



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106928962 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511020747. 4

(22) 申请日 2015. 12. 30

(71) 申请人 北京仁创科技集团有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地三街 9 号嘉
华大厦 B 座 B508

(72) 发明人 秦升益 王中学

(74) 专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
事务所 (普通合伙) 11447

代理人 王浩然 周建秋

(51) Int. Cl.

C09K 8/80(2006. 01)

C09K 8/88(2006. 01)

C09K 8/90(2006. 01)

C09K 8/68(2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

含聚乙二醇的膨胀材料组合物和自悬浮支撑剂及支撑剂的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含聚乙二醇的膨胀材料组合物和自悬浮支撑剂及支撑剂的制备方法和应用。将本发明的膨胀材料组合物包覆于支撑剂本体上,膨胀材料组合物在水中可以快速溶胀,在支撑剂颗粒外表面形成稳固的水化层,降低了支撑剂颗粒的相对密度,组合物中的少量有机分子可以伸展于水中,增加水的粘度,这也有利于支撑剂颗粒在水中的悬浮。同时,本发明的自悬浮支撑剂可以以水作为压裂液,无需配置压裂液,操作方便,设备简单,避免了使用有机溶剂,也可以降低压裂液的粘度,降低压裂液的输送难度,并且压裂液中无需额外添加高分子化合物,避免了高分子化合物随着压裂液进入地下,堵塞油气开采孔隙,也减少了高分子化合物对地层环境的污染。

1. 一种含聚乙二醇的膨胀材料组合物,其特征在于,该膨胀材料组合物含有聚乙二醇和天然高分子材料,其中,相对于100重量份的聚乙二醇,所述天然高分子材料的含量为4.5-18.5重量份,且所述天然高分子材料为海藻类高分子材料和/或微生物胶类高分子材料。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述聚乙二醇的重均分子量为200-8000。

3. 根据权利要求1所述的的组合物,其特征在于,所述海藻类高分子材料为选自藻蛋白酸钠和/或琼胶;所述微生物胶类高分子材料为胍胶和/或黄原胶。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其特征在于,所述微生物胶类高分子材料为胍胶。

5. 一种自悬浮支撑剂,其特征在于,该自悬浮支撑剂包括支撑剂本体及包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上的水溶性膨胀材料层,所述水溶性膨胀材料层通过粘结剂和固化剂使权利要求1-4中任意一项所述的膨胀材料组合物粘结并包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。

6. 根据权利要求5所述的自悬浮支撑剂,其特征在于,所述支撑剂本体为骨料和/或预覆膜骨料。

7. 根据权利要求6所述的自悬浮支撑剂,其中,所述骨料为选自石英砂、陶粒、金属颗粒、球状玻璃颗粒、烧结铝土矿、烧结氧化铝、烧结氧化锆、合成树脂和粉碎的果壳颗粒中的一种或几种。

8. 根据权利要求7所述的自悬浮支撑剂,其中,所述预覆膜骨料包括权利要求6所述的骨料及包覆或部分包覆在骨料表面的预覆膜树脂层。

9. 根据权利要求8所述的自悬浮支撑剂,其中,所述预覆膜树脂层含有酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂、聚酯树脂和不饱和聚酯树脂中的一种或几种。

10. 根据权利要求5或6所述的自悬浮支撑剂,其特征在于,所述支撑剂本体的粒径为6-200目。

11. 根据权利要求5所述的自悬浮支撑剂,其特征在于,所述粘接剂为选自酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂和杂环高分子粘接剂中的一种或几种;所述固化剂为脂肪族胺及其加成物、叔胺及其盐、芳香族胺及其改性体、咪唑、酸酐、过氧化酰、过氧化脂、多聚甲醛、六次甲基四胺、酚醛胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺中的一种或几种。

12. 权利要求5所述的自悬浮支撑剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 将支撑剂本体和粘结剂及固化剂在第一温度下分散混合均匀,得到粘附有粘结剂和/或固化剂的颗粒状骨料,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份;

(2) 使所述颗粒状骨料和膨胀材料组合物在第二温度下分散混合均匀以使所述膨胀材料组合物包覆在所述颗粒状骨料上,得到颗粒状的自悬浮支撑剂,其中,相对于100重量份的支撑剂本体,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。

13. 根据权利要求12所述的制备方法,其特征在于,所述第一温度为150-240℃;所述第二温度为100-190℃。

14. 权利要求5-11中任意一项所述的自悬浮支撑剂在流体矿开采方面的应用。

15. 根据权利要求14所述的应用,其特征在于,所述流体矿为选自石油、天然气、页岩油和页岩气中的一种或几种。

含聚乙二醇的膨胀材料组合物和自悬浮支撑剂及支撑剂的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及流体矿开采领域,具体地,涉及一种膨胀材料组合物及自悬浮支撑剂以及支撑剂的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 在石油、天然气等流体矿的开采过程中常需要借助压裂技术,即利用水力作用,使油气层形成裂缝的一种方法,所以又称水力压裂。水力压裂就是利用地面高压泵,通过井筒向油层挤注具有较高粘度的压裂液。当注入压裂液的速度超过油层的吸收能力时,则在井底油层上形成很高的压力,当这种压力超过井底附近油层岩石的破裂压力时,油层将被压开并产生裂缝。这时,继续不停地向油层挤注压裂液,裂缝就会继续向油层内部扩张。为了保持压开的裂缝处于张开状态,接着向油层挤入带有支撑剂颗粒的携砂液,携砂液进入裂缝之后,一方面可以使裂缝继续向前延伸,另一方面可以支撑已经压开的裂缝,使其不致于闭合。再接着注入顶替液,将井筒的携砂液全部顶替进入裂缝,用支撑剂将裂缝支撑起来。最后,注入的高粘度压裂液会自动降解排出井筒之外,在油层中留下一条或多条长、宽、高不等的裂缝,使油层与井筒之间建立起一条新的流体通道。压裂之后,油气井的产量一般会大幅度增长。

[0003] 现有的支撑剂-压裂液体系中,为了防止支撑剂颗粒沉降,通常需要高粘度压裂流体来使颗粒悬浮,这种压裂液通常通过加入水溶性的聚合物作为增稠剂来增加流体的粘度。但是这种压裂作业中需要专门的配液操作和设备,同时将高粘度的压裂液送入地下的指定位置以及返排时消耗的泵功率较大,且压裂液中使用的高分子化合物随同压裂液进入地层,部分留在地下的高分子化合物会堵住地层的孔隙,导致出油量下降并且会造成地层的污染。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种含聚乙二醇的膨胀材料组合物和自悬浮支撑剂及支撑剂的制备方法和应用,将该膨胀材料组合物可以应用于制备相对密度低的、可以在清水中悬浮的自悬浮支撑剂,以解决现有技术中需要高粘度压裂流体来悬浮支撑剂颗粒,而高粘度的压裂液造成压裂液输送困难的技术问题,同时可以解决压裂液中添加的高分子化合物堵塞出油孔隙并且对地层造成污染的技术问题。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种含聚乙二醇的膨胀材料组合物,该膨胀材料组合物含有聚乙二醇和天然高分子材料,其中,相对于100重量份的聚乙二醇,所述天然高分子材料的含量为4.5-18.5重量份,且所述天然高分子材料为海藻类高分子材料和/或微生物胶类高分子材料。

[0006] 本发明还提供一种自悬浮支撑剂,该自悬浮支撑剂包括支撑剂本体及包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上的水溶性膨胀材料层,所述水溶性膨胀材料层通过粘结剂和固化

剂使上述的膨胀材料组合物粘结并包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。

[0007] 本发明还提供上述自悬浮支撑剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0008] (1)将支撑剂本体和粘结剂及固化剂在第一温度下分散混合均匀,其中得到粘附有粘结剂和/或固化剂的颗粒状骨料,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份;

[0009] (2)使所述颗粒状骨料和膨胀材料组合物在第二温度下分散混合均匀 以使所述膨胀材料组合物包覆在所述颗粒状骨料上,得到颗粒状的自悬浮支撑剂,其中,相对于100重量份的支撑剂本体,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。

[0010] 本发明还提供上述自悬浮支撑剂在流体矿开采方面的应用。

[0011] 通过上述技术方案,将膨胀材料组合物包覆于支撑剂本体表面,膨胀材料组合物在水中可以快速溶胀,在支撑剂颗粒外表面形成稳固的水化层,降低了自悬浮支撑剂颗粒的相对密度,膨胀材料组合物中的少量有机分子可以伸展于水中,增加水的粘度,这也有利于自悬浮支撑剂颗粒在水中的悬浮。同时,本发明的自悬浮支撑剂可以以水作为压裂液,无需配置压裂液,操作方便,设备简单,避免了使用有机溶剂,也可以降低压裂液的粘度,降低压裂液的输送难度,并且压裂液中无需额外添加高分子化合物,避免了高分子化合物随着压裂液进入地下,堵塞油气开采孔隙,也减少了高分子化合物对地层环境的污染。

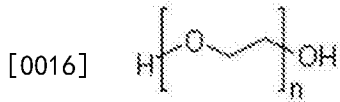
[0012] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0013] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0014] 本发明提供一种含聚乙二醇的膨胀材料组合物,该膨胀材料组合物含有聚乙二醇和天然高分子材料,其中,相对于100重量份的聚乙二醇,所述天然高分子材料的含量为4.5-18.5重量份,且所述天然高分子材料为海藻类高分子材料和/或微生物胶类高分子材料。将本发明的膨胀材料组合物包覆于支撑剂本体表面,膨胀材料组合物在水中可以快速溶胀,在支撑剂颗粒外表面形成稳固的水化层,降低了自悬浮支撑剂颗粒的相对密度,膨胀材料组合物中的少量有机分子可以伸展于水中,增加水的粘度,这也有利于自悬浮支撑剂颗粒在水中的悬浮。同时,本发明的自悬浮支撑剂可以以水作为压裂液,无需配置压裂液,操作方便,设备简单,避免了使用有机溶剂,也可以降低压裂液的粘度,降低压裂液的输送难度,并且压裂液中无需额外添加高分子化合物,避免了高分子化合物随着压裂液进入地下,堵塞油气开采孔隙,也减少了高分子化合物对地层环境的污染。

[0015] 根据本发明,聚乙二醇的含义为本领域技术人员所熟知,为水溶性聚合物,具有如式(1)所示的结构式,其中,n的取值没有特别的要求,可以为本领域技术人员所熟知的,例如n可以为1-10³的整数。聚乙二醇的分子中含有大量亲水的极性基团,在水中溶解性能好,有利于膨胀材料组合物在水中快速溶胀,并且聚乙二醇中的极性基团可以延伸于水中,帮助稳定形成的水化层,以进一步使支撑剂颗粒悬浮于水中。



式(1)

[0017] 根据本发明,聚乙二醇的重均分子量可以在很大范围内变化,例如可以为50-20000,优选情况下,聚乙二醇的重均分子量可以为200-8000,重均分子量在上述范围内的聚乙二醇在水中具有适宜的溶解性,使得组成的膨胀材料组合物具有适宜的溶胀特性,在水中可以形成具有适宜密度的水化层,从而降低支撑剂颗粒的整体密度,使其悬浮于水面上。符合上述条件的聚乙二醇可以通过商购得到,例如,美国陶氏化学生产的PEG 200、PEG 300、PEG400、PEG 600、PEG 1000、PEG 1450、PEG 3350、PEG 4000、PEG 8000的聚乙二醇等。

[0018] 根据本发明,天然高分子材料可以为海藻类高分子材料和/或微生物胶类高分子材料,优选地,天然高分子材料可以为微生物胶类高分子材料。其中,具体地,海藻类高分子材料可以优选为海藻蛋白酸钠和/或琼胶;微生物胶类高分子材料可以优选为瓜胶和/或黄原胶,更优选为瓜胶。上述种类的天 然高分子材料可以与聚丙烯酰胺组成膨胀材料组合物,可以使膨胀材料组合物的溶胀性能增加,同时,相对于人工合成的高分子材料,易降解的天然高分子材料可以减少对环境的污染。符合上述条件的天然高分子材料可以通过商购得到,例如,印度雪龙牌瓜胶GUAR GUM F-21;丹麦丹尼斯克黄原胶E415;郑州四阳化工产品有限公司生产的海藻酸钠;郑州君凯化工产品有限公司生产的琼胶等。

[0019] 本发明还提供一种自悬浮支撑剂,该自悬浮支撑剂包括支撑剂本体及包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上的水溶性膨胀材料层,所述水溶性膨胀材料层通过粘结剂和固化剂使上述膨胀材料组合物粘结并包覆或部分包覆在所述支撑剂本体上,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。本发明的自悬浮支撑剂将上述的膨胀材料组合物包覆于支撑剂本体外表面形成包覆了水溶性膨胀材料的支撑剂颗粒,该支撑剂颗粒进入水中时,表面的膨胀材料组合物可以迅速溶解或溶胀,在支撑剂颗粒表面形成一层膨胀的水化层,使得支撑剂颗粒的密度大大降低,从而悬浮于水面上。

[0020] 根据本发明,上述支撑剂本体可以为骨料和/或预覆膜骨料。

[0021] 其中,骨料可以为现有的各种能够用于制备自悬浮支撑剂的骨料,优选情况下,骨料可以为选自石英砂、陶粒、金属颗粒、球状玻璃颗粒、烧结铝土矿、烧结氧化铝、烧结氧化锆、合成树脂、覆膜砂、粉碎的果壳颗粒中的一种或几种。上述种类的骨料密度适宜、热稳定性好且强度较高,将其与本发明的膨胀材料组合物制备得到的自悬浮支撑剂具备良好的力学性能。

[0022] 根据本发明,预覆膜骨料可以包括上述的骨料及包覆或部分包覆在骨料表面的预覆膜树脂层。其中,预覆膜树脂层优选为含有酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂、聚酯树脂和不饱和聚酯树脂中的一种或几种。具体地,上述预覆膜树脂可以选自本领域技术人员所熟知的种类,例如可以为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、热塑性酚醛树脂、热固性酚醛树脂、3301不饱和聚酯树脂、二甲苯不饱和聚酯树脂或糠醇树脂。

[0023] 根据本发明,支撑剂本体的平均颗粒直径可以在很大范围内改变,并可以根据实际需要进行合理地选择,例如,支撑剂本体的粒径可以为6-200目,优选可以为10-100目。

[0024] 根据本发明,上述粘结剂的种类可以为本领域技术人员所熟知的用于自悬浮支撑

剂制备领域的常用粘结剂,优选地,粘结剂可以为选自酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、杂环高分子粘接剂中的一种或几种。上述种类的粘结剂对于膨胀材料组合物和颗粒状骨料的粘结效果更好,并且不会使自悬浮支撑剂颗粒团聚而影响自悬浮支撑剂的颗粒尺寸和分散性。

[0025] 优选地,酚醛树脂可以为热塑性酚醛树脂或热固性酚醛树脂;环氧树脂可以使用环氧当量为0.09-0.14mol/100g的环氧树脂;优选为双酚A型环氧树脂,更优选环氧树脂E-55(616)、E-51(618)、E-44(6101)、E-42(634)、E-35(637)、E-20(601)、E-12(604)、E-06(607)、E-03(609);不饱和聚酯树脂可以为邻苯型不饱和聚酯树脂、间苯型不饱和聚酯树脂、二甲苯型不饱和聚酯树脂、双酚A型不饱和聚酯树脂、卤代不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂中的一种或几种;优选邻苯型不饱和聚酯树脂型号可以为191或196;间苯型不饱和聚酯树脂型号可以为199、二甲苯型不饱和聚酯树脂树脂型号可以为2608、902A3、Xm-1、Xm-2中的一种或几种;双酚A型不饱和聚酯树脂型号可以为197、3301、323中的一种或几种;杂环高分子粘接剂可以选自聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯硫醚、聚二苯醚中的一种或几种。

[0026] 根据本发明,为了提高粘结剂的包覆性能,优选情况下,上述自悬浮支撑剂中还可以包括固化剂,固化剂的种类可以为本领域技术人员所熟知的,例如可以为脂肪族胺及其加成物、叔胺及其盐、芳香族胺及其改性体、咪唑、酸酐、过氧化酰、过氧化脂、多聚甲醛、六次甲基四胺、酚醛胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺中的一种,固化剂的用量可以为本领域技术人员所熟知的,优选地固化剂用量可以为粘结剂重量的0.5-10%。

[0027] 本发明还提供上述自悬浮支撑剂的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0028] (1)将支撑剂本体和粘结剂及固化剂在第一温度下分散混合均匀,得到粘附有粘结剂和/或固化剂的颗粒状骨料,其中,相对于100重量份的支撑剂本体,所述粘结剂的用量为3-14.5重量份,所述固化剂的用量为0.03-1.45重量份;

[0029] (2)使所述颗粒状骨料和膨胀材料组合物在第二温度下分散混合均匀以使所述膨胀材料组合物包覆在所述颗粒状骨料上,得到颗粒状的自悬浮支撑剂,其中,相对于100重量份的支撑剂本体,所述膨胀材料组合物的用量为3-14.5重量份。

[0030] 本发明的自悬浮支撑剂的制备方法可以在支撑剂本体表面包覆粘结剂、固化剂和膨胀材料组合物,得到的包覆了水溶性膨胀材料的自悬浮支撑剂可以以水作为压裂液,同时,自悬浮支撑剂表面的膨胀材料组合物在水中迅速溶胀,形成膨胀的水化层,降低自悬浮支撑剂颗粒的相对密度,使其悬浮于水面上,从而便于压裂液的输送。

[0031] 在根据本发明的自悬浮支撑剂的制备方法中,为了提高水溶性膨胀材料包覆粘结剂的包覆效果,颗粒状骨料可以经过预处理,处理方法为本领域技术人员所熟知,例如,优选地可以先经过擦洗、烘干、筛选等步骤,以除去骨料中的水分,便于骨料更好地与粘结剂结合。

[0032] 在根据本发明的自悬浮支撑剂的制备方法中,第一接触温度和第二接触温度没有特别的要求,只要满足上述粘结剂在第一接触温度下可以熔融以包覆于水溶性膨胀材料颗粒表面;上述膨胀材料组合物在第二接触温度下可以与粘结剂粘结即可。优选情况下,第一温度可以为150-240℃;第二温度可以为100-190℃。在上述温度下,粘结剂可以均匀包覆于骨料表面,膨胀材料组合物可以紧密地粘附于粘结剂上,得到膨胀材料组合物均匀包覆的自悬浮支撑剂颗粒。

[0033] 本发明还提供上述自悬浮支撑剂在流体矿开采方面的应用。

[0034] 根据本发明,流体矿开采具体地可以包括天然气、石油、页岩油、页岩气、淡水、盐水、热水的开采。优选地,流体矿可以为石油、天然气、页岩油和页岩气中的一种或几种。

[0035] 下面通过实施例进一步说明本发明,但是本发明并不因此而受到任何限制。在本发明的下述实施例中,石英砂、球状玻璃颗粒和陶粒购自河北京航矿产品有限公司;烧结氧化铝和烧结氧化锆购自嘉兴杰奈尔硬质合金有限公司;聚乙二醇购自美国陶氏化学,其余试剂均为市售产品。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法以及自悬浮支撑剂。

[0038] 本实施例的膨胀材料组合物为100重量份的聚乙二醇(重均分子量200)和4.5重量份的胍胶(印度雪龙牌GUAR GUM F-21)。

[0039] (1)以石英砂(粒径为6-10目)为原料,经擦洗、120℃烘干5h后,筛选6-40目的石英砂为骨料;

[0040] (2)取100重量份筛选的石英砂,加热至240℃,加入环氧树脂E-51(618)3重量份,固化剂邻苯二甲酸酐0.03重量份,搅拌混合均匀得到粘结剂包覆的颗粒状骨料;

[0041] (3)当上述粘结剂包覆的颗粒状骨料的温度降至190℃,加入3重量份上述膨胀材料组合物,搅拌混合均匀。

[0042] (4)冷却、破碎、筛分,得到的本实施例的自悬浮支撑剂。

[0043] 实施例2

[0044] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法以及自悬浮支撑剂。

[0045] 本实施例的膨胀材料组合物为100重量份的聚乙二醇(重均分子量8000)和18.5重量份的黄原胶(丹麦丹尼斯克,E415)。

[0046] (1)取100重量份陶粒(粒径为100-200目),加热至190℃,加入14.5重量份粘结剂双酚A型不饱和聚酯3301,加入固化剂邻苯二甲酸酐1.45重量份,搅拌混合均匀得到粘结剂包覆的颗粒状骨料;

[0047] (2)当上述粘结剂包覆的颗粒状骨料的温度降至100℃时,加入14.5重量份上述膨胀材料组合物,搅拌混合均匀。

[0048] (3)冷却、破碎、筛分,得到的本实施例的自悬浮支撑剂。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法以及自悬浮支撑剂。

[0051] 本实施例的膨胀材料组合物为100重量份的聚乙二醇(重均分子量400)和5.5重量份的海藻酸钠(购自郑州四阳化工产品有限公司)。

[0052] (1)取100重量份球状玻璃颗粒(粒径为10-50目),加热至210℃,加入13重量份粘结剂环氧树脂E-44,搅拌,加入固化剂二乙烯三胺1.05重量份,搅拌混合均匀得到粘结剂包覆的颗粒状骨料;

[0053] (2)当上述粘结剂包覆的颗粒状骨料的温度降至150℃时,加入9重量份上述膨胀

材料组合物,搅拌混合均匀。

[0054] (3)冷却、破碎、筛分,得到的本实施例的自悬浮支撑剂。

[0055] 实施例4

[0056] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法及自悬浮支撑剂。

[0057] 本实施例的膨胀材料组合物为100重量份的聚乙二醇(重均分子量600)和16.5重量份的琼胶(购自郑州君凯化工产品有限公司)。

[0058] (1)取100重量份烧结氧化铝(粒径为10-50目),加热至150℃,加入11重量份粘结剂热塑性酚醛树脂,加入固化剂邻苯二甲酸酐0.65重量份,搅拌混合均匀得到粘结剂包覆的颗粒状骨料;

[0059] (2)当上述粘结剂包覆的颗粒状骨料的温度降至110℃时,加入11重量份上述膨胀材料组合物,搅拌混合均匀。

[0060] (3)冷却、破碎、筛分,得到的本实施例的自悬浮支撑剂。

[0061] 实施例5

[0062] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法及自悬浮支撑剂。

[0063] 本实施例的膨胀材料组合物为100重量份的聚乙二醇(重均分子量1000)和5重量份的海藻酸钠(购自郑州四阳化工产品有限公司)和5重量份的胍胶(印度雪龙牌GUAR GUM F-21)。

[0064] (1)取100重量份烧结氧化锆(粒径为10-100目),加热至160℃,加入6重量份粘结剂聚酰亚胺,加入固化剂三乙胺0.73重量份,搅拌混合均匀得到粘结剂包覆的颗粒状骨料;

[0065] (2)当上述粘结剂包覆的颗粒状骨料的温度降至125℃时,加入8重量份上述膨胀材料组合物,搅拌混合均匀。

[0066] (3)冷却、破碎、筛分,得到的本实施例的自悬浮支撑剂。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法及自悬浮支撑剂。

[0069] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,将胍胶替换为等重量的黄原胶(丹麦丹尼斯克,E415)。

[0070] 实施例7

[0071] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法及自悬浮支撑剂。

[0072] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,聚乙二醇的重均分子量为100。

[0073] 实施例8

[0074] 本实施例用于说明本发明的膨胀材料组合物以及由膨胀材料组合物制备自悬浮支撑剂的制备方法及自悬浮支撑剂。

[0075] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,石英砂的粒径为300目。

[0076] 对比例1

[0077] 本对比例用于说明与本发明不同的自悬浮支撑剂及制备方法。

[0078] 本对比例的自悬浮支撑剂为未做任何处理的石英砂。

[0079] 对比例2

[0080] (1)以石英砂(粒径为6-10目)为原料,经擦洗、120℃烘干5h后,筛选6-40目的石英砂为骨料;

[0081] (2)取100重量份筛选的石英砂,加热至240℃,加入环氧树脂E-51(618) 3重量份,加入固化剂邻苯二甲酸酐0.03重量份,搅拌混合均匀得到本对比例的自悬浮支撑剂。

[0082] 对比例3

[0083] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,膨胀材料组合物中不加入胍胶。

[0084] 对比例4

[0085] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,膨胀材料组合物中不加入聚乙二醇。

[0086] 对比例5

[0087] 采用与实施例1相同的膨胀材料组合物和制备方法制备自悬浮支撑剂,所不同的是,将聚乙二醇替换为等重量的聚环氧丙烷(购自江苏省海安石油化工厂,PPG8000)

[0088] 测试实施例1

[0089] 活性水的制备:将0.25g的阴离子聚丙烯酰胺(300万)溶于488.65g的水中,混合均匀,得到稠化水;将1g的OP-10溶于获得的稠化水中,混合均匀;再加入10g氯化钾,搅拌均匀;加入0.1g甲醛,搅拌均匀。

[0090] 试验方法:将实施例1-8、对比例1-5的自悬浮支撑剂分别在活性水中进行液体粘度、携砂性能以及摩阻参数测试,粘度测试方法参见标准(SYT5107-2005);沉降速度测定采用0.5m有机玻璃管,装入45cm高的活性水和砂比为30%的支撑剂,摇匀测试支撑剂的沉降速度;摩阻采用DV-III粘度计,配置30%砂比的压裂体系,转速为100rpm,测定它们的扭矩来表征支撑剂的摩阻。测试结果如下表1所示:

[0091] 表1

[0092]

	活性水粘度/mpa·s	沉降速度/cm·min ⁻¹	扭矩/%
实施例1	1.07	0.03	18
实施例2	1.08	0.03	18
实施例3	1.13	0.05	21
实施例4	1.1	0.03	23
实施例5	1.12	0.14	20
实施例6	1.09	0.05	25
实施例7	1.20	1.13	31
实施例8	1.28	1.47	30
对比例1	3.91	80	41
对比例2	2.86	50	35

对比例3	1.83	19	32
对比例4	1.99	22	33
对比例5	2.49	36	36

[0093] 从表1中数据可以看出,本发明的膨胀材料组合物制备的自悬浮支撑剂在活性水中具备优异的携砂能力和降摩阻能力。将本发明的膨胀材料组合物包覆于支撑剂本体表面,膨胀材料组合物在水中可以快速溶胀,在支撑剂颗粒外表面形成稳固的水化层,降低了自悬浮支撑剂颗粒的相对密度,膨胀材料组合物中的少量有机分子可以伸展于水中,增加水的粘度,这也有利于自悬浮支撑剂颗粒在水中的悬浮。压裂液中无需额外添加高分子化合物,降低了压裂液的粘度,降低压裂液的输送难度,避免了高分子化合物随着压裂液进入地下,堵塞油气开采孔隙,也减少了高分子化合物对地层环境的污染。

[0094] 从实施例1与对比例1-2的数据对比可以看出,本发明的膨胀材料组合物制备的自悬浮支撑剂与未作任何包覆的支撑剂骨料以及仅包覆了粘结剂的支撑剂颗粒相比,其沉降速度和摩阻更低,得到的活性水的粘度也更小,说明本发明的膨胀材料组合物制备的自悬浮支撑剂具备更优异的携砂能力和降摩阻能力。

[0095] 从实施例1与对比例3-4的数据对比可以看出,相对于对比例3中单独使用聚乙二醇和对比例4中单独使用天然高分子材料胍胶,本发明的膨胀材料组合物将聚乙二醇和天然高分子材料组合使用具有更好的效果。实施例1与对比例5的数据对比可以看出,相对于采用其他聚合物包覆支撑剂颗粒,采用本发明的膨胀材料组合物包覆的支撑剂颗粒具有更好的自悬浮能力和降摩阻能力。

[0096] 从实施例1与实施例7-8的数据对比可以看出,在本发明优选的聚乙二醇的重均分子量为200-8000和支撑剂的骨料的粒径为6-200目的情况下,由本发明的膨胀材料组合物制备的自悬浮支撑剂的携砂能力和降摩阻能力更突出。

[0097] 测试实施例2

[0098] 将实施例1-8、对比例1-5的支撑剂分别在清水中进行液体粘度、携砂性能以及摩阻参数测试,粘度测试方法参见标准(SYT5107-2005);沉降速度测定采用0.5m有机玻璃管,装入45cm高的活性水和砂比为30%的支撑剂,摇匀测试支撑剂的沉降速度;摩阻采用DV-III粘度计,配置30%砂比的压裂体系,固定转速和转子,测定它们的扭矩来表征。测试结果如表2所示:

[0099] 表2

[0100]

	清水粘度/mpa·s	沉降速度/cm·min ⁻¹	扭矩/%
实施例1	1.04	0.05	19
实施例2	1.04	0.06	21
实施例3	1.05	0.09	22
实施例4	1.04	0.1	28
实施例5	1.03	0.1	24
实施例6	1.05	0.07	24
实施例7	1.12	4.2	35
实施例8	1.18	2.1	36

对比例1	3.01	270	59
对比例2	2.46	95	52
对比例3	1.60	21	36
对比例4	1.68	24	37
对比例5	1.94	47	45

[0101] 从表2中数据可以看出,本发明的膨胀材料组合物制备的自悬浮支撑剂在清水压裂体系中具备优异的携砂能力和降摩阻能力。

[0102] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0103] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0104] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。