

文章编号:1000-4092(2019)03-388-06

一种低浓度压裂液有机硼交联剂的合成与性能评价*

邵宁,闫永生,于培志

(中国地质大学(北京)工程技术学院,北京 100083)

摘要:针对目前国内压裂液稠化剂使用浓度较高的问题,以十水四硼酸钠为主原料,在NaOH的催化剂作用下,与乙二醇、三乙醇胺和多羟基醇进行络合反应,合成了适用于低浓度压裂液体系下的有机硼交联剂JS2-6,通过红外光谱对交联剂JS2-6以及HPG/JS2-6交联形成的冻胶分别进行了结构表征,研究了该交联剂与较低浓度的羟丙基胍胶所形成压裂液的延缓交联性能、耐温抗剪切性能、滤失性能、破乳性能和摩阻性能。通过实验得到的低浓度压裂液体系配方为:(0.3%~0.35%)HPG+0.2%杀菌剂FHS-18+0.2%助排剂F220+0.3%黏土稳定剂DS-208+0.1%交联促进剂+(0.02%~0.04%)pH调节剂,交联比为100:(0.2~0.3),体系适用温度为60~150℃。通过调节体系的pH值,有效延长交联时间可达90 s。在温度140℃、剪切速率 170 s^{-1} 下剪切90 min,压裂液的黏度保持在 $150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 左右,具有优异的耐温耐剪切性能。该体系在120℃时滤失系数最低为 $7.12\times 10^{-4}\text{ m/min}^{1/2}$,滤失量28 mL,能有效减少地层伤害。在120℃破胶后的破胶液与煤油间的界面张力 $<1\text{ mN/m}$,破胶液黏度较低,对地层伤害率低,且具有低摩阻的特点,可达到易排液的使用要求。图9表3参17

关键词:低浓度压裂液;有机硼交联剂;耐温耐剪切性;破胶性能;界面张力;低摩阻

中图分类号:TE357.1⁺2 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.002

0 前言

交联剂是水基压裂液中最重要添加剂之一,它与稠化剂胍胶交联形成黏度较高的冻胶,使压裂液具有良好的造缝和携砂性能^[1]。目前国内压裂液体系胍胶的使用浓度普遍在0.45%及以上,胍胶使用浓度偏高,冻胶破胶后会产生大量的不溶性残渣,对储层产生较高的伤害^[2-4],同时增加了油气开采成本。国内外对适用于低胍胶浓度下的交联剂开展了较多的研究^[5-8],尤其是有机锆、有机钛交联剂,但由于有机锆、有机钛交联剂的压裂液体系存在破胶不彻底,对裂缝导流能力损害较大,容易对油气储层造成二次伤害等问题,使其受到较大的限制^[9-10]。为了提高压裂体系的耐温性能,王栋等^[11]制备了适用于160℃以上的高温延缓型有机硼锆交联

剂OZB-03;沈丽等^[12]研究了适用于180℃的有机硼锆交联剂,但有机硼锆交联剂与胍胶的配伍性还有待进一步研究^[13-14]。有机硼交联剂与其他交联剂相比,具有易破胶、低伤害、可延迟交联时间等优点,但目前有机硼交联剂普遍存在使用胍胶浓度偏高等问题。为降低压裂成本,保证在低胍胶浓度下的交联性能,研究出一种适用于低浓度胍胶、耐高温剪切及具有较低表/界面张力的压裂液用有机硼交联剂具有重要意义。本文以氢氧化钠为催化剂,乙二醇、多羟基醇为主配位体、三乙醇胺为次配位体,通过络合反应合成了具有多元硼、高相对分子质量的新型结构有机硼交联剂,研究了该交联剂与较低浓度的羟丙基胍胶所形成压裂液的延缓交联性能、耐温抗剪切性能、滤失性能、破乳性能和摩阻性能。

* 收稿日期:2019-03-20;修回日期:2019-06-25。

作者简介:邵宁(1989-),女,中国地质大学(北京)化学工程专业硕士研究生(2017-),主要从事油田化学品方面的研究工作,通讯地址:100083 北京市海淀区学院路29号中国地质大学(北京)工程技术学院,E-mail:1283289685@qq.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

十水四硼酸钠、氢氧化钠、乙二醇、多羟基醇、三乙醇胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;羟丙基胍胶粉 HPG,工业一级品,山东东营化学剂联营公司;杀菌剂 FHS-18、黏土稳定剂 DS-208、交联促进剂 TEA,工业级,河南龙翔石油助剂有限公司;超低界面张力助排剂 F220,自制;实验用水为自来水。

WT-VSA-2000B 型 Waring 混调器,北京探矿工程研究所;Fann50SL 高温高压流变仪,美国 Fann 仪器公司;GBB-71 型高温高压滤失仪,青岛海通达专用仪器厂;品氏毛细管黏度计,北京玻璃仪器厂;JK99C 型全自动张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;Bruker V70 型傅立叶红外光谱仪,布鲁克光谱仪器公司;降阻率测试仪,江苏华安科研仪器有限公司。

1.2 有机硼交联剂 JS2-6 的合成

向 250 毫升的四口烧瓶中加入适量水,搅拌状态下加入适量催化剂氢氧化钠,将水浴温度升至 60℃;在搅拌状态下加入适量的十水四硼酸钠,将水浴温度升至 75℃,水解反应 30 min,使硼砂完全溶解;加入适量的主配位体乙二醇,在 75℃ 下反应 10 min 后再依次加入适量多羟基醇、三乙醇胺配位体,在 75℃ 下恒温反应 230 min,得到淡黄色均一透明液体即有机硼交联剂 JS2-6。

1.3 HPG/JS2-6 压裂液体系性能评价

(1) 胍胶基液的制备

在 Waring 混调器中加入 500 mL 的自来水,在 1000 r/min 的转速下加入 0.2% 的杀菌剂 FHS-18,调节混调器转速为 6000 ± 200 r/min,然后缓慢加入(防止形成鱼眼)一定量的羟丙基胍胶粉,搅拌 5 min 后倒入烧杯中并密封,在 30℃ 恒温水浴中静置 4 h,使其充分溶胀。

(2) 交联冻胶的制备

取上述溶胀好的基液 100 g,加入一定量的 pH 调节剂(NaOH 和 NaCO_3 的混合溶液),搅拌均匀,然后加入一定量的交联剂 JS2-6,用玻璃棒匀速搅拌至形成可挑挂的冻胶。

(3) 性能测试

水基压裂液的配制、交联时间、热剪切稳定性、

静态滤失、破胶性能、水化液的表/界面张力、摩阻性能评价参考石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》、SY/T 6376—2008《压裂液通用技术条件》、SY/T 5370—1999《表面及界面张力测定方法》和 SY/T 6380—2008《压裂用破胶剂性能试验方法》。

2 结果与讨论

2.1 交联剂 JS2-6 的性能表征

根据有机硼交联剂的合成机理,在碱性条件下,硼酸盐水解后产生的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 在一定条件下与多羟基化合物发生络合反应,通过络合反应改变了硼酸盐交联剂的类型,使之由无机物转化为有机物^[15]。所合成的交联剂 JS2-6 红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知,在 3242.5 cm^{-1} 附近有较宽的吸收宽峰,为 O—H 键的伸缩振动吸收峰;在 2855.49 cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰;在 1350.2 cm^{-1} 处为 B—O 键的伸缩振动峰;在 1285.2 cm^{-1} 处为 —O—CH 的伸缩振动峰; 1225.2 cm^{-1} 和 1072.3 cm^{-1} 处为叔胺 N—C 的伸缩振动特征吸收峰。红外光谱分析结果表明硼酸盐与有机配位体发生了充分的络合反应,生成 —B—O—CH— 键,得到了有机硼交联剂。

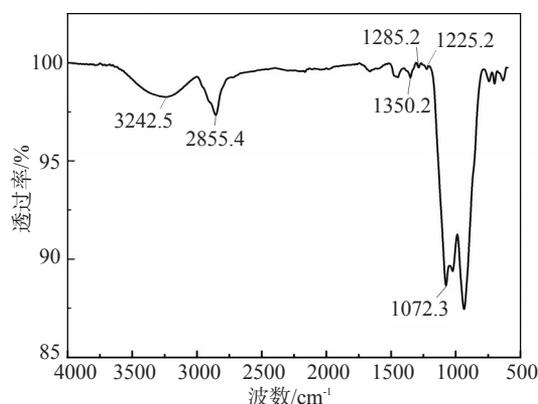


图1 有机硼交联剂 JS2-6 的红外光谱图

2.2 HPG/JS2-6 冻胶的性能

向质量分数 0.3% 的 HPG 溶液中加入 0.02% 的 pH 调节剂使其 pH 为 10,按照交联比 100:0.3 的比例加入一定量的有机硼交联剂 JS2-6,持续搅拌直至形成可挑挂的冻胶。所形成冻胶的黏弹性较好,在烧杯倾斜时能够吐舌,不黏烧杯壁。

将所得冻胶用丙酮充分洗涤,放入 65℃ 恒温干

燥箱中充分干燥,将干燥后的冻胶粉碎制样,进行红外光谱测定,分析交联剂 JS2-6 和 HPG 交联的冻胶结构,并与交联剂 JS2-6 红外光谱图进行对比,具体如图 2 所示。由图 2 可知,在 HPG/JS2-6 冻胶的红外光谱图中,在 2923.2 cm^{-1} 和 2854.6 cm^{-1} 处为冻胶表面的烷基配体 $-\text{CH}_2-$ 产生的伸缩振动峰,在 1577.2 cm^{-1} 处为冻胶中 $-\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰;而冻胶的红外光谱图在 $1285.2\sim 1225.2\text{ cm}^{-1}$ 之间的 $\text{N}-\text{C}$ 键的吸收特征峰消失,如图 2 中圆圈区域所示,说明在交联过程中交联剂 JS2-6 在水解过程中脱出配位体,水解出的硼离子与 HPG 交联^[16]。红外光谱测试结果表明大量的胍胶分子与有机硼交联剂 JS2-6 交联反应形成了高黏度的冻胶。

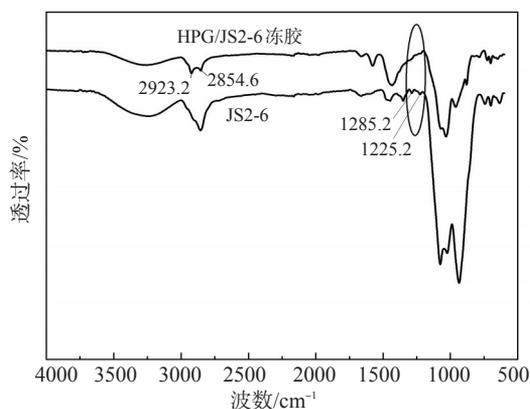


图2 HPG/JS2-6冻胶与交联剂JS2-6红外光谱对比图

2.3 压裂液体系的延缓交联性能

在压裂施工过程中,成胶过快或过慢均会导致压裂失败。压裂液的延缓交联性能主要受交联剂结构的影响,当交联剂中的硼离子具有较强的络合作用时,压裂液延缓交联性能较好。在胍胶体系中,基液的 pH 值对其延缓交联时间的影响较大。

羟丙基有机硼压裂液体系在酸性条件下不交联,只有在 $\text{pH} \geq 8$ 时才可以交联。不同 pH 值下 HPG/JS2-6 压裂液 (0.3% HPG+0.2% FHS-18 杀菌剂+0.2%助排剂 F220+0.3%黏土稳定剂 DS-208+0.1%交联促进剂+0.02%~0.04% pH 调节剂,交联剂为 JS2-6,交联比为 100:0.2) 的交联时间见图 3。由图 3 可以看出,交联时间随 pH 值的增大先增长后缩短,pH=10 时的交联时间最长。pH 升高到一定值时,交联时间延长,这是由于较高的 pH 值有利于形成更多的交联活性基团,交联剂释放硼酸根离子的

速度减慢,溶液中硼酸根离子数量相对减少的缘故。当胍胶基液的 pH 值为 10 时,可以达到较好的延长交联时间的效果。在实际生产操作中,可根据施工要求调整原胶液体体系的 pH 值,以满足施工胶液的泵入时间,达到压裂施工工艺技术的要求。

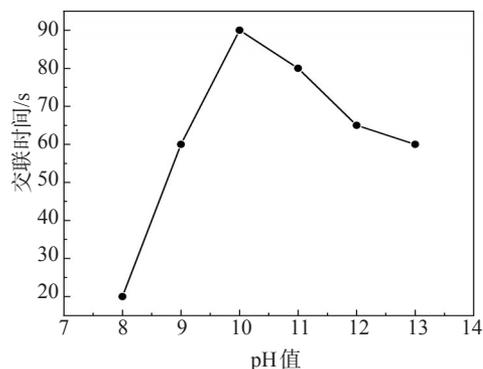


图3 pH值对压裂液交联时间的影响

2.4 HPG/JS2-6 压裂液体系的耐温、抗剪切性能

压裂液被压入地层时,地层温度对压裂液的表现黏度有较大影响,且微裂隙对压裂液有剪切作用,导致压裂液的表现黏度下降,进而导致压裂液的携砂性能下降且易滤失。良好的耐温抗剪切性能有利于施工过程中支撑剂的携带和在裂缝中的分布。图 4 是 HPG/JS2-6 压裂液体系和 JS2-6 交联剂在不同温度 ($80\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)、剪切速率 170 s^{-1} 下的表现黏度变化曲线,剪切时间为 90 min。其中, $80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的压裂液配方组成为:0.3%羟丙基胍胶 HPG+0.2% FHS-18+0.2% F220+0.3% DS-208+0.1% 交联促进剂 TEA+0.02% pH 调节剂,交联比 100:0.2; $120\sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的压裂液配方组成为:0.35%羟丙基胍胶 HPG+0.2%FHS-18+0.2% F220+0.3% DS-208+0.1% 交联促进剂 TEA+0.04% pH 调节剂,交联比 100:0.3。由图 4 可知,在不同实验温度下,压裂液黏度随着剪切时间的延长变化幅度较小。恒速剪切 90 min 后,冻胶表现黏度均保持在 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上,表明该压裂液体系的耐温耐剪切能力良好。

2.5 HPG/JS2-6 压裂液的静态滤失性能

压裂液的滤失性能是反应地层条件下控制液体渗流的能力,压裂液滤失系数越小,对地层造成的伤害越小。采用静态法,用 GGS71 型高温高压失水仪测定在不同温度 ($60, 80$ 和 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下压裂液冻

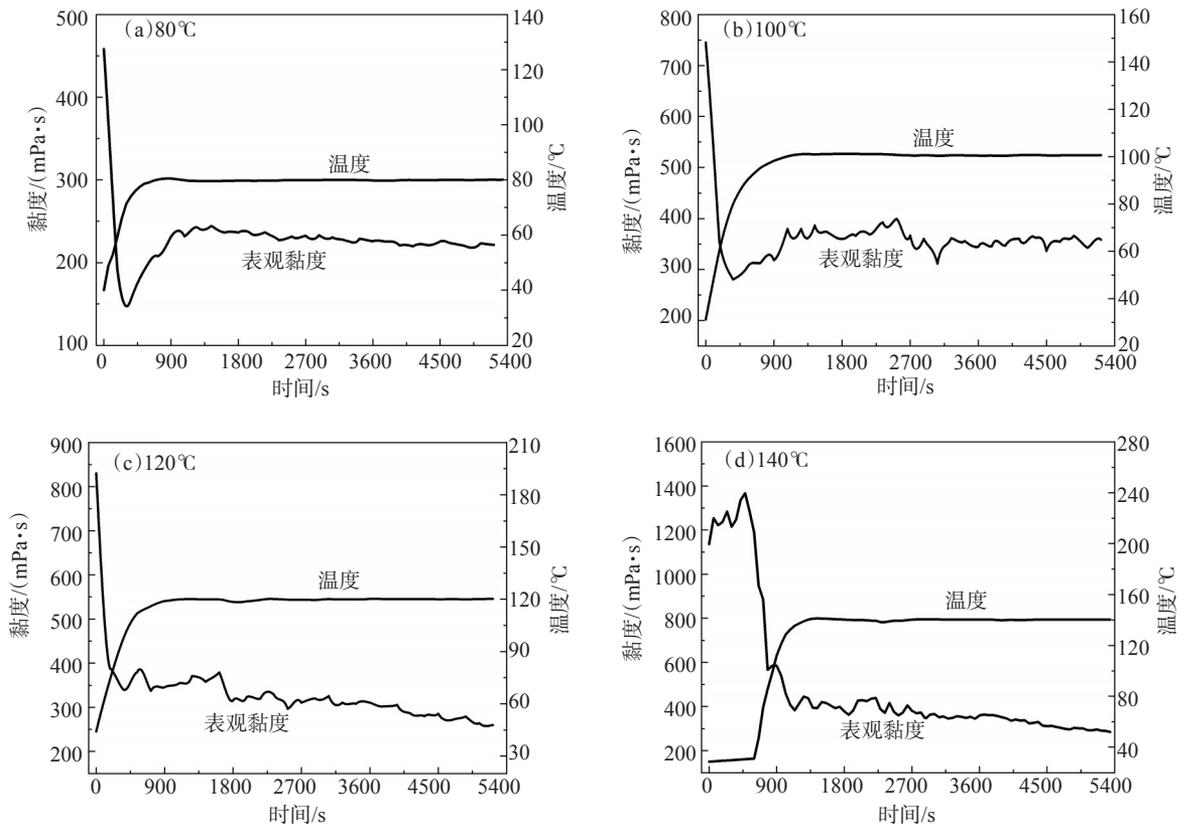


图 4 HPG/JS2-6体系的耐温抗剪切性能曲线

胶通过滤纸的滤失量, 实验结果见图 5, 静态滤失系数结果见表 1, 实验压差 3.5 MPa。从实验结果可看出, HPG/JS2-6 压裂液在实验温度下的控制滤失性能较好。在 120°C 下压裂液的滤失量较大, 为降低压裂液的滤失, 在压裂液中加入 0.3% 降滤失剂 HL-05 后, 总滤失量和滤失系数大幅度降低。因此可见, 该压裂液具有较低的滤失系数, 对地层的伤害较小。

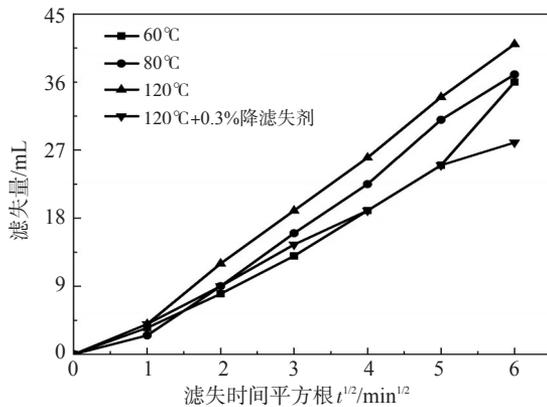


图 5 压裂液在不同温度下的静态滤失曲线

表 1 压裂液静态滤失系数

实验温度/ °C	滤失速度/ ($10^{-4} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$)	初滤失量/ ($10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)	滤失系数/ ($10^{-4} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1/2}$)
60	1.38	0	8.29
100	1.60	0	9.58
120	1.77	0	10.60
120 (加 0.3% 降滤失剂)	1.19	1.55	7.12

2.6 HPG/JS2-6 压裂液的破胶性能

2.6.1 破胶液黏度

分别在 40、80、120°C 下应用常规氧化剂过硫酸铵为破胶剂对 HPG/JS2-6 压裂液进行破胶实验, 压裂液配方与上述抗温、抗剪切性能实验的相同。用管径为 1.0 mm 的品式黏度计在室温下测定水化液的结果见表 2。实验结果表明, 在 40°C 下, 压裂液 4 h 已完全达到破胶化水的程度, 随着时间延长和温度的升高, 压裂液破胶化水更加彻底, 破胶液的黏度不断降低。温度越高所需的破胶剂的量越小, 破胶液的黏度可低至 1.82~2.29 mPa·s。说明该压裂

体系中聚糖主链和冻胶结构降解效果明显,应用氧化剂破胶技术不仅可保证压裂液彻底破胶化水,而且能使压裂液在施工过程中具有良好的携砂黏度。破胶液的黏度越低,越有利于破胶液的返排。

表2 压裂液破胶水化液黏度

破胶温度/℃	破胶剂 APS 加量/%	破胶时间/h	破胶液黏度/(mPa·s)
40	0.02	4	7.8846
	0.04	4	2.2927
	0.06	4	2.0939
80	0.01	4	4.6123
	0.02	4	1.8258
	0.05	4	5.4688
120	0.08	4	2.2894
	0.10	4	1.7790
	0	24	1.1650
140	0.05	24	1.3630

2.6.2 压裂液体系破胶液的表/界面张力

压裂液破胶液的表/界面张力体现了破胶液的助排性能。本文在低浓度压裂液体系中加入一种自制的高效性助排剂F220。

根据以上破胶实验数据,每个温度点选取一个合适的破胶剂加量的破胶液,在室温(25℃)条件下应用JK99C全自动张力仪测试破胶液的表面张力及其与煤油间的界面张力,测试结果见表3。结果表明,该压裂液破胶液的表面张力均小于30 mN/m,明显低于清水的表面张力(72.944 mN/m)。该压裂液破胶液与煤油间的界面张力均小于2 mN/m,明显低于清水与煤油间的界面张力(42.508 mN/m)。尤其是在破胶温度120℃下,破胶液与煤油间的界面张力只有0.831 mN/m,具有较低的表界面张力,破胶液容易返排,可减小对地层的伤害。在现场压裂

表3 不同破胶温度下水化液表/界面张力

实验温度/℃	破胶剂加量/%	表面张力/(mN·m ⁻¹)	界面张力/(mN·m ⁻¹)
40	0.04	25.260	1.221
80	0.02	27.725	1.861
120	0.08	26.588	0.831

施工改造中,破胶液较低的表界面张力将有效地降低外来流体对地层的水锁伤害,提高压裂施工工艺效果。在 HPG/JS2-6 压裂液体系中加入 0.20%~1.0% 的高活性助排剂 F220 并混合均匀后静置 72 h,无沉淀、乳化、分层、絮凝等现象,说明该助排剂与上述常规压裂液具有良好的配伍性。

2.7 HPG/JS2-6 压裂液的摩阻性能

管柱摩阻是衡量液体泵注难易程度的最重要因素^[17]。采用测试管径为 8 mm 的降阻率测试仪,分别测试清水及 HPG/JS2-6 压裂液在不同排量下测试段两端的压差,根据压差计算出不同流量下压裂液相对于清水的降阻率,结果如图 6 所示。由图 6 可知,HPG/JS2-6 压裂液在排量 3.5 m³/min 时,降阻率为 50.1%;排量为 4.4 m³/min 时,降阻率达到 54.5%。随着排量的增加,压裂液相对于清水的降阻率增大,可降低施工泵压,达到大排量时低摩阻的施工现场要求。

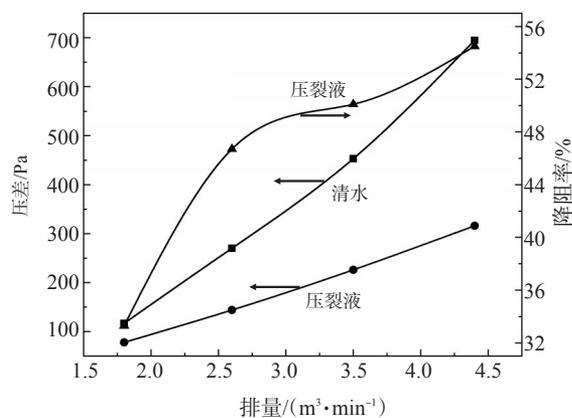


图6 不同排量下压裂液的降阻率

3 结论

室内合成的新型高分子量的有机硼交联剂 JS2-6 可有效降低压裂液体系增稠剂 HPG 的使用浓度,不仅降低了压裂成本,更有效降低残渣含量,减少对储层的伤害。该压裂液体系适用于中高温 40~140℃ 的储层。

低浓度 HPG 压裂液体系具有较好的耐高温抗剪切性能,具有较低的滤失系数;破胶温度低、破胶彻底,其破胶液具有较高的表界面活性,对地层伤害率较低;同时具有低摩阻的特点,能满足现场施工时大排量低摩阻的要求。

参考文献:

- [1] 陈静, 马政生, 田义, 等. 延长油田压裂液用有机硼交联剂的研究[J]. 油田化学, 2012, 29(3): 267-270.
- [2] 庄照锋, 赵贤, 李荆, 等. HPG压裂液水不溶物和残渣来源分析[J]. 油田化学, 2009, 26(2): 139-141.
- [3] 林波, 刘通义, 谭浩波, 等. 新型缔合压裂液黏弹性控制滤失的特性研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2014, 36(3): 151-156.
- [4] WILLIAMS N, KELLY P, BERARD K, et al. Fracturing fluid with low-polymer loading using a new set of boron crosslinkers: laboratory and field studies[C]. SPE 151715, 2012.
- [5] 张颖, 陈大均, 刘彦锋, 等. 低浓度胍胶压裂液体系的室内研究[J]. 应用化工, 2013, 42(10): 1836-1838.
- [6] DAWSON J, CRAMER D. Reduced polymer based fracturing fluid: is less really more[C]. SPE 90851, 2004.
- [7] 李永明, 刘林, 李莎莎, 等. 含纤维的超低浓度稠化剂压裂液的研究[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(2): 50-53.
- [8] 胡忠前, 马喜平, 何川, 等. 国外低伤害压裂液体系研究新进展[J]. 海洋石油, 2007, 27(3): 93-97.
- [9] ZUZANIUK V, PRINS R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts[J]. J Catal, 2003, 219(1): 85-96.
- [10] 闫海龙, 李建山, 史俊, 等. 多羟基醇压裂液体系交联剂研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2009, 24(6): 52-54.
- [11] 王栋, 王俊英, 刘洪升, 等. 水基压裂液高温延缓型有机硼交联剂CZB-03的制备[J]. 油田化学, 2004, 21(2): 113-115.
- [12] 沈丽, 黄文章, 向林, 等. 超高耐温型胍胶交联剂的合成与性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(2): 80-84.
- [13] ROSE J, DEBRUIN T J M, CHAUVETEAU G, et al. Aqueous zirconium complexes for gelling polymers. A combined X-ray absorption spectroscopy and quantum mechanical study[J]. J Phys Chem B, 2003, 107(13): 2910-2920.
- [14] 杨亚宇, 徐小刚, 杨晓春, 等. 不同pH值小交联胍胶压裂液的性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(5): 427-430.
- [15] 王佳, 恰宝安, 杨文, 等. 压裂液用硼交联剂作用机理分析[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(8): 23-26.
- [16] 唐萍, 林鑫, 郑承纲, 等. 有机硼羟丙基胍胶压裂液的交联动力学研究[J]. 物理化学进展, 2017, 6(1): 37-43.
- [17] 邵立民, 靳宝军, 李爱山, 等. 非常规油气藏滑溜水压裂液的研究与应用[J]. 吐哈油气, 2012, 17(4): 383-387.

Synthesis and Performance Evaluation of Organoboron Crosslinking Agent for Low Concentration Fracturing Fluid

SHAO Ning, YAN Yongsheng, YU Peizhi

(School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P R of China)

Abstract: In order to solve the problem of high concentration of fracturing fluid thickener in China, organic boron crosslinker JS2-6 was synthesized by using sodium tetraborate decahydrate as main material and complexing with ethylene glycol, triethanolamine and polyhydroxy alcohol under the catalysis of NaOH. The synthesized crosslinking agent JS2-6 was used in low concentration fracturing fluid system. The structure of crosslinking agent JS2-6 and HPG/JS2-6 was characterized by infrared spectroscopy. The delayed crosslinking, temperature and shear resistance, filtration, demulsification and friction properties of the fracturing fluid formed by the crosslinking agent and low concentration hydroxypropyl guanidine gum were studied. The formula of low concentration fracturing fluid system obtained by experiment was as follows: 0.3%—0.35% HPG+0.2% fungicide FHS-18+0.2% assistant F220+0.3% clay stabilizer DS-208+0.1% cross-linking accelerator+0.02%—0.04% pH regulator, the cross-linking ratio was 100:(0.2—0.3), and the suitable temperature of the system was 60—150°C. The crosslinking time could be prolonged up to 90 s by adjusting the pH value of the system. After sheared for 90 minutes at the temperature of 140°C and shearing rate of 170 s⁻¹, the viscosity of the fracturing fluid remained about 150 mPa·s, which indicated that the fracturing system had excellent temperature and shear resistance. The system had the lowest filtration coefficient of 7.12×10⁻⁴ m/min^{1/2} and a filtration capacity of 28 mL at 120°C, indicating that the system could effectively reduce formation damage. The interfacial tension between gel breaking fluid after gel breaking and kerosene at 120°C was less than 1 mN/m, in addition, the gel breaking fluid had low viscosity, low formation damage rate and low frictional resistance, which could meet the requirements of easily draining.

Keywords: low concentration fracturing fluid; organoboron crosslinker; temperature and shear resistance; gel breaking performance; interfacial tension; low friction