



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109476984 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780036123.2

M·L·莱伊科夫斯基

(22)申请日 2017.06.14

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30)优先权数据

11247

16175899.0 2016.06.23 EP

代理人 肖威 刘金辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(51)Int.Cl.

2018.12.11

C09K 8/66(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C09K 8/68(2006.01)

PCT/EP2017/064491 2017.06.14

C09K 8/90(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

E21B 43/267(2006.01)

W02017/220391 EN 2017.12.28

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 E·博雷斯 R·基拉特

S·A·史克 C·利赞达拉普约

S·蒂特尔巴赫 R·米勒

权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

压裂地下地层的方法

(57)摘要

通过注入含水压裂流体来压裂地下地层的方法,所述含水压裂流体包含含水基础流体、多糖和/或多糖衍生物、作为水溶性层状硅酸盐的交联剂和支撑剂。包含含水基础流体、多糖和/或多糖衍生物、交联剂、水溶性层状硅酸盐和支撑剂的含水压裂流体,以及水溶性层状硅酸盐在包含多糖和/或多糖衍生物的含水压裂流体中作为交联剂的用途。

1. 一种压裂被至少一个井眼穿过的地下地层的方法,其包括至少将含水压裂流体以足以渗入地层并在地层中引发或扩展裂缝的速率和压力注入至少一个井眼中,其中所述压裂流体包含:

- (A) 含水基础流体,
- (B) 多糖和/或多糖衍生物,
- (C) 交联剂,和
- (D) 支撑剂,

其中交联剂包含至少一种水溶性层状硅酸盐(C1)。

2. 根据权利要求1的方法,其中水溶性层状硅酸盐(C1)具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中M为选自碱金属离子和/或质子的离子,x为1.9-22的数,y为0-30的数。

3. 根据权利要求2的方法,其中x为1.9-4。

4. 根据权利要求2的方法,其中x为2。

5. 根据权利要求2的方法,其中水溶性层状硅酸盐为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

6. 根据权利要求1-5中任一项的方法,其中含水压裂流体包含不同于(C1)的其他交联剂(C2)。

7. 根据权利要求6的方法,其中(C2)选自铝离子、钛酸根离子或锆酸根离子。

8. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中多糖和/或多糖衍生物(B)选自黄原胶、小核菌多糖、半乳甘露聚糖胶或纤维素衍生物。

9. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中多糖和/或多糖衍生物(B)为瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物。

10. 根据权利要求1-7中任一项的方法,其中多糖和/或多糖衍生物(B)为羧甲基羟丙基瓜耳胶。

11. 根据权利要求1-10中任一项的方法,其中多糖和/或多糖衍生物(B)相对于基础流体的量为0.1-3重量%,并且聚合物/交联剂(C)的重量比为5:1-300:1。

12. 根据权利要求11的方法,其中聚合物/交联剂的重量比为10:1-100:1。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中流体的pH值为5-12。

14. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中流体的pH值为8-12。

15. 根据权利要求1-14中任一项的方法,其中地层温度为至少35℃。

16. 根据权利要求1-14中任一项的方法,其中地层温度为40-120℃。

17. 根据权利要求1-16中任一项的方法,其中注入前的含水压裂流体的温度低于35℃。

18. 根据权利要求1-17中任一项的方法,其中含水压裂流体额外包含至少一种破胶剂(E)。

19. 根据权利要求18的方法,其中破胶剂为酶。

20. 根据权利要求18的方法,其中破胶剂为包封的酶。

21. 根据权利要求19或20的方法,其中酶为纤维素酶。

22. 根据权利要求1的方法,其中所述含水压裂流体包含:

- (A) 水,
- (B) 相对于含水基础流体(A)为0.1-3重量%的瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物,
- (C) 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的水溶性层状硅酸盐(C1),其中M为选自碱金属离子和质

子的离子, x 为1.9-22的数, y 为0-30的数, 其中聚合物/交联剂的重量比为10:1-100:1, 和

(D) 支撑剂, 和

(E) 包封的酶, 所述酶为纤维素酶。

23. 压裂流体, 其至少包含:

(A) 含水基础流体,

(B) 多糖和/或多糖衍生物,

(C) 交联剂, 和

(D) 支撑剂,

其中所述交联剂为水溶性层状硅酸盐(C1)。

24. 根据权利要求23的压裂流体, 其中水溶性层状硅酸盐具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中 M 为选自碱金属离子和/或质子的离子, x 为1.9-22的数, y 为0-30的数。

25. 根据权利要求24的压裂流体, 其中 x 为1.9-4。

26. 根据权利要求24的压裂流体, 其中 x 为2。

27. 根据权利要求24的压裂流体, 其中水溶性层状硅酸盐为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

28. 根据权利要求23-27中任一项的压裂流体, 其中含水压裂流体包含不同于(C1)的其他交联剂(C2)。

29. 根据权利要求28的压裂流体, 其中(C2)选自铝离子、钛酸根离子或锆酸根离子。

30. 根据权利要求23-29中任一项的压裂流体, 其中多糖和/或多糖衍生物(B)选自黄原胶、小核菌多糖、半乳甘露聚糖胶或纤维素衍生物。

31. 根据权利要求23-29中任一项的压裂流体, 其中多糖和/或多糖衍生物(B)为瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物。

32. 根据权利要求23-29中任一项的压裂流体, 其中多糖和/或多糖衍生物(B)为羧甲基羟丙基瓜耳胶。

33. 根据权利要求23-32中任一项的压裂流体, 其中多糖和/或多糖衍生物(B)相对于基础流体的量为0.1-2重量%, 并且聚合物/交联剂(C)的重量比为5:1-300:1。

34. 根据权利要求33的压裂流体, 其中聚合物/交联剂的重量比为10:1-100:1。

35. 根据权利要求23-34中任一项的压裂流体, 其中流体的pH值为5-12。

36. 根据权利要求23-34中任一项所述的压裂流体, 其中流体的pH值为8-12。

37. 根据权利要求23-36中任一项所述的压裂流体, 其中含水压裂流体额外包含至少一种破胶剂(E)。

38. 根据权利要求37的压裂流体, 其中破胶剂为酶。

39. 根据权利要求37的压裂流体, 其中破胶剂为包封的酶。

40. 根据权利要求38或39的压裂流体, 其中酶为纤维素酶。

41. 根据权利要求23所述的压裂流体, 其中压裂流体包含:

(A) 水,

(B) 相对于含水基础流体(A)为0.1-3重量%的瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物,

(C) 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的水溶性层状硅酸盐(C1), 其中 M 为选自碱金属离子和质子的离子, x 为1.9-22的数, y 为0-30的数, 其中聚合物/交联剂的重量比为10:1-100:1,

(D) 支撑剂, 和

(E) 包封的酶,所述酶为纤维素酶。

42. 水溶性层状硅酸盐 (C1) 在包含多糖和/或多糖衍生物的含水压裂流体中作为交联剂的用途。

43. 根据权利要求42的用途,其中水溶性层状硅酸盐 (C1) 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中M为选自碱金属离子和/或质子的离子,x为1.9-22的数,y为0-30的数,其在包含多糖和/或多糖衍生物的含水压裂流体中作为交联剂。

44. 根据权利要求43的用途,其中x为1.9-4。

45. 根据权利要求43的方法,其中x为2。

46. 根据权利要求43的方法,其中水溶性层状硅酸盐为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

47. 根据权利要求42-46中任一项的用途,其中含水压裂流体包含不同于(C1)的其他交联剂(C2)。

48. 根据权利要求47的用途,其中(C2)选自铝离子、钛酸根离子或锆酸根离子。

压裂地下地层的方法

[0001] 本发明涉及一种通过注入含水压裂流体来压裂地下地层的方法,所述含水压裂流体包含含水基础流体、多糖和/或多糖衍生物、作为水溶性层状硅酸盐的交联剂和支撑剂。此外,本发明涉及一种包含含水基础流体、多糖和/或多糖衍生物、作为水溶性层状硅酸盐的交联剂和支撑剂的含水压裂流体,以及水溶性层状硅酸盐作为包含多糖和/或多糖衍生物的含水压裂流体的交联剂的用途。

[0002] 水力压裂是促进烃和/或气体采出的常用技术。其包括在足够高的压力下将合适的压裂流体经由井眼注入地下地层以产生裂缝,由此提供通道,其中地层流体如油、气体或水可经由该通道流入井眼,然后抽出。压裂流体通常包含含水基础流体、增稠组分如增稠聚合物和/或增稠表面活性剂,和支撑剂。支撑剂是小的硬颗粒,例如天然存在的砂粒、树脂涂覆的砂、烧结的铝土矿、玻璃珠、聚合物珠等。其目的是在压力释放时保持裂缝打开。

[0003] 关于压裂流体体系的概述可例如参见Reza Barati和Jenn-Tai Liang,“A Review of Fracturing Fluid Systems used for Hydrolic Fracturing of Oil and Gas Wells”,*J. Appl. Polym. Sci.* 2014, DOI:10.1002/APP.407335。用于压裂的最常见的一种流体包含作为增稠聚合物的瓜耳胶、交联剂和支撑剂。作为交联剂,可使用Ti (IV)、Zr (IV)、Al (III) 离子或硼酸根。硼酸根可以以硼砂或硼酸的形式提供,也可以以硼矿物质如硬硼酸钙石或钠硼解石或有机硼酸盐的形式提供。

[0004] 本领域已知的是使用粘土作为各种油田应用的流体的组分。该流体例如公开在W099/47624A1、W02005/040301A1、W02009/111324A1、W02013/029864A1、US2004/0108113A1或US2004/0067854A1中。

[0005] W02012/122505A2公开了一种形成井眼流体的方法,包括引入可水合聚合物和由至少二氧化硅材料组成的交联剂,所述交联剂的尺寸为5-100nm。可水合的聚合物可为天然或合成聚合物。二氧化硅材料可为硼硅酸盐。所述井眼流体可用于水力压裂。

[0006] 在许多国家中,压裂技术备受争议,因此对“绿色压裂流体”的需求很高。特别担忧的是使用硼酸盐作为交联剂,并且需要硼酸盐的替代品,其具有类似的性能,然而没有担忧并且与硼酸盐一样廉价。

[0007] 本发明的目的是提供硼酸盐的该替代品以作为压裂流体中的交联剂。

[0008] 令人惊讶的是,所述目的可通过使用已知用于洗涤剂领域的某些水溶性层状硅酸盐来解决。

[0009] 相应地,在本发明的第一实施方案中,已发现了一种压裂被井眼穿过的地下地层的方法,其至少包括至少将含水压裂流体以足以渗入地层并在地层中引发或扩展裂缝的速率和压力注入至少一个井眼中,其中所述压裂流体包含:

[0010] (A) 含水基础流体,

[0011] (B) 多糖和/或多糖衍生物,

[0012] (C) 交联剂,和

[0013] (D) 支撑剂,

[0014] 其中所述交联剂为水溶性层状硅酸盐。

- [0015] 在本发明的第二实施方案中,已发现了一种含水压裂流体,其至少包含:
- [0016] (A) 含水基础流体,
- [0017] (B) 多糖和/或多糖衍生物,
- [0018] (C) 交联剂,和
- [0019] (D) 支撑剂,
- [0020] 其中所述交联剂为水溶性层状硅酸盐。
- [0021] 在本发明的第三实施方案中,已发现了水溶性层状硅酸盐作为包含多糖和/或多糖衍生物的含水压裂流体中的交联剂的用途。
- [0022] 在本发明的优选实施方案中,水溶性层状硅酸盐具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$,其中M为选自碱金属离子和/或质子的离子,x为1.9-22的数,y为0-30的数。
- [0023] 在本发明的优选实施方案中,多糖和/或多糖衍生物(B)为瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物。
- [0024] 关于本发明,应具体说明如下:
- [0025] 对发明的方法而言,含水压裂流体包含至少一种含水基础流体(A)、至少一种多糖和/或多糖衍生物(B)、至少一种交联剂(C)和至少一种支撑剂(D)。除所述组分之外,压裂流体中还可存在其他组分。
- [0026] 含水基础流体(A)
- [0027] 压裂流体的含水基础流体包含水。水可为淡水、海水或地层水或其混合物。优选使用淡水。
- [0028] 含水基础流体可包含溶解的盐。盐的实例包括单价或二价阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 的卤化物,特别是氯化物,硫酸盐,硼酸盐。
- [0029] 除水以外,所述含水配制剂还可包含与水混溶的有机溶剂。该溶剂的实例包括醇,例如乙醇、正丙醇、异丙醇或丁基二甘醇。如果存在有机溶剂,则其相对于含水基础流体中存在的溶剂的量不应超过50重量%。在本发明的优选实施方案中,含水基础流体相对于含水基础流体中存在的溶剂包含至少70重量%,更优选至少90重量%的水。在本发明的另一优选实施方案中,仅使用水作为含水基础流体中的溶剂。
- [0030] 多糖和/或多糖衍生物(B)
- [0031] 此外,含水压裂流体包含至少一种多糖和/或多糖衍生物。当然,也可使用两种或更多种多糖和/或多糖衍生物的混合物。多糖和/或多糖衍生物是水溶性的并且用作含水压裂流体的增稠剂。增稠效果可通过使用交联剂(C)增强。
- [0032] 合适的多糖和/或多糖衍生物的实例包括黄原胶、小核菌多糖、半乳甘露聚糖胶或纤维素衍生物。
- [0033] 半乳甘露聚糖胶包含甘露糖单元的主链,其上连接有不同量的半乳糖单元。在某些实施方案中,甘露糖/半乳糖之比可为1.6-2,例如1.6-1.8。半乳糖单元可沿主链规整或无规分布。在某些实施方案中,平均分子量 M_w 可为1,000,000-2,000,000g/mol。
- [0034] 合适的半乳甘露聚糖胶的实例包括阿拉伯树胶、印度胶、刺梧桐树胶、罗望子胶、黄耆胶、瓜耳胶或刺槐豆胶。衍生物的实例包括羟乙基瓜耳胶、羟丙基瓜耳胶、羧甲基瓜耳胶、羧甲基羟乙基瓜耳胶和羧甲基羟丙基瓜耳胶。
- [0035] 合适的纤维素衍生物的实例包括羟乙基纤维素、羧乙基纤维素、羧甲基纤维素或

羧甲基羟乙基纤维素。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,多糖和/或多糖衍生物为瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物。在优选实施方案中,多糖和/或多糖衍生物为羧甲基羟丙基瓜耳胶。

[0037] 在某些实施方案中,羧甲基羟丙基瓜耳胶中表示为取代度(DS)的羧甲基的量(即每个糖分子的被取代的OH基团的平均数)可为0.1-0.2。

[0038] 在某些实施方案中,羧甲基羟丙基瓜耳胶中表示为摩尔取代度(MS)的的羟丙基的量(即每个糖分子的氧化丙烯基团的平均数)可为0.2-0.3。

[0039] 多糖和/或多糖衍生物(B)相对于基础流体的量可为0.1-3重量%。优选地,该量为0.2-1.5重量%,更优选为0.4-1.2重量%。

[0040] 交联剂(C)

[0041] 此外,含水压裂流体包含至少一种用于多糖和/或多糖衍生物(B)的交联剂。通过交联,可增强多糖和/或多糖衍生物的增稠效果。

[0042] 根据本发明,交联剂包含至少一种水溶性层状硅酸盐(C1)。当然,可使用两种或更多种不同的水溶性层状硅酸盐的混合物。任选地,除交联剂(C1)之外,含水压裂流体可包含交联剂(C2)。

[0043] 所有交联剂(C)的量取决于所用的聚合物的量。在一个实施方案中,聚合物/交联剂(C)的重量比为5:1-300:1,优选为10:1-100:1,更优选为20:1-50:1,例如为25:1-35:1。

[0044] 水溶性层状硅酸盐(C1)

[0045] 含水压裂流体包含至少一种水溶性层状硅酸盐(C1)作为交联剂。

[0046] 重要的是应注意,层状硅酸盐可含有水不溶性部分,例如除水溶性部分之外的杂质。尽管我们不希望受理论束缚,然而层状硅酸盐的溶液通常可描述为小硅酸盐颗粒(例如粒度小于50nm的硅酸盐颗粒)在水中的分散体。通常,粒度可影响溶解性。包含大颗粒的层状硅酸盐可为水不溶性的,然而当粒度减小时可变成水溶性的。

[0047] 在本发明的上下文中,术语“水溶性”应意指所用的层状硅酸盐不包含超过30重量%的水不溶性组分,并且水溶性部分的水溶解度为至少5重量%,这两个参数均在20°C下在pH为7的脱盐水中测定。水不溶性化合物的量可通过离心水溶液并测定沉淀物质的量以常规方式测量。水溶解度可通过尝试将述物质以不同浓度溶解来测定。

[0048] 优选地,水不溶性物质的量应不大于20重量%,更优选不大于15重量%。

[0049] 优选地,水溶性部分的溶解度应为至少10重量%,更优选至少大于20重量%。

[0050] 本发明所用的水溶性层状硅酸盐可为合成的或天然来源的,并且可为结晶的、部分结晶的或无定形的。层状硅酸盐还称为页硅酸盐,其由硅酸盐阴离子组成,其中层由角连接的SiO₄四面体形成。该层或双层不通过Si-O键连接。层状硅酸盐可插层有水 and 阳离子。

[0051] 层状硅酸盐由一系列材料组成,这些材料已经由Liebau(Structural Chemistry of Silicates:Structure,Bonding,and Classification,1985,Springer Science& Business Media)综合分类描述。

[0052] 可用于本发明的合适层状硅酸盐的实例包括:

[0053] (a) 具有4、5、6和8元环的单四面体层的层状硅酸盐。实例包括以下矿物或矿物组:硅铁钡矿(Gillespite)、硅钙铀钍矿(ekanite)、鱼眼石(apophyllite)、麦羟硅钠石(magadite)、硅钾锆石(dalyite)、硅铈钠石(sazhinite)、水硅钙锆石(armstrongite)、水

硅钙石 (okenite)、涅水硅钙石 (nekoite)、水硅钒钙石 (cavansite)、五角石 (pentagonite)、水短柱石 (penkvilksite)、钠铍沸石 (nabesite)、斜硅铝铜矿 (ajoite)、单斜锆铯大隅石 (zeravshanite)、bussyite和plumbophyllite。

[0054] (b) 具有4和6元环的双层的层状硅酸盐。实例包括以下矿物质或矿物组:纤硅碱钙石 (Rhodesite)、delhayelithe、硅碱钼石 (monteregianite)和碳硅碱钙石 (carletonite)。

[0055] (c) 具有含四面体或八面体层的云母层的层状硅酸盐。实例包括以下矿物质或矿物组:滑石 (Talc)、叶蜡石 (pyrophyllite)、白云母 (muskovite)、金云母 (phlogopite)、伊利石 (illite)、珍珠云母 (margarite)、绿脆云母 (clintonite)、蒙脱石 (montmorillonite)、皂石 (saponite)、蛭石 (vermiculite)、绿泥石 (chlorite)、绿泥间蛭石 (corrensite)、羟硅铁石 (macaulayite)、硅碲铁铅石 (burckhardtite)、碳硅铝铅石 (surit) 和硫硅铝锌铅石 (kegelite)。

[0056] (d) 具有含四面体或八面体层的高岭石层(双层)的层状硅酸盐。实例包括以下矿物或矿物组:高岭石 (kaolinite)、埃洛石 (halloysite)、蛇纹石 (serpentine) 和羟硅铋铁矿 (bismutoferrite)。

[0057] (e) 由通过八面体网或带连接的六重环组成简单四面体网。实例包括以下矿物或矿物组:蜡硅锰矿 (Bementite)、砷硅锰矿 (schallerite)、坡缕石 (palygorskite)、海泡石 (sepiolithe)、吉水硅钙石 (gyrolithe)、水硅钙钾石 (reyerite)、硅钠石 (natrosilite)、马水硅钠石 (makatite)、瓦雷讷石 (varenesite)、水硅钠锰石族 (rait-group)、内硅锰钠石 (intersilite)、沙水硅锰钠石 (shafranovskite)、叶羟硅钙石 (zeophyllite)、水硅锌钙钾石 (minehillite) 和拉隆石 (Lalondeite)。

[0058] (f) 在四面体或八面体上连接的六重环的简单网。实例包括以下矿物或矿物组:透锂长石 (Petalite)、硅钡石 (sanbornite)、水硅硼钠石 (searlesite)、硅锂钠石 (silinaite)、水硅钠石 (kanemite) 和yakovenchukite。

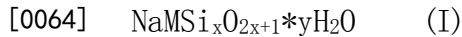
[0059] (g) 六重或更大环的双网。实例包括以下矿物或矿物组:铝硅钡石 (Cymrite)、硅铝铁钠石 (naujakasite)、德米斯滕贝尔格石 (dmisteinbergite)、氯碳硅钡石 (kampfite)、straelsingite、辉叶石 (ganophyllite)、菱硅钾铁石 (zussmanite)、黑硬绿泥石 (stilpnomelane)、硫硅碱钙石 (latiumite)、氯硅铁铅矿 (jagoite)、铝硅铅石 (wickenburgite)、硅钙钡铅石 (**hyttsjölte**)、armbrusterite、britvinite和班硅锰石 (bannisterite)。

[0060] (h) 层状硅酸盐和其他硅酸盐之间的过渡结构。实例包括以下矿物质或矿物组:柱星叶石 (Neptunite)、古水硅钠石 (grumantite)、紫脆石 (ussingite)、白针柱石 (leifite) 和钠铁钛石 (nafertisite)。

[0061] (i) 不属于上述组之一的部分的层状硅酸盐,例如以下矿物或矿物组的实例:羟硅钾钛石 (Lourenswalsite) 和middendorffite。

[0062] 如上所定义的层状硅酸盐的水溶性可取决于所用层状硅酸盐的粒度。因此,当特定的层状硅酸盐以较大的颗粒形式存在时,其可能不是如上所定义的水溶性的;当其以小颗粒形式存在时,其可能是如上所定义的水溶性的。对于不同的材料,限定水溶性和非水溶性之间的界线的粒度可以是不同的。然而,粗略地说,平均粒度小于50nm,优选小于20nm可能是确保水溶性所必需的。

[0063] 在本发明的优选实施方案中,水溶性层状硅酸盐为具有通式I的层状硅酸盐:



[0065] 在式(I)中,M为选自碱金属离子和/或质子的离子,x为1.9-22,优选1.9-4的数,y为0-30的数。当然,可使用两种或更多种式(I)层状硅酸盐的混合物。M可为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 或 H^+ 。优选地,M选自 Na^+ 和 H^+ 。在本发明的一个实施方案中,M为 Na^+ 。

[0066] 该层状硅酸盐是本领域所公知的。其制备例如描述于EP164514A1及其中引用的文献(特别参见第16页)和W091/08171A1中。其被大量用作洗涤剂和餐具清洁组合物的组分,并且可商购获得,例如以商品名**SKS**[®]商购获得。例如参见F.-J.Dany,W.Gohla,J.Kandler,H.P.Rieck,G.Schimmel,“Kristallines Schichtsilikat-ein neuer Builder”,*Seifen-Öle-Fette-Wachse 116 (20)*,1990,第805-808页。

[0067] 该层状硅酸盐的实例包括 $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 NaHSi_2O_5 。

[0068] 在本发明的一个优选实施方案中,x为2。

[0069] 更优选地,该式为 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 以不同晶型存在。实例包括无定形 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 γ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 和 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。在一个实施方案中,层状硅酸盐为 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 例如以商品名**SKS**[®]-6商购获得。取决于制备方法,工业级 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 可包含一定量的其他硅酸盐,其可为水不溶性的、不同晶型的 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,或者还有剩余的粗产物如碳酸钠。工业级 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 通常还包含少量的其他晶型,特别是 α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

[0070] 在本发明的一个实施方案中,可使用无定形 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。在另一实施方案中,可使用 δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

[0071] 其他交联剂(C2)

[0072] 除交联剂(C1)之外,含水压裂流体可任选包含不同于交联剂(C1)的其他交联剂(C2)。

[0073] 该其他交联剂的实例包括无机交联剂,特别是金属离子和/或金属氧酸根离子,例如铝离子、钛酸根离子或锆酸根离子。

[0074] 交联剂(C2)的量可由本领域技术人员根据他/她的需要来选择。通常,交联剂(C2)的量不应超过50重量%,相对于所用的所有交联剂(C)的总量。优选地,交联剂(C2)的量小于20重量%,最优选仅使用交联剂(C1)。

[0075] 支撑剂(D)

[0076] 此外,含水压裂流体包含至少一种悬浮在含水压裂流体中的支撑剂。支撑剂是小的硬颗粒,其导致在该方法期间形成的裂缝在移除压力之后不会闭合。在某些实施方案中,支撑剂的粒度以为0.1-2mm,例如0.2-1mm。

[0077] 支撑剂的实例包括天然存在的砂粒、树脂涂覆的砂、烧结的铝土矿、陶瓷材料、玻璃材料、聚合物材料、超轻质聚合物珠粒聚四氟乙烯材料,坚果壳碎片、包含坚果壳片的固化树脂颗粒、种子壳碎片、包含种子壳碎片的固化树脂颗粒、果核碎片、包含果核碎片的固化树脂颗粒、木材、复合颗粒,及其任意组合。

[0078] 含水压裂流体中的支撑剂的量可为5-3500m³/kg压裂流体,优选为50-1200m³/kg压裂流体。

[0079] 破胶剂 (breaker, E)

[0080] 在地层中形成新裂缝和/或扩展已有裂缝后,重要的是从地层中移除交联的粘稠压裂流体(除支撑剂之外),以避免地层完全或部分堵塞并且原油和/或气体从地层到井眼的流动受阻。

[0081] 因此,在一个实施方案中,含水压裂流体额外包含至少一种破胶剂(E)。破胶剂通过破坏聚合物链来降低交联压裂流体的粘度,由此改善流体从地下地层的移除。

[0082] 破胶剂的实例包括氧化剂和能够裂解聚合物链中的键的酶。

[0083] 在本发明的一个实施方案中,破胶剂为至少一种酶。酶可为能够降解多糖和/或多糖衍生物的任何酶。酶的非限制性实例包括纤维素酶、半纤维素酶、果胶酶、黄原胶酶、甘露聚糖酶、半乳糖苷酶、葡聚糖酶、淀粉酶、淀粉葡萄糖苷酶、转化酶、麦芽糖酶、内切葡聚糖酶、纤维二糖水解脱酶、葡糖苷酶、木聚糖酶、木糖苷酶、阿拉伯呋喃糖苷酶、寡聚酶(oligomerase)等,及其任意混合物。半乳糖苷酶可为 α -半乳糖苷酶、 β -半乳糖苷酶或其任意组合。葡糖苷酶可为 α -葡糖苷酶、 β -葡糖苷酶或其任意组合。淀粉酶可为 α -淀粉酶、 β -淀粉酶、 γ -淀粉酶或其任意组合。在一些实施方案中,酶为热稳定的或耐热的酶。

[0084] 在优选实施方案中,酶为纤维素酶。

[0085] 在一些实施方案中,酶为衍生自W02009/020459A2中所述的嗜嗜热细菌和/或其非天然存在的变体的任何纤维素酶。在一些实施方案中,酶由核酸序列编码,所述序列具有至少70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、100%或由这些值中的任意两个所定义的范围的与W02009/020459A2中所述的任何下列DNA序列的序列同一性。在一些实施方案中,酶具有氨基酸序列,所述序列具有至少70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、100%或由这些值中的任意两个所定义的范围的与W02009/020459A2中所述的任何下列蛋白质序列的序列同一性。所述DNA和蛋白质序列包括:W02009/020459A2SEQ ID NOS:1、2、3、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22和23。

[0086] 除上文所列的与来自海栖热袍菌(*Thermotoga maritima*)菌株MSB8的纤维素酶的野生型和进化变体有关的核苷酸和氨基酸序列之外,表2和实施例5(来自W02009/020459A2)中列出的其他突变体也被认为是可用作本文所述组合物的组分和/或用于制备这些组合物的方法中。

[0087] 在一个优选实施方案中,酶可为US5,962,258、US6,008,032、US6,245,547、US7,807,433、W02009/020459A2、W02013/148163A1中公开的纤维素酶或纤维素酶的变体。在一些实施方案中,纤维素酶可为市售产品,包括但不限于**PYROLASE**[®]160纤维素酶、**PYROLASE**[®]200纤维素酶或**PYROLASE**[®]HT纤维素酶(BASF Enzymes LLC, San Diego, CA),或其任意混合物。在一些实施方案中,纤维素酶为**PYROLASE**[®]HT纤维素酶。

[0088] 在一个实施方案中,破胶剂为包封的破胶剂。

[0089] 通过包封,可延迟破胶剂对多糖和/或多糖衍生物的作用,由此避免过早的解聚。此外,可通过包封来保护敏感的破胶剂,例如酶。包封破胶剂的实例例如在W02010/140033A2或W02015/039032A1中公开。

[0090] 在优选实施方案中,破胶剂为包封的酶。

[0091] 在一个实施方案中,包封的破胶剂为包含含酶的核以及完全或部分包封含酶的核的壳的颗粒。优选地,核应被壳完全包封。

[0092] 壳优选包含聚合物。聚合物的实例包括乙基纤维素、丙烯酸类树脂、塑料、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、丙烯酸类乙酸酯、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、硝化纤维素、聚氨酯、蜡、聚乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚乳酸和聚乙醇酸的共聚物、聚乙酸乙酯、乙酸乙烯酯-丙烯酸类共聚物、藻酸盐、琼脂、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物,或其任意组合。在一个实施方案中,壳包含丙烯酸类聚合物。

[0093] 核包含至少一种酶。酶和优选酶的实例已在上文公开。优选地,酶为纤维素酶。

[0094] 除酶之外,含酶核可包含一种或多种其他组分。其他组分的非限制性实例包括稳定剂、缓冲剂、酸化剂和抗微生物剂。

[0095] 在一些实施方案中,含酶核包含一种或多种缓冲剂。本文所用的术语“缓冲剂(buffer)”和“缓冲试剂(buffering agent)”可互换使用,并且指代可调节其所存在的环境的pH的任何物质。缓冲剂的实例包括但不限于柠檬酸的钠盐或钾盐、磷酸(一元和/或二元)的钠盐或钾盐、琥珀酸及其盐、Tris-HCl缓冲剂、吗啉代乙磺酸(MES)缓冲剂、吡啶、二甲胂酸盐缓冲剂、双(2-羟乙基)氨基三(羟甲基)甲烷(BIS-TRIS缓冲剂)、哌嗪-N,N'-双(2-乙磺酸)(PIPES)缓冲剂、3-(N-吗啉代)丙磺酸(MOPS)缓冲剂、3-(N-吗啉代)-2-羟基丙磺酸(MOPSO)缓冲剂。

[0096] 在一些实施方案中,含酶核材料包含一种或多种酸化剂。本文所用的术语“酸化试剂(acidifying agent)”和“酸化剂(acidifier)”可互换使用,并且指代可降低其所存在的环境的pH的任何物质。例如,酸化剂可为有机酸或其盐或酯,或无机酸或其盐或酯。

[0097] 在一些实施方案中,酸化剂包括温和酸化无机盐、有机酸、有机酸的盐,有机酸的(聚)酯、有机缓冲剂或其任意组合。有机缓冲剂的实例包括但不限于Tris-HCl缓冲剂、吗啉代乙磺酸(MES)缓冲剂、吡啶、二甲胂酸盐缓冲剂、双(2-羟乙基)-氨基-三(羟甲基)甲烷(BIS-TRIS)缓冲剂、哌嗪-N,N'-双(2-乙磺酸)(PIPES)缓冲剂、3-(N-吗啉代)丙磺酸(MOPS)缓冲剂、3-(N-吗啉代)-2-羟基丙磺酸(MOPSO)缓冲剂、乙二胺四乙酸(EDTA)缓冲剂、甘氨酸缓冲剂及其任意组合。温和酸化无机盐的实例包括但不限于硫酸铵、磷酸二氢钠、氯化铵、硫酸钠、磷酸二氢钾,氯化镁、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾及其任意组合。有机酸(聚)酯的非限制性实例包括聚乳酸、聚(乳酸-共-乙醇酸)、聚乙醇酸、聚邻苯二甲酸乙二醇酯、聚己内酯、草酸二苯酯及其任意组合。在一些实施方案中,有机酸为柠檬酸、草酸、丙二酸、乙醇酸、丙酮酸、乳酸、马来酸、天冬氨酸、异柠檬酸、这些有机酸的任意盐,或其任意组合。在一些实施方案中,酸化剂包含或者为酯、内酯、聚酯、聚内酯或其任意组合。在一些实施方案中,酸化剂包含或者为酯。聚酯的非限制性实例包括可生物降解的固体聚酯(SBP),例如聚琥珀酸丁二醇酯(PBS)、聚(对琥珀酸丁二醇酯-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBBT)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚羟基丁酸酯及其任意组合。

[0098] 含酶核中的酸化剂的量可变化。例如,含酶核中的酸化剂的量可为0重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.5重量%、1重量%、2重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%,直至50重量%,基于微胶囊的总重量。

[0099] 在一个实施方案中,核包含至少一种酶和至少一种酸化剂。

[0100] 合适的包封酶的实例公开在W02015/039032A1和US62/154,756中。

[0101] 返排助剂(F)

[0102] 在另一实施方案中,含水压裂流体包含至少一种返排助剂(F)。

[0103] 返排助剂通常为表面活性组分或共溶剂,其添加至压裂流体中以降低毛细管压力,从而有助于从地下地层中移除注入的压裂流体。

[0104] 返排助剂的实例包括烷基或链烯基多葡糖苷、羧化烷基或链烯基多葡糖苷、烷氧基化支化醇或烷氧基化糖的酯。该返排助剂描述在W02014/108350A1中。

[0105] 在优选实施方案中,返排助剂(F)为具有式 $R^1O[G]_p$ 的烷基或链烯基多葡糖苷,其中 R^1 为具有10-22个碳原子的烷基或链烯基,G为具有5或6个碳原子的糖单元,优选为葡萄糖,p为1-10,优选为1.1-3.0。

[0106] 如果存在的话,返排助剂(F)的量相对于含水基础流体可为0.01-1重量%,更优选为0.02-0.5重量%。

[0107] 其他组分

[0108] 除上述组分(A)-(D)和任选的(E)和/或(F)之外,含水压裂流体可任选包含其他组分。

[0109] 该其他组分的实例包括碱、生物杀伤剂、缓冲剂、粘土稳定剂、腐蚀抑制剂、纤维、消泡剂、非乳化剂、阻垢剂、氧清除剂、不同于多糖和/或多糖衍生物的增稠聚合物(B)、降阻剂或表面活性剂。

[0110] 在本发明的一个实施方案中,含水压裂流体包含纤维。纤维可用于产生纤维基网络,从而提供机械装置以在含水压裂流体中悬浮和输送支撑剂。适用于含水压裂流体的纤维可商购获得。

[0111] 含水压裂流体的制备

[0112] 通常,使用常规设备和技术将压裂流体的组分在地面混合。含水压裂流体可通过混合流体的所有组分来制备。

[0113] 含水压裂流体的pH值可由本领域技术人员根据他/她的需要选择。其可为3-14。优选地,pH为5-12,更优选为8-12,例如9.5-11.5。

[0114] 在一个实施方案中,将多糖和/或多糖衍生物(B)添加至含水基础流体(A)中,然后使用(在某些情况下)酸或碱将pH值调节至所需的值,并且使多糖和/或多糖衍生物(B)溶解,优选同时进行剧烈搅拌。在多糖和/或多糖衍生物(B)溶解后,加入交联剂(C),然后加入支撑剂(D)。pH值可在添加该添加剂之前或之后调节。也可在聚合物溶解之后添加其他组分,例如破胶剂、表面活性剂或降阻剂。

[0115] 瓜耳胶可以以矿物油中的分散体形式提供。因此,在本发明的另一实施方案中,将瓜耳胶在矿物油中的分散体与含水基础流体混合,并将混合物酸化至pH约4.5。在瓜耳胶溶解后,加入碱并将pH值设定为约10-11。当然,也可直接将瓜耳胶分散在水中。

[0116] 含水压裂流体的制备可优选在油田进行。

[0117] 在另一实施方案中,可将混合有支撑剂(D)的多糖和/或多糖衍生物(B)溶液与交联剂溶液分开注入地层中。

[0118] 含水压裂流体

[0119] 含水压裂流体的具体组成由本领域技术人员根据他/她的需要选择。

[0120] 在一个实施方案中,含水压裂流体至少包含:

[0121] (A) 含水基础流体, 优选水,

[0122] (B) 相对于含水基础流体 (A) 为 0.1-2.0 重量%, 优选 0.2-1.5 重量%。更优选 0.4-1.2 重量% 的瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物, 优选羧甲基羟丙基瓜耳胶,

[0123] (C) 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的水溶性层状硅酸盐, 其中 M 为选自碱金属离子和/或质子的离子, 优选 Na^+ 或质子, x 为 1.9-22 的数, y 为 0-30 的数, 其中 M、 x 和 y 具有如上所述的含义, 并且聚合物/交联剂的重量比为 5:1-300:1, 优选为 10:1-100:1, 更优选 20:1-50:1, 例如 25:1-35:1, 和

[0124] (D) 支撑剂。

[0125] 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的优选水溶性层状硅酸盐已在上文提及。

[0126] 在另一实施方案中, 含水压裂流体包含:

[0127] (A) 含水基础流体, 优选水,

[0128] (B) 相对于含水基础流体 (A) 为 0.1-2.0 重量%, 优选 0.2-1.5 重量%, 更优选 0.4-1.2 重量% 的瓜耳胶和/或瓜耳胶衍生物, 优选羧甲基羟丙基瓜耳胶,

[0129] (C) 具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的水溶性层状硅酸盐, 其中 M 为选自碱金属离子和质子的离子, 优选 Na^+ 或质子, x 为 1.9-22 的数, y 为 0-30 的数, 其中 M、 x 和 y 具有如上所述的含义, 并且聚合物/交联剂的重量比为 5:1-300:1, 优选为 10:1-100:1, 更优选为 20:1-50:1, 例如为 25:1-35:1, 和

[0130] (D) 支撑剂, 和

[0131] (E) 至少一种破胶剂, 优选酶, 更优选包封的酶, 更优选包封的纤维素酶。具有通式 $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的优选水溶性层状硅酸盐已在上文提及。

[0132] 压裂方法

[0133] 本发明的压裂地下地层的方法可应用于任何地下地层, 优选含烃的地下地层。烃可为油和/或气体。除油和/或气之外, 地层可含有通常包含盐的水。地层水的盐度可为至少 100ppm。盐度范围的实例包括 1,000-230,000ppm、10,000-230,000ppm 或 20,000-150,000ppm。

[0134] 地层可为砂岩、碳酸盐或页岩地层。地层温度通常高于室温并且可为至少 35°C, 优选至少 40°C, 更优选至少 50°C。地层温度可高达 180°C。例如, 地层温度可为 40-180°C, 优选为 40-120°C, 更优选为 50-90°C。

[0135] 为了将本发明的方法应用于地层, 地层被至少一个井眼穿透。井眼可为钻入地层的“新鲜”井眼, 其需要准备以采出石油和/或气体。在另一实施方案中, 井眼可为已经用于采出油和/或气体, 然而采出率降低并且必须(再次)压裂地层以增加产量的采出井。

[0136] 在本发明的压裂地下地层的方法中, 将含水压裂流体以足以流入地层并引发或扩展地层中的裂缝的速率和压力注入至少一个井眼中。为了引发或扩展地层中的裂缝, 需要足以打开地层中的裂缝的井底压力。井底压力由地面泵送设备产生的地面压力和井眼中的流体柱静水压力决定, 并且减去由摩擦导致的任何压力损失。引发和/或扩展裂缝所需的最小井底压力由地层性质决定, 因此随应用而异。用于压裂程序的方法和设备是本领域技术人员所已知的。含水压裂流体同时输送悬浮的支撑剂, 支撑剂沉积到裂缝中并且在施加在压裂流体上的压力释放后保持裂缝打开。

[0137] 本发明使用的交联剂 (C) (即具有上述式的结晶层状硅酸盐) 能够交联多糖和/或

多糖衍生物(B),从而增加含水压裂流体的粘度。在高交联度下,可形成高粘度的聚合物凝胶。增加的粘度有助于将支撑剂(D)适当地分布在流体中。在具有低粘度的流体中,支撑剂可能沉淀。交联速率随温度升高而增加。

[0138] 当流过井眼并渗入地下地层中时,含水压裂流体根据地层温度升温,从而提高交联速率。因此,交联主要发生在将含水压裂流体注入井眼之后。在地面处理时,含水压裂流体具有较低的粘度,而地层中的流体具有较高的粘度。

[0139] 在一个实施方案中,在注入地层之前,含水压裂流体的温度低于35°C,优选低于30°C,更优选为15-25°C,并且地层温度为至少35°C,例如为40-180°C,优选为40-120°C,更优选为50-90°C。

[0140] 在产生新的裂缝或扩展地层中的已有裂缝之后,将施加的压力减小,从而允许裂缝闭合。支撑剂(D)“支撑”裂缝打开并且压裂流体被关闭或允许流回。此外,注入的至少一部分流体可流回井眼。将从地层流回井眼的含水压裂流体从井眼中移出。

[0141] 对于本领域技术人员而言,不言而喻,回收的流体可能不再具有与注入的压裂流体完全相同的组成:注入的支撑剂(D)保留在地层中,并且注入的流体可与地层流体如油和/或或地层水混合。回收流体的总量通常取决于地层,例如地层吸收和吸收至其结构中的水量。此外,流体可能会损失到地层中。

[0142] 为了避免压裂流体堵塞地层,注入的压裂流体可包含破胶剂(E)和/或返排助剂(F),它们都促进压裂流体从地层中的移除。破胶剂使多糖和/或多糖衍生物(B)的链断裂,从而降低粘度,返排助剂(F)有助于压裂流体在地层中的流动。

[0143] 以下实施方案旨在详细说明本发明:

[0144] 使用的材料:

[0145] 聚合物

[0146]

<p>羧甲基羟丙基瓜耳胶 (CMHPG)</p>	<p>市售羧甲基羟丙基瓜耳胶(Galactasol® 638, Ashland) 羧甲基的量: 取代度(DS, 即每个糖分子的被取代的OH基团的平均数)~0.12 羟丙基的量:</p>
-------------------------------------	---

[0147]

	<p>摩尔取代度(MS, 即每个糖分子的氧化丙烯基团的平均数)~0.24 在511s⁻¹下60分钟后的KCl水溶液(2重量%)溶液中的粘度: 39-41mPa*s, pH(1重量%的水溶液)9.5-10.5</p>
<p>瓜耳胶(GG)</p>	<p>市售瓜耳胶(Galactasol® 274, Ashland)</p>
<p>羧甲基纤维素(CMC)</p>	<p>市售羧甲基纤维素</p>

[0148] 交联剂

[0149]

水溶性层状硅酸盐	市售Na ₂ Si ₂ O ₅ (Waweich ^{JP}), 无定形, 包含相同的剩余Na ₂ CO ₃ , X射线荧光分析结果: Si 14.7重量%, Na 25.2重量%和C 4.8重量%。
水玻璃	市售硅酸钠溶液, SiO ₂ /Na ₂ O摩尔比3,8, 密度(20°C) 1,32g/cm ³ , 固含量~33重量%, (Na-Silikat HK 35, Woellner, Ludwigshafen, 德国)
层状双氢氧化物	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₈ ·4,5H ₂ O
锆酸盐	ZrOCl ₂ *8H ₂ O
硼砂	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄]·8H ₂ O
高岭石	Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]

[0150] 其他成分:

[0151] 生物杀伤剂	如下的水溶液: 2.5重量% 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮, 和 2.5重量% 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮 (Acticide [®] MBS, Thor GmbH, Speyer, 德国)
--------------	---

[0152] 层状硅酸盐的溶解度和不溶部分的量的测定

[0153] 在测试中,测试了两种不同的硅酸盐。层状硅酸盐Na₂Si₂O₅也用作本发明的交联剂。测试了高岭石Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀]以用于比较目的。

[0154] 在第一步中,测试了两种硅酸盐的溶解度范围。所有测试均在室温下进行。将待测硅酸盐在小瓶中与pH为7的脱盐水混合。将小瓶关闭并在室温下在辊上滚动2小时。所用的硅酸盐和水的量列于下表S-1 (对Na₂Si₂O₅而言) 和S-2 (对Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀]而言) 中。视觉确定溶解物质的量。

[0155] 表S-1:用层状硅酸盐Na₂Si₂O₅进行的溶解度测试

[0156]	用于测试的量[g]		固体的量 [重量%]	观察
	Na ₂ Si ₂ O ₅	水		
	2.009	2.010	50.0	未溶解, 糊状
	1.008	4.030	20.0	大部分溶解, 少量不溶颗粒
[0157]	0.503	4.689	9.7	大部分溶解, 少量不溶颗粒
	0.251	4.765	5.0	大部分溶解, 少量不溶颗粒
	0.100	10.073	1.0	大部分溶解, 少量不溶颗粒
	0.050	9.905	0.5	大部分溶解, 少量不溶颗粒

[0158] 表S-2:使用Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀]进行的溶解度测试

	用于测试的量[g]		固体的量 [重量%]	观察
	Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	水		
[0159]	2.009	2.010	50.0	未溶解, 糊状
	1.008	4.030	20.0	未溶解
	0.503	4.689	9.7	未溶解
	0.251	4.765	5.0	未溶解
	0.100	10.073	1.0	未溶解
	0.050	9.905	0.5	未溶解

[0160] 测试表明, 所用的高岭石样品在所有测试浓度下都不溶或几乎不溶。测试的硅酸盐样品Na₂Si₂O₅至多20重量%可溶(剩余一定量的不溶性物质)。其在50重量%的浓度下不再可溶。

[0161] 通过在小瓶中混合硅酸盐和水, 以相同的方式在较低浓度下实施进一步的测试。将小瓶在室温下滚动过夜。然后将小瓶以3000rpm离心15分钟。将混合物分离成澄清的上清液和小瓶底部的沉淀物。用注射器取出上清液, 分析溶解在其中的固体量。计算与初始用量相比的溶解固体的比例。硅酸盐Na₂Si₂O₅的结果示于表S-3中, 高岭石的结果示于表S-4中。

[0162] S-3: 测定Na₂Si₂O₅中的不溶物的量

	用于测试的量[g]		固体的量[重量%]		溶解固体的量
	Na ₂ Si ₂ O ₅	水	初始混合物	在上清液中	
[0163]	5.01	20.06	20.0	17.17	85.9%
	2.54	22.98	9.9	8.55	85.5%
	1.26	24.09	5.0	4.31	86.2%
	0.25	25.19	1.0	0.87	87.0%
	0.13	25.11	0.5	0.43	86.0%

[0164] S-4: 测定Al₄[(OH)₈Si₄O₁₀]中的不溶物的量

	用于测试的量[g]		固体的量[重量%]		溶解固体的量
	Al ₄ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	水	初始混合物	在上清液中	
[0165]	1.33	25.37	5.0	0.012	0.2%
[0166]	0.13	26.20	0.5	0	0%

[0167] 硅酸盐Na₂Si₂O₅的溶解量独立于浓度地为85.5-87重量%。因此, 样品包含约13-14.5重量%量的水不溶性物, 然而一除该量之外一至多20重量%可水溶。因此, 所述层状硅酸盐样品适合作为压裂流体的交联剂。

[0168] 高岭石样品即使在小浓度下也不可溶。其不适合作为压裂流体的交联剂。

[0169] B压裂流体测试

[0170] 测试流体的制备:

[0171] 方法A—仅一种交联剂

[0172] 将98.842g自来水和0.104ml上述生物杀伤剂装入250ml三颈烧瓶中,并用Teflon叶片搅拌器以300rpm搅拌。使用盐酸溶液(15重量%)或NaOH溶液(2重量%)将pH设定为5.5,这取决于自来水的pH。

[0173] 将待评价的聚合物分批加入自来水中,同时以300rpm搅拌。在添加全部量的聚合物后,将溶液再搅拌10分钟。所用聚合物的量分别列于表1-8中。随后,使用NaOH溶液(2重量%)或盐酸溶液(15重量%)设定所需的pH值,同时以500rpm搅拌。

[0174] 随后,以水溶液形式加入所需量的交联剂(交联剂的类型和量列于表1-8中)。在使用 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 作为交联剂的情况下,使用浓度为1.158重量%的水溶液。对于其他实验,使用具有11.58%或0.1158%的溶液。

[0175] 将搅拌器的转速调节至250-1100rpm。使用250rpm获得了最佳结果。然后加热混合物。一旦达到所需的温度(通常为40-60°C),则将样品停留20分钟,然后冷却至环境条件。冷却通过移除热源实现。第二次加热循环与第一次加热循环完全相同,并再次将样品冷却至环境条件。在整个加热和冷却循环中保持搅拌。

[0176] 方法B—使用Zr化合物作为额外交联剂的混合物交联剂

[0177] 将99.0g自来水和0.104ml上述杀真菌剂“Acticide MBS”投入250ml三颈烧瓶中,并用teflon叶片搅拌器以顶部搅拌的方式在300rpm下搅拌。使用盐酸溶液($w=15\%$)或苛性钠溶液($w=2\%$)将pH设定为5.5。在以300rpm搅拌的同时,分批加入瓜耳胶,并搅拌10分钟。将氯化氧锆八水合物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)以固体形式添加至溶液中并在搅拌下溶解。使用苛性钠溶液($w=2\%$)设定目标pH(例如11)并以500rpm搅拌。溶液应直接处理。随后,以水溶液的形式加入所需量的所选交联剂(交联剂的类型和量列于表1-8中)。

[0178] 将搅拌器的转速设定为250-1100rpm的所需条件。使用250rpm获得了最佳结果。开始加热过程。一旦达到所需温度(通常为40-60°C),则将样品停留20分钟,然后冷却至环境条件。冷却通过移除热源实现。第二次加热循环与第一次加热循环完全相同,再次将样品冷却至环境条件。在整个加热和冷却循环期间保持搅拌。

[0179] 粘度的测定:

[0180] Bostwick测量

[0181] 根据Bostwick原理测量所得聚合物凝胶的粘度。测量在室温下进行。

[0182] 为了进行测量,使用1000ml量筒。将量筒以约+30°的倾斜角安装在支撑件上(向上开口,见图1)。然后,使用注射器将10ml待测试样品填充到量筒的底部。随后,对于具有低粘度的样品,将量筒倾斜约-3°的倾斜角;对于测量高粘度的样品,将量筒倾斜-23°的倾斜角,从而使得开口稍微朝下(参见图2)。样品开始流向开口。当样品的前沿达到500ml刻度时,开始时间测量,当前沿达到1000ml刻度时,停止时间测量。时间差 $t_{1000\text{ml}}-t_{500\text{ml}}$ 是粘度的指标。时间差越大,粘度就越高。

[0183] 结果汇总在下表1-8中。表中所用的聚合物和交联剂的缩写已在上文定义。

[0184] 表1:根据方法A实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)初始pH:在调节pH后直接测量的pH

[0185] 组分如上表所定义。

[0186]

编号	聚合物		交联剂		聚合物/交联剂比例	初始 pH	Bostwick粘度		评价
	类型	量 [g/100g]*	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]	
C1	CMHPG	0.6	-	-	-	pH 11	-3°	22	无交联剂
C2	CMHPG	1.2	-	-	-	pH 11	-23°	160	无交联剂
1	CMHPG	0.6	层状硅酸盐	0.1	6:1	pH 11	-3°	60	

[0187]

C3	CMHPG	0.6	硼砂	0.02	30:1	pH 11	-3°	71	
2	CMHPG	0.6	层状硅酸盐	0.02	30:1	pH 11	-3°	63	
C4	CMHPG	0.8	硼砂	0.0266	30:1	pH 11	-23°	35	
3	CMHPG	0.8	层状硅酸盐	0.0266	30:1	pH 11	-23°	27	
C5	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	pH 11	-23°	317	
4	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	pH 11	-23°	390	
C6	CMHPG	1.2	硼砂	0.004	300:1	pH 11	-23°	191	
5	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.004	300:1	pH 11	-23°	186	

[0188] 表2:根据方法B实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0189] 组分如上表所定义。

[0190]

编号	聚合物		交联剂1		交联剂2		聚合物/交联剂1/交联剂2的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C7	CMHPG	1.2	锆酸盐	0.04	-	-	30:1	pH 11	-23°	820
C8	CMHPG	1.2	锆酸盐	0.04	硼砂	0.04	30:1:1	pH 11	-23°	1187
6	CMHPG	1.2	锆酸盐	0.04	层状硅酸盐	0.04	30:1:1	pH 11	-23°	>1000

[0191] 表3:根据方法A实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0192] 组分如上表所定义。

[0193]

编号	聚合物		交联剂1		交联剂2		聚合物/交联剂1/交联剂2的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C9	GG	1.2	硼砂	0.04	-	-	30:1	pH 11	-23°	>1000
7	GG	1.2	层状硅酸盐	0.04	-	-	30:1	pH 11	-23°	584

[0194] 表4:根据方法B实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0195] 组分如上表所定义。

[0196]

编号	聚合物		交联剂1		交联剂2		聚合物/交联剂1/交联剂2的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C10	GG	1.0	硼砂	0.03	锆酸盐	0.03	30:1:1	pH 11	-23°	881
8	GG	1.0	层状硅酸盐	0.03	锆酸盐	0.03	30:1:1	pH 11	-23°	569

[0197] 表5:根据方法A实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0198] 组分如上表所定义。

编号	聚合物		交联剂		聚合物/ 交联剂 的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]*	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
[0199] 9	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	pH 11	-23°	390
C11	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	pH 11	-23°	317
C12	CMHPG	1.2	层状双氢氧化物	0.04	30:1	pH 11	-23°	230
C13	CMHPG	1.2	水玻璃	0.04	30:1	pH 11	-23°	180

[0200] 表6:根据方法A实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0201] 初始pH:在调节pH后直接测量的pH

[0202] 组分如上表所定义

编号	聚合物		交联剂		聚合物/ 交联剂 的比例	初始 pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]*	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C14	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	3	-23°	156
10	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	3	-23°	73
C15	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	5	-23°	210
11	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	5	-23°	227
C16	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	7	-23°	485
[0203] 12	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	7	-23°	197
C17	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	9	-23°	465
13	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	9	-23°	270
C18	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	10	-23°	359
14	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	10	-23°	287
C5	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	11	-23°	317
4	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	11	-23°	390
C19	CMHPG	1.2	硼砂	0.04	30:1	12	-23°	<3000
15	CMHPG	1.2	层状硅酸盐	0.04	30:1	12	-23°	324

[0204] 表7:根据方法A实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0205] 组分如上表所定义。

[0206]

编号	聚合物		交联剂1		交联剂2		聚合物/ 交联剂1/ 交联剂2的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C21	CMC	1.2	硼砂	0.04	-	-	30:1	pH 11	-23°	<10
17	CMC	1.2	层状硅酸盐	0.04			30:1	pH 11	-23°	<10

[0207] 表8:根据方法B实施的实验和对比实验的结果(*以g/100g流体计的量)

[0208] 组分如上表所定义。

[0209]

编号	聚合物		交联剂1		交联剂2		聚合物/交联剂1/交联剂2的比例	pH	Bostwick粘度	
	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]	类型	量 [g/100g]			角度	时间 [s]
C22	CMC	1.0	硼砂	0.03	锆酸盐	0.03	30:1:1	pH 11	-23°	<10
18	CMC	1.0	层状硅酸盐	0.03	锆酸盐	0.03	30:1:1	pH 11	-23°	<10

[0210] 测试的评价：

[0211] 硼砂是一种良好的交联剂，然而，硼砂的使用存在环境担忧，并且可以预期至少在一些立法中可能需要引入硼砂替代品。

[0212] 表1显示了使用仅一种交联剂来交联羧甲基羟丙基瓜耳胶的结果。水溶性层状硅酸盐具有与硼酸盐相同的性能。因此，它们适合作为硼砂的替代品。

[0213] 表2显示水溶物也与锆酸盐交联剂组合起作用。

[0214] 表3和4显示了用未改性的瓜耳胶进行的测试。水溶性层状硅酸盐的性能不如羧甲基羟丙基瓜耳胶那么好，但仍然显著。

[0215] 表5显示了与其他交联剂的对比，包括含硅水玻璃。在所有物质中，水溶性层状硅酸盐的性能是最好的。

[0216] 表6显示了pH值的影响。测试在3-12的不同pH值下进行。

[0217] 表7和8显示了用另一种聚合物，即羧甲基纤维素进行的测试。水溶性层状硅酸盐和硼砂显示出相当的性能。作为聚合物的羧甲基纤维素不如瓜耳胶或羧甲基羟丙基瓜耳胶那么好。



图1:样品装载位置

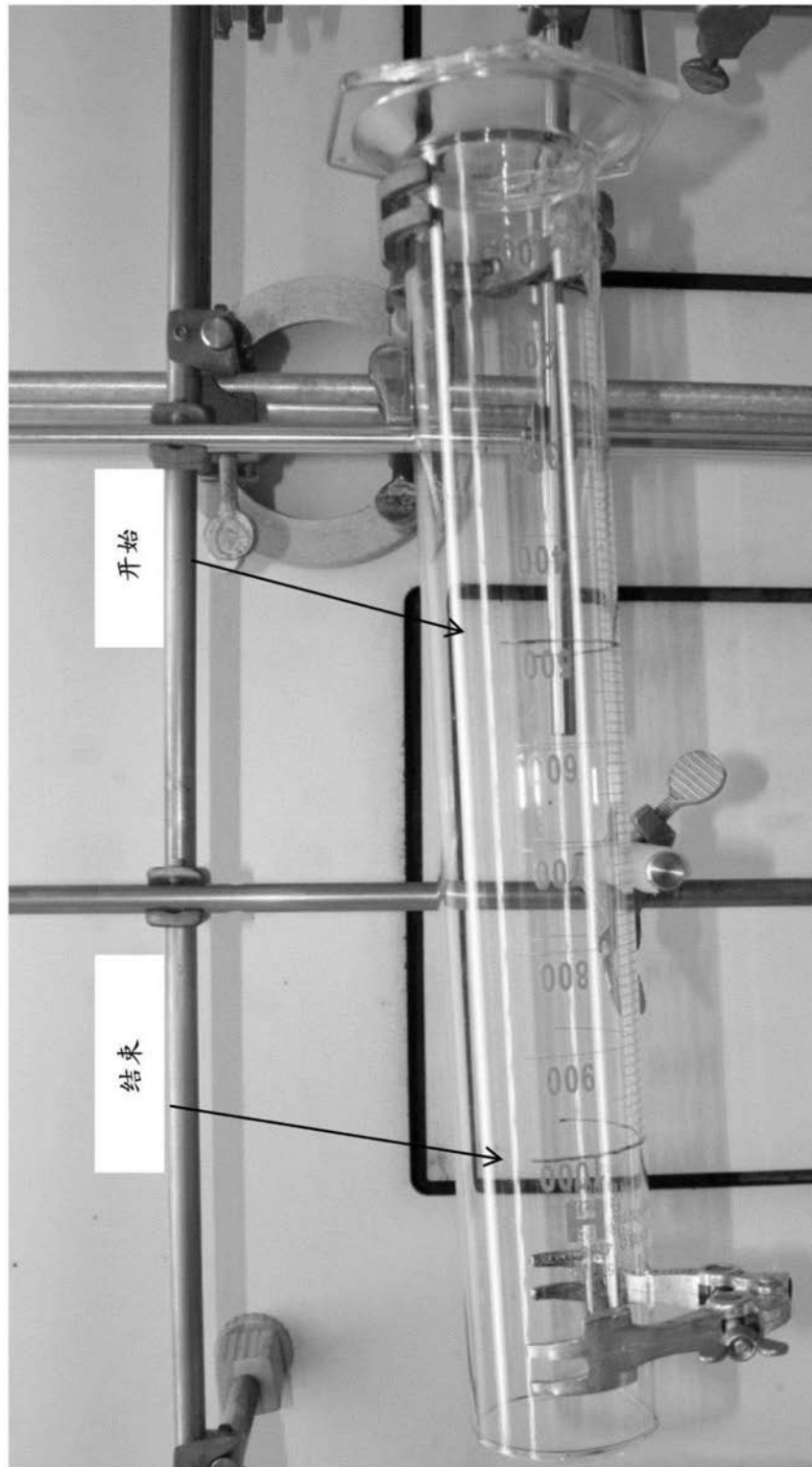


图2:测量位置