

川渝地区碳酸盐岩气层钻井碱敏性实验研究^{*}

何 健¹ 康毅力¹ 刘大伟¹ 雷 鸣² 疏壮志²
(1.西南石油学院石油工程学院 2.中国石化南方勘探开发分公司)

何健等.川渝地区碳酸盐岩气层钻井碱敏性实验研究.天然气工业,2005;25(8):60~61

摘 要 通常认为碳酸盐岩储层由于粘土矿物含量少,其碱敏性弱,但未考虑碱与碳酸盐岩矿物白云石反应生成水镁石这一情况,反应使矿物颗粒分散/运移至细小孔喉处堵塞,从而造成储层损害。文章以川渝地区碳酸盐岩气层为对象,通过实验及相应的标准评价了储层碱敏程度。实验结果表明,该气层碱敏程度强,且损害是不可恢复的。敏感机理包括:碱与白云石相互作用生成水镁石,反应使矿物颗粒分散;碱性介质诱发粘土矿物失稳;阳离子交换吸附;碱液与地层水相互作用生成无机垢等。

主题词 碳酸盐岩 钻井 储集层保护 碱敏 白云石 粘土矿物

Mungan(1965)研究了流体 pH 值和矿化度的变化对渗透率的影响,认为高 pH 值盐水会降低储层渗透率。康毅力等(1997)指出,碱敏损害是塔里木盆地东河塘构造东河 1 井减产的主要原因。认为碱性环境下粘土颗粒易于分散/运移,从而造成渗透率的降低,至此提出了储层碱敏损害的概念。基于对砂岩储层碱敏性的认识,人们普遍认为损害主要是由于碱与粘土矿物的相互作用引起的^[1]。而碳酸盐岩由于粘土含量少,所以碱敏性弱。但以往的研究都没有考虑到碱与碳酸盐岩矿物白云石 CaMg(CO₃)₂之间的化学反应。文章针对川渝地区碳酸盐岩储层,通过室内实验的方法及相应的标准评价了储层碱敏性,揭示了该储层敏感程度强的原因及损害机理。

一、实验岩样及方法

实验岩样选自该地区雷口坡组、嘉陵江组、飞仙关组、长兴组碳酸盐岩储层。白云石含量范围为 43.4%~94.5%,其中长兴组最高。粘土矿物主要为伊利石和高岭石,含量为 1.74%~5.12%。其中嘉陵江组最高,其次为雷口坡组,飞仙关组,长兴组。岩样抽真空饱和地层水,浸泡 40 h。不同 pH 值的实验流体是在地层水中加入一定量的 NaOH 配成。实验在常温常压条件下进行。实验方法及评价标准参照《储层敏感性流动实验评价方法》SY/T 5358—2002。

二、实验结果

实验结果如表 1 所示。数据表明,随着 pH 值增加,岩心的渗透率不断下降。各层位碱敏程度总体上均为强。但从各层位碱敏程度比较来看,飞仙关组、雷口坡组、嘉陵江组、长兴组依次略为增强,且各岩样二次地层水渗透率均小于初始地层水渗透率。说明损害是不可逆的。

表 1 岩样碱敏评价实验结果

样号	层 位	K_{w1} ($10^{-3} \mu m^2$)	pH 值	9	10	11	13	K_{w2} ($10^{-3} \mu m^2$)	碱敏程度
1	雷口坡组	21.39	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	5.42	4.14	8.98	7.74	6.51	强
			$I_b(\%)$	77.2	83.1	60.5	66.3		
2	雷口坡组	62.30	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	19.68	18.65	10.59	8.62	18.35	强
			$I_b(\%)$	68.7	70.4	83.2	86.3		
3	嘉陵江组	2.79	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	0.99	0.83	0.25	0.35	0.56	强
			$I_b(\%)$	64.6	70.3	90.9	87.6		
4	飞仙关组	8.63	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	6.48	2.91	2.15	1.22	1.81	强
			$I_b(\%)$	24.9	66.2	75.1	85.9		
5	飞仙关组	0.11	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	0.10	0.09	0.09	0.08	0.05	弱
			$I_b(\%)$	10.7	16.3	20.5	25.5		
6	长兴组	17.14	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	2.40	2.10	1.68	1.69	2.18	强
			$I_b(\%)$	86.0	87.7	90.2	90.1		
7	长兴组	9.59	$K_i(10^{-3} \mu m^2)$	0.98	1.03	0.76	0.77	1.18	强
			$I_b(\%)$	89.8	89.2	91.9	92.1		

注: K_{w1} 为初始地层水渗透率; K_{w2} 为二次地层水渗透率; K_i 为系列碱液测定的渗透率; 碱敏指数 $I_b = (K_{w1} - K_i) / K_{w1} \times 100\%$ 。

^{*} 本文得到“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室基金项目(编号:PLN9720)资助。

作者简介:何健,1974 年生,博士研究生,从事储层保护理论与技术研究。地址:(610500)成都市新都区西南石油学院博 2002 级。电话:13094432445。E-mail:swpihj@21cn.com

三、碱敏损害机理讨论

1. 碱—白云石反应使矿物颗粒分散

前人对储层碱敏损害主要研究的是碱液与粘土矿物之间的相互作用。但未考虑碱与碳酸盐岩矿物白云石之间的反应。川渝地区储层岩性主要为白云岩。当外来的碱液进入储层后,白云石晶体 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 会与碱液发生化学反应,同时有新的矿相 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产生^[2]。生成物水镁石是由三八面体片构成层状结构,其化学式为 $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ 。



(1) 热力学计算

反应中反应物和生成物的热力学数据列于表2中。由表2中数据可以计算出。

表2 反应物和生成物的热力学数据

	$-\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	$-\Delta G_{298}^0$ (kJ/mol)	S^0 (J/mol)
$\text{CaCO}_3(c)$	1206.92	1128.42	92.89
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(c)$	2326.30	2163.55	155.19
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	924.54	833.58	63.18
$\text{CO}_3^{2-}(aq, m=1)$	677.14	527.90	-56.90
$\text{OH}^-(aq, m=1)$	229.99	157.29	-10.75

反应前后 Gibbs 自由能变化为:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum [\Delta G_{298}^0]_{\text{生成物}} - \sum [\Delta G_{298}^0]_{\text{反应物}} = -12.19 \text{ kJ}$$

因 $\Delta G_{298}^0 < 0$, 故该反应能够自发地进行^[4]。

(2) 固相体积的变化

表3 反应中各化合物体积

	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{固})$	NaOH	$\text{CaCO}_3(\text{固})$	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{固})$	Na_2CO_3
分子量	184.42	40.01	100.09	58.34	106
密度	2.872	2.13	2.93	2.385	2.533
摩尔体积	64.21	18.78	34.16	24.46	41.85

以白云石与氢氧化钠反应为例,通过表3中数据可看出,生成物固相水镁石和方解石体积之和为 58.62 cm^3 , 小于反应物的固相体积(即白云石的体积 64.21 cm^3)。从固相体积的变化来看,反应后固相体积减小。碱与白云石的化学作用导致矿物颗粒分散,运移至孔喉处堵塞,从而造成储层损害。

2. 储层粘土矿物的存在是产生碱敏损害的潜在因素

(1) 碱性介质诱发粘土矿物分散

粘土矿物的结构电荷是由于矿物晶格中高价阳离子被低价的阳离子替代所产生的过剩负电荷,与环境的 pH 值无关,且大都分布在粘土矿物晶层的基面上。表面电荷一般是源于发生在粘土矿物表面

的化学变化,与环境的 pH 值有关^[5]。表面电荷是由沿粘土矿物网格构造端面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 破键水解作用产生,这些羟基是两性的。在酸性介质中,粘土片端面断口带正电,可与相邻粘土片带负电的基面相连接。呈现出端面絮凝结构。而在碱性介质中,粘土片端面断口带负电,与相邻粘土片基面为相同电性,而使粘土晶片相互排斥而分散。在流体的作用下易产生运移,堵塞喉道,降低储层的渗透率。

(2) 阳离子交换吸附导致粘土矿物晶格膨胀

粘土矿物通常呈负电性,根据电中性原理,必然有等量的阳离子吸附在粘土矿物表面上以达到电性平衡。一般说来,吸附在粘土矿物表面上的阳离子可以和溶液中的阳离子发生交换作用,这种作用即为阳离子交换性吸附。高 pH 工作液中 Na^+ 离子交换了伊利石中的 Ca^{2+} 离子。由于 Na^+ 离子半径小,常以水合 Na^+ 离子的形式进入晶层间,从而导致了晶格膨胀,造成储层损害。且置换出来的 Ca^{2+} 离子可参与结垢,堵塞孔喉。另外,高 pH 值流体进入储层后,还能与地层水相互作用,首先沉淀出 CaCO_3 , 甚至可能出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀。以上分析表明,飞仙关组、雷口坡组、嘉陵江组储层泥质含量依次增加,因而其碱敏程度也依次随之增强。长兴组储层由于白云岩的含量很高,与碱液化学反应强烈。

四、结 论

(1) 川渝地区碳酸盐岩气层碱敏程度强,且损害是不可逆的。该地区碳酸盐岩矿物主要为白云石。当碱液进入储层后,碱能够与白云石发生化学反应,并有新的矿相水镁石生成。反应使矿物颗粒分散,运移至孔喉处堵塞,从而造成储层损害。

(2) 粘土矿物的存在是储层碱敏的潜在因素。该地区粘土矿物主要为伊利石和高岭石。碱性环境下粘土矿物易于分散,同时阳离子交换吸附导致粘土矿物晶格膨胀,降低储层渗透率。高 pH 值流体与地层水作用生成 CaCO_3 , 甚至 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀,堵塞孔喉。

参 考 文 献

- 1 吴志均.高 pH 值工作液对油气层的损害.钻井液与完井液,1997;14(1)
- 2 梅来宝,邓敏,唐明述.碱—碳酸盐反应研究进展.南京工业大学学报,2002;24(2)
- 3 吕忆农,兰祥辉,陈东明等.碱—白云石反应及碱—碳酸盐岩反应的膨胀机理.硅酸盐学报,1994;22(4)
- 4 刘铮,吕忆农,唐明述等.碱—碳酸盐反应和 pH 值.南京化工学院学报,1990;12(4)
- 5 赵杏媛,张有瑜,陈洪起等.粘土矿物与粘土矿物分析.北京:海洋出版社,1990

(收稿日期 2004-09-10 编辑 钟水清)