

文章编号:1000-4092(2022)02-366-07

二氧化碳压裂液增稠剂研究进展*

闫若勤^{1,2}, 赵明伟^{1,2}, 李阳^{1,2}, 程云龙^{1,2}, 郭旭^{1,2}, 戴彩丽^{1,2}

(1. 非常规油气开发教育部重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 山东省油田化学重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东青岛 266580)

摘要:传统水基压裂液易对储层造成水敏伤害, 二氧化碳压裂液技术成为非常规油气开发研究的新方向。但是由于纯二氧化碳压裂液黏度较低, 严重影响了其压裂效果, 因此寻找合适的增稠剂来提高二氧化碳压裂液的黏度势在必行。通过文献调研, 综述了表面活性剂、碳氢聚合物、含氟聚合物及硅氧烷聚合物4类二氧化碳增稠剂的结构特征和性能特点, 并从增稠机理和增稠性能两方面概述了目前二氧化碳压裂液增稠剂的研究现状。最后总结了各类增稠剂的特点并对以后的研究方向提出了建议。

关键词:二氧化碳压裂液; 增稠剂; 增稠机理; 性能评价; 综述

文献标识码: A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.030

中图分类号: TE357.1²

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着我国经济的快速发展, 对于油气资源的需求也逐渐增大。目前我国常规油气资源的开采难以满足不断增长的油气需求, 非常规油气资源的勘探开发尤为重要^[1-2]。我国非常规油气资源的探明储量大, 约占我国总体探明储量的2/3以上, 有非常大的开发潜力^[3]。但非常规油气储层大多具有渗透率低、非均质性强、埋藏深度大、单井产能低的特点^[4], 储层压裂改造技术是非常规油气资源开发的必需手段, 而压裂液被称为压裂的“血液”, 对压裂的成败起着关键作用。常规的水基压裂液在储层中容易出现水敏水锁、返排差、污染地下水等问题, 对储层造成比较严重的伤害^[5], 因此, 压裂液的研制应朝着易返排、低伤害的方向发展。无水二氧化碳压裂液是一项新的储层改造工作液, 除了具有易分

离、低伤害、易返排等特点外, 二氧化碳的溶解降黏、压后增能等独特的驱油特性使其在非常规油气开采上具有很大的潜力^[6-7]。但是二氧化碳压裂液的黏度较低, 在压裂过程中的携砂性能大幅下降, 裂缝的导流能力也会随之降低, 从而会影响压裂后的增产效果^[8-9], 因此, 无水二氧化碳压裂液的增黏极其重要。目前国内外二氧化碳增稠剂一般分为表面活性剂、碳氢聚合物、含氟聚合物、硅氧烷聚合物4类^[10]。

1 表面活性剂类增稠剂

表面活性剂类增稠剂分子的一端具有亲二氧化碳基团, 有助于表面活性剂溶解; 另一端引入极性、路易斯碱特性的基团, 起到增稠的作用^[11-12]。Enick等^[13]以三丁基氟化锡为超临界二氧化碳增稠剂, 其结构式如图1(a)所示, 在加入40%~45%的戊

* 收稿日期: 2021-05-07; 修回日期: 2021-08-11。

基金项目:国家自然科学基金重点项目“致密油储层CO₂智能响应型压驱体系构筑及高效排驱机制研究”(项目编号51834010), 国家重点研发计划“油/水/固界面浸润调控智能流体提高采收率关键材料与机理研究”(项目编号2019YFA0708700)。

作者简介:闫若勤(1996—), 男, 中国石油大学(华东)石油与天然气工程在读硕士研究生(2019—), 从事采油化学与提高采收率方面的研究, E-mail: yanrq0814@163.com。赵明伟(1984—), 男, 教授, 博士生导师, 山东大学胶体与界面化学专业博士(2011), 本文通讯联系人, 从事胶体界面化学、采油化学与提高采收率方面的研究, 通讯地址: 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号 中国石油大学(华东)石油工程学院, E-mail: zhaomingwei@upc.edu.cn。

烷作为助溶剂时,加量为 1% 的三丁基氟化锡可以使体系的黏度增加几个数量级。该类表面活性剂在二氧化碳中的增稠能力较好,但溶解能力较差,需要较大浓度的助溶剂才能溶解。在此基础上,Shi 等^[14-16]通过在三烷基氟化锡分子上修饰氟烷基官能团来提高其在二氧化碳中的溶解度,合成了半氟化三烷基氟化锡,在无需助溶剂的情况下,压力为 10~18 MPa 时,加量为 4% 的三烷基氟化锡最多可使二氧化碳黏度提高 3.3 倍,其溶解性能得到很大提高,但是增稠能力相对较差。Enick 等^[17]用全氟聚醚二元醇与氟化的二异氰酸酯反应合成了氟化聚氨酯,其在二氧化碳中的溶解度很高,在不加助溶剂的情况下就可以溶解于二氧化碳中,在 25 °C、25 MPa 时,加入 4% 的氟化聚氨酯可使体系黏度提高 1.7 倍,但其增稠能力依然较弱。

由于氟化物对环境有很大危害,研究人员开始对不含氟的表面活性剂进行研究。Hyeon Paik 等^[18]研制了一种含脲基的小分子化合物,引入脲基基团主要因为是脲基中氧原子和相邻分子脲基中的 N—H 单元之间存在强有力且定向的氢键,进而可形成缔合的长链,彼此相互缠绕形成空间网络结构,对二氧化碳起到束缚作用,使得二氧化碳的黏度增加。该类小分子化合物在 31 MPa、25 °C 的条件下可使二氧化碳的黏度增加 3~5 倍,但是放置一段时间后该化合物会析出而形成白色纤维。

Zhang 等^[19]研究了阴离子表面活性剂 N-NP-15c-H (结构式见图 1b) 在二氧化碳中的溶解与增稠性能。在 40 °C、17 MPa 的条件下,加入乙醇/乙二醇(4:1)混合物共溶剂,N-NP-15c-H 在二氧化碳中的溶解度为 0.57 g/100 g,在助溶剂作用下溶解能力依旧有限;在 40 °C、20 MPa 的条件下,在二氧化碳中加入 N-NP-15c-H/乙醇/乙二醇(2.65:58.41:38.94)后混合体系的黏度为 0.236 mPa·s,二氧化碳的黏度增加了 3 倍。

Trickett 等^[20]对阴离子表面活性剂二烷基磺基琥珀酸进行了改性,将反离子 Na⁺变为 Co²⁺或 Ni²⁺,可以实现球状胶束到棒状胶束的转变,驱动体系黏度增加。质量分数为 6% 的 Na(di-HCF₄) 仅可使 CO₂ 体系黏度增大 15%,而质量分数为 6%~10% 的 Co(di-HCF₄)₂ 和 Ni(di-HCF₄)₂ 则会提升 CO₂ 体系黏度 20%~90%。增稠能力得到很大提高。

表面活性剂增稠二氧化碳主要是通过表面活性剂之间形成的反胶束,反胶束之间相互缠绕而形成网络结构,束缚二氧化碳分子的运动。Consani 等^[21]认为离子表面活性剂胶束形成的一个重要因素是离子电荷-水偶极子的相互作用,但是离子与二氧化碳之间的相互作用较弱;另一个重要的因素就是烷基链上的范德华力,因此一般会在烷基链上引入特定的官能团来增强这类非共价相互作用力。表面活性剂增稠剂分子中的氟烷基、氟醚以及羰基等官能团可增强增稠剂的亲二氧化碳性能,促使表面活性剂在二氧化碳中得到更好的溶解;而增稠剂分子中的烃类、极性或离子基团可增强分子间的缔合作用,形成复杂的空间网状结构,这些网状结构能够束缚二氧化碳分子,使得体系的黏度增加^[22]。整体上,表面活性剂增稠二氧化碳存在用量大、增稠能力弱的问题,限制了其工业应用。

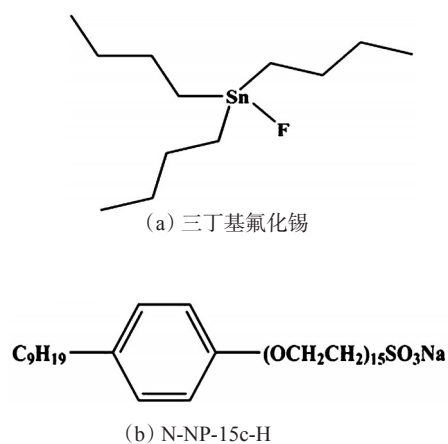


图 1 两种表面活性剂增稠剂的分子结构式

2 碳氢聚合物类增稠剂

普通碳氢聚合物在二氧化碳中的溶解能力较低,对二氧化碳起不到增稠的作用。二氧化碳是非极性的,按照相似相溶的原理,二氧化碳增稠剂中通常含有烷基非极性基团和极性基团,其中烷基非极性基团可以增强其在二氧化碳中的溶解能力,极性基团间的相互作用可以促进其在二氧化碳中形成大分子网络结构,起到增稠的作用^[23]。Heller 等^[24]通过对多种碳氢聚合物进行研究发现,能溶于二氧化碳的聚合物具有一些特征结构,如聚合物侧链位置排列的随机性(无规聚合物)、聚合物具有脂肪侧链等。因此在聚合物中引入了特征官能团如

乙烯基、酯基、醚基等来增强聚合物的溶解能力和增稠能力,成为一种可行的办法。

Zhang等^[25]认为聚合物增稠二氧化碳的机理是结构网络的形成。聚(1-癸烯)(P-1-D)是典型的不含氧的烃类聚合物,且其分子具有支链结构,结构式如图2(a)所示。他们通过对P-1-D进行分子模拟,认为支化结构增加了P-1-D的溶解度,有助于将P-1-D分散到二氧化碳中,均匀的分散使P-1-D分子在溶液中通过碰撞改变了动量,以软球型的单元分散,使得二氧化碳黏度得到增加。但是由于P-1-D不能形成稳定的分子间缔合结构,体系黏度的提高仅可通过增大P-1-D浓度来实现。同时,对聚乙烯乙醚(PVEE)进行分子模拟,其结构式如图2(b)所示,因其分子中含有亲二氧化碳的醚基基团,故PVEE在二氧化碳中的溶解能力得到一定的提高。PVEE分子为直链结构,线性PVEE共聚物与同类分子缠结缔合形成弱束缚网络,这些直链以及形成的网络结构起到增稠的效果,但是其分子间的连接较弱,所形成的网络倾向于间歇性地形成和分裂,不够牢固,增稠效果微弱。

Kilic等^[26]研究发现,聚异丁基乙烯醚(Piso-BVE)(结构式如图2(c))的醚基与二氧化碳之间可发生强烈的相互作用,从而提高了该聚合物在二氧化碳中的溶解能力和增稠能力。同时由于异丁基官能团的体积较大、侧链长度较长,增加了聚合物的自由体积,使二氧化碳分子更容易与长侧链相互作用,使得溶解能力进一步增强。但是,该聚合物较长的分子骨架导致空间效应增加,对其增稠能力有不利影响。

Nasser等^[27]研究了聚合物PVEE、Piso-BVE、P-1-D在二氧化碳中的溶解压力和增稠能力,在56~104℃的温度范围内,2%的PVEE在二氧化碳中的浊点压力由45 MPa上升到55 MPa;2%的Piso-BVE在二氧化碳中的浊点压力由48 MPa上升到50 MPa。而在85~104℃的温度范围内,5%的P-1-D在二氧化碳中的浊点压力由48 MPa下降到45 MPa。在104℃、55 MPa的实验条件下,1.5%的P-1-D可使纯二氧化碳的黏度提高1.7倍;PVEE使纯二氧化碳的黏度提高了1.39倍;而Piso-BVE加入后体系黏度与加入前的相差无几。P-1-D的浊点压力低于PVEE和Piso-BVE的且P-1-D的增稠效果最

好,因此P-1-D可以作为有效的二氧化碳增稠剂。

Tapriyal等^[28]认为聚醋酸乙烯酯(PVAc)是目前发现的最易溶于二氧化碳的高分子量非氟聚合物,其结构式如图2(d)所示。一方面,由于二氧化碳作为路易斯酸,和侧链中含有氧原子的路易斯碱PVAc发生相互作用,且该PVAc侧链上拥有多个可与路易斯酸二氧化碳发生反应的氧原子,从而大大加强了其与二氧化碳间的作用;另一方面,二氧化碳的氧和PVAc的甲基上的质子之间也存在氢键相互作用(C-H-O)。5%的PVAc在二氧化碳中溶解所需要的压力超过了60 MPa,同时在25℃、64 MPa的条件下,1%~2%的PVAc不能使二氧化碳的黏度得到大幅增加,增稠效果较差。

上述研究表明,碳氢聚合物的溶解能力较差,溶解压力较高。聚合物支链的长度影响聚合物的空间结构,具有支化结构聚合物的溶解能力比具有直链结构聚合物的强,但对增稠能力影响不大。碳氢聚合物的醚基与二氧化碳之间发生路易斯碱与路易斯酸间的相互作用而形成的弱束缚结构,虽对聚合物在二氧化碳中的溶解能力有所助益,但对其增稠能力提高有限。

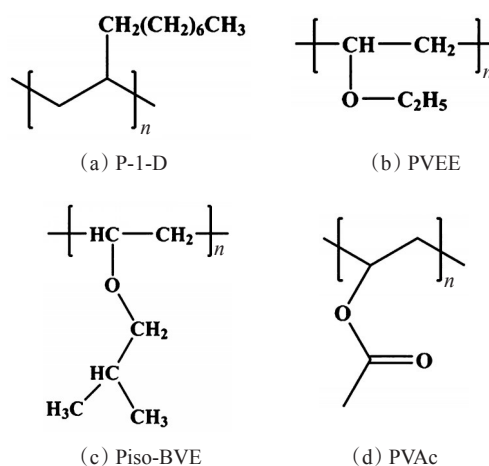


图2 几种碳氢聚合物类增稠剂的分子结构式

3 含氟聚合物类增稠剂

烷烃类化合物经过氟化改性后在二氧化碳中的溶解能力明显增强,同时也大大增强了其在二氧化碳中的增稠效果。

DeSimone等^[29-30]合成了聚1-1-二氢全氟辛烯丙烯酸酯(PFOA),其结构式如图3(a)所示。该聚合物在无需助溶剂协助的情况下就可溶解在二氧化

碳中,具有较强的溶解能力。在 50 °C、30 MPa 的条件下,3.4%的 PFOA 能使二氧化碳的黏度增至 0.25 mPa·s,是相同条件下纯二氧化碳黏度的 2.5 倍;6.7%的 PFOA 可使二氧化碳黏度增至 0.48 mPa·s,是相同条件下纯二氧化碳黏度的 6 倍^[31]。该聚合物在二氧化碳中虽然有较高的溶解性,但是增稠效果一般。

Enick 等^[13, 32]合成了氟化丙烯酸酯与苯乙烯共聚物(polyFAST),其结构式如图 3(b)所示。由于氟碳单元具有亲二氧化碳性,可以增强 polyFAST 在二氧化碳中的溶解性;而苯乙烯单元具有疏二氧化碳性,在二氧化碳中可以起到增黏的效果,但会使聚合物在二氧化碳中的溶解度降低。因此氟化丙烯酸酯和苯乙烯两者的加量比例,才是该类聚合物作为二氧化碳增稠剂具有最优性能的关键。71%的氟化丙烯酸酯和 29%的苯乙烯共聚反应后得到的 polyFAST 具有最显著的溶解和增黏效果。该聚合物在 25 °C、13 MPa 的条件下,在二氧化碳中溶解度为 1.0%;在 15 MPa 时溶解度增至 1.5%。在 25 °C、34.5 MPa 时,4%的 polyFAST 可以使二氧化碳黏度提高近 200 倍;且该聚合物在加量低于 1%时仍能使二氧化碳增稠 2~20 倍,拥有极好的增稠能力^[33]。

Beckman 等^[34]合成了聚十七氟丙烯酸癸酯与苯乙烯共聚物(HFDA),其结构式如图 3(c)所示。该聚合物可以很大程度地提高二氧化碳黏度,该聚合物的增稠作用主要是通过 π - π 键的堆积叠加以及分子间的氢键力作用实现的。在 Beckman 的研究基础上,Armando 等^[35]通过分子模拟方法探究聚合物 HFDA 的增稠机理,研究认为,氟化聚合物的增稠作用是两方面共同作用的结果,一是聚合物分子上的氟碳基团使其高效地溶解于二氧化碳中,溶解能力比氟化前有较大的改善;二是其分子间耦合机制,分子间的耦合机制表现在分子间的相互作用比分子内的相互作用更加强烈,从而导致分子的聚集,这些聚集体在溶剂中的扩散将会减少,因此溶液黏度增加。而分子间的作用加强则是苯乙烯环间 π - π 键的堆积作用的结果^[36]。

氟化丙烯酸酯类聚合物为目前已知的在二氧化碳中溶解性最好的聚合物,苯乙烯基团可以通过 π - π 键的堆积叠加在二氧化碳中达到较好的增稠的效果。含氟类聚合物中氟化丙烯酸酯与苯乙烯的

共聚物(polyFAST)在二氧化碳中有较强的溶解能力同时能够达到较好的增稠效果;而聚 1-1-二氢全氟辛烯丙烯酸酯(PFOA)在使用过程中由于使用浓度太大,不适合在工业中应用。虽然含氟聚合物类增稠剂的增稠性能较好,但合成成本较高,并且容易在生物体中积累而对环境产生较大危害,不符合“绿色发展”的要求,所以含氟聚合物增稠剂并不适合在油田推广使用^[37]。

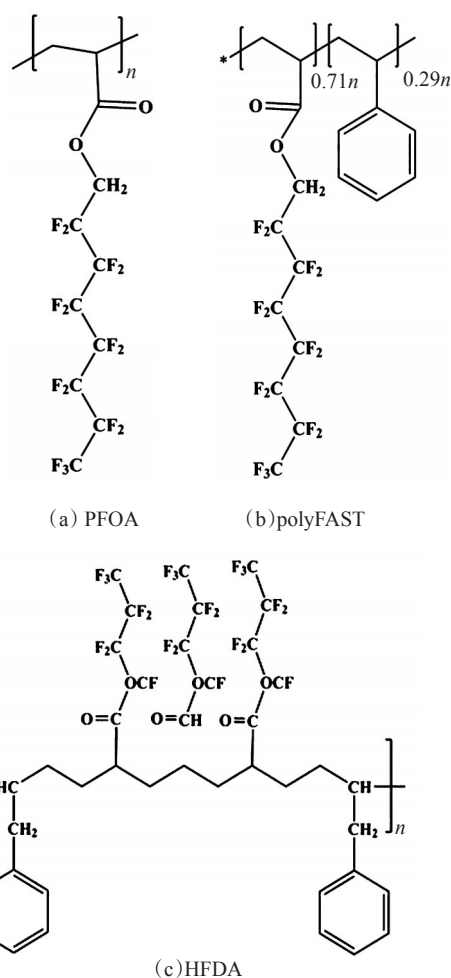


图 3 几种含氟聚合物增稠剂的分子结构式

4 硅氧烷聚合物类增稠剂

相比其他类型的增稠剂,硅氧烷聚合物与二氧化碳的极性相近,且对环境友好,受到广泛的关注^[38-39]。Bea 和 Irani 等^[40-41]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为二氧化碳的增稠剂,在 54.4 °C、17.2 MPa 的条件下,4%的 PDMS 在 20%的甲苯作助溶剂的情况下,可使得二氧化碳的黏度从 0.04 mPa·s 增至 1.2 mPa·s,黏

度提升30倍。这表明聚二甲基硅氧烷具有一定的增稠能力,但是需要加入大量的助溶剂复配使用,这会增大工业应用成本。

Li等^[42]利用氨丙基三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷与四甲基氢氧化铵合成一种硅酮三元共聚物。在35℃、12MPa的条件下,3%的上述共聚物与7%的甲苯复配使用可使二氧化碳黏度增大5.7倍。该共聚物廉价环保,且助溶剂用量大大降低。该硅氧烷聚合物中含有带电基团氨基,孤对的N缺少电子,进而与二氧化碳分子中的C相互作用;该硅氧烷聚合物中的羟基可以和二氧化碳分子形成空间网络结构;此外,二氧化碳分子中的O与甲苯中甲基的C—H也产生相互作用,同理,硅氧烷主链中的O和甲苯中甲基的C—H之间的也会形成类似的特殊的氢键C—H—O键。硅氧烷聚合物增稠二氧化碳是由于一定数量的羟基分子增大了空间网络结构,同时由分子间作用力产生的链状结构也起到一定的束缚作用。由此就可以形成一个微观的由3种化合物之间各种分子间力和键的相互作用产生的网格状骨架,这些网格结构增加了流动阻力,从而导致了二氧化碳黏度的增加^[43-44],其增稠机理如图4所示。

沈爱国等^[45]通过接枝聚合的方法,在聚甲基倍半硅氧烷的支链上修饰亲二氧化碳的聚醋酸乙烯酯,制得甲基倍半硅氧烷与醋酸乙烯酯的接枝共聚物。该共聚物中甲基倍半硅氧烷部分可起到使二氧化碳增黏的作用^[46]。

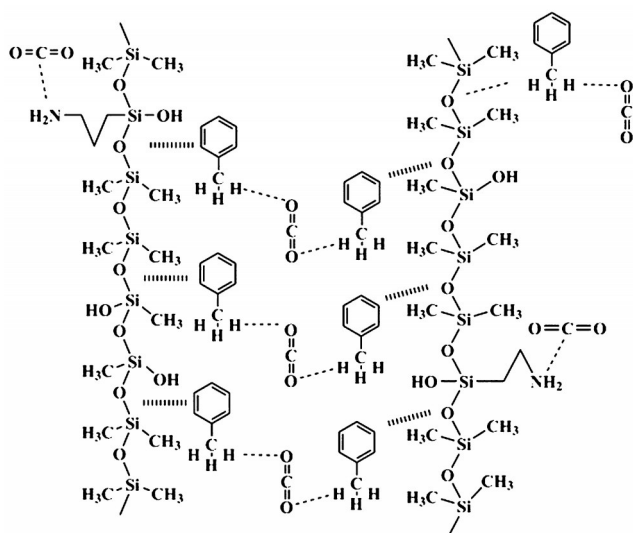


图4 硅酮三元共聚物增稠二氧化碳机理

通过对上述硅氧烷类增稠剂的研究可以发现,硅氧烷聚合物在二氧化碳中的溶解性有限,但是具有一定的增稠能力。研究人员通过加入助溶剂或者对硅氧烷聚合物进行改性^[47],可以大幅提高其在二氧化碳中的溶解和增稠能力。

5 结论

表面活性剂在二氧化碳中的溶解与端官能团有重要的关系,尾链引入亲二氧化碳的官能团,有助于表面活性剂在二氧化碳中更好地溶解。而增稠作用则主要依靠化合物之间相互作用形成胶束,通过胶束之间的缠绕,形成网状结构。低廉环保的碳氢聚合物在二氧化碳中的溶解能力很差,在引入醚基、酯基等亲二氧化碳官能团后,溶解能力得到提高;同样的,具有支链结构、柔性链特征的聚合物溶解能力将会更强。然而,其增稠作用仅仅是通过官能团的作用,没有耦合机制,仅依靠聚合物浓度来提高二氧化碳黏度,故其增稠能力有限。含氟类的聚合物依靠氟碳单元在二氧化碳中拥有极好的溶解能力,且引入适当的疏二氧化碳官能团可使聚合物的增稠能力得到相应的提高。而硅氧烷聚合物在二氧化碳中具有一定的增稠能力,但是其溶解能力较差,通过对硅氧烷进行改性,引入亲二氧化碳基团或者加入合适助溶剂,可使硅氧烷聚合物更好地溶于二氧化碳中,进而最大程度地发挥其增稠作用。

需要进一步从分子结构、官能团角度对增稠剂的溶解机制以及增稠机理进行研究,通过对不同种类聚合物的溶解与增稠的特征进行对比分析,同时配合使用适当的分子模拟技术手段,为增稠剂分子设计提供一定的理论基础,进而研制价格低廉,环境友好的二氧化碳增稠剂。

参考文献:

- [1] 张怀文,周江,高燕.二氧化碳干法压裂技术综述[J].新疆石油科技,2018,28(1):30-34.
- [2] 黄洲,周明,王刚,等.液态CO₂增稠剂的研究现状[J].现代化工,2016,36(10):25-28.
- [3] CUI X, BUSTIN A M M, BUSTIN R M. Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks: different approaches and their applications[J]. Geofluids, 2009, 9(3): 208-223.

- [4] 孙鑫, 杜明勇, 韩彬彬, 等. 二氧化碳压裂技术研究综述[J]. 油田化学, 2017, 34(2): 374-380.
- [5] 刘合, 王峰, 张劲, 等. 二氧化碳干法压裂技术——应用现状与发展趋势[J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(4): 466-472.
- [6] 杨雪, 张凡, 杨欢. 二氧化碳干法压裂增产技术及展望[J]. 当代化工研究, 2016, 11: 77-79.
- [7] 李保振, 李相方, KAMY S, 等. 低渗油藏CO₂驱中注采方式优化设计[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(2): 101-107.
- [8] 张强德, 王培义, 杨东兰. 储层无伤害压裂技术——液态CO₂压裂[J]. 石油钻采工艺, 2002(4): 47-50.
- [9] 刘巍. 超临界CO₂增稠剂研究进展[J]. 断块油气田, 2012, 19(5): 658-661.
- [10] 李强, 王彦玲, 李庆超, 等. 新型CO₂压裂用增稠剂的增稠性能及机理[J]. 钻井液与完井液, 2019, 36(1): 102-108.
- [11] 李双, 王家喜. 超临界二氧化碳用表面活性剂的研究进展[J]. 化学世界, 2007, 8: 496-499.
- [12] 刘俊成. 不含氟不含硅非离子表面活性剂在超临界二氧化碳中聚集及其微环境的研究[D]. 济南: 山东大学, 2002.
- [13] ENICK R M. A literature review of attempts to increase the viscosity of dense carbon dioxide[W]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 1998.
- [14] FRIED J R, HU N. The molecular basis of CO₂ interaction with polymers containing fluorinated groups: computational chemistry of model compounds and molecular simulation of poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy) phosphazene][J]. Polymer, 2003, 44(15): 4363-4372.
- [15] 张永飞. 聚醚类二氧化碳增稠剂材料的设计、合成与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [16] SHI C M, HUANG Z H, BECKMAN E J, et al. Semi-fluorinated trialkyltin fluorides and fluorinated telechelic ionomers as viscosity-enhancing agents for carbon dioxide [J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40(3): 908-913.
- [17] ENICK R M, BECKMAN E J, SHI C M, et al. Formation of fluoroether polyurethanes in CO₂ [J]. J Supercrit Fluid, 1998, 13(1): 127-134.
- [18] PAIK I, TAPRIYAL D, ENICK R M, et al. Fiber formation by highly CO₂-soluble bisureas containing peracetylated carbohydrate groups [J]. Angew Chem, 2007, 119(18): 3348-3351.
- [19] ZHANG Y, ZHANG L, WANG Y T, et al. Dissolution of surfactants in supercritical CO₂ with co-solvents [J]. Chem Eng Res Des, 2015, 94: 624-631.
- [20] TRICKETT K, XING D Z, ENICK R M, et al. Rod-like micelles thicken CO₂ [J]. Langmuir, 2010, 26(1): 83-88.
- [21] TAPRIYAL D, WANG Y, ENICK R M, et al. Poly(vinyl acetate), poly((1-O-(vinylxy) ethyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranoside) and amorphous poly(lactic acid) are the most CO₂-soluble oxygenated hydrocarbon-based polymers [J]. J Supercrit Fluid, 2008, 46(3): 252-257.
- [22] 杜明勇. 超临界二氧化碳压裂液体系研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [23] TAPRIYAL D. Design of non-fluorous CO₂ soluble compounds [D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2009.
- [24] HELLER J P, DANDGE D K, CARD R J, et al. Direct thickeners for mobility control of CO₂ floods [J]. Soc Pet Eng J, 1985, 25(5): 679-686.
- [25] ZHANG S Y, SHE Y H, GU Y A. Evaluation of polymers as direct thickeners for CO₂ enhanced oil recovery [J]. J Chem Eng Data, 2011, 56(4): 1069-1079.
- [26] KILIC S, MICHALIK S, WANG Y, et al. Phase behavior of oxygen-containing polymers in CO₂ [J]. Macromolecule, 2007, 40(4): 1332-1341.
- [27] ALHINAI N M, SAEEDI A, WOOD C D, et al. Experimental evaluations of polymeric solubility and thickeners for supercritical CO₂ at high temperatures for enhanced oil recovery [J]. Energ Fuel, 2018, 32(2): 1600-1611.
- [28] ENICK R M, BECKMAN E, YAZDI A, et al. Phase behavior of CO₂-perfluoropolyether oil mixtures and CO₂-perfluoropolyether chelating agent mixtures [J]. J Supercrit Fluid, 1998, 13(1): 121-126.
- [29] DESIMONE J M, GUAN Z, ELSBERND C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide [J]. Science, 1992, 257(5072): 945-947.
- [30] 肖博, 张士诚, 张健, 等. CO₂增稠剂研究述评[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2014, 29(4): 78-83.
- [31] CUMMINGS S, XING D Z, ENICK R M, et al. Design principles for supercritical CO₂ viscosifiers [J]. Soft Matter, 2012, 8(26): 7044-7055.
- [32] XU J H, WLASCHIN A, ENICK R M. Thickening carbon dioxide with the fluoroacrylate-styrene copolymer [J]. SPE J, 2003, 8(2): 85-91.
- [33] JYOTI B V S, BAEK S W, PURUSHOTHAMAN N, et al. Thickening of CO₂ using copolymer-application in CO₂ management [C]//Eleventh International Conference on Flow Dynamics. Sendai, Japan, Oct 8-10, 2014.
- [34] SUN B J, SUN W C, WANG H G, et al. Molecular simulation aided design of copolymer thickeners for supercritical CO₂ as non-aqueous fracturing fluid [J]. J CO₂ Util, 2018, 28: 107-116.
- [35] GOICOCHEA A G, FIROOZABADI A. Viscosification of carbon dioxide by functional molecules from mesoscale simulations [J]. J Phys Chem C, 2019, 123(48): 29461-29467.
- [36] XUE P, SHI J, CAO X L, et al. Molecular dynamics simulation

- of thickening mechanism of supercritical CO₂ thickener [J]. Chem Phys Lett, 2018, 706: 658–664.
- [37] 黄洲. 二氧化碳增稠剂的制备及其压裂性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [38] 孙宝江, 孙文超. 超临界 CO₂ 增黏机制研究进展及展望[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 39(3): 76–83.
- [39] 李强, 王彦玲, 李庆超, 等. 压裂用超临界 CO₂ 增稠剂制备及增稠性能评价[J]. 断块油气田, 2018, 25(4): 541–544.
- [40] BAE J H, IRANI C A. A laboratory investigation of viscosified CO₂ process[J]. SPE Adv Technol, 1993, 1(1): 166–171.
- [41] DU M Y, SUN X, DAI C L, et al. Laboratory experiment on a toluene-polydimethyl silicone thickened supercritical carbon dioxide fracturing fluid[J]. J Pet Sci Eng, 2018, 166: 369–374.
- [42] LI Q, WANG Y L, LI Q C, et al. Study on the optimization of silicone copolymer synthesis and the evaluation of its thickening performance[J]. RSC Adv, 2018, 8(16): 8770–8778.
- [43] LI Q, WANG Y L, WANG X Q, et al. An application of thickener to increase viscosity of liquid CO₂ and the assessment of the reservoir geological damage and CO₂ utilization[J]. Energy Source Part A, 2019, 41(3): 368–377.
- [44] WANG Y L, LI Q, DONG W H, et al. Effect of different factors on the yield of epoxy-terminated polydimethylsiloxane and evaluation of CO₂ thickening [J]. RSC Adv, 2018, 8(70): 39787–39796.
- [45] 沈爱国, 刘金波, 余跃惠, 等. CO₂ 增稠剂聚醋酸乙烯酯-甲基倍半硅氧烷的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(11): 157–159.
- [46] 黄倩, 付美龙, 赵众从. 超临界 CO₂ 压裂液增黏剂的长管实验评价及增黏机制探讨[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2939–2946.
- [47] DOHERTY M D, LEE J J, DHUWE A, et al. Small molecule cyclic amide and urea based thickeners for organic and sc-CO₂/organic solutions[J]. Energy Fuel, 2016, 30(7): 5601–5610.

Research Progress of Thickener for Carbon Dioxide Fracturing Fluid

YAN Ruoqin^{1,2}, ZHAO Mingwei^{1,2}, LI Yang^{1,2}, CHENG Yunlong^{1,2}, GUO Xu^{1,2}, DAI Caili^{1,2}

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil and Gas Development (Ministry of Education), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 2. Shandong Key Laboratory of Oilfield Chemistry, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China)

Abstract: For the traditional water-based fracturing fluid, it is easy to cause water-sensitive damage to reservoir. Carbon dioxide fracturing fluid has become a new direction of unconventional oil and gas development research due to its non-aqueous components. However, due to the low viscosity of pure carbon dioxide fracturing fluid, which seriously affects the fracturing effect, it is imperative to find a suitable thickener to improve the viscosity of carbon dioxide fracturing fluid. Based on the literature research, the structure and performance characteristics of four kinds of carbon dioxide thickeners including surfactant, hydrocarbon polymer, fluoropolymer and siloxane polymer were reviewed, and the current research status of carbon dioxide fracturing fluid thickening from two aspects of thickening mechanism and thickening performance was summarized. Finally, the characteristics of various thickeners were summarized and suggestions for future research directions were put forward.

Keywords: carbon dioxide fracturing fluid; thickener; thickening mechanism; performance evaluation; review