

快速增黏滑溜水降阻剂的研制

霍丙夏¹, 郭丽梅^{1*}, 管保山², 刘萍², 梁利², 王海燕²

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457;

2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北 廊坊 065007)

摘要:滑溜水可以有效降低管内摩擦, 在非常规油气田开发中得到广泛应用。以快速增黏、抗高矿化度为核心, 为了达到高矿化度返排水重复利用的目的, 采用氧化还原体系引发丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和二甲基二烯丙基氯化铵 (DADMAC) 水溶液进行三元共聚, 得到速溶型快速增黏降阻剂。降阻剂性能测试结果表明: 该降阻剂水溶性好, 增黏速度快, 降阻效率高达 60% 以上; 30 000 mg/L 矿化度模拟水下黏度保留率接近 50%, 降阻率仍在 50% 以上。

关键词:降阻剂; 耐矿化度; 速溶; 滑溜水; 压裂

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0078-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.019

Development of resistance-reducing agent with rapid thickening property for slick-water

HUO Bing-xia¹, GUO Li-mei^{1*}, GUAN Bao-shan², LIU Ping², LIANG Li², WANG Hai-yan²

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Langfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang 065007, China)

Abstract: Slick-water is widely used in the unconventional oil and gas development due to its effective reduction in internal friction. To reuse the flowback water with high salinity, a resistance-reducing agent with rapid thickening property is synthesized by copolymerization of acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) and dimethyl diallyl ammonium chloride (DADMAC) in aqueous solution. The results show that the obtained resistance-reducing agent has good solubility in water and rapid thickening property. The efficiency of reducing resistance is over 60%. The retention rate of simulated flowback water with 30 000 mg/L of salinity is close to 50% with above 50% of resistance rate.

Key words: resistance-reducing agent; salinity tolerance; instant solubility; slick-water; fracturing

页岩气是一种优质、高效的低碳能源, 其储层具有低孔、低渗特点, 需经过体积压裂改造获得比较理想的产量^[1-3]。美国和加拿大等国家的页岩气开采主要采用滑溜水压裂液体系, 取得了不错的经济效益。但由于压裂过程中压裂液与地层接触, 导致返排液含有大量的氯根、有机质和金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 如果返排液处置不当, 必然会引起环境污染^[4-6]。

降阻剂是滑溜水体系中最重要添加剂, 主要以高分子聚合物为主, 但有些高聚物在地层矿化度条件下, 受到 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子影响, 导致聚合物的沉淀, 影响其溶解及性能。提高聚合物耐盐性能, 利用返排液进行配液, 减少淡水资源消耗, 合理处置页岩气开发中产生的大量返排液已经成为页岩气规模化开发亟需解决的主要问题之一。

笔者根据高分子聚合物降阻原理, 采用水溶液聚合法研制出一种适用于滑溜水压裂液中的水溶性

降阻剂, 通过傅里叶红外光谱 (FTIR) 对降阻剂进行表征, 并通过自主研制的管道环路摩阻测试系统对降阻剂的减阻效果进行评价^[7]。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

实验仪器: WKUF-510 型傅里叶变换红外光谱仪; ZNN-D6 II 型电动六速黏度计; 管道环路摩阻测试系统。

实验药品: 丙烯酰胺 (AM)、二甲基二烯丙基氯化铵 (DADMAC, 质量分数为 60%)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 均为工业品; 过硫酸钾、亚硫酸钠、氢氧化钠均为分析纯; 高纯氮气, 体积分数为 99.999%。

1.2 降阻剂研制

在四口瓶中加入去离子水, 加入适量的 60% DADMAC, 搅拌分散均匀, 通入氮气, 在水浴锅中升

收稿日期: 2015-06-19

基金项目: 国家重大专项 (2011ZX05037-003)

作者简介: 霍丙夏 (1991-), 男, 硕士, 研究方向为精细化学品合成及应用, huobingxia@sina.com; 郭丽梅 (1961-), 女, 硕士生导师, 教授, 研究方向为精细化学品合成及应用, 通讯联系人, 022-60601152, glmei@tust.edu.cn。

温到一定温度加入 AMPS, 搅拌溶解, 加入适量的氢氧化钠水溶液调节溶液 pH, 加入 AM, 继续通氮气, 待搅拌全部溶解后, 加入一定量配制好的氧化还原引发剂水溶液体系, 反应一段时间, 体系成胶状, 取出干燥, 粉碎, 得到降阻剂聚合物。用无水乙醇洗涤 2~3 次, 提纯, 干燥, 得到白色固体颗粒, 过 220 目标准筛, 装密封袋, 备用。

1.3 测试评价方法

1.3.1 FTIR 分析

将降阻剂高分子聚合物用无水乙醇反复洗涤, 真空干燥至恒重。采用 KBr 压片法制样, 进行红外光谱测试。

1.3.2 快速增黏性能评价方法

快速增黏性能测试是评价滑溜水是否能在短时间内表现出良好的减阻能力, 以满足连续混配作业的要求。其方法是测试降阻剂加入水中搅拌不同时间的黏度, 与其完全溶解后的测试结果比较, 间接测试快速增黏性能。

1.3.3 聚合物耐矿化性能评价

通过检测聚合物溶液在不同矿化度水下的表观黏度, 评价聚合物溶液的耐矿化度性能。

1.3.4 降阻性能评价方法

利用流动回路摩阻测试系统对降阻剂进行降阻测试, 并与清水进行对比。向清水中加入一定浓度的降阻剂, 记录流体通过管路后的摩阻压降, 计算降阻率^[8]:

$$\eta = (\Delta P_{\text{水}} - \Delta P) / \Delta P_{\text{水}} \times 100\%$$

式中, η 为降阻率, %; $\Delta P_{\text{水}}$ 为清水通过测试管路时的压降, MPa; ΔP 为同一流量下聚合物水溶液通过测试管路时的压降, MPa。

2 结果与讨论

2.1 降阻剂聚合单因素实验

2.1.1 反应体系 pH 对聚合物反应的影响

固定单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{DADMAC}) = 1 : 1 : 0.5$, 引发剂质量分数为 0.6%, 反应温度为 50℃, 考察反应体系 pH 对聚合物特性黏数和不同温度下表观黏度的影响, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 反应体系的 pH 由 4 变化到 10 时, 聚合物的特性黏数先增大后减小。由于酸性条件下不利于含有磺酸基团的 AMPS 单体参与聚合反应, 而碱性环境会加快丙烯酰胺单体的水解速度, 提高链转移速率, 导致难以形成大分子, 从而使聚合反应产物的黏度下降。由此可见, 对于本实验中所采用

的各种聚合单体来说, 偏弱碱性的环境有利于提高单体转化率, 可得到表观黏度较高的聚合反应产物^[9]。综合考虑, 最佳的聚合条件为 pH = 8。

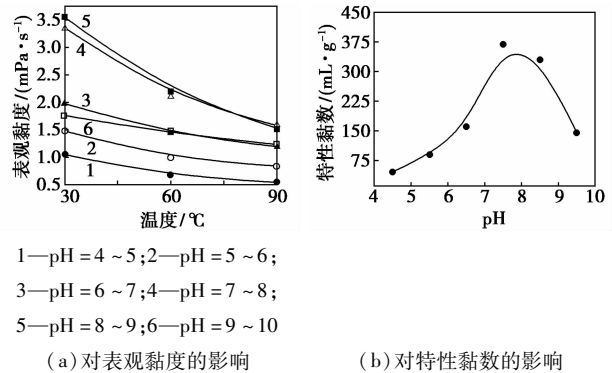


图 1 反应体系 pH 对聚合物表观黏度和特性黏数的影响

2.1.2 单体质量分数对聚合物反应的影响

固定反应体系 pH = 8, 单体配比为 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{DADMAC}) = 1 : 1 : 0.5$, 引发剂质量分数为 0.6%, 反应温度为 50℃, 考察单体质量分数对聚合物特性黏数和表观黏度的影响, 结果如图 2 所示。

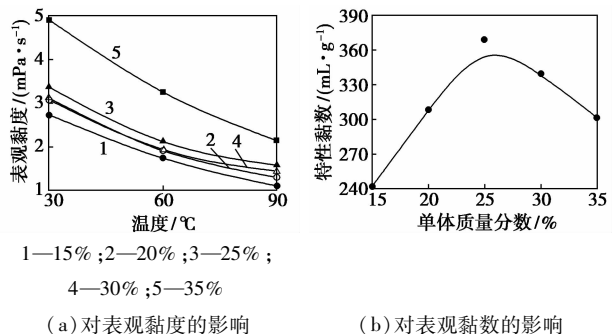


图 2 单体质量分数对聚合物表观黏度和特性黏数的影响

由图 2 可知, 在其他条件一定的情况下, 单体质量分数从 15% 上升到 35% 时, 聚合物的特性黏数随着单体质量分数的上升先增大后减小, 在 25% 时得最大值。这是因为当单体质量分数较低时, 单体及单体自由基在溶液中的浓度较低, 他们之间的碰撞几率小, 聚合反应速率低, 时间长, 反应不完全, 不利于分子链的增长。随着单体质量分数的升高, 反应速率逐渐加快, 聚合物的动力学链长增加, 聚合度增大, 表现为聚合物的特性黏数提高, 这符合自由基聚合反应动力学规律^[10]。单体质量分数为 35% 时, 聚合物出现暴聚现象, 这是由于单体质量分数太高, 反应速率过快, 体系的黏度快速增高, 聚合放出的热

量难以及时消散,从而导致体系温度急剧上升,加快了链转移、链终止的速度,抑制了分子质量的进一步增长,甚至出现分子链的交联、支化,从而使特性黏数下降^[11]。因此,最佳单体质量分数为25%。

2.1.3 单体比对聚合物反应的影响

固定反应体系 pH = 8, 单体质量分数为 25%, 引发剂质量分数为 0.6%, 反应温度为 50℃ 等工艺条件, 单体摩尔比对聚合物特性黏数和表观黏度的影响如表 1 所示。

表 1 单体摩尔比对聚合物表观黏度和特性黏数的影响

$n(\text{AM}):$ $n(\text{AMPS}):$ $n(\text{DADMAC})$	温度/℃			黏度 下降 率/%	黏稠 时间/ min	特性黏数/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
	30	60	90			
1:0.8:0.5	3.06936	1.97621	1.44400	52.95	5	345.32
1:0.9:0.5	3.15743	2.03683	1.49372	52.69	5	354.75
1:1.0:0.5	3.36248	2.12016	1.57659	53.11	5	368.82
1:1.1:0.5	3.25654	2.07256	1.53695	52.80	5	323.12
1:1.2:0.5	3.16584	2.05687	1.53389	51.55	3	365.77
1:1.0:0.1	3.46317	2.17010	1.57943	54.39	5	357.32
1:1.0:0.2	4.21760	2.85172	1.83123	56.58	5	399.62
1:1.0:0.3	3.61132	2.36976	1.66463	53.91	3	378.30
1:1.0:0.4	3.72414	2.37082	1.68230	54.83	5	364.74
1:1.0:0.7	2.49286	1.36348	0.99588	60.05	3	334.27

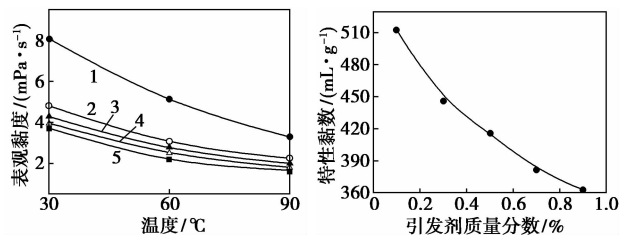
从表 1 中的 1~5 组实验可知, 当固定其中 AM 和 DADAAC 2 种单体的摩尔比, 增加阴离子单体 AMPS 的配比时, 聚合物的特性黏数先增加后减小, 这是由于 AMPS 的竞聚率比较高, 共聚活性比较大, 提高 AMPS 的比重有利于链增长反应的进行, 从而提高聚合物分子质量; 同理, 6~10 组实验是固定 AM 和 AMPS 的摩尔比, 增加阳离子单体 DADAAC 的配比, 聚合物的特性黏数先增加后减小。因此, 3 种单体较佳的摩尔比为 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DADMAC}) = 1:1.0:0.2$ 。

2.1.4 引发剂质量分数对聚合物反应的影响

引发剂种类和用量都会对产品质量和聚合速率产生直接影响。为获得合适的聚合物分子质量和结构, 采用氧化还原引发体系, 固定反应体系 pH = 8, 单体质量分数为 25%, 单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DADMAC}) = 1:1:0.2$, 反应温度为 50℃, 考察引发剂质量分数对聚合物特性黏数和表观黏度的影响, 结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 随着引发剂质量分数的提高, 聚合物的特性黏数呈减小的趋势。引发剂质量分数

越低, 所得共聚物相对分子质量越高; 引发剂质量分数越高, 产生自由基速率越快, 链终止速率加快, 根据自由基聚合反应动力学方程, 聚合物的动力学链长与引发剂质量分数的平方根成反比, 过多的引发剂会导致参与反应的自由基过多, 不利于聚合物分子质量的提高, 当引发剂质量分数为 0.9% 时出现暴聚现象。因此, 引发剂的较佳质量分数为 0.3%。



1—0.1%; 2—0.3%; 3—0.5%;

4—0.7%; 5—0.9%

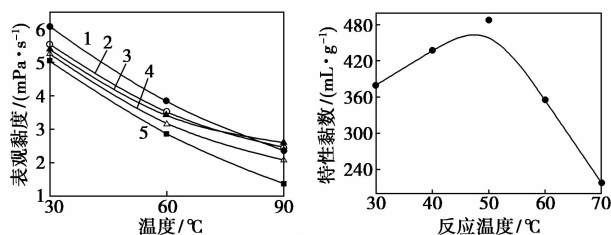
(a) 对表观黏度的影响

(b) 对表观黏数的影响

图 3 引发剂质量分数对聚合物表观黏度和特性黏数的影响

2.1.5 反应温度对聚合物反应的影响

固定反应体系 pH = 8, 单体质量分数为 25%, 单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DADMAC}) = 1:1:0.2$, 引发剂质量分数为 0.3%, 考察反应温度对聚合物特性黏数和表观黏度的影响, 结果如图 4 所示。



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃;

4—60℃; 5—70℃

(a) 对表观黏度的影响

(b) 对表观黏数的影响

图 4 反应温度对聚合物表观黏度和特性黏数的影响

从图 4 可以看出, 随着反应温度的升高, 共聚物的特性黏数先增大后减小。在低温条件下, 自由基产生和增长都很缓慢, 因而反应速率很慢, 以致在反应时间内部分原料未参与反应, 从而难以得到高分子质量的产物, 特性黏数较低。随着反应温度升高, 反应速率加快, 但反应初期产生的自由基也越多, 链终止速率常数比链增长速率常数增大更快, 因而共聚物相对分子质量减小, 特性黏数较低^[12]。因此, 最佳反应温度为 50℃。

2.2 FTIR 分析

由聚合物的 FTIR 光谱可知, 在 3445 cm^{-1} 处

为—CONH₂的N—H的伸缩振动吸收峰;在2 937 cm⁻¹处为C—H的反对称伸缩振动吸收峰;在1 668 cm⁻¹处为—CONH₂的C=O的伸缩振动吸收峰;在1 210~1 040 cm⁻¹处为—SO₃的S=O的伸缩振动吸收峰;在2 980 cm⁻¹和963 cm⁻¹处是碳氮五元杂环中C—N的伸缩振动吸收峰;629 cm⁻¹处是碳氮五元杂环中C—N的变形振动吸收峰。红外谱图说明聚合物为AM/AMPS/DADMAC共聚物。

2.3 快速增黏性

在1 000 r/min下配制质量分数为0.1%的AM/AMPS/DADMAC共聚物溶液,用毛细管黏度计测试不同配液时间的溶液体系黏度和4 h聚合物完全溶胀的体系黏度,结果如表2所示。

表2 聚合物快速增黏性能评价

时间	10 s	20 s	30 s	1 min	2 min	4 h	2 min 黏度/ 4 h 黏度/%
黏度/ (mPa·s)	4.9967	5.0208	5.5433	5.7847	5.8921	6.1946	95.12

由表3可知,聚合物溶液在2 min时的体系黏度达到聚合物溶液4 h稳定时溶液黏度的95.12%,表明聚合物有较好的快速增黏性能。

2.4 聚合物溶液耐矿化性能

分别配制矿化度为5 000、10 000、15 000、20 000 mg/L和30 000 mg/L的模拟矿化水(1 L 20 000 mg/L模拟矿化水盐含量:1.73 g氯化钙,1.17 g氯化镁,5.27 g硫酸钠,11.83 g氯化钠),配制质量分数为0.1%的聚合物矿化水溶液,利用毛细管黏度计测定不同矿化度聚合物矿化水溶液表观黏度,如图5所示。

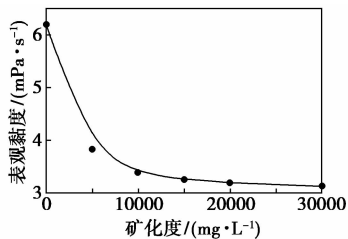
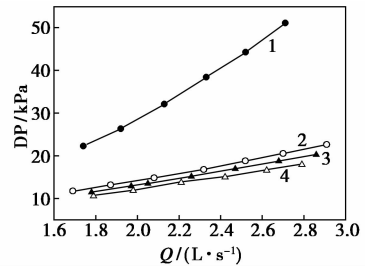


图5 聚合物黏度-矿化度的关系

由图5可知,随着矿化度增加,质量分数为0.1%的聚合物矿化水溶液表观黏度呈现下降趋势。当矿化度大于10 000 mg/L时,聚合物表观黏度下降缓慢;当矿化度达到30 000 mg/L时,溶液的表观黏度为2.99 mPa·s,黏度保留率为48%。由实验结果可知,聚合物具有较好的耐矿化度性能。

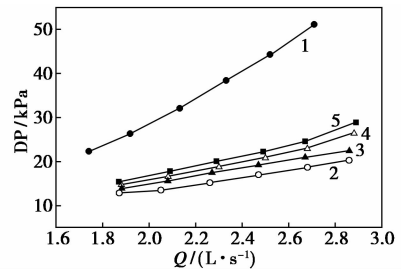
2.5 聚合物降阻性能

测试管段为光滑不锈钢管,实验管段长度 $l = 2.0$ m,光滑管直径 $d = 20.5$ mm,利用涡轮流量传感器测定流体流量,压差变送器测量压差。测量清水和不同质量分数聚合物降阻剂在不同流量下的压差,结果如图6所示。测量清水和不同矿化度模拟水0.1%聚合物降阻剂在不同流量下的压差,结果如图7所示。



1—清水;2—0.05% 聚合物;3—0.1% 聚合物;4—0.15% 聚合物

图6 不同质量分数聚合物下流量-压差关系



1—清水;2—0 mg/L;3—10 000 mg/L;4—20 000 mg/L;
5—30 000 mg/L

图7 不同矿化度下流量-压差关系

由图6可知,在相同流量下,聚合物流体的压降小于水的压降,聚合物流体具有良好的减阻效果,且流体的质量分数对减阻效果影响较大。测得0.1%聚合物溶液的最大降阻率为63%。

由图7可知,随着0.1%聚合物溶液中矿物度的增加,流体的减阻率逐渐减小。当溶液中矿物度为10 000 mg/L,降阻率为57%;当溶液中矿物度大于20 000 mg/L,溶液的减阻率随流量变化曲线接近;且当溶液中矿物度为30 000 mg/L时,降阻率仍保留50%以上。

3 结论

(1)通过单因素实验,考察的合成最佳反应条件为 $\text{pH} = 8$,单体质量分数为25%,单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DADMAC}) = 1:1:0.2$,引发剂质量分数为0.3%,反应温度为50℃。

(下转第83页)

Mo/USY 催化剂。

1.2 催化剂表征

1.2.1 X 射线衍射谱(XRD)分析

利用 Mac Scienc 公司生产的 M18XHF22-SRA 型 X-射线衍射仪器对催化剂的晶型结构、物相结构及分散度进行分析,各种催化剂测试条件均为:Cu 靶,辐射源为 $K\alpha$,管电压为 35 kV,管电流为 25 mA,扫描速率为 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $5 \sim 70^{\circ}$ 。

1.2.2 NH_3 -TPD 分析

利用天津市先权仪器有限公司生产的 TP-5080 全自动动态分析吸附仪进行 NH_3 -TPD 程序升温脱附法分析。操作步骤:将 0.1 g 待测样装入石英玻璃样品管中,程序升温到 400°C ,用时 1 h,氦气体积流量为 $30 \text{ mL}/\text{min}$;然后降至室温,通入 NH_3 进行吸附饱和,吸附用时 30 min, NH_3 体积流量为 $10 \text{ mL}/\text{min}$ (大约 0.1 MPa);然后再升温至 120°C ,氦气体积流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$;最后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温速度升至 600°C ,导出脱附曲线即可得到 NH_3 -TPD 谱图,分析催化剂的酸性及酸量变化趋势。

1.2.3 H_2 -TPR 分析

利用天津市先权仪器有限公司研制的 TP-5080 全自动动态分析吸附仪进行 H_2 -TPR 程序升温还原分析,该设备主要用于分析催化剂中的物相还原性质。 H_2 -TPR 具体测试方法:将 0.05 g 待测样装入

石英玻璃样品管中,安装完毕,通入氮气于 200°C 下预处理吹扫 1 h,氩气吹扫 1 h 后,转换气体氛围为 H_2/N_2 ,混合器气体体积流量为 $40 \text{ mL}/\text{min}$;最后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温速度还原催化剂样品至 900°C ,TCD 检测器探测并记录还原信号。

1.2.4 比表面积与孔径

利用 Micromeritics 仪器公司生产的 ASAP2020 全自动高压物理吸附仪器对复合材料 BK 和催化剂比表面积、孔容及孔径分布进行表征。设备的操作条件:样品在压力为 1.995 Pa 的真空条件下, 300°C 下净化脱气处理 4 h,然后在 -196°C 下用 N_2 进行静态吸附分析。

1.2.5 扫描电镜(SEM)

利用日立公司生产的 S-4300 型场发射扫描电镜仪对复合材料 BK 外观以及催化剂活性组分的分布情况进行分析,测试在加速电压为 30 kV 下获得。

1.3 催化剂评价

利用山东中石大石仪科技有限公司研发的 JQLH-I 加氢裂化装置进行加氢裂化评价。采用固定床进行反应,反应管内径为 2.716 cm,长为 125 cm。称取 100 g $\Phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 柱状成品 Ni-Mo/USY 催化剂,将其装填在固定床反应管中段,催化剂上层与下层全部填充惰性小瓷球。连接管路后,启动装置并检查是否漏气。若没有漏气,向固定床反应管中通入 H_2 升压到 5 MPa,然后分两段升温,

展望[J]. 油气勘探与开发,2014,19(12):32-36.

[4] Rahm D. Regulating the hydraulic fracturing in shale gas plays: The case of Texas[J]. Energy Policy,2011,39(5):2974-2981.

[5] Lutz B D, Lewis A N, Dole M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus shale gas development[J]. Water Resources Research,2013,49(2):647-656.

[6] 刘文士,廖仕孟,向启贵,等. 美国页岩气液压返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业,2013,33(12):158-162.

[7] 刘通义,向静,赵众从,等. 滑溜水压裂液中减阻剂的制备及特性研究[J]. 应用化工,2013,42(3):484-487.

[8] 油气储运专业标准化技术委员会. SY/T 6578—2009 输油管道减阻剂减阻效果室内测试方法[S]. 北京:国家能源局,2009.

[9] 张雅倩. 耐高温、耐高矿化度聚合物的合成、性能及应用[D]. 济南:山东师范大学,2011.

[10] 吴秋华,张国林,邱醒宇. 4,4'-偶氮二[4-氰基戊酰(对-二甲氨基)苯胺]引发丙烯酸酰胺聚合及其动力学研究[J]. 合成化学,2004,12(2):152-156.

[11] 熊颖,廖刚,蔡新明. 高浓度低相对分子质量 AM/AA 共聚物的合成[J]. 精细石油化工进展,2005,6(4):48-50.

[12] 周华. 阴离子聚丙烯酰胺的制备及应用研究[D]. 武汉:华中师范大学,2006. ■

(上接第 81 页)

(2) 聚合物有较好的快速增黏效果,向清水中加入 0.1% 的聚合物,2 min 内快速溶解增黏,黏度达到 $6.1946 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

(3) 聚合物有较好的耐矿化性能,当矿化度达到 $30000 \text{ mg}/\text{L}$ 时,溶液的表观黏度为 $2.99 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,黏度保留率为 48%。由实验结果可知,聚合物具有较好的耐矿化度性能。

(4) 聚合物具有良好的降阻性能,向清水中加入 0.1% 聚合物,最大降阻率可达 60% 以上,当溶液中矿物度为 $10000 \text{ mg}/\text{L}$,降阻率为 57%;当溶液中矿物度为 $30000 \text{ mg}/\text{L}$,降阻率仍保留 50% 以上。

参考文献

[1] 蒋官澄,许伟星,李颖颖,等. 国外减阻水压裂液技术及其研究进展[J]. 特种油气藏,2013,20(1):1-6.

[2] 张华平. 减阻剂的研究现状及应用[J]. 化学工业与工程技术,2011,32(5):28-32.

[3] 马玄,岳前升,吴洪特,等. 国内外水力压裂减阻剂研究进展及