

文章编号:1673-5005(2019)05-0082-10

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2019.05.009

非常规天然气储层超临界 CO₂ 压裂技术 基础研究进展

孙宝江^{1,2}, 王金堂^{1,2}, 孙文超³, 王志远^{1,2}, 孙金声^{1,2}

(1. 非常规油气开发教育部重点实验室(中国石油大学(华东)), 山东青岛 266580; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 3. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 102206)

摘要:非常规天然气(致密气和页岩气)储层一般呈现低孔隙度、低渗透率、低孔喉半径等特征,气流阻力大,对于非常规天然气藏开发,主要采用压裂方式改造储层,提高单井产量和稳产有效期。水力压裂是实现商业开采的常用手段,但水力压裂针对非常规天然气储层存在水敏、储层污染等一系列问题。超临界二氧化碳(SC-CO₂)无水压裂可以避免上述问题,是一种潜在的经济有效的压裂新方法,并具有减排优势。针对非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂技术进行跟踪调研,介绍非常规天然气储层压裂改造技术应用现状和非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂改造基础研究进展,分析 SC-CO₂ 压裂非常规天然气储层滤失特性、相态控制技术、SC-CO₂ 压裂液增黏方法和 SC-CO₂ 压裂液携带支撑剂跟随性评价技术;提出 SC-CO₂ 压裂设备及工艺流程。开展结合现场工艺的 SC-CO₂ 压裂相态精确预测、研发不含氟、碳氢类聚合物的 SC-CO₂ 压裂液增黏剂体系、优选低密度支撑剂和进行 SC-CO₂ 压裂设备防腐、密封和流动保障技术攻关是非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂技术最重要的发展方向。

关键词:非常规天然气; SC-CO₂ 压裂; 滤失规律; 相态控制; 增黏方法; 水力参数

中图分类号: TE 357.1 **文献标志码:** A

引用格式: 孙宝江,王金堂,孙文超,等. 非常规天然气储层超临界 CO₂ 压裂技术基础研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(5): 82-91.

SUN Baojiang, WANG Jintang, SUN Wenchao, et al. Advances in fundamental research of supercritical CO₂ fracturing technology for unconventional natural gas reservoirs[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(5): 82-91.

Advances in fundamental research of supercritical CO₂ fracturing technology for unconventional natural gas reservoirs

SUN Baojiang^{1,2}, WANG Jintang^{1,2}, SUN Wenchao³, WANG Zhiyuan^{1,2}, SUN Jinsheng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Unconventional Oil & Gas Development (China University of Petroleum (East China)), Ministry of Education, Qingdao 266580, China;
2. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
3. CNPC Engineering Technology R & D Company Limited, Beijing 102206, China)

Abstract: Unconventional natural gas (tight gas and shale gas) reservoirs are generally characterized with low porosity, low permeability, low pore-throat radii and high gas flow resistance. Therefore, fracturing-based reservoir stimulation has been applied for the exploitation of unconventional natural gas reservoirs so as to improve the production rate and extend the duration of stable production. Hydraulic fracturing has been widely used to achieve commercial hydrocarbon recovery, but it can

收稿日期: 2019-03-29

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1262202, U1762216); 国家自然科学基金青年基金项目(41902324); 中央高校基本科研业务费专项(19CX02012A)

作者简介: 孙宝江(1963-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, “长江学者”特聘教授, 研究方向为非常规油气高效开发、海洋石油工程、油气井流体力学与工程。E-mail: sunbj1128@vip.126.com。

通信作者: 王金堂(1988-), 男, 实验师, 博士, 研究方向为超临界 CO₂ 在非常规油气藏中应用。E-mail: wangjintang163@126.com。

be limited due to water sensitivity and formation damage in unconventional natural gas reservoirs. Therefore, supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) fracturing can be a potential economically efficient novel fracturing technology along with the advantages of carbon-reduction, and has evolved into a new research hotspot over the world in recent years. In this work, the state of the art of the SC-CO₂ fracturing technology for unconventional gas reservoirs was reviewed, including the adsorption and desorption performance of SC-CO₂ on reservoir rocks, the filtration characteristics of SC-CO₂ in unconventional gas reservoirs, CO₂ phase variation and control, the thickening and proppant carrying capability of the SC-CO₂ fracturing fluid. The equipment used in SC-CO₂ fracturing and its operation process were also described. It is important to formulate additives for thickening SC-CO₂ fracturing fluid without fluorine and hydrocarbon polymers, and to select low-density proppants and develop SC-CO₂ fracturing equipment with anti-corrosion, adequate sealing and flow support capabilities.

Keywords: unconventional natural gas; SC-CO₂ fracturing; filtration characteristics; phase state control; CO₂ thickening method; hydraulic fracturing parameters

全球致密气和页岩气资源量约为 665.8×10^{12} m³,是常规天然气资源的 1.415 倍^[1]。非常规天然气储层一般呈低孔隙度、低渗透率,低孔喉半径的物性特征,气流的阻力比常规油气藏大得多,而且随着埋深的增加,物性会变得更差^[2]。如果不采用水力压裂等储层改造技术,很难获得商业开采价值。非常规油气的超低渗特性决定了压裂施工过程中储层保护的重要性,以及压裂增产技术的高效性,传统压裂液对地层污染严重,压裂液残渣难以返排,且压裂成本高,应用大规模水力压裂增产势必造成开发经济效益差;目前北美普遍采用的清水压裂和滑溜水压裂^[3],虽然成功促进了页岩气商业开采的发展,但这种技术不适用于水敏地层,且大规模的压裂作业对于水资源的浪费,以及对地下水源造成的污染一直备受争议,因此法国政府通过立法,禁止在本国采用大规模水力压裂的方法开采页岩气^[4]。结合中国水资源匮乏的国情和节能环保的可持续发展理念,需要探索新型环保高效的压裂技术^[5]。SC-CO₂ 压裂是一种新型的非常规油气藏储层改造技术,具有常规水力压裂不可比拟的优势。SC-CO₂ 具有高密度、低黏度、低表面张力、高扩散系数,并具有良好的传热、传质性能^[6]。使用此压裂液对储层没有伤害,可有效避免近井地层堵塞、保护油气层、改善储层渗透性,而且 SC-CO₂ 非常容易返排^[7]。国内外研究证明,SC-CO₂ 压裂是非常规天然气藏开发的有效手段,在 SC-CO₂ 与岩石的作用机制、滤失机制、吸附置换机制等方面完成了诸多研究成果的积累。笔者针对非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂技术进行跟踪调研,介绍非常规天然气储层压裂改造技术应用现状和非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂改造基础研究进展,分析 SC-CO₂ 压裂非常规天然气储层滤失特性、相态控制技术、SC-CO₂ 压裂液增黏方法和 SC-CO₂ 压裂液携带支撑剂跟随性评价技术;

提出 SC-CO₂ 压裂设备及工艺流程。

1 非常规天然气储层压裂改造技术应用现状

由于基体致密、孔隙结构细小、渗透率低,非常规天然气藏的开发需要采取压裂增产措施才具有经济效益。但对于储层致密、物性差的非常规气藏,使用水基压裂液施工往往达不到理想的施工效果,究其原因主要是储层孔隙细小、毛管力大,储层孔压低,压裂液对储层的伤害严重^[8]。因此需要采用新型压裂工艺来进一步解放这些特殊油藏的产能。

1.1 滑溜水压裂液技术

针对非常规天然气储层,应用交联压裂液对储层渗透率等伤害大,目前美国页岩气开发应用最多的是滑溜水压裂液技术。滑溜水压裂液技术主要用清水作为压裂液介质,并添加降阻剂、表面活性剂,使压裂液既具有较高的黏度提高携砂能力,又具有较好的减阻效果实现大排量泵注^[9-10]。与常规压裂设备相比,该技术不需要更换压裂设备,因其施工过程中滤失量大,对排量要求高,压裂设计时需要考虑大排量压裂泵车。滑溜水压裂液体系中降阻剂是核心,国内主要依赖进口,使压裂成本大幅提高,开发降阻剂配方体系是滑溜水压裂技术主要攻关方向^[11]。

1.2 无水压裂液技术

常规压裂液大都以水为基本材料,在条件恶劣的山区或沙漠地区,水在地面是稀缺宝贵资源,而配成压裂液注入地下会对储层造成严重伤害,压后返排的废液又会对地面造成严重污染^[12]。因此更为先进的无水压裂技术适用于这类地区。

目前,泡沫压裂液、液态 CO₂ 压裂液、N₂ 压裂液、LPG 压裂液和其他复合压裂液技术已成功应用于现场实践。泡沫压裂液一般使用 CO₂ 或 N₂ 辅助水基压裂液和起泡剂配置而成。第一代压裂液体系

起源于20世纪60年代,采用水+起泡剂+N₂,主要适用于低压气井;20世纪80年代,逐步开发了水+起泡剂+聚合物的第二代压裂液体系,同时添加了部分比例的N₂或CO₂,增加压裂液体系的稳定性和黏度,可以适用于高压气井压裂;20世纪90年代以来,泡沫压裂液逐渐发展形成了以N₂或CO₂+水+起泡剂+聚合物+交联剂的第三代压裂液体系,可以应用于高温高压井、深井压裂^[13]。从1980年开始,液态CO₂作为压裂液在北美已成功应用;1994年,液态CO₂/N₂也应用于现场压裂施工。早在20世纪60年代就提出可以利用CO₂来进行压裂、酸化等增产措施,详细分析了CO₂的物理化学性质在实施增产过程中的优势,比如帮助返排、防止黏土膨胀等,根据所统计的现场实验数据和增产效果,认为CO₂可以用来开展高效、快速以及洁净的增产措施^[6, 14-16]。CO₂干法压裂于20世纪80年代在北美首次现场试验以来,已应用该技术完成了上千口井的压裂施工,形成了配套装备与工艺技术,广泛应用于低渗透油气藏的开发^[17-20]。中国起步较晚,2000年长庆油田先后在榆林、靖边等区块气井上实施CO₂压裂施工^[21]。2002年,中原油田应用液态CO₂压裂、N₂压裂和泡沫压裂技术对泥盆系页岩的15口压裂井做了对比试验:4口井用N₂泡沫加支撑剂处理;7口井用N₂处理,不带支撑剂;4口井用CO₂加砂处理;生产了37个月后,用CO₂加砂处理的井的单井产气量为用泡沫处理的井的产气量的4倍,是N₂处理的井产气量的2倍^[22]。2011年,苏里格气田在中国首次应用CO₂干法压裂现场试验^[23];吉林油田采用封闭加砂CO₂压裂施工技术,成功对致密油井压裂改造^[24]。延长油田2015年10月实施了陆相页岩气井CO₂干法压裂,压裂过程中注入液态CO₂ 385 m³,同时使用了超低密度支撑剂来提高运移效果。

现场CO₂压裂施工表明,由于CO₂特有的物理化学性质,使其相对水力压裂增产效果明显;特别是对于低孔、低渗、低压和高含黏土矿物储层,CO₂压裂可提高压后返排效率、降低储层伤害、提高单井产量。由于该技术刚刚起步,相关的设备、工艺、理论技术需要进一步探索,指导现场施工实践。

2 非常规天然气储层SC-CO₂压裂改造基础研究

2.1 SC-CO₂压裂非常规天然气储层岩石起裂机制

由于SC-CO₂具有零界面张力、扩散性好等特

性,压裂过程中SC-CO₂更易进入储层岩石微裂隙,能够将压力传递到岩石更深部位,产生复杂的裂缝网。王海柱等^[25]通过实验方法对比分析了SC-CO₂压裂与水力压裂的起裂压力,得出受SC-CO₂黏度主导影响,SC-CO₂压裂起裂压力比水力压裂小,压裂裂缝多为三维体积缝网,同时SC-CO₂压裂对岩石增渗效果明显,对于页岩岩石可以增加3~4个数量级。王磊^[26]基于最大拉应力准则建立了SC-CO₂压裂煤层气理论力学模型,发现相比清水压裂压后产生的裂纹类型多,形成的复杂缝网能够实现高效渗流通道。对于致密砂岩储层,叶亮等^[27]开展了SC-CO₂压裂裂缝扩展实验研究,发现SC-CO₂压裂起裂压力比滑溜水压裂低28.2%,低水平应力差下裂缝的复杂程度更高。经过调研发现SC-CO₂压裂非常规天然气储层岩石起裂机制依托SC-CO₂低黏特性,使得压裂液得以进入岩石更深部,起裂压力低,但其深层次起裂机制仍需进一步探索。

2.2 SC-CO₂在非常规天然气储层的滤失

压裂液在裂缝内的滤失受裂缝内流体和地层压差作用,由裂缝壁面渗流进入储层。传统的水力压裂将滤失过程分为3个区域:滤饼区、侵入区和油气区,可以利用达西公式推导得出3个区域内的滤失系数;而裂缝内SC-CO₂压裂液滤失至非常规天然气储层没有滤饼,并且属于SC-CO₂压裂液与天然气的两相渗流过程。

控制液态CO₂的滤失机制主要为:液相时的黏度、压缩性以及处于气相时的气化能力;通过室内液态CO₂滤失实验发现岩心的大部分压降产生于CO₂发生膨胀的岩心部分,在低压或高温地层中,CO₂较大的膨胀系数能够降低CO₂的滤失量,并且高流速带来的紊流效应会导致CO₂在裂缝壁面形成一种与速率相关的虚拟“滤饼”,共同影响CO₂向地层滤失^[28]。

目前,SC-CO₂压裂液的滤失研究鲜有报道,Ivory等^[29]在实验基础上对液态CO₂的滤失规律进行了研究,实验表明,液态CO₂的气化膨胀使流动阻力增加,可使滤失量降低;液态CO₂有效降低了实验岩心中的含水饱和度,可提高压裂后的产气量。Wang等^[30]考虑SC-CO₂的物性特征、SC-CO₂-岩石-CH₄吸附作用的影响,建立了SC-CO₂压裂非常规天然气储层的两相滤失速度计算模型,绘制了SC-CO₂压裂施工参数的滤失速度控制图版。调研发现,SC-CO₂压裂液机制有了初步的认识,但仍需在SC-CO₂压裂液的滤失速度的控制方法上开展深入

研究,以指导压裂现场实践。

2.3 SC-CO₂ 压裂液在裂缝内相态控制技术

基于 SC-CO₂ 流体性质的特点,SC-CO₂ 压裂液在压裂过程中由于温度压力的改变会发生相态变化,呈现气态、液态、超临界态 3 种相态,而处于超临界态的 CO₂ 压裂液具有气液双重特性,是压裂过程中裂缝内的理想相态。地面上的 CO₂ 被存储在液体状态储存罐,CO₂ 压裂过程中所需的温度和压力均比罐内储存的液态 CO₂ 高。因此需要地面高压泵对 CO₂ 加压,地面加热设备进行升温,以达到 CO₂ 压裂所需的注入温度和压力条件^[31]。

2.3.1 SC-CO₂ 井筒及裂缝内温度、压力场计算

CO₂ 压裂液在裂缝内的相态控制主要受裂缝内的温度场及压力场控制,井筒与裂缝内的温度场、压力场通过耦合计算求解。对于井筒内的裂缝温度场研究,Ramey^[32]考虑井筒及地层的比热容和热阻差异,引入总导热系数,提出了井筒温度场随时间和井深变化的计算公式。Hasanr 等^[33]提出无量纲温度的概念,描述了井筒内流体与周围地层的瞬态传热过程,并建立了井筒内气体流动的温度场方程。随后,Hagoort 等^[34]也相继建立了气井生产过程中的井筒流体温度场方程。井筒内流动的气体为 CO₂ 时,很多学者在以往模型的基础上,结合 CO₂ 的物性变化规律及流动特性,进行了温度场规律分析。Cronshaw 等^[35]首先建立了井筒内 CO₂ 非稳定流动的温度场模型。近几年来,随着现场试验的增多,Xu 等^[36]、Yasunami^[37]以及 Paterson 等^[38]也相继对 CO₂ 注入或生产过程的井筒温度场变化规律进行了较为完善的分析。

裂缝及近缝地带温度场,考虑地层中的热传导、对流以及沿裂缝方向的热对流作用,Kamphluss 等^[39]提出了一种考虑裂缝、滤失带和储层温度分布的裂缝温度场数值求解方法(K-D-R 方法),成为一种相对完善的裂缝温度场求解算法。近几年来,气体和泡沫等非常规压裂液在油气藏(特别是致密油气藏)中的应用得到了较大的发展。Lillies 等^[40]和 Adeboye 等^[41]较早对液态 CO₂ 在压裂中的应用进行了初步的研究。随后,Ribeiro 等^[42]结合室内实验和现场实例对 SC-CO₂ 乳状液或 CO₂ 泡沫在裂缝内的流动规律进行了一定的规律分析。Wang 等^[43]提出了针对 SC-CO₂ 压裂考虑流动功的 SC-CO₂ 的裂缝内温度场计算模型,为 SC-CO₂ 压裂设计提供了理论基础。

对于传统的水力压裂,压力场的计算较为简单,Alain 等^[44]对单无限导流能力裂缝非稳态压力分布进行了研究。在无限大油井垂直裂缝中,假设导流能力无限大、流量稳定,对于一定长度的单裂缝分成 M 段,得到了各段的压降方程。Vandamme 等^[45]通过对三维椭圆裂缝水力压裂模型进行计算,得出裂缝内的压力分布受压裂液的黏度、流量、地应力梯度和裂缝的平面几何形态影响。Daneshy^[46]讨论了水力压裂裂缝中的压力分布与裂缝参数的关系,分析得出裂缝宽度和流体压力随裂缝长度的增加而显著降低。Mou 等^[47]通过坐标变换,对不可压稳定流流体的 3 维 N-S 方程进行求解,获得了考虑滤失裂缝内的速度场和压力分布。

2.3.2 控温法 SC-CO₂ 压裂裂缝内相态控制思路

当 CO₂ 压裂液在循环回路中正常流动时,安装在井筒入口管线处和出口管线处的压力传感器、温度传感器和质量流量计可测量出 CO₂ 压裂液的实时压力、温度和流量数据,通过数据传输系统,将压力、温度和流量数据输送到地面工控机处,通过 CO₂ 压裂液多相流动模型计算得到井筒和裂缝内 CO₂ 压裂液的温度和压力分布,根据 CO₂ 的相平衡条件来实时判别井筒和压裂裂缝内 CO₂ 流体所处的相态^[48]。

如果裂缝入口处 CO₂ 没有处于超临界状态,则工控机可以发出温度调节指令,控制安装在井口注入管线处的热交换装置,用于提高 CO₂ 压裂液井口注入温度,随着压裂液注入温度升高,相变点的位置由井筒内向缝端移动;改变 CO₂ 压裂液的注入温度,计算出井筒和裂缝内温度和压力剖面,进而判断出 CO₂ 在裂缝内的相态分布,直到保证进入裂缝内的 CO₂ 始终处于超临界相态,利用 SC-CO₂ 特殊性压开储层。

2.4 SC-CO₂ 增黏剂的设计、评价及其作用机制

2.4.1 SC-CO₂ 增黏剂研发的主要难点

增黏剂分子设计需要从复杂的结构分析中找出与其性能的对立关系,通过用理论或模拟计算得到满足性能的分子结构。SC-CO₂ 增黏剂研发的主要难点^[49]包括:①目前尚未发现商品化合物可直接用作 CO₂ 增黏剂,须设计、合成具有特殊组成和结构的增黏剂分子;②所设计的增黏剂必须同时具备在 CO₂ 中的溶解性和增黏性,而且溶解性是前提条件;③须深入分析增黏剂在 CO₂ 中的作用机制,考察增黏剂-CO₂ 体系的分子间相互作用,评价增黏剂结构、组成与其性能之间的关系;④如果需要添加助溶剂才能使增黏剂溶解在 CO₂ 中,则增黏剂与助溶剂

之间的配伍性研究是必须的。

设计 CO₂ 增黏剂要在了解材料的分子结构与性能之间关系的基础上,合成出具备所需性能的特定结构的分子。对聚合物而言,其结构特征包括链柔性、玻璃化转变温度、自由体积、亲 CO₂ 性及疏 CO₂ 性等。聚合物的结构如重复单元的化学组成和构象、分子链的大小和形态以及其聚集态结构均对其性能有影响。通常聚合物性能是分子链柔性和分子间相互作用在其性质上的反映,主要影响因素包括主链结构、侧链极性和分子链长度等。

2.4.2 增黏剂的作用机制

分子模拟和计算机技术的发展,使分子结构与性能关系的描述不仅定性化,而且逐渐定量化。利用分子模拟技术实现分子设计的模型化,有助于顺利实现功能高分子的设计,并且可以从微观角度认识材料,从深层次得到分子结构与性质之间的关系。

Blathford 等^[50]进行了液态和超临界态 CO₂ 结构的从头计算分子模拟,分析了特定结构与电子特性如电子吸收、偶极矩和四极矩之间的关系,认为极化效应在液态条件下起显著作用,而结构变化在超临界条件下更为重要。Tsukahara 等^[51]进行了 CO₂-羰基化合物的复合物的第一性原理分子轨道计算,研究了不同几何构型复合物中的相互作用,认为 CO₂ 与羰基氧之间的特殊相互作用可以用路易斯酸-碱相互作用来描述。Chandrika 等^[52]通过从头计算研究了 CO₂ 与烷烃、氟烷烃之间的相互作用,认为 CO₂ 与四氟乙烷和四氟丙烷的极性氟甲基与 CO₂ 间存在稳定的偶极-四极相互作用,对整个体系的相互作用能起了重要作用。

量子化学计算只能模拟绝对零度下、真空中的较小体系,无法模拟较大的增黏剂分子。应采用能够模拟实际温度、压力作用的全原子分子动力学模拟方法,将其与高精度量子化学模拟相结合。并将分子模拟等理论与实验方法相结合,研究 CO₂ 体系的分子间相互作用和微观结构,为 SC-CO₂ 增黏剂分子的设计提供理论指导。Sun 等^[53-55]建立了备选聚合物增黏剂-CO₂ 体系的全原子分子模型,进行了恒温恒压条件下的分子动力学模拟,分析了体系的相互作用能、内聚能密度、溶解度参数、聚合物平衡构象和径向分布函数等分子行为和微观结构信息,将其余实验评价结果相结合,分析了共聚物组成、结构与其在 SC-CO₂ 中性质的关系,研究了增黏剂在 SC-CO₂ 中的作用机制。研究表明,亲 CO₂ 基团的存在可以增强共聚物-CO₂ 的相互作用能,但亲

CO₂ 基团间的排斥作用往往对共聚物的增黏性能不利。疏 CO₂ 的缔合基团虽然降低了共聚物的亲 CO₂ 性,但使其可以通过分子间聚集有效地提高 SC-CO₂ 的黏度。共聚物中不同基团的含量应加以优化,达到溶解性和增黏性之间的平衡,这是开发 SC-CO₂ 聚合物增黏剂的指导原则之一。

2.4.3 SC-CO₂ 增黏剂的设计与评价

对设计 CO₂ 增黏剂而言,首先要解决备选增黏剂在 CO₂ 中的低溶解性问题。Hu 等^[56]通过从头计算和全原子分子动力学模拟进行了亲 CO₂ 材料的设计工作,评价了 Poly(vinyl acetate)、Poly(vinyl acetate-alt-maleate) 和 Poly(vinyl acetate-co-alkyl vinyl ether) 等的亲 CO₂ 特性,得到了较好的结果,但其研究并未涉及聚合物在 SC-CO₂ 中的增黏性能。

亲 CO₂ 聚合物并不一定能够有效提高 CO₂ 的黏度。例如,Combes 等^[57]和 Guan 等^[58]发现 5%~10% 的氟化丙烯酸酯均聚物仅可以使 CO₂ 黏度增大 3~6 倍。这是由于聚合物链间相互作用过弱,使其无法在 CO₂ 中有效缔合。这与 HFDA 基团中氟原子的强电负性和氟斥力有关。亲 CO₂ 基团则有助于共聚物在 SC-CO₂ 中的溶解,但基团间的排斥作用往往对共聚物的增黏性能不利。共聚物中的缔合基团使其可以通过分子间聚集有效地提高 SC-CO₂ 的黏度。Sun 等^[53-55]通过分子模拟辅助设计手段,进行了聚合物类 SC-CO₂ 增黏剂的设计、合成和评价工作,并设计、合成了一系列亲 CO₂ 的含氟单体与直链烷烃、支链烷烃、环链烃的共聚物,并评价了增黏剂在 SC-CO₂ 中的溶解性能和增黏性能,研发的含氟单体-环链烃共聚物可以使 SC-CO₂ 的黏度提高 411 倍,而含氟单体-直链烷烃-环链烃三元共聚物则能达到 846 倍。

2.5 SC-CO₂ 压裂液裂缝内携带支撑剂跟随性评价技术

裂缝中 SC-CO₂ 压裂液裂缝内携带支撑剂跟随性评价理论,包括支撑剂沉降理论和支撑剂的运移,对于牛顿流体,国外学者根据固相颗粒沉降雷诺数可分为层流区、过渡区、紊流区降以及边界层紊流区的沉降,对应的给出了沉降速度与阻力系数关系式(Stoks^[59])。郭建春等^[60]考虑了支撑剂对流、滤失及温度分布,引入了支撑剂的对流质量传递方程,建立了支撑剂运移模型。沈忠厚等^[61]利用 CFD 数值模拟软件,对不同黏度、不同密度超临界 CO₂ 流体在水平井段的携岩规律进行了模拟。Houd 等^[62]配

合高速摄像机,对裂缝内支撑剂在 SC-CO₂ 中的沉降规律进行了实验研究,回归得到了支撑剂在 SC-CO₂ 中的沉降速度幂率关系式;分析了支撑剂在 SC-CO₂ 中的跟随性效果,认为支撑剂在 SC-CO₂ 中的跟随性远高于在空气中的跟随性,小于且接近于在滑溜水中的跟随性。

针对支撑剂输送理论,描述支撑剂输送规律的数值模型可以分为:连续介质模型和沉降模型。连续介质模型是把压裂液和支撑剂颗粒体系看作是连续介质,对悬浮状态下的压裂液与支撑剂颗粒体系建立两相流体输送方程,并对其数值求解(Babcock 等^[63])。Clifton^[64]在压裂过程中逐渐建立了压裂液运动方程和支撑剂运动方程,并得到了支撑剂的输送过程;Barree^[65]进一步提出了裂缝中受携砂液运动速度控制的支撑剂运移机制,分析了压裂液速度对支撑剂运移的影响规律。对于低黏度的压裂液,沉降理论模型适用性更广,低黏携砂液进入裂缝以后,支撑剂较快发生沉积,在裂缝底部形成稳定的砂堤床,随着砂堤高度的增加,裂缝内砂堤上方过流断面减小,进而压裂液流速增加,紊动能增加,砂堤表面的支撑剂颗粒在高速紊动压裂液的携带下重新被卷起,直至支撑剂的沉降和卷起状态达到动态平衡,砂堤高度保持稳定,随后,压裂液携带支撑剂进

一步向裂缝趾端运移(Gadde^[66])。

总之,影响裂缝内 SC-CO₂ 压裂液携带支撑剂的主导因素为压裂液的黏度、紊动能力和两者之间的密度差,在厘清裂缝内 SC-CO₂ 压裂液携带支撑剂运移理论模型基础上需进一步探索不同裂缝形态、增黏后 SC-CO₂ 压裂液体系对携带支撑剂运移效率的影响,为 SC-CO₂ 压裂现场施工水力参数设计提供指导。

3 SC-CO₂ 压裂设备研发方向及工艺流程

3.1 SC-CO₂ 压裂设备及未来研发方向

2017 年,延长油田进行了全球首次页岩气 SC-CO₂ 压裂现场试验。SC-CO₂ 压裂设备^[67-68]包括 CO₂ 罐车、增黏剂液罐、CO₂ 增压泵车、CO₂ 加热控制系统、静态混合器、密闭混砂车、压裂泵车、CO₂ 井口供液撬、低压管汇、高压管汇和压裂井口组成,形成一个密闭的支撑剂加入系统。SC-CO₂ 闭环压裂现场管汇和车辆布置具体示意图,如图 1 所示。其中,CO₂ 加热控制系统是保证井口泵注的液态 CO₂ 到达缝口前处于超临界态,应用于对于无法实现将 CO₂ 压裂液通过地层加热至超临界态的浅井^[69]。

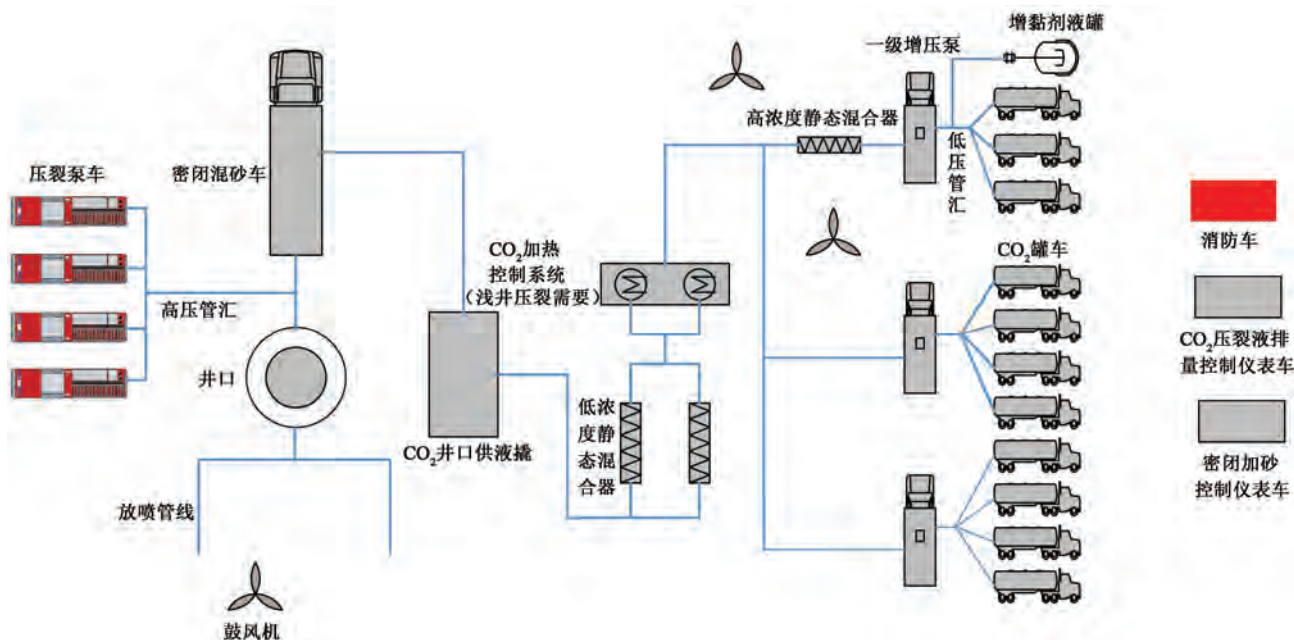


图 1 SC-CO₂ 压裂现场布置

Fig.1 SC-CO₂ fracturing field layout

相对常规压裂设备,对于加砂控制系统,SC-CO₂ 压裂使用密闭混砂车搅拌混砂,保证支撑剂均匀分散,可精确控制砂体积分数。对于支撑剂要求,

得益于增稠剂增黏效果较好,降低了对支撑剂类型选择要求,可选用普通低密度支撑剂。对于设备要求,设备配备与水基压裂差别不大,只需配备 CO₂

增压泵、比例泵、配套高低压管汇、改换 CO₂ 压裂泵车密封件等即可。由于 SC-CO₂ 具有一定腐蚀和穿透性,压裂泵车的柱塞泵密封圈选用金属密封圈,与常规压裂设备相比更耐腐蚀、耐高压。因此在 SC-CO₂ 压裂设备方面未来需要在耐腐蚀密封性好的高压管线、大排量高压泵、高效能混砂设备、CO₂ 压裂相态精细控制系统和井口压裂液均匀快速加热控制系统等方面进行攻关研发,为 SC-CO₂ 压裂现场规模应用提供设备支撑。

3.2 SC-CO₂ 压裂工艺流程

SC-CO₂ 压裂技术使用纯 CO₂ 作为压裂介质,液态 CO₂ 从罐车(储罐)中被吸出,通过增加泵加压,增加泵上配备小排量比例泵从增稠剂罐中吸取增稠减阻剂与液态 CO₂ 混合,泵送至静态混合器内进行充分溶解混合,其中加热控制系统对井口注入 SC-CO₂ 压裂液温度的动态调节,保证 CO₂ 压裂液进入裂缝中达到超临界状态。需要加砂时,密闭混砂车将支撑剂混入 SC-CO₂ 压裂液中,在密闭的系统内完成设定砂比的混砂工作;含有一定砂比的 SC-CO₂ 压裂液通过压裂泵车将 SC-CO₂ 压裂液增压至井底裂缝压裂所需压力。CO₂ 井口供液撬为井口注入的 CO₂ 压裂液缓冲,并可以动态调节 CO₂ 的注入排量和注入压力。目前,适用于 SC-CO₂ 压裂液井筒内流动高效减阻剂和支撑剂携带效率的低成本增黏剂还未见应用报道;现有的 SC-CO₂ 压裂施工水力参数计算方法不能有效指导现场压裂施工,CO₂ 压裂流动安全无法保障,亟需在相关基础理论方面开展研究,指导 SC-CO₂ 压裂设计。

4 结束语

SC-CO₂ 压裂可以实现非常规天然气储层高效开发,目前国内针对 SC-CO₂ 压裂技术研究刚刚起步,还未得到大规模现场应用。非常规天然气储层 SC-CO₂ 压裂技术还需在以下几个方面深入开展研究:①结合 SC-CO₂ 压裂现场施工工艺,优化 SC-CO₂ 压裂井筒及裂缝内的温压场计算模型,实现 SC-CO₂ 压裂相态精准控制,并完善 SC-CO₂ 压裂水力参数优化设计方法;②虽然含氟共聚物增黏剂对 SC-CO₂ 有较好的增黏效果,但其难以兼容经济性和环保性,需进一步开展不含氟、碳氢类聚合物增黏剂,以及碳氢聚合物-助溶剂的配伍性的研发工作,同时能够在 CO₂ 中形成蠕虫状胶束的表面活性剂也可作为备选 CO₂ 增黏剂;③研发低密度支撑剂,以实现 SC-CO₂ 压裂液对其高效输送,减小砂堵的风

险;④进行 SC-CO₂ 压裂设备防腐和密封的优选配置、探索 SC-CO₂ 压裂流动保障技术,满足 SC-CO₂ 压裂安全需求。

参考文献:

- [1] ZOU C, ZHAI G, ZHANG G, et al. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2015, 42(1):13-24.
- [2] SANDER R, PAN Z, CONNELL L D. Laboratory measurement of low permeability unconventional gas reservoir rocks: a review of experimental methods[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 37: 248-279.
- [3] MINH T L. An assessment of the potential for the development of the shale gas industry in countries outside of North America[J]. *Heliyon*, 2018, 4(2):1-34.
- [4] SÉBASTIEN C, JULIEN M, YANN G. Unconventional oil and gas in France: from popular distrust to politicization of the underground[J]. *The Extractive Industries and Society*, 2018, 5(4):682-690.
- [5] WANG M, WANG K, XIE W, et al. Current research into the use of supercritical CO₂ technology in shale gas exploitation[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2019, 29(5):739-744.
- [6] GUPTA D. The history and success of liquid CO₂ and CO₂/N₂ fracturing system[R]. SPE 40016, 1998.
- [7] YUAN B, WOOD D A, YU W. Stimulation and hydraulic fracturing technology in natural gas reservoirs: theory and case study (2012-2015) [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015(26):1414-1421.
- [8] 王香增,吴金桥,张军涛.陆相页岩气层的 CO₂ 压裂技术应用探讨[J].*天然气工业*, 2014, 34(1):64-67.
WANG Xiangzeng, WU Jinqiao, ZHANG Juntao. Application of CO₂ fracturing technology for terrestrial shale gas reservoirs[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(1):64-67.
- [9] ZHANG C, RANJITH P, PERERA M, et al. Simulation of flow behaviour through fractured unconventional gas reservoirs considering the formation damage caused by water-based fracturing fluids [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 57:100-121.
- [10] WOODWORTH T R, MISKIMINS J L. Extrapolation of laboratory proppant placement behavior to the field in slickwater fracturing applications [R]. SPE 106089, 2007.
- [11] DAYAN A, STRACENER S M, CLARK P E. Proppant transport in slickwater fracturing of shale gas formations

- [R]. SPE 125068, 2009.
- [12] 侯磊,孙宝江,李云,等.非常规油气开发对压裂设备和材料发展的影响[J].天然气工业,2013,33(12):105-110.
HOU Lei, SUN Baojiang, LI Yun, et al. Impact of unconventional oil and gas exploitation on fracturing equipment and materials development[J]. Natural Gas Industry, 2013,33(12):105-110.
- [13] NURUDEEN Y, ESWARAN P, AHMAD K I. A review of recent advances in foam-based fracturing fluid application in unconventional reservoirs[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018,66:45-71.
- [14] CRAWFORD H R, NEILL G H, BUCY B J, et al. Carbon dioxide-a multipurpose additive for effective well stimulation[J]. SPE Journal, 1963, 15(3):237-242.
- [15] NEILL G H, DOBBS J B, PRUITT G T, et al. Field and laboratory results of carbon dioxide and nitrogen in well stimulation[J]. SPE Journal, 1964,16(3):244-248.
- [16] LILLIES A T, KING S R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide[R]. SPE 11341, 1982.
- [17] SAM J G, LAWRENCE T. The utility of CO₂ as an energizing component for fracturing fluids[J]. SPE Production Engineering, 1986,1(5):351-358.
- [18] YOST A B, MAZZA R L, GEHR J B. CO₂/sand fracturing in devonianshales[R]. SPE 26925, 1993.
- [19] LI Y, DICARLO D, LI X, et al. An experimental study on application of nanoparticles in unconventional gas reservoir CO₂ fracturing[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015,133:238-244.
- [20] CUI W, CUI M, WANG C, et al. Waterless stimulation for unconventional resources; an alternative to conventional water-based fracturing techniques [R]. SPE 188740, 2017.
- [21] 雷群,李宪文,慕立俊,等.低压低渗砂岩气藏CO₂压裂工艺研究与试验[J].天然气工业,2005,25(4):113-115.
LEI Qun, LI Xianwen, MU Lijun, et al. Study and test of CO₂ fracturing techniques for sand reservoirs with low pressure and permeability[J]. Natural Gas Industry, 2005,25(4):113-115.
- [22] 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,2002,24(4):47-50.
ZHANG Qiangde, WANG Peiyi, YANG Donglan. Fracturing technology with no damage to formation: fluid CO₂ fracture[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2002,24(4):47-50.
- [23] 杨发,汪小宇,李勇.二氧化碳压裂液研究及应用现状[J].石油化工应用,2015,33(12):9-12.
YANG Fa, WANG Xiaoyu, LI Yong. Research and application status of carbon dioxide fracturing fluid[J]. Petrochemical Industry Application, 2015, 33(12):9-12.
- [24] WANG F, WANG Y, ZHU Y, et al. Application of liquid CO₂ fracturing in tight oil reservoir [R]. SPE 182401, 2016.
- [25] 王海柱,李根生,贺振国,等.超临界CO₂岩石致裂机制分析[J].岩土力学,2018,39(10):3589-3596.
WANG Haizhu, LI Gensheng, HE Zhenguo, et al. Analysis of mechanisms of supercritical CO₂ fracturing [J]. Rock and Soil Mechanics, 2018,39(10):3589-3596.
- [26] 王磊.超临界CO₂/清水压裂起裂及裂缝扩展试验研究[D].太原:太原理工大学,2018.
WANG Lei. Experiment study on initiation pressure and fractures growth of hydraulic fracturing with supercritical CO₂ and water [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [27] 叶亮,邹雨时,赵倩云,等.致密砂岩储层CO₂压裂裂缝扩展实验研究[J].石油钻采工艺,2018,40(3):361-367.
YE Liang, ZOU Yushi, ZHAO Qianyun, et al. Experiment research on the CO₂ fracturing fracture propagation laws of tight sandstone[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2018,40(3):361-367.
- [28] TUDOR R, POLESCHUK A. Low-viscosity, low-temperature fracture fluid[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1996,35(7):31-36.
- [29] IVORY J, ROCCO M D, SCOTT K. Field and laboratory measurements of leak off parameters for liquid CO₂ and liquid CO₂/N₂ fracturing [R]. PETSOC-97-105, 1997.
- [30] WANG J, SUN B, WANG Z, et al. Study on filtration patterns of supercritical CO₂ fracturing in unconventional natural gas reservoirs[J]. Greenhouse Gases; Science and Technology, 2017,7:1126-1140.
- [31] 程宇雄,李根生,王海柱,等.超临界二氧化碳喷射压裂井筒流体相态控制[J].石油学报,2014,35(6):1182-1187.
CHENG Yuxiong, LI Gensheng, WANG Haizhu, et al. Phase control of wellbore fluid during supercritical CO₂ jet fracturing[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014,35(6):1182-1187.
- [32] RAMEY H J J. Wellbore heat transmission[J]. Journal of Petroleum Technology, 1962,14(4):427-435.
- [33] HASAN A R, KABIR C S, LIN D. Analytic wellbore

- temperature model for transient gas-well testing [J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2005,8(3):240-247.
- [34] HAGOORT J. Ramey's wellbore heat transmission revisited[J]. SPE Journal, 2004,9:465-474.
- [35] CRONSHAW M B, BOLLING J D. A numerical model of the non-isothermal flow of carbon dioxide in wellbores [R]. SPE 10735, 1982.
- [36] XU Q, WEI G, PATERSON L, et al. A CO₂-rich gas well and analyses[R]. SPE 109294, 2007.
- [37] YASUNAMI T. Numerical temperature prediction system in injection tubing[R]. SPE 120201, 2008.
- [38] PATERSON L, ENNIS-KING J P, SHARMA S. Observations of thermal and pressure transients in carbon dioxide wells[R]. SPE 134881, 2010.
- [39] YOST A, MAZZA R, GEHR J. CO₂/sand fracturing in Devonian shales[R]. SPE 26925, 1993.
- [40] LILLIES A T, KING S R. Sand fracturing with liquid carbon dioxide[R]. SPE 11341, 1982.
- [41] ADEBOYE A, GILLIAN P, PETER O. Numerical simulation of CO₂ storage using vertical equilibrium approximation[R]. SPE 164880, 2013.
- [42] RIBEIRO L H, SHARMA M M. Multiphase fluid-loss properties and return permeability of energized fracturing fluids [J]. SPE Production & Operations, 2012, 27(3):265-277.
- [43] WANG Z, SUN B, SUN X. Calculation of temperature in fracture for carbon dioxide fracturing[J]. SPE Journal, 2016,21(5):1491-1500.
- [44] ALAINE C G, HENRY J R, RAGHAVAN R. Unsteady-state pressure distributions created by a well with a single infinite-conductivity vertical fracture[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1974,14(4):347-360.
- [45] VANDAMME L, JEFFREY R G, CURRAN J H. Pressure distribution in three-dimensional hydraulic fractures [J]. SPE Production Engineering, 1986,3(2):181-186.
- [46] DANEDSHY A A. Pressure variations inside the hydraulic fracture and its impact on fracture propagation[J]. SPE Production & Operations, 2007,22(1):107-111.
- [47] MOU J, HILL A D, ZHU D. The velocity field and pressure-drop behavior in a rough-walled fracture [R]. SPE 105182, 2007.
- [48] WANG J, SUN B, LI H, et al. Phase state control model of SC-CO₂ fracturing by temperature control[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 118:1012-1021.
- [49] 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.
- SUN Baojiang, SUN Wenchao. Research progress and perspectives of supercritical CO₂ thickening technology [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(3):76-83.
- [50] BLATHFORD M A, RAVEENDRAN P, WALLEN S L. Raman spectroscopic evidence for cooperative C-HO interactions in the acetaldehyde-CO₂ complex[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124:14818-14819.
- [51] TSUKAHARA T, KAYAKI Y, IKARIYA T, et al. ¹³C NMR spectroscopic evaluation of the affinity of carbonyl compounds for carbon dioxide under supercritical conditions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004,43:3719-3722.
- [52] CHANDRIKA B, SCHNACKENBERG L K, RAVEENDRAN P, et al. High resolution ¹H NMR structural studies of sucrose octaacetate in supercritical carbon dioxide [J]. Chemistry-A European Journal, 2005, 11:6266-6271.
- [53] SUN W, SUN B, LI Y, et al. Microcosmic understanding on thickening capability of copolymers in supercritical carbon dioxide: the key role of π - π stacking [J]. RSC Advances, 2017,7:34567-34573.
- [54] SUN Wenchao, SUN Baojiang, LI Ying, et al. Thickening supercritical CO₂ with π -stacked copolymers: molecular insights into the role of intermolecular interaction [J]. Polymers, 2018,10(268):1-16.
- [55] SUN Baojiang, SUN Wenchao, WANG Haige, et al. Molecular simulation aided design of copolymer thickeners for supercritical CO₂ as non-aqueous fracturing fluid [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018,28:107-116.
- [56] HU D, SUN S, YUAN P, et al. Evaluation of CO₂-philicity of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-alt-maleate) copolymers through molecular modeling and dissolution behavior measurement [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015,119(7):3194-3204.
- [57] COMBES J R, GUAN Z, DESIMONE J M. Homogeneous free radical polymerizations in supercritical carbon dioxide: 3. telomerization of 1, 1-difluoroethylene in supercritical carbon dioxide [J]. Macromolecules, 1994, 27:865-867.
- [58] GUAN Z B. Homogeneous free radical polymerization in supercritical carbon dioxide: 2. thermal decomposition of 2, 2'-Azobis (isobutyronitrile) [J]. Macromolecules, 1993,26:2663-2669.
- [59] STOKES G G. On the effect of the internal friction of

- fluids on the motion of pendulums[J]. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 1851, 9(2): 89-106.
- [60] 郭建春, 曾凡辉, 余东合, 等. 压裂水平井支撑剂运移及产量研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31(4): 79-82.
GUO Jianchun, ZENG Fanhui, YU Donghe, et al. Study on fractured horizontal well proppant migration and the productivity[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2009, 31(4): 79-82.
- [61] 沈忠厚, 王海柱, 李根生. 超临界 CO₂ 钻井水平井段携岩能力数值模拟[J]. 石油勘探与开发, 2011, 38(2): 233-236.
SHEN Zhonghou, WANG Haizhu, LI Gensheng. Numerical simulation of the cutting-carrying ability of supercritical carbon dioxide drilling at horizontal section [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(2): 233-236.
- [62] HOU L, JIANG T, LIU H, et al. An evaluation method of supercritical CO₂ thickening result for particle transporting[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2017, 21: 247-252.
- [63] BABCOCK R E, PROKOP C L, KEHLE R O. Distribution of propping agents in vertical fractures[J]. Am Pet Inst, 1967, 851-41-A: 207-217.
- [64] CLIFTON R J. Multiple fluids, proppant transport, and thermal effects in three dimensional simulation of hydraulic fracturing[R]. SPE 18198, 1988.
- [65] BARREE R D. Experiment and numerical modeling of convective proppant transport[R]. SPE 28564, 1995.
- [66] GADDE P B, LIU Y, NORMAN J. Modeling proppant settling in water-fracs[R]. SPE 89875, 2004.
- [67] WANG J, SUN B, CHEN W, et al. Calculation model of unsteady temperature-pressure fields in wellbores and fractures of supercritical CO₂ fracturing [J]. Fuel, 2019, 253: 1168-1183.
- [68] WANG J, WANG Z, SUN B, et al. Optimization design of hydraulic parameters for supercritical CO₂ fracturing in unconventional gas reservoir [J]. Fuel, 2019, 235: 795-809.
- [69] 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.
LIU He, WANG Feng, ZHANG Jin, et al. Fracturing with carbon dioxide: application status and development trend [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(4): 466-472.

(编辑 李志芬)