

# 新型树枝状交联剂的合成及其交联压裂液的研究

贾文峰, 蒋廷学, 陈作, 姚奕明, 武俊文, 王宝峰, 魏娟明, 眭世元  
(中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

**摘要:**降低压裂液稠化剂浓度不仅可以降低压裂液成本, 同时还可以降低对储层伤害。利用树枝状大分子合成了一种新型树枝状有机硼交联剂, 此交联剂可大幅度降低羟丙基胍胶压裂液稠化剂浓度。通过不同量 pH 调节剂条件下压裂液耐温性能研究, 确定了 0.25% 羟丙基胍胶压裂液最佳 pH 调节剂用量为 0.6%。在 pH 调节剂为 0.6% 条件下, 交联剂质量分数分别为 0.5%、0.6%、0.7%、0.8% 时, 0.25% 羟丙基胍胶压裂液在 90、100、110、120℃ 条件下具有良好的耐温耐剪切性能。通过黏弹性测试可以看出, 0.25% 低质量分数的羟丙基胍胶压裂液具有良好的黏弹性能。

**关键词:**低浓度羟丙基胍胶; 压裂液; 树枝状大分子; 有机硼交联剂

中图分类号: TE357.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0117-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.06.028

## Synthesis of novel dendritic crosslinker for preparation of crosslinked fracturing fluids

JIA Wen-feng, JIANG Ting-xue, CHEN Zuo, YAO Yi-ming, WU Jun-wen, WANG Bao-feng, WEI Juan-ming, SUI Shi-yuan

(Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China)

**Abstract:** The decrease of thickening agent concentration in fracturing fluid can not only cut down the cost of fracturing but also alleviate the damage to reservoir. A novel dendritic organic boron crosslinker is synthesized and is able to substantially reduce the concentration of thickening agent in hydroxypropyl guar-based fracturing fluids. The optimal amount of pH regulator is determined as 0.6% for 0.25% of hydroxypropyl guar-based fracturing fluids. When the concentration of crosslinker is 0.5% - 0.8% and the content of pH regulator is 0.6%, 0.25% hydroxypropyl guar-based fracturing fluids show good temperature resistance and shear stability under 90 - 120°C. The result of viscoelastic measurement also indicates that 0.25% hydroxypropyl guar-based fracturing fluids possess good viscoelastic property.

**Key words:** low concentration HPG; fracturing fluid; dendrimer; organic boron crosslinker

羟丙基胍胶压裂液具有黏度高, 耐温耐剪切性能良好, 低滤失, 携砂性能良好等特点, 广泛应用于国内外低渗透油气勘探开发压裂增产过程中<sup>[1]</sup>。硼交联羟丙基胍胶压裂液稠化剂的质量分数一般大于 0.3%, 破胶液残渣质量分数高, 对储层渗透率和支撑裂缝导流能力具有较大的伤害作用, 导致压裂增产效果较差。通过降低羟丙基胍胶压裂液稠化剂质量分数不仅可以有效降低破胶液残渣对储层和支撑裂缝导流能力的伤害, 还能大幅度降低压裂成本, 进而达到降本增效的目的<sup>[2-8]</sup>。因此, 如何在降低压裂液增稠剂质量分数的前提下, 不改变压裂液的携砂能力和耐温耐剪切性能, 成为油田化学研究的热点<sup>[9]</sup>。笔者通过新方法合成了一种树枝状有机硼交联剂, 此交联剂在低质量分数羟丙基胍胶下可交联形成耐温耐剪切性能良好的超低浓度压裂液体系。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

羟丙基胍胶, 一级, 江苏昆山京昆油田科技公司生产; 树枝状大分子 G1, 工业品, 威海晨源分子新材料有限公司生产; 硼酸, 分析纯, 北京化工厂生产; 乙二醇, 分析纯, 天津光复精细化工研究所生产; 正丁醇, 分析纯, 北京化工厂生产; 乙二醛, 分析纯, 天津光复精细化工研究所生产; pH 调节剂, 实验室自制。

Anton Paar MCR 102 高温高压流变仪; 电子天平 (METTLER TOLEDO); 搅拌器 (IKA - EUROSTAR); HH-6 数显恒温水浴锅; ZNN-D12 型数显旋转黏度计; IKA RW20 digital 数显型置顶式机械搅拌器; IKA 加热磁力搅拌器。

### 1.2 交联剂合成

将一定量的正丁醇、乙二醇、硼酸混合均匀, 在

收稿日期: 2015-11-28

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (51490653); 国家重大科技专项 (2011ZX05031-004-003); 中国石化石油工程技术服务有限公司重点项目 (10010099-13-ZC0607-0037)

作者简介: 贾文峰 (1984-), 男, 博士, 工程师, 主要从事油田化学助剂研发, 010-84988618, jiawf@iccas.ac.cn。

一定温度下进行分水反应,然后按比例加入一定量的树枝状大分子 G1,在 100℃ 条件下搅拌反应 4 h,然后加入一定量的乙二醛及催化剂,搅拌均匀,室温静止放置 12 h,得到树枝状有机硼交联剂。合成过程如图 1 所示。

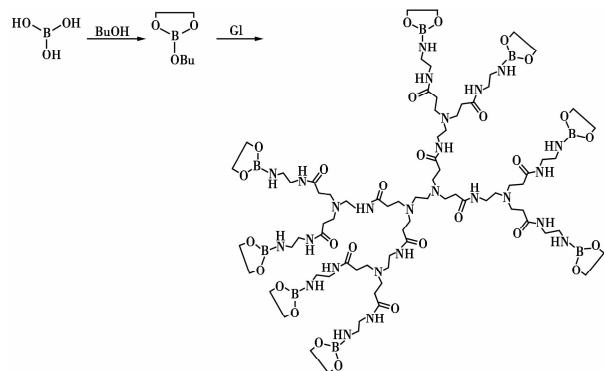


图 1 树枝状交联剂合成过程

### 1.3 压裂液配制

在一定量蒸馏水中加入 KCl (质量分数为 1%),在快速搅拌条件下,缓慢加入羟丙基胍胶稠化剂,配制质量分数为 0.25% 的羟丙基胍胶溶液,然后加入一定量的 pH 调节剂,搅拌 30 min,水浴恒温(30℃)放置 4 h,得到压裂液基液。向上述基液中加入不同质量分数的树枝状交联剂,搅拌 1 min 形成压裂液冻胶。

### 1.4 评价方法

树枝状有机硼交联剂及低浓度压裂液性能评价方法主要按照中国石油天然气行业标准 SY/T 6216—1996 及 SY/T 5107—2005 进行。

## 2 结果讨论

### 2.1 树枝状交联剂合成

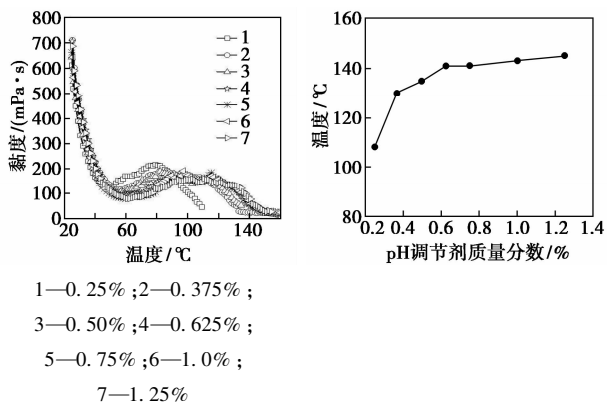
树枝状大分子作为一种新型有机分子,具有纳米级尺寸及多个可修饰的表面功能基团。树枝状大分子 G1 具有 8 个末端伯胺基团,如图 1 所示。伯胺在一定条件下可以与硼酸酯进行反应,生成树枝状有机硼交联剂<sup>[6-7]</sup>。此树枝状有机硼交联剂表面带有多个有机硼分子,可以与多个羟丙基胍胶链段交联,提高压裂液耐温性能。在羟丙基胍胶浓度接近临界重叠浓度时,由于树枝状有机硼交联剂具有纳米级尺寸,可以与距离较远的羟丙基胍胶分子交联形成冻胶结构。

### 2.2 pH 调节剂质量分数对压裂液体系耐温性能的影响

pH 对压裂液性能的影响很大,尤其是胍胶类压

裂液。对于低浓度羟丙基胍胶压裂液体系,维持有效的硼酸根离子浓度的最有效手段就是控制压裂液体系的 pH。有机硼交联羟丙基胍胶压裂最佳 pH 范围是 9~11,通过调节压裂液体系 pH 能够得到最佳的延迟交联时间和耐温性能,对于低浓度压裂液体系精细控制交联压裂液的 pH 是保证压裂液关键的环节。通过提高压裂液体系 pH 可以提高压裂液体系耐温性能。

在 HPG 质量分数为 0.25%,交联比为 100:0.6 条件下,研究了低浓度压裂液的耐温性能,如图 2 所示。从图 2(b)可以看出,随着 pH 调节剂质量分数的增大,低浓度压裂液耐温性能逐渐增加,当 pH 调节剂质量分数为 0.6% 时,体系的耐温温度为 140℃,进一步增加 pH 调节剂质量分数对耐温性能影响较小。因此 0.25% HPG 压裂液体系最佳的 pH 调节剂质量分数为 0.6%,此时耐温温度为 140℃。



(a)不同质量分数的 pH 调节剂对压裂液黏度影响 (b)pH 调节剂质量分数与耐温温度曲线

图 2 pH 调节剂质量分数对压裂液体系耐温性能的影响

### 2.3 交联剂对低浓度压裂液耐温性能与延迟交联性能研究

交联剂质量分数对胍胶类压裂液的延迟交联性能、耐温性能及压裂液黏度都有一定的影响。有机硼交联剂质量分数过低,延迟交联时间过长且交联的冻胶体系黏度过低,不能满足压裂现场压裂液性能要求;有机硼交联剂质量分数过高,延迟交联时间过短,压裂液体系出现过交联现象,导致压裂液体系发脆,进而影响悬砂性能。低浓度羟丙基胍胶压裂液基液黏度比较低,交联时间都比较长,因此,主要研究交联剂质量分数对体系耐温性能的影响。

在 HPG 质量分数为 0.25%,pH 调节剂质量分数为 0.6% 条件下,研究了低浓度压裂液的耐温性

能,结果如图3所示。从图3(a)可知,质量分数为0.25% HPG压裂液在交联剂质量分数大于0.5%以后都具有较好的耐温性能。由图3(b)可知,在交联剂质量分数低于0.7%时,随交联剂增加,压裂液体系耐温性能逐渐增加,当交联剂质量分数为0.7%时,压裂液体系耐温温度为150℃,再增加交联剂质量分数对压裂液体系耐温能力影响不大,因此最佳的交联剂质量分数为0.7%。随着交联剂质量分数的增加,延迟交联时间逐渐减小,通过改变交联剂的质量分数可在30~70 s范围内控制延迟交联时间。

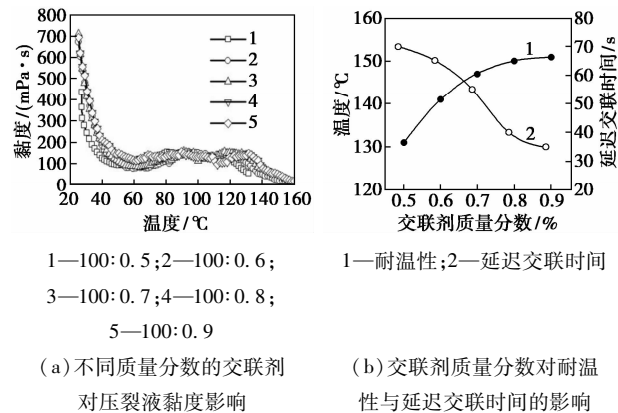


图3 交联剂质量分数对低浓度压裂液耐温性能与延迟交联性能的影响

## 2.4 压裂液耐温耐剪切性能

压裂液耐温耐剪切性能是评价压裂液性能的重要指标。采用Anton Paar MCR 102 高温高压流变仪,在pH调节剂质量分数为0.6%,交联剂质量分数分别为0.5%、0.6%、0.7%、0.8%条件下,将交联的0.25%低浓度羟丙基胍胶压裂液加满流变仪转筒,在剪切速率为 $170\text{ s}^{-1}$ ,升温速度为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下测定压裂液耐温耐剪切性能,分别升温到90、100、110、120℃,在恒定温度下保持一段时间,观察压裂液耐温耐剪切性能,结果如图4~图7所示。

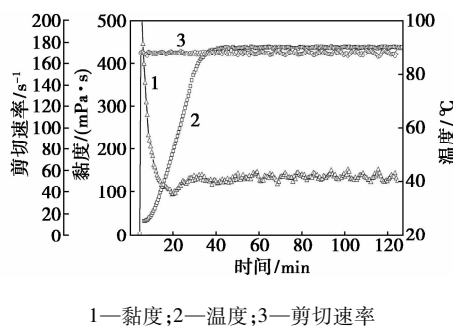


图4 低浓度羟丙基胍胶压裂液在90℃时的耐温耐剪切性能

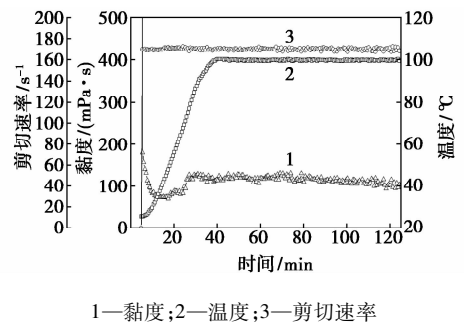


图5 低浓度羟丙基胍胶压裂液在100℃时的耐温耐剪切性能

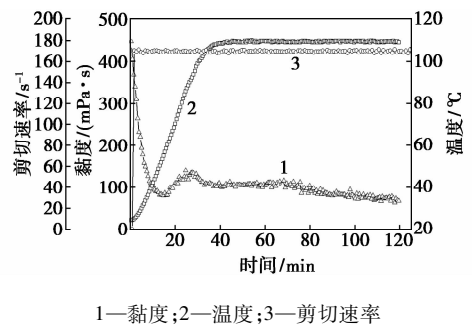


图6 低浓度羟丙基胍胶压裂液在110℃时的耐温耐剪切性能

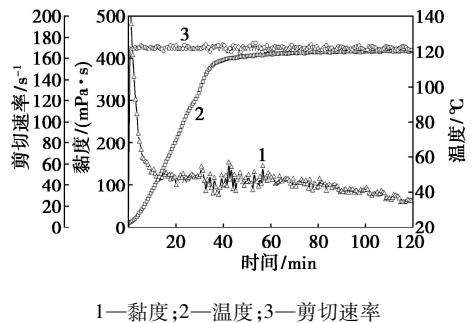


图7 低浓度羟丙基胍胶压裂液在120℃时的耐温耐剪切性能

从图4可以看出,90℃、 $170\text{ s}^{-1}$ 剪切120 min后,低浓度羟丙基胍胶压裂液黏度高于120 mPa·s,说明该体系90℃下该压裂液体系具有良好的耐温耐剪切性能。

从图5可以看出,100℃、 $170\text{ s}^{-1}$ 剪切120 min后,低浓度羟丙基胍胶压裂液黏度高于100 mPa·s,说明该体系100℃下该压裂液体系具有良好的耐温耐剪切性能。

从图6可以看出,110℃、 $170\text{ s}^{-1}$ 剪切120 min后,低浓度羟丙基胍胶压裂液黏度高于80 mPa·s,说明该体系110℃下该压裂液体系具有良好的耐温耐剪切性能。

从图7可以看出,120℃、 $170\text{ s}^{-1}$ 剪切120 min

后,低浓度羟丙基胍胶压裂液黏度大于  $80 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,说明该体系在  $120^\circ\text{C}$  下具有良好的耐温耐剪切性能。

在水力压裂施工过程中,压裂液刚进入压开裂缝时储层温度最高,随着压裂施工的进行,由于压裂液冷却作用储层温度逐渐降低,实际流体经历温度都低于地层温度,因此  $0.25\%$  的羟丙基胍胶压裂液体系完全能满足  $120^\circ\text{C}$  以内储层压裂施工。

常规 HPG 压裂液在  $90^\circ\text{C}$  和  $120^\circ\text{C}$  时的稠化剂质量分数分别为  $0.4\%$  和  $0.5\%$ ,然而通过树枝状有机硼交联剂交联的低浓度 HPG 压裂液稠化剂质量分数为  $0.25\%$  时能完全满足现场压裂要求,使得稠化剂质量分数分别降低  $37.5\%$  和  $50\%$ 。稠化剂质量分数的降低不仅可以降低压裂液对支撑裂缝倒流能力伤害,同时还能降低压裂成本,因此具有潜在应用价值。

表 1 低浓度 HPG 压裂液与常规 HPG 压裂液对比

序号	温度/ $^\circ\text{C}$	常规压裂液 HPG 质量分数/%	低浓度压裂液 HPG 质量分数/%	HPG 质量分数 降低率/%
1	90	0.4	0.25	37.5
2	120	0.5	0.25	50.0

## 2.5 压裂液黏弹性

黏弹性是指物质对施加外力的响应,表现为黏性和弹性双重特性,通常分别用  $G'$  和  $G''$  来表示储能模量和耗能模量<sup>[8]</sup>。对于硼交联的胍胶压裂液体系, $G'$  取决于压裂液体系的交联网状结构, $G''$  取决于植物胶的基本性能。

在  $20^\circ\text{C}$  下,运用锥板测试系统对  $0.25\%$  低浓度羟丙基胍胶压裂液进行  $0.01\% \sim 100\%$  范围内的应变扫描,设定扫描频率为  $1 \text{ Hz}$ ,结果如图 8(a) 所示。从图 8(a) 可以看出,在频率为  $1 \text{ Hz}$ ,应变在  $0.01\% \sim 100\%$  范围内, $G'$  恒大于  $G''$ ,且间隔较大,储能模量  $G'$  下降幅度较小, $G''$  在  $10\%$  以后有上升趋势,说明压裂液体系在整个应变范围内处于线性黏弹区。

在  $20^\circ\text{C}$  下,运用平板测试系统对  $0.25\%$  低浓度羟丙基胍胶压裂液进行频率扫描,设定应变为  $1\%$ ,频率扫描范围为  $0.1 \sim 100 \text{ rad/s}$ ,结果如图 8(b) 所示。从图 8(b) 可以看出,固定应变为  $1\%$ ,振荡频率小于  $1 \text{ rad/s}$ ,随振荡频率增大, $G'$  和  $G''$  逐渐变小,但是  $G'$  恒大于  $G''$ ,说明低浓度羟丙基胍胶压裂液体系的弹性随振荡频率增加逐渐减小,且弹性大于黏性;当振荡频率大于  $1 \text{ rad/s}$ ,随振荡频率增加, $G'$  和

$G''$  逐渐增加,且  $G'$  恒大于  $G''$ ;当振荡频率接近  $100 \text{ rad/s}$  时,压裂液体系的  $G'$  和  $G''$  突然降低,说明超出了线性黏弹区,压裂液黏弹性能不再稳定,溶液内部交联网状结构遭到破坏。

通过黏弹性测试可以看出,低浓度羟丙基胍胶压裂液具有较好的黏弹性能,并且弹性大于黏性,因此低浓度羟丙基胍胶压裂液具有良好的携砂性能。

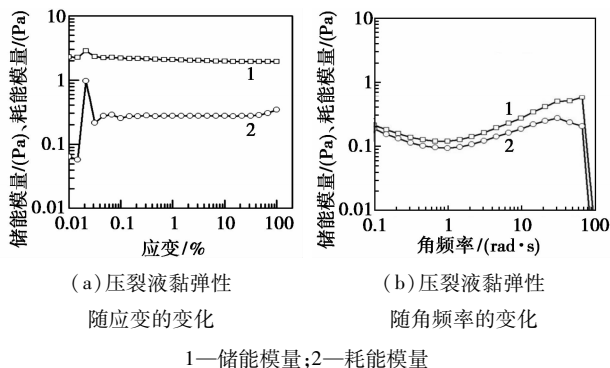


图 8 低浓度压裂液体系黏弹性能

## 3 结论

(1) 通过室内实验合成了一种树枝状有机硼交联剂,此树枝状交联剂具有多个交联位点、纳米级分子尺寸,因此在保持压裂液性能条件下,大幅度降低稠化剂使用浓度。

(2) pH 调节剂质量分数对低浓度羟丙基胍胶压裂液体系的耐温性能有较大影响,通过压裂液的耐温性实验确定了此低浓度羟丙基胍胶压裂液的最佳 pH 调节剂质量分数为  $0.6\%$ ,在交联剂质量分数为  $0.6\%$  条件下,压裂液体系最高耐温温度为  $140^\circ\text{C}$ 。

(3) 通过耐温性实验确定了交联剂最佳质量分数为  $0.7\%$ ,在 pH 调节剂质量分数为  $0.6\%$  条件下,体系的耐温温度为  $150^\circ\text{C}$ 。

(4) 在 pH 调节剂质量分数为  $0.6\%$ ,交联剂质量分数分别为  $0.5\%$ 、 $0.6\%$ 、 $0.7\%$ 、 $0.8\%$  条件下, $0.25\%$  羟丙基胍胶压裂液在  $90$ 、 $100$ 、 $110$ 、 $120^\circ\text{C}$  条件下具有良好的耐温耐剪切性能。

(5) 通过黏弹性测试可以看出,低浓度羟丙基胍胶压裂液具有较好的黏弹性能,并且弹性大于黏性,因此低浓度羟丙基胍胶压裂液具有良好的携砂性能。

## 参考文献

- [1] 彭传波,黄志宇,鲁红升,等.油田压裂用羟丙基胍胶的合成及性能评价[J].精细石油化工进展,2009,10(3):9-11.

于表面改性对 MIL-101(Cr)-NDC 油气吸附的影响的研究至今仍然未有报道。

笔者利用不饱和金属位在 MIL-101(Cr) 表面连接上  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  基团的方法<sup>[9]</sup>, 通过加入适量的乙二胺成功对 MIL-101(Cr)-NDC 进行表面改性, 以  $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$  正构烷烃模拟实际油气组份, 并对改性前后材料的结构及吸附性能进行了表征。

## 1 实验内容

### 1.1 试剂

1,4-萘二甲酸(质量分数 $\geq 98\%$ ), 天津阿法爱莎化学有限公司生产; 正戊烷(分析纯)、正己烷(分析纯)、正庚烷(分析纯), 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 无水乙醇(分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯)、九水合硝酸铬(分析纯)、氢氟酸(质量分数 $\geq 40\%$ )、甲苯(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙酸(分析纯), 上海申博化工有限公司生产; 乙二胺(分析纯), 江苏盛强功能化学股份有限公司生产。

### 1.2 ED-MIL-101(Cr)-NDC 的制备

MIL-101(Cr)-NDC 的合成以及纯化参考文献[10]。ED 改性 MIL-101(Cr)-NDC 材料的方法参考文献[9]。

### 1.3 物理性能表征

利用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对改性前后样品的物相进行表征, 其中, 以  $\text{Cu-K}\alpha(1.540\ 2\ \text{\AA})$  为射线源, 测试电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 扫描范围  $2\theta$  为  $2 \sim 20^\circ$ , 步长为  $0.02^\circ$ ; 改性前后样品与 KBr 烘干除水, 混合压片后采用美国 Nicolet 公司生产的 PROTEG 460 型傅里叶变换红外光谱仪进行分析; 采用美国麦克仪器公司生产的 TriStar II 3020 v1.02 型比表面积孔径分析仪在液氮温度(77 K)下测定改性前后样品的氮气吸附等温线, 改性前后样品测定前在

150℃、真空下脱气预处理 12 h。根据测试所得吸附等温线对改性前后样品进行孔结构和比表面分析: 取相对压力为 0.08 ~ 0.2 之间的吸附数据计算样品的 BET 比表面积, 采用 *t*-plot 法计算材料的孔容, 孔径分布是基于 DFT(密度泛函理论)方法通过分析吸附或脱附曲线获得。

### 1.4 吸附性能表征

#### 1.4.1 单组份静态吸附-脱附实验

单组份静态吸附-脱附实验方法参考文献[11], 根据吸附前后和解吸前后的质量计算静态饱和吸附量和解吸率:

$$X = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

$$Y = [(m_3 - m_4) / (m_2 - m_1)] \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $X$  为饱和吸附量, g/g;  $Y$  为解吸率, %;  $m_1$  和  $m_2$  分别为吸附前后吸附剂样品的质量, g;  $m_3$  和  $m_4$  分别为解吸前后吸附剂样品的质量, g。

#### 1.4.2 油气/水蒸气吸附实验

分别用不同相对湿度的吹扫气吹扫 25℃ 恒温水浴槽中的正构烷烃料液罐, 产生不同浓度的油气/水蒸气进行动态吸附实验。吹扫气由氮气吹扫水蒸气产生, 相对湿度的控制方法参考文献[12], 吹扫气中正构烷烃浓度和相对湿度稳定后接入吸附柱, 气体通过吸附柱进行吸附, 0% 湿度即为正构烷烃单组份动态吸附。通过吸附剂吸附前后质量变化得总吸附量。正构烷烃和水蒸气动态吸附容量的计算式为<sup>[7]</sup>:

$$q_c = [FC_0 \int_0^t (1 - C_A/C_0) dt - V'C_0] / m_6 \quad (3)$$

$$q_0 = m_5 - q_c \quad (4)$$

式中,  $q_c$  为正构烷烃动态吸附量, g/g;  $q_0$  为水蒸气动态吸附量, g/g;  $F$  为吹扫气流量, mL/min;  $C_0$  为入口处正构烷烃的浓度, g/mL;  $C_A$  为出口处正构烷烃的浓度, g/mL;  $t$  为吸附时间, min;  $m_6$  为吸附质质量, g;  $m_5$  为吸附质的总吸附量, g/g;  $V'$  为吸附床层空隙及前后管路死空间体积,  $\text{cm}^3$ 。

(上接第 120 页)

- [2] 廖礼, 周琳, 冉照辉, 等. 超低浓度胍胶压裂液在苏里格气田的应用研究[J]. 钻采工艺, 2013, 36(5): 96-99.
- [3] 张林, 沈一丁, 隋明炜, 等. 低浓度胍胶压裂液有机硼交联剂 YJ-P 合成与应用[J]. 精细化工, 2013, 30(1): 104-107.
- [4] Hong Sun, Qi Qu. High-efficiency boron crosslinkers for low-polymer fracturing fluids; SPE, 140817[P]. 2011-04-11.
- [5] Neil Jason Williams, et al. Fracturing fluid with low-polymer loading using a new set of boron crosslinkers; Laboratory and field studies; SPE, 151715[P]. 2012-02-15.

- [6] D. Loveless, et al. Multifunctional boronic acid crosslinker for fracturing fluids; SPE, 17404[P]. 2014-01-20.
- [7] Phillip C. Harris, et al. Real-time control of low-polymer fracturing fluid; SPE, 63238[P]. 2000-10-01.
- [8] 郭和坤, 朱琪. 胍胶稠化剂对低渗透砂岩气藏储层伤害的实验研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 22(15): 24-28.
- [9] 刘玉婷, 管宝山, 梁利, 等. 低浓度香豆胶压裂液室内研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 3(15): 75-78.
- [10] 林波, 刘通义, 赵众从, 等. 新型清洁压裂液的流变实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(4): 64-66. ■