

浅析超临界二氧化碳压裂驱油一体化

沈文青（华东油气分公司，江苏 南京 210000）

摘要：本文针对超临界二氧化碳在油田压裂驱油中应用的重要性展开分析，内容包括超临界二氧化碳在压裂驱油开发中的潜力、开发难点、二氧化碳增稠剂种类及其作用机理等，通过具体的增稠剂增稠机理，探究适合压裂驱油一体化的超临界二氧化碳体系。在聚合物中引入可溶于 CO_2 的醋酸基团，结合可溶于超临界二氧化碳的粘弹性表面活性剂（VES）和聚合物增稠 SC-CO_2 形成压裂液体系，促进超临界二氧化碳压裂驱油一体化成为一种油田开发新工艺，可以解决水资源浪费问题，更能减缓二氧化碳引起的温室效应，达到“零碳”目标。

关键词：二氧化碳；压裂驱油；油田

0 前言

超临界二氧化碳（ SC-CO_2 ）作为一种绿色溶剂有望替代传统有机溶剂，由于其温和的临界温度（ 30.98°C ）和压力（ 7.38MPa ），在许多化工过程中都具有很高的潜力。在油气开发领域中， CO_2 通常用于提高采收率（EOR），在增产改造方面，被认为是清洁压裂液的一种，有望取代传统的水基压裂液， CO_2 的利用被视为成功的大规模碳捕获和储存的必要基石，在这一开发过程中， CO_2 以液体、高密度或超临界状态下注入地层，但在常规的储层条件下，主要是以超临界状态条件注入， SC-CO_2 已经引起了石油开发工程师们的广泛关注。与此同时，美国每5%的原油产量依赖于 CO_2 -EOR（提高原油采收率）技术，在非均质油藏条件下，每吨注入的 CO_2 可产出1-3桶原油， CO_2 -EOR技术有潜力应用于世界90%的石油产出，这就意味着将捕获 CO_2 的同时提高了原油采收率^[1]。

简言之， SC-CO_2 压裂技术可以提高页岩气开发效率并减少碳排放。低粘度的 SC-CO_2 驱油的流动率低，因为二氧化碳的粘度相对于被驱油的粘度较低，更有利的流度比将导致 CO_2 穿透前的石油采收率增加，之后的石油采收率增加。水交替注气通常用于通过降低 CO_2 的相对渗透率来提高流动率。或者，如果增加 CO_2 的粘度，则可提高流动率。使用“增稠” CO_2 也将消除共注水的需要。同时兼具压裂和驱油两相功能，需保证 SC-CO_2 压裂液具有良好的粘弹性和较合适的表观粘度。

1 SC-CO_2 增稠剂分类

1.1 表面活性剂类增稠剂

SC-CO_2 表面活性剂类增稠剂包括乙氧基化乙炔二醇、天然脂肪醇聚氧乙烯醚、非离子氟表面活性剂、全氟聚醚碳酸铵及相关改性产品等，其增稠机理在于：氟代官能团赋予官能团赋予候选增稠剂亲 CO_2 性，从而促进其在稠密 CO_2 中的溶解。增稠剂中的极性、离子性、氢键或 CO_2 不溶性基团增强了与相邻分子中类似基团的分子间结合。这些分子间的结合导致溶液中大分子结构的形成，当以稀释浓度存在时，这些大分子结构能够引

起粘度增加或凝胶化。乙氧基化乙炔二醇、天然脂肪醇聚氧乙烯醚中乙氧基极大增加增稠剂在二氧化碳中的溶解度。

1.2 有机小分子类增稠剂

有机小分子类增稠剂包含氟化烷基锡、氟化双脲类以及硬脂酸等，其增稠机理： CO_2 与醚氧、羰基之间存在路易斯酸碱作用，增加小分子增稠剂在 SC-CO_2 中的溶解性。

1.3 聚合物类增稠剂

在 CO_2 与聚合物增稠剂体系中，当聚合物与二氧化碳相互作用大于聚合物内部相互作用时，聚合物可能较好溶解在 CO_2 中，强相互作用是溶解的前提，但另一方面，弱相互作用不利于分子间相互作用、分子间缔合而增加 CO_2 的粘度。因此，合适的相互作用强度是聚合物增稠二氧化碳的关键因素。

在 SC-CO_2 中聚合物增稠和溶解有三种主要机制：聚合物分子之间的相互作用、聚合物与 CO_2 的相互作用以及聚合物主链的柔度。聚合物增稠剂包括PDMS（聚二甲基硅氧烷）、聚全氟系丙烯酸酯、polyFAST（聚苯乙烯—聚氟代丙烯酸酯）、聚醋酸乙烯等^[2-4]。在PDMS，甲基是一个疏碳氧的基团，吸引极性基团，而苯作为一个亲二氧化碳的基团，对二氧化碳分子有吸引力。将甲苯、PDMS和二氧化碳放在一起，甲苯有助于二氧化碳清除PDMS的二氧化碳疏远性质。与 CO_2 溶质相互作用相比，共溶剂诱导增溶的驱动力是一种优先相互作用。通过添加共溶剂甲苯、煤油等来增加气相的密度和粘度本身将提供改进的流动性控制，提高二氧化碳驱油效率。

聚全氟丙烯酸酯通常被认为是最亲二氧化碳的材料，但在后续研究中发现，引入苯乙烯可有效改善共聚物在 CO_2 中的增稠性，高分子量氟丙烯酸酯—苯乙烯共聚物polyFAST被确定为最佳聚合物 CO_2 吸收剂，它基于高度可溶于 CO_2 的氟丙烯酸酯部分和更具疏 CO_2 性的苯乙烯单体，该单体能够通过 $\pi-\pi$ 堆积发生分子间缔合，极大的增加 SC-CO_2 粘度。但含氟聚合物不适合在油田应用中增粘 CO_2 ，因为它们昂贵并且会引起一些严

重的环境问题。

为了最大化低聚或聚合化合物与 CO_2 混合的熵,人们通常选择具有柔性链和/或高自由体积的溶质,特征可以表现为非常低的软化温度(玻璃转化温度)虽然 CO_2 被认为是一种非极性溶剂,但它可以显示其贫电子碳和路易斯碱之间的特殊相互作用;因此,许多研究人员探索了使用聚乙酸酯来提高其在 CO_2 中的溶解度。

2 SC- CO_2 压裂驱油一体化用增稠剂研究

近年来有学者开发了结合可溶于超临界二氧化碳的粘弹性表面活性剂(VES)和聚合物增稠 SC- CO_2 形成压裂液的系统。这些可变作用力转向/二氧化碳流体系统结合了可变作用力转向流体的优点,如良好的支撑剂输送、低地层损害和低摩擦压力,以及增强的净化和更好的二氧化碳静压力。VES/ CO_2 混合物可以认为是两种混溶性有限但彼此稳定分散体。因为两种组分保持分离的相, CO_2 不会破坏蠕虫状胶束,因此不会破坏粘弹性,证实 VES 与 SC- CO_2 压裂驱油用一体化的可行性。有学者系统研究了使用 CO_2 作为页岩气生产工作液的优缺点:

① CO_2 压裂效果和裂缝扩展优于水基水力压裂,在恒压试验条件下,页岩表面 CO_2 吸附在高温下优于 CH_4 ,这有助于天然气开采,也可固定 CO_2 ;

②可能存在的缺点,包括与处理大量 SC- CO_2 相关的成本和安全问题: CO_2 和 CH_4 混合气体的分离、运输成本、压力安全和其他问题。SC- CO_2 具有扩散系数高、表面张力超低、渗透性强的特点。SC- CO_2 注入页岩改变了页岩的孔隙特征,降低了比表面积,增加了孔隙度和平均孔径,改善了压裂效果。

CO_2 驱和蒸汽驱提高采收率(EOR)技术稳步增加,高压 CO_2 注入最近成为国内外部分油田最主要的 EOR 方法。高压二氧化碳可以从原油中提取轻组分,因为它可以减少二氧化碳——原油界面张力,形成富 CO_2 溶液,是原油的优良溶剂。此外,二氧化碳可以溶解油并降低油的粘度。尽管不像丙烷、液化天然气(NGL)或液化石油气(LPG)那样是一种强溶剂。拥有多个含有高压、高纯度 CO_2 的地下储层,能够以相对较低的成本获得大量此类流体。然而,在典型操作条件下,超临界 CO_2 的粘度比被置换的轻质油少约为 10~100 倍。因此,这种驱油过程受到砂岩或碳酸盐岩中 CO_2 粘性指进的困扰。这导致高 CO_2 利用率、令人失望的低采收率以及大量 CO_2 的循环浪费。

考虑到二氧化碳对于许多种类的化合物来说是一种相对较弱的溶剂,首先,已知 CO_2 表现出较弱的自相互作用,导致低内聚能密度(因此溶解度参数较低)。因此,亲 CO_2 溶质也通常表现出较低的溶解度参数值;因此,全氟化合物和 PDMS 通常被认为是亲二氧化碳的。

其次,为了最大化低聚物或聚合物与 CO_2 的混合熵,通常选择具有柔性链和/或高自由体积的溶质。这些特性可以表现为非常低的软化温度;同样,硅酮符合这种描述。最后,尽管二氧化碳被认为是一种非极性溶剂,但它可以显示其贫电子碳和路易斯碱之间的特殊相互作用;因此,许多研究人员探索了聚合物中引入醋酸盐基团来提高 CO_2 中的溶解度。

3 结语

综上所述,超临界二氧化碳压裂驱油一体化难点在于较低的 CO_2 黏度会引起压裂时携砂性差,压裂效果不明显;驱油时出现粘性指进的现象, CO_2 易发生了窜流,众所周知,与 CO_2 驱油相关的主要技术挑战之一是其流动性控制,需找到一款增黏性优且溶解性好的增稠剂,使用聚合物作为直接增稠剂增稠 CO_2 具有几个明显的优点:

第一,水堵塞效应将被消除,没有注入水和相关的产出水的处理,采油效率将更高,整个项目将更经济。

第二, CO_2 与聚合物混合物在实际储层条件下相当稳定。

第三,聚合物增稠 CO_2 的波及效率可以由于良好的流动率而显著提高,其突破可以显著延迟。增稠剂中的极性、离子、氢键或二氧化碳不溶性基团增强了与相邻分子中类似基团的分子间结合。

这些分子间结合导致溶液中形成大分子结构,当存在于稀浓度时,能够诱导粘度增加或凝胶化,会促使 SC- CO_2 粘度大幅增加。可溶于超临界二氧化碳的粘弹性表面活性剂(VES)和 SC- CO_2 形成压裂液的系统使得超临界二氧化碳压裂驱油一体化成为一种油田开发新工艺,不仅可以解决水资源浪费问题,而且能减缓二氧化碳引起的温室效应,达到“零碳”目标。

参考文献:

- [1] Xu J, Wlaschin A, Enick R M. Thickening Carbon Dioxide With the Fluoroacrylate-Styrene Copolymer[J]. Spe Journal, 2003, 8(2): 85-91.
- [2] 徐传奇, 黄倩, 付美龙, et al. 增黏剂氟化丙烯酸酯-苯乙烯在超临界 CO_2 压裂液中的流变特性及增黏机制[J]. 应用化工, 2020(3): 561-566.
- [3] 张俊江, 李涵宇, 牟建业, 等. 超临界 CO_2 压裂液增黏剂设计及性能测试[J]. 断块油气田, 2018, 25(005): 680-683.
- [4] 杜明勇. 超临界二氧化碳压裂液体体系研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.

作者简介:

沈文青(1983-), 男, 常州人, 本科, 工程师, 工程技术管理部综合科主管, 采油气工艺及井下作业。