

Study on Reaction Dynamics of Organic Boric Cross-Linker and Hydroxypropyl Guar Gum

Ping Tang^{1*}, Xing Lin¹, Chenggang Zheng¹, Kuo Shi²

¹Petroleum Exploration and Production Research Institute, Sinopec, Beijing

²China National Offshore Oil Corporation DATONG SNG Project, Datong Shanxi

Email: *tangping.syky@sinopec.com

Received: Feb. 7th, 2017; accepted: Feb. 23rd, 2017; published: Feb. 28th, 2017

Abstract

Based on cross linking reaction of organic boric cross-linker and hydroxypropyl guar gum, central composite experimental design is used to construct a mathematic model of guar gel viscosity with the key factors. Six key factors, including the organic boron activation energy (E_a), temperature (T), pH value, organic boric cross-linker, concentration, hydroxypropyl guanidine gum concentration, and time (t), were chosen for the study. The model could thereafter contribute to the development of organic boric cross-linker, construction of fracturing system, prediction and evaluation of the fracturing fluid; it also has important practical significance for the optimization of fracturing execution conditions.

Keywords

Organic Boric Cross-Linker, Hydroxypropyl Guar Gum, Fracturing Fluid, Cross Linkage Dynamics

有机硼羟丙基胍胶压裂液的交联动力学研究

唐萍^{1*}, 林鑫¹, 郑承纲¹, 石阔²

¹中国石化石油勘探开发研究院, 北京

²中国海洋石油总公司大同煤制气项目筹备组, 山西 大同

Email: *tangping.syky@sinopec.com

收稿日期: 2017年2月7日; 录用日期: 2017年2月23日; 发布日期: 2017年2月28日

摘要

本文以有机硼交联剂和羟丙基胍胶的交联反应为基础, 选择了影响该反应过程的六个主控因素——有机
*通讯作者。

硼活化能 E_a 、温度、pH、有机硼交联剂浓度、羟丙基胍胶浓度以及时间 t ，通过中心法则实验设计，建立了这六个因素与冻胶 170 s^{-1} 剪切粘度的数学模型。该模型的建立对有机硼交联剂的研制、压裂体系的构建、压裂液性能评价和预测，压裂施工条件的优化均具有重要的实际意义。

关键词

有机硼交联剂，羟丙基胍胶，压裂液，交联动力学

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

压裂是油田常用的增产措施之一，压裂液的性能直接关系到压裂的成功与否。交联压裂液具有粘弹性，属于粘弹性流体。长期以来，模拟现场条件下的交联压裂液交联过程仍是一个困难的、难以捉摸的挑战。压裂液已经广泛应用近 40 年，但对压裂液成胶动力学的研究，远远落后于压裂液的使用。研究交联压裂液的交联反应过程的困难不仅在于其冻胶的交联受多种因素影响而难于重复，还与其形成的外在环境、化学剂类型和形成过程有关。目前对交联压裂液的研究主要还是以交联完成后的冻胶体粘度为研究对象，而对交联压裂液形成过程的动力学过程研究很少[1]。本文以现场使用最为广泛的有机硼-羟丙基胍胶体系作为研究对象，探索了该压裂液体系的交联动力学特征，以期为更好的指导压裂液研究和应用奠定理论基础。

2. 有机硼羟丙基胍胶的交联反应

硼原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^1$ ，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，易与含孤对电子的配位体形成络合物。硼酸根离子 ($B[OH]_4^-$) 与植物胶分子上的临位顺式羟基形成单二醇络合物(1:1 结构)，单二醇络合物再与临位顺式羟基形成双二醇络合物(2:1 结构) [2]，如图 1 所示。

压裂液冻胶的结构强度主要取决于硼酸根配位键的强度和交联密度，硼酸根配位键的强度与温度、体系 pH 值等因素有关。因此，冻胶强度主要与交联密度相关。当羟丙基胍胶的浓度固定时，提供的硼酸根浓度低，形成交联密度低的冻胶往往耐温性较差；提供的硼酸根浓度高，由于交联密度的提高形成的冻胶强度高，但是常温下由于大量的临位顺式羟基被交联，使得羟丙基胍胶分子亲水性减少，呈现过交联“脱水”现象，使得该类压裂液无法用于现场。为了弥补无机硼交联剂性能的不足，人们开发了利用有机配位体修饰的有机硼交联剂，而有机硼与羟丙基胍胶的交联反应主要分为两步，如图 2 所示：I) 有机硼交联剂的水解与硼酸根的释放；II) 硼酸根与羟丙基胍胶的交联[3]。

有机硼的分解反应在反应动力学上是二级反应，反应热力学上是吸热反应。有机硼释放硼酸根存在反应滞后性，使常温下冻胶不易脱水；有机硼事实上提供更多的潜在硼酸根，提高交联密度，使冻胶耐温性突出。在有机硼的分解反应过程中，硼酸根的释放速度 ($v_{[Borate]}$) 与温度 T ，体系的 pH，有机硼的浓度 ($C_{[OB]}$) 和配位体种类(不同有机硼交联剂的活化能 E_a 不同) 有关[4] [5]。而硼酸根与羟丙基胍胶的交联反应几乎是瞬间发生的[6]，在此不再对其反应过程进行探讨，而对于某一时刻，冻胶交联强度(表观粘度 η) 与羟丙基胍胶浓度 ($\omega_{[HPG]}$)、硼的释放速度 ($v_{[Borate]}$)、时间 t 和系统温度 T 有关。

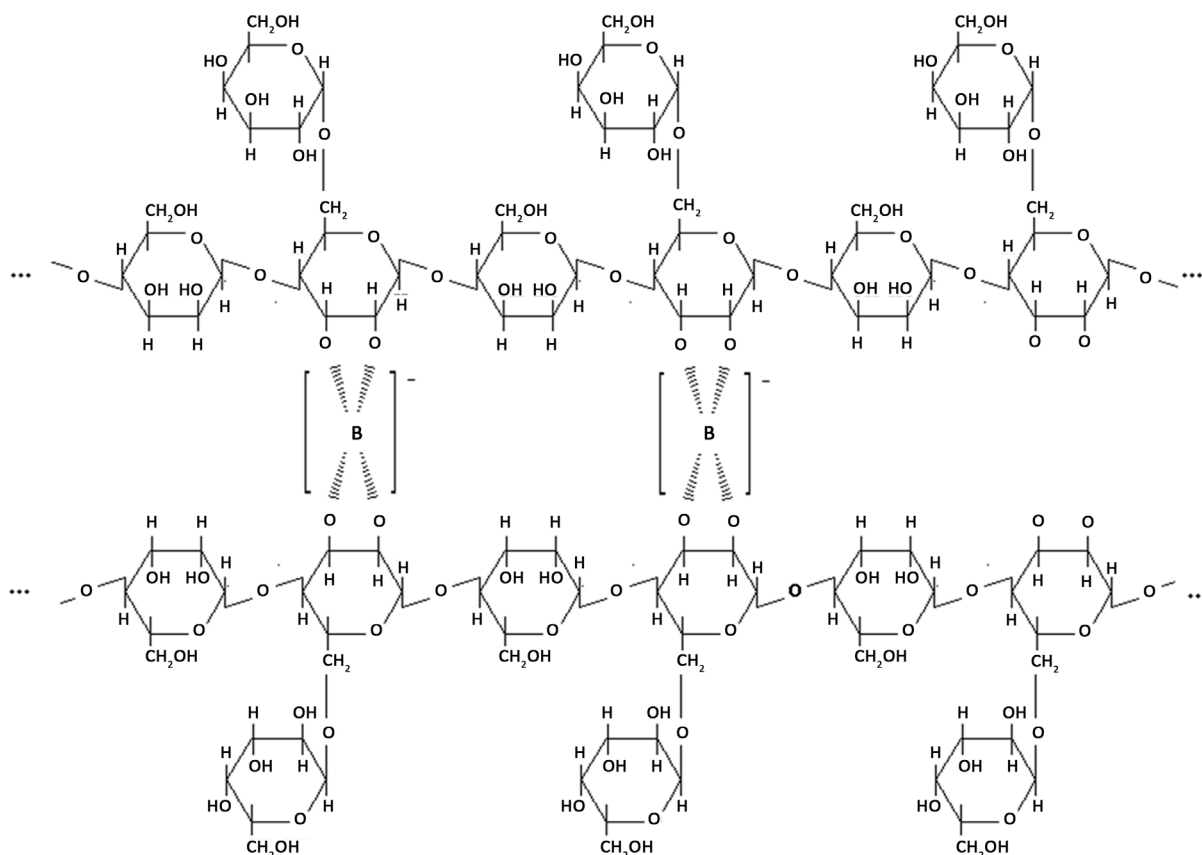


Figure 1. Inorganic boric cross-linked hydroxypropyl guar gum with adjacent cis-form structure

图 1. 无机硼交联邻位顺式羟基结构植物胶

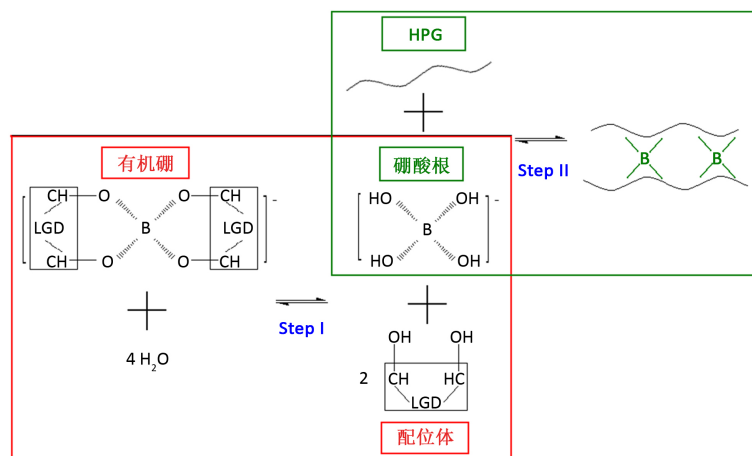


Figure 2. Reaction mechanism of organic boric cross-linked hydroxypropyl guar gum

图 2. 有机硼交联剂的作用机理

3. 交联动力学的建立和应用

3.1. 交联动力学模型的建立

根据有机硼交联羟丙基胍胶的反应特点，选取了对冻胶粘度有直接影响的六个参数用于反应动力学

模型的构建, 并根据交联动力学方程的内在规律, 将物理量进行了运算形式的变化和无量纲化处理, 见表 1 所示。

根据中心法则实验设计, 对选取的每个因素作无量纲化处理后进行(-1.565085, -1, 0, 1, 1.565085)编码实验, 并且根据实验数据对动力学模型进行回归拟合, 见表 2 所示。

通过多项拟合得到了有机硼交联羟丙基胍胶过程的动力学模型, 如公式 1 所示, 该模型既涵盖了单因素作用的影响, 同时也考虑了多因素交互作用的影响。

$$\text{Response} = \sum a_i X_i^2 + \sum b_j X_j + \sum c_k X_i X_j, \text{ 其中 } i \neq j \neq k, i, j, k \in (1, 6). \quad (1)$$

对获得的模型进行方差检验结果见表 3 所示, 模型的决定系数为 0.899747, 校正决定系数为 0.853077, F 值为 19.27907 ($P < 0.0001$), 说明此模型高度显著。

Table 1. Determination and nondimensionalization of model parameters

表 1. 模型参数的选取和无量纲化处理

变量	物理量	符号	单位	运算形式	中位值	步长值
X_1	羟丙基胍胶	$\omega_{[\text{HPG}]}$	%	$\omega_{[\text{HPG}]}$	0.45%	0.15%
X_2	有机硼	$c_{[\text{OB}]}$	mmol/L	$c_{[\text{OB}]}$	8.0 mmol/L	3.0 mmol/L
X_3	温度	T	K	T	373K	40 K
X_4	pH	pH	-	$\text{pH} \cdot \ln 10$	10	2
X_5	活化能	E_a	kJ/mol	E_a	90 kJ/mol	40 kJ/mol
X_6	时间	t	min	$\text{SQRT}(t)$	$6.0 \text{ min}^{1/2}$	$4.0 \text{ min}^{1/2}$

Table 2. Central composite experimental design of the six factors

表 2. 六因素的中心法则实验设计

Run	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
	$\omega_{[\text{HPG}]}$	$c_{[\text{OB}]}$	T	pH	E_a	$\text{SQRT}(t)$
1	-1	-1	1	1	-1	-1
2	0	1.565085	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0
4	1	-1	1	1	-1	1
5	0	0	0	0	1.565085	0
6	1	-1	-1	-1	1	1
7	1	1	1	-1	-1	1
8	-1	-1	-1	1	-1	1
9	1	1	-1	1	1	-1
10	1	1	-1	1	-1	-1
.....

Table 3. Variance analysis and examination of the model

表 3. 模型的方差分析和检验

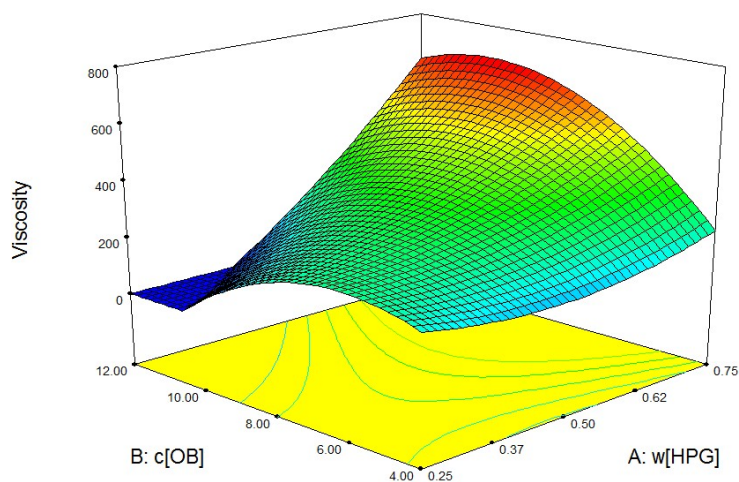
Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
2478306	27	91789.13	19.27907	< 0.0001	Significant
Std. Dev.		69.00055		R-Squared	0.899747
Mean		200.1163		Adj R-Squared	0.853077
C.V. %		34.48023		Pred R-Squared	0.711366
PRESS		795028.8		Adeq Precision	17.42154

3.2. 交联动力学模型的应用

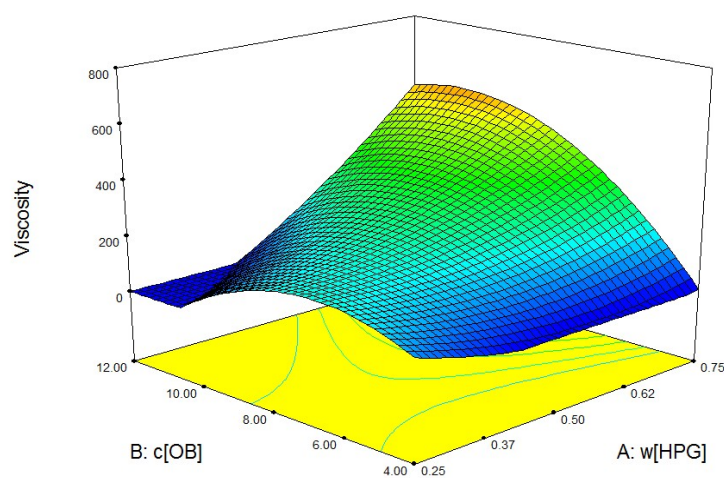
在获得有机硼-羟丙基胍胶交联动力学模型的基础上，通过绘制响应面能直观的反应不同因素及其交互效应对于冻胶最终粘度的影响，有助于更好的掌握冻胶强度的变化规律，如图3所示。

由图3可以看出，羟丙基胍胶与有机硼之间存在着显著的交互作用：在一定范围内同时升高羟丙基胍胶和有机硼的浓度能够显著提高冻胶的最终强度，且存在一个最佳交联比，在超过最佳交联比后，冻胶强度继而会呈下降趋势；较低交联比不易形成高强度的冻胶体，特别是在较高的工作温度下，冻胶强度会进一步降低；而在较低的羟丙基胍胶使用量，过高的有机硼使用量容易造成冻胶的“过交联”，在羟丙基胍胶使用量0.25%，有机硼使用量12 mmol/L的附近区域，可明显观察到冻胶“过交联脱水区”，无法满足压裂液工作的需要。

本研究获得交联动力学模型同时还可用于压裂液体系的制备和优化，通过统计、计算和实验优化可快速预测和获取目标压裂液配方体系，试以最终粘度为 $220 \text{ mPa}\cdot\text{s}@170 \text{ s}^{-1}$ ， 100°C 为例，见表4所示。



($t = 120 \text{ min}$, $T = 333 \text{ K}$, pH , E_a 取中值)



($t = 120 \text{ min}$, $T = 393 \text{ K}$, pH , E_a 取中值)

Figure 3. Response surface of organic boric cross-linked hydroxypropyl guar gum

图3. 羟丙基胍胶 - 有机硼两因素响应面

根据得到的压裂液配方，进行实验验证，获得了较好的符合度，也进一步证明模型的可靠性，如图 4 所示。

Table 4. Design and optimization of fracturing fluid system
表 4. 压裂液体系的设计和优化

	ω_{HPG}	c_{OB}	pH	Ea	Viscosity	备注
1	0.39	6.98	10.04	116	220	Selected
2	0.46	9.32	8.22	116	220	
3	0.42	6.82	9.44	116	220	
4	0.41	7.86	9.41	116	220	
5	0.55	5.58	8.78	116	220	
6	0.44	8.71	9.21	116	220	
7	0.50	5.60	9.82	116	220	
8	0.39	6.69	10.12	116	220	
9	0.39	6.75	10.34	116	220	
10	0.44	8.84	9.34	116	220	
11	0.45	7.23	8.81	116	220	
12	0.39	6.81	10.03	116	220	
13	0.44	6.89	9.03	116	220	
14	0.43	7.31	9.06	116	220	
15	0.40	6.57	10.27	116	220	
16	0.42	6.61	9.57	116	220	

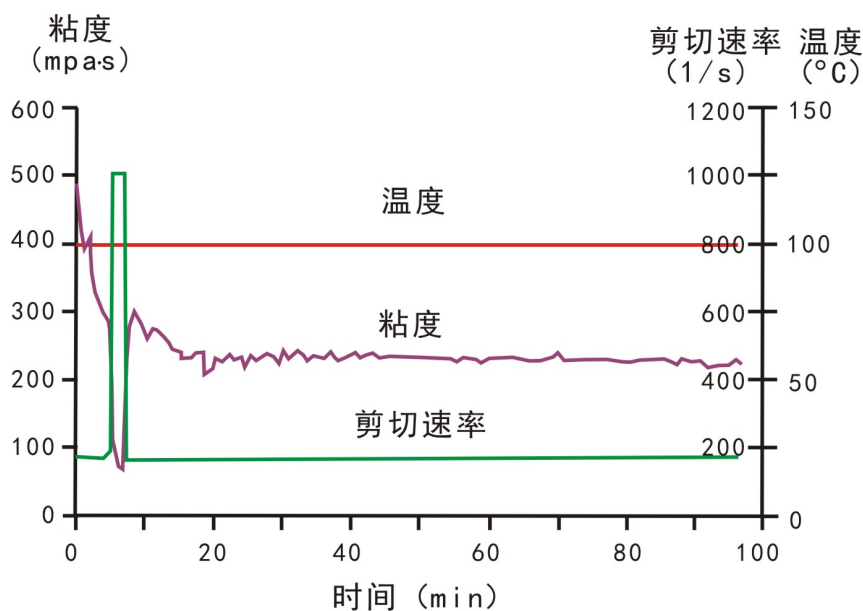


Figure 4. Experimental verification of fracturing fluid formula
图 4. 设计压裂液配方的实验验证

4. 结论

本文研究了有机硼-羟丙基胍胶的交联动力学过程, 通过中心法则实验设计, 以有机硼交联剂浓度、羟丙基胍胶浓度、温度、pH、有机硼活化能 E_a 以及时间 t 六个因素, 构建了交联动力学模型。该模型可以精确的反应各个因素及其交互作用对于冻胶粘度的影响, 同时, 该模型还能够通过运算求解设计压裂液配方, 优化压裂液体系, 大大提高工作效率。

基金项目

中国石化科技开发项目: 香豆胶压裂液体系研究与应用(P13003)。

参考文献 (References)

- [1] 屈景年, 汪存信, 刘训亭, 等. 硼酸与多羟基化合物配位反应的热化学研究[J]. 物理化学, 1994, 10(8): 686-691.
- [2] 任占春, 张文胜, 秦利平. SB-1 有机硼交联剂研究及应用[J]. 断块油气田, 1997, 4(1): 60-62.
- [3] 罗彤彤, 卢亚平, 潘英民. 高温交联剂合成工艺研究[J]. 矿冶, 2006, 15(3): 56-581.
- [4] 宋兴福, 江休乾. 香豆胶有机硼 BCL-61 交联反应动力学研究[J]. 石油天然气化工, 1999, 28(4): 292-296.
- [5] 卢拥军, 杜长虹. 压裂用有机硼络合交联剂[J]. 钻井液与完井液, 1995, 12(1): 50-56.
- [6] Brannon, H.D. and Ault, M.G. (1991) New, Delayed Borate-Crosslinked Fluid Provide Improved Fracture Conductivity in High-Temperature Applications. 66th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers held in Dallas, TX, 6-9 October 1991, SPE 22838: 215-227. <https://doi.org/10.2118/22838-ms>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org