

引用格式:文开丰,李浩,龚浩研,等.注热化学流体吞吐解除岩石储层反凝析伤害评价[J].油气地质与采收率,2024,31(1):153-162.

WEN Kaifeng, LI Hao, GONG Haoyan, et al. Evaluation of thermalchemical fluid huff and puff to relieve retrograde condensation damage in reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2024, 31(1): 153-162.

注热化学流体吞吐解除岩石储层反凝析伤害评价

文开丰¹,李浩¹,龚浩研¹,王超¹,袁丹¹,李博远¹,邓宝康²

(1. 中国石油长庆油田分公司第二采气厂,陕西榆林719000; 2. 四川奥吉特油田科技开发有限公司,四川成都610041)

摘要:为长期有效解除凝析气藏反凝析带来的储层伤害,提出了一种注热化学流体吞吐解除凝析油堵塞孔喉的新方法。针对致密砂岩、碳酸盐岩和页岩3类岩石,开展了注热化学流体吞吐岩心驱油实验,评价了热化学流体解除凝析油堵塞的可行性,并基于核磁共振技术分析吞吐前后3类岩石微观孔隙结构的变化特征,明确了热化学流体解除反凝析伤害机理。实验结果表明,热化学流体(NH_4Cl 和 NaNO_2)在乙酸溶液催化下能够迅速释放大量和蒸汽,提高岩心压力和温度,降低原油黏度,使凝析油由液态转变为气态,减小渗流阻力。致密砂岩、碳酸盐岩和页岩岩心注热化学流体吞吐累积凝析油采出程度分别为65.7%、73.9%和46.3%。其中,致密砂岩和碳酸盐岩岩心仅需2轮吞吐即可有效清除55.5%和67.6%的凝析油堵塞。而页岩岩心需要延长焖井时间及增加吞吐次数方能提高凝析油的采出程度。热化学流体吞吐后,致密砂岩、碳酸盐岩和页岩岩心平均孔径分别由0.37,1.04和0.0021 μm 增大至0.84,2.04和0.0058 μm 。热化学流体吞吐效果是注 CH_4 吞吐和注甲醇吞吐效果的1.85和1.32倍。

关键词:热化学流体;致密砂岩;碳酸盐岩;页岩;反凝析;孔隙结构

文章编号:1009-9603(2024)01-0153-10

DOI:10.13673/j.pgre.202305020

中图分类号:TE348

文献标识码:A

Evaluation of thermalchemical fluid huff and puff to relieve retrograde condensation damage in reservoirs

WEN Kaifeng¹, LI Hao¹, GONG Haoyan¹, WANG Chao¹, YUAN Dan¹, LI Boyuan¹, DENG Baokang²

(1.No.2 Gas Production Plant of Changqing Oilfield Company, PetroChina, Yulin City, Shaanxi Province, 719000, China;

2.Sichuan OGT Technology Development of Oilfield Co., Ltd., Chengdu City, Sichuan Province, 610041, China)

Abstract: In order to effectively eliminate the reservoir damage caused by retrograde condensation in condensate gas reservoirs, a new method for removing the plugging pore throat of condensate oil by thermochemical fluid huff and puff was proposed. For tight sandstone, carbonate, and shale reservoirs, a core oil displacement experiment of thermochemical fluid huff and puff was carried out to evaluate the feasibility of removing condensate plugging by thermochemical fluid. Based on nuclear magnetic resonance technology, the change characteristics of the micro-pore structure of the three types of reservoirs before and after huff and puff were analyzed, and the mechanism of removing retrograde condensate damage by thermochemical fluid was clarified. The experimental results show that thermochemical fluids (NH_4Cl and NaNO_2) can rapidly release a large amount of gas and steam under the catalysis of acetic acid, increase the core pressure and temperature, reduce the viscosity of crude oil, make the condensate change from liquid to gas, and reduce the flow resistance. The cumulative condensate recoveries of tight sandstone, carbonate, and shale cores by thermochemical fluid huff and puff are 65.7%, 73.9%, and 46.3% respectively. Among them, two rounds of huff and puff can effec-

收稿日期:2023-05-19。

作者简介:文开丰(1980—),男,四川射洪人,高级工程师,从事天然气开发、气藏工程等方面研究工作。E-mail:wkfeng_cq@petrochina.com.cn。

通信作者:邓宝康(1985—),男,陕西千阳人,工程师。E-mail:dengbk2010@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目“陆相页岩油藏 CO_2 压裂复杂缝网形成机制及增产机理”(5207042143)。

tively remove 55.5% and 67.6% of condensate plugging in tight sandstone and carbonate samples respectively. However, the shale core needs to extend the soak time and increase the number of huff and puff to improve the recovery of condensate. After the thermochemical fluid huff and puff, the average pore size of tight sandstone, carbonate, and shale cores increases from 0.37, 1.04, and 0.002 1 μm to 0.84, 2.04, and 0.005 8 μm respectively. The thermochemical fluid huff and puff effect is 1.85 and 1.32 times that of CH_4 injection and methanol injection respectively.

Key words: thermochemical fluid; tight sandstone; carbonate rock; shale; retrograde condensation; pore structure

凝析气藏反凝析伤害的解除方法虽然较多,但不同岩石类型储层由于矿物类型、黏土矿物含量以及孔隙结构的差异,导致反凝析伤害解除方法也存在较大差别。例如微粒运移和黏土矿物膨胀是致密砂岩和页岩解除反凝析伤害时需要面对的主要问题,而岩石溶解则是处理碳酸盐岩反凝析伤害时需要面对的问题,复杂的孔喉特征和极高的毛细管压力则是接触页岩反凝析伤害时需要面对的问题^[1-3]。虽然水力压裂是目前公认能有效解除反凝析伤害的方法,但其作业成本昂贵,耗时较长,且当压力大幅降低后,凝析油仍会在裂缝中大量聚积导致产量再次降低^[4]。注 CO_2 吞吐解除反凝析伤害适用于各种岩石类型的凝析气藏, CO_2 有别于其他气体的超临界特性,使其具有较好的改善反凝析伤害效果。LIU 等通过 PVT 相态实验和岩心驱替实验,验证了 CO_2 在缓解凝析油堵塞和提高天然气产能方面具有极佳的效果^[5]。然而,注 CO_2 吞吐只是一种短期处理方法,气源问题和昂贵的地面注入基础设施仍是制约其大规模应用的主要原因^[6-7]。

此外,纳米流体作为一种新兴的低表面能介质,注入储层后能够快速吸附在各类岩石颗粒表面。通过在岩石壁面建立超光滑表面改变岩石润湿性,达到长久解除反凝析伤害的效果^[8]。MOUSAVI 等证明了氟化硅纳米流体可以产生超疏水表面,影响石灰石岩心的润湿性,将润湿性由液体润湿变为中等气体润湿^[9]。FRANCO 等通过实验合成纳米颗粒来建立气体润湿表面,改性后的岩心原油采收率由 46.6% 提高至 78.4%^[10]。然而,纳米颗粒虽然效果显著,但在高温高压高盐储层条件下的稳定性较差,且

纳米颗粒成本昂贵,较难开展大规模矿场应用。因此,亟需寻找一种有效、低廉且能够长久解除各类凝析气藏反凝析伤害的方法。热化学试剂能够在储层条件下反应并产生原位压力和温度^[11-12],降低凝析油黏度和渗流阻力,并通过反蒸发作用将凝析油转化为气相来去除凝析油堵塞,具有价格低廉、无毒无害的效果。为此,笔者提出了一种采用热化学流体吞吐解除凝析油堵塞孔喉的新方法。针对致密砂岩、碳酸盐岩和页岩等 3 类岩石,开展了注热化学流体吞吐岩心驱油实验,评价了热化学流体解除凝析油堵塞的可行性,并基于核磁共振技术分析了吞吐前后 3 类岩石微观孔隙结构的变化特征,明确了热化学流体解除反凝析伤害机理,为有效长期解除反凝析伤害提供了参考和依据。

1 实验器材与方法

1.1 实验材料与仪器

实验岩心 实验岩心包括致密砂岩、碳酸盐岩和页岩等 3 类(表 1)。其中,致密砂岩岩心(S1 和 S2)中石英和斜长石质量分数较高,黏土矿物主要以伊利石和高岭石为主;碳酸盐岩岩心(T3)主要由方解石组成,其质量分数达到 85.2%;页岩岩心(Y4)中方解石和石英质量分数较高,且黏土矿物质量分数达到 20.1%。从 4 块岩心的孔隙度和渗透率可知,碳酸盐岩岩心的孔隙度和渗透率较高,而页岩孔隙度和渗透率最小。实验中研究了凝析油完全堵塞岩心时最坏的情况,通过在高压条件下将凝析油充分饱和实验岩心,来模拟凝析油完全堵塞岩心的状态。

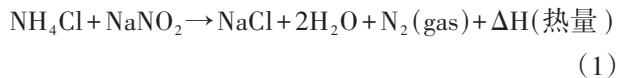
表 1 实验岩心物性参数

Table 1 Physical parameters of experimental cores

| 岩心编号 | 直径/mm | 长度/mm | 热化学流体处理前 | | 热化学流体处理后 | | 各矿物质量分数/% | | | | | | |
|------|-------|-------|----------|--------|----------|--------|-----------|------|------|------|-----|-----|------|
| | | | 孔隙度/% | 渗透率/mD | 孔隙度/% | 渗透率/mD | 石英 | 斜长石 | 方解石 | 伊利石 | 高岭石 | 蒙脱石 | 其他矿物 |
| S1 | 38.12 | 51.75 | 8.78 | 0.66 | 9.61 | 1.05 | 58.2 | 25.3 | — | 6.5 | 2.2 | — | 7.8 |
| S2 | 38.10 | 52.35 | 10.26 | 0.84 | 11.03 | 1.12 | 61.4 | 19.5 | — | 10.4 | 1.3 | — | 7.4 |
| T3 | 38.11 | 54.21 | 13.18 | 3.25 | 13.32 | 3.83 | — | — | 85.2 | 4.8 | — | — | 10 |
| Y4 | 38.14 | 52.43 | 4.54 | 0.011 | 8.35 | 1.85 | 20.8 | 2.7 | 55.4 | 6.3 | 5.2 | 8.6 | 1 |

实验流体 实验中采用的热化学试剂为氯化铵(NH_4Cl)和亚硝酸钠(NaNO_2),这2种试剂能够在特定条件下反应产生钠盐、氮气和大量热蒸汽,具有快速升温增压的效果;但这2种试剂在室温室压条件下反应速度非常缓慢,可通过提高反应温度或加入催化剂缩短反应时间。ALADE等发现当系统温度从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 提高至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时,热化学流体的反应速度能够提高2.8倍;当向热化学流体中添加乙酸或柠檬酸时,可以改变系统pH值进而提高反应速度8倍以上^[13]。因此,实验中为了缩减反应时间,采用质量分数为5%的乙酸(低于酸敏伤害浓度)作为催化剂。实验前分别将2种热化学试剂配制质量浓度为 168 g/L 的 NH_4Cl 溶液和 580 g/L 的 NaNO_2 溶液。

氯化铵和亚硝酸钠反应式为:



此外,实验中所用注入水为质量分数为3%的氯化钾溶液,该溶液能够有效避免岩心发生水敏、速敏等敏感性反应。实验所用凝析油为鄂尔多斯盆地S8区油罐油,标准状况下凝析油密度和黏度分别为 0.735 g/cm^3 和 $3.17\text{ mPa}\cdot\text{s}$,而储层温度($112\text{ }^\circ\text{C}$)下的黏度仅为 $2.08\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

实验仪器 实验中采用低场核磁共振仪(MesoMR23-060V-I型,磁场强度为 0.5 T ,脉冲频率为 $1\sim 30\text{ MHz}$,脉冲精度为 100 ns ,最大采样宽度为 2000 KHz)测定岩心孔隙结构特征。采用超声波均质混合器(容积为 $20\sim 100\text{ cm}^3$,可调;转速为 $0\sim 100\text{ r/min}$;最高承压为 50 MPa)将2种热化学流体充分混合后注入岩心。采用可调式岩心夹持器(岩心直径为 2.5 和 3.8 cm ,可调;岩心长度不超过 20 cm ;最高温度和压力分别为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 100 MPa)进行热化学流体吞吐实验。采用ISCO双缸柱塞泵(流速精度为 $0.001\text{ cm}^3/\text{min}$,单缸柱塞体积为 300 cm^3 ,最高压力为 200 MPa)精确控制注入岩心内流体速度和压力。此外,实验中还需要压力传感器、回压阀、回压泵、围压泵(手摇泵,最大压力为 120 MPa)和油气分离器(量程为 20 cm^3 ,精度为 0.01 cm^3)等设备(图1)。

1.2 实验步骤

注热化学流体升温增压效果评价实验的步骤主要包括:①将清洗后的干燥致密砂岩岩心(S1)放入岩心夹持器中,采用围压泵给致密砂岩岩心施加 25.8 MPa 的上覆压力。向超声波均质混合器中恒速($0.2\text{ cm}^3/\text{min}$)注入 NH_4Cl 和 NaNO_2 2种热化学流

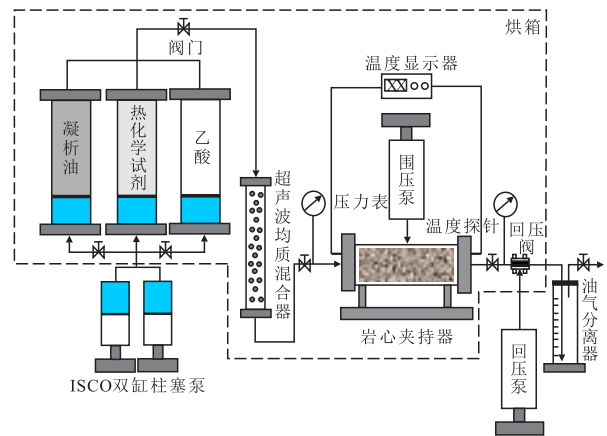


图1 实验装置

Fig.1 Experimental device

体,充分混合后在压力为 2 MPa 下将混合液注入岩心,然后每隔相同时间间隔($10\sim 12\text{ min}$)向岩心中直接恒速($0.2\text{ cm}^3/\text{min}$)注入乙酸溶液。出口压力恒定为大气压。记录驱替过程中岩心的注入压力和平均温度随时间的变化。②另外选取1块物性参数相似的致密砂岩岩心,重复步骤①,但热化学流体注入岩心的初始压力升高至 5 MPa ,其余步骤不变,测定初始压力为 5 MPa 下岩心的注入压力和平均温度随时间的变化。③作为对比实验,在初始压力为 2 MPa 的条件下向岩心中注入质量分数为3%的氯化钾溶液,记录驱替过程中岩心注入压力随时间的变化。

注热化学流体吞吐解除凝析油堵塞实验的主要步骤包括:①实验岩心核磁共振扫描。将清洗烘干后的实验岩心在 30 MPa 高压(略高于地层压力)下饱和质量分数为3%的氯化钾溶液至少 48 h 以上,当岩心在不同饱和时间下,连续2次扫描的 T_2 谱分布无变化时,则岩心已被充分饱和。反之则继续高压饱和,直至 T_2 谱分布不变为止。需要注意的是页岩岩心的饱和压力比其他2种类型岩心的高 10 MPa ,且饱和时间也更长。②凝析油饱和实验岩心。将步骤①中扫描后的实验岩心,在高温($100\text{ }^\circ\text{C}$)干燥的同时抽真空,直至岩心重量不再变化后,再用凝析油在高压 30 MPa 下充分饱和岩心,模拟了反凝析最坏情况,即凝析油完全堵塞岩心。与步骤①相同,页岩岩心需要施加更高的饱和压力(40 MPa),且饱和时间也需增加一倍以上。③注热化学流体吞吐。将饱和凝析油后的岩心放入岩心夹持器内,施加上覆地层压力后,向超声波均质混合器中恒速($0.2\text{ cm}^3/\text{min}$)注入 NH_4Cl 和 NaNO_2 2种热化学流体,注入体积为 4 cm^3 ;再向岩心中恒速($0.2\text{ cm}^3/\text{min}$)注入乙酸溶液,注入体积为 2 cm^3 ;关闭阀门,进入焖井

阶段,焖井时间以岩心入口端和出口端压力的波动幅度同时小于2%时为准。焖井结束后打开出口端阀门,在恒压5 MPa(凝析气废弃压力)下进行生产,直至岩心不出油为止。重复步骤③,开展下一个吞吐轮次,直至岩心不出油时结束实验。相比致密砂岩岩心,碳酸盐岩和页岩岩心的焖井时间和生产时间更长。④吞吐后岩心核磁共振扫描。采用索式提取设备依次用二甲苯和乙醇清洗实验岩心,烘干后重复步骤①,测定热化学流体处理后岩心的 T_2 谱分布,并在相同条件下测定岩心的孔隙度和渗透率。

2 实验结果与分析

2.1 热化学流体反应效果评价

从不同初始压力下热化学流体注入后岩心的注入压力和平均温度随时间的变化(图2)可以看

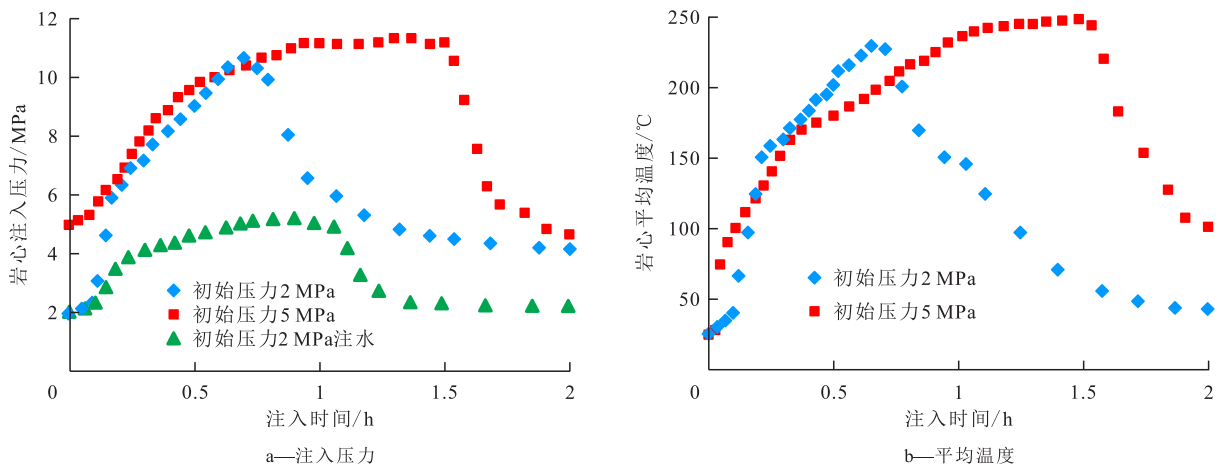


图2 不同初始压力下热化学流体注入后岩心注入压力和平均温度随时间的变化

Fig.2 Changes of core injection pressure and average temperature with time after injection of thermochemical fluid under different initial pressures

2.2 解除凝析油堵塞效果评价

2.2.1 致密砂岩

从致密砂岩岩心注热化学流体吞吐过程中岩心入口压力、出口压力、平均温度和凝析油采出程度的变化(图3)可以看出,致密砂岩岩心注热化学流体吞吐累积凝析油采出程度为65.7%,共进行了4轮吞吐,每轮吞吐采出程度分别为39.2%,16.3%,7.4%和2.8%,每轮采出程度随吞吐次数的增加而降低。其中前2轮吞吐的累积采出程度达到55.5%,占总累积采出程度的84.5%,说明采用热化学流体吞吐2轮次即可有效改善致密砂岩岩心的堵塞现象。

从图3中可以看出,首轮吞吐中岩心压力最大为11.7 MPa,最高平均温度为181 °C,说明在乙酸溶

液,当岩心初始压力均为2 MPa时,相比注水驱替,注入热化学流体能够在较短时间(约0.75 h)内达到10.9 MPa的最大注入压力,而注水驱替的最大注入压力仅为5.2 MPa。同时,热化学流体注入岩心后在0.17 h内将岩心平均温度由25 °C迅速提高至150 °C,说明即使是在室温条件下,有催化剂作用下的热化学流体的反应非常迅速,反应释放的氮气、热量和水蒸汽能够大幅提高岩心孔隙压力和温度,表现出比单一注蒸汽更好的性能。此外,通过对比初始压力分别为2和5 MPa条件下岩心压力和温度变化可知,当初始压力为5 MPa时,岩心注入压力开始下降的时间比初始压力为2 MPa推迟了0.22 h,平均温度开始下降的时间推迟了近0.85 h,这说明初始岩心压力高更有利于充分发挥热化学流体的效果,且热化学流体更适合在压力衰竭的早期或是具有较高地层压力的储层中使用。

液的催化作用下,热化学流体反应可快速产生大量的热量和压力。随着热化学流体注入(吞吐)次数的增加,岩心中原位产生的压力和平均温度也越来越大,第4轮吞吐中岩心压力最大达到21.6 MPa,最高平均温度达到278 °C,这说明多轮热化学流体反应后持续放出的热量和压力是导致凝析油被大量采出的主要原因:一方面是因为温度的大幅升高能够显著降低凝析油黏度,由3.17 mPa·s降至0.95 mPa·s,降幅达70%;另一方面岩心孔隙内温度和压力的同时升高还会引发凝析油的相态类型产生变化。

从目标储层凝析气PT相图(图4)中可以看出,当凝析气在恒温降压衰竭开发中由储层压力降至岩心压力时,凝析油会大量析出。而当热化学流体

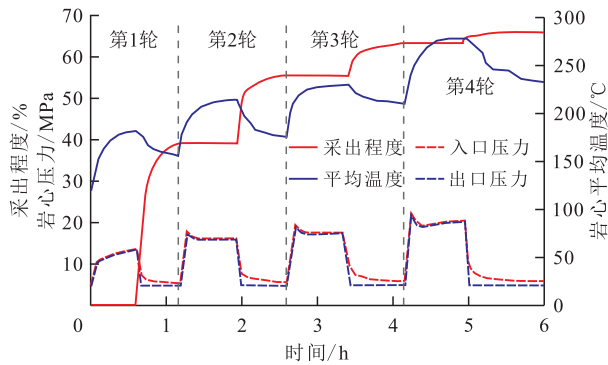


图3 致密砂岩岩心(S2)注热化学流体吞吐参数变化
Fig.3 Changes of huff and puff parameters of tight sandstone core (S2) by thermochemical fluid

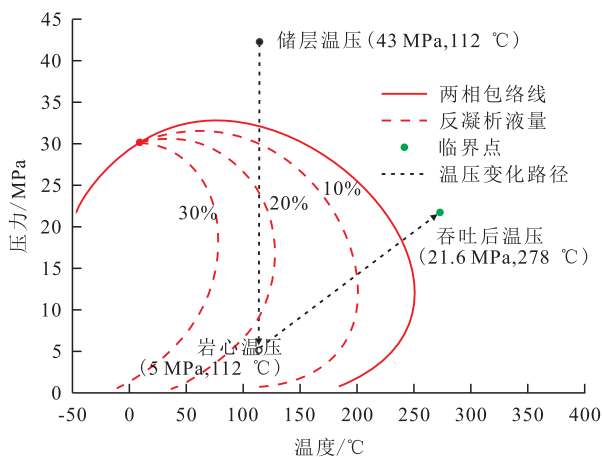


图4 热化学流体反应前后凝析油相态的变化特征
Fig.4 Change characteristics of condensate phase state before and after thermochemical fluid reaction

注入反应后,凝析油会从岩心温压处的气液两相区快速移动至热化学流体处理后温压对应的气单相区,凝析油会由液态反蒸发为气态,使得黏度和毛细管压力大幅降低,流度大幅提高,使凝析油更易被排出。此外,致密砂岩岩心中孔隙压力突增将会对微观孔隙结构产生一定影响,增大孔隙孔径或诱导产生微裂缝,这也是凝析油能够被大量采出的另一原因。

此外,从图3岩心入口和出口压力的相似性变化规律还可以看出,每轮热化学流体吞吐过程中均未出现压力积聚陡增的异常变化,说明在热化学流体和乙酸溶液注入及反应期间并未发生固相沉淀、黏土矿物膨胀或微粒运移堵塞孔喉的现象,这一方面是由于热化学流体反应后产生了大量的NaCl,能够起到稳黏抗堵的效果,有效避免了储层敏感性伤害^[14];另一方面热化学流体反应后产生的大量水蒸汽能够完全溶解新产生的钠盐,并不会引发新物质的沉淀。

2.2.2 碳酸盐岩

从碳酸盐岩岩心注热化学流体吞吐过程中入口压力、出口压力、平均温度和凝析油采出程度的变化(图5)可以看出,碳酸盐岩岩心注热化学流体吞吐累积凝析油采出程度为73.9%,共进行了4轮次吞吐,每轮吞吐采出程度分别为34.3%,33.3%,3.6%和2.7%,每轮采出程度随吞吐次数的增加而降低。与致密砂岩岩心相似,碳酸盐岩岩心前2轮吞吐累积采出程度达到67.6%,占总累积采出程度的91.5%,这说明碳酸盐岩岩心注热化学流体吞吐2轮即可有效改善凝析油堵塞。

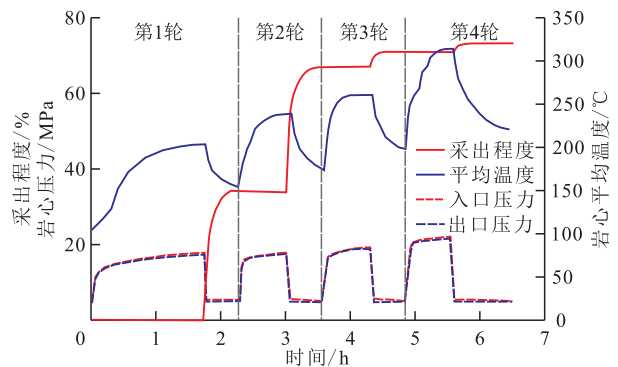


图5 碳酸盐岩岩心(T3)注热化学流体吞吐参数变化
Fig.5 Changes of huff and puff parameters of tight carbonate core (T3) by thermochemical fluid

从吞吐过程中岩心压力和平均温度的变化可以看出,首轮吞吐中,当热化学流体注入后,碳酸盐岩岩心压力先急速增加后缓慢增大,焖井时间达到1.6 h后才逐渐达平衡,最大压力和最高平均温度分别为16.8 MPa和207 °C。首轮吞吐所需时间远大于后续吞吐时间,这主要是因为首轮注入热化学流体后除了化学流体之间发生反应外,乙酸溶液还会与碳酸盐岩岩心发生反应,导致压力稳定时间较长。但在后续3轮吞吐中,压力稳定较快,这说明后续吞吐中注入的流体与碳酸盐岩岩心之间的反应程度降低。WAN等研究发现,酸液注入碳酸盐岩岩心会导致方解石溶解,一旦钙离子大量溶解后,酸液与岩心间将不再发生明显反应^[15]。这也解释了首轮吞吐压力稳定时间长,而后续吞吐压力稳定时间短的原因。此外,MAHMOUD等基于温度和离子浓度的扩散系数计算公式,提出了钙离子浓度的增加可有效降低流体扩散的认识^[16]。由于首轮乙酸溶液注入后与碳酸盐岩岩心反应产生大量钙离子,抑制了流体及分子扩散,使得碳酸盐岩岩心的平均温度持续快速增加,当达到第4轮吞吐时,碳酸盐岩岩心平均温度已经达到316 °C,远高于致密砂岩岩心。

2.2.3 页岩

鉴于页岩的极致密性和高黏土矿物含量特点,想要解除页岩反凝析伤害较困难。从页岩岩心注热化学流体吞吐过程中入口压力、出口压力、平均温度和凝析油采出程度的变化(图6)可以看出,页岩岩心注热化学流体5轮吞吐累积采出程度仅为46.3%,每轮吞吐采出程度分别为0,2.6%,12.8%,12.7%和17.9%,每轮采出程度随吞吐次数的增加而增大。页岩岩心吞吐实验中,5轮吞吐次数并非页岩岩心最终不出油时的极限吞吐次数,从吞吐采出程度随吞吐次数的变化趋势可以推断,若5轮吞吐后继续重复注热化学流体吞吐,还能够采出更多的凝析油。但之所以停止实验,主要是5轮吞吐后继续吞吐,每轮吞吐所需的吞吐周期远超过前5轮吞吐周期的10 h,会大大增加时间和经济成本。SHENG认为吞吐注气是提高页岩油气采收率最有效的方式之一,增加吞吐次数可以有效提高采收率,吞吐次数主要取决于经济极限^[17]。因此,矿场应用热化学流体吞吐时,可以在经济条件允许且可控范围内,增加页岩岩心吞吐次数。

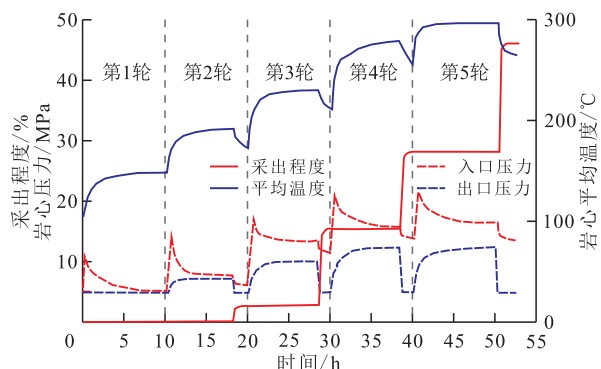


图6 页岩岩心(Y4)注热化学流体吞吐参数变化
Fig.6 Changes of huff and puff parameters of shale core (Y4) by thermochemical fluid

为了进一步说明注热化学流体吞吐解除页岩凝析油堵塞的优势,对比了MENG等采用注 CH_4 吞吐^[18]和SHARMA等采用注甲醇吞吐提高凝析油采收率的岩心实验结果^[19]。这2组实验中不但采用的实验方法和实验条件与本文实验一致,使用的岩心的基础物性参数也基本相近,因此,这2组实验结果与本文实验结果具有较强的可比性。MENG等5轮吞吐循环注 CH_4 的累积凝析油采收率仅为25%,而注热化学流体吞吐采收率是注 CH_4 吞吐的1.85倍。SHARMA等5轮注甲醇吞吐的累积采收率为35%,注热化学流体吞吐是其1.32倍,说明热化学流体在解除页岩反凝析伤害方面具有更好的效果。热化学流体解除页岩凝析油堵塞的机制可分为降黏、降

低毛细管压力和再蒸发3种。同时,热化学流体反应产生的原位高压和高温能够诱发形成微裂缝或是扩展原孔隙孔径,从而大幅降低凝析油的渗流阻力,显著降低凝析油临界流动饱和度。然而,在注气和注甲醇吞吐中,凝析油的去除机制仅包括降黏和再蒸发2种。

2.2.4 3类岩心改善效果对比

通过对比3类岩心的凝析油采出程度随归一化时间的变化关系(图7)可知,热化学流体吞吐解除碳酸盐岩岩心的凝析油堵塞效果最好,4轮吞吐约73.9%的凝析油被采出。其次是致密砂岩岩心,65.7%的凝析油被采出,而页岩岩心效果最差,5轮吞吐仅有46.3%的凝析油被采出。致密砂岩岩心和碳酸盐岩岩心每轮吞吐采出程度随吞吐次数的增加而降低,前2轮吞吐累积采出程度即能达到总采出程度的84.5%和91.5%,说明注热化学流体至少吞吐2轮次就能有效解除这2类岩心的凝析油堵塞。而页岩岩心每轮吞吐采出程度却随吞吐次数的增加而增大,首轮吞吐中凝析油采出程度为零,但在最后2轮吞吐中凝析油采出程度的提高效果最

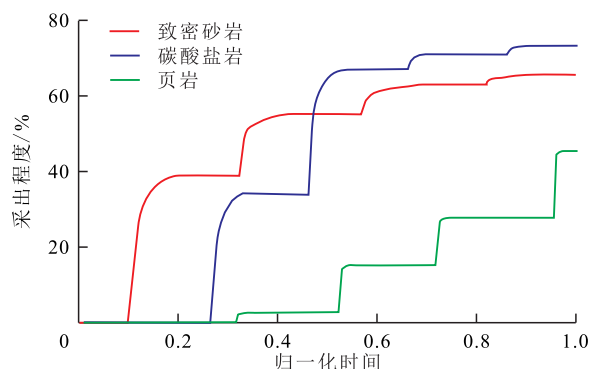


图7 3类岩心凝析油采出程度对比
Fig.7 Comparison of condensate recoveries of three types of samples

为明显。

此外,致密砂岩岩心平均1轮吞吐所需时间为1.25 h,碳酸盐岩首轮吞吐所需时间为2.3 h,而后面每轮吞吐平均所需时间为1.2 h,与致密砂岩岩心相近。而页岩岩心平均1轮吞吐所需时间为10 h,近乎是致密砂岩岩心和碳酸盐岩岩心的8.3倍。因此,为了提高解除页岩岩心凝析油的伤害程度,在考虑经济效益的前提下,一方面应尽可能增加吞吐次数,另一方面延长焖井和生产时间,以确保孔隙内压力得到充分传导或释放。

2.3 微观孔隙结构变化特征

低场核磁共振技术是目前较为主流的一种无损样品、快速且精度高的研究岩石微观孔隙结构的

方法。当饱和含氢流体的岩心位于外加磁场中时,横向弛豫时间主要受体相弛豫、表面弛豫和扩散弛豫的综合影响,但由于在岩心尺度下体相弛豫和扩散弛豫均可忽略,因而横向弛豫时间仅受表面弛豫(即岩石表面性质)影响^[20],即横向弛豫时间 T_2 的表达式可写为:

$$T_2 = \frac{1}{\rho\delta} r \quad (2)$$

其中:

$$\delta = \frac{S}{V} r \quad (3)$$

由(2)式可知,大孔隙表面赋存流体的 S/V 较小,使得氢质子弛豫速率慢,弛豫时间长;而小孔隙表面赋存的流体由于 S/V 较大,氢质子弛豫速率更快,弛豫时间更短^[21-22]。

2.3.1 致密砂岩

从注热化学流体吞吐前后致密砂岩岩心 T_2 谱分布变化(图8)可知,吞吐前致密砂岩岩心的 T_2 谱分布为单峰形态,核磁信号主要分布在弛豫时间为0.18~105 ms的孔隙,孔隙类型较为单一,以微小孔隙为主。而吞吐后 T_2 谱分布变为了双峰形态,孔隙类型也变成了双重孔隙系统,原来未出现信号的弛豫时间范围(105~2 837 ms)内出现了信号,主峰对应的信号幅度降低。说明由于热化学流体反应后产生的高压和高热量,不但增大了原孔隙的孔径,还诱发产生了微裂缝。结合吞吐前后 T_2 谱累积幅度变化可知,虽然致密砂岩岩心孔隙结构发生了变化,但总孔隙体积并未大幅增加,仅由10.26%增加至11.03%,这主要与致密砂岩岩心中高比例和高强度的石英矿物有关。由于致密砂岩岩心中58.2%都是石英矿物,提高了岩石强度,将改变岩石基质的可能性降至了最低。同时,也正是致密砂岩岩心中良好的孔隙和石英骨架限制,导致岩心中在高温高压作用下易于诱导形成微裂缝。

2.3.2 碳酸盐岩

从热化学流体吞吐前后碳酸盐岩岩心 T_2 谱分布变化(图9)可知,吞吐前碳酸盐岩岩心 T_2 谱分布也呈单峰形态,不同于致密砂岩岩心的是主峰波峰对应的弛豫时间为256 ms,远大于致密砂岩岩心主峰波峰对应的弛豫时间17.8 ms,且弛豫时间大于100 ms的孔隙体积占总孔隙体积的67.3%以上,说明碳酸盐岩岩心中存在与致密砂岩岩心不同的孔隙类型,主要以裂缝或溶孔等大孔径的大、中孔隙为主。热化学流体吞吐后, T_2 谱分布形态发生了较大变化,由单峰形变成了连续三峰形态,在0.1~10 ms范围内出现了2个新的连续波峰,波峰幅度较

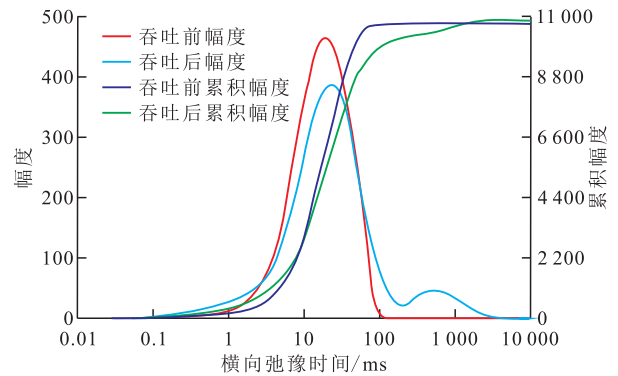


图8 热化学流体吞吐前后致密砂岩岩心 T_2 谱分布变化
Fig.8 T_2 spectrum distribution changes of tight sandstone core before and after thermochemical fluid huff and puff

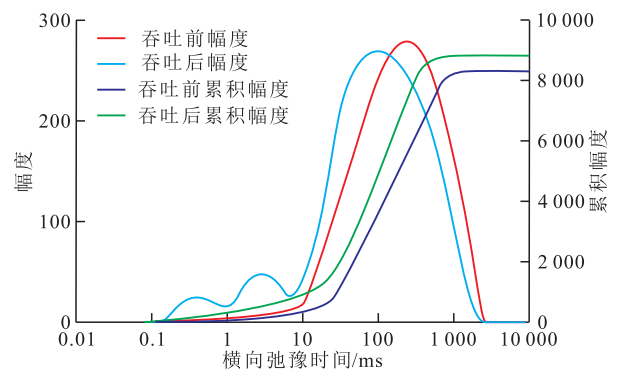


图9 热化学流体吞吐前后碳酸盐岩岩心 T_2 谱分布变化
Fig.9 T_2 spectrum distribution changes of carbonate core before and after thermochemical fluid huff and puff

小,且原主峰波峰对应的弛豫时间向左偏移,减小至93.6 ms, T_2 谱分布产生这些变化的原因主要是注入的乙酸溶液与碳酸盐岩岩心发生了反应,溶解了一部分岩石矿物,在扩大原有微孔孔径的同时形成了大量新的小孔隙,并扩展延伸与大孔隙相连通,导致弛豫时间0.1~10 ms的孔隙的信号幅度增强。结合吞吐前后 T_2 谱累积幅度变化可知,吞吐后碳酸盐岩岩心的孔隙体积增加,孔隙度由12.18%增加至13.32%,增加幅度为9.4%。可以看出,碳酸盐岩岩心注热化学流体吞吐更多的是对微小孔隙产生影响,而对大孔隙的影响相对较小。

2.3.3 页岩

从热化学流体吞吐前后页岩岩心 T_2 谱分布变化(图10)可知,吞吐前页岩岩心的 T_2 谱分布呈左峰为主峰的不连续三峰形态,主峰波峰对应的弛豫时间仅为0.34 ms,且弛豫时间小于1 ms的微孔体积占到了总孔隙体积的73.6%,说明页岩岩心发育多种类型孔隙,但主要以微孔为主,而微孔主要来源于有机质中的纳米级有机孔,且多种类型孔隙之间连通性很差。注热化学流体吞吐后,页岩岩心的 T_2 谱分布发生了巨大变化,其中,主峰波峰对应的弛

豫时间增大至0.77 ms,并在24 ms处形成了新的波峰,且3.8~926 ms的区域内也出现了较强的信号幅度, T_2 谱分布整体呈左峰高于右峰连续型双峰形态。这些变化均表明热化学流体反应后产生的原位高压和高热量能够增大页岩原孔隙孔径,并诱导新孔隙和微裂缝的产生。结合吞吐前后 T_2 谱累积幅度的变化可知,页岩岩心孔隙度由吞吐前的4.54%增加至吞吐后的8.35%,增加幅度高达85.4%,页岩岩心渗透率也由0.011 mD增大至1.85 mD,增加幅度达168倍,可以看出热化学流体反应后对页岩岩心孔隙结构的影响有利于凝析油产出。此外,吞吐后 T_2 谱分布整体向右偏移,且信号幅度也明显增加,这表明热化学流体处理后的页岩岩心中黏土矿物并未发生较大变化,没有因微粒运移和黏土矿物膨胀引发孔喉堵塞,这主要与热化学流体反应后的产物具有稳定黏土矿物,防止黏土矿物膨胀、微粒运移的效果有关。

2.3.4 3类岩心孔隙结构对比

通过对比3类岩心热化学流体处理后的 T_2 谱分布(图11)可知,页岩岩心的孔径分布最小,平均弛豫时间仅为0.48 ms,致密砂岩岩心和碳酸盐岩岩心的平均弛豫时间分别为26.8和345.6 ms。虽然弛豫时间越大表明赋存流体孔隙的孔径越大,但是不同类型岩心的孔径与弛豫时间的转换系数存在较大差异。根据郎东江等提出的采用4A分子筛标定 T_2 弛豫时间与孔径之间转换系数的方法^[23-24],可以分别标定出致密砂岩、碳酸盐岩和页岩岩心孔径与弛豫时间的转换系数分别为0.031 4,0.005 9和0.004 3 $\mu\text{m}/\text{ms}$ 。从表2还可以看出,页岩岩心的平均孔径和最大孔径由热化学流体处理前的0.002 1和0.65 μm 增加至处理后的0.005 8和4.22 μm ,说明页岩岩

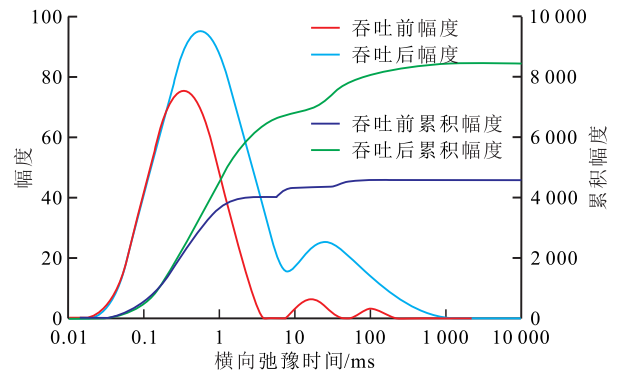


图10 热化学流体吞吐前后页岩岩心 T_2 谱分布变化
Fig.10 T_2 spectrum distribution changes of shale core before and after thermochemical fluid huff and puff

心在热化学流体处理后不但增大了原有纳米孔孔径,还诱发了微裂缝的产生、扩展和延伸。致密砂岩岩心的平均孔径和最大孔径分别由0.37和3.39 μm 增大至0.84和73.38 μm ,这2个参数的变化同样反映出了原孔隙孔径增加和微裂缝形成的效果。碳酸盐岩岩心的平均孔径由1.04 μm 增大至2.04 μm ,而最大孔径则变化较小,这也进一步说明碳酸盐岩岩心吞吐后更多的是形成了大量微小孔隙,而对大孔隙的影响很小。

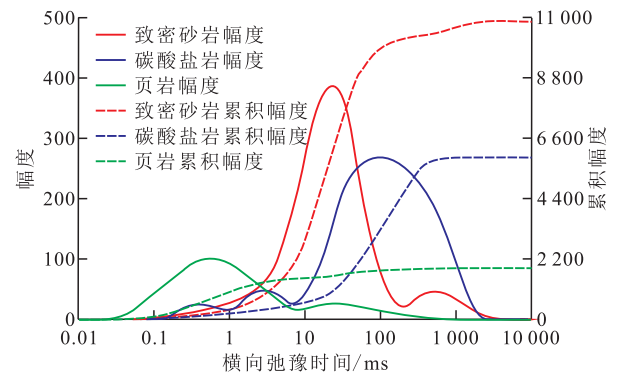


图11 3类岩心热化学流体处理后 T_2 谱分布对比
Fig.11 Comparison of T_2 spectrum distribution of three types of cores after thermochemical fluid treatment

表2 热化学流体吞吐前后3类岩心孔径变化对比

Table 2 Comparison of pore size changes of three types of cores before and after thermochemical fluid huff and puff

| 岩心类型 | 转换系数/ ($\mu\text{m} \cdot \text{ms}^{-1}$) | 吞 吐 前 | | | | 吞 吐 后 | | | |
|------|---|---------------|---------------------|---------------|------------------------|---------------|---------------------|---------------|------------------------|
| | | 平均弛豫 时间/ms | 平均孔径/ μm | 最大弛豫 时间/ms | 最大孔径/ μm | 平均弛豫 时间/ms | 平均孔径/ μm | 最大弛豫 时间/ms | 最大孔径/ μm |
| 致密砂岩 | 0.031 4 | 11.7 | 0.37 | 108 | 3.39 | 26.8 | 0.84 | 2 337 | 73.38 |
| 碳酸盐岩 | 0.005 9 | 175.6 | 1.04 | 2 204.2 | 13.00 | 345.6 | 2.04 | 2 176 | 12.84 |
| 页岩 | 0.004 3 | 0.48 | 0.002 1 | 151.4 | 0.65 | 1.36 | 0.005 8 | 982 | 4.22 |

从3类岩心在热化流体吞吐后不同围压下的渗透率变化(图12)可以看出,致密砂岩岩心和页岩岩心虽然渗透率较低,但其受围压的影响较小,而碳酸盐岩岩心受围压影响相对较大,随着围压的增加,渗透率不断降低。这说明致密砂岩岩心和页岩

岩心在热化学流体反应后产生的微裂缝即使在较高的上覆压力下也不会发生闭合,而碳酸盐岩岩心由于产生的微小孔隙居多,加之其颗粒骨架并非像石英矿物一样坚固,导致其渗透率更易因上覆压力的增加而降低。

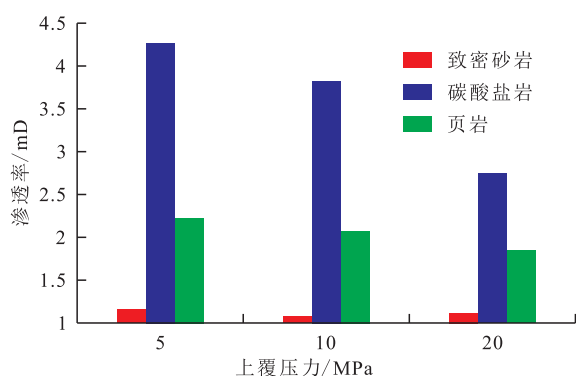


图12 热化学流体吞吐后岩心在不同围压下的渗透率
Fig.12 Permeability of cores under different confining pressures after thermochemical fluid huff and puff

3 结论

热化学流体(NH_4Cl 和 NaNO_2)在乙酸催化下,快速释放大 量氮气、水蒸汽和热量,能够在 0.75 h 内将岩心压力由 2 MPa 增大至 10.9 MPa,在 0.17 h 内将岩心温度由 25 °C 提高至 150 °C,较高的岩心初始压力更有利于提高热化学流体的反应效果。致密砂岩、碳酸盐岩和页岩岩心注热化流体吞吐累积凝析油采出程度分别为 65.7%, 73.9% 和 46.3%。其中,致密砂岩和碳酸盐岩岩心仅需 2 轮吞吐即可有效清除 55.5% 和 67.6% 的凝析油堵塞。热化学流体吞吐后,致密砂岩岩心平均孔径和最大孔径分别由 0.37 和 3.39 μm 增大至 0.84 和 73.38 μm ,页岩岩心平均孔径和最大孔径由 0.002 1 和 0.65 μm 增加至 0.005 8 和 4.22 μm ,而碳酸盐岩岩心平均孔径由 1.04 增大至 2.04 μm ,但最大孔径变化较小。

符号解释

- r ——孔隙半径, μm ;
 S/V ——页岩孔隙的比表面积, $1/\mu\text{m}$;
 T_2 ——横向弛豫时间, ms;
 ρ ——弛豫速率, $\mu\text{m}/\text{ms}$;
 δ ——孔隙形状因子, 无量纲。

参考文献

[1] 黄磊, 康凯, 张雷, 等. 凝析气藏 PVT 实验数据合格性的判别方法[J]. 断块油气田, 2022, 29(3): 390-394.
 HUANG Lei, KANG Kai, ZHANG Lei, et al. Distinguishing method for conformity of PVT data for condensate gas reservoirs [J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2022, 29(3): 390-394.
 [2] 林魂, 宋西翔, 罗超, 等. 致密砂岩油藏裂缝与基质间渗吸特征及主控因素[J]. 油气地质与采收率, 2022, 29(5): 133-140.

LIN Hun, SONG Xixiang, LUO Chao, et al. Dynamic imbibition characteristics between fractures and matrix in tight sandstone reservoirs and main controlling factor [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2022, 29(5): 133-140.
 [3] 胡伟, 吕成远, 伦增珉, 等. 致密多孔介质中凝析气定容衰竭实验及相态特征[J]. 石油学报, 2019, 40(11): 1388-1395.
 HU Wei, LÜ Chengyuan, LUN Zengmin, et al. Constant volume depletion experiment and phase characteristic of condensate gas in dense porous media [J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(11): 1388-1395.
 [4] MOHAMMED N, ABBAS A J, ENYI G C, et al. Alternating N_2 gas injection as a potential technique for enhanced gas recovery and CO_2 storage in consolidated rocks: an experimental study [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020, 10(8): 3883-3903.
 [5] LIU H, GUO P, DU J, et al. Investigating the influence of CO_2 injection and reservoir cores on the phase behavior of two low-permeability crude oils: Experimental verification and thermodynamic model development [J]. Fuel, 2019, 239: 701-708.
 [6] SETEYEBOBOT I, JAMIOLAHMADY M, JAEGER P, et al. An experimental study of the effects of CO_2 injection on gas/condensate recovery and CO_2 storage in gas-condensate reservoirs [C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro, 2021.
 [7] 全志刚, 李友川, 何将启, 等. 渤海海域渤中凹陷渤中 19-6 大型凝析气田天然气来源探讨[J]. 石油实验地质, 2022, 44(2): 324-330.
 TONG Zhigang, LI Youchuan, HE Jiangqi, et al. Gas source of BZ19-6 condensate gas field in Bozhong Sag, Bohai Sea area [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2022, 44(2): 324-330.
 [8] MAHMOUDI Alemi F, MOUSAVI Dehghani S A, RASHIDI A, et al. Potential application of Fe_2O_3 and functionalized SiO_2 nanoparticles for inhibiting asphaltene precipitation in live oil at reservoir conditions [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(7): 5908-5924.
 [9] MOUSAVI M A, HASSANAJILI S, RAHIMPOUR M R. Synthesis of fluorinated nano-silica and its application in wettability alteration near-wellbore region in gas condensate reservoirs [J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 205-214.
 [10] FRANCO A M, ZABALA R D, LOPERA S H, et al. Interaction of anionic surfactant- nanoparticles for gas-wettability alteration of sandstone in tight gas-condensate reservoirs [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018, 51: 53-64.
 [11] HASSAN A M, MAHMOUD M A, AL-MAJED A A, et al. Novel technique to eliminate gas condensation in gas condensate reservoirs using thermochemical fluids [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(12): 12843-12850.
 [12] ALADE O S, HAMDY M, MAHMOUD M, et al. A preliminary assessment of thermochemical fluid for heavy oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 186(3): 106-115.
 [13] ALADE O S, MAHMOUD M, HASSAN A, et al. Evaluation of kinetics and energetics of thermochemical fluids for enhanced

- recovery of heavy oil and liquid condensate [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 5 538-5 543.
- [14] 王晓雯. 致密油储层敏感性评价及主控因素研究[J]. *特种油气藏*, 2021, 28(1): 103-110.
- WANG Xiaowen. Study on reservoir sensitivity evaluation and key control factors of tight oil reservoirs [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2021, 28(1): 103-110.
- [15] WAN T, MU Z. The use of numerical simulation to investigate the enhanced Eagle Ford shale gas condensate well recovery using cyclic CO₂ injection method with nano-pore effect [J]. *Fuel*, 2018, 233: 123-132.
- [16] MAHMOUD M A A, NASR-EL-DIN H A A, DE WOLF C A A, et al. Optimum injection rate of a new chelate that can be used to stimulate carbonate reservoirs [J]. *SPE Journal*, 2011, 16(4): 968-980.
- [17] SHENG J J. Increase liquid oil production by huff-n-puff of produced gas in shale gas condensate reservoirs [J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 2015, 11: 19-26.
- [18] MENG X, SHENG J J, YU Y. Experimental and numerical study of enhanced condensate recovery by gas injection in shale gas-condensate reservoirs [J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2017, 20(2): 471-477.
- [19] SHARMA S, SHENG J J. Comparison of huff-n-puff gas injection and solvent injection in large-scale shale gas condensate reservoirs [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 52: 434-453.
- [20] 代全齐, 罗群, 张晨, 等. 基于核磁共振新参数的致密油致密砂岩储层孔隙结构特征——以鄂尔多斯盆地延长组7段为例[J]. *石油学报*, 2016, 37(7): 887-897.
- DAI Quanqi, LUO Qun, ZHANG Chen, et al. Pore structure characteristics of tight-oil sandstone reservoir based on a new parameter measured by NMR experiment: a case study of seven Member in Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37(7): 887-897.
- [21] 王奥, 李菊花, 郑斌. 多孔介质中凝析气相态特征[J]. *大庆石油地质与开发*, 2021, 40(1): 61-67.
- WANG Ao, LI Juhua, ZHENG Bin. Study on the phase behaviors of the condensate gas in porous media [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2021, 40(1): 61-67.
- [22] 张蕊, 李新强, 李馨语, 等. 低渗透非均质多层储层CO₂驱油效果评价及储层伤害特征[J]. *油气地质与采收率*, 2022, 29(3): 121-127.
- ZHANG Rui, LI Xinqiang, LI Xinyu, et al. Evaluation of CO₂ flooding effect and damage characteristics in low permeability heterogeneous multi-layer reservoirs [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2022, 29(3): 121-127.
- [23] 郎东江, 伦增珉, 吕成远, 等. 页岩油注二氧化碳提高采收率影响因素核磁共振实验[J]. *石油勘探与开发*, 2021, 48(3): 1-10.
- LANG Dongjiang, LUN Zengmin, LÜ Chengyuan, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of CO₂ injection to enhanced shale oil recovery [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2021, 48(3): 1-10.
- [24] 黄兴, 李响, 张益, 等. 页岩油储集层二氧化碳吞吐纳米孔隙原油微观动用特征[J]. *石油勘探与开发*, 2022, 49(3): 557-564.
- HUANG Xing, LI Xiang, ZHANG Yi, et al. Micro production characteristics of nano pore crude oil in shale oil reservoir after CO₂ huff and puff [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(3): 557-564.

编辑 王星