

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 8/68 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610063700.0

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 1999658A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610063700.0

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王丕新 徐 昆 张文德 宋春雷

陈 强 吴修利 王记华

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种复合压裂液

[57] 摘要

本发明涉及复合压裂液。其成分构成与配比为：复配成胶剂为压裂液质量的 0.4 - 1.0wt%，金属交联剂为压裂液质量的 0.05 - 0.7wt%，氧化破胶剂为压裂液质量的 0.05 - 0.5wt%，其余为水。本发明所提供的复合压裂液具有较好的抗剪切、抗温性、水不溶物含量仅为 1.5 - 3.5wt%、破胶后残渣为 25 - 140mg/L，而且价格便宜。

1、一种复合压裂液，其特征在于，其成分构成与配比为：复配成胶剂为压裂液质量的 0.4-1.0wt%，金属交联剂为压裂液质量的 0.05-0.7 wt%，氧化破胶剂为压裂液质量的 0.05-0.5wt%，其余为水。

所述的复配成胶剂为纤维素衍生物和丙烯酰胺类聚合物质量比为 0.8-3.5：1 的复配物；

所述的纤维素衍生物是羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素或羧甲基羟丙基纤维素，取代度为 0.3-2.5；

所述的丙烯酰胺类聚合物是聚丙烯酰胺、丙烯酰胺和丙烯酸盐共聚物、丙烯酰胺或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物；所述的丙烯酰胺类聚合物使用的是该聚合物的水溶液或是该聚合物的水分散液；

所述的金属交联剂为：硫酸铝、硫酸铝钾、硝酸铝、四氯化钛、硫酸钛、硫酸亚钛、有机钛或有机锆，其质量浓度为 1.0-3.0 wt%；

所述的氧化破胶剂是过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾，其质量浓度为 1.0-30wt%。

一种复合压裂液

技术领域

本发明属于一种复合压裂液。

背景技术

压裂液可使油井增产，水井增注。通常所用的可分为油基压裂液和水基压裂液两种。其中水基压裂液不但安全、便宜，而且粘度高、摩阻低、易返排，因而应用较广。目前水基压裂液成胶剂使用较多的是天然植物胶类型，如瓜尔胶，田菁胶等以及聚合物类，如部分水解的聚丙烯酰胺等。但天然植物胶成胶剂破胶后残渣含量高达 20-30 wt%，对地层渗透率、填沙裂缝的导流能力均有伤害。而就聚合物成胶剂而言，虽破胶后残渣含量低，但其与地层内盐类配伍较差。两种成胶剂在性能上存在较强的互补性，因而将两种成胶剂复合使用具有较大的实际应用意义。但是由于目前使用的天然植物胶类型，如瓜尔胶，田菁胶等价格较高，因而将它们与聚合物类成胶剂复合使用意义不大。而选取价格便宜的纤维素类衍生物与聚合物类成胶剂复合使用则可以满足实际需要。

发明内容

本发明提供一种复合压裂液。其构成为：复配成胶剂为压裂液质量的 0.4-1.0wt%，金属交联剂为压裂液质量的 0.05-0.7 wt%，氧化破胶剂为压裂液质量的 0.05-0.5wt%，其余为水。

所述的复配成胶剂为纤维素衍生物和丙烯酰胺类聚合物质量比为 0.8-3.5: 1 的复配物；

所述的纤维素衍生物是羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素或羧甲基羟丙基纤维素，取代度为 0.3-2.5；

所述的丙烯酰胺类聚合物是聚丙烯酰胺、丙烯酰胺和丙烯酸盐共聚物、丙烯酰胺或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物；所述的丙烯酰胺类聚合物使用的是该聚合物的水溶液或是该聚合物的水分散液；

所述的金属交联剂为：硫酸铝、硫酸铝钾、硝酸铝、四氯化钛、硫酸钛、硫酸亚钛、有机钛或有机锆，其质量浓度为 1.0-3.0 wt%；

所述的氧化破胶剂是过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾，其质量浓

度为 1.0-30wt%。

本发明所提供的复合压裂液，其制备步骤如下：将质量比为 0.8-3.5: 1 的纤维素衍生物和丙烯酰胺类聚合物复配的成胶剂溶解在去离子水中，其使用量为压裂液质量的 0.4-1.0 wt%，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；然后调节 pH 值为 6.5；加入质量浓度为 1.0-3.0 wt%的金属交联剂，使用量为压裂液质量的 0.05-0.7 wt%；同时，加入质量浓度为 1.0-30 wt%的氧化破胶剂，使用量为压裂液质量的 0.05-0.5 wt%，可得到一种复合压裂液。

此复合压裂液在 40-75⁰C 下，2-20 小时可自动解粘，解粘后粘度低于 5mpa.s。

本发明所提供的复合压裂液具有较好的抗剪切、抗温性、水不溶物含量仅为 1.5-3.5 wt%、破胶后残渣为 25-140 mg/L，而且价格便宜。

具体实施方式

实施例 1

固定羧甲基纤维素和聚丙烯酰胺复配成胶剂使用量为压裂液质量的 0.9 wt%，取不同质量的羧甲基纤维素（取代度 0.81）和分子量为 300 万、质量浓度为 20%的聚丙烯酰胺水分散液，溶解于 200mL 水中，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；调节体系 pH 值为 6.5 后，搅拌下加入硫酸铝钾和过硫酸铵水溶液，其中硫酸铝钾和过硫酸铵的使用量分别为压裂液质量的 0.5 wt%和 0.05wt%，可得到一种复合压裂液。固定 170S⁻¹ 剪切速率，测量基液表观粘度；当体系交联成凝胶后，在 45⁰C，170S⁻¹ 剪切速率下剪切 1 小时，测量凝胶的表观粘度。表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计完成。结果列于表 1：

表 1

羧甲基纤维素质量 g	20wt% 聚丙烯酰胺水分散液质量 g	基液粘度 mpa.s	初始凝胶粘度 mpa.s	30 分后凝胶粘度 mpa.s	1 小时后凝胶粘度 mpa.s	破胶后粘度 mpa.s
1.4	2.0	65	260	140	110	≤5
1.2	3.0	95	310	180	140	≤5
1.0	4.0	110	360	220	150	≤5
0.8	5.0	140	420	260	160	≤5

实施例 2

固定羧甲基纤维素和聚丙烯酰胺复配成胶剂使用量为压裂液质量的 0.5 wt%，取不同质量的羧甲基纤维素（取代度 2.32）和分子量为 300 万聚丙烯酰胺粉末，溶解于 200mL 水中，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；调节体系 pH 值为 6.5 后，搅拌下加入硫酸铝钾和过硫酸铵水溶液，其中硫酸铝钾和过硫酸铵的使用量分别为压裂液质量的 0.7 wt%和 0.5wt%，可得到一种复合压裂液。固定 170S⁻¹ 剪切速率，测量基液表观粘度；当体系交联成凝胶后，在 45⁰C，170S⁻¹ 剪切速率下剪切 1 小时，测量凝胶的表观粘度。表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计完成。结果列于表 2：

表 2

羧甲基纤维素质量 g	聚丙烯酰胺粉末量 g	基液粘度 mpa.s	初始凝胶粘度 mpa.s	30 分后凝胶粘度 mpa.s	1 小时后凝胶粘度 mpa.s	破胶后粘度 mpa.s
0.8	0.2	105	320	180	140	≤5
0.6	0.4	120	350	200	170	≤5
0.4	0.6	150	410	250	180	≤5
0.2	0.8	200	460	310	200	≤5

实施例 3

固羧甲基纤维素和聚丙烯酰胺复配成胶剂使用量为压裂液质量的 1.0 wt%，取不同取代度的羧甲基纤维素 1.4g 和分子量为 300 万聚丙烯酰胺粉末 0.6g 溶解于 200mL 水中，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；调节体系 pH 值为 6.5 后，搅拌下加入硫酸铝钾和过硫酸铵水溶液，其中硫酸铝钾和过硫酸铵在的使用量分别为压裂液质量的 0.05 wt%和 0.15wt%，可得到一种复合压裂液。固定 170S⁻¹ 剪切速率，测量基液表观粘度，当体系交联成凝胶后，在 45⁰C，170S⁻¹ 剪切速率下剪切 1 小时，测量凝胶的表观粘度。表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计完成。结果列于表 3：

表 3

羧甲基纤维素取代度	基液粘度 mpa.s	初始凝胶粘度 mpa.s	30 分后凝胶 粘度 mpa.s	1 小时后凝 胶 粘 度 mpa.s	破胶后粘度 mpa.s
0.50	75	230	140	90	≤5
0.81	95	310	180	140	≤5
1.24	110	340	200	170	≤5
1.68	135	360	220	180	≤5

实施例 4

固定羧甲基纤维素和聚丙烯酰胺复配成胶剂使用量为压裂液质量的 0.9 wt%，取羧甲基纤维素（取代度 1.51）1.2g 和不同分子量聚丙烯酰胺粉末 0.6g 溶解于 200mL 水中，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；调节体系 pH 值为 6.5 后，搅拌下加入硫酸铝钾和过硫酸铵水溶液，其中硫酸铝钾和过硫酸铵在的使用量分别为压裂液质量的 0.7 wt%和 0.5wt%)，可得到一种复合压裂液。固定 170S⁻¹ 剪切速率，测量基液表观粘度；当体系交联成凝胶后，在 45⁰C，170S⁻¹ 剪切速率下剪切 1 小时，测量凝胶的表观粘度。表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计完成。结果列于表 4：

表 4

聚丙烯酰胺分子量	基液粘度 mpa.s	初始凝胶粘 度 mpa.s	30 分后凝 胶 粘 度 mpa.s	1 小时后凝 胶 粘 度 mpa.s	破胶后粘度 mpa.s
200 万	65	230	100	80	≤5
300 万	95	310	180	140	≤5
500 万	130	380	220	170	≤5
800 万	185	460	310	200	≤5

实施例 5

取羧甲基纤维素（取代度 0.81）1.2g 和分子量为 300 万、质量浓度为 20%的聚丙烯酰胺水分散液 3.0g，搅拌 10 分钟后在 30⁰C 恒温 4 小时；取恒温好的溶胶液 50.25g，放于恒量离心管中，在 3000r/min 的转速下离心 30min，慢慢倒出上层清液，再加入蒸馏水 50mL，用玻璃棒搅拌洗涤，再离心 20min，去除上层清液，将离心管在 105⁰C

烘干至恒重。水不溶物含量按下式计算：

$$\eta = m / 0.25 \times 100$$

式中： η 为水不溶物含量%； m 为水不溶物质量 g；

将剩余溶胶调节体系 pH 值为 6.5 后，搅拌下加入硫酸铝钾和过硫酸铵水溶液，其中硫酸铝钾和过硫酸铵在的使用量分别为压裂液质量的 0.5 wt% 和 0.2wt%)，可得到一种复合压裂液。体系交联成凝胶后，在 45⁰C 下恒温 24h，将解凝后产物离心过滤，烘干后称重。残渣含量按下式计算：

残渣含量 = (残渣和离心试管的质量 - 离心试管的质量) mg / 破胶液体积 L

此条件下压裂液的水不溶物含量为 1.2 %，残渣含量为 28mg/L。

可知，采用羧甲基纤维素和聚丙烯酰胺类衍生物（包括聚丙烯酰胺、丙烯酰胺和丙烯酸盐共聚物、丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物等）的水分散液（溶液）复配的成胶剂，可以达到较好的压裂效果，而且价格便宜。