

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102676148 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210167207. 9

(22) 申请日 2012. 05. 25

(71) 申请人 西南石油大学

地址 610500 四川省成都市新都区新都大道
8号

申请人 广汉市华星新技术开发研究所(普通
合伙)

(72) 发明人 李勇明 赵金洲 刘战君 彭翔
张万全 方天成

(74) 专利代理机构 成都市辅君专利代理有限公
司 51120

代理人 杨海燕

(51) Int. Cl.

C09K 8/68(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高密度低摩阻压裂液

(57) 摘要

本发明一种高密度低摩阻压裂液,其组分及重量百分比如下:加重剂硝酸钠 20-46.5%,增稠剂羟丙基瓜胶 0.4-0.6%,助排剂 Gemini 表面活性剂 0.4-1.0%, pH 调节剂 0.1-0.3%,杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵或十二烷基二甲基苄基溴化铵 0.1-0.3%,粘土稳定剂聚季铵盐 0.5-1.0%,温度稳定剂有机胺复合物 0.5-1.0%,其余为水。本发明采用硝酸钠进行加重,常温下密度最高达 1.35g/cm³,延迟交联时间长、摩阻低、滤失低,具有良好的高温流变性能,特别适用于异常高压、超深致密储层压裂改造,能显著降低井口施工压力,适合矿场大规模推广应用,且成本低廉,对地层伤害小,具有广阔的市场前景。

1. 一种高密度低摩阻压裂液,其组分及重量百分比如下:

加重剂硝酸钠 :20-46.5%,

增稠剂羟丙基瓜胶 :0.4-0.6%,

助排剂乙撑基双(十四烷基二甲基)氯 / 溴化铵 :0.4-1.0%,

pH 调节剂 Na_2CO_3 :0.1-0.3%,

杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵或十二烷基二甲基苄基溴化铵 :0.1-0.3%,

粘土稳定剂聚季铵盐 :0.5-1.0%,

温度稳定剂有机胺复合物 :0.5-1.0%,

其余为水。

2. 如权利要求 1 所述的压裂液,其特征在于,所述粘土稳定剂聚季铵盐制备如下:以过硫酸铵和亚硫酸钠为引发剂,以环氧氯丙烷、二甲胺为原料在 65℃ 恒温水浴中反应聚合 5 小时,丙酮沉淀析出得到。

3. 如权利要求 1 所述的压裂液,其特征在于,所述温度稳定剂有机胺复合物为三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物。

一种高密度低摩阻压裂液

技术领域

[0001] 本发明涉及石油工程中储层改造技术领域,特别是水力压裂施工中的压裂液。

背景技术

[0002] 我国中西部地区相继发现若干异常高压、超深致密的油气储层,这类油气资源需要通过压裂改造才能获得高产。高压深井储层压裂作业时,所需施工压力往往会超过井口、管柱的承压极限,无法保证施工安全和措施效果,甚至利用目前的技术与装备根本无法进行施工作业。为了解决这一难题,提出了增加井筒中液柱重量来降低井口压力的方法,由此产生了加重压裂液体系。

[0003] 据国外报道(SPE118904,2009),在压裂施工过程中,压裂液中加入加重剂无机盐,形成最高密度可达 $1.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的加重压裂液。K. Bartko 等人针对 Saudi Arabia 的致密砂岩地层,破裂压力梯度高达 $0.0249\text{MPa}/\text{m}$,温度高达 190°C ,成功研发了密度为 $1.47\text{g}/\text{cm}^3$ 的加重压裂液体系,使用该体系后,压裂所需设备的能力由 138MPa 降为 103MPa ,整个施工过程中,施工曲线光滑,但该体系存在摩阻高、储层伤害大的问题。

[0004] 国内相继报道了若干提高压裂液密度的方法,有效降低井口施工压力,如采用无机溴盐(溴化钠、溴化钾)进行加重,最高密度可达 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。也有采用无机溴化物和氯化物进行复合加重的方法,如专利 CN200610090681.0 和 CN200510105813.8 公布的加重压裂液配方。但对于单一氯化钾加重,其加重的压裂液最大密度为 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$,提供的液柱压力有限。目前国内室内实验和矿场实践证明,采用溴盐加重的配方存在一些主要问题:(1)溴盐成本高,与普通压裂液相比,因加重导致的成本增加约 $2000\text{--}4500$ 元/ m^3 。压裂一口井按中等压裂规模,需要压裂液 500m^3 ,则加重后成本增加 $100\text{--}225$ 万元/口井;(2)对瓜胶体系,溴化物加重剂会使交联时间延长,降低体系流态指数 n 值,同时增大稠度系数 K 值,导致流动摩阻上升;(3) Br^- 具有还原性,在地层高温高压下快速消耗破胶剂,使压裂液破胶困难、破胶不彻底,地层伤害增大。

[0005] 因此,寻求一种新的廉价加重剂十分必要,既能降低成本,又能克服溴盐加重剂对压裂液性能产生的不利影响。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种高密度低摩阻压裂液,该压裂液采用硝酸钠进行加重,通过调整加重剂用量配制不同密度的压裂液,常温 20°C 配制密度最高达 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$,该压裂液延迟交联时间长、摩阻低、滤失低,具有良好的高温流变性能,特别适用于异常高压、超深致密储层压裂改造,显著降低井口施工压力,适合矿场大规模推广应用。该压裂液价格便宜,成本低廉,且对地层伤害小,有利于环境保护,克服了现有技术中溴盐加重剂的不足。

[0007] 为达到以上技术目的,本发明提供以下技术方案。

[0008] 通过在压裂液中加入不同重量份数的加重剂 NaNO_3 ,制得一系列高密度低摩阻压裂液。

[0009] 本发明一种高密度低摩阻压裂液,其组分及重量百分比如下:

[0010] 加重剂:20-46.5%,

[0011] 增稠剂:0.4-0.6%,

[0012] 助排剂:0.4-1.0%,

[0013] pH调节剂:0.1-0.3%,

[0014] 杀菌剂:0.1-0.3%,

[0015] 粘土稳定剂:0.5-1.0%,

[0016] 温度稳定剂:0.5-1.0%,

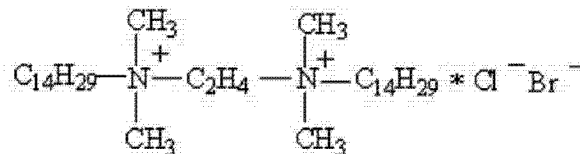
[0017] 其余为水。

[0018] 所述加重剂为硝酸钠,根据矿场实际,一般配制20-46.5%即可满足需要,密度1.16-1.35 g/cm³。

[0019] 所述增稠剂为羟丙基瓜胶,性能应满足石油部颁标准SY/T5764-2007压裂用植物胶通用技术要求。羟丙基瓜胶最佳重量比为0.4-0.6%。

[0020] 所述助排剂为Gemini表面活性剂,乙撑基双(十四烷基二甲基)氯/溴化铵,最佳使用重量比0.4-1.0%。结构式如下:

[0021]

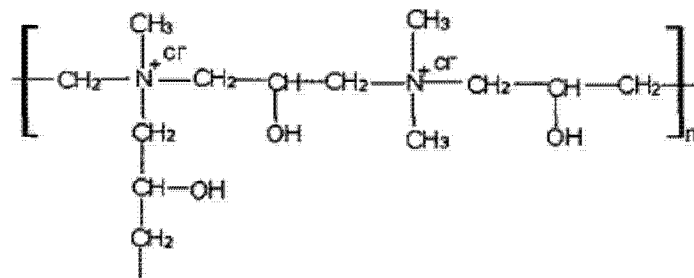


[0022] 本发明高密度低摩阻压裂液为碱性压裂液,其pH调节剂为Na₂CO₃,重量比为0.1-0.3%,pH值为10.0-12.0。

[0023] 所述杀菌剂为十二烷基三甲基氯化铵或十二烷基二甲基苄基溴化铵,其重量比0.1-0.3%。

[0024] 所述粘土稳定剂为一种聚季铵盐,其重量比0.5-1.0%。结构如下:

[0025]



[0026] 该聚季铵盐的制备过程如下:以过硫酸铵和亚硫酸钠为引发剂,以环氧氯丙烷、二甲胺为原料在65℃恒温水浴中反应聚合5小时,丙酮沉淀析出得到(谢长宇等,耐冲刷、长效聚季铵型阳离子粘土稳定剂的研制,石油化工应用,第27卷第3期,2008年6月)。

[0027] 所述温度稳定剂为三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物(简称有机胺复合物),其重量比0.5-1.0%。

[0028] 本发明压裂液的交联剂为硼酸盐或有机硼络合物,能与半乳甘露聚糖中邻位羟基发生交联,交联重量比为:100比0.4-1.0。

[0029] 本发明压裂液的破胶剂为胶囊包裹的过硫酸铵或过硫酸钾,在实际施工中经混砂车由破胶剂定量加入装置加入,加入的重量比为 0.02-0.05%。

[0030] 本发明的加重压裂液体系,经实验测试,综合性能如下:

[0031] (1) 压裂液密度可调,在 20℃下,密度最高可达 1.35 g/cm³;

[0032] (2) 成本低廉,按 1.35 g/cm³ 最大密度配制,比相同密度溴盐加重压裂液价格低 3500-4000 元 /m³;

[0033] (3) 加重剂与其他添加剂配伍性好,不影响压裂液的交联和破胶;

[0034] (4) 具有延迟交联特性,延迟交联时间 180-720s,交联时间可调;

[0035] (5) 流变性能良好,基液粘度 60-85mPa. s。交联后冻胶粘度于 150℃,170s⁻¹ 剪切 7200s 后,粘度保持在 180 mPa. s 以上;

[0036] (6) 静态测试滤失系数为 $2 \times 10^{-4} m / \sqrt{\min} \sim 7.8 \times 10^{-4} m / \sqrt{\min}$;

[0037] (7) 对岩心伤害率 19.6-26.5%;

[0038] (8) 经环流装置摩阻测试,本发明压裂液摩阻为相同条件下清水摩阻的 35-56%。

[0039] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:(1) 价格便宜,仅为溴盐加重剂压裂液价格的八分之一到十分之一左右;(2) 加重剂硝酸钠不会影响瓜胶压裂液的交联性能,不改变体系流态指数 n 值、稠度系数 K 值;(3) 不影响压裂液的破胶,对地层伤害小。

附图说明

[0040] 图 1 是实施例 2 制备的压裂液 120℃时测试流变曲线

[0041] 图 2 是实施例 3 制备的压裂液 150℃时测试流变曲线

具体实施方式

[0042] 实施例 1

[0043] (1) 本发明压裂液配方一(密度为 1.16g/cm³)

[0044] 加重剂硝酸钠重量比:20%

[0045] 增稠剂羟丙基瓜胶重量比:0.50%

[0046] 助排剂双子表面活性剂重量比:0.5%,

[0047] pH 调节剂 Na₂CO₃ 重量比:0.1%

[0048] 杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵重量比:0.15%

[0049] 粘土稳定剂聚季铵盐重量比:0.5%

[0050] 温度稳定剂为三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物重量比:0.5%

[0051] 水:77.75%。

[0052] (2) 1000g 上述配方加重压裂液的配制

[0053] 在 waring 搅拌器中加入水 777.5g,再加入硝酸钠 200g,启动搅拌器让其充分溶解;不断搅拌下加入增稠剂羟丙基瓜胶 5.0g,溶胀 30min 增稠后,依次加入碳酸钠 1g,杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵 1.5g,粘土稳定剂聚季铵盐 5.0g,温度稳定剂三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物 5.0g,助排剂双子表面活性剂 5.0g,形成均一粘稠液体。

[0054] (3) 压裂液性能指标

[0055] 使用实施例 1 配方配制的压裂液基液,其密度为 $1.16\text{g}/\text{cm}^3$,基液粘度 $66\text{mPa}\cdot\text{s}$, pH 值 11.0。采用交联重量比 100:0.5 的有机硼交联剂交联,冻胶在 170s^{-1} 、 160°C 初始粘度 $550\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,剪切 120min 后粘度保持 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$;延迟交联时间 280–330s;静态测试滤失系数为 $4.2\times 10^{-4}\text{m}/\sqrt{\text{min}}$;对岩心伤害率 22.1%; 90°C 时环流装置摩阻测试,折算 $4.5\text{m}^3/\text{min}$ 、88.9mm 管径下为清水摩阻的 46%。采用过硫酸铵作为破胶剂,破胶剂加量重量比 0.03% (300ppm) 时,240min 后破胶液黏度小于 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$,彻底水化破胶。

[0056] 实施例 2

[0057] (1) 本发明压裂液配方二(密度为 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$)

[0058] 加重剂硝酸钠重量比 :40%

[0059] 增稠剂羟丙基瓜胶重量比 :0.52%

[0060] 助排剂双子表面活性剂重量比 :0.5%,

[0061] pH 调节剂 Na_2CO_3 重量比 :0.1%

[0062] 杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵重量比 :0.15%

[0063] 粘土稳定剂聚季铵盐重量比 :0.5%

[0064] 温度稳定剂三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物重量比 :0.5%

[0065] 水 :57.73%。

[0066] (2) 1000g 上述配方加重压裂液的配制

[0067] 在 waring 搅拌器中加入水 577.3g,再加入硝酸钠 400g,启动搅拌器让其充分溶解;不断搅拌下加入增稠剂羟丙基瓜胶 5.2g,溶胀 30min 增稠后,依次加入碳酸钠 1.0g,杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵 1.5g,粘土稳定剂聚季铵盐 5.0g,温度稳定剂三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物 5.0g,助排剂双子表面活性剂 5.0g,形成均一粘稠液体。

[0068] (3) 压裂液性能指标

[0069] 使用实施例 2 配方配制的压裂液基液,其密度为 $1.30\text{g}/\text{cm}^3$,基液粘度 $73\text{mPa}\cdot\text{s}$, pH 值 11.0。静态测试滤失系数为 $5.6\times 10^{-4}\text{m}/\sqrt{\text{min}}$;对岩心伤害率 23.9%; 90°C 时环流装置摩阻测试,折算 $4.5\text{m}^3/\text{min}$ 、88.9mm 管径下为清水摩阻的 48.9%。采用过硫酸铵作为破胶剂,破胶剂加量重量比 0.05% (500ppm) 时,240min 后破胶液黏度小于 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$,彻底水化破胶。

[0070] 该压裂液 120°C 流变曲线见图 1。采用有机硼交联剂交联,交联重量比为 100:0.55,从图中可见,交联后冻胶在 170s^{-1} 、 120°C 初始粘度达到 $700\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上,剪切 120min 后粘度保持 $120\text{mPa}\cdot\text{s}$,延迟交联时间 360–420s。说明该压裂液体系具有很强的携砂性能,同时保持长的延迟时间,有效降低流动摩阻。

[0071] 实施例 3

[0072] (1) 本发明压裂液配方三(密度为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$)

[0073] 加重剂硝酸钠重量比 :46.5%

[0074] 增稠剂羟丙基瓜胶重量比 :0.55%

[0075] 助排剂双子表面活性剂重量比 :1.0%,

- [0076] pH 调节剂 Na_2CO_3 重量比 :0.15%
- [0077] 杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵重量比 :0.15%
- [0078] 粘土稳定剂聚季铵盐重量比 :1.0%
- [0079] 温度稳定剂有机胺复合物重量比 :1.0%
- [0080] 水 :49.65%。

[0081] (2) 1000g 上述配方加重压裂液的配制

[0082] 在 waring 搅拌器中加入水 496.5g, 再加入硝酸钠 465g, 启动搅拌器让其充分溶解; 不断搅拌下加入增稠剂羟丙基瓜胶 5.5g, 溶胀 30min 增稠后, 依次加入碳酸钠 1.5g, 杀菌剂十二烷基三甲基氯化铵 1.5g, 粘土稳定剂聚季铵盐 10.0g, 温度稳定剂三乙醇胺、甲醇与聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯形成的复合物 10.0g, 助排剂双子表面活性剂 10.0g, 形成均一粘稠液体。

[0083] (3) 压裂液性能指标

[0084] 使用实施例 3 配方配制的压裂液基液, 其密度为 $1.16\text{g}/\text{cm}^3$, 基液粘度 $66\text{mPa}\cdot\text{s}$, pH 值 12.0; 静态测试滤失系数为 $6.1\times 10^{-4}\text{m}/\sqrt{\text{min}}$; 对岩心伤害率 22.1%; 90°C 时环流装置摩阻测试, 折算 $4.5\text{m}^3/\text{min}$ 、88.9mm 管径下为清水摩阻的 51.4%。采用过硫酸铵作为破胶剂, 破胶剂加量重量比 0.05% (500ppm) 时, 240min 后破胶液黏度小于 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$, 彻底水化破胶。

[0085] 该压裂液 150°C 流变曲线见图 2。从图中可见, 采用有机硼交联剂交联, 交联重量比为 100:0.6, 从图中可见, 交联后冻胶在 170s^{-1} 、 150°C 初始粘度达到 $850\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上, 剪切 120min 后粘度保持 $180\text{mPa}\cdot\text{s}$, 延迟交联时间 360–450s。说明该压裂液体系在更高的温度下, 仍保持友谊的流变和携砂性能, 同时保持长的延迟时间, 有效降低流动摩阻。

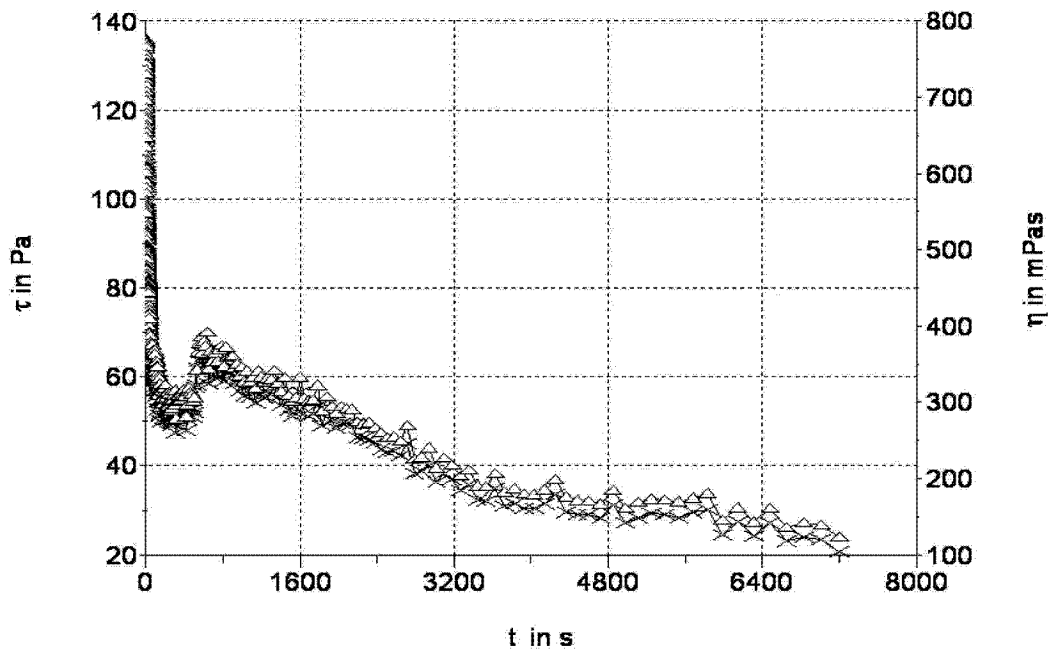


图 1

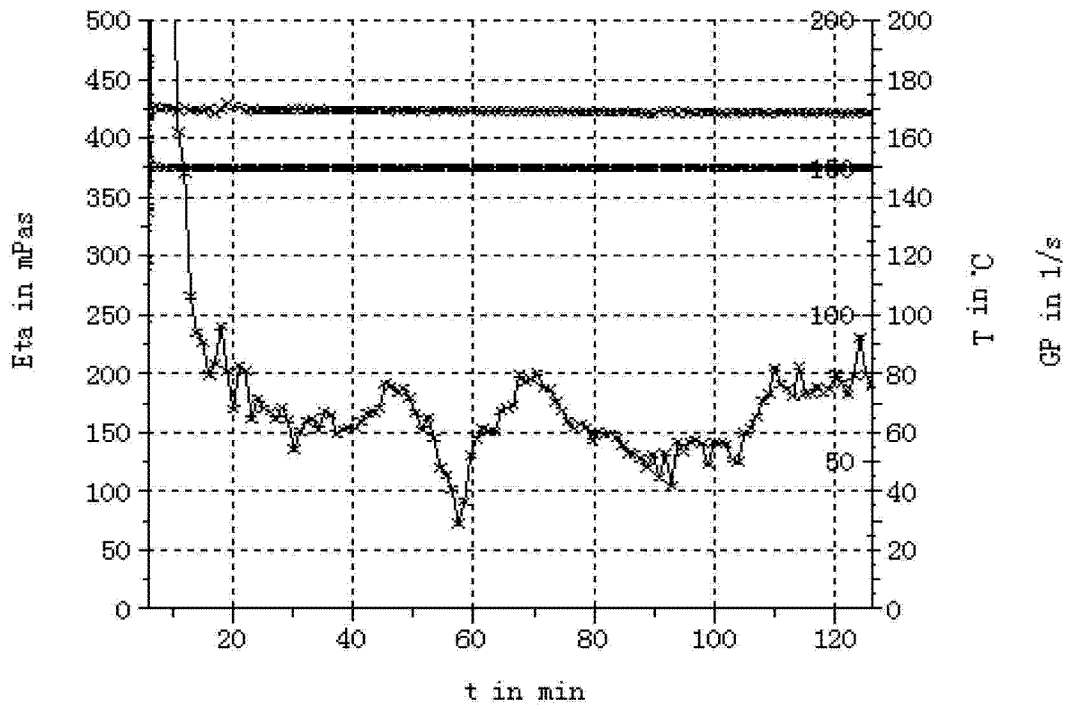


图 2