

油页岩不同温度原位热解物性变化核磁共振分析

李广友^{1,2}, 马中良^{1,2}, 郑家锡¹, 鲍芳^{1,2}, 郑伦举^{1,2}

(1. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

2. 中国石化油气成藏重点实验室, 江苏 无锡 214126)

摘要:油页岩原位热解过程中产生的孔隙和裂缝的连通程度是制约转化后的油页岩油气能否原位可采的关键要素,而常规岩石物性测试手段无法全覆盖测定油页岩层内不同级别的孔隙及裂缝。利用核磁共振仅对岩石孔隙流体有响应可以识别刻画不同级别孔、缝的优势,根据核磁共振分析岩石物性的方法和相关参数模型,开展了模拟地下 500 m 原位加热到不同反应温度后的油页岩热解系列样品的核磁共振测试。结果表明,不同转化温度原位开采过程中,油页岩的孔隙度演变可以分为 3 个阶段,250~350 °C 时逐渐增大,350~400 °C 时略有减小,400 °C 之后大幅增大;渗透率在 400 °C 之前变化不大,400~450 °C 渗透率提高了 2 个数量级,500 °C 时改善更为可观,提高了 4 个数量级。油页岩原位干馏开采需要 400 °C 以上的高温,而实际地下开采大尺度的油页岩受热均一性较差,可能大部分区域温度达不到 400 °C,可以采取升到更高的温度并延长加热时间或加热前对油页岩层进行储层压裂改造,以改善油页岩层的物性,提高油页岩原位开采油气采收率。

关键词:核磁共振;孔隙度;渗透率;原位开采;油页岩

中图分类号:TE19

文献标识码:A

NMR analysis of the physical change of oil shales during in situ pyrolysis at different temperatures

Li Guangyou^{1,2}, Ma Zhongliang^{1,2}, Zheng Jiayi¹, Bao Fang^{1,2}, Zheng Lunju^{1,2}

(1. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Petroleum Accumulation Mechanisms, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The connectivity between pores and fissures during in situ oil shale pyrolysis is an important element which controls shale oil and gas recoverable amount. However, conventional petrophysical testing methods can not cover all levels of pores and fissures in oil shales. Nuclear magnetic resonance (NMR) can show fluids in core pores and fissures, hence can be used to identify different levels of pores and fissures. We carried out NMR tests with oil shale samples by simulating the same conditions as 500 m underground and heating the samples to different temperatures. Results showed that the porosity of oil shales change according to temperature during in situ exploitation. Porosity increases from 250 to 350 °C, decreases slightly from 350 to 400 °C, and then increases again after 400 °C. Permeability remains stable when temperature is lower than 400 °C, increases by 10² times from 400 to 450 °C, and increases by 10⁴ times at 500 °C. The in situ retorting of oil shales should be made at a temperature higher than 400 °C; however, oil shales underground might not reach 400 °C in many areas. In this case, we should explore at a higher temperature and heat for longer time, or fracture oil shales before heating.

Keywords: nuclear magnetic resonance; porosity; permeability; in situ mining; oil shale

通常,埋深小于 300 m 的油页岩采用露天开采,通过干馏提炼油页岩油;而埋深大于 300 m 的油页岩则适合于在地下对油页岩层原位加热,转化为油页岩油^[1-2]。油页岩地下原位开采油页岩油能否成功的关键,在于是否可以有效地加热岩石产

生油页岩油,以及产生的油页岩油能否顺利通过油页岩中的孔隙和裂隙运移到生产井。油页岩热解过程中产生的孔隙和裂缝的连通程度,是制约转化后的油页岩油气能否可采的关键要素。所以,研究油页岩在热解过程中内部物性的变化特征^[3],对

收稿日期:2015-12-14;修订日期:2016-03-12。

作者简介:李广友(1963—),男,工程师,从事油气地球化学实验研究。E-mail:ligy.syky@sinopec.com。

通信作者:马中良(1984—),男,工程师,从事成烃成藏物理模拟和油页岩原位转化开采技术研究。E-mail:mazl.syky@sinopec.com。

基金项目:中国石化科技开发部基础前瞻性项目(P13047)和中国石化石油勘探开发研究院院控项目(YK514003)资助。

提高油页岩原位转化油气的采收率有着十分重要的指导作用。

油页岩储层储集空间包括亚微米、纳米级的基质孔隙以及较大的裂缝^[4-5]。使用压汞法、气体吸附法、CT、扫描电镜、透射电子显微镜、小角 X 衍射、氮气侵入法等常规实验测试手段具有一定的局限性,无法全覆盖测定油页岩层内不同级别的孔、缝。核磁共振技术利用其仅对岩石孔隙流体有响应,对岩石骨架矿物响应基本可以忽略的原理^[4-6],可以得到岩石有效孔径分布、孔隙度和渗透率等物性参数^[6]。基于此,本文利用核磁共振分析仪对不同温度原位热解后的油页岩样品进行了核磁共振测试,通过核磁信号 T_2 谱的演变,分析了油页岩热解过程中的物性变化特征,以期能为油页岩原位加热转化开采提供相关参数。

1 实验设备、样品与方法

实验仪器为苏州纽迈电子科技有限公司的 MicroMR12-025V 型核磁分析仪,共振频率 11.826 MHz,磁体温度控制在 (35.00 ± 0.02) °C,探头线圈直径 25 mm。 T_2 谱实验采用 CPMG 序列,序列参数为:视频信号频率主值(SF)为 11 MHz,视频信号频率的偏移量(O1)为 794 403.3 Hz,脉冲 90°脉宽(P1)为 4.4 μ s,脉冲 180°脉宽(P2)为 9.6 μ s,接收机宽带(SW)为 333.333 kHz,重复采样的间隔时间(TW)为 4 000 ms,开始采样时间的控制参数(RFD)为 0.02 ms,模拟增益(RG1)为 10 db,数字增益(DRG1)为 3,重复采样次数(NS)为 64,数据半径(DR)为 1,前置放大增益(PRG)为 3,回波个数(NECH)为 6 000,信号采样点数(TD)为 199 206。

本次实验所选样品为采自广东茂名盆地油柑窝组的油页岩(MM-XY),样品呈褐色,铝甌法测定含油率为 7.8%,原始有机碳 20.55%,镜质体反射率为 0.41%,然后通过烃源岩地层孔隙热压生排烃模拟仪^[7-8],开展模拟地下 500 m 原位加热到不同温度的开采情况(以 20 °C/h 的升温速率升温至设定温度,恒温 48 h,静岩压力 10 MPa,地层流体压力 5 MPa),获取 250,300,325,350,375,400,450,500 °C 反应后的油页岩热解系列样品(MM-XY-250、MM-XY-300、MM-XY-325、MM-XY-350、MM-XY-375、MM-XY-400、MM-XY-450、MM-XY-500)。核磁共振分析前,先对样品进行水饱和,即将样品用抽真空方法饱和和蒸馏水 8 h,然后用聚四氟乙烯包裹(防止水分挥发)后进行测试。

2 结果与讨论

2.1 T_2 图谱特征

岩石饱和水状态的核磁共振 T_2 谱即代表着岩石孔隙的分布特征^[4],储层孔渗性越好, T_2 谱上弛豫时间较长的信号比例越大,相反岩石物性越差、微孔越发育, T_2 谱上弛豫时间较短的信号所占的比例则越多^[4]。尽管进行核磁共振测试时,对上述 MM-XY 系列热解后的样品挑选了体积大小相近的样品,但是不同温度下的热解样品还是有体积的差异。为了能去除样品体积变化带来的差异,得到更准确的 T_2 谱信息,对 T_2 谱进行了归一化处理,即在样品饱和水前先用密度仪测量出每块样品的密度,然后用称重法算出每块样品的体积,用 T_2 谱的幅度除以样品体积,从而得到单位体积的 T_2 谱信息。

原始油页岩样品的核磁 T_2 谱仅在左侧有一信号幅度较强的峰,有较好的几何对称性(图 1a)。在不同温度条件热解后,油页岩样品 T_2 谱演化有以下特征:(1) 250~350 °C 温度段, T_2 谱呈现双峰状,相对于热解前,0.01~10 ms 间的弛豫信号幅度有较大幅度下降,同时在 10~100 ms 间出现弛豫信号,这说明在温度作用下,油页岩中一方面生成了微孔,另一方面也生成了一些相对大的孔、缝,且随着温度的升高,这 2 个弛豫区间的信号强度逐步增大(图 1b);(2) 375~400 °C 温度段, T_2 谱形态进一步发生转变,400 °C 时,右峰信号幅度超过左峰信号幅度,这说明,油页岩内部孔隙发了关键性转变,较大孔、缝开始发育(图 1c);(3) 450~500 °C 温度段, T_2 谱演变成单峰状,左峰消失,这可能是右峰信号幅度太高,使左峰信号相对来说微不足道,大孔、缝较 400 °C 时有实质提升,弛豫信号是其 7~10 倍(图 1d)。

2.2 孔径分布特征

假设孔隙是一个半径为 r 的圆柱,样品的 T_2 表面弛豫率为 50 μ m/s,则 T_2 谱曲线可以转化为孔径分布图^[9]。由图 2a 可知,原始样品主要是孔径为 0.1 μ m 左右的微孔隙,孔径范围在 0.01~0.3 μ m 之间;在不同温度条件热解后,油页岩样品孔隙孔径大小演化有以下特征:

(1) 250~350 °C 温度段(图 2b)。孔径分布范围变宽,主要分布在 0.001~100 μ m 之间。250 °C,孔径主要分布在 0.1 μ m 和 2 μ m 左右,且孔径在 0.1 μ m 的孔占的比例稍大一些,相对于原始样,经过加热处理的油页岩增加了孔径在 2 μ m 左右的孔隙。300 °C,孔径主要分布在 0.03, 0.7, 6 μ m

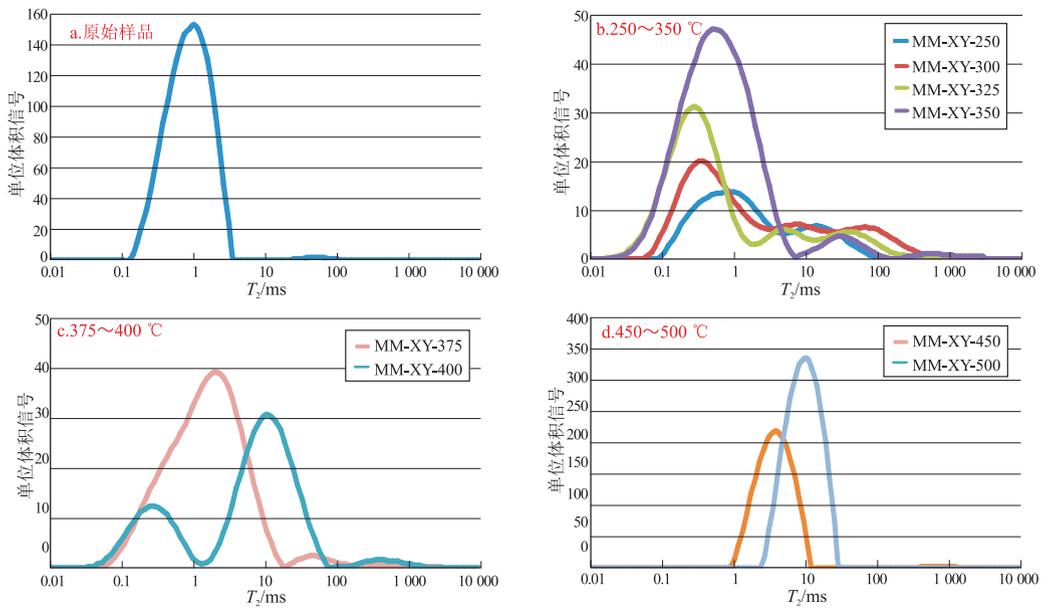


图1 茂名盆地油柑窝组油页岩(MM-XY)不同转化温度下 T_2 谱演变曲线

Fig.1 T_2 curves at different pyrolysis temperatures of MM-XY oil shales from the Youganwo Formation in Maoming Basin

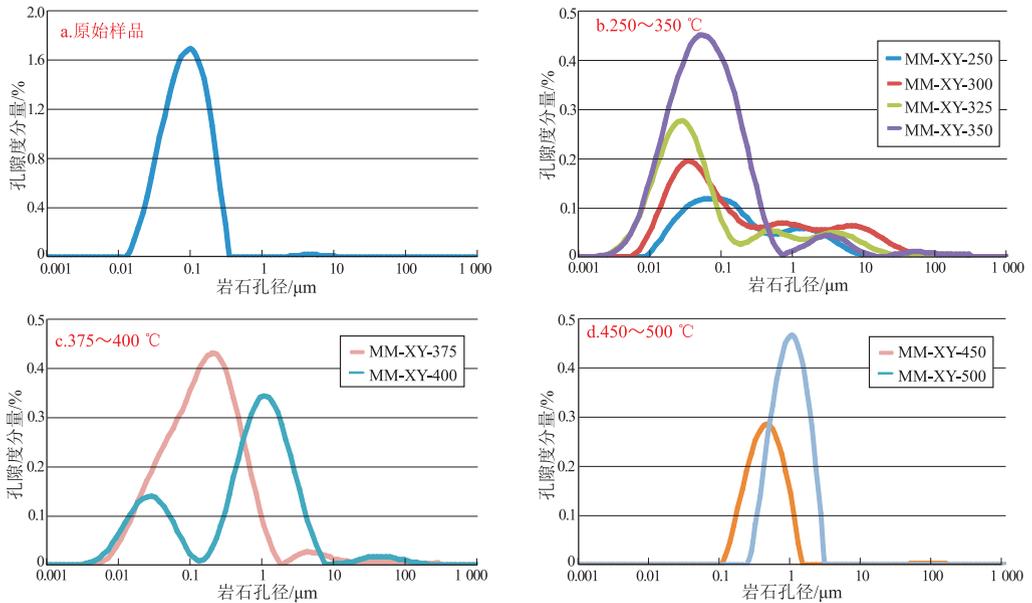


图2 茂名盆地油柑窝组油页岩(MM-XY)不同转化温度下孔径演变曲线

Fig.2 Pore-throat radius curves at different pyrolysis temperatures of MM-XY oil shales from the Youganwo Formation in Maoming Basin

左右,孔径在 $0.03 \mu\text{m}$ 的孔占的比例稍大一些。在页岩中,一般存在3种孔隙类型。分别为有机质孔、无机孔(矿物孔)和微裂缝。而 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后样品的3种孔径分布能与页岩中的3种孔隙大小相对应。据王志战^[1]研究认为,页岩的核磁共振谱图中, $0.1 \sim 3 \text{ ms}$ 的 T_2 谱对应于有机孔, $7 \sim 40 \text{ ms}$ 的 T_2 谱对应于无机孔, $100 \sim 800 \text{ ms}$ 的 T_2 谱对应于微裂缝。因此, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 热解后的样品中增加的 $6 \mu\text{m}$ 左右孔径,很可能为加热后由于有机质生烃收缩而在有机质边缘出现的收缩缝。 $325, 350 \text{ }^\circ\text{C}$

处理后岩样的孔径结构和 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 接近,但整体有随着温度的升高,孔径逐渐增大的趋势,说明随着温度的升高,生烃量的增加(表1),有机质的孔隙也逐渐增大。

(2) $375 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度段(图2c)。 $375 \text{ }^\circ\text{C}$,有机质孔径出现明显的增大,主要分布在 $0.2 \mu\text{m}$ 左右。 $400 \text{ }^\circ\text{C}$,孔径主要分布在 $0.02, 1 \mu\text{m}$ 左右, $0.02 \mu\text{m}$ 孔径的孔隙减少,孔径在 $1 \mu\text{m}$ 左右的孔出现大幅的增加,成为主要分布的孔隙。

(3) $450 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度段(图2d)。 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $0.02 \mu\text{m}$

表1 茂名盆地油柑窝组油页岩(MM-XY)不同温度系列下油、沥青产率

Table 1 Oil and bitumen yields at different pyrolysis temperatures of MM-XY oil shales from the Youganwo Formation in Maoming Basin

温度/ ℃	样品 重量/g	总出油量/ (kg·t ⁻¹)	热解沥青量/ (kg·t ⁻¹)	总出 油率/%	沥青 生成率/%	占铝甑含油率 的百分比/%
250	80.22	0.62	16.67	0.06	1.67	0.80
300	79.99	2.43	52.24	0.24	5.22	3.12
325	81.21	3.82	86.20	0.38	8.62	4.89
350	80.62	18.81	124.43	1.89	12.44	24.17
375	80.06	25.00	79.02	2.50	7.90	32.05
400	80.90	29.05	5.32	2.90	0.53	37.24
450	80.14	43.75	0.24	4.38	0.02	56.09
500	80.44	47.19	0.06	4.72	0.01	60.50

左右的微孔隙消失,只有孔径主要分布在0.5 μm左右的孔隙,随着温度继续增加,在500℃处理以后,孔径主要分布增加到1 μm左右,孔隙度分量是375~400℃时的10倍左右。这可能是400℃过后,油页岩热解中间产物“热解沥青”基本消耗殆尽(表1),开始大量生气而使得有机质内孔隙的孔径急剧增大,使得部分有机质内孔隙的孔径与无机孔相接近,因此在孔径分布图上只出现0.5~1 μm的单峰。

2.3 孔隙度演变特征

根据标准样品的核磁共振测量结果,得出孔隙度与核磁共振单位体积信号之间的关系式^[6];然后,将测量样品的核磁共振单位体积信号幅度代入核磁信号强度与孔隙度的关系式^[6,12],即可获得所测岩样的核磁孔隙度。

由表2可知,油页岩原位转化热解后孔隙演变具有以下特征:250~350℃逐渐增大,350~400℃略有减小,400℃之后大幅增大;与原位转化的沥青、油、气产物的演变轨迹具有较好的一致性(表1)。油页岩受热以后,初始阶段的主要产物是热解沥青,使得相对于加热前的样品孔隙度大幅减小;随着温度的不断升高,部分中间产物沥青开始向油气转变,产生了一些有机孔隙,显现250~350℃孔隙度逐渐变大,350~400℃沥青向油气转化过程中发生缩聚反应,生成了一些非烃物质,可能堵塞了部分孔隙,致使这个阶段孔隙度减小;但随着温度的进一步升高,气体的大量生成以及由于高温热作用下的岩石破裂,到了450℃后整体孔隙大幅提升。

2.4 渗透率演变特征

核磁共振技术可以通过孔隙度与可动流体来计算渗透率,具体计算方法见参考文献[6,13]。由表2可知,油页岩原位转化热解后在400℃前渗

表2 茂名盆地油柑窝组油页岩(MM-XY)孔隙度、渗透率测试结果

Table 2 Porosity and permeability of MM-XY oil shales from the Youganwo Formation in Maoming Basin

样品 名称	孔隙度/ %	束缚流体 饱和度/%	可动流体 饱和度/%	渗透率/ 10 ⁻³ μm ²
MM-XY-原样	22.82	99.43	0.57	0.01
MM-XY-250	3.21	80.21	19.79	0.01
MM-XY-300	5.06	73.43	26.57	0.14
MM-XY-325	5.49	84.96	15.04	0.05
MM-XY-350	9.79	93.85	6.15	0.06
MM-XY-375	9.25	94.56	5.44	0.04
MM-XY-400	7.16	58.53	41.47	2.11
MM-XY-450	31.54	55.06	44.94	4.28
MM-XY-500	49.81	55.12	44.88	6 529.40

透率变化不大,400~450℃渗透率提高了2个数量级,500℃改善更为客观,达6 529.40×10⁻³ μm²。结合孔隙度演变特征,致密的油页岩虽然经过高温干馏后物性有所改善,其内部会产生许多细小的孔隙和裂隙,构成了油页岩油气的流通通道^[14],但由于400℃之前油页岩热解产生较多的热解沥青等大分子烃或非烃物质,致使油页岩的渗透性改善效果较差,流体可动性较差(表2),这也是400℃之前油页岩原位转化出油率仅占地面干馏铝甑含油率测定值30%以下的原因之一(表1)。

可见,即使油页岩中存在一定的天然裂缝以及在原位加热过程中产生裂隙,但仍不能满足转化后的油页岩油气从油页岩中排出的需要,尤其对于实际地下开采来说,地下大尺度的油页岩受热均一性较差,很可能大部分区域温度达不到400℃。因此,为解决上述问题,要么升到更高的温度并保持较长的加热时间,促进油页岩层受热的均一性,提高采收率;要么在原位加热前对油页岩层进行储层压裂改造^[15],然后再进行原位加热,这样油页岩的

受热面积、油气通道将大大改善,热传导、热对流效率及岩石的渗透性将显著提高。

3 结论

(1)核磁共振技术可以有效刻画油页岩原位转化热解过程中的有效孔径分布、孔隙度和渗透率等常规物性参数。

(2)温度对油页岩原位转化开采物性的影响效果明显,在加热过程中孔隙度的演变可以分为3个阶段,250~350℃时逐渐增大,350~400℃时略有减小,400℃之后大幅增大;渗透率在400℃前变化不大,400~450℃时渗透率提高了2个数量级,500℃时改善更为客观,提高了4个数量级。

(3)实际地下开采大尺度的油页岩层受热均一性较差,可能大部分区域温度达不到400℃,可以采取升到更高的温度并延长加热时间或加热前对油页岩层进行储层压裂改造,以改善油页岩层的物性,提高油页岩原位转化油气采收率。

参考文献:

- [1] 刘洪林,刘德勋,方朝合,等.利用微波加热开采地下油页岩的技术[J].石油学报,2010,31(4):623-625.
Liu Honglin, Liu Dexun, Fang Chaohe, et al. Microwave heating technology of in situ oil shale developing[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(4): 623-625.
- [2] 王红岩,赵群,刘洪林,等.中国油页岩资源分布及技术进展[M].北京:石油工业出版社,2013.
Wang Hongyan, Zhao Qun, Liu Honglin, et al. The distribution and advances in production technologies of oil shale in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.
- [3] 赵静,冯增朝,杨栋,等.基于三维CT图像的油页岩热解及内部结构变化特征分析[J].岩石力学与工程学报,2014,33(1):112-117.
Zhao Jing, Feng Zengchao, Yang Dong, et al. Study of pyrolysis and internal structural variation of oil shale based on 3D CT images[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2014, 33(1): 112-117.
- [4] 孙军昌,陈静平,杨正明,等.页岩储层岩芯核磁共振响应特征实验研究[J].科技导报,2012,30(14):25-30.
Sun Junchang, Chen Jingping, Yang Zhengming, et al. Experimental study of the NMR characteristics of shale reservoir rock[J]. Science & Technology Review, 2012, 30(14): 25-30.
- [5] 黄磊,申维.页岩气储层孔隙发育特征及主控因素分析:以上扬子地区龙马溪组为例[J].地学前缘,2015,22(1):374-385.
Huang Lei, Shen Wei. Characteristics and controlling factors of the formation of pores of a shale gas reservoir: A case study from Longmaxi Formation of the Upper Yangtze region, China[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(1): 374-385.
- [6] 赵蕾.核磁共振在储层物性测定中的研究及应用[D].青岛:中国石油大学,2010.
Zhao Lei. Research and application of NMR in measurement of reservoir physical property[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.
- [7] 郑伦举,秦建中,何生,等.地层孔隙热压生排烃模拟实验初步研究[J].石油实验地质,2009,31(3):296-302,306.
Zheng Lunju, Qin Jianzhong, He Sheng, et al. Preliminary study of formation porosity thermocompression simulation experiment of hydrocarbon generation and expulsion[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2009, 31(3): 296-302, 306.
- [8] 马中良,郑伦举,李志明.烃源岩有限空间温压共控生排烃模拟实验研究[J].沉积学报,2012,30(5):955-963.
Ma Zhongliang, Zheng Lunju, Li Zhiming. The thermocompression simulation experiment of source rock hydrocarbon generation and expulsion in formation porosity[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2012, 30(5): 955-963.
- [9] 于炳松.页岩气储层孔隙分类与表征[J].地学前缘,2013,20(4):211-220.
Yu Bingsong. Classification and characterization of gas shale pore system[J]. Earth Science Frontiers, 2013, 20(4): 211-220.
- [10] 王志战.页岩油气层二维核磁共振分析与评价技术[R].北京:中国石油化工股份有限公司石油工程技术研究院,2014.
Wang Zhizhan. 2D NMR analysis and evaluation technology of shale oil and gas reservoir[R]. Beijing: SINOPEC Research Institute of Petroleum Engineering, 2014.
- [11] 李杰林.基于核磁共振技术的寒区岩石冻融损伤机理试验研究[D].长沙:中南大学,2012.
Li Jieli. Experiment study on deterioration mechanism of rock under the conditions of freezing-thawing cycles in cold regions based on NMR technology[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [12] 牛强,王志战,曾溅辉,等.2D NMR在泥页岩物性及流体评价中的应用探讨[J].波谱学杂志,2014,31(2):206-213.
Niu Qiang, Wang Zhizhan, Zeng Jianhui, et al. Evaluating shale porosity and oil content with 2D NMR[J]. Chinese Journal of Magnetic Resonance, 2014, 31(2): 206-213.
- [13] 李晓强.基于核磁共振的岩心分析实验及应用研究[D].成都:西南石油大学,2012.
Li Xiaoqiang. Core analysis and application based on NMR technology[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.
- [14] 刘中华,杨栋,薛晋霞,等.干馏后油页岩渗透规律的实验研究[J].太原理工大学学报,2006,37(4):414-416.
Liu Zhonghua, Yang Dong, Xue Jinxia, et al. Experimental study on seepage law of distilled oil shale[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2006, 37(4): 414-416.
- [15] 严轩辰.农安和桦甸油页岩力学性能及其水力压裂与破碎关键参数研究[D].长春:吉林大学,2012.
Yan Xuanchen. Research on mechanical properties of oil shale in Nong'an and Huadian and key parameters of hydraulic fracturing[D]. Changchun: Jilin University, 2012.