

文章编号:1000-4092(2019)04-640-06

致密砂砾岩矿物与超临界CO₂和地层水相互作用*

施雷庭¹, 户海胜², 张玉龙¹, 高阳², 张景², 张恒¹, 王路¹

(1. 油气藏地质与开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川 成都 610500;
2. 中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要:为研究致密砂砾岩油藏CO₂注入后与岩石和地层水的相互作用,根据M油田砂砾岩致密油藏全岩X-射线衍射(XRD)分析结果,选取方解石、长石、高岭石、伊利石4种矿物,利用超临界CO₂高温高压反应釜模拟地层条件(70℃、20 MPa),通过实验前后XRD、扫描电镜、反应液离子成分及浓度的变化,研究了CO₂-岩石矿物、CO₂-地层水-岩石矿物的相互作用。结果表明,干燥纯CO₂与岩石矿物仅发生物理变化,在地层水中CO₂与岩石矿物发生明显的物理化学变化,反应强弱关系为方解石>伊利石>长石>高岭石,反应液中离子浓度亦发生了明显变化。CO₂注入储层后,先与水作用,再与地层水中的离子作用,最后与岩石矿物发生化学反应。图17表3参13

关键词:超临界CO₂;致密油藏;岩石矿物;地层水;相互作用

中图分类号:TE357 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.014

CO₂驱油是20世纪80年代发展起来的一项重要技术^[1]。在致密油藏中,由于致密油藏储层渗透率低、物性变化大、启动压力梯度大;油井见水后,产油量、产液量迅速下降,且易发生水窜;储层孔喉细小、注水困难等特征增加了开发的难度,常规注水开发难以实现油藏高效开发^[2-4]。CO₂驱油技术不仅能大幅度提高原油采收率,而且还能将CO₂进行地质埋存,减缓温室效应,已经受到世界各国的重视。但是与储层流体相比,CO₂是一种活性较强的气体,注入储层之后极易与地层中的水、岩石发生反应,改变储层的物理和化学性质^[5-6]。CO₂进入储层后与地层水及岩石作用均会消耗CO₂,使得本应与原油作用的CO₂的量减少,降低了CO₂在驱油中的利用率。CO₂进入储层后与岩石和地层水反应或者三者相互作用均会消耗CO₂,在这三种作用中到底谁占据主导作用使得CO₂注入储层中消耗过大,从而影响CO₂驱油效果目前尚不清楚,因此有必要

对CO₂-岩石矿物、CO₂-地层水-岩石矿物的相互作用加以研究^[7-9]。为解决该问题,笔者设计了模拟地层条件下CO₂与不同造岩矿物、不同黏土矿物相互作用实验以及模拟地层条件下CO₂与地层水、不同造岩矿物、不同黏土矿物相互作用实验,研究了CO₂注入后与单一的造岩矿物、黏土矿物发生作用以及在地层水存在的条件下与各造岩矿物、黏土矿物的溶蚀和溶解作用,新矿物沉淀现象和地层水中各离子的变化情况。重点探讨了CO₂与地层水、岩石矿物在地层中反应的先后顺序,确定CO₂进入储层后与谁反应占据主导作用,为CO₂驱油提高采收率提供一定的技术支持^[10-12]。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验样品根据M油田砂砾岩致密油藏全岩X-射线衍射(XRD)分析,岩样主要由造岩矿物石英

* 收稿日期:2018-12-27;修回日期:2019-01-17。

基金项目:国家科技重大专项“准噶尔盆地致密油开发示范工程”(项目编号2017ZX05070)。

作者简介:施雷庭(1976-),男,副教授,西南石油大学油气田开发工程专业博士(2007),从事油藏提高采收率研究,E-mail:flygoslt@qq.com。张玉龙(1992-),男,本文通讯联系人,西南石油大学石油与天然气工程专业硕士研究生(2016-),从事油藏提高采收率研究,通讯地址:610500 四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学石油与天然气工程学院,电话:028-83032749,E-mail:563197326@qq.com。

(43.26%)、长石(39.91%)、方解石(9.64%), 黏土矿物(7.19%)包括伊利石、高岭石, 因此选取岩石矿物为长石、方解石、伊利石、高岭石; CO₂, 99%, 成都市新都区正蓉气体有限公司; 双氧水, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 模拟地层水, 离子组成(单位 mg/L)为: K⁺+Na⁺ 5362、Ca²⁺ 2377、SO₄²⁻ 49、Cl⁻ 12033、HCO₃⁻ 691。

超临界 CO₂ 高温高压反应装置(图 1), 自制; X'Pert MPD PRO 型 X-射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; Zeiss EV0 MA15 扫描电子显微镜、Zeiss EV0 MA15 能谱仪, 卡尔蔡司显微图像有限公司; Optima 7300V 电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国 PERK INEIMER 公司; TGL-20M 高速冷冻离心机, 长沙平凡仪器仪表有限公司。

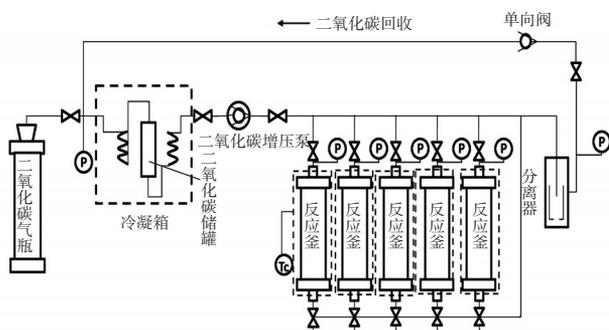
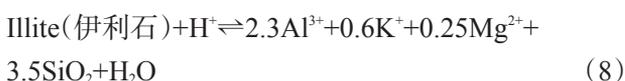
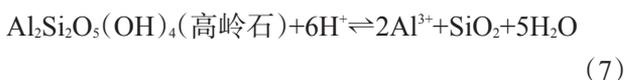
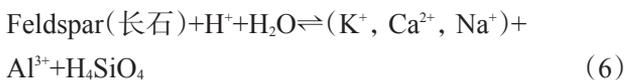
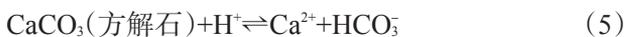
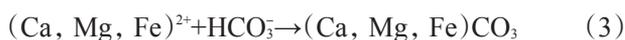


图 1 超临界 CO₂ 高温高压反应装置示意图

1.2 实验原理

CO₂-岩石矿物、CO₂-地层水-岩石矿物相互作用反应原理如下:



1.3 实验方法

(1) 矿物处理。分别称取一定量方解石、长石、高岭石及伊利石, 加入双氧水浸泡, 去除矿物中的

有机物; 60℃ 加热, 去除上清液, 用去离子水浸泡、清洗、抽滤及干燥, 研磨过 200 目筛网呈粉末状, 备用。

(2) 装样品。分别称取 4 种处理后的矿物置于坩埚中, 用网状纱布封好上端面, 放入反应釜中。用同样的方法将地层水和将地层水稀释 1/2 后的溶液(主要对比同种离子不同矿化度影响)加入矿物粉末后置于坩埚中, 用网状纱布封好端面放入反应釜。

(3) 加温加压。调节仪器, 将温度升至 70℃, 加压到 20 MPa, 关闭所有阀门, 反应 30、50 h。

(4) 反应前、后样品测试。降温、卸压后, 打开反应釜密封盖。采用高速冷冻离心机将反应后的地层水与矿物混合溶液进行固液分离, 固体放入烘箱中烘干备用进行 XRD 测试, 分析反应前、后岩石矿物物性的变化; 用电感耦合等离子体发射光谱仪测定分离后液体中的离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 CO₂-岩石矿物反应

XRD 测试(图 2)结果表明, 随着反应时间的增加 4 种矿物特征峰峰值强度逐渐降低, 降低强度见表 1。扫描电镜、能谱仪测试结果表明, 反应前后岩石表面光滑, 反应前后元素含量无变化, 无新物质生成。CO₂ 气体分子进入岩石内部使得岩石内部晶体之间相互作用力减弱导致特征峰强度降低。说明干燥的 CO₂ 能与岩石矿物发生作用消耗 CO₂, 在此过程中发生了物理变化, 未发生化学变化。

2.2 CO₂-地层水-岩石矿物反应

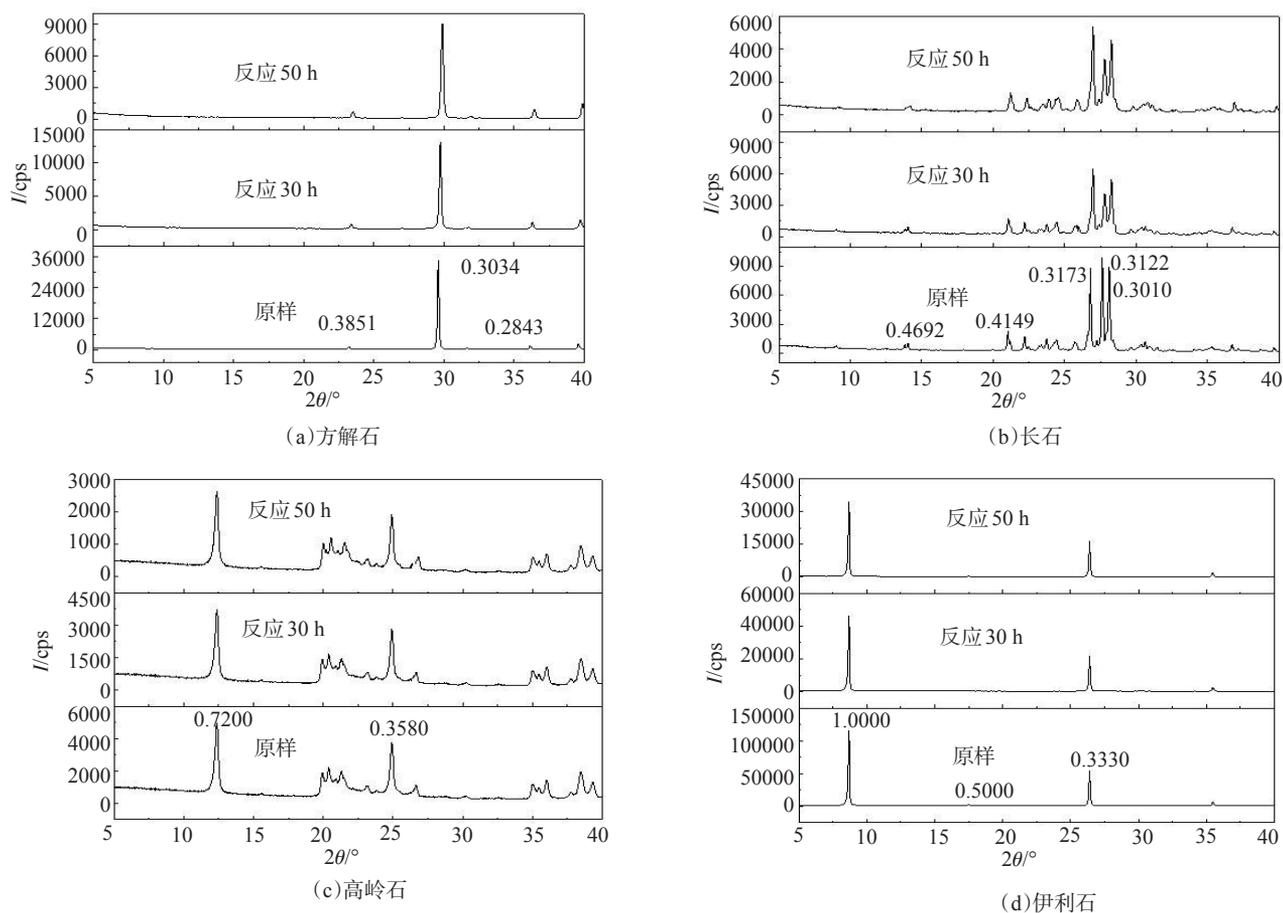
在地层水中, 方解石、长石、高岭石、伊利石 4 种矿物(1 g)与 CO₂ 反应后的质量分别为 0.64、0.72、0.75、0.67 g。反应后, 矿物质量降低, 发生了明显的物理化学变化^[13]。

2.2.1 CO₂-地层水-方解石

由反应前后方解石的 XRD 测试结果(图 3)可见, 反应后有新特征峰(衍射峰高度 0.1604)出现。由扫描电镜照片(图 4)可见, 方解石反应前的表面较为光滑平整, 反应 50 h 后, 矿物发生了溶蚀, 高温高压导致盐类重结晶析出。由地层水离子浓度测试结果(表 2)可见, Ca²⁺ 和 HCO₃⁻ 明显增多, 矿化度增加了约一倍。

2.2.2 CO₂-地层水-长石

由反应前后长石的 XRD 测试结果(图 5)可见,

图2 4种矿物与CO₂反应前后的XRD测试结果表1 4种矿物与CO₂反应后最高特征峰值强度下降百分数(%)

反应时间/h	方解石	长石	高岭石	伊利石
30	64.2	31.43	26.1	59.17
50	74.9	59.20	52.3	69.18

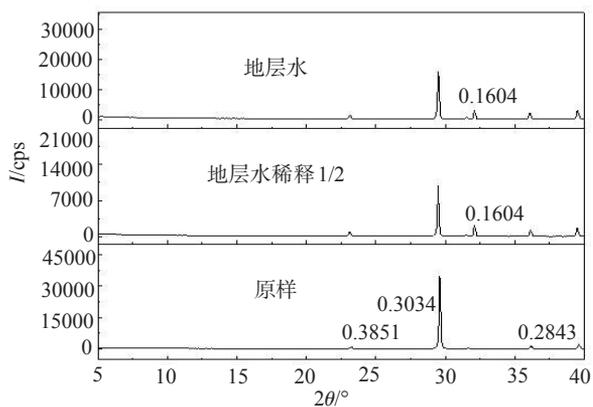
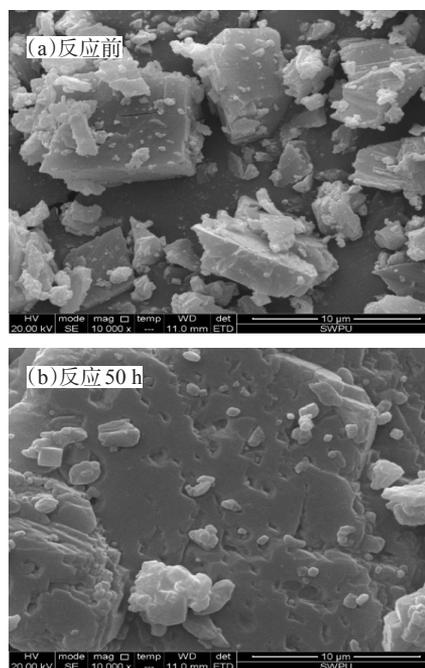
图3 地层水中方解石与CO₂反应前后的XRD测试结果图4 地层水中方解石与CO₂反应前后的扫描电镜照片

表 2 4 种矿物与 CO₂ 反应前后地层水中各离子浓度的变化

矿物	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)							矿化度/(mg·L ⁻¹)
	K ⁺ +Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	Al ³⁺	
反应前	5362		2377	49	12033	691		20512
方解石	5375		16536	52	11962	5897		39822
反应后	12894		2356	49	12001	7963	36	35299
高岭石	14235		2368	50	12023	8691	8569	45936
伊利石	15697	2430	2370	54	12003	8458	6632	47644

反应后有新特征峰(0.4432)出现。由扫描电镜照片(图6)可见,长石反应前的表面较为光滑平整,反应后矿物发生了溶蚀。由地层水离子浓度测试结果(表2)可见,Na⁺+K⁺和HCO₃⁻明显增多,矿化度增加了约一倍。

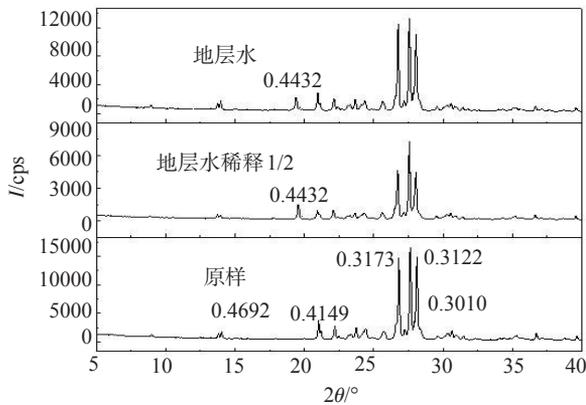


图 5 地层水中长石与 CO₂ 反应前后的 XRD 测试结果

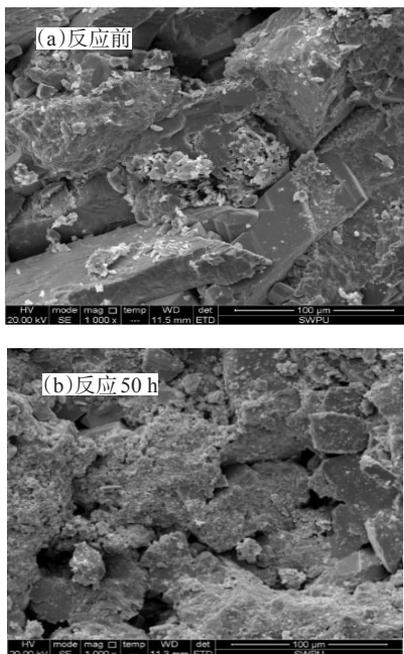


图 6 地层水中长石与 CO₂ 反应前后的扫描电镜照片

2.2.3 CO₂-地层水-高岭石

由反应前后高岭石的 XRD 测试结果(图7)可见,反应后峰值强度降低但无新特征峰出现。由扫描电镜照片(图8)可见,高岭石反应前的表面较为光滑平整,反应后矿物发生了轻微溶蚀。由地层水离子浓度测试结果(表2)可见,Na⁺+K⁺和HCO₃⁻明显增多,新生成了 Al³⁺。

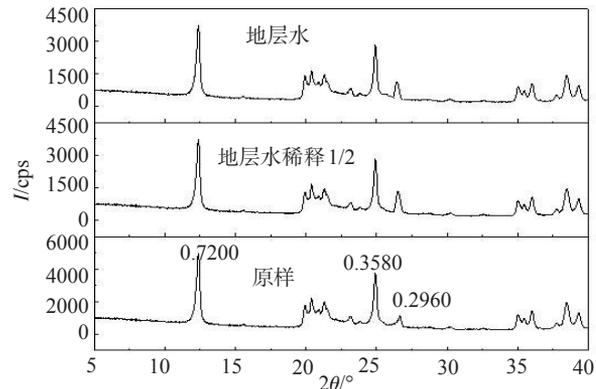


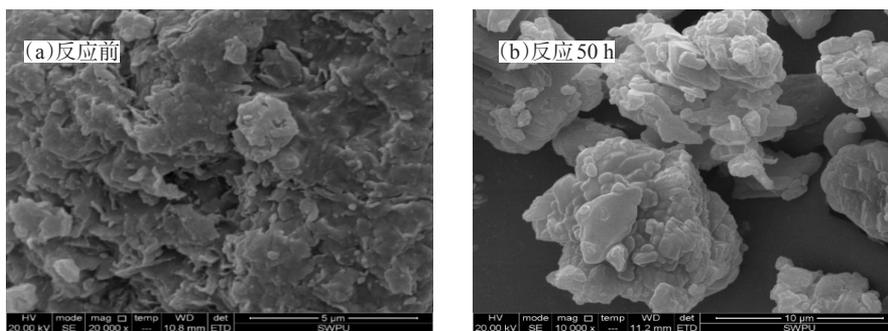
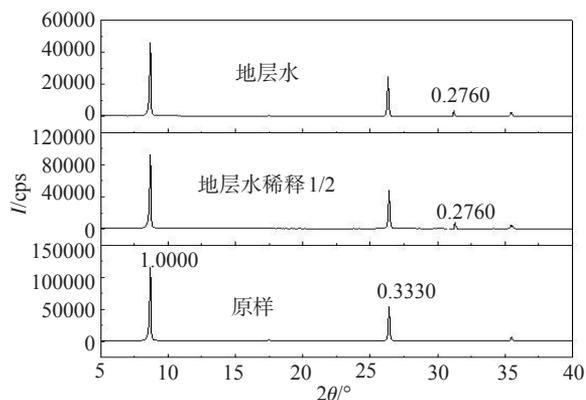
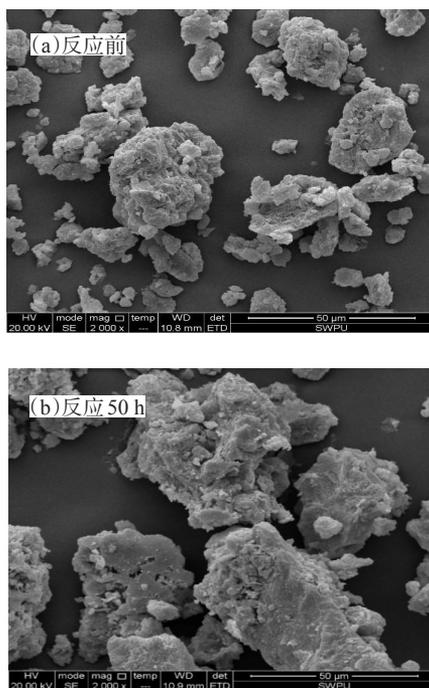
图 7 地层水中高岭石与 CO₂ 反应前后的 XRD 测试结果

2.2.4 CO₂-地层水-伊利石

由反应前后伊利石的 XRD 测试结果(图9)可见,反应前后峰值强度降低且有新特征峰(0.2760)出现。由扫描电镜照片(图10)可见,伊利石反应前的表面较为光滑平整,反应后矿物发生了溶蚀现象。由地层水离子浓度测试结果(表2)可见,Na⁺+K⁺和HCO₃⁻明显增多,新生成了 Mg²⁺和 Al³⁺。

2.3 数据分析

在干燥的 CO₂ 与岩石矿物反应中,从 4 种矿物反应前后的 XRD 测试结果可以看出 CO₂ 与岩石地层水反应的强弱关系(CO₂ 在矿物内部吸附量的多少):方解石>伊利石>长石>高岭石。由表3可以看出,在地层水中 CO₂ 进入岩石内部的能力弱于将地层水稀释一半后的 1/2 地层水溶液。3 种条件下

图8 地层水中高岭石与CO₂反应前后的扫描电镜照片图9 地层水中伊利石与CO₂反应前后的XRD测试结果图10 地层水中伊利石与CO₂反应前后的扫描电镜照片

峰值强度的变化说明,CO₂进入储层中首先与水作用然后与地层水中的离子作用,最后再与岩石矿物反应。由于CO₂极易溶于水,地层水矿化度一般较

高,CO₂与水作用形成的碳酸根离子与地层水中Ca²⁺、Mg²⁺反应导致CO₂消耗过大,使得CO₂与原油作用量减少,降低CO₂驱油效果。

由表2反应前后矿物质量变化可知,地层水中CO₂与各岩石矿物的反应具有强弱关系:方解石>伊利石>长石>高岭石。地层水中,无论是与地层水反应还是与地层水稀释1/2后的溶液反应,通过XRD测试结果得到反应后峰值强度降低的百分比均为:方解石>伊利石>长石>高岭石,与干燥条件下CO₂与岩石矿物反应和CO₂与水反应生成碳酸再与岩石矿物发生作用使得矿物发生溶蚀溶解作用的强弱关系相同。

在地层水中,CO₂与矿物发生了显著的物理化学变化,4种矿物均出现溶解溶蚀现象。其中方解石作为碳酸盐矿物反应最为剧烈,Ca²⁺和HCO₃⁻明显增多。长石反应后地层水中Na⁺+K⁺和HCO₃⁻明显增多,并生成少量Al³⁺;高岭石反应后新生成了Al³⁺;伊利石反应后新生成了Mg²⁺和Al³⁺。与反应原理中4种矿物反应后生成的离子种类相吻合。

表3 4种矿物在不同条件下反应后XRD最高特征峰值强度下降百分数(%)

矿物	CO ₂ -岩石矿物	CO ₂ -地层水-岩石矿物	CO ₂ -稀释1/2地层水-岩石矿物
方解石	74.9	70.6	60.5
长石	59.2	57.1	31.4
伊利石	69.2	58.3	43.2
高岭石	52.3	36.0	24.0

3 结论

干燥纯CO₂在地层条件下与岩石矿物仅发生物理作用,CO₂气体进入矿物内部扩大了矿物晶格间

距使得XRD特征峰值强度降低。

地层水条件下CO₂与岩石矿物发生了明显的物理化学变化。物理变化表现为XRD特征峰强度降低, 化学变化表现为4种造岩矿物、黏土矿物均发生明显的溶蚀溶解现象, 其中方解石为碳酸盐岩矿物, 反应尤为明显。CO₂进入储层后首先与地层水反应, 导致CO₂消耗过大, 降低CO₂驱油效果。CO₂与地层水、岩石矿物反应具有一定的先后顺序。CO₂先与水作用, 生成的H⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻再与地层水中的离子作用, 最后与岩石矿物相互作用。

参考文献:

- [1] 朱子涵, 李明远, 林梅钦, 等. 储层中CO₂-水-岩石相互作用研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(1): 104-112.
- [2] 于志超, 杨思玉, 刘立, 等. 饱和CO₂地层水驱过程中的水-岩相互作用实验[J]. 石油学报, 2012, 33(6): 1032-1042.
- [3] 田海龙. CO₂-咸水-岩相互作用对盖层封闭性影响研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014: 27-49.
- [4] 周琳淞. CO₂驱水-气-岩反应对疏松砂岩储层物性影响的研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014: 18-34.
- [5] PASHIN J C, MCINTYRE-REDDEN M R, MANN S D, et al. Relationships between water and gas chemistry in mature coalbed methane reservoirs of the Black Warrior Basin [J]. Int J Coal Geol, 2014, 126(6): 92-105.
- [6] MARCON V, KASZUBA J P. Carbon dioxide-brine-rock interactions in a carbonate reservoir capped by shale: experimental insights regarding the evolution of trace metals [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2015, 168(3): 22-42.
- [7] 杨睿芝. 枯竭气藏CO₂注入和埋存中与地层水岩石相互作用研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016: 16-32.
- [8] 肖娜, 李实, 林梅钦. CO₂-水-方解石相互作用后岩石表观形貌及渗透率变化特征[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(24): 38-44.
- [9] 徐永强. 储层岩石-CO₂-地层水(或压裂液)相互作用实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2017: 10-44.
- [10] JUNG H B, UM W, CANTRELL K J. Effect of oxygen co-injected with carbon dioxide on Gothic shale caprock-CO₂-brine interaction during geologic carbon sequestration [J]. Chem Geol, 2013, 354(21): 1-14.
- [11] AMANN-HILDENBRAND A, BERTIER P, BUSCH A, et al. Experimental investigation of the sealing capacity of generic clay-rich caprocks [J]. Int J Greenhouse Gas Control, 2013, 19(4): 620-641.
- [12] YOKSOULIAN L E, FREIBURG J T, BUTLER S K, et al. Mineralogical alterations during laboratory-scale carbon sequestration experiments for the Illinois Basin [J]. Energy Procedia, 2013, 37(6): 5601-5611.
- [13] 郭冀隆. 二氧化碳地质封存过程中CO₂-水-岩相互作用实验研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2017: 45-60.

Interaction of Tight Glutenite Mineral with Supercritical CO₂ and Formation Water

SHI Leiting¹, HU Haisheng², ZHANG Yulong¹, GAO Yang², ZHANG Jing², ZHANG Heng¹, WANG Lu¹

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Research Institute of Exploration and Development, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: In order to study the interaction between CO₂, rock and formation water in tight glutenite reservoir, based on the analysis results of X-ray diffraction (XRD) of whole rock in tight glutenite reservoir of M oilfield, calcite, feldspar, kaolinite and illite were selected to simulate formation conditions (70°C, 20 MPa) by using supercritical CO₂ high temperature and high pressure reactor. The interactions of CO₂ with mineral and CO₂ with formation water and mineral were studied based on the differences of X-ray diffraction pattern, scanning electron microscopy image of rock mineral, ion composition and concentration of reaction solution before, after the experiment. The results showed that only physical change occurred between dry pure CO₂ and rock mineral, while obvious physical and chemical changes occurred between CO₂ and rock mineral in formation water. Ion concentration in reaction solution also changed obviously. Four rock minerals were arranged according to their reaction strength with CO₂ in formation water in following order: calcite > illite > feldspar > kaolinite. After CO₂ injecting into reservoir, it reacted with water first, then with ions in formation water, and finally with rock minerals.

Keywords: supercritical CO₂; tight reservoir; rock mineral; formation water; interaction