



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903491 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200880121021. 1

代理人 丁业平 戚秋鹏

(22) 申请日 2008. 12. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 8/506 (2006. 01)

61/014, 001 2007. 12. 14 US

C09K 8/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 06. 17

US 4518039 A, 1985. 05. 21, 说明书第 1-55

(86) PCT申请的申请数据

段.

PCT/US2008/085665 2008. 12. 05

审查员 黄姗

(87) PCT申请的公布数据

W02009/079235 EN 2009. 06. 25

(73) 专利权人 普拉德研究及开发股份有限公司

地址 英属维尔京群岛多多拉岛

专利权人 3M 创新有限公司

(72) 发明人 迪安·迈克尔·维尔贝格

詹姆斯·G·卡尔森

伊格内修斯·A·卡杜马 吴永康

迈克尔·D·克兰德尔

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

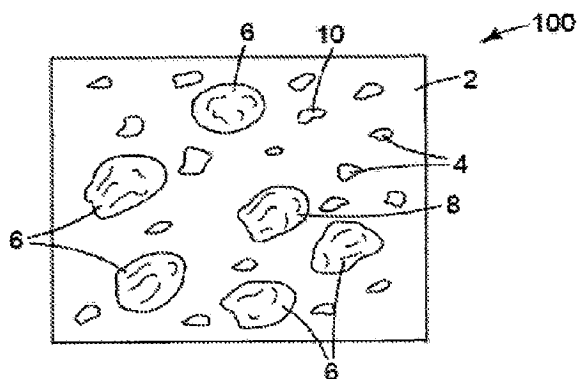
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

包含固体环氧树脂颗粒的压裂液组合物及其使用方法

(57) 摘要

本发明描述了液体组合物以及制备和使用该液体组合物的方法, 该液体组合物包含至少一种固体环氧树脂颗粒、至少一种环氧树脂固化剂以及至少一种支撑剂颗粒。所述方法包括将液体组合物以足够大的压力注入延伸至地质层的井筒内, 从而在地质层中形成裂缝, 并使至少部分的固体环氧树脂颗粒和支撑剂颗粒固定于裂缝中。液体组合物的实施方案可用以提高地质层的烃产量、并且 / 或者控制地层中的固体迁移。



1. 一种液体组合物,包括:

固体环氧树脂颗粒;

环氧树脂固化剂;

支撑剂;以及

井筒液;

其中所述固体环氧树脂颗粒的至少一个软化点为 50℃至 200℃,所述固体环氧树脂颗粒连同所述固化剂的固化温度为 50℃至 200℃。

2. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒的平均粒径小于所述支撑剂的平均粒径。

3. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒的平均粒径至多为 3000 微米,并且其中所述支撑剂的平均粒径至多为 3000 微米。

4. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒的平均粒径为 100 微米至 3000 微米,并且其中所述支撑剂的平均粒径为 300 微米至 3000 微米。

5. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒和所述支撑剂分别具有各自的平均粒径,其中所述支撑剂的平均粒径是所述固体环氧树脂颗粒的平均粒径的 80%之内。

6. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒包含选自双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚、酚醛环氧树脂及其组合中的至少一种环氧树脂。

7. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,包含占所述液体组合物总重量的 0.5 重量%至 10 重量%的所述固体环氧树脂颗粒、35 重量%至 50 重量%的所述支撑剂、以及 40 重量%至 65 重量%的所述井筒液。

8. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,还包含表面活性剂。

9. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,还包含增粘剂。

10. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒包括含有第一环氧树脂的第一固体环氧树脂颗粒、以及含有不同的第二环氧树脂的第二环氧树脂颗粒。

11. 根据权利要求 10 所述的液体组合物,其中所述环氧树脂固化剂包含至少两种不同的环氧树脂固化剂。

12. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂的至少一部分包含至少两种不同的环氧树脂。

13. 根据权利要求 12 所述的液体组合物,其中所述环氧树脂固化剂包含至少两种不同的环氧树脂固化剂。

14. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒的至少一部分包含至少部分的所述固化剂。

15. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中至少部分所述固体环氧树脂颗粒和所述固化剂存在于复合物中,

16. 根据权利要求 15 所述的液体组合物,其中所述复合物的至少一部分以带状、片状或粉末状中的至少一种形式存在。

17. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述液体组合物还包含破胶剂化学品、流变改性剂、纤维、增粘剂或表面活性剂中的至少一种。

18. 根据权利要求 13 所述的液体组合物,其中所述两种不同的环氧树脂固化剂中的至少一种含有潜伏性固化剂。

19. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述井筒液包含压裂液。

20. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述固体环氧树脂颗粒的一部分粘附于至少部分支撑剂颗粒上。

21. 根据权利要求 1 所述的液体组合物,其中所述环氧树脂固化剂的至少一部分为潜伏性固化剂。

22. 一种地层,其具有与根据权利要求 1 所述的液体组合物相接触的面。

23. 一种制备根据权利要求 1 所述的液体组合物的方法,该方法包括:

将至少如下材料混合在一起:

分散于液体中的固体环氧树脂颗粒;

环氧树脂固化剂;

支撑剂;以及

井筒液。

24. 一种制备根据权利要求 1 所述的液体组合物的方法,该方法包括:

将至少如下材料混合在一起:

分散于液体中的固体环氧树脂颗粒,所述分散液还含有固化剂;

支撑剂;以及

井筒液。

25. 根据权利要求 24 所述方法,其中所述固化剂与所述环氧树脂是各自独立的。

26. 根据权利要求 24 所述方法,其中所述环氧树脂和所述固化剂中的至少一种通过添加剂系统进行添加。

27. 根据权利要求 26 所述方法,其中所述环氧树脂和所述固化剂中的至少一种通过干燥添加剂系统进行添加。

28. 根据权利要求 24 所述方法,其中将所述环氧树脂和所述固化剂中的至少一种与所述支撑剂混合,并通过支撑剂添加剂系统进行添加。

29. 一种处理地层的方法,该方法包括:

利用根据权利要求 1 所述的液体组合物并将其注入井筒内,从而使得至少部分的所述液体组合物与所述地层的面的至少一部分相接触。

30. 根据权利要求 29 所述方法,其中注入的步骤包括将所述固体环氧树脂颗粒暴露于 50℃至 200℃的温度下。

31. 根据权利要求 30 所述方法,其中将所述固体环氧树脂颗粒暴露于 50℃至 200℃温度下包括向井筒内供给加热液体。

32. 根据权利要求 29 所述方法,其中所述环氧树脂固化剂包含至少两种不同的环氧树脂固化剂。

33. 根据权利要求 29 所述方法,其中所述固体环氧树脂颗粒的至少一部分包含至少部分的所述固化剂。

34. 根据权利要求 29 所述方法,其中所述地层具有温度,所述方法还包括通过至少如下步骤制备所述液体组合物:

测定所述地层温度；

至少部分基于所述地层的测定温度来设计液体组合物，其中所设计的液体组合物包含所述固体环氧树脂颗粒、所述环氧树脂固化剂、所述支撑剂以及所述井筒液，所述固体环氧树脂颗粒具有至少一个低于所述地层温度的软化点，并且所述固体环氧树脂颗粒连同所述固化剂的固化温度低于所述地层温度；以及

制备所设计的液体组合物。

35. 一种将钻井壁中的裂缝撑开的方法，所述方法包括：

利用根据权利要求 1 所述的液体组合物，并将所述液体组合物以足够大的压力注入井筒内，从而在地层中形成裂缝，其中所述井筒液包含压裂液，并且其中所述压裂液流入所述裂缝内，并且其中至少所述环氧树脂和所述支撑剂将至少一部分所述裂缝撑开。

36. 一种制备液体组合物的方法，所述方法包括：

选取具有温度的地层；

测定所述地层温度；

至少部分基于所述地层的测定温度来设计液体组合物，其中所设计的液体组合物包含固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂以及井筒液，所述固体环氧树脂颗粒具有至少一个低于所述地层温度的软化点，并且所述固体环氧树脂颗粒连同所述固化剂的固化温度低于所述地层温度；以及

制备所设计的液体组合物；

其中所述固体环氧树脂颗粒的至少一个软化点为 50℃ 至 200℃，所述固体环氧树脂颗粒连同所述固化剂的固化温度为 50℃ 至 200℃。

包含固体环氧树脂颗粒的压裂液组合物及其使用方法

背景技术

[0001] 压裂是一种设计为通过在井周围的开采地层中形成高导流性裂缝或通道,从而提高井(如油井或气井)产量的井增产技术。一种方法为水力压裂,该工艺包括注入高速和高压的液体以使地层断裂并在岩石中形成裂痕或裂缝,然后向这些裂痕中泵入含有颗粒状材料(支撑剂或支撑物)的液体,以对抗使裂缝闭合的力从而使裂痕或裂缝保持开合的状态。因此,支撑剂的功能是使被支撑的裂缝(propped fracture)具有高渗透性。水力压裂被越来越多地用于提高低渗透性库藏中气井和油井的产率。另一种形成高导流性裂缝并进行支撑的方法为利用蚀刻溶液的工艺,如酸蚀工艺。

[0002] 尽管本领域中已知有多种压裂液,但是人们仍不断期望出现新型的压裂液,尤其是支撑剂的粘合(proppant binding)有改善的压裂液。

[0003] 发明概述

[0004] 在一个方面中,本发明内容描述了一种包含固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂和井筒液(well-bore fluid)(例如,包括至少一种压裂液)的液体组合物。本文中所用术语“固体”表示“非液体”及“未涂覆的”。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒的平均粒径小于支撑剂的平均粒径。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒的平均粒径至多为约 3500 微米(在一些实施方案中,其平均粒径为约 20 微米至约 3500 微米、约 50 微米至约 1000 微米、约 100 微米至约 500 微米),并且其中支撑剂的平均粒径至多为约 3500 微米(在一些实施方案中,其平均粒径为约 100 微米至约 3500 微米、约 250 微米至约 2000 微米、或约 500 微米至约 1000 微米)。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒和支撑剂分别具有这样的平均粒径,其中支撑剂的平均粒径在固体环氧树脂颗粒的平均粒径的 50%之内(在一些实施方案中,60%、70%、80%、85%、95%、100%、105%、110%、120%、130%、140%、或者甚至 150%)。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒的一部分粘附于至少一部分支撑剂颗粒上。本文中所用的“固体环氧树脂颗粒”指这样的颗粒,该颗粒包含至少 5 体积%的固化及未固化环氧树脂,其中其余部分(如果有的话)可包括未固化单体、填料、水、有机溶剂等,并且具有至少一个位于 50℃至 200℃之间的软化点。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒包含至少 10 体积%、15 体积%、20 体积%、25 体积%、30 体积%、35 体积%、40 体积%、45 体积%、50 体积%、55 体积%、60 体积%、65 体积%、70 体积%、75 体积%、95 体积%、99 体积%、或者甚至 100 体积%的固化及未固化环氧树脂。固体环氧树脂颗粒并非包括其自身能够有效地使裂缝维持在开合位置的、具有任何尺寸或任何形状的固体颗粒。在一些实施方案中,根据 ASTM D3104-99(1999)(其内容以引用方式并入本文)进行测量,固体环氧树脂颗粒的软化点为至少 40℃(在一些实施方案中,为约 40℃至约 150℃、约 50℃至约 120℃、约 60℃至约 120℃、或者约 70℃至约 110℃)。在一些实施方案中,环氧树脂颗粒包括环氧树脂固化剂。在一些实施方案中,固化温度为约 50℃至约 200℃(在一些实施方案中,固化温度为约 75℃至约 150℃、或约 100℃至约 130℃)。

[0005] 本文中所用术语“液体组合物”表示流动性的组合物;或者表示当一种或多种条件发生改变(如剪切、温度改变、pH 值改变等)时能够使之具有流动性的组合物。

[0006] 在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒包括含有第一环氧树脂的第一固体环氧树脂颗粒、以及含有不同的第二环氧树脂的第二环氧树脂颗粒,其中在一些实施方案中,环氧树脂固化剂包括至少两种不同的环氧树脂固化剂。在一些实施方案中,至少部分固体环氧树脂颗粒含有至少两种不同的环氧树脂,其中在一些实施方案中,环氧树脂固化剂包括至少两种不同的环氧树脂固化剂。在一些实施方案中,至少部分固体环氧树脂颗粒中含有至少一部分固化剂。在一些实施方案中,至少部分固体环氧树脂颗粒和固化剂存在于复合物中,其可任选地含有诸如滑石、粘土、硫酸钡、二氧化硅之类的填料(例如,填料形状为颗粒状、片状、针状、楔状、球状、长方体状、多边体状、小球状、圆环状、带状等、或这些形状的混合)。

[0007] 本发明内容描述了制备本文所述液体组合物的方法,该方法包括至少将分散于液体中的固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂以及井筒液混合在一起。本发明内容还描述了制备本文所述液体组合物的方法,该方法包括至少将分散于液体中的固体环氧树脂颗粒进行混合,其中该分散体还包含固化剂、支撑剂以及井筒液。在这些方法的一些实施方案中,固化剂和环氧树脂是各自独立的。

[0008] 本发明还描述了具有与本文所述液体组合物相接触的面的地层。本发明内容还描述了处理地层的方法,该方法包括利用本文所述液体组合物并将其注入井筒内,从而使得至少部分的液体组合物与地层的面的至少一部分相接触。在一些实施方案中,注入的步骤包括将固体环氧树脂颗粒暴露于约 50℃ 至约 200℃ 下,其中在一些实施方案中,将固体环氧树脂颗粒暴露于约 50℃ 至约 200℃ 下包括向井筒内供给加热液体。在一些实施方案中,暴露的步骤包括用后洗溶液(after wash solution)冲洗位于裂缝内的固体环氧树脂颗粒和支撑剂颗粒。在一些实施方案中,该方法还包括使位于裂缝内的固体环氧树脂颗粒和支撑剂颗粒暴露在足以使潜伏性环氧树脂固化剂将几乎所有残存的未固化环氧树脂固化的条件下。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒包括含有第一环氧树脂的第一固体环氧树脂颗粒、以及含有不同的第二环氧树脂的第二环氧树脂颗粒,该方法还包括将该组合物暴露在足以使第一环氧树脂固化以形成第一固化组合物的条件下,随后将所述第一固化组合物暴露在足以将第二环氧树脂固化的条件下,以使第二环氧树脂形成第二固化组合物。在该方法的一些实施方案中,地层具有温度,该方法还包括通过至少如下步骤制备液体组合物:

[0009] 测定地层温度;

[0010] 至少部分基于地层测定温度来设计液体组合物,其中所设计的液体组合物包含固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂以及井筒液,固体环氧树脂颗粒具有至少一个低于地层温度的软化点,并且固体环氧树脂颗粒连同固化剂的固化温度低于地层温度;以及

[0011] 制备所设计的液体组合物。

[0012] 本发明内容描述了一种将钻井壁中的裂缝撑开的方法,该方法包括:利用本文所述液体组合物,其中井筒液包含压裂液,并将其以足够大的压力注入井筒内,从而在地层中形成裂缝,其中压裂液流入裂缝内,并且其中至少支撑剂将至少一部分裂缝撑开。

[0013] 本发明描述了一种制备液体组合物的方法,该方法包括:

[0014] 选取具有温度的地层;

[0015] 测定地层温度;

[0016] 至少部分基于地层测定温度来设计液体组合物,其中所设计的液体组合物包含固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂以及井筒液,固体环氧树脂颗粒具有至少一个低于地层温度的软化点,并且固体环氧树脂颗粒连同固化剂的固化温度低于地层温度;以及

[0017] 制备所设计的液体组合物。

[0018] 下面将参照附图说明更清楚地了解本发明的各个方面,后面为对本发明的详细描述以及权利要求。

[0019] 附图简要说明

[0020] 为了更为全面地了解本发明特征和优点,可参照基于附图的对本发明的详细阐述,其中:

[0021] 图 1、2 和 3 示意性地示出了本文所述组合物的三种实施方案。

[0022] 发明详述

[0023] 在如下阐述中,所提供的详细细节用以辅助理解本发明。然而,本领域的技术人员应理解到,可在脱离这些细节的条件下实施本发明,并且可对所述实施方案进行多种改变或修改。

[0024] 图 1、2 和 3 示意性地示出了本发明中组合物的三种实施方案 100、200 和 300。图 1 示出了液体组合物 100,其包含:井筒液 2、包含环氧树脂固化剂(图中未示出)的固体环氧树脂颗粒 4、以及支撑剂 6。图 1 还示出了第二支撑剂颗粒 8,其具有与支撑剂 6 不同的组成,并且还示出了第二固体环氧树脂颗粒 10,其具有与固体环氧树脂颗粒 4 不同的组成。图 1 中所示实施方案中的支撑剂颗粒 6、8 通常大于固体环氧树脂颗粒。

[0025] 图 2 与图 1 类似,但是在其示出的实施方案 200 中,固体环氧树脂 4 的平均粒径与支撑剂 6 的平均粒径基本相等。图 3 示出的实施方案 300 与实施方案 100 相反,图 3 的实施方案中的固体环氧树脂颗粒 4 通常大于支撑剂颗粒 6。图 3 的实施方案还示出了环氧树脂固化剂 12。

[0026] 固体环氧树脂颗粒可由例如芳香族双酚的二缩水甘油醚制得,其中芳香族双酚的二缩水甘油醚通过与芳香族双酚、线型酚醛树脂及其组合间的反应而提高了分子量。在一些实施方案中,固体环氧树脂颗粒包含选自双酚 A 的二缩水甘油醚、双酚 F 的二缩水甘油醚、酚醛环氧树脂及其组合中的至少一种环氧树脂。

[0027] 适合的环氧树脂固化剂包括多种芳香族双酚、双氰胺、酸酐和胺。在一些实施方案中,通过本领域中已知方法将环氧树脂固化剂引入固体环氧树脂颗粒中、并且/或者将其施加于颗粒外部。

[0028] 在例如美国专利 5,407,978 (Bymark 等人)(其内容以引用方式并入本文)中给出了环氧树脂的制备实例、以及含有环氧树脂固化剂(epoxy curatives)和其他添加剂的固体环氧树脂颗粒的制备实例。

[0029] 可以采用的固体环氧树脂颗粒可以呈球状、回转椭球体状、棒状、小球状、块状、薄片状、粉末状及其他形状。固体环氧树脂颗粒无需具有相同的尺寸和形状,甚至无需具有相同的环氧树脂和固化剂。

[0030] 可任选的是,通过固化剂和加速剂的选取可配置到适于不同地质层条件的固化温度。

[0031] 适合的环氧树脂固化剂可以为有机分子、无机分子、以及有机分子和无机分子的

组合（混合物）。示例性的环氧树脂固化剂可为有机分子或有机分子的混合物，其中分子或其混合物可就地选取、或者在井筒附近处选取，以提供受井筒温度、压力、剪切条件以及环氧树脂化学性质控制的环氧树脂最佳固化速率。一般而言，适用于本发明所披露的组合物中的固体环氧树脂颗粒起到粘附在井裂缝（例如，支撑剂颗粒和断裂岩石）中表面上的作用。

[0032] 用于本发明中的固体环氧树脂颗粒可包含热固化性环粉状氧树脂组合物，这种组合物可由含有固化剂以及可任选的填料、颜料、固化加速剂、流动控制剂等环氧树脂而制备得到。一些适合的固体环氧树脂颗粒可从位于美国明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司以商品名“SCOTCHCAST”和“SCOTCHKOTE”购得，这些固体环氧树脂颗粒呈环氧树脂粉末的形式。

[0033] 固体颗粒还可包含固化加速剂、促进剂（advancement agents）、填料、颜料、流动控制剂等。至少部分的固体环氧树脂颗粒含有未反应的环氧基，在将组合物用于井下的井处理操作并受到足够的热时，可使该环氧基与一种或多种环氧树脂固化剂反应并固化。

[0034] 在本文所述的一些实施方案中，固体环氧树脂颗粒可与一部分或全部的一种或多种固化剂一同分散于水溶液中以形成水性分散液，随后将该水性分散液与支撑剂和井筒液混合。可使用表面活性剂、分散剂或其他添加剂以提高固体环氧树脂颗粒在井筒液中的分散性。一种示例性的市售可得的水性环氧树脂的水性分散液由 Air Products 公司（位于美国宾夕法尼亚州阿伦敦市）以商品名“ANCAREZ”销售。

[0035] 在一些实施方案中，可将环氧树脂固化剂称作“潜伏性”固化剂，这表示这种固化剂不会在固体环氧树脂颗粒中的环氧树脂内发生固化，而是直到达到预期或所需温度、压力及剪切条件后才发生固化。环氧树脂固化剂可以为固体、液体或其组合，例如为浸渍有固化剂的珠子。可以将有机环氧树脂固化剂酸官能化或碱官能化。

[0036] 环氧树脂固化剂用以通过环氧乙烷环将固体环氧树脂固化。可通过向环氧乙烷环加入多官能固化剂、或通过环氧乙烷环的均聚从而使固化进行。环氧树脂固化剂还起到设计工具的作用，环氧树脂固化剂可调整本发明组合物，以使该组合物适于多种井下条件。适用于本文所披露的组合物中的环氧树脂固化剂包括所谓的“慢固化剂”、“快固化剂”和“潜伏性固化剂”，这些固化剂在达到一定的诱发温度后可快速固化，但是当低于该诱发温度时会缓慢固化或不发生反应。通过组合使用慢固化剂和快固化剂、或者潜伏性固化剂，可设计出这样的固化剂，这种固化剂在第一温度时可将固体环氧树脂颗粒中的环氧树脂部分固化，并且随着温度的升高，将环氧树脂完全固化。

[0037] 可用于本发明所披露的组合物中的支撑剂包括目前已知的支撑剂，如天然形成的砂粒、经研磨的果核、经研磨的坚果壳、复合材料、其他制造的支撑剂如树脂涂覆的砂子、或诸如烧结矾土之类的高强度陶瓷材料等。

[0038] 适合的支撑剂包括含有选自砂子、陶瓷（即玻璃、结晶陶瓷、玻璃-陶瓷及其组合）珠、玻璃微球、合成有机珠、树脂涂覆支撑剂、以及烧结材料（例如，烧结氧化铝、烧结矾土等）的材料支撑剂。可使用其他材料，如坚果壳、铝、铝合金、木材（例如，木屑）、焦炭（例如，粉碎焦炭）、炉渣（例如，颗粒状炉渣）、煤（例如，粉煤）、岩石（例如，压碎岩）、金属（例如，钢粒）、耐火材料（例如，莫来石）、燧石、石榴石、金刚石、碳化硅等。支撑剂可具有任何形状和尺寸。所需尺寸及形状可取决于，例如，诸如支撑剂核心材料、待支撑的井裂缝、用以将支撑剂物质注入井中的装置、以及所用载液等因素。例如，在一些实施方案中，根

据 American Petroleum Institute Method RP56, “Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations”, Section 5, (第二版, 1995) (本文中称作“API RP 56”) 进行测量, 支撑剂核心的圆球度 (sphericity) 小于约 0.9 (在一些实施方案中, 其圆球度小于约 0.7)。

[0039] 示例性的支撑剂会满足或者超出 API RP 56 中针对支撑剂所列出的关于圆球度、圆度 (roundness)、尺寸、浊度、酸溶性、微粉含量百分比 (percentage of fines) 以及抗压性方面的标准。API RP 中描述了圆球度的最低标准为至少 0.6, 球度的最低标准为至少 0.6。本文中所用的术语“圆球度”和“球度”与 API RP 中的定义相同, 可使用 API RP 中所列出的方法进行测定。API RP 56 还列出了一些常用的支撑剂尺寸, 这些尺寸为: 6/12、8/16、12/20、20/40、30/50、40/70 和 70/140。API RP 还指定砂粒尺寸的最小颗粒百分比, 其指出大于较大砂粒尺寸的颗粒不应超过 0.1 重量%, 而小于小砂粒尺寸的颗粒不应超过最大百分比 (API RP 56 中的最大百分比为 1 重量%, API RP 58 中的最大百分比为 2 重量%)。因此, 对于 20/40 支撑剂而言, 大于 20 U. S. Mesh 的颗粒不应超过 0.1 重量%, 并且小于 40 U. S. Mesh 的颗粒不应超过 1 重量%。API RP 56 中描述了支撑剂浊度的最低标准为 250 FTU 或更低。API RP 56 中描述了当根据 API RP 56 的方法对尺寸为 6/12 Mesh 至 30/50 Mesh (U. S. Sieve Series) 的支撑剂进行测试时, 支撑剂的酸溶性最低标准为损失不超过 2 重量%; 当根据 API RP 56 的方法对尺寸为 40/70 Mesh 至 70/140 Mesh (U. S. Sieve Series) 的支撑剂进行测试时, 支撑剂的酸溶性最低标准为损失不超过 3 重量%。API RP 56 中描述了支撑剂抗压性的最低标准为: 对于被测支撑剂尺寸, 不产生超过表 1 中所列出的建议的最大微粉量。

[0040] 表 1

[0041] 进行抗压强度的支撑剂的建议最大微粉量

[0042]

粒度 (U. S. Sieve Series)	挤压力 (lbs) [kg]	施加于支撑剂上的 压力 (psi) [MPa]	最大微粉量 (重量%)
6/12	6, 283 [2, 850]	2, 000 [13. 8]	20
8/16	6, 283 [2, 850]	2, 000 [13. 8]	18
12/20	9, 425 [4, 275]	3, 000 [20. 7]	16
16/30	9, 425 [4, 275]	3, 000 [20. 7]	14
20/40	12, 566 [5, 700]	4, 000 [27. 6]	14
30/50	12, 566 [5, 700]	4, 000 [27. 6]	10
40/70	15, 708 [7, 125]	5, 000 [34. 5]	8
70/140	15, 708 [7, 125]	5, 000 [34. 5]	6

[0043] 可用于本发明中的支撑剂尺寸（最大尺寸）为约 50 微米至约 5000 微米（在一些实施方案中为约 100 微米至约 3500 微米，或者甚至为 400 微米至约 1000 微米）。支撑剂可具有任何形状，包括球形、半球形、椎体、长方体（包括立方体）、圆柱体、块状、小球状等。

[0044] 可选取支撑剂的尺寸及分布，以使之符合待支撑的井的特性。在一些实施方案中，支撑剂具有单峰尺寸分布，而在其他实施方案中，支撑剂具有至少双峰分布；在一些实施方案中，支撑剂具有至少三峰分布。

[0045] 其他适合的支撑剂在与本申请同天提交的本受让人的美国临时专利申请序列号 61/013,998（案卷号 No. 63015US002；标题为“Proppants and Uses Thereof”）中有所描述，该临时专利申请内容以引用方式并入本文。

[0046] 在一些实施方案中，液体组合物包含占组合物总重量的 0.5 重量%至 10 重量%的固体环氧树脂颗粒、35 重量%至 50 重量%的支撑剂、以及 40 重量%至 65 重量%的井筒液。固体环氧树脂颗粒中所包含的环氧树脂与环氧树脂固化剂的重量比值可为，例如，约 1：1 至约 1：100。在一些实施方案中，固体环氧树脂颗粒与支撑剂可具有相同或大致相同的尺寸。

[0047] 例如，可通过获得或者至少估计井下的温度、压力、所需裂缝尺寸等条件从而设计液体组合物。至少基于这些数值，使固体环氧树脂颗粒、一种或多种环氧树脂固化剂、支撑剂和压裂液的组合物可以与预计的井下条件相符。

[0048] 在一些实施方案中，固体环氧树脂颗粒可与一部分或全部的一种或多种固化剂一同分散于水溶液中以形成水性分散液，随后将该水性分散液与支撑剂和水力压裂液混合。

[0049] 制备本文所述组合物的方法包括这样一种方法，该方法包括选取具有温度的含烃地质层，并测定该含烃地质层的温度。至少部分基于所测温度设计出液体组合物，其中液体组合物包含固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂、支撑剂以及水力压裂液，所述固体环氧树脂颗粒的至少一个熔点低于含烃地质层的温度，并且固体环氧树脂颗粒连同固化剂的固化温度低于含烃地质层的温度。随后可从备用的多种液体组合物中选取并制造所需液体组合物。

[0050] 在使用本文所述液体组合物来撑开井筒壁中的裂缝的方法中，提供了本文所述的液体组合物。在足够大的压力下将该液体组合物注入井筒中（如果需要的话，可将多于一种液体组合物依次注入井筒中），从而在地层中形成裂缝，其中压裂液流入裂缝内。通过使固体环氧树脂颗粒和环氧树脂固化剂暴露于井下的条件，环氧树脂和固化剂会发生固化，或者可能会需要向井下施加包含例如酸或碱后洗液（可以是有机后洗液、无机后洗液或其组合）。在这两种情况中，均会在至少部分裂缝中形成包含支撑剂以及至少部分固化的固体环氧树脂颗粒的 2 维或 3 维网状物，从而有助于支撑剂和微粉的返排控制。根据本发明内容的示例性方法包括降低从填充有网状物的裂缝中返排的支撑剂百分比。这一百分比可为（例如）10%至 100%。随后，可通过条件的改变使得块体（mass）变为多孔块体、或者比固化时更为多孔，从而有助于从地质层中开采烃类。可通过操作者的干扰来使条件发生改变，例如循环具有足够热量以使固化的环氧树脂熔化或部分熔化的加热液体。

[0051] 压裂液通常被用以引发裂缝并使其蔓延，并输送支撑剂以在停止泵送且压裂液渗漏或返排后将裂缝壁撑开。许多已知的压裂液包含水基载液、增粘剂以及支撑剂。增粘剂通常为交联的水溶性聚合物。当聚合物发生水合和交联时，液体的粘度增加，从而使液体能

够引发裂缝并输送支撑剂。另一类增粘剂为粘弹性表面活性剂(“VES”)。这两类压裂液(含有聚合物的水以及含有VES的水)均可以泡沫或澄清液体(即,液体不具有分散于液相中的气体)的形式进行泵送。泡沫状压裂液通常含有占压裂液总体积的10%至90%的氮气、二氧化碳或其混合物。本文所用术语“压裂液”是指起泡液体和澄清液体。也可使用非水性压裂液。

[0052] 本文所述的液体组合物中使用的井筒液(例如,水力压裂液)可与常规压裂操作中所使用的液体相同,或者可为本领域已知的水基压裂液、油基压裂液、乳化压裂液等。本文中所述的术语“引入”(及其变形形式“被引入(introduced)”等)包括使用本领域中任何适合的方式将液体或材料泵入、注入、倾倒、释放、驱替、充填、循环至或以其他方式送至井、井筒、裂缝或地层中。

[0053] 可将多种水性或非水性井筒液用于本发明。适用于本文所述液体组合物的水基液体和盐水的示例性实例包括:淡水、海水、氯化钠盐水、氯化钙盐水、氯化钾盐水、溴化钠盐水、溴化钙盐水、溴化钾盐水、溴化锌盐水、氯化铵盐水、四甲基氯化铵盐水、甲酸钠盐水、甲酸钾盐水、甲酸铯盐水、及其组合。

[0054] 适用于本发明的水基聚合物和含有聚合物的处理液的实例包括可与前述水基液体混合的任何这种液体。用于本文所述液体组合物的具体的水基聚合物和含有聚合物的处理液包括:瓜尔胶和瓜尔胶衍生物(例如,羟丙基瓜尔胶(HPG)、羧甲基羟丙基瓜尔胶(CMHPG)、羧甲基瓜尔胶(CMG)、羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基羟乙基纤维素(CMHEC)、羧甲基纤维素(CMC))、淀粉基聚合物、苍耳烷基聚合物(xanthan based polymers)、和生物聚合物(例如,阿拉伯树胶、角叉菜胶等),以及上述液体的任何组合。

[0055] 适用于本文所述液体组合物的非水性处理液的实例包括:醇(例如,甲醇、乙醇、异丙醇、以及其他支链或直链烷基醇);柴油;原油;原油冷凝物;精制烃,如汽油、萘、二甲苯、甲苯及甲苯衍生物、己烷、戊烷和石脑油;天然气液,诸如二氧化碳和氮气的气体、以及上述非水性处理液的任意组合。或者,上述非水性液体与水构成的混合物也可以适用于本发明,例如水与醇或多种醇的混合物。可将混合物形成混溶或非混溶的液体。

[0056] 本文所述的液体组合物可包含至少一种破胶剂材料(breaker material)。在这一方面,可在聚合物处理液中使用井处理中已知的任何适合的破胶剂。适合的破胶剂材料的实例包括酶和/或一种或多种井处理行业中已知的氧化破胶剂。适合的氧化破胶剂包括胶囊破胶剂,如胶囊封装的硫酸铵(例如,由Schlumberger(位于美国德克萨斯州Sugar Land市)销售的商品名为“EB-CLEAN”的胶囊封装的硫酸铵)。可用于聚合物处理液中的其他适合的破胶剂包括常规的氧化破胶剂,如过硫酸铵。一般来说,这种破胶剂在聚合物处理液中的浓度为约0.1磅/1000加仑(10.3g/m³)至约10磅/1000加仑(1031.8g/m³)。更通常的情况是,常规的氧化破胶剂与含有对聚合物有特异性的酶(polymer specific enzyme)的酶预处理液一同使用。第二液体也可带有大量的破胶剂、水合/或结垢控制添加剂、石蜡控制添加剂或其他化学成分。

[0057] 可将固体环氧树脂颗粒、环氧树脂固化剂以及支撑剂与压裂液混合,并将其引入具有侧壁裂缝的井内,需要将这些侧壁裂缝撑开以增强从裂缝中流出的目标液体的传输。压裂液载有固体环氧树脂颗粒、固化剂以及支撑剂进入裂缝中、并使其在裂缝中沉积下来。如有需要,可将支撑剂或环氧树脂颗粒进行颜色标记、并按照所需顺序将其注入,这样在目

标液体的传输过程中,可监测开采液体中是否存在支撑剂。不同颜色的支撑剂的存在和数量可作为所涉及的裂缝区域的指标,并且可指明或预示传输性质可能发生的改变。

[0058] 可将本发明的组合物和方法用于天然库藏或人工形成的库藏,以增强石油、天然气或水之类的所需液体(即,目标液体)的开采,也可将本发明的组合物和方法用于增强所需液体向天然库藏或人工形成的库藏中的注入。

[0059] 可任选的是,可将其他材料与本文所述液体组合物结合,包括表面活性剂、流变改性剂、增粘剂、填料、纤维、盐和其他支撑剂。在本文所述液体组合物的一些实施方案中,环氧树脂可具有粘性、或将其设计为具有潜伏性粘性(即,在使其井筒的过程中或过程后,通过使环氧树脂暴露于一种或多种条件下,从而可使其粘性增加,例如同过释放或夹带改性剂,在这种情况下,该改性剂可被称为增粘剂)。可通过温度、能够对聚合物进行化学改性的化学品的添加、增粘剂的加入及其组合从而对本文所述液体组合物中所用环氧树脂的粘性进行控制。

[0060] 适合的增粘剂可选自 T_g 不低于约 120°C 的有机材料,在一些实施方案中, T_g 不低于约 150°C,并且增粘剂可以包含这样的增粘剂组合物的形式存在,该增粘剂组合物包含足够量的环烷油稀释剂,从而使增粘剂在 100°C 下的运动粘度为约 3,000 厘沱至 5,000 厘沱。增粘剂的含量可为增粘剂组合物总重量的约 0.5 重量%至 2.0 重量%。适合的增粘剂包括选自聚亚烷基树脂和聚环烯树脂中的有机材料,其中聚亚烷基树脂可选自聚丁烯树脂、二戊烯树脂、以及由乙烯、1-丙烯和 1,4-己二烯构成的三元聚合物。适合的聚环烯树脂包括酚醛树脂、萘烯树脂、松脂、聚乙烯松脂 (polyethylene rosin esters)、酚醛聚萘烯、苧烯树脂、以及蒎烯树脂。其他适合的增粘剂包括由乙烯、1-丙烯和 1,4-己二烯构成的三元聚合物。适合的粘合剂包括硅油,例如可得自 Goldschmidt Chemical(位于美国弗吉尼亚州 Hopewell 市)的商品名为 "TEGOSIVIN" HL15M7 和 "TEGOSIVIN" HL100 的有机硅氧烷硅油。

[0061] 可任选的是,粘合剂可包含于增粘剂组合物中,如果是这样的情况,则粘合剂的含量可为增粘剂组合物总重量的约 0.5 重量%至 5 重量%,其余为有机油。适合的有机油包括矿物油,例如页岩油、石油、煤馏油和塞讷卡石油。如果这些材料与支撑剂核覆层中所用材料相容,则可将这些材料与覆层中所用的材料(组合)使用。

[0062] 加入由纤维和颗粒物构成的均质混合物以进行压裂和砾石充填可降低或减轻不利的支撑剂返排或地层微粒,同时使砂粒充填物稳定并减少对驱替液体中所携带的大量聚合物的需求。纤维对在地层中形成多孔充填物是有用的。在一些情况中,可将支撑剂浓度较小的管道状或手指状的空隙空间(channels or fingers of void spaces)引入支撑剂充填物中。关于向液体组合物中引入纤维的其他细节可在例如美国专利 5,330,005(Card 等人)、5,439,055(Card 等人)、5,501,275(Card 等人)和 6,172,011(Card 等人)中找到,这些专利内容以引用方式并入本文。

[0063] 可根据需要向液体组合物中加入流变改性剂,以提高弹性模量,从而提高剪切强度、摩擦压力或液体的其他流动特性。示例性的流变改性剂可包括前述适于用作处理液的水基聚合物,如瓜尔胶及瓜尔胶衍生物、纤维素及纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、淀粉基聚合物、苍耳烷基聚合物和生物聚合物例如,阿拉伯树胶、角叉菜胶等,以及上述液体的任何组合。一般来说,所用流变改性剂的含量和种类取决于载液的化学性质以及液体

组合物的预期用途。一般来说,根据需要使用足够量的流变改性剂以提高弹性木梁和剪切强度。通常,液体组合物包含不超过 10 重量% (在一些实施方案中,不超过 5 重量%或者甚至不超过 1 重量%) 的流变改性剂。

[0064] 可使用任意数量的常规混合或掺和系统将液体组合物混合或掺和在一起,并利用任意数量的常规泵送系统将其从地面泵入井中。混合或掺和系统可包括液体或干燥添加剂系统、以及一个或多个支撑剂添加剂系统。如有需要,可通过一个或多个添加剂系统将固体环氧树脂颗粒或环氧树脂固化剂或这二者送入混合器或掺和器系统中的液体组合物内。

[0065] 给出如下实施例以示出本发明的一些实施方案,这些实施例并非对权利要求范围的限制。除非另外说明,否则所有百分比均为重量百分比。

[0066] 实施例:环氧树脂添加剂

[0067] A. 支撑剂返排稳定性测量

[0068] 在具有如下组件的装置中进行支撑剂返排稳定性的测量,所述组件为:1) 含有待测砂粒或支撑剂充填物的返排单元;2) 将水泵送通过单元内的支撑剂充填物的循环系统;以及3) 向支撑剂充填物上施加单轴闭合压力的水压机 (hydraulic press)。返排单元由内部工作区域为 5.25 英寸 × 5.25 英寸 (13.3cm × 13.3cm) 的矩形体构成,该矩形体中盛有支撑剂充填物。在单元中填满支撑剂、砂粒和返排剂 (如果有返排剂的话) 后,将方形活塞由支撑体充填物上部插入矩形体中。将水由上游入口侧泵入并通过矩形支撑剂充填物、并流至排放侧。在单元的上游侧,有三个供水流入的 13mm 入口。在单元的排放侧,有代表穿孔 (perforation) 的 10mm 出口。即,如果砂粒充填物不具有足够的强度来抵抗由水流产生的压力,则砂粒充填物会自由移动。在返排单元被填满并组装完成后,将其置于水压机内,该水压机随后向支撑剂充填物施加指定的闭合压力。该系统配有电脑控制和数据采集,以测量充填物宽度、流动速率以及上游压力。

[0069] 在由 20/40 目 (API RP 56) 的纯压裂防砂 (fracturing sand) 和返排控制添加剂形成的砂粒充填物以及上进行支撑剂返排稳定性测试,其中纯压裂防砂由位于美国威斯康星州柏林市的 Badger Mining Corporation 获得。将充填物中的总固体质量 (砂粒以及返排控制添加剂) 设定为 400 克。将单轴闭合压力设定为 4000psi (27.6MPa),并在 95°C 下进行该项测试。在各测试开始时,水的流速为 0。随着测试的进行,以 4L/ 分钟的速率将水的流速连续增加,直至观察到充填失效,或者直至单元内支撑剂充填物中的压力降为 25 巴 (2.5MPa)。将充填失效时的流速用作支撑剂充填物的返排稳定性的特征。

[0070] B. 样品制备以及返排性能

[0071] 将由 400 克 20/40 目 (API RP 56) 的纯压裂砂粒 (由位于美国威斯康星州柏林市的 Badger Mining Corporation 获得) 和商品名为 “SCOTCHCAST 265” 单组份白色环氧树脂粉末 (得自位于美国明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司;支撑剂的 4 重量%) 构成的混合物放置于单元内。将单元中填充 2% 的 KCl,并安装于 95°C 的水压机内达 20 小时。在 5 分钟的流动过程中充填物未发生失效,其中最大流速为 10.1L/ 分钟。经发现,纯砂粒的失效速率为 0.5L/ 分钟至 0.8L/ 分钟。借助于环氧树脂颗粒添加剂,砂粒充填物得以大幅加固。

[0072] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下,对本发明进行各种修改和改变,对本领域的技术人员来说是显而易见的。应当理解,本发明不局限于所列举的示例性的实施方案和实施例,这些实施例和实施方案仅为举例之用,本发明范围仅由本文所附权利要求书限定。

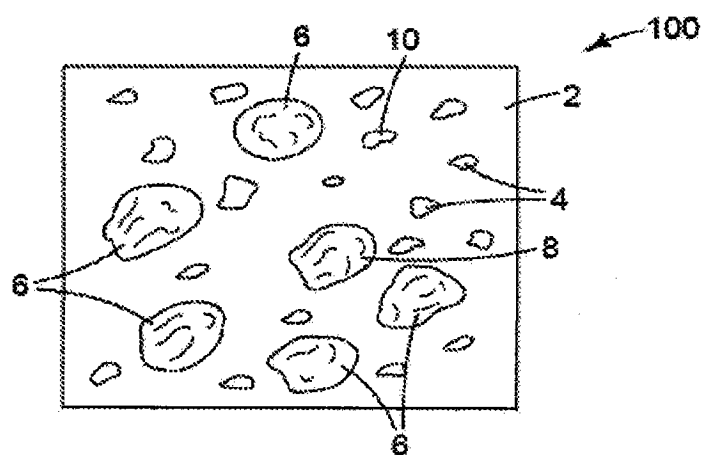


图 1

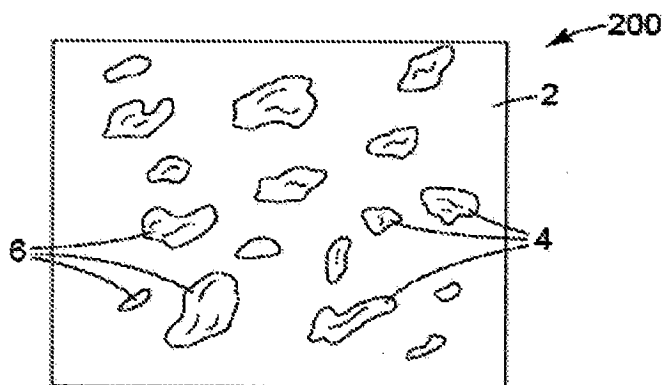


图 2

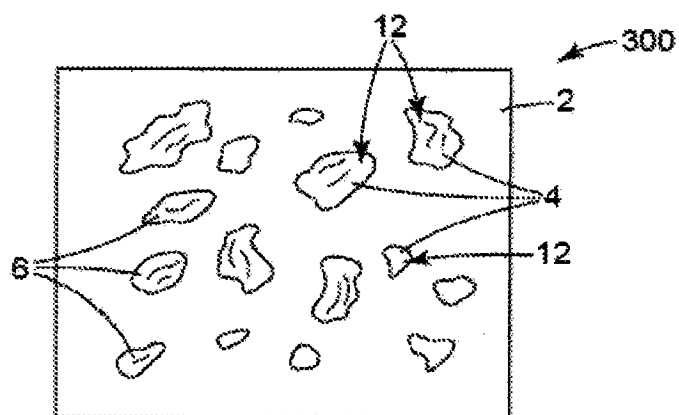


图 3