

文章编号:1000-4092(2021)02-347-13

非常规油气开采压裂用减阻剂研究进展*

陈昊¹,毕凯琳²,张军²,刘虎子³,张胜³,冯玉军¹

(1. 四川大学高分子研究所,高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065;2. 山东同力化工有限公司,山东 淄博 255000;3. 中国石化胜利油田胜利化工有限责任公司,山东 东营 257055)

摘要:体积压裂是非常规油气开采的主要手段。由于泵速高、液量大、排量大,要求压裂液具有可连续混配、低摩阻和高返排率性能,因此需要使用滑溜水压裂液体系。其中的核心组分高分子减阻剂直接决定了滑溜水压裂液的性能。本文针对近年来减阻剂的研究进展,综述了减阻剂类型和减阻机理,总结了影响减阻性能的因素,介绍了减阻剂的现场应用情况,展望了减阻剂发展方向。图2表1参90

关键词:页岩气;滑溜水压裂;减阻剂;减阻机理;综述

中图分类号:TE357.1*2 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.027

0 前言

非常规油气是指无法用传统技术手段进行勘探开发的资源,主要包括致密气、页岩气、煤层气、致密油等^[1-2]。非常规油气往往存在于致密储层中,储层的渗透率一般在微达西至纳达西,多数情况下无自然产量,必须对储层进行大规模压裂改造,以人工方法提高地层渗透率而获得理想产量^[3-4]。目前,“体积压裂”技术是有效动用非常规油气资源的主要手段^[5-7]。体积压裂是在水力压裂过程中,在主裂缝形成的同时,通过分段多簇射孔及转向材料与技术等的应用,实现对天然裂缝、岩石层理的沟通,以及在主裂缝的侧向强制形成次生裂缝,让主裂缝与多级次生裂缝交织形成不同于常规压裂的复杂裂缝网络,将具有渗流能力的有效储集体“打碎”,使裂缝壁面与储集层基质的接触面积最大,使得油气从任意方向基质向裂缝的渗流距离“最短”,极大地提高储集层整体渗透率,实现对储集层在长、宽、

高三维方向的“立体改造”^[8-10]。滑溜水压裂液是高效实施体积压裂的关键,但滑溜水的黏度低、携砂性能差。为了提高支撑剂的输送能力和形成复杂裂缝网络,滑溜水压裂通常采用大液量和大排量,不仅导致施工摩阻剧增,而且对地面泵注设备要求较高^[11-12]。因此,减阻剂作为滑溜水压裂液的核心成分,其作用在于降低施工过程中的泵送摩阻,从而尽可能提高排量,同时减小设备的负荷和高压风险,实现安全施工。减阻剂的性能直接决定了水平井压裂施工的成败,高效减阻剂的研发已经成为非常规油气开采压裂的核心技术之一。

近年来,随着非常规油气的勘探开发,对压裂技术和滑溜水压裂液的需求不断增多,国内外在减阻剂的研究与应用方面取得了长足的发展。合成聚合物^[13]、天然高分子^[14]、表面活性剂^[15]及聚合物-表面活性剂复合体系^[16]等均已用作减阻剂。本文主要针对国内外减阻剂的研究进展,综述了减阻机理和减阻性能,总结了影响减阻性能的因素,列举

* 收稿日期:2020-02-27;修回日期:2020-09-10。

基金项目:高分子材料工程国家重点实验室开放基金探索项目“页岩气开采用智能高分子材料的研究”(项目编号 sklpme2014-2-06),桓台县-四川大学高分子材料产学研合作项目“油气增产用耐温抗盐速溶聚合物减阻剂”(项目编号 18H0469)。

作者简介:陈昊(1992—),男,四川大学在读博士研究生(2019—),从事油田化学材料研究,E-mail:Chenhaopse@stu.scu.edu.cn。冯玉军(1971—),男,研究员,博士生导师,本文通讯联系人,研究方向为智能软材料及油气开采用水溶性高分子,通讯地址:6110065 四川大学高分子研究所,电话:028-85408037,E-mail:yjfeng@scu.edu.cn。

了减阻剂在页岩气开发中的应用,试图为现有减阻剂性能的优化和新型减阻剂的研发提供借鉴和指导。

1 减阻机理

1948年,Toms^[17]首次报道在氯苯中加入0.25%的聚甲基丙烯酸甲酯可使流动阻力降低约50%,由此拉开了聚合物减阻机理研究的序幕。历经70余年的研究,目前普遍认可的聚合物减阻机理包括两个方面:黏性和弹性理论。

在湍流过程中,聚合物线团在流动方向会显著拉伸,导致拉伸黏度突然增加,此现象被认为是产生减阻的重要原因。Lumley^[18]提出了经典的黏性理论(图1(a)),认为聚合物线团在黏性底层不被拉伸,因而不能改变其有效黏度,而在湍流过渡区中聚合物线团发生大的拉伸形变使拉伸黏度急剧增加,降低了过渡区中涡流的能量耗散和动能传递,使过渡区明显增厚,宏观上表现为阻力减小。但他也认为,只有当聚合物线团的松弛时间大于湍流特征流动时间时才会产生减阻现象。Hinch^[19]认为聚合物线团在湍流过渡区中被拉伸,过渡区中的应变速率和漩涡场则是引起聚合物线团完全伸展的主要原因,从而导致拉伸黏度大幅增加,达到有效抑制过渡区中漩涡的再生而实现减阻。在湍流中,聚合物线团受到拉伸作用呈周期性变化,所以聚合物线团一直处于动态变化的过程,从卷曲状态转变为受剪切流作用的拉伸状态。因此,Ryskin^[20]认为,在湍流中聚合物线团的中心部分变直,线团端部保持缠绕状态;当湍流场减弱时,聚合物线团恢复为无规卷曲状,这种变化将引起溶液局部黏度急剧增加,而增加的拉伸黏度是造成减阻的主要原因。

但有学者^[21-22]认为,聚合物的弹性才是产生减阻作用的关键。有效黏度的增加对于湍流减阻并不重要,聚合物分子因拉伸而储存的弹性能起关键作用。de Gennes^[22]认为,尽管壁湍流的应变速率很高,但在时间和空间上都是波动的,并且只能使部分聚合物线团拉伸,不会使聚合物有效黏度发生明显变化。因此,他认为部分拉伸的聚合物线团所储存的湍流能量才是产生减阻作用的重要原因。在湍流高应变速率区,聚合物线团通过吸收湍流中小漩涡耗散的能量,并将其储存在拉伸变形的线团

中,达到降低漩涡动能和能量消耗的目的。当上述聚合物线团扩散到低应变速率区时,会释放其储存的能量,抑制湍流中漩涡的发展,减少能量损失和流动阻力。Min等^[23]认为,聚合物线团吸收了壁湍流的漩涡动能,并转化为聚合物线团弹性能;聚合物线团的松弛时间越长,聚合物线团从壁湍流吸收的弹性能越多;随后,聚合物线团回弹至湍流过渡区并释放弹性能,抑制了壁湍流中漩涡的再生,改变了湍流结构并减少了流动阻力(图1(b))。

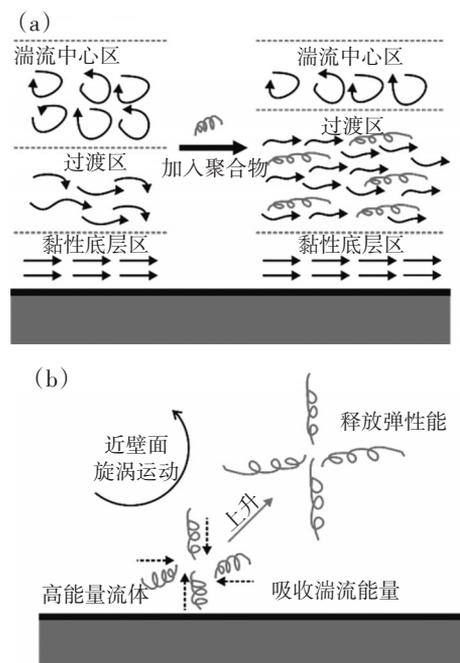


图1 (a)黏性理论减阻机理^[18]和(b)弹性理论减阻机理^[23]

上述两种减阻机理的差异在于聚合物线团与湍流之间的相互作用不同,但均认为减阻是发生在聚合物线团与湍流相互作用过程中聚合物线团被拉伸所产生的结果。目前,最为经典的相关理论为Lumley^[18]的黏性理论和de Gennes^[22]的弹性理论。黏性理论认为,聚合物分子链在湍流中会被显著拉伸,使拉伸黏度增加,抑制湍流过渡区中漩涡的再生和发展,拓宽过渡区范围并最终达到湍流减阻的目的。但过高的溶液黏度反而会使减阻性能下降,这是由于黏度增加不仅会增加流动阻力,同时造成聚合物线团运移能力下降。换言之,黏度增加会降低聚合物线团与湍流漩涡之间的相互作用。弹性理论则认为,聚合物线团在拉伸过程中吸收湍流能量并转换成自身弹性能,并在过渡区释放,最终导致湍流及其产生的流动阻力被抑制。实际上,聚合

物存在临界交叠浓度, 只有聚合物浓度大于此浓度时, 孤立的聚合物线团才发生缠结, 产生黏弹性。而减阻中所使用的浓度均低于临界交叠浓度, 所以前人认为减阻是单个分子链的贡献^[24]。但聚合物单链的弹性很弱, 通过目前的实验手段难以检测。因此, 目前并没有定量评价减阻性能与聚合物单链弹性之间关系的相关报道。因此, 一些学者仅就减阻剂对流体的作用进行了概括性描述, 并没有说明是因为聚合物黏性还是弹性发挥减阻作用。

尽管前人在聚合物减阻方面进行了大量的工作, 但都局限于聚合物本身的性质及其与湍流之间的相互作用。湍流是一个复杂的流体流动行为, 若能表征减阻剂加入前后湍流内部结构以及聚合物线团的变化, 将进一步认识聚合物减阻机理。此外, 上述理论在一定程度上可以揭示聚合物湍流减阻现象, 但无法解释湍流减阻过程中所发生的所有现象, 如 Virk^[25]提出的最大减阻现象。因此, 减阻剂的湍流减阻机理及作用规律还需进一步完善。

2 减阻剂

添加减阻剂的滑溜水压裂技术最早见于 20 世纪 50 年代末。随着上世纪末美国非常规油气的不断开发, 滑溜水压裂技术重新受到重视并迅速发展^[26]。Mitchell 能源公司于 1997 年在美国 Barnett 地区率先实施了滑溜水压裂, 页岩气最终采收率提高了 20%, 压裂成本降低了 65%^[27-28]。此后, 滑溜水压裂液很快扩展到美国 Haynesville、Marcellus、Woodruff 和 Fayetteville 等地区, 已成为有效动用非常规油气资源的关键技术^[29]。滑溜水压裂过程中摩阻大, 因此, 减阻剂是滑溜水压裂施工的重要保障之一。目前, 国内外使用的水基减阻剂主要有胍胶、黄原胶、丙烯酰胺共聚物等减阻剂。

2.1 天然高分子

天然聚合物具有来源丰富、环境友好、能够生物降解等优点。目前, 应用于减阻的天然聚合物主要有胍胶、黄原胶等。黄原胶是由黄单胞杆菌发酵产生的阴离子型胞外多糖, 具有与纤维素类似的骨架结构, 且侧链上带有一定量的乙酰基与丙酮酸酯基。Wyatt 等^[30]研究了湍流中黄原胶的减阻行为, 加量从 20 mg/L 增至 200 mg/L 时, 减阻率从 2% 增至 35%。Sohn 等^[31]发现, 剪切时间对黄原胶的减阻性

能影响甚微, 并认为是由于常温下黄原胶分子的棒状螺旋构象能很好地抵抗剪切降解的影响。

尽管如此, 黄原胶的减阻性能受矿化度和温度的影响较大。Sohn 等^[31]发现, 在 30~50 °C 范围内, 随着温度升高, 减阻率呈 S 形增加。他们认为这是由于温度诱导黄原胶构象发生从有序到无序的转变所致。但 Pereira 等^[32]认为, 当温度升高时, 单个黄原胶分子构象更伸展, 平均分子链长度增加, 导致减阻性能增强。此外, Sohn 等^[31]还发现, NaCl 的加入会提高黄原胶的减阻能力。例如, 加量为 50 mg/L 的黄原胶, 对质量浓度为 500 mg/L 的 NaCl 盐水的减阻率为 21%, 而对清水的减阻率仅为 16%。这是由于 NaCl 的加入促进了分子链间的氢键作用而引起黄原胶构象转变, 形成分子聚集体, 进而提高了黄原胶的减阻性能。Hong 等^[33]发现, 与 NaCl 提高黄原胶减阻率不同, 随 KCl 浓度的增加, 黄原胶减阻率降低, 这可能是由于在高浓度的 KCl 条件下, 黄原胶聚合物分子链刚性增加, 导致减阻率降低。

另一种被广泛用作减阻剂的天然高分子是胍胶。Singh 等^[34]发现, 胍胶加量从 10 mg/L 提高至 1000 mg/L 时, 减阻率从 11% 增至 61%。Kim 等^[35]进一步注意到, 减阻率并不随胍胶加量的增加而线性增加, 而是增至最大值后再下降。例如, 胍胶加量从 25 mg/L 增至 200 mg/L 时, 减阻率从 7% 增至 31%; 而胍胶加量进一步增至 300 mg/L 时, 减阻率却降至 28%。该小组还发现胍胶的减阻性能不受剪切时间的影响。Hong 等^[36]也发现, 胍胶加量为 10 mg/L 时减阻率为 5%, 胍胶加量为 200 mg/L 时减阻率为 31%。

尽管具有一定的减阻能力, 但胍胶及黄原胶的水不溶物含量均较高, 对低孔、低渗储层的伤害性较大, 此外, 它们的另一个缺陷是易生物降解, 进而影响减阻性能。因此, 常通过化学改性来提高胍胶及黄原胶类天然聚合物的减阻性能。Singh 等^[34]将丙烯酰胺接枝到胍胶分子的支链形成胍胶-聚丙烯酰胺接枝共聚物, 在加量为 10 mg/L 时, 其减阻率较接枝前提高了 27%。

综上所述, 胍胶和黄原胶的减阻率相对较低, 只有在高浓度条件下, 才能体现出相对较高的减阻率, 天然高分子的低减阻作用限制了它们在滑溜水压裂液中的应用。

2.2 合成聚合物

聚丙烯酰胺(PAM)及其衍生物是最常用的减阻剂,因为丙烯酰胺单体活性高,容易得到高相对分子质量产品,且其价格便宜、方便合成。目前,粉末状和乳液状聚合物减阻剂都得到了较广泛的应用。

2.2.1 粉末状聚合物

Sung等^[24]发现,加入5 mg/L阴离子PAM可实现有效减阻,但减阻率并不随浓度的增加而增加,而是增加到最大值后再缓慢下降:加量为5 mg/L时减阻率为18%,加量为25 mg/L时减阻达到最大值,为23%,加量进一步增至300 mg/L时,减阻率降为20%。Zhang等^[37]研究了丙烯酰胺(AM)与丙烯酸(AA)的共聚物P(AM-co-AA)的减阻特性,该共聚物加量为10 mg/L时的减阻率为42.5%。Brun等^[38]研发的AM与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)的共聚物P(AM-co-NaAMPS),加量为10 mg/L时的减阻率为33%,加量为100 mg/L时的减阻率增至60%。Eshrati等^[39]研发的AM和丙烯酰胺叔丁基磺酸盐(ATBS)的共聚物,加量为10 mg/L时的减阻率为52%。

疏水缔合聚合物是在聚合物分子主链上引入疏水基团所形成的水溶性共聚物,疏水基团之间的相互作用可形成空间网络结构,大大增加溶液的黏弹性。鲍晋等^[40]以丙烯酸钠、AM和十六烷基烯丙基二甲基氯化铵合成了三嵌段疏水缔合共聚物,研究了聚合物浓度、疏水单体比例和水解度对减阻特性的影响,发现减阻率随加量的增加呈现先增后减再增再减的趋势,这是因为疏水基团缔合作用由分子内缔合转变为分子间缔合所致。此外,在极稀溶液中,疏水单体比例越大,减阻率越小;而在稀溶液中,疏水单体比例越大,减阻率越高。在极稀溶液和稀溶液中,减阻率均随着水解度的增大而增大。

热增黏聚合物是一种具有温度刺激响应的高分子材料,与部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)溶液黏度随温度升高而降低不同的是,热增黏聚合物溶液在温度升高时,其溶液黏度相应升高。Bhambri等^[41]研究了聚*N*-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)在湍流中的减阻效应,结果发现,加量从100 mg/L增至400 mg/L时,减阻率从15%增至48%。同时,加量为500 mg/L的情况下,温度低于33 ℃时的减阻率

约45%;而温度高于33 ℃时,减阻率降低至5%。这是由于PNIPAM的低临界溶解温度(LCST)为33 ℃,高于此温度时,PNIPAM由亲水性转变为疏水不溶状态,此时PNIPAM不会与湍流发生相互作用而削弱减阻效果。

虽然滑溜水中减阻剂的用量较小,但是在施工作业过程中压裂液用量大,聚合物对储层伤害不可忽视,因此可降解性成为减阻剂的一个重要发展方向^[42]。Kot和Bismarck^[43]以铈离子和2,2'-偶氮(2-甲基-*N*-(2-羟基乙基)丙酰胺)为氧化还原剂,引发聚合AM制备了具有偶氮基团的温敏聚合物。偶氮基团在高温下易降解,使聚合物的相对分子质量降低,导致黏度减小,进而降低在岩石壁面吸附滞留,从而降低对储层伤害。在室温下,该减阻剂的结构稳定,加量为500 mg/L时的减阻率达56%;但当地层温度高于偶氮基团的分解温度(86 ℃)时,减阻剂会自发断裂成小相对分子质量聚合物,相对分子质量从 4.43×10^6 g/mol降至 2.6×10^5 g/mol,达到减少地层伤害的目的。

PAM的减阻性能优于胍胶等天然聚合物,但是抗盐性和耐剪切稳定性能差。通过加入AMPS、AA及疏水单体合成的丙烯酰胺共聚物的抗盐、抗温性能均有所提高。热增黏聚合物合成成本较高,而温敏性聚合物合成工艺复杂,限制了它们在滑溜水压裂中的广泛应用。

2.2.2 乳液状聚合物

粉末状聚合物虽具有便于运输的优点,但生产过程环节涉及干燥、粉碎、造粒等步骤,工艺繁琐且能耗高。此外,粉末状聚合物在水中的分散、溶解性均较差,在施工作业过程中需配备大型的溶解装置,不仅占地空间大而且配液繁琐,难以满足现场大排量压裂下的快速溶解和即配即用的要求。采用反相乳液聚合法制备的“油包水”乳液(W/O)和采用分散聚合法制备的“水包水”乳液(W/W),在现场使用过程中不需要经过“溶胀”阶段,只需稀释乳液即得目标滑溜水。

刘通义等^[44]通过反相微乳液法制备了一种水溶性减阻剂,在84 s内即可完全溶解;加量为500 mg/L时,减阻率可达55%。魏娟明等^[45]采用反相乳液聚合法制备的一种反相乳液型减阻剂,其溶解时间小于300 s,加量1000~1500 mg/L时,减阻率达到

65%以上。

陈馥等^[46]采用分散聚合法制备了一种可用高矿化度产出水配制的悬浮乳液减阻剂,加量为 2000 mg/L 时,在清水中 102 s 即能完全伸展并水化;在含质量浓度 100000 mg/L 的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 溶液中均能保持 60% 以上的减阻率。廖子涵等^[47]通过分散聚合法制备的“水包水”型乳液减阻剂,在 98 s 内即能完全溶解;加量为 2000 mg/L 时的减阻率达 81%。

乳液减阻剂能在短时间内完全溶解,可满足现场大排量压裂下即配即用的要求。但“油包水”乳液减阻剂通常含有大量的有机溶液和表面活性剂,压裂返排液可能会造成环境污染;现场使用盐水配制时存在难以发生破乳或者破乳时间延长的问题,无法满足用高矿化度水或返排水配制的要求。而“水包水”乳液减阻剂在生产过程中不需要使用大量的有机溶剂,更加安全环保;但产品的有效含量不高,减阻剂相对分子质量不如反向相乳液聚合法合成的高。

2.3 表面活性剂

具有特定结构的表面活性剂分子在一定的水溶液环境下可自组装形成线性蠕虫状胶束,这些胶束随着浓度升高而相互缠结,宏观上表现出类似于聚合物溶液的黏弹性,因此表面活性剂组装体也可用于减阻。表 1 归纳了文献报道的表面活性剂减阻剂。

表 1 表面活性剂减阻剂

表面活性剂类型	表面活性剂	加量/ ($mg \cdot L^{-1}$)	减阻率/%	来源
非离子型	ODMAO	100	73	[48]
两性离子型	ZA	200	83	[49]
		300	73.7	[50]
阳离子型	CTAC	75	51	[51]
		25~150	60~78	[52]
	二羟乙基油酸甲基氯化铵	100	28	[53]
阴离子型	SDBS		32.5~48	
	SDS	50~250	28~44	[54]
	SLES		26~41	
	SS		20.5~33	

表面活性剂类减阻剂目前主要包括非离子型、两性离子型、阳离子型和阴离子型表面活性剂。Tamano 等^[48]发现,加量为 100 mg/L 的非离子表面活性剂油酸二甲基氧化胺(ODMAO)的减阻率可达 73%。Wei 等^[49]报道了两性离子表面活性剂三甲胺油酸酰亚胺(ZA)用于湍流减阻,加量为 200 mg/L 时的减阻率可达 83%。采用阳离子表面活性剂作为减阻剂时,需加入一定量的水杨酸钠作为稳定剂,其目的是为阳离子表面活性剂提供反离子,使其能够形成稳定棒状胶束^[50-51]。Ró aDski^[52]研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)和水杨酸钠混合溶液的减阻特性,发现加量在 300 mg/L 时的减阻率可达到 73.7%。Suzuki 等^[53]分析了阳离子表面活性剂二羟乙基油酸甲基氯化铵和水杨酸钠混合溶液用于减阻的可行性,发现加量为 100 mg/L 时的减阻率为 28%。Abdul-Hadi 和 Khadom^[54]分析对比了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、月桂醇聚醚硫酸酯钠(SLES)和硬脂酸钠(SS)的减阻性能,发现这 4 种表面活性剂的减阻作用大小顺序为: SDBS > SDS > SLES > SS,且减阻率随加量的增加而增加。同时,他们还发现,减阻率随流体流速的增大而增加,这是由于在流体未达到湍流时,没有明显的减阻作用;随着流体流速的增加,当流体从层流过渡为湍流时才开始显示减阻作用。

与聚合物减阻剂相比,表面活性剂减阻剂的耐剪切性能更加优异,但存在以下缺点:(1)在高剪切速率下,表面活性剂蠕虫状胶束结构易被拆散成较小的胶束,使减阻率大幅下降;(2)表面活性剂只有在浓度必须远远超过临界胶束浓度才产生有效的减阻,因此存在用量较大、成本较高的缺点;(3)阳离子表面活性剂一般具有生物毒性,压裂返排液直接排放会造成环境污染。

2.4 聚合物-表面活性剂复合体系

通过添加少量的聚合物可起到减阻作用,但聚合物分子的机械降解是降低减阻作用的不可逆因素,而表面活性剂组装体具有可逆的机械降解特征。因此,将表面活性剂加入聚合物溶液中,通过两者之间的相互作用以形成一种超分子结构,可望获得更优异的减阻性能。

Kim等^[55]研究了聚丙烯酸(PAA)和SDS混合溶液体系在湍流中的减阻行为。在低pH值下,PAA离解度低,线团收缩;当将SDS引入PAA溶液中可形成表面活性剂分子和聚合物分子之间的缔合,增强聚合物分子间的结合力,从而使分子链更长,进而达到提高减阻率的目的。在pH=4时,150 mg/L PAA+2307 mg/L SDS的减阻率为35%,而单独的150 mg/L PAA的减阻率仅为16%。

Matras等^[56]分析了聚氧化乙烯(PEO)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)复合溶液作为减阻剂的可行性,结果表明,该复合体系结合了聚合物和表面活性剂两种溶液的特征,与单一聚合物溶液相比,表面活性剂的加入提高了减阻性能。Fakhruddin等^[57]研究了PEO和SDBS复合溶液的减阻特性,认为聚合物和表面活性剂之间的相互作用导致聚合物分子链从蜷曲状转变为伸展状,SDBS聚集在PEO分子链上,进而提高了PEO的耐剪切性能,达到提高减阻性能的目的。

Liu等^[58]研究了非离子型PAM和CTAC复合溶液的减阻性能。在 $Re=28,000$ 和温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,加量为 60 mg/L 的PAM的减阻率为50%;而 $60\text{ mg/L PAM}+100\text{ mg/L CTAC}$ 的减阻率则可达70%。他们认为,表面活性剂和聚合物之间的疏水缔合作用在提高减阻性能中起着至关重要的作用。在溶液中,CTAC在PAM周围形成胶束,CTAC的疏水尾基和PAM的疏水基团隐藏在水中,CTAC的亲水头基暴露于水中,并与周围的水分子相互作用。CTAC胶束有助于保护PAM免受剪切应力的影响,从而提高减阻性能。

3 影响减阻性能的因素

减阻剂浓度、相对分子质量、分子结构、分子链柔性以及矿化度、温度、pH值、以及测试条件等因素均会影响减阻性能。

3.1 减阻剂浓度的影响

由于减阻被看成是单个减阻剂分子减阻贡献之和,因此减阻剂浓度对减阻性能有重要影响。Kim等^[55]研究了PAA浓度对减阻性能的影响,发现随着PAA浓度的增加,减阻率先增后减,达到最大减阻率的聚合物浓度被称为“最佳浓度”。Sung等^[24]和Kim等^[35]分别用PAM和胍胶减阻剂得到类

似结果。由于疏水缔合聚合物存在疏水缔合作用,减阻率随浓度的增加表现出先增后减再增再减的变化规律^[40]。Hadri等^[51]发现阳离子表面活性剂CTAC的减阻率随浓度增加而增大,阴离子表面活性剂如SDBS、SDS和SS等也有与阳离子表面活性剂类似的减阻行为^[54]。

随着聚合物浓度的增加,聚合物分子链增多,分子链间缠结增多,剪切作用不足以打开所有卷曲的分子线团,使能量被不可逆耗散,同时黏度增加也会导致流体的流动阻力增大,进而导致减阻率下降。疏水缔合聚合物的第一次减阻率峰值出现是因为在极稀溶液中分子间距离较大,缔合作用主要是分子内缔合为主,高分子链在剪切作用下自身解缠结,从而实现减阻;第二次减阻率峰值出现是由于当浓度大于临界交叠浓度时,缔合方式由分子内缔合转变为分子间缔合,在分子链上形成空间网络结构,黏弹性增加,湍流能量耗散增加,进而减阻率增加。

对于表面活性剂类减阻剂来说,其浓度需大于临界胶束浓度才能形成胶束结构,实现高效减阻。

3.2 减阻剂相对分子质量的影响

聚合物相对分子质量是影响减阻性能的重要参数之一。Kim等^[35]发现减阻率随着胍胶相对分子质量的增加而增加。Sohn等^[31]发现黄原胶也有类似的现象。Zhang等^[37]研究了不同相对分子质量共聚物(AM-co-AA)的减阻特性,浓度在 10 mg/L 条件下,相对分子质量为 $1.5\times 10^7\text{ g/mol}$ 的丙烯酰胺共聚物的减阻率(42.5%)大于相对分子质量为 $5\times 10^6\text{ g/mol}$ 的丙烯酰胺共聚物的减阻率(25%),说明减阻率与减阻剂相对分子质量密切相关。Al-Yaari等^[59]研究了3种相对分子质量(3×10^5 、 4×10^6 和 $8\times 10^6\text{ g/mol}$)的PEO在加量为 50 mg/L 时的减阻性能,发现减阻性能随相对分子质量的增加而增强。这是由于聚合物溶液的黏度与聚合物相对分子质量相关,随着聚合物相对分子质量的增大,分子链增长且分子链之间越容易缠结,黏度增加,进而减阻率增加。McCormick和Morgan^[60]认为,减阻剂的相对分子质量越高减阻性能越优异。但过高相对分子质量的减阻剂普遍存在溶解时间过长的问题,因此需要选择合适的相对分子质量的减阻剂以保证优异的减阻性能。

3.3 减阻剂分子结构的影响

减阻剂的减阻性能很大程度上取决于减阻剂的分子结构。胍胶和黄原胶具有半刚性结构, 柔性较差, 而 PAM 是具有线性结构的长链大分子, 因此减阻性能优于胍胶和黄原胶等天然高分子。表面活性剂蠕虫状胶束具有剪切诱导结构, 剪切后结构可以恢复, 因此具有可逆的机械降解特征。尽管该类胶束具有与 PAM 相当的减阻率, 但黏度难以达到聚合物同等增黏水平, 所以很难具备良好的携砂性能。对于聚合物-表面活性剂体系, 表面活性剂在聚合物分子链的复合在一定程度上保护了聚合物分子链免受剪切影响, 同时两者之间的超分子作用促使聚合物分子链进一步伸展, 表现出更加优异的减阻性能。

单体的结构也是影响聚合物减阻性能的关键因素之一。引入 AMPS、AA 和疏水单体, 均可提高 PAM 的减阻性能。聚合物的拓扑结构也会影响减阻性能。Gramain 等^[61]研究了线形、星形和梳形聚苯乙烯在甲苯中的减阻性能, 发现分子链的支化程度大大降低了减阻率。Singh 等^[34]认为, 分子链更长或支化程度更少的聚合物具有更为优异的减阻性能, 这是由于与线性高分子相比, 在相同的相对分子质量的条件下, 支化程度越高则其水动力体积越小, 黏度越低, 因此减阻性能越差。但 Cole 等^[62]通过对比分析四臂星型 PAA 和线性 PAA 的减阻性能发现, 支化结构对减阻率几乎没有影响; 且重复减阻实验 30 次后, 线性 PAA 的减阻率下降约 13%, 而四臂星型 PAA 的减阻率基本保持稳定, 表现出更加优异的机械稳定性。

聚合物的减阻性能与其支链结构有很大关系, 一般来说, 聚合物主链上带有少量或较长的侧基, 在溶液中分子体积较大, 会增加其减阻性能。此外, 在聚合物主链上接上少量的长支链后其减阻性能增强; 而接上短支链后, 其减阻性能降低。

3.4 减阻剂分子链柔性的影响

聚合物分子链的柔性同样对减阻性能影响很大。Sifferman 和 Greenkorn^[63]考察了 PEO 和羧甲基纤维素钠 (NaCMC) 的减阻性能, 在相同加量 (3000 mg/L) 下, PEO 的减阻率约 80%, 而 NaCMC 的减阻率仅有约 60%。PEO 是具有 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O]-}$ 一重复单元的线性柔性聚合物, 而 NaCMC 具有半刚

性结构, 因此 PEO 具有更高效的减阻性能。Pereira 等^[32]发现, PEO 与 PAM 具有类似的减阻性能, 而黄原胶的减阻性能均低于上述两种聚合物, 因为黄原胶具有刚性骨架, 而 PEO 与 PAM 均是柔性链。Singh 等^[34]通过将柔性高分子 PAM 接枝到黄原胶的刚性骨架上, 提高了黄原胶分子链的柔性, 达到提高减阻性能的目的。Eshrati 等^[39]认为, 分子链的柔性促进了聚合物分子链间聚集体的形成, 提高了聚合物的减阻性能。因此, 具有柔性链结构的聚合物在溶液中更舒展, 易变形, 有利于减阻。

3.5 矿化度的影响

Sohn 等^[31]发现 NaCl 对黄原胶减阻性能有促进作用, 而 Hong 等^[33]发现黄原胶减阻率随 KCl 浓度的增加而降低。Nguyen 等^[64]研究了 PAM 共聚物在不同矿化度下的减阻性能, 当矿化度为 20000 mg/L 和雷诺数为 350000 时, 减阻率从清水时的 38% 下降到 20%。Kamel 和 Shah^[65]也研究了矿化度与 HPAM 减阻性能的关系, 发现随着矿化度的增加, HPAM 溶液的减阻率降低, 这是因为盐的加入破坏了聚合物分子链间的氢键作用, 减少了分子链之间的缠结, 分子链更加蜷曲, 线团尺寸缩小。在湍流条件下, 盐的存在使聚合物分子链的拉伸更加困难, 导致减阻性能下降。通过引入耐盐单体可以提高聚合物的耐盐性能, 使分子链更伸展, 提高减阻性能。

3.6 温度和 pH 值的影响

Sung 等^[24]对比了温度对 PAM 和 PEO 减阻性能的影响, 温度升高导致 PAM 初始减阻率增加, 但不会随时间延长而显著降低。而对于 PEO, 初始减阻率同样随温度升高而增加, 但由于温度升高导致分子链降解速率加快, 所以减阻率随着时间的延长而显著降低。AM 共聚物的减阻率随温度的变化与 PAM 的结果相似^[37], 共聚物溶液的初始减阻率随温度的升高而增大, 这是由于温度升高会破坏分子间的氢键作用, 导致黏度降低, 使雷诺数略微增加, 最终有利于初始减阻率的提高。Sohn 等^[31]研究发现, 黄原胶在 50~60 °C 时的减阻率比在室温时的更高, 这是因为在高温下氢键作用会被破坏, 黄原胶构象由有序变为无序, 解缠成单个黄原胶分子, 使减阻率增加。

Hadri 等^[51]研究了温度对表面活性剂减阻特性的影响。加量为 25 mg/L 时, 在 10~20 °C 范围内减

阻率基本一致,但在25~40℃范围内减阻行为消失;但加量达到150 mg/L时,50℃时的减阻率高达83%。表面活性剂的减阻性能与其形成的胶束结构有关,温度升高导致表面活性剂分子运动加快,削弱了表面活性剂分子的水合作用,分子间的缔合作用变弱,已存在的胶束结构离解,导致减阻行为消失。因此,温度较高时,需要高加量的表面活性剂才具有减阻作用。同时,减阻性能与溶液的pH值有很大关系。Kim等^[55]发现,在pH=4时,PAA的减阻率低于pH=7和11时的减阻率,因为在pH=4时PAA线团更紧密,而在高pH值时PAA线团更伸展,也进一步说明聚合物的减阻性能与其在溶剂中的大分子构象有关。

3.7 管道直径和几何形状的影响

Karami和Mowla^[66]研究了3种不同聚合物溶液在不同管道内径下的减阻率,发现减阻率均随管道内径的增加而减小。Zhao等^[67]研究了乳液聚合物在管道内径分别为3、10和12 mm时的减阻率,同样发现乳液聚合物的减阻率随管道内径的增大而减小。Abdul-Hadi和Khadom^[54]研究了4种不同阴离子表面活性剂的减阻性能与管道直径的关系,其减阻率均随管道内径的增大而增加。这是因为在相同的雷诺数下,较小管道具有更大的流速,导致壁面剪切应力较大,胶束破坏程度也更大,因此,在相同表面活性剂浓度的情况下,小管道的减阻率低于大管道的。

管道直径对不同类型减阻剂的减阻性能影响不同,但文献中大多数的减阻性能研究都基于直管,而弯管中的摩擦损失明显高于直管^[68]。Fox和Bainum^[69]对比研究了聚合物水溶液在直管和弯管中的减阻性能,浓度为155 mg/L时,直管中减阻率为81%,而弯管中的减阻率为69%。对于弯管来说,曲线的弯曲程度同样影响减阻性能。Shah等^[70]采用曲率比为0.01、0.019和0.031的弯管研究AM共聚物的减阻性能,发现减阻率随曲率比的增大而减小。Zhou等^[71]报道了胍胶和黄原胶在不同曲率比弯管中的减阻率,发现弯管中的减阻率比直管减少10%~30%,这可能是由于在弯管中的弯曲流动引起额外的流动阻力造成的结果,但Zhou^[72]认为是弯管延迟了湍流的发生,因此造成减阻性能下降。

3.8 壁面粗糙度

Yang和Gou^[73]研究了聚合物在粗糙管道中的减阻性能,结果表明,在相同的雷诺数和聚合物溶液条件下,粗糙管道的减阻率小于光滑管道。Shah和Kamel^[74]通过研究管道粗糙度对HPAM减阻性能的影响,发现管道粗糙度可明显降低减阻率。这是由于管道粗糙度的增加导致剪切应力增加,造成聚合物机械降解,使减阻性能下降。因此,为了达到与光滑管道相当的减阻率,需要增大聚合物加量,但同时也增加了操作成本。Ró aDski^[52]研究了表面活性剂CTAC在粗糙管道中的减阻行为,发现CTAC在粗糙管道中的减阻效果优于在光滑管道中的,分析认为当CTAC溶液流过粗糙管道时,由于管道表面的不规则性而产生额外剪切应力,导致微观结构的变化,提高了减阻性能。此外,Vlachogiannis和Hanratty^[75]研究了波浪形表面与减阻性能的关系,发现波浪形表面的减阻率高于光滑表面的减阻率,说明壁面的形状同样影响减阻性能。

4 减阻剂在非常规油气开发中的应用

中国石油西南油气田分公司采用自主研发的滑溜水压裂液在长宁-威远国家级页岩气示范区进行了5井次的水平井分段压裂,现场减阻率为66%~75%,累计增加井口测试产量 $36.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[76]。针对页岩气开发对水资源的消耗和对环境的影响,该公司采用压裂返排液配制滑溜水,并在长宁-威远地区H26-4、NH3-(4, 5, 6)和NH2-(4, 5, 6)平台成功应用,减阻率介于60.3%~79.3%之间,压裂后获得高产工业气流^[77-78]。根据四川页岩储层特征,该公司采用反相乳液聚合法制备了适用于四川页岩气体积压裂的滑溜水减阻剂,并成功应用8井次,降阻率达65.5%~68.3%、平均返排率为18%~55.5%、累计井口测试产量 $6.24 \times 10^4 \sim 11.35 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[79]。

中国石化石油工程技术研究院^[45]采用反相乳液聚合法制备了新型滑溜水减阻剂,并在青海、江汉、华北等油田的6口致密薄互储层井及2口页岩油气水平井压裂中成功应用。压裂液返排率和见油时间明显好于同类型致密薄互储层压裂井,初期日产油量达到6 t,后期稳产阶段达到4 t左右,是相邻区块的3~4倍。在页岩气水平井压裂中,减阻剂的溶胀速率快,易于配制,现场测试滑溜水减阻率

达到65%。

中国石化石油工程技术研究院针对深层页岩埋藏深、岩性差异大、地应力高等地质特征,提出了预处理酸、滑溜水和胶液的组合压裂模式,并在丁页2HF井完成了12段压裂,压后初期产气量达 $10.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,提高了深层页岩压裂的有效性^[80]。

中国石化南方勘探分公司采用滑溜水和线性胶组合压裂液在涪陵地区进行4口探井的分段压裂改造,累积井口测试产量 $91.74 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ^[81]。中国石化石油工程技术研究院在涪陵页岩气田西南区块E2和E3井实施滑溜水压裂,铺砂浓度明显提升,平均测试产气量为 $21.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,提高43%,增产效果显著^[82]。

刘宽等^[83]针对减阻剂抗盐能力差的问题研发的疏水缔合聚合物抗盐型减阻剂GAF-RP,在120 s内达到最大减阻率80%,抗盐 $25 \times 10^4 \text{ mg/L}$,抗 Ca^{2+} 1000 mg/L ,表面张力低于 27.1 mN/m ,防膨率大于70%,伤害率小于5%。该减阻剂在吉林油田成功应用,减阻率为78.2%,压后返排率为49.6%。

胜利油田采用自主研发的滑溜水压裂液现场实施3井次,成功率100%,平均返排率38.6%,压裂前平均产油 $0.28 \text{ m}^3/\text{d}$,压裂后平均产油 $5.8 \text{ m}^3/\text{d}$,增产效果明显^[84]。

中国石油西南油气田公司天然气研究院^[85]针对川中沙溪庙致密油藏特低孔、低渗的特征,采用“滑溜水+冻胶”混合压裂技术成功应用2井次,获得了良好的储层改造效果,现场减阻率达60%,且返排率高于40%,平均日产油22.55 t。

中国石化华北石油工程公司^[86]针对鄂尔多斯盆地杭锦旗区块存在致密气藏储层物性较差、单一裂缝无法有效扩大储层改造体积和压裂后初期产量低等问题,采用滑溜水、线性胶和交联液的组合压裂模式在杭锦旗区块5口井完成了41段的体积压裂,平均无阻流量达 $15.95 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

中国石化河南油田^[87]采用滑溜水在南襄盆地泌阳A1井实施压裂,总液量 2280.56 m^3 ,排量达 $9.0 \sim 10.73 \text{ m}^3/\text{min}$,返排率32.28%,最高日产油 4.68 m^3 ,使泌阳凹陷成为我国首个取得陆相页岩油突破的地区。

Trican Well Service公司采用新型高耐盐性减阻剂配制的滑溜水压裂液,在Horn River地区页岩

气井成功应用4井次,减阻性能优异,页岩气压裂效果大幅提高^[88-89]。B J Services公司在Granite Wash采用低伤害减阻剂实施水力压裂,现场减阻率高达80%,增产油47%,增产天然气30%^[90]。

5 总结与展望

胍胶等天然高分子减阻剂的减阻率较低且不溶性物质含量相对较高,易堵塞渗流通道。表面活性剂类减阻剂的减阻效果较好,但其黏度较低,携砂性能较差,同时存在用量较大、成本较高及环境危害大的缺点。PAM类合成高分子减阻剂具有成本较低、减阻效果好的优势,其中粉末状聚丙烯酰胺的相对分子质量高,溶解速率慢,乳液状减阻剂在短时间能完全溶解,可满足压裂施工过程中的在线混配,但“油包水”型乳液状减阻剂对环境污染较大,而“水包水”型乳液减阻剂对环境污染较小,但其有效含量不高。PAM类减阻剂易产生吸附滞留,造成储层伤害。虽然破胶剂的加入可有效降低PAM类减阻剂对地层的伤害,但存在破胶时间难以控制的问题。将表面活性剂加入聚合物溶液中,通过两者之间的相互作用可获得优异的减阻性能,但同时也带来了表面活性剂的成本高和对环境危害大的问题。

减阻性能的影响因素复杂,不仅与减阻剂结构、相对分子质量和分子链柔性有关,还与测试条件如温度、pH、矿化度、管道粗糙度和弯曲程度有关。对于减阻机理来说黏性理论和弹性理论都认为减阻的发生是由于减阻剂分子和湍流之间的相互作用,其中减阻剂分子链的状态起着重要作用。因此,实现高效减阻的关键在于如何使聚合物处于拉伸状态,即使在高温高盐等特殊环境下也是如此。表面活性剂减阻作用虽已被研究,但人们对于其减阻机理尚不明晰,并没有进行系统研究。面对目前非常规油气开发成本高且环保压力大的问题,开发减阻性能优异、对储层伤害低且能重复利用的环保型“智能高分子”减阻剂将是未来的研究重点。

参考文献:

- [1] 贾承造,郑民,张永峰.中国非常规油气资源与勘探开发前景[J].石油勘探与开发,2012,39(2):129-136.
- [2] 康玉柱.中国非常规油气勘探重大进展和资源潜力[J].石油科技论坛,2018(4):1-7.

- [3] 贾承造. 论非常规油气对经典石油天然气地质学理论的突破及意义[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(1): 1-11.
- [4] 邹才能, 翟光明, 张光亚, 等. 全球常规-非常规油气形成分布、资源潜力及趋势预测[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(1): 13-25.
- [5] ZARGARI S, MOHAGHEGH S D. Field development strategies for Bakken shale formation [C]// The SPE Eastern Regional Meeting, Morgantown, West Virginia, USA, Oct 13-15, 2010.
- [6] Wang Jianwei, Liu Yang. Well performance modeling in Eagle Ford shale oil reservoir [C]// The North American Unconventional Gas Conference and Exhibition, Texas, USA, Jun 14-16, 2011.
- [7] 王文东, 赵广渊, 苏玉亮, 等. 致密油藏体积压裂技术应用[J]. 新疆石油地质, 2013, 34(3): 345-348.
- [8] 吴奇, 胥云, 王晓泉, 等. 非常规油气藏体积改造技术——内涵、优化设计与实现[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(3): 352-358.
- [9] 吴奇, 胥云, 刘玉章, 等. 美国页岩气体积改造技术现状及对我国的启示[J]. 石油钻采工艺, 2011, 33(2): 1-7.
- [10] MAYERHOFER M J, LOLON E P, WARPINSKI N R, et al. What is stimulated reservoir volume? [J]. SPE J, 2010, 25(1): 89-98.
- [11] 张亚东, 苏雪霞, 孙举, 等. 国内压裂用减阻剂的研究及应用进展[J]. 精细石油化工进展, 2016, 17(4): 8-11.
- [12] 郭建春, 李杨, 王世彬. 滑溜水在页岩储集层的吸附伤害及控制措施[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(2): 320-325.
- [13] IBRAHIM A F, NASR-EL-DIN H A, RABIE A, et al. A new friction-reducing agent for slickwater fracturing treatments [J]. SPE Prod Oper, 2018, 33(3): 583-595.
- [14] SUN H, DEBENEDICTIS F, ZHOU J, et al. Field case histories of a non-damaging guar alternative for linear gel application in slickwater fracturing [C]// The SPE European Formation Damage Conference & Exhibition. Noordwijk, The Netherlands, Jun 5-7, 2013.
- [15] HUANG Chonghai, LIU Dongjie, WEI Jinjia. Experimental study on drag reduction performance of surfactant flow in longitudinal grooved channels [J]. Chem Eng Sci, 2016, 152: 267-279.
- [16] SUKSAMRANCHIT S, SIRIVAT A, JAMIESON A M. Polymer-surfactant complex formation and its effect on turbulent wall shear stress [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 294(1): 212-221.
- [17] TOMS B A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers [C]// Proceedings of the First International Rheological Congress. 1948, 135-141.
- [18] LUMLEY J L. Drag reduction by additives [J]. Annu Rev Fluid Mech, 1969, 1(1): 367-384.
- [19] HINCH E J. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows [J]. Phys Fluids, 1977, 20(10): S22-S30.
- [20] RYSKIN G. Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory [J]. Phys Rev Lett, 1987, 59(18): 2059-2062.
- [21] TABOR M, DE GENNES P G. A cascade theory of drag reduction [J]. Europhys Lett, 1986, 2(7): 519-522.
- [22] DE GENNES P G. Towards a scaling theory of drag reduction [J]. Physica A, 1986, 140(1/2): 9-25.
- [23] MIN T, YOO J Y, CHOI H, et al. Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow [J]. J Fluid Mech, 2003, 486: 213-238.
- [24] SUNG J H, KIM C A, CHOI H J, et al. Turbulent drag reduction efficiency and mechanical degradation of poly(acrylamide) [J]. J Macromol Sci B, 2004, 43(2): 507-518.
- [25] Virk P S. Drag reduction fundamentals [J]. AIChE J, 1975, 21(4): 625-656.
- [26] Wang Y T, Miskimins J L. Experimental investigations of hydraulic fracture growth complexity in slickwater fracturing treatments [C]// The Tight Gas Completions Conference. Texas, USA, Nov 2-3, 2010.
- [27] GEORGE W, BARRY D, ROBERT D. Simultaneous hydraulic fracturing of adjacent horizontal wells in the Woodford shale [C]// The SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. The Woodlands, Texas, Jan 19-21, 2009.
- [28] JEFFREY C D, DAVID D C, HOANG V L. Reduced polymer based fracturing fluid: Is less really more? [C]// The SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, Texas, Sept 26-29, 2004.
- [29] 杜凯, 黄凤兴, 伊卓, 等. 页岩气滑溜水压裂用降阻剂研究与应用进展[J]. 中国科学, 2014, 44(11): 1696-1704.
- [30] WYATT N B, GUNTHER C M, LIBERATORE M W. Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow [J]. J Non-Newton Fluid Mech, 2011, 166(1/2): 25-31.
- [31] SOHN J I, KIM C A, CHOI H J, et al. Drag-reduction effectiveness of xanthan gum in a rotating disk apparatus [J]. Carbohydr Polym, 2001, 45(1): 61-68.
- [32] PEREIRA A S, ANDRADE R M, SOARES E J. Drag reduction induced by flexible and rigid molecules in a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device: Comparison between poly(ethylene oxide), polyacrylamide, and xanthan gum [J]. J Non-Newton Fluid Mech, 2013, 202: 72-87.
- [33] HONG C H, CHOI H J, ZHANG K, et al. Effect of salt on turbulent drag reduction of xanthan gum [J]. Carbohydr Polym, 2015, 121: 342-347.

- [34] SINGH R P, PAL S, KRISHNAMOORTHY S, et al. High-technology materials based on modified polysaccharides [J]. *Pure Appl Chem*, 2009, 81(3): 525-547.
- [35] KIM C A, LIM S T, CHOI H J, et al. Characterization of drag reducing guar gum in a rotating disk flow [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 83(13): 2938-2944.
- [36] HONG C H, ZHANG K, CHOI H J, et al. Mechanical degradation of polysaccharide guar gum under turbulent flow [J]. *J Ind Eng Chem*, 2010, 16(2): 178-180.
- [37] ZHANG K, LIM G H, CHOI H J. Mechanical degradation of water-soluble acrylamide copolymer under a turbulent flow: Effect of molecular weight and temperature [J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, 33: 156-161.
- [38] LE BRUN N, ZADRIZIL I, NORMAN L, et al. On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing [J]. *Chem Eng Sci*, 2016, 146: 135-143.
- [39] ESHRATI M, AL-HASHMI A R, AL-WAHAIBI T, et al. Drag reduction using high molecular weight polyacrylamides during multiphase flow of oil and water: a parametric study [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2015, 135: 403-409.
- [40] 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.
- [41] BHAMBRI P, NARAIN R, FLECK B A. Thermo-responsive polymers for drag reduction in turbulent Taylor-Couette flow [J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(46): 44191.
- [42] KOT E, SAINI R, NORMAN L R, et al. Novel drag-reducing agents for fracturing treatments based on polyacrylamide containing weak labile links in the polymer backbone [J]. *SPE J*, 2012, 17(3): 924-930.
- [43] KOT E, BISMARCK A. Polyacrylamide containing weak temperature labile azo links in the polymer backbone [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(15): 6469-6475.
- [44] 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.
- [45] 魏娟明, 刘建坤, 杜凯, 等. 反相乳液型减阻剂及滑溜水体系的研发与应用[J]. *石油钻探技术*, 2015, 43(1): 27-32.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] TAMANO S, IKARASHI H, MORINISHI Y, et al. Drag reduction and degradation of nonionic surfactant solutions with organic acid in turbulent pipe flow [J]. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2015, 215: 1-7.
- [49] WEI J J, KAWAGUCHI Y, LI F C, et al. Reduction and turbulence characteristics in sub zero temperature range of cationic and zwitterionic surfactants in EG/water solvent [J]. *J Turbul*, 2009, 10(10): 1-15.
- [50] YU B, LI F C, KAWAGUCHI Y. Numerical and experimental investigation of turbulent characteristics in a drag-reducing flow with surfactant additives [J]. *Int J Heat Fluid Flow*, 2004, 25(6): 961-974.
- [51] HADRI F, BESQ A, GUILLOU S, et al. Temperature and concentration influence on drag reduction of very low concentrated CTAC/NaSal aqueous solution in turbulent pipe flow [J]. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2011, 166(5/6): 326-331.
- [52] RÓZANŃSKI J. Flow of drag-reducing surfactant solutions in rough pipes [J]. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2011, 166(5/6): 279-288.
- [53] SUZUKI H, HIGUCHI Y, WATANABE H, et al. Relaxation behavior of a drag-reducing cationic surfactant solution [J]. *Nihon Reorji Gakk*, 2012, 40(2): 85-90.
- [54] ABDUL-HADI A A, KHADOM A A. Studying the effect of some surfactants on drag reduction of crude oil flow [J]. *Chin J Eng*, 2013: 321908.
- [55] KIM J T, AM KIM C, ZHANG K, et al. Effect of polymer-surfactant interaction on its turbulent drag reduction [J]. *Colloid Surface A*, 2011, 391(1/2/3): 125-129.
- [56] MATRAS Z, KOPICZAK B. Intensification of drag reduction effect by simultaneous addition of surfactant and high molecular polymer into the solvent [J]. *Chem Eng Res Des*, 2015, 96: 35-42.
- [57] FAKHRUDDIN S K, ABDULBARI H A, SULAIMAN A Z, et al. Investigating the improvement of degradation resistant with the addition of SDBS anionic surfactant to PEO polymer [C]// UTP-UMP-VIT Symposium on Energy Systems, India, Sept 18-19, 2018.
- [58] LIU D J, WANG Q H, WEI J J. Experimental study on drag reduction performance of mixed polymer and surfactant solutions [J]. *Chem Eng Res Des*, 2018, 132: 460-469.
- [59] AL-YAARI M, SOLEIMANI A, ABU-SHARKH B, et al. Effect of drag reducing polymers on oil water flow in a horizontal pipe [J]. *Int J Multiph Flow*, 2009, 35(6): 516-524.
- [60] 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]. *Prog Polym Sci*, 1990, 15(3): 507-549.
- [61] GRAMAIN P, BORREILL J. Influence of molecular weight and molecular structure of polystyrenes on turbulent drag reduction [J]. *Rheol Acta*, 1978, 17(3): 303-311.

- [62] COLE D P, KHOSRAVI E, MUSA O M. Efficient water-soluble drag reducing star polymers with improved mechanical stability [J]. *J Polym Sci Pol Chem*, 2016, 54(3): 335-344.
- [63] SIFFERMAN T R, GREENKORN R A. Drag reduction in three distinctly different fluid systems [J]. *SPE J*, 1981, 21(6): 663-669.
- [64] NGUYEN T C, ROMERO B, VINSON E, et al. Effect of salt on the performance of drag reducers in slickwater fracturing fluids [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2018, 163: 590-599.
- [65] KAMEL A, SHAH S N. Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2009, 67(1/2): 23-33.
- [66] KARAMI H R, MOWLA D. Investigation of the effects of various parameters on pressure drop reduction in crude oil pipelines by drag reducing agents [J]. *J Non-Newton Fluid Mech*, 2012, 177: 37-45.
- [67] ZHAO Jinzhou, CHEN Pengfei, LIU Youquan, et al. Prediction of field drag reduction by a modified practical pipe diameter model [J]. *Chem Eng Technol*, 2018, 41(7): 1417-1424.
- [68] AZOUZ I, SHAH S N, VINOD P S, et al. Experimental investigation of frictional pressure losses in coiled tubing [J]. *SPE Prod Facil*, 1998, 13(2): 91-96.
- [69] FOX K B, BAINUM M S. A new synthetic polymer provides improved drag reduction in coiled-tubing operations in North Louisiana [C]// *The SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition*. The Woodlands, Texas, Mar 23-24, 2010.
- [70] SHAH S N, KAMEL A, ZHOU Y X. Drag reduction characteristics in straight and coiled tubing an experimental study [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2006, 53(3/4): 179-188.
- [71] ZHOU Y X, SHAH S N, GUJAR P V. Effects of coiled tubing curvature on drag reduction of polymeric fluids [J]. *SPE Prod Oper*, 2006, 21(1): 134-141.
- [72] ZHOU Yunxu. An experimental study of drag reduction of polymer solutions in coiled tubing [C]// *The SPE/ICoTA Coiled Tubing Roundtable*. Houston, Texas, Mar 7-8, 2001.
- [73] YANG Shuqing, DOU G. Turbulent drag reduction with polymer additive in rough pipes [J]. *J Fluid Mech*, 2010, 642: 279-294.
- [74] SHAH S N, KAMEL A H. Investigation of flow behavior of slickwater in large straight and coiled tubing [J]. *SPE Prod Oper*, 2010, 25(1): 70-79.
- [75] VLACHOGIANNIS M, HANRATTY T J. Influence of wavy structured surfaces and large scale polymer structures on drag reduction [J]. *Exp Fluids*, 2004, 36(5): 685-700.
- [76] 尹丛彬, 叶登胜, 段国彬, 等. 四川盆地页岩气水平井分段压裂技术系列国产化研究及应用[J]. *天然气工业*, 2014, 34(4): 67-71.
- [77] 范宇恒, 肖勇军, 郭兴午, 等. 清洁滑溜水压裂液在长宁H26平台的应用[J]. *钻井液与完井液*, 2018, 35(2): 122-125.
- [78] 何启平, 尹丛彬, 李嘉, 等. 威远-长宁地区页岩气压裂返排液回用技术研究与应用[J]. *钻采工艺*, 2016, 39(1): 118-121.
- [79] 陈鹏飞, 刘友权, 邓素芬, 等. 页岩气体积压裂滑溜水的应用[J]. *石油与天然气化工*, 2013, 42(3): 270-273.
- [80] 王海涛, 蒋廷学, 卞晓冰, 等. 深层页岩压裂工艺优化与现场试验[J]. *石油钻探技术*, 2016, 44(2): 76-81.
- [81] 李文锦, 段华, 代俊清. 网络压裂技术在川东南涪陵地区页岩储层改造中的应用[J]. *天然气地球科学*, 2016, 27(3): 554-560.
- [82] 习传学, 高东伟, 陈新安, 等. 涪陵页岩气田西南区块压裂改造工艺现场试验[J]. *特种油气藏*, 2018, 25(1): 155-159.
- [83] 刘宽, 罗平亚, 丁小惠, 等. 抗盐型滑溜水减阻剂的性能评价[J]. *油田化学*, 2017, 34(3): 444-448.
- [84] 邵立民, 靳宝军, 李爱山, 等. 非常规油气藏滑溜水压裂液的研究与应用[J]. *吐哈油气*, 2012, 17(4): 383-387.
- [85] 孙川, 刘友权, 熊颖, 等. 川中沙溪庙致密油藏压裂液技术研究及应用[J]. *石油与天然气化工*, 2014, 43(4): 409-412.
- [86] 贾光亮, 邵彤, 殷晓霞, 等. 杭锦旗区块致密气藏混合水体积压裂技术[J]. *石油钻探技术*, 2019, 47(2): 87-92.
- [87] 陈祥, 丁连民, 刘洪涛, 等. 南襄盆地泌阳凹陷陆相页岩储层压裂技术研究与应用[J]. *石油地质与工程*, 2011, 25(3): 93-96.
- [88] PAKTINAT J, O'NEIL B J, AFTEN C W, et al. High brine tolerant polymer improves the performance of slickwater frac in shale reservoirs [C]// *The North American Unconventional Gas Conference and Exhibition*. The Woodlands, Texas, USA, Jun 14-16, 2011.
- [89] PAKTINAT J, O'NEIL B J, AFTEN C W, et al. Critical evaluation of high brine tolerant additives used in shale slickwater fracs [C]// *The SPE Production and Operations Symposium*. Oklahoma City, Oklahoma, USA, Mar 27-29, 2011.
- [90] SUN H, WOOD B, STEVENS R F, et al. A nondamaging friction reducer for slickwater frac applications [C]// *The SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*. The Woodlands, Texas, USA, Jan 24-26, 2011.

Progress of Drag Reducers Used in Slickwater Hydrofracturing of Unconventional Hydrocarbons

CHEN Hao¹, BI Kailin², ZHANG Jun², LIU Huzi³, ZHANG Sheng³, FENG Yujun¹

(1. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China; 2. Shandong Tongli Chemicals Co., Ltd, Zibo, Shandong 255000, P R of China; 3. Shengli Oilfield Shengli Chemicals Co., Ltd, Sinopec, Dongying, Shandong 257055, P R of China)

Abstract: Volumetric fracturing is the main stimulation process for unconventional oil and gas production. Because of high pump speed, large fluid volume and large displacement, the fracturing fluids are required to possess the properties of continuous mixing, low friction and high flowback rate. Therefore, the "slickwater" fracturing fluid system is demanded. The core component of slickwater is polymer drag reducer, which directly determines the performance of slickwater. In this paper, the recent progress in the field of drag reduction in terms of drag reducer properties, drag reduction mechanism, effecting factors of drag reduction performances, were reviewed. The application situation of drag reducer in slickwater hydrofracking for unconventional oil and gas production were introduced. Finally, the future trends in developing polymer drag reducers were outlooked.

Keywords: *unconventional hydrocarbons; slickwater hydrofracking; drag reducer; drag reduction mechanism; review*

(上接第 346 页。continued from p.346)

Kinetic Parameters Determination of Crude Oil Oxidation by Accelerated Calorimeter

YUAN Shibao^{1,2}, LI Lehong^{1,2}, JIANG Haiyan^{1,2}, ZHAO Liming³, WANG Hao^{1,2}, WANG Jiao^{1,2}, LI Xufei^{1,2}

(1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory of Advanced Stimulation Technology for Oil and Gas Reservoirs (SLAST), Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China; 3. The 1st Oil Production Plant, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In the study of air injection technology for enhancing oil recovery, the kinetic parameters of crude oil oxidation are not only basic data, but also can evaluate the feasibility of this technology in the field project application. In order to clarify the oxidation kinetics of crude oil, the accelerated calorimeter method was used to study the oxidation characteristics of crude oil under high pressure adiabatic condition. The results showed that the ignition temperature of crude oil could be determined by accelerated calorimetry experiment, and the mathematical model of oxidation kinetics of crude oil could be deduced after the experiment data was processed by using kinetic theory. After the calculation method of kinetic parameters was obtained, the activation energy and pre-exponential factor of crude oil could be calculated. Compared with the conventional methods such as thermogravimetric analysis and differential scanning calorimeter, the accelerated calorimeter method was more close to the actual formation condition, and the determination results of crude oil oxidation kinetic parameters were more accurate, which had good promotion value and application prospect.

Keywords: *accelerated calorimeter; high pressure insulation; ignition temperature; kinetic parameter*