

李 瑞,王 坤,王于健.提高煤岩渗透性的酸化处理室内研究[J].煤炭学报,2014,39(5):913-917. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0680
Li Rui, Wang Kun, Wang Yujian. Indoor study on acidification for enhancing the permeability of coal[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 913-917. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.0680

提高煤岩渗透性的酸化处理室内研究

李 瑞¹,王 坤^{2,3,4},王于健¹

(1. 中国地质大学(武汉)资源学院,湖北 武汉 430074;2. 中国科学院广州地球化学研究所,广东 广州 510640;3. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室,广东 广州 510640;4. 中国科学院大学 地球科学学院,北京 100049)

摘 要:对沁水盆地南部晋城矿区3号煤储层井下观察研究后,采集了含有方解石脉的煤岩样品,实验室条件下钻取了 $\phi 25$ mm的煤岩芯,利用两种不同的酸液体系对其进行了酸处理,并对酸化前后煤岩芯的渗透率、孔隙度及孔隙结构进行了测试和分析。结果显示,用盐酸对煤岩芯进行处理后,煤岩芯渗透率由原来的不足 10^{-15} m^2 增加到了 20×10^{-15} m^2 左右,孔隙度增加了4.654%,酸化主要通过改造1 μm 前后的孔、裂隙系统来提高煤渗透性。在此基础上,提出了对煤储层进行酸化处理在我国煤层气钻完井和增产改造中的应用前景。

关键词:渗透率;酸化;煤岩芯;孔隙度;孔隙结构;碳酸盐矿物

中图分类号:P618.11 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2014)05-0913-05

Indoor study on acidification for enhancing the permeability of coal

LI Rui¹, WANG Kun^{2,3,4}, WANG Yu-jian¹

(1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China; 2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: After the research of No. 3 coal reservoir in Jincheng area of Qinshui Basin, some coal samples were collected and drilled to be several $\phi 25$ mm coal cores. Then, the coal cores are processed with two kinds of acids. The tests and analyses of permeability, porosity, and pores structure show that when the coal cores are processed with HCl acid, the permeability increases from less than 10^{-15} m^2 to about 20×10^{-15} m^2 , and the porosity increases by 4.654%. Acidification enhances the permeability of coal cores by stimulating the pores or cracks of 1 μm before and after. On this basis, the acidification application prospects were put forward in the drilling/completion and production stimulation of Chinese coalbed methane wells.

Key words: permeability; acidification; coal core; porosity; pore structure; carbonate mineral

煤层气作为一种重要的非常规天然气资源,在中国已初步实现地面工业生产^[1]。勘探开发实践证明,煤储层渗透率可以直接影响煤层气井采收率,而我国煤储层因受原地应力等因素影响,渗透率普遍偏低,这样势必影响煤层气在煤层裂隙中的运移,导致煤层气产能较低^[2-4]。改善煤层渗透性,增强煤储层

中孔、裂隙的连通性,是我国煤层气勘探开发中重点关注、重点研究的问题。

煤层中常见的矿物种类有黏土类矿、石英、碳酸盐矿、黄铁矿等,这些矿物质可以广泛地分布在煤层孔、裂隙表面,导致煤储层渗透率变低^[5-6]。另外,钻完井过程中,钻井液和固井水泥浆可进入煤层天然裂

收稿日期:2013-05-20 责任编辑:韩晋平

基金项目:山西省煤层气联合研究基金资助项目(2012012007);国家科技重大专项资助项目(2011ZX05034-002);国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2009CB219608)

作者简介:李 瑞(1989—),男,河南鹤壁人,博士研究生。Tel:027-67883516, E-mail: ruilicug@163.com

缝中对煤层产生伤害,降低井筒附近煤层渗透率并导致地层破裂压力增高,增加了压裂施工难度^[7-9]。

在油气开发中,酸化即是通过井眼向地层注入一种或几种酸液(无机酸、有机酸、多组分酸等),利用酸液对岩石胶结物或地层孔隙、裂隙内堵塞物等的溶解和溶蚀作用,恢复或提高地层孔隙、裂隙渗透性的一项增产措施^[10]。酸化技术在常规油气开发中应用相当普遍,它一般包括井筒酸化、基质酸化和压裂酸化,较小规模的酸化措施有可能极大地提高油气产量^[11]。

国外在煤层气井生产实践中对煤储层进行酸化处理已有一些报道,对近井地带煤储层酸化处理,酸液可以与煤层裂隙系统中的原生碳酸盐矿物及滤失的水泥浆反应,不仅提高煤层渗透率而且可以降低后续压裂压力^[9,12-13]。我国煤层气开发中对煤储层进行酸化鲜有文献报道。苏现波等^[14-15]对河南焦作地区的煤观察发现,尽管该地区煤处于高变质无烟煤阶段,但煤中的内生裂隙还没有完全闭合,这些裂隙基本上均被方解石充填,甚至一部分外生裂隙也被方解石充填,提出采用酸化法处理在原理上比压裂有一定的优越性。蔡记华等^[16]对生物可降解钻井液进行室内测试试验发现,生物酶降解加盐酸酸化的双重解堵措施可有效清除钻井液所形成的滤饼,起到保护煤储层的作用。笔者采集了沁水盆地南部晋城某矿区煤岩样品并对其进行了室内酸化处理和初步测试分析,认为利用酸化技术提高煤储层渗透性是有价值的^[17]。

总之,我国对煤储层进行酸化处理改善煤储层渗透性的探索还很少,有必要开展更深入、系统的研究及室内和现场试验。在此,笔者利用晋城某井下重新采集的含有方解石脉的煤岩样品,使用不同的酸液配方,深入系统地研究了酸化对煤岩芯渗透率、孔隙度及孔隙结构的影响,并在此基础上提出了酸化技术在我国煤层气开发中的应用前景。

1 煤储层及实验样品特征

对沁水盆地南部晋城无烟煤矿区井下3号煤储层及钻孔岩芯观察,发现该地区煤体原生结构保存良好,裂隙较为发育并具有良好的开启性和连通性,靠近顶底板附近煤层内生裂隙及气胀节理中普遍充填方解石脉。另外,煤矿井下对煤层气井压裂解剖也发现,在井筒附近及压裂裂缝周围煤层中有方解石脉充填。

实验所用煤样均为光亮—半光亮煤,裂隙系统发育,可观察到较多内生裂隙和气胀节理,裂隙密度为

8~13条/5 cm,多数内生裂隙和气胀节理中充填有方解石脉。

利用X射线衍射仪对煤样进行半定量分析(表1)。可以看出煤样中矿物质主要以碳酸盐矿物(方解石和白云石)为主,其含量占总矿物含量的66%。此外,煤样中还含有少量黏土、石英、长石等矿物。

表1 煤样的矿物组成

Table 1 Mineral composition of coal samples %						
高岭石	石英	长石	方解石	白云石	赤铁矿	非晶质
5	2	2	17	4	2	68

2 实验方法与酸化机理

2.1 实验材料

2.1.1 煤 样

在实验室中,利用岩芯钻取机对现场采集的煤样钻取了6个 $\phi 25$ mm的煤岩芯(用于渗透率、孔隙度测试),并分别编号。另外,再准备少量煤样(用于孔隙分布测试)。

2.1.2 酸液体系

酸液体系一:盐酸(质量分数分别为9%,15%,18%)+防膨剂(2% NH_4Cl 溶液)。

酸液体系二:盐酸(质量分数分别为9%,15%,18%)+2%氢氟酸+防膨剂(2% NH_4Cl 溶液)。

考虑到常规油气田酸化使用的盐酸浓度普遍较大(一般 $\geq 12\%$),但对煤岩进行酸化时酸液浓度过大可能会破坏煤岩机械强度,因此本次实验使用的盐酸质量分数控制在9%~18%。

由XRD分析结果知,实验用煤样除含有大量的碳酸盐矿物外,还含有一定量的高岭石。高岭石在煤体中很难结晶,它们松散的吸附在煤岩表面,随着酸液浸泡,极易从煤岩表面剥落、膨胀,导致岩芯渗透率降低^[18-20]。 NH_4Cl 作为一种油田常用的防膨剂,可有效阻碍黏土矿物膨胀、运移^[21],于是本次实验酸液体系中均加入了 NH_4Cl 。

2.2 实验方法

实验设备主要包括鼓风干燥箱、JHGP气体渗透率仪、AP-608自动覆压孔渗仪以及AUTOPORE 9500压汞仪。实验步骤为:

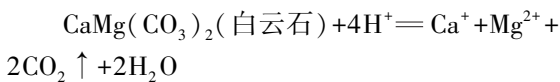
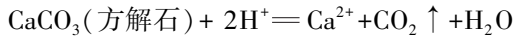
(1)将制备好的煤样置入鼓风干燥箱中烘干,然后用密封袋密封,冷却至室温;

(2)利用气体渗透率仪、自动覆压孔渗仪及压汞仪分别测试煤样的初始渗透率、孔隙度以及孔隙分布;

(3)将煤样置于酸液体系中进行浸泡,一定时间以后,取出,烘干,密闭,冷却;

(4)利用气体渗透率仪、自动覆压孔渗仪及压汞仪分别测试酸处理后煤样的渗透率、孔隙度以及孔隙分布,并分析对比酸化效果。

2.3 酸化反应机理



3 实验测试与数据分析

3.1 气体渗透率

将 1,2,3 号煤岩芯用酸液体系一进行浸泡,4,5,

6 号煤岩芯用酸液体系二进行浸泡。分别在浸泡煤岩芯 4,8,12,16,20,24 及 28 h 后,取出岩芯并用鼓风机干燥箱在 60 °C 条件下烘干 2 h,然后用密封袋密封。待煤岩芯冷却至室温后,调节 JHGP 气体渗透率仪上下流压,控制环压为 0.4 MPa,测试各个煤岩芯气体渗透率。其计算公式为

$$K = \frac{2\mu p_0 Q L}{A(p_1^2 - p_2^2)} \times 100$$

式中, K 为气体渗透率, 10^{-15} m^2 ; μ 为气体黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; p_0 为 1 个大气压, MPa ; p_1, p_2 分别为岩芯上、下端面压力, MPa ; Q 为 p_0 下的气体流量, mL/s ; L 为岩芯长度, cm ; A 为岩芯横截面积, cm^2 。

实验结果见表 2 和图 1。

表 2 煤岩芯酸化处理后渗透率

Table 2 The permeability of coal cores before and after acidification

岩芯编号	酸液体系配方	煤岩芯渗透率/ 10^{-15} m^2							
		初始	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h
1 号	9% 盐酸+2% NH_4Cl	0.45	4.82	9.55	14.45	13.8	14.61	19.87	18.84
2 号	15% 盐酸+2% NH_4Cl	1.29	14.52	18.35	22.49	15.09	16.39	19.38	19.87
3 号	18% 盐酸+2% NH_4Cl	0.53	6.08	12.51	15.99	13.28	12.60	20.44	20.88
4 号	9% 盐酸+2% 氢氟酸+2% NH_4Cl	0.66	2.31	2.03	1.45	1.32	1.84	1.77	1.93
5 号	15% 盐酸+2% 氢氟酸+2% NH_4Cl	0.96	2.58	3.85	3.28	1.99	1.93	1.83	1.36
6 号	18% 盐酸+2% 氢氟酸+2% NH_4Cl	1.12	3.39	4.47	4.11	1.94	2.08	2.12	2.18

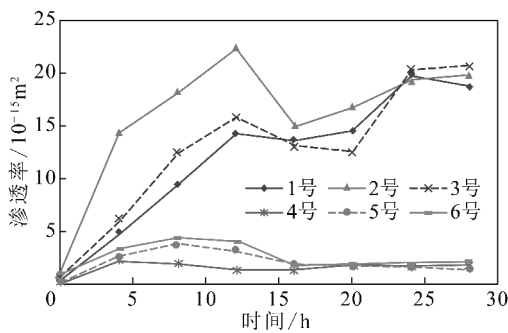


图 1 煤岩芯酸化处理后渗透率变化

Fig. 1 The permeability changes of coal cores before and after acidification

从以上煤岩芯气体渗透率测试结果不难得出:

(1)以碳酸盐矿物质为主,黏土矿含量极少的煤岩芯用酸液体系一的酸化效果明显优于酸液体系二。煤岩芯经酸液体系一处理后,气体渗透率显著提高,达到 $20 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 左右;但经酸液体系二处理后,气体渗透率略微提高,仅达到 $2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 左右。这主要是酸液体系二中氢氟酸与碳酸盐矿物产生的 $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 结合生成难溶物 $\text{CaF}_2, \text{MgF}_2$ 所致^[22]。将经过酸液体系二处理过的岩芯烘干后,发现其表面及裂隙中存在

大量白色附着物(图 2(a));而酸液体系一处理过的岩芯却没有(图 2(b))说明了这一点。因此,用盐酸酸化以碳酸盐矿物为主,黏土矿含量极少的煤,其效果大大优于加氢氟酸酸化。

(2)尽管各煤岩芯酸化过程中所使用的酸液浓度不同,但是其渗透率变化程度差异并不明显。分析原因为,本次实验使用的酸液浓度均较大,且酸液总量充分满足碳酸盐矿物对酸液的消耗,此时盐酸浓度已不是影响酸化效果的主要因素。至于能够产生渗透率明显提高的酸液最小浓度,则与煤岩类型、矿物组分、裂隙发育程度、煤岩初始渗透率均有关系,有待进一步研究。

(3)酸化过程中,煤岩芯渗透率先增加到一定程度,随后开始下降,下降到一定程度后回升并稳定在一定范围。分析主要原因可能为煤岩芯长时间被酸浸泡后,黏土矿物发生膨胀堵塞煤岩芯孔、裂隙,导致煤岩芯渗透率开始下降。但一方面黏土矿物含量有限,另一方面酸液体系中含有防膨剂 NH_4Cl ,因此煤岩芯渗透率降低程度是有限的。并且,在短时间内又小幅度回升然后逐渐稳定在一定范围。



(a) 酸液体系二



(b) 酸液体系一

图2 不同酸液体系处理后的煤岩芯

Fig. 2 The coal cores after treatment with different acid fluid

3.2 孔隙度

利用 AP-608 自动覆压孔渗仪,在 6.2 MPa 环压下,分别测试未酸化煤岩芯平均孔隙度和酸化后各煤岩芯孔隙度(表 3)。该过程中煤样的烘干、密封及冷却要求与渗透率测试一样。由表 3 可发现,经过 28 h 酸化处理后,各煤岩芯渗透率均有了明显提高。计算知,经酸液体系一处理后的煤岩芯孔隙度平均提高了 4.654%,经酸液体系二处理后的煤岩芯孔隙度平均提高了 1.314%。显然,酸液体系一酸化效果要优于酸液体系二。这个结果与岩芯气体渗透率实验结果一致,同样说明以碳酸盐矿物质为主,黏土矿含量极少的煤使用盐酸酸化比加氢氟酸酸化效果更优。

表 3 煤岩芯酸处理前后孔隙度

Table 3 The porosity of coal cores before and after acidification

类别	孔隙度/%	平均孔隙度/%
未酸化		4.623
1号	8.945	
2号	9.623	9.277
酸化后		
3号	9.262	
4号	6.147	
5号	6.718	5.937
6号	4.946	

3.3 孔隙结构特征

对煤样进行压汞测试前要求煤样在 110 °C 条件下烘干 2 h。实验结果显示,酸化处理后煤岩芯直径在 0.2 ~ 80.0 μm 的孔、裂隙体积所占比例升高,其

中变化最明显的是直径在 1 μm 前后的孔、裂隙:从不足 1% 增加到了 5% 以上,小于 0.2 μm 的小孔和微孔体积所占比例降低(图 3)。该实验结果一方面可能说明碳酸盐矿物主要充填在煤的裂隙及大孔和中孔中^[3,23],另一方面表明酸化主要通过改造 1 μm 前后的孔、裂隙系统来提高煤岩渗透性。

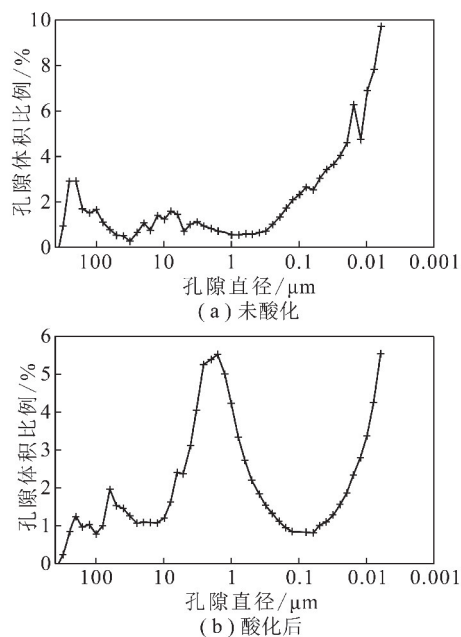


图3 未酸化和酸化后煤孔隙分布压汞曲线

Fig. 3 The mercury intrusion curves of coal pore size distribution before and after acidification

4 应用前景探讨

基于对国内外酸化研究成果的总结^[9,11-17],煤储层观察与压裂解剖以及提高煤岩渗透性的酸化处理室内实验,笔者认为以下几方面的酸化处理在我国煤层气开发中具有应用前景。

(1) 井筒酸化。煤层气井钻完井过程中,在钻完井液中加入盐酸或采用井筒酸洗,清除钻完井液所形成的滤饼,降低钻完井液对煤储层造成的污染,有效保护煤储层。

(2) 井筒附近酸化。完井完毕后,为消除固井过程中水泥浆进入煤层天然裂缝中对煤层造成的伤害,可通过连续油管向井底注入一定量的酸化液,酸化液通过射孔眼挤入煤层后可以清除进入裂缝中的水泥浆和井筒附近煤层中的原生碳酸盐矿物,不仅可以恢复甚至提高煤储层渗透性,也有助于降低后续压裂压力。

(3) 压裂酸化。在煤层气井压裂前置液中加入一定量的酸,在大于地层破裂压力的情况下,酸随着前置液造缝并进入距井筒较远的煤层裂缝中,溶蚀人

工裂缝附近的碳酸盐矿物,最大限度提高井筒周围煤储层渗透性。由于常规油气田压裂酸化一般不加支撑剂,因此此处提出的压裂酸化并不等同于常规油气田压裂酸化。

5 结 论

(1)以碳酸盐矿物为主,黏土矿物含量极少的煤岩,经盐酸酸化后气体渗透率及孔隙度均得到明显提高,且盐酸的酸化效果大大优于加氢氟酸的酸化效果。

(2)对同类型煤岩,当酸液浓度较大时,酸液浓度对酸化效果影响不明显。

(3)酸化主要通过改造 $1\ \mu\text{m}$ 前后的孔、裂隙系统来提高煤岩渗透性。

(4)在煤层气钻完井及储层改造过程中,井筒酸化、井筒附近酸化以及压裂酸化措施有利于改善煤岩渗透性,具有应用前景。

参考文献:

- [1] 邹才能. 非常规油气地质(第二版)[M]. 北京:地质出版社, 2013.
- [2] 贺天才,秦 勇,张新民,等. 煤层气勘探与开发利用技术[M]. 徐州:中国矿业大学出版社,2007.
- [3] 倪小明,苏现波,张晓东. 煤层气开发地质学[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [4] 叶建平,史宝生,张春才. 中国煤储层渗透性及其主要影响因素[J]. 煤炭学报,1999,24(2):118-122.
Ye Jianping, Shi Baosheng, Zhang Chuncai. Coal reservoir permeability and its controlled factors in China[J]. Journal of China Coal Society, 1999, 24(2): 118-122.
- [5] Mraw Stephen C, De Neufville John P, Freund Howard, et al. Science of mineral matter in coal[J]. Coal Science, 1983(2):1-63.
- [6] 刘新兵. 我国若干煤中矿物质的研究[J]. 中国矿业大学学报, 1994, 23(4):109-113.
Liu Xinbing. The mineral matter characteristics of some Chinese coals[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1994, 23(4): 109-113.
- [7] 齐奉中,刘爱平. 保护煤储层固井技术探讨[J]. 钻井液与完井液, 2001, 18(1):21-24.
Qi Fengzhong, Liu Aiping. An investigation on the cementing technology for coal reservoir protection[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2001, 18(1): 21-24.
- [8] 刘爱萍,邓金根,鲜保安. 保护煤储层的煤层气井固井技术[J]. 石油钻采工艺, 2006, 28(2):35-39.
Liu Aiping, Deng Jingen, Xian Baoan. Cementing technology used for protecting coal reservoir[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2006, 28(2): 35-39.
- [9] Adil Faraaz, Sharma Ajay, Bhat Sumit. Hydraulic fracturing of CBM wells in India using a unique fracturing-service technology-operational and technological lessons[J]. SPE 153144, 2012.
- [10] 韩忠英. 低渗透油藏裂缝扩展注水机理研究[D]. 东营:中国石油大学, 2009.
- [11] 王杰祥. 油水井增产增注技术[M]. 东营:中国石油大学出版社, 2006.
- [12] Beall B B, Brannon H D, Tjonjoepin R M, et al. Evaluation of a new technique for removing horizontal wellbore damage attributable to drill-in filter cake[J]. SPE 36429, 1996.
- [13] Rodvelt G D, Oestreich R G. Composite-fracturing plug reduces cycle-time in a coalbed methane project[J]. SPE 111008, 2007.
- [14] 苏现波,汤友谊,盛建海. 河南省煤层气开发工艺初探[J]. 焦作工学院学报, 1998, 17(6):406-408.
Su Xianbo, Tang Youyi, Sheng Jianhai. On three proposals of coalbed methane development in Henan Province[J]. Journal of Jiaozuo Institute of Technology, 1998, 17(6): 406-408.
- [15] Su Xianbo, Tang Youyi, Sheng Jianhai. Coalbed methane drainage technology in Henan Province[A]. 4th International Symposium on Mining Science and Technology[C]. Beijing, 2002:231-233.
- [16] 蔡记华,刘 浩,陈 宇,等. 煤层气水平井可降解钻井液体系研究[J]. 煤炭学报, 2011, 36(10):1683-1688.
Cai Jihua, Liu Hao, Chen Yu, et al. Study on degradable drilling fluid system for coalbed methane horizontal drilling[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(10): 1683-1688.
- [17] 赵文秀,李 瑞,乌效鸣,等. 利用酸化技术提供煤储层渗透率的室内初探[J]. 中国煤层气, 2012, 9(1):10-13.
Zhao Wenxiu, Li Rui, Wu Xiaoming, et al. Preliminary indoor experiments on enhancing permeability rate of coal reservoir by using acidification technology[J]. China Coalbed Methane, 2012, 9(1): 10-13.
- [18] 王 超,邵纬文,金 峰,等. 中国环境资源与水利水电工程[M]. 北京:海洋出版社, 2007.
- [19] 杨同玉,李维忠,张福仁,等. DTE 酸化黏土稳定剂的研制与应用[J]. 断块油气田, 2001, 8(6):57-59.
Yang Tongyu, Li Weizhong, Zhang Furen, et al. A kind of DTE acidizing clay stabilizer[J]. Fault-block Oil & Gas Field, 2001, 8(6): 57-59.
- [20] Nick Kevin E, Conway Michael W, Fowler Kathleen S, et al. Relation of diagenetic clays and sulfates to the treatment of coalbed methane reservoirs[J]. SPE 30736, 1995.
- [21] 赵福麟. 采油用剂[M]. 东营:石油大学出版社, 1997.
- [22] 刘 青,郭兴午,赵立强. 无需前置液的氢氟酸单步基质酸化[J]. 国外油田工程, 2010, 26(3):29-31.
Liu Qing, Guo Xingwu, Zhao Liqiang. Single step matrix acidizing with HF-eliminating preflush simplifies the process, improves the Results[J]. Foreign Oil Field Engineering, 2010, 26(3): 29-31.
- [23] 傅雪海,秦 勇,韦重韬. 煤层气地质学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2007.