

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103265943 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201310162838. 6

(22) 申请日 2013. 05. 07

(71) 申请人 四川省博仁达石油科技有限公司
地址 610020 四川省成都市锦江区正科甲巷
48 号

(72) 发明人 康毅 张绍斌 唐朝均 杨延波

(74) 专利代理机构 成都金英专利代理事务所
(普通合伙) 51218

代理人 袁英

(51) Int. Cl.

C09K 8/74 (2006. 01)

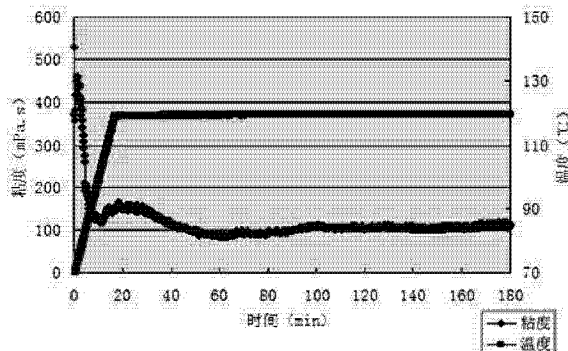
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

低浓度胍胶压裂体系交联剂及其制备工艺

(57) 摘要

本发明公开了低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:丙三醇 12.5~20, 硼砂 10~15, 葡萄糖酸钠 4~6, 氢氧化钠 1.5~2, 无机铝盐 0~4, 三乙醇胺 0~4, 水 49~68; 还公布了其制备工艺。本发明的有益效果是:采用本发明的压裂液用交联剂,可显著提高胍胶的使用效率,较大幅度降低胍胶用量,同等情况下胍胶浓度可降低 30~50%,胍胶残渣含量下降 30% 以上,岩心伤害率相应降低 20% 以上;采用本发明制备的交联剂使用与现有交联剂完全一致,因此现场施工方便。



1. 低浓度胍胶压裂体系交联剂,其特征在于:它由以下重量比的原料制成:

丙三醇 12.5 ~ 20,

硼砂 10 ~ 15,

葡萄糖酸钠 4 ~ 6,

氢氧化钠 1.5 ~ 2,

无机锆盐 0 ~ 4,

三乙醇胺 0 ~ 4,

水 49 ~ 68。

2. 根据权利要求1所述的低浓度胍胶压裂体系交联剂,其特征在于:所述的无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、硫酸锆、醋酸锆中的一种或者多种的混合物。

3. 如权利要求1所述的低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,其特征在于:它包括以下步骤:

S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;

S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌10 ~ 20分钟,同时对反应釜加热,使反应釜内温度保持在70 ~ 75°C;

S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌15 ~ 25分钟,使硼砂溶解80%以上;

S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机锆盐,搅拌5 ~ 15分钟;

S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待PH值调整至7.5 ~ 8.5时停止加入;

S6、关闭反应釜投料口,保持温度在70 ~ 75°C,反应5 ~ 7小时,得成品,装样。

低浓度胍胶压裂体系交联剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及油气田压裂液体系,特别是低浓度胍胶压裂体系交联剂及其制备工艺。

背景技术

[0002] 油层水力压裂,简称为油层压裂或压裂,是 20 世纪 40 年代发展起来的一项改造油层渗流特性的工艺技术,是油气井增产、注水井增注的一项重要工艺措施。它是利用地面高压泵组,将高粘液体以大大超过地层吸收能力的排量注入井中,随即在井底附近形成高压。此压力超过井底附近地层应力及岩石的抗张强度后,在地层中形成裂缝。继续将带有支撑剂的液体注入缝中,使缝向前延伸,并填以支撑剂。这样在停泵后即可形成一条足够长,具有一定高度和宽度的填砂裂缝,从而改善油气层的导流能力,达到油气增产的目的。

[0003] 压裂液提供了水力压裂施工作业的手段,但在影响压裂成败的诸因素中,压裂液及其性能极为重要。对大型压裂来说,这个因素就更为突出。使用压裂液的目的有两方面:一是提供足够的粘度,使用水力尖劈作用形成裂缝使之延伸,并在裂缝沿程输送及铺设压裂支撑剂;再者压裂完成后,压裂液迅速化学分解破胶到低粘度,保证大部分压裂液返排到地面以净化裂缝。

[0004] 水基压裂液是以水作溶剂或分散介质,向其中加入稠化剂、添加剂配制而成的。稠化剂在水中溶胀成溶胶,交联后形成粘度极高的冻胶。具有粘度高、悬砂能力强、滤失低、摩阻低等优点。通常采用胍胶作为稠化剂,胍胶是天然产物,通常加工中不能将不溶于水的植物成分完全分离开,羟丙基胍胶(HPG)是胍胶用环氧丙烷改性后的产物。将 $-O-CH_2-CHOH-CH_3$ (HP 基)置换于某些 $-OH$ 位置上。由于再加工及洗涤除去了聚合物中的植物纤维,但 HPG 中仍含约 2%~4%的不溶性残渣。通常羟丙基胍胶在压裂液中加量为 0.4%~0.7%,但由于残渣含量较高,易造成支撑裂缝堵塞。研究发现压裂液对地层的伤害主要来自液体体系中的稠化剂分子不能完全彻底的返排出地层,残留在地层中,堵塞油气通道。另外由于胍胶价格快速上涨,大幅度增加了压裂液成本。因此开发低浓度胍胶压裂液技术具有极强的现实意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的弊端,提供一种降低胍胶用量、提高胍胶的使用效率的低浓度胍胶压裂体系交联剂及其制备工艺,通过新型交联剂提高在压裂液体系中胍胶交联效率来达到降低胍胶的目的。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:

[0007] 丙三醇 12.5~20,

[0008] 硼砂 10~15,

[0009] 葡萄糖酸钠 4~6,

- [0010] 氢氧化钠 1.5 ~ 2,
- [0011] 无机铝盐 0 ~ 4,
- [0012] 三乙醇胺 0 ~ 4,
- [0013] 水 49 ~ 68。
- [0014] 所述的无机铝盐为四氯化铝、氧氯化铝、硫酸铝、醋酸铝中的一种或者多种的混合物。
- [0015] 低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,它包括以下步骤:
- [0016] S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;
- [0017] S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌 10 ~ 20 分钟,同时对反应釜加热,使反应釜内温度保持在 70 ~ 75℃;
- [0018] S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌 15 ~ 25 分钟,使硼砂溶解 80% 以上;
- [0019] S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机铝盐,搅拌 5 ~ 15 分钟;
- [0020] S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待 PH 值调整至 7.5 ~ 8.5 时停止加入;
- [0021] S6、关闭反应釜投料口,保持温度在 70 ~ 75℃,反应 5 ~ 7 小时,得成品,装样。
- [0022] 本发明具有以下优点:采用本发明的压裂液用交联剂,可较大幅度降低胍胶用量,由于胍胶浓度较低,因此降低了破胶液残渣含量,相应也减轻了对地层的伤害;从各种络合剂中筛选出了含有顺式邻位多羟基醇和羟基羧酸盐有机复合体系,对硼酸根离子有更强的亲合力,确保在低浓度胍胶的条件下能有效起到交联的作用,尽量将胍胶的交联基团利用交联最大化,在高温条件下成键稳定化,从而能显著提高胍胶的使用效率,同等情况下胍胶使用浓度可以下降 30 ~ 50%,胍胶残渣含量下降 30% 以上,岩心伤害率相应降低 20% 以上;在合成有机硼的过程中引入稀有高价金属做催化剂,确保交联剂产品性能的稳定;采用本发明制备的交联剂使用与现有交联剂完全一致,因此现场施工方便。
- [0023] 下面结合对比实施例对本发明的有益效果作进一步描述:
- [0024] 现有压裂液配方:
- [0025] 120℃ 配方:0.55% 羟丙基胍胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 1.5% 温度稳定剂 + 0.5% 增效剂 + 0.12% 氢氧化钠。
- [0026] 70℃ 配方:0.40% 羟丙基胍胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 0.5% 增效剂 + 0.3% 碳酸钠。
- [0027] 45℃ 配方:0.32% 羟丙基胍胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 0.5% 增效剂 + 0.3% 碳酸钠。
- [0028] 采用本发明交联剂的低浓度胍胶压裂液配方:
- [0029] 120℃ 配方:0.40% 羟丙基瓜胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 1.5% 温度稳定剂 + 0.5% 增效剂 + 0.1% 氢氧化钠 + 0.4% 交联剂。其温度、粘度随温度变化曲线如图 1 所示。
- [0030] 70℃ 配方:0.20% 羟丙基瓜胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 0.5% 增效剂 + 0.2% 碳酸钠 + 0.4% 交联剂。其温度、粘度随温度变化曲线如图 2 所示。
- [0031] 45℃ 配方:0.17% 羟丙基瓜胶 + 0.3% 杀菌剂 + 0.5% 粘土稳定剂 + 0.5% 助排剂 + 0.5% 增效剂 + 0.2% 碳酸钠 + 0.3% 交联剂。其温度、粘度随温度变化曲线如图 3 所示。

[0032]

地层温度 (°C)	现有压裂液胍胶浓度 (%)	低浓度胍胶压裂液浓度 (%)	降低比例 (%)
120	0.55	0.4	27
70	0.4	0.2	50
45	0.32	0.17	47

[0033] 下面通过对现有压裂液和采用本发明交联剂的低浓度胍胶压裂液进行性能对比测试,对本发明效果作进一步描述:

[0034] 基液粘度测试

[0035]

压裂液类型		现有压裂液	低浓度胍胶压裂液
粘度 (mPa.s)	100rpm	24	15
	300rpm	36	26

[0036] 破胶液残渣含量

[0037]

压裂液类型	现有压裂液	低浓度胍胶压裂液
残渣 (mg/L)	560	397

[0038] 破胶液伤害实验

[0039]

[0040]

岩心编号	压裂液类型	伤害前渗透率 $\times 10^{-3} \mu m^2$	伤害后渗透率 $\times 10^{-3} \mu m^2$	伤害率 %	平均伤害率 %
1	现有压裂液	0.01300	0.0099	21.7	21.1
2		0.04201	0.034	20.5	
3	低浓度胍胶压裂液	0.02284	0.01946	14.7	15.8
4		0.03172	0.02634	16.9	

[0041] 通过上述可以看出,采用本发明所述的交联剂可使压裂液在满足施工正常要求的前提下,完全可以将现有胍胶浓度降低。

[0042] 采用本发明的交联剂的低浓度胍胶压裂液相比于现有胍胶压裂液体系破胶液残渣含量低、液体更澄清,因此伤害率降低 20% 以上,有良好的性能及成本优势。

附图说明

[0043] 图 1 为采用本发明的 120℃配方的低浓度胍胶压裂液温度、粘度随温度变化曲线图

[0044] 图 2 为采用本发明的 70℃配方的低浓度胍胶压裂液温度、粘度随温度变化曲线图

[0045] 图 3 为采用本发明的 45℃配方的低浓度胍胶压裂液温度、粘度随温度变化曲线图。

具体实施方式

[0046] 下面结合实施例对本发明做进一步的描述,本发明的保护范围不局限于以下所述:

[0047] 实施例 1:

[0048] 低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:

[0049] 丙三醇 12.5,

[0050] 硼砂 10,

[0051] 葡萄糖酸钠 4,

[0052] 氢氧化钠 1.5,

[0053] 无机锆盐 4,

[0054] 水 68。

[0055] 所述的无机锆盐为硫酸锆和醋酸锆的混合物。

[0056] 低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,它包括以下步骤:

[0057] S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;

[0058] S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌 15 分钟,同时通入蒸汽对反应釜加热,使反应釜内温度保持在 70 ~ 75℃;

[0059] S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌 20 分钟,待溶解 80% 以上后,进行下步操作;

[0060] S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机锆盐,搅拌 10 分钟;

[0061] S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待 PH 值调整至 7.5 ~ 8.5 时停止加入;

[0062] S6、关闭反应釜投料口,保持温度在 70 ~ 75℃,反应 6 小时,得成品,装样。

[0063] 实施例 2:

[0064] 低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:

[0065] 丙三醇 20,

[0066] 硼砂 15,

[0067] 葡萄糖酸钠 6,

[0068] 氢氧化钠 2,

[0069] 无机锆盐 4,

[0070] 三乙醇胺 4,

[0071] 水 49。

[0072] 所述的无机锆盐为硫酸锆。

- [0073] 低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,它包括以下步骤:
- [0074] S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;
- [0075] S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌 10 分钟,同时通入蒸汽对反应釜加热,使反应釜内温度保持在 70 ~ 75℃;
- [0076] S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌 25 分钟,待溶解 80% 以上后,进行下步操作;
- [0077] S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机锆盐,搅拌 5 分钟;
- [0078] S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待 PH 值调整至 7.5 ~ 8.5 时停止加入;
- [0079] S6、关闭反应釜投料口,保持温度在 70 ~ 75℃,反应 7 小时,得成品,装样。
- [0080] 实施例 3:
- [0081] 低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:
- [0082] 丙三醇 18,
- [0083] 硼砂 13,
- [0084] 葡萄糖酸钠 5,
- [0085] 氢氧化钠 1.5,
- [0086] 无机锆盐 3,
- [0087] 水 59.5。
- [0088] 所述的无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、硫酸锆的混合物。
- [0089] 低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,它包括以下步骤:
- [0090] S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;
- [0091] S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌 20 分钟,同时通入蒸汽对反应釜加热,使反应釜内温度保持在 70 ~ 75℃;
- [0092] S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌 15 分钟,待溶解 80% 以上后,进行下步操作;
- [0093] S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机锆盐,搅拌 15 分钟;
- [0094] S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待 PH 值调整至 7.5 ~ 8.5 时停止加入;
- [0095] S6、关闭反应釜投料口,保持温度在 70 ~ 75℃,反应 5 小时,得成品,装样。
- [0096] 实施例 4:
- [0097] 低浓度胍胶压裂体系交联剂,它由以下重量比的原料制成:
- [0098] 丙三醇 20,
- [0099] 硼砂 15,
- [0100] 葡萄糖酸钠 6,
- [0101] 氢氧化钠 1.5,
- [0102] 三乙醇胺 4,
- [0103] 水 53.5。
- [0104] 所述的无机锆盐为四氯化锆、氧氯化锆、硫酸锆、醋酸锆的混合物。
- [0105] 低浓度胍胶压裂体系交联剂的制备工艺,它包括以下步骤:
- [0106] S1、按上述重量比称取各原料组分,然后将水全部加入反应釜中,开启釜内搅动装置;

- [0107] S2、将丙三醇加入反应釜中,搅拌 15 分钟,同时通入蒸汽对反应釜加热,使反应釜内温度保持在 70 ~ 75℃ ;
- [0108] S3、缓慢逐渐加入硼砂,搅拌 20 分钟,待溶解 80% 以上后,进行下步操作 ;
- [0109] S4、缓慢加入葡萄糖酸钠和无机铝盐,搅拌 10 分钟 ;
- [0110] S5、缓慢逐渐加入氢氧化钠,待 PH 值调整至 7.5 ~ 8.5 时停止加入 ;
- [0111] S6、关闭反应釜投料口,保持温度在 70 ~ 75℃,反应 6 小时,得成品,装样。

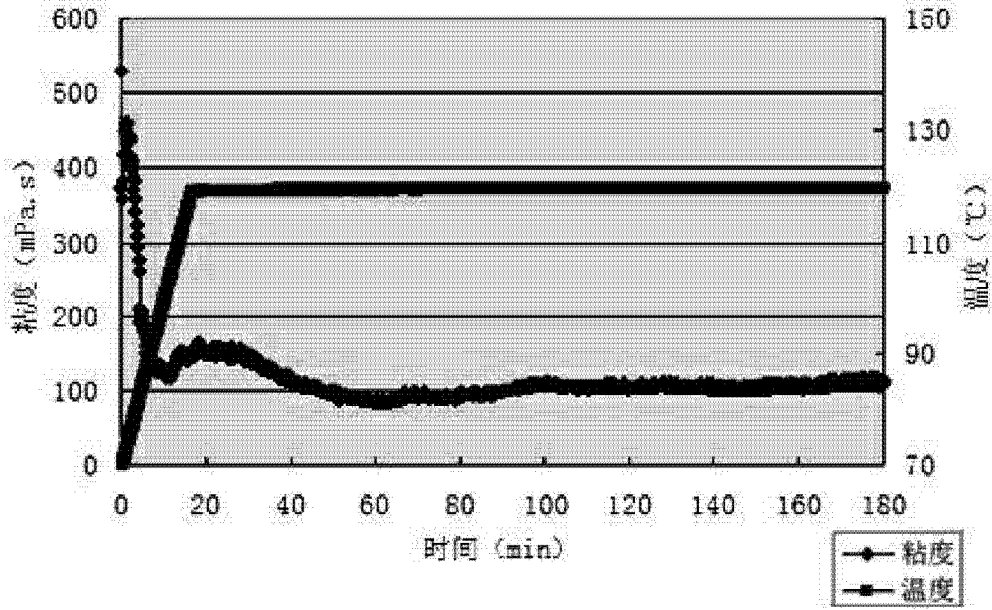


图 1

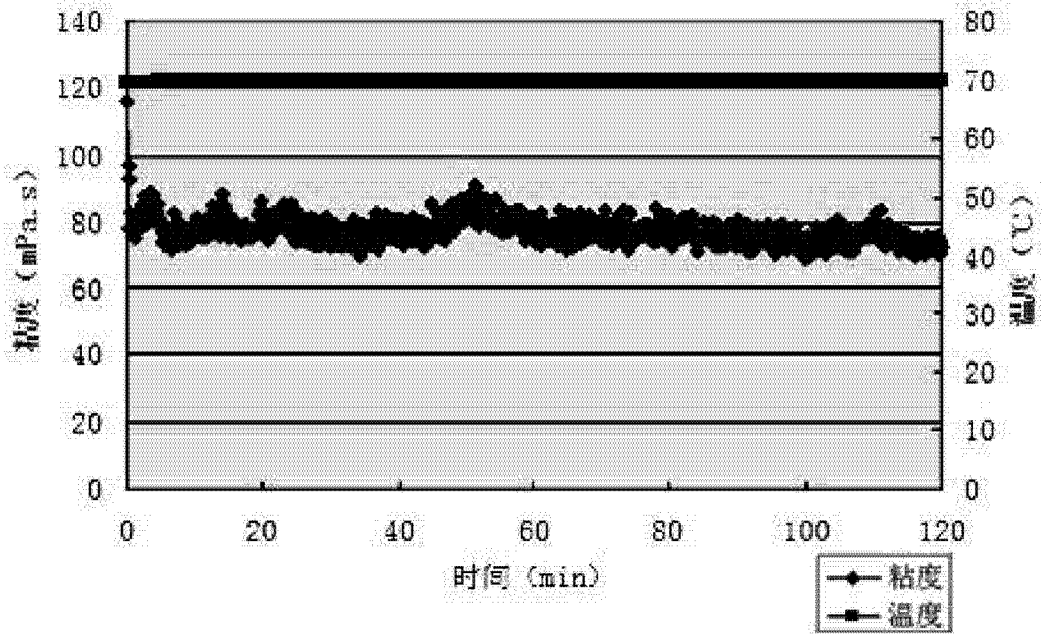


图 2

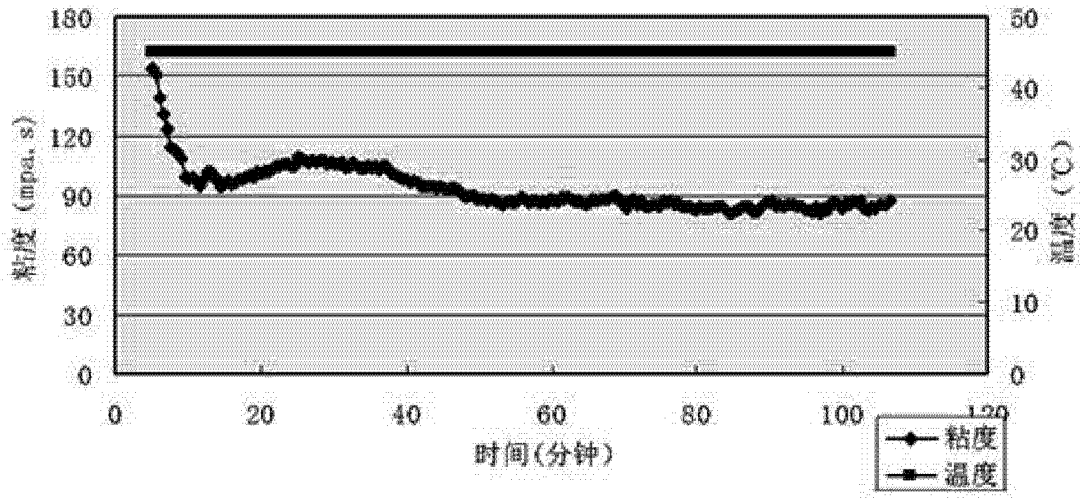


图 3