

[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 200610173388.0

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 1999659A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610173388.0

[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

刘晓光 苏雪峰 项 盛

[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 6 页

### [54] 发明名称

一种接枝型压裂液及制备方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种接枝型压裂液及制备方法。压裂液成分及配比为：接枝型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%，其余为去离子水。本发明提供一种接枝型压裂液其性能完全可替代天然植物胶类，水不溶物残渣含量为 1.0 - 3.0wt%，残渣含量为 20 - 60mg/L，而且成本可降低 10 - 20%。

1、一种接枝型压裂液，其特征在于，其成分及配比为：接枝型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%，其余为去离子水；

所述的接枝型成胶剂为纤维素或淀粉类衍生物与丙烯酰胺类单体接枝共聚物；

所述的纤维素或淀粉类衍生物可以是羧甲基纤维素、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；

所述的丙烯酰胺类单体可以是丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸盐或 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸；

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；

所述的氧化破胶剂为过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾。

2、如权利要求 1 所述的一种接枝型压裂液的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

(1) .在反应容器中，将纤维素或淀粉类衍生物和丙烯酰胺单体按质量比为 100：10-50：200-1000 的比例制成水溶液，充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧；加入单体质量的 0.02-1.00wt%的引发剂为过硫酸铵；在 40-60<sup>0</sup>C 下反应 2-6h，所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt%的水溶液，即得到接枝型压裂液基液或干燥后制成干粉；

(2).将步骤(1)得到的接枝型压裂液基液或干燥后制成的干粉配制成接枝型压裂液基液，使用前在 30<sup>0</sup>C 恒温 4 小时，然后调节 pH 值为 6.5，加入压裂液质量的 0.05-0.7 wt%的交联剂,同时，加入压裂液质量的 0.05-0.7 wt%的氧化破胶，得到一种接枝型压裂液。

## 一种接枝型压裂液及制备方法

### 技术领域

本发明属于水基压裂液的技术领域,涉及一种接枝型压裂液及制备方法。

### 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,田菁胶等和聚合物类,如聚丙烯酰胺等。但天然植物胶成胶剂破胶后残渣含量高达 20-30%,对地层渗透率、填沙裂缝的导流能力均有伤害。而聚合物成胶剂虽破胶后残渣含量低,但其与地层内盐类配伍较差,且价格较高。因而,制备一种性价比优越的压裂液成胶剂具有较强的实际意义。

从前关于压裂液成胶剂的技术,多是利用具有顺式羟基天然植物胶易交联的特点对其进行应用,但是这类天然植物胶大多价格较高。而价格较为便宜的天然植物类,如淀粉、纤维素类,由于其具有反式羟基而不易交联。而将聚合物接枝到天然植物胶类上,改善其性能,同时可以降低成本。关于这类接枝型成胶剂的专利还未见报道。

### 发明内容

本发明提供一种接枝型压裂液及其制备方法。

本发明的一种接枝型压裂液的构成为:接枝型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%,其余为去离子水;

所述的接枝型成胶剂为纤维素或淀粉类衍生物与丙烯酰胺类单体接枝共聚物;

所述的纤维素或淀粉类衍生物可以是羧甲基纤维素、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;

所述的丙烯酰胺类单体可以是丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸盐或2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸；

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；

所述的氧化破胶剂为过氧化氢、过硫酸铵或过硫酸钾。

本发明提供一种接枝型压裂液的制法的步骤和条件如下：

(1).在反应容器中，将纤维素或淀粉类衍生物和丙烯酰胺单体按质量比为 100：10-50：200-1000 的比例制成水溶液，充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧；加入单体质量的 0.02-1.00wt%的引发剂为过硫酸铵；在 40-60<sup>0</sup>C 下反应 2-6h，所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt%的水溶液，即得到接枝型压裂液基液或干燥后制成干粉。

(2).将步骤(1)得到的接枝型压裂液基液或干燥后制成的干粉配制成接枝型压裂液基液，使用前在 30<sup>0</sup>C 恒温 4 小时，然后调节 pH 值为 6.5，加入压裂液质量的 0.05-0.7 wt%的交联剂,同时，加入压裂液质量的 0.05-0.7 wt%的氧化破胶剂，得到一种接枝型压裂液。

接枝型压裂液在 40-75<sup>0</sup>C 下，2-20 小时可解粘，解粘后粘度低于 5mpa.s。

本发明提供一种接枝型压裂液其性能完全可替代天然植物胶类，水不溶物残渣含量为 1.0-3.0 wt%，残渣含量为 20-60mg/L,而且成本可降低 10-20%。

## 具体实施方式

### 实施例 1

在反应容器中，将羧甲基纤维素和丙烯酰胺单体按羧甲基纤维素：丙烯酰胺：水（质量比）=100：10-50：750 制成水溶液，充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧，加入 0.5wt%（相对单体质量）的引发剂（1wt%过硫酸铵溶液），在 50<sup>0</sup>C 下反应 5h；反应产物稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt%的水溶液，可得到一种接枝型压裂液基液；基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计，在

45<sup>0</sup>C 下 170S<sup>-1</sup> 剪切速率下完成。结果列于表 1:

表 1

羧甲基纤维素:丙烯酰胺(质量比)	基液表观粘度 mpa.s
100: 10	60
100: 20	75
100: 30	115
100: 40	150
100: 50	178

### 实施例 2

在反应容器中, 将羧甲基淀粉和丙烯酰胺单体按羧甲基淀: 丙烯酰胺: 水(质量比)=100: 30-60: 200 制成水溶液; 充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧, 加入 1.0wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt%过硫酸铵溶液), 在 40<sup>0</sup>C 下反应 6h; 反应产物稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt% 的水溶液, 可得到一种接枝型压裂液基液; 基液表观粘度测量采用 RV-20 旋转粘度计, 在 45<sup>0</sup>C 下 170S<sup>-1</sup> 剪切速率下完成。结果列于表 2:

表 2

羧甲基淀粉:丙烯酰胺(质量比)	基液表观粘度 mpa.s
100: 30	76
100: 40	105
100: 50	135
100: 60	180

### 实施例 3

在反应容器中, 将羧甲基纤维素和丙烯酰胺单体按羧甲基纤维素: 丙烯酰胺: 水(质量比)=100: 30: 1000 制成水溶液, 充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧, 加入 0.02wt% (相对单体质量) 的引发剂 (1wt%过硫酸铵溶液), 在 60<sup>0</sup>C 下反应 2h; 所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt% 的水溶液, 即得到一种接枝型压裂液的基液;

接枝型压裂液的基液在 30<sup>0</sup>C 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 0.5 wt%和 0.05wt%，可得到一种接枝型压裂液。

固定  $170\text{S}^{-1}$  剪切速率，测量接枝型压裂液基液表观粘度；当体系交联成凝胶后，在  $45^{\circ}\text{C}$ ， $170\text{S}^{-1}$  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。

表 3

羧甲基纤维素：丙烯酰胺（质量比 g/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
100: 30	115	420	250	140	≤5

#### 实施例 4

在反应容器中，将羧甲基淀粉和丙烯酰胺单体按羧甲基淀粉：丙烯酰胺：水（质量比）=100：50：200 制成水溶液，充  $\text{N}_2$  除去体系中的氧，加入 1.0wt%（相对单体质量）的引发剂（1wt%过硫酸铵溶液），在  $50^{\circ}\text{C}$  下反应 5h；所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt% 的水溶液，可得到一种接枝型压裂液的基液。

接枝型压裂液的基液在  $30^{\circ}\text{C}$  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%，可得到一种接枝型压裂液。

固定  $170\text{S}^{-1}$  剪切速率，测量接枝型压裂液基液表观粘度；当体系交联成凝胶后，在  $45^{\circ}\text{C}$ ， $170\text{S}^{-1}$  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。

表 4

羧甲基淀粉：丙烯酰胺（质量比 g/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
100: 50	135	380	210	130	≤5

### 实施例 5

在反应容器中，将羧甲基纤维素和丙烯酰胺单体按羧甲基纤维素：丙烯酰胺：水（质量比）=100：20：1000 制成水溶液，充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧，加入 0.5wt%（相对单体质量）的引发剂（1wt%过硫酸铵溶液），在 40<sup>0</sup>C 下反应 6h；所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt%的水溶液，可得到一种接枝型压裂液的基液。

接枝型压裂液的基液在 30<sup>0</sup>C 恒温 4 小时；取恒温好的接枝型压裂液基液 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 105<sup>0</sup>C 烘干至恒重。水不溶物含量按下式计算：

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

式中： $\eta$ -水不溶物含量，%；m-水不溶物质量，单位：g；

将剩余接枝型压裂液基液调节 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%，可得到一种接枝型压裂液。

体系交联成凝胶后，在 45<sup>0</sup>C 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 1.0%，残渣含量为 20mg/L。

### 实施例 6

在反应容器中，将羧甲基淀粉和丙烯酰胺单体按羧甲基淀粉：丙烯酰胺：水（质量比）=100：30：200 制成水溶液，充 N<sub>2</sub> 除去体系中的氧，加入 0.7wt%（相对单体质量）的引发剂（1wt%过硫酸铵溶液），在 60<sup>0</sup>C 下反应 4h；所得产物经水稀释成质量浓度为 0.4-1.0 wt%的水溶液，可得到一种接枝型压裂液的基液。

接枝型压裂液基液在 30<sup>0</sup>C 恒温 4 小时；取恒温好的接枝型压裂液基液 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 105<sup>0</sup>C 烘干至恒重。水不溶物含量按下式计算：

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

式中： $\eta$ -水不溶物含量，%； $m$ -水不溶物质量，单位：g；

将剩余接枝型压裂液基液调节 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 0.25 wt% 和 0.1wt%，可得到一种接枝型压裂液。

体系交联成凝胶后，在 45<sup>0</sup>C 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 1.4%，残渣含量为 40mg/L。