

耐盐缓速性酸液减阻剂 GnR-1 的研制

杨旭¹, 赖小娟^{1*}, 段国栋², 马超星², 张瑶³, 冯新根¹

(1. 陕西科技大学, 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司, 陕西 西安 710021;

3. 陕西延长石油延安能源化工有限责任公司, 陕西 延安 727500)

摘要:以葡萄糖苷、丙烯醇、环氧氯丙烷和十六烷基叔胺合成功能单体, 再以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和功能单体为原料, 采用反相乳液聚合的方法制备 GnR-1, 并对合成的 GnR-1 进行红外表征, 测试了该减阻剂在酸液中的增黏性能、减阻性能、缓速性能和盐水中的减阻率。结果表明, 室温时减阻剂在酸液中和盐水中具有良好的减阻性能; 90℃下, 在 15% 的酸液中具有缓速性能, 一定程度上减小了酸液对碳酸盐岩的溶蚀量。

关键词:反相乳液聚合; 减阻剂; 缓速; 耐盐; 黏度

中图分类号: TE344

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0164-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.12.034

Development of acid liquor drag reducing agent GnR-1 with salt-tolerant retardance performance

YANG Xu¹, LAI Xiao-juan^{1*}, DUAN Guo-dong², MA Chao-xing², ZHANG Yao³, FENG Xin-gen¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of Ministry of Education,

Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. PetroChina Changqing Oilfield Company,

Xi'an 710021, China; 3. Yan'an Energy and Chemical Co., Ltd., Shaanxi Yanchang Petroleum (Group)

Co., Ltd., Yan'an 727500, China)

Abstract: At first, a functional monomer is synthesized from glucoside, allyl alcohol, epichlorohydrin and hexadecyl tertiary amine. Then GnR-1, an acid liquor drag reducing agent, is prepared via inverse emulsion polymerization method by using acrylamide, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid and the functional monomer as raw materials. GnR-1 is characterized by infrared spectrum, and its viscosity-increasing performance, resistance-reducing performance, retardance performance and resistance-reducing rate in brine are tested. It is shown that at room temperature, GnR-1 has good drag reduction performance in both an acid solution and a salt solution. At 90℃, it exhibits a retardance performance in a 15% acid solution, which can reduce the corrosion of carbonate rock by acid solution to a certain extent.

Key words: inverse emulsion polymerization; drag reducing agent; retardance; salt-tolerant; viscosity

目前我国碳酸盐岩油气藏分布广泛, 主要分布在南部和华北地区, 碳酸盐岩油气藏开采过程中酸化压裂属于常用的增产措施^[1-5]。减阻剂作为酸化的主要添加剂, 在降低施工摩阻方面起着巨大的作用。传统的减阻剂在酸液和高矿化度的水中难以发挥其减阻作用。随着酸化技术的发展, 酸化减阻剂的研制成为酸化技术需要解决的问题^[5-9]。

针对常规酸化措施施工时存在碳酸盐岩溶蚀率高、压裂过程中施工摩阻大、现场地下水矿化度高等问题^[10-15], 通过大量室内实验, 研制出一种不但能降低酸液中碳酸盐岩的溶蚀率, 而且还具有良好的减阻性能和耐盐性能的酸液减阻剂 GnR-1。通过

实验合成出合适的单体, 最终通过反相乳液聚合合成出减阻剂乳液, 并于室内对其各项性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、无水葡萄糖、十六烷基叔胺、丙烯醇、环氧氯丙烷、过硫酸铵、氯化钠、无水乙醇、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、浓硫酸、浓盐酸、Span80、OP-10(江苏海安石油化工厂生产), 均为工业级。

DF-101Z/D 型集热式磁力搅拌器, 浙江力晨仪

收稿日期: 2020-08-11; 修回日期: 2020-10-14

作者简介: 杨旭(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为油田化学品, 527862819@qq.com; 赖小娟(1984-), 女, 博士, 教授, 研究方向为功能高分子材料的合成和油田化学品, 通讯联系人, laixiaojuan@sust.edu.cn。

器科技有限公司生产;ZNN-D6H型六速旋转黏度计,青岛恒泰达机电设备有限公司生产;AVATAR-360型傅里叶红外光谱仪(测量范围为450~4 000 cm^{-1}),Themermo Nicolet公司生产;HAMZ-II型压裂液管路摩阻测试仪,江苏华安科研仪器有限公司生产。

1.2 合成方法

1.2.1 单体合成

(1)在烧瓶中加入适量的无水葡萄糖和丙烯醇进行搅拌,然后向烧瓶中缓慢滴加浓硫酸,加热到97℃并保持2 h,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和未反应的硫酸,滤出沉淀,得到黄色黏稠油状物丙烯基糖苷^[16]。

(2)将适当质量比的环氧氯丙烷、水、催化剂投入到反应器中,在温度为60~100℃条件下水解反应3~8 h,得到无色透明的3-氯-1,2-丙二醇的水溶液。

(3)将适当质量比的丙烯基糖苷与3-氯-1-2-丙二醇在温度为80~110℃条件下反应0.5~4.0 h后,得到无色或淡黄色透明黏稠状氯代醇丙烯基糖苷水溶液。

(4)将上述氯代醇丙烯基糖苷的水溶液用中和剂中和到pH为6~9,将适量的十六烷基叔胺加入到氯代醇丙烯基糖苷水溶液底部,在温度为40~80℃、常压下反应3~10 h,得到淡黄色透明的丙烯基糖苷季铵盐水溶液,经提纯、除水,即得丙烯基糖苷季铵盐^[17-18]。

1.2.2 GnR-1 的合成

称取质量比为9:1的Span80和OP-10,加入适量的白油,搅拌均匀,得到油相。按照一定质量比(AM:AMPS:单体)称取水溶性单体和一定质量的过硫酸铵,用300 mL蒸馏水溶解,用100 mL氢氧化钠溶液调节pH为6.8~7,得到水相。将油相和水相依次倒入高速搅拌机搅拌,得到均匀且稳定的反相乳液。向乳液中通氮气约40 min后开始反应,反应时将体系初始温度控制在18℃,同时向乳液中缓慢滴加亚硫酸氢钠溶液,氮气保护下反应4 h以上,GnR-1结构式如图1所示。用FT-IR表征GnR-1,在反应完全的乳液中加入反相剂(质量分数为3%)。

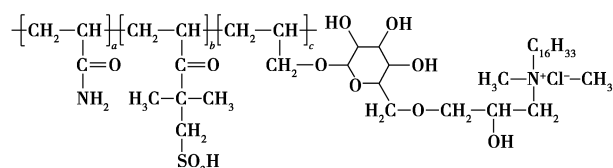


图1 GnR-1 结构式

1.3 红外光谱分析

将乳液减阻剂GnR-1用无水乙醇洗涤5~6次,得到白色固体,烘干并研磨成粉末,固体粉末状聚合产物与溴化钾粉末按1:100的质量比进行混合,再压制成片,利用红外分光光度计进行红外光谱分析。

1.4 GnR-1 黏度的测定

在室温下配制不同浓度的酸液,分别加入不同质量分数的减阻剂GnR-1。采用ZNN-D6H型六速旋转黏度计测试溶液的表现黏度。

1.5 GnR-1 减阻率测定

利用HAMZ-II型压裂液管路摩阻测试仪对合成的减阻剂GnR-1进行减阻性能测试,管道内径 $R=10\text{ mm}$,水平管测试长度 $L=2\ 500\text{ mm}$,记录流体通过管路的压差,减阻率计算式为。

$$F\text{ Re} = [(\Delta P_p - \Delta P_s) / \Delta P_p] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $F\text{ Re}$ 为减阻率,%; ΔP_p 为环道管路中清水通过的压差,MPa; ΔP_s 为环道管路中滑溜水通过的压差,MPa^[19]。

1.6 酸液中溶蚀率测定

用岩样钻取机将碳酸盐岩制作成直径为25、26 mm的圆柱体岩样,采用环氧树脂对大理石进行包裹,将大理石与酸液的接触面积固定为 5 cm^2 。通过酸岩静态溶蚀率实验来计算碳酸盐岩的溶蚀率^[20]。

2 结果与讨论

2.1 GnR-1 红外光谱分析

对最终聚合产物GnR-1进行红外光谱分析,如图2所示。

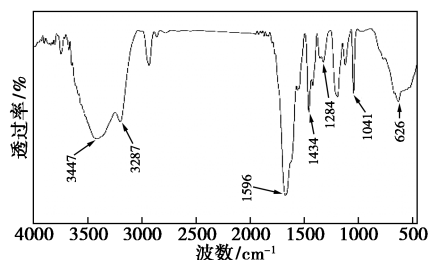


图2 GnR-1 红外光谱图

由图2可知,3 447 cm^{-1} 处为N—H伸缩振动吸收峰,1 284 cm^{-1} 处为AMPS酰胺基团中—CN的特征吸收峰,1 041 cm^{-1} 处为磺酸基对称伸缩振动吸收峰,626 cm^{-1} 处为磺酸基O、S的伸缩振动吸收峰,1 434 cm^{-1} 处为C—N伸缩振动峰,3 287 cm^{-1} 处为

O—H 伸缩振动吸收峰, $1\ 596\ \text{cm}^{-1}$ 处为糖苷类环状结构中 C—O—C 伸缩振动吸收峰。可知合成产物为含糖苷基的阳离子聚合物。

2.2 GnR-1 增黏性能

通过改变 GnR-1 质量分数及酸质量分数评价黏度与 GnR-1 质量分数和盐酸质量分数关系, 结果如图 3 所示。

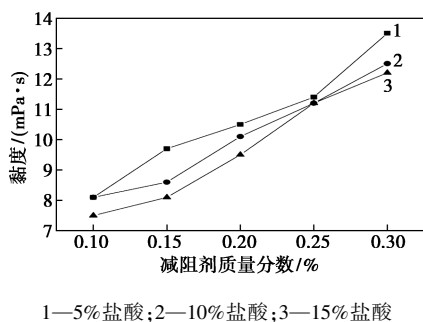


图 3 酸液中 GnR-1 黏度曲线

由图 3 可知, 随着 GnR-1 质量分数的增加, 溶液黏度增加, 当 GnR-1 质量分数为 0.1%、盐酸质量分数为 15% 时, 溶液黏度达到 $7.5\ \text{mPa}\cdot\text{s}$; 在相同质量分数 GnR-1 条件下, 在不同质量分数的盐酸溶液中, 溶液黏度相差不大。这是因为 GnR-1 分子结构主要受 pH 影响, 不同质量分数的稀盐酸 pH 变化不大, 因此增黏效果受盐酸质量分数影响较小。

2.3 GnR-1 减阻性能

在清水中配制不同质量分数的 GnR-1, 在室温下测定流速对减阻率的影响, 结果如图 4 所示。

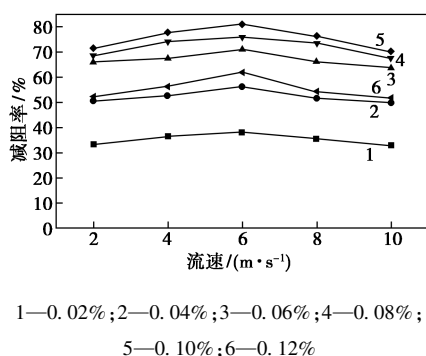


图 4 不同质量分数的 GnR-1 减阻率与流速的关系

由图 4 可知, 当 GnR-1 质量分数为 0.1%、管道中流体的流速为 $6\ \text{m/s}$ 时, 减阻率达到最大值 81%, 该质量分数下流速较小或较大的情况下仍能保持较好的减阻效果, 因此可以推断 GnR-1 具有较好的减阻效果。因为减阻机理是扰乱管道流体湍流的产

生、抑制湍流的发展、减少湍流的生成, 即通过大分子线团拉伸与准轴向漩涡发生相互作用, 抑制了漩涡的产生、发展与扰动, 同时大分子线团回弹从附近漩涡中吸收能量使漩涡进一步压缩, 从而抑制、减轻湍流, 达到减阻的效果。减阻剂大分子在酸液中能够充分溶胀即具有较好的减阻效果。

2.4 酸液中 GnR-1 的缓速性能

将相同规格的碳酸盐岩岩芯处理后放入 500 mL 不同质量分数 GnR-1 的 15% 盐酸溶液中, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴下加热 1 h, 测试溶蚀率, 结果如表 1 所示。

表 1 酸岩反应结果

$w(\text{GnR-1})/\%$	初始质量/g	1 h 后质量/g	损失质量/g	溶蚀率/%
不加	67.2	0	67.2	100
0.02	66.8	4.7	62.1	92.96
0.04	67.7	11.2	56.5	83.46
0.06	66.3	16.7	49.6	74.81
0.08	67.9	21.5	46.4	68.34
0.10	66.7	25.6	41.1	61.62

由表 1 可知, 在 15% 酸液中加入 GnR-1 可以有效地降低碳酸盐岩的溶蚀率。吸附成膜缓速机理如图 5 所示。

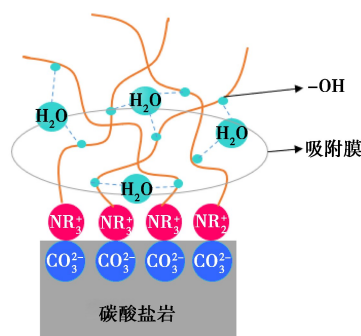


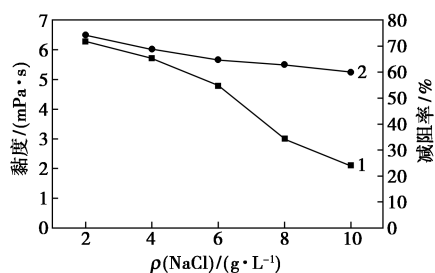
图 5 吸附成膜缓速机理

由图 5 可知, 通过新功能单体合成的 GnR-1, 一方面通过减阻剂侧链上的阳离子基团与碳酸盐岩表面的 CO_3^{2-} 离子吸附, 阳离子基团上的长链烷基铺展在岩石表面, 形成一层保护膜, 同时侧链上的羟基易与自由水生成氢键, 束缚岩石表面的自由水分子, 降低岩石表面水的活度, 减缓酸液中 H^+ 与岩石表面的直接接触; 另一方面, 借助减阻剂适度增加酸液体系的黏度, 减缓 H^+ 的传质速度, 从而降低酸岩反应

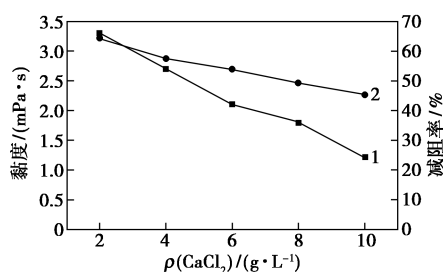
速率,相同时间内减小溶蚀量。

2.5 GnR-1 的耐盐性能

分别在不同质量浓度 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中加入 0.1% GnR-1,溶液的黏度和减阻率的变化情况如图 6 所示。



(a) 不同质量浓度 NaCl 溶液中



(b) 不同质量浓度 CaCl₂ 溶液中

1—黏度;2—减阻率

图 6 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中黏度和减阻率的变化情况

由图 6 可知,随着 NaCl 和 CaCl₂ 质量浓度的升高,减阻率和黏度逐渐降低。当 NaCl 质量浓度为 10 g/L 时,溶液仍保持一定的黏度,为 2.1 mPa·s,减阻率为 60%;当 CaCl₂ 质量浓度为 10 g/L 时,黏度为 1.2 mPa·s,减阻率为 45.3%。减阻剂分子链在盐水中的抗盐机理如图 7 所示。

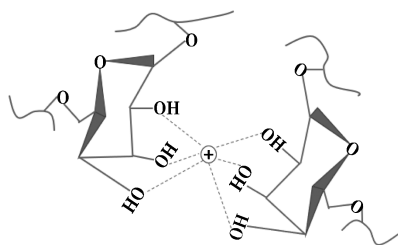


图 7 抗盐机理

由图 7 可知,由于 GnR-1 中含有抗盐的磺酸基和环状基团,空间位阻较大,在盐水中分子链的卷曲困难,分子链旋转的力学半径增大,提高酸液减阻剂的抗盐能力;此外,侧链上的羟基与水中的盐离子形成离子键,减小了盐离子对分子链的影响,使链更好

的溶于水,分子链更加舒展,黏度损失较小。在不同盐质量浓度下仍能保持一定的减阻率。

3 结论

(1) 通过合成新的单体制备的 GnR-1 在不同质量浓度的盐酸溶液中具有一定黏度,盐酸的质量浓度对 GnR-1 的黏度影响较小。

(2) 通过测定清水中不同流速和不同质量分数 GnR-1 的减阻率可知,当流速为 6 m/s 时减阻率达到最大值 81%,通过减阻机理分析可以推断 GnR-1 在酸液中也具有良好的减阻性能。

(3) 通过静态酸盐腐蚀测定碳酸盐岩的溶蚀率,结果表明 GnR-1 在酸液中具有较好的缓速性能。

(4) 当 NaCl 和 CaCl₂ 质量浓度为 10 g/L 时,溶液仍能保持一定的黏度,减阻率分别为 60% 和 45.3%。较好的耐盐性使 GnR-1 在不同质量浓度的盐水中具有良好的减阻作用。

参考文献

- [1] 李宗田,李凤霞,黄志文.水力压裂在油气田勘探开发中的关键作用[J].油气地质与采收率,2010,17(5):76-79.
- [2] 刘文士,廖仕孟,向启贵,等.美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J].天然气工业,2013,33(12):158-162.
- [3] 廖子涵,陈馥,卜涛,等.水包水乳液减阻剂的减阻机理研究[J].石油化工,2019,48(7):724-730.
- [4] 刘晓瑞,周福建,石华强,等.聚合物减阻剂微观减阻机理研究[J].石油化工,2017,(1):97-102.
- [5] 王娟娟,刘通义,赵众从,等.减阻剂乳液的合成与性能评价[J].应用化工,2014,(2):308-310,315.
- [6] 王强,郑茂盛,沈人杰,等.聚合方法对疏水缔合聚丙烯酰胺粘度的影响[J].应用化工,2007,(8):807-809.
- [7] 管民,郭凤凤,马风云.高分子减阻剂对非牛顿型流体流动特性的影响[J].油气储运,2006,(1):33-36,41.
- [8] 李永飞,王彦玲,曹勋臣,等.页岩储层压裂用减阻剂的研究及应用进展[J].精细化工,2018,(1):1-9.
- [9] 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,(11):1295-1300.
- [10] 刘爱红,刘买利.表面活性剂及水溶性功能高分子的 NMR 研究[J].波谱学杂志,2007,(3):377-379.
- [11] 尹国栋,高淮民,陈少春,等.聚合物减阻机理研究[J].油气储运,2002,(7):1-2,12.
- [12] 连露,韩祥生,张长桥,等.提输卤管道用减阻剂的合成、表征及其性能[J].山东大学学报(工学版),2017,(2):117-122.
- [13] 张文龙,伊卓,杜凯,等.水溶性减阻剂在页岩气滑溜水压裂中的应用进展[J].石油化工,2015,35(1):121-126.

(下转第 172 页)

由图 7 可见,全波段条件下产氢活性测试 60 h, 每 10 h 循环 1 次, rGO-m-TiO₂ 的制氢活性逐渐提高, 经 5 次重复使用后才略有降低, 总产氢量达 152 mmol/g, 具有很好的稳定性。

3 结论

采用水热法, 以单钛源或混合钛源合成 A 型、A+B 型和 A+B+R 型晶相结构的 m-TiO₂。结果表明, 通过调控混晶相 m-TiO₂ 的晶相组成可以提高其光催化制氢性能, 晶相组成为 56% A+40% B+4% R 的 m-TiO₂ 样品的紫外产氢活性高达 251 mmol/g·h, 由于混晶效应和杂质组分的存在, 有利于提高其光生电子空穴对的分离效率。通过复合还原氧化石墨烯(rGO), 可以有效拓宽 m-TiO₂ 在可见光区的响应范围, 当复合量为 0.01 时, rGO-m-TiO₂ 的可见光制氢活性达 3.99 mmol/g·h, 在全波段条件下 60 h 内的总产氢量达 152 mmol/g, 具有很好的稳定性。

参考文献

- [1] 方源. 中国能源生产消费及其结构变化分析[J]. 黑龙江科学, 2018, 9(24): 76-77.
- [2] 曲铮铮, 盛馥来. 可持续发展目标与绿色经济[J]. 环境保护科学, 2015, 41(5): 7-15.
- [3] 张轲, 刘述丽, 刘明明, 等. 氢能的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 116-119.
- [4] 邹才能, 赵群, 张国生, 等. 能源革命: 从化石能源到新能源[J]. 天然气工业, 2016, 36(1): 1-10.
- [5] 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 等. 太阳能光催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2009, 21(11): 2285-2302.
- [6] 单彤文, 宋鹏飞, 李又武, 等. 国际氢供应链与氢贸易的储运技术支持[J]. 现代化工, 2020, 40(1): 8-13.
- [7] Chen X, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.
- [8] Liao Y, Que W, Jia Q, et al. Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(16): 7937-7944.
- [9] Choi J, Park H, Hoffmann M R. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 114(2): 783-792.
- [10] Shen X, Tian B, Zhang J. Tailored preparation of titania with controllable phases of anatase and brookite by an alkaline hydrothermal route[J]. Catalysis Today, 2013, 201: 151-158.
- [11] Li G, Gray K A. Preparation of mixed-phase titanium dioxide nanocomposites via solvothermal processing[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(5): 1143-1146.
- [12] Fan W, Lai Q, Zhang Q, et al. Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(21): 10694-10701.
- [13] Chen Y, Huang W, He D, et al. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 14405-14414.
- [14] Yuan S, Sheng Q, Zhang J, et al. Synthesis of La³⁺ doped mesoporous titania with highly crystallized walls[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2005, 79(1-3): 93-99.
- [15] 邹正光, 俞惠江, 龙飞, 等. 超声辅助 Hummers 法制备氧化石墨烯[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1753-1757.
- [16] 解英娟, 吴志娇, 张晓, 等. 混晶 TiO₂ 光催化剂的制备及机理研究[J]. 化学进展, 2014, 26(7): 1120-1131.
- [17] Preethi L K, Mathews T, Nand M, et al. Band alignment and charge transfer pathway in three phase anatase-rutile-brookite TiO₂ nanotubes: An efficient photocatalyst for water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 218: 9-19.
- [18] Zhang J, Xiong Z, Zhao X S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(11): 3634.
- [19] Wang P, Wang J, Wang X, et al. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 132-133: 452-459.
- [20] Gupta B, Melvin A A, Matthews T, et al. Facile gamma radiolytic methodology for TiO₂-rGO synthesis: Effect on photo-catalytic H₂ evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(17): 5815-5823. ■

(上接第 167 页)

- [14] 王宝峰. 化学缓速酸的缓速机理概述[J]. 石油与天然气化工, 1994, 23(1): 47-52.
- [15] 王任芳, 兰笛, 李富强, 等. 新型缓速酸的研制[J]. 长江大学学报, 2009, 6(3): 33-36.
- [16] Zhao T, Xing J, Dong Z, et al. Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(43): 10568-10574.
- [17] Pu W F, Liu R, Peng Q, et al. Amphiphilically modified chitosan copolymer for enhanced oil recovery in harsh reservoir condition[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 216-223.
- [18] Otey F H, Westhoff R P, Mehlretter C L. Allyl glucosides preparation and chromatographic separation of anomeric mixture[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1972, 11: 70-73.
- [19] 陈馥, 何雪梅, 卜涛, 等. 耐盐减阻剂的制备及性能评价[J]. 精细石油化工, 2018, 35(1): 51-55.
- [20] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 118-121. ■