

超临界二氧化碳混合压裂技术机理及应用

——以渤海湾盆地济阳坳陷页岩油为例

周德华¹, 杨勇², 王运海³, 孙川翔⁴, 郑永旺³, 钟安海², 鲁明晶², 张珂⁵

[1. 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728; 2. 中国石化胜利油田分公司, 山东 东营 257001; 3. 中国石化华东油气分公司, 江苏 南京 210000; 4. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 102206; 5. 中国地质大学(北京), 北京 100083]

摘要: 陆相页岩油是中国油气增储上产的战略接替领域, 但烃类流体流动性差和储层可压性差是制约页岩油开发的两大关键问题。针对这两大关键问题, 以渤海湾盆地济阳坳陷页岩油为研究对象, 开展了超临界CO₂-水-岩反应实验、扩散置换实验、真三轴压裂实验和三轴压缩实验, 研究了超临界CO₂混合压裂机理及其应用技术。研究表明: 页岩经过超临界CO₂溶蚀后, 孔隙度可增大1~5倍, 孔隙以中、大孔为主。裂缝随反应时间增加而变大, 溶蚀2 h后裂缝宽度为399 nm, 溶蚀12 h后裂缝宽度达到1 535 nm, 宽度增大4倍, 渗透率增大1~3个数量级。超临界CO₂对原油单次萃取效率高达24%, 超过30 h后, 萃取作用不再明显。与干燥页岩相比, 经过超临界CO₂-水作用后的页岩抗拉强度降低31%。与干法压裂相比, 超临界CO₂混合压裂既能充分沟通层理, 形成层理缝, 还能与后续水力压裂裂缝形成复杂的裂缝网络。在室内实验理论研究的基础上, 开展超临界CO₂混合压裂矿场试验。试验结果对比表明: Y-1井中未注入CO₂的各段裂缝平均延伸压力为103.4 MPa, 而注入了CO₂的各段裂缝平均延伸压力为100.5 MPa。注入CO₂后Y-1井的裂缝事件分布较为密集, 各段平均事件数量为160.8个, 各段平均有效改造体积为64.78 × 10⁴ m³。同时, 储层流体黏度和密度均有所降低, 流动性能增强。

关键词: 超临界CO₂混合压裂; 压裂机理; 陆相页岩油; 济阳坳陷; 渤海湾盆地

中图分类号: TE357 **文献标识码:** A

Mechanism and application of supercritical carbon dioxide hybrid fracturing: A case study of shale oil in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

ZHOU Dehua¹, YANG Yong², WANG Yunhai³, SUN Chuanxiang⁴, ZHENG Yongwang³, ZHONG Anhai², LU Mingjing², ZHANG Ke⁵

[1. SINOPEC, Beijing 100728, China; 2. Shengli Oilfield Branch Company, SINOPEC, Dongying, Shandong 257001, China; 3. East China Oil & Gas Company, SINOPEC, Nanjing, Jiangsu 210000, China; 4. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 102206, China; 5. China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China]

Abstract: Continental shale oil represents a strategic replacement for improving reserves and well productivity in China. However, its development is facing two major challenges: the limited mobility of hydrocarbon fluids and poor reservoir fracability. To address these issues, we explore the mechanism and application of supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) hybrid fracturing for shale oil in the Jiyang Depression, Shengli oilfield, through an array of tests, including the SC-CO₂-water-rock interactions, diffusion and displacement, true triaxial compression, and triaxial compression. The results indicate that dissolution with SC-CO₂ can increase shale porosity by 1 ~ 5 times, resulting in the predominance of mesopores and macropores. In addition, the fractures get enlarged as the reaction goes on. Specifically, the fracture width increased from 399 nm after 2-hour dissolution to 1.535 μm after 12 h, representing a fourfold increase in width, and concurrent permeability increase by 1 ~ 3 orders of magnitude. The SC-CO₂-involved oil extraction achieved an efficiency of up to 24%, with minimal effects observed beyond 30 h. Compared to dry shales, the tensile strength of shales subjected to SC-CO₂-water treatment decreased by 31%. Unlike dry fracturing, SC-CO₂ hybrid fracturing can

收稿日期:2024-07-04;修回日期:2024-11-13。

第一作者简介:周德华(1968—),男,博士、教授级高级工程师,非常规油气勘探开发。E-mail: zhouhd@sinopec.com。

通信作者简介:郑永旺(1984—),男,高级工程师,非常规油气勘探开发。E-mail: zhengyw.hdsj@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技部项目(P23190)。

create bedding-parallel fractures by removing barriers to enhance bedding connectivity, which tend to form a complex fracture network in combination with subsequent hydraulic fractures. Grounded on theoretical research in lab, we conduct field tests of SC-CO₂ fracturing. The test results indicate that, in well Y-1, the average fracture propagation pressure for all sections decreased from 103.4 MPa before CO₂ injection to 100.5 MPa after CO₂ injection. Additionally, microseismic events recorded during fracturing in well Y-1 became more concentrated, with an average event number of 160.8 and an average effective stimulated rock volume (SRV) of 647 800 m³ overall. Moreover, both the viscosity and density of reservoir fluids decreased, resulting in an improvement in their mobility.

Key words: SC-CO₂ hybrid fracturing, fracturing mechanism, continental shale oil, Jiyang Depression, Bohai Bay Basin

引用格式:周德华,杨勇,王运海,等.超临界二氧化碳混合压裂技术机理及应用——以渤海湾盆地济阳坳陷页岩油为例[J].石油与天然气地质,2025,46(2):575-585. DOI:10.11743/ogg20250216.

ZHOU Dehua, YANG Yong, WANG Yunhai, et al. Mechanism and application of supercritical carbon dioxide hybrid fracturing: A case study of shale oil in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2025, 46(2): 575-585. DOI: 10. 11743/ogg20250216.

中国陆相盆地页岩油资源潜力巨大,是油气增储上产的关键战略接替领域^[1]。与北美海相页岩油相比,中国陆相页岩油具有热演化程度低、烃类流体黏度和密度高、流动性差以及陆相页岩脆性低等特点^[2]。基于现有的滑溜水压裂改造工程工艺进行增产处理,存在烃类流体动用率低、储层难以压开或压开后缝网易闭合的问题。超临界CO₂混合压裂技术是一种新型压裂技术,指超临界CO₂混合压裂与目前常用的滑溜水(以清水为主)压裂相结合,即先通过高压泵注入超临界CO₂在储层中形成复杂缝网,待达到设计的裂缝长度后,再改用滑溜水等水基压裂液扩大缝网改造体积并输送支撑剂,从而大幅提升近井筒导流能力^[3]。该技术能够充分发挥CO₂和滑溜水两种压裂介质的优势,有效降低陆相页岩油黏度、提高流动性,并大幅增强储层可压裂性和造复杂缝的能力,对于提高中国陆相页岩油产量和动用率具有广阔的应用前景。

CO₂存在4种相态,即气态、液态、固态及超临界态,在温度高于31.3℃以及压力大于7.38 MPa时,处于超临界状态^[4]。超临界CO₂是介于气态和液态之间的一种流体,具有独特的性质,它既具有液体的高密度,又具有气体的低黏度,且表面张力很低,扩散系数高,渗透能力强^[5]。

20世纪70—80年代,交联型CO₂泡沫压裂液就被用于北美浅层气藏的直井开发^[6-11]。1981年,为了降低强水敏性地层的储层伤害,液态CO₂第一次被单独用作压裂介质,成功应用于北美Belly River和Bear Paw盆地^[12],CO₂压裂后气井产量增长了3倍,但由于CO₂的携砂能力较差,应用范围不及CO₂泡沫压裂。在水平井多段压裂中应用较少^[13]。近年来,随着水平井开发页岩油气快速增长,国内、外对超临界CO₂在页岩油气开采中的应用开展了大量基础研究^[14-17],并逐步

开展了矿产现场试验。将CO₂压裂与水力压裂结合的混合压裂技术被正式提出,这种CO₂混合压裂技术能够增加储层远端无支撑裂缝数量,有效避免水基压裂液形成的分支裂缝的闭合,从而提高裂缝的长期导流能力,使水平井生产能力显著提高^[18]。Ribeiro等^[3]研究认为,水基压裂液和滑溜水能够形成水膜覆盖在裂缝表面,导致油气流动性大幅降低,而超临界CO₂能够减弱页岩亲水性,就间接增加了油气流动性,从而有利于油气采出。超临界CO₂对页岩进行压裂改造时相比水力压裂,其起裂压力降低约35%~50%。此外,超临界CO₂注入后页岩-水的接触角增大,即页岩亲水性减弱,且随着压力和时间的增加,接触角变化越显著。页岩的水润湿性减弱代表页岩和水分子间的作用力减小,水在孔隙和裂缝中流阻会随之降低。这不仅有利于降低后期滑溜水压裂时对储层造成的水敏伤害,同时一定程度上增加了滑溜水的造缝能力^[19]。陈立强等^[20]通过构建起裂压力的预测模型,从理论上推算出超临界CO₂比液态CO₂的起裂压力低20.5%,比水力压裂的起裂压力低约75.0%。超临界CO₂混合压裂在北美Williston盆地的Bakken(巴肯)页岩油区带现场规模应用,取得了良好效果^[21]。

中国石化胜利油田济阳坳陷位于渤海湾盆地,是中国陆相断陷盆地的典型代表,具有雄厚的页岩油资源基础,主要分布在博兴、牛庄和渤南等11个洼陷的沙街街组三段(沙三)下亚段和沙河街组四段(沙四)上亚段等层系,分布面积7 300 km²,资源量达100×10⁸ t以上。近年来,通过水平井缝网压裂,多口水平井峰值日产油量超过100 t、累产油量超过10 000 t,展现了良好的勘探开发前景。由于济阳坳陷古近系位于北纬季风气候带,沙四上亚段-沙三下亚段处于强裂陷欠补偿期,为闭流成化湖盆,发育富含纹层的富碳酸盐页

岩^[20]。碳酸盐类矿物可与酸性流体发生化学反应,在CO₂压裂工艺技术的应用方面,具有得天独厚的优势,因此与北美类似,胜利油田前期也开展了一系列不同CO₂压裂工艺的探索试验,包括CO₂干法压裂、伴注CO₂压裂以及CO₂混合压裂。然而,CO₂干法压裂对施工设备要求高,施工排量受限,加砂困难;伴注CO₂压裂施工压力波动大,现场施工可操作性差,对比之下,CO₂混合压裂具有施工可操作性强、不会对加砂环节产生任何影响,并且能够充分发挥CO₂与岩石以及储层流体之间的相互作用,从而有效提升压裂效果,实际应用后取得了良好的成效。

目前,超临界CO₂混合压裂技术尚处于初期发展阶段,其高效驱油机理尚不完善,同时理论与实际相结合较弱。因此,持续开展对该技术的深入研究,可为中国低成熟度、流动性差的陆相页岩油资源实现效益开发提供可行的技术方案。本文以胜利济阳页岩油典型区块真实岩心和流体为研究对象,通过实验全面认识了超临界CO₂(supercritical carbon dioxide,简称SC-CO₂)混合压裂技术的优势,并明确了该技术的关键机理,选取典型井作为示范案例,对超临界CO₂混合压裂结果进行分析,发现混合压裂后的裂缝改造效果更显著、原油提产效果明显,该研究为同类储层的开发提供指导和借鉴。

1 技术机理与技术优势

1.1 超临界CO₂的低黏度、超强流动性优于其他压裂介质

超临界CO₂是在特定温度-压力条件下,CO₂处于气态和液态之间的一种特殊临界状态。此时,CO₂兼具

气体的低黏度和超强流动性以及液体的高密度。超临界CO₂既不同于气体,也不同于液体,具有许多独特的物理化学性质。超临界CO₂具有接近于液体的密度,同时其黏度与气体接近,扩散系数比液体大,具有良好的传质性能。此外,超临界CO₂表面张力为零,可进入到任何大于超临界CO₂分子的空间。在临界温度以下,不断压缩CO₂气体会出现液相,然而超临界CO₂压缩后仅仅导致其密度的增加,而不会形成液相。在临界点附近,CO₂流体的性质有突变性和可调性,即压力和温度的微小变化会显著影响CO₂流体的性质,如密度、黏度、扩散系数和溶剂化能力等。因此,与液化石油气、液化天然气和液氮等其他无水压裂介质对比可见,超临界CO₂因其特殊的物理和化学性质(表1),对页岩储层进行压裂改造具有显著的技术优势。

1.2 CO₂弱酸性水溶液改善页岩物性

超临界CO₂能够改变页岩储层物性和润湿性。超临界CO₂注入页岩储层后,通过溶于地层水或滑溜水形成CO₂弱酸性水溶液,对页岩中的有机碳、碳酸盐矿物和黏土矿物产生溶蚀作用。在地层温度和压力条件下,溶蚀作用可在0.5 h内发生,且溶蚀作用随时间积累会显著增强^[22]。①溶蚀作用能够改善页岩孔隙结构和形态,部分微孔和介孔经CO₂溶液处理后变成大孔,即大孔数量和孔隙体积增加;②页岩基质和天然裂缝中的钙质充填物被溶蚀后,页岩中的层理缝和天然裂缝抗拉强度降低,层理缝和天然裂缝易开启,从而大幅降低页岩起裂压力。

图1展示了在超临界CO₂和水(温、压条件为110℃,30 MPa,实验持续时间30 d)作用下,页岩表面形貌发生的显著变化。CO₂溶于水后形成H⁺和HCO₃⁻离子的酸性溶液(pH值介于4~5),进而溶解页岩中的

表1 不同无水压裂介质关键参数对比

Table 1 Comparison of key parameters of varying media for non-aqueous fracturing

参数	性能差				性能优
	液化石油气(LPG)	液化天然气(LNG)	液氮(N ₂)	二氧化碳(CO ₂)	超临界二氧化碳(SC-CO ₂)
表面张力	低	低	高于CO ₂	极低	零
地层深度	深、浅均宜	深、浅均宜	仅浅部可用	深、浅均宜	深、浅均宜
黏度/携砂能力	中等黏度/携砂较好	低黏度/携砂较差	中等黏度/携砂好于CO ₂	低黏度/携砂差	低黏度/携砂差
气体分离与返排	易分离,返排快	可二次利用,返排快	需简单处理和清洁	难分离,返排彻底	可二次利用,返排快且彻底
毒性	强	无	无	弱	弱
环保性	需要少量水,利于环保	环保	环保	CO ₂ 逸散于大气中	环保,超临界CO ₂ 可二次利用
初始成本	高	低	中等	高	高
运输成本	中等	低	高	高	很高
经济性	NPV低	NPV中等	NPV较高	NPV高	NPV最高

注:NPV(Net Present Value)为净现值。

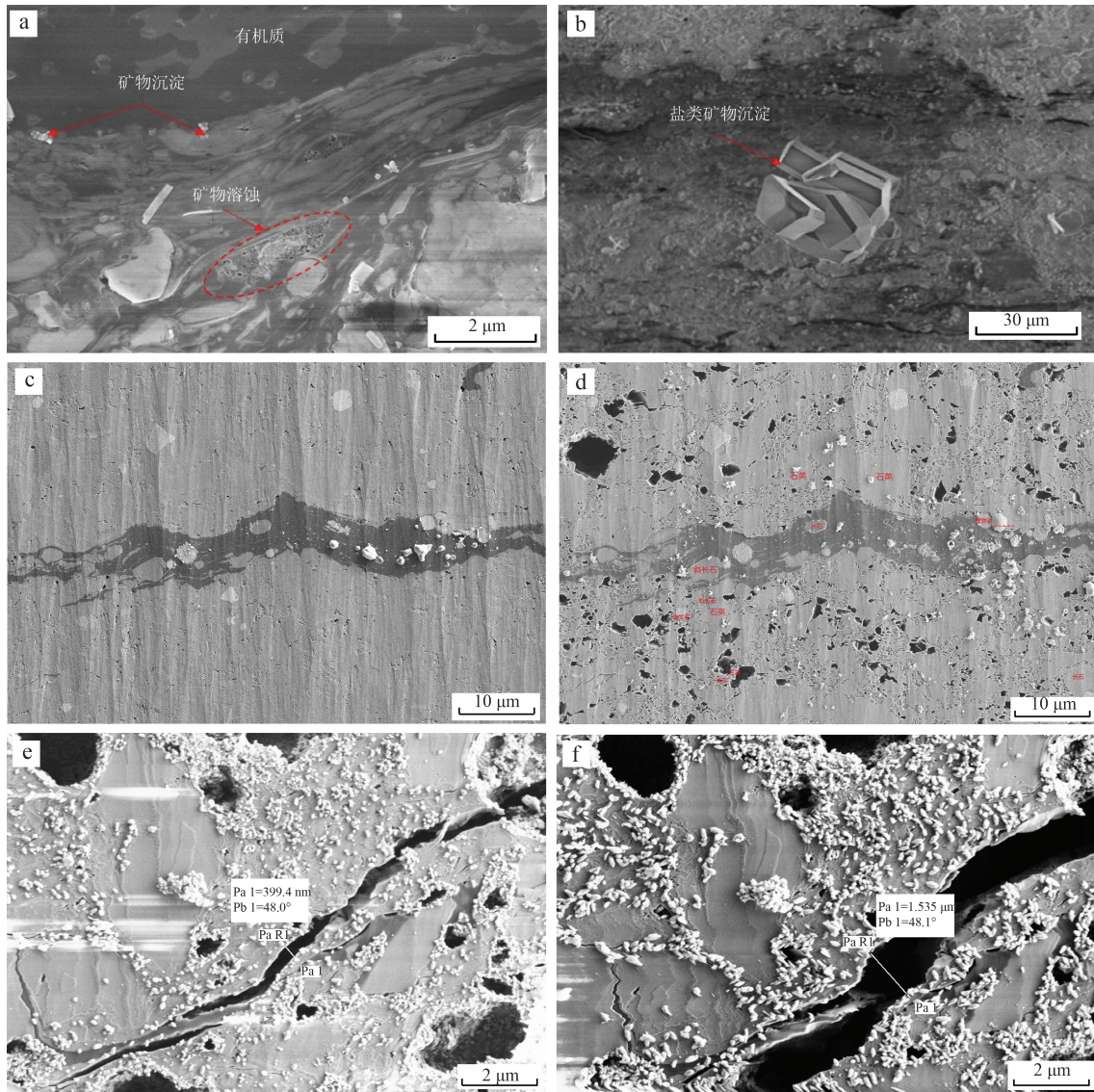


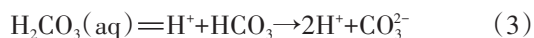
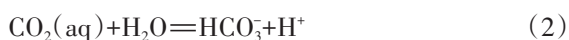
图1 苏北盆地阜二段QY-1井页岩样品超临界CO₂环境下水-岩反应过程中表面形貌变化扫描电镜照片(埋深4 111 m)

Fig. 1 Scanning electron microscope (SEM) images of water-rock interactions in SC-CO₂ environment at a burial depth of 4 111 m in well QY-1 in the 2nd member of the Funing Formation, Subei Basin

a. 岩石出现溶蚀反应;b. 盐类矿物沉淀;c, d. 分别为超临界CO₂环境下水-岩反应前和反应后;e. 水-岩反应2 h后;f. 水-岩反应12 h后

方解石、长石和黏土类矿物等^[23],形成溶蚀孔洞(图1a)。

首先,CO₂溶于地层盐水后,与水发生反应生成碳酸,呈弱酸性,长期与水接触后则会形成化学平衡,化学反应式(1)~(3)所示:

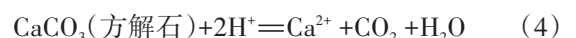


式中:g为气态;aq为溶液状态。

其次,产生的氢离子(H⁺)降低了地层水的pH值,使得地层水呈弱酸性,酸性条件下易与含Mg或Ca元素的矿物发生化学反应,生成性质较为稳定的碳酸盐

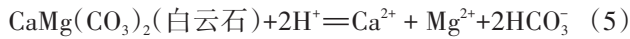
类矿物,溶解于地层水中的CO₂分子与水分子接触并发生反应,形成阳离子与碳酸根,分别与水中微量溶解的其他矿物离子结合,形成其他不同的物质和沉淀。最终,CO₃²⁻离子会与地层水中的Ca²⁺和Mg²⁺等阳离子结合,生成碳酸盐岩沉淀。

方解石主要成分为CaCO₃,可与大部分酸发生反应,当地层通入CO₂后,CaCO₃与地层水中的H⁺离子反应,发生溶解,如反应方程式(4)所示:

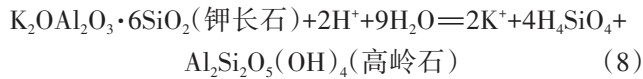
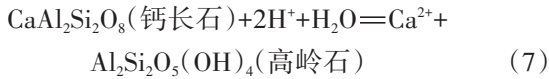
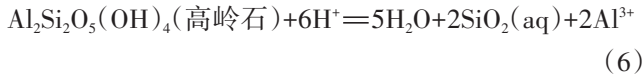


白云石主要成分为CaMg(CO₃)₂,属于碳酸盐类矿物,可与大部分酸发生反应,当地层通入CO₂后,CaMg(CO₃)₂与地层水中的H⁺离子反应,发生溶解,如反应方

程式(5)所示。



黏土矿物主要成分为高岭石、伊利石和蒙脱石等,高岭石的主要成分是 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$,在酸性条件下易与地层水发生反应,如反应式(6)所示,钾长石和斜长石与地层水发生反应如反应式(7)和反应式(8)所示。



CO_2 在溶蚀过程中消耗 H^+ ,生成大量矿物离子。同时 CO_2 具有干燥作用,导致水中离子过饱和从而析出盐类矿物沉淀(图1b)。虽然矿物沉淀有堵塞孔喉的作用,但总体上, CO_2 对矿物的溶蚀作用增加了储层的导流能力(图1c,d)。具体分析实验结果表明,开始反应后的一周内,页岩孔隙度和渗透率增加速率最快,一周后孔隙度和渗透率变化趋于平缓。页岩孔隙度可增大1~5倍,渗透率增大1~3个数量级,且物性较差的样品, CO_2 溶蚀增渗效果越明显。页岩样品内,主要矿物组含量均大幅降低,方解石和白云石几乎全部溶解;扫描电镜观察可见,溶蚀后样品孔隙显著增加,且主要为中、大孔(图1c,d)。随着反应的持续进行,页岩内部不断生成新的微裂缝,且裂缝宽度随反应时间增加而增大,反应2 h后裂缝宽度为399 nm,反应12 h后裂缝宽度达1 535 nm,裂缝宽度增大4倍(图1e,f),在实际矿场中对超临界 CO_2 -水-岩反应进行了对比分析(图2)。

1.3 超临界 CO_2 与油分子的相互作用提高有效动用

前人研究表明, CO_2 通过扩散和溶解作用能够提高页岩油采出程度^[24]。超临界 CO_2 在较高的流体压力下,通过其极强的扩散能力与油分子结合使其体积膨胀,降低原油黏度和表面张力,从而提高原油的流动性;同时,超临界 CO_2 对烃类组分具有很强的溶解萃取能力,不仅可以萃取轻质油和中质油组分,还对部分重烃、胶质与沥青质组分也有很好地萃取效果,萃取率达17%~37%^[25-26]。

本次研究开展了超临界 CO_2 对页岩油的注气膨胀实验以及扩散置换实验。注气膨胀实验结果表明,页岩油注 CO_2 后原油饱和压力从9.58 MPa上升到51.88 MPa,地层压力下膨胀系数最大为2.096,原油黏度由初始的5.151 mPa·s下降到1.250 mPa·s,降黏幅度达76%(图3)。 CO_2 与页岩油的扩散置换实验,主要是通过对岩心样品充分饱和原油,进行核磁共振在线 T_2 谱和 T_1 - T_2 谱的基底测量,然后采用 CO_2 对岩心样品进行吞吐实验。在 CO_2 与原油不同作用时长和不同作用次数阶段,分别进行核磁共振在线 T_2 谱和 T_1 - T_2 谱测试,并与基底测试结果对比。根据核磁共振 T_2 谱测试结果定量计算超临界 CO_2 对不同孔径和裂缝中原油的动用程度;根据核磁共振 T_1 - T_2 谱测试结果获得原油萃取次数和萃取时间对氢烃信号的影响曲线并分析其影响规律,进而对 CO_2 与页岩油气置换规律进行评价,从而优化现场页岩油藏 CO_2 驱油的注入条件,提高页岩油藏的采收率。 CO_2 对页岩油气扩散置换实验表明,与气态 CO_2 和氮气等注入介质相比,超临界 CO_2 可注入性更强,可以通过扩散、溶解和萃取作用等动用不同尺度孔隙和裂缝内

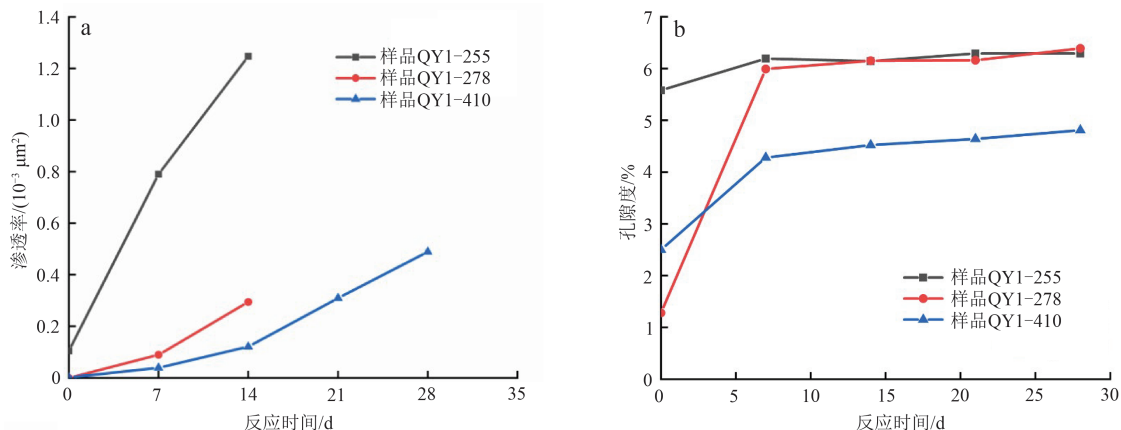


图2 苏北盆地阜二段QY-1井超临界 CO_2 -水-岩反应对页岩储层的影响

Fig. 2 Impacts of water-rock interactions in SC- CO_2 environment on shale reservoirs in well QY-1 in the 2nd member of the Funing Formation, Subei Basin

a. 反应时间与渗透率相关关系;b. 反应时间与孔隙度相关关系

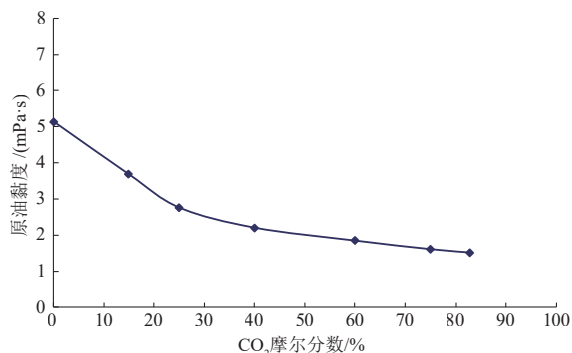


图3 胜利油田Y-1井沙河街组三段CO₂-页岩油体系黏度随CO₂浓度变化曲线

Fig. 3 Viscosity variation curve of the CO₂-shale oil system with CO₂ concentration in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

的原油,且孔隙和裂缝越大,超临界CO₂作用越明显,油气动用程度越高(图4)。实验中通过模拟注CO₂吞吐发现,超临界CO₂对原油萃取效果非常明显,单次作用的动用效率高达24%,且单次作用时长应控制在15~30 h之间,超过30 h,萃取作用不明显;此外,多次萃取也能够增加原油的动用程度(图5)。

1.4 超临界CO₂大幅降低页岩岩石力学强度

通过CO₂预处理后,室内三轴岩心力学实验表明,页岩抗压强度降低了32%,处理时间越长,页岩强度降低的幅度越显著,有利于岩石实现塑性向脆性的转化,提高了岩石可改造性。

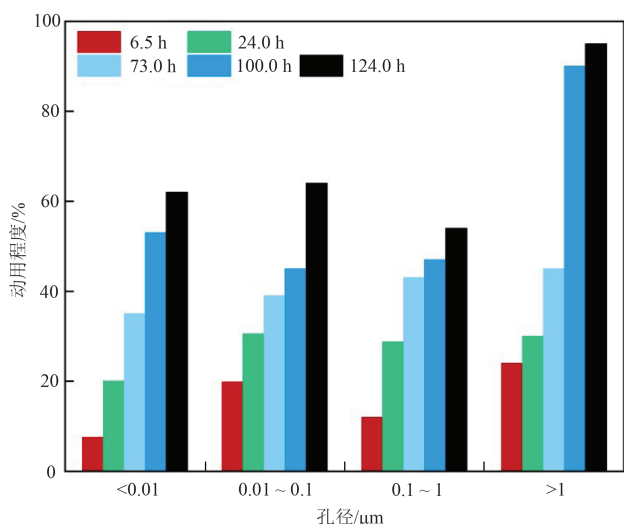


图4 胜利油田Y-1井沙河街组三段超临界CO₂对不同孔径页岩孔-缝中原油的动用程度

Fig. 4 SC-CO₂-induced ratio of producing to total reserves of crude oil in shale pores and fractures of varying sizes in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

研究中,首先利用济阳坳陷井下全直径页岩岩心制备巴西圆盘试件(直径25.0 mm,厚度12.5 mm),具体步骤包括钻取直径为25.0 mm、长度为12.5 mm的柱塞岩样在80℃下进行干燥处理,处理时长为24 h,然后用超临界CO₂和水对柱样进行饱和处理,温压条件分别为110℃和30 MPa,处理时间为15 d。进一步对干燥和超临界CO₂-水饱和处理后试件开展巴西实验,加载速率为0.04 mm/min。加载初期页岩中天然裂缝和层理等弱面闭合导致载荷增加速率较低(图6)。与干燥页岩相比,超临界CO₂-水作用后页岩抗拉强度降低31%,载荷位移曲线斜率显著降低表明页岩抵抗变形能力降低。由于超临界CO₂-水-页岩相互作用后微观结构发生非均质性变化(矿物溶解、析出沉淀、黏土矿物收缩/膨胀以及诱导裂纹等),导致页岩力学性质弱化,裂缝破坏形态由单一平直裂缝变为弯曲裂缝(图7)。综上所述,超临界CO₂混合压裂的起裂压力明显低于水力压裂,形成的裂缝形态也更为复杂,易于形成网络裂缝。

由于超临界CO₂压裂产生的裂缝非常复杂,且温度、水平地应力差、层理发育情况、流体黏度和滤失作用等对裂缝形态都会产生影响,导致超临界CO₂对不同类型页岩起裂的主导机理也不尽相同,因此未来需要通过大量的实验对比和现场应用研究相结合,确定不同岩性的超临界CO₂压裂机制,从而揭示其主导机理。

1.5 超临界CO₂对页岩具有超强造缝能力

超临界CO₂作为一种无水压裂介质,对黏土矿物含量高和水敏性强的页岩储层具有保护作用。更重要的是,相比滑溜水压裂液,超临界CO₂造缝能力有显著提高,其机理有以下几种:①超临界CO₂具有表面张力几乎为零、低流体黏度的特征,流动扩散能力是水基流体的5倍^[3]。由于滑溜水中存在高分子聚合物,在纳米级细窄孔喉中流动性极低,而超临界CO₂能够穿透并连通微小孔喉,增加孔隙内压、降低岩石强度,使得岩石易起裂并形成复杂裂缝。②超临界CO₂具有特殊的热物理性质,超高压超临界CO₂喷射进入岩石造缝的瞬间,由于Joule Thomson效应,流体温度发生骤降。Joule Thomson效应是指高压气体通过截面突然缩小的断面(如管道上的针形阀和孔板等)时,由于存在局部阻力,气体的压力会降低,温度会发生变化的现象。实验发现,气体在节流前后温度一般要发生变化,同一种气体在不同条件下(不同温度与压强范围),节流后温度可以升高,可以降低,也可能不变。超临界CO₂喷射进入岩石时,能够通过其高压和特殊物理性质对岩石造成损伤和使其破裂形成裂缝。研究表明,超临界

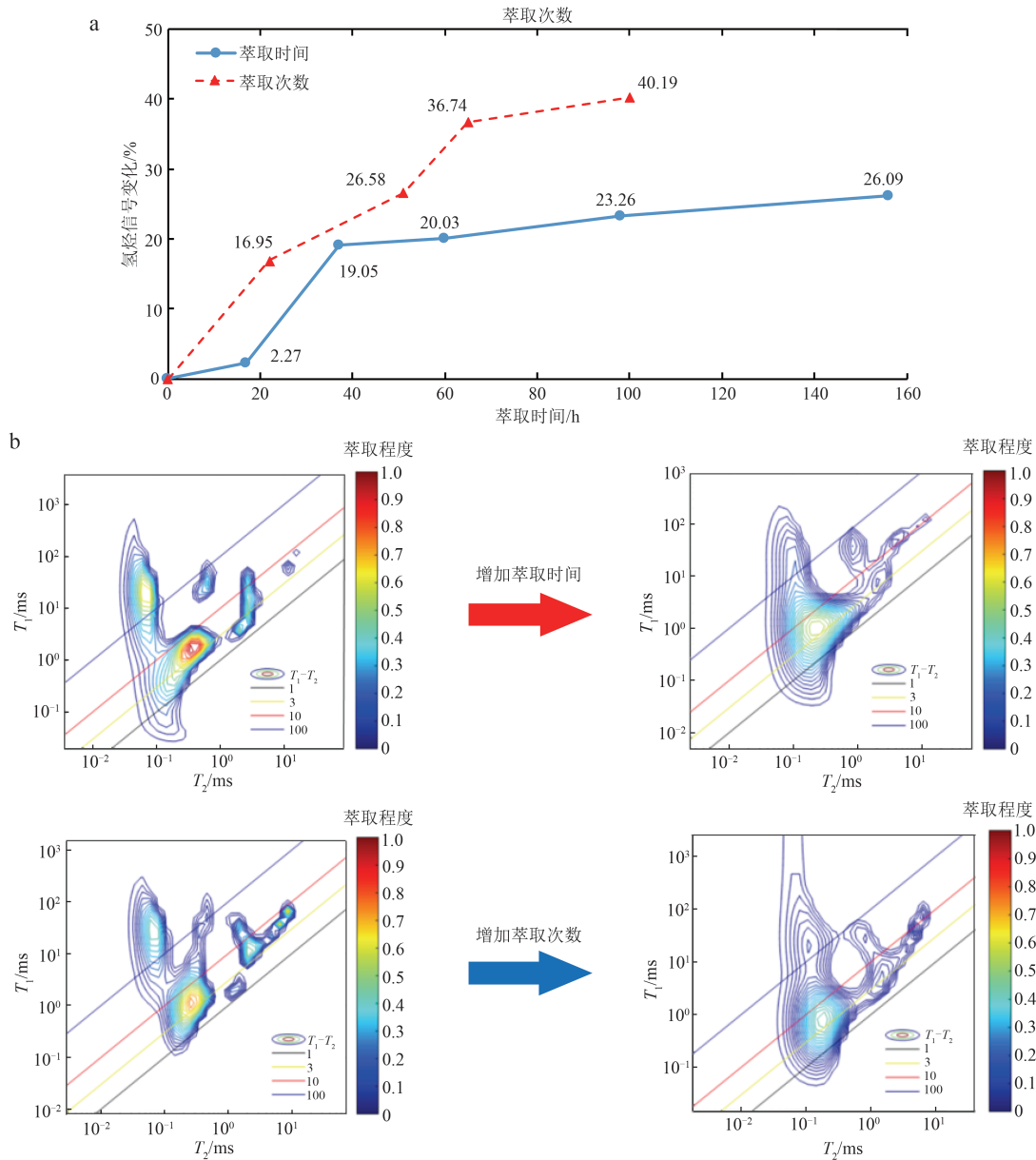


图 5 胜利油田 Y-1 井沙河街组三段原油萃取次数和萃取时间对超临界 CO₂ 萃取效果的影响

Fig. 5 Effects of crude oil extraction with SC-CO₂ under varying extraction numbers and durations in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

a. 原油萃取次数和萃取时间对氢烃信号影响曲线; b. 原油萃取次数和萃取时间对氢烃信号影响二维核磁图 (T₁为纵向弛豫时间; T₂为横向弛豫时间; 1, 3, 10 和 100 分别为萃取次数为 1, 3, 10 和 100。)

CO₂喷射作用下,岩石内部的质点由压应力突跃为拉应力,导致岩石发生损伤和渗透性增加。这种技术被应用于储层改造中,通过超临界 CO₂ 的冲击和溶胀作用,能够有效提高岩石的渗透率和采收率。超高压超临界 CO₂ 喷射进入岩石造缝的瞬间,由于 Joule Thomson 效应,流体温度发生骤降。而这种温度变化引起超临界 CO₂ 流体相态改变,使其获得较高的裂缝扩展速度。同时,在裂缝尖端产生的热应力增加了岩石损伤破坏能力,促使裂缝进一步形成复杂网络结构;③超临界 CO₂ 具有较高的压缩性,增压速率较滑溜水小得多,由于页

岩本身层理发育,超临界 CO₂ 在压裂改造页岩储层时会发生多次起裂,有利于复杂裂缝的形成^[27]。

本研究利用济阳坳陷全直径页岩岩心开展了大尺寸真三轴压裂实验,对比分析了超临界 CO₂ 干法压裂和超临界 CO₂ 混合压裂的裂缝特征。压裂实验采用中国石油大学(北京)自行研制的超临界 CO₂ 混合压裂系统。与超临界 CO₂ 干法压裂相比,超临界 CO₂ 混合压裂是先以恒定速率注入 CO₂,然后再利用水基压裂液压裂试件。压裂前以 70 °C 加热试件 24 h。CO₂ 注入速率 60 mL/min,后续水力压裂注入速率 10 mL/min,地应力设

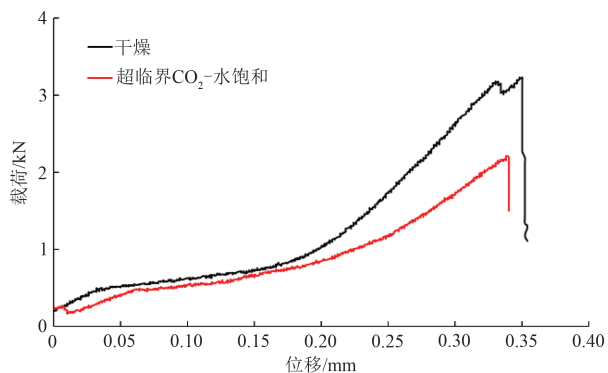


图6 胜利油田Y-1井沙河街组三段页岩在干燥与超临界CO₂-水饱和条件下巴西实验的载荷-位移曲线

Fig. 6 Brazilian test-derived load-displacement curves of shales under dry and SC-CO₂-water saturation conditions in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

置为35-25-20 MPa。对压裂后页岩岩心开展CT扫描,结果如图8所示。超临界CO₂干法压裂产生一条层理缝(红色),激活并扩展了天然裂缝(绿色)。超临界

CO₂混合压裂过程中,CO₂压裂产生层理缝(红色),后续水力压裂产生垂直主裂缝(绿色)和层理缝(蓝色),共同形成更为复杂的交叉裂缝网络。超临界CO₂压裂裂缝形态受地应力控制较弱,易受层理影响形成层理缝,而水力压裂裂缝扩展方向主要受地应力控制,形成垂直于最小地应力方向的裂缝。因此,与超临界CO₂干法压裂相比,超临界CO₂混合压裂既能充分沟通层理形成层理缝,又能与后续水力压裂裂缝形成复杂裂缝网络,增大了裂缝控制体积。

2 超临界CO₂混合压裂现场试验

2.1 压裂施工参数

胜利油田Y-1井各段CO₂注入量和平均注入压力如表2所示。其中,第1-15段、第17段和第19段施工时注入了CO₂,平均每段注入250 t,第16段、第18段和

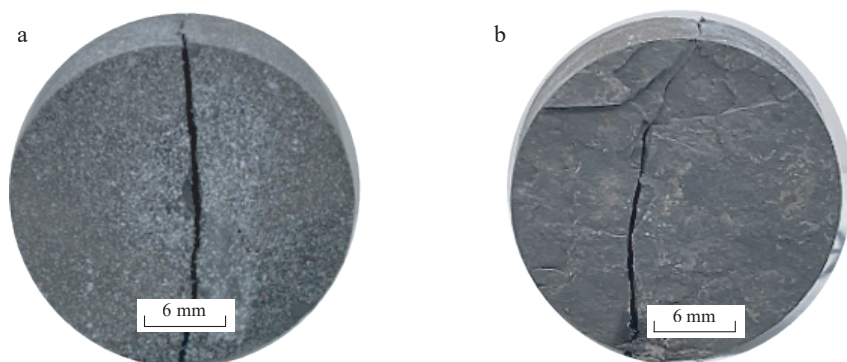


图7 胜利油田Y-1井沙河街组三段页岩在不同处理条件下的巴西实验裂缝破坏形态

Fig. 7 Brazilian test-derived fracture morphologies of shales under varying experimental conditions in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

a. 干燥条件下;b. 超临界CO₂-水饱和条件下

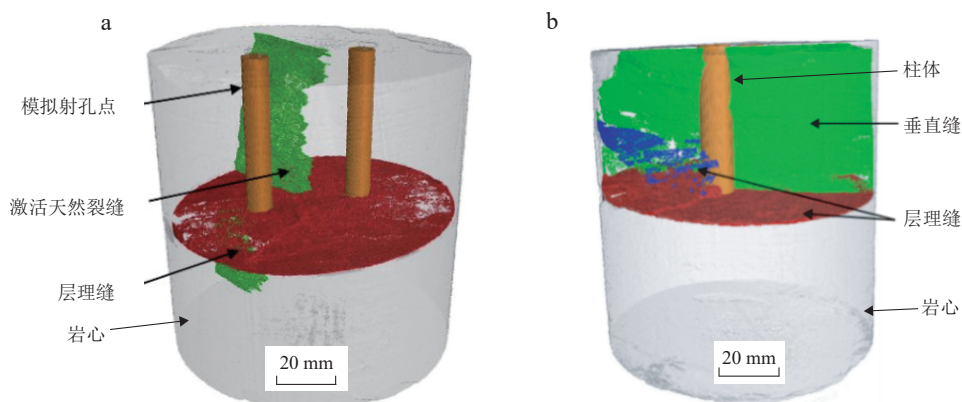


图8 胜利油田Y-1井沙河街组三段超临界CO₂干法压裂(a)和混合压裂(b)裂缝形态

Fig. 8 Fracture morphologies of shales under SC-CO₂ dry fracturing (a) and SC-CO₂ hybrid fracturing (b) in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

第20—24段未注CO₂(表2);Y-2井全井未注入CO₂(表3)。

2.2 效果评价

2.2.1 有效降低裂缝延伸压力

裂缝延伸压力评价结果如图9所示,在Y-1井中,未注入CO₂的各段裂缝平均延伸压力为103.4 MPa,而注入了CO₂的各段裂缝平均延伸压力为100.5 MPa。同时,Y-1井注入CO₂的各段裂缝平均延伸压力也显著小于未注入CO₂ Y-2井。表明注入CO₂能够有效降低裂缝延伸压力,裂缝延伸难度明显降低。

2.2.2 有效改造体积明显增加

微地震裂缝监测结果证实,与Y-2井相比,Y-1井的裂缝事件分布较为密集,缝网相对复杂。图10为各段事件数量和有效改造体积在各段的分布情况,可以发现Y-1井的事件数量和有效改造体积明显高于Y-2井,具体来说,Y-1井注CO₂各段平均事件数量为160.8个,各段平均有效改造体积为64.78 × 10⁴ m³;Y-1井未注CO₂各段和Y-2井各段平均事件数量分别为148.4个和141.3个,各段平均有效改造体积分别为57.3 × 10⁴ m³和53.5 × 10⁴ m³。可见,从实际矿场应用层面证实,超临界CO₂混合压裂可以增强造缝能力,促进复杂裂缝的形成,从而有利于页岩油井高产。

2.2.3 有效降低原油黏度,改善储层物性,实现高产

在20℃条件下,Y-1井和Y-2井压裂后原油运动

黏度分别为12.5 mm²/s和14.3 mm²/s;Y-1井和Y-2井压裂后原油密度分别为0.885 g/cm³和0.892 g/cm³,表明注入CO₂后,储层流体黏度降低、密度降低,流动性能增强。同时,Y-1井地层水矿化度28 000 mg/L,其中,钙离子和镁离子浓度分别为700 mg/L和85 mg/L;而Y-2井地层水矿化度15 000 mg/L,钙离子和镁离子浓度分别为500 mg/L和72 mg/L。从现场压裂后地层水矿化度可以发现,储层碳酸盐岩矿物溶蚀后,地层水矿化度和离子浓度均会在一定程度升高。此外,Y-1井和Y-2井日产量峰值分别为242 t和171 t,Y-1井生产33个月累产油量超24 000 t,Y-2井生产44个月累产油量仅20 000 t,表明注入CO₂有助于实现页岩油井高产。

3 技术发展趋势

经过近年来的快速发展,超临界CO₂混合压裂技

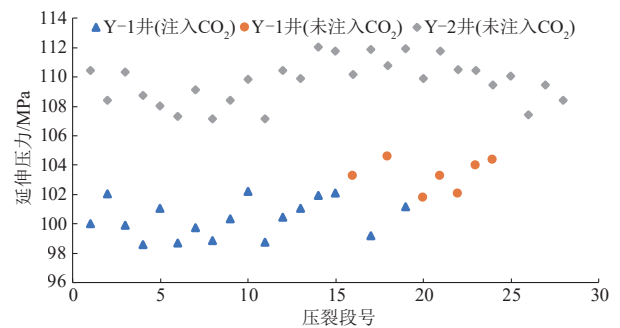


图9 胜利油田Y-1井沙河街组三段压裂裂缝延伸压力对比
Fig. 9 Comparison of fracture propagation pressure in well Y-1 under fracturing in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield

表2 胜利油田Y-1井各压裂段CO₂注入量和平均注入压力

Table 2 Quality and average pressure of CO₂ injected into each section of well Y-1

压裂段号	CO ₂ 注入量/t	平均注入压力/MPa	压裂段号	CO ₂ 注入量/t	平均注入压力/MPa	压裂段号	CO ₂ 注入量/t	平均注入压力/MPa
1	250	49.3	9	260	49.0	17	260	51.5
2	250	47.3	10	240	54.5	18	—	—
3	260	51.6	11	240	48.1	19	240	53.1
4	250	53.2	12	240	48.4	20	—	—
5	260	50.8	13	250	53.2	21	—	—
6	250	49.4	14	260	54.7	22	—	—
7	260	55.1	15	250	49.8	23	—	—
8	260	50.6	16	—	—	24	—	—

注:“—”表示未注入CO₂。

表3 胜利油田注入CO₂井与未注入CO₂井压裂设计对比

Table 3 Comparison of design schemes for fracturing in wells with and without CO₂ injection

参数	水平段长/m	垂深/m	段数	段长/m	簇数	加液强度/(m ³ /m)	加砂强度/(m ³ /m)	平均砂比/%
Y-1井(注入CO ₂)	1 739	3 500	24	57~88	7~8	43.11	3.06	7.42
Y-2井(未注入CO ₂)	1 732	3 615~3 745	28	62~70	7~8	46.20	3.04	6.80

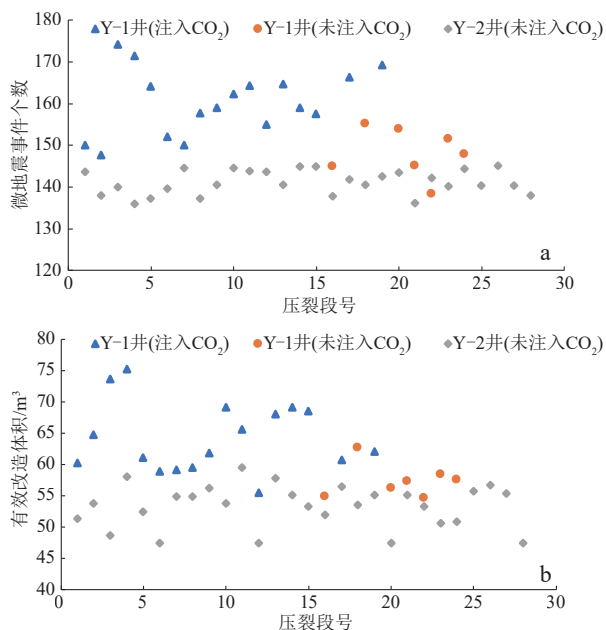


图10 胜利油田Y-1井沙河街组三段裂缝监测结果对比
Fig. 10 Comparison of fracture monitoring results in well Y-1 in the 3rd member of the Shahejie Formation, Shengli oilfield
a. 微地震事件数量; b. 有效改造体积

术取得了长足进步,但一些关键技术问题仍待解决,主要表现在3个方面。①地面和井下专用装备亟需攻关。超临界CO₂对井下工具有一定腐蚀,常规压裂设备不能满足作业要求。②可压缩性强。利用CO₂进行压裂,增加泵压的过程会比水力压裂慢得多,因此使用现有工具开展CO₂压裂的施工周期长。③CO₂捕集技术尚不成熟,尤其是低浓度CO₂捕集技术亟需攻关。高丰度、低成本和近距离的CO₂气源是决定超临界CO₂混合压裂技术经济性和规模推广的关键。

面对上述难题,超临界CO₂混合压裂技术可以从以下方向取得突破。①针对储运、地面和井下专用设备工具方面,结合CO₂流体特性,研制防腐蚀能力强、安全性能高的储运设备,以及耐高压地面泵组、大功率地面循环冷却装置和连续油管高效拖动压裂装置等;②针对可压缩性强方面,加强超临界CO₂流体压缩特性基础研究,明确压力场和温度场对超临界CO₂物理性质的影响机理,研发超临界CO₂高能压缩机;③针对技术成本高方面,攻关低浓度CO₂捕集技术,上、下游联动将钢铁、炼化和煤电企业排放的CO₂气源用于上游页岩油气开采中;④通过永久封存CO₂,获取碳收益,降低开发成本。

4 结论

1) 通过室内实验发现,超临界CO₂的低黏度、超强

流动性远优于其他类型压裂液;由于CO₂自身的酸性导致在压裂过程中发生溶蚀作用,溶蚀前、后的页岩孔隙度可增大1~5倍,且主要为中、大孔,渗透率增大1~3个数量级,且物性越差的样品,CO₂溶蚀增渗效果越明显;页岩样品内,主要矿物组分均大幅降低,方解石和白云石几乎全部溶解;页岩油注CO₂后原油黏度可由原始的5.151 mPa·s下降到1.250 mPa·s,降黏幅度达76%;超临界CO₂对原油萃取效果非常明显,单次作用动用效率高达24%,单次作用时长应控制在15~30 h,超过30 h,萃取作用不明显;与超临界CO₂干法压裂相比,超临界CO₂混合压裂既能充分沟通层理形成层理缝,又能与后续水力压裂裂缝形成复杂裂缝网络,增大了裂缝控制体积,同时能够降低页岩抗拉强度31%。

2) 将超临界CO₂混合压裂技术应用于济阳坳陷页岩油开发现场进行对比实验,结果显示注入CO₂能够有效降低裂缝延伸压力,裂缝延伸难度明显降低,同时压裂破碎事件个数和有效改造体积均有明显的增加,储层流体在注入CO₂后黏度和密度降低,流动性增加,从而提高油藏的可采程度。

3) 超临界CO₂混合压裂仍存在一些关键技术问题亟待突破,主要表现为地面和井下专用装备亟需攻关、现有工具开展CO₂压裂的施工周期长以及CO₂捕集技术尚不成熟;今后的重点工作是储运、地面和井下专用设备工具研发,结合CO₂流体特性,研制防腐蚀能力强和安全性能高的储运设备;加强超临界CO₂流体压缩特性基础研究,明确压力场和温度场对超临界CO₂物理性质的影响机理;攻关低浓度CO₂捕集技术,通过永久封存CO₂获取碳收益,进而降低开发成本。

参 考 文 献

- [1] 金之钧,王冠平,刘光祥,等. 中国陆相页岩油研究进展与关键科学问题[J]. 石油学报, 2021, 42(7): 821-835.
JIN Zhijun, WANG Guanping, LIU Guangxiang, et al. Research progress and key scientific issues of continental shale oil in China [J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(7): 821-835.
- [2] 郭旭升,马晓潇,黎茂稳,等. 陆相页岩油富集机理探讨[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1333-1349.
GUO Xusheng, MA Xiaoxiao, LI Maowen, et al. Mechanisms for lacustrine shale oil enrichment in Chinese sedimentary basins [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1333-1349.
- [3] RIBEIRO L H, LI Huina, BRYANT J E. Use of a CO₂-hybrid fracturing design to enhance production from unproped-fracture networks [J]. SPE Production & Operations, 2017, 32(1): 28-40.
- [4] YANG Feng, XIE Congjiao, XU Shang, et al. Supercritical methane sorption on organic-rich shales over a wide temperature range [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 13427-13438.

- [5] PERERA M S A, RANJITH P G, VIETE D R. Effects of gaseous and super-critical carbon dioxide saturation on the mechanical properties of bituminous coal from the Southern Sydney Basin[J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 73–81.
- [6] BLEAKLEY W B. Mitchell energy foam fracs tight gas zones[J]. *Petroleum Engineer International*, 1980, 52(15): 24, 26, 28.
- [7] WENDORFF C L, AINLEY B R. Massive hydraulic fracturing of high-temperature wells with stable frac foams [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, 1981. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1981; SPE-10257-MS.
- [8] GABRIS S J, TAYLOR J L III. The utility of CO₂ as an energizing component for fracturing fluids[J]. *SPE Production Engineering*, 1986, 1(5): 351–358.
- [9] GRUNDMANN S R, LORD D L. Foam stimulation[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1983, 35(3): 597–602.
- [10] HARRIS P E, KLEBENOW D E, KUNDERT P D. Constant-internal-phase design improves stimulation results [J]. *SPE Production Engineering*, 1991, 6(1): 15–19.
- [11] WARD V L. N₂ and CO₂ in the oil field: Stimulation and completion applications[J]. *SPE Production Engineering*, 1986, 1(4): 275–278.
- [12] LILLIES A T, KING S R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide [C]//SPE Production Technology Symposium, Hobbs, 1982. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 1982; SPE-11341-MS.
- [13] BURKE L H, NEVISON G W, PETERS W E. Improved unconventional gas recovery with energized fracturing fluids: Montney example[C]//SPE Eastern Regional Meeting, Columbus, 2011. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2011; SPE-149344-MS.
- [14] 姚红生, 云露, 咎灵, 等. 苏北盆地溱潼凹陷阜二段断块型页岩油定向井开发模式及实践[J]. *油气藏评价与开发*, 2023, 13(2): 141–151.
- YAO Hongsheng, YUN Lu, ZAN Ling, et al. Development mode and practice of fault-block oriented shale oil well in the second member of Funing Formation, Qintong Sag, Subei Basin [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2023, 13(2): 141–151.
- [15] 张志超, 柏明星, 杜思宇. 页岩油藏注CO₂驱孔隙动用特征研究[J]. *油气藏评价与开发*, 2024, 14(1): 42–47.
- ZHANG Zhichao, BAI Mingxing, DU Siyu. Characteristics of pore dynamics in shale reservoirs by CO₂ flooding[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2024, 14(1): 42–47.
- [16] 杨兆臣, 卢迎波, 杨果, 等. 中深层稠油水平井前置CO₂蓄能压裂技术[J]. *岩性油气藏*, 2024, 36(1): 178–184.
- YANG Zhaochen, LU Yingbo, YANG Guo, et al. Pre-CO₂ energy storage fracturing technology in horizontal wells for medium-deep heavy oil[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2024, 36(1): 178–184.
- [17] 邹雨时, 李彦超, 李四海. CO₂前置注入对页岩压裂裂缝形态和岩石物性的影响[J]. *天然气工业*, 2021, 41(10): 83–94.
- ZOU Yushi, LI Yanchao, LI Sihai. Influence of CO₂ pre-injection on fracture morphology and the petrophysical properties in shale fracturing[J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(10): 83–94.
- [18] RIBEIRO L H, LI Huina, BRYANT J E. Use of a CO₂-hybrid fracturing design to enhance production from unpropped fracture networks [C]//SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, the Woodlands, 2015. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2015; SPE-173380-MS.
- [19] ZHANG Xinwei, LU Yiyu, TANG Jiren, et al. Experimental study on fracture initiation and propagation in shale using supercritical carbon dioxide fracturing[J]. *Fuel*, 2017, 190: 370–378.
- [20] 陈立强, 田守崧, 李根生, 等. 超临界CO₂压裂起裂压力模型与参数敏感性研究[J]. *岩土力学*, 2015, 36(S2): 125–131.
- CHEN Liqiang, TIAN Shouceng, LI Gensheng, et al. Initiation pressure models for supercritical CO₂ fracturing and sensitivity analysis[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2015, 36(S2): 125–131.
- [21] RIBEIRO L, THOMA A, BRYANT J, et al. Lessons learned from the large-scale CO₂ stimulation of 11 unconventional wells in the Williston Basin: A practical review of operations, logistics, production uplift, and CO₂ storage [C]//SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference and Exhibition, the Woodlands, 2022. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2022; SPE-209159-MS.
- [22] 张琴, 卢东连, 王凯, 等. 下扬子地区荷塘组细粒沉积岩岩相划分及微观孔隙发育特征[J]. *石油与天然气地质*, 2024, 45(4): 1089–1105.
- ZHANG Qin, LU Donglian, WANG Kai, et al. Lithofacies classification and microscopic pore characteristics of fine-grained sedimentary rocks in the Hetang Formation, Lower Yangtze region [J]. *Oil & Gas Geology*, 2024, 45(4): 1089–1105.
- [23] 张瑾. 致密储层超临界二氧化碳-水-岩作用机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- ZHANG Jin. Research on mechanism of supercritical carbon dioxide-water-rock interaction in tight reservoir [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.
- [24] LI Lei, CHEN Zheng, SU Yuliang, et al. Experimental investigation on enhanced-oil-recovery mechanisms of using supercritical carbon dioxide as prefracturing energized fluid in tight oil reservoir[J]. *SPE Journal*, 2021, 26(5): 3300–3315.
- [25] MOJID M R, NEGASH B M, ABDULELAH H, et al. A state-of-art review on waterless gas shale fracturing technologies [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 196: 108048.
- [26] 王强, 李志明, 钱门辉, 等. 超临界二氧化碳萃取泥页岩中可动油实验研究[J]. *石油实验地质*, 2020, 42(4): 646–652.
- WANG Qiang, LI Zhiming, QIAN Menhui, et al. Movable oil extraction from shale with supercritical carbon dioxide [J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2020, 42(4): 646–652.
- [27] 陈秀林, 王秀宇, 许昌民, 等. 基于核磁共振与微观数值模拟的CO₂埋存形态及分布特征研究[J]. *油气藏评价与开发*, 2023, 13(3): 296–304.
- CHEN Xiulin, WANG Xiuyu, XU Changmin, et al. CO₂ sequestration morphology and distribution characteristics based on NMR technology and microscopic numerical simulation [J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2023, 13(3): 296–304.