

# CO<sub>2</sub> 压裂基础研究与技术进展

王香增<sup>1,2\*</sup>, 郭兴<sup>2,3,4</sup>, 孙晓<sup>2,3</sup>

1 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 西安 710065

2 陕西省二氧化碳封存与提高采收率重点实验室, 西安 710065

3 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710065

4 重庆大学煤矿灾害动力学与控制全国重点实验室, 重庆 400044

\* 通信作者, sxycpcwxz@126.com

收稿日期: 2024-09-10; 修回日期: 2024-12-09

国家重点研发计划“二氧化碳提高油藏采收率与地质封存一体化关键技术及应用示范”(2022YFE0206700)、国家科技重大专项“深部特殊空间探测与利用关键技术及示范”(2024ZD1004100)、陕西省自然科学基金基础研究计划: 页岩油储层超临界二氧化碳压裂波及规律与动态封存机制研究(2024JC-YBMS-387)和国家自然科学基金“纳米流体调控页岩储层气/液/固界面润湿行为强化CO<sub>2</sub>固化机理”(52274074)联合资助

**摘要** 以页岩油气、低渗致密油气为代表的非常规油气是我国重要的接替资源, 由于其储层物性差, 有效开采难度大, 目前主要通过水平井体积压裂技术进行储层改造, 但依然存在水资源浪费、储层伤害大及增产效果一般等问题。超临界/液态CO<sub>2</sub>具有低粘度、高密度、高扩散性等特性, 能够快速进入储层微孔隙、微裂缝中, CO<sub>2</sub>压裂可以有效降低破裂压力, 形成复杂缝网, 同时地层增能, 提高返排率, 降低储层伤害并实现单井增产, 适用于非常规油气资源的高效、绿色开采。本文从CO<sub>2</sub>压裂破岩造缝机理、CO<sub>2</sub>对岩石性质影响机制、CO<sub>2</sub>压裂井筒流动特性及CO<sub>2</sub>压裂增产与地质封存作用等方面介绍了CO<sub>2</sub>压裂基础研究进展, 对CO<sub>2</sub>泡沫压裂、CO<sub>2</sub>干法压裂、CO<sub>2</sub>酸化压裂和CO<sub>2</sub>混合压裂几种主要压裂技术的发展和进行了简要阐述。在我国“双碳”目标和加大页岩油气等非常规油气资源勘探开发力度的背景下, CO<sub>2</sub>压裂技术是构建清洁环保、低碳负碳的能源安全、高效开发技术体系的关键核心技术之一, 极具发展和推广应用潜力。

**关键词** CO<sub>2</sub>; 压裂; 非常规油气; 基础研究; 技术发展

中图分类号: TE35

## Basic research and technological progress of CO<sub>2</sub> fracturing

WANG Xiangzeng<sup>1,2</sup>, GUO Xing<sup>2,3,4</sup>, SUN Xiao<sup>2,3</sup>

1 Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Company Limited, Xi'an 710065, China

2 Shaanxi Key Laboratory of Carbon Dioxide Sequestration and Enhanced Oil Recovery, Xi'an 710065, China

3 Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Company Limited, Xi'an, Shaanxi 710065, China

4 State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Received: 2024-09-10; Revised: 2024-12-09

**Abstract** Unconventional oil and gas, represented by shale oil and gas and low-permeability tight oil and gas, are important replace-

引用格式: 王香增, 郭兴, 孙晓. CO<sub>2</sub> 压裂基础研究与技术进展. 石油科学通报, 2024, 09(06): 931-943

WANG Xiangzeng, GUO Xing, SUN Xiao. Basic research and technological progress of CO<sub>2</sub> fracturing. Petroleum Science Bulletin, 2024, 09(06): 931-943. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.072

ment resources in China. Due to their poor reservoir properties, effective exploitation is difficult. Currently, reservoir transformation is mainly carried out through horizontal well volume fracturing technology. However, there are still problems such as water resource waste, reservoir damage, and poor increasing production. Because of the the low viscosity, high density, and high diffusivity, supercritical/liquid CO<sub>2</sub> can quickly enter reservoir micropores and microfracture. CO<sub>2</sub> fracturing can effectively reduce fracture pressure, form complex fracture networks, increase formation energy, improve backflow rate, reduce reservoir damage, and achieve single well production increase. It is suitable for efficient and green exploitation of unconventional oil and gas resources. This paper introduces the basic research progress of CO<sub>2</sub> fracturing from the aspects of the mechanism of rock breaking and fracture making by CO<sub>2</sub> fracturing, the mechanism of influence of CO<sub>2</sub> on rock properties, the flow characteristics of CO<sub>2</sub> fracturing wellbore, CO<sub>2</sub> fracturing stimulation and geological storage, and briefly describes the development and application of several main fracturing technologies, including CO<sub>2</sub> foam fracturing, CO<sub>2</sub> dry fracturing, CO<sub>2</sub> acid fracturing, and CO<sub>2</sub> mixed fracturing. Against the background of China's current "dual carbon" goals and increased exploration and development efforts for unconventional oil and gas resources such as shale oil and gas, CO<sub>2</sub> fracturing technology is one of the key core technologies for building a clean, environmentally friendly, low-carbon, and efficient energy security and development technology system, with great potential for development and promotion.

**Keywords** Carbon dioxide; fracturing; unconventional oil and gas; basic research; technological development

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.06.072

## 0 引言

以页岩油气、低渗致密油气为代表的非常规油气藏的勘探开发是目前油气高效开采的重点方向,我国非常规油气资源储量丰富,也是未来重要的接替能源<sup>[1-2]</sup>。由于非常规油气藏储层低孔低渗等特点,其大规模的高效开采难度大,目前主要的常规开采手段采用水平井体积压裂储层改造技术,虽然相关方面国内外的技术研究和应用取得了较大的突破,但依然面临着耗水量大、储层伤害大、污染环境、增产效果一般等问题,如何能够高效、低碳、环保的开采非常规油气面临巨大挑战<sup>[3-5]</sup>。

由于超临界/液态CO<sub>2</sub>具有低粘度、高密度、高扩散、低表面张力等特性,相比水基压裂液,其对非常规油气藏适用性更强<sup>[6-7]</sup>。CO<sub>2</sub>能够快速进入储层微小孔隙中,有效降低岩石破裂压力、形成复杂缝网,增加地层能量、提高压后返排,进而增加油气产量,同时具有节水、环保、减排的优势<sup>[8-11]</sup>。

传统化石能源行业发展新质生产力就是绿色、环保、安全、高效的生产力,协同国家“双碳”战略目标,构建清洁环保、低碳负碳的能源安全、高效开发技术体系是关键<sup>[12-13]</sup>。CO<sub>2</sub>压裂技术打破了油气资源传统开发模式,也是目前国内外油气田绿色低碳开发技术的研究难点和热点。CO<sub>2</sub>压裂技术的大规模应用是致密油气和页岩油气等非常规油气高效增产和绿色开采的重要途径之一,在实现CO<sub>2</sub>利用的同时还可以实现CO<sub>2</sub>地质埋存,在我国“双碳”政策与加强页岩油气勘探开发力度的大背景下,发展和应用潜力巨大<sup>[14-15]</sup>。

## 1 技术发展概述

CO<sub>2</sub>压裂技术是以液态/超临界CO<sub>2</sub>为压裂液,对油气储层进行压裂改造,从而增加油气单井产量的一种技术<sup>[16]</sup>。CO<sub>2</sub>压裂是实现非常规油气绿色高效开发的前沿技术,较常规压裂技术增产50%~600%;节水40%,单井最大规模可达万方;单井日封存量达千方以上;降低污染风险,减少返排液处理。具有“增产、节水、封碳、环保”的优势<sup>[17]</sup>。

CO<sub>2</sub>压裂技术起源于北美地区,20世纪50年代,CO<sub>2</sub>第一次应用于油气井增产,CO<sub>2</sub>压裂主要在北美地区应用(占比95%以上),已累计实施6000余井次<sup>[18]</sup>。20世纪90年代已初步形成泡沫压裂、干法压裂等技术并在美国、加拿大等地区规模应用<sup>[19]</sup>。90年代末,我国各大油田引进CO<sub>2</sub>压裂设备及技术开展现场试验。吉林油田、长庆油田和中原油田等先后开展CO<sub>2</sub>增能压裂、泡沫压裂等现场试验<sup>[20]</sup>。2005年后,国内各大油田加快自主研发进入规模应用阶段,长庆油田在榆林气田实施CO<sub>2</sub>干法压裂,延长石油在2012年首次开展CO<sub>2</sub>混合压裂现场应用<sup>[21]</sup>。中石油、中石化、延长石油等开展CO<sub>2</sub>压裂技术攻关,现场应用累计超过900井次,其中延长石油开展现场应用340余井次。2005年之前以泡沫压裂为主;2005—2015年以干法压裂为主;2015年后CO<sub>2</sub>混合压裂逐渐发展为主体技术<sup>[22]</sup>。

随着CO<sub>2</sub>压裂技术不断发展,工艺技术的核心理念逐渐发生显著转变。“第一代”工艺技术主要以CO<sub>2</sub>增能/泡沫压裂、干法压裂为主,主要理念是CO<sub>2</sub>气

化增能、助排和降低水敏、水锁等储层伤害；“第二代”工艺技术以前置CO<sub>2</sub>压裂、CO<sub>2</sub>准干法压裂为主，主要理念是降低破裂压力，构建复杂缝网，增大改造体积；“第三代”工艺技术主要以CO<sub>2</sub>混合压裂为主，主要理念为CO<sub>2</sub>压裂强化开采与地质封存协同<sup>[18]</sup>。

## 2 基础理论研究

### 2.1 CO<sub>2</sub> 压裂破岩—造缝机理

#### 2.1.1 破岩特性

CO<sub>2</sub> 具有高扩散性、低表面张力等特性，能够很快进入岩石孔隙和微裂缝中，快速提升孔隙压力，降低岩石有效应力，弱化地应力对裂缝起裂和扩展的限制，相较于清水压裂，起裂压力降低 35% 以上；同时 CO<sub>2</sub> 具有穿晶能力，破岩模式为“本体破裂+结构破裂”叠加，起裂点多<sup>[9,23]</sup>。压裂过程中，液态 CO<sub>2</sub> 进入储层后会变成超临界状态，在裂缝扩展的过程中会发

生相变，体积膨胀，从而形成低温冷却作用，进一步降低岩石强度，岩石更容易破裂<sup>[24]</sup>。CO<sub>2</sub> 压裂岩石室内物模实验表明<sup>[25]</sup>(图 1)，相比水力压裂，CO<sub>2</sub> 压裂增压缓慢，但起裂快，起裂压力低。CO<sub>2</sub> 由于其可压缩性，其压裂过程可分为气态压缩、液态增压和岩石破坏起裂 3 个阶段，气态压缩阶段体现了 CO<sub>2</sub> 强压缩性的特点，压力曲线平缓，斜率低；液态增压阶段增压迅速，压力曲线急剧升高，斜率高；破裂阶段峰值压力低，破裂压力低；砂岩和页岩岩心的 CO<sub>2</sub> 实验破裂压力均低于清水，仅为清水实验起裂压力的 60% 左右<sup>[25]</sup>。

#### 2.1.2 造缝能力

CO<sub>2</sub> 快速进入岩石微孔隙和微裂缝中后，能显著弱化尖端滞后效应，增加孔隙流体压力，降低岩石有效应力，调控局部应力场、弱化应力差异，同时 CO<sub>2</sub> 压裂可以使得储层岩石微孔从孔内向孔外扩展，导致拉伸破坏，因此促使岩石产生“剪切+拉张”共轭破坏，实现裂缝多方位扩展，形态更为复杂、裂缝面

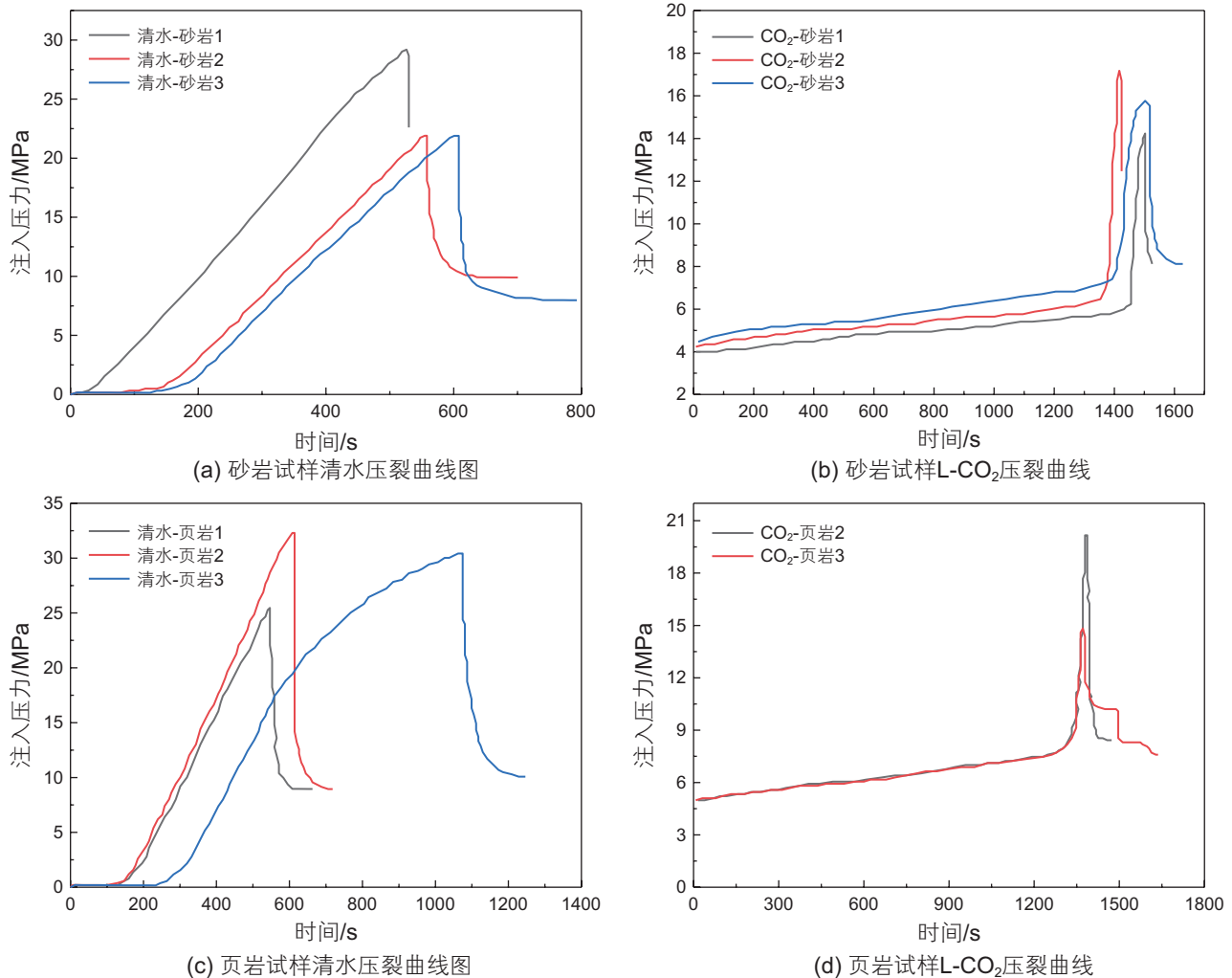


图 1 不同岩石清水和 CO<sub>2</sub> 压裂模拟实验注入压力曲线对比<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Comparison of injection pressure curves in different rock water and CO<sub>2</sub> fracturing simulation experiments<sup>[25]</sup>

粗糙度提高 15%<sup>[26]</sup>。CO<sub>2</sub> 与储层具有传质传热作用，CO<sub>2</sub> 相变体积膨胀，会产生应力冲击作用，有利于裂缝扩展，同时也会形成温差，从而产生热应力，进一步降低裂缝起裂和扩展过程中尖端有效应力，有利于复杂缝网形成<sup>[13]</sup>。

CO<sub>2</sub> 高渗透性可有效沟通天然裂缝，贯穿层理缝，在裂缝扩展过程中，CO<sub>2</sub> 增大了基质孔隙压力，同时降低了层理弱面和微裂缝的有效应力，弱化了最大主应力对主裂缝扩展的影响，储层岩石在地应力制约和层理弱面与微裂缝破裂扩展的综合影响下，产生更多次级裂缝，构建“人造缝+天然缝+层理缝”复杂体积裂缝网络，改造体积可达水力压裂的 2 倍以上<sup>[13,23]</sup>。CO<sub>2</sub> 能够进入水无法进入的微孔隙和裂缝，一方面通过 CO<sub>2</sub> 吸附作用增加孔隙压力，一方面 CO<sub>2</sub> 相变和压力作用使得微裂缝、天然裂缝和层理弱面更容易扩展，促进复杂缝网形成<sup>[27]</sup>。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 对岩石性质影响机制

### 2.2.1 岩石力学特性

CO<sub>2</sub> 与岩石相互作用，对岩石强度、弹性模量等岩石力学参数产生较大的影响，其能够明显弱化岩石强度，降低岩石破坏难度<sup>[28-30]</sup>。CO<sub>2</sub> 与岩石相互作用方式不同，对岩石力学性质的影响效果不同。考虑较短时间条件下 CO<sub>2</sub> 浸泡岩石实时作用，CO<sub>2</sub> 浸泡条件下岩石单轴抗压强度降低，弹性模量增大(图 2)<sup>[31]</sup>；考虑较长时间条件下 CO<sub>2</sub> 长期浸泡对岩石的溶蚀作用，CO<sub>2</sub> 浸泡后的岩石抗压/抗拉强度降低，弹性模量减小

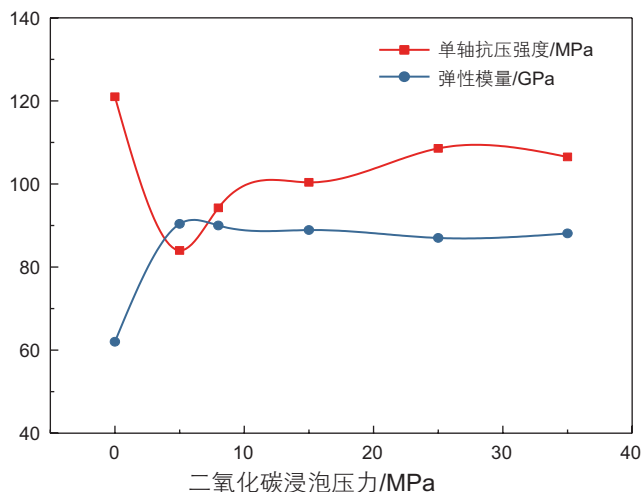


图 2 不同 CO<sub>2</sub> 浸泡压力下的页岩单轴抗压强度与弹性模量变化<sup>[31]</sup>

Fig. 2 Variation of uniaxial compressive strength and elastic modulus of shale with CO<sub>2</sub> soaking pressure<sup>[31]</sup>

(图 3)<sup>[32]</sup>。CO<sub>2</sub> 对岩石力学性质的影响是多种影响因素共同作用的结果，但在不同的作用条件下，其主导的影响因素不同，从而呈现出对岩石力学参数不同的影响结果。CO<sub>2</sub> 浸泡过程中实时影响作用，主要是 CO<sub>2</sub> 对岩石微孔隙、微裂缝以及层理弱面等的吸附和压力扩展作用等占据主导地位，导致弹性模量增加；而 CO<sub>2</sub> 较长时间浸泡后对岩石的溶蚀作用占据主导地位，导致弹性模量减小<sup>[33]</sup>。对于 CO<sub>2</sub> 压裂等较短时间尺度下的工程实践，需要重点考虑 CO<sub>2</sub> 对岩石实时影响作用，而对于 CO<sub>2</sub> 埋存等长时间尺度下的工程实践，则需要重点考虑 CO<sub>2</sub> 对岩石的溶蚀作用。

### 2.2.2 岩石物理特性

CO<sub>2</sub> 与岩石相互作用会影响岩石矿物成分、微观结构、孔隙度和渗透率等物理性质<sup>[34]</sup>。CO<sub>2</sub> 作用岩石，会改变岩石中的矿物组分，从而影响岩石内部微观结构和孔渗特性，进一步也会影响岩石固有结构，降低岩石强度<sup>[35]</sup>。储层中地层水存在，会进一步加剧 CO<sub>2</sub> 与岩石的相互作用，发生溶蚀等物化反应，研究表明<sup>[36]</sup>，CO<sub>2</sub> 溶解改变了某些矿物的相对含量，高温高压 CO<sub>2</sub> 浸泡饱和地层水后的页岩，黏土矿物发生溶蚀，石英含量上升，钾长石和斜长石含量下降。CO<sub>2</sub> 进入超临界状态后，以其高扩散性、低粘度、低表面张力等特性，起到了矿物溶解的作用。实验观察到岩石表面呈溶浸状，具有明显的溶蚀孔隙。高倍镜下可见部分孔隙变圆。孔隙主要为粒间孔，如图 4a 所示；图 4b 中存在大量晶间溶孔，溶孔呈球状外圆。随着暴露于 CO<sub>2</sub> 的增强，孔隙数量增加。

CO<sub>2</sub> 对岩石孔隙的溶蚀作用虽然可以增加岩石孔隙度，但并不一定会增加储层的有效渗透性。研究发现，孔隙度和渗透率等总体上随 CO<sub>2</sub> 浸泡压力和温度的升高而增大，且 CO<sub>2</sub> 温度对孔隙度和渗透率的影响比压力变化更大。温度和压力升高，页岩孔隙度呈现整体增加的趋势，但渗透率呈现先增大后减小的趋势，这说明高温/高压作用下 CO<sub>2</sub> 与页岩矿物的溶蚀反应更强，增大了孔隙空间。但溶解过程中伴随的颗粒运移和次生矿物生长也会降低渗透率<sup>[36]</sup>。对于 CO<sub>2</sub> 压裂而言，由于其施工时间较短，CO<sub>2</sub> 溶蚀作用对储层岩石的影响相对较小，而 CO<sub>2</sub> 压后焖井及后期油气生产与地质埋存的长期动态过程中，CO<sub>2</sub> 溶蚀作用至关重要。

## 2.3 CO<sub>2</sub> 压裂井筒流动特性

CO<sub>2</sub> 压裂过程中井筒流动是极其复杂的，作为连接地面与储层的 CO<sub>2</sub> 流动通道，一方面井筒内 CO<sub>2</sub> 轴向流动，另一方面井筒内 CO<sub>2</sub> 与油管、环空、套管、



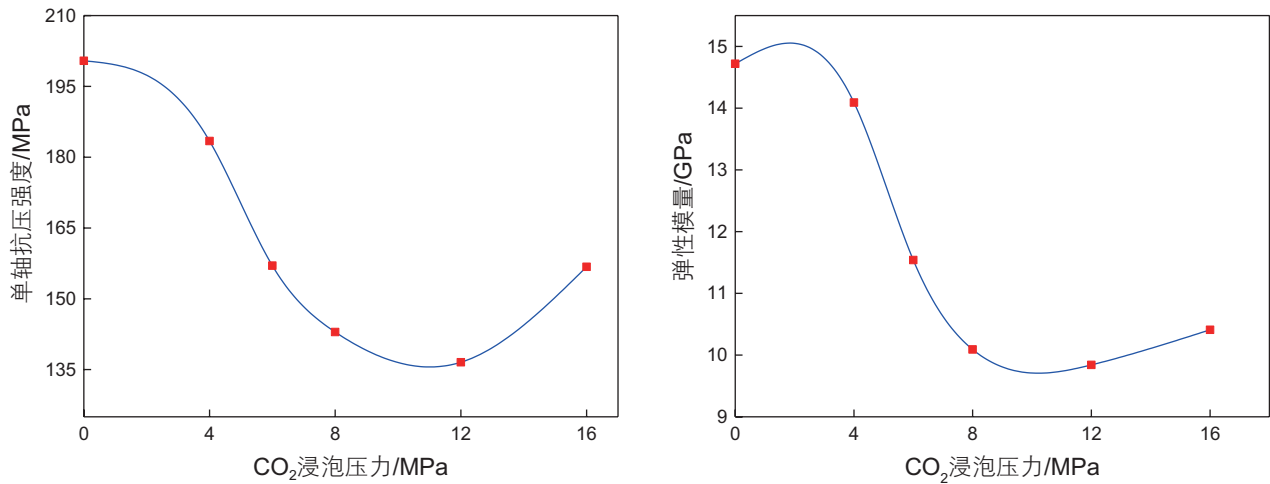
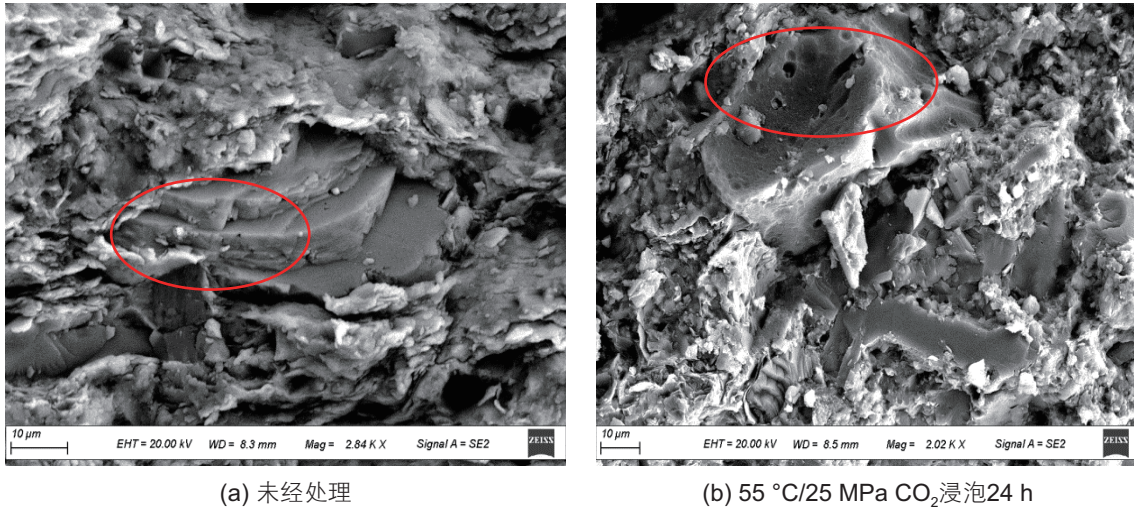


图3 不同浸泡压力CO<sub>2</sub>对页岩单轴抗压强度和弹性模量的影响<sup>[32]</sup>

Fig. 3 The effect of CO<sub>2</sub> soaking pressures on uniaxial compressive strength and elastic modulus of shale<sup>[32]</sup>



(a) 未经处理

(b) 55 °C/25 MPa CO<sub>2</sub>浸泡24 h

图4 CO<sub>2</sub> 浸泡对页岩微尺度孔隙的影响<sup>[36]</sup>

Fig. 4 The influence of CO<sub>2</sub> immersion on microscale pore throats in shale<sup>[36]</sup>

水泥环及地层在径向上均存在复杂传热现象，同时CO<sub>2</sub>流动过程中温度压力变化导致其物性发生变化，进一步导致其与井筒的传质传热更为复杂，这是一个CO<sub>2</sub>与井筒、地层之间双向耦合的过程<sup>[37]</sup>。在计算井筒内CO<sub>2</sub>流动特性时，往往需要对工况条件理想化，而相关方面的数值计算的目标和发展方向是将计算条件更加接近实际工况条件，使得计算结果更加准确，为压裂方案优化设计和现场施工提供更有力的指导。

CO<sub>2</sub>压裂由于排量较大，摩阻高，导致施工压力较高，对注入井筒密封性和耐压性要求较高，因此CO<sub>2</sub>压裂注入方式以油管注入为主。在考虑井筒流动传热时，主要分为轴向注入油管内CO<sub>2</sub>流动传热和径向CO<sub>2</sub>—油管—环空—套管—水泥环—地层等多介质传热。目前的理论研究将注入油管内CO<sub>2</sub>流动传热

分为稳态传热和非稳态传热。当考虑井筒内为稳态传热，井筒外为非稳态传热，建立CO<sub>2</sub>压裂井筒传热耦合数学模型，研究表明<sup>[38]</sup>，井口注入压力变化对井底温度的影响很小，在工程上可以忽略其影响；CO<sub>2</sub>注入排量增加，井底温度呈现出先降低后升高的变化规律(图5)，CO<sub>2</sub>大排量压裂与小排量注入的井筒流动存在较大差异，主要由于排量增大后摩阻急剧增加，导致CO<sub>2</sub>摩擦生热影响显著增大，因此大排量CO<sub>2</sub>压裂需要着重考虑摩阻引起的传热影响；在较高排量下，CO<sub>2</sub>注入温度会显著影响井底温度变化；CO<sub>2</sub>加入降阻剂可以明显降低CO<sub>2</sub>井筒温度，减小由于排量不同导致的井筒温度差异。

当考虑井筒内外均为非稳态传热，考虑CO<sub>2</sub>物性、摩阻和传热等影响作用，建立CO<sub>2</sub>压裂井筒流动非稳

态耦合模型, 实现井筒轴向和径向的双重耦合。研究表明<sup>[39]</sup>,  $\text{CO}_2$ 注入温度对井筒温度影响较大, 而 $\text{CO}_2$ 注入压力对井筒温度的影响很小, 在工程上可以忽略; 注入排量对井底温压的影响较大, 在相同注入时间下, 排量增大, 井筒流动换热加快, 因此高排量下的井底温度低于低排量, 但排量继续增大, 摩阻增加导致的摩擦生热引起的井筒升温影响急剧增大, 反而使得高排量下井底温度高于低排量(图6), 这与上文提到的文献38的研究结果是基本一致的。

## 2.4 $\text{CO}_2$ 压裂增产作用

### 2.4.1 甲烷置换

$\text{CO}_2$ 压裂对气井的增产作用主要基于 $\text{CO}_2$ 对 $\text{CH}_4$

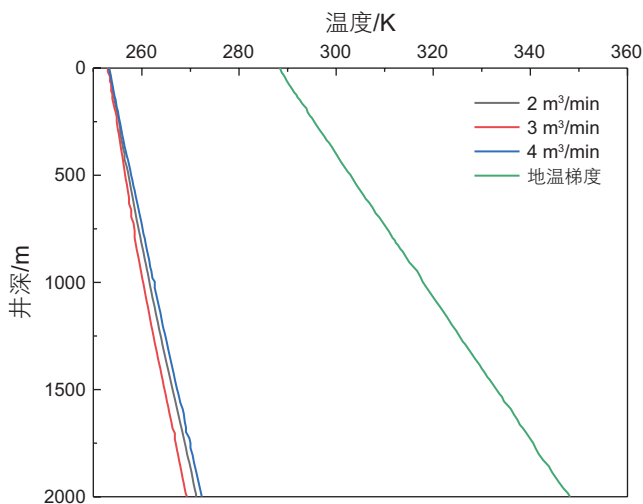


图5 不同 $\text{CO}_2$ 注入排量下的井筒温度剖面<sup>[38]</sup>

Fig. 5 Temperature profiles of wellbore under different  $\text{CO}_2$  injection displacements<sup>[38]</sup>

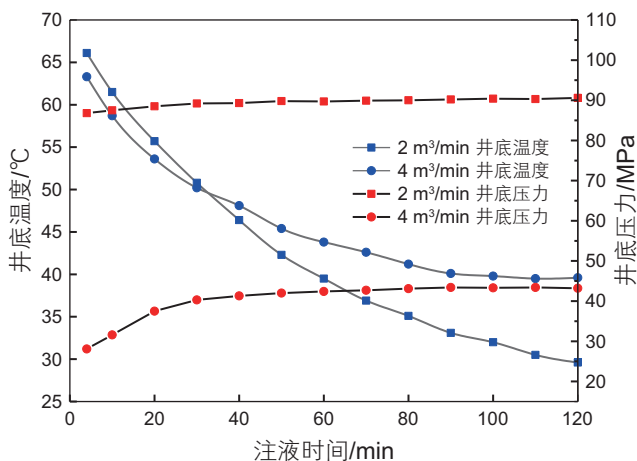


图6 不同注入排量下井底温度和井底压力对比<sup>[39]</sup>

Fig. 6 Comparison chart of bottomhole temperature and bottomhole pressure under different injection rates<sup>[39]</sup>

的竞争吸附作用。与 $\text{CH}_4$ 相比,  $\text{CO}_2$ 具有扩散系数高、吸附速度快、吸附有序性强及多层吸附等特点, 岩石对 $\text{CO}_2$ 吸附选择性高、吸附量大, 可实现吸附气有效置换<sup>[34,40]</sup>。不同的储层类型、温压条件、矿物组分和孔渗特性都会影响 $\text{CO}_2$ 与 $\text{CH}_4$ 的选择吸附性<sup>[13,41]</sup>。

通过岩石吸附实验发现, 一定温压条件下, 砂岩对 $\text{CO}_2$ 绝对吸附量是 $\text{CH}_4$ 的2~4倍, 页岩对 $\text{CO}_2$ 绝对吸附量是 $\text{CH}_4$ 的6~12倍。无论是页岩还是砂岩, 在相同的温度和压力条件下,  $\text{CO}_2$ 的绝对吸附量都远大于 $\text{CH}_4$ 的绝对吸附量。这说明在砂岩储层和页岩储层中开展 $\text{CO}_2$ 竞争吸附置换 $\text{CH}_4$ 均是可行的, 且在页岩地层中进行 $\text{CO}_2$ 竞争吸附置换 $\text{CH}_4$ 比在砂岩地层的效果更好<sup>[34]</sup>。

研究发现<sup>[42-43]</sup>, 页岩中 $\text{CO}_2$ 吸附能及吸附速率均高于 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ 扩散性也高于 $\text{CH}_4$ , 说明页岩对 $\text{CO}_2$ 的吸附能力高于 $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ 可以实现 $\text{CH}_4$ 的吸附置换, 从而实现提高页岩气采收率的目的, 但不同储层物性、 $\text{CO}_2$ 注入参数等, 均会影响 $\text{CO}_2$ 吸附置换 $\text{CH}_4$ 的效果, 在实际 $\text{CO}_2$ 压裂或驱气工程实践中, 需要根据储层条件, 合理优化 $\text{CO}_2$ 注入参数设计, 从而达到最高的增产效果。

### 2.4.2 原油混相

低渗、致密非常规油藏采用常规水力压裂增产效果一般,  $\text{CO}_2$ 压裂在造复杂缝网的同时, 与原油混相, 可以提高采出率。 $\text{CO}_2$ 快速注入大幅提升近井地带压力, 促进 $\text{CO}_2$ -原油混相<sup>[44-45]</sup>。 $\text{CO}_2$ 进入地层后吸热快速气化溶解于原油中, 一方面通过分子扩散作用溶解于原油, 减小原油分子间内摩擦力, 另一方面 $\text{CO}_2$ 溶解于原油后使得原油体积膨胀, 有效降低原油粘度从而提高流动性, 同时还会使原油体积膨胀, 从而增加储层能量, 有利于原油采出, 提高采收率<sup>[46]</sup>。 $\text{CO}_2$ 溶剂效应可降低分子间作用力, 降低原油粘度, 同时 $\text{CO}_2$ 的萃取作用可抽提轻质组分, 提高原油流动性<sup>[47]</sup>。

$\text{CO}_2$ 混相压裂可以有效改善低渗透油藏的开发效果, 通过添加剂来增加混相程度是提高混相压裂效果的最有效方法之一。 $\text{CO}_2$ 复合化学剂混相压裂技术能够针对 $\text{CO}_2$ 混相压裂存在的混相难的问题, 通过配合 $\text{CO}_2$ 增溶剂等方式降低混相压力, 提高 $\text{CO}_2$ 原油混相程度<sup>[46]</sup>。 $\text{CO}_2$ 增溶剂可以提高 $\text{CO}_2$ 在原油中的溶解度, 降低原油粘度, 增加混相程度, 从而有效降低混相压力<sup>[47]</sup>。研究表明<sup>[48]</sup>,  $\text{CO}_2$ +增溶剂的方式能够很好的实现 $\text{CO}_2$ 溶胀能力, 有效提高原油膨胀性从而提高高压裂增产效果。冀东油田针对原油粘度大和地层渗

透率低的问题，在柳赞区块开展CO<sub>2</sub>混相压裂现场试验，增产效果较好<sup>[49]</sup>。

### 2.5 CO<sub>2</sub> 压裂地质封存作用

CO<sub>2</sub> 压裂增产作用一直是研究的重点，但近年来的实践和研究表明，CO<sub>2</sub> 压裂具有增产和埋存协同作用<sup>[50]</sup>。延长石油通过现场试验，现场监测首次量化验证了CO<sub>2</sub> 压裂地质封存作用。考虑气相和液相返排液，建立CO<sub>2</sub> 压裂埋存量监测方法<sup>[51]</sup>，现场监测表明：压后大量CO<sub>2</sub> 滞留地层，滞留量占总注入量 65% 以上。

CO<sub>2</sub> 岩石滞留室内实验发现，一定实验条件下(实验滞留时间分别为 2 天和 8 天)，页岩注入CO<sub>2</sub> 后埋存率可以到达 80% 以上，砂岩埋存率可以达到 50%

以上。页岩中CO<sub>2</sub>的埋存效率大于砂岩。室内实验由于岩心体积小，CO<sub>2</sub>扩散范围有效且很快能达到吸附平衡，导致不同滞留时间CO<sub>2</sub>的埋存量和埋存效率差异不大，但是在实际地层中CO<sub>2</sub>扩散范围很大的情况下，滞留时间可能会对CO<sub>2</sub>的埋存效率产生影响，这需要进行进一步的研究。

CO<sub>2</sub> 压裂封存包括游离、吸附、溶解及矿化四种状态，其中高压以游离为主，低压以吸附为主。基于CO<sub>2</sub> 压裂的 4 种封存状态，建立了二氧化碳封存潜力计算方法<sup>[52]</sup>。页岩气储层的总封存量可以表示为：

$$C_t = \sum A_i H_i (C_f + C_a + C_d + C_m) \quad (1)$$

其中，游离态的CO<sub>2</sub>封存量为：

$$C_f = P_{CO_2} \phi M_{CO_2} (1 - S_w - V_a) / ZRT \quad (2)$$

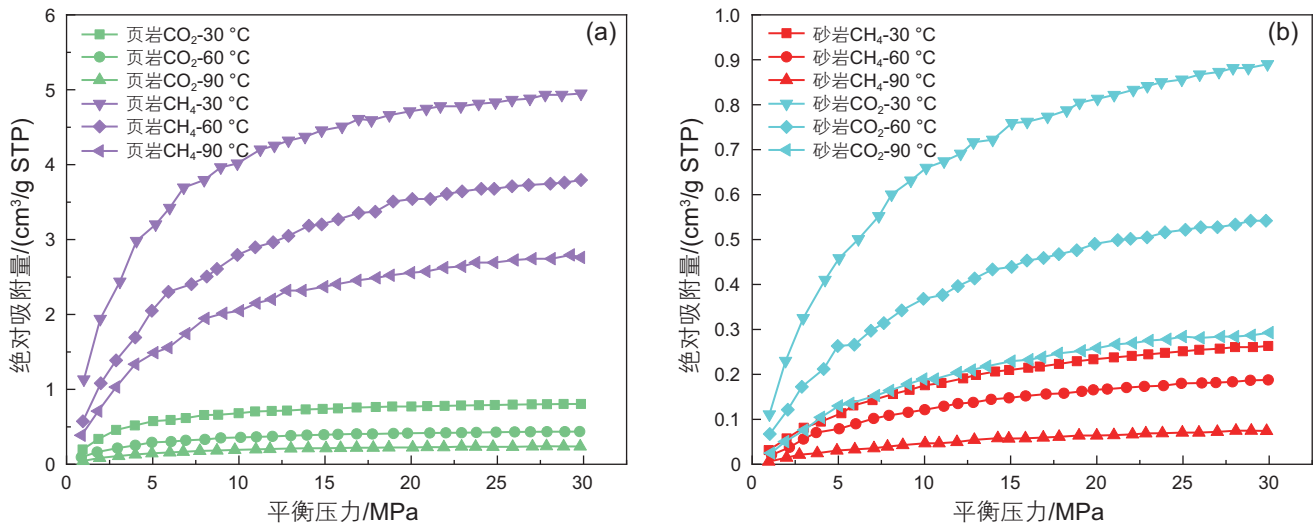


图 7 页岩/砂岩吸附 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 绝对吸附量对比  
Fig. 7 Comparison of Absolute Adsorption Capacity of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by Shale/Sandstone

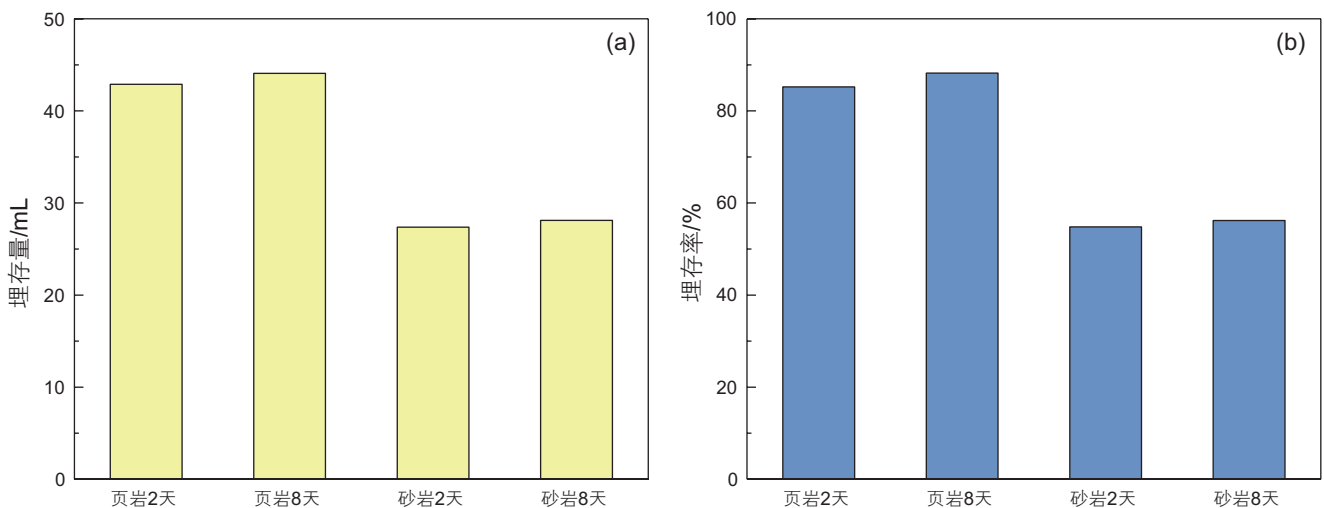


图 8 不同岩心 CO<sub>2</sub> 实验埋存量对比  
Fig. 8 Comparison of CO<sub>2</sub> experimental burial amounts in different rock cores



吸附的 CO<sub>2</sub> 封存量为:

$$C_a = V_L P_{CO_2} \rho_{shlac} \rho_{CO_2} / (P_L + P_{CO_2}) \quad (3)$$

溶解的 CO<sub>2</sub> 封存量为:

$$C_d = \phi S_w k_{CO_2} \quad (4)$$

矿化的 CO<sub>2</sub> 封存量为:

$$C_m = \sum(n_m \times r) \quad (5)$$

对于 CO<sub>2</sub> 压裂, CO<sub>2</sub> 以液态或超临界态注入地下地层。随后, 吸附和溶解将迅速发生, 且其会在数月甚至数年内达到平衡, 这取决于现场工程参数和储存地层的物理化学性质<sup>[50]</sup>。CO<sub>2</sub> 溶解于地层水中后, 会与阳离子结合形成无机盐沉淀, 即矿化作用。研究表明<sup>[52]</sup>, 成矿作用的时间尺度从几百年到几千年不等。对于 CO<sub>2</sub> 压裂与封存技术而言, 其成矿作用所需时间远远超过工程时间尺度。因此, 矿化封存从实际压裂工程角度可以忽略。CO<sub>2</sub> 在储层中的矿化反应是建立在较长时间尺度条件下的, 其矿化封存机制复杂, 有待后续更深入的研究。

### 3 技术发展与实践

#### 3.1 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术

CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术主要是通过将 CO<sub>2</sub> 与水基压裂液混合, 形成 CO<sub>2</sub> 泡沫体积分数大于 52% 的混合流体作为压裂液<sup>[18]</sup>的压裂技术。主要通过加入起泡剂、增稠剂、助排剂等多种添加剂, 使得产生结构稳定的泡沫, 地层滤失低、携砂性好, 增能助排作用明显, 适用于低压、水敏性储层压裂改造<sup>[53]</sup>。关于 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术的研究重点是压裂液体系的优化, 更为清洁、低伤害和可循环利用的压裂液体系研发成为研究的热点。

1968 年美国在页岩储层第一次应用 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术。随后在北美等多地开展技术应用, 到 20 世纪 80 年代逐渐发展起来, CO<sub>2</sub> 泡沫/伴注增能压裂达 3000 井次<sup>[54]</sup>。国内起步较晚, 大概到 20 世纪末开展相关方面的研究和应用<sup>[55]</sup>。CO<sub>2</sub> 泡沫压裂技术发展主要经历了 3 个阶段的发展而逐步成熟。第一阶段由最初的“盐溶液、醇、原油”+CO<sub>2</sub> 改进发展为“线性胶、起泡剂、稳泡剂”+CO<sub>2</sub> 为技术体系, 已适用于多类型油藏开发, 加砂规模得到显著提升, 增产效果得到极大改善, 北美得到规模应用; 第二阶段发展为“交联聚合物”+CO<sub>2</sub> 技术体系, 并且提出了“恒定内相”施工模式, 推动了大型加砂泡沫压裂技术发展; 第三阶段进一步发展为“黏弹性表面活性剂”+CO<sub>2</sub> 技

术体系, 特点为清洁、低伤害、低残渣, 主要适用于气藏改造, 在北美、澳大利亚、俄罗斯等得到推广应用。目前国内 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂现场实践主要以第二至第三阶段的技术体系为主。2015 年以后, 在表面活性剂技术体系基础上, 提出了“纳米溶液”+CO<sub>2</sub> 为技术体系, 旨在解决泡沫体系高温、高盐稳定性问题, 有学者<sup>[56]</sup>通过实验研究优化出 0.1%80 nm SiO<sub>2</sub>-1.0% 八酰胺表面活性剂溶液作为最佳发泡溶液, 其耐高温、耐盐稳定性较好, 表明了纳米颗粒与双子表面活性剂的可协同稳泡作用, 目前该技术体系处于实验评价阶段, 尚未见现场应用报道。

吉林油田在前 48、让 30、大情字等区块开展了多井次 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂现场试验, 有效井率达 80% 以上, 增油效果明显, 投入产出比低于 1: 2<sup>[57]</sup>。苏里格气田针对低品位区致密砂岩气藏开展 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂现场试验, 较常规水力压裂减少 80% 耗水量、提高返排率 10%、单井初产提高约 50 个百分点<sup>[58]</sup>。延长石油针对低压、易水锁致密气藏, 研发了小分子弱酸性清洁压裂液, 与 CO<sub>2</sub> 高效配伍混注, 形成了 CO<sub>2</sub> 清洁泡沫压裂技术, 具有扩孔、增压、降张力“三重”解水锁作用, 现场应用表明气藏伤害率小于 15%。

#### 3.2 CO<sub>2</sub> 干法压裂技术

CO<sub>2</sub> 干法压裂技术以液态/超临界 CO<sub>2</sub> 为压裂液, 不加入任何水等液体。国外 CO<sub>2</sub> 干法加砂压裂累计实施约 3000 井次, 主要在北美地区, 而国内起步较晚, 2005 年才广泛开展技术研究和现场试验<sup>[16]</sup>。由于 CO<sub>2</sub> 干法压裂液不含水, 因此其对储层零伤害, 同时返排快。其优势明显, 适用于低压低渗、强水敏储层压裂改造。但 CO<sub>2</sub> 干法压裂存在携砂性能差和压裂过程中管路施工摩阻高造成排量受限等问题<sup>[59]</sup>。

CO<sub>2</sub> 干法压裂对设备要求较高, 其中 CO<sub>2</sub> 增压泵车和液态 CO<sub>2</sub> 密闭加砂装置尤为特殊。CO<sub>2</sub> 增压泵车主要对 CO<sub>2</sub> 储罐输出的液态 CO<sub>2</sub> 进行增压, 一般增压至 2 MPa 左右; CO<sub>2</sub> 密闭混砂装置是最为重要的设备, 主要作用是在密闭带压环境中将支撑剂与液态 CO<sub>2</sub> 按一定比例混合, 并输送给压裂泵车<sup>[60]</sup>。国外 1980s 就已研制成功, 我国 2005 年后由川庆钻探工程技术研究院研发第一台密闭混砂车, 形成两种型号的 CO<sub>2</sub> 密闭混砂装置, 具备单次作业加砂 60 m<sup>3</sup> 以上的能力。主要工艺流程为支撑剂充装、冷却, 液态 CO<sub>2</sub> 前置液泵注, 支撑剂输送, 顶替液泵注, 同时氮气增压将混砂罐内 CO<sub>2</sub> 注入井筒<sup>[61]</sup>。

加砂一直是 CO<sub>2</sub> 干法压裂最大的难题, 国内外较



多的研究和应用都针对 CO<sub>2</sub> 进行增粘, 从而提高其携砂性能。川庆钻探、吉林油田等建立了 CO<sub>2</sub> 干法压裂液体配方并开展了现场试验, 整体效果良好<sup>[62]</sup>。一方面, 液态 CO<sub>2</sub> 增粘较为困难, 主要采用多种聚合物进行增粘, 但成本高, 效果一般, 中国石油大学(北京)研发了一种高级脂肪酸酯作为增粘剂, 增粘效果较好, 并在鄂尔多斯盆地长庆油田开展了现场应用<sup>[18]</sup>; 另一方面, CO<sub>2</sub> 增粘会影响超临界 CO<sub>2</sub> 低粘度和高扩散性的特殊性能, 从而降低 CO<sub>2</sub> 压裂改造效果, 因此通过超低密度支撑剂可以较好的实现液态 CO<sub>2</sub> 压裂液携砂。针对低渗、强水敏储层, 延长石油研发“CO<sub>2</sub> 减阻+超低密度支撑剂”无增黏 CO<sub>2</sub> 干法加砂压裂技术, 替代了常规增黏加砂方式, 可实现储层近“零伤害”改造<sup>[59]</sup>。采用的 CO<sub>2</sub> 减阻剂利用聚甲基丙烯酸月桂酯的碳链骨架实现二氧化碳的有序运动, 减阻剂与液态二氧化碳的质量比为 0.3%~0.5%:1, 可以在不显著增加 CO<sub>2</sub> 粘度的条件下降低 CO<sub>2</sub> 摩阻, 解决了因摩阻高排量受限的问题<sup>[63]</sup>; 超低密度支撑剂为纳米材料聚合物小球, 其视密度与液态 CO<sub>2</sub> 接近, 可实现液态 CO<sub>2</sub> 中自悬浮<sup>[18]</sup>。

CO<sub>2</sub> 干法压裂加砂量较少, 压力改造规模有限, 相比水力压裂, 其易于形成更为复杂的裂缝网络, 但裂缝长度和宽度都较小, 因此更适用于页岩气、致密气等非常规气藏的压裂改造, 目前现场应用也主要集中在低渗气井 CO<sub>2</sub> 压裂。如何将 CO<sub>2</sub> 干法压裂适用于低渗致密油井, 仍是今后的研究方向。

### 3.3 CO<sub>2</sub> 酸化压裂技术

对碳酸盐岩气藏的压裂改造主要采用酸压, 常规酸压主要是稠化酸+普通酸结合的工艺方式, 尽管压裂过程中采用液 N<sub>2</sub> 伴注, 但其压裂改造距离短、酸液返排难。因此 CO<sub>2</sub>+酸混合酸压工艺方法成为了一种有效的技术思路。延长石油针对鄂尔多斯盆地地下古生界奥陶系马家沟组, 通过降阻酸、CO<sub>2</sub>、滑溜水和转向酸的多级注入和逐级控制变化酸液浓度及 CO<sub>2</sub> 浓度等技术方法<sup>[64]</sup>, 开发了前置 CO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> 伴注酸化压裂技术, 提高了排液能力, 实现储层深度改造, 蚀蚀距离提高 36%<sup>[65]</sup>。

CO<sub>2</sub> 酸化压裂技术由延长石油首次提出, 延长石油采气四厂针对马五层开展了现场试验, 压后返排率 89.1%, 一点法放喷求产, 试气无阻流量为  $7.0004 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 求产期间未产水和凝析油, 压裂改造效果良好。该技术目前尚未成熟, 有待开展更多理论与实践。

### 3.4 CO<sub>2</sub> 混合压裂技术

超临界 CO<sub>2</sub> 由于其高密度、低粘度和高扩散性的特性, 其可以很容易进入储层的微孔隙、微裂缝和层理弱面中, 一方面降低地应力对裂缝起裂和扩展的制约, 弱化应力差异, 另一方面有效沟通储层微裂缝和层理弱面, 形成复杂缝网<sup>[13]</sup>。研究表明<sup>[18]</sup>, CO<sub>2</sub> 压裂形成的裂缝网络复杂, 能够实现储层的零水敏和低伤害, 同时可以实现储层增能, 有助于压后返排和油气生产; 但其裂缝长度和开度均有限, 裂缝规模较小, 难以形成较大规模的有效流动通道并实现规模化的储层改造效果。尤其对于页岩油、低渗致密砂岩油藏等, CO<sub>2</sub> 压裂形成的裂缝难以形成较大规模的有效流动裂缝, 而 CO<sub>2</sub> 混合压裂弥补了纯 CO<sub>2</sub> 压裂这一劣势, 通过后置水力加砂体积压裂, 充分扩展裂缝, 形成有效支撑裂缝。该技术有效解决了 CO<sub>2</sub> 压裂存在的加砂困难等问题, 大大简化了施工流程, 同时降低了现场压裂作业成本<sup>[14]</sup>。CO<sub>2</sub> 混合压裂技术与 CO<sub>2</sub> 前置增能压裂技术具有相似性, 但两种技术侧重点与技术细节存在一定差异, CO<sub>2</sub> 混合压裂强调大排量、大液量造复杂缝网, CO<sub>2</sub> 前置增能压裂要求液态 CO<sub>2</sub> 进入地层相变体积膨胀, 增加地层能量, 两种技术的压裂改造主要目的不同, 因此在压裂施工设计中排量、液量存在差异。

吉林油田针对低压敏感性气藏和低渗透油藏开展了现场试验, 增产效果较好, 相比 CO<sub>2</sub> 干法压裂, 压裂费用可减少一半<sup>[66]</sup>。长庆油田针对低压、致密、强水锁气层, 在苏里格气田开展了技术现场试验, 取得了良好的压裂效果, 通过现场监测, CO<sub>2</sub> 埋存率可达 80% 以上; 同时, 长庆油田在低压、低渗、低丰度的油藏也开展了压裂与埋存现场试验, 取得较好效果<sup>[67]</sup>。

针对低压、低渗、水平应力差异大油气藏, 延长石油提出了“前置 CO<sub>2</sub> 压裂造复杂诱导缝+后置水力加砂压裂扩展支撑裂缝”的 CO<sub>2</sub> 混合压裂工艺技术, 构建了多级立体裂缝网络, 实现“构建大规模优势渗流通道”增产与“水相圈闭”封存的协同。相比常规水力压裂, 改造体积增大 2 倍以上, 返排率提高 30%, 返排周期减少 40% 以上, 单井日产量提高 2.5 倍。延长石油在页岩油水平井开展了 CO<sub>2</sub> 混合压裂技术应用初步探索和现场试验, 压后增产 50% 以上, 较邻井增产 20%~400%, 生产 1 年监测 CO<sub>2</sub> 动态封存率超过 65%。

## 4 结论与展望

CO<sub>2</sub> 压裂技术具有油气增产与碳封存的双重作用, 发展前景广阔。国内外在 CO<sub>2</sub> 压裂技术方面已开展了大量基础研究和攻关, 但仍面临诸多难题。仍需强化理论研究和优化, 推动 CO<sub>2</sub> 压裂技术在非常规油气资源开采的进一步发展和规模化应用, 为我国非常规油气资源的绿色、高效开发做出积极贡献。提出以下基础研究、技术攻关和技术应用三方面的展望:

(1) 进一步深化研究裂缝起裂与扩展力学作用机制, 建立多因素影响定量表征方法; 明确多场一多尺度一多相耦合作用下地层波及规律、CO<sub>2</sub>—地层流

体—岩石传热传质过程; 揭示 CO<sub>2</sub> 动态封存演化规律, 明晰强化开采条件下 CO<sub>2</sub> 封存潜力主控因素。

(2) 加强 CO<sub>2</sub> 连续加砂技术攻关, 解决支撑剂在线、快速冷却, 实现 CO<sub>2</sub> 连续、安全、稳定加砂; 强化 CO<sub>2</sub> 波及范围准确监测及压后封存量的精准预测; 以储层经济、高效改造为目的, 优选工艺技术、优化工艺参数。

(3) 扩大应用规模, 实现区块整体开发效益; 油气开采向地热、铀矿等资源开采领域拓展; 从技术优化、工程模式方面降低施工成本, 从安全保障、技术规范等方面提高施工质量; 借助 CO<sub>2</sub> 压裂的强效造缝能力, 提高 CO<sub>2</sub> 封存注入能力和波及范围。

## 参考文献

- [1] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129–136. [JIA C Z, ZHENG M, ZHANG Y F. Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development[J]. Petroleum Exploration and Development, 2012, 39(2): 129–136.]
- [2] 贾昀, 赵宇, 鲜成钢, 等. 超低渗致密砂岩和页岩储层渗流能力瞬态法评价进展[J]. 石油科学通报, 2024, 9(4): 659–678. [JIA B, ZHAO Y, XIAN C G, et al. A review of the progress in flow behavior evaluation using the transient method in the tight sandstone and shale formations[J]. Petroleum Science Bulletin, 2024, 9(4): 659–678.]
- [3] 邹才能, 翟光明, 张光亚, 等. 全球常规—非常规油气形成分布、资源潜力及趋势预测[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(1): 13–25. [ZOU C N, ZHAI G M, ZHANG G Y, et al. Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(1): 13–25.]
- [4] 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. [XU Y, LEI Q, CHEN M, et al. Progress and development of volume stimulation techniques[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(5): 874–887.]
- [5] 张丰收, 吴建发, 黄浩勇, 等. 提高深层页岩裂缝扩展复杂程度的工艺参数优化[J]. 天然气工业, 2021, 41(1): 125–135. [ZHANG F S, WU J F, HUANG H Y, et al. Technological parameter optimization for improving the complexity of hydraulic fractures in deep shale reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(1): 125–135.]
- [6] 王海柱, 李根生, 郑永, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂技术现状与展望[J]. 石油学报, 2020, 41(1): 11. [WANG H Z, LI G S, ZHEGN Y, et al. Research status and prospects of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing technology[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 11.]
- [7] 杨术刚, 蔡明玉, 张坤峰, 等. CO<sub>2</sub>—水—岩相互作用对 CO<sub>2</sub> 地质封存物性影响研究进展及展望[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(6): 80–91. [YANG S G, CAI M Y, ZHANG K F, et al. Research progress and prospect of CO<sub>2</sub>—water-rock interaction on petrophysical properties of CO<sub>2</sub> geological sequestration[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2023, 30(6): 80–91.]
- [8] 孙宝江, 王金堂, 孙文超, 等. 非常规天然气储层超临界 CO<sub>2</sub> 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 B J, WANG J T, SUN W C, et al. Advances in fundamental research of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing technology for unconventional natural gas reservoirs[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(5): 82–91.]
- [9] 卢义玉, 廖引, 汤积仁, 等. 页岩超临界 CO<sub>2</sub> 压裂起裂压力与裂缝形态试验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 175–180. [LU Y Y, LIAO Y, TANG J R, et al. Experimental study on fracture initiation pressure and morphology in shale using supercritical CO<sub>2</sub> fracturing[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 175–180.]
- [10] 黄世军, 王鹏, 赵凤兰. 页岩油注 CO<sub>2</sub> 重有机质沉积机理的分子模拟[J]. 石油科学通报, 2024, 9(2): 307–317. [HUANG S J, WANG P, ZHAO F L, et al. Molecular simulation of the mechanism of heavy organic matter deposition during CO<sub>2</sub> injection in shale oil reservoirs[J]. Petroleum Science Bulletin, 2024, 9(2): 307–317.]
- [11] JIANG Y D, QIN C, KANG Z P, et al. Experimental study of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing on initiation pressure and fracture propagation in shale under different triaxial stress conditions[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 55: 382–394.
- [12] ZHOU J P, HU N, XIAN X F, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> fracking for enhanced shale gas recovery and CO<sub>2</sub> sequestration: Results, status and future challenges[J]. Advances in Geo-Energy Research, 2019, 3(2): 207–224.

- [13] 卢义玉, 周军平, 鲜学福, 等. 超临界CO<sub>2</sub> 强化页岩气开采及地质封存一体化研究进展与展望[J]. 天然气工业, 2021, 41(6): 60–73. [LU Y Y, ZHOU J P, XIAN X F, et al. Research progress and prospect of the integrated supercritical CO<sub>2</sub> enhanced shale gas recovery and geological sequestration[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(6): 60–73.]
- [14] 王香增, 吴金桥, 张军涛. 陆相页岩气层的CO<sub>2</sub> 压裂技术应用探讨[J]. 天然气工业, 2014, 34(1): 64–67. [WANG X Z, WU J Q, ZHANG J T. Application of CO<sub>2</sub> fracturing technology for terrestrial shale gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(1): 64–67.]
- [15] MIDDLETON R, VISWANATHANA H, CURRIERA R, et al. CO<sub>2</sub> as a fracturing fluid: Potential for commercial-scale shale gas production and CO<sub>2</sub> sequestration[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 7780–7784.
- [16] 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. [SU X, DU Y M, HAN B B, et al. Review on carbon dioxide fracturing technology[J]. Oilfield Chemistry, 2017, 34(2): 374–380.]
- [17] 王海柱, 沈忠厚, 李根生. 超临界CO<sub>2</sub> 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术, 2011, 39(3): 30–35. [WANG H Z, SHEN Z H, LI G S. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Drilling Petroleum Techniques, 2011, 39(3): 30–35.]
- [18] 王香增, 孙晓, 罗攀, 等. 非常规油气CO<sub>2</sub> 压裂技术进展及应用实践[J]. 岩性油气藏, 2019, 31(2): 1–7. [WANG X Z, SUN X, LUO P, et al. Progress and application of CO<sub>2</sub> fracturing technology for unconventional oil and gas[J]. Lithologic Reservoirs, 2019, 31(2): 1–7.]
- [19] RANI S, PADMANABHAN E, PRUSTY B K. Review of gas adsorption in shales for enhanced methane recovery and CO<sub>2</sub> storage[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 175: 634–643.
- [20] 郑焰, 白小丹, 罗于建, 等. 非常规油气二氧化碳压裂技术研究进展[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2019, 39(17): 221–224. [ZHENG Y, BAI X D, LUO Y J, et al. Research progress on unconventional oil and gas carbon dioxide fracturing technology[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2019, 39(17): 221–224.]
- [21] 杨延增, 叶文勇, 聂俊. CO<sub>2</sub> 密闭混砂装置在长庆苏里格气田的应用[J]. 石油科技论坛, 2017, 36(S1): 148–150. [YANG Y Z, YE W Y, NIE J, et al. Application of CO<sub>2</sub> Enclosed sand mixing device in Sulige Gas Field of Changqing[J]. Petroleum Science and Technology Forum, 2017, 36(S1): 148–150.]
- [22] 王香增. 延长石油集团非常规天然气勘探开发进展[J]. 石油学报, 2016, 37(1): 137–143. [WANG X Z. Advances in unconventional gas exploration and development of Yanchang Petroleum Group[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(1): 137–143.]
- [23] 刘国军, 鲜学福, 周军平, 等. 超临界CO<sub>2</sub> 致裂页岩实验研究[J]. 煤炭学报, 2017, 42(3): 694–701. [LIU G J, XIAN X F, ZHOU J P, et al. Experimental study on the supercritical CO<sub>2</sub> fracturing of shale[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(3): 694–701.]
- [24] 王海柱, 石鲁杰, 李根生, 等. 超临界CO<sub>2</sub> 岩石致裂机制分析[J]. 岩土力学, 2018, 39(10): 3589–3596. [WANG H Z, SHI L J, LI G S, et al. Analysis of mechanisms of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing[J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(10): 3589–3596]
- [25] 王迎港, 穆景福, 孙晓, 等. 陆相页岩CO<sub>2</sub> 压裂裂缝起裂和扩展特征试验研究[J]. 地下空间与工程学报, 2022, 18(3): 875–882. [WANG Y G, MU J F, SUN X, et al. Experimental study on fracture initiation and propagation characteristics of continental shale by CO<sub>2</sub> fracturing[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2022, 18(3): 875–882.]
- [26] 周大伟, 张广清. 超临界CO<sub>2</sub> 压裂诱导裂缝机理研究综述[J]. 石油科学通报, 2020, 5(2): 239–253. [ZHOU D W, ZHANG G Q. A review of mechanisms of induced fractures in SC-CO<sub>2</sub> fracturing[J]. Petroleum Science Bulletin, 2020, 5(2): 239–253.]
- [27] BAI B, NI H J, SHI X, et al. The experimental investigation of effect of supercritical CO<sub>2</sub> immersion on mechanical properties and pore structure of shale[J]. Energy, 2021, 228.
- [28] 倪红坚, 郭兴, 丁璐, 等. 超临界二氧化碳浸泡对页岩力学性质影响的实验[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2019, 43(2): 77–84. [NI H J, GUO X, DING L, et al. Experiment on mechanical properties of shale soaked with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(2): 77–84.]
- [29] 汤积仁, 卢义玉, 陈钰婷, 等. 超临界CO<sub>2</sub> 作用下页岩力学特性损伤的试验研究[J]. 岩土力学, 2018, 39(3): 797–802. [TANG J R, LU Y Y, CHEN Y T, et al. Experimental study of damage of shale mechanical properties under supercritical CO<sub>2</sub>[J]. Rock and Soil Mechanics, 2018, 39(3): 797–802.]
- [30] DING L, NI H, LI M, et al. Wellbore collapse pressure analysis under supercritical carbon dioxide drilling condition[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2018, 161: 458–467.
- [31] GUO, X., NI, H. J., LI, M. K, et al. Experimental study on the influence of supercritical carbon dioxide soaking pressure on the mechanical properties of shale. Indian Geotechnical Journal, 2018, 48(2), 384–391.
- [32] 殷宏. 超临界CO<sub>2</sub> 与页岩相互作用机理的实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018. [YIN H. Experimental study on the interaction mechanism between supercritical CO<sub>2</sub> and shale[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.]
- [33] 白冰, 陈勉, 金衍. 超临界CO<sub>2</sub> 渗流的流-固-热多场耦合机理研究[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53(2): 101–113. [BAI B, CHEN M, JIN Y. Mechanism of hydro-mechanical-thermal field coupling for supercritical CO<sub>2</sub> seepage[J]. SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica, 2023, 53(2): 101–113.]
- [34] WANG X, ZHOU J, SUN X, et al. The influences of composition and pore structure on the adsorption behavior of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> on



- shale[J]. *Frontiers of Earth Science*, 2021(2).
- [35] GUO X, SUN X, LIU Y T, et al. Experimental study of the effect of CO<sub>2</sub> on rock seepage characteristics[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2023, 1171(1): 012047.
- [36] WANG X, SUN X, GUO X, et al. Study on the influence of supercritical CO<sub>2</sub> with high temperature and pressure on pore-throat structure and minerals of shale[J]. *ACS Omega*, 2024 9(13): 15259–15270.
- [37] 李小江, 李根生, 王海柱, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂井筒流动模型及耦合求解[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 42(2): 87–94. [LI X J, LI G S, WANG H Z, et al. A wellbore flow model and coupling solution for supercritical CO<sub>2</sub> fracturing[J]. *Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science)*, 2018, 42(2): 87–94.]
- [38] 郭兴, 孙晓, 穆景福, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 压裂井筒传热规律[J]. *钻井液与完井液*, 2021, 38(6): 782–789. [GUO X, SUN X, MU J F, et al. Heat transfer in wellbores fractured with supercritical CO<sub>2</sub> fracturing fluid[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2021, 38(6): 782–789.]
- [39] 桑瑞利. 页岩气藏水平井 CO<sub>2</sub> 压裂井筒热流耦合机理研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023. [SANG R L. Study on Wellbore Thermal-fluid Coupling Mechanism of CO<sub>2</sub> Fracturing in Horizontal Wells of Shale Gas Reservoirs[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2023.]
- [40] GU M, XIAN X F, DUAN S, et al. Influences of the composition and pore structure of a shale on its selective adsorption of CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub>[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, 46: 296–306.
- [41] QIN C, JIANG Y D, ZHOU J P, et al. Effect of supercritical CO<sub>2</sub> extraction on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> competitive adsorption in Yanchang shale[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128701.
- [42] WANG T Y, TIAN S C, LI G S, et al. Selective adsorption of supercritical carbon dioxide and methane binary mixture in shale kerogen nanopores[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 50: 181–188.
- [43] DUAN S, GU M, DU X, et al. Adsorption equilibrium of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and their mixture on Sichuan Basin shale[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3): 2248–2256.
- [44] 王维波, 汤瑞佳, 江绍静, 等. 延长石油煤化工 CO<sub>2</sub> 捕集、利用与封存(CCUS)工程实践[J]. *非常规油气*, 2021, 8(2): 1–7. [WANG W B, TANG R J, JIANG S J, et al. Application of CO<sub>2</sub> fracturing technology for terrestrial shale gasreservoirs[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(1): 64–67.]
- [45] 侯大力, 龚凤鸣, 陈涛, 等. 低渗透油藏注 CO<sub>2</sub> 混相驱及 CO<sub>2</sub> 封存评价[J]. *大庆石油地质与开发*, 2024, 43(1): 59–67. [HOU D L, GONG F M, CHEN T, et al. Evaluation of CO<sub>2</sub> miscible flooding and CO<sub>2</sub> storage in low permeability reservoir[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2024, 43(1): 59–67.]
- [46] 尚胜祥. 超临界 CO<sub>2</sub> 和助溶剂混相提高页岩油采收率研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018. [SHANG S X. Study on the mixture of supercritical CO<sub>2</sub> and cosolvent to improve shale oil recovery[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018.]
- [47] 曹蕾, 汤文芝. CO<sub>2</sub> 混相压裂技术在 G 区块的应用[J]. *石油与天然气化工*, 2020, 49(2): 69–72. [CAO L, TANG W Y. Application of carbon dioxide miscible fracturing technology in block G[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2020, 49(2): 69–72.]
- [48] 毛元元, 李晓萌. CO<sub>2</sub> 混相压裂液提高采收率作用机理实验研究[J]. *中外能源*, 2023, 28(5): 84–90. [MAO Y Y, LI X M. Experimental Study on Enhanced Oil Recovery Mechanism of CO<sub>2</sub> Miscible Fracturing Fluid[J]. *Sino-Global Energy*, 2023, 28(5): 84–90.]
- [49] 郭平, 张万博, JIA N, 等. 降低 CO<sub>2</sub>-原油最小混相压力的助混剂研究进展[J]. *油气藏评价与开发*, 2022, 12(5): 726–733. [GUO P, ZHANG W B, JIA N, et al. Research progress of assistants for reducing CO<sub>2</sub>-crude oil minimum miscible pressure[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2022, 12(5): 726–733.]
- [50] ZHOU J P, XIE S, JIANG Y D, et al. Influence of supercritical CO<sub>2</sub> exposure on CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption behaviors of shale: Implications for CO<sub>2</sub> sequestration[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(5): 6073–6089.
- [51] 王香增, 申峰, 吴金桥, 等. 一种二氧化碳压裂后地层埋存量监测方法: CN202111192215.4[P]. 2023–11–28. [WANG X Z, SHEN F, WU J Q, et al. A method for monitoring the burial capacity of geological formations after carbon dioxide fracturing: CN202111192215.4[P]. 2023–11–28.]
- [52] SUN X, CHENG Q, TANG J, et al. Assessment of the CO<sub>2</sub> Geological Storage Potential of Yanchang Shale Gas Formation (Chang7 Member) Considering the Capillary Sealing Capability of Caprock. *Sustainability* 2023, 15, 15038.
- [53] 周继东, 朱伟民, 卢拥军, 等. 二氧化碳泡沫压裂液研究与应用[J]. *油田化学*, 2004, 21(4): 316–319. [ZHOU J D, ZHU W M, LU Y J, et al. Studies and uses of carbon dioxide foamed hydrofracturing fluid[J]. *Oilfield Chemistry*, 2004, 21(4): 316–319.]
- [54] 高志亮, 段玉秀, 吴金桥, 等. 酸性交联 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂液起泡剂的研制及其性能研究[J]. *钻井液与完井液*, 2013, 30(5): 79–81. [GAO Z L, DUAN Y X, WU J Q, et al. Selection and performance study of foaming agent of CO<sub>2</sub> acidic crosslinking foam fracturing liquid[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2013, 30(5): 79–81.]
- [55] 陈挺, 袁青, 李风光, 等. 国内二氧化碳泡沫压裂现场应用及室内研究进展[J]. *石油化工应用*, 2016, 35(4): 10–14. [CHEN T,

- YUAN Q, LI F G, et al. Field application and laboratory study of domestic carbon dioxide foam fracturing[J]. Petrochemical Industry Application, 2016, 35(4): 10–14.]
- [56] 刘晓琴, 翟成, 郑仰峰, 等. 纳米颗粒与双子表面活性剂协同稳定 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂液[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(5): 963–975. [LIU X Q, ZHAI C, ZHENG Y F, et al. Synergistic stabilization effect: Nanoparticle-gemini surfactant for stabilizing CO<sub>2</sub> foam fracturing fluid[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(5): 963–975.]
- [57] 宫长利. 二氧化碳泡沫压裂理论及工艺技术研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2009. [GONG C L. Theory and technology research of carbon dioxide foamed fracturing[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2009.]
- [58] 田鸿照, 苑秀发, 李云云, 等. 基于地质工程一体化的 CO<sub>2</sub> 泡沫压裂优化设计与实践——以苏里格气田苏 X 区块为例[J]. 中国石油勘探, 2023, 28(5): 126–134. [TIAN H Z, FAN X F, LI Y Y, et al. Optimization design and practice of CO<sub>2</sub> foam fracturing with geology and engineering integration: a case study of Su X block in Sulige Gasfield[J]. China Petroleum Exploration, 2023, 28(5): 126–134.]
- [59] 张军涛, 孙晓, 吴金桥. CO<sub>2</sub> 干法压裂新技术在页岩气藏的应用实践[J]. 非常规油气, 2018, 5(5): 87–90. [ZHANG J T, SUN X, WU J Q. The application practice of new technology of CO<sub>2</sub> dry fracturing in shale gas reservoir[J]. Unconventional Oil & Gas, 2018, 5(5): 87–90.]
- [60] 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 H, WANG F, ZHANG J, et al. Fracturing with carbon dioxide: Application and development trend. Petroleum Exploration and Development[J]. 2014, 41(4): 466–472.]
- [61] 宋振云, 苏伟东, 杨延增, 等. CO<sub>2</sub> 干法加砂压裂技术研究与实践[J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 55–59. [SONG Z Y, SU W D, YANG Y Z, et al. Research and Practice of CO<sub>2</sub>/ Sand Dry-Fracturing Technology[J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 55–59.]
- [62] 韩烈祥. CO<sub>2</sub> 干法加砂压裂技术试验成功[J]. 钻采工艺, 2013, 36(5): 99. [HAN L X. The success of experiment on sand fracturing with liquid carbon dioxide[J]. Drilling & Production Technology, 2013, 36(5): 99.]
- [63] 孙晓, 徐泉, 田守增, 等. 一种减阻剂及其制备方法和应用: CN201911301620.8[P]. 2021–11–26. [SUN X, XU Q, TIAN S C, et al. A drag reducer and its preparation method and application: CN201911301620.8[P]. 2021–11–26.]
- [64] 王香增, 郭建春, 刘超, 等. 一种变浓度二氧化碳酸压方法: CN201910842977.0[P]. 2021–12–14. [WANG X Z, GUO J C, LIU C, et al. A method of variable concentration carbon dioxide acid pressure: CN201910842977.0[P]. 2021–12–14.]
- [65] 高瑞民, 郭建春, 刘超, 等. 一种用于低渗非均质碳酸盐岩气藏的二氧化碳酸压方法: CN201910843809.3[P]. 2021–12–14. [GAO R M, GUO J C, LIU C, et al. A carbon dioxide acid fracturing method for low-permeability heterogeneous carbonate gas reservoirs: CN201910843809.3[P]. 2021–12–14.]
- [66] 王翠翠, 宣高亮, 杨旭, 等. 前置二氧化碳压裂技术在吉林油田的应用[J]. 石油知识, 2021(1): 44–45. [WANG C C. Application of Pre-CO<sub>2</sub> Fracturing Technology in Jilin Oilfield[J]. Petroleum Knowledge, 2021(1): 44–45.]
- [67] 长庆油田 CO<sub>2</sub> 增能压裂技术取得重要成果[J]. 非常规油气, 2022, 9(3): 124. [Significant achievements have been made in CO<sub>2</sub> enhanced energy fracturing technology in Changqing Oilfield[J]. Unconventional Oil & Gas, 2022, 9(3): 124.]

(编辑 杨雅露)

**第一作者及通信作者:** 王香增 (1968 年—), 博士、正高级工程师, 从事低渗致密油气藏地质、勘探开发和油气开采方面研究, sxycpcwxz@126.com。