

油田化学品与油品添加剂

# 胍胶压裂液有机硼交联剂 JSA-1 的合成与性能评价

徐栋<sup>1,2</sup>, 朱卫平<sup>1,2</sup>, 刘川庆<sup>1,2</sup>, 王玉斌<sup>1,2</sup>,  
王争凡<sup>3</sup>, 孟令鹏<sup>1,2</sup>, 吴明杨<sup>1,2</sup>

(1. 中石油煤层气有限责任公司 工程技术研究院, 陕西 西安 710082; 2. 中联煤层气国家工程研究中心有限责任公司, 北京 100089; 3. 中国石油集团工程材料研究院有限公司 国家石油管材质量检验检测中心, 陕西 西安 710077)

**摘要:** 以硼酸、正丁醇、乙二醇、二乙烯三胺为反应原料, 采用一锅法合成了有机硼交联剂 (JSA-1)。考察了胍胶质量分数 (即含量, 以胍胶占胍胶基液总质量计)、JSA-1 用量 (即添加量, 以胍胶基液质量为基准, 下同)、pH 对 JSA-1 交联性能的影响。结果表明, 胍胶质量分数越大 (0.09%~0.4%), 胍胶压裂液的交联状态越好、交联时间越短、表观黏度越高、耐温能力越强; JSA-1 用量越大 (0.04%~0.4%), 胍胶压裂液的交联状态越好、交联时间越短、耐温能力越强; pH (pH=4~14) 越高, 胍胶压裂液的交联时间越长、耐温能力越强。JSA-1 对 pH 和胍胶质量分数的适用范围较广, 在低温配方中, 可以使低质量分数的胍胶实现有效交联, 胍胶质量分数为 0.13% 的胍胶基液与 JSA-1 交联后, 在常温、100 s<sup>-1</sup> 剪切下表观黏度可达到 50 mPa·s; 在高温配方中, 胍胶质量分数为 0.4% 的胍胶基液与 JSA-1 交联后制备的压裂液具备较好的耐温耐剪切能力, 在 120 °C、100 s<sup>-1</sup> 剪切条件下表观黏度可以稳定保持在 300 mPa·s 左右。

**关键词:** 胍胶压裂液; 有机硼交联剂; 合成; 低浓度胍胶; 性能评价; 耐温耐剪切; 油田化学品

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 05-1127-08

## Synthesis and performance evaluation of organic boron crosslinking agent JSA-1 for guar gum fracturing fluid

XU Dong<sup>1,2</sup>, ZHU Weiping<sup>1,2</sup>, LIU Chuanqing<sup>1,2</sup>, WANG Yubin<sup>1,2</sup>, WANG Zhengfan<sup>3</sup>,  
MENG Lingpeng<sup>1,2</sup>, WU Mingyang<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Engineering Technology, PetroChina Coalbed Methane Company Limited, Xi'an 710082, Shaanxi, China; 2. China United Coalbed Methane National Engineering Research Center Company Limited, Beijing 100089, China; 3. National Quality Inspection and Testing Center for Oil Country Tubular Goods, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, Shaanxi, China)

**Abstract:** Organic boron crosslinking agent (JSA-1) was synthesized from one-pot reaction of boric acid, *n*-butanol, ethylene glycol, and diethylenetriamine. The effects of guar gum mass fraction (based on the total mass of guar gum base solution), JSA-1 dosage (based on the total mass of guar gum base solution, the same below) and pH on the JSA-1 crosslinking performance were investigated. The results showed that higher guar gum mass fraction (0.09%~0.4%) led to better crosslinking state, shorter crosslinking time, higher apparent viscosity, and stronger temperature resistance of guar gum fracturing fluid, and JSA-1 dosage (0.04%~0.4%) exhibited the same influence as guar gum on the crosslinking state, crosslinking time, as well as temperature resistance of guar gum fracturing fluid, while higher pH (pH=4~14) achieved longer crosslinking time and stronger temperature resistance of guar gum fracturing fluid. Crosslinking agent

收稿日期: 2023-06-19; 定用日期: 2023-08-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230497

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司前瞻性基础性技术攻关项目 (2021DJ2304、2021DJ2004); 中国石油天然气集团公司攻关性应用性科技专项 (2023ZZ18)

作者简介: 徐栋 (1993—), 男, 硕士, 工程师, E-mail: xudongmcq@petrochina.com.cn。

JSA-1 could be prepared from a wide range of pH and guar gum mass fraction. In terms of low-temperature formula, it could effectively crosslink low mass fraction guar gum. When the guar gum base solution with a mass fraction of 0.13% was crosslinked with JSA-1, the apparent viscosity could reach 50 mPa·s at room temperature, 100 s<sup>-1</sup> shear. In terms of high-temperature formula, the fracturing fluid prepared by cross-linking mass fraction 0.4% guar gum base solution with JSA-1 had good temperature and shear resistance, and its apparent viscosity could stably maintained at around 300 mPa·s under 120 °C, 100 s<sup>-1</sup> shear conditions.

**Key words:** guar gum fracturing fluids; organic boron crosslinking agents; synthesis; low concentration guar gum; performance evaluation; temperature and shear resistance; oil field chemicals

水力压裂技术是非常规油气资源勘探开发的关键技术, 压裂液作为核心工作液, 具有举足轻重的作用<sup>[1-2]</sup>。胍胶压裂液体系具有黏度高、携砂性能强、易降解、环保性好等优势, 是目前压裂作业中应用最多的压裂液体系。胍胶压裂液体系的核心成分为胍胶和交联剂, 交联剂通过交联作用使胍胶分子链构筑成三维网络的冻胶结构, 决定着压裂液冻胶的性能。胍胶压裂液交联剂经历从硼砂到过渡金属类铋铝钛锆交联剂、有机钛和有机锆交联剂、有机硼交联剂的发展。目前, 有机硼交联剂已成为市场主流应用的交联剂, 具有压裂液冻胶易破胶、剪切恢复性好、交联时间易调控、耐高温耐剪切能力优异、现场使用方便等优点, 成为当前研究热点。

有机硼交联剂最初由硼砂或硼酸与多羟基配体(如葡萄糖)发生络合反应制备而成, 产物性能不稳定, 易结晶析出。目前, 其主流的合成工艺为硼砂或硼酸与多种含羟基化合物配体在碱催化条件下反应制备而成<sup>[3-7]</sup>。常规的有机硼交联剂通过释放硼酸根离子实现交联作用, 其机理本质类似于硼砂交联, 未实现交联作用结构的根本改变, 这导致了稠化剂胍胶的使用质量分数较大, 各温度下胍胶质量分数多在 0.35%~0.65% 范围内调整。研究<sup>[8-11]</sup>表明, 交联剂的化学分子结构影响交联作用效果, 增大交联剂的作用尺寸以及扩充交联活性位点数量, 可以降低胍胶分子的临界交联浓度, 被认为是下一代新型有机硼交联剂的发展方向。徐坤等<sup>[12]</sup>评价了一种长链多交联点型有机硼交联剂, 实现了质量分数 0.15% 胍胶的压裂液在 30 °C 剪切下表现黏度超过 50 mPa·s。文献报道了一些有机硼交联剂的新型合成工艺, 如自由基聚合<sup>[13]</sup>、硼酸三甲酯和多胺类化合物直接反应<sup>[8,14]</sup>等, 但上述设计因原料获取困难(例如: 硼酸三甲酯价格昂贵), 难以实现工业化生产; 而基于表面修饰改性的纳米颗粒基体与硼类原料反应的合成工艺, 所制备的具有纳米结构特征的交联剂<sup>[15-20]</sup>交联性能优异, 但制备过程过于复杂, 成本太高, 难以实现工业化推广应用; 另有通过硼酸和醇类化合物进行分水反应生成中间产物, 然后将中间产物与多胺类化合物反应得到新型交联剂的两步法工艺<sup>[21-24]</sup>, 虽然实现了交联剂尺寸和交联活

性位点的扩充, 解决了原料获取困难的问题, 但合成过程较繁琐, 需要在第一步过程中不断去除反应生成的水, 合成条件也不便于控制。

本文拟利用硼氮成键机理, 选用易于获取的工业化成熟原料硼酸、正丁醇、乙二醇、二乙烯三胺为反应原料, 采用一锅法合成有机硼交联剂(JSA-1), 以期为此类有机硼交联剂的合成设计提供参考。并通过考察胍胶质量分数、JSA-1 用量、pH 等影响因素, 系统评价有机硼交联剂 JSA-1 的交联性能, 以期获得良好的工业应用潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

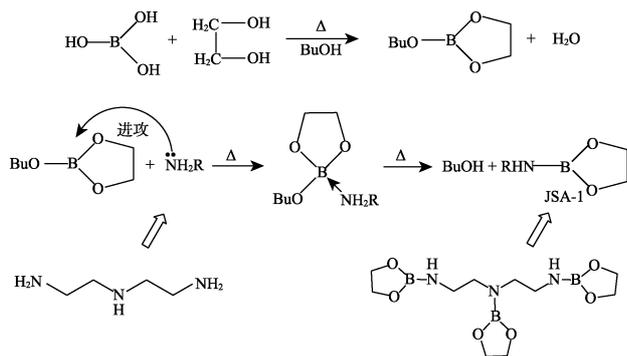
硼酸、二乙烯三胺、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AR, 天津市大茂试剂有限公司; 正丁醇(BuOH)、乙二醇, AR, 天津市富宇化工科技有限公司; 羟丙基胍胶(简称胍胶 CJ2-6, 二级品)、黏土稳定剂(COP-2)、杀菌剂(CJSJ-3)、pH 调节剂(TJ-1), 工业级, 长庆化工集团有限公司; 助排剂(CHSF-1), 工业级, 黑龙江克瑞休斯化工有限公司; 破胶剂(APS), 工业级, 北京科美润能源科技发展有限公司。

MARS60 型哈克流变仪, 德国 Haaker 公司; DK-98-II 型电热恒温水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司; ZNN-D6 型六速旋转黏度计, 青岛海通达专用仪器有限公司; TDL-5-A 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; HZK-FA210 型分析天平, 美国 HZ 公司; ST2100 型通用实验室 pH 计, 奥克斯仪器有限公司; 1833 型毛细管黏度计, 上海捷沪仪器仪表有限公司。

### 1.2 有机硼交联剂 JSA-1 的合成

在三口烧瓶中加入硼酸 10 g、正丁醇 4 g、乙二醇 24 g, 升温至 140 °C, 在搅拌状态下恒温反应 5 h。冷却反应体系至室温, 继续加入二乙烯三胺 20 g, 升温至 80 °C, 在搅拌状态下恒温 80 °C 反应 5 h, 将反应产物冷却至室温, 得到淡黄色均一透明液体, 即有机硼交联剂 JSA-1, 装瓶待用。

本反应利用二乙烯三胺的多胺结构, 通过硼氮成键, 将多个硼原子引入到交联剂结构中, 合成过程如下所示。



首先, 硼酸与乙二醇、正丁醇反应生成环状结构的硼酸酯。然后, 硼酸酯与二乙烯三胺反应生成交联剂, 具体为: B 原子价电子层结构为  $2s^2 2p^1$ , 硼酸酯中 B 原子最外层 3 个电子参与形成共价键外, 剩余一个空  $p$  轨道; 由于二乙烯三胺中 N 原子含孤对电子, B 原子被 N 原子进攻, 孤对电子占据空的  $p$  轨道, 通过  $sp^3$  杂化轨道形成硼氮配位键, 生成一种不稳定的四面体中间产物, 随后中间产物脱去正丁醇分子, 通过  $sp^2$  杂化轨道形成稳定的硼氮共价键, 提高了产物的稳定性<sup>[8,25]</sup>。

### 1.3 有机硼交联剂 JSA-1 性能评价

#### 1.3.1 胍胶基液的制备

在清水中分别加入 CJ2-6 以及其他添加剂 (COP-2、CHSF-1、CJSJ-3), 加量参考 1.3.3 节中配方, 充分搅拌分散 5 min 后倒入烧杯中密封保存, 在 30 °C 恒温水浴静置 4 h, 使羟丙基胍胶粉得到充分溶胀。按照 1.3.3 节中配方或者具体 pH 要求, 加入一定量 pH 调节剂 (TJ-1 或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、HCl), 搅拌均匀后, 得到胍胶基液。

#### 1.3.2 胍胶压裂液的制备

取上述充分溶胀的胍胶基液 100 g, 按照 JSA-1 用量 (以胍胶基液质量为基准, 下同) 加入交联剂 JSA-1, 常温下匀速搅拌至基液形成可挑挂的胍胶压裂液。

#### 1.3.3 性能评价

交联时间、表观黏度、耐温耐剪切能力、破胶性能等评价方法具体参考石油天然气行业标准 SY/T 7627—2021《水基压裂液技术要求》; 耐温能力的评价方法具体参考石油天然气行业标准 SY/T 6216—1996《压裂用交联剂性能试验方法》。

胍胶基液配方为: 0.07%~0.4% CJ2-6+0.5% COP-2+0.3% CHSF-1+0.05% CJSJ-3+0.1% TJ-1, 百分数均为各组分占胍胶基液总质量的百分数。胍胶压裂液配方为: 胍胶基液+0.04%~0.6% JSA-1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胍胶质量分数和 JSA-1 用量对胍胶压裂液交联状态的影响

常温下, 按表 1 制备不同质量分数胍胶和不同 JSA-1 用量的胍胶压裂液, 考察其对交联状态的影响。

表 1 胍胶质量分数和 JSA-1 用量对胍胶压裂液交联状态的影响

Table 1 Effects of mass fraction of guar gum and JSA-1 dosage on crosslinking state of guar gum fracturing fluid

序号	CJ2-6 质量分数/%	JSA-1 用量/%	胍胶压裂液交联及挑挂状态
1	0.2	0.06	不交联
2	0.2	0.08	轻微交联, 不可挑挂
3	0.2	0.1	交联弱, 不可挑挂
4	0.2	0.2	交联, 可挑挂
5	0.2	0.3	交联, 可挑挂
6	0.2	0.4	交联, 可挑挂
7	0.3	0.06	交联弱, 不可挑挂
8	0.3	0.08	交联, 难挑挂
9	0.3	0.1	交联, 可挑挂
10	0.3	0.2	交联, 可挑挂
11	0.3	0.3	交联, 可挑挂
12	0.3	0.4	交联, 可挑挂
13	0.4	0.04	交联弱, 不可挑挂
14	0.4	0.06	交联, 难挑挂
15	0.4	0.08	交联, 可挑挂
16	0.4	0.1	交联, 可挑挂
17	0.4	0.2	交联, 可挑挂
18	0.4	0.3	交联, 可挑挂
19	0.4	0.4	交联, 可挑挂

注: 配方中胍胶 CJ2-6 和 JSA-1 参照表 1, 其余添加剂参照 1.3.3 节中配方。

从表 1 可知, JSA-1 用量对胍胶压裂液的交联性能有明显影响。当 JSA-1 用量高于一定值时 (例如: 质量分数 0.2% 胍胶, JSA-1 用量  $\geq 0.08\%$ ) 胍胶压裂液才可交联; 随着 JSA-1 用量的增大, 胍胶压裂液的交联状态明显提高。另一方面, 胍胶质量分数越高, 胍胶压裂液的交联状态越好, 表现出 JSA-1 用量范围差异, 例如: 质量分数 0.2% 胍胶的压裂液只在 JSA-1 用量  $\geq 0.2\%$  才具有较好的挑挂效果; 而质量分数 0.4% 胍胶的压裂液在 JSA-1 用量  $\geq 0.08\%$  时就具有较好的挑挂效果。这将在表观黏度和耐温能力方面更具性能优势。

BISHOP 等<sup>[26]</sup>研究认为, 在典型的硼酸盐与胍胶交联反应中, 仅有质量分数 1% 的硼酸参与交联反应, 交联反应效率非常低, 说明交联效果的提升具有很大潜力。由于胍胶压裂液的交联状态与胍胶分子的有效交联 (分子间交联) 概率相关, 胍胶质量分数越高, 胍胶分子的间距越小, 胍胶分子链间的有效连接概率越高; 而交联剂 JSA-1 用量越大, 交联行为则发生越多, 同样推动了胍胶分子链间的有效连接。因此, 提高胍胶质量分数和 JSA-1 用量均增大了胍胶的分子间交联概率, 从而促进空间致密网

状结构的有效形成,提升了胍胶压裂液的交联效果。

## 2.2 胍胶质量分数和 JSA-1 用量对交联时间的影响

胍胶压裂液的交联时间对压裂施工影响较大,交联时间过快,压裂液在管柱中过早成胶导致施工泵送摩阻增大;交联时间过慢,压裂液的携砂性能不足会引发脱砂风险。常温下,不同 JSA-1 用量对不同质量分数胍胶的胍胶压裂液交联时间的影响见图 1。

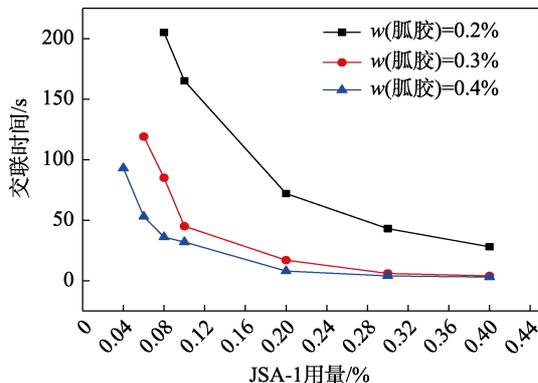


图 1 胍胶质量分数和 JSA-1 用量对交联时间的影响  
Fig. 1 Effects of mass fraction of guar gum and JSA-1 dosage on crosslinking time

从图 1 可以看出, JSA-1 具有延迟交联性能,交联时间与胍胶质量分数和 JSA-1 用量均密切相关。一方面,随着胍胶质量分数(0.2%~0.4%)的增大,交联时间降低,这是因为胍胶质量分数增大促进了胍胶分子的分子间交联概率,加快了交联行为进程;另一方面,随着 JSA-1 用量(0.04%~0.40%)的增加,交联时间下降,这是因为 JSA-1 用量增加,加快了交联反应的进程。综上所述,在合适范围内,可通过改变 JSA-1 用量或胍胶质量分数来实现对交联时间的灵活调控。

## 2.3 pH 对交联时间的影响

常规有机硼交联剂具有碱性交联、酸性解交联的特点,提高基液的 pH 可以延缓有机硼交联剂交联活性位点的释放,从而延迟交联时间,是一种简单方便的交联时间调控方式。常温下,通过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCl}$  调整胍胶基液的 pH,选取了现场常用的胍胶质量分数 0.3%、JSA-1 用量为 0.1% 的胍胶压裂液,测试不同 pH 对交联时间的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着胍胶基液 pH (4~14) 增大,其交联时间明显延长;在碱性条件下,交联时间超过 40 s (pH=8),最高可超过 400 s (pH=14)。在酸性条件下,交联时间低于 30 s (pH≤6)。这是因为,提高 pH 会增强掩蔽配体(乙二醇)在交联活性位点上的结合,缓释交联活性位点的暴露。同样地,降低 pH,掩蔽配体易于从交联活性位点处快速脱离,从而表现为交联时间的下降。结合 2.2 节中所述,可以通过综合调节 pH、JSA-1 用量和胍胶

质量分数对交联时间进行灵活调控,以更好地满足不同施工工况对延迟交联时间的不同要求。

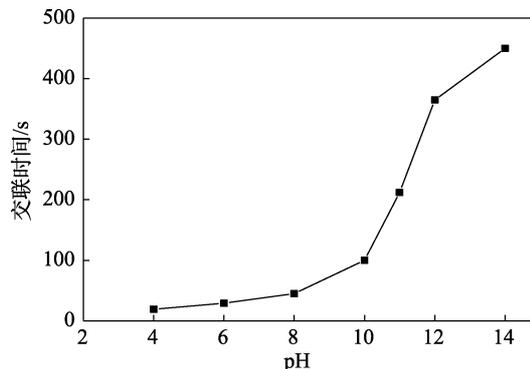


图 2 pH 对胍胶压裂液交联时间的影响  
Fig. 2 Effect of pH on crosslinking time of guar gum base solution

此外,从图 2 中还可以看出, JSA-1 可使酸性 (pH=4) 胍胶基液发生交联,而同样选择 pH=4 的胍胶基液,采用现场有机硼交联剂 JL-9 却无法实现交联效果,二者表现出明显差异,表明有机硼交联剂 JSA-1 具有较好的抗酸污染能力。这一性能优势对现场应用是极为有利的,事实上,现场有机硼交联剂 JL-9 对胍胶基液酸碱性十分敏感,在现场配液环节常常由于胍胶基液受到酸性物质污染,导致胍胶交联状态较差甚至失败,进而影响施工质量,而 JSA-1 因具有较好的抗酸污染能力,会避免上述情况的发生。这是因为,一方面,相比常规有机硼交联剂在胍胶基液中通过释放出硼酸根离子以起到交联功能, JSA-1 是以含多个交联活性位点的分子结构体起交联功能,交联效果更为稳定;另一方面,硼酸根离子作为具有交联作用的四面体构型,当溶液 pH 过低时会转变为平面三角形构型的硼酸,失去交联作用,而 WISKUR 等<sup>[27]</sup>、LOVELESS 等<sup>[13]</sup>研究表明,引入的胺基团有助于形成和保持四面体硼酸酯结构,胺与硼酸的结合降低了硼酸的  $\text{pK}_a$ , 可以实现低 pH 交联,因此, JSA-1 表现出更好的抗胍胶基液酸性污染能力。

## 2.4 胍胶质量分数对胍胶压裂液表观黏度的影响

胍胶质量分数越大,胍胶分子相距越近,理论上胍胶压裂液存在临界交联质量浓度,只有大于此质量浓度时,胍胶分子链才得以互相靠近,垂直排列的邻位顺式羟基结合交联剂使 4 个 O 原子形成四面体配合物,胍胶分子链间形成大量交联缠结,有效交联进而发生,表现为体系黏度增加。常温下,测定 JSA-1 和硼砂在等效硼含量时对不同质量分数胍胶的胍胶压裂液表观黏度的影响,结果如图 3 所示。其中, JSA-1 质量分数为 0.35%,以此为基准,根据硼的质量分数计算出硼砂质量分数为 0.093%,本

节中 JSA-1、硼砂用量均以胍胶基液质量为基准。

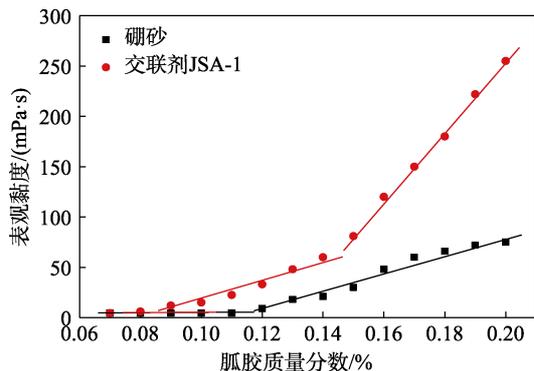


图 3 不同交联剂对不同质量分数胍胶压裂液表观黏度的影响

Fig. 3 Effect of different crosslinking agents on apparent viscosity of fracturing fluids with different mass fractions of guar gum

从图 3 可看出, 随着胍胶质量分数 (0.09%~0.20%) 增大, 压裂液表观黏度增大。当胍胶质量分数为 0.09% 时, 添加 JSA-1 的胍胶压裂液发生明显交联, 表观黏度曲线出现拐点, 表观黏度开始上升, 表明交联的胍胶质量分数最低可至 0.09%; 当胍胶质量分数为 0.13% 时, 压裂液可尝试挑挂, 但挑挂性较差; 当胍胶质量分数为 0.15% 时, 表观黏度曲线再次出现拐点, 表观黏度明显上升, 此时对应的压裂液挑挂性较好。此变化趋势与 LEI 等<sup>[28]</sup> 的研究结果较为一致。对 JSA-1 而言, 胍胶质量分数低于 0.09% 为稀释区, 在 0.09%~0.15% 范围内为半稀释区, 而在高于 0.15% 为浓缩区 (此时胍胶分子链强烈地缠结和互穿)。

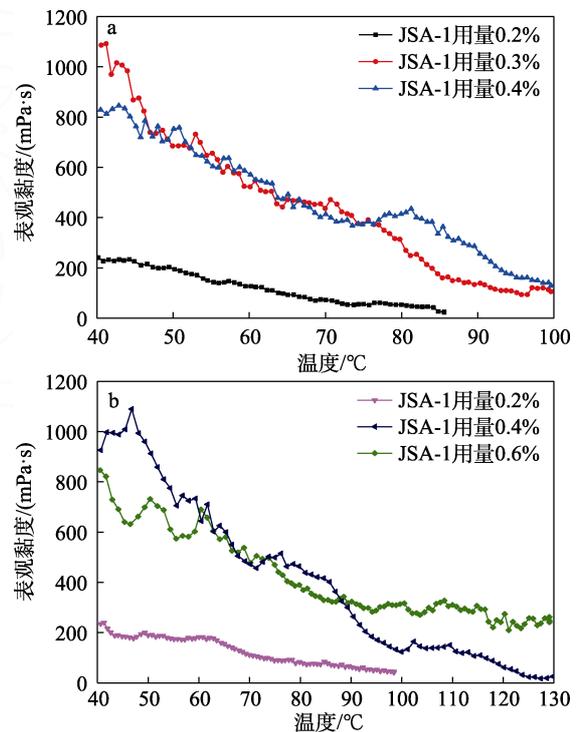
从图 3 中还可以看出, 与 JSA-1 相比, 硼砂在胍胶质量分数为 0.12% 时, 表观黏度曲线才出现上升拐点, 并且压裂液的表观黏度整体较低, 继续增加胍胶质量分数, 表观黏度曲线也未出现明显上升拐点, 压裂液挑挂性整体较差, 其在胍胶质量分数 0.12%~0.20% 范围内仍处于半稀释区。

结合上述分析, JSA-1 的第 1 个表观黏度曲线拐点出现在胍胶质量分数 0.09% 处附近, 比硼砂 (0.12% 处附近) 出现得更早, JSA-1 第 2 个表观黏度拐点出现在胍胶质量分数 0.15% 附近, 而硼砂直到胍胶质量分数 0.20% 时还未明显出现第 2 个拐点; 显然, JSA-1 表现出比硼砂更好的交联性能, 有效降低了胍胶交联质量分数。这是因为, JSA-1 具有长链多交联活性位点的交联结构, 一方面作用空间距离较硼酸根离子远; 另一方面多个交联活性位点可以同时交联多个胍胶分子链, 具有更高的交联效率, 显著促进了胍胶分子链的缠结和互穿。SUN 等<sup>[8]</sup> 通过硼酸、噻吩二硼酸、苯二硼酸、联苯二硼酸的交联实验发现, 增大交联剂尺寸可以有效降低胍胶

的使用浓度, 与该研究结果较为一致。

## 2.5 JSA-1 用量对胍胶压裂液耐温能力的影响

胍胶压裂液的耐温能力是现场应用的重要考量指标, 胍胶压裂液进入储层后会受到储层温度的影响, 当储层温度超出胍胶压裂液的耐温能力范围, 胍胶压裂液的携砂性能急剧恶化, 难以将支撑剂携带至裂缝深处, 易引发砂堵风险。考虑到胍胶质量分数越大, 压裂液耐温能力越强, 通过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCl}$  调整胍胶基液的 pH, 选择胍胶质量分数 0.4% 的胍胶基液, 测试不同胍胶基液 pH、不同 JSA-1 用量条件下, 温度对胍胶压裂液表观黏度的影响, 结果见图 4。



a—胍胶基液 pH=10; b—胍胶基液 pH=12

图 4 温度对胍胶压裂液表观黏度的影响

Fig. 4 Effect of temperature on apparent viscosity of guar gum fracturing fluid

从图 4a、b 可以看出, JSA-1 交联的胍胶压裂液耐温能力受 JSA-1 用量影响较为明显。在较低温度 (图 4a 中低于 50 °C, 图 4b 中低于 60 °C) 时, 随着 JSA-1 用量的增大, 胍胶压裂液的表观黏度呈先增高后降低的趋势; 而在更高的温度 (图 4a 中高于 75 °C, 图 4b 中高于 90 °C) 下, 表现出随着 JSA-1 用量的增大, 压裂液可以保持更高黏度的趋势, 即压裂液的耐温能力随 JSA-1 用量增大而增强。在耐温能力方面, 当 pH 为 12、JSA-1 用量 0.6% 时, 胍胶压裂液在 130 °C 下表观黏度大于 240 mPa·s, 已远远高于指标要求 (表观黏度  $\geq 50$  mPa·s), 表明胍胶压裂液的耐温能力可超过 130 °C, 表现出优异的耐温能力。

随着温度的升高, 一方面, 胍胶分子会受到不

可逆的热降解作用；另一方面，交联剂容易从胍胶分子链间脱离，但此变化是可逆的，这也是胍胶压裂液在降温过程中黏度逐渐恢复的原因。JSA-1 需要在基液中通过掩蔽配体的解离以激活交联活性，而这一过程中部分交联活性并未被彻底激活，当温度升高时，就会促使未彻底激活的交联活性启动，从而弥补交联剂从胍胶分子链间脱离的负面影响，这有助于提升胍胶压裂液的耐高温能力。当 JSA-1 用量较大时，由于胍胶分子链间 JSA-1 的潜在数量更多，升温导致其从胍胶分子链间脱离的负面效果会被削弱，因此，表现出压裂液的耐高温能力随 JSA-1 用量增大而增强的趋势。而当 JSA-1 用量过大时，由于胍胶发生了过交联行为，导致交联效果变差，因此在较低温度时，可观察到 JSA-1 用量过大压裂液表观黏度反而变差的现象，但随着温度的继续升高，交联剂从胍胶分子链间的脱离会加剧，压裂液表观黏度将降低，由于交联剂的交联活性更多地被激活，过交联行为带来的负面影响会逐渐消失。

## 2.6 pH 对胍胶压裂液耐高温能力的影响

通过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCl}$  调整胍胶基液的 pH，对胍胶质量分数 0.4%、JSA-1 用量 0.2% 的胍胶压裂液，测试不同胍胶基液 pH 下，温度对胍胶压裂液表观黏度的影响，结果如图 5 所示。

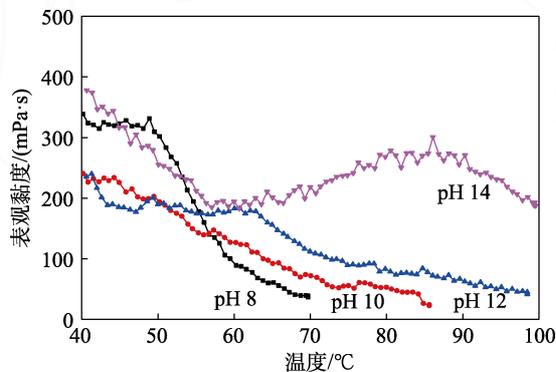


图 5 pH 对胍胶压裂液耐高温能力的影响

Fig. 5 Effect of pH on temperature resistance of guar gum fracturing fluid

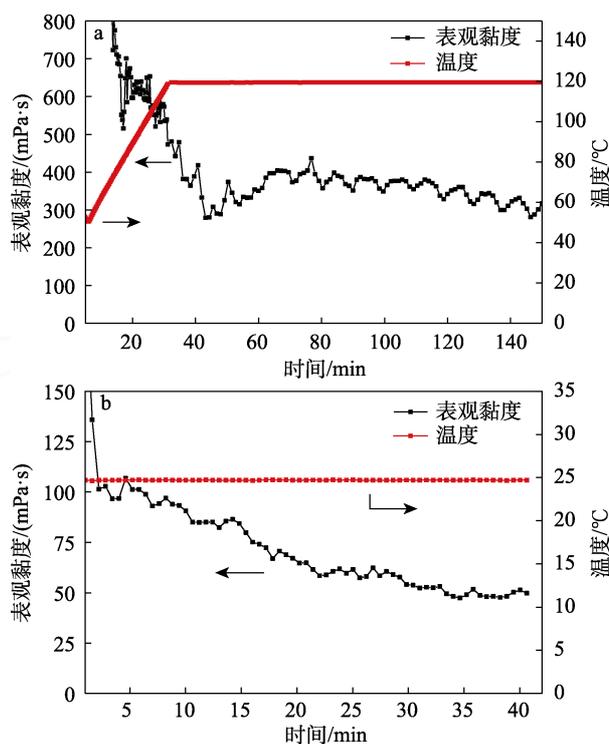
当胍胶压裂液表观黏度降至 50 mPa·s 时，此时对应的温度指标为耐高温能力。从图 5 可以看出，JSA-1 交联的胍胶压裂液耐高温能力受胍胶基液 pH 影响较为明显，当 pH 为 8 时，耐高温能力仅为 66 °C；当 pH 为 10 时，耐高温能力为 80 °C；当 pH 为 12 时，耐高温能力为 94 °C；当 pH 为 14 时，100 °C 下表观黏度 > 180 mPa·s，耐高温能力超过 100 °C，表现出随着胍胶基液 pH 的增大，胍胶压裂液的耐高温能力明显增强的趋势。祝纶宇等<sup>[29]</sup>研究表明，胍胶基液的 pH 随温度升高而下降。分析认为，当胍胶基液 pH 较低时，温度的升高容易使体系脱离可交联的

pH 区域，因此表现出耐高温能力较差。当胍胶基液 pH 较高时，一方面体系不易脱离可交联的 pH 区域；另一方面较高的 pH 降低了 JSA-1 交联活性被激活的数量，减少了无效交联行为的损耗，在温度逐渐升高的过程中，未激活的 JSA-1 将逐步释放，弥补交联剂从胍胶分子链间脱离的负面影响。

综合本小节和 2.5 节，可通过调节胍胶基液 pH 和 JSA-1 用量来实现对胍胶压裂液耐高温能力的调节。

## 2.7 耐高温耐剪切能力评价

胍胶压裂液在压裂施工过程中会受到温度和剪切作用，导致压裂液黏度的下降，从而降低压裂液的携砂性能，给压裂施工带来不利影响，因此，胍胶压裂液的耐高温耐剪切能力是重要的考量指标。针对高温（在高温下压裂液需保持较高的表观黏度）和低温（在满足表观黏度指标要求下需降低胍胶质量分数）的不同现场要求，设计了不同配方。JSA-1 交联的不同质量分数胍胶的压裂液的流变曲线如图 6 所示。



a—0.4% CJ2-6+0.5% COP-2+0.3% CHSF-1+0.05% CJSJ-3+0.3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.4% JSA-1, 120 °C; b—0.13% CJ2-6+0.5% COP-2+0.3% CHSF-1+0.05% CJSJ-3+0.1% TJ-1+0.6% JSA-1, 25 °C

图 6 不同质量分数胍胶的压裂液的流变曲线

Fig. 6 Rheological curves of fracturing fluids with different mass fractions of guar gum

从图 6a 可以看出，JSA-1 交联的胍胶压裂液具有较好的耐高温耐剪切能力，质量分数 0.4% 胍胶的压裂液在 120 °C、100  $\text{s}^{-1}$  剪切条件下表观黏度可保持在 300 mPa·s 左右，远远大于行业标准 SY/T 7627—2021《水基压裂液技术要求》中表观黏度  $\geq 50$  mPa·s 的指标。

从图 6b 可以看出, 质量分数 0.13% 胍胶的压裂液在 25 °C、100 s<sup>-1</sup> 剪切条件下初始表观黏度超过 100 mPa·s, 在剪切过程中表观黏度逐渐下降并稳定在 50 mPa·s 左右。此质量分数已远低于李小玲等<sup>[30]</sup>报道计算的胍胶最低使用质量分数 0.19%~0.27%, 表明 JSA-1 有效降低了胍胶的交联质量分数。

## 2.8 破胶性能评价

胍胶压裂液在压裂施工结束后需要快速破胶返排, 以降低对储层的伤害, 其中胍胶破胶液中的残渣是伤害储层的重要因素<sup>[31]</sup>。在破胶温度为 60 °C 时, 不同条件下胍胶压裂液的破胶实验结果见表 2。

表 2 不同条件下胍胶压裂液的破胶实验结果  
Table 2 Breaking test results of guar gum fracturing fluid under different experimental conditions

序号	CJ2-6 质量分数/%	JSA-1 用量/%	APS 用量/%	破胶情况	残渣质量浓度/(mg/L)
1	0.12	0.3	0.03	1 h 内破胶	114
2	0.20	0.3	0.03	1 h 内破胶	182
3	0.30	0.3	0.03	1 h 内破胶	475
4	0.40	0.3	0.03	3 h 未破胶	—
5	0.40	0.1	0.03	1 h 内破胶	327
6	0.40	0.1	0.04	1 h 内破胶	217
7	0.30	0.1	0.02	3 h 内破胶	298
8	0.30	0.1	0.03	1 h 内破胶	213
9	0.20	0.1	0.03	1 h 内破胶	165

注: “—”代表无。

从表 2 可知, JSA-1 交联的胍胶压裂液可以实现快速破胶, 不同质量分数胍胶的压裂液均可实现 1 h 内破胶, 破胶容易。此外, 在相同条件下对比不同质量分数胍胶的破胶实验结果(序号 1~4)发现, 胍胶质量分数越低, 表现为胍胶压裂液破胶越容易、残渣质量浓度越低, 表明降低胍胶质量分数可以有效降低残渣质量浓度, 这与徐坤等<sup>[12]</sup>研究结果一致; 在相同条件下对比不同质量分数破胶剂的破胶实验结果(序号 5、6 和序号 7、8)发现, 破胶剂质量分数越高, 表现为胍胶压裂液破胶越容易、残渣质量浓度越低; 在相同条件下对比不同 JSA-1 用量的破胶实验结果(序号 2、9 和序号 3、8)发现, JSA-1 用量越小, 表现为胍胶压裂液破胶越容易、残渣质量浓度越低。综上所述, 通过协同降低胍胶质量分数和 JSA-1 用量可实现残渣质量浓度的进一步降低。

## 3 结论

(1) 以硼酸、正丁醇、乙二醇、二乙烯三胺为反应原料, 采用一锅法成功合成了有机硼交联剂 JSA-1, 制备方法简单。

(2) JSA-1 的交联性能受 JSA-1 用量、pH、胍胶质量分数影响。JSA-1 用量越大, 胍胶压裂液的交联状态越好、交联时间越短、耐温能力越强; pH 越高, 胍胶压裂液的交联时间越长、耐温能力越强; 胍胶质量分数越大, 胍胶压裂液的交联状态越好、交联时间越短、表观黏度越高、耐温能力越强。

(3) JSA-1 既是良好的低浓度胍胶交联剂, 又是良好的耐高温型交联剂, 对胍胶基液的 pH 和胍胶质量分数适用范围较广, 交联的胍胶压裂液易破胶, 耐温耐剪切能力较好, 胍胶质量分数最低可至 0.09%。JSA-1 交联的质量分数 0.4% 胍胶的压裂液在 120 °C、100 s<sup>-1</sup> 剪切条件下表观黏度可稳定保持在 300 mPa·s 左右, 交联的质量分数 0.13% 胍胶的压裂液在常温、100 s<sup>-1</sup> 剪切条件下表观黏度可达到 50 mPa·s。

采用此工艺制备的有机硼交联剂 JSA-1, 交联性能优异, 可实现超低质量分数胍胶的交联, 也可作为耐高温型交联剂产品, 适于在不同温度储层下应用, 具有较大的应用潜力。

## 参考文献:

- [1] MA X P (马喜平), ZHOU Z B (周照波), HUANG L (黄莉), *et al.* Preparation and evaluation of thickener for hyperbranched fracturing fluid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2569-2576, 2584.
- [2] FAN M L (范美玲), WANG L (王磊), LI J (李敬), *et al.* Preparation and properties of heat-resistant and low damage clean water-based thickener[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 680-688.
- [3] TAN J (谭佳), JIANG C T (江朝天), SUN Y (孙勇), *et al.* Synthesis of organic boron cross linker GCY-1 for aqueous gelling fracturing fluids[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2010, 39(6): 518-520, 530.
- [4] CHEN J (陈静), MA Z S (马政生), TIAN Y (田义), *et al.* Study of organic boron crosslinker for water base hydro-fracturing gelling fluid in Yanchang oilfield[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2012, 29(3): 267-270.
- [5] ZHANG L (张林), SHEN Y D (沈一丁), SUI M W (隋明炜), *et al.* Synthesis and application of organic boron crosslinker YJ-P for low-concentration guanidine gum fracturing fluids[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(1): 104-107.
- [6] LI J N (李景娜), LI L H (李丽华), ZHANG J S (张金生), *et al.* Study of synthesis and properties of organic boron crosslinker[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2015, 44(1): 122-124.
- [7] QIAO H J (乔红军), MA C X (马春晓), GAO Z L (高志亮), *et al.* Preparation and performance evaluation of organic boron guanidine gum fracturing fluid for the low permeability reservoir[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2020, 37(2): 204-207, 217.
- [8] SUN H, QU Q. High-efficiency boron crosslinkers for low-polymer fracturing fluids[C]//SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2011: 140817.
- [9] WILLIAMS N J, KELLY P A, BERARD K G, *et al.* Fracturing fluid with low-polymer loading using a new set of boron crosslinkers: Laboratory and field studies[C]//SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 2012: 151715.
- [10] LEGEMAH M, BENEDICTIS F D, WORKNEH N, *et al.* Pushing the limit on guar loading: Treatment of a green river sandstone formation by use of a novel low-polymer crosslinked fluid[J]. *SPE Production & Operations*, 2015, 30(1): 59-68.
- [11] HOLTSCLAW J, GALINDO G R M, CHOPAPE P. Next-generation boron-crosslinked fracturing fluids: Breaking the lower limits on polymer loadings[J]. *SPE Production & Operations*, 2017, 32(4): 440-448.

- [12] XU K (徐坤), WANG L (王玲), GUO L M (郭丽梅), *et al.* Application of hydroxypropyl guar gum fracturing fluid with super-low concentration in coalbed methane reservoir stimulation[J]. *Drilling & Production Technology (钻采工艺)*, 2016, 39(1): 111-114, 11.
- [13] LOVELESS D, HOITSCLAW J, WEAVER J D, *et al.* Multifunctional boronic acid crosslinker for fracturing fluids[C]//International Petroleum Technology Conference, 2014: 17404.
- [14] CUI J (崔佳), ZHANG R S (张汝生), ZHAO M Y (赵梦云), *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of organic borate cross linker in the new fracturing fluid[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2017, 46(6): 1055-1057, 1061.
- [15] ZHANG Z, PAN H, LIU P, *et al.* Boric acid incorporated on the surface of reactive nanosilica providing a nano-crosslinker with potential in guar gum fracturing fluid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(27): 45037.
- [16] XU K, GUAN B, XU M, *et al.* Study on synthesis and properties of nano-organic boron cross-linked agent[J]. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 2018, 423(1): 1397-1407.
- [17] JIA W F (贾文峰), CHEN Z (陈作), YAO Y M (姚奕明), *et al.* Fabrication of nanosilica crosslinker and formation of crosslinked hydroxypropyl guar-based fracturing fluids[J]. *Speciality Petrochemical (精细石油化工)*, 2015, 32(5): 15-18.
- [18] WANG Y L (王彦玲), WANG K (王坤), CHEN K (陈凯), *et al.* The effect of pH on the crosslinking performance of organoboron-modified titanium dioxide nanoparticles[J]. *Science Technology and Engineering (科学技术与工程)*, 2017, 17(28): 68-71.
- [19] LIU T Y (刘通义), TANG W Y (唐文越), CHEN G J (陈光杰), *et al.* Preparation and properties of nano-crosslinker BC-27[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 683-688.
- [20] XIONG J J (熊俊杰), LI C (李春), YANG S W (杨生文), *et al.* Development and performance evaluation of a boron-modified nanosilica crosslinking agent[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2019, 36(2): 245-249.
- [21] LEGEMAH M, GUERIN M, SUN H, *et al.* Novel high-efficiency boron crosslinkers for low-polymer-loading fracturing fluids[J]. *SPE Journal*, 2014, 19(4): 737-743.
- [22] BAI H T (白海涛), ZHAO J P (赵建平), TIAN P R (田培蓉), *et al.* Synthesis and application of organic amine boron crosslinker AB-1[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(10): 1157-1161.
- [23] JIA W F (贾文峰), JIANG T X (蒋廷学), CHEN Z (陈作), *et al.* Synthesis of novel dendritic crosslinker for preparation of crosslinked fracturing fluids[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2016, 36(6): 117-120, 122.
- [24] LUO P D (罗攀登), SONG Z F (宋志峰), ZHANG J B (张建贝), *et al.* Preparation and property evaluation of polyamine boron crosslinker[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1930-1935.
- [25] XU D (徐栋), ZHU W P (朱卫平), BAI K S (白坤森), *et al.* Research progress on synthesis of organic boron crosslinking agent in guar gum fracturing fluid system[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2023, 36(2): 200-212.
- [26] BISHOP M, SHAHID N, YANG J, *et al.* Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS <sup>11</sup>B NMR of borate cross-linked guar in combination with solution <sup>11</sup>B NMR of model systems[J]. *Dalton Transactions*, 2004(17): 2621-2634.
- [27] WISKUR S L, LAVIGNE J J, AIT-HADDOU H, *et al.* pK<sub>a</sub> values and geometries of secondary and tertiary amines complexed to boronic acids-implications for sensor design[J]. *Organic Letters*, 2001, 3(9): 1311-1314.
- [28] LEI C, CLARK P E. Crosslinking of guar and guar derivatives[J]. *SPE Journal*, 2007, 12(3): 316-321.
- [29] ZHU L Y (祝纶宇), YI Z (伊卓), ZHANG W L (张文龙), *et al.* Preparation and properties of organic boron high temperature delayed crosslinking agents[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2017, 46(11): 1413-1418.
- [30] LI X L (李小玲), DING L (丁里), SHI H Q (石华强), *et al.* Development of the super-low concentration hydroxypropyl guar gelled fracturing fluid and its application in Sulige gas field[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2013, 42(3): 274-278.
- [31] ZHANG C B (张传保), WANG Y L (王彦玲), CHEN M X (陈孟鑫), *et al.* Research progress on high temperature resistant guar gum fracturing fluid and its damage mechanism to reservoirs[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(11): 5912-5924.

(上接第 1115 页)

- [19] LIANG C, SUN H W, LING C C, *et al.* Pyrolysis temperature switchable Fe-N sites in pharmaceutical sludge biochar toward peroxymonosulfate activation for efficient pollutants degradation[J]. *Water Research*, 2023, 228: 119328.
- [20] JI Y F, DONG C G, KONG D Y, *et al.* New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 491-500.
- [21] JIN Y Y, SUN S P, YANG X Y, *et al.* Degradation of ibuprofen in water by Fe(II)-NTA complex-activated persulfate with hydroxylamine at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 152-160.
- [22] LIU H X, CHEN J, WU N N, *et al.* Oxidative degradation of chlorpyrifos using ferrate(VI): Kinetics and reaction mechanism[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 170: 259-266.
- [23] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224: 10-16.
- [24] FANG Z H, ZHOU Z L, XUE G, *et al.* Application of sludge biochar combined with peroxydisulfate to degrade fluoroquinolones: Efficiency, mechanisms and implication for ISCO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128081.
- [25] WU J X, WANG B, LEE B, *et al.* Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with organo-montmorillonite supported nano-zero valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361:99-108.
- [26] ZHU S J, WANG W, XU Y P, *et al.* Iron sludge-derived magnetic Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>C catalyst for oxidation of ciprofloxacin via peroxy-monosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 99-110.
- [27] BYUNG D L, MAMORU I, MASAOKI H. Prediction of Fenton oxidation positions in polycyclic aromatic hydrocarbons by Frontier electron density[J]. *Chemosphere*, 2001, 42: 431-435.
- [28] YU S X, GU X, LU X, *et al.* Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 122-131.
- [29] LI Y N (李亚男), WANG L X (王乐心), YANG F (杨帆), *et al.* Degradation pathway and mechanisms of phenanthrene by a combined system of Fe(VI) and Fenton[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2021, 41(8): 3175-3184.
- [30] LI H H, YAO Y Z, ZHANG J, *et al.* Degradation of phenanthrene by peroxymonosulfate activated with bimetallic metal-organic frameworks: Kinetics, mechanisms, and degradation products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125401.
- [31] LI H H, YAO Y Z, CHEN J L, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by bimetallic MOFs for efficient degradation of phenanthrene: Synthesis, performance, kinetics, and mechanisms[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118217.
- [32] MAN Y L, MARIANNE S, WU C, *et al.* Degradation of difenoconazole in water and soil: Kinetics, degradation pathways, transformation products identification and ecotoxicity assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126303.