

DOI: 10.3969/J. ISSN. 1000-3754. 2015. 06. 017

强碱三元复合体系对储层矿物组分的影响

李子豪^{1,2,3} 侯吉瑞^{1,2,3} 唐永强^{1,2,3} 赵凤兰^{1,2,3} 宋兆杰^{1,2,3}

(1. 中国石油大学(北京)提高采收率研究院, 北京 102249; 2. 中国石油三次采油重点实验室低渗油田提高采收率应用基础理论研究室, 北京 102249; 3. 教育部油田开发重点实验室, 北京 102249)

摘要: 为了探究强碱三元复合体系对储层矿物成分的影响, 通过X射线衍射、扫描电镜及能谱分析等方法对大庆油田三元复合驱前、后岩心进行分析, 并设计水-岩反应实验进行验证。结果表明: 强碱对高岭石、钾长石等储层原生矿物造成了不同程度的溶蚀并改变矿物组成, 同时生成了绿泥石等新矿物, 而新矿物与储层原生矿物在元素组成上有所差异。

关键词: 三元复合体系; 强碱; 矿物组分; 溶蚀; 水-岩反应实验

中图分类号: TE357.46 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3754 (2015) 06-0100-06

INFLUENCES OF THE STRONG-BASE ASP SYSTEM ON THE MINERAL COMPONENTS OF THE RESERVOIRS

LI Zihao^{1,2,3}, HOU Jirui^{1,2,3}, TANG Yongqiang^{1,2,3}, ZHAO Fenglan^{1,2,3}, SONG Zhaojie^{1,2,3}

(1. *Enhanced Oil Recovery Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*; 2. *Basic Theory Laboratory of Improving Oil Recovery in Low Permeability Oilfields, Key Laboratory of PetroChina Tertiary Oil Recovery, Beijing 102249, China*; 3. *MOE Key Laboratory of Oilfield Development, Beijing 102249, China*)

Abstract: In order to explore the influences of the strong-base ASP system on the components of the reservoir minerals, with the help of the following methods such as X-ray diffraction, scanning electron microscope, energy spectrum analysis and so on, the cores are analyzed before and after the ASP flooding in Daqing Oilfield, and moreover the rock-water reaction experiment is performed to verify the above-mentioned analyses. The results confirm that the strong base has dissolved the native reservoir minerals such as kaolinite, potassium feldspar and so forth to various degrees and changed the components of the rock minerals. At the same time, some new minerals such as chlorite and so on are generated, but there are a certain differences in the elementary compositions as compared to those of the native minerals.

Key words: ASP system; strong base; mineral component; dissolution; rock-water reaction experiment

收稿日期: 2014-12-21 改回日期: 2015-03-16

基金项目: 国家重大专项“油田开采后期提高采收率技术(2011ZX05009-004)”；国家示范工程“大庆长垣特高含水油田提高采收率示范工程(2011ZX05052)”；国家自然科学基金项目“ASP复合驱油藏油水界面张力变化规律及残余油启动机制研究(51174216)”。

作者简介: 李子豪, 男, 1991年生, 在读硕士, 从事提高采收率方面研究。

E-mail: sydxlzh@126.com

碱在三元复合体系提高采收率方面发挥了重要作用, 它既可作为牺牲剂用于降低表面活性剂和聚合物的吸附, 又可大幅度降低油水界面张力进而减少表面活性剂用量以降低成本, 从而在保证经济性基础上大幅提高驱油效率。程杰成等^[1]指出大庆油田原油是高含蜡的石蜡基原油, 其酸值低于 0.1 mg/g, 故矿场使用的三元复合体系多采用强碱配方进行配制。大庆油田自 2009 年以来全面推广使用强碱三元复合驱, 并且取得了良好的效果^[2,3], 但也因此带来了井筒中出现大量结垢等问题^[4-9]。

流体与储层矿物间相互作用是探究结垢形成机理的重要基础之一, 对此前人研究多集中于对采出液中离子质量浓度分析等方面^[10-14], 而对三元复合体系造成的储层矿物组分方面研究较少。王贤君等^[14]通过实验确认聚合物溶液与表面活性剂溶液对主要类型骨架矿物和黏土矿物组分基本不会造成影响, 而强碱会通过和储层岩石发生化学反应改变采出液中各离子质量浓度, 因此强碱对储层矿物组分的影响是导致出现上述现象的关键因素。为了研究更具体的影响变化, 对比分析三元复合驱前后的样品岩心的实际矿物组分与化学组分质量分数的变化情况。并根据分析结果选取变化明显的单一矿物, 对该矿物进行水—岩反应实验, 验证在地层温度条件下强碱对矿物的作用过程, 并分析三元复合体系中强碱对矿物组分变化的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

三元复合驱前及驱后的岩心样品取自大庆油田某三元复合驱试验区块; 钾长石、钠长石、高岭石样品购自河北省灵寿县恒阳矿产品加工厂; 氢氧化钠 (NaOH) 固体购自沧州沧龙化工产品销售有限公司; 氯化铁 (FeCl₃) 粉末购自北京康普汇维科技有限公司。

1.2 实验仪器

HW-II 型自控恒温箱; Empyrean X 射线衍射仪; TESCAN VEGA II 扫描电镜; GRT1320 pH 计; IRIS Intrepid 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

1.3 实验方法

1.3.1 岩心矿物组分分析

分别取大庆油田某三元复合驱试验区块三元复

合驱前、后岩心样品各 11 份, 所取样本埋藏深度及层位相当。随后对全部样本岩心进行抽提烘干后制作定向片以供分析。

用 Empyrean X 射线衍射仪对样本岩心进行骨架矿物分析和黏土矿物分析, 测定岩心样本具体矿物成分; 采用 TESCAN VEGA II 扫描电镜分别对三元驱前、后的岩心样品的微观结构进行分析, 并将所得结果与 X 射线衍射矿物组分分析结果进行互相验证; 通过能谱分析, 对样本矿物化学成分质量分数进行测定。

1.3.2 水—岩反应实验

采用 Kazempour 等的方法和步骤验证强碱与特定类型矿物反应过程: 根据岩心矿物组分检测结果, 分别取一定量特定类型矿物; 将矿物以不同的固液质量比与质量分数为 10% 的 NaOH 水溶液混合, 密封放置于模拟地层温度下的恒温箱内进行静置反应 12 个月, 全程监测各瓶中样品的 pH 和硅元素质量浓度, 12 个月后再次检测各瓶中矿物组分。

考虑注入井铁质材料可能因为生锈而将 Fe³⁺引入三元复合体系中, 这些铁离子有可能对矿物组分变化有影响, 所以在部分实验样品中加入少量 FeCl₃ 作为对照。

反应后的岩心样品矿物组成采用 X 衍射及扫描电镜分析。pH 与硅元素质量浓度的具体检测方法与熊生春^[15]等方法一致: pH 测定采用自动定量移液管取 1 mL 溶液稀释 500 倍后配合 GRT1320 pH 计测定; 液相硅元素质量浓度测定则采用 IRIS Intrepid 电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定溶液吸光度, 并与标准硅元素质量浓度液吸光度对比分析所得。

2 结果与讨论

2.1 岩心矿物组分变化分析

所有样本取心深度为 972~980 m。经孔渗性质分析, 三元驱前岩心样本渗透率为 (200~2 760) × 10⁻³ μm², 孔隙度为 22.5%~26.88%; 三元驱后孔隙度为 15%~34%, 渗透率为 (2~100) × 10⁻³ μm², 取心段岩心的非均质性有所加强。经 X 衍射检测、扫描电镜检测和能谱分析, 矿物三元驱前、后组分测定结果见表 1 和表 2, 扫描电镜照片结果见图 1, 三元驱后化学成分质量分数见表 3。

由表 1 分析, 三元驱前骨架矿物绝对质量分数

表 1 三元复合驱前岩心矿物质量分数
Table 1 Mass fractions of the core minerals before the ASP flooding

岩心编号	质量分数/%					石英	钾长石	钠长石
	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	黏土矿物			
1	0.2	0.5	7.4	0	8.1	42.9	20.7	28.3
2	0.1	0.2	3.5	0	3.8	47.5	26.1	22.6
3	0.1	0.3	3.3	0	3.7	44.2	17.7	34.4
4	0.2	0.5	3.4	0	4.1	58.3	12.3	25.4
5	0.2	0.9	4.4	0	5.5	51.1	9.8	33.6
6	0.2	0.6	5.0	0	5.8	50.2	21.9	22.1
7	0.2	0.4	6.6	0	7.2	40.1	17.8	34.8
8	0.2	0.7	5.9	0	6.8	49.0	21.4	22.8
9	0.3	0.8	7.9	0	9.0	49.5	15.4	26.1
10	0.1	0.2	4.8	0	5.1	49.8	18.4	26.8
11	0.1	0.2	5.6	0	5.9	51.1	14.7	28.3
绝对平均值	0.2	0.5	5.2	0	5.9	48.5	17.8	27.7
相对平均值	3.3	8.3	88.4	0	0	51.6	18.9	29.5

表 2 三元复合驱后岩心矿物质量分数
Table 2 Mass fractions of the core minerals after the ASP flooding

岩心编号	质量分数/%					石英	钾长石	钠长石
	伊蒙混层	伊利石	高岭石	绿泥石	黏土矿物			
1	3.8	0.7	2.5	1.9	8.9	48.6	9.3	33.2
2	10.5	1.4	3.5	4.1	19.5	36.1	13.6	30.8
3	1.4	0.4	4.0	1.4	7.2	46.8	11.9	34.1
4	0.7	0.3	2.4	0.6	4.0	53.9	10.0	32.1
5	2.3	0.6	4.5	2.2	9.6	48.8	8.3	33.4
6	1.1	0.4	4.8	0.8	7.1	46.8	21.8	24.3
7	1.8	0.3	2.8	2.0	6.9	40.7	12.7	39.7
8	1.2	0.2	3.9	1.9	7.2	50.4	10.1	32.2
9	3.3	0.4	5.2	1.4	10.3	41.6	14.2	33.9
10	11.4	1.2	3.5	4.6	20.7	34.2	8.9	36.1
11	0.9	0.2	1.7	0.8	3.6	44.1	16.8	35.5
绝对平均值	3.5	0.6	3.5	2.0	9.6	44.7	12.5	33.2
相对平均值	36.5	6.3	36.4	20.8	0	49.5	13.8	36.7

注：“绝对平均值”是指各矿物组分在全体矿物中所占的绝对平均质量分数；“相对平均值”是指伊蒙混层、伊利石、高岭石、绿泥石在黏土矿物中及石英、钾长石、钠长石在骨架矿物所占的相对平均质量分数。

为 94.1%，而三元驱后则下降到 90.4%。且各类骨架矿物质量分数都发生了变化。石英质量分数占初始总矿物量接近 50%，而在三元驱后绝对质量分数仅下降 3.8%；而钾长石在三元驱后绝对平均质量分数下降 5.3%，钠长石平均质量分数则上升

5.5%。

对于黏土矿物，储层中初始黏土矿物绝对平均质量分数为 5.9%，而在三元驱之后则上升到 9.6%，且黏土矿物种类与质量分数均发生了变化。高岭石在三元驱之后相对平均质量分数下降幅度达



(a) 三元驱前砂岩 (b) 三元驱后砂岩 (c) 三元驱后砂岩 (含绿泥石)

图1 三元驱前、后扫描电镜照片

Fig.1 Scanned electron microscopic images before and after the ASP flooding

表 3 三元驱后岩心矿物化学组分质量分数

Table 3 Mass fractions of the chemical components of the core minerals after the ASP flooding %

矿物类别	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	其他
石英	99.9							0.1
钾长石	62.6	15.2		20.2	0.12			1.88
钠长石	67.1	17.7	12.6	0.16		0.06	0.4	1.98
高岭石	55.5	42.3			0.5		0.3	1.6
伊利石	49.9	34.8		13.4				1.9
绿泥石	62.2	24.2	3.0			4.1		6.5

52%；伊/蒙混层相对平均质量分数上升幅度为 33.2%；伊利石相对平均质量分数仅下降 2%。值得注意的是，在三元驱之前黏土矿物中绿泥石质量分数为 0，而在三元驱之后绿泥石组分在黏土矿物中相对平均质量分数已经高达 20.8%。

实验分析结果说明三元复合体系对骨架矿物和黏土矿物的影响并不一致，且对不同类型矿物组分的影响效果也不一样，并且在三元驱后出现了原储层矿物中并不存在的新组分绿泥石。

从图 1 可以看出三元驱前岩心扫描电镜照片中未发现绿泥石组分，而在三元驱后岩心扫描电镜照片中则明显看出绿泥石组分的存在。通过与 X 射线衍射矿物组分分析结果对比验证，可得两者分析结果是一致的。

由表 3 可知三元驱后岩心化学组分比较复杂，主要是由 SiO₂ 和 Al₂O₃ 等构成的复合物。同时在绿泥石组分未发现铁元素。一般认为，含油气盆地主要以三八面体富含铁的鳞绿泥石（即铁-镁过渡型绿泥石）为主，而不含铁元素成分的二八面体绿泥石在油区较为少见，这也是寻找油气资源的经验依据之一。但由本岩心成分分析所得的三元驱前后岩心样本中绿泥石质量分数在三元驱之前为 0，

而到三元驱后相对平均质量分数到 20.8%，且该绿泥石主要化学成分是 SiO₂、Al₂O₃、MgO 等化合物及其余微量化合物，基本不含铁元素。据此分析该绿泥石类型为不含铁的叶绿泥石的可能性较大，推测该绿泥石并非储层原生绿泥石，而是经三元驱之后生成的新矿物组分。

2.2 水-岩反应实验结果分析

根据岩样矿物成分和各化学组分质量分数分析结果认为该绿泥石并非天然发育，而是在强碱三元驱作用下由其他矿物转变而来。根据三元复合驱试验区块岩心样品矿物组分和质量分数组成的分析结果，选用钾长石、高岭石和钠长石进行实验。

在模拟地层温度环境下将实验样品放置并反应 12 个月后，将样品从恒温箱中取出并观察反应结果，经观察发现 1~3 号样品产生红色沉淀，该沉淀成分应该是 Fe(OH)₃；而 4~6 号样品在表面不同程度产生一层致密硬壳，经观察发现其表面较为光滑，轻轻振荡烧瓶发现该壳不易破损。

汇总全程放置期间取得的 pH 与硅元素质量浓度监测数据并绘制相关变化图，绘制成果见图 2 与图 3。从图 2 中可知：除去在实验初始阶段的极短时段内有少量下降趋势外，样品的 pH 全程几乎没

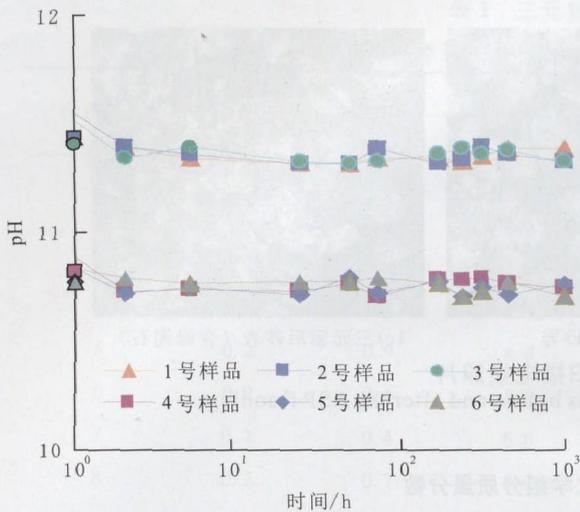


图2 稀释溶液中pH变化

Fig.2 Changes of the pH in the diluted solution

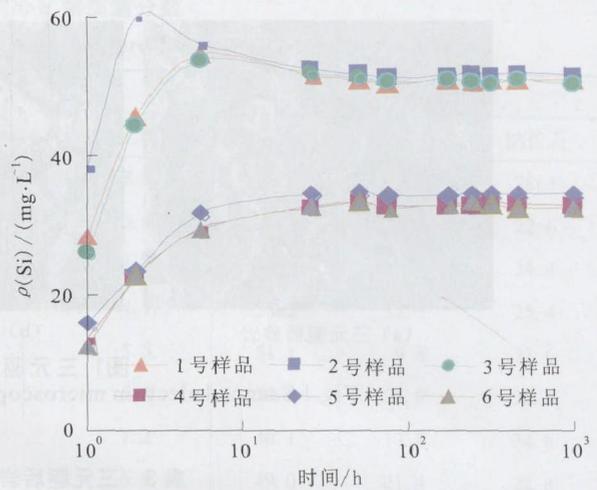


图3 稀释溶液中硅元素质量浓度变化

Fig.3 Changes of the mass concentration for silicon element in the diluted solution

有发生变化。在随后绝大部分实验时段内，1~3号样品的 pH 均维持在 11.3 左右，4~6 号样品的 pH 则维持在 10.7 左右。因此可以认为反应主要发生在最初几个小时内，并且从图 3 可知该阶段样品的硅元素质量浓度上升趋势明显，随后岩石溶

蚀产生的矿物溶液质量浓度达到饱和，反应最终达到平衡状态。

通过扫描电镜对反应后的岩心样品观察(图 4)。1~3 号岩石样品中大部分矿物仍保持颗粒的状态，4~6 号岩石样品中生成了包裹样本的硬壳。

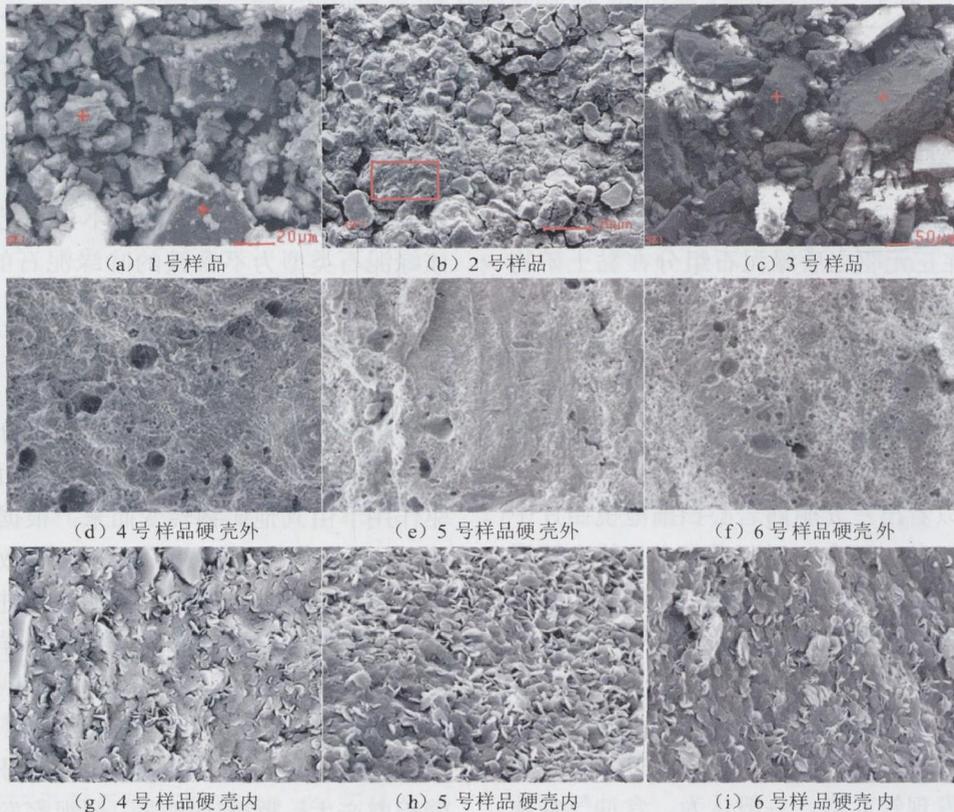


图4 水-岩反应实验矿物扫描电镜照片

Fig.4 Scanned electron microscopic images of the minerals in the water-rock reacting experiment

硬壳接触强碱液的外表面非常致密，推断其应该是硅垢，硬壳内表面上各类矿物胶结在一起，而且从扫描电镜照片中可知存在绿泥石结垢。

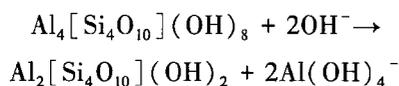
同时对各反应后实验样品进行能谱与 X 衍射分析，能谱分析结果显示样品的主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃，并且均具有少量的 Na₂O，存在 Na₂O 可

能是因为钾、钠元素很容易以离子形式存在于水中, 而强碱本身就会引入钠元素所造成的。对于1~3号样品, 经分析后可知在1、3号样品中铁元素并未融入这些颗粒矿物, 但在2号高岭石样品中发现了某种含有铁的颗粒矿物, 且铁含量很高。

将6种矿物的粉末进行制片并对其进行X衍射后分析发现, 钾长石和钠长石85%~90%矿物组成未发生变化其中绿泥石质量分数不足0.1%; 而高岭石有78.3%和83.5%矿物未发生变化, 溶蚀相对更严重, 且矿物中存在约1%绿泥石。即实验结果证实了强碱对储层岩石的作用确实会生成如绿泥石等新矿物。

随后, 对于4~6号样品中反应生成的硬壳, 通过能谱分析发现其主要成分为 SiO_2 , 因此证明硬壳就是反应形成的硅垢。且虽然已确认硅垢为 SiO_2 , 但经X衍射并没有检测到石英结垢, 由于之前的检测结果显示伊/蒙混层质量分数大幅上升, 因此硅垢有可能具有和伊/蒙混层类似的晶体厚度。

针对以上实验结果, 推断4~6号样品中表面硬壳与新矿物绿泥石的形成过程: 由于强碱的量很大, 样品矿物被强碱液严重溶蚀生成了硅酸盐, 这些硅酸盐以原矿物被强碱溶蚀破坏了原有晶体结构而生成的岩屑碎片为核, 并在岩屑断面进行生长, 并在岩石的表面析出硅酸盐水合物凝胶, 凝胶将这些矿物碎片胶结在了一起, 并形成绿泥石等新矿物。推测可能发生反应



随着溶蚀不断进行, 样本岩心参与反应的部分不断深入, 而样品表面由于始终与强碱液充分接触因而反应更为完全, 这些处于表面的矿物与强碱反应后生成的产物发生水合反应并溶于水, 同时溶于水的矿物又发生水解并以更稳定结构析出, 而析出物相对在碱性环境下更稳定, 因此形成了包裹样品的致密硅垢。这也是反应能在pH没有发生明显变化情况下生成硅垢的主要原因。

对于1~3号瓶, 实验中注意到即使铁沉淀的过程中消耗了部分强碱, 但从pH检测结果可知在反应瓶中仍留有大量的强碱。分析其原因可能是大量铁的氢氧化物在硅酸盐晶核或微晶上占据了一定位置, 阻碍和破坏了硅氧晶体的正常生长, 减慢了晶体的增长速率而没有大面积的硅垢形成, 也减少了碱的消耗。

3 结 论

(1) 三元复合体系会溶蚀岩心矿物并改变矿物组分比例, 同时强碱对骨架矿物组分的作用效果不一, 如对石英等矿物组分影响有限, 且对不同类型长石影响效果不同。

(2) 三元复合体系对黏土矿物种类及质量分数均有一定影响。绿泥石、伊/蒙混层等矿物质量分数有所增加、高岭石质量分数下降幅度较大。相对于骨架矿物, 黏土矿物受强碱影响更大, 也更容易受外界引入离子的影响。

(3) 地层矿物与强碱反应可能会产生在原生储层矿物中不存在的新矿物, 如绿泥石等; 但在元素组成上, 新矿物和原生矿物可能有所不同。

参考文献:

- [1] 程杰成, 王德民, 李群, 等. 大庆油田三元复合驱矿场试验动态特征[J]. 石油学报, 2002, 23(6): 37-40.
- [2] 王海峰, 伍晓林, 张国印, 等. 大庆油田三元复合驱表面活性剂研究及发展方向[J]. 油气地质与采收率, 2004, 11(5): 62-64.
- [3] 朱友益, 侯庆锋, 简国庆, 等. 化学复合驱技术研究与应用现状及发展趋势[J]. 石油勘探与开发, 2013, 40(1): 90-96.
- [4] 陈健斌. 大庆油田三元复合驱结垢机理及防垢剂的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [5] 高清河. 强碱三元复合驱成垢及化学控制技术[D]. 大庆: 东北石油大学, 2013.
- [6] 赵长久, 李新峰, 周淑华. 大庆油田三元复合驱矿场结垢状况分析[J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 93-95.
- [7] 赵兰兰. 大庆油田弱碱三元复合驱清防垢技术研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2009.
- [8] 李萍, 程祖锋, 王贤君, 等. 三元复合驱油井中硅垢的形成机理及预测模型[J]. 石油学报, 2003, 24(5): 63-66.
- [9] 何金钢, 杨晶, 宋考平, 等. 强碱三元复合驱结垢现象[J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(5): 72-79.
- [10] 刘剑钊. 结垢机理及阻垢性能测试研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2011.
- [11] 管公帅. 三元复合驱采出液中硅离子定量分析研究与应用[J]. 石油地质与工程, 2008, 22(2): 88-90.
- [12] 徐德敏, 黄润秋, 虞修竟, 等. 蚀变岩水-岩相互作用试验研究[J]. 水土保持研究, 2008, 15(2): 117-119.
- [13] 胡淑琼, 李雪, 卢祥国, 等. 三元复合驱对储层伤害及其作用机理研究[J]. 油田化学, 2013, 30(4): 575-580.
- [14] 王贤君, 王庆国. 大庆油田三元复合驱水岩反应实验研究[J]. 油田化学, 2003, 20(3): 250-253.
- [15] 熊生春, 刘卫东, 杨焯, 等. 高岭石与碱性驱替剂反应实验研究[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2009, 31(3): 130-133.

编辑: 周 琴