

多孔介质中

酸液流动反应行为研究

李年银 等 / 著

非
外
借



科学出版社

国家自然科学基金面上项目(No. 51574197)

国家自然科学基金石油化工联合基金项目(No. U1762107)

联合资助

多孔介质中酸液流动 反应行为研究

李年银 等著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书基于岩石矿物学、物理化学、计算流体力学等理论,借助室内试验,建立砂岩储层酸化酸岩反应速率机理模型,系统分析各因素对酸岩反应速率的影响。基于格子 Boltzmann 理论,建立多孔介质内砂岩矿物与土酸体系非均相流动反应模型,并开展模拟研究,从介观角度揭示多孔介质内酸岩非均相流动反应机理。

本书可供石油院校相关专业的教师和研究生阅读,也可供从事石油工程、物理化学、计算流体力学、地球化学等专业的科研人员及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

多孔介质中酸液流动反应行为研究/李年银等著.—北京:科学出版社, 2019.5

ISBN 978-7-03-061142-0

I. ①多… II. ①李… III. ①多孔介质-砂岩储集层-油层酸化-酸化液-研究 IV. ①TE357.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 083609 号

责任编辑:罗 莉/责任校对:彭 映

责任印制:罗 科/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

四川煤田地质制图印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019年5月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2019年5月第一次印刷 印张: 8 3/4

字数: 176 000

定价: 99.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

酸化是油气井投产、增产和注水井增注的主要工艺技术，该技术对油气田开发贡献巨大，受到国内外的高度重视和广泛应用。酸化既可用于砂岩储层，又可用于碳酸盐岩储层，然而与碳酸盐岩储层相比，砂岩储层岩石矿物的结构以及化学组成要复杂得多，这使酸液与砂岩的反应机理十分复杂。砂岩酸化常用 HCl/HF 体系与砂岩矿物的反应(包括非均相液固表面反应和均相液液反应)，这使得 HCl/HF 体系与砂岩矿物之间的反应大大复杂化。正是由于砂岩储层酸岩反应机理的复杂性，使得砂岩酸化设计存在较大的盲目性，酸液配方的设计及工艺参数的优化很大程度凭借现场经验，严重影响了酸化的成功率及有效率。因此，对于目前突出的酸岩反应速率受矿物组分、面容比、温度、酸液浓度、盐酸和氢氟酸配比等诸多因素影响，难以准确获取代表实际地层反应条件的酸岩反应动力学参数以及动力学方程等问题应该加以重视。

由于酸岩非均相流动反应的复杂性，实验方法往往难以满足真实地层条件的要求，传统的数值模拟方法又存在边界处理复杂、运算低效等缺点。近年来，越来越多的学者开始重视格子 Boltzmann 方法(lattice Boltzmann method, LBM)。相比于宏观模型，它不需要在计算流体动力学之前对 N-S 方程进行离散；相比于微观模型，它只需要进行演化计算就能获得与宏观规律相符的结果，具有结构简单、运算效率高、边界条件易处理等优点，适合用来解决多孔介质内酸岩非均相流动反应的问题。

本书基于化学反应热力学理论，考虑多因素影响，研究酸岩多级反应平衡和反应产物分布；基于吸附理论和反应动力学理论，研究 HF 溶解硅质矿物的作用型体，考虑 HCl 对 HF 溶解反应的催化作用，建立酸岩反应速率机理模型。借助旋转岩盘试验仪，测定酸岩反应动力学参数及反应产物分布，系统分析了各因素对酸岩反应速率的影响。考虑多级非均相反应、酸岩反应热、酸液的对流扩散，基于格子 Boltzmann 方法，对 LBM 的基本方程、边界条件、人工多孔介质生成方法进行筛选，建立相应的流动、传热、传质模型，模拟多孔介质内土酸体系与砂岩非均相流动反应过程。本书旨在揭示酸岩反应机理及流动反应规律，为优化酸液体系、控制反应条件、提高酸化效果奠定理论依据。

在本书的编写过程中，西南石油大学赵立强教授、刘平礼教授、罗志锋副教授提出了大量宝贵意见，在此表示诚挚的谢意。本书内容来源于课题组近年来的

最新研究成果，研究生冯艳琳、罗诉舟等参与了大量的室内实验和数值模拟研究工作，同时书中也参考了其他同行在该领域的研究进展，在此一并表示感谢。

本书的研究工作一直得到国家自然科学基金委的大力支持，先后得到国家自然科学基金面上项目(No. 51574197)、国家自然科学基金石油化工联合基金项目(No. U1762107)的资助。在此表示衷心的感谢！

本书内容涉及岩石矿物学、物理化学、计算流体力学等多门学科，由于作者学识所限，书中难免会存在不足之处，敬请广大读者和同行批评指正。如果本书能起到抛砖引玉的作用，作者将不胜欣慰！

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究目的及意义	1
1.2 国内外研究现状	2
1.2.1 砂岩储层酸岩反应动力学研究现状	2
1.2.2 酸液非均相流动反应数值模拟研究现状	6
1.2.3 基于 LBM 的流动反应研究现状	7
1.3 研究内容及技术路线	9
1.3.1 主要研究内容	9
1.3.2 技术路线	10
第 2 章 砂岩储层酸岩反应动力学	12
2.1 土酸体系与矿物的反应	12
2.1.1 矿物组成对酸岩反应的影响	12
2.1.2 土酸体系与单矿物的反应	13
2.2 氢氟酸溶解砂岩矿物作用型体及模式	16
2.2.1 可能作用的型体	16
2.2.2 主要型体作用模式	20
2.3 盐酸对氢氟酸溶解反应影响作用	21
2.3.1 盐酸催化性质	21
2.3.2 盐酸催化下主要型体作用模式	24
2.4 砂岩储层酸岩反应速率机理模型	25
2.4.1 酸岩表面反应机理	25
2.4.2 吸附等温方程式	25
2.4.3 Freundlich-ARRR 机理模型	28
2.5 小结	31
第 3 章 砂岩储层酸岩反应动力学实验研究	32
3.1 酸岩反应动力学原理	32
3.1.1 酸岩反应动力学方程	32
3.1.2 酸岩反应活化能	33
3.1.3 反应活化焓与活化熵	33

3.2	酸岩反应动力学实验设计	34
3.2.1	实验目的	34
3.2.2	实验仪器	34
3.2.3	实验材料	35
3.2.4	数据处理	36
3.3	酸岩反应动力学实验结果及分析	42
3.3.1	酸岩反应动力学方程	42
3.3.2	酸岩反应活化能	47
3.3.3	酸岩反应活化焓与活化熵	50
3.4	小结	50
第4章	砂岩储层酸岩反应速率及其影响规律研究	52
4.1	酸岩反应速率理论计算	52
4.2	不可控因素对酸岩反应速率影响规律	53
4.2.1	岩矿组成对酸岩反应速率影响规律	54
4.2.2	温度对酸岩反应速率影响规律	58
4.2.3	压力对酸岩反应速率影响规律	60
4.3	可控因素对酸岩反应速率影响规律	61
4.3.1	氢氟酸浓度对酸岩反应速率影响规律	62
4.3.2	盐酸浓度对酸岩反应速率影响规律	63
4.3.3	酸液比对酸岩反应速率影响规律	64
4.3.4	同离子效应对酸岩反应速率影响规律	65
4.3.5	转速对酸岩反应速率影响规律	67
4.4	小结	69
第5章	砂岩储层酸岩反应速率影响因素主次分析	71
5.1	影响因素的主次分析方法	71
5.2	影响酸岩反应速率因素灰色关联分析	73
5.2.1	酸岩反应影响空间	73
5.2.2	灰色关联因子空间	75
5.2.3	灰关联差异信息空间	77
5.2.4	灰关联系数及灰关联度	78
5.3	酸岩反应速率影响因素主次分析结果	80
5.3.1	影响因素的主次关系	80
5.3.2	对于延缓酸岩反应速率的建议	81
5.4	小结	82
第6章	基于LBM的多孔介质内酸液流动模拟	83
6.1	LBM的基本原理	83

6.1.1	LBM 的发展起源	83
6.1.2	BGK 模型	86
6.1.3	管道流分析	93
6.2	随机多孔介质的生成	99
6.2.1	规则排列法	99
6.2.2	四参数生长法	100
6.2.3	随机配置法	102
6.3	REV 尺度模型	103
6.3.1	部分反弹模型	104
6.3.2	阻力模型	105
6.3.3	GLBE 模型	106
6.4	多孔介质内酸液流动分析	108
6.4.1	优化随机配置法	108
6.4.2	速度分布	108
6.5	小结	110
第 7 章 基于 LBM 的酸岩非均相反应模拟		111
7.1	传热计算模型	111
7.1.1	DDF 模型	111
7.1.2	温度场模型	112
7.2	传质计算模型	113
7.2.1	CDE 模型	113
7.2.2	浓度场模型	114
7.2.3	孔隙度模型	116
7.3	酸岩非均相反应分析	117
7.3.1	温度分布	118
7.3.2	浓度分布	119
7.3.3	孔隙度分布	121
7.4	小结	124
参考文献		125

第1章 绪 论

1.1 研究目的及意义

自 20 世纪 30 年代以来,酸化被广泛应用于油气井投产、增产和注入井增注。在钻井、完井、修井、注水、采油、增产改造和油气层注采过程的任何阶段都可能甚至不可避免地引起储层污染,储层一旦受到污染,其结果就是油气井产能降低或者注入井注入能力下降,甚至出现注不进、采不出的局面。通过实施酸化措施,将酸液注入地层,溶蚀部分地层矿物以及孔隙空间的堵塞物,扩大孔隙空间,提高地层渗透性,改善渗流条件,恢复甚至提高油气井产能或者注入井注入能力。由于酸化对油气井增产的巨大贡献,受到油田的高度重视和推广应用,该技术对常规油气层甚至各种复杂油气藏都能进行有效作业,施工风险小,工艺简单,成功率高,投入较低成本即可获得高额回报。

酸化既可以用于砂岩储层,又可以用于碳酸盐岩储层。然而与碳酸盐岩储层相比,砂岩储层岩石矿物的结构及化学组成要复杂得多,由砂粒和胶结物组成,砂粒包括石英、长石和云母,胶结物包括黏土、碳酸盐、硫酸盐和金属氧化物等,而未被胶结物填充的孔隙空间即构成砂岩油气储渗环境。砂岩矿物组成和结构的复杂性使得酸液与砂岩的反应机理十分复杂,出现的化学反应和复杂物理过程包括多相、对流、扩散、吸附、溶解和沉淀等。砂岩酸化常用酸液体系(HCl/HF 体系)与砂岩矿物的反应(包括非均相液固表面反应和均相液液反应),且存在反应产物与反应物之间的竞争反应,这使得 HCl/HF 体系与砂岩矿物之间的反应大大复杂化。

由于实验研究容易出现误差,目前一些学者选择数值模拟方法对多孔介质中酸岩非均相流动反应问题的控制方程、边界条件进行模拟计算。尽管目前学者们对于此类问题已经有了深刻的认识,但酸液在多孔介质内与岩石的反应复杂会导致地层孔隙结构变化的不确定,再加上该问题往往包含多尺度、多物理化学变化过程,大大限制了学者对此类问题了解的深度。特别是传统数值模拟方法在研究该类问题时,往往存在着边界处理较为复杂、计算效率较低、动态边界较难实现等缺点。

近年来,越来越多的学者们开始重视 LBM, LBM 是一种介观方法,源自动力学原理,由于其具有不受连续性假设限制的微观本质以及能恢复至宏观模型的

介观特点, 且具有形式简单、并行效率高等诸多优点, 受到很多学者的欢迎。

目前, 已经有不少学者将 LBM 用于研究多孔介质内非均相化学反应中。但是对于酸液与砂岩的多化学反应过程还没有学者进行研究。因此, 将 LBM 应用于多孔介质内酸岩非均相流动反应中是一项有意义、有可行性的研究。

正是由于砂岩储层酸岩反应机理的复杂性, 使得砂岩酸化设计存在较大的盲目性, 酸液配方的设计及工艺参数的优化很大程度凭借现场经验, 严重影响了酸化的成功率及有效率。本书将通过开展 HCl/HF 体系酸岩反应动力学的研究, 明确如何控制反应条件, 延缓酸岩反应, 提高酸液有效作用距离, 同时获取反应动力学参数, 为酸化模拟提供基础参数; 建立基于 LBM 的酸岩非均相流动反应模型, 从一个崭新的角度对酸岩反应动力学机理、酸化后各物理量分布情况进行分析; 对进一步揭示酸岩反应机理, 弄清影响酸岩反应速率的因素, 指导酸液配方以及酸化工艺优化设计具有十分重要的理论和实际意义。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 砂岩储层酸岩反应动力学研究现状

国外关于酸岩反应动力学方面的研究较早, Lund 等(1973; 1975)利用旋转岩盘仪先后研究了白云石和方解石的溶解速度, 研究表明, 在 25℃、低转速的条件下, 白云石的溶解速度受到表面反应的限制, 随着温度升高至 100℃, 即便此时转速相对高, 白云石的溶解速度也将达到溶解极限; 而在 25℃、高转速的条件下, 方解石的传质速度会受到限制, 但是在极低温度的条件下, 其溶解速度将同时受到传质和表面反应的影响, 换言之, 旋转岩盘仪的特点主要是表面反应受限和传质受限。液固反应可由吸附、表面反应、脱附的影响对其进行描述。

Labrid(1975)研究了 25℃时铝硅酸盐与 HCl/HF 体系的反应, 研究表明, 非均相表面反应产物与氢氟酸的进一步反应形成了一系列氟铝络合离子和氟硅络合离子, 在一定条件下该反应系统的性质不会随反应时间而改变, 即此时酸岩反应体系处于热力学的平衡态。在酸岩反应初期, 氢氟酸浓度较高, 有利于生成六氟硅酸钾(K_2SiF_6)、六氟硅酸钠(Na_2SiF_6)、氟化钙(CaF_2)等沉淀。随着氢氟酸的不断消耗, 四氟化硅(SiF_4)水解反应的发生会更容易, 并产生原硅酸(H_4SiO_4)沉淀。

Fogler 等(1975)借助旋转岩盘仪研究了长石在 HCl/HF 中的溶解动力学, 发现盐酸可以显著提高氢氟酸的酸岩反应速率, 而且对给定的盐酸浓度, 氢氟酸反应速率的增加量与 HF 分子浓度无关, 他认为盐酸对氢氟酸溶解硅质矿物反应具有催化作用, 然而该认识在很大程度上带有推测性而缺乏必要的实验和理论的论证。

直至 1979 年, 以 Bergman, Labrid, Fogler, Kline, Hartman 等为代表的研

究工作者针对单一矿物与 HCl/HF 体系的反应开展了大量研究,形成了一系列探索性的认识,并总结了不同形式的酸岩反应动力学方程。

Hekim 等(1980)研究了砂岩中各类矿物与多种酸液的不同过程的反应及速率,研究表明,砂岩中的矿物(如石英、长石、黏土、碳酸钙等)与 HCl/HF 体系反应时,由于各种矿物在酸液中的溶解程度不相同,孔隙性砂岩经酸液流过,很可能会出现多重的反应前缘或者复合的反应带。此外,因为氢氟酸具有电离和缔合两重性质,在溶液中存在 H^+ 、 F^- 、HF、 HF_2^- 等型体,所以 Hekim 提出了氢氟酸与硅质矿物溶解第一步是 F⁻ 化学吸附在硅质表面的观点。

Kline 等(1981)提出了氢氟酸与硅质矿物反应时起主要作用的是 HF 分子而非 F^- ,他们研究得到的观点与 Hekim 的结论正好相反,这种酸岩反应过程中作用的主要型体是什么至今仍无定论。他们研究黏土与氢氟酸的反应时,还发现了氢氟酸与各种黏土矿物的反应速率与黏土表面积并不成正比。根据黏土矿物表面积数据预测蒙脱石反应速率比相同质量的高岭石反应速率快近 60 倍,实际上,蒙脱石反应速率与高岭石反应速率相当。Fogler 等(1975)认为出现该现象是两种矿物晶体结构的不同所致。根据以往的观点,黏土与氢氟酸的反应速率比其他矿物与氢氟酸反应速率快得多。然而他们的研究表明,在 25℃ 时,长石的反应速率常数比基于同一反应表面积的黏土矿物与氢氟酸反应速率常数大两个数量级。

Gdanski(2000)研究了 HCl/HF 体系和氟硅酸与铝硅酸盐的三次反应。其中,一次反应是关于氢氟酸与铝硅酸盐(长石、黏土)的反应;二次反应是关于次生的氟硅酸进一步与铝硅酸盐反应,并在铝硅酸盐表面形成硅凝胶沉淀,与此同时,氟硅酸还会和地层水中部分离子反应生成氟硅酸盐沉淀;在三次反应过程中,一旦氟硅酸反应完毕全部成为硅凝胶,能与铝硅酸盐继续反应的即为含氟较多的氟铝配合物,研究表明,在盐酸与氟化硅/铝之间存在着一种化学平衡,这种化学平衡会对氢氟酸与铝硅酸盐一次反应、二次反应产生作用力,从而控制上述酸岩反应的反应速率。

Hartman 等(2006)研究了沸石、绿泥石、伊利石与盐酸及土酸的反应,通过检测单矿物与酸液反应后 Al、Si、Fe、Mg、Na 等的离子浓度,并与高岭石在相同实验条件下进行比较,获得溶解动力学参数,然后将这些参数输入地球化学模型中来模拟砂岩酸化。

Taylor 等(2006)利用旋转岩盘仪进行了酸岩反应实验,发现酸溶解速率取决于岩盘表面,岩石孔隙度越大,酸溶解速率越快。他们还发现岩石含有黏土矿物,特别是含有伊利石以及蒙脱石时,酸岩反应速率会明显降低,他们认为是储层灰岩中含有的微量自生黏土矿物所致。

Nasr-El-Din 等(2007)利用旋转岩盘仪研究了加入聚合物的酸基液的酸岩反应,并得出以下结论:在一定转速下,流体会呈现反向环形的流动状态,而且在

一定范围内随着聚合物浓度的升高,酸溶解率会降低,但是,当聚合物浓度过高时,酸溶解速率将不再发生改变。

Rabie 等(2010)利用旋转岩盘仪研究了温度、转速、岩性和交联剂等参数对交联酸与碳酸盐岩反应速率的影响。研究表明,酸蚀表面形态会受岩盘转速的影响,具体表现为:低转速下岩盘表面酸液呈现倒流状态;中等转速下岩面上的酸液呈现环流状态;高转速下岩盘表面呈现离心流态,而且随着转速增加,岩石表面溶蚀程度方式由“均匀”到“沟槽”再到“均匀”变化。

Rabie 等(2011)利用旋转岩盘仪首次系统地研究了乳酸与石灰岩反应的动力学,研究表明,乳酸与石灰岩的反应速率在低转速条件下主要是由传质控制,在高转速条件下速率控制步骤发生变化,由传质转化为表面反应控制;温度与酸液扩散系数呈正比例关系;乳酸与石灰岩反应需要考虑同离子效应。

在国内针对砂岩酸化开展的酸岩反应机理及动力学的研究相对较少,西南石油学院(现为西南石油大学)的任书泉等(1983a)研发了国内第一台旋转岩盘酸岩反应动力学实验装置(即旋转岩盘仪),并进行了酸液体系反应动力学参数的测定,实验取得的成果与国外学者研究成果的结论相接近,规律相一致,并利用已有模型验证了利用旋转岩盘仪来研究酸岩反应的可行性。综合以上研究结论可知,无论是对于高温高压、旋转运动环境下酸岩反应,以期讨论反应速率及其影响因素的研究,还是关于化学动力学方面,以期确定化学反应动力学方程、反应活化能等相关动力学参数的研究,旋转岩盘仪都能较好适用。

任书泉等(1983b)提出了旋转岩盘酸岩反应模拟实验是研究酸岩反应机理的一种重要方法。这种方法不仅可以确定系统反应动力学参数、表面反应动力学参数,进一步研究灰岩、白云岩以及其他矿物在酸液中的溶解反应机理,而且可以确定氢离子有效传质系数,并利用数值解图版来计算活性酸的有效作用距离。

赵立强等(1984)利用旋转岩盘仪深入研究了四川某地区灰岩、白云岩与盐酸的反应,研究表明,不同岩石与相同酸液反应后得到的反应动力学方程是不同的,改变温度和转速后,反应级数基本不会受到影响,反应速度常数反之,即温度、转速与其呈正相关;当酸液浓度增大到一定数值时,酸岩反应速率不受浓度影响变快,反而会变得更慢;升高温度,反应速率对其敏感度加强;排量并非越大越好;同离子效应对动力学规律作用很大,在灰岩、白云岩与盐酸的反应中不应忽视其影响。

樊勇(1987)利用旋转岩盘仪研究了砂岩酸化反应的动力学问题,确定了砂岩在土酸中的溶解速度方程,发现溶解反应沿着两种平行途径进行,一是氢氟酸直接进攻矿物表面,二是氢离子首先吸附在矿物表面,催化砂岩与酸液的反应,并提出了一种由单组分反应速度常数的适当复合法来预测多组分速度常数的新方法。

赵立强(1988)总结了三种酸岩反应室内模拟实验的方法,他认为静态模拟实

验只可以做酸岩反应定性分析；裂缝流动模拟实验因为较好且真实地模拟了地层条件下的酸岩反应，故所得实验数据和实验结论可以直接用于酸化施工设计；旋转圆盘仪实验由于其实验方法简便、实用性较强，在酸岩反应测试研究中被广泛应用，但因为该实验考虑的流场分布和实际流场存在一定差别，所以由实验得到的数据进行处理后，才可以用在酸化施工设计中。

张黎明等(1994)基于旋转圆盘仪的酸岩反应动力学实验结果发现了酸液溶蚀前后的岩矿颗粒表面具有分形特征，并将分形几何学理论引入酸岩非均相反应系统，借助表面分维加以定量描述，研究表明，无论酸岩反应是受扩散传质控制还是受表面反应控制，其分形维数对相对反应时间均有影响，从而为进一步考虑岩石孔隙结构对酸岩反应的影响提供了可能和依据。

张黎明等(1996)研究了酸岩非均相表面反应动力学，研究表明，流动边界层距离旋转圆盘约 $3.6\sqrt{v/\omega}$ (v 为线速度， ω 为转速)，扩散边界层在圆盘表面，其厚度是流动边界层厚度的5%，当酸液与旋转圆盘之间的距离为 $\sqrt{v/\omega}$ 时，酸液浓度为原始酸液浓度。

王宝峰等(2002)在国外早期研究的基础上，将短岩心和长岩心酸化流动模拟实验、ICP 残酸离子分析、 ^{19}F NMR 等测试技术结合起来，进行了砂岩基质酸化酸岩反应以及酸化措施伤害机理的验证实验研究，研究表明，酸岩化学反应不是简单反应，其存在进一步的反应(主要是二次反应、三次反应)，其中，温度影响下二次反应表现为在 50°C 之前速率很慢，而在 50°C 后反应加快并逐渐进行完全。

以上研究成果很好地促进了酸岩反应动力学的研究以及对酸岩反应机理的进一步认识，但是还存在明显的不足，主要体现在以下三方面。

(1) 酸岩反应动力学的研究对象主要针对碳酸盐岩储层岩石。酸液与岩石的液固非均相反应动力学一直是国内外许多增产研究者关注的重点。然而，较之碳酸盐岩储层，砂岩储层酸岩反应动力学的探讨和解释显得尤为不足。

(2) 单一矿物的反应难以代替系统反应，没有考虑多组分矿物对酸岩反应的影响。对比已有、少数的砂岩储层酸岩反应的动力学研究发现，与酸液反应的储层岩石多见于单一矿物，但酸液与单一矿物的反应不能代表系统酸岩反应，要想获得更准确的酸岩反应特性，有必要针对实际储层砂岩矿物进行酸岩反应动力学的研究。

(3) 部分实验是在常温下进行，不能代表地层实际反应条件。观察上述单一矿物与酸液反应动力学实验的相应研究发现，实验温度与实际储层环境不符，采用经上述条件实验后得到的结果来指导实际应用，可能会存在一定的偏差。

酸液与砂岩矿物反应的动力学过程(主要指反应速率变化)受温度、压力、矿物组成、面容比、同离子效应、流速、酸液浓度、盐酸和氢氟酸配比、矿物溶解量等诸多因素的影响，然而受到早期仪器设备以及检测手段的限制，实验条件与地层实际反应条件相差甚远，许多结论尚需借助先进的实验设备做进一步的验证。

针对该领域研究中存在的问题,本书在前人研究成果的基础上,将理论与实验分析有机结合起来,进行较为深入的砂岩储层酸岩反应的动力学系统研究。

1.2.2 酸液非均相流动反应数值模拟研究现状

目前国内外学者们对土酸体系与砂岩矿物之间的非均相流动反应进行了大量的研究,同时取得了不少进展。

Schechter等(1969)根据多孔介质内液体渗流模型建立了能够描述砂岩与酸液非均相流动反应的毛细管模型。该模型的缺点在于其引入的新函数使结构变得十分复杂,不利于应用。

Williams等(1975)以土酸体系和砂岩之间的多相缓慢反应理论及物质平衡原理为基础,通过反应动力学实验确定反应速度常数,从而建立了慢速矿物反应模型。该模型与毛细管模型都属于微观模型,应用范围有限。

McCune等(1975)通过假设酸液在多孔介质内的流动为稳态流,建立了集总参数模型。由于该模型假设酸化过程中孔隙度不发生变化、酸液与石英不发生反应、黏土和长石与土酸体系的反应速度一致,当地层温度较高时,模拟结果与实际结果之间的偏差非常大。因此,该模型只适用于酸化作业时间较短、有效作用距离较短、温度较低的砂岩储层。

Hekim等(1980)在集总参数模型的基础上进行改进,建立了分布参数模型。该模型考虑了HF与快反应矿物、慢反应矿物之间的反应以及酸化过程中孔隙度的变化,也常被称为“一酸两矿物”模型。该模型适用于酸蚀距离较长、注液时间较长、温度较高的砂岩储层,同时能够正确预测酸化过程由于各种矿物溶解程度之间的差异而产生的酸蚀前缘、复合反应带的变化规律。

Bryant等(1991)基于岩心线性驱替实验,建立了“两酸三矿物”模型。比起之前的“一酸两矿物”模型,该模型考虑了砂岩酸化中二次反应、三次反应过程以及流速对反应的影响。该模型的模拟结果能够较好反映酸岩非均相流动反应的过程,适用于进行微观模拟。

Sheik(2000)建立了土酸体系与低渗透砂岩矿物非均相流动反应的三维模型,进而研究了酸化过程中孔隙度变化与矿物浓度的关系。

Rodoplu等(2003)基于室内实验研究,建立了酸岩非均相流动反应过程中形成蚓孔条件的机理模型。

Xie等(2005)在Rodoplu研究的基础上,进一步完善了酸岩非均相流动反应过程中蚓孔形成的机理模型。

Li等(2012)在广义分布模型基础上,建立了能够应用于现场基质酸化施工时的酸岩非均相流动反应数学模型。

薛衡等(2014)通过假设伤害带渗透率沿径向呈指数分布,基于“两酸三矿物”

模型建立了非均质孔隙型砂岩径向模型。

综上所述,近年来大部分酸岩非均相流动反应模型均为宏观模型,在这一方面的研究已经非常成熟。但无论怎么优化,宏观模型总是受限于连续介质假设,追踪相界面困难。换种角度对酸岩非均相流动反应进行研究是值得尝试的。

1.2.3 基于 LBM 的流动反应研究现状

LBM 起源于元胞自动机,由美国科学家 McNamara 和 Zanetti(1988)首次提出,至今为止的发展历程如图 1-1 所示。

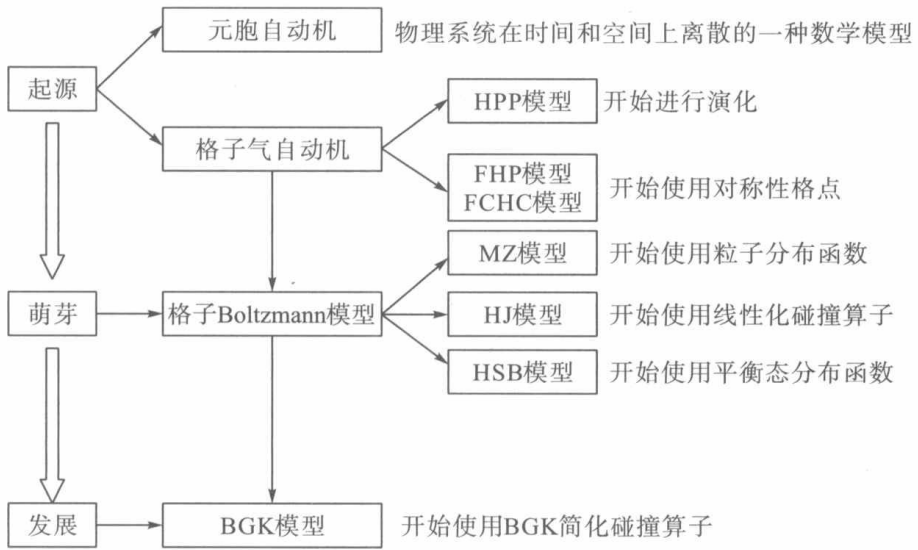


图 1-1 LBM 的发展历程

目前已经有不少学者利用 LBM 对多孔介质内的流动反应问题进行了研究。

Wells 等(1991)利用格子气自动机模拟了矿物表面以及孔隙内溶质的传质现象与化学反应。

Janecky 等(1992)利用相同方法建立了地球化学模型。该方法认为,固体格点经过化学反应后将变为液体格点,从而参与流动。由于格子气自动机自身的缺点,该方法存在统计噪声、碰撞算子格式复杂、不能充分考虑对流现象等缺点,但仍然为后续学者们利用 LBM 研究非均相化学反应问题奠定了基础。

Kelemen 等(1995)利用 LBM 建立了类似于格子气自动机的传质模型,首次使用 LBM 研究了化学反应问题。

He 等(2000)将流固表面反应与浓度扩散机理结合起来,利用边界条件体现表面化学反应,真正意义上将 LBM 运用于非均相化学反应中。但是,由于用来体现表面化学反应的浓度边界条件来源于温度边界条件,温度分布函数与浓度分布

函数之间存在一定的差异,因此 He 等提出的模型中会出现因非均相化学反应的进行而引发溶质质量不守恒。

Kang 等(2002)改进了 He 建立的模型,加强了 LBM 模拟非均相化学反应的精确度。该模型将酸液的对流扩散与反应动力学相结合,充分考虑了酸化前后多孔介质几何结构的变化。同时,他们利用改进后的模型对 HCl 与碳酸盐岩之间的化学反应进行了研究,结果与实验现象一致。

Kang 等(2003)再次改进模型,同时将模型应用于模拟单个化学反应中反应物与生成物的溶解、沉淀过程。

Kang 等(2006)在孔隙尺度下建立了基于 LBM 的多组分模型。该模型可以同时模拟反应物之间的均相反应以及非均相流动反应,适用于研究更加复杂的多组分化学反应过程。

Kang 等(2007)修改了粒子分布函数的表达式,令负方向分布函数的非平衡态部分取负号,从而研究出了适用于浓度分布函数的边界条件,解决了一直存在的溶质质量不守恒这一难题。Kang 等将边界条件应用于 D2Q4 模型与 D2Q9 模型中,通过验证,其都具有较好的精确度,证明了这种边界条件是可靠的。

曾建邦等(2007)在传热、传质模型中加入化学反应源项,成功地模拟了管道内化学反应过程中的温度分布以及各个反应物、生成物的浓度分布。

Kang 等(2010)提出了用于处理流固反应的新型浓度边界处理格式,在整体上提高了模型的精度。但是该边界处理格式非常复杂,所以在处理拥有复杂几何结构的多孔介质时存在数值不稳定性。

张婷(2012)使用一般的半反弹格式来处理浓度边界条件,该边界条件格式适用于处理存在壁面滑脱效应时的非均相流动反应问题。

Tian 等(2014)通过向粒子速度演化方程中加入含有孔隙度、渗透率的阻力项,取代了复杂的多孔介质结构构建,进而对 CO_2 与 H_2O 生成 H^+ , H^+ 溶解 CaCO_3 的多反应过程进行了研究。

Boek 等(2014)基于 LBM 建立了三维传质模型。该模型适用于研究受润湿性影响较大的非均相化学反应问题。

Chen 等(2014)通过引入均相成核界限常数,将包含沉淀、溶解的多化学反应细致地分为只发生溶解反应、既发生溶解反应又发生沉淀反应两个过程。该方法适用于研究晶体的生长及溶解过程。

雷体蔓等(2016)使用多松弛时间建立了传质模型,该模型适用于研究存在均相黏性指进时的非均相流动反应问题。

Lyons 等(2016)利用 LBM 建立传质模型,同时利用有限差分法建立传温模型,通过将两者结合在一起,研究了受温度影响下的 H^+ 溶解 CaCO_3 的过程。

田智威等(2017)通过向粒子速度演化方程中加入部分反弹项,取代了复杂的多孔介质结构构建,对同时含有裂缝与基质的多孔介质内 CaCO_3 与 H^+ 的非均相

流动反应进行了相应的研究。

综上所述,虽然目前已经有很多学者利用 LBM 进行了流动反应的研究,但是很少有学者对砂岩与土酸体系这种存在多反应过程的系统进行研究。同时, LBM 虽然简单,但在建模时反而是个限制,要想把一些包含复杂现象的方程与 LBM 结合起来,还需要开展相应的研究。

1.3 研究内容及技术路线

1.3.1 主要研究内容

本书着眼于目前突出的酸岩反应速率受矿物组分、面容比、温度、酸液浓度、盐酸和氢氟酸配比等诸多因素影响,准确获取代表实际地层反应条件的酸岩反应动力学参数以及动力学方程难等问题,以 C 油田砂岩储层砂岩矿物为研究对象,制定既能真实反映实际地层条件,又能准确获取反应动力学参数的实验方案,并建立相应的反应速率机理模型,在理论和实验研究的基础上,系统分析各因素对酸岩反应速率的影响,旨在通过控制反应条件延缓酸岩反应,以期提高砂岩储层酸化改造效果。主要研究内容如下。

(1) 研究氢氟酸溶解实际储层砂岩矿物的主要型体,以及 HCl/HF 体系与实际储层砂岩矿物反应时盐酸对氢氟酸溶解反应的催化作用。

(2) 利用 Freundlich 吸附理论,考虑氢氟酸溶解砂岩矿物不受盐酸催化作用而直接与矿物晶格键作用,以及盐酸吸附在晶格表面催化氢氟酸溶解反应的共同影响,建立酸岩反应速率机理模型。

(3) 借助旋转岩盘仪,模拟地层温压、剪切流动反应条件,测定 HCl/HF 体系与实际储层砂岩矿物反应的动力学参数,建立实际砂岩储层酸岩反应的动力学方程。

(4) 比较建立的 Freundlich-ARRR 模型以及实验酸岩反应动力学方程,对酸岩反应速率进行理论计算,并分析温度、压力、氢氟酸浓度、盐酸浓度、盐酸和氢氟酸配比、转速、同离子效应等因素对酸岩反应速率的影响规律。

(5) 应用灰色关联分析系统分析各因素对酸岩反应速率的影响程度,确定影响因素的主次关系,并提出延缓酸岩反应速率的建议。

(6) 选择出符合的演化方程、松弛时间与边界条件处理格式等,建立基于 LBM 的管道内酸液流动模型,并验证其准确性和稳定性。

(7) 对随机多孔介质生成方式进行优选,结合等效体积单元 (representative elementary volume, REV) 尺度模型,建立基于 LBM 的多孔介质内酸液流动模型。

(8) 根据流动模型,选择相匹配的传质模型、传热模型,同时结合酸岩非均相