

# 压裂用有机硼交联剂 GCY-1 的研究

谭佳<sup>1</sup> 江朝天<sup>2</sup> 孙勇<sup>1</sup> 黄贵存<sup>1</sup> 李莎莎<sup>1</sup> 刘徐慧<sup>1</sup>

(1. 中国石化西南油气分公司工程技术研究院油化研究所)

(2. 中国石化西南油气分公司工程监督中心)

**摘要** 针对川西中、低温储层缺乏自主研发的压裂液交联剂现状,在对比国内外压裂液交联剂的优缺点和适用范围的基础上,选择合成了有机硼交联剂。通过对合成条件的考察,得到了有机硼交联剂的最佳合成工艺:溶剂为水与乙二醇复配,配位体为葡萄糖与乙二醇复配,加量为20%;催化剂为NaOH,反应温度为70℃,反应时间为2.5 h,硼砂:葡萄糖=4x:y。合成的有机硼交联剂交联时间在30 s~3 min可调,形成的压裂液冻胶在80℃、65℃和45℃,170 s<sup>-1</sup>条件下剪切120 min,粘度均大于80 mPa·s;能彻底破胶,破胶液粘度≤5 mPa·s。该交联剂适合川西中、低温储层压裂改造的需要。

**关键词** 压裂液 GCY-1 有机硼交联剂 中、低温储层

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2010.06.015

川西坳陷气藏是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。作为压裂液中关键添加剂之一的交联剂,其性能的优劣直接影响压裂液的质量,关系到压裂作业的成败。水基压裂液中的交联剂经过了从硼酸盐、金属锑到铝、钛、锆聚合物等金属类交联剂的发展过程,20世纪90年代以来,国内外相继开展了有机硼交联剂的研究。与其它交联剂相比,它具有易破胶、低伤害等优点,能根据储层特点及工艺要求实现可控的延迟交联时间,降低施工过程中的摩阻<sup>[1]</sup>,适用于中、低温储层。因此,选择合成有机硼交联剂,以满足川西储层的压裂改造需要。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料

硼砂、葡萄糖、氢氧化钠、羟丙基胍胶,均为工业一级品;乙二醇为化学试剂。

### 1.2 合成反应

在三颈烧瓶中依次加入水、醇类溶剂、反应单体和催化剂,置于恒温水浴中进行加热,保持低速搅拌,持续反应一段时间,降温,即得合成产品。

### 1.3 压裂液制备

配制一定浓度的羟丙基胍胶水溶液,放置2 h,按交联比100:0.3加入交联剂,搅拌至形成均匀可挑挂的冻胶。

## 2 合成条件的实验研究

在研究各种合成条件对有机硼交联剂性能的影响过程中,研究某一项合成条件时,该项条件为变量,其它因素保持不变;研究化学剂用量时,按质量百分比同时改变该化学剂的用量,其它因素不变。为了合成具有延迟交联性能的有机硼交联剂,选择交联时间作为优选合成条件的主要评价指标,同时参考合成产品的稳定性和耐温能力,最终确定产品的合成条件。

### 2.1 溶剂的确定

硼酸盐与有机配位体的络合过程属液相反应,需要使用良好的溶剂使硼酸盐充分溶解,以利反应

的顺利进行。用于溶解硼酸盐的溶剂主要有水、甲醇、乙二醇、二乙二醇等。其中甲醇(神经毒物)和二乙二醇(肾毒性)具有一定毒性,而低温下在水中的溶解度(20℃, 2.01g/100gH<sub>2</sub>O)则较低。单独使用水作溶剂制成的产品,存放过程中部分未络合或络合强度较低的组分易从液体中析出形成沉淀,这是目前国内有机硼交联剂外观易变化、性能不稳定的主要原因。水与乙二醇复配作为溶剂可大幅度地提高硼酸盐的溶解度,因此,采用该复配水溶液作为合成反应介质,以保证合成产品的稳定性。

## 2.2 配位体类型

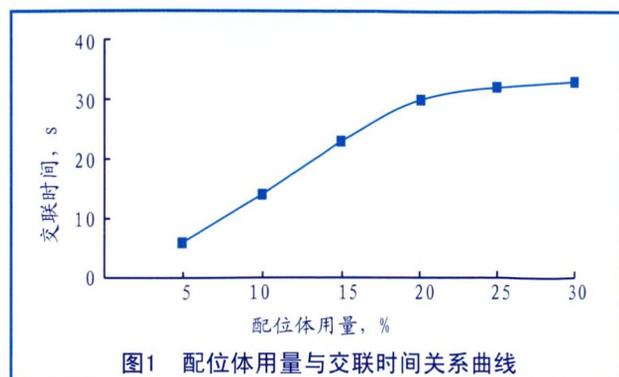
硼酸盐在水溶液中以硼酸离子的形式存在,在一定条件下可与醛类和多元醇类等物质发生络合反应,生成有机硼交联剂。在相同条件下,不同配位体与硼酸盐络合的产物性能有较大差别,其中葡萄糖与乙二醇复合体系与硼酸盐形成的络合物具有更好的延缓交联能力(见表1),因此选为合成反应的有机配位体。

表1 配位体种类对有机硼交联剂性能的影响

配位体	交联时间, s
乙二醛	18
葡萄糖	15
木糖醇	12
葡萄糖与乙二醇复合物	30

## 2.3 配位体用量

图1是配位体用量对产品性能的影响情况。结果表明,配位体用量低于20%时,交联速度变化幅度较大,高于20%后,延缓交联性能无明显变化。这是由于产品中所含过多的多元醇,改变了压裂液的交联环境。配位体最佳用量为20%。

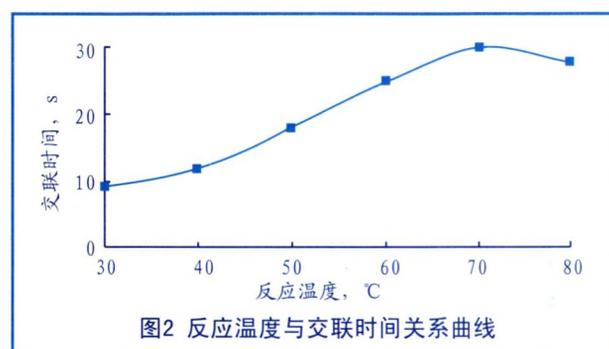


## 2.4 催化剂

硼酸盐与配位体的络合反应是在催化剂的作用下完成的,国内一般采用NaOH为催化剂,其作用是促进硼酸盐的水解,使溶液中生成更多的硼酸根离子,以利络合反应的进行。

## 2.5 反应温度

图2是反应温度与交联时间的关系曲线。在反应温度较低时,硼酸盐与有机配位体的络合程度较低,交联剂以硼酸盐离子为主,与聚糖的交联速度快。因此,选择反应温度为70℃。



## 2.6 反应时间

表2是反应时间对所得交联剂产品性能的影响。结果表明,反应时间较短时生成的反应产物质量较差,室温(10℃~20℃)放置一段时间后,析出沉淀,随着反应时间的延长,络合反应趋于完全,交联剂产品质量变好。因此,选择反应时间为2.5h。

表2 反应时间对有机硼交联剂性能的影响

反应时间, h	产品稳定性
0.5	放置14天,产生少量沉淀
1	放置30天,产生少量沉淀
1.5	放置60天,产生少量沉淀
2	放置90天,产生极少量沉淀
2.5	放置210天,无沉淀生成

## 2.7 硼酸盐用量

硼酸盐用量是影响合成有机硼交联剂性能的重要因素之一。在其它合成条件不变的情况下,改变硼酸盐与葡萄糖的比例,合成出4种有机硼交联剂产品,产品的交联时间见表3。从表3可以看出,随着硼酸盐用量的增加,交联剂与聚糖分子中顺式邻位羟基发生交联的作用点增多,且配位体与硼酸盐

的络合趋于不完全,因而压裂液的交联时间逐渐缩短,但总体相差不大。

表3 硼酸盐用量对有机硼交联剂交联时间的影响

硼酸盐:葡萄糖	交联时间,s
① x:y	45
② 2x:y	40
③ 3x:y	35
④ 4x:y	30

采用 M5500 高温高压流变仪评价 4 种产品的耐温能力,结果见表 4。

表4 不同交联剂产品的耐温能力

硼酸盐:葡萄糖	温度,℃(粘度<50 mPa·s 时对应的温度)
① x:y	80
② 2x:y	100
③ 3x:y	115
④ 4x:y	125

从表 4 可看出,当硼酸盐用量逐渐增加,压裂液冻胶的耐温性能逐渐增强。由于加入杀菌剂、助排剂及其它压裂液添加剂会降低压裂液冻胶的耐温耐剪切性能,交联剂单剂的耐温能力必须达到 120℃ 以上才能使形成的压裂液配方满足中、低温压裂施工的需要。但硼酸盐用量过高时络合产物中将存在一定量未络合的硼酸离子,交联时间过快,并会发生“过交联”现象,冻胶的粘弹性又会变弱。因此,综合考虑交联时间和压裂液冻胶的耐温能力,不再继续增加硼酸盐的用量,选择硼酸盐:葡萄糖=4x:y。

### 3 交联剂 GCY-1 的性能评价

#### 3.1 产品的基本物性

按前述最佳合成条件合成的产品定为 GCY-1 有机硼交联剂,其基本物性见表 5。

表5 有机硼交联剂的物理性质

名称	产品性能
外观	无分层、无沉淀的棕黑色均匀液体
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.2845
pH 值	13.86
交联时间,s	30

#### 3.2 产品的交联时间调节

为了让有机硼交联剂的交联时间在 30 s~3

min 可调,以满足不同井深的压裂液施工,采取向交联剂产品中加入一定浓度的 NaOH 溶液进行复配,测定不同复配比例交联剂的交联时间,如表 6 所示。

表6 不同复配比例交联剂对交联时间的影响

复配比例 (交联剂产品:NaOH 溶液)	交联时间
1:1	21"增稠,30"交联
1:2	35"增稠,58"交联
1:3	50"增稠,1'35"交联
1:4	1'01"增稠,1'49"交联
1:4.5	1'04"增稠,2'58"交联
1:5	1'17"增稠,3'20"交联

从表 6 可以看出,将 NaOH 溶液加入交联剂产品中复配,可以起到调节交联时间的作用。

#### 3.3 产品的耐剪切性能测定

按照川西储层 80℃、65℃和 45℃常用压裂液配方配制压裂液基液,加入交联剂产品形成压裂液冻胶,采用 M5500 高温高压流变仪评价冻胶的耐剪切性能,结果见表 7。

表7 交联剂的耐剪切性能

实验温度,℃	胍胶浓度,%	交联剂类型及浓度	耐剪切性能
80	0.45	GCY-1,0.3%	170 s <sup>-1</sup> 剪切 120 min, 粘度远远大于 80 mPa·s
65	0.42	GCY-1:NaOH =1:4.5,0.3%	
45	0.35	GCY-1:三乙醇胺 =3:2,0.25%	

从表 7 可看出,用 GCY-1 配制的压裂液冻胶在 80℃、65℃和 45℃时均具有很好的耐剪切性能。

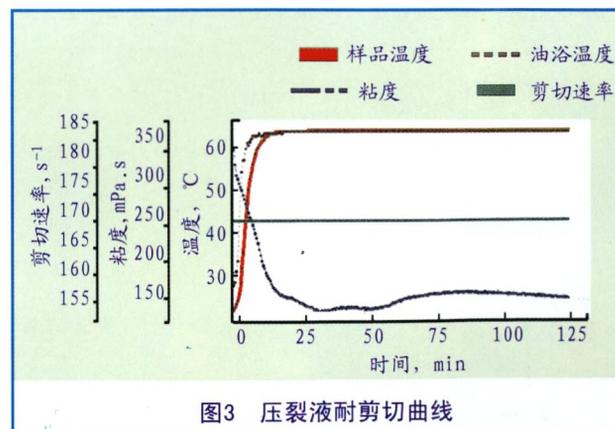


图3 压裂液耐剪切曲线

力, psia;  $P_r$  为压降;  $T$  为温度, °R;  $T_r$  为温降;  $T_c$  为临界温度, °R;  $V_w$  为液态水摩尔体积, cc/g-mole;  $W$  为天然气水含量总量, lbW/MMscf;  $W_{CO_2}$  为  $CO_2$  中的水含量, lbW/MMscf;  $W_{H_2S}$  为  $H_2S$  中的水含量, lbW/MMscf;  $X$  为液相中的摩尔分数;  $Y$  为气相中的摩尔分数;  $Z$  为压缩因子;  $\omega_i$  为偏心因子;  $\Phi$  为逸度系数。

下标  $i$  为混合物中的组分;  $L$  为液体;  $V$  为气相;  $W$  为水。

上标  $O$  为组分的纯状态。

参考文献

1 Mohammadi A H. SPE, Heriot-Watt U, V. Samieyan, NIOC

and B. Tohidi, SPE, Heriot-Watt U. Estimation of water content in sour gases[C]. SPE 94133, 2005

2 诸林, 白剑, 王治红. 天然气含水量的公式化计算方法[J]. 天然气工业, 2003(03): 118-120

3 Ahmed Ha ridy et al. New model estimates water content in saturated natural gas[C]. Ind. Eng. Oil and Gas journal, 2002

4 段行知, 蒋洪等. 应用状态方程求解天然气饱和含水量[J]. 石油与天然气化工, 2006(06): 428-430

作者简介

陈珊: 女, 1987年生。四川省遂宁市, 现就职于中石油西南油气田公司川中油气矿, 主要从事天然气输送技术的研究。E-mail: csdyx123@yahoo.com.cn

收稿日期: 2010-06-08; 编辑: 杨兰

(上接第 520 页)

降低胍胶浓度, 其它条件不变, 进行耐剪切性能测定, 结果见图 3。从图 3 可看出, 采用 GCY-1 交联剂配制的低稠化剂浓度压裂液冻胶在 80°C、65°C 和 45°C, 170 s<sup>-1</sup> 条件下剪切 120 min, 粘度均大于 80 mPa·s, 说明合成的交联剂产品不仅满足压裂施工的要求, 还能通过降低胍胶浓度, 从而降低对储层的伤害。

3.4 产品的破胶性能测定

表 8 压裂液静态水浴破胶实验

实验条件	实验温度: 65°C、50°C、40°C、30°C						
	温度 °C	破胶剂加 量, mg/L	破胶液粘度, mPa·s				
			0.5h	1h	1.5h	2h	2.5h
静态破胶性能实验结果	65	50	—	—	13.5	10.5	7.5
		100	9	5.5	4.5	—	—
		150	7.5	5	3.5	—	—
		200	6	3.5	—	—	—
		300	13.5	6.5	4.5	—	—
	50	400	11.5	5.5	4	—	—
		500	10	5	3	—	—
		600	8.5	3.5	—	—	—
	40	800	12.5	10.5	8.5	6.5	3.5
		1000	9	7.5	6	4.5	—
1500		7.5	5	2.5	—	—	
30	1800	5	2.5	—	—	—	
	2000	4.5	—	—	—	—	

由于川西储层多为浅层蓬莱镇组气藏和中、浅层沙溪庙组气藏, 储层温度在 40°C~50°C 和 60°C~70°C, 因此选择在此温度段对形成的压裂液冻胶进

行破胶实验, 结果见表 8。

从表 8 可以看出, 压裂液冻胶在不同温度段下通过不同的破胶剂加量能实现彻底破胶。考虑施工中的剪切作用会对压裂液破胶产生影响, 实际破胶剂的加量可根据现场需要添加。

4 结论

(1) 通过对合成实验条件的研究, 得到了中、低温有机硼交联剂的最佳合成工艺: 溶剂为水与乙二醇复配, 配位体为葡萄糖与乙二醇复配, 加量为 20%; 催化剂为 NaOH, 反应温度为 70°C, 反应时间为 2.5h, 硼砂: 葡萄糖 = 4x : y。

(2) 合成的有机硼交联剂交联时间在 30 s~3 min 可调, 形成的压裂液冻胶在 80°C、65°C 和 45°C, 170 s<sup>-1</sup> 条件下剪切 120 min, 粘度均大于 80 mPa·s; 能彻底破胶, 破胶液粘度 ≤ 5 mPa·s, 适合川西中、低温储层压裂改造的需要。

参考文献

1 吴敏, 唐永帆等. 压裂用有机硼交联剂 CT9-6 的研究. 石油与天然气化工, 2001, 30(6)

2 刘洪升, 王俊英等. 高温延缓型有机硼交联剂 OB-200 合成研究. 油田化学, 2003, 20(2)

作者简介

谭佳: 生于 1982 年, 女, 工程师。2006 年毕业于西南石油大学研究生院, 现从事压裂、酸化储层改造实验工作。地址: 四川省德阳市龙泉山北路 298 号。

收稿日期: 2010-03-30; 收修改稿: 2010-04-10; 编辑: 冯学军