浴中恒温至 $45 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$,然后用 VES 压裂液对其进行滴定,当有机相由浅灰色变成黄绿色即为终点。此时根据消耗的 VES 压裂液的体积,即可根据公式(2)计算此时 VES 压裂液中 DTAB 的浓度。

$$c_e = \frac{c_1 V_1}{V_2} \times 308 \times 1000 \quad (2)$$

- c_1 : 十二烷基苯磺酸钠的浓度, mol/L
- V_1 : 十二烷基苯磺酸钠的体积, mL
- c_e : DTAB 的浓度, mg/L
- V_2 : 消耗 DTAB 溶液的体积, mL

3.2.2 DTAB 在煤粉表面的吸附平衡时间

将重约 1.0 g 的煤粉和含有 1 000 mg/L DTAB 的 VES 压裂液 50 mL 加入磨口锥形瓶中,振摇均匀后盖紧瓶塞,将锥形瓶置于 $45 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$ 的恒温水浴槽中,每隔半小时充分振摇锥形瓶,让煤粉与 VES 压裂液充分接触。根据 3.2.1 中所述方法,测定吸附时间达到 2、4、6、8、10、16、24 小时 VES 压裂液中的 DTAB 浓度 c_e (mg/L),结果见表 1。

表 1 不同吸附时间下的 DTAB 浓度

吸附时间/h	$C_0/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$m_{\text{煤粉}}/\text{g}$	$\Delta V_{\text{DTAB}}/\text{mL}$	$C_t/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2	1000.00	1.0241	5.70	382.97
4	1000.00	1.0241	6.28	382.97
6	1000.00	1.0241	7.01	343.19
8	1000.00	1.0241	8.10	297.01
16	1000.00	1.0241	8.11	297.32
24	1000.00	1.0241	8.12	297.27

由表 1 可以看出,当吸附时间超过 8 小时,吸附达到平衡,DTAB 的浓度基本不变。因此选择吸附达到 10 小时来考察煤粉对于表面活性剂的吸附量实验,是符合实际情况的。

3.2.3 DTAB 在煤粉表面的吸附

配制不同浓度的 DTAB 为表面活性剂的 VES 压裂液,按照 2.2 所述方式,加入 1.0 g 煤粉,在 45 °C 恒温吸附 10 h。利用两相滴定法测定吸附平衡时溶液中 DTAB 的浓度,并计算出 DTAB 在煤粉表面的吸附量,吸附等温曲线如图 3。

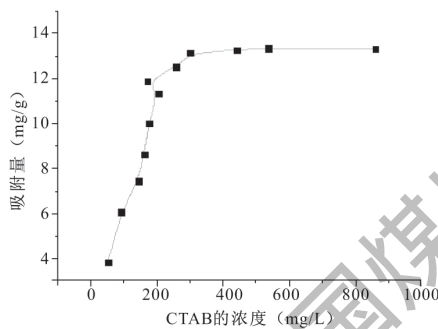


图 3 DTAB 在煤粉上的吸附等温曲线

由图 3 可知 DTAB 在煤粉上的饱和吸附量为 13.24 mg/g,当初始浓度小于 400 mg/L 时,吸附量随着初始浓度的增大而增加;当初始浓度超过 400 mg/L 时,基本达到了饱和吸附量,初始浓度再增大时,吸附量变化不大。

4 结论

测定表面活性剂的浓度主要有两相滴定法和分光光度法,必须根据需要选用合适的方法。对于 CTAB 而言,由于碳链的加长使反应时显色不明显,使用两相滴定法误差较大,因此宜选用分光光度法;而对于 DTAB,如使用分光光度法,则无法避免 VES 压裂液体系中水杨酸钠对其吸收峰的干扰,带来较大的误差,所以选用两相滴定法。

通过对于 CTAB、DTAB 对应的 VES 压裂液在煤粉表面的吸附进行研究,得到了这两种表面活性剂的吸附等温曲线,它们的饱和吸附量分别为 16.32 mg/g 和 13.24 mg/g。将饱和吸附量换算成 4.48×10^{-5} mol/g 和 4.30×10^{-5} mol/g 可知,这两种不同烷基链长度的表面活性剂在煤粉表面的吸附量是相当的,这是因为这两种阳离子表面活性剂的分子结构相似,它们的吸附量大小主要取决于煤粉表面的活性位点。

参考文献

- [1] 穆福元, 仲伟志, 赵先良, 等. 中国煤层气产业发展战略思考[J]. 天然气工业, 2015, 35(6): 110-116.
- [2] 季相方, 蒲云超, 孙长宇, 等. 煤层气与页岩气吸附/解吸的理论再认识[J]. 石油学报, 2014, 35(6): 1113-1129.
- [3] 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.
- [4] 王潇, 肖佳林, 刘龙, 等. VES 压裂液配方及其应用研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2012, 9(8): 79-82.
- [5] 陈馥, 黄磊光, 周成裕, 等. 煤层气增产 VES 清洁压裂液的实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(6): 514-517.
- [6] 黄磊光, 陈馥, 陈浩, 等. VES 压裂液应用于煤层的实验室研究[J]. 内蒙古石油化工, 2009, (6): 4-5.
- [7] 胡晓蒙, 杨珊珊. 分光光度法测定水中十六烷基三甲基溴化铵[J]. 环境监测管理与技术, 2010, 22(5): 45-47.
- [8] 陈馥, 刘彝, 王大勇, 阳离子表面活性剂基压裂液的地层伤害性研究[J]. 钻井液与完井液, 2007, 24(6): 62-65.

(上接第 16 页)

洗强度 $11.5 \text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 、反冲洗时间 6 min 时可达到较好反冲洗效果。

参考文献

- [1] 高亮. 我国煤矿矿井水处理技术现状及其发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2007, 35(9): 1-5.
- [2] 刘杰, 何为军. 我国矿井水处理的现状及其资源化利用[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007, 4: 37-40.
- [3] 张杰, 李冬, 陈立学, 等. 地下水除铁除锰机理与技术的变革[J]. 自然科学进展, 2005, 15(4): 433-438.

- [4] 余健, 郭照光, 柳云富, 等. 地下水接触氧化除铁影响因素与速率[J]. 给水排水, 2003, 29(11): 15-18.
- [5] 王海男, 刘汉湖, 孙远信, 等. 高铁矿井水回用处理工艺研究[J]. 供水技术, 2012, 6(1): 28-31.
- [6] Ellis D, Bouchard C, Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration [J]. Desalination, 2000, 130(3): 255-264.
- [7] 国家环境保护局. 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] Craig C, Hustwit, Terry E. Ackman, et al. The role of oxygen transfer in acid mine drainage (AMD) treatment [J]. Water Environment Research, 1992, 64(6): 817-823.