

文章编号:1000-582X(2011)04-067-05

水膜厚度变化——特低渗透砂岩储层盐敏性的新机理

俞杨烽,康毅力,游利军

(西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川 成都 610500)

摘要:选择胜利油田惠民地区特低渗透砂岩样品,利用 XRD 和 SEM 分析样品的粘土矿物组成及产状,采用 ZetaProbe 电位仪测定粘土矿物在 4 种以地层水矿化度为参照的实验流体及不同 pH 值条件下的动电电位。结果显示,实验流体所含阳离子浓度均超过平衡粘土矿物表面负电荷需要的临界电解质浓度,达到阳离子过饱和状态,使其动电电位在较宽的 pH 值范围内保持正值。评价样品的盐敏损害程度,并与粘土矿物在实验流体中的动电电位数据进行比较分析,研究表明,对于以高岭石-绿泥石-伊利石、绿泥石-伊利石粘土矿物组合为主的特低渗透砂岩油层,盐敏损害主要由流体矿化度降低,水膜厚度增加,有效孔喉半径减小,流体渗流阻力增加而引起的。

关键词:特低渗透;砂岩油层;储层损害;动电电位;水膜;盐敏

中图分类号:TE258

文献标志码:A

Thickness Change of Water film—New Mechanism of Salt Sensitivity in Extra-low Permeability Sandstone Reservoirs

YU Yang-Feng, KANG Yi-Li, YOU Li-Jun

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation in Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P. R. China)

Abstract: Core samples of sandstone with extra-low permeability from Huimin area in Shengli oil field were selected, and the shape and composition of clay mineral in core samples were analyzed by SEM and XRD. Electrokinetic potential of clay minerals in four experimental fluids was measured, under reference to formation water's salinity and different pH by means of Zeta Probe (potential measuring apparatus). The results show that the positive ion concentration in these experimental fluids is higher than the critical value to balance the negative ions on the face of clay minerals. That makes the positive ion in the state of over-saturated and keeps the value of electrokinetic potential positive in a wide range of pH value. We have evaluated the salt sensitivity extent of the samples, and analysed the data with electrokinetic potential of clay minerals in experimental fluids. The results show that the salt sensitivity mechanism of extra-low permeability sandstone reservoirs, with kaolinite-chlorite-illite and chlorite-illite as the main clay mineral composition, is that with the formation salinity decreasing, the thickness of water film increases, which brings about decreasing of effective pore-throat and enhancement of permeative resistance.

Key words: extra-low permeability; sandstone reservoirs; formation damage; zeta potential; water film; salt sensitivity

收稿日期:2010-12-10

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2008ZX05022-04);国家 973 计划资助项目(2010CB226705)

作者简介:俞杨烽(1984-),男,西南石油大学博士研究生,从事储层保护理论与技术研究。

康毅力(联系人),男,西南石油大学教授,博士生导师,(E-mail) cwctkyl@vip. sina. com。

储层盐敏损害的定义为,外来流体矿化度与地层水矿化度不同,而引起储层粘土矿物膨胀和分散,导致孔喉缩小及堵塞,引起储层渗透率下降而损害储层^[1-2]。特低渗透储层孔喉细小,其半径仅为几个微米,甚至小于 $0.1\ \mu\text{m}$,小于粘土矿物尺寸,难以被分散的粘土矿物堵塞。依据盐敏损害定义,不含膨胀性粘土矿物的特低渗透储层的盐敏损害程度通常被认为弱,但是,实验数据显示其损害程度为中等偏强。因此,特低渗透储层的盐敏损害机理有待深入研究。

文中以胜利油田惠民地区沙三上、沙三下和沙四储层为研究对象,室内研究了 5 种矿化度实验流体对储层粘土矿物动电电位的影响,并结合储层盐敏损害评价结果,分析了特低渗透砂岩储层的盐敏损害机理。

1 粘土矿物表面水膜

粘土矿物表面荷电,与极性水分子作用,在其表面形成一层具有一定厚度和强度的水膜。在微-纳米级别的通道中,水膜的存在,增加流体流动阻力,使流体流动呈现微-纳流形式。

1.1 粘土矿物表面双电层

粘土矿物荷电,在水溶液中易形成双电层,最靠近其表面的是水分子和水化的补偿阳离子,形成 1 个致密层(Stern 层);紧挨着的一层为扩散层,阳离子即受到粘土矿物表面的静电吸附作用,也受到自身的热运动作用,达到受力平衡,距离矿物表面越远,阳离子浓度越低;最外层是自由层,水分子和阳离子自由活动,与溶液本体性质一样。

当粘土颗粒与溶液相对运动时,会形成一个剪切面,剪切面上的电位称为 Zeta 电位(ζ 电位),它可以被直接测得,通常被认为近似于 Stern 电位。Zeta 电位可以反应双电层和水膜厚度,粘土矿物颗粒在悬浮液中的稳定性,及粘土矿物与储层骨架颗粒联结的强度。Zeta 电位增加,双电层厚度增加,颗粒之间排斥力增加,反之减小;它受粘土矿物表面电位、交换离子类型、溶液的浓度和化学组成、溶液介电常数、pH 和温度等因素影响^[3]。

1.2 水膜

众多研究者对粘土矿物表面的水膜进行了研究^[4-5], Deriagin B. V. 等(1984)^[6]认为双电层致密层中的水为吸附水层,扩散层中的水为渗透水层。吸附水层又可分为 2 层,水化离子通过离子-偶极键作用紧密地吸附在矿物表面,外面一层水分子通过偶极-偶极联结作用高度定向的吸附在矿物表面。吸附水层的水具有高粘度和剪切力,与自由水差别

很大;渗透水层中的水主要以水化阳离子的形式存在,水分子结构一定程度上发生了变形。粘土矿物表面水膜结构见图 1。

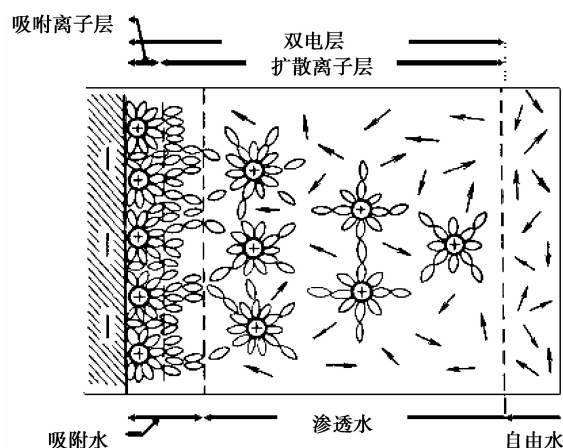


图 1 粘土矿物基面上的水膜结构

关于水膜厚度,众多研究者通过理论计算或实验测量给出了不同的结果^[6-13](见表 1)。

表 1 水膜厚度

研究者	水膜厚度/nm
J. C. Melrose(1982)	小于 12
Deriagin B. V., 等(1984)	小于 30
Saidi A. M(1991)	200
N. V. Churaiev(1993)	100
阎庆来, 等(1998)	75
贺承祖, 等(1998)	5~30
向阳, 等(1999)	43
刘德新, 等(2005)	200

2 特低渗透砂岩储层基块盐敏性评价

2.1 实验岩心与流体

实验岩样选用胜利油田惠民凹陷沙三上、沙三下和沙四储层的岩心。惠民凹陷沙三和沙四储层以剩余粒间孔、长石溶孔和粘土矿物晶间孔为主,喉道半径频率分布曲线在 $0\sim 0.03\ \mu\text{m}$ 和 $0.09\sim 0.12\ \mu\text{m}$ 出现峰值(压汞曲线见图 2)。粘土矿物主要有绿泥石、高岭石和伊利石,气测渗透率 $< 1.4 \times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$ (见表 2),为特-超低渗砂岩储层。

实验流体为依据胜利油田惠民地区地层水资料(见表 3),分别配制的地层水、3/4、1/2 和 1/4 地层水矿化度的实验流体及蒸馏水。

表2 实验用岩心物性

序号	岩心号	层位	长度/cm	直径/cm	孔隙体积/cm ³	孔隙度/%	气测渗透率/10 ⁻³ μm ²
1	X942-4A2	沙三上	4.66	2.51	3.51	15.23	1.47
2	L82-15C	沙三上	4.12	2.53	2.27	11.60	0.79
3	XX96-3A2	沙三下	4.71	2.53	3.05	13.21	0.14
4	XX96-17C1	沙三下	4.69	2.53	2.60	11.14	0.05
5	X942-28A2	沙四	4.91	2.52	2.80	11.42	0.18

表3 胜利油田惠民地区地层水资料

名称	pH	化学性质							总矿化度 (mg·L ⁻¹)	水型			
		阳离子/(mg·L ⁻¹)				阴离子/(mg·L ⁻¹)							
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻			CO ₃ ²⁻		
地层水	6	17	952	94	86	2	976	0	855	0	49	853	CaCl ₂

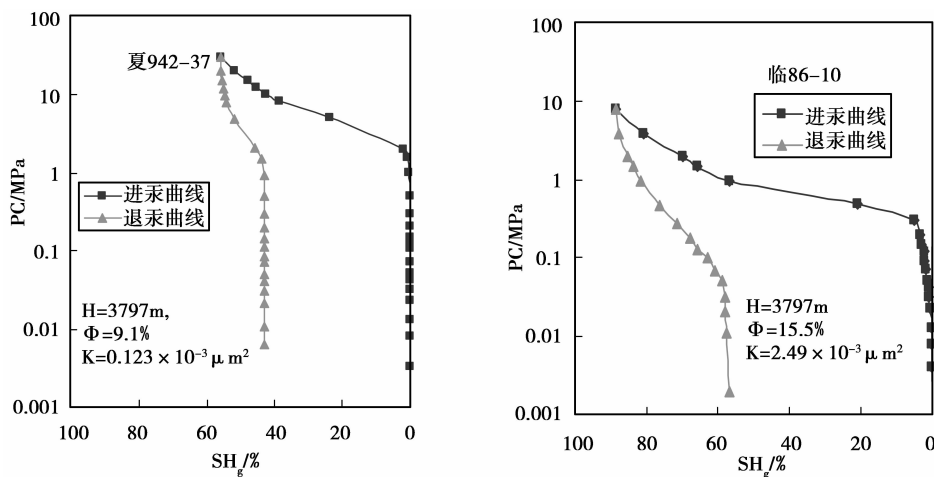


图2 岩样压汞曲线

2.2 实验方法

1)将岩样抽真空饱和和地层水;2)围压 15 MPa,在 0.8 倍左右的临界流压下流动 4 h,测地层水渗透率;3)用低一级矿化度实验流体驱替大于 2 倍孔隙体积;4)用改变矿化度后的实验流体测岩心渗透率;5)重复(3)、(4),直至做完所有实验;6)确定盐敏损害率及损害程度。

2.3 评价结果

根据盐敏性评价标准(见表 4),在从地层水到蒸馏水等矿化度的实验流体作用下,岩样盐敏损害程度主要表现为中等偏弱-中等偏强;在从地层水到 1/4 地层水等矿化度的实验流体作用下,岩样盐敏损害程度主要表现为无-弱(见表 5)。

表4 盐敏性评价标准

损害程度/%	≤5	5~30	30~50	50~70	>70
敏感程度	无	弱	中等偏弱	中等偏强	强

表5 盐敏评价结果

岩样	层位	地层水-蒸馏水		地层水-1/4 地层水	
		损害率/%	损害程度	损害率/%	损害程度
X942-4A2	沙三上	87.53	强	73.36	强
L82-15C	沙三上	-54.41	无	-45.83	无
XX96-3A2	沙三下	65.34	中等偏强	7.05	弱
XX96-17C1	沙三下	60.00	中等偏强	-9.43	无
X942-28A2	沙四	46.70	中等偏弱	-6.31	无

3 粘土矿物在不同实验流体中动电电位实验

3.1 实验材料及仪器

1) 实验流体采用依据胜利油田惠民地区地层水资料(见表 3), 分别配制的地层水、3/4、1/2 和 1/4 地层水矿化度实验流体及蒸馏水。

2) 实验选用胜利油田惠民地区沙三上、沙三下和沙四储层的粘土矿物。粘土矿物为岩样经粉碎后, 用蒸馏水抽提的粒径 $< 5 \mu\text{m}$ 样品。XRD 和 SEM 分析显示, 沙三上和沙三储层的粘土矿物以高岭石-绿泥石-伊利石组合为主; 沙四层位的粘土矿物以绿泥石-伊利石组合为主。

3) 实验仪器采用美国 Colloidal Dynamics 公司生产的 ZetaProbe 电位仪。

3.2 实验方法

1) 溶液配制。在 200 mL 的实验流体中加入粘土矿物(固/液质量百分比, 1%), 摇匀。

2) 基本参数设定。在参数栏输入固相的密度、介电常数、质量百分比; 溶剂的密度、粘度、介电常数。

3) 实验测量。待测液装入测量容器后, 用 0.5 mol/L HCl 和 0.5 mol/L NaOH 单向调节溶液 pH 值, 即从初始 pH 值开始调至 $\text{pH}=2$ 左右, 再用同种未测溶液从初始 pH 值开始调至 $\text{pH}=12$ 左右。在每个设定的 pH 值测量点下, 重复测量 3 次 ζ 电位值, 取平均值。

3.3 实验结果

实验结果见图 3、4 和 5。

实验结果显示, 在大于 1/4 地层水矿化度的实验流体中, 粘土矿物的 Zeta 电位为正值; 在蒸馏水中, 粘土矿物的 Zeta 电位为负值, 随着 pH 值的增加而增大。

Zeta 电位和双电层随着流体矿化度的增加而减小, 反之增大^[14-15]; Tchierniak 等(1983)^[16] 研究发现在高浓度 AlCl_3 溶液中, 石英表现出正电荷性质。随着流体矿化度增加, 扩散层中的部分阳离子进入致密层(Stern 层)参与平衡矿物表面负电荷; 当矿化度高到一定程度, 粘土矿物基面上的负电荷基本被平衡, Zeta 电位极低。侧面由于存在可变电荷, 流体中的高价专性吸附阳离子使其电性反转, 呈正电性。因此, 粘土矿物的 Zeta 电位表现为正电性, 双电层被压缩。

因此, 大于 1/4 地层水矿化度的实验流体中离子浓度已超过平衡粘土矿物表面负电荷所需的临界电解质浓度, 达到过饱和状态, 双电层被压缩; 蒸馏水条件下, 电解质浓度急剧降低, 双电层厚度大幅度增加。

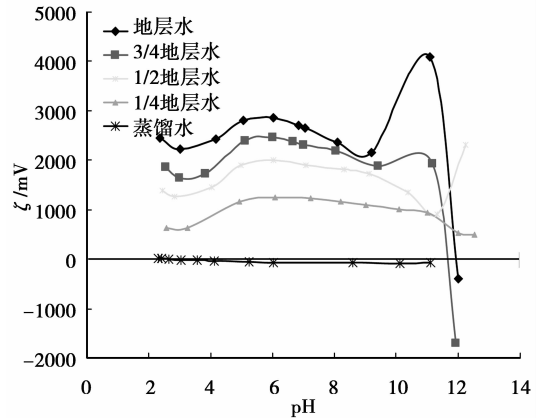


图 3 沙三上粘土矿物 ζ 电位

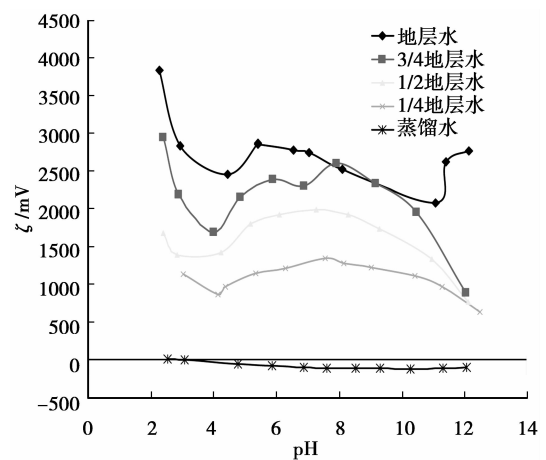


图 4 沙三下粘土矿物 ζ 电位

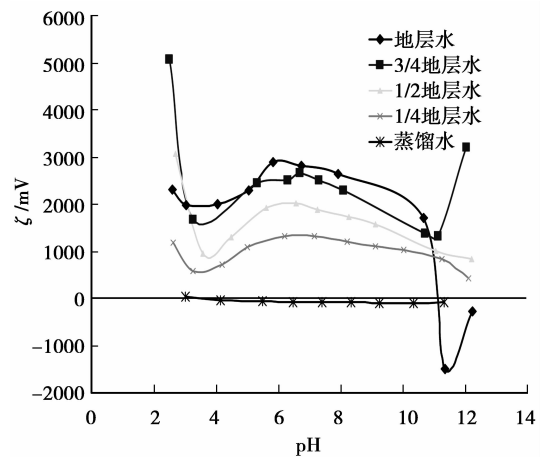


图 5 沙四粘土矿物 ζ 电位

4 实验结果讨论

实验选用的岩样, 其粘土矿物主要为绿泥石、伊利石和高岭石等非膨胀性粘土矿物, 膨胀能力有限, 难以通过体积膨胀减小有效孔喉尺寸; 孔隙类型以剩余粒间孔、长石溶孔和粘土矿物晶间孔为主, 孔道细小($0 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 和 $0.09 \sim 0.12 \mu\text{m}$), 粘土矿物尺寸为几个微米, 分散的粘土矿物不能堵塞孔喉, 降低渗透率。

由表1可知,水膜厚度与特-超低渗透储层喉道半径处于同一数量级,使喉道有效半径缩小,增加流体流动阻力。Michael W. Conway,等(2000)^[17],研究了离子种类、接触顺序和离子浓度对非膨胀性粘土矿物水化能力及低渗透储层渗透率的影响。证实了含非膨胀性粘土矿物低渗透储层的渗透率变化主要是由于粘土矿物水化膜(水膜)厚度变化引起的。

由盐敏性评价实验结果可以发现,实验流体矿化度由地层水降到蒸馏水矿化度,岩样的盐敏损害程度为中等偏弱-中等偏强,说明矿化度的降低,水膜厚度增加,导致渗透率降低。实验流体矿化度由地层水降到1/4地层水矿化度,岩样的盐敏损害程度为无-弱,说明在1/4地层水矿化度条件下,电解质对双电层(水膜)厚度起到了很好的压缩作用,厚度增加有限,不影响流体渗流能力。

粘土矿物在不同矿化度流体中的 ζ 电位变化证实了上述观点。大于1/4地层水矿化度的实验流体中电解质浓度相对粘土矿物平衡矿物表面负电荷的需求达到了过饱和状态,双电层被压缩在有限的范围,水膜厚度变化不大。当实验流体变为蒸馏水时,由于矿化度降为零, ζ 电位由正值转为负值,双电层(水膜)厚度大幅度增加,减小孔喉有效半径。

5 结 论

1)胜利油田惠民凹陷沙三上、沙三下和沙四的特低渗透砂岩储层盐敏损害程度主要为中等偏弱-中等偏强。由地层水矿化度降到1/4地层水矿化度,其盐敏损害程度为无-弱;

2)大于1/4地层水矿化度的实验流体中离子浓度已超过平衡粘土矿物表面负电荷所需的临界电解质浓度,达到过饱和状态,双电层(水膜)厚度被压缩;蒸馏水条件下,电解质浓度急剧降低,双电层(水膜)厚度大幅增加;

3)特低渗透砂岩储层的盐敏损害主要是由水膜厚度变化引起的。

参考文献:

- [1] OMAR A E. Effect of brine composition and clay content on the permeability of sandstone cores[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1990,4(3):245-256.
- [2] 徐同台,赵敏,熊友明,等.保护油气层技术[M].北京:石油工业出版社,2008.
- [3] TCHISTIAKOV A A. Colloid chemistry of in-suit clay-induced formation damage[C]// SPE International Symposium on Formation Damage Control, February 23-24, 2000, Lafayette, Louisiana, United States; Society of Petroleum Engineers Inc, 2000.
- [4] PERTSIN A, GRUNZE M. Water-graphite interaction and behavior of water near the graphite surface[J]. *The Journal of Physics Chemistry B*, 2004, 108(4): 1357-1364.
- [5] WENSINK E J W, HOFFMANN A C, APOL M E F, et al. Properties of adsorbed water layers and the effect of adsorbed layers on interparticle forces by liquid bridging[J]. *Langmuir*, 2000, 16(19): 7329-7400.
- [6] DERIAGIN B V, CHURAEV N V. Wetting films[M]. Russian; [s. n.], 1984.
- [7] MELROSE J C. Interpretation of mixed wettability states in reservoir rocks[C]// SPE Annual Technical Conference and Exhibition, September 26-29, 1982, New Orleans, Louisiana, United States; Society of Petroleum Engineers Inc, 1982.
- [8] SAAIDI A M. Discussion of valid capillary pressure data at low wetting-phase saturation[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(3):397-399.
- [9] CHURAEV N V. On the force of hydrophobic attraction in wetting films of aqueous solutions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1993, 79(1):25-31.
- [10] 邓英尔,阎庆来,马宝岐.界面分子力作用与渗透率的关系及其对渗流的影响[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25(2):46-51.
- [11] DENG YING-ER, YAN QING-LAI, MA BAO-QI. Relationship between interfacial molecular interaction and permeability and its influence on fluid flow[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25(2):46-49.
- [12] 贺承祖,华明琪.油气藏中水膜的厚度[J]. *石油勘探与开发*, 1998, 25(2):75-77.
- [13] HE CHENG-ZU, HUA MING-QI. The thickness of water-film in oil and gas reservoirs[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1998, 25(2):75-77.
- [14] 向阳,向丹,羊裔常,等.致密砂岩气藏水驱动态采收率及水膜厚度研究[J]. *成都理工学院学报*, 1999, 26(4):389-391.
- [15] XIANG YANG, XIANG DAN, YANG YI-CHANG, et al. Study of gas recovery and water film thickness in water drive for tight sandstone gas reservoir[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 1999, 26(4): 389-391.
- [16] 刘德新,岳湘安,侯吉瑞,等.固体颗粒表面吸附水层厚度实验研究[J]. *矿物学报*, 2005, 25(1):15-19.
- [17] LIU DE-XIN, YUE XIANG-AN, HOU JI-RUI, et al. Experimental study of adsorbed water layer on solid particle surface[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(1):15-19.
- [18] GREGORY J. Fundamentals of flocculation[J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1989, 19(3):185-230.
- [19] OLPHEN H V. An introduction to clay colloid chemistry[M]. New York: Interscience publishing, 1963.
- [20] TCHIERNIAK A S. Investigation of electro-kinetic properties of mechanically activated quartz[J]. *Colloid Journal*, 1983, 15(1):114-119.
- [21] CONWAY M W, HIMES R E, GRAY R. Minimising clay sensitivity to fresh water following brine influx[C]// SPE International Symposium on Formation Damage Control. February 23-24, 2000, Lafayette, Louisiana, United States; Society of Petroleum Engineers Inc, 2000.

(编辑 陈移峰)