

一种抗高温的有机硼交联剂的研究及应用

刘通义^{1,2}, 史群妮^{1*}, 陈光杰², 唐文越¹, 唐 塘¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 成都佰椿石油科技有限公司, 四川 成都 610500)

摘要:以丙三醇和水为溶剂, 硼砂为主剂, KST-1 和甘露醇为配体, 氢氧化钠为催化剂, B-26 为延缓助剂, 制备了一种抗高温的有机硼交联剂 OS-150。通过对添加剂的优选, 得到了一种抗高温硼交联压裂液配方。实验表明, 当交联比为 100:0.3~100:0.4, pH 为 11~13, 反应温度为 75~80℃ 时, 该有机硼交联剂的交联性能最佳, 交联时间在 3~8 min 之内可控。压裂液具有良好的抗温抗剪切能力, 在 172℃、170 s⁻¹ 下连续剪切 90 min, 黏度能保持在 370 mPa·s 左右, 在 172℃、511 s⁻¹ 剪切 5 min 再在 170 s⁻¹ 下剪切 85 min, 黏度仍能达到 260 mPa·s 以上; 压裂液滤失量低, 172℃ 下滤失系数为 4.1 × 10⁻⁴ m/min^{1/2}; 破胶速度快, 172℃ 下 2 h 破胶, 破胶液黏度小于 5 mPa·s; 破胶液对地层伤害小, 伤害率为 18.4%。现场施工表明, 该压裂液在 170℃ 储层中, 日增天然气可高达 30 000 m³。

关键词:有机硼; 交联剂; 压裂液; 抗高温; 延迟性能

中图分类号:TE357.1+2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0096-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.10.024

Research and application of an organic boron crosslinker with high temperature resistance

LIU Tong-yi^{1,2}, SHI Qun-ni^{1*}, CHEN Guang-jie², TANG Wen-yue¹, TANG Tang¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Chengdu Baichun Petroleum Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China)

Abstract: An organic boron complex crosslinker with high temperature resistance is synthesized for hydraulic fracturing in deep wells, using glycerin and water as solvent, boron as main agent, KST-1 and mannitol as ligand, sodium hydroxide as a catalyst and B-26 as a retarding agent. Besides that, a boron crosslinked fracturing fluid system is also obtained by optimizing the types and amount of additives. The optimal crosslinking performance can be achieved under the following conditions: 0.3% - 0.4% of the content of crosslinker, 11 - 13 of pH, 75 - 80℃ of reaction temperature. The evaluation experiments indicate that the temperature resistance of boron crosslinked fracturing fluid can reach up to 172℃, with the viscosity keeping on 370 mPa·s under the constant shear rate of 170 s⁻¹ for shearing 90 minutes. The viscosity of boron crosslinked fracturing fluid still remains above 260 mPa·s even under the shear varying rate, 11 s⁻¹ for shearing 5 minutes followed by 170 s⁻¹ for 85 minutes. In addition, the fracturing fluid has remarkable properties, including low fluid loss by filtration coefficient of 4.1 × 10⁻⁴ m/min^{1/2} at 172℃, fast breaking speed by gel breaking for 2 hours under 172℃, the viscosity of broken fluid less than 5 mPa·s and low damage on reservoir (20% of damage rate). The site operation indicates that the fracturing fluid can be successfully applied in 170℃ reservoir and the daily production of natural gas increases up to 30 000 m³.

Key words: organic boron; crosslinker; fracturing fluid; temperature resistance; delay performance

20 世纪中期, 无机硼交联剂因其交联效果好被广泛应用于压裂储层改造中^[1], 但仅适用于中低温储层^[2]; 20 世纪 80 年代, 逐渐开发出了耐高温及延缓性能好的有机钛、锆交联剂, 但其难破胶, 对地层伤害严重^[3-5]; 20 世纪 90 年代, 国外研制出对地层伤害小, 耐温性能可达 150℃ 左右的有机硼交联剂^[6-7], 但国内开发的有机硼交联剂耐温一般不超过 130℃^[8]; 近年来尽管出现了耐高温低伤害的有机硼锆复合的交联剂^[9], 但其对地层的伤害问题仍然没有得到解决。随着深层油气藏的勘探与开发, 压裂施工面临的地层温度越来越高, 这些交联剂都多少存在抗温能力不足, 施工摩阻高等一系列问题, 阻碍了高温深井的压裂施工。为解决这些问题, 笔者制备了一种抗高温的有机硼交联剂, 并对该交联

剂交联的抗高温压裂液的交联时间、抗温抗剪切性能、滤失性能、破胶性能及对支撑剂的导流能力伤害进行了评价。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

延缓助剂 B-26、配体 KST-1、高温稳定剂 B-13、助排剂 C-56、杀菌剂 1227, 均为工业品, 成都佰椿石油科技有限公司生产; 丙三醇、硼砂、氢氧化钠、氯化钾, 均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 甘露醇, 工业品, 郑州龙晨食品添加剂有限公司生产; 羟丙基胍胶 HPG, 工业品, 北京丰春石油技术有限公司生产。

2000B 吴茵混调器, 长春乐镁科技有限公司生

收稿日期: 2016-05-10

作者简介: 刘通义(1964-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事储层改造工作液方面的工作, liuty601@163.com; 史群妮(1990-), 女, 硕士生, 研究方向为抗高温交联剂的合成, 通讯联系人, 1160208994@qq.com。

产;RS6000 高温流变仪,德国哈克公司生产;GGS71 高温高压滤失仪,青岛百瑞达石油机械制造有限公司生产;ZNN-D6S 六速旋转黏度计,青岛海通达专用仪器厂生产;压裂酸化裂缝导流能力测试分析系统,海安石油科研仪器厂生产;BS224S 电子天平,塞多利斯科学仪器有限公司生产;HH-4 恒温水浴锅,常州国华电器有限公司生产。

1.2 交联剂的合成

在四口烧瓶中加入 40% ~ 45% 的复合溶剂丙三醇和水(质量比为 1:3),再加入质量分数为 0.1% ~ 0.2% 的催化剂氢氧化钠,打开搅拌器,通氮回流 30 min 后,加入质量分数为 20% ~ 25% 的主剂硼砂,升温至 40 ~ 50℃,待硼砂完全溶解后,依次加入质量分数为 30% ~ 35% 配体 KST-1 和甘露醇(质量比为 6:1),质量分数为 3% ~ 5% 的延缓助剂 B-26,升温至 75 ~ 80℃,降低搅拌速率,继续通氮回流,反应 2 ~ 3 h 得到一种淡黄色的液体,即有机硼交联剂 OS-150。

1.3 基液的组成

羟丙基胍胶(HPG)增稠能力强,残渣低,货源广,故选为稠化剂。KCl 可有效防止黏土膨胀、分散、运移,故选为黏土稳定剂。硼交联的 HPG 压裂液对 pH 比较敏感,冻胶需在碱性条件下才能保持较好的黏度,故选择 NaOH 作为 pH 调节剂。高温稳定剂能够消耗基液中的溶解氧,从而防止植物胶分子的降解,实验中,选择性能较好的 B-13 作高温稳定剂。1227 可有效防止植物胶被细菌侵蚀,故选为杀菌剂。为了使破胶液能快速返排,选择性能较好的 C-56 为助排剂。

实验中,通过对各种添加剂质量分数进行优选,最终确定了 172℃ 下压裂液基液的配方:0.6% 稠化

剂 HPG + 1.0% 黏土稳定剂 KCl + 0.05% pH 调节剂 NaOH + 0.05% 高温稳定剂 B-13 + 0.15% 杀菌剂 1227 + 0.25% 助排剂 C-56。

1.4 性能评价方法

按照石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005 《水基压裂液性能评价方法》对压裂液的交联时间、抗温抗剪切性、滤失性能、破胶性能进行了评价。

2 结果与讨论

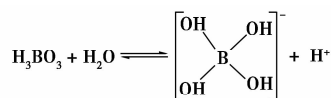
2.1 机理分析

2.1.1 水解反应

硼酸钠在水中水解成硼酸和氢氧化钠:

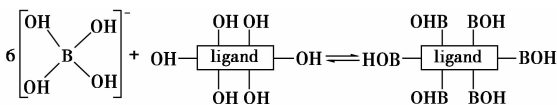


硼酸进一步水解成四羟基合硼酸根离子:



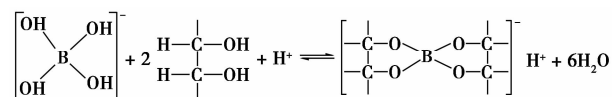
2.1.2 络合反应

硼酸根离子与有机配位体反应,生成有机硼交联剂 OS-150:



2.1.3 交联反应

有机硼交联剂 OS-150 在水中经过电离生成硼酸根离子,硼酸根离子再与 HPG 的顺式羟基发生交联反应,生成网状结构的冻胶:



络合反应与交联反应存在竞争关系,当硼酸盐离子与配体发生反应时,硼酸盐离子与 HPG 的顺式

化反应中的催化行为[J]. 石油学报(石油加工),2013,29(2): 228-235.

[15] 缪长喜,华伟明,陈建明,等. SO_4^{2-} 促进多元氧化物固体超强酸研究[J]. 中国科学(B辑),1996,26(3):275-281.

[16] 王道宏,王延吉,王日杰,等. 固体超强酸在催化正己烷异构化反应中失活的研究[J]. 石油学报(石油加工),2004,20(1): 81-87.

[17] Yaluris G, Larson R B, Kobe J M, et al. Selective poisoning and deactivation of acid sites on sulfated zirconia catalysts for *n*-butane isomerization[J]. Journal of Catalysis,1996,158:336-342.

[18] 潘晖华,何鸣元,于中伟,等. 氧化铝对 $\text{Pt}-\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 固体酸催化剂结构与酸性的影响[J]. 催化学报,2005,26(12):1067-1072. ■

(上接第 95 页)

[10] Hua W M, Sommer J. Hydroisomerization of *n*-butane over sulfated zirconia catalysts promoted by alumina and platinum[J]. Applied Catalysis A: General,2002,227:279-286.

[11] Ebitani K, Konishi J, Hattori H. Skeletal isomerization of hydrocarbons over zirconium oxide promoted by platinum and sulfate ion[J]. Journal of Catalysis,1991,130:257-267.

[12] Kim S Y, Goodwin J G, Hammache S, et al. The impact of Pt and H_2 on *n*-butane isomerization over sulfated zirconia: Changes in intermediates coverage and reactivity[J]. Journal of Catalysis,2001,201:1-12.

[13] 杨丹. 贵金属改性 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂制备和异构化性能的研究[D]. 上海:华东理工大学,2014.

[14] 宋月芹,冯敏超,田静,等. $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 在正己烷异构

羟基反应的几率就会减小,故交联速度减缓,交联时间变长,压裂液在井筒中的摩擦阻力就会减小,因此有利于高温深井压裂施工。

2.2 交联性能评价

2.2.1 交联比对交联时间的影响

用不同体积的交联剂 OS-150 分别与相同体积的基液进行交联,测定形成冻胶压裂液的时间,结果如图 1 所示。由图 1 可知,交联比越大,交联时间越短,这是因为交联比越大,体系中的硼酸盐离子量越多,与 HPG 交联的速度越快,因此交联时间越短。实验过程还发现,交联比过低,不能发生交联,交联比过高,交联速度太快,且形成的冻胶易发脆。为了确保交联剂有更好的延迟性能且形成的冻胶抗温性更好,交联剂比可控制在 100:0.3 ~ 100:0.4。

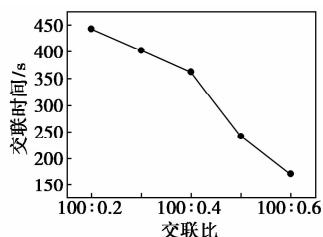


图 1 交联时间随交联比变化的曲线

2.2.2 pH 对交联时间的影响

硼交联羟丙基胍胶压裂液对 pH 有较大的敏感性。交联时间随 pH 的变化曲线如图 2 所示。由图 2 可知,随着 pH 的升高,交联时间逐渐增加,这是因为高 pH 下,有机硼络合物释放出的硼酸盐离子的速度比较慢,释放的量比较少,因此交联时间比较长;当 pH 为 11 时,压裂液的交联时间达到 340 s;当 pH 超过 13 后,虽然交联时间仍会增加,但强碱环境易对管道腐蚀,并且伤害储层。因此,该交联剂合适的 pH 范围为 11 ~ 13。

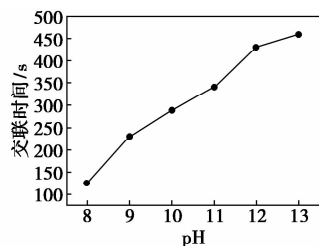


图 2 交联时间随 pH 变化的曲线

2.2.3 反应温度对交联时间的影响

交联时间随反应温度的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应温度的增加,交联时间逐渐增加,这是因为反应温度较低时,体系中以硼酸盐离子与 HPG 的交联反应为主,因此交联速度较快,交联

时间短;而当温度升高时,则以硼酸盐离子与有机配体的络合反应为主,降低了与 HPG 交联的几率,因此交联时间增加;当反应温度达到 80℃ 时,交联时间可以达到 425 s;继续增加温度,交联时间反而有所下降。因此,为了更好地控制交联时间,反应温度应控制在 75 ~ 80℃ 之间。

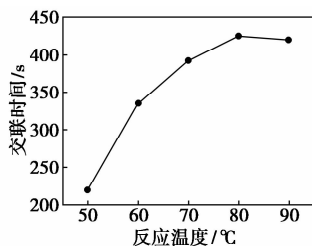
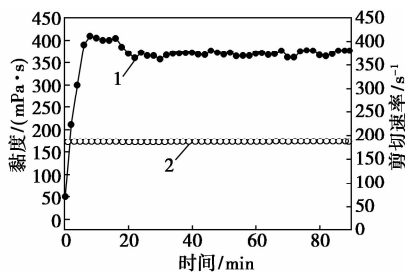


图 3 交联时间随反应温度变化的曲线

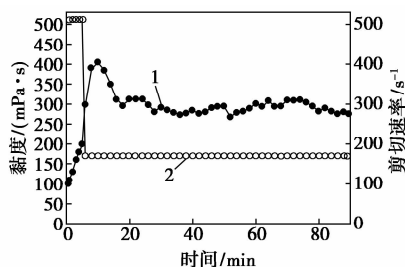
2.3 抗温抗剪切性能

压裂液在压裂过程中所经受的剪切速率是一个变量^[10]。将 OS-150 与基液进行交联,交联比为 100:0.4,得到冻胶压裂液,测其抗温抗剪切性能,结果如图 4 (172℃、170 s⁻¹连续剪切 90 min) 和图 5 (172℃、511 s⁻¹剪切 5 min,再在 170 s⁻¹条件下连续剪切 85 min) 所示。结果表明,当剪切速率为恒定值 170 s⁻¹时,冻胶压裂液的可保持在 370 mPa·s 左右(如图 4 所示);当剪切速率为变量时,冻胶压裂液在高剪切区黏度增加缓慢,经高剪切之后黏度缓慢降低最后趋于稳定,表观黏度仍能保持在 260 mPa·s 以上(如图 5 所示),表明 OS-150 在高



1—OS-150 压裂液黏度曲线;2—剪切速率曲线

图 4 恒剪切速率下压裂液的黏-时曲线



1—OS-150 压裂液黏度曲线;2—剪切速率曲线

图 5 变剪切速率下压裂液的黏-时曲线

剪切区能有效减缓交联速度,降低施工摩阻,在整个剪切过程中,具有很好的抗温抗剪切能力。

2.4 滤失性能

在不同高温下,对该压裂液体系进行滤失性能评价,结果如表1所示。由表1中数据可知,在高温下,压裂液滤失系数均较小,当温度为172℃时,滤失系数为 $4.1 \times 10^{-4} \text{ m/min}^{1/2}$,表明该压裂液在高温下具有很好的滤失性能。

表1 不同温度下压裂液的滤失系数

温度/℃	80	100	120	130	140	150	160	172
滤失系数/ ($10^{-4} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	4.5	5.1	5.6	5.9	5.4	4.8	4.6	4.1

2.5 破胶性能

选择过硫酸铵(APS)为破胶剂,压裂液在不同温度下的破胶结果如表2所示。由表2中数据可知,随着温度及破胶剂质量分数的增加,破胶时间缩短;当温度为172℃,APS质量分数为0.001%时,压裂液在2 h之内就能破胶,且破胶后几乎无残渣,测得的破胶液黏度小于5 mPa·s。

表2 压裂液在不同温度下的破胶性能

温度/℃	APS不同质量分数下的破胶时间/h			
	0	0.001%	0.01%	0.1%
80	>50	48	20	8
100	>50	24	10	4
120	10	6	4	2
150	4	3	3	1
172	3	2	1.5	1

2.6 导流能力伤害

在室内模拟地层条件,利用导流实验仪对压裂液进行支撑剂的导流能力测试。实验仪器采用API标准导流槽,陶粒采用圣戈班产品,铺砂质量浓度为 10 kg/m^2 ,在52 MPa压力下,压实5 min,然后分别驱入蒸馏水和OS-150压裂液的破胶液进行导流能力实验,其结果如表3所示。由表3可知,伤害前导流能力为 $152 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$,伤害后导流能力为 $124 \mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$,伤害率为18.4%,可满足压裂施工需求。

表3 破胶液对支撑剂的导流能力伤害

	导流能力/ $(\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm})$	伤害率/%
伤害前	152	18.4
伤害后	124	

3 现场施工

东北地区某探井,地层温度为170℃,其压裂层

位:ES³³;井段:4740.9~4761.0 m;厚度:9.6 m;层数:4。由于该油井很深,地层地质情况复杂,施工难度大,过去的施工成功率一直比较低。后来,该地区使用该硼交联压裂液体系进行压裂,其中,压裂方式:油套混注,合层压裂;施工管串组合要求:N80-φ73 mm外加厚油管;喇叭口位置:3 200.0 m;对井口的要求:1 000#采油树;该井设计加砂(0.45~0.90 mm高强度陶粒)61.6 t,硼交联压裂液340 m³,胶化水95 m³,该井施工摩阻低,施工压力平稳,压裂后返排效果良好,日增天然气30 000 m³,增产效果非常显著。

4 结论

(1)该有机硼交联剂中,配体的大量羟基与硼酸盐离子结合,大大减少了硼酸盐离子与HPG的顺式羟基交联的几率,因此,可以有效降低施工摩阻。

(2)硼交联压裂液的抗温能力可达到172℃,并且在高温高剪切速率下能有效延缓交联速度,因此,有利于高温深井的压裂施工。

(3)硼交联压裂液的滤失量低,破胶速度快且破胶后无残渣,对支撑剂的导流能力伤害较低,因此,有利于降低对地层的伤害。

(4)现场施工表明,该压裂液可以成功应用于170℃的高温深井施工,并且增产效果显著。

参考文献

- [1] 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, (8): 23-26.
- [2] 采油技术手册: 压缩酸化工艺技术. 第九分册[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [3] Ainley B R, Nimerick K H, Card R J. High-temperature, borate-crosslinked fracturing fluids: A comparison of delay methodology [C]. SPE 25463, 1993.
- [4] Phil R, Gino D L. Fracturing fluids and breaker systems-A review of the state-of-the-art [C]. SPE 37359, 1996.
- [5] 尧君, 郭付君, 郭广军, 等. 高温交联剂 ZS-1 的合成与应用 [J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(4): 74-77.
- [6] Gupta D V, Satya C P. Fracturing fluid for extreme temperature conditions is just as easy as the rest [C]. SPE 140176, 2011.
- [7] Brannon H D. Delayed Borate-crosslinked fluid provides improved fracture conductivity in high-temperature applications [C]. SPE 22838, 1991.
- [8] 黄贵存, 马飞, 李洪波, 等. 超高温压裂液配方体系研究 [J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(2): 186-189.
- [9] 王栋, 王俊英, 刘洪升, 等. 水基压裂液高温延缓型有机硼铝交联剂 CZB-03 的制备 [J]. 油田化学, 2004, 21(2): 113-115.
- [10] 刘通义, 谭坤, 陈光杰. 交联压裂液抗剪切性能评价方法探讨 [C]//第七届全国流变学学术会议, 2002. ■