

文章编号: 0253-2697(2024)07-1104-18 DOI:10.7623/syxb202407006

# 油页岩局部化学反应法原位转化技术及松辽盆地 先导试验工程

郭 威<sup>1,2,3,4,5</sup> 孙友宏<sup>2,3,4,5,6</sup> 李 强<sup>1,2,3,4,5</sup> 邓孙华<sup>1,2,3,4,5</sup> 白奉田<sup>1,2,3,4,5</sup>  
陈 晨<sup>1,2,3,4,5</sup> 朱超凡<sup>1,2,3,4,5</sup> 王 元<sup>1,2,3,4,5</sup> 刘 召<sup>1,2,3,4,5</sup>

(1. 吉林大学建设工程学院 吉林长春 130026; 2. 油页岩地下原位转化与钻采技术国家地方联合工程实验室 吉林长春 130026;  
3. 国家油页岩成矿理论与关键技术分中心 吉林长春 130026; 4. 教育部页岩油气资源勘探开发省部共建协同创新中心 吉林长春 130026;  
5. 自然资源部复杂条件钻采技术重点实验室 吉林长春 130026; 6. 中国地质大学(北京)工程技术学院 北京 100083)

**摘要:** 中国油页岩资源储量巨大, 地下原位转化是实现油页岩资源清洁高效利用的重要途径, 其中, 局部化学反应法原位转化技术(TSA法)具有能量投入低、加热速度快和采收率高的特点。近年来, 通过建立 TSA 法基础理论和关键技术体系, 设计了工艺实施方案, 并通过松辽盆地先导试验工程验证了技术可行性。通过系统梳理总结围绕 TSA 法的研究成果, 包括 TSA 法触发和裂解机理、室内物理模拟、关键技术研发以及松辽盆地先导试验, 综合讨论了 TSA 法工业化优势和所面临的主要技术难题, 包括高温高压条件储层渗流能力损伤、群井工艺调控策略、水力压裂缝网局限性、地面和井下关键装备的长期可靠性、原位催化提质增效方法以及开采全过程安全问题, 并针对性提出了未来发展建议与攻关方向。结合 TSA 法工艺特征、中国“碳达峰, 碳中和”战略布局和地热能发展趋势, 提出了基于 TSA 法的油页岩资源原位油气转化-余热利用-CO<sub>2</sub> 地质封存的地质-工程一体化开发创新体系, 这一研究结论可进一步促进油页岩资源清洁高效综合利用。

**关键词:** 油页岩; 原位转化; 局部化学反应法; 井下加热; 储层改造; 地下环境封闭; 松辽盆地; 先导试验工程

中图分类号: TE662.2

文献标识码: A

## Oil shale in-situ conversion technology triggered by topochemical reaction method and pilot test project in Songliao Basin

Guo Wei<sup>1,2,3,4,5</sup> Sun Youhong<sup>2,3,4,5,6</sup> Li Qiang<sup>1,2,3,4,5</sup> Deng Sunhua<sup>1,2,3,4,5</sup> Bai Fengtian<sup>1,2,3,4,5</sup>  
Chen Chen<sup>1,2,3,4,5</sup> Zhu Chaofan<sup>1,2,3,4,5</sup> Wang Yuan<sup>1,2,3,4,5</sup> Liu Zhao<sup>1,2,3,4,5</sup>

(1. College of Construction Engineering, Jilin University, Jilin Changchun 130026, China; 2. National-Local Joint Engineering Laboratory of In-situ Conversion, Drilling and Exploitation Technology for Oil Shale, Jilin Changchun 130026, China;  
3. The Metallogenic Theory and Key Technology Branch of State Center for Research and Development of Oil Shale Exploitation, Jilin Changchun 130026, China; 4. Cooperative Innovation Center of Exploration and Development of Shale Oil and Gas Resources, Ministry of Education & Jilin Province, Jilin Changchun 130026, China; 5. Key Lab of Ministry of Natural Resources for Drilling and Exploitation Technology in Complex Conditions, Jilin Changchun 130026, China;  
6. School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** China enjoys huge oil shale resources, and underground in-situ conversion is considered as an important approach to achieve clean and efficient utilization of oil shale resources. Specifically, the in-situ conversion technology triggered by topochemical reaction method (TSA method) is characterized by low energy input, fast heating and high oil recovery. In recent years, the process implementation scheme has been developed by establishing TSA method-based fundamental theory and key technique system, and it has been verified to be technically feasible by the pilot test project in Songliao Basin. This paper systematically summarizes the research achievements on TSA method, including triggering and cracking mechanisms of TSA method, indoor physical simulation, research and development of key techniques, as well as pilot test in Songliao Basin. The industrialization advantages of TSA method and main technical difficulties faced by have been comprehensively discussed, including the damages to reservoir seepage capability at high temperature and high pressure, group well process control strategies, limitations of hydraulic fracture network, long-term reliability of key surface and downhole equipment, in-situ catalytic methods for quality and efficiency improvement, as well as safety issues throughout the mining process. Moreover, targeted suggestions and research directions for future development are proposed. Ac-

**基金项目:** 教育部跃升计划专项(教财函[2009]60)和国家重点研发计划项目(2019YFA0705502)资助。

**第一作者及通信作者:** 郭 威, 男, 1979 年 11 月生, 2007 年获吉林大学地质工程专业博士学位, 现为吉林大学教授, 主要从事非常规能源钻采技术研究。Email: guoweig981@jlu.edu.cn

ording to the process characteristics of TSA method, China's strategic layout of "carbon peaking, carbon neutrality" and the development trend of geothermal energy resources, the paper proposes an integrated development innovation system for geological engineering based on TSA method for in-situ oil and gas conversion of oil shale resources, waste heat utilization and CO<sub>2</sub> geological storage, and the research results can promote the comprehensive, clean and efficient development and utilization of oil shale resources.

**Key words:** oil shale; in-situ conversion; topochemical reaction method; downhole heating; reservoir stimulation; underground environment sealing; Songliao Basin; pilot test project

引用:郭威,孙友宏,李强,邓孙华,白奉田,陈晨,朱超凡,王元,刘召.油页岩局部化学反应法原位转化技术及松辽盆地先导试验工程[J].石油学报,2024,45(7):1104-1121,1129.

Cite:GUO Wei,SUN Youhong,LI Qiang,DENG Sunhua,BAI Fengtian,CHEN Chen,ZHU Chaofan,WANG Yuan,LIU Zhao.Oil shale in-situ conversion technology triggered by topochemical reaction method and pilot test project in Songliao Basin[J].Acta Petrolei Sinica,2024,45(7):1104-1121,1129.

油页岩是一种高灰分的固体可燃有机沉积岩,富含固体有机质——干酪根,低温干馏可转化为油页岩油,可视为非常规油气资源<sup>[1]</sup>。世界油页岩资源量折合原油约为 $6890 \times 10^8$  t,是常规原油资源量的4倍<sup>[2]</sup>。中国油页岩资源量折合原油约为 $476.44 \times 10^8$  t,其中45%集中于松辽盆地,含油率为3%~20%<sup>[3]</sup>。在目前复杂的国际形势背景下,实现油页岩资源清洁高效利用对中国能源安全和经济发展意义重大<sup>[4]</sup>。

油页岩资源由固态干酪根转化为流态油气必须通过加热裂解。目前,仅有少量100 m以浅的油页岩可通过地面干馏制油,但地面干馏产生的废水、废渣和废气危害环境,且中深部资源难以动用<sup>[2,5]</sup>。油页岩原位转化开采技术是通过人工加热目标储层,建立“地下炼厂”,将固体干酪根裂解转化为油气,并抽提至地面的开发方式,具有适于中深层油页岩、取油留渣、环境友好、设备简单的优势<sup>[6]</sup>。1953年,在美国科罗拉多州Piceance盆地成功开展了油页岩原位开采野外试验,之后原位转化开采技术逐渐成为油气领域的前沿热点。中国自21世纪初期开始加大政策支持力度,科技部“国家重点研发计划”、教育部“跃升计划”等多个国家级科研项目相继立项执行,中国石油天然气集团有限公司、中国石油化工集团有限公司、太原理工大学、吉林大学等油气龙头企业、高校和科研院所已自主研制多种原位转化开采技术,已进行的3处野外试验均成功产油,验证了自主研制技术的可行性,使中国成为掌握油页岩原位开采技术的国家之一。随着油气开发向深部、非常规资源挺进,原位转化开采技术已成为油页岩、富油煤等中—低成熟度油气资源开发的重要手段。中国科学院邹才能院士预测<sup>[7]</sup>,中—低成熟度页岩油原位开采是中国碳中和十大重点颠覆性技术之一,这也是油页岩工业发展的重要趋势。

油页岩原位转化开采技术的核心是人工加热目标储层,可分为传导加热、对流加热和辐射加热技术。目前最成熟的传导加热技术是由Shell公司开发的小井距电加热技术(ICP),该技术已在美国Green River盆地和

约旦成功开展矿场试验,能量产出投入比为1.2~1.6,但裂解油气难以实现快速采收<sup>[8-9]</sup>。辐射加热技术是通过地下射频发射器加热地层<sup>[10-11]</sup>,其加热效率高,但井下设备复杂,加热范围有限。对流加热技术是利用N<sub>2</sub>、水蒸气和CO<sub>2</sub>等高温流体对流加热目标储层,具有加热速度快、采收率高的优势,但需要外部能量持续投入,工程成本高<sup>[2,12]</sup>。因此,上述3种物理加热开采技术均需投入大量外部能量,与资源清洁高效利用理念不相符。

反应热加热技术与上述3种加热技术的本质区别在于地层加热所需能量源于干酪根裂解残留物(如固定碳、沥青质等)的氧化反应热,外部能量投入大幅降低<sup>[13]</sup>。根据适用地层和氧化反应强度的不同,可分为地下燃烧加热技术和局部化学反应法加热技术(TSA法)。美国早期油页岩原位开采试验主要采用地下爆破与地下燃烧相结合的方式<sup>[14]</sup>。TSA法是由吉林大学和以色列科学家合作研究的一种低能量投入的原位高效加热转化技术,适用于矿层薄和品位低的油页岩地层。TSA法是通过预热地层触发原位链式氧化反应,实现在基本无外部热量输入的情况下完成原位储层加热和干酪根裂解产油<sup>[15]</sup>,融合了地下对流加热和裂解残留物氧化供热的双重优势。

近年来,笔者团队围绕TSA法开展了全面的研究工作,包括局部化学反应机理、热裂解及传热规律、产物分析与能效评价、关键技术研发和松辽盆地先导试验,已建立油页岩局部化学反应法原位转化技术系统理论及工艺方案。笔者全面综述了团队已取得的研究成果,并讨论分析了TSA法技术原理、工艺过程及未来研究重点,以期服务中国油页岩资源清洁高效利用。

## 1 油页岩局部化学反应法原位转化技术概述

TSA法的核心是油页岩内干酪根裂解残留物持续氧化放热,触发局部化学反应并保持反应链式推进。工艺初期向油页岩层注入高温气体预热地层至阈值温

度,再调配注入氧气触发氧化反应并释放热量,然后持续注入常温含氧气体与固定碳及残余有机质氧化放热,实现能量自给自足并对流加热后续油页岩体,保持油页岩裂解反应峰面持续推进<sup>[16]</sup>。在此工艺下,原地层中形成由残渣区、局部化学反应区、裂解区、预热区和原岩区组成的反应剖面(图1):①残渣区主要剩余无机矿物,地层孔隙和裂缝空间被释放,导流能力极好。此外,由于局部化学反应热被用于加热注入常温气体,残渣区地层温度相对较低。②局部化学反应区主要发生固定碳与氧气的氧化反应,局部温度可达到

500~800℃,反应释放热量也是前缘干酪根热裂解的能量来源<sup>[17]</sup>。③裂解区主要发生油页岩内部干酪根热裂解反应,产生油页岩油、裂解气和残渣(含固定碳、残余有机质等生热供体),其中,裂解产物在注入介质的驱替作用下进入预热区与原岩区。预热区与裂解区的温度界限为250~350℃,大量驱替介质和油气产物将裂解区未消耗的热量携带至预热区,通过热交换预热此处岩体,为干酪根热裂解反应储备热量。④原岩区温度接近地层初始温度,裂解油气流经该区域实现采出。

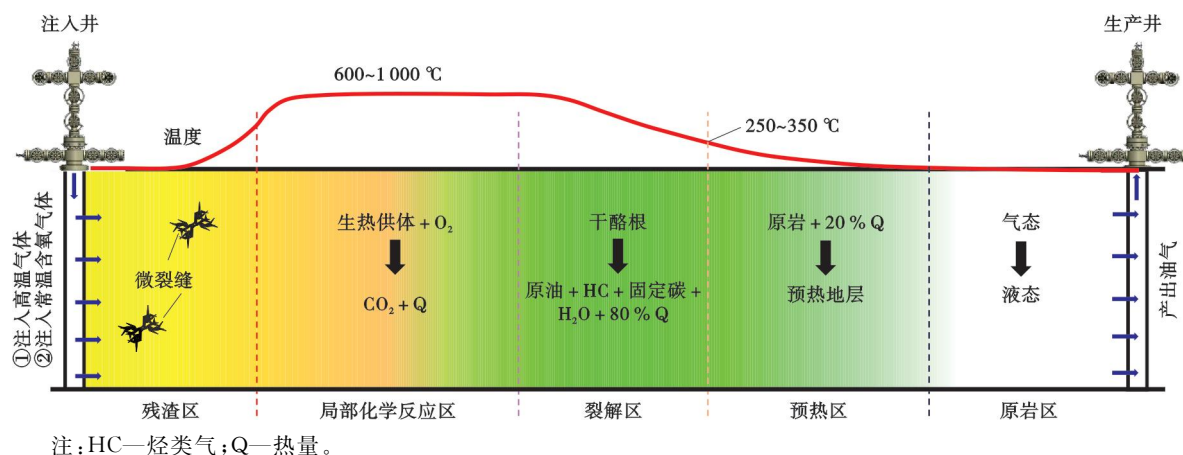


图1 油页岩局部化学反应法原位转化技术原理

Fig. 1 Principle of oil shale in-situ conversion technology using topochemical reaction method

综上所述,油页岩局部化学反应法原位转化技术利用油页岩裂解残渣中固定碳氧化反应热为干酪根裂解提供热量,并对流加热储层,相对于其他油页岩原位转化技术具有突出优势(表1),如能量投入少、加热速度快、油气消耗少、开采时间短、具有驱替作

用、地下水影响小,但需要复杂的控制工艺。此外,在油页岩局部化学反应法原位转化过程中,气体产物中的热量和残余烃类气体可回注地下储层,辅助地层加热过程和放热反应,是一种高效的油页岩原位转化开采技术。

表1 国内外油页岩原位转化开采技术对比

Table 1 Comparison of oil shale in-situ conversion technologies at home and abroad

加热方式	代表性技术	热量来源	热源位置	现场试验	技术特点
反应热加热	TSA 法	固定碳氧化反应热 (无需外部持续供热)	原位储层	是	能量投入少、加热速度快、油气消耗少、开采时间短、具有驱替作用、控制工艺复杂、地下水影响小
	IS 法	油页岩燃烧热	原位储层	是	能量投入少、加热速度快、油气消耗大、开采周期短、具有驱替作用、控制工艺复杂、地下水影响小
传导加热	ICP 技术	电加热器 (外部供热)	井筒	是	能量投入大、热损失高、加热速度慢、开采周期长、加热范围有限、驱替作用弱、地下水影响大
对流加热	MTI 技术	高温水蒸汽 (外部供热)	地面	否	能量投入大、加热速度中等、开采周期中等、加热范围有限、具有驱替作用、地下水影响小
	CRUSH 技术	高温 CO <sub>2</sub> (外部供热)	地面	否	能量投入大、加热速度中等、开采周期中等、加热范围有限、具有驱替作用、地下水影响小
辐射加热	LLNL 技术	无线射频 (外部供热)	井筒和 原位储层	否	能量投入大、加热速度快、开采周期短、驱替作用弱,加热范围有限、地下水影响大

## 2 油页岩局部化学反应法原位转化机理

### 2.1 局部化学反应触发机理

油页岩热裂解过程中,固体干酪根转化为固定碳

和裂解油气组分,明确局部化学反应的触发温度与反应物料是揭示局部化学反应触发机理的关键,更是储层预热阶段降低能耗的理论依据。如图2所示,低温下油页岩有氧热解反应存在触发温度( $T_m$  约为 190℃),即

为裂解初始产油温度。此时,主要为游离沥青和干酪根中的自由基和活性基团与氧气氧化反应放热,促进后续干酪根向油气转化,并生成固定碳。固定碳等生热供体的生成会继续触发链式氧化反应。当储层温度高于触发温度  $T_{in}$  时,干酪根内部温度易达到大量残余有机物和油气产物的燃点(引燃温度  $T_{ig}$  约为  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),造成油气产物大量消耗,降低原油采收率<sup>[18]</sup>。因此,为了成功实施局部化学反应法原位转化,预热温度需控制在  $T_{in}$  和  $T_{ig}$  之间。

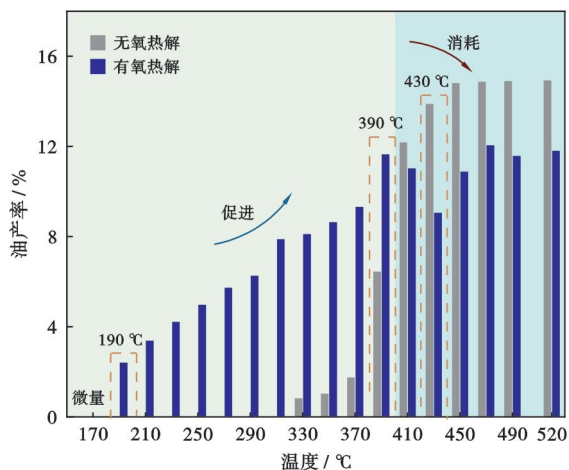


图 2 油页岩有氧热解和无氧热解油产率<sup>[18]</sup>

Fig. 2 Oil yields by means of oxidative pyrolysis and anaerobic pyrolysis

根据前述讨论,将氧气在有氧热解反应中的影响划分为 3 个阶段(图 3):在第 1 阶段,氧气主要与干酪根自由基等发生氧化反应;在第 2 阶段,岩体温度较高,干酪根裂解产生部分油气和固定碳<sup>[19]</sup>,氧气以与固定碳和少量轻质油气氧化反应放热为主,促进干酪根裂解,油气生成量远大于消耗量,即促进油页岩裂解;在第 3 阶段,岩体温度显著增高,岩体内固定碳及其他有机质均会与氧气发生氧化反应,油气消耗明显增加。

除岩体温度外,氧气含量、气体流量、岩体渗透率、热物理性质等参数对局部化学反应的触发同样重要。研究发现,只有当空气流量(即氧气供应量)高于流量阈值时,氧化反应才会触发,而过高的氧气含量会加剧氧化反应强度,造成油气产物消耗。对特定岩体及边界条件,只有氧化反应放热量高于岩体热损失时,岩体能量具有积累趋势,局部化学反应才会持续触发和推进。可以看出,控制岩体温度并调配岩体体积及边界条件所对应的氧气供应量是触发局部化学反应的基本要求。

### 2.2 局部化学反应法油页岩裂解机理

与其他油页岩原位转化开采技术不同,在局部化学反应法原位转化过程中,氧气参与反应,使有机质反应路线和产物组分呈现差异。图 4 为油页岩在不同气氛下的热失重过程<sup>[20]</sup>,不同气氛下油页岩热解过程可分为 3 个主要阶段<sup>[21-22]</sup>,但其热解行为存在显著差异,

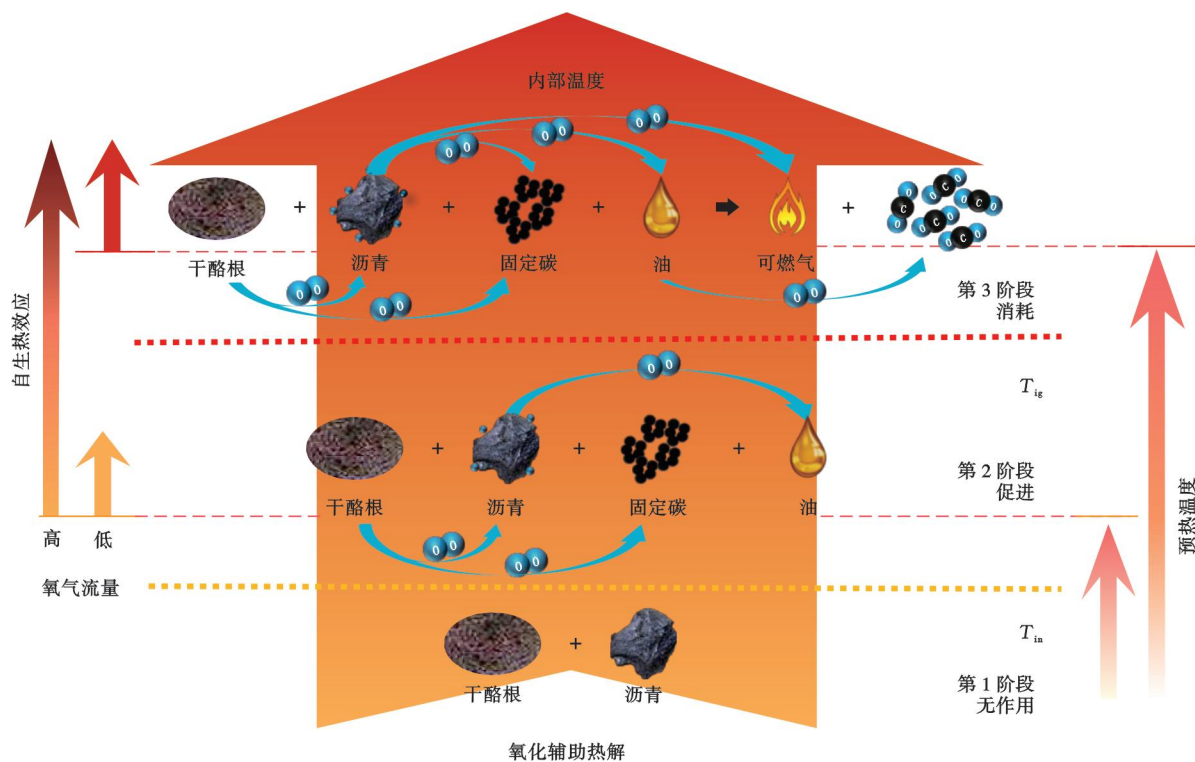


图 3 油页岩局部化学反应触发机理

Fig. 3 Trigger mechanism of topochemical reaction method for oil shale

即氧化条件下油页岩失重过程具有放热特性,而惰性条件下则为典型的吸热反应。氧化条件下,第1个放热特征峰主要表现为低温氧化峰(300.5℃),即轻质烃类的氧化;第2个放热特征峰表现为高温氧化峰(397.4℃),即重质烃类和固定碳等的氧化。分析了不同参数下油页岩热解动力学特性<sup>[23-24]</sup>,Kissinger-Akahira-Sunose法求得的油页岩热解第2阶段的综合活化能为(225±7)kJ/mol;随着氧浓度升高,半焦氧化反应剧烈,导致部分无机矿物提前分解,增大油页岩燃烧的综合活化能。

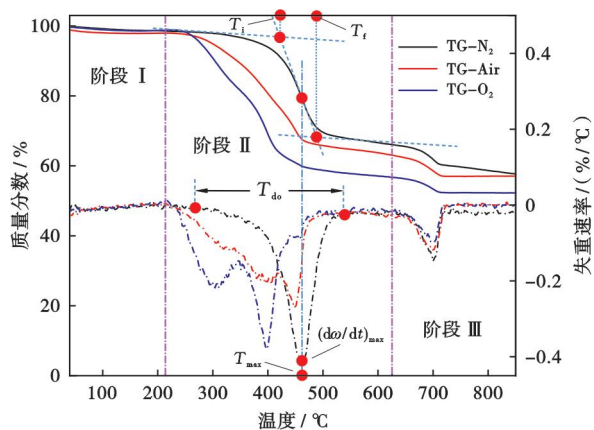


图4 油页岩有氧与无氧热解热重(TG)曲线<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Thermogravimetric curves of oil shale by means of oxidative pyrolysis and anaerobic pyrolysis

分析不同气氛下油页岩热解油中脂肪烃、芳香烃、胶质和沥青质四组分含量<sup>[25]</sup>。研究结果显示,氧化条

件下热解油中的饱和烃和芳香烃组分含量有所降低,而沥青质质量分数有所提高,这与高温下轻质组分的氧化消耗有关。350℃空气气氛条件下热解油中胶质组分也有提高,说明在有机质裂解过程中,部分烷烃和芳香烃产物可能被氧化促使热解油中胶质和沥青质的质量分数增多,饱和烃和芳香烃含量降低<sup>[26]</sup>。

实验结果表明,400℃后岩体微孔和介孔的比表面积分别迅速升高了28.65m<sup>2</sup>/g,大孔迅速发育,残渣孔隙率和渗透率也迅速增大<sup>[26]</sup>。当温度高于600℃时,无机矿物分解会进一步增大孔隙空间。残渣中孔隙平均孔径与对应的分形维数表现出明显的负线性相关性。裂解后残渣中孔隙空间扩展会显著提升已裂解储层的渗流能力<sup>[27]</sup>,同时为后续开采阶段CO<sub>2</sub>封存提供可用空间。

根据上述油页岩有氧热解过程可知,氧化条件下油页岩热解反应主要包括有机质裂解和有机质氧化两部分。笔者团队依据Braun和Burnham模型及恒温油页岩有氧热解反应实验,建立了油页岩有氧热解反应修正模型<sup>[28-29]</sup>(表2)。在低温氧化环境下(250~300℃),主要发生干酪根、轻油和烃类气体的氧化反应,释放热量;在高温氧化环境下(400~500℃),主要发生固定碳、重油等组分的氧化反应,并释放热量。不同组分的氧化反应热为后续油页岩裂解供能。

综上所述,TSA法的关键是保证热裂解残留物氧化反应产生足够的热量,并通过对流作用向前传递,即较高的氧化放热和对流热能力;同时应控制目标产物-轻质裂解油气的消耗量。

表2 油页岩有氧热解反应模型<sup>[27]</sup>

Table 2 Oxidative pyrolysis reaction model of oil shale

序号	化学过程	反应方程	频率因子/ s <sup>-1</sup>	活化能/ (kJ/mol)	反应焓/ (kJ/mol)
1	干酪根裂解	Kerogen = 0.0107 HO + 0.0097 LO + 0.0071 HC + 0.6411 Prechar	3.0 × 10 <sup>13</sup>	213.50	-4.20
2	重质油裂解	HO = 0.6613 LO + 1.5048 HC + 13.4175 Prechar	1.0 × 10 <sup>13</sup>	226.09	-46.50
3	轻质油裂解	LO = 3.2378 HC + 5.1822 Prechar	5.0 × 10 <sup>11</sup>	226.09	-46.50
4	预焦裂解	Prechar = 0.01718 HC + 0.9902 Char	1.0 × 10 <sup>13</sup>	226.09	-46.50
5	干酪根氧化	Kerogen + 0.1052 O <sub>2</sub> = 1.4225 Prechar	6.47 × 10 <sup>4</sup>	64.32	27.89
6	轻质油氧化	LO + 21.864 O <sub>2</sub> = 16.260 H <sub>2</sub> O + 15.260 IG	2.61 × 10 <sup>5</sup>	72.68	7794.69
7	烃类气氧化	HC + 4.9265 O <sub>2</sub> = 4.1650 H <sub>2</sub> O + 3.1600 IG	2.61 × 10 <sup>5</sup>	72.68	1759.46
8	重质油氧化	HO + 38.538 O <sub>2</sub> = 28.170 H <sub>2</sub> O + 27.170 IG	2.57 × 10 <sup>7</sup>	118.44	13735.40
9	预焦氧化	Prechar + 1.1723 O <sub>2</sub> = 0.5750 H <sub>2</sub> O + 0.9769 IG	6.02 × 10 <sup>8</sup>	133.91	454.84
10	焦碳氧化	Char + 0.9 O <sub>2</sub> = IG	6.02 × 10 <sup>8</sup>	133.91	315.80

注:Kerogen—干酪根;HO—重质油;LO—轻质油;HC—烃类气;Prechar—预焦;Char—焦碳;IG—由80%的CO<sub>2</sub>和20%的CO组成。

### 2.3 局部化学反应法生热供体形成与供热能力

生热供体氧化放热量是油页岩局部化学反应法原位转化开采的主要热量来源,供热量与油页岩裂解吸热量关系决定局部化学反应能否链式推进。笔者以吉林桦甸地区油页岩样品为例,通过油页岩恒温热解实验揭示了油页岩原位转化过程中生热供体的形成过程

和供热能力<sup>[30]</sup>。

实验表明,随着反应温度增加,干酪根的质量不断降低,油气产物总量不断增加。当油页岩在500℃下完全热解,其残余物中碳元素由33%降至19%,表明油页岩热解过程中干酪根无法完全转化为油气,部分转化为固定碳等生热供体,进一步发生氧化反应供热。

随着温度增加,油气在高温条件下二次热裂解和氧化反应加剧,该过程亦可产生中间产物和固定碳。由此可见,油页岩裂解过程会产生充分的生热供体。

生热供体氧化反应热为油页岩热裂解提供足够能量,保证邻近区域油页岩完全热裂解是局部化学反应链式推进的关键。笔者将油页岩热裂解过程吸热量与其热失重过程相对应分为3个阶段(图4):①油页岩预热阶段( $<250\text{ }^{\circ}\text{C}$ );②干酪根热裂解阶段( $250\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ );③无机矿物分解阶段( $>550\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。

图5为油页岩热解吸热量与生热供体氧化放热量曲线。由于生热供体生成量随温度增加而减少,其氧化放热量也呈现随温度增加而减少的趋势;而油页岩热解吸热量具有随温度增加而增加的特性。吸热量和放热量曲线在 $489\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相交表明,油页岩在 $489\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下热裂解时的吸热量与该温度下生热供体氧化放热量相同,即在理论上实现吸放热平衡,是保证局部化学反应可链式推进的临界温度。当裂解温度小于 $489\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,开采储层会残余大量余热,可称为“人工地热”,具备二次开发利用潜力。

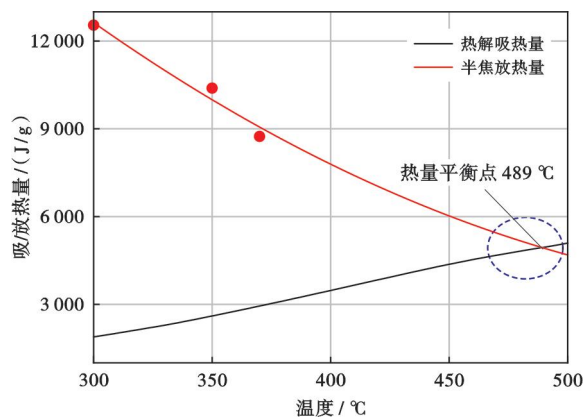


图5 油页岩热解吸热量与半焦氧化放热量关系

Fig. 5 Relationship between heat absorption of oil shale by oxidative pyrolysis and heat release by semi-coke oxidation

从图6可以看出,在室内实验 $489\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下油页岩热裂解油回收率可达98%。考虑到实际储层岩体边界热损失,笔者推荐油页岩原位转化最优温度范围为 $425\sim 489\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于笔者的数据源于吉林桦甸地区油页岩样品裂解实验,在实际开发过程中,不同地区油页岩原位转化最优温度范围仍需结合油页岩成熟度、总有机碳含量、热物理参数等物理化学性质以及储层热损、油气采收率等实际工况而确定。

### 3 油页岩局部化学反应法原位转化物理模拟

笔者团队通过颗粒样品裂解实验阐明了油页岩有

氧裂解规律和局部化学反应触发机理,明确了反应链式推进条件。在上述理论基础,相继开展了大尺度低压条件下松散样品和高压条件下致密样品原位转化物理模拟实验,评价分析了室内局部化学反应法油页岩原位转化的可行性、经济性。

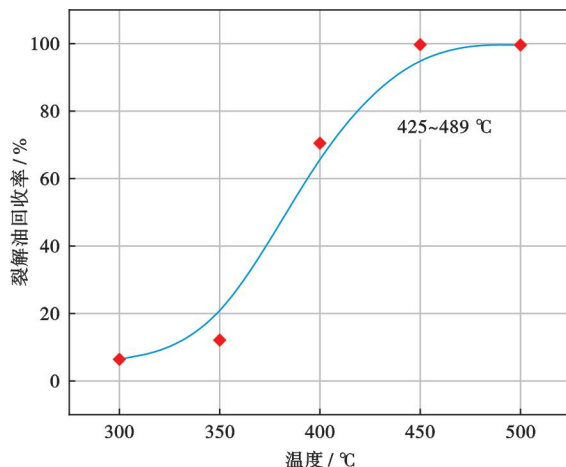


图6 油页岩有氧热解油回收率与温度关系

Fig. 6 Relationship between oil yield and temperature during oxidative pyrolysis

#### 3.1 低压条件下松散样品原位转化物理模拟

通过自主研发的低压条件下松散油页岩样品原位转化室内实验装置初步分析技术可行性与工艺特征。实验装置的核心是一套长为 $2000\text{ mm}$ 、直径为 $325\text{ mm}$ 的水平式固定床,可容纳 $0.15\text{ m}^3$ 油页岩样品<sup>[17]</sup>。实验过程中,在固定床内预置 $110\sim 120\text{ kg}$ 粒径为 $2\sim 100\text{ mm}$ 的松散油页岩颗粒,模拟压裂后油页岩的破碎地层,通入 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温空气预热样品,触发油页岩局部化学反应后,改通常温空气。在低压条件下松散样品原位转化物理实验共依次进行3组,高温空气预热时间分别为 $30\text{ min}$ 、 $160\text{ min}$ 和 $165\text{ min}$ 。图7为固定床内部样品温度场演化过程,其中T1—T7分别位于固定床入口至出口。从图7可以看出,前两次实验中局部化学反应触发效果较差,难以保持局部化学反应链式推进。在第3次实验中,样品由近至远依次达到最高温度( $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ )表明,油页岩局部化学反应成功触发并链式推进。

干酪根不断分解,释放出大量油、气(图8),产出气可点燃。气相色谱分析显示,产出气含大量烃类气体,如甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷及丁烯等。实验后残渣固体中固定碳含量明显降低表明,大量油页岩裂解产生的固体固定碳已通过氧化反应释放热量为后续油页岩裂解供能。此外,获取的裂解油中脂肪族化合物含量最高,约为 $63.66\%$ 、芳香族约为 $22.80\%$ 、杂原子化合物约为 $13.54\%$ 。其中,脂肪烃主要由正

烷烃和正烯烃组成,生成的中等分子量脂肪族化合物多于无氧热解,说明局部化学法更有利于大分子断裂。另外,重质组分的残留、氧化消耗和二次裂解也是产出

油品以轻质油气为主的原因。通过低压条件松散样品原位转化物理模拟实验证明,既定工艺条件下局部化学反应可成功触发及链式推进,成功产油产气。

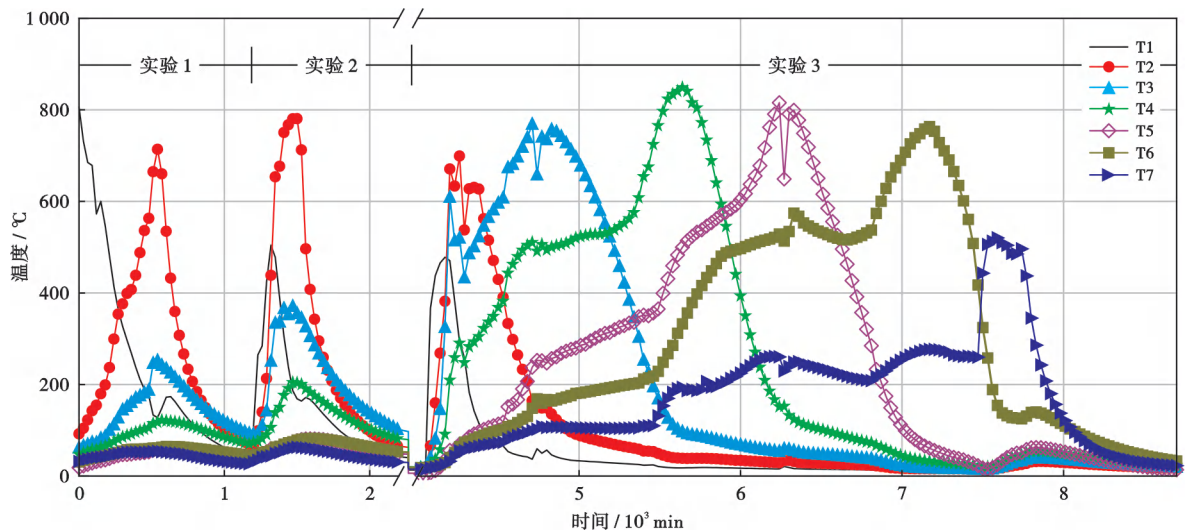


图7 局部化学反应法原位转化固定床内温度变化<sup>[15]</sup>

Fig. 7 Temperature changes in the fixed bed during in-situ conversion triggered by topochemical reaction method

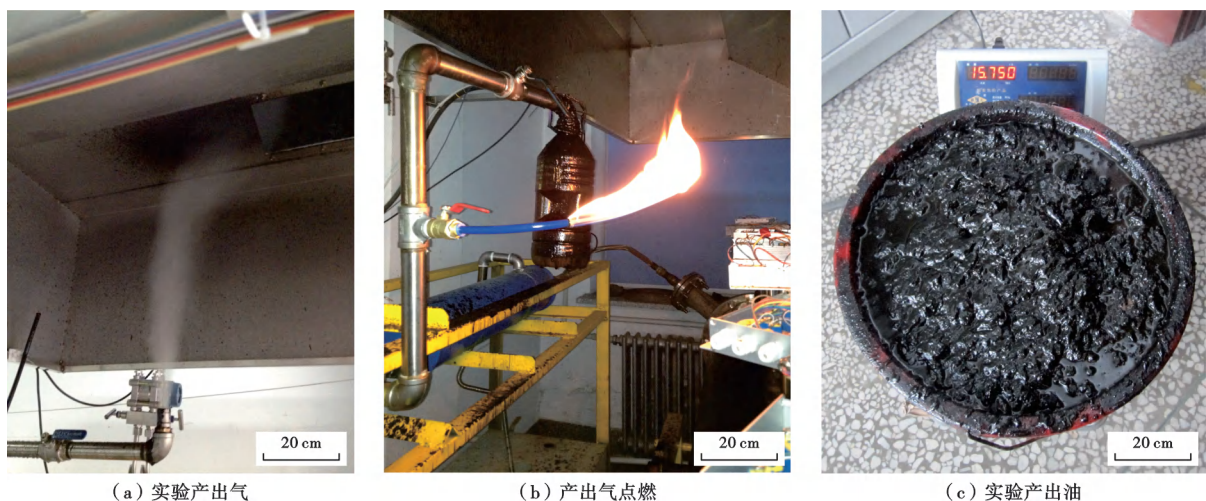


图8 局部化学反应法原位转化产出油、气

Fig. 8 Oil and gas yield during oil shale conversion by topochemical reaction method

### 3.2 高压条件下致密样品原位转化物理模拟

低压条件下松散油页岩样品原位转化已验证了工艺可行性,需进一步通过模拟原位储层条件的开采实验详释局部化学反应法原位转化技术特征,并评估技术经济性。笔者团队研发了高温高压条件下致密油页岩样品原位转化动态模拟室内实验装置,可模拟接近真实地层状态<sup>[31-32]</sup>。实验装置包括流体注入系统、高温高压反应系统、产品收集系统和分析设备(图9)。实验采用人工压制油页岩岩心,尺寸为 $\Phi 100\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ ,渗透率为 $10 \sim 100\text{ mD}$ ,并沿岩心轴向等间距预设10个测温点。样品径向可施加

围压模拟上覆地层压力,最高压力可达 $20\text{ MPa}$ 。局部化学反应法油页岩原位转化物理模拟流程分为两阶段:①以 $65\text{ L/min}$ 流量持续注入 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 高温氮气预热样品端部;②待样品第一测温点温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ (触发温度)后,以 $5\text{ L/min}$ 流量改注常温含氧气体。其中,分别测试了氧气含量为 $21.0\%$ (HD-2样品)和 $16.8\%$ (HD-3样品)时的开发效果。为方便对比,HD-1样品为注高温氮气原位转化实验。在局部化学反应法原位转化过程中,当被预热至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的HD-2和HD-3样品端部注入常温含氧气体后,注入端的温度迅速提高至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上。实验结果表明, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 能成

功触发油页岩局部化学反应,前述局部化学反应触发理论可靠。

局部化学反应法裂解后的样品与注高温氮气裂解

后的样品特征明显不同,可将其分为残渣区、局部化学反应区、裂解区、预热区和原岩区 5 个典型的反应区域。样品剖面如图 10 所示。

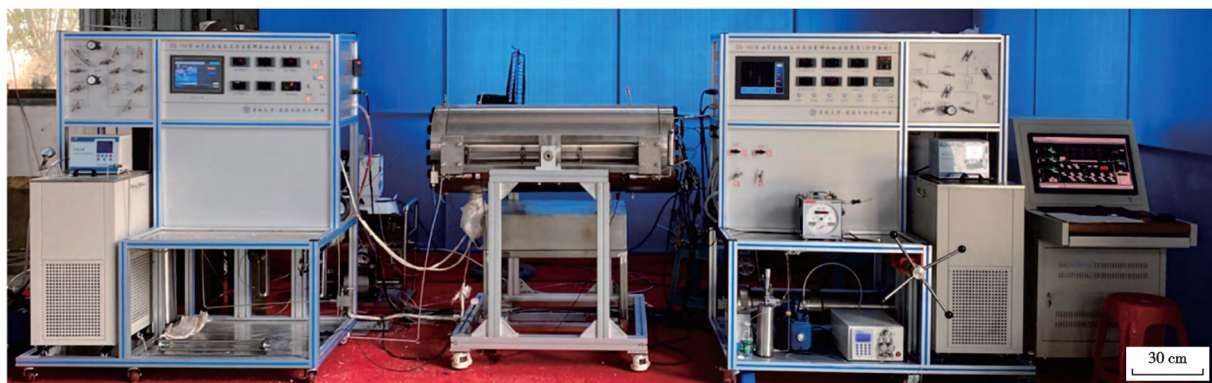
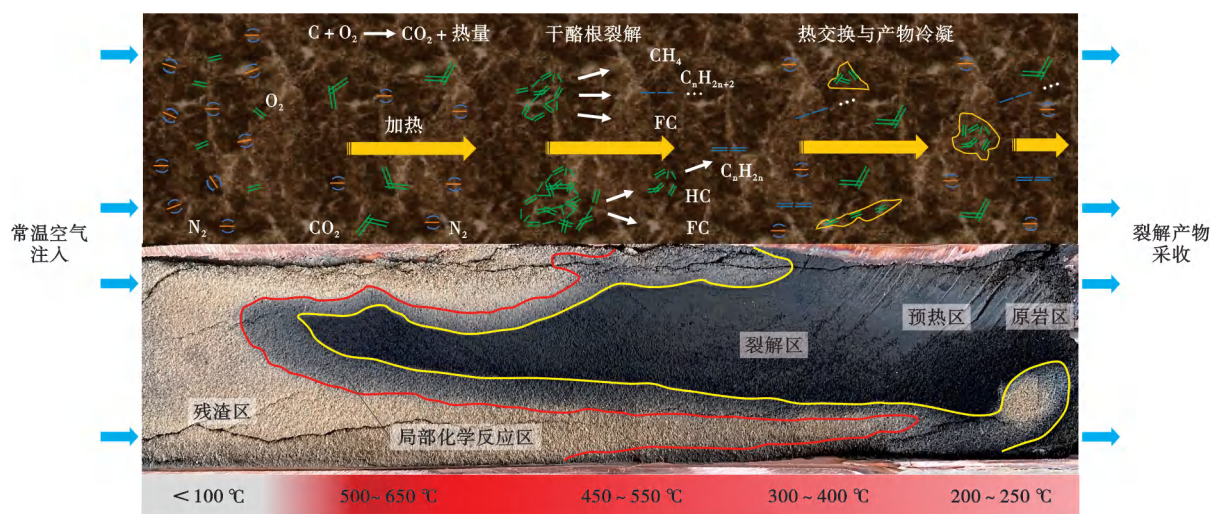


图9 模拟原位高温高压条件的油页岩原位转化开采实验系统

Fig. 9 The experimental system for simulating oil shale in-situ conversion in high-temperature and high-pressure conditions



注:FC—固定碳;HC—烃类气。

图10 局部化学法油页岩原位转化过程中样品内的物理化学过程<sup>[30]</sup>

Fig. 10 Physiochemical process within the sample during oil shale in-situ conversion by topochemical reaction method

在局部化学反应工艺中,绝大部分裂解游离烃( $S_1$ )均存在于预热区,达到 34.7 mg/g,而热解烃( $S_2$ )和固定碳( $S_4$ )随着预热区—裂解区—局部化学反应区—残渣区推进而大幅度降低。残渣区裂解烃和固定碳含量极低。与原岩区相比,局部化学反应区的  $S_4$  和总有机碳含量分别降至 7.90 mg/g 和 0.94 mg/g,表明局部化学反应区固定碳氧化放热为裂解区反应提供了足够的热量。在产物运移过程中,高温产物与预热区未转化的油页岩体热量交换,使该区游离烃  $S_1$  值增加至约 34.71 mg/g。热交换后的产物通过原岩区和系统出口排出。反应区域顺式转化,使链式反应持续推进。

链式反应推进过程中样品内有机质赋存空间得以释放,且无机矿物分解也会释放部分孔隙。因此,已裂解样品孔隙度和渗透性大幅提高。前期研究显示,孔隙

度增大至 20%~57%,渗透率增大 10~1000 倍<sup>[26,33-34]</sup>,保障了含氧气体在开采周期内的可注入性。实验油采收率和能量回报率如图 11 所示。

由图 11 可以看出,注高温氮气原位转化工艺(HD-1 样品)油采收率最高,达到 69.1%,但能量回报率仅为 0.51。局部化学反应法原位转化(HD-2 和 HD-3 样品)累计油采收率低于注高温氮气工艺,分别为 43.6% 和 67.1%,但其能量回报率显著高于 HD-1 样品,分别达到 2.78 和 3.46,且胶质和沥青质含量显著降低,改善了产出油品质量。局部化学反应法原位转化油采收率较低的主要原因是过量氧气导致部分裂解油出现氧化损耗,降低氧气含量后累计油采收率明显增加。由此可见,合理控制注入氧含量,可以调控氧化反应过程。综上所述,该技术在保证产出油品质量的基础上,具有较好的经济性。



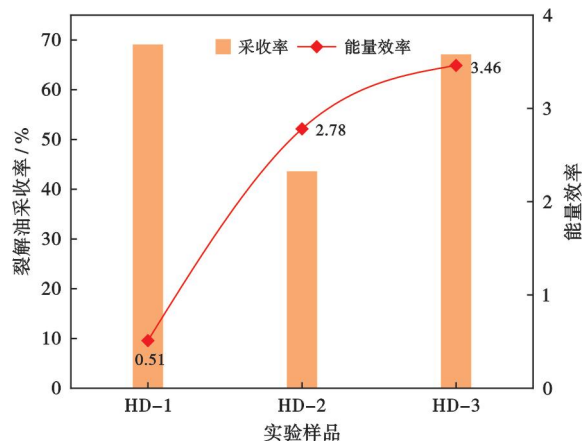
图 11 油页岩局部化学反应法原位转化开采效率评价<sup>[30]</sup>

Fig. 11 Efficiency evaluation of oil shale in-situ conversion using TSA method

## 4 油页岩局部化学反应法原位转化开采关键技术

油页岩原位储层具有致密、低渗、含地下水和有机质含量低的特点,为保障局部化学反应法原位转化开采可行性、经济性和绿色环保,笔者团队研发了系列关键技术,主要包括储层改造技术、井下加热技术和地下环境封闭技术。

### 4.1 储层改造技术

局部化学反应法油页岩原位转化是对流加热技术之一,原位储层增渗改造是强化对流加热效果的关键措施,而水力压裂是工艺最成熟、应用最广泛的储层改造技术。笔者团队围绕油页岩力学性质和水力裂缝扩展规律进行了系统研究<sup>[35-37]</sup>,旨在建立适于油页岩水力压裂的基础理论体系。如图 12 所示,油页岩层理发育,其力学性质呈现各向异性,各向异性系数与围压相关<sup>[38]</sup>。围压增大,岩体内天然裂缝趋于闭合,使得各向异性程度降低。油页岩沿层理向的力学性能弱化使其在水力压裂过程中易发生层理向破坏,形成层理裂缝。

图 13 为室内油页岩水力压裂实验中裂缝形态与分布,通过实验考查了井孔直径、射孔方向、压裂液性质等对裂缝扩展的影响<sup>[39]</sup>。综合分析可知,水力压裂过程中岩体内会产生相互交叉的水力裂缝、层理缝与分支裂缝,形成复杂的裂缝系统,证明了水力压裂对油页岩储层改造的可行性<sup>[40]</sup>。在原生层理和层理裂缝影响下,岩体内会优先形成以层理缝为主的裂缝系统,且充分破碎体少。由此可见,油页岩体层理面和力学性质的各向异性对水力压裂影响极大,且层理面裂缝(尤其天然缝隙)的存在易造成压裂液流失及压裂能

量损耗。另外,水力压裂工艺形成的缝网中分支裂缝少、缝间未破碎岩体体积大、对流加热波及体积有限。综上可知,为强化油页岩储层对流换热效果和增大加热波及体积,仍需攻关层理性页岩精准可控体积改造技术<sup>[6]</sup>,如冲击波致裂、酸化压裂、微生物脱矿增渗等。

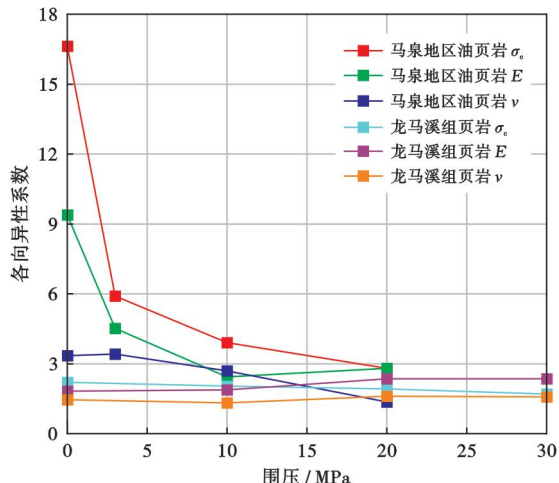
图 12 油页岩的各向异性系数<sup>[38]</sup>

Fig. 12 Anisotropy coefficient of oil shale

### 4.2 井下加热技术

预热地层至触发温度是局部化学反应法油页岩原位转化工艺的首要条件,而采用井下加热技术可实现这一目标。为减少热量在井筒的沿程损失,笔者团队围绕井下加热技术共研发了两种类型井下加热器<sup>[41-42]</sup>:螺旋折流板式电加热器和低热值气体催化燃烧式加热器(图 14)。

与 Shell 公司的电加热器不同,螺旋折流板式电加热器以电加热棒为发热源,通过强化传热结构将壳程空气加热至高温状态,并注入地层。螺旋折流板可以通过增强壳程湍流效应,强化换热结构的壳程传热能力,并提高加热器寿命。实验和数值模拟研究了螺距、加热参数和封隔器位置对加热器性能的影响<sup>[43-44]</sup>,并研发了双壳体结构井下电加热器,建立了强化传热理论,使能量效率提升 20%<sup>[45]</sup>。基于样机实验与传热数值模拟,研发了适于大直径深井原位开采工艺的井下折流板式加热器,最高加热温度约为 550 °C,耐压超 30 MPa,功率达 72 kW(单位长度功率为 12 kW),加热气体名义工况流量约为 400 m<sup>3</sup>/h;并设计了与之配套的—深井电力输送及设备入井方案,发明了高温、高压、强腐蚀环境下加热器电缆仓、电缆接头等关键部位密封结构,储备了极端环境井下加热关键技术与装备。样机试验和吉林扶余地区油页岩原位开采先导试验均验证了自主研发的井下加热关键技术及装备的实用性与可靠性。

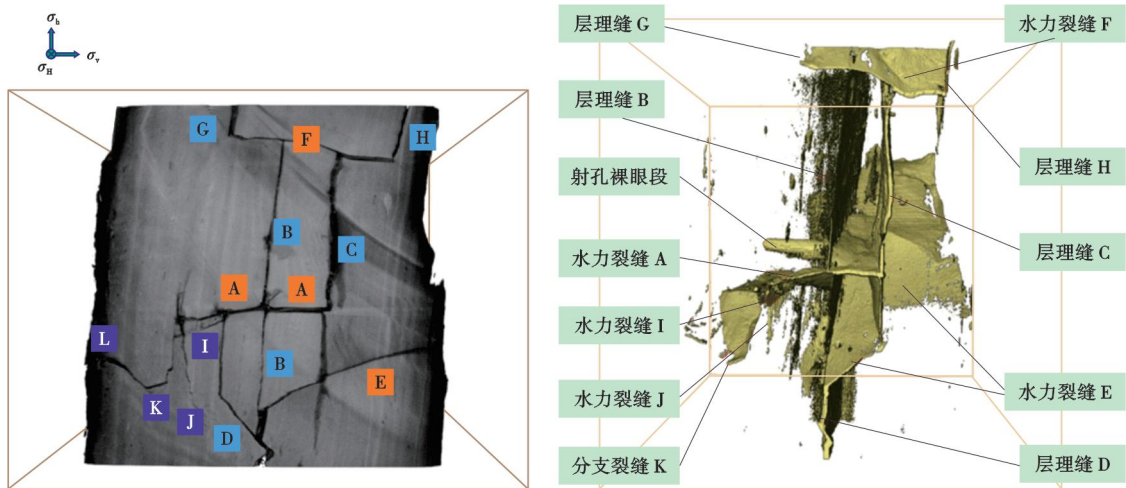
图 13 油页岩水力压裂裂缝形态与分布<sup>[39]</sup>

Fig. 13 Morphology and distribution of hydraulic fractures in oil shale

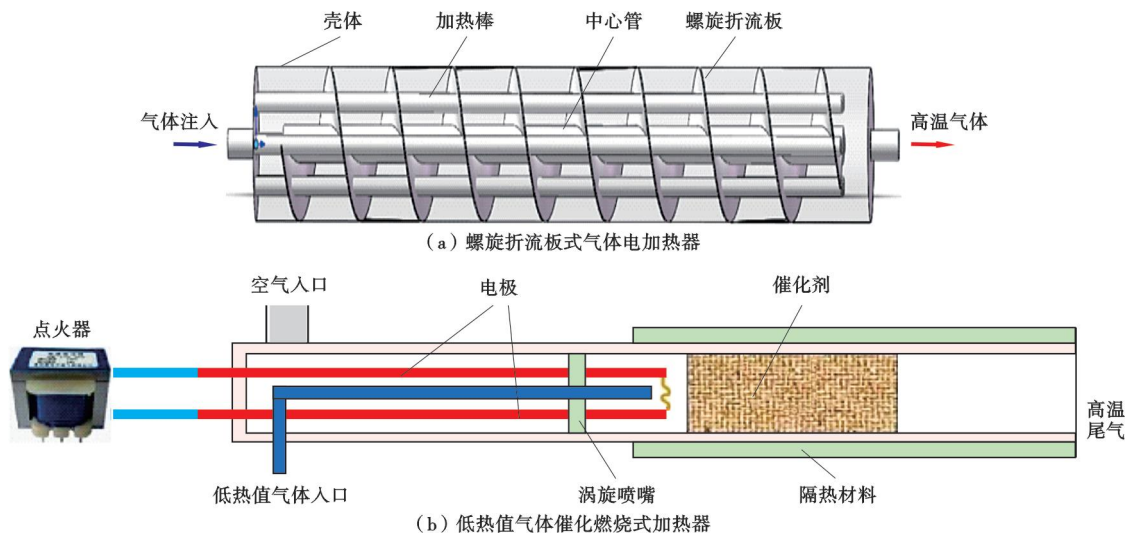
图 14 油页岩原位开采井下加热器<sup>[42,46]</sup>

Fig. 14 Downhole heater for oil shale in-situ exploitation

燃烧式井下加热器是通过加热器内部预置催化剂催化低热值气体(如原位裂解混合气)与氧气氧化放热,进而采用高温尾气加热油页岩地层<sup>[46]</sup>。目前已实验测试烃类气与氧气含量比、流量、催化剂预热温度等参数对催化燃烧反应触发及尾气温度的影响,提出了井下低热值气体催化燃烧式电加热器结构设计方案<sup>[47]</sup>。目前,笔者团队正在开展燃烧式加热器样机设计与模拟井下原位环境的燃烧和传热实验。

油页岩原位开采过程中注热井筒内温度高、压力大、富含腐蚀性气/液体,且井下加热器工作时间长。因此,以使用寿命和传热效率为导向的井下加热器设计与实验研究极为关键,具体内容包括耐温、耐压、耐腐蚀性加热器材料优选、强化传热结构设计、关键机构气/液密封、出入井方案等。

### 4.3 地下环境封闭技术

油页岩原位转化需在油页岩层形成相对封闭的空间,进而阻隔外部地下水向原位开采空间渗入,降低注入热量损失。地下水进入原位开采区后随同裂解产物被抽提至地表,从而增加了污水处理负担。另外,原位开采区与地下生态环境联通,重金属、有机烃等裂解产物会威胁地下生态环境。因此,采取地下环境封闭技术构建地下密闭“反应釜”,降低或隔绝裂解区与周围地层的传热传质至关重要<sup>[26]</sup>。地下人工冻结是目前主流的封闭技术,注浆帷幕快速封闭和气驱止水封闭技术是笔者团队针对油页岩储层特点和原位开采工艺特点而研发的新技术。

#### 4.3.1 注浆帷幕封闭技术

笔者团队提出了适于浅层油页岩原位开采的注浆

帷幕快速封闭技术(图 15)。在前期研究中,通过综合分析浆液析水率、结实率、黏度、力学性质等参数,优化选择出适于油页岩储层封闭的水泥浆液配方。实验证明,层理性裂缝填充浆液可大幅度降低裂缝渗透率,且固结浆体可与页岩层层面形成密实黏接<sup>[48]</sup>。基于前述实验结论,开展了模拟储层裂缝的二维介质浆液扩散实验,拟合得出浆液扩散半径与地下水压力、浆液性质等参数的定量关系;并通过吉林农安地区油页岩原位开采先导试验验证了注浆帷幕封闭技术的可行性,试验中注浆井间距为 1 m,注浆帷幕封闭生效时间为 2 d<sup>[49]</sup>。浆液扩散半径小是注浆帷幕封闭技术的应用瓶颈,面临大规模应用中施工成本高的问题。因此,注浆帷幕封闭技术更适用于浅层地层,而面对中—深储层时其综合应用效果则大打折扣。笔者认为,优选超细水泥浆配方或劈裂注浆工艺,扩大浆液波及范围是提高注浆帷幕封闭效果、形成普适性注浆帷幕技术的趋势<sup>[50]</sup>。

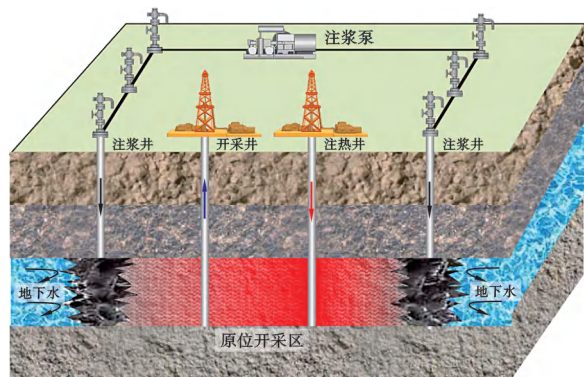


图 15 油页岩原位开采注浆帷幕封闭技术原理

Fig. 15 Principle of the sealing technology using grouting curtain for oil shale in-situ exploitation

#### 4.3.2 气驱止水封闭技术

气驱止水封闭是笔者团队自主研发的地下环境快速封闭技术,其是在开采区边缘高压注气平衡地下水入渗压力,进而控制地下水入渗行为。笔者团队通过实验揭示了注入气体压力与孔隙水压力和毛细管力的力学动态平衡是气驱止水的主控机理<sup>[51-54]</sup>(图 16)。气驱作用下达西渗流引起的对流质量传输与浓度梯度引起的组分扩散相平衡是气驱作用抑制裂解产物扩散污染的主控机理<sup>[54]</sup>。因此,通过注入稍高于地层孔隙水压力的气体可以达到原位开采区双向封闭的效果,而封闭半径取决于注气压力(流量),一般可达数十米,封闭生效时间为 5~10 d<sup>[55]</sup>。气驱止水封闭技术具有单井封闭半径大、封闭快、适用深层的显著优势,在大规模油页岩原位开采中极具应用潜力。在工程应用中应合理规划注气井与目标采区的空间位置关系、气体压力和注气周期,强化封闭效果并降低对开采过程的影响。

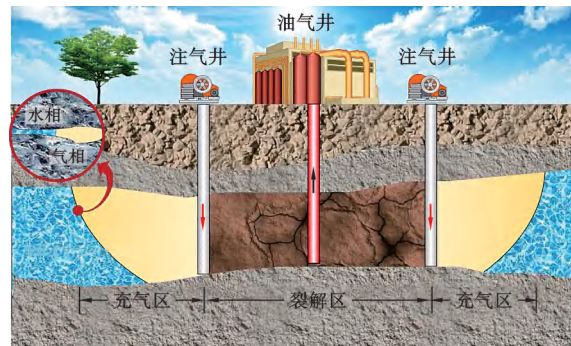


图 16 油页岩原位开采气驱止水封闭技术原理<sup>[54]</sup>

Fig. 16 Principle of the sealing technology using gas flooding for oil shale in-situ exploitation

帷幕注浆和气驱止水封闭技术均在松辽盆地油页岩原位开采先导试验中成功应用,助力中国浅层、中—深储层油页岩原位开采成功产油。上述地下环境封闭技术均有不同优劣势,需在原位开采工程中合理选用。

## 5 松辽盆地油页岩局部化学反应法原位转化先导试验

先导试验是实验室基础理论与关键技术走向工业应用的先行举措,旨在证明理论可应用、技术可操作、成本可控制、环保可保证,同时克服制约技术工业化的瓶颈性难题。笔者团队通过室内实验研究,已建立油页岩局部化学反应法原位转化基础理论与技术体系,研发了有利于高效开发的关键技术,具备开展先导试验的技术条件。依据中国油页岩资源分布,充分结合地质调查、勘探取样工作,选取中国油页岩主力储层——松辽盆地为工作目标,开展油页岩局部化学反应法原位转化先导试验工程。

东南隆起区是松辽盆地油页岩发育的有利区带,综合分析地质埋存、水文地质和 TSA 法适应性,选择东南隆起区松原农安地区嫩江组 and 扶余地区青山口组油页岩层相继实施地下原位转化先导试验工程(图 17)。两处试验区分别是中国浅层和中—深层油页岩资源的代表性储层,含油率为 3%~6%,属于低品位、低渗储层(表 3),两处试验所得结论具有较好的代表性和可推广性。

### 5.1 农安地区先导试验工程

#### 5.1.1 工程概况

由于开采层段埋深浅,井筒热损失可采用井管隔热工艺大幅降低。因此,采用地表加热器(燃烧式加热器)和纳米隔热管柱相结合的方法实施人工注热<sup>[57-59]</sup>,地表加热器可以开采井产出的混合烃类气体为燃料,减少外部能量供给。试验工程地面设备包括井组管

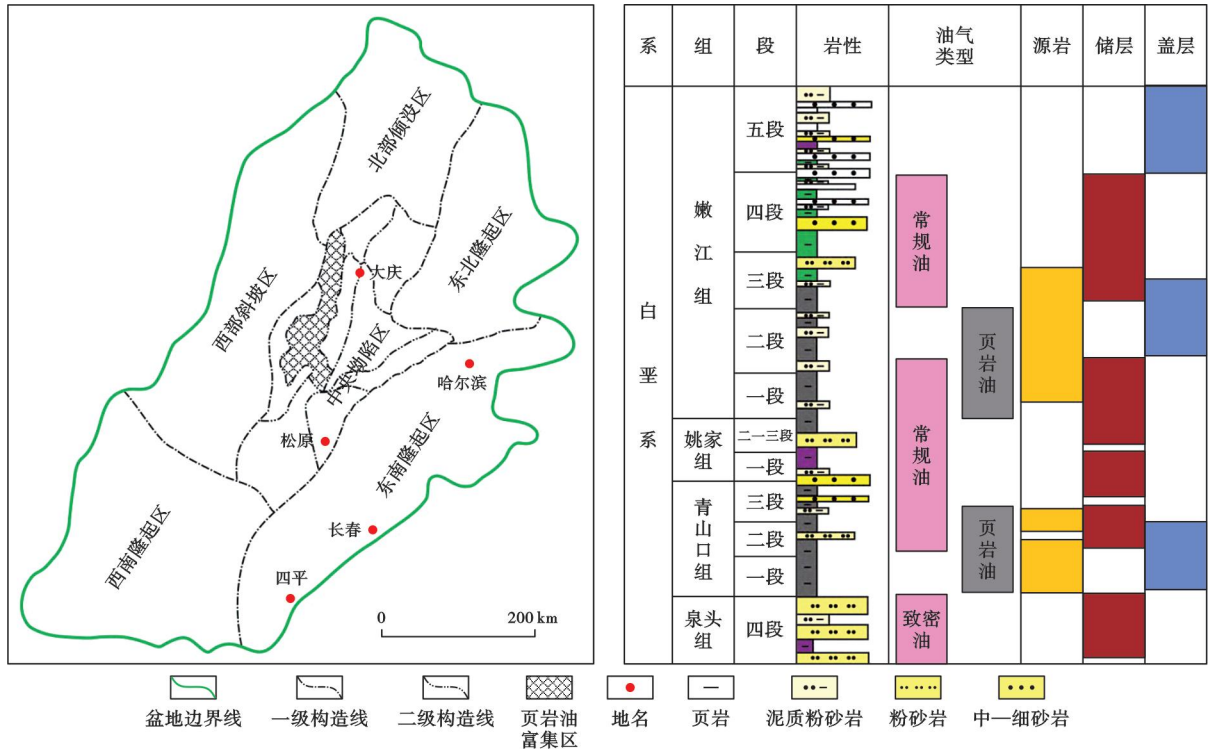


图 17 松辽盆地区域构造<sup>[56]</sup>

Fig. 17 Regional structure of Songliao Basin

表 3 试验区目标储层地质参数

Table 3 Geological parameters of target reservoirs at the pilot site

试验点	目标层埋深/ m	含油率/ %	孔隙度/ %	渗透率/ mD
农安	64~72	3~6	2~8	0.001~1.000
扶余	477~486	3~6	2~5	0.001~1.000

线、气体压缩机、油气水分离器、在线实时监测与调控系统等(图 18、图 19),实现注入介质参数、产物信息、原位状态参数和工艺过程参数整合处理,以及全工艺远程智能控制,极大程度降低了工程人员的投入。

### 5.1.2 工艺过程

原位转化工艺于地下和地面工程建设完毕后开始运行。工艺过程包括开采区干燥处理、地层预热与反应触发、链式反应推进(图 20)。开采区干燥处理是通过低温加热地层以降低地下水饱和度,提高气相相对渗透率,具体是经注热井注入 100~200 °C 的氮气干燥压裂后井间储层,以开采井产水速率和井下温度为指标判断干燥周期,共运行 10 d。地层预热与反应触发是预热地层并启动地层内有机质和固定碳氧化反应的阶段,具体是通过向地层注入地表加热至 350~500 °C 的高温氮气(或燃烧尾气),小范围预裂解近井区域,确保改通空气后可触发局部化学反应。链式反应推进阶

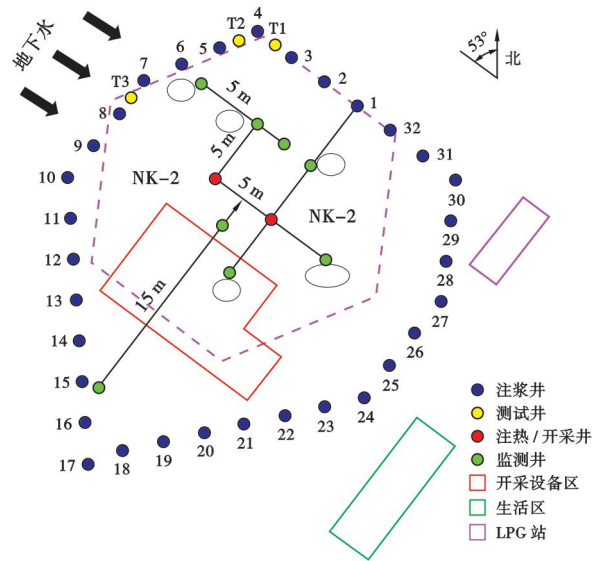


图 18 农安地区先导试验工程井位布置<sup>[48]</sup>

Fig. 18 Well location layout of pilot test project in Nong'an area

段是采用 TSA 法为干酪根裂解持续供能、长期裂解采油的过程,在上一阶段地层温度场趋稳后,改注常温空气触发近井地层中高温固定碳氧化放热,驱动链式裂解反应由注热井向开采井持续推进。裂解油气随循环气体经开采井产出,并在地表冷却分离,部分气体可循环回注利用,开采时长约为 30 d。

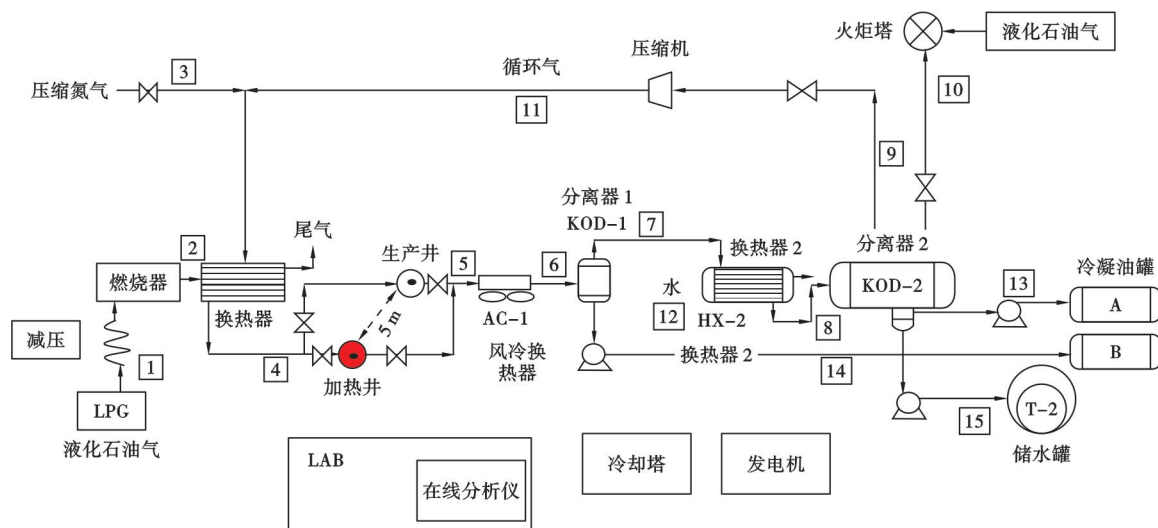


图 19 农安地区先导试验工艺流程

Fig. 19 Process flow of pilot test project in Nong'an area

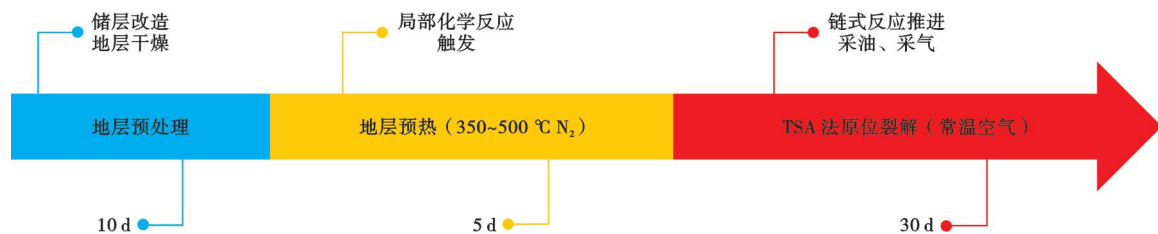


图 20 农安地区先导试验工程 TSA 法工艺方案

Fig. 20 TSA process program of pilot test project in Nong'an area

5.1.3 效果分析

采用井下温度传感器实时监测并评价开采过程中地层温度场演化,并采样分析产出物组分及比例,结合监测井水位和取样测试,评估开采工艺对地下水文环境的影响。注热第 17 天开采井开始产油,产出气中烃类气体含量最高超过 40%,生产阶段平均约为 15%,产出混合气可点燃。CO<sub>2</sub> 含量大于 15%,表明大量固定碳已氧化消耗。另外,监测井中未见明显污染物。

采用油页岩局部化学反应法原位转化工艺,农安地区先导试验工程累积产油量为 1650 kg、产可燃气量为 1500 m<sup>3</sup>,验证了油页岩局部化学反应法原位转化工艺技术的可行性<sup>[60]</sup>。开采期间不间断观测地下环境和地表环境,运行过程中未发生环境污染,证明了环保性。开采期间产出油品质优良、为淡黄色、胶质含量低、密度低、黏度低、酸值中等,是一种近似 0 号柴油的高品质油页岩油(图 21);经过简单过滤,可以驱动柴油发电机运转发电。

此外,通过对比注高温氮气物理加热开采和局部化学反应法原位转化开采可以看出,注高温氮气加热范围有限,地下温度场短期内便达到稳态(注入热量和

热损失平衡、裂解前缘停滞),出油量急剧减小。而注空气后,出油量快速上升。由此可见,局部化学反应法原位转化开采效率远高于注高温氮气物理加热开采。在全试验周期中发现了油页岩原位开采面临的技术与工程问题:①油气采收率低,需优化设计注采井网布局,可采用群井调控裂解方向与油气运移方向,提高加热波及面积和油气采收率;②储层热膨胀严重,极大损伤储层渗透性,需通过基础实验查明储层渗流能力损伤的温压区间,探索原位条件下的解决方案;③开采安

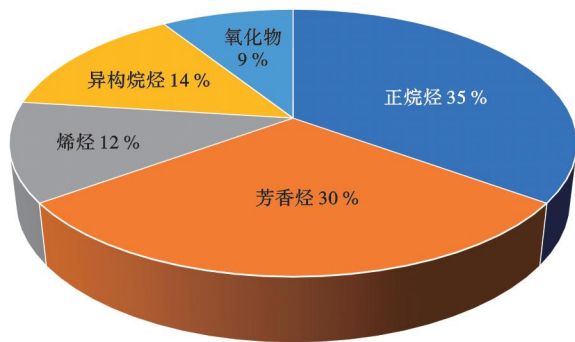


图 21 农安地区先导试验工程第一桶油组分含量

Fig. 21 First barrel of oil and its components of pilot test project in Nong'an area

全问题不可忽视,尤其在浅层高压开发工艺中,亟需关注井筒安全和高压气体泄露风险。

### 5.2 扶余地区先导试验工程

#### 5.2.1 工程概况

吉林扶余地区先导试验工程是充分参考农安地区试验工程经验而开展的中—深储层原位开采试验,具有目标层深、渗透性差、井间距大的特点,也是中国中—深储层油页岩原位开采的首次尝试,对技术难度和工艺调整的挑战极大,试验结果与经验积累对中国油页岩主力储层开发具有巨大的参考价值。

扶余地区先导试验工程自 2015 年开工建设,2022 年完成系列试验。该工程采用一注两采模式和井下加热技术。井位布置的注热井和开采井间距为 15 m(图 22),目标层段四象螺旋布孔射孔后分别在 FK2 井和 FK1 井交替水力压裂,形成  $70\text{ m} \times 20\text{ m}$ 、纵深为 20 m 的改造储层体积,改造后储层渗透率为  $1 \sim 50\text{ mD}$ ,低于农安地区试验点改造后的储层渗透率。水力压裂后开采井自然开井涌水速率约为  $1.4\text{ m}^3/\text{d}$ ,由于目标储层深,采用气驱止水封闭技术,通过注热井高压注气作用,注入气体驱排开采区地下水,降低地下水饱和度,达到止水封闭作用,开采期间开采井涌水量降至约为  $0.26\text{ m}^3/\text{d}$ <sup>[52]</sup>。由于试验地层深、储层渗透率低、井间距大,恒定注气名义工况流量为  $300\text{ m}^3/\text{h}$  时的注入压力高达  $8 \sim 13\text{ MPa}$ ,并随开采时间增加而压力逐渐提

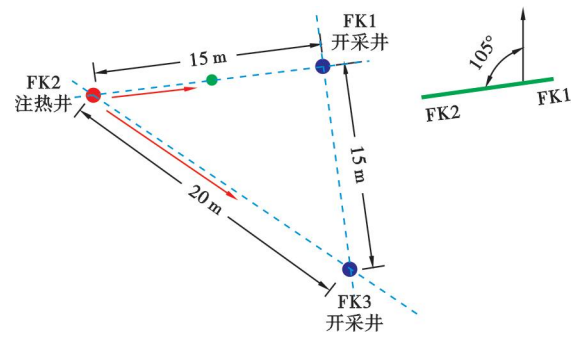


图 22 扶余地区先导试验工程井位布置

Fig. 22 Well location layout of pilot test project in Fuyu area

高。因此,高温高压的工艺条件对地面和井下设备耐温、耐压、耐腐蚀要求极高。试验分别选用  $30\text{ MPa}$  混合气体压缩机、耐高温螺旋折流板式井下电加热器、耐腐蚀井下铠装电缆等极端条件关键装备。采用分时压裂工艺、气驱止水封闭技术、长时间井下电加热技术、群井调控策略、耐高温高压和腐蚀的井下密封结构、气举生产工艺、产物组分在线实时监测、工艺参数远程控制等关键技术与装备,有力保障了试验成功产油。

#### 5.2.2 工艺过程

先导试验工程完成工程建设、关键技术工艺和装备研发后,开展注采试验。先后实施地层干燥、高温氮气预热和常温空气局部化学反应法裂解(图 23)。地层干燥是降低地下水对裂解工艺的影响,提高开采区

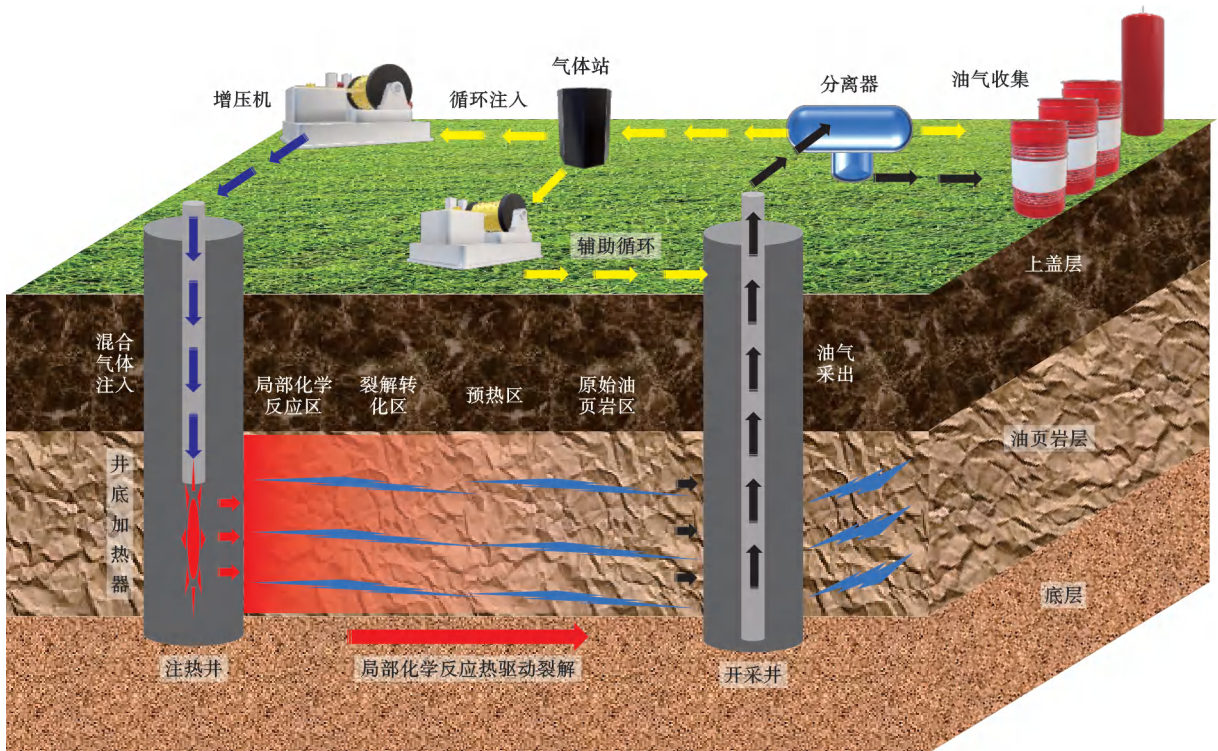


图 23 扶余地区先导试验工程原理

Fig. 23 Principle of pilot test project in Fuyu area

油气两相渗流能力,同时缓解储层水化膨胀效应的必要措施,其是通过注热井 FK2 井向地层注入 100~200 ℃ 氮气,烘干油页岩中自由水,将储层改造残留压裂液循环出裂解区域,共运行 30~45 d<sup>[61]</sup>。高温氮气预热是预热近井地层至局部化学反应可触发温度,并预裂解近井储层形成生热供体。其是向注热井 FK2 井注入常温氮气,常温氮气经过井底电加热器加热后(温度为 350~500 ℃)注入地层(名义工况流量约为 300 m<sup>3</sup>/h),使近注热井区域初步裂解,并预热井间储层,共运行 40~50 d,期间开采井以产生烃类混合气体为主,证明近井区域已发生裂解,具备局部化学反应触发条件。常温空气局部化学反应法裂解阶段是在上一阶段地层温度场趋于稳定,裂解气烃类含量稳定后开始实施。向地层注入常温空气,触发近井已裂解地层中生热供体(高温固定碳等)的氧化放热反应,驱动油页岩局部化学反应裂解界面向开采井 FK1 井或 FK3 井移动,共运行 200~240 d。注常温空气运行期间注热井温度持续高于 200 ℃,且开采井温度持续升高,证明局部化学反应成功触发且稳定推进。采用低压气举工艺通过开采井抽提裂解油气,并可在注热井和开采井间建立压力梯度,进而稳定原位裂解和加热方向。

### 5.2.3 效果分析

扶余先导试验工程累积产油量为 3 490 L、产可燃气量为 18 000 m<sup>3</sup>。产出油品主要为轻质组分(图 24),其中正烷烃和芳香烃含量共计约 71%,高于农安试验工程产出油的相应组分含量。这是由于:①井间距增大显著增大了裂解油在储层的运移距离,使油组分分馏效果更明显;②黏度低、沸点低的轻质组分易产出,高黏重质组分流动慢而滞留储层<sup>[62]</sup>;③原位储层高压状态对干酪根裂解和油相二次裂解的影响不可忽略,增大了轻质油比例。试验成功产油证明油页岩局部化学反应法原位转化技术在中—深储层的可行性;同时验证了研发的关键技术工艺和设备的可靠性,在未来大规模油页岩原位开采工程中应用潜力巨大。

外部能量投入小、成本低是局部化学反应法原位转化技术的突出优势,且兼具与其他对流加热工艺相同的加热快、油气采收率高的特点。以扶余地区油页岩原位开采试验工程为例,对比采用注氮气、二氧化碳或水蒸气等热流体对流加热方法,且注入流体流量、压力、开采时间相同的理想情况下,该工艺可节省加热能量  $1.58 \times 10^{15}$  J/a,约占总能量的 25%(不计前期钻井、设备等成本投入);考虑到常规对流加热工艺加热后期储层热损失增大和最大加热波及体积受限等因素,局部化学反应法原位转化技术可降低工程成本至少 50%。

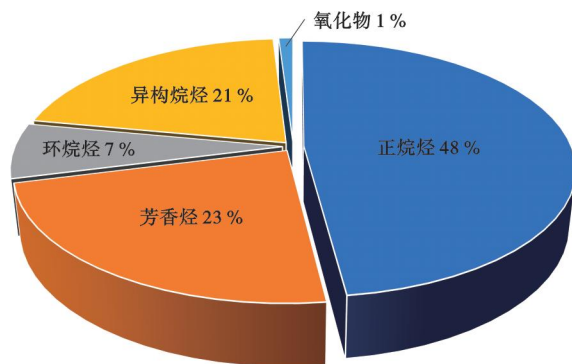


图 24 扶余地区先导试验工程第一桶油组分

Fig. 24 The first barrel of oil and its components of pilot test project in Fuyu area

## 6 技术优势与发展建议

### 6.1 技术优势

(1) 原位转化内需能量“自给自足”,助力油页岩资源开采效率最大化。TSA 法通过触发储层固定碳等生热供体氧化放热,充分提供开采区干酪根裂解转化内需热量,极大降低外部能量供给和工程投入。另外,工艺全过程注入气体均为自然空气,具有易获得、易增压、无污染、低成本的特点,相比注高温蒸汽、二氧化碳、氮气等对流加热方法,可有效降低地面设备要求,克服中国西北和东北地区油页岩主力矿区的工程建设困难问题。

(2) 具备构建油页岩原位油气转化-余热利用-CO<sub>2</sub> 地质封存的一体化开发创新体系潜力。原位储层生热供体氧化放热量巨大、余热丰富,开发后储层温度仍高达 300 ℃,具备“人工地热”二次开发潜力。固定碳消耗以及超高温下无机矿物分解,会大幅增加碱性储层孔隙空间,极具实现 CO<sub>2</sub> 地质封存潜力,加之油页岩层具有低渗、层理性自封闭的特性,封存 CO<sub>2</sub> 泄露风险小。因此,基于 TSA 法原理,形成原位油气转化-余热利用-CO<sub>2</sub> 地质封存的一体化开发创新体系是油页岩资源开发利用的未来趋势。

(3) 助力中—低熟页岩油、富油煤、稠油和老油田开发,为原位高价值产品转化提供新思路。“贫油”是中国能源结构的突出特点,中—低熟页岩油、富油煤和稠油开发,以及老油田残余油高效动用对中国原油稳产增产至关重要<sup>[63-65]</sup>。TSA 法具有可以开发品位低、流动性差油藏的优势,可为中—低熟页岩油、富油煤、稠油和老油田残余油开发提供借鉴。另外,在“双碳”战略背景下,油藏原位制氢已成为前沿热点。TSA 法具有采出油气轻质化的优势,通过结合 TSA 法和新型高效催化技术将为原位高价值产品转化提供新思路。

## 6.2 发展建议

十余年来,在复杂的国际能源局势背景下,业内同行已协力推动中国油页岩资源原位开采进程,使中国成为世界上掌握油页岩原位开采技术的国家之一。但自主研制技术尚未成熟、工业应用尚未开展,亟需国家政策持续支持。另外,已开展的室内实验和先导试验明确了中—深储层油页岩原位开采所面临的技术挑战,指明了油页岩原位开采领域未来攻关方向。

(1) 高压储层堵塞机理及防治方法。实验证明高压储层堵塞主要由储层热膨胀和重质油组分堆聚堵塞导致<sup>[66]</sup>,极大限制了流体介质的注入和裂解油气的产出,增大地面设备载荷,是提高采收率和降低成本而亟需解决的技术难题。因此,进一步研究揭示原位储层堵塞的温压区间和机理,形成原位防治方法尤为关键。

(2) 油页岩储层复杂孔缝网形成机制与方法。油页岩储层层理发育,薄弱层理和天然裂缝会诱导水力裂缝扩展方向,导致缝间未破裂岩体难以被对流加热效应波及,且缺乏油气运移通道。探索适于油页岩原位开采的孔缝网络结构,研发油页岩精准可控体积压裂技术是油页岩原位高效开发的重要前提。

(3) 规模化开采群井工艺调控策略。实验证明氧气过量或局部窜流会导致高价值油气氧化消耗,降低油气采收率。群井工艺调控对储层流体加热、局部化学反应强度控制、裂解方向调控、油气分布及驱采至为关键。因此,研究群井工艺调控策略是 TSA 法规模化、工业化的必要条件。

(4) 地面和地下装备长期可靠性。在高温、高压、腐蚀性环境下,井下电加热器、线缆、油管、井筒以及地面压缩机等关键装备的长期可靠性面临挑战,现有材料和结构设计尚难以满足长期运行要求,已严重威胁开采过程稳定性和安全性<sup>[67]</sup>。优选关键装备耐候材料、优化结构设计,提高开采技术装备长期可靠性势在必行。

(5) 原位催化提质增效方法。油页岩内干酪根裂解温度高、速率低、加热周期长,裂解产生的油页岩油重质组分含量高、流动性差、采收率低。研发适于油页岩裂解的高温催化剂及植入方法,研究复合催化体系的原位构建与稳定性,建立原位催化提质增效理论,是降低 TSA 法原位转化技术成本的重要措施。

(6) 开采全过程安全问题。高压密闭井筒内燃烧或爆炸、井筒烧蚀破坏、井筒和地面气体泄露、采后储层稳定性等均会威胁开采安全。形成地面系统、井筒和原位状态检测、预警和自处理方法是解决开采安全问题的必需措施。

## 7 结论

(1) 通过阐明油页岩局部化学反应法原位转化机理,并进行室内物理模拟实验验证。通过研究 TSA 法生热供体形成与供热能力,提出了局部化学反应触发的双边界温度理论,总结了氧气气氛下油页岩裂解动力学、孔隙变化规律及裂解油组分分布。通过低压条件下松散样品和高压条件致密样品原位转化物理模拟实验验证了 TSA 法的可行性,明确了 TSA 法温度场演化和有机质变化规律,能量回报率达 3.46,证明了技术的可行性。

(2) 研发了 TSA 法配套的系列关键技术,主要包括:储层改造技术、井下加热技术(井下电加热器和燃烧式加热器)和地下环境封闭技术(注浆帷幕技术和气驱止水封闭技术)。系统分析了不同技术特点、可行性、适应性、经济性。

(3) 选取中国松辽盆地油页岩主力储层为研究对象,开展了吉林农安和扶余地区两处油页岩局部化学反应法原位转化先导试验,试验均成功产油,证明 TSA 法和相应关键技术原位条件下的可行性,同时形成了 TSA 法施工工艺方案。

(4) 分析了 TSA 法工业化应用优势,认为油页岩资源原位油气转化-余热利用-CO<sub>2</sub> 地质封存一体化开发创新体系是未来的发展趋势。TSA 法工艺可为中—低熟页岩油、富油煤、稠油和老油田开发以及原位高价值产品转化提供新思路。进一步总结了 TSA 法所面临的工程技术难题,包括原位储层堵塞、复杂孔缝网形成方法、群井工艺调控策略、关键装备长期可靠性、原位催化提质增效方法和开采全过程安全问题。

**符号注释:**  $T_{in}$ —触发温度, °C;  $T_{ig}$ —引燃温度, °C;  $T_i$ —油页岩初始热解温度, °C;  $T_f$ —终止热解温度, °C;  $(d\omega/dt)_{max}$ —最大热解速率;  $T_{max}$ —最大热解速率对应的温度, °C;  $T_{do}$ —有机质热分解所对应的主温度区间, °C;  $\sigma_v$ —垂直应力, MPa;  $\sigma_h$ —最小水平应力, MPa;  $\sigma_{H1}$ —最大水平应力, MPa;  $\sigma_c$ —抗压强度, MPa;  $E$ —弹性模量, GPa;  $\nu$ —泊松比。

## 参考文献

- [1] METZ W D. Oil shale: a huge resource of low-grade fuel[J]. Science, 1974, 184(4143): 1271-1275.
- [2] KANG Zhiqin, ZHAO Yangsheng, YANG Dong. Review of oil shale in-situ conversion technology[J]. Applied Energy, 2020, 269: 115121.
- [3] 刘招君, 杨虎林, 董清水, 等. 中国油页岩[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.



- LIU Zhaojun, YANG Hulin, DONG Qingshui, et al. Oil shale in China[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.
- [4] 赵文智, 胡素云, 侯连华. 页岩油地下原位转化的内涵与战略地位[J]. 石油勘探与开发, 2018, 45(4): 537-545.  
ZHAO Wenzhi, HU Suyun, HOU Lianhua. Connotation and strategic role of in-situ conversion processing of shale oil underground in the onshore China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(4): 537-545.
- [5] 王海柱, 李根生, 刘欣, 等. 油页岩开发研究现状及发展趋势[J]. 中国基础科学, 2020, 22(5): 1-8.  
WANG Haizhu, LI Gensheng, LIU Xin, et al. Research status and development trend of oil shale development[J]. China Basic Science, 2020, 22(5): 1-8.
- [6] 孙友宏, 郭威, 邓孙华. 油页岩地下原位转化与钻采技术现状及发展趋势[J]. 钻探工程, 2021, 48(1): 57-67.  
SUN Youhong, GUO Wei, DENG Sunhua. The status and development trend of in-situ conversion and drilling exploitation technology for oil shale[J]. Drilling Engineering, 2021, 48(1): 57-67.
- [7] 邹才能, 薛华庆, 熊波, 等. “碳中和”的内涵、创新与愿景[J]. 天然气工业, 2021, 41(8): 46-57.  
ZOU Caineng, XUE Huaqing, XIONG Bo, et al. Connotation, innovation and vision of "carbon neutral"[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(8): 46-57.
- [8] MEIJSSSEN T, EMMEN J, FOWLER T. In-situ oil shale development in Jordan through ICP technology[C]// Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2014: SPE-172135-MS.
- [9] RYAN R C, FOWLER T D, BEER G L, et al. Shell's in situ conversion process—from laboratory to field pilots[J]. ACS Symposium Series, 2010, 1032: 161-183.
- [10] ZHU Jingyi, YI Liangping, YANG Zhaozhong, et al. Three-dimensional numerical simulation on the thermal response of oil shale subjected to microwave heating[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407: 127197.
- [11] RAMSAY T S. Multiphysics simulation of phase field interface development and geomechanical deformation in radio frequency heating of oil shale[J]. Finite Elements in Analysis and Design, 2021, 191: 103563.
- [12] 康志勤, 赵阳升, 杨栋, 等. 油页岩原位注蒸汽开采油气中试与多模式原位热采技术的适用性分析[J]. 石油学报, 2021, 42(11): 1458-1468.  
KANG Zhiqin, ZHAO Yangsheng, YANG Dong, et al. Pilot test of in-situ steam injection for oil and gas production from oil shale and applicability of multi-mode in-situ thermal recovery technology[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(11): 1458-1468.
- [13] SUN Youhong, BAI Fengtian, LIU Baochang, et al. Characterization of the oil shale products derived via topochemical reaction method[J]. Fuel, 2014, 115: 338-346.
- [14] JOHNS L S, BUYRN A, SLADEK T A, et al. An assessment of oil shale technologies [R]. Washington D C: Congress of the United States, Office of Technology Assessment, 1980.
- [15] 孙友宏, 郭威, 李强, 等. 中国油页岩原位转化技术现状与展望[J]. 石油科学通报, 2023, 8(4): 475-490.  
SUN Youhong, GUO Wei, LI Qiang, et al. Current status and prospects of oil shale in-situ conversion technology in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 2023, 8(4): 475-490.
- [16] 孙友宏, 白奉田, 阿龙·巴尔, 等. 一种油页岩原位局部化学法提取页岩油气的方法: 103790563A[P]. 2016-06-08.  
Sun Youhong, Bai Fengtian, Alon Bar, et al. A method of extracting shale oil and gas by in-situ topochemical reaction of oil shale: 103790563A[P]. 2016-06-08.
- [17] SUN Youhong, BAI Fengtian, LÜ Xiaoshu, et al. A novel energy-efficient pyrolysis process: self-pyrolysis of oil shale triggered by topochemical heat in a horizontal fixed bed[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 8290.
- [18] XU Shaotao, SUN Youhong, GUO Wei, et al. Regulating the oxidative assisted pyrolysis of Huadian oil shale by preheating temperature and oxygen flow rate[J]. Energy, 2023, 262: 125602.
- [19] XU Shaotao, LÜ Xiaoshu, SUN Youhong, et al. Optimization of temperature parameters for the autothermic pyrolysis in-situ conversion process of oil shale[J]. Energy, 2023, 264: 126309.
- [20] GUO Wei, YANG Qinchuan, ZHANG Xu, et al. Thermal behavior of oil shale pyrolysis under low-temperature co-current oxidizing conditions[J]. ACS Omega, 2021, 6(28): 18074-18083.
- [21] GUO Wei, YANG Qinchuan, SUN Youhong, et al. Characteristics of low temperature co-current oxidizing pyrolysis of Huadian oil shale[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 146: 104759.
- [22] SUN Youhong, BAI Fengtian, LÜ Xiaoshu, et al. Kinetic study of Huadian oil shale combustion using a multi-stage parallel reaction model[J]. Energy, 2015, 82: 705-713.
- [23] BAI Fengtian, SUN Youhong, LIU Yumin, et al. Thermal and kinetic characteristics of pyrolysis and combustion of three oil shales[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 97: 374-381.
- [24] BAI Fengtian, GUO Wei, LÜ Xiaoshu, et al. Kinetic study on the pyrolysis behavior of Huadian oil shale via non-isothermal thermogravimetric data[J]. Fuel, 2015, 146: 111-118.
- [25] 孙友宏, 徐绍涛, 杨秦川, 等. 桦甸油页岩有氧热解反应及其产物分布[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2021, 45(2): 149-156.  
SUN Youhong, XU Shaotao, YANG Qinchuan, et al. Oxidizing pyrolysis of Huadian oil shale and its product distribution[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2021, 45(2): 149-156.
- [26] BAI Fengtian, SUN Youhong, LIU Yumin, et al. Evaluation of the porous structure of Huadian oil shale during pyrolysis using multiple approaches[J]. Fuel, 2017, 187: 1-8.
- [27] XU Shaotao, SUN Youhong, LÜ Xiaoshu, et al. Effects of composition and pore evolution on thermophysical properties of Huadian oil shale in retorting and oxidizing pyrolysis[J]. Fuel, 2021, 305: 121565.
- [28] GUO Wei, LI Qiang, DENG Sunhua, et al. Mechanism and reservoir simulation study of the autothermic pyrolysis in-situ conversion process for oil shale recovery[J]. Petroleum Science, 2023, 20(2): 1053-1067.
- [29] GUO Wei, PAN Junfan, ZHANG Xu, et al. Experimental and mechanistic study on isothermal oxidative pyrolysis of oil shale[J]. Journal

- of Analytical and Applied Pyrolysis,2023,175:106215.
- [30] YANG Qinchuan,ZHANG Xu,XU Shaotao, et al. Low-temperature co-current oxidizing pyrolysis of oil shale: study on the physicochemical properties, reactivity and exothermic characters of semi-coke as heat generation donor[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2022,216:110726.
- [31] GUO Wei,YANG Qinchuan,DENG Sunhua, et al. Experimental study of the autothermic pyrolysis in-situ conversion process (ATS) for oil shale recovery[J]. Energy,2022,258:124878.
- [32] YANG Qinchuan, GUO Wei, XU Shaotao, et al. The autothermic pyrolysis in-situ conversion process for oil shale recovery: effect of gas injection parameters[J]. Energy,2023,283:129134.
- [33] WANG Guoying, YANG Dong, ZHAO Yangsheng, et al. Experimental investigation on anisotropic permeability and its relationship with anisotropic thermal cracking of oil shale under high temperature and triaxial stress[J]. Applied Thermal Engineering,2019,146:718-725.
- [34] WANG Lei, ZHAO Yangsheng, YANG Dong, et al. Effect of pyrolysis on oil shale using superheated steam: a case study on the Fushun oil shale, China[J]. Fuel,2019,253:1490-1498.
- [35] ZHU Ying, ZHANG Han, PAN Dongbin, et al. A case study on the optimal design of the horizontal wellbore trajectory for hydraulic fracturing in Nong'an oil shale[J]. Energies,2020,13(1):286.
- [36] LIU Kunyan, NIE Shuishuai, ZHU Ying, et al. Analysis of the influence of acidification on relevant mechanical parameters of oil shale fracturing[J]. Petroleum Science and Technology,2021,39(13/14):501-518.
- [37] 陈晨,朱颖,翟梁皓,等. 超临界二氧化碳压裂技术研究进展[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(10):21-26.
- CHEN Chen, ZHU Ying, ZHAI Lianghao, et al. Research progress on supercritical carbon dioxide fracturing technology[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling),2018,45(10):21-26.
- [38] ZHU Ying, LIU Kunyan, ZHONG Xiuping, et al. Experimental investigation on the anisotropic behaviors induced by bedding planes in mechanical properties of Ma'quan oil shale[J]. Arabian Journal for Science and Engineering,2022,47(9):11385-11403.
- [39] ZHAI Lianghao, XUN Yang, LIU Huanan, et al. Experimental study of hydraulic fracturing initiation and propagation from perforated wellbore in oil shale formation[J]. Fuel,2023,352:129155.
- [40] ZHAI Lianghao, ZHANG Han, PAN Dongbin, et al. Optimisation of hydraulic fracturing parameters based on cohesive zone method in oil shale reservoir with random distribution of weak planes[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2020,75:103130.
- [41] 张渺,郭威,李强,等. 油页岩地下原位转化螺旋折流板式井下加热器表面传热特性及数值传热模拟研究[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(7):62-65.
- ZHANG Miao, GUO Wei, LI Qiang, et al. Research on heat transfer characteristics and numerical simulation of oil shale in-situ pyrolysis heater with spiral baffle[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling),2018,45(7):62-65.
- [42] 姜鹏飞,孙友宏,郭威,等. 压裂-注氮原位裂解油页岩加热工艺及传热模拟[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(9):1353-1357.
- JIANG Pengfei, SUN Youhong, GUO Wei, et al. Heating technology and heat transfer simulation for oil shale of in-situ pyrolysis by fracturing and nitrogen injection[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science),2015,36(9):1353-1357.
- [43] GUO Wei, WANG Zhendong, SUN Zhongjin, et al. Experimental investigation on performance of downhole electric heaters with continuous helical baffles used in oil shale in-situ pyrolysis[J]. Applied Thermal Engineering,2019,147:1024-1035.
- [44] GUO Wei, WANG Zhendong, SUN Youhong, et al. Effects of packer locations on downhole electric heater performance: experimental test and economic analysis[J]. Energies,2020,13(2):377.
- [45] WANG Zhendong, LÜ Xiaoshu, LI Qiang, et al. Downhole electric heater with high heating efficiency for oil shale exploitation based on a double-shell structure[J]. Energy,2020,211:118539.
- [46] SHUI Haoche, WANG Yuan, LIU Zhao, et al. Optimal parameter adjustment of catalytic combustion heaters for oil shale in-situ conversion of low calorific value gases[J]. Journal of Cleaner Production,2023,426:139020.
- [47] WANG Yiwei, WANG Yuan, DENG Sunhua, et al. Numerical simulation analysis of heating effect of downhole methane catalytic combustion heater under high pressure[J]. Energies,2022,15(3):1186.
- [48] 陈晨,张颖,朱江,等. 油页岩原位开采区注浆封闭浆液优化及其防渗效果实验[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2021,51(3):815-824.
- CHEN Chen, ZHANG Ying, ZHU Jiang, et al. Experiment on the optimization of grouting sealing slurry and its anti-seepage effect in oil shale in-situ production area[J]. Journal of Jilin University(Earth Science Edition),2021,51(3):815-824.
- [49] GUO Wei, ZHANG Miao, SUN Youhong, et al. Numerical simulation and field test of grouting in Nong'an pilot project of in-situ conversion of oil shale[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2020,184:106477.
- [50] 朱江,张楠,陈晨,等. 地应力对油页岩地层劈裂注浆裂隙扩展的影响[J]. 探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(10):32-39.
- ZHU Jiang, ZHANG Nan, CHEN Chen, et al. Influence of ground stress on fracture propagation of split grouting in oil shale formation[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling),2018,45(10):32-39.
- [51] LIU Zhao, SUN Youhong, GUO Wei, et al. Experimental study of the characteristics of gas-injection barrier in two-dimensional porous media[J]. Journal of Hydrology,2021,593:125919.
- [52] LIU Zhao, SUN Youhong, LI Qiang, et al. Characteristics of gas-water flow during gas injection in two-dimensional porous media with a high-permeability zone[J]. Journal of Hydrology,2022,607:127588.
- [53] LIU Zhao, SUN Youhong, GUO Wei, et al. Effects of gas injection combined with wettability alteration on boundary water inrush[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2021,90:103920.
- [54] LIU Zhao, SUN Youhong, GUO Wei, et al. Sealing effects of marginal gas injection on oil shale in situ pyrolysis exploitation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2020,189:106968.