

疏水缔合减阻剂的分子模拟

刘庆旺^{1*}, 郭昊¹, 范振忠¹, 钱黎庆¹, 尉小明², 刘致远³

(1. 东北石油大学石油工程学院, 黑龙江大庆 163318; 2. 国家能源稠(重)油开采研发中心, 辽宁盘锦 124000; 3. 大庆油田第二采油厂, 黑龙江大庆 163000)

摘要:采用分子模拟软件 Materials Studio 2017R2 分别构建非离子型疏水改性聚丙烯酰胺(HM-PAM)、部分水解水溶性疏水缔合聚丙烯酰胺(HAWSP)、部分水解阴离子型聚丙烯酰胺(HPAM)溶液模型,通过分子动力学模拟的方法来计算 HPAM、HAWSP 与 HM-PAM 类聚合物在不同 NaCl 浓度下的回旋半径(R_g)、均方位移(MSD)。从模拟结果来看, HAWSP 与 HM-PAM、HPAM 相比具有更大的回旋半径、更大的特性黏数、更大的流体力学尺寸,会产生更好的减阻效果。在室内采用流体流动阻力测试仪测定 HPAM、HAWSP 与 HM-PAM 减阻聚合物在不同 NaCl 浓度、不同剪切条件下的减阻性能。实验结果表明, HAWSP 型聚合物减阻效果良好,与 HM-PAM、HPAM 相比具有更好的耐盐性、抗剪切性,与模拟结果一致。

关键词:分子动力学模拟;疏水缔合;回旋半径;耐盐性;减阻率

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0220-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.049

Molecular simulation of hydrophobically associated drag reduction agents

LIU Qing-wang^{1*}, GUO Hao¹, FAN Zhen-zhong¹, QIAN Li-qing¹, WEI Xiao-ming², LIU Zhi-yuan³

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. National Energy Research and Development Center of Heavy Oil, Panjin 124000, China;

3. Oil Production Plant No.2, PetroChina Daqing Oilfield Company, Daqing 163000, China)

Abstract: The solution models for non-ionic hydrophobically modified polyacrylamide (HM-PAM), partially hydrolyzed hydrophobically associating water-soluble polyacrylamide (HAWSP) and partially hydrolyzed anionic polyacrylamide (HPAM) are established respectively by molecular simulation software Materials Studio 2017 R2. The radius of gyration (R_g) and mean square displacement (MSD) of HPAM, HAWSP and HM-PAM polymers at different NaCl concentrations are calculated by molecular dynamics simulation. Compared with HM-PAM and HPAM, HAWSP has bigger gyration radius, bigger intrinsic viscosity and bigger hydrodynamic dimension, and can bring about better drag reduction effect. The drag reduction properties of HPAM, HAWSP and HM-PAM under different NaCl concentrations and shear conditions are measured by flow resistance tester in laboratory. The experimental results indicate that HAWSP has good drag reduction effect and exhibits better salt tolerance and shear resistance than HPAM and HPAM, which is consistent with the simulation results.

Key words: molecular dynamics simulation; hydrophobic association; radius of gyration; salt tolerance; drag reduction rate

近年来随着致密油气藏储层开发的不断深入, 体积压裂逐步成为非常规油气资源开发的重要手段。滑溜水体压裂由于成本低、对地层伤害小, 备受人们关注。该体系通过向井底注入大排量压裂液来改造裂缝体积^[1-2]。井筒中的磨阻越高, 施工压力就越大, 因此降低磨阻成为施工过程中亟待解决的问题^[3-4]。减阻剂可以通过分子链对湍流的脉动和旋涡起到抑制作用, 从而降低流动阻力, 减阻剂的加入可以显著提高施工效果^[5-7]。

常用的聚丙烯酰胺类减阻剂由于水解会产生

—COO⁻基团, 导致抗盐、抗剪切性较差, 会影响到最终的减阻效果^[8-12]。而疏水缔合物上的疏水基团相互聚集, 通过缔合作用形成一种可逆的三维网状结构, 该结构具有自修复功能, 可以提升抗盐性和抗剪切性^[13-16]。

近些年来计算机模拟已经成为指导聚合物合成改性的重要手段, 与传统的实验相比计算机模拟可以在微观和分子尺度上给出更多的解释^[17-18]。它不仅弥补传统实验方法的不足, 还可以提高研究效率、缩短研究周期^[19-20]。

收稿日期:2018-10-12;修回日期:2019-02-27

基金项目:国家科技重大专项(2016ZX05002006)

作者简介:刘庆旺(1964-),男,博士,教授,研究方向为油田化学,通讯联系人,liuqingwang@163.com。

采用分子模拟软件 Materials Studio2017R2 构建不同的减阻聚合物模型,比较 HPAM、HAWSP 与 HM-PAM 型聚合物在不同 NaCl 质量分数下的回旋半径(R_g)、均方位移(MSD),并在室内通过流体流动阻力测试仪测定不同聚合物在不同 NaCl 质量分数、不同剪切条件下的减阻性能。

1 分子模拟

1.1 模型构建

利用 Materials Studio2017R2 软件包中的 Visualizer 模块分别构建 HM-PAM、HPAM、HAWSP 3 条聚合物链。HM-PAM 是一条聚合度为 100 的无规聚合物链,其中疏水单体与丙烯酰胺的摩尔比为 3:97 [如图 1(a)所示]。HPAM 是一条聚合度为 100、水解度 20% 的无规聚合物链 [如图 1(b)所示]。HAWSP 是一条聚合度为 100、水解度为 20% 的无规聚合物链,其中疏水单体、-COONa 基团与丙烯酰胺的摩尔比为 3:20:77 [如图 1(c)所示]。将构建好的聚合物链加入到含不同 Na^+ 、 Cl^- 的水分子(其中水分子数目为 1 000)晶胞中,得到了不同 NaCl 质量分数下的聚合物模型如图 2 所示。

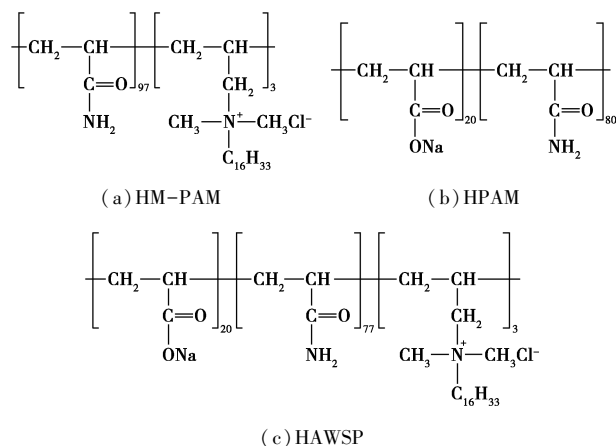


图 1 不同聚合物链分子结构

通过 Forcite 模块中的 Geometry Optimization 工具对模型进行结构优化,使分子达到能量最优构型,采用 Atom-based 法、Ewald 法分别计算范德华力和静电力,优化过程选用 Smart 优化法^[7-8]。

采用 Forcite 模块中的 Dynamics 工具对图 2 中优化好的图层进行计算,选择 Ensemble 为 NVT(正则系综),Temperature 303 K,Time step 1 fs,Total simulation time 500 ps,Number of steps 500 000,在 Compass 力场下进行分子动力学模拟,对每个模型重复多次计算,使每组数据的偏差在 5%之内,并对最终得到的动力学轨迹进行分析。

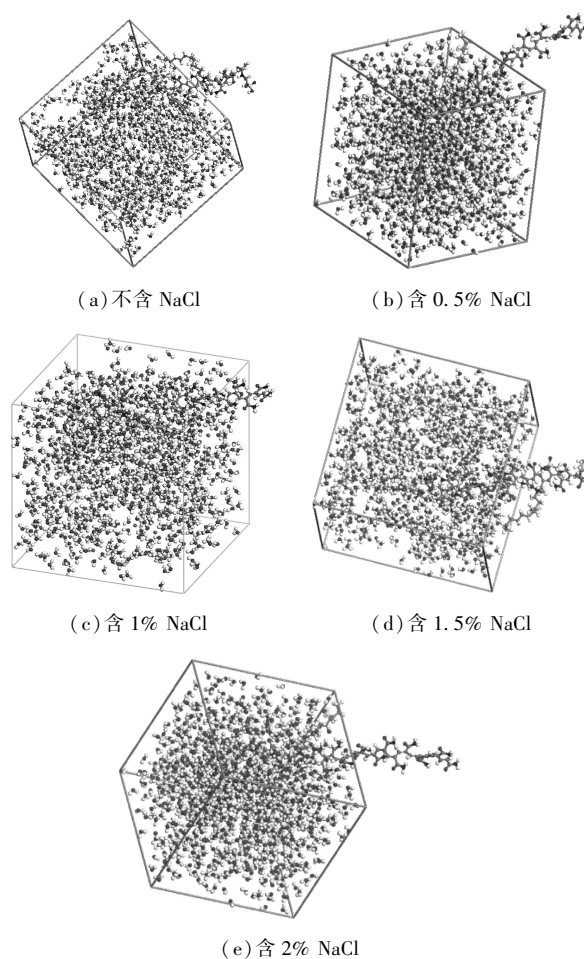


图 2 不同 NaCl 质量分数的混合图层

特性黏数是分子链重要的流体力学参数,可以反映无限稀释的情况下聚合物的流体力学尺寸。分子链的构象尺寸可采用回旋半径来描述^[4-5]。

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi (R_g)^3 / M$$

式中, M 为聚合物的摩尔质量; $\Phi = 10\pi N_A / 3$; N_A 为阿佛加德罗常数。

由上式可以看出, $[\eta]$ 与 $(R_g)^3 / M$ 呈正比关系,通过 MS 软件可以计算出 R_g ,进而判断出 $[\eta]$ 的变化趋势。

1.2 盐质量分数对 HAWSP、HPAM 和 HM-PAM 回旋半径的影响

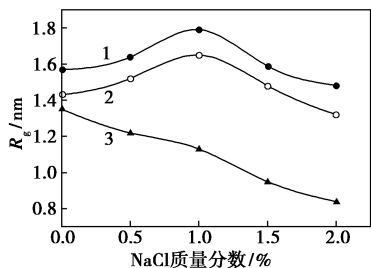
聚合物分子链由于具有柔顺性,能不断改变其构象,构象改变分子尺寸也随之改变。分子链的构象尺寸一般用回旋半径来描述。回旋半径是指分子链中每个链节与分子链质心之间距离的均方值。

$$R_g^2 = \sum_{i=1}^N s_i^2 / N$$

式中, N 为链节数; s_i 为 i 原子到质心的距离。

由图 3 中可以看出,经过改性后的聚合物与 HPAM 相比,在不同的 NaCl 质量分数下都具有更大

的回旋半径。经过改性后的聚合物不会由于 NaCl 浓度的上升,而导致回旋半径急剧下降,改性后耐盐性得到了提升。



1—HAWSP;2—HM-PAM;3—HPAM

图 3 不同 NaCl 质量分数下 HAWSP、HM-PAM、HPAM 的 R_g

经过改性后的聚合物 HAWSP、HM-PAM,随着 NaCl 质量分数的增大,回旋半径先增大后减小。这是由于当外加电解质加入到溶液的初期,反离子 (Na^+) 会产生屏蔽作用,此时溶液极性增加使得主链形态由蜷曲转为舒展,表现为回旋半径增大。而随着 NaCl 质量分数继续增大, Na^+ 的屏蔽效应减弱,高质量分数的 Na^+ 会破坏水化层,使其释放出自由水,并开始抑制 $-\text{COO}^-$ 基团的排斥作用,使得主链形态由舒展变为卷曲,表现为回旋半径减小。HAWSP 在浓度大于临界缔合浓度 (CAC) 时,高分子链溶液间以分子间缔合为主,形成的三维空间网状结构使得流体力学体积急剧增大,所以 HAWSP 在不同 NaCl 质量分数下的回旋半径更大。

Virk 在研究高分子减阻的起始点时,发现了回旋半径与减阻常数的关系:

$$R_g \times (\tau_w^*)^{1/2} = C$$

式中, R_g 为回旋半径; τ_w^* 为减阻反应点时壁面切应力; C 为减阻剂的物性常数。

根据 Virk 反应点假说可知,当 $R_g \times \tau_w^{1/2}$ 大于临界壁面切应力时才能减阻,在临界壁面切应力一定的情况下, R_g 越大,减阻的起始点就越低,具有的减阻区域就更大,可以发挥更好的减阻效果。

1.3 不同聚合物链在溶液中均方位移

均方位移是表征粒子动力特性的重要参量,是粒子位移平方的平均值 (mean square displacement, MSD),表达式如下:

$$MSD = \langle r_i(t) - r_i(0) \rangle^2$$

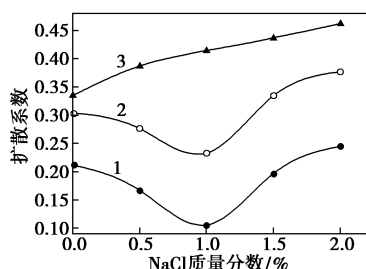
式中,括号表示平均值; $r_i(t)$ 表示第 i 个分子在 t 时刻的位置; $r_i(0)$ 表示第 i 个分子在初始时刻的位置。

根据 Einstein 公式可知,MSD 曲线的斜率可以

计算出分子的扩散系数。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} [\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle / 6t]$$

水分子的扩散系数可以反映出水分子在体系中的迁移能力。扩散系数越小,水分子被束缚得越严重,体系黏度也就越大。由图 4 中可以看出,与 HPAM 相比改性后的聚合物中水分子的扩散系数更小。经过改性后的聚合物 HAWSP、HM-PAM,随着 NaCl 质量分数的增大,扩散系数先减小后增大。在相同的 NaCl 质量分数下,聚合物溶液中水分子的扩散系数大小关系依次为 $\text{HPAM} > \text{HM-PAM} > \text{HAWSP}$,这与其回旋半径的变化趋势一致。



1—HAWSP;2—HM-PAM;3—HPAM

图 4 不同聚合物溶液体系在不同 NaCl 质量分数下水分子的扩散系数

2 结果与分析

2.1 减阻性能测试

HBLZ-I 型流体流动阻力测试仪通过大排量泵向管柱中注入一定排量的滑溜水,来模拟现场的施工情况,流程示意图见图 5。通过管路测定在清水和加入减阻剂后的压降来计算减阻率。测试管路长 10 m,管径为 8 mm,测试温度为 25℃。

$$DR\% = (\Delta P_0 - \Delta P_{DR}) / \Delta P_0 \times 100\%$$

式中, ΔP_0 为未加减阻剂时管道两端的摩阻压降,Pa; ΔP_{DR} 为加入减阻剂之后管道两端的摩阻压降,Pa。

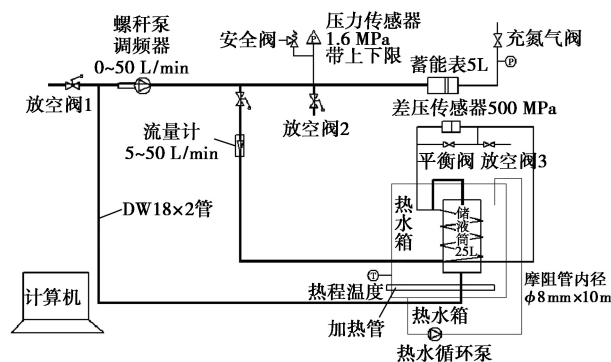
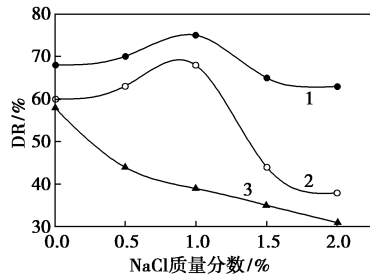


图 5 HBLZY-I 型滑溜水流阻测试仪流程示意图

2.2 NaCl 质量分数对减阻率的影响

在室内分别配置 HM-PAM、HPAM、HAWSP 减阻溶液,质量分数为 0.05%,使用摩阻仪测定其在不同 NaCl 质量分数下的减阻率,见图 6。



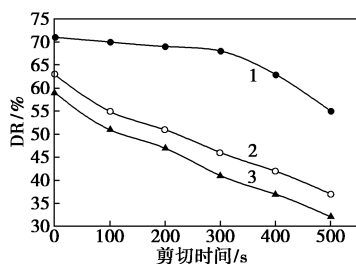
1—HAWSP; 2—HM-PAM; 3—HPAM

图 6 不同 NaCl 质量分数下的减阻率

由图 6 中可以看出,随着 NaCl 质量分数的增大,HPAM 的减阻率一直在减小,而改性后的聚合物 HAWSP、HM-PAM 减阻率呈先增大后减小的趋势。在相同 NaCl 质量分数下的减阻率关系为 HAWSP > HM-PAM > HPAM,与模拟中回旋半径的变化趋势一致。对于 HAWSP 虽然也存在盐离子的静电屏蔽和降黏作用,但一定质量分数的盐离子反而会促进疏水长链烷基间的缔合作用,增大分子间的缔合程度和缔合强度,使得 HAWSP 在较高 NaCl 质量分数下仍能保持很高的减阻率。

2.3 剪切对减阻率的影响

在室内分别配置 HM-PAM、HPAM、HAWSP 减阻溶液,质量分数为 0.05%,采用流变仪对 3 种减阻溶液在 170 s^{-1} 下剪切,测定其在不同剪切时间后的减阻率,见图 7。



1—HAWSP; 2—HM-PAM; 3—HPAM

图 7 不同剪切时间下的减阻率

由图 7 中可知, HM-PAM、HPAM 减阻剂随着剪切时间的增加,减阻率逐渐下降,在剪切 500 s 后减阻率小于 50%。HAWSP 减阻剂在 300 s 内的减阻率几乎保持不变,300 s 后减阻率略微下降,剪切 500 s 后减阻率仍大于 65%。

HAWSP 在一定剪切速率下,剪切应力破坏了

稀溶液中 HAWSP 分子内缔合,分子链的形态由卷曲变为舒展,缔合方式从分子内缔合逐渐转为分子间缔合,逐渐伸展开的高分子链在分子间缔合成三维空间网状结构。缔合的空间网状结构具备良好的耐剪切性,使其在剪切作用下仍能保持较高的减阻率。

3 结论

通过 Materials Studio2017R2 软件分别构建了 HPAM、HAWSP 与 HM-PAM 的聚合物模型,分析比较了在不同 NaCl 质量分数下的回旋半径(R_g)、均方位移(MSD),结果表明,HAWSP 在相同的 NaCl 质量分数下具有更大回旋半径、更大的特性黏数,具有更好的减阻潜力。在室内采用流体流动阻力测试仪测定 HPAM、HAWSP 与 HM-PAM 减阻体系在不同 NaCl 质量分数、不同剪切条件下的减阻率。结果表明,经过疏水改性过的 HAWSP 减阻性能最好,具有良好的耐盐性和抗剪切性,从而验证了模拟的准确性。

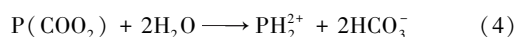
参考文献

- [1] Hoyt J W. The effect of additives on fluid Friction [J]. Journal of Basic Engineering, 2012, 94(2): 258-285.
- [2] White A. Flow characteristics of complex soap systems [J]. Nature, 2005, (214): 585-586.
- [3] Cipella C L, Lolon E P, Dzuhin B. Evaluating simulation effectiveness in unconventional gas reservoirs [R]. SPE 124843, 2009.
- [4] 王惠夏,姚林,丁彬,等.疏水改性聚丙烯酰胺溶液的分子模拟 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1295-1302.
- [5] 刘艳艳,陈攀科,罗健辉,等.聚丙烯酰胺稀溶液的分子模拟 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2907-2914.
- [6] 梅拥军,韩一秀,周洪,等.疏水缔合聚丙烯酰胺与蠕虫状胶束的协同作用 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(7): 1751-1756.
- [7] 方道斌,郭睿威,哈润华. 丙烯酰胺聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-86.
- [8] 陈洪,韩利娟,徐鹏,等.疏水改性聚丙烯酰胺的增粘机理研究 [J]. 物理化学学报, 2003, 19(11): 1020-1024.
- [9] Chen P K, Yao L, Liu Y Y, et al. Experimental and theoretical study of dilute polyacrylamide solutions; Effect of salt concentration [J]. J Mol Model, 2012, 18: 3153-3160.
- [10] Pan R, Liu X K, Zhang A M, et al. Molecular simulation on structure-property relationship of polyimides with methylene spacing groups in biphenyl side chain [J]. Com Mater Sci, 2007, 29: 887-889.
- [11] 李捷. 聚丙烯酰胺水溶液减阻及抗剪切特性实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

(下转第 225 页)

解释^[9]。

以应用较多的哌嗪活化剂为例。液膜中碱催化的 MDEA 水溶液吸收 CO_2 , R_3N 生成弱键的中间化合物,而后水解,见反应式(1)、(2)。液膜中 PZ(反应式简称 P) 吸收 CO_2 , 生成中间化合物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$, 见反应式(3)。与 DEA 的传递方式不同的是,该中间产物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$ 在液膜中立即发生水解,见反应式(4),使得 PZ 获得再生,维持恒定的浓度参与 CO_2 的传递^[10-11]。



由于活化剂 PZ 非常有效地提高了 CO_2 在 MDEA 水溶液的水合反应速率,以至于在出吸收塔的富液中已经没有两性中间化合物 $\text{PZ}(\text{COO})_2$ 的存在,PZ 也全部完成再生并恢复活性,因而 PZ 可以被视为是一种 CO_2 水合反应的均相催化剂。并且利用 PZ 的催化激活作用可提高 MDEA 对 CO_2 的吸收与解析速率,能大大降低脱碳的热量消耗。

2 种机理具有相同的模式。

(1) 模式 1: $\text{CO}_2 + \text{活化剂} \longrightarrow \text{中间产物}$ 。

(2) 模式 2: $\text{中间产物} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{活化剂}$ 。

2 工艺流程简介

根据不同的吸收溶剂衍生很多对应的工艺流程,本文中以醇胺法中 MDEA 配方溶液为主,研究不同的工艺流程。工艺流程主要包括贫胺液吸收 CO_2 、富胺液再生 2 部分,其中 CO_2 吸收可分为一段吸收和二段吸收,胺液再生包括多级闪蒸再生、闪

蒸+汽提再生以及半贫液分流再生等方式,从而形成不同工艺流程。本次主要研究天然气常规脱碳工艺及其一段吸收(闪蒸+汽提)再生改进工艺。

2.1 天然气常规脱碳工艺

一段吸收工艺为脱碳的基本工艺,原料气从底部进入吸收塔,在吸收塔中与自上而下的贫胺液逆流接触,脱除原料气中酸性组分。从吸收塔底出来的富液经降压后进入闪蒸罐,闪蒸出胺液中溶解的大部分烃类,闪蒸气进入燃料气系统。闪蒸后的醇胺富液与再生后的贫胺液换热,之后进入再生塔,在再生塔中分解出吸收的酸气,得到贫液从塔底流出,与富液换热后,再次作为吸收剂循环使用。工艺流程如图 1 所示。

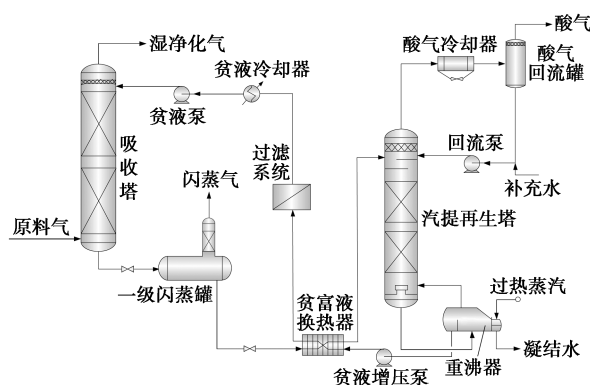


图 1 天然气常规脱碳工艺

2.2 一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺

一段吸收+(闪蒸+汽提)再生工艺流程如图 2 所示,原料气从底部进入吸收塔,与自上而下的贫胺液逆流接触并脱除其中酸性组分,塔底出来的富液则降压至一定压力后进入一级闪蒸罐。在一级闪蒸罐内,富胺液溶解和夹带的大部分烃类被闪蒸出来,闪蒸气去燃料气系统或灼烧放空。

(上接第 223 页)

[12] White A. Flow characteristics of complex soap systems[J]. Nature, 2005, (214): 585-586.

[13] Cipella C L, Lolon E P, Dzuhin B. Evaluating simulation effectiveness in unconventional gas reservoirs[R]. SPE 124843, 2009.

[14] 张恒,王华,蔺存国,等.部分水解的预交联凝胶型聚丙烯酰胺的水化层结构[J].化学学报,2013,(4):649-656.

[15] 鲍晋,罗平亚,郭拥军,等.疏水缔合聚合物湍流减阻特性影响因素[J].精细化工,2015,32(3):327-332.

[16] 马国艳,沈一丁,李楷,等.滑溜水压裂液用聚合物减阻剂性能[J].精细化工,2016,33(11):1295-1300.

[17] 崔强,张金功,薛涛.疏水缔合聚合物减阻剂的合成及流变性能[J].精细化工,2018,35(1):149-157.

[18] 鲍晋.页岩气藏体积改造疏水缔合聚合物压裂液基础研究[D].成都:西南石油大学,2015,.

[19] Shinji Tamano, Hiroki Ikarashi, Yohei Morinishi, et al. Drag reduction and degradation of nonionic surfactant solutions with organic acid in turbulent pipe flow[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2015, 215(1): 1-7.

[20] Hayder A Abdulbari, Ainoon Shabirin, Abdurrahman H N. Bio-polymers for improving liquid flow in pipelines—A review and future work opportunities[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 20(4): 1157-1170. ■