

一种疏水缔合聚丙烯酰胺 作为压裂液减阻剂的性能研究

王磊¹,王丹¹,赖小娟¹,马少云²,蒋伟³

(1. 陕西科技大学轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 上海荆马化工科技有限公司, 上海 201700; 3. 泰州市科恩化学有限公司, 江苏 泰州 225400)

摘要:利用丙烯酸、丙烯酸、抗盐单体和疏水单体并通过溶液聚合得到疏水缔合聚合物 ACS210, 应用流变仪表征其溶液的流变性能, 通过管路摩擦测试系统研究了 ACS210 在不同应用条件下的降阻性能。实验表明, 不同质量分数的聚合物溶液的黏度随着剪切时间的延长而下降, 长时间剪切后黏度保留率较高。聚合物溶液的黏度与剪切速率曲线符合幂律模型。在质量分数为 0.1% 时, ACS210 溶液的储能模量 G' 均小于损耗模量 G'' , 溶液表现为黏性行为; 随着聚合物质量分数的提高, 大分子链的缔合作用增强, G' 大于 G'' 。合成的聚合物具有良好的减阻效果。不同质量分数聚合物溶液的摩擦系数随雷诺数的增大均呈减小趋势, 而减阻率随着聚合物质量分数的增加先增大后减小。疏水缔合作用对提高减阻率具有促进作用。

关键词:疏水缔合; 聚丙烯酰胺; 减阻; 流变

中图分类号: TE357.12

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.028

Properties of hydrophobic associating polymer as drag reduction agent for fracturing fluid

WANG Lei¹, WANG Dan¹, LAI Xiao-juan¹, MA Shao-yun², JIANG Wei³

(1. The Key Laboratory of Light Chemical Engineering Auxiliaries Joint Developed by Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;
2. Shanghai JingMa Chemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201700, China;
3. Taizhou Keen Chemical Co., Ltd., Taizhou 225400, China)

Abstract: A block hydrophobic associating polymer ACS210 is synthesized by solution polymerization with acrylamide, acrylic acid, salt-resisting monomer and hydrophobic monomer as raw materials. The rheological property of ACS210 solution is investigated by rheometer. The frictional resistance of the ACS210 solutions under different application conditions is examined using friction testing system. Experimental results show that the viscosity of polymer solution with different concentration of ACS210 is decreased with prolonging the shearing time. The retention rate of viscosity is relatively high after long shearing time. The relation curve between the viscosity of polymer solution and shear rate follows the power law model. When the concentration is 0.1%, storage modulus G' of polymer solution is less than loss modulus G'' and the polymer solution displays a viscosity behavior. While the concentration of polymer solution increases, the degree of association of polymer is stronger, thus the storage modulus G' is more than loss modulus G'' . The synthesized polymer has favorable drag reduction effect. The friction coefficient of polymer solution with different concentration of ACS210 is decreased with the increasing Reynolds number. The drag reduction efficiency is firstly increased and then decreased with increasing the concentration of polymer solution. The hydrophobic association can improve the drag reduction efficiency.

Key words: hydrophobic association; polyacrylamide; rheological behavior; drag reduction

近几年来,随着国内涪陵大型页岩气田以及以长庆油田为代表的致密油气藏开发研究的深入,将开采页岩气水平井压裂的技术方法优化应用在致密砂岩上,采用多级分段压裂、大规模分段多簇的体积压裂技术逐步成为我国非常规油气储层经济有效开发的重要手段^[1-4]。体积压裂主要以低黏携砂,大排量,低砂比,大规模为施工方式,因此降低泵注液体施工摩阻成为迫切需要解决的问题,这使得高效减阻剂成为配套体积压裂的关键技术^[5-7]。

聚丙烯酰胺类减阻剂具有成本较低,减阻效果好,溶解速度快,能够适用于现场施工混配要求的特点,因此成为目前压裂液减阻剂的研究和应用的重点和热点^[8-11]。

疏水缔合聚丙烯酰胺是指聚丙烯酰胺亲水性大分子链上带有少量疏水基团的水溶性聚合物,是最近 10 多年来用于水流体流变性能控制的一种新材料^[12-13]。由于疏水缔合聚丙烯酰胺的分子质量普遍低于常规线性聚丙烯酰胺,因此其减阻性能并未

受到广泛关注,相关报道较少。但疏水缔合聚丙烯酰胺可通过疏水缔合形成可逆的空间网状结构,表现出良好的黏弹性以及抗盐抗剪切性,其溶液具有独特的流变性能^[14-16],并且随着减阻机理、减阻剂的分子设计、结构与性能等研究的不断深入,人们认识到优异的黏弹性,高聚合度,短支链少,长支链多的聚合物具有优异的减阻性能,而疏水缔合聚丙烯酰胺的结构正好满足了这一要求,因此,笔者利用丙烯酰胺、丙烯酸、抗盐单体和疏水单体通过聚合得到疏水缔合聚合物 ACS210,表征了其溶液的流变性能,通过管路摩阻测试系统研究了其在不同应用条件下的减阻性能,为该类聚合物作为压裂液减阻剂得到应用提供基础数据和科学依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

丙烯酰胺、丙烯酸、AMPS、烷基丙烯酰胺通过溶液聚合得到 ACS210 聚合物,其结构式如图 1 所示,其中,疏水单体摩尔分数为 1%,水解度为 17%,相对分子质量为 500 万;氯化钠、氯化镁、氯化钙,均为分析纯;实验用水为去离子水。

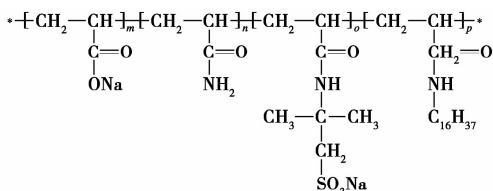


图 1 疏水缔合聚合物分子结构

乌式黏度计,美国科埃帕默仪表有限公司生产;AR2000EX 型流变仪,美国 TA 公司生产;流体阻力研究装置:料液储罐、离心泵、涡轮流量计、测试管构成的循环管路系统,采用涡轮流量传感器测定流体流量,压差变送器测量压差,华东理工大学化学工程研究所流变学研究室提供。

1.2 流变性能测试

稳态实验:制备质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3% 的 ACS210 溶液。采用流变仪对溶液的流变性能进行测试,测试剪切速率为 170 s^{-1} ,温度从 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 过程中体系的黏度变化;在 60°C 、 170 s^{-1} 条件下剪切 1 h,观察不同体系的黏度变化。

动态实验:将上述聚合物溶液在温度为 30°C ,频率为 0.5 Hz 的条件下,利用流变仪进行应变扫描(扫描范围为 0.1%~100%),观察体系储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的变化,确定线性黏弹区;之后固定

应变为 2% 进行频率扫描(扫描范围为 0.01~10 Hz),观察 G' 和 G'' 的变化。

1.3 评价方法

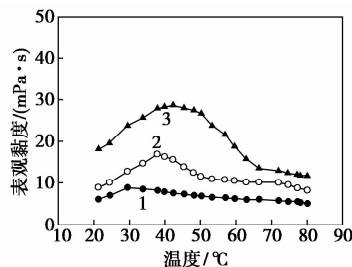
流体减阻率的测定原理^[17]:循环管路系统先进行校准,然后测试 ACS210 溶液的减阻率。测定其压降与流量的关系,由公式计算得到流体减阻性能曲线。

测试条件:在压裂施工中,压裂管柱可认为是光滑管,故采用光滑不锈钢管作为测试管段,实验管段长度 $L=2.0\text{ m}$,光滑管直径 $d=20.5\text{ mm}$,泵注排量为 $0\sim 3\text{ L/s}$ 。

2 结果与讨论

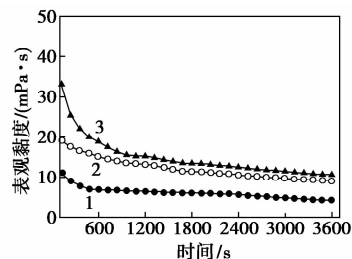
2.1 聚合物溶液流变行为研究

质量分数为 0.1%~0.3% 聚合物 ACS210 溶液黏度与温度的关系曲线如图 2 所示。由图 2 可知,不同质量分数聚合物溶液均在 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 内出现热增稠现象,这主要因为聚合物中疏水基团的缔合作用是一个吸热的熵驱动过程,增加温度有利于分子热运动,使分子链进一步伸展,进而增强疏水基团的缔合作用使体系黏度上升,再继续升温,疏水基团和水分子的热运动加剧,削弱了疏水缔合作用,导致溶液表观黏度下降。ACS210 溶液黏度与剪切时间的关系曲线如图 3 所示。由图 3 可知,随着剪切时间的延长,不同质量分数的溶液黏度缓慢降低,长时间



1—0.1% ACS210;2—0.2% ACS210;3—0.3% ACS210

图 2 表观黏度与温度的关系曲线

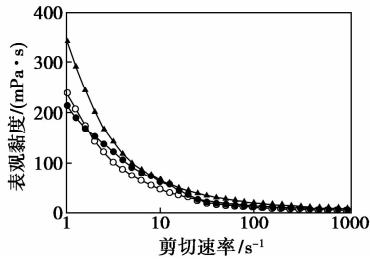


1—0.1% ACS210;2—0.2% ACS210;3—0.3% ACS210

图 3 表观黏度与时间关系曲线

切后黏度保留率较高,这是由于分子链上疏水基团形成缔合结构,抗剪切能力较强。

聚合物溶液黏度随剪切速率变化曲线如图4所示。由图4可知,聚合物质量分数越高,溶液黏度越大,但随着剪切速率的增大,不同质量分数的聚合物溶液呈现剪切变稀性质,符合幂律流体的变化规律,因此依据幂律模型 $\mu = K\gamma^{n-1}$ 对图4进行拟合,结果见表1。由表1可知,聚合物溶液黏-切曲线可用幂律模型表征,线性相关系数 R^2 接近于1。



1—0.1% ACS210;2—0.2% ACS210;3—0.3% ACS210

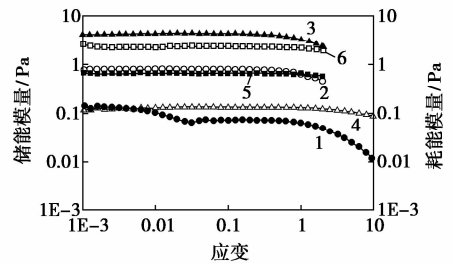
图4 黏度与剪切速率关系曲线

表1 黏度与剪切速率关系曲线的拟合结果

ACS210 质量分数/%	$\mu = K\gamma^{n-1}$	K	n	R^2
0.1	$\mu = 0.1088\gamma^{-0.3996}$	0.1088	0.6004	0.9892
0.2	$\mu = 0.1354\gamma^{-0.4570}$	0.1354	0.5430	0.9947
0.3	$\mu = 0.1088\gamma^{-0.4411}$	0.1795	0.5589	0.9677

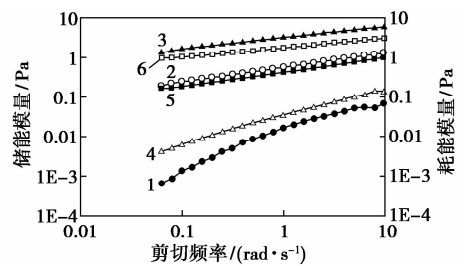
2.2 聚合物溶液的黏弹性测试

疏水缔合聚合物溶液为结构流体,表现出良好的黏弹性,根据黏弹性减阻理论,该类聚合物溶液的黏弹性可以吸收流体湍流漩涡的一部分能量,以弹性的形式储存起来,从而实现减阻作用。聚合物溶液的模量与应变关系曲线如图5所示,模量随频率变化曲线如图6所示,由图5、图6可以发现,随着聚合物质量分数的增加,溶液的 G' 及 G'' 都增加。在质量分数为0.1%时,0.1%~200%的应变范围内,溶液的 G' 均小于 G'' ,此时溶液以黏性为主,由于高分子链在较低的质量分数范围内能够完全舒展,因此黏度主要来自高分子链之间的黏滞力;随着聚合物质量分数的提高,疏水基团数量也提高,产生缔合作用增强,超分子聚集体的结构已经形成,结构的变化导致流体力学体积增大,表观黏度相应升高,这时黏度贡献主要来自非结构黏度和结构黏度,因此 G' 开始等于甚至略超过 G'' ;进一步提高聚合物的质量分数,缔合程度进一步加强,形成更紧密的三维网状结构,结构黏度进一步提高,因此 G' 大于 G'' 。



1— G' 0.1% ACS210;2— G' 0.2% ACS210;3— G' 0.3% ACS210;
4— G'' 0.1% ACS210;5— G'' 0.2% ACS210;6— G'' 0.3% ACS210

图5 模量与应变关系曲线

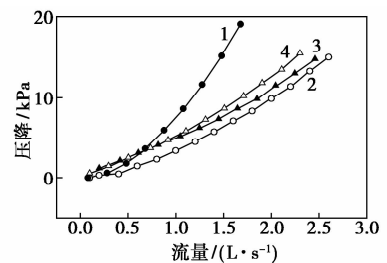


1— G' 0.1% ACS210;2— G' 0.2% ACS210;3— G' 0.3% ACS210;
4— G'' 0.1% ACS210;5— G'' 0.2% ACS210;6— G'' 0.3% ACS210

图6 模量与频率关系曲线

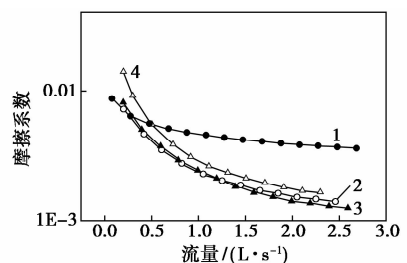
2.3 聚合物溶液减阻性能研究

聚合物溶液流体压降和摩擦系数随流量变化曲线分别如图7、图8所示。图7和图8表明,在相同流量下,聚合物溶液的压降和摩擦系数都小于水的压降和摩擦系数,不同质量分数的聚合物溶液均具



1—清水;2—0.1% ACS210;3—0.2% ACS210;4—0.3% ACS210

图7 压降与流量关系曲线

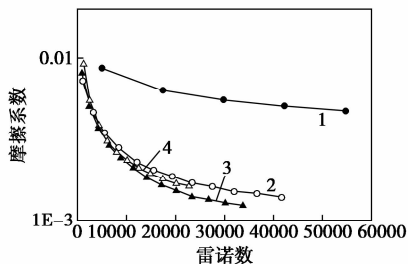


1—清水;2—0.1% ACS210;3—0.2% ACS210;4—0.3% ACS210

图8 摩擦系数与流量关系曲线

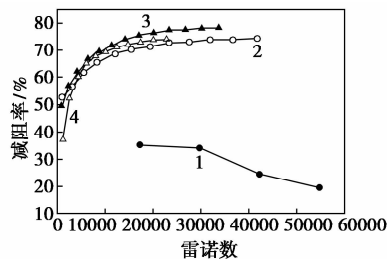
有良好的减阻效果,且溶液的质量分数对减阻效果有一定的影响。

聚合物溶液流体摩擦系数和减阻率随雷诺数变化曲线分别如图 9、图 10 所示。由图 9 可知,不同质量分数聚合物溶液的摩擦系数均小于水,表明聚合物溶液具有良好的减阻效果。聚合物溶液的摩擦系数随雷诺数的增大均呈现减小趋势,但趋势逐渐趋于平缓,表明减阻效果逐渐趋于最大值。在实验范围内并未出现临界雷诺数,一直处于完全减阻区,并且聚合物质量分数越大,越能在更广的流动范围内具有良好的减阻特性。



1—清水;2—0.1% ACS210;3—0.2% ACS210;4—0.3% ACS210

图 9 摩擦系数与雷诺数关系曲线



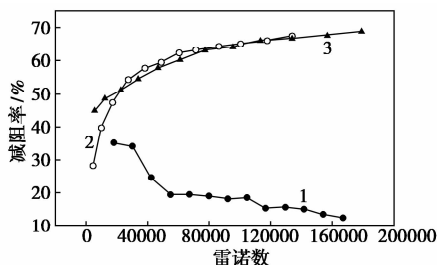
1—清水;2—0.1% ACS210;3—0.2% ACS210;4—0.3% ACS210

图 10 减阻率与雷诺数关系曲线

由图 10 可知,流体质量分数在 0.1%、0.2%、0.3% 时的最大减阻率分别达到 74.4%、78.3%、73.9%,这表明并不是流体质量分数越高减阻性能越好,而是存在合适的范围。这是由于随着聚合物质量分数的增加,溶液内部形成的可抑制紊流的黏弹性增强,减阻能力提高,但质量分数的进一步提高,提高了分子主链之间的缠结程度,反而增加了流动阻力,减阻能力下降。由此说明,疏水缔合聚合物溶液的疏水缔合作用对提高减阻率具有促进作用,分子质量并不是唯一的影响因素。

质量分数为 0.2% 的聚合物溶液在不同矿化度下减阻率与雷诺数的关系曲线如图 11 所示。由图 11 可知,随着溶液中矿化度的增加,流体的减阻率逐渐减小,说明溶液中矿化度对该流体的减阻率有

影响,但是当矿化度大于 30 000 ppm,矿化度增加对溶液减阻率的影响不明显,这时聚合物溶液黏度也极低,并且对矿化度的增加不再敏感。这是由于无机盐对聚合物分子链产生电荷屏蔽作用,并且电解质会压缩分子链的水化膜双电层,从而分子链伸展程度降低,分子链发生卷曲,流体力学体积减小。这一方面导致体系非结构黏度下降;另一方面,分子链团尺寸减小,也会拆散疏水缔合网络结构。当矿化度达到一定值之后,疏水缔合网络结构彻底崩解,体系丧失黏弹性减阻效应,仅依靠分子长链自身的拉伸作用抑制湍流,因此减阻率基本维持在很低的水平,这时其低分子质量的弊端就开始暴露,相比于高分子质量的聚丙烯酰胺,其在高矿化度下的减阻性能还有待提高。



1—清水;2—矿化度 10 000 ppm;3—矿化度 20 000 ppm

图 11 减阻率与雷诺数关系曲线

3 结论

(1)疏水缔合聚合物 ACS210 溶液的流变行为符合流体幂律方程,并且具有较好的耐温及抗剪切性能。黏弹性测试表明,随着聚合物质量分数的提高,大分子链产生分子内或分子间的缔合作用增强,结构黏度的提高对黏弹性增强作用明显。

(2)聚合物溶液减阻性能说明聚合物质量分数并不是越高越好,当质量分数超过一定值后,减阻率反而下降。对于疏水缔合聚合物溶液体系,在合适的质量分数范围内,疏水缔合作用对提高减阻率具有促进作用,同时矿化度对聚合物溶液减阻性能有一定影响。

(3)ACS210 是一种理想的滑溜水压裂液减阻剂,通过其疏水缔合效应可以达到滑溜水压裂体系的应用要求。

参考文献

[1] 王冕冕,郭肖,曹鹏,等.影响页岩气开发因素及勘探开发技术展望[J].特种油气藏,2010,17(6):12-17.

1 材料与方 法

1.1 试验材料及方 法

试验原泥取自南开大学马蹄湖,总氮含量为 3.5~4 g/kg,TOC 含量为 75~90 g/kg。将底泥混合均匀,静置 3 d 待性质稳定后,取 1.2 L 广口瓶 18 只,分别铺入约 400 mL 底泥,并用虹吸法注入自来水至 1 L。

采用 HDL 智能型恒温培养箱实现对温度的控制;生物促生剂为美国进口产品,主要成份包括微量元素、维生素、天然荷尔蒙、有机酸、酶蛋白类物质等。

1.2 正交试验分析方法

正交试验为 2×3^5 型混合水平多因素试验,因此,采用 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 型正交表,并选用正交表第 1、2、3、6、7 列设计各因素水平的排列组合^[7]。

正交试验均值分析中, K 值为各因素在同一水平下试验数据的平均值,通过比较 K 值的大小,能够确定优化的因素水平组合; R 值为各因素的极差值,即 K 值中最大值与最小值之差, R 值越大,相应因素对试验结果影响越大。

1.3 指标监测方 法

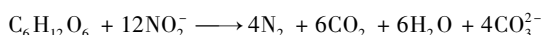
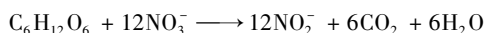
按照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)中的标准方法进行测定^[8]。具体方法如下:水体总氮测

定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(A)(同 GB 11894—1989);水体氨氮测定采用纳氏试剂分光光度法(A)(同 GB 7479—1987);底泥总氮测定采用凯氏定氮法;水体 COD 测定采用酸性重铬酸钾法(A)(同 GB 11914—1989);底泥 TOC 测定采用燃烧氧化-非分散红外吸收法(HJ 501—2009)。

2 结果与分 析

2.1 正交试验设计

投加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 可改善底泥表观性状及还原状态,增加系统中硝酸盐含量,从而抑制底泥中氮磷污染物的释放,同时微生物能够以硝酸盐为电子受体氧化有机碳源,促进底泥中有机物的降解,以葡萄糖分子为例,反应式如下^[9-10]:



根据前人的实验结果^[11],确定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的投量为 1.5 g/kg;为控制修复后水体 pH, CaO_2 最佳投量为 0.1%~0.2%^[12],设定 CaO_2 投量为 2.5 g/kg。化学药剂注入底泥,溶解释放 2 个星期后基本达到稳定,此时修复开始,同时投加生物菌剂及促生剂。

酵母菌生长代谢旺盛,具有耐酸、耐高渗透压、耐高浓度底物等特点,可有效降解有机污染物^[13];

(上接第 116 页)

- [2] 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.
- [3] 许冬进,廖锐全,石善志,等. 致密油水平井体积压裂工厂化作业模式研究[J]. 特种油气藏,2014,21(3):1-6.
- [4] 王海庆,王勤. 体积压裂在超低渗油藏的开发应用[J]. 中国石油和化工标准与质量,2012,32(2):143-143.
- [5] 张军涛,郭庆,申峰,等. 一种新型滑溜水压裂液减阻剂及其应用[J]. 长江大学学报:自然科学版,2014,11(20):108-109.
- [6] Morgan S E, McCormick C L. Water-Soluble copolymers XXXII: Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure[J]. Progress in Polymer Science, 1990,15(3):507-549.
- [7] 余维初,丁飞,吴军. 滑溜水压裂液体系高温高压动态减阻评价系统[J]. 钻井液与完井液,2015,32(3):90-92.
- [8] 杜凯,黄凤兴,伊卓,等. 页岩气滑溜水压裂用减阻剂研究与应用进展[J]. 中国科学:化学,2014,44(11):1696-1704.
- [9] Al-Sarkhi A. Drag reduction with polymers in gas-liquid/liquid-liquid flows in pipes: A literature review[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering,2010,2(1):41-48.
- [10] 陈鹏飞,刘友权,邓素芬,等. 页岩气体积压裂滑溜水的研究及应用[J]. 石油与天然气化工,2013,42(3):270-273.

- [11] Kot E, Bismarck A, Saini R, et al. Novel drag-reducing agents for fracturing treatments based on polyacrylamide containing weak labile links in the polymer backbone[J]. Spe Journal,2011,17(17):924-930.
- [12] 冯玉军,郑焰. 疏水缔合聚丙烯酰胺的合成及溶液性能研究[J]. 化学研究与应用,2000,12(1):70-73.
- [13] Feng Y, Billon L, Grassl B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. Polymer,2005,46(22):9283-9295.
- [14] 赵众从,刘通义,罗平亚,等. 一种疏水缔合聚合物水溶液的黏弹性与减阻特性研究[J]. 油田化学,2014,31(4):594-599.
- [15] 鲁红升. 疏水缔合聚丙烯酰胺的反相微乳液制备及其在多孔介质中的流动行为研究[D]. 成都:中国科学院成都有机化学研究所,2008.
- [16] Taylor K C, Nasr-El-Din H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering,1998,19(3/4):265-280.
- [17] 税碧垣,刘兵,李国平,等. 减阻剂的模拟环道评价[J]. 油气储运,2001,20(3):45-50. ■