

有机硼交联剂 DY2—1 的改性研究与应用 *

谭明文^{1,2} 景泉源^{1,2} 张朝举^{1,2} 甘其清¹ 冯玉生¹

(1.中国石化集团西南石油局油气测试中心 2.西南石油学院研究生院)

谭明文等.有机硼交联剂 DY2—1 的改性研究与应用.天然气工业,2005;25(1):106~107

摘 要 在川西致密碎屑岩气藏整体压裂开发中,有机硼交联压裂液体系获得了广泛应用,但原有的有机硼交联剂 DY2—1 性能不很稳定,易出现低温结晶或沉淀物,影响了压裂液交联效果。文章从有机硼交联剂改性的理论分析入手,详细分析了硼砂、硼酸的水解反应特性和络合性质,并以提高有机硼交联剂合成反应的彻底性和性能稳定性为目标,对合成工艺进行了优化改进,改变了传统的“在同一合成反应中不能既加酸又加碱作助剂”的思维定式,在合成的不同反应阶段分别加入酸、碱助剂,最后得到改进的有机硼交联剂 DY2—1。改性后的 DY2—1 凝固点为 -10℃,其低温稳定性得到显著改善。现场应用表明这种交联剂性能优良,值得进一步推广应用。

主题词 水力压裂 压裂液 交联剂 合成 应用

川西坳陷侏罗系气藏是国内外典型的低孔渗致密碎屑岩气藏,从 1995 年底压裂改造取得成功以来,水力压裂成为其投入工业化开采的关键技术,但气藏的低孔渗、高含水饱和度、高异常压力、非均质、致密、水敏性强等特性,对压裂液提出了很高的要求。因此,压裂液一直是其研究的重点和难点。硼酸盐交联压裂液具有低成本、低伤害、抗剪切的特点,国内外约有 75% 的水力压裂施工采用硼酸盐压裂液。有机硼交联剂为其有机改性产品,能增强压裂液性能主要技术指标的交联粘弹性、耐温性和破胶性。有机硼交联剂 DY2—1 是西南石油局油气测试中心根据前述压裂改造的需要,于 1997 年底研究生产的有针对性的压裂液添加剂产品,在川西致密碎屑岩蓬莱镇组气藏得到广泛使用,同时在延迟交联剂体系中加入少量的有机硼交联剂 DY2—1,使混合交联剂既能满足延迟交联,又可显著提高压裂液的耐温、抗剪切性能,曾一度在中深层井的压裂中广泛应用。但该交联剂性能一直不太稳定,有时会出现结晶或沉淀物,易堵塞混砂车交联剂泵管路,在冬季则出现的频率更大,在一定程度上影响了施工质量,因此,必须对其改性。

一、有机硼交联剂 DY2—1 改性理论分析

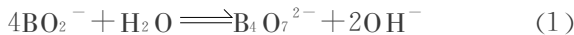
有机硼交联剂改性理论研究实际上是对硼原子、硼酸盐性质的研究。

1. 硼原子特性

硼原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 p^1$,最外层有 4 个轨道,但价电子数少于价键轨道数,有一个剩余轨道,易与孤对电子的配位体形成络合物。

2. 硼砂水解

硼砂即四硼酸钠,是一种多硼酸盐,在水中有一定的溶解度,且随温度的升高而增加,在水溶液中易水解,硼酸盐的水解反应如下:

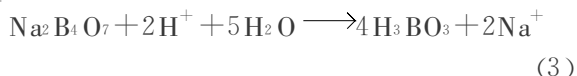


从上述水解平衡关系式可以看出,加碱时从硼酸可以制成硼酸盐。在强碱条件下($\text{pH}=11\sim12$),硼酸盐以 NaBO_2 形式存在。将以上制得的强碱溶液中加入酸调节为弱碱性($\text{pH}=8\sim9$),就可得到硼砂。若向水解反应中继续加酸又可从硼酸盐制取硼

* 本文系中国石化油田部勘探先导项目“川西地区新层系储层预测与储层改造技术研究”的部分研究成果。

作者简介:谭明文,1964 年生,高级工程师;1986 年毕业于西南石油学院采油工程专业,在读博士研究生,先后主持完成了 20 余项国家、中国石化集团公司、局级科研项目,已公开发表了 10 余篇学术论文,曾获中国石化科技进步一等奖,现任西南石油局油气测试中心副主任兼总工程师。地址:(618000)四川省德阳市淮河街 11 号。电话:(0838)2402235。E-mail:tanmw@vip.sina.com

酸($\text{pH}=5\sim 6$),即:

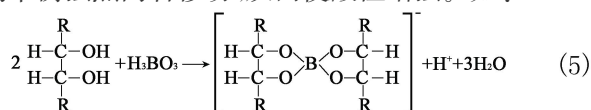


3. 硼酸的性质

硼酸是一元弱酸,它在水中所以呈酸性,不是因为硼酸本身电离出 H^+ ,而是由于硼酸中的硼原子是缺电子原子,具有空轨道,能接受水中电离出的具有孤对电子对的 OH^- ,以配位键形式加合生成 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,从而使溶液显酸性:



利用硼酸的这种缺电子性质,若加入多羟基化合物,由于能形成稳定的配合物,使 H_3BO_3 上述电离平衡强烈向右移动,从而使酸性增强。如:



当酸度提高后,硼酸就可用强碱直接滴定,中和生成的 H^+ ,从而得到稳定的有机络合物。

二、有机硼交联剂 DY2—1 合成

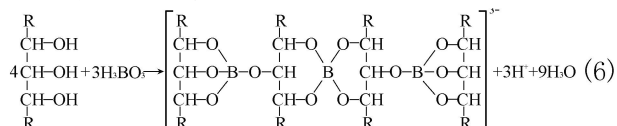
根据有机硼交联剂 DY2—1 改性的理论研究,发现:利用硼砂在酸性环境中先反应生成硼酸,将有助于提高产品的转化率。原 DY2—1 直接用硼砂水解后的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 加甘油合成有机硼交联剂,是在弱碱性环境进行络合反应,导致反应不彻底、产品性能不稳定。因此,我们确定:改变传统的合成思路(同一合成反应中不能即加酸又加碱作助剂),在一次合成过程中,分阶段先后加入酸、碱,将反应向有利于生成最终产品推进。其合成路线为如下。

1. 制备硼酸

根据方程式(3),按硼砂、某酸、水的质量配比,在一定温度下,先后向反应釜中加入水、酸和硼砂,保持溶液呈酸性,搅拌,使硼砂充分反应生成硼酸。

2. 改性有机硼交联剂 DY2—1 合成

在一定温度下,按方程式(6)的摩尔配比在硼酸溶液中加入某多羟基化合物,搅拌让其充分反应,然后缓慢加入碱,中和生成的 H^+ ,得到稳定的有机硼交联剂 DY2—1。



生成的有机硼交联剂 DY2—1 在空间中是以硼原子(B)为中心、氧原子(O)环据四周、B—O 键连接的四面体形网状结构,方程式(6)中的分子式实际上是其一个基本分子单元在平面上的结构关系式。

3. 改性后的有机硼交联剂 DY2—1 性能

产品为无色或弱灰色的透明粘稠液体,易溶于水,低毒无环境污染,密封置于干燥阴凉通风处保存。其性能技术指标为:粘度($20\text{ }^\circ\text{C}$): $5\sim 15\text{ mPa}\cdot\text{s}$; $\text{pH}<12$;密度($20\text{ }^\circ\text{C}$): $1.1\sim 1.25\text{ g}/\text{cm}^3$;凝固点: $-10\text{ }^\circ\text{C}$;放置稳定性:1年。

三、现场应用

在川西浅层蓬莱镇组气藏压裂时,现场直接使用有机硼交联剂 DY2—1,用量少,使用方便。在中深层沙溪庙组气藏压裂时,在延迟交联剂体系中加入少量的有机硼交联剂 DY2—1 既能满足延迟交联,又可显著提高压裂液的耐温、抗剪切性能。

例:川西某井压裂层位:J₂³,井深:2362~2378 m,原胶液粘度:34 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,交联液配方:WD—4B:WD—4A: DY2—1 = 0.119% : 0.0012% : 0.003%,延迟 1.5 min ($\varnothing 73\text{ mm}$ 油管注入),破胶剂:100 mg/L NBS。在温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、剪切速率 145 s^{-1} 下。

该井于 2003 年 6 月 5 日施工,施工排量:4.6~5.0 m^3/min ,施工规模:陶粒 47 m^3 ,压后破胶液粘度小于 10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,产量由压前 $1.3\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$ 增至压后 $9.4\times 10^4\text{ m}^3/\text{d}$,效果显著。

四、结 论

(1)在有机硼交联剂 DY2—1 改性研究中,充分利用了硼原子的缺电子性能,与多羟基化合物反应后,生成以硼原子为中心、以 B—O 键连接的四面体形网状分子结构的有机硼络合物,产品性能稳定。

(2)有机硼交联剂 DY2—1 改性研究中,在硼砂的水解中先加酸让其充分反应生成硼酸,待硼酸与多羟基化合物反应后,再加碱中和反应生成的 H^+ ,使合成向有利的方向进行。

参 考 文 献

- 1 Jennings A R Jr. Fracturing available for industrial application. Oil & Gas J, 1997; 95(28)
- 2 天津大学无机化学教研室编. 无机化学(第二版). 北京:高等教育出版社, 1994
- 3 徐寿昌主编. 有机化学(第二版). 北京:高等教育出版社, 1993
- 4 黄辉等. 川西深层须家河组气藏压裂改造的难点和工艺技术对策. 钻采工艺, 2004; 27(5)
- 5 青永固. 川西致密碎屑岩气藏水力压裂工艺技术进展. 天然气工业, 2002; 22(3): 21~24

(收稿日期 2004-08-23 编辑 钟水清)