

支撑剂长期稳定性的评价

S. L. Cobb, J. J. Farrell
Sohio Carborundum Proppants Div.

陈铁龙 译
熊友明 唐养吾 校

摘 要

本文提出了一项有关测定天然支撑剂和人造陶粒在较长时间内(以月计)性能变化的初步结果。支撑剂的性能不仅与支撑剂本身的化学组成及晶体结构有关,而且还与支撑剂的生产过程有关。弄清影响支撑剂性能的因素,有利于今后开展改进支撑剂性能的研究工作。

本文介绍了标准API渗透率或导流能力的长期试验数据,并总结了以往的长期试验的数据,将这些数据与新的长期渗透率和酸反应能力的试验数据结合起来进行了分析,还综述了化学组成和晶相结构的分析结果。分别用各种氧化陶粒(中强度及高强度支撑剂)和石英砂做了各种试验。

长期试验结果表明,经过一段时间的初期固结之后,在闭合应力为69兆帕,温度为93℃的条件下,用2%KCl溶液测定的工业用陶粒的渗透率随时间的增加而递减很少。试图将长期性能与短期的酸反应能力联系起来,但未取得成功。同时,也不可能通过分析标准酸液的反应能力数据来比较不同等级支撑剂的长期稳定性能。

一、引 言

在油气井水力压裂和砾石充填等措施的施工中,天然支撑剂和人造陶粒的用途与有效性已予以确认^[1,2]。1977年以来,人造支撑剂主要是烧结铝矾土,这种支撑剂主要用于条件恶劣的油井中(高温、高闭合应力和腐蚀性流体)。在这种环境下,砂支撑剂被压碎且易受应力腐蚀^[4,5]。

尽管使用了人造支撑剂,但仍在提出各种有关在压裂所形成的裂缝中支撑剂的性能问题。目前,支撑剂的性能可用历史拟合的方法进行监测^[2]。其中最为重要的参数还是支撑剂充填层的渗透率(或导流能力)。Seccombe和Anderson^[2]指出:标准试验所得的数据必须打10%的折扣,这些偏差是由于裂缝的闭合、凝胶残渣、裂缝形态的非连续性、应力腐蚀及其他室内试验一般无法观察到的现象所引起的。因此,必须尽量模拟地层条件,对支撑剂性能进行更精确的评价。曾试图确定支撑剂性能与时间、物理条件以及化学条件之间的关系^[1,5,6,7],但很少成功。其中某些研究的结果将与本文研究的试验数据一起加以讨论。

把研究试验过程与细心研究影响支撑剂微观结构的因素结合起来,还可以准确地预测支撑剂的性能特征。这些影响因素是:(1)支撑剂材料的化学组成及晶体结构;(2)生产

支撑剂的工艺方法。

总之,支撑剂在地层中的性能和监测该性能的能力都直接影响到油井增产措施的设计。严密控制支撑剂原料及其加工过程,同时采用更好的室内试验方法,将有可能更精确地预测支撑剂的性能和其变化机制。本文的目的是介绍一项新的长期导流能力试验的初步成果,并尝试将这些试验结果与支撑剂的化学组成、最终晶体结构和生产过程联系起来。这些资料对设计工程师了解水力压裂或砾石充填油井的支撑剂性能的影响因素,改进增产设计都具有很大的帮助。

二、支撑剂的性能

陶粒与其性能之间的关系部分地取决于支撑剂的微观结构,而这种微观结构又与原料的化学组成和制造加工过程有关。人造陶粒有两个加工过程,加工出中强度和高强度两个等级的支撑剂。加工过程和原料的化学组成是相互影响的,并决定着支撑剂微观结构的完整性。

1. 支撑剂的化学组成和微观晶相结构

大多数陶粒都是由矾土和铝质粘土(矾和硅酸铝)加工而成的,这是因为高含铝材料具有很高的抗压强度并呈化学惰性。所用的大部分天然支撑剂都是圆度好的石英砂。

制造中强度支撑剂一般都用矾土或铝质粘土,其中氧化铝(Al_2O_3)或铝质的重量百分含量为45~80%,硅质(SiO_2)含量占15~50%,还有一些含量少(小于10%)的其他氧化物。

低含铝材料的颜色呈灰色。最终晶相分析表明,低含铝材料的组成有方石英(SiO_2 的一种存在形式),大部分为莫来石($3Al_2O_3 - 2SiO_2$)。而高含铝材料呈墨黑色,密度较大。其典型的化学组成是: Al_2O_3 占73~76%, SiO_2 占12~17%, Fe_2O_3 占4~7%, TiO_2 占3~4%。原料经过热处理之后,形成的主要晶相为刚玉和莫来石,一般还有少量的非晶相

表 1 几种典型陶粒的化学组成和晶相分析

	中强度 ICA	中强度 ICB	高强度 SBA	试验型 LA7
化学组成				
Al_2O_3	73~76	46~50	85~90	77~79
SiO_2	12~17	46~50	3~6	14~16
Fe_2O_3	4~7	1~2	4~7	1~2
TiO_2	3~4	1~2	3~4	2~3
晶相				
高含晶相 (70~100%)	—	—	刚玉	—
中含晶相 (30~70%)	莫来石 刚玉	莫来石 方石英	—	莫来石 刚玉
低含晶相 (0~30%)	非晶质	—	莫来石 非晶质	非晶质

(小于15%)。

高强度支撑剂由矾土制成,其组成为: Al_2O_3 占 85~90%, SiO_2 占 3~6%, Fe_2O_3 占 4~7%, TiO_2 占 3~4%。高的铝硅比使得高强度支撑剂较中强度支撑剂具有更大的密度。处理之后,其主要晶相是刚玉 ($\alpha\text{-Al}$),但也存在少量的莫来石晶相和玻璃状晶相。

讨论两种人造支撑剂详细的微观结构已越出了本文的范围。但重要的是必须认识到,支撑剂的微观结构是晶相呈方阵分布。这些晶相决定了支撑剂具有特殊的内在特征(如强度、化学活度),这些特性直接影响着支撑剂的性能。表1列出了支撑剂的化学组成及晶相分析结果。支撑剂的原料是其化学组成和晶相的一个决定性因素。而生产过程决定了支撑剂晶相在微观结构内的分布、晶格大小和孔隙度。因此,支撑剂的生产加工过程和原料本身的性质决定微观结构的完整性。

2. 生产加工过程

陶粒的生产加工方法明显地影响着陶粒支撑剂的完整性及其性能。加工过程可以像原材料的化学组成一样影响支撑剂的性能。例如,对于给定的原料,加工过程的不同,会使支撑剂的性能有很大的差异。

目前,生产硅酸铝支撑剂有两个主要的工艺过程。这两个过程都是先将原料碾成细小的粉末状,制成球形的颗粒,然后将这些颗粒固结(烧结)。制粒过程采用了沸腾床粘结^[8]和高转速混合工艺^[9]。颗粒晶相的形成和固结是在约1,500℃的烧结高温圆形窑炉中完成的。

处理工艺过程中,主要可变的因素是原料的碾磨。粉碎成粉末状的颗粒的平均大小及其分布有变化,影响着其他加工过程和颗粒的最终完整性。粉末状颗粒的粒度分布适当,对于制粒过程中的合理填实和烧结过程中的更完全的固结是很重要的。一般来说,颗粒越细,装填就越实,粒的抗压强度就越高。这有利于使用较低级(铝含量低)的矿石。为了达到与高级矿石粗粉碎相接近的强度,就必须把较低级矿石碾得更细。

除了原料的碾磨工艺外,烧结(固结)工艺也是重要的。最终晶相不仅取决于原料的化学组成,而且还决定于炉中时间—温度的关系和烧结炉的进风条件。这些条件还促使发生颗粒的扩散、重结晶和晶粒增长等现象。总之,材料的化学组成与制造工艺是相互有关系的,决定着支撑剂的微观结构。

三、支撑剂实验室试验

1. 标准试验

支撑剂的评价主要根据应用美国石油学会(API)推荐的高强度支撑剂试验方法所获得的资料^[10]进行的。应用这些试验方法测得的支撑剂性能,包括支撑剂大小的分布、抗压强度(小颗粒的产生)、渗透率(或导流能力)和酸液溶解能力等。这些试验通常是用人造支撑剂样品进行。

尽管导流能力试验是在高温高压的流体介质中进行的,但很少甚至没有取得有关支撑剂长期性能的资料。改变应力只需很短的时间,但足以使温度和压力稳定,但支撑剂的固结、微粒的运移和其他与时间有关的现象都来不及发生。

表 2 利用API推荐的方法确定的支撑剂性质

性 质	中 强 度 ICA	中 强 度 ICB	中 强 度 LA7	高 强 度 SBA	Ottawa 砂
筛析(剩下的重量%)					
16目	0	0	0	0	0
20目	7	7	8	3	0
30目	73	88	74	60	21
35目	17	5	16	28	42
40目	3	0	2	8	31
盘上剩余物	0	0	0	0	6
圆度	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7
球度	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7
在12% HCl+3% HF中的溶解度(重量 损失%)	3.0	1.5	2.3	1.8	1.0
毛体积密度(克/厘 米 ³)(磅/英尺 ³)	1.82(113)	1.64(103)	1.78(111)	2.04(127)	1.64(102)
比重	3.25	2.73	3.15	3.6	2.65
API破碎试验产生粉 末的重量百分数					
35兆帕(5,000磅/ 英寸 ²)	0.4	0.4	0.5	0.2	11.8
69兆帕(10,000磅/ 英寸 ²)	5.6	6.6	6.0	4.2	
渗透率①(达西)					
41兆帕(6,000磅/ 英寸 ²)	480	375	490	350	83
69兆帕(10,000磅/ 英寸 ²)	240	170	270	260	21
97兆帕(14,000磅/ 英寸 ²)	140	90	145	180	—
导流能力①(达西- 米)(达西-英尺)					
41兆帕(6,000磅/ 英寸 ²)	2.1(7.1)	2.1(7.0)	2.2(7.3)	1.6(5.3)	0.5(1.5)
69兆帕(10,000磅/ 英寸 ²)	1.3(4.2)	1.1(3.6)	1.4(4.5)	1.1(3.8)	0.1(0.4)
97兆帕(14,000磅/ 英寸 ²)	0.7(2.2)	0.4(1.3)	0.7(2.2)	0.8(2.4)	—

① 2磅/英尺²压裂负荷, 150°F无离子水。

表 2 为 API 支撑剂试验求得的数据, 本文对此将加以讨论。此外, Cutler 等⁽¹¹⁾还报道了应用非标准试验装置对大量应用的支撑剂和试验性的支撑剂所测得的导流能力数据。

2. 以前的长期试验成果

为了评价支撑剂的长期性能, 应该模拟地层条件下的压力、温度和化学环境。文献中描述支撑剂长期性能的现有数据既不完全, 也明显地不一致。由于所采用的试验装置和试验流程不同, 其结果难以比较。有些差异可能是由于模拟恶劣的井下条件进行试验本身固有的困难所引起的。

Cooke 和 Gidley⁽⁵⁾提出了人造支撑剂在井底条件下的性能的问题, 指出盐水对玻璃球完整性有影响。他们还报道了在 50 兆帕 (7,200 磅/英寸²) 左右的压力下玻璃球在油介质中的稳定性。但是, 有盐水存在时, 玻璃球在 35 兆帕 (5,000 磅/英寸²) 压力左右就大量破碎。Cooke 和 Gidley 还指出, 在 79 兆帕 (11,400 磅/英寸²) 的压力和 150°C (315°F) 的温度下, 把烧结的铝矾土置于盐水中达四星期之久, 渗透率并没有下降。

根据这些结果, 一些研究工作者^(4,7,12)测定了各种化学环境下支撑剂性能随时间的变化。模拟蒸汽注入井的砾石充填⁽⁴⁾条件, 对烧结铝矾土、石英砂分别进行了试验 (表 3)。结果指出: 在温度为 315°C (600°C) 和溶液 pH 值为 11 的条件下, 石英砂约有 50% 被溶解。

表 3 模拟蒸汽注入条件下的支撑剂重量损失⁽⁴⁾

样 品	温度 (°F)	时间(小时)	pH值	重量损失(%)
烧 结 矾 土 20/40目	560—600	72	7	0.7
	560—600	72	9	1.3
	560—600	72	11	3.5
Ottawa砂 16/20目	540—580	192	7	31.9
	500—540	72	0	38.5
	500—540	72	11	46.1

Becq⁽⁶⁾报道的结果与Cooke和Gidley的结果存在一些差异, 其数据见图 1。图1表明, 将烧结铝矾土置于盐水中四星期 (闭合应力为 50 兆帕 [7,200 磅/英寸²], 温度为 100°C [212°F]), 其渗透率下降了 30%。尽管Cooke 和 Gidley 是在更为恶劣的条件下进行的试验, 但他们报道说, 试验四周之后没有发现导流能力减少。

Montgomery和Steanson⁽¹³⁾提出 20/40 目砂和 12/20 目砂在 5,000 磅/英寸² 的闭合应力下长期性能的试验数据。一个月之后, 导流能力分别下降了 38% 和 45%。试验期间的第二个月和第三个月, 导流能力的下降大大减小。第一个月后的 8 个月时间, 20/40 目砂和 12/20 目砂的渗透率分别又下降了 14% 和 17%。

最近, 对 API 推荐的线性流动装置作了改进, 以使用于长期性能试验^(7,12)。当支撑剂置于浓盐水中时, 各种支撑剂试验样品的渗透率都很快下降。即使用 2% 的 KCl 溶液也会导致渗透率快速下降。例如, 根据 Mathern⁽⁷⁾ 的报道, 两个星期之后烧结铝矾土的渗透率下降了 40%。该数据是用改进后的 API 试验装置测得的, 但存在一些问题。使用该试验装置后检查发现, 试验槽里和槽边发生了剧烈的腐蚀。支撑剂上观察到明显的铁沉淀, 使导流孔道发生了局部堵塞。认为这是渗透率下降的主要原因, 因为支撑剂置于盐水之后, 支撑剂球的完

整性与没有进行长期试验的支撑剂球非常相似。

为了测定应力腐蚀对支撑剂的影响（认为在长期试验中，应力腐蚀是支撑剂性能减弱的主要因素），必须设计和制造一台先进的试验装置。设计时应避免以前试验中所出现的问题。精确预测支撑剂长期动态所需的所有参数（如持续高温、高压和化学环境）都要考虑到。有关本装置和试验流程的细节将在下一节讨论。

3. 目前的长期试验方案

目前的长期试验方案的目的是要确定支撑剂性能随时间而变差的情况与进行试验的物理和化学环境的关系。支撑剂的化学组成和微观结构也同时予以考虑。

为了解决以前试验中所遇到的设备腐蚀问题，有必要设计一套新型试验装置。设计考虑的主要问题是尽量减少试验流体与可能受腐蚀的表面接触。为此，流动环路用聚四氟乙烯材料制造，并使用少量用蒙乃尔合金制造的抗腐蚀的配件。该试验装置与改进了的API试验装置相比，只是支撑剂填充的几何形状发生了变化。支撑剂不是填充在两块钢板之间的缝内，而是填充在一根可以改变形状的聚四氟乙烯管内。管的直径为2.9厘米（1.125英寸），装在一个高压容器内（如图2所示）。在该结构中，极限应力来源于于砂粒之间的接触点，而不是象API试验装置来源于于砂粒与金属的接触点。

其次，设计要考虑的是支撑剂填充段两端压差的测量（流量为1~10毫升/分）。API试验装置中的压差通常为70帕（0.01磅/英寸²）。为了提高压差测量的可靠性，将支撑剂填充段的长度增长60英寸，使压差测量增到700帕（0.1磅/英寸²）。这样更容易测定压降，减少试验误差。采用长支撑剂填充段还可减少末端效应。

为了证实新型试验设备所测数据的完整性，确保流动回路中没有发生腐蚀（不是试验流体与支撑剂之间的反应），可用等离子光谱仪定期分析系统中各处液样的化学性质。这些分析的精度并不一致，但这些分析表明，流经试验装置的流体实际上只与支撑剂反应。透过陶粒的流出物的主要成分是硅和铝，流出物中的硅来自填充砂。

对试验程序的补充验证，包括确定围压向填充砂传递的过程。由于新试验装置是用一个圆筒形支撑剂填充段，而不是象API装置那种模拟裂缝，认为支撑剂的应力分布应有很大差异，足以使两种试验系统的数据不能进行比较。但这种情况并没发生。如图3所示，提高两个装置的闭合压力，两个装置中支撑剂渗透率的下降大体相同。在API装置中渗透率下降速率较快，可能是由于支撑剂与钢板接触处的应力较高。

用该试验装置做了两批试验，每批试验都试验三种中等强度的支撑剂和一种 Ottawa 砂。首先对装置进行为期四周的调试工作。试验条件是：围压 34.5 兆帕（5,000 磅/英寸²）；温度 93℃（200°F）；无离子水以约 5 毫升/分的速率连续通过支撑剂填充段（不进行再循环）。尽管试验数据不是很精确的（受试验装置和测量技术所限），但可明显看出，渗透率开始是下降的。经过一段时间后，渗透率就维持不变。

第二批的试验条件更为严格。人造支撑剂的围压为 69 兆帕（10,000 磅/英寸²），砂子的围压仍为 34.5 兆帕（5,000 磅/英寸²）。温度为 93℃（200°F）时，2% 的 KCl 溶液以 5 毫升/分的速率流过支撑剂。试验结果见图 4。图上横坐标为时间，纵坐标为测定的渗透率与原始渗透率的比值。

达到闭合应力之后，在试验的头两周内，渗透率下降了 15~20%。在以后的 7 周内，中

等强度支撑剂 ICA 和 ICB 的渗透率下降很小 (小于%)，而 LA7 支撑剂却下降了 20%，Ottawa 砂在 34.5 兆帕 (5,000 磅/英寸²) 的闭合压力下下降了 15%。

4. 抗酸试验

因为砾石充填和水力压裂的油井有时用 HCl 或 (和) HF 进行酸处理，以及有必要评价酸对支撑剂和砾石的影响，所以 API 确定了酸溶解试验。这种试验主要是为了控制质量而设计的。试验作业包括在 66°C 的温度下，将 5 克支撑剂浸泡在 100 毫升静止的 HCl/HF 溶液中 30 分钟，然后测定支撑剂的重量损失。

一般认为^[11]，在现场施工中，酸与支撑剂的接触时间通常都超过 1 小时。在这种条件下，酸液是以某种速率流动的，而不像 API 试验中酸是静止的。甚至在酸液注完后关泵时，井下的条件也很可能使支撑剂与酸产生某种程度的动态反应。

在我们的研究中，对各种陶粒曾进行了类似于 Cheung^[14]所作的非标准的酸化试验。把支撑剂置于 65°C 的 HCl，HF 和 HCl + HF 溶液中，搅拌一个半小时。这种试验的结果、Cheung 的试验数据和标准的 API 试验数据都列于表 4。这些数据表明，在 12% HCl + 3% HF 酸液中的溶解速度由于搅拌而加快。12% HCl + 3% HF 混合酸对支撑剂的腐蚀比单独用 HCl 或 HF 快得多。

表 4 20/40 目支撑剂在酸中的溶解度

样品	溶解百分数	12HCl/ 3HF ^①	12HCl/ 3HF ^②	12HCl/ 3HF ^③	12HCl ^①	3HF ^①	15HCl ^②
中强度 ICA		36	58	3.0	0.6	9	1.0
中强度 ICB		36	97	2.5	0.2	10	0.9
中强度 LA7		34	—	2.3	0.4	8	—
高强度 SBA		14	19	2.0	0.5	4	1.8
Ottawa 砂		3.5	24	0.8	0.4	1.5	1.0

① 1.5 小时 (150°F) 强烈搅拌；

② 24 小时 (150°F) 轻微搅拌；

③ 标准 API 试验——30 分钟，150°F，不搅拌。

这些试验的主要目的在于把支撑剂的长期性能与在酸中的溶解性结合起来。曾期望该试验有助于确定支撑剂的化学组分、晶相结构、制造过程和酸的溶解能力对支撑剂性能的影响机理。比较所得的数据，并没有证明这一推测。尽管发现长期性能有差异，但在长期试验装置中试验过的三种陶粒在短期的酸溶解性上没有多大的差别。

四、讨 论

1. 支撑剂的长期性能

应用 API 推荐的试验方法所获得的数据可以用来比较支撑剂的相对性能。然而，为了说明地层条件下支撑剂的性能，需要更为细致的试验。某些现场研究^[2,17]表明，在实验室测得的导流能力与用现场资料计算出来的结果之间相差 80~90%。从理论上来说，这种偏差是因为在

现场出现了室内试验中没有出现的现象, 诸如压裂液凝胶残渣、地层中的微粒、裂缝面嵌合和与时间有关的降解作用。本文研究了压裂液的降解及其影响支撑剂性能的条件。

虽然以前的长期渗透率(或导流能力)试验结果既不全面, 又不一致, 但是可以从这些数据中看出其趋势。文献中的长期试验数据表明, 在试验开始的一个月内, 渗透率(或导流能力)下降速率较快, 而在以后的时间里, 渗透率很少甚至没有下降。但还不能弄清楚是什么原因造成渗透率—时间曲线中出现两个截然不同的阶段。但可以相信, 初期下降主要是由于支撑剂的固结和重新排列等现象所致。而支撑剂充填层的固结可能是由于开始受到接近临界破碎极限应力的作用时颗粒破碎造成的。在支撑剂层固结和达到平衡之前, 在颗粒微观结构内次生临界裂痕增长。因此, 第二阶段渗透率的下降非常缓慢。虽然在渗透率快速下降的初期阶段次生临界裂痕的增长会因应力腐蚀而加速, 但是, 可以确信, 在渗透率逐渐下降的后期, 明显的影响因素是应力腐蚀。

同以前的试验一样, 用新型试验装置取得的数据也存在渗透率下降的两个阶段。人造陶粒的下降幅度表明(前两周下降了20%, 后七周^①下降不到6%), 在试验条件下, 对于已经固结的支撑剂来讲, 应力腐蚀和压力溶蚀并不是影响其性能的主要因素。尽管在试验数据中应力腐蚀和压力溶蚀的影响并不明显, 但这些现象已经发现是存在的。对流出物样品进行的化学分析证实了这一点, 曾在其中发现了每种支撑剂的主要元素。在更为恶劣的环境中, 可以预料, 腐蚀/溶蚀速度将加快, 从而引起试验后期渗透率的下降。今后使用新试验设备进行研究的目的是, 要确定各种支撑剂能够达到预期性能的极限范围和条件。

标准支撑剂性能试验数据与现场计算结果之间的差别, 不是由于长期的应力腐蚀和压力溶蚀所引起的。所做的试验表明, 在闭合应力为69兆帕(10,000磅/英寸²)、温度为93℃、连续注入2% KCl溶液的条件下, 工业生产的陶粒不会发生严重的破碎。这些差别很可能是受凝胶残渣的污染(使渗透率下降20~60%^[16])和支撑剂填充层短期固结(使渗透率下降15~20%)所造成的。

2. 支撑剂性能与微观结构和化学性质的关系

支撑剂的性能、原料的化学性质和支撑剂的加工过程之间的关系受许多参数的影响。一般说来, 增加铝/硅比例, 或者将原料磨得更细一些, 可以增强支撑剂的性能。由于生产加工过程对支撑剂的微观结构的影响, 很难确定原料的化学性质与支撑剂性能之间的关系。

确定支撑剂性能的方法是很重要的。例如, 在陶粒中只有中强度试验品支撑剂LA7的渗透率是随时间连续下降的。虽然API试验认为这种支撑剂的性能很好, 但这种情况还是发生了, 并且考虑到需要改进原材料的化学组成。认为, 在长期试验中陶粒的性能差些是由于烧结不完全造成的。将这种陶粒的比重(3.15)与原材料化学组成一定条件下达到的最佳比重(3.25)相比, 就可以确定这一点。由于孔隙度小造成的密度差异, 使得LA7支撑剂更容易受应力腐蚀和压力溶蚀的影响。

支撑剂的化学性质和生产加工过程影响支撑剂性能的另一例子, 是陶粒支撑剂的相对酸溶解性。从本文进行的试验和 Cheung^[14]的试验结果看来, 低含铝、高含硅的中强度支撑剂, 在66℃的12% HCl + 3% HF 溶液中搅拌, 可达到高的溶解性。虽然高含铝、低含硅的支撑

① 原文为9周, 与前面讲的7周不符, 译者改为7周, 以下同。——编者

剂在这种情况下也出现高溶解性，但低含铝的材料与酸的反应时间长，在几小时之后，仍出现较高的溶解性。含硅量高的支撑剂在24小时之后几乎完全溶解（溶解97%）。这样高的溶解性，认为是由于高含硅材料在酸液中具有很低的化学抗酸能力造成的。低含铝、高含硅的细粒原料经过加工后，每个球粒具有很高的强度，但却比高含铝、低含硅的支撑剂更易破碎。在不断增加闭合应力的情况下，API破碎试验（有大量微小颗粒产生）和API导流试验（递减速率很大）证实了这种支撑剂的脆性。其次，如果不考虑加工过程，高含铝材料比高含硅材料本身就具有较高的抗压强度。

从酸化试验中对长期性能和酸活度之间的可靠对比关系收集的资料很不充分。初步的光学和化学分析表明，一定的晶相优先在HCl和HF溶液中溶解。这种优先腐蚀的细节是目前实验室研究的课题。

五、结 论

（1）在地层条件下试验了各种陶粒。结果表明，试验开始两个星期内渗透率下降比较多，在后来的7个星期的试验中，只有其中一种支撑剂（LA7）的渗透率下降有些明显。当Ottawa砂所承受的闭合应力相当于陶粒支撑剂所承受的闭合应力的一半时，就出现了初始快速下降和与时间有关的缓慢下降两种情况。

（2）按现场生产资料计算的导流能力数据与API试验得出的数据进行比较时，如果油井条件至少与试验条件（压力69兆帕，2%KCl溶液）一样严峻，对API数据打上20%的折扣是合理的。渗透率降低这么多是由于短期因素（如在试验的开始两个星期里所证明的支撑剂填充层固结）的影响。在试验条件下，工业性应用陶粒的性能不会随时间发生过大的下降，这就是在室内试验与现场试验之间出现很大差别的原因。

（3）到目前为止，在所收集到的渗透率数据之中，与时间有关的应力腐蚀和压力溶蚀的影响并不十分明显。但是，应力腐蚀和压力溶蚀的现象确实存在，这是因为化学分析证明，在支撑剂试验容器流出物中存在着与支撑剂相同的主要元素（对陶粒主要为铝和硅，Ottawa砂中主要是硅）。

（4）试图将长期试验性能与短期酸溶解性试验结合起来，但没有取得成功。也不可能通过分析酸化反应速度来比较不同的支撑剂的长期性能。显然，Ottawa砂与某些陶粒相比，在酸液中具有较小的溶解性；但陶粒在长期试验中确似乎比Ottawa砂要好得多。为了提高这些初期观察结果的精确性，还需进一步做工作。

参 考 文 献

1. Kohlhaas, C. A.: "Field Study, an Intermediate Depth Oil Field Shows Significant Benefit from Bauxite Proppants", SPE 10375, Rocky Mountain Regional Meeting, Billings, MT, May 1982
2. Seacombe, J. C. and Anderson, G. E.: "Selection of a Fracture Proppant in a Tight Gas Field, Bauxite versus Sand, Wamsutter Area, Wyoming", SPE 10827, Unconventional Gas Recovery Symposium, Pittsburgh, PA, May 1982
3. Hickey, J. W.; Brown, W. E. and Crittenden, S. J.: "The Comparative Effectiveness of Propping Agents in the Red Fork Formation of the Anadarko Basin", SPE 10152, 56th Annual Technical Conference, San Antonio, TX, October 1981
4. Underdown, D. R. and Kamalendu Das: "Stability of Gravel Packing Materials for Thermal Wells", SPE 11793, Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Denver, CO, June 1983
5. Cooke, C. E. and Gidley, J. L.: "High Strength Proppant Extends Deep well Fracturing Capabilities", 10th World Petroleum Congress, Bucharest, Romania, September 1979
6. Becq, D. F.: "High Strength Proppants Behavior Under Extreme Conditions", SPE 12487, Formation Damage Control Symposium, Bakersfield, CA, February 1984
7. Matherne, P.: "Second Quarter 1984 Quality Assessment Report", Carborundum Proppants Internal Publication, P.O. Box 660126, Dallas, TX, July 1984
8. Lunghofer, P.: "Process for the Production of Sintered Bauxite Spheres", United States Patent No. 4,440,886, April 3, 1984
9. Fitzgibbon, J. J.: "Sintered Spherical Pellets Containing Clay as a Major Component Useful for Gas and Oil Well Proppants", United States Patent 4,427,068, January 24, 1984
10. "Recommended Practices for Evaluating High Strength Proppants", Third Draft, API, June 1985
11. Cutler, R. A.; Ennis, D. O.; Jones, A. A.; Carroll, H. B.: "Comparison of the Fracture Conductivity of Commercially Available and Experimental Proppants at Intermediate and High Closure Stresses", SPE 11634, Symposium on Low Permeability, Denver, CO, March 1983
12. Albertson, M.: "Stimulation Geringpermeabler Tiefer Gaslagerstratten (Phase II)", Deutsche Gesellschaft für Mineralogische Wissenschaft und Kohlechemie e.v., Hamburg, Forschungsbericht 167-3, September 1983
13. Montgomery, C. T. and Steanson, R. E.: "Proppant Selection - The Key to Successful Fracture Stimulation", SPE 12616, Deep Drilling and Production Symposium, Amarillo, TX, April 1984
14. Cheung, S. K.: "Effect of Acids on Gravels and Proppants", SPE 13842, Regional Meeting, Bakersfield, CA, March 1985
15. Britt, L. K.: "Optimized Oilwell Fracturing of Moderate Permeability Reservoirs", SPE 14371, 60th Annual Technical Conference, Las Vegas, NV, September 1985
16. Kim, C. M. and Losacano, J. A.: "Fracture Conductivity Damage Due to Crosslinked Gel Residue and Closure Stress on Propped 20/40 Mesh Sand", SPE 14436, 60th Annual Technical Conference, Las Vegas, NV, September 1985

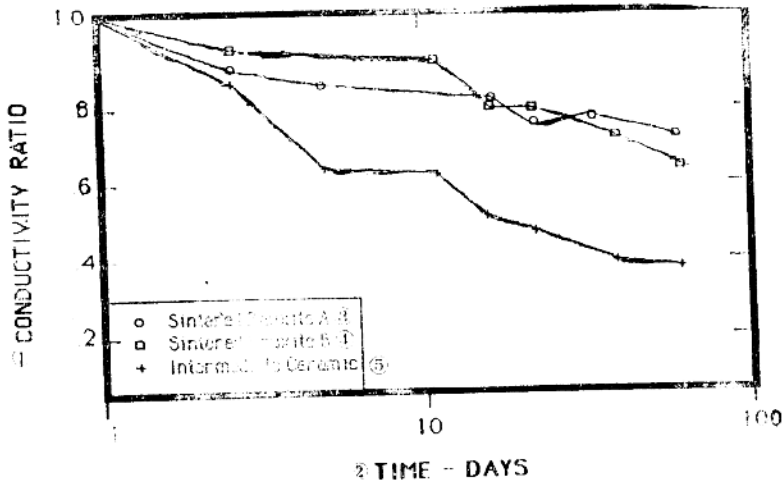


图 1 取自 Becq⁽⁶⁾ 的长期试验结果 (闭合应力为 50 兆帕, 温度为 100℃)
 ① 导流能力比值; ② 时间, 天; ③ 烧结铝矾土 A; ④ 烧结铝矾土 B; ⑤ 中强度陶瓷