



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694987 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

---

(21) 申请号 201310695300. 1

(22) 申请日 2013. 12. 17

(71) 申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖中路  
1号

申请人 海安县石油科研仪器有限公司

(72) 发明人 王树立 李建敏 周诗崇 金雪松  
周莲 王蕾

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 卢亚丽

(51) Int. Cl.

C09K 8/74 (2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种复合型酸化压裂液及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种复合型酸化压裂液及其制备方法。本发明中的压裂液是在水基压裂液基液和泡沫压裂液基液基础上添加稠化酸液和添加剂，并经交联剂交联而成。其中，水基压裂液基液包括羧甲基纤维素、硫酸铬和聚丙烯酰胺；泡沫压裂液基液包括尿素和表面活性剂；添加剂包括粘土稳定剂、杀菌剂和助排剂；稠化酸液采用浓度为12%的盐酸，并在其中加入聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的混合溶液以增大酸化液的粘度，降低酸化液向裂缝面的扩散量，同时形成胶体网状结构，阻止氢离子活动，从而起到缓速作用。此外，该酸化压裂液还包括的交联剂，余量为水。该复合型酸化压裂液具有较好耐高温性、耐剪切性、伤害低的特点。

1. 一种复合型酸化压裂液,其特征在于,复合型酸化压裂液在质量分数为30%~40%的水基压裂液基液、20%~35%的泡沫压裂液基液混合液的基础上添加质量分数为15%~20%的稠化酸液和3%~5%的添加剂复配而成,并经质量分数为0.1%~3%交联剂交联而成。

2. 根据权利要求1所述的复合型酸化压裂液,其特征在于,水基压裂液基液包括质量分数为15%~30%的羧甲基纤维素、10%~15%的硫酸铬和3%~8%的聚丙烯酰胺;泡沫压裂液基液包括质量分数为3%~10%的尿素和0.5%~1%的表面活性剂;添加剂包括质量分数为0.5%~2%的粘土稳定剂、0.01%~0.2%的杀菌剂和0.2%~1%的助排剂;稠化酸液采用浓度为12%的盐酸。

3. 根据权利要求2所述的复合型酸化压裂液,其特征在于,所述盐酸中加入质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的混合溶液。

4. 根据权利要求2所述的复合型酸化压裂液,其特征在于,还包括质量分数为0.1%~3%的交联剂。

5. 根据权利要求4所述的复合型酸化压裂液,其特征在于,其中所述交联剂选自四硼酸钠、多元醇硼酸脂、四氯化钛、氯氧化锆、双乳酸双异丙基钛酸铵和乙酰丙酮锆酸脂。

6. 一种制备权利要求1所述的复合型酸化压裂液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中;

(2)制备水基压裂液基液,混合质量分数为15%~30%的羧甲基纤维素、10%~15%的硫酸铬、3%~8%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液;

(3)制备泡沫压裂液基液,混合质量分数为3%~10%的尿素、0.5%~1%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液;

(4)制备添加剂,混合质量分数为0.5%~2%的粘土稳定剂、0.01%~0.2%的杀菌剂、0.2%~1%的助排剂,形成添加剂;

(5)混合质量分数为30%~50%的水基压裂液基液、20%~35%的泡沫压裂液基液、15%~20%的稠化酸液、3%~5%的添加剂到复合型酸化压裂液基液;

(6)然后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.1%~3%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

## 一种复合型酸化压裂液及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合型酸化压裂液及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 目前,国内各油田对低渗低压油田的开发、改造采用常规压裂酸化技术。但是,常规压裂酸化技术对大部分油层都不起作用,主要原因是压裂液返排不彻底,使压裂酸化效果下降,并导致二次污染。此外,由于地层空隙小、渗透率低、流体流动性差,挤入的压裂液容易侵入油层,从而造成乳堵、蜡堵及粘土膨胀堵等。

[0003] 目前,普遍使用的瓜胶或羟丙基瓜胶压裂液多为水基压裂液,对于海上或沙漠油田淡水资源匮乏或对于高压井需要高盐度高密度压裂液的情况下,这种压裂液体系在高离子强度的海水中,容易产生缩水现象而降低压裂液粘度,从而降低压裂液的携砂能力,降低压裂液使用效果,技术经济效果变差,难以满足压裂施工的需要。

[0004] 本发明针对上述问题,提出一种酸化压裂液。该压裂液具有较好耐高温性、耐剪切性、伤害低的特点,此外,该压裂液集酸化压裂于一体,使挤入的压裂液形成多组分泡沫体系,放出热和气,达到酸化、压裂、泡沫三重作用。

[0005] 1t 尿素在标准状况下可分解产生  $1120\text{m}^3$  的气体(二氧化碳  $373.4\text{m}^3$ , 氮气  $746.6\text{m}^3$ )。在  $1900\text{m}$  深度、 $12\text{MPa}$  的井底流压、 $0.5\text{MPa}$  的井口压力下、理论上  $672\text{m}^3$  的二氧化碳气体可排液  $13.44\text{m}^3$ ,  $1344\text{m}^3$  的氮气可排液  $53.76\text{m}^3$ , 共计可排液  $67.2\text{m}^3$ , 故该酸化压裂液的自排能力很强。

### 发明内容

[0006] 本发明的首要目的是提供一种复合型酸化压裂液。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种复合型酸化压裂液的制备方法。

[0008] 本发明采用如下技术方案:

[0009] 本发明中的复合型酸化压裂液复合型酸化压裂液在质量分数为  $30\% \sim 40\%$  的水基压裂液基液、 $20\% \sim 35\%$  的泡沫压裂液基液混合液的基础上添加质量分数为  $15\% \sim 20\%$  的稠化酸液和  $3\% \sim 5\%$  的添加剂复配而成,并经质量分数为  $0.1\% \sim 3\%$  交联剂交联而成;余量为水。

[0010] 水基压裂液基液包括质量分数(以水基压裂液基液计)为  $15\% \sim 30\%$  的羧甲基纤维素、 $10\% \sim 15\%$  的硫酸铬和  $3\% \sim 8\%$  的聚丙烯酰胺;泡沫压裂液基液包括质量分数(以泡沫压裂液基液计)为  $3\% \sim 10\%$  的尿素和  $0.5\% \sim 1\%$  的表面活性剂;添加剂包括质量分数(以添加剂计)为  $0.5\% \sim 2\%$  的粘土稳定剂、 $0.01\% \sim 0.2\%$  的杀菌剂和  $0.2\% \sim 1\%$  的助排剂;稠化酸液采用浓度为  $12\%$  的盐酸。

[0011] 其中所述盐酸中加入质量分数为  $0.8\%$  质量比为  $1:1$  的聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的混合溶液以增大酸化液的粘度,降低酸液向裂缝面的扩散量,同时形成胶体网状结构,阻止氢离子活动,从而起到缓速作用。

[0012] 粘土稳定剂可以是本领域常用的粘土稳定剂,如选自聚二甲基二烯丙基氯化铵或氯化钾;杀菌剂可以是本领域常用的杀菌剂,如选自甲醛或十二烷基三甲基溴化铵;助排剂可以是本领域常用的助排剂,如选自含氟酰胺型氧化叔胺或烷基酚聚氧乙烯醚。

[0013] 表面活性剂可以是本领域常用的非离子型活性剂,如选自烷基酚的聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚或脂肪酸甲酯聚氧乙烯醚。

[0014] 本发明的复合型酸化压裂液还包括质量分数为0.1%~3%的交联剂,交联剂选自四硼酸钠、多元醇硼酸脂、四氯化钛、氯氧化锆、双乳酸双异丙基钛酸铵和乙酰丙酮锆酸脂。

[0015] 本发明还涉及一种制备复合型酸化压裂液的方法,其包括下述步骤:

[0016] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0017] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数(以水基压裂液基液计)为15%~30%的羧甲基纤维素、10%~15%的硫酸铬、3%~8%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0018] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为3%~10%的尿素、0.5%~1%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0019] 然后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.1%~3%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但发明使用方式不仅限于此,以下实施例中采用的物质均为市售。

[0021] 实施例1:

[0022] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0023] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为15%的羧甲基纤维素、10%的硫酸铬、3%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0024] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为3%的尿素、0.5%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0025] 接着制备添加剂,混合质量分数为0.5%的粘土稳定剂、0.01%的杀菌剂、0.2%的助排剂,形成添加剂;

[0026] 混合质量分数为30%的水基压裂液基液、20%的泡沫压裂液基液、15%的稠化酸液、3%的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0027] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.1%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0028] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0029] 酸化压裂液注入速度2mL/s,反应时间150s,测得返排速度0.703mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0030] 实施例 2 :

[0031] 首先制备稠化酸液 : 将质量分数为 0.8% 质量比为 1:1 的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为 12% 的盐酸中, 利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0032] 接着制备水基压裂液基液, 混合质量分数为 15% 的羧甲基纤维素、10% 的硫酸铬、3% 的聚丙烯酰胺, 形成水基压裂液基液。

[0033] 然后制备泡沫压裂液基液, 其特征在于, 混合质量分数为 6% 的尿素、0.8% 的表面活性剂, 形成泡沫压裂液基液。

[0034] 接着制备添加剂, 混合质量分数为 1% 的粘土稳定剂、0.1% 的杀菌剂、0.6% 的助排剂, 形成添加剂 ;

[0035] 混合质量分数为 30% 的水基压裂液基液、30% 的泡沫压裂液基液、18% 的稠化酸液、4% 的添加剂, 得到复合型酸化压裂液基液 ;

[0036] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为 1.5% 的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0037] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果, 进行模拟实验, 将酸化压裂液注入岩心, 观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0038] 酸化压裂液注入速度 3mL/s, 反应时间 140s, 测得返排速度 0.813mL/s, 观察到泡沫均匀稳定。

[0039] 实施例 3 :

[0040] 首先制备稠化酸液 : 将质量分数为 0.8% 质量比为 1:1 的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为 12% 的盐酸中, 利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0041] 接着制备水基压裂液基液, 混合质量分数为 15% 的羧甲基纤维素、10% 的硫酸铬、3% 的聚丙烯酰胺, 形成水基压裂液基液。

[0042] 然后制备泡沫压裂液基液, 其特征在于, 混合质量分数为 10% 的尿素、1% 的表面活性剂, 形成泡沫压裂液基液。

[0043] 接着制备添加剂, 混合质量分数为 2% 的粘土稳定剂、0.2% 的杀菌剂、1% 的助排剂, 形成添加剂 ;

[0044] 混合质量分数为 30% 的水基压裂液基液、35% 的泡沫压裂液基液、20% 的稠化酸液、5% 的添加剂, 得到复合型酸化压裂液基液 ;

[0045] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为 3% 的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0046] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果, 进行模拟实验, 将酸化压裂液注入岩心, 观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0047] 酸化压裂液注入速度 4mL/s, 反应时间 130s, 测得返排速度 0.935mL/s, 观察到泡沫均匀稳定。

[0048] 实施例 4 :

[0049] 首先制备稠化酸液 : 将质量分数为 0.8% 质量比为 1:1 的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为 12% 的盐酸中, 利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增

稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0050] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为23%的羧甲基纤维素、13%的硫酸铬、5%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0051] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为3%的尿素、0.5%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0052] 接着制备添加剂,混合质量分数为1%的粘土稳定剂、0.1%的杀菌剂、0.6%的助排剂,形成添加剂;

[0053] 混合质量分数为35%的水基压裂液基液、20%的泡沫压裂液基液、18%的稠化酸液、5%的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0054] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为3%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0055] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0056] 酸化压裂液注入速度5mL/s,反应时间120s,测得返排速度0.957mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0057] 实施例5:

[0058] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0059] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为23%的羧甲基纤维素、13%的硫酸铬、5%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0060] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为6%的尿素、0.8%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0061] 接着制备添加剂,混合质量分数为2%的粘土稳定剂、0.2%的杀菌剂、1%的助排剂,形成添加剂;

[0062] 混合质量分数为35%的水基压裂液基液、30%的泡沫压裂液基液、20%的稠化酸液、3%的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0063] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.1%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0064] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0065] 酸化压裂液注入速度6mL/s,反应时间110s,测得返排速度0.988mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0066] 实施例6:

[0067] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0068] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为30%的羧甲基纤维素、15%的硫酸铬、8%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0069] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为3%的尿素、0.5%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0070] 接着制备添加剂,混合质量分数为2%的粘土稳定剂、0.2%的杀菌剂、1%的助排剂,形成添加剂;

[0071] 混合质量分数为35%的水基压裂液基液、35%的泡沫压裂液基液、15%的稠化酸液、4%的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0072] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.6%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0073] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0074] 酸化压裂液注入速度7mL/s,反应时间100s,测得返排速度1.013mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0075] 实施例7:

[0076] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0077] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为30%的羧甲基纤维素、15%的硫酸铬、8%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0078] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为3%的尿素、0.5%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0079] 接着制备添加剂,混合质量分数为2%的粘土稳定剂、0.2%的杀菌剂、1%的助排剂,形成添加剂;

[0080] 混合质量分数为40%的水基压裂液基液、20%的泡沫压裂液基液、20%的稠化酸液、4%的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0081] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为0.6%的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0082] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0083] 酸化压裂液注入速度8mL/s,反应时间90s,测得返排速度1.125mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0084] 实施例8:

[0085] 首先制备稠化酸液:将质量分数为0.8%质量比为1:1的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为12%的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0086] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为30%的羧甲基纤维素、15%的硫酸铬、8%的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0087] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为6%的尿素、0.8%的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0088] 接着制备添加剂,混合质量分数为1%的粘土稳定剂、0.1%的杀菌剂、0.2%的助排

剂,形成添加剂;

[0089] 混合质量分数为 40% 的水基压裂液基液、30% 的泡沫压裂液基液、15% 的稠化酸液、5% 的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0090] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为 3% 的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0091] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0092] 酸化压裂液注入速度 9mL/s,反应时间 80s,测得返排速度 1.176mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0093] 实施例 9:

[0094] 首先制备稠化酸液:将质量分数为 0.8% 质量比为 1:1 的聚丙烯酰胺溶液和魔芋葡甘聚糖溶液混合后加入到浓度为 12% 的盐酸中,利用聚丙烯酰胺和魔芋葡甘聚糖的协同增稠效应来增大稠化酸液的粘度。

[0095] 接着制备水基压裂液基液,混合质量分数为 30% 的羧甲基纤维素、15% 的硫酸铬、8% 的聚丙烯酰胺,形成水基压裂液基液。

[0096] 然后制备泡沫压裂液基液,其特征在于,混合质量分数为 10% 的尿素、1% 的表面活性剂,形成泡沫压裂液基液。

[0097] 接着制备添加剂,混合质量分数为 1% 的粘土稳定剂、0.1% 的杀菌剂、0.6% 的助排剂,形成添加剂;

[0098] 混合质量分数为 40% 的水基压裂液基液、35% 的泡沫压裂液基液、18% 的稠化酸液、3% 的添加剂,得到复合型酸化压裂液基液;

[0099] 最后在复合型酸化压裂液基液中加入质量分数为 0.1% 的交联剂进行交联反应即得复合型酸化压裂液。

[0100] 为了考察该酸化压裂液的实际应用效果,进行模拟实验,将酸化压裂液注入岩心,观察酸岩反应、残液返排、泡沫质量等。

[0101] 酸化压裂液注入速度 10mL/s,反应时间 70s,测得返排速度 1.337mL/s,观察到泡沫均匀稳定。

[0102] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并非用于限定本发明的保护范围,所以,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围内。