

文章编号: 1000-4092(2022)03-393-08

页岩压裂用减阻、携砂双功能结构聚合物的动力学分析及制备*

孙圆¹, 周成裕¹, 曾令豪¹, 周敏¹, 雷茗尧¹, 董洪铎²

(1. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆 401331; 2. 中国石油集团渤海钻探有限公司第一钻井分公司, 山东 滨州 256601)

摘要: 为改善压裂液在页岩储层缝网体积压裂前端摩阻大、尾端黏度低的问题, 基于分子动力学模拟不同碳链长度季铵尾单体的空间位阻、聚合物均方末端距和均方位移。以甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、丙烯酰胺(AM)、*N,N*-二正十二烷基丙烯酰胺(DiC₁₂AM)为原料, 通过胶束聚合方法制备聚合物LMA-DiC₁₂AM-AM(LAD), 并对其结构进行表征。利用流变仪和摩阻仪等研究LAD溶液的流变性、减阻性和携砂性。结果表明, DiC₁₂AM单体的空间位阻较小、分子链柔顺性和束缚水分子的能力好, 减阻潜力大。LAD具有良好的剪切稳定性(黏度大于75 mPa·s)、剪切恢复性和携砂性, 可耐温60 ℃, 降阻率达67.4%。聚合物LAD兼具减阻和携砂两种性能, 与模拟结果基本一致。

关键词: 分子动力学; 压裂液; 聚合物; 减阻性; 携砂性

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.003

中图分类号: TE357.1⁺2

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



页岩储层具有低孔、低渗的地质特点, 一般采用十几级分段的缝网体积压裂。压裂前端排量、摩阻大, 后期造主裂缝时, 往往依靠黏度携砂^[1-4], 故页岩储层压裂液需要解决前端减阻和尾端提黏携砂的问题。目前, 页岩压裂中应用的滑溜水主要为聚丙烯酰胺类的聚合物, 而对聚丙烯酰胺的改性则主要针对其耐温和抗盐能力^[5-8]。如Kamel等^[5]将2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)引入聚丙烯酰胺中, 在20 g/L KCl盐溶液中的降阻率可达70%。Liang等^[6]将4-苯乙烯磺酸钠(SSS)作为抗盐单体, 合成的聚合物具有良好的耐温性能(95 ℃), 在溶液质量浓度为300 mg/L时的降阻率可达69%。与此

同时, 研究发现聚丙烯酰胺在疏水改性后具有良好的增黏或减阻性能^[9-12]。孟磊等^[10]研发的疏水缔合型聚丙烯酰胺具有良好的减阻性能, 减阻率可达75.5%, 但表观黏度较低, 不能满足后期依靠黏度携砂的要求。王桂芹等^[11]研发的疏水缔合型聚合物溶液(0.4%)的黏度可达148.5 mPa·s, 在140 ℃、170 s⁻¹下剪切120 min后的黏度仍能达到63 mPa·s, 但未进行减阻测定。马喜平等^[12]合成的疏水聚合物具有一定的耐温抗盐性能, 但增黏效果不理想。在现阶段页岩储层压裂用聚合物的研究中, 对于兼具减阻和提黏携砂双功能的聚合物研究, 特别是对于双疏水单体缔合型聚合物的研究相对较少。分

* 收稿日期: 2021-09-29; 修回日期: 2021-12-02。

基金项目: 国家自然科学基金“基于MD制备双功能结构的缔合型聚合物及其在页岩压裂中的减阻与携砂行为研究”(项目编号51604052), 重庆市自然科学基金面上项目“基于MD的Hummers法制备疏水氧化石墨烯及其减阻行为研究”(项目编号cstc2019jcyj-msxmX0064), 重庆科技学院硕士研究生科技创新计划项目“基于MD设计制备双功能结构的聚合物及其在储层压裂中的减阻、携砂行为研究”(项目编号YKJXC2020542)、“基于弱碱性条件的海水基压裂液的制备及其性能分析”(项目编号YKJXC2020533)、“减阻抗菌双功能结构改性聚丙烯酰胺的制备及其作用机理研究”(项目编号YKJXC2020512)。

作者简介: 孙圆(1996—), 男, 重庆科技学院资源与环境专业在读硕士研究生(2020—), 研究方向为油田化学增产措施, E-mail: 153345386@qq.com。周成裕(1983—), 男, 副教授, 本文通讯联系人, 西南石油大学应用化学专业博士(2015), 研究方向为油田化学增产措施、钻井液技术, 通讯地址: 401331 重庆沙坪坝区大学城东路20号重庆科技学院化学化工学院, 电话: 023-65022209, E-mail: zhoucy0130@cqust.edu.cn。

子模拟技术运用于聚合物分子结构设计以及解释宏观分子运动是最近十几年的研究热点。钱黎庆^[13]、尹强^[14]、王惠厦^[15]等基于分子动力学模拟(MD)分别模拟计算了聚合物的回旋半径、均方末端距、特性黏数、径向分布函数和均方位移等参数。通过这些参数研究了聚合物的微观结构与宏观性质之间的关系,为聚合物单体的筛选和聚合物减阻潜力的考察提供了良好的思路。

本文拟通过长链烷基酯疏水单体来提高聚合物分子链的减阻性能,利用双孪尾结构的疏水单体提供强的疏水作用,达到增黏、携砂的效果。基于MD构建一系列不同碳链长度孪尾单体的聚合物模型,分别计算不同碳链长度孪尾单体的空间位阻以及聚合物的均方末端距、均方位移;分析聚合物分子长链的柔顺性和束缚水分子的能力,优选增黏功能性单体^[16]。通过胶束聚合的方法合成具有减阻、增黏两种功能性的聚合物(LAD),利用流变仪、摩擦阻仪等分别测定该聚合物在不同浓度下的流变性能、降阻率和携砂性能等^[17-19]。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酸胺(AM)、氢氧化钠、乙腈、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫酸钠(SDS)、尿素、乙二胺四乙酸(EDTA)、丙酮、乙醇,分析纯,成都科隆化工有限公司;甲基丙烯酸月桂酯(LMA),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;*N,N*-二正十二烷基丙酰胺(DiC₁₂AM),自制;陶粒,直径为0.21~0.45 mm,鹤壁天瑞石油支撑剂有限公司。

集热式磁力搅拌油浴锅、pH计,成都科隆化工有限公司;电热鼓风干燥箱,东莞标度仪器设备有限公司;Tensor-27红外光谱仪,德国布鲁克公司;HAMZ-IV型压裂液摩阻仪,海安县石油科研仪器有限公司;MCR302流变仪,奥地利安东帕公司;NMR-400M核磁共振氢谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司。

1.2 分子模型构建及模拟计算

鉴于课题组前期对于减阻功能性单体的研究,此次选择LMA作为减阻功能性单体,孪尾结构单体作为增黏功能性单体。为辅助研究在单体筛选环节节约时间,采用MD方法(美国Accelrys公司

Materials Studio 2017 R2软件)研究不同碳链长度的孪尾功能性单体的空间位阻来衡量聚合物实际合成的难易程度,通过均方末端距、均方位移衡量聚合物分子链的柔顺性、迁移能力,利用物理参数分析聚合物分子链减阻潜力的大小,优选合适的孪尾单体。

1.2.1 模型构建及能量优化

基于MD的Visualizer模块,构建AM、LMA、DiC₁₂AM、*N,N*-二正十四烷基丙酰胺(DiC₁₄AM)、*N,N*-二正十六烷基丙酰胺(DiC₁₆AM)、*N,N*-二正十八烷基丙酰胺(DiC₁₈AM)、水分子(H₂O);在Forcite模块中对各单体和水分子进行结构几何优化。在Build模块中进行首尾原子标记,选择无规共聚功能引入AM、LMA、DiC₁₂AM、DiC₁₄AM、DiC₁₆AM、DiC₁₈AM;设置单体物质的量比为100:1:1、链长为102、链段数为1。将建立好的4种聚合物进行几何结构以及能量优化。在Modules模块中设置聚合物与水分子的数量比为1:100,调整聚合物和水分子混合物盒子大小和密度(尽量让聚合物与水分子处于盒子内部)。将建好的聚合物与水相混合图层进行整体结构几何优化(图1),并在Forcite模块中,选择正则系综、Compass立场、*T*=298.15 K;总模拟时长300 ps、时间步长1 fs、每帧3000步、总步数 3×10^6 步,计算混合体系的键角和能量等。

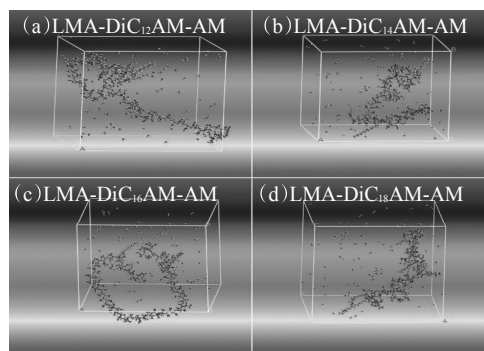


图1 4种聚合物与水分子优化后的混合图层

1.2.2 模拟计算

基于MD对单体空间位阻参数和各聚合物的均方位移与均方末端距的模拟计算,优选出合适碳链长度的孪尾结构单体。(1)空间位阻。在Build功能中选择无规共聚,将首尾原子已标记的单体选择Modules中的Synthia功能,在Properties性能中选空

间位阻参数(Steric hindrance parameter)进行模拟计算。(2)均方位移。选择 Forcite 模块的 Analysis 功能中的 Mean square displacement 对各聚合物进行模拟计算。(3)均方末端距(R^2)。基于 MD 的模拟得到空间位阻、键角参数。通过式(1)计算各聚合物分子链的 R^2 。

$$R^2 = nLr^2(1 - \cos\theta)(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

其中, n —链段数, L —链长, r —空间位阻, θ —键角。

1.3 聚合物的制备

称取一定量的 SDS 加入三口烧瓶中,在磁力搅拌下使其充分溶解于去离子水中,加入 DiC₁₂AM 和 LMA 并不断搅拌,使其增溶到形成的胶束溶液中;加入 AM 充分溶解,再加入适量的尿素、EDTA;调节溶液 pH 值至中性,通入氮气除氧 15 min;加入 0.35% (占单体总质量)的引发剂 APS,通氮气 10 min 后密闭反应容器,控制反应温度在 50~70 °C;持续反应数小时后得到透亮的黏稠状胶体。配制体积比为 1:1 的丙酮和无水乙醇混合溶液,将胶体剪碎后,反复洗 3 次,在电热鼓风干燥箱中干燥数小时,取出产物研磨即得白色粉末状产物 LAD (LMA-DiC₁₂AM-AM)。反应方程式见图 2。

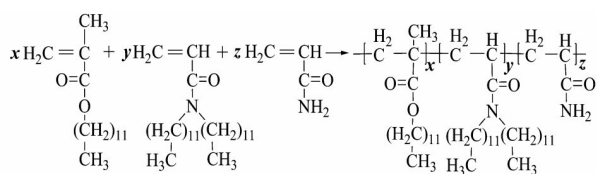


图 2 制备 LAD 的反应方程式

1.4 测定方法

(1)聚合物的结构表征。将提纯后的 LAD 粉末与溴化钾按 1:100 的比例混合碾磨成粉末状,利用压模器将待测样品成片,测定样品的红外光谱(FT-IR)图。以 D₂O 作为溶剂,将 LAD 粉末溶解后,转移至样品管,测定试样的核磁共振氢谱(¹H-NMR)图。

(2)流变性能测试。参照石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》,在 170 s⁻¹、40~80 °C 下分别考察不同浓度聚合物的剪切稳定性、剪切恢复性和黏温性。

(3)减阻率的计算。采用压裂液摩阻仪,选定 10 mm×2.5 m 规格管道,测定温度为 25 °C。以自来水为标准进行仪器标定,按式(2)计算降阻率 D_R 。

$$D_R = (\Delta p_1 - \Delta p_2) / \Delta p_1 \times 100\% \quad (2)$$

其中, Δp_1 —清水通过管道进出口的压差, kPa; Δp_2 —降阻剂溶液通过管道进出口的压差, kPa。

(4)沉降速度的计算。将一定质量的 LAD 溶于去离子水中,按 30% 的砂液比加入陶粒,将液体与陶粒混合均匀后,将含陶粒的溶液迅速倒入 250 mL 量筒中,观察混砂均匀程度,并记录 24、48、72 h 后陶粒的沉降距离。按式(3)计算陶粒沉降速度(v)。

$$v = L/t \quad (3)$$

其中, L —陶粒沉降距离, mm; t —陶粒沉降时间, s。

2 结果与讨论

2.1 动力学分析

2.1.1 空间位阻

对于聚合物的制备而言,空间位阻的大小直接反映了单体在聚合反应时能否顺利引入分子长链中的难易程度。模拟计算得到 LAD、LMA-DiC₁₄AM-AM、LMA-DiC₁₆AM-AM、LMA-DiC₁₈AM-AM 4 种聚合物的空间位阻分别为 1.92353、1.91740、1.92901、1.93873。4 种单体的空间位阻从大到小依次为 DiC₁₈AM > DiC₁₆AM > DiC₁₂AM > DiC₁₄AM。DiC₁₄AM 的空间位阻最小,其次为 DiC₁₂AM; DiC₁₄AM 和 DiC₁₂AM 的空间位阻相差 0.00613,差距较小。表明在进行聚合反应时,DiC₁₄AM 和 DiC₁₂AM 2 种单体较其他 2 种单体更易引入到聚合物主链上,有利于聚合反应的发生。

2.1.2 均方末端距

聚合物分子链的柔顺性越好,减阻效果越好。在分子模拟中,一般采用 R^2 来描述聚合物分子链的柔顺性,模拟结果见表 1。4 种聚合物的 R^2 从大到小依次为 LAD > LMA-DiC₁₆AM-AM > LMA-DiC₁₈AM-AM > LMA-DiC₁₄AM-AM。LMA-DiC₁₄AM-AM 的 R^2 最小, LAD 的 R^2 最大。表明 LMA-DiC₁₄AM-AM 分子链的柔顺性最差, LAD 的分子链柔顺性以及舒展程度最好,更容易抑制水分子的径向脉动及降低水分子的湍动程度,起到更好的减阻效果。

表 1 4 种聚合物的键角与 R^2

聚合物	键角	R^2	聚合物	键角	R^2
LAD	961.085	289.1684	LMA-DiC ₁₆ AM-AM	851.566	212.5349
LMA-DiC ₁₄ AM-AM	1069.784	11.7928	LMA-DiC ₁₈ AM-AM	858.084	171.0964

2.1.3 均方位移

均方位移作为衡量流体扩散性质的重要物理参数之一,其斜率代表小分子的扩散系数,可反映聚合物分子链的移动性能。斜率越小表明聚合物的迁移能力越弱,对水分子的束缚能力越强,减阻效果越明显。均方位移模拟计算结果如图3所示。由图3可见,4种聚合物均方位移模拟曲线的斜率从大到小依次为 LMA-DiC₁₈AM-AM>LMA-DiC₁₆AM-AM>LAD>LM-DiC₁₄AM-AM。LMA-DiC₁₄AM-AM的曲线斜率最小,说明其碳链长度适中,在水中的舒展程度较好,其迁移能力最弱,能有效束缚水分子移动,相应的体系黏度大,具有良好的减阻潜力;其次减阻潜力较大的为LAD。

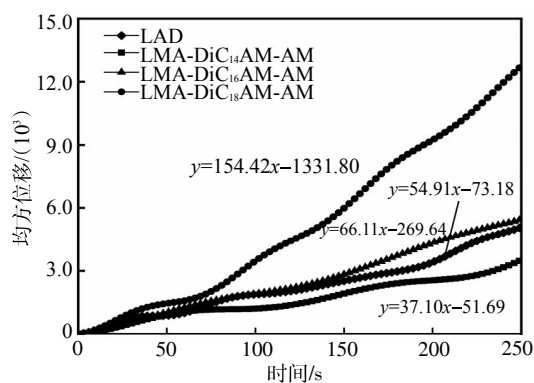


图3 4种聚合物的均方位移模拟曲线

2.1.4 模拟优选

由均方位移和空间位阻的模拟结果可知,含有DiC₁₄AM的聚合物性能最优,其次为含有DiC₁₂AM的聚合物。但从R²的模拟结果可知,含有DiC₁₄AM的聚合物分子链柔顺性最差,含有DiC₁₂AM的聚合物分子链柔顺性以及舒展程度最好。综合三者参数,聚合物LAD具有更好的减阻效果,因此选择DiC₁₂AM作为增黏功能性单体。

2.2 产物结构分析

聚合物LAD的FT-IR和¹H-NMR谱图如图4所示。图4(a)中,3480、3415 cm⁻¹为酰胺基团N—H键特征吸收峰;2925、2855 cm⁻¹分别为—CH₃、—CH₂中C—H键的对称伸缩振动峰;1640、1620 cm⁻¹为伯胺和仲胺C=O键的伸缩振动峰;1220、1120 cm⁻¹分别为酯基的C=O和C—O—C伸缩振动峰;623 cm⁻¹为长链亚甲基—(CH₂)_n—(n≥4)的弯曲振动。结果表明,聚合物LAD含有亚甲基(n≥4)、酰胺基、酯基,与目标产物的结构一致。

图4(b)中,化学位移(δ)=0.85为—CH₃的质子共振,1.27为长链烷基—(CH₂)₁₀—的质子共振,1.65为季尾结构—(CH₂)₁₀—的质子共振,1.77为双键打开后—CH—的质子共振,4.05为酯基连接亚甲基(—O—CH₂—)的质子共振,2.19为氮原子上连接的2个亚甲基(—H₂C—N—CH₂—)的质子共振,2.33为双键打开后—CH₂—的质子共振,7.00为氨基(—NH₂)的质子共振。¹H-NMR谱图中的峰与目标产物一致。

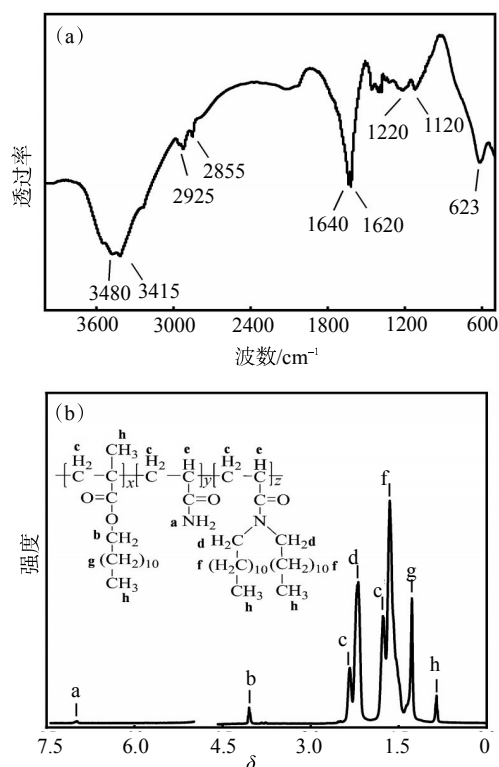


图4 LAD的FT-IR(a)和¹H-NMR(b)谱图

2.3 聚物流变性能

2.3.1 剪切稳定性

研究发现,LAD作为页岩压裂液用主剂时,若溶液质量分数低于0.6%,则黏度较低无法使用。在25℃和加量梯度为0.6%~1.0%的条件下,考察不同主剂加量溶液的剪切稳定性,结果如图5所示。0.6%的LAD溶液从开始剪切到结束的黏度约为22 mPa·s,波动范围很小;0.7%~1.0%的溶液在最初250 s内均出现剪切稀释现象,之后黏度一直保持平稳,且在75 mPa·s以上。出现剪切稀释的现象是由于最初剪切不断的进行,破坏了聚合物水溶液中原有的可逆物理缔合网络结构,分子链段之间的结构

不断被打散,导致网状结构的恢复能力弱于拆散速度,当整个拆散-重建过程保持稳定的动态平衡时,溶液的黏度便维持在一个稳定的数值^[20]。LAD 在短时间内便能达到拆散-重建的动态平衡,说明其具有良好的剪切稳定性。

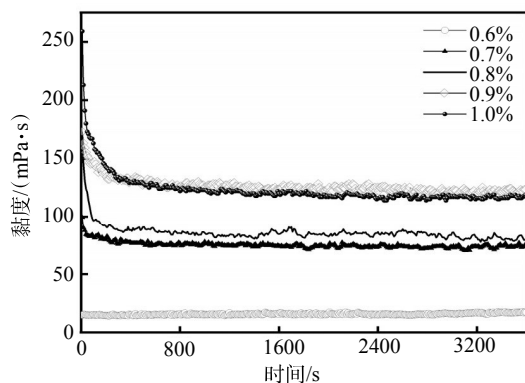


图5 不同浓度LAD溶液的抗剪切曲线

2.3.2 耐温性

对于页岩储层压裂,黏度设计要求一般在 $40\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。因此,选择加量为 $0.8\%\sim 1.0\%$,剪切速率为 170 s^{-1} ,温度为 $40\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,恒温剪切 3600 s 。在恒定剪切速率下,3种浓度LAD溶液的黏度均随着温度的升高而降低(图6)。0.8% LAD溶液在 $40、60、80\text{ }^\circ\text{C}$ 下的黏度稳定值分别为 $160、75、<40\text{ mPa}\cdot\text{s}$,不符合黏度设计要求。0.9% LAD溶液在 $40、60\text{ }^\circ\text{C}$ 下的黏度稳定值分别为 $165、150\text{ mPa}\cdot\text{s}$; $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下随着时间的延长,黏度持续下降,在 2000 s 时低于 $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。1.0% LAD溶液在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时的黏度曲线处于波动中,但黏度始终大于 $180\text{ mPa}\cdot\text{s}$; $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时的黏度稳定在 $155\text{ mPa}\cdot\text{s}$; 温度上升到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后,黏度持续下降,维持剪切 3600 s 后的黏度高于 $60\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。与 $40、60\text{ }^\circ\text{C}$ 相比,3种浓度溶液的黏度在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时受温度的影响较大,黏度曲线降幅最大。这是由于温度的上升会引起分子热运动加剧,疏水基团结构发生形变,削弱了疏水缔合作用以及亲水基团的水化作用。同时,升温使熵增,体系的混乱程度增加,分子链段之间的缠绕程度降低;为达到热力学平衡,体系能量处于最低状态,聚合物分子链主动卷曲,减小流体力学体积,宏观表现为溶液的黏度降低^[21]。该聚合物在低温区间($60\text{ }^\circ\text{C}$ 以内)的耐温稳定性较好,在高温下的耐温稳定性较差。

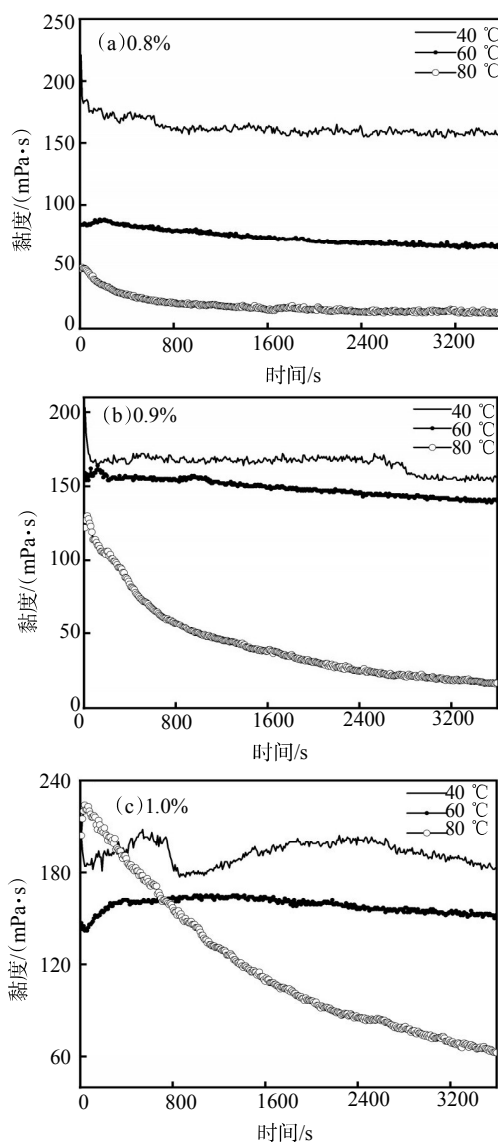


图6 温度对不同浓度LAD溶液黏度的影响

2.3.3 剪切恢复性

常温下测定溶液第1次和第2次剪切的黏度变化曲线图,2次测定时间间隔 30 min ,测定时长 1800 s 。为响应耐温性能,配制同等质量分数的3种溶液,考察其剪切恢复性,结果如图7所示。0.8%的聚合物溶液第1次剪切后的黏度曲线几乎与第2次剪切重合;0.9%的聚合物溶液2次剪切前后,黏度曲线重合度较差且呈现分离现象;1.0%的聚合物溶液在第1次剪切后的黏度曲线与第2次的重合度前期较差且呈现分离现象,1200 s后的黏度曲线重合度较高,但最终出现分离的趋势。在第1次剪切结束后,停止剪切 30 min ,分子间的缔合结构在被破坏后迅速自发重建,重新形成可逆物理缔合三维网络结

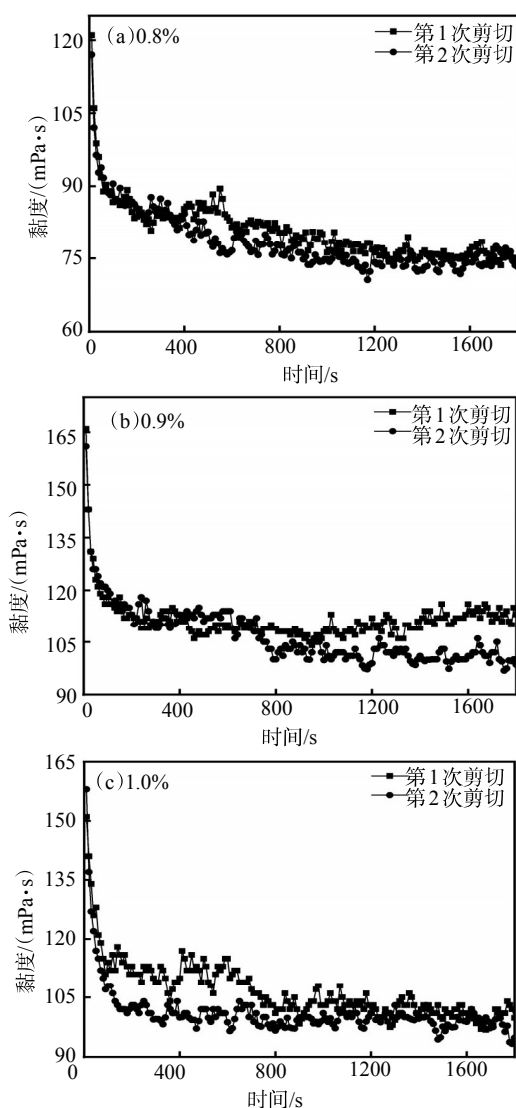


图7 不同浓度LAD溶液的剪切恢复曲线

构,溶液黏度能恢复到和剪切前基本相同的状态;但溶液的一部分黏度是由分子长链在水溶液中自发舒展、流体力学体积增加所提供,当一部分分子链段被剪断后,黏度的损失不再恢复,最终导致2次剪切后的黏度曲线不能完全重合^[22]。0.8%溶液的剪切恢复性能最好。

2.4 减阻性能

配制0.1%~0.5%的LAD溶液,考察溶液在20~40 L/min流量梯度下的降阻率,结果如图8所示。在相同流量下,随着LAD加量增加,降阻率降低。LAD加量 $\leq 0.3\%$ 时,降阻率随着流量增加而增加;LAD加量 $> 0.3\%$ 时,降阻率随着流量增加呈先增加后降低的趋势。随着LAD浓度的增加,聚合物分子链段由最开始的舒展阶段不断向分子链段之

间互相缠绕过渡,网络空间结构不断发展,导致后期LAD浓度较高时对于水分子的径向脉动以及湍流流动并没起到很好的抑制作用;在高流量状态下,剪切作用加强,分子链段之间形成的可逆物理三维网络结构和分子链段被不断打散,从而导致LAD加量增加降阻率反而下降^[23]。

LAD加量为0.1%时,各流量下的降阻率均高于其他浓度。在低浓度下,聚合物分子链中疏水单体的疏水作用较弱,分子链的舒展程度最好,LAD的减阻效果明显。流量在20 L/min时的降阻率为54.1%;当流量上升到40 L/min时,降阻率达到最高(67.4%)。这是由于在低流量状态下,水的径向脉动程度及紊流程度较小,聚合物发挥的作用力度较小;当流量逐渐增加,水分子的湍动程度逐渐增加,聚合物长链分子不断舒展,能有效抑制水分子的径向脉动及涡流程度,从而出现降阻率随流量的增加而增加的现象。

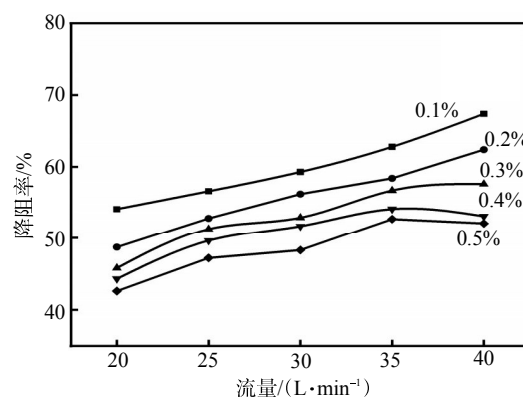


图8 LAD溶液的降阻率随流量的变化

2.5 携砂性能

陶粒在0.8% LAD溶液中沉降不同时间的距离和沉降速度如表2所示。一般认为,在压裂液静态携砂实验中,砂子的自然沉降速度为0.08~0.18 mm/s时压裂液的携砂性能良好^[24]。实验中陶粒的平均沉降速度为 2.05×10^{-4} mm/s,小于该范围,说明LAD加量为0.8%时的溶液具有良好的携砂性能。

表2 陶粒在0.8% LAD溶液中的沉降速度

沉降时间/h	沉降距离/mm	沉降速度/ (10^{-4} mm·s ⁻¹)	平均沉降速度/ (10^{-4} mm·s ⁻¹)
24	17	1.97	2.05
48	35	2.30	
72	51	1.89	

3 结论

基于MD的参数模拟结果,从聚合物的合成难易程度、分子链的柔顺性、聚合物分子链束缚水分子能力的角度来优选增黏季尾单体及分析聚合物的减阻潜力。模拟结果表明,DiC₁₂AM单体的空间位阻较小,含有DiC₁₂AM聚合物的均方位移斜率较小,均方末端距最大,理论上可以发挥更好的减阻效果,减阻潜力更好。

通过胶束聚合方法在室内合成的聚合物LAD具有良好的减阻效果(达67.4%);LAD加量 $\geq 0.7\%$ 时,剪切稳定后的黏度可维持在75 mPa·s以上,具有良好的增黏效果及抗剪切稳定性;LAD加量为0.8%时,第1次剪切与第2次剪切后的黏度曲线基本重合,具有良好的剪切恢复性能。LAD耐温60℃,携砂性能良好,具有减阻和增黏两种功能,与MD的模拟结果基本一致。通过MD模拟可以实现从微观角度对反应物单体的筛选,辅助实验研究,提高实验效率。

参考文献:

- [1] 郭建春,赵志红,路千里,等. 深层页岩缝网压裂关键力学理论研究进展[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 102-117.
- [2] 胥云,雷群,陈铭,等. 体积改造技术理论研究进展与发展方向[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(5): 874-887.
- [3] 赵金洲,任岚,沈骋,等. 页岩气储层缝网压裂理论与技术研究新进展[J]. 天然气工业, 2018, 38(3): 1-14.
- [4] 师斌斌,薛政,马晓云,等. 页岩气水平井体积压裂技术研究进展及展望[J]. 中外能源, 2017, 22(6): 41-49.
- [5] KAMEL A, SHAH S N. Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes [J]. J Pet Sci Eng, 2009, 67(1/2): 23-33.
- [6] LIANG X, KE Y C, XU H, et al. Preparation and properties of amphoteric polyacrylamide/modified montmorillonite nanocomposites and its drag reduction performance [J]. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 2019, 574: 94-104.
- [7] 陈洪,黄鹏,李爽. 新型耐盐聚合物压裂液的合成及其性能[J]. 当代化工, 2019, 48(3): 498-500.
- [8] GUO H. Synthesis and evaluation of new slickwater fracturing fluid for drag reduction [J]. Earth Environ Sci, 2021, 651(3): 032082.
- [9] 敬显武,刘友权,许园,等. 含高比例疏水单体降阻剂的合成及性能评价[J]. 精细化工, 2019, 36(9): 1923-1929.
- [10] 孟磊,王力力,刘晓瑞,等. 疏水缔合聚丙烯酰胺作为滑溜水压裂液聚合物的应用性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 789-793.
- [11] 王桂芹,陈涛,张蕊,等. 新型耐温抗盐疏水缔合聚合物的制备及性能[J]. 石油化工, 2020, 49(7): 657-663.
- [12] 马喜平,廖明飞,董江洁,等. 疏水缔合聚合物PADA的合成与性能评价[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 669-667.
- [13] 钱黎庆,刘庆旺,郭昊,等. 新型疏水缔合聚合物的分子模拟[J]. 化学工程师, 2019, 33(8): 15-19.
- [14] 尹强,罗健辉,周歌,等. 部分水解聚丙烯酰胺分子回旋半径的分子模拟研究[C]//第九届全国计算(机)化学学术会议. 成都, 2007: 336-337.
- [15] 王惠厦,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.
- [16] 王英学,梁俊玺,胡勤政,等. 计算化学与分子模拟方法及MS软件简介[J]. 山东化工, 2019, 48(2): 124-125.
- [17] 赵鹏飞. 胶束法合成改性聚丙烯酰胺的研究[J]. 炼油与化工, 2020, 31(3): 7-10.
- [18] 李旭晖,王永峰,邵卫,等. 页岩气压裂用抗盐速溶滑溜水降阻剂的制备及性能评价[J]. 应用化工, 2020, 49(5): 1138-1142.
- [19] 何静,王满学,吴金桥,等. 多功能滑溜水减阻剂的制备及性能评价[J]. 油田化学, 2019, 36(1): 48-52.
- [20] 胡莹莹. 疏水缔合聚合物的合成与性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2018: 40-41.
- [21] 代磊阳. AM/AMPS/DM-16疏水缔合聚合物压裂液稠化剂合成及性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2015: 34-36.
- [22] 张响,李兆敏,刘己全,等. 疏水缔合聚合物压裂液稠化剂LP-3A的研究[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(5): 119-123.
- [23] 郭昊,刘庆旺,郭建设,等. 分子模拟在疏水缔合减阻剂合成中的应用[J]. 现代化工, 2019, 39(3): 210-214.
- [24] 张福铭,李学军,陈小华,等. 海水基清洁压裂液体系PA-VES90的制备及性能研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(8): 1760-1764.

Dynamic Analysis and Preparation of Dual-functional Polymer Materials with Drag Reduction and Sand-carrying for Shale Fracturing

SUN Yuan¹, ZHOU Chengyu¹, ZENG Linghao¹, ZHOU Min¹, LEI Mingyao¹, DONG Hongduo²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, P R of China; 2. The 1st Drilling Branch Company, Bohai Drilling Company, Ltd, PetroChina, Binzhou, Shandong 256601, P R of China)

Abstract: In order to improve the problem of high friction resistance at the front end and low viscosity at the tail end of fracturing

fluid in shale reservoir fracture network volume fracturing, the steric hindrance of twin tail monomers with different carbon chain lengths, mean square terminal distance and mean square displacement of polymer materials were simulated based on molecular dynamics. The drag reducer LMA-DiC₁₂AM-AM (LAD) was synthesized by micellar polymerization with lauryl methacrylate (LMA), acrylamide (AM) and *N,N*-dodecyl acrylamide (DiC₁₂AM), then the structure was characterized. The rheological property, drag reduction and sand-carrying capacity of LAD solution were studied by rheometer and friction tester. The results showed that DiC₁₂AM monomer had small steric hindrance, the best chain flexibility of polymer materials molecules, the best ability to bind water molecules, and the great drag reduction potential. LAD had good shear stability (viscosity > 75 mPa·s), shear recovery performance and sand-carrying capacity. The temperature-resistance capacity was up to 60 °C, meanwhile the drag reduction rate reached 67.4%. LAD had both drag reduction and sand-carrying properties, which was basically consistent with the simulation result.

Keywords: *molecular dynamics; fracturing fluid; polymer; drag reduction; sand-carrying capacity*

(上接第392页。continued from p. 392)

- [20] 刘宽, 侯冬冬, 杨哲, 等. 缔合型复合压裂液的研制与应用 [J]. 油田化学, 2019, 39(3): 381-387.
- [21] 付美龙, 刘传宗, 等. 一种新型疏水缔合聚合物的合成及性能评价 [J]. 西安石油大学学报, 2013, 38(5): 92-95.
- [22] 樊帆, 周福建, 刘致屿, 等. 圆管中聚合物稠化剂的减阻机理研究与评价 [J]. 石油化工高等学校学报, 2020, 33(2): 28-33.
- [23] 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.
- [24] THAIS L, GATSKI T B, MOMPEAN G. Analysis of polymer drag reduction mechanisms from energy budgets [J]. Int J Heat Fluid Flow, 2013, 43: 52-61.

Development and Application of Fracturing Fluid Based Suspension Thickener with High Efficient Drag Reduction and Proppant Transport

MAIERYEMUGULI Anwaier¹, PU Di², ZHAI Huaijian¹, LIU Kuan², WU Guodong¹, YU Bo⁴, JIN Cheng^{2,3}

(1. Engineering Technology Research Institute, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. Sichuan Guangya Polymer Chemical Company, Ltd, Nanchong, Sichuan 637500, P R of China; 3. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 4. Baikouquan Oil Production Plant, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834011, P R of China)

Abstract: In order to solve the problem of poor salt tolerance of polymer emulsion thickening agent for fracturing and the poor stability of suspension thickener, based on the salt resistant associating polymer KFPY, the stabilizer, the particle size and proportion of the powder polymer thickener were optimized by determining the stability time and the bulk viscosity of suspension slurry thickener, the suspension emulsion thickening agent GAF-TE formula was formed as follows: 48.5% white oil, 1.5% emulsifying agent G10, 5% organic modified bentonite and 45% salt resistant associating thickener KFPY. The performances of the GAF-TE including solubility, viscosity increasing, drag reducing and proppant transporting were evaluated in the formation water of Ma 18 well. The results showed that the dissolution time of 0.1% GAF-TE was 18 s, the viscosity was 2.19 mPa·s, and the drug reduction rate was 76.8%. The dynamic carrying capacity of the GAF-TE slickwater was better than that of the ordinary polyacrylamide emulsion. The surface tension of the GAF-TE slickwater was 26.8 mN/m, and the interfacial tension between the GAF-TE slickwater and the kerosene was 0.96 mN/m. The lower damage rate of the GAF-TE slickwater to core permeability was 6.97%. The GAF-TE had been applied in Xinjiang oilfield and showed good solubility, drug reduction and sand carrying performance.

Keywords: *suspension thickener; long term stability; on-line mixing; slickwater; dynamic sand carrying; efficient drag reduction*