

液体药高能气体压裂技术*

田和金 张新庆 张杰 李 澧

(西安石油大学石油工程学院)

田和金等. 液体药高能气体压裂技术. 天然气工业, 2004; 24(9): 75~79

摘 要 液体药火药高能气体压裂是利用以氧化剂、燃烧剂、溶剂, 添加适量的燃烧敏化剂为主要组分, 配制成液体状的高能材料, 进行油气井增产、增注作业的一种高能气体压裂技术。文章就液体药氧化剂、燃烧剂的选择、液体药的配方, 经优化设计计算, 找出了适合现场应用的液体药组成; 文中还对液体发射药点火和燃烧性能进行了论述, 研究了现场井下液体药点火工艺和点火药量。由于液体发射药燃速慢, 最高压力仅 50~60 MPa, 井下装填药可达 500~1200 kg, 压力持续时间 40 s 左右。由于其压力持续时间长, 因此可以造成宽长裂缝, 缝长可达 25~50 m, 与水力压裂缝长相近。增产比为 2.5~5, 有效期达 6 个月以上, 特别适用于低渗油气藏致密油层的压裂。文中介绍了液体药现场试验的结果及其取得的地质与经济效益。

主题词 油气藏改造 高能气体 液态药 压裂技术

国内高能气体压裂技术经过近二十年的研究与推广, 已经发展为一项基本成熟的, 在各油气田应用中取得了良好的经济效益, 正在向综合性压裂发展的油气层改造增产新技术。近年来单一的高能气体压裂转向了高能气体与射孔, 水力压裂, 酸化等的复合联作技术的发展^[1]。特别是高能气体与射孔联作(又称深穿透复合射孔)技术在各个油气田都得到了较普遍的推广。高能气体压裂本身也从火药组成、燃烧方式方向上, 发展有液体火药高能气体压裂、可控脉冲^[2]等高能气体压裂新技术。本文介绍的即为从火药组成上进行研究的一种新的高能气体压裂新技术——液体火药高能气体压裂技术。

一、液体药能量性能影响因素研究

液体火药是将火药反应必需的氧化剂、燃烧剂溶解于溶剂水中, 从而降低火药的燃烧速度, 降低火药燃烧时的瞬时能量, 达到增大装药总量, 提高油井压裂效果的目的。因而液体药的基本组成为水、氧化剂、燃烧剂。

1. 氧化剂与燃烧剂的比例对能量的影响

(1) 氧化剂与燃烧剂选择

1) 氧化剂选择

图 1 为 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 和 NH_4ClO_4 几种氧化剂在水中的溶解度曲线^[3]。从中可以看出, 选择 NH_4NO_3 作为氧化剂, 其主要优点是安全无毒, 在水中的溶解度最高。因此 NH_4NO_3 与水的质量比为 60:40。

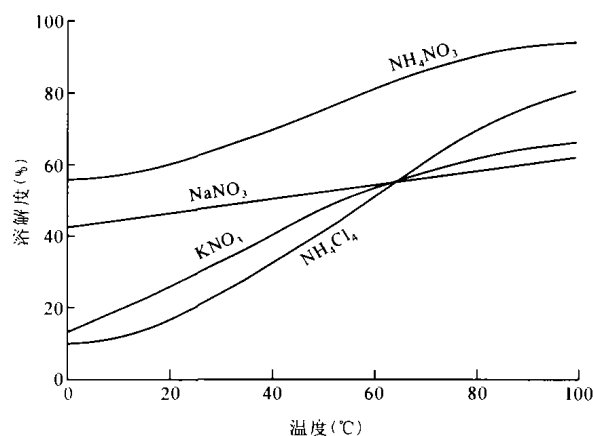


图 1 一些氧化剂在水中溶解度与温度关系曲线

2) 燃烧剂选择

在近似定容条件下对多种燃烧剂进行了筛选, 并作了不同配比条件下的火药力测定。图 2 为液体

* 本文系中国石油股份公司油气藏改造重点实验室重点攻关项目。

作者简介: 田和金, 1947 年生, 教授; 1985 年毕业于石油大学, 获硕士学位; 长期从事教学与科研工作。地址: (710065) 陕西省西安市电子 2 路东段 18 号。电话: (029) 88383952。

药以硝酸铵作氧化剂,甘油作燃烧剂的燃烧温度、产生的火药力与甘油浓度的关系。结果发现甘油的质量浓度在9%时的火药力最高。还发现12种燃烧剂在燃烧温度 $T=1300\sim 1500\text{ K}$ 时,相应的火药力的变化范围很窄 $f=(5\sim 6)\times 10^5\text{ m}^2/\text{s}^2$ 。就是燃烧特性与燃烧剂成份无关。选择燃烧剂主要考虑安全、燃烧稳定、成本低和不污染环境。以硝酸铵作氧化剂,甘油为燃烧剂构成的液体药的燃烧产物全为气态无毒(表1)。

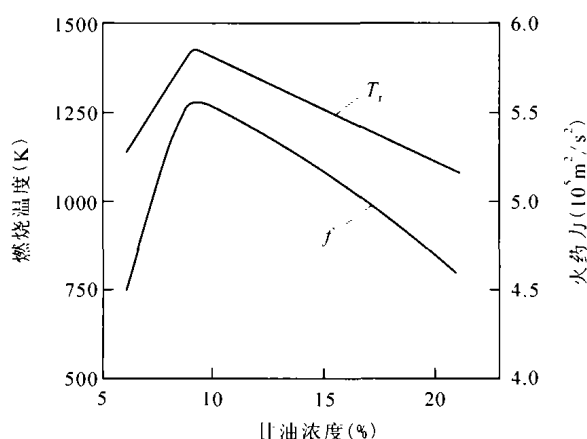


图2 液体药的火药力燃烧温度与甘油含量关系

表1 液体药燃烧产物的计算成分(硝酸铵/水=60/4)

甘油含量 (%)	燃烧产物	CO ₂	CO	H ₂ O	N ₂	H ₂
9	mol/(kg)	2.93	0.003	37.74	6.82	0.020
	质量 (%)	12.89	0.008	67.93	19.10	0.004
10	mol/(kg)	3.11	0.15	37.11	6.75	0.70
	质量 (%)	13.68	0.42	66.80	18.90	0.14
12	mol/(kg)	3.47	0.44	35.86	6.60	2.08
	质量 (%)	15.27	1.23	64.55	18.48	0.42

(2) 氧化剂与燃烧剂的比例对能量的影响

氧化剂燃烧剂的比值是否合适,是保证液体药的燃烧能否充分的关键问题。如果氧化剂的比例合适,液体药的可燃物质都可完全燃烧,放出热量大,火药力也高。从图3可看出:对于 NH_4NO_3 和甘油这样的氧化剂和燃烧剂,在水含量为20%的情况下,能量和热量都随着氧化剂与燃烧剂比值的增大而增大,而且增大氧化剂与燃烧的比值,还可降低液体药的成本。 NH_4NO_3 的价格:甘油的价格 $\approx 1:2$ 。

但是如果此比值过大,即 NH_4NO_3 含量过高,需要完全溶解 NH_4NO_3 的水温很高,在配制和泵送过程中,温度降低会有 NH_4NO_3 结晶析出,使现场

压裂施工不方便。所以在确定氧化剂与燃烧剂的比值时,还要兼顾其使用温度。氧化剂与燃烧剂的各种比例与能量、热量及使用温度之间的关系如图3所示。

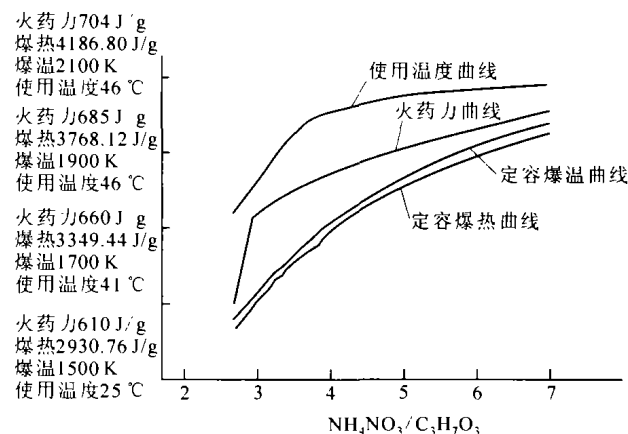


图3 氧化剂/燃烧剂对能量、热量和使用温度的影响

2. 水含量对能量的影响(氧化剂/燃烧剂=3.17)

液体发射药是把氧化剂和燃烧剂都溶解于水,在水中形成均质溶液的一种新发射药。液体药的氧化剂浓度一般要求在50%~60%,且氧化剂的溶解度随温度增加而增大。因而,水在液体药中的主要作用是使硝酸铵充分溶解,使其达到完全燃烧。然而水的存在将降低液体药中的有效能量组分,见图4。图4^[4]表示了氧化剂/燃烧剂=3.17时,水含量

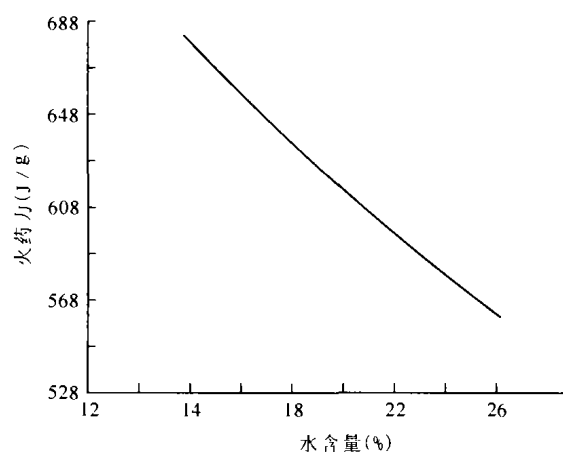


图4 氧化剂/燃烧剂=3.17时,水含量对能量的影响

对能量的影响。从中可以看出:在氧化剂燃烧剂的比值为3.17的条件下,液体药组分含水越少,火药组分的能量越高。但水量减少,液体发射药的使用温度就要升高。这是因为,作为液体发射药,氧化剂

必须完全地溶解在水中,而不能以晶体的形式析出。硝酸铵在水中的饱和溶解度随温度的升高而增大。如在 20℃ 的条件下,其溶解度为 65%,而 70℃ 时达到 80%。就是说在 20℃ 的条件下,液体发射药的氧化剂的含量不大于 65%,而在 70℃ 的条件下,液体药的氧化剂含量可达到 80%。硝酸铵在水中的饱和溶解度如图 5 所示。根据硝酸铵在水中的溶解度,可以得到在氧化剂与燃烧的比值在 3.17 的固定条件下,液体发射药含水百分比随其使用温度的变化曲线,如图 6 所示。

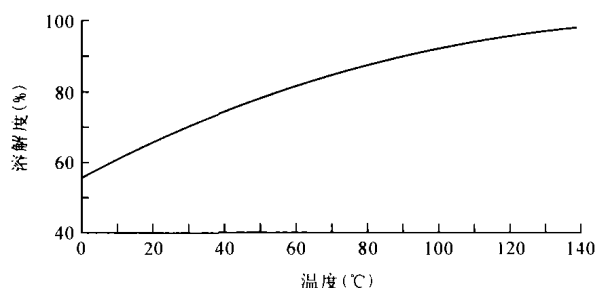


图 5 硝酸铵在水中的饱和溶解度曲线

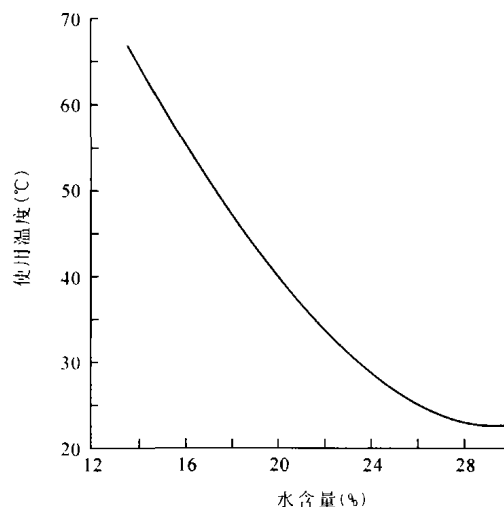


图 6 液体发射药水分含量百分比与使用温度

3. 配方优选

通过计算机,采用内能法的计算程序,计算了数十个配方。同时充分考虑到火药的能量性能,使用温度,价格因素,确定下列 3 个配方为现场使用选择(表 2 所示)。

表 2 优选性能配方

序号	氧化剂	组分(%)			理论使用温度 (℃)	实际可使用温度(℃)	pH
	燃烧剂	3NH ₄ NO ₃	3H ₂ O	H ₂ O			
1	6	60	10	30	22	23℃ 无 NH ₄ NO ₃ 结晶析出	8.6
2	3.16	53.2	16.8	30	18	15℃ 无 NH ₄ NO ₃ 结晶析出	8.12
3	4	64	16	20	45	40℃ 少量 NH ₄ NO ₃ 结晶析出	8.64

根据我们研究,液体药的火药力可达 $(6.17 \sim 7.35) \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2$,而固体火药的火药力为 $(8.33 \sim 9.31) \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2$,即液体药做功能力为固体药的 2/3,而成本甚低。

二、液体药点火与燃烧研究

研究用于高能气体压裂液体药的点火和燃烧性能,掌握液体药点火和燃烧的规律,对于液体药更有效地应用于油气井高能气体压裂具有重要的意义。

1. 液体药的点火和燃烧机理

液体火药的燃烧(水加氧化剂加燃烧剂产生高速化学反应)是一种复分解反应,即:①氧化剂和燃烧剂的热分解反应;②热分解产物进行的合成反应并产生大量的热量。因而,在反映开始时,必须共给足够的热量,首先使氧化剂和燃烧剂产生分解反应,进而由分解产物进行剧烈的化学反应并放出大量的

热量。

若在油气井中应用的液体药按重量百分比计:组分 NH₄NO₃ 为 60%,甘油为 10%,水为 30%,组分里的燃烧机理为:在溶剂水不沸腾的条件,点火药产生的热量,使液体药达到氧化剂和燃烧剂分解点温度,在此温度下,燃烧剂和氧化剂分解,再结合成 CO、CO₂、H₂O、NO 等气体,放出热量,燃烧剂和氧化剂分解点温度,在此温度下,燃烧剂和氧化剂分解,再结合生成 CO、CO₂、H₂O、NO 等化合物是放热反应,产生大量的热量,并形成大量气体,这就是所谓液体药的燃烧,在常压下(即近似 0.1 MPa 的压力下)水的沸点是 100℃,而 NH₄NO₃ 分解点是 210℃,甘油的分解点是 290℃,所以,在常压下是不会引起液体药燃烧的,这也是液体药在地面施工过程中非常安全的一个特征所在。而在油气井里则是另外一种情况,例如在 1000 m 的油层段,液体药上端

的压挡水柱为 1000 m, 压挡水密度为 1 g/cm^3 。压挡水柱的压力为 10 MPa。在此压力下, 水的沸点是 309.5°C , 而 NH_4NO_3 和甘油的分解点 (210°C 、 290°C), 在水不沸腾的条件下, 点火药把液体药加热到 NH_4NO_3 和甘油的分解点, 液体药就能被点燃和燃烧了, 以上是对液体药的点火和燃烧定性的分析, 定量的确定液体药点火和燃烧参数, 例如确定点火药的热量, 点火药与液体药的比例, 点火压力等就显得更重要了。

2. 室内实验

试验用的装置是常规密闭爆发器, 容积为 104.17 mL。室内实验中以 10 g 不同的装填密度的液体药, 2 g 硝化棉药粉点火进行了多组实验, 图 7 为取自于其中一组, 从 $p-t$ 曲线上可以清楚地看出, 一个点火药包燃烧达到 11.43 MPa 的压力, 并在此压力下引燃了 2 g 双基药, 尔后压力迅速上升, 在 88 ms 时, 达到 40 MPa, 由于没有被点燃的液体药的吸热和密闭爆发气体的热散失, 压力缓慢上升, 在 380 ms 时, 压力从 40 MPa 左右开始迅速上升表明已点燃了液体药, 540 ms 时达到最大压力 184 MPa, 从液体药开始燃烧到达最大压力经历了 540 ms, 表明液体药非常难于点燃, 燃烧慢、持续时间长。

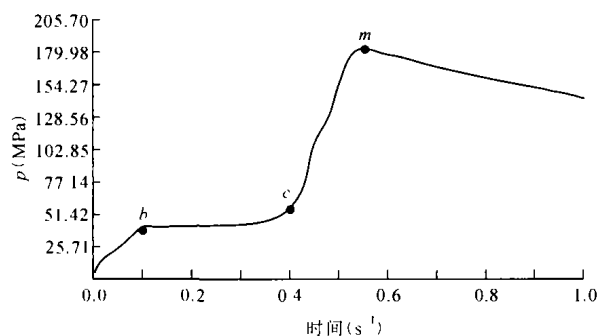


图 7 液体药点火燃烧 $p-t$ 曲线

实验结果表明, 液体药形成稳定燃烧的点火药量是液体药量的 20%; 即 100 g 液体药用点火药量 20 g, 液体药形成稳定燃烧的点火能量为每 kg 液体药 670 kJ, 液体药的点火压力为 50 MPa 以上。

3. 井下施工层段液体药的点火与燃烧

液体药高能气体压裂井下施工是把液体药泵灌到井下施工层段, 上下有憎水隔离液与井中的油水隔离开来, 液体药施工每次用量较大, 一般在 1 t 左右, 若套管内径为 124 mm, 液体药密度为 1.296 g/cm^3 , 考虑到油井管柱和点火药柱的体积, 1 t 液体

药在套管中的长度是 60 多米。点火器一般采用复合药推进剂, 外径 90 mm, 内径 25 mm、长度为 500 mm 的药柱, 两段共 1 m 长, 总共 10 kg 重, 在此段范围内液体药的重量 40 kg, 波及长度是 3 m 左右, 即 1 m 长的点火器把上下各 1 m 左右的液体药点燃了, 此段液体药燃烧产生的热量在上下两个部位同时向前推进点燃液体药, 在 40 s 左右的时间内把 60 m 长度内的液体药全部点燃燃烧, 并产生 60~70 MPa 的压力推向地层和上、下两个端面, 把地层压开长 25~50 m 的长裂缝, 增加地层的导通能力从而增加油气产量。

现场的施工经验也证明, 一般使用两段无壳弹 (约 10 kg) 可点燃井下的施工井段的液体药。药量过少点火可靠性能变差。

三、现场试验

2003 年 10 月我们对长庆油田新 56 井区冯 52—59 井延 9 层液体药压裂施工。设计药量 800 kg。压裂后完全达到了设计与生产要求。

表 3 压裂后抽汲情况

抽汲日期	累计班次	抽次 (次)	抽深 (m)	动液面 (m)	油 (m ³)	水 (m ³)	氯根 (mg/L)
2003 年 10 月 19	1	40	1100	1250	0	12.87	
	2	35/8	1300	1200	油花	5.97	6800
2003 年 10 月 20	3	35/10	1300	1250	油花	5.67	7178
	4	35/12	1300	1250	1.0	3.60	7556
	5	35/12	1300	1250	1.15	3.52	7745
2003 年 10 月 21	6	35/13	1300	1200	2.11	2.06	7934
	7	35/16	1300	1250	3.60	0	
	8	35/15	1300	1250	3.64	0	

表 4 压裂后生产情况

生产日期	平均日产 (m ³)	含水率 (%)
2003 年 11 月	8.55	
2003 年 12 月	8.16	
2004 年 1 月	9.17	7%

四、结论 (液体药高能气体压裂技术的基本特点)

液体药高能气体压裂不仅具有高能气体压裂的多裂缝^[5]等优点, 且由于液体火药燃速较慢, 用药量

大,因而液体药高能气体压裂还具有如下特点。

(1)压裂效果好。液体药高能气体压裂是目前惟一的能与水力压裂相媲美的压裂增产技术,一般的固体药高能气体压裂,严格地讲只是一种近井地带解堵技术,而液体药压裂时,液体发射药却能装填 500~1200 kg,最高压力仅 50~60 MPa,压力持续时间可达 40 s 左右。由于其压力持续时间长,因此可以造成宽长裂缝,缝长可达 25~50 m,与水力压裂缝长相近。增产比为 2.5~5,有效期达 6 个月以上,特别适用于低渗油气藏致密油层的压裂。

(2)压裂成本低。液体药主要组分是硝酸铵、甘油和水,压裂费用仅为水力压裂的 1/2,或更少。液体药的原材料来源广泛,在常温常压下属于非易燃易爆品,运输方便。各地区不管是繁华城市还是偏远地方,都容易得到,且其运输又不受军品运输条例的限制。易于在油田推广使用。

(3)操作安全可靠。 NH_4NO_3 、甘油在常温常压下属于非易燃易爆品,配置后的液体药在 10 MPa 下,同时加温 300℃ 以上时,才开始分解燃烧,而在地面进行液体药高能气体压裂要同时达到 10 MPa 和 300℃ 以上的高温几乎是不可能的,所以液体药高能气体压裂地面操作是绝对安全的。

(4)对套管无损坏。液体药高能气体压裂一次装药可达 500 kg 到 1200 kg,但由于其燃烧速度慢,峰值压力一般为 50~60 MPa,所以对油井套管绝对无损坏。

参 考 文 献

- 1 田和金,薛中天. 高能气体压裂联作技术进展. 石油钻采工艺, 2002; 124(4)
- 2 田和金,李璽. 可控脉冲压裂技术. 新世纪低渗油气藏改造学术发展研讨, 2001
- 3 Колясов С. М., Крошенко В. Д., Михайлова А. А., Чельшев В. П., Шкиткин В. В. Маловязкое горюче — окислительные составы для обработки продуктивных пластов в целях повышения проводимости скважин. Прострелочно — взрывные и импульсные виды работ в скважинах. (Сборник научных трудов). ВИЭМС, Москва, 1989; 82—94
- 4 王安仕,秦发动. 高能气体压裂技术. 陕西: 西北大学出版社, 1998
- 5 万仁傅等. 采油工程手册. 北京: 石油工业出版社, 2000

(收稿日期 2004-06-28 编辑 钟水清)

雪佛龙德士古公司宣布在澳大利亚获得重大天然气发现

2004 年 8 月 24 日,雪佛龙德士古公司 (ChevronTexaco Corp.) 宣布,其 Wheatstone—1 钻井取得重大天然气发现。该钻井位于澳大利亚西部丹皮尔西北偏西方向 110 英里处的近海。

该钻井属于保留开采权的租赁项目 (WA—17—R),在有限的钻探设备条件下进行的试生产取得每日 5400 万立方英尺的流量。该租赁项目的全部权益由雪佛龙德士古公司旗下 ChevronTexaco Australia Pty Ltd (雪佛龙德士古澳大利亚公司) 和 Texaco Australia Pty Ltd 共同拥有。

雪佛龙德士古公司表示, Wheatstone—1 的发现将是 ChevronTexaco Australia 气体资源的重大补充。该发现进一步证实了澳大利亚西部近海区域具有的世界级气体资源。

Wheatstone—1 钻井于 2004 年 7 月 23 日开钻,采用半潜式 Transocean“SEDCO 703”钻井平台在近 700 英尺深的水域中垂直钻入 11096 英尺的实际深度 (1 英里 = 1.609 km, 1 英尺 = 0.3048 m)。

(陈 敏 摘)