



## 页岩超低温液氮辅助CO<sub>2</sub>吞吐试验研究

万涛 王波 王伟 康振 刁广智 王斌

### Experimental Study on Improving Permeability of Shale by CO<sub>2</sub> Huff and Puff Assisted by Ultra-Low Temperature Liquid Nitrogen

WAN Tao, WANG Bo, WANG Wei, KANG Zhen, DIAO Guangzhi, WANG Bin

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.11911/syztjs.2025015>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 页岩油储层裂缝对CO<sub>2</sub>吞吐效果的影响及孔隙动用特征

The Influence of Fractures in Shale Oil Reservoirs on CO<sub>2</sub> Huff and Puff and Its Pore Production Characteristics

石油钻探技术. 2022, 50(2): 38–44 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2022006>

#### 吉木萨尔页岩油藏泡沫辅助注气吞吐试验研究

Experimental Study on Foam-Assisted Gas Huff-and-Puff in the Jimsar Shale Oil Reservoir

石油钻探技术. 2022, 50(2): 22–29 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2022017>

#### N<sub>2</sub>泡沫/CO<sub>2</sub>复合吞吐提高采收率三维物理模拟试验研究

Experimental Study of CO<sub>2</sub> Huff and Puff Combined with N<sub>2</sub> Foam for Enhanced Oil Recovery by Three-Dimensional Physical Models

石油钻探技术. 2022, 50(6): 126–132 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2022105>

#### 超临界CO<sub>2</sub>萃取页岩油效果评价及影响因素分析

Evaluation of Shale Oil Extraction by Supercritical CO<sub>2</sub> and Analysis of Influencing Factors

石油钻探技术. 2024, 52(4): 94–103 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2024069>

#### 东营凹陷陆相页岩油CO<sub>2</sub>增能压裂裂缝形态研究

Study on Fracture Morphology of CO<sub>2</sub> Energized Fracturing of Continental Shale Oil in Dongying Sag

石油钻探技术. 2023, 51(5): 42–48 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2023082>

#### 鄂尔多斯盆地页岩油水平井CO<sub>2</sub>区域增能体积压裂技术

CO<sub>2</sub> Regional Enhanced Volumetric Fracturing Technology for Shale Oil Horizontal Wells in Ordos Basin

石油钻探技术. 2023, 51(5): 15–22 <http://doi.org/10.11911/syztjs.2023091>



扫码关注公众号，获取更多信息！

◀油气开发▶

doi:10.11911/syztjs.2025015

引用格式: 万涛, 王波, 王伟, 等. 页岩超低温液氮辅助 CO<sub>2</sub> 吞吐试验研究 [J]. 石油钻探技术, 2025, 53(2): 151–158.

WAN Tao, WANG Bo, WANG Wei, et al. Experimental study on improving permeability of shale by CO<sub>2</sub> huff and puff assisted by ultra-low temperature liquid nitrogen [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2025, 53(2): 151–158.

## 页岩超低温液氮辅助 CO<sub>2</sub> 吞吐试验研究

万 涛<sup>1</sup>, 王 波<sup>1</sup>, 王 伟<sup>1</sup>, 康 振<sup>1</sup>, 刁广智<sup>1</sup>, 王 斌<sup>2</sup>

(1. 中国石油长庆油田分公司第五采油厂, 陕西定边 710200; 2. 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 陕西西安 710016)

**摘 要:** 页岩储层岩石致密、孔喉细小、渗透率极低, 明确页岩渗流机理是提高页岩油气采收率的关键。为此, 进行了页岩岩心液氮 (LN<sub>2</sub>) 低温处理试验和循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐试验, 分析了页岩经液氮低温处理后不同注气压力循环注气吞吐对页岩油采收率、岩石物性和油气两相相对渗透率的影响, 明确了处理前后微观孔隙结构的变化特征。试验结果表明, LN<sub>2</sub> 注入页岩后可产生 313.5 MPa 热应力, 诱导形成微裂缝。LN<sub>2</sub> 气化体积膨胀作用和循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐能够在形成的微裂缝中形成再加压机制, 扩展诱导裂缝, 提高渗流能力。CO<sub>2</sub> 吞吐采收率与注入压力成正比, 超临界态 CO<sub>2</sub> 首轮吞吐采收率和 3 轮吞吐累计采收率比亚临界态 CO<sub>2</sub> 高 32.4% 和 34.9%, 提高幅度达 154.6% 和 101.7%。高压注 CO<sub>2</sub> 所需的吞吐次数减少, 产出油量主要来源于前 2 轮吞吐。与初始页岩岩心相比, 超临界态 CO<sub>2</sub> 循环吞吐后岩心平均孔径增大 176%, 最大油、气相对渗透率分别提高了 1.8 倍和 2.3 倍。研究结果对页岩油气增产具有一定的参考价值。

**关键词:** 页岩; 二氧化碳吞吐; 液氮; 孔隙结构; 微裂缝

中图分类号: TE348

文献标志码: A

文章编号: 1001-0890(2025)02-0151-08

## Experimental Study on Improving Permeability of Shale by CO<sub>2</sub> Huff and Puff Assisted by Ultra-Low Temperature Liquid Nitrogen

WAN Tao<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, KANG Zhen<sup>1</sup>, DIAO Guangzhi<sup>1</sup>, WANG Bin<sup>2</sup>

(1. The No. 5 Oil Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Dingbian, Shaanxi, 710200, China; 2. Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an, Shaanxi, 710016, China)

**Abstract:** The shale reservoir has tight rock, small pore throat, and very low permeability. The knowledge of flow mechanism in shale is the key to improving the recovery of shale oil and gas. By conducting low-temperature liquid nitrogen (LN<sub>2</sub>) treatment experiments on shale cores and experiments of cyclic injection of CO<sub>2</sub>, the effects of cyclic gas injection at different injection pressures after low-temperature LN<sub>2</sub> treatment on the recovery of shale oil, physical properties of cores, and relative permeability of oil and gas were studied, and the changes in the microscopic pore structure before and after the treatment were identified. The experimental results show that after LN<sub>2</sub> injection, the shale can generate a thermal stress of 313.5 MPa, inducing the formation of micro-fractures. The volume expansion effect of LN<sub>2</sub> vaporization and cyclic injection for CO<sub>2</sub> can form a re-pressurization mechanism in the core after the formation of micro-fractures, expanding the induced fractures and improving the permeability. The recovery by CO<sub>2</sub> huff and puff is proportional to the injection pressure. The cumulative recovery by the first and third rounds of supercritical CO<sub>2</sub> huff and puff are 32.4% and 34.9% higher than those of subcritical CO<sub>2</sub>, with an increase of 154.6% and 101.7%, respectively. The number of required huff and puff cycles for high-pressure CO<sub>2</sub> injection is reduced, and the produced oil mainly comes from the first two rounds of huff and puff. Compared with that of the initial shale core, after supercritical cyclic CO<sub>2</sub> huff and puff, the average pore size increases by 176%, and the maximum relative permeability of oil and gas increase by 1.8 and 2.3 times, respectively. The research results provide a reference for the

收稿日期: 2024-09-04; 改回日期: 2025-02-04。

作者简介: 万涛 (1987—), 男, 重庆忠县人, 2011 年毕业于重庆科技学院石油工程专业, 工程师, 主要从事油田开发方面的研究工作。E-mail: 2326169049@qq.com。

通信作者: 王斌, wangbingtkf@163.com。

基金项目: 国家科技重大专项“鄂尔多斯盆地大型低渗透岩性地层油气藏开发示范工程”(编号: 2016ZX05050) 资助。

production increase of shale oil and gas.

**Key words:** shale; CO<sub>2</sub> huff-puff; liquid nitrogen; pore structure; micro-fracture

水力压裂技术的大规模应用为提高致密储层和页岩储层油气采收率带来了希望。然而,水力压裂作业依赖于水基流体(如滑溜水)的大量使用,会对储层和环境产生较大伤害<sup>[1-4]</sup>。此外,由于致密储层和页岩储层岩石极其致密,压裂液返排率很低,大量压裂液滞留储层不但会污染储层流体,还会降低油气相对渗透率<sup>[5-7]</sup>。为了避免储层和环境伤害,提高储层流动能力,相继提出了新型流体压裂技术(如超临界 CO<sub>2</sub>、低温液态 CO<sub>2</sub> 或液氮等)<sup>[8-10]</sup>,并用于矿场开发。采用液氮压裂储层的方法在 20 世纪 90 年代就见报道<sup>[11-13]</sup>,液氮(LN<sub>2</sub>)压裂储层是指将超低温液氮注入高温地层中,由于地层高温与注入的冷流体之间存在巨大温差,岩石会在热胀冷缩作用下产生热应力<sup>[14-15]</sup>,当热应力超过基质胶结强度时,会形成新的裂缝;当 LN<sub>2</sub> 升温至储层温度时, LN<sub>2</sub> 会变成氮气(N<sub>2</sub>),从而引发初始裂缝的进一步扩展和延伸<sup>[16-17]</sup>,提高微裂缝之间的连通性和渗流能力。LN<sub>2</sub> 压裂不会对地层造成伤害,气化后也不与储层中的矿物和流体反应,具有极大的应用潜力<sup>[18-19]</sup>。Cha Minsu 等人<sup>[20]</sup>探索了不同类型岩石样品的 LN<sub>2</sub> 低温处理效果,结果表明,热应力作用后的岩石渗透率均有不同程度的提高。Jiang Long 等人<sup>[21]</sup>提出矿场实施 LN<sub>2</sub> 低温压裂时井口及管线的连接流程,以及设备需要的注意事项。总体而言,目前 LN<sub>2</sub> 压裂储层的方法仍处于发展初期,并未形

成系统的室内试验研究及评价方法。在没有施加任何外部压力的条件下,仅依靠 LN<sub>2</sub> 气化的体积膨胀作用无法在储层中扩展和延伸裂纹形成裂缝,提高致密储层和页岩储层的油气采收率的关键取决于储层中流体的渗流能力, LN<sub>2</sub> 压裂成功的关键又取决于诱导裂纹扩展的外部施压。

为此,笔者提出一种将 LN<sub>2</sub> 低温处理和循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐相结合的方法,以提高页岩储层的渗流能力,并进行了页岩岩心液氮低温处理试验和循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐试验,分析了 LN<sub>2</sub> 低温处理后不同注气压力循环注气吞吐对页岩油采收率、岩石物性及油气两相相对渗透率的影响,结合低场核磁共振技术对微观孔隙结构参数的定量分析,明确了处理前后微观孔隙结构的变化特征。

## 1 试验材料

试验页岩采集自四川盆地复兴地区凉高山组,岩心的基本参数见表 1,采用动态脉冲激振法测定岩心的弹性模量和泊松比(见表 2),试验所用岩心的孔隙结构无显著个体差异。

试验页岩油密度为 0.785 kg/L,地层温度条件(78.5 ℃)下原油黏度为 1.15 mPa·s,属于轻质低密低黏原油。试验 LN<sub>2</sub> 纯度为 99.999%,温度为 -194 ℃,热传导率为  $2.28 \times 10^{-4}$  J/(cm·s·℃)。试

表 1 页岩岩心基本参数

Table 1 Basic parameters of experimental shale core

岩心编号	直径/mm	长度/mm	孔隙度, %	渗透率/ $10^{-3}$ mD	总有机碳含量, %	镜质体反射率, %	试验设计
1	38.25	51.75	7.32	0.45	2.11	1.15	LN <sub>2</sub> 低温处理+4 MPa循环注CO <sub>2</sub> 吞吐
2	38.14	54.21	7.47	0.37	2.83	1.21	LN <sub>2</sub> 低温处理+7 MPa循环注CO <sub>2</sub> 吞吐
3	38.16	52.42	6.74	0.24	3.03	1.18	LN <sub>2</sub> 低温处理+10 MPa循环注CO <sub>2</sub> 吞吐
4	38.11	51.56	7.21	0.33	2.81	1.07	10 MPa循环注CO <sub>2</sub> 吞吐(对比试验)

表 2 岩心在低温处理中形成的热应力及计算参数

Table 2 Thermal stress and calculation parameters formed during low-temperature treatment

岩心编号	弹性模量/ $10^3$ MPa	泊松比	热膨胀系数/ $10^{-6}$ ℃ <sup>-1</sup>	低温LN <sub>2</sub> 处理前温度/℃	低温LN <sub>2</sub> 处理后温度/℃	热应力/MPa
1	61.0	0.296	15	78.5	-177.3	303.3
2	56.4	0.284	15	78.5	-181.1	281.9
3	70.3	0.311	15	78.5	-178.6	355.5

验 CO<sub>2</sub> 纯度为 99.95%, 地层条件 (78.5 °C、20 MPa) 下超临界态 CO<sub>2</sub> 密度为 0.448 kg/L, 扩散系数为  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

## 2 试验步骤

1) 试验前, 采用氦孔仪分别测定页岩岩心的孔隙度和渗透率。除 CT 扫描岩心端面获取初始状态下岩心的物性参数及端面图像外, 还需核磁共振扫描洗净烘干的岩心, 获取干燥岩心的基础信号, 排除岩心中有有机质和黄铁矿等矿物干扰。

2) 对饱和油后的岩心进行核磁共振扫描, 获取完全饱和油时的  $T_2$  谱。再将岩心置于高压密闭容器中, 升温至试验温度, 并连接试验仪器 (见图 1)。

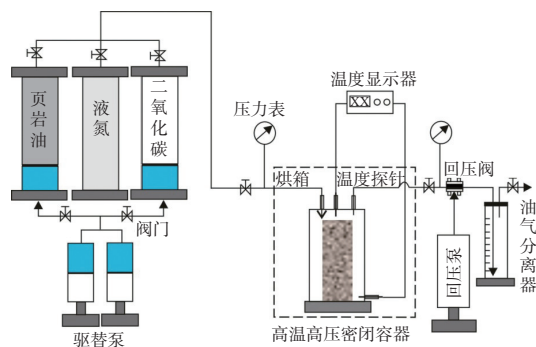


图 1 岩心试验仪器

Fig.1 Core experimental instruments

3) 将 LN<sub>2</sub> 以注入压力 0.2 MPa 注入高压密闭容器内, 注入时间约 6~8 min, 注入量约为岩心体积的 8~10 倍。LN<sub>2</sub> 注入完成后, 继续开展循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐试验。

4) 分别在设计的 4 种压力下注入 CO<sub>2</sub> (见表 1), 当高压密闭容器内压力达到注入压力后, 关闭阀门, 闷井 4 h。闷井结束后, 打开阀门排气, 逐级降低容器内压力, 直至压力达到大气压。

5) 重复步骤 4), 每个注入压力下重复进行 3 次循环吞吐。

6) 试验结束后, 重新将岩心饱和原油, 并再次对饱和油后的岩心进行核磁共振扫描。

7) 将饱和油后的岩心放入岩心夹持器内, 以恒压 1 MPa 向岩心注入氮气, 记录驱替过程中油气的产出体积和见气时间; 当岩心出口不再出油时, 停止注气。采用 JBN 方法计算油气两相相对渗透率, 绘制油气相对渗透率曲线。

8) 相对渗透率试验完成后, 重新清洗岩心, 再次测定岩心的孔隙度、渗透率, 并进行 CT 扫描。

## 3 试验结果及分析

### 3.1 页岩矿物组成

LN<sub>2</sub> 低温处理过程中, 能否形成新裂缝与页岩矿物组成存在密切关系。试验岩心的矿物组成及含量如图 2 所示, 可知其中石英、方解石和白云石含量较高, 平均质量含量分别为 22.7%, 24.5% 和 26.4%, 其次为黏土矿物, 平均质量含量为 16.4%, 此外还含有少量斜长石、钾长石和黄铁矿等矿物, 页岩样品中脆性矿物 (如石英和方解石) 含量较高, 具有较高的弹性模量和抗压强度。其中, 黏土矿物含量也较高, 主要为高岭石、蒙脱石和伊利石, 晶间孔发育程度高, 具有较大的比表面积和微小孔隙。此外, 页岩样品中的方解石和白云石作为胶结剂, 增大了岩石刚度, 而脆性矿物与有机成分的存在又会使岩石在外加应力作用下破裂产生裂缝。

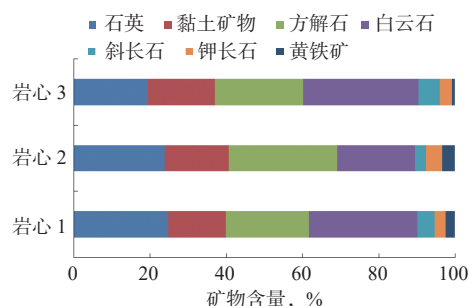


图 2 页岩岩心矿物组成及含量

Fig.2 Mineral composition and content of experimental shale samples

### 3.2 LN<sub>2</sub> 低温处理与热应力效应

当 LN<sub>2</sub> 在储层温度 (78.5 °C) 下与页岩岩心接触时, 能够在岩石内部及外部形成陡峭的温度梯度, 在岩石外部形成“拉”应力的同时, 在岩石内部产生“压”应力, 进而形成连接现有天然裂缝的新裂缝网络。根据式 (1) 可以计算出 LN<sub>2</sub> 注入后所产生的热应力 (见表 1)。热应力的大小取决于岩石弹性模量及 LN<sub>2</sub> 与岩心之间的温差, 由于 3 块岩心的温差基本相同 (78.5 °C 至 -194 °C), 因此弹性模量是影响热应力大小的主要因素。此外, 热膨胀系数是评价热应力和矿物变形的重要因素, 不同类型矿物具有不同的热膨胀系数。例如, 方解石和白云石热膨胀系数在  $(1.3 \sim 6.7) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  之间, 黄铁矿的热膨胀系数在  $(8.6 \sim 11.3) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  之间。然而, 有关沉积岩热膨胀系数的数据很少, 不同页岩地层的热膨胀系数在  $(10 \sim 20) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 一些学者使用  $15 \times$



$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  作为页岩的热膨胀系数值<sup>[22]</sup>。因此,采用  $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  作为页岩的热膨胀系数来计算热应力,计算公式为:

$$\sigma_t = E(1 + \nu)\alpha(T_i - T_s) \quad (1)$$

式中:  $\sigma_t$  为施加的热应力, MPa;  $\nu$  为泊松比;  $E$  为弹性模量, MPa;  $\alpha$  为岩石热膨胀系数,  $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $T_i$ ,  $T_s$  分别为岩石在低温  $\text{LN}_2$  处理前后的温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

3 块页岩岩心在  $\text{LN}_2$  低温处理中受到的最大热应力值见表 2, 3 块岩心在  $\text{LN}_2$  低温处理中产生了非常高的热应力, 平均热应力值达到了 313.5 MPa, 导致岩心诱发微裂缝的形成或是扩展原有天然微裂缝。然而, 根据莱顿弗罗斯特效应(Leidenfrost)可知<sup>[23-24]</sup>,  $\text{LN}_2$  并不会润湿炙热的岩石表面, 而会快速蒸发在岩石表面形成蒸汽层, 导致热应力迅速下降, 降低并延迟冷却速度。因此,  $\text{LN}_2$  注入后岩石温度越来越低, 岩心温度在 4 min 内由  $78.5^{\circ}\text{C}$  迅速降至  $-140^{\circ}\text{C}$ , 并在后续的 4 min 内将岩心温度继续降至  $-180^{\circ}\text{C}$  左右(见图 3)。岩心温度快速下降, 导致热应力突增, 诱导裂缝产生。同时, 热应力产生的裂缝只是初始状态的裂纹, 裂纹进一步形成裂缝则是由  $\text{LN}_2$  气化膨胀(膨胀比例 1:694)所致。因此, 低温  $\text{LN}_2$  处理后的气化及后续的循环注气吞吐是扩展和延伸裂缝的关键。

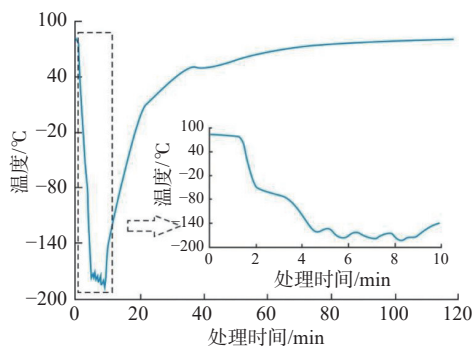


图3  $\text{LN}_2$  低温处理过程中岩心温度随时间的变化

Fig.3 Changes in core temperature over time during low-temperature  $\text{LN}_2$  treatment

### 3.3 页岩油采收率提高效果评价

注入压力 10 MPa 时, 未处理岩心(岩心 4)与  $\text{LN}_2$  低温处理岩心(岩心 3)  $\text{CO}_2$  吞吐采收率如图 4 所示。由图 4 可知, 岩心 3 的累计吞吐采收率和前 2 轮吞吐的周期采收率均远高于岩心 4, 其中岩心 3 首轮吞吐采收率和 3 轮累计吞吐采收率的提高幅度分别达 180% 和 129%, 说明岩心经  $\text{LN}_2$  低温处理后再循环注  $\text{CO}_2$  吞吐能够大幅提高页岩油采收率。

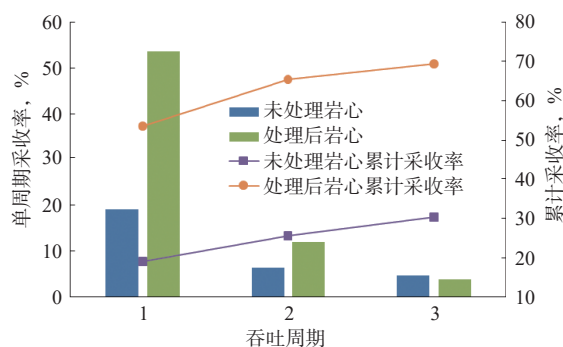


图4 未处理岩心和  $\text{LN}_2$  低温处理后岩心  $\text{CO}_2$  吞吐采收率对比

Fig.4 Comparison of recovery by  $\text{CO}_2$  huff and puff of core with and without low-temperature  $\text{LN}_2$  treatment

$\text{LN}_2$  低温处理后的岩心吞吐采收率还与  $\text{CO}_2$  注入压力有关, 累计吞吐采收率随着注入压力增大而增大(见图 5)。注入压力由 7 MPa 增至 10 MPa 时, 首轮吞吐采收率由 21.1% 提高至 53.5%, 提高幅度达 154.6%, 累计吞吐采收率由 34.4% 提高至 69.3%, 提高幅度达 101.7%, 说明超临界态  $\text{CO}_2$  循环注入的吞吐效果远优于亚临界态或气态  $\text{CO}_2$ 。一方面, 高压下  $\text{CO}_2$  具有更强的溶解降黏和膨胀体积的能力, 降低原油渗流阻力, 提高  $\text{CO}_2$  波及面积; 另一方面, 超临界  $\text{CO}_2$  分子活性强, 具有很强的化学反应能力和溶解能力, 不但能够萃取微小孔隙内的低分子烃类化学物, 还能萃取和溶解蒙脱石、高岭石等黏土矿物和白云石等碳酸盐矿物, 起到扩展和延伸裂缝的效果, 提高裂缝渗流能力。 $\text{CO}_2$  饱和页岩后, 页岩中矿物组成和孔隙结构发生了显著变化<sup>[25]</sup>, 黏土和碳酸盐矿物含量降低, 比表面积减小, 平均孔径增大。

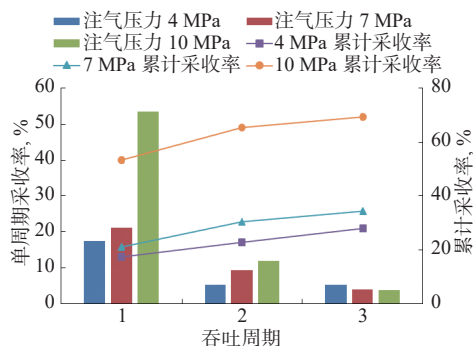


图5  $\text{LN}_2$  低温处理后岩心在不同注气压力下吞吐的采收率对比

Fig.5 Comparison of recovery by huff and puff of core with low-temperature  $\text{LN}_2$  treatment under different gas injection pressures

然而,随着吞吐次数增加,周期吞吐采收率却不断降低,且降低幅度随着 CO<sub>2</sub> 注入压力增大而增大。注入压力为 10 MPa 时,第二轮吞吐采收率与首轮采收率相比降幅达到了 77.6%,注入压力为 10 MPa 时的第三轮吞吐采收率甚至低于注入压力 4 MPa 和 7 MPa 时的第三轮吞吐采收率,说明高压注 CO<sub>2</sub> 所需的吞吐次数减少,产油量主要来源于前 2 轮吞吐。这主要与 CO<sub>2</sub> 动用基质原油深度有关,高压下 CO<sub>2</sub> 扩散和抽提能力强,CO<sub>2</sub> 进入基质深度大,加之在 CO<sub>2</sub> 作用下原有裂缝扩展和延伸,加大了 CO<sub>2</sub> 与基质原油的接触面积,降低了基质原油流出时受到的阻力,使得 CO<sub>2</sub> 能够动用的原油基本在首轮就被动用,后续多轮吞吐只是在原有动用区域继续提高驱油效率而已。因此, LN<sub>2</sub> 低温处理与高压循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐相结合的方法能够在岩心中形成再加压机制,促进 CO<sub>2</sub> 与矿物之间的化学物理反应,扩展诱导裂缝,提高渗流能力,进而大幅提高页岩采收率。

### 3.4 页岩物性及孔隙结构变化特征

#### 3.4.1 孔隙度及渗透率变化

对比初始岩心与 LN<sub>2</sub> 低温处理和 CO<sub>2</sub> 吞吐后的岩心孔隙度和渗透率可知,处理后岩心的孔隙度和渗透率均有不同程度的提高(见图 6),孔隙度和渗透率的提高幅度均与 CO<sub>2</sub> 注入压力成正比。其中,渗透率提高幅度比孔隙度更加明显,尤其在注入压力 10 MPa 条件下,孔隙度的提高幅度为 78.6%,而渗透率由 0.236  $\mu\text{D}$  提高至 64.438  $\mu\text{D}$ ,提高幅度高达 27 204%,表明了 LN<sub>2</sub> 低温处理后继续进行循环注气的必要性。岩心经过 LN<sub>2</sub> 低温处理后,在矿物边界及胶结处会形成很多微小裂纹(或裂痕),这些裂纹不具备渗流能力,只能提高页岩的孔隙体积,而循环注入 CO<sub>2</sub> 后,新生裂纹扩展和延伸形成裂缝并与部分孤立的孔隙相连通,提高了孔隙的连通性。CO<sub>2</sub> 注入压力的高低直接影响微裂缝的扩展和延伸效果,除了超临界态 CO<sub>2</sub> 具有很强的萃取和溶解能力外,CO<sub>2</sub> 还能吸附在新生裂缝中,诱导裂缝溶胀,使裂缝难以闭合。同时,由于裂缝中流动阻力最小,CO<sub>2</sub> 萃取出的矿物颗粒运移至裂缝中,并滞留于裂缝内,避免了微裂缝的闭合,从而可提高裂缝渗流能力。

3 种不同注入压力吞吐后页岩渗透率随上覆压力的变化如图 7 所示。岩心经过 LN<sub>2</sub> 低温处理与 CO<sub>2</sub> 吞吐后渗透率大幅提高,但受上覆岩石压力变化的影响较小。例如,10 MPa 压力下,CO<sub>2</sub> 吞吐后

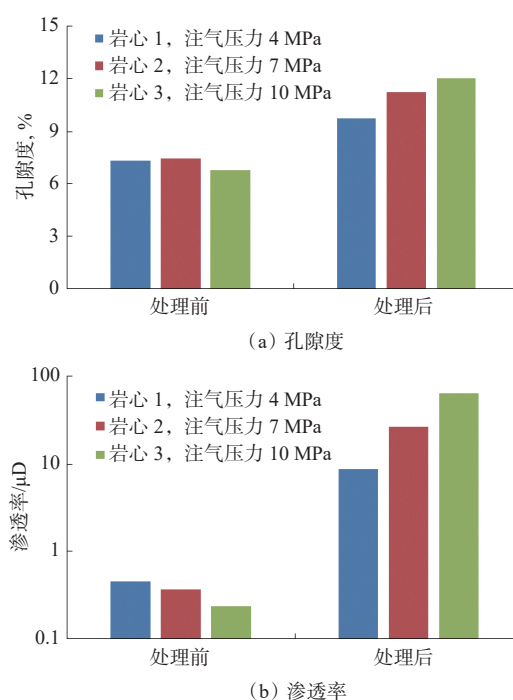


图 6 初始岩心与 LN<sub>2</sub> 低温处理和 CO<sub>2</sub> 吞吐后的岩心孔隙度和渗透率变化

Fig.6 Changes in porosity and permeability of initial core and core after low-temperature LN<sub>2</sub> treatment and CO<sub>2</sub> huff and puff

在 5 MPa 上覆压力下页岩渗透率为 64.44  $\mu\text{D}$ ,而当上覆压力增大至 20 MPa 时,页岩渗透率降至 58.82  $\mu\text{D}$ ,降幅仅 8.7%,且岩心渗透率越小,受到上覆压力影响程度也越小。说明岩心经过 LN<sub>2</sub> 低温处理与循环注气后诱发的微裂缝在较高上覆压力下也不会发生闭合。这一方面可能与页岩中较高的石英含量(平均质量含量 22.7%)有关,导致处理后的岩石骨架并未发生较大变化;另一方面可能与 CO<sub>2</sub> 在裂缝内壁的吸附溶胀作用有关。

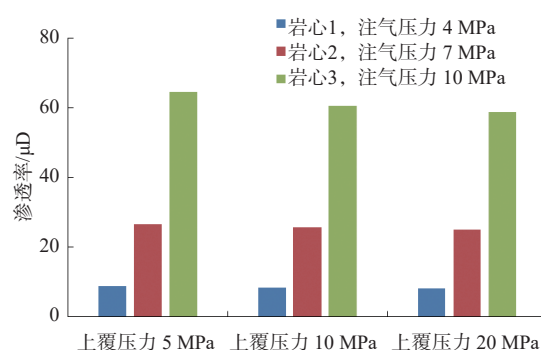


图 7 3 种不同注入压力吞吐后页岩渗透率随上覆压力的变化

Fig.7 Changes in shale permeability with overlying pressure after huff and puff at three different injection pressures

### 3.4.2 微观孔隙结构变化特征

1) NMR- $T_2$  谱变化。对比注气压力 4 和 10 MPa 吞吐后的页岩  $T_2$  谱分布可知, 2 块岩心处理前饱和油状态下的  $T_2$  谱分布为左峰为主峰的不连续多峰形态(见图 8)。左峰对应的弛豫时间短, 但振幅大, 说明页岩样品微小孔隙发育程度高。而弛豫时间较长的右峰则振幅很小, 说明页岩样品中大孔隙发育程度差, 且大、小孔隙孔隙之间的连通性很差<sup>[26-27]</sup>。岩心经过  $\text{LN}_2$  低温处理及循环注气吞吐后, 其  $T_2$  谱

分布发生了显著变化, 不但右峰的振幅增加, 原本无信号区域中也出现了较强的信号, 并且左右两峰由不连通变成了连通状态, 这些变化均表明  $\text{LN}_2$  低温处理及循环注气后页岩原有孔径增大, 并诱导产生了新孔隙和新微裂缝, 且 10 MPa 注气压力下孔径变化程度及振幅提高幅度均远大于注气压力 4 MPa 时。岩心 3 的相同端面、相同切片区域明显出现了新微裂缝(见图 9), 而原有微裂缝发生扩展延伸, 形成了长度更大的裂缝。

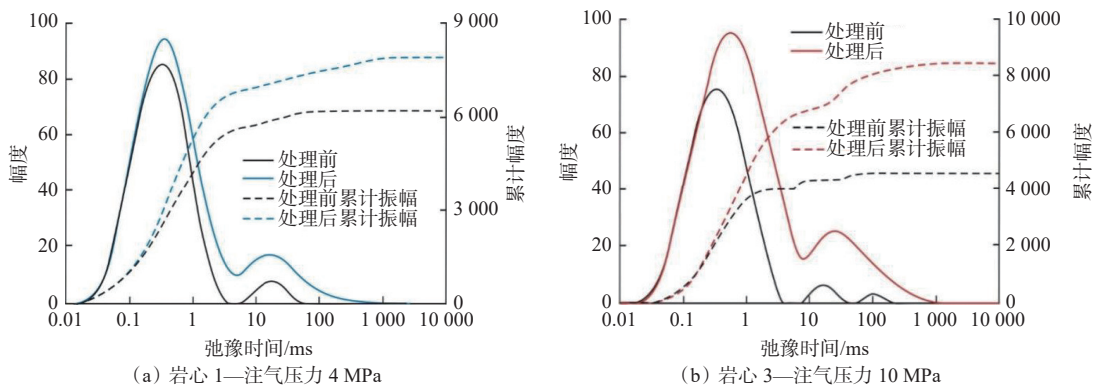


图 8 初始页岩与  $\text{LN}_2$  低温处理和循环注气后  $T_2$  谱分布

Fig.8  $T_2$  spectrum distribution of initial shale and shale after low-temperature  $\text{LN}_2$  treatment and cyclic gas injection

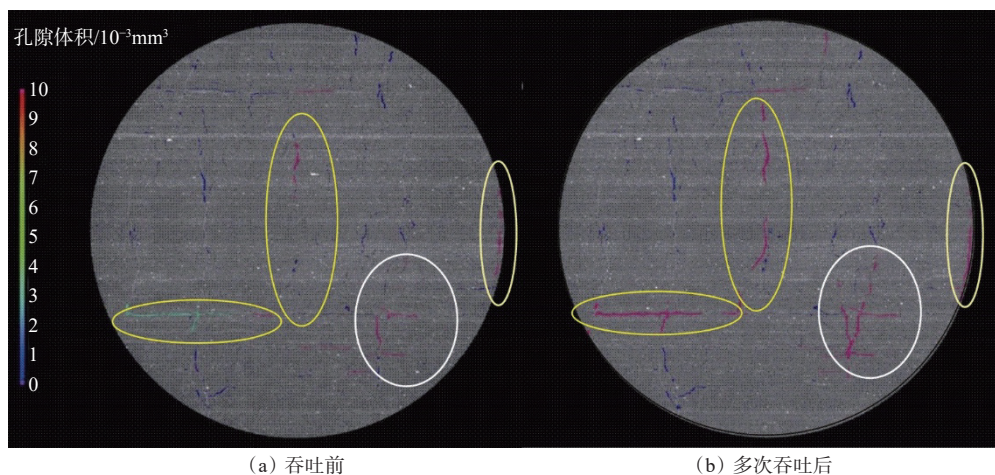


图 9 初始岩心和经  $\text{LN}_2$  低温处理及循环注气后岩心 3 端面 CT 扫描图像

Fig.9 CT scan images of three end faces of initial core and core after low-temperature  $\text{LN}_2$  treatment and cyclic gas injection

2) 孔隙结构参数变化。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<sup>[27]</sup>, 可以标定试验页岩的孔隙直径与弛豫时间之间的转换系数, 平均值为 4.3 nm/ms。不同注气压力下岩心 1 和岩心 3 处理前后的孔径参数变化见表 3。2 块岩心均经过  $\text{LN}_2$  低温处理, 不同注入压力循环吞吐后岩

心的平均孔径和最大孔径发生了较大变化, 注入压力 4 MPa 时平均孔径增大幅度为 52%, 最大孔径由 326 nm 增至 2 425 nm; 压力 10 MPa 时, 平均孔径的增大幅度为 176%, 最大孔径由 649 nm 增至 4 222 nm。说明  $\text{LN}_2$  低温处理后再进行高压注  $\text{CO}_2$  吞吐的效果更佳, 处理后的岩心平均孔径和裂缝宽度更大,



更有利于提高页岩油采收率。

表 3 不同注气压力下页岩处理前后孔径参数变化  
Table 3 Changes in pore size parameters before and after shale treatment under different gas injection pressures

岩心	平均弛豫时间/ms	平均孔径/nm	最长弛豫时间/ms	最大孔径/nm
岩心1处理前	0.63	2.7	76	326
岩心1处理后	0.96	4.1	564	2425
岩心3处理前	0.48	2.1	151	649
岩心3处理后	1.36	5.8	982	4222

3.4.3 油气相对渗透率变化特征

页岩岩心经过 LN<sub>2</sub> 低温处理及循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐后,除孔隙度、渗透率及孔隙结构发生变化外,还会对油气两相相对渗透率产生影响。对比初始岩心与处理后岩心的油气相对渗透率曲线的变化(见图 10;图中,  $K_{ro}$ ,  $K_{rg}$  分别为油相和气相相对渗透率),处理后岩心的油相和气相相对渗透率均大幅提高,油气共渗区变宽,最大含油饱和度增大,气驱后残余油饱和度降低,说明 LN<sub>2</sub> 低温处理及循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐能够显著提高页岩的渗流能力。高压循环注气后最大油相和气相相对渗透率分别提高了 1.8 倍和 2.3 倍,远大于低压循环注气,说明高压循环注气对油气两相相对渗透率的影响更大。需要注意的是,处理后页岩的气相相对渗透率的提高幅度均大于油相,说明处理后的储层在注气时需要防止气窜,不适合开展气驱。这也从另一个方面说明了 CO<sub>2</sub> 首轮吞吐采收率很高、而后续吞吐采收率大幅降低的原因,因为气相相对渗透率很高,极易沿已有低阻力通道渗流,形成无效循环。现场施工时,可通过延长闷井时间来增大 CO<sub>2</sub> 波及面积,提高基质动用程度。

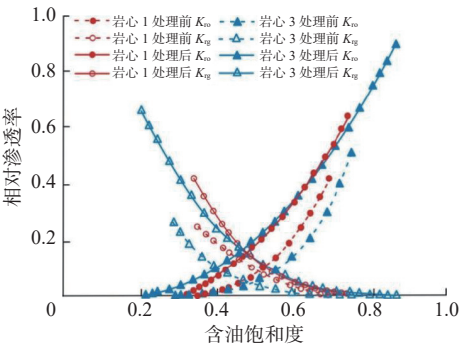


图 10 处理前后页岩油气两相相对渗透率曲线的变化  
Fig.10 Changes in relative permeability curve of shale oil and gas before and after treatment

4 结 论

- 1) LN<sub>2</sub> 注入页岩后,可在极短时间内产生热应力,页岩在内压外拉应力的作用下,诱导形成微裂缝,而 LN<sub>2</sub> 气化体积大幅膨胀又会扩展和延伸微裂缝,提高裂缝导流能力。
- 2) 将 LN<sub>2</sub> 低温处理与循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐相结合,能够在岩心中形成再加压机制,促进 CO<sub>2</sub> 与矿物之间的物理化学反应,扩展诱导裂缝,提高页岩渗流能力。
- 3) LN<sub>2</sub> 低温处理与循环注 CO<sub>2</sub> 吞吐后页岩的孔隙度和渗透率大幅提高,平均孔隙半径和最大孔隙半径均明显增大,油气两相共渗区变宽,残余油饱和度大幅降低。
- 4) 页岩经过低温处理后再注气时,需要防止气窜,不适合开展气驱,气体极易沿已有低阻力通道渗流,形成无效循环,可以通过延长闷井时间来增大 CO<sub>2</sub> 波及面积,提高基质动用深度。

参 考 文 献  
References

[1] 路千里,张航,郭建春,等.基于相场法的水力裂缝扩展模拟技术现状与展望[J].天然气工业,2023,43(3):59–68.  
LU Qianli, ZHANG Hang, GUO Jianchun, et al. Status and prospect of hydraulic fracture propagation simulation based on phase field method[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(3): 59–68.

[2] TANG Huiying, WANG Shihao, ZHANG Ruihan, et al. Analysis of stress interference among multiple hydraulic fractures using a fully three-dimensional displacement discontinuity method[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 179: 378–393.

[3] 王小龙,高庆贤,董双福,等.超低渗致密油藏二氧化碳吞吐合理注入参数确定[J].石油钻采工艺,2023,45(3):368–375.  
WANG Xiaolong, GAO Qingxian, DONG Shuangfu, et al. Determination of rational parameters for CO<sub>2</sub> huff-n-puff in tight oil reservoirs with ultra-low permeability[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2023, 45(3): 368–375.

[4] 叶长青,马辉运,蔡道纲,等.国外页岩气井人工举升增产技术研究现状与进展[J].石油钻采工艺,2022,44(3):328–334.  
YE Changqing, MA Huiyun, CAI Daogang, et al. Research status and progress of artificial lifting of shale gas wells abroad[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2022, 44(3): 328–334.

[5] 李向阳,季汉成,卞腾飞,等.玛北斜坡百口泉组致密砾岩水力压裂裂缝表征[J].新疆石油地质,2023,44(2):178–183.  
LI Xiangyang, JI Hancheng, BIAN Tengfei, et al. Characterization of hydraulic fractures in tight conglomerate reservoirs in Baikouquan Formation, Mabei slope[J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2023, 44(2): 178–183.

[6] 马东东,罗宇杰,胡大伟,等.粒径分选性与围压对砂砾岩水力压

- 裂破裂影响机制研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(11): 2264–2273.
- MA Dongdong, LUO Yujie, HU Dawei, et al. Effects of particle size sorting and confining pressure on hydraulic fracturing mechanism of glutenite rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(11): 2264–2273.
- [7] 李邦国, 侯家鹏, 雷兆丰, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取页岩油效果评价及影响因素分析[J]. 石油钻探技术, 2024, 52(4): 94–103.
- LI Bangguo, HOU Jiakun, LEI Zhaofeng, et al. Evaluation of shale oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub> and analysis of influencing factors[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2024, 52(4): 94–103.
- [8] 汤积仁, 张靖, 卢义玉, 等. 页岩对 CO<sub>2</sub> 的绝对吸附量及其影响因素试验研究[J]. 煤炭学报, 2020, 45(8): 2838–2845.
- TANG Jiren, ZHANG Jing, LU Yiyu, et al. Absolute adsorption capacity of shale on CO<sub>2</sub> and its influencing factors[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(8): 2838–2845.
- [9] 贾连超, 刘鹏飞, 袁丹, 等. 注 CO<sub>2</sub> 提高页岩吸附气采收率试验: 以鄂尔多斯盆地延长组长 7 页岩气为例[J]. 大庆石油地质与开发, 2021, 40(2): 153–159.
- JIA Lianchao, LIU Pengfei, YUAN Dan, et al. Experiment of enhancing the recovery of the shale adsorbed gas by CO<sub>2</sub> injection: taking Yanchang-Formation Chang-7 shale gas in Ordos Basin as an example[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2021, 40(2): 153–159.
- [10] 张佳亮, 葛洪魁, 张衍君, 等. 吉木萨尔页岩油注入介质梯级提采试验评价[J]. 石油钻采工艺, 2023, 45(2): 244–250.
- ZHANG Jialiang, GE Hongkui, ZHANG Yanjun, et al. Experimental evaluation on EOR medium grading of shale in Jimusaer Oilfield[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2023, 45(2): 244–250.
- [11] GRUNDMANN S R, RODVELT G D, DIALS G A, et al. Cryogenic nitrogen as a hydraulic fracturing fluid in the Devonian shale[R]. SPE 51067, 1998.
- [12] 吴壮坤, 张宏录, 池宇璇. 苏北页岩油二氧化碳强压质换技术[J]. 石油钻探技术, 2024, 52(4): 87–93.
- WU Zhuangkun, ZHANG Honglu, CHI Yuxuan. CO<sub>2</sub> high pressure quality exchange technology of shale oil in northern Jiangsu Province[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2024, 52(4): 87–93.
- [13] 张衍君, 王鲁瑀, 刘娅菲, 等. 页岩油储层压裂-提采一体化研究进展与面临的挑战[J]. 石油钻探技术, 2024, 52(1): 84–95.
- ZHANG Yanjun, WANG Luyu, LIU Yafei, et al. Advances and challenges of integration of fracturing and enhanced oil recovery in shale oil reservoirs[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2024, 52(1): 84–95.
- [14] SIRATOVICH P A, VILLENEUVE M C, COLE J W, et al. Saturated heating and quenching of three crustal rocks and implications for thermal stimulation of permeability in geothermal reservoirs[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2015, 80: 265–280.
- [15] ALQATAHNI N B, CHA Minsu, YAO Bowen, et al. Experimental investigation of cryogenic fracturing of rock specimens under true triaxial confining stresses[R]. SPE 180071, 2016.
- [16] KHALIL R, EMADI H. An experimental investigation of cryogenic treatments effects on porosity, permeability, and mechanical properties of Marcellus downhole core samples[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 81: 103422.
- [17] LI Ran, ZHANG Chengcheng, HUANG Zhongwei. Quenching and rewetting of rock in liquid nitrogen: Characterizing heat transfer and surface effects[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2020, 148: 106161.
- [18] MCDANIEL B W, GRUNDMANN S R, KENDRICK W D, et al. Field applications of cryogenic nitrogen as a hydraulic fracturing fluid[R]. SPE 38623, 1997.
- [19] FU Chunkai, LIU Ning. Waterless fluids in hydraulic fracturing: a review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019, 67: 214–224.
- [20] CHA Minsu, ALQAHTANI N B, YAO Bowen, et al. Cryogenic fracturing of wellbores under true triaxial-confining stresses: experimental investigation[J]. SPE Journal, 2018, 23(4): 1271–1289.
- [21] JIANG Long, CHENG Yuanfang, HAN Zhongying, et al. Experimental investigation on pore characteristics and carrying capacity of Longmaxi shale under liquid nitrogen freezing and thawing[R]. SPE 191111, 2018.
- [22] ALTAWATI F, EMADI H, PATHAK S. Improving oil recovery of Eagle Ford shale samples using cryogenic and cyclic gas injection methods: an experimental study[J]. Fuel, 2021, 302: 121170.
- [23] ENAYATPOUR S, PATZEK T. Thermal shock in reservoir rock enhances the hydraulic fracturing of gas shales[R]. URTEC 1620617, 2013.
- [24] 芦迪, 张敬茹, 张毅, 等. 注 CO<sub>2</sub> 提高页岩气采收率试验研究[J]. 大连理工大学学报, 2021, 61(5): 464–470.
- LU Di, ZHANG Jingru, ZHANG Yi, et al. Experimental study of enhancing shale gas recovery by CO<sub>2</sub> injection[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2021, 61(5): 464–470.
- [25] ZHOU Junping, TIAN Shifeng, ZHOU Lei, et al. Experimental investigation on the influence of sub- and super-critical CO<sub>2</sub> saturation time on the permeability of fractured shale[J]. Energy, 2020, 191: 116574.
- [26] 孟昆, 王胜建, 薛宗安, 等. 利用核磁共振资料定量评价页岩孔隙结构[J]. 波谱学杂志, 2021, 38(2): 215–226.
- MENG Kun, WANG Shengjian, XUE Zongan, et al. Quantitative evaluation of shale pore structure using nuclear magnetic resonance data[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2021, 38(2): 215–226.
- [27] 郎东江, 伦增琨, 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试验[J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(3): 603–612.
- LANG Dongjiang, LUN Zengmin, LYU Chengyuan, et al. Nuclear magnetic resonance experimental study of CO<sub>2</sub> injection to enhance shale oil recovery[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(3): 603–612.