

doi:10.3799/dqkx.2015.091

# 使用纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害

谷穗<sup>1,2</sup>, 蔡记华<sup>1\*</sup>, 常德武<sup>1</sup>, 维克多·费多罗维奇·契霍特金<sup>1</sup>

1. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074

2. 武汉工程科技学院, 湖北武汉 430200

**摘要:** 传统暂堵剂难以封堵低孔低渗煤层气储层中的大量纳米级别孔隙. 通过煤岩显微观测、钻井液基本性能测试、泥饼清除实验、煤岩孔隙分布实验和气体渗透率实验, 探讨了纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害的效果. 结果表明: 纳米碳酸钙材料只有在水溶液中保持纳米级的分散状态, 才可能对低渗煤岩起到暂堵作用; 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液既能封堵低孔低渗煤岩中微米级别孔隙, 也能封堵其中的纳米级别孔隙; 经过生物酶和稀盐酸双重解堵后, 煤岩渗透率恢复值达77.17%~97.98%, 储层保护效果好; 煤岩孔隙分布实验可以在纳米尺度上研究纳米材料对低孔低渗储层的暂堵效果. 研究成果可为纳米碳酸钙在低孔低渗煤层和页岩钻完井过程中的应用奠定良好技术基础.

**关键词:** 纳米碳酸钙; 低孔低渗煤层气储层; 暂堵; 储层保护; 气体渗透率; 孔隙分布.

中图分类号: P634

文章编号: 1000-2383(2015)06-1093-08

收稿日期: 2014-07-10

## Reducing Formation Damage to Low-Porosity and Low-Permeability CBM Reservoirs Using Calcium Carbonate Nanoparticles

Gu Sui<sup>1,2</sup>, Cai Jihua<sup>1\*</sup>, Chang Dewu<sup>1</sup>, Чихоткин Виктор Федорович<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Wuhan University of Engineering Science, Wuhan 430200, China

**Abstract:** It's difficult to block a mass of nanoscale pores in the low-porosity and low-permeability coalbed methane (CBM) reservoirs using traditional temporary plugging additives. The performances of reducing formation damage to low-porosity and low-permeability CBM reservoirs using calcium carbonate nanoparticles ( $n\text{CaCO}_3$ ) are evaluated in this study through microscope investigation of coal rocks, the basic performance tests of drilling fluid, mud cake removal tests, pore size distribution tests and gas permeability tests of coal rocks. It is found that only when  $n\text{CaCO}_3$  are dispersed to nano-scaled state in water solution could it temporally plug the low permeability coal rocks. However,  $n\text{CaCO}_3$  based degradable drilling fluid not only blocks the microscale pores in low-porosity and low-permeability coal rock, but also blocks the nanoscale pores. With the double unplugging technology of biological enzyme plus low concentration hydrochloric acid on the  $n\text{CaCO}_3$  based drilling fluid, the permeability recovery rate of coal rocks ranges from 77.17% to 97.98%. The reservoir protective effect on reservoir proves good. It is shown that the pore size distribution test could be used in the investigation on temporally plugging performance of nanoparticles to low-porosity and low-permeability reservoirs on nanoscale. This study may offer a technical support to facilitate future applications of  $n\text{CaCO}_3$  in drilling and completion process of low porosity and low permeability coal seams and shale formation.

**Key words:** calcium carbonate nanoparticles ( $n\text{CaCO}_3$ ); low-porosity and low-permeability CBM reservoirs; temporally plugging; reservoir protection; gas permeability; pore size distribution.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (No. 41072111); 中央高校科研业务费项目 (Nos. CUG120112, CUG130612); 湖北省自然科学基金 (Nos. 2012FFA047, 2015CFA135); 中国石油科技创新基金项目 (No. 2014D-5006-0308).

**作者简介:** 谷穗 (1983-), 女, 博士, 主要从事钻井液与储层保护研究. E-mail: gusui2006@tom.com

\* 通讯作者: 蔡记华, E-mail: catchercai@126.com

**引用格式:** 谷穗, 蔡记华, 常德武, 等, 2015. 使用纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害. 地球科学——中国地质大学学报, 40(6): 1093-1100.

煤储层渗透性的主要贡献来自于裂隙系统(秦勇,2005),煤储层孔裂隙系统发育特征和煤储层渗透性是科学评价煤储层的重要内容之一(王生维等,2004)。对于煤层孔隙结构研究,目前多采用霍多特的分类方法,即将煤孔隙分成大孔(孔径大于 $1\ \mu\text{m}$ )、中孔(孔径为 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ )、过渡孔或小孔(孔径为 $0.01\sim 0.10\ \mu\text{m}$ )、微孔(孔径小于 $0.01\ \mu\text{m}$ ) (苏现波,1998;姚艳斌和刘大锰,2006)。据我国 138 个煤岩样品的压汞测试数据显示,煤的孔径结构虽然变化极大,但是在总体上则以微孔为主,过渡孔次之,中孔和大孔的比例相对较小。以山西沁水盆地所采集的 39 个高煤级煤储层样品为例,其中孔径(半径)在 $0\sim 100\ \text{nm}$ 的孔隙含量的变化范围为 $61.2\%\sim 94.5\%$ (许浩等,2005;姚艳斌等,2007)。

国内外已有较多学者对煤层气储层伤害机理及储层保护钻井液进行了研究。在国外,Baltoiu *et al.* (2008)设计了一种独特的钻井液,既能保持煤层气水平井孔壁稳定,又能减少漏失,且在两个长达 $1\ 000\ \text{m}$ 的水平井试验效果良好;Barr(2009)介绍了煤层气储层钻井液设计指导原则,认为应从邻井资料、储层特性、煤阶、X 衍射、浸泡和热滚实验、页岩滚动回收实验、亚甲基兰含量、产出水、钻井液流变性等方面进行设计;Gentzis *et al.* (2009)通过实验发现 FLC 2000 和 Q-stop 两种处理剂能在煤岩表面形成薄滤饼,且在很小的反向压差下就可以实现解堵,在加拿大阿尔伯达 Mannville 煤层中完成了长度分别为 $953\ \text{m}$ 和 $1\ 400\ \text{m}$ 的两口水平井,没有出现井壁失稳问题,且钻井液漏失少。在国内,郑力会等(2010)研发了能封堵低压漏失地层的绒囊工作液,它能够封堵尺寸大小不同的漏失通道且不影响正常作业,有效减小煤层伤害;黄维安等(2012)认为,沁水盆地煤层气储层是典型的低孔隙度、裂缝性储层,存在潜在的水敏性损害、水锁损害和较强的应力敏感性伤害;岳前升等(2012)发现由于煤层黏土矿物含量较高,水敏损害、结垢、钻井液固相侵入和聚合物堵塞是沁水盆地 3# 煤层水平井钻井过程中造成煤储层损害的主要因素;笔者提出了可从低(无)固相钻井液、欠平衡钻井、可降解钻井液(蔡记华等,2011)和屏蔽暂堵等角度来减少煤层气储层伤害。

在国内外的常规油气钻井中,屏蔽暂堵技术已被广泛应用。在该技术中,储层孔喉的尺寸特征及暂堵材料的粒径分布是屏蔽暂堵技术的关键,只有采用粒径分布与储层孔喉尺寸相匹配的暂堵剂才能达

到较好保护储层的目的(徐同台等,2003)。对于低孔低渗煤储层中存在的纳米级孔隙,目前广泛使用的微米级屏蔽暂堵剂(如超细碳酸钙)已无法满足要求,而纳米级架桥剂(暂堵材料)则可实现这一目的。笔者也曾提出使用纳米二氧化硅稳定的微泡沫钻井液来降低低孔低压煤层气储层伤害的技术思路,但需要对岩心进行表层切片处理以降低对煤储层的伤害(蔡记华等,2013b);而纳米碳酸钙具有酸溶性的特点,解堵工艺简单,但其比表面积很大、活性高,粒子间容易发生团聚,限制了它的应用(Chen *et al.*, 2004)。为此,笔者发明了一种将纳米碳酸钙粉体材料在水溶液中分散到 $100\ \text{nm}$ 以内的方法(蔡记华等,2013a)。

基于此,笔者提出使用纳米碳酸钙降低低孔低渗煤层气储层伤害的技术思路,并通过煤岩显微观测、钻井液基本性能测试、泥饼清除实验、煤岩孔隙分布实验和气体渗透率测试等方法评价了基于纳米碳酸钙的可降解钻井液对低孔低渗煤层气储层的保护效果。

## 1 实验材料与实验仪器

### 1.1 实验材料

(1)纳米碳酸钙:白色粉末状,河南科力新材料股份有限公司生产,其扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图像如图 1 所示,平均粒径为 $50\ \text{nm}$ 。

(2)复合分散剂:由十二烷基磺酸钠(SDS)、乳化剂 OP-10 和溴化十六烷基三甲铵(CTAB)组成,化学纯,均为国药集团化学试剂有限公司生产。

(3)钻井液处理剂:①钠基膨润土,简称钠土,山

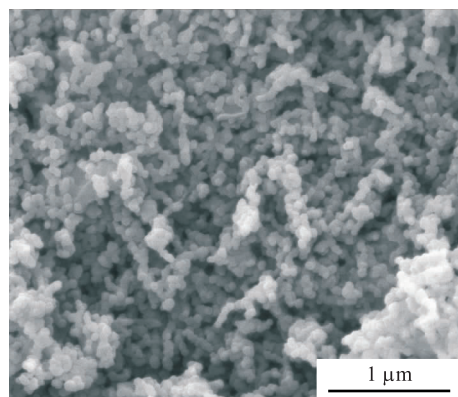


图 1 纳米碳酸钙粉体材料的 SEM 图像  
Fig. 1 SEM micrograph of  $\text{nCaCO}_3$  powders

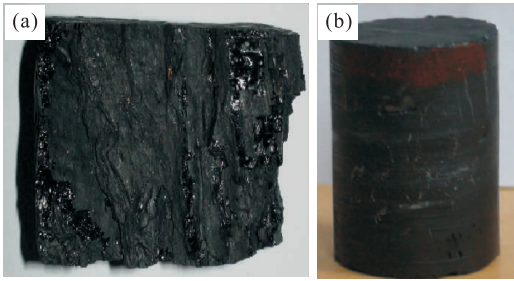


图2 从晋城3#煤样钻取出的煤岩心

Fig. 2 Coal rock drilled from Jincheng 3# coal sample  
a. 取心煤样; b. 主视图

东华潍膨润土有限公司生产;②增粘剂(稳定剂)为生物聚合物(XC),内蒙古阜丰生物科技有限公司生产,或羧甲基纤维素(CMC),国药集团化学试剂有限公司生产;③降失水剂为改性淀粉(DFD),北京中科日升科技有限公司生产;④抑制剂为甲酸钾(HCOOK),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产.

(4)煤岩:取自山西晋城3#煤层(图2a),它以非晶质组分(69%)、伊利石(16%)和绿泥石(8%)为主,并含少量的高岭石(5%)和方解石(2%),孔隙度为4.5%.其被磨成10~20目煤粒或用SC-50B立式取心机钻取直径为25mm的煤岩心(图2b),编号备用.

## 1.2 实验仪器

实验仪器主要有Quanta 450 FEG场发射环境扫描电镜、CM12/STEM透射电子显微镜、FA1004

电子天平、泰斯特电热蒸馏水器、GJD-B12K单轴变频高速搅拌机、ZNN-D6S六速旋转黏度计、ZNS-5A中压滤失仪、中兴101电热鼓风干燥箱、SC-50B立式取心机、QM-1切磨机、JHGP智能气体渗透率测定仪、JHCF岩心流动试验仪、ASAP2020比表面积及孔隙分析仪等.

## 2 实验方法

### 2.1 煤岩的显微分析

用QM-1切磨机将晋城3#煤层煤样端面磨平后,再采用扫描电镜进行显微观察(放大8万倍),端面上4个不同位置的SEM分析结果如图3所示;采用ASAP2020比表面积及孔隙分析仪测试煤粒的初始孔隙分布状况,结果如图4所示.

### 2.2 纳米碳酸钙在水溶液中的分散效果评价

根据笔者发明的一种分散纳米碳酸钙粉体材料的方法(蔡记华等,2013a),即采用复合分散剂来分散纳米碳酸钙,复合分散剂由SDS、OP-10和CTAB组成,三者加量比为1:2:2,配制步骤详见该专利.经分散后,水溶液中的纳米碳酸钙透射电镜(TEM)图像和粒径分布如图5所示.

### 2.3 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液基本性能

经过大量的室内配方优选,笔者得出基于纳米碳酸钙的可降解钻井液基本配方:水+膨土+CMC

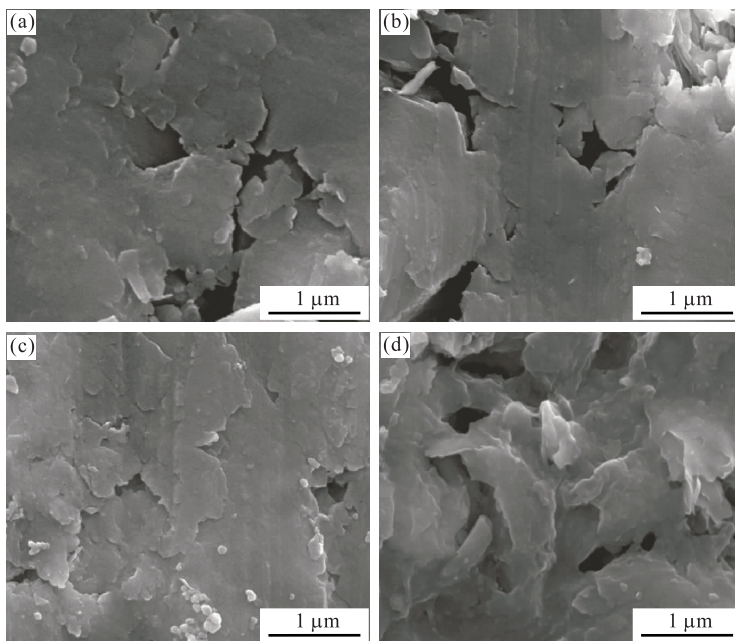


图3 晋城3#煤层煤样不同位置的SEM图像

Fig. 3 SEM pictures at different sites of coal sample from 3# coal seam of Jincheng



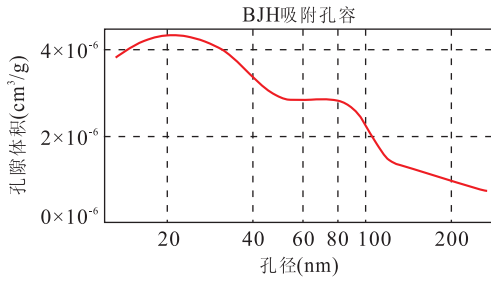


图 4 初始的煤岩孔隙分布

Fig. 4 Initial pore size distribution of coal rock sample

或 XC+DFD+HCOOK+纳米碳酸钙+复合分散剂,复合分散剂的组成同 2.2 节所示,pH 以调节到 7 为准.该钻井液的基本性能参数如表 1 所示.

接着,在该钻井液中加入 0.1%JBR 生物酶,测试其表观黏度随时间的变化情况,并计算其破胶率,结果如表 2 所示.

## 2.4 泥饼清除实验

按照 2.3 节中钻井液配方制作多个泥饼备用.观察泥饼分别在浸泡前、用 1%生物酶溶液浸泡和先后浸泡在 1%生物酶溶液和 10%稀盐酸中 3 个不同工艺条件下的泥饼表面变化,各阶段的泥饼外观如图 6a~6c 所示.

接着,分别测试泥饼在降解前、生物酶单独酶解(以下简称酶解)、盐酸单独酸解(以下简称酸解)、先酶解后酸解等不同工艺分别处理后的泥饼在 90 s 清水无压滤失量,并与清水在空白滤纸上的结果进行对比,以此分析不同解堵工艺的解堵效果,结果如图 7 所示.

## 2.5 煤岩孔隙分布实验

在同一煤块上的煤岩研磨出 10~20 目煤粒,分成 3 份,分别编号 1#、2#和 3#.其中 1#不做任何处理;2#和 3#经过纳米碳酸钙分散液浸泡 2 h,

2#直接烘干、3#用 10%的盐酸解堵 2 h 后烘干.采用 ASAP2020 比表面积及孔隙分析仪分别测定煤粒孔隙分布状况,结果如图 4 和图 8 所示.

## 2.6 煤岩气体渗透率测试

### 2.6.1 纳米碳酸钙分散液对煤岩渗透率的影响

本实验中纳米碳酸钙分散液的配方和配制工艺同 2.2 节,实验步骤如下:(1)选取 1#( $L=27.66$  mm)和 2#( $L=22.80$  mm)煤岩心,在围压 0.8 MPa、轴压 0.4~0.6 MPa(围压应大于轴压,下同)的条件下,用气体渗透率测试仪测其初始气体渗透率,记为  $K_0$ ;(2)在围压 2 MPa、轴压 1 MPa 的条件下(蔡记华,2013c),在岩心流动试验仪上用纳米碳酸钙分散液反向对煤岩进行污染 2 h,测其被污染后的气体渗透率,记为  $K_1$ ,渗透率降低率= $K_1 \times 100\% / K_0$ ;(3)将被污染的煤心浸泡在 10%的盐酸中解堵 2 h,测其气体渗透率,记为  $K_2$ ,渗透率恢复值= $K_2 / K_0 \times 100\%$ ,结果如表 3 所示.

### 2.6.2 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液对煤岩渗透率的影响

本实验中钻井液配方和配制工艺同 2.3 节.实验步骤如下:(1)选取 3#( $L=23.08$  mm)和 4#( $L=15.59$  mm)煤岩心,在围压 0.8 MPa、轴压 0.4~0.6 MPa 的条件下用气体渗透率测试仪测试其初始气体渗透率,记为  $K_{0-1}$ ;(2)在围压 2 MPa、轴压 1 MPa 条件下,在岩心流动试验仪上用基于纳米碳酸钙的可降解钻井液反向对煤岩进行污染 2 h,测其被污染后的气体渗透率,记为  $K_{1-1}$ ,渗透率降低率= $K_{1-1} \times 100\% / K_{0-1}$ ;(3)将被污染的煤心浸泡在浓度为 1%的 JBR 生物酶溶液中解堵 2 h,测其气体渗透率,记为  $K_{2-1}$ ;(4)将经过生物酶解堵的煤心浸泡在浓度 10%的盐酸中继续解堵 2 h,测其气体渗透率,记为  $K_{3-1}$ ,渗透率恢复值= $K_{3-1} \times 100\% / K_{0-1}$ ,实验结果如表 4 所示.

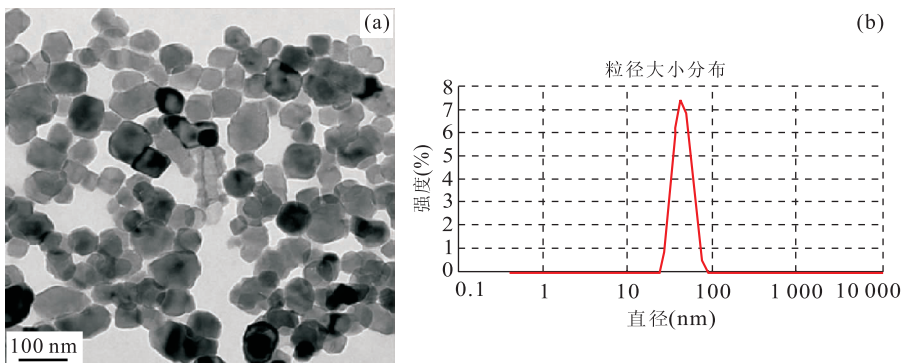


图 5 纳米碳酸钙在水溶液中的 TEM 图像(a)和分散液的粒径分布(b)

Fig. 5 TEM micrograph of  $n\text{CaCO}_3$  in water (a) and particle size distribution of  $n\text{CaCO}_3$  dispersion (b)

表 1 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液基本性能

Table 1 Basic properties of nCaCO<sub>3</sub>-based degradable drilling fluid

密度 (g·cm <sup>-3</sup> )	表观黏度 (mPa·s)	滤失量 (mL)	滤饼 (mm)	pH
1.02	23.00	13.40	0.20	7.00

表 2 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液的破胶效果

Table 2 Gel breaking efficiency of nCaCO<sub>3</sub>-based degradable drilling fluid

时间(h)	表观黏度(mPa·s)	破胶率(%)
0	23.00	—
1	4.70	79.57
2	3.70	83.91
3	3.50	84.78
12	3.30	85.65



图 6 不同处理阶段的泥饼外观

Fig. 6 The appearance of mud cakes of different treating stages

a. 降解前; b. 酶解; c. 酸解

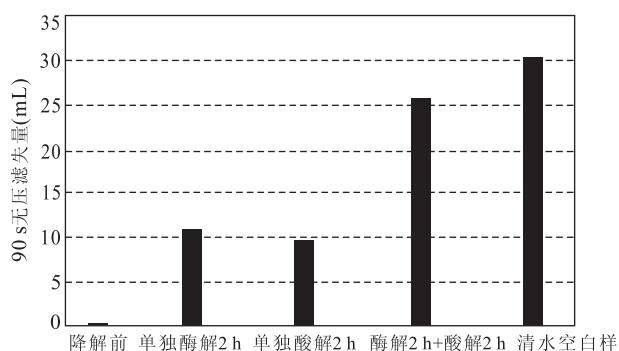


图 7 不同降解工艺下的 90 s 无压滤失量

Fig. 7 The pressure-free fluid loss with different degradation techniques in 90 seconds

## 3 实验结果

### 3.1 煤岩的显微分析

由图 3 可以看出,晋城 3# 煤层煤岩孔隙孔径分布在 31.12~501.80 nm 之间,统计数据显示,其中小于 200 nm 的不低于 70%。

从图 4 可以看出,煤粒粒径主要在 2~200 nm

内,这些与许浩等(2005)和王明寿等(2006)的研究结果基本一致,因此,传统的架桥材料(如超细碳酸钙)无法在这样的纳米级孔隙中进行架桥,自然无法进一步阻止煤岩吸水膨胀和基质对聚合物等的吸附,从而无法避免煤层气储层伤害。

### 3.2 纳米碳酸钙在水溶液中的分散效果

由图 5 可以看出,在溶液中分散后的纳米碳酸钙粒径在 25.0~90.0 nm 之间,而且,该分散液即使在 15 d 后仍能保持良好的分散稳定性。

### 3.3 基于纳米碳酸钙的可降解钻井液基本性能测试

由表 1 中的数据可知,基于纳米碳酸钙的可降解钻井液的密度、流变性和滤失性等基本性能可满足低孔低渗煤层的钻进要求,且这些参数可以根据实际情况进行调整。

笔者前期研究发现, HCOOK 溶液可以有效抑制煤基质吸附膨胀甚至使之收缩,其抑制效果随其质量浓度的增加而增加(蔡记华等,2012)。这是因为 K<sup>+</sup> 能够进入到煤岩中黏土矿物的晶层间,促使黏土颗粒连接在一起,从而降低煤岩在盐溶液中的分散效果,因此,也可通过调整盐溶液的类型和浓度来控制钻井液对煤岩的抑制效果。

由表 2 可看出,该钻井液在生物酶 JBR 的降解作用下,1 h 后的破胶率即达 79.57%,破胶效率高。

在生物降解过程中,钻井液中的 CMC 或 XC 长链大分子能在生物酶 JBR 的作用下,断链降解为短链小分子,如羧甲基纤维素会降解为纤二糖和葡萄糖(李明志等,2002),使得钻井液表观黏度降低,流动性增加,破胶率快速上升。

### 3.4 泥饼清除实验

由图 6 可以看出,未经处理的泥饼略厚(约 0.3 mm);经 JBR 生物酶溶液浸泡处理后,泥饼中的聚合物(如 CMC)被降解,泥饼变薄(约 0.2 mm);再经过盐酸进一步处理后,滤饼上的纳米碳酸钙等碳酸岩类矿物被溶解,成为可溶性盐类,泥饼进一步变薄(约 0.1 mm),其表面只剩下黏土等不溶物。

由图 7 可知,泥饼在降解前的无压滤失量很小(仅为 0.1 mL),说明钻井液中的纳米碳酸钙、CMC 或 XC、DFD 和黏土等形成了薄而致密的泥皮,封堵效果好,能阻止钻井液中水的进一步渗透。而泥饼经过单独酶解和单独酸解后,其对应的 90 s 无压滤失量分别增加至 11.0 mL 和 9.5 mL,说明酶解和酸解两种工艺单独实施时,滤饼的渗透性能得到部分恢复。而泥皮先后经过生物酶解和酸解处理后,其无压滤失量可达到 26.0 mL,接近清水在空白滤纸上的

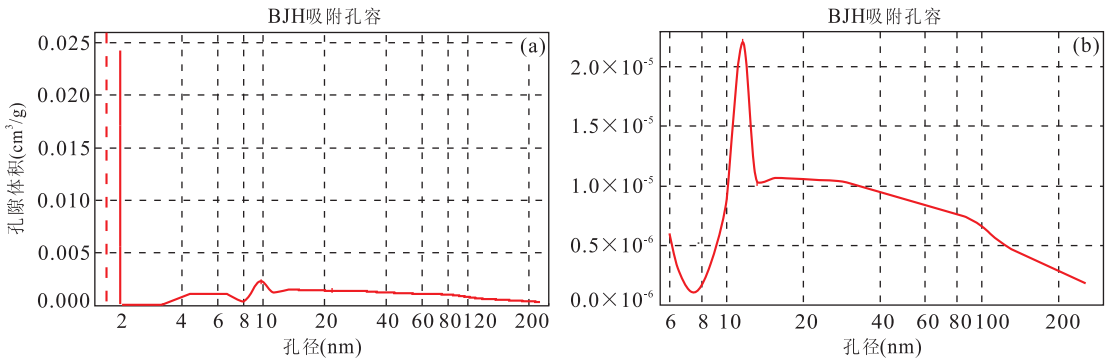


图 8 被纳米碳酸钙分散液污染后的煤岩孔隙分布(a)和经过盐酸酸解后煤岩孔隙分布(b)

Fig. 8 Pore size distribution of coal rock sample polluted by  $n\text{CaCO}_3$  dispersion (a) and the sample after the acidolysis by HCl (b)

无压滤失量(30.5 mL),这说明酶解和酸解的双重解堵措施更为有效。

### 3.5 煤岩孔隙分布实验

由图 4 可以看出,实验前所使用煤岩孔隙大小主要在 200 nm 以内,大部分属于纳米级孔隙;经纳米碳酸钙分散液处理后,煤岩孔隙分布曲线大幅向左偏移(图 8a),孔隙体积变小,说明纳米级别孔隙被纳米碳酸钙封堵;该煤岩经过盐酸处理后,煤岩孔隙分布曲线向右偏移,说明孔隙尺寸明显变大(图 8b),孔隙体积增加。这说明纳米碳酸钙对煤岩中的纳米级孔隙具有良好的暂堵效果,而且可以通过盐酸实现解堵。

### 3.6 煤岩气体渗透率测试

**3.6.1 煤岩与纳米碳酸钙分散液接触** 表 3 数据表明,与纳米碳酸钙分散液接触后,煤岩气体渗透率降低到初始值的 47.97%~79.17%,说明纳米碳酸钙能较好的封堵低孔低渗煤岩中的纳米级孔隙;而经过盐酸解堵后,煤岩渗透率恢复值达 110.11%~130.49%(相比煤岩初始渗透率提高 10%~30%)。在盐酸作用下,煤岩中的碳酸盐岩如方解石、白云石等及钻井液中的纳米碳酸钙材料能被溶解,煤岩气体渗透率得以恢复甚至有所提高。

**3.6.2 煤岩与基于纳米碳酸钙的可降解钻井液接触** 表 4 表明,实验所用 3# 和 4# 煤岩的初始渗透率较低( $0.82 \times 0.9869 \times 10^{-15} \sim 1.24 \times 0.9869 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ )。而经过基于纳米碳酸钙的可降解钻井液污染后,其渗透率降低到初始渗透率的 40.24%~62.75%,说明该钻井液对于低孔低渗煤岩中的孔隙具有良好封堵效果。

这是因为,在该钻井液体系中不仅有纳米碳酸钙可以封堵煤岩中较小尺寸的纳米级别孔隙,而且

表 3 纳米碳酸钙分散液暂堵过程中的煤岩气体渗透率变化

Table 3 Coal rock permeability fluctuation in temporary plugging process of  $n\text{CaCO}_3$  dispersion

煤样编号	上流压力(MPa)	气体渗透率( $0.9869 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ )			渗透率恢复率(%)
		$K_0$	$K_1$	$K_2$	
1#	0.40	2.46	1.18	3.21	130.49
	0.50	2.67	1.40	2.94	110.11
	0.60	3.10	1.79	3.57	115.16
2#	0.50	0.61	0.46	0.72	118.03
	0.55	0.68	0.50	0.77	113.24
	0.60	0.72	0.57	0.91	126.39

表 4 纳米碳酸钙钻井液暂堵过程中的煤岩气体渗透率变化

Table 4 The coal rock permeability change in the process of temporary plugging in contact with  $n\text{CaCO}_3$  drilling fluid

煤样编号	上流压力(MPa)	渗透率( $0.9869 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ )				渗透率恢复率(%)
		$K_{0-1}$	$K_{1-1}$	$K_{2-1}$	$K_{3-1}$	
3#	0.45	0.82	0.33	0.50	0.68	82.93
	0.50	0.92	0.41	0.54	0.71	77.17
	0.60	1.24	0.53	0.80	0.96	77.42
4#	0.45	0.99	0.53	0.79	0.97	97.98
	0.50	1.02	0.64	0.88	0.98	96.08
	0.60	1.21	0.66	0.89	1.10	90.91

有羧甲基纤维素(CMC)等聚合物通过大分子桥接成膜的形式封堵煤岩中较大尺寸的微米级别孔隙。

经生物酶解堵后,其渗透率恢复到初始渗透率的 58.70%~86.27%;进一步经过盐酸解堵后,其渗透率恢复值达 77.17%~97.98%,说明在酶解和酸解双重解堵的作用下,煤岩中被封堵的孔隙可被顺利解堵。但也要注意,煤岩渗透率恢复值小于 100%,这是因为该钻井液中仍含有黏土等难以被降解的组分。不过,经过酶解和酸解双重解堵后,煤岩

渗透率恢复值可达77%以上,仍可以满足低孔低渗煤岩的储层保护要求。

## 4 讨论

(1)纳米碳酸钙对低渗煤岩暂堵效果的优化。由于纳米碳酸钙比表面积很大、活性高,粒子间容易发生团聚。笔者前期的研究也表明,即是纳米碳酸钙粉体材料的粒径为纳米级,如果不采取合适的分散工艺,很难保证它在钻井液中继续保持纳米级别,无法满足低渗煤岩的暂堵要求。比如,若采取10 000 r/min的高速剪切分散,水溶液中的纳米碳酸钙的粒径中值为401.5 nm;用2%的硅烷偶联剂处理后,纳米碳酸钙的粒径中值为700.9 nm。因此,针对纳米级孔隙发育的低渗煤层,应在选择粒径合适的纳米碳酸钙材料的基础上,再采用合适的分散工艺,并参考各种暂堵理论(如“1/3架桥原则”、理想填充理论和“d90规则”等),最后通过实验来验证,这样才能取得更好的暂堵效果。

(2)钻井液与低渗煤岩相互作用机理的评价方法探究。扫描电镜分析(SEM)可以得到直观的煤岩显微图像,已广泛地应用于固体材料的显微分析之中;不过,基于ASAP2020比表面积及孔隙分析仪的煤岩孔隙分布实验所得到的结果更加量化,可以更好地从纳米尺度上研究纳米材料对低孔低渗的储层岩石(如煤岩、页岩等)的暂堵效果。

(3)提高纳米碳酸钙解堵效果的途径。本文所得到的基于纳米碳酸钙的可降解钻井液配方是以钠土基浆为基础,以满足基本的降滤失要求。问题是:钠基膨润土难以被常规的解堵工艺(如盐酸酸解)所清除,煤岩气体渗透率恢复率为77.17%~97.98%。为了提高纳米碳酸钙解堵效果,可考虑使用无粘土相的钻井液体系,如采用超细碳酸钙来替代钠基膨润土,如400目CaCO<sub>3</sub>粒径是38 μm,800目CaCO<sub>3</sub>粒径是19 μm,以在降滤失的同时,还能有效地提高可降解钻井液的解堵效果。

## 5 结论

(1)只有选择粒径合适的纳米碳酸钙材料,再采用合适的分散工艺,才能保证纳米碳酸钙材料在水溶液中保持纳米级的分散状态,从而真正起到对低渗煤岩起到暂堵作用。

(2)本文遴选出一套适合低孔低渗煤层气储层的基于纳米碳酸钙的可降解钻井液配方:水+钠土+CMC+DFD+HCOOK+纳米碳酸钙+复合分散剂,该钻井液不仅有纳米碳酸钙可以封堵煤岩中较小尺寸的纳米级别孔隙,而且有CMC等聚合物通过大分子桥接成膜的形式封堵煤岩中较大尺寸的微米级别孔隙,且经过生物酶和酸液双重解堵后,煤岩气体渗透率恢复率为77.17%~97.98%,储层保护效果好。

(3)ASAP2020比表面积及孔隙分析仪的煤岩孔隙分布实验,可以较好地从小尺度上研究纳米材料对低孔低渗煤岩的暂堵效果,对类似领域的研究(如页岩气储层保护)具有参考意义。

致谢:研究工作得到了王济君和袁野同学的帮助,煤岩孔隙分布分析得到了中国地质大学(武汉)资源学院煤储层实验室潘思东老师的帮助,审稿人对本文的完善提出了明确且中肯的修改意见,在此一并表示衷心的感谢!

## References

- Baltoiu, L. V., Warren, B. K., Natras, T. A., 2008. State-of-the-Art in Coalbed Methane Drilling Fluids. *SPE Drilling & Completion*, 23(3): 250—257. doi: 10.2118/101231-PA
- Barr, K., 2009. A Guideline to Optimize Drilling Fluids for Coalbed Methane Reservoirs. *SPE*, 123175. doi: 10.2118/123175-MS
- Cai, J. H., Liu, H., Chen, Y., et al., 2011. Study on Degradable Drilling Fluid System for Coalbed Methane Horizontal Drilling. *Journal of China Coal Society*, 36(10): 1683—1688 (in Chinese with English abstract).
- Cai, J. H., Wang, J. J., Yuan, Y., et al., 2012. Inhibitive Ability Appraisal of Salt Solution on Coal Rock. *Journal of China Coal Society*, 37(6): 951—956 (in Chinese with English abstract).
- Cai, J. H., Wang, J. J., Gu, S., 2013a. A Method to Disperse Nano Calcium Carbonate Powder into Water. Patent for Invention, ZL201310270211.2 (in Chinese).
- Cai, J. H., Yuan, Y., Wang, J. J., et al., 2013b. Experimental Research on Decreasing Coalbed Methane Formation Damage Using Micro-Foam Mud Stabilized by Nanoparticles. *Journal of China Coal Society*, 38(9): 1640—1645 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J. F., He, T. B., Wu, W., et al., 2004. Adsorption of Sodium Salt of Poly (Acrylic) Acid (PAA<sub>Na</sub>) on Nano-Sized CaCO<sub>3</sub> and Dispersion of Nano-Sized CaCO<sub>3</sub> in



- Water, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 232: 163–168. doi: 10. 1016/j. colsurfa. 2003. 10. 013
- Gentzis, T. , Deisman, N. , Chalaturnyk, R. J. , 2009. Effect of Drilling Fluids on Coal Permeability; Impact on Horizontal Wellbore Stability. *International Journal of Coal Geology*, 78(3): 177–191. doi: 10. 1016/j. coal. 2009. 01. 001
- Huang, W. A. , Qiu, Z. S. , Wang, Y. Q. , et al. , 2012. Study on Damage Mechanism and Protection Drilling Fluid for Coalbed Methane. *Journal of China Coal Society*, 37(10): 1717–1721 (in Chinese with English abstract).
- Li, M. Z. , Liu, X. Q. , Tang, Z. S. , et al. , 2002. Polymeric Fragment Damage and Polymeric Linkage-Specific Enzyme Breaker Technology. *Oilfield Chemistry*, 19(1): 89–96 (in Chinese with English abstract).
- Qin, Y. , 2005. Advances in Overseas Geological Research on Coalbed Gas; Origin and Reservoir Characteristics of Coalbed Gas. *Earth Science Frontiers*, 12(3): 289–298 (in Chinese with English abstract).
- Su, X. B. , 1998. Pore Characteristic of Coalbed Methane Reservoir. *Journal of Jiaozuo Institute of Technology*, 17(1): 6–11 (in Chinese with English abstract).
- Wang, S. W. , Duan, L. X. , Chen, Z. H. , et al. , 2004. Reservoir Evaluation for Exploration and Development of Coal-Bed Gas. *Natural Gas Industry*, 24(5): 82–84 (in Chinese with English abstract).
- Xu, H. , Zhang, S. H. , Leng, X. , et al. , 2005. Pore System Model and Property Analysis of Coal Reservoirs in Qinshui Basin. *Chinese Science Bulletin*, 50(Suppl. 1): 45–50 (in Chinese with English abstract).
- Xu, T. T. , Chen, Y. H. , Feng, J. H. , et al. , 2003. The General Purpose Temporary Shield Plugging Technology in Protecting Hydrocarbon Reservoir. *Drilling Fluid and Completion Fluid*, 20(2): 39–41 (in Chinese with English abstract).
- Yao, Y. B. , Liu, D. M. , 2006. Developing Features of Fissure System in Henan Coal Reserves Seams and Research on Mining of Coalbed Methane. *Coal Sciences and Technologies*, 34(3): 64–68 (in Chinese with English abstract).
- Yao, Y. B. , Liu, D. M. , Tang, D. Z. , et al. , 2007. Coal Reservoir Physical Characteristics and Prospective Areas for CBM Exploitation in Pingdingshan Coalfield. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(2): 285–290 (in Chinese with English abstract).
- Yue, Q. S. , Zou, L. F. , Jiang, G. Z. , et al. , 2012. Lab Investigation on Damage Mechanism of Coal Reservoir for Pin-nate Horizontal Well Based on Coalbed Methane. *Journal of China Coal Society*, 37(1): 91–95 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, L. H. , Kong, L. C. , Cao, Y. , et al. , 2010. The Mechanism for Fuzzy-Ball Working Fluids for Controlling & Killing Lost Circulation. *Chinese Science Bulletin*, 55(15): 1520–1528 (in Chinese).

### 附中中文参考文献

- 蔡记华, 刘浩, 陈宇, 等, 2011. 煤层气水平井可降解钻井液体系研究. *煤炭学报*, 36(10): 1683–1688.
- 蔡记华, 王济君, 谷穗, 2013a. 一种在水溶液中分散纳米碳酸钙粉体材料的方法. 发明专利, 专利号: 2013 10270211. 2.
- 蔡记华, 王济君, 袁野, 等, 2012. 盐溶液对煤岩抑制性效果的评价. *煤炭学报*, 37(6): 951–956.
- 蔡记华, 袁野, 王济君, 等, 2013b. 纳米材料稳定的微泡沫钻井液降低煤层气储层伤害的实验研究. *煤炭学报*, 38(9): 1640–1645.
- 黄维安, 邱正松, 王彦祺, 等, 2012. 煤层气储层损害机理与保护钻井液的研究. *煤炭学报*, 37(10): 1717–1721.
- 李明志, 刘新全, 汤志胜, 等, 2002. 聚合物降解产物伤害与糖甙键特异酶破胶技术. *油田化学*, 19(1): 89–96.
- 秦勇, 2005. 国外煤层气成因与储层物性研究进展与分析. *地学前缘*, 12(3): 289–298.
- 苏现波, 1998. 煤层气储集层的孔隙特征. *焦作工学院学报*, 17(1): 6–11.
- 王生维, 段连秀, 陈钟惠, 等, 2004. 煤层气勘探开发中的煤储层评价. *天然气工业*, 24(5): 82–84.
- 许浩, 张尚虎, 冷雪, 等, 2005. 沁水盆地煤储层孔隙系统模型与物性分析. *科学通报*, 50(增刊): 45–50.
- 徐同台, 陈永浩, 冯京海, 等, 2003. 广谱型屏蔽暂堵保护油气层技术的探讨. *钻井液与完井液*, 20(2): 39–41.
- 姚艳斌, 刘大锰, 2006. 煤储层孔隙系统发育特征与煤层气可采性研究. *煤炭科学技术*, 34(3): 64–68.
- 姚艳斌, 刘大锰, 汤达祯, 等, 2007. 平顶山煤田煤储层物性特征与煤层气有利区预测. *地球科学——中国地质大学学报*, 32(2): 285–290.
- 岳前升, 邹来方, 蒋光忠, 等, 2012. 煤层气水平井钻井过程储层损害机理. *煤炭学报*, 37(1): 91–95.
- 郑力会, 孔令琛, 曹园, 等, 2010. 绒囊工作液防漏堵漏机理. *科学通报*, 55(15): 1520–1528.