

CO₂ 驱中岩石性质变化

赵明国¹, 杨艳真¹, 杨洪羽²

1. 东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江大庆 163318

2. 中国石院长庆油田分公司第六采油厂, 陕西定边 718600

摘要 CO₂ 驱作为一种成熟而且具有广阔应用前景的提高原油采收率(EOR)技术, 越来越受到各国重视。CO₂ 驱中, CO₂ 溶解于地层水后与岩石产生反应, 改变岩石的孔隙结构、润湿性等。为确定 CO₂ 驱后岩石的孔隙结构、润湿性的变化规律, 本文针对大庆 F 油层实际情况, 在模拟油藏条件下, 通过实验方法对天然岩心展开 CO₂ 驱中岩石性质变化的室内研究。结果表明, 注入的 CO₂ 改变岩石的孔隙结构、渗透率以及润湿性等。随着 CO₂ 与岩石接触时间增加, 岩石中小孔隙及大孔隙所占比例增加, 中等孔隙所占比例减小, 渗透率逐渐增大, 亲水性逐渐变强。这是由于 CO₂ 溶于水后显酸性, 与岩石孔隙表面的矿物成分发生反应, 改变了岩石孔隙表面矿物组成和岩石的孔隙结构。

关键词 CO₂ 驱; 孔隙结构; 渗透率; 润湿性

中图分类号 TE341

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.23.008

Changes of Rock Properties in CO₂ Flooding

ZHAO Mingguo¹, YANG Yanzhen¹, YANG Hongyu²

1. Key Laboratory of Enhanced Oil & Gas Recovery, Ministry Education, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang Province, China

2. No. 6 Oil Production Plant, Petro China Changqing Oilfield Company Dingbian 718600, Shaanxi Province, China

Abstract CO₂ flooding that is a kind of developed EOR technology with widely prospect of application, becomes the focus of attention in many countries. In the CO₂ flooding, rock can react with CO₂ dissolved in the water, which changes the pore structure and wettability of rock, and so on. In order to determine the change rule on pore structure and wettability of rock treatment of CO₂ flooding, in this paper under the actual condition of daqing F reservoir, using the simulation of the actual reservoir conditions, the changes of rock properties for natural core treated by CO₂ flooding are studied by the experimental methods of indoor research. The results show that as CO₂ injected the rock is changed on pore structure, permeability and wettability, and so on. As the contact time of rock reacted with CO₂ increases, the percentage of small pore and big pore increases, but the proportion of secondary porosity decreases, meanwhile the permeability and the hydrophilicity gradually increase. This result is caused by the release of CO₂ that can lead to the acidifying effect reacting with the mineral composition on the pore surface of rock, and then change the rock pore structure and the mineral composition of the rock surface.

Keywords CO₂ flooding; rock pore structure; permeability; wettability

0 引言

CO₂ 驱自 20 世纪 50 年代在油田生产中得到应用, 目前, 此项技术在美国和加拿大等已经成为一项重要而且成熟的提高采收率的方法。2008 年, CO₂ 气驱强化采油(CO₂-EOR)产量占总的提高原油采收率(EOR)方法产量的 15.1%, 成为继蒸汽驱后第二大 EOR 方法^[1-4]。60 年代以来, 中国在大庆、胜

利、江苏、吉林等油田先后开展了 CO₂ 驱油实验, 获得了较好的效果。中国适合注气储量为 35×10⁸。到 2025 年中国 CO₂ 排放总量很可能超过美国, 居世界第一位, 因此, 发展 CO₂ 驱油技术具有广阔的应用前景^[5-7]。

目前对 CO₂ 驱油的机理进行了大量研究, 但研究主要集中在地层油黏度、相态、界面张力的变化及地层油膨胀、溶解

收稿日期: 2013-03-28; 修回日期: 2013-05-31

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX05016-004)

作者简介: 赵明国, 教授, 研究方向为低渗透油田开发、提高原油采收率, 电子信箱: zhaomingguo63@163.com

气驱和抽提作用等^[89]。虽然研究人员普遍认为 CO₂ 溶解于地层水后与岩石产生反应改变岩石的孔隙结构、润湿性等,从而影响地层中流体的分布和流动规律,但截至目前还没有这方面的专门研究,以认清 CO₂ 驱后岩石的孔隙结构、润湿性的变化规律。因此,本文针对大庆 F 油层地质条件,对 CO₂ 驱后岩石性质进行实验研究,为进一步确定 CO₂ 驱油机理及提高 CO₂ 驱油效果提供参考。

1 实验条件

水:地层模拟水。化学组成:HCO₃⁻ 10349mg/L,Cl⁻ 2559.5mg/L,SO₄²⁻ 14.41mg/L,CO₃²⁻ 129.99mg/L,Ca²⁺ 10127mg/L,Mg²⁺ 34.43mg/L,K⁺ 3.13mg/L,Na⁺ 2010.77mg/L。矿化度 5888.4mg/L。

岩心:大庆 F 油层天然砂岩岩心。

实验温度:地层温度 (74.8℃)。

2 实验方法

(1) 用甲苯对两块长 5cm、直径 2.5cm 的岩心进行抽提、洗油后,80℃下烘干,分别用气体渗透率仪和 CT 扫描仪测定岩心的渗透率、孔隙结构。

(2) 将岩心饱和模拟水,并浸泡 24h 进行老化,使岩心表面恢复原始性质,然后用德国哈克公司生产的接触角测定仪测定岩心润湿性。

(3) 将上述岩心分别放到 2 个 200mL 活塞容器(耐压 50MPa)中,装入 120mL 地层模拟水,抽空后 28MPa 下用气体增压泵注入 CO₂,74.8℃下密封放置在恒温箱中,利用活塞容器中的活塞控制及保持压力,7d 时取出岩心,用空气将水驱出并在 105℃下烘干,然后测定岩心的渗透率、润湿性和孔隙结构,同时利用原子吸收光谱仪测定驱出水中的 Ca²⁺、Mg²⁺含量。

(4) 测定完成后,再次将岩心饱和模拟水并重新放到活塞容器中,28MPa 下饱和 CO₂,分别在 74.8℃下放置 15、20、30、40、50、60d,测定上述时间岩心的渗透率、润湿性和孔隙结构。

3 实验结果

3.1 CO₂ 驱中岩石孔隙半径的变化

从图 1 和图 2 的孔隙直径分布可以看出,随着注入 CO₂ 后时间的增加,岩心 1 和岩心 2 中直径 $d \leq 4.5\mu\text{m}$ 和 $d \geq 576\mu\text{m}$ 的孔隙所占比例增加,而 $4.5\mu\text{m} < d < 576\mu\text{m}$ 的孔隙所占比例减少。如 60d 时,岩心 1 和岩心 2 中直径 $d \leq 4.5\mu\text{m}$ 的孔隙分别从 58.0% 和 56.0% 增加到 90.0% 和 91.5%; 直径 $d \geq 576\mu\text{m}$ 的孔隙分别从 2.0% 和 0% 增加到 6.5% 和 5.01%。说明,注入的 CO₂ 溶于水后,与水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 作用产生碳酸盐沉淀,产生的碳酸盐再次遇到溶有 CO₂ 的水时,生成能溶于水的碳酸氢盐,同时 CO₂ 溶蚀岩石中的碳酸盐、白云岩等矿物^[90],连通性好的孔隙中水可流动,这样溶于水的碳酸氢盐和 CO₂ 溶蚀物随水流出这些孔隙,孔隙直径变大,直径 $d \geq 576\mu\text{m}$ 的孔隙增加。而连通性差的孔隙中水不流动,碳酸氢盐和 CO₂ 溶蚀物积存在这些孔隙中,当压力降低后,CO₂ 迅速

从水中分离,碳酸氢盐和 CO₂ 溶蚀物生成碳酸盐^[91],沉积在这些孔隙内使小孔隙增加。

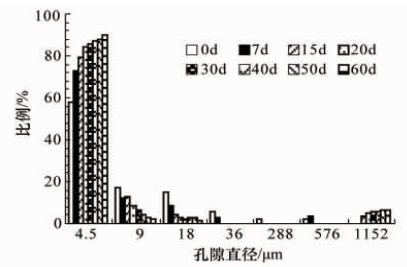


图 1 岩心 1 孔隙直径分布

Fig. 1 Pore diameter distribution of rock 1

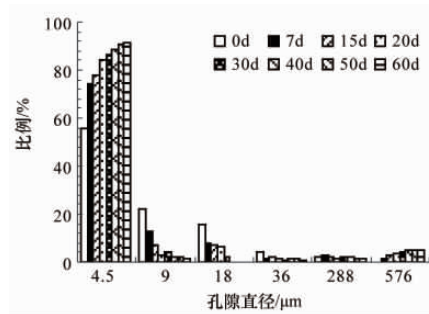


图 2 岩心 2 孔隙直径分布

Fig. 2 Pore diameter distribution of rock 2

3.2 CO₂ 驱中岩石渗透率的变化

由图 3 可知,岩心 1 和岩心 2 的渗透率分别为 1.1602×10^{-3} 和 $1.3268 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,注入 CO₂ 后,随着时间增加岩心渗透率增加,30d 时岩心 1 和岩心 2 渗透率分别提高 8.30% 和 19.84%,60d 时分别提高 16.46% 和 31.73%。

岩心渗透率主要由大直径孔隙贡献^[92],随着时间增加,岩心中大孔隙增加(图 1 和图 2),因此岩石渗透率增加。

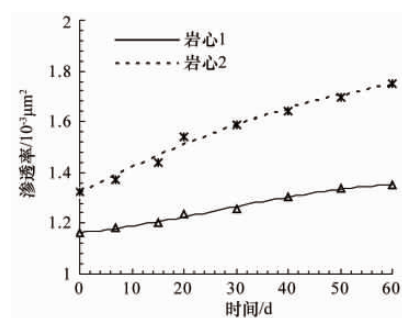


图 3 岩心渗透率变化曲线

Fig. 3 Change curve of rock permeability

3.3 CO₂ 驱中岩心润湿性的变化

由图 4 可见,未注入 CO₂ 时岩心 1 和岩心 2 的接触角分别为 86.6° 和 76.49°,注入 CO₂ 后随着时间的增加,岩石接触角逐渐减小。如 30d 时岩心 1 和岩心 2 的接触角分别降低到 69.79° 和 59.89°,60d 时接触角分别降低到 52.21° 和 41.47°。可见,CO₂ 驱时溶解 CO₂ 的水与岩石接触时间越长,接触角越小,岩石亲水性越强。

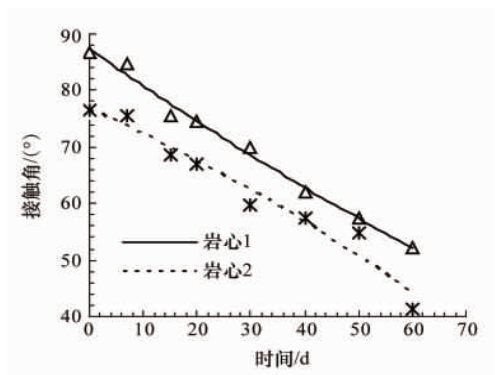


图4 岩心润湿性变化
Fig. 4 Change curve of rock wettability

4 CO₂ 驱中岩石性质变化机理

通过岩石铸体薄片和扫描电镜分析, 岩心1和岩心2的绿泥石、伊利石、高岭石等黏土含量分别为10%、6%、2%, 绿泥石、伊利石贴附在颗粒表面, 高岭石泥质具重结晶呈薄膜状分布, 充填粒间孔隙。方解石、碳酸盐含量分别为4%、10%, 长石含量分别为59%、31%。方解石、碳酸盐零星充填在小孔隙中。在74.8℃和28MPa下, CO₂在模拟水中的溶解度为72.55m³/m³, 经计算^[13], 此时水pH值为2.87。尽管CO₂溶于水后产生的CO₃²⁻溶液与模拟水中Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子反应产生碳酸盐沉淀, 但这些沉淀物及岩石中碳酸盐和方解石等矿物与酸性模拟水再次发生反应, 生成碳酸氢盐^[14], 使一些孔隙直径增大。当压力降低后, 模拟水进入较大孔隙, 且水中CO₂浓度降低, 碳酸氢盐分解形成碳酸盐沉淀。此外, 岩石矿物中的长石在酸性模拟水溶蚀作用下会生成铝硅酸盐Al₂Si₂O₅(OH)₄(黏土的主要成分)^[15], 同时岩石孔隙表面的黏土矿物薄膜脱落, 在水的流动作用下部分冲出大孔隙, 部分沉积在中等孔隙中, 使中等孔隙直径减小, 大孔隙增多。

由于长石在酸性模拟水溶蚀作用下会生成黏土, 而黏土亲水性最强, 因此岩石的亲水性增强。以上各反应时间越长反应越充分, 故随着时间的增加, 岩石渗透率、孔隙结构及润湿性变化越大。

5 结论

(1) CO₂ 驱改变砂岩岩心的孔隙结构, 随着接触时间增加, 小孔隙及大孔隙所占比例增加, 中等孔隙所占比例减小, 渗透率逐渐增大。

(2) CO₂ 驱使砂岩岩石亲水程度增强, 而且时间越长, 亲水性越强。

(3) CO₂ 驱改变砂岩岩石性质主要是由CO₂溶于地层水后呈酸性, 酸性水与岩石中长石、方解石、碳酸盐等矿物反应造成的。

参考文献 (References)

[1] 夏庆. 美国继续开展CO₂驱的潜力[J]. 国外油田工程, 2009, 25(8): 16-

17.
Xia Qing. Foreign Oilfield Engineering, 2009, 25(8): 16-17.
[2] 朱仲义, 李延军. CO₂ 驱提高原油采收率研究进展[J]. 内蒙古石油化工, 2008(7): 16-18.
Zhu Zhongyi, Li Yanjun. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2008 (7): 16-18.
[3] 张德平. CO₂ 驱采油技术研究与应用现状[J]. 科技导报, 2011, 29(13): 75-79.
Zhang Deping. Science & Technology Review, 2011, 29(13): 75-79.
[4] 江怀友, 沈平平, 卢颖, 等. CO₂ 提高世界油气资源采收率现状研究[J]. 特种油气藏, 2010, 17(2): 5-10.
Jiang Huaiyou, Shen Pingping, Lu Ying, et al. Special Oil and Gas Reservoirs, 2010, 17(2): 5-10.
[5] 陈志超, 李刚, 尚小东, 等. CO₂ 驱提高采收率国内外发展应用情况[J]. 内蒙古石油化工, 2009(9): 26-27.
Chen Zhichao, Li Gang, Shang Xiaodong, et al. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2009(9): 26-27.
[6] 吕雷, 王珂. 二氧化碳驱油在我国的发展现状及应用前景[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(12): 26-29.
Lü Lei, Wang Ke. Advances in Fine Petrochemicals, 2012, 13(12): 26-29.
[7] 仵元兵, 胡丹丹, 常毓文, 等. CO₂ 驱提高低渗透油藏采收率的应用现状[J]. 新疆石油天然气, 2010, 6(1): 36-39.
Wu Yuanbing, Hu Dandan, Chang Yuwen, et al. Xinjiang Oil & Gas, 2010, 6(1): 36-39.
[8] 高树生, 薛蕙, 胡志明, 等. 高温高压CO₂ 驱油微观机理实验研究[J]. 特种油气藏, 2010, 17(2): 92-94.
Gao Shusheng, Xue Hui, Hu Zhiming, et al. Special Oil and Gas Reservoirs, 2010, 17(2): 92-94.
[9] 赵明国, 李金珠, 王忠滨. 特低渗透油藏CO₂ 非混相驱油机理研究[J]. 科学技术与工程, 2011, 11(7): 1438-1440.
Zhao Mingguo, Li Jinzhu, Wang Zhongbin. Science, Technology and Engineering, 2011, 11(7): 1438-1440.
[10] 石美, 郭平, 张娟, 等. CO₂ 和地层水、储层配伍性实验研究[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2011, 13(3): 55-56.
Shi Mei, Guo Ping, Zhang Juan, et al. Journal of Southwest Petroleum University: Natural Science Edition, 2011, 13(3): 55-56.
[11] 李苗, 郭平, 易敏, 等. CO₂ 和地层水、储层配伍性实验研究[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2009, 31(1): 98-102.
Li Miao, Guo Ping, Yi Min, et al. Journal of Southwest Petroleum University: Natural Science Edition, 2009, 31(1): 98-102.
[12] 赵明, 郁伯铭. 数字岩心孔隙结构的分形表征及渗透率预测[J]. 重庆大学学报, 2011, 34(4): 88-94.
Zhao Ming, Yu Boming. Journal of Chongqing University, 2011, 34(4): 88-94.
[13] 尚华. 酸碱溶液pH值计算教学法改革探析[J]. 新疆职业教育研究, 2010(3): 62-64.
Shang Hua. Xinjiang Vocational Education Research, 2010(3): 62-64.
[14] 郭洋, 杨胜来, 张旭. 二氧化碳驱替对岩石润湿性的影响[J]. 复杂油气藏, 2011, 4(2): 65-67.
Guo Yang, Yang Shenglai, Zhang Xu. Complex Reservoirs, 2011, 4(2): 65-67.
[15] 曲希玉, 刘立, 马瑞, 等. CO₂ 流体对岩屑长石砂岩改造作用的实验[J]. 吉林大学学报, 2008, 38(6): 959-964.
Qu Xiyu, Liu Li, Ma Rui, et al. Journal of Jilin University, 2008, 38(6): 959-964.

(责任编辑 王媛媛)