

离子匹配悬浮液驱提高碳酸盐岩油藏波及效率潜力与机理实验

彭颖锋¹, 朱光亚¹, 刘照伟², 廖旋¹, HEMANTA Sarma³, 雷征东¹, 李宜强^{4*}

1 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

2 中国石油(伊拉克)哈法亚公司, 北京 100032

3 卡尔加里大学, 卡尔加里 T2N1N4

4 中国石油大学(北京), 北京 102249

* 通信作者, lyq89731007@163.com

收稿日期: 2022-06-01

国家重大科技专项(2011ZX05044、2011ZX05001)、国家留学基金(201906440146) 联合资助

摘要 水驱波及效率提升可以显著增强碳酸盐岩油藏开发效果。本文在考虑地层水离子组成基础上, 借助体视显微镜和激光粒度仪配制了一种离子匹配悬浮液, 其中悬浮的硫酸钙颗粒处于临界饱和状态, 大部分颗粒粒径在 10 μm 左右, 静置后由于絮凝和聚集作用最大可到 50 μm 。悬浮液的静态性质实验表明, 由于硫酸钙“逆溶解度”特征和水合物的变化, 其微粒会在小于 45 $^{\circ}\text{C}$ 范围缓慢消失, 并在 90 $^{\circ}\text{C}$ 时迅速析出; 矿化度和离子组成改变会使硫酸钙微粒浓度和粒径显著增大。在渗透率级差为 4.7 的岩心并联实验中, 离子匹配悬浮液可使较低渗岩心的分流率最大提高约 9.8%, 最终采收率提高约 4.3%。温度、压力和盐度的影响, 以及注入水与地层水离子交换, 使悬浮液中的饱和硫酸钙周期性溶解和沉淀, 导致压力波动。压力波动使硫酸钙的溶解/沉淀特征复杂化, 最终显著改变了水驱后期并联模型中的分流率。含有饱和硫酸钙的不稳定离子匹配悬浮液是从材料领域借鉴到石油领域的新尝试, 具有一定提高波及效率作用。它比常规欠饱和离子匹配水驱过程中产生的不可控原位微粒更有效、更可靠、更环保。

关键词 碳酸盐岩油藏; 提高采收率; 波及效率; 悬浮液; 硫酸钙

Potential and mechanism of improving sweep efficiency by ion-matched suspension in carbonate reservoir

PENG Yingfeng¹, ZHU Guangya¹, LIU Zhaowei², LIAO Xuan¹, HEMANTA Sarma³, LEI Zhengdong¹, LI Yiqiang⁴

1 Research Institute of Petroleum Exploration and Development (RIPED), PetroChina, Beijing 100083, China

2 International (Iraq) Halfaya Company, PetroChina, Beijing 100032, China

3 University of Calgary, Calgary T2N1N4, Canada

4 China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 彭颖锋, 朱光亚, 刘照伟, 廖旋, HEMANTA Sarma, 雷征东, 李宜强. 离子匹配悬浮液驱提高碳酸盐岩油藏波及效率潜力与机理实验. 石油科学通报, 2024, 01: 89-102

PENG Yingfeng, ZHU Guangya, LIU Zhaowei, LIAO Xuan, HEMANTA Sarma, LEI Zhengdong, LI Yiqiang. Potential and mechanism of improving sweep efficiency by ion-matched suspension in carbonate reservoir. Petroleum Science Bulletin, 2024, 01: 89-102. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.01.007

Abstract Improvement of water flooding sweep efficiency can significantly enhance the development of carbonate reservoirs. In this paper, an ion-matched suspension was obtained and studied with stereoscopic microscopy and a laser particle size analyzer, based on considering the ion composition of formation water. The suspended calcium sulfate particles are in a critical saturation state, most of which are approximately 10 μm in size, and the maximum size can reach 50 μm after standing due to flocculation and aggregation. Experiments on static properties of suspension show that, due to the “retrograde solubility” of calcium sulfate and the change of hydrate, its particles disappear slowly when the temperature is less than 45 $^{\circ}\text{C}$ and precipitate rapidly when the temperature is 90 $^{\circ}\text{C}$. The concentration and particle size of calcium sulfate particles increased significantly with a change of salinity and ion composition. In the parallel core experiment with a permeability ratio of 4.7, the ion-matched suspension increased the flow distribution ratio of the lower permeability core by up to 9.8% and the ultimate recovery factor by approximately 4.3% of original oil-in-place (OOIP). The influence of temperature, pressure, and salinity, as well as the ion exchange between the injected water and the formation water, causes the saturated calcium sulfate in the suspension to periodically dissolve and precipitate, resulting in pressure fluctuations. Pressure fluctuations complicate the dissolution/precipitation characteristics of calcium sulfate and eventually lead to altering the flow distribution ratio in parallel models in the late stage of water flooding. The unstable ion-matched suspension containing saturated calcium sulfate is a new attempt based on material science to the field of petroleum production and has promising potential. It is more effective, reliable, and environmentally friendly than the uncontrolled in-situ particles produced in conventional under-saturated ion-matched water flooding.

Keywords carbonate reservoir; EOR; smart water; suspension; calcium sulfate

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2024.01.007

0 引言

水窜问题是限制碳酸盐岩储层常规注水甚至离子匹配水驱矿场应用效果的重要矛盾^[1-2]。离子匹配水是低矿化度水概念的扩展,是在改变盐水矿化度的基础上进一步改变特定离子浓度。该项技术已在世界诸多油藏和实验中证实具有提高微观驱油效率作用^[3-5],并在某些油藏中降低了水窜程度,如英国北海的Ekofisk裂缝性白垩岩油藏^[6]。

借鉴化学和材料领域概念,结合精细离子匹配思想,本文定义离子匹配悬浮液为一种广义的“离子匹配水”,是一种不均一的混合物,其中包含足够大的固体颗粒可以沉降(通常大于1 μm 且显微镜下甚至肉眼可见),区别于胶体。换言之,离子匹配悬浮液是携带有一定非永久性固体颗粒的离子匹配水,旨在增强其提升波及效率能力。由微粒运移引起的波及增强是一种易于理解的动力学机理^[4]。

目前绝大多数研究所用的离子匹配水(或低矿化度水)都是单相盐水(欠饱和溶液),主要是利用润湿性改善等机理提高微观驱油效率^[7],用于实验的模型也通常是直径为2.5 cm(或3.8 cm)的单一圆柱岩心或多个柱状岩心串联,以研究驱油效率^[8-9],弱化了水窜相关问题。一般认为过饱和溶液中的沉淀会降低水溶性离子浓度,并且可能会损坏储层影响渗流,从而降低水驱效果^[10]。但是,另一些研究认为欠饱和离子匹配水驱过程中通常也会出现不溶性微粒^[11-13],可以提高采收率。Chakravarty等^[14-16]认为这些微粒主要是 CaSO_4 和

CaCO_3 ,主要由于新注入的水与孔隙空间中现有盐水之间的相互作用以及温度和压力条件的变化而形成的。然而,上述研究仅是前人在研究微观驱油效率过程中额外发现的现象,至于如何控制多孔介质中溶解盐或少量未溶解盐的规模,以及未溶解盐如何影响水驱波及效率甚至最终原油采收率的潜力亟待进一步认识。

本文基于颗粒分散科学相关技术理论,通过充分理解微溶性盐 CaSO_4 的沉降、溶解特征和悬浮液的产生,基于中东地区波斯湾海水预配制了离子匹配悬浮液(Smart Suspension,简称SS)。同时,计算了另一种考虑原生地层水存在的离子匹配注入水(Pre-matched Brine,简称PMB)。本研究主要通过静态性质测试和动态岩心驱油实验评估了离子匹配悬浮液提高水驱采收率的潜力,将机理研究落脚于:(1)如何在考虑原生水离子组成前提下,获得临界溶解状态的 CaSO_4 悬浮液;(2)微溶性 CaSO_4 在注入到地下多孔介质前后发生了何种物理化学变化;(3)静态条件下颗粒之间的聚集和絮凝;(4)注入 CaSO_4 悬浮液进一步提高常规离子匹配注水采收率的潜力。

1 悬浮液的产生及基本性质

当向储层中注入一种与原生地层水离子组成不同的盐水后,会干扰原有离子平衡,产生离子交换,在局部区域形成“新地层水”。中东哈法亚Mishirif油藏主要水源及离子组成如表1所示,其中地层水矿化度高(离子强度高)且高含二价阳离子 Ca^{2+} 。常规离子匹

表 1 中东哈法亚油田主要水源

Table 1 Main water source of the Halfaya oilfield

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	IS
				/(mg/L)			/(mg/L)	/(mol/L)
地层水	60 369	1707	8000	1944	114 488	360	187 817	3.53
海水	14 071	0	880	1391	24 377	3217	43 959.4	0.86

配水驱的优化方向在于潜在决定性离子(PDIs: Ca²⁺、Mg²⁺和SO₄²⁻),通常以提升SO₄²⁻有效浓度为主^[17]。因此,除因为溶蚀加深作用导致的少量CaCO₃外,离子匹配水驱过程中最有可能产生的沉淀为CaSO₄,源于离子交换与物理化学反应。当足够多、颗粒粒径大于1 μm的CaSO₄产生后即形成悬浮液。

CaSO₄颗粒溶解受温度影响。CaSO₄微溶于水,一般在水溶液中存在两种状态,即CaSO₄·2H₂O和CaSO₄·0.5H₂O,它们的溶解度随温度变化规律如图1所示。如图1,它们的溶解度变化规律与大多数盐都不同,大多数盐溶解过程是吸热的(焓增加,ΔH>0),且溶解度随温度升高而增加。而不同结晶态的硫酸钙在水中的溶解均是放热的,并释放热量(焓降低,ΔH<0),溶解度随温度升高而降低,具有逆行溶解度变化特征。根据Le Chatelier原理或“平衡定律”^[18],如果系统温度降低,则溶解平衡将右移,CaSO₄将更易于溶解。反之,如果系统温度升高,平衡将向左移,CaSO₄析出(参照CaSO₄ ↔ Ca²⁺ + SO₄²⁻)。当溶有CaSO₄的溶剂不是纯净水时,曲线的细节会略有变化,但总体规律相似^[19]。

CaSO₄颗粒沉降特征受温度影响。由于布朗运动,悬浮液中的溶质不能迅速下沉,如果不加扰动,它们会随着时间增加而沉降^[20]。2018年颜亚盟等^[21]发现

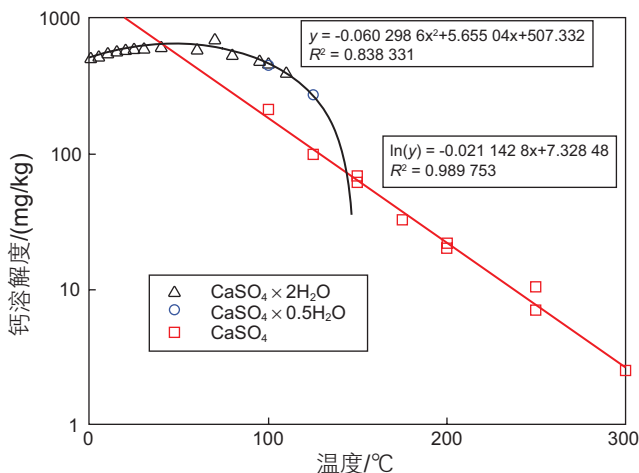


图 1 纯水中硫酸钙的溶解度变化

Fig. 1 Solubility change of calcium sulfate in pure water

在25%盐水中CaSO₄颗粒的沉降速度随着温度的升高而逐渐上升,在70 °C达到高点56.5 mm/min后又迅速下降,在80~90 °C下降至常温下的24 mm/min左右。即常温和80~90 °C下,CaSO₄颗粒均具有较低的沉降速度,有利于悬浮液的稳定。

综上,在一些常见的无机颗粒中,CaSO₄因具有以下五种特征被视为离子匹配悬浮液理想悬浮物质:①由两种PDIs:Ca²⁺和SO₄²⁻组成;②表面自由能低,是方解石的1/2,石英的1/20,具有一定疏水性;③微溶于水,与黏土矿物、石英颗粒、碳酸钙不同;④具有逆行溶解特征,多数情况下溶解度随温度升高而降低;⑤油藏温度80~90 °C下悬浮液稳定。

2 研究方法 with 材料

2.1 离子匹配悬浮液配制

常规离子匹配水的Ca²⁺和SO₄²⁻浓度通常较低,且地层原位补充有限(可来源于溶蚀加深作用^[22]),以致即使形成了CaSO₄颗粒,其浓度也十分有限。本文研究配制了一种添加有一定量Ca²⁺和SO₄²⁻的盐水,使其在注入前刚好使颗粒达到临界溶解饱和度,称为SS(Smart Suspension)。当该溶液被注入碳酸盐岩油藏后将经历温度、矿化度和离子组成的变化,最终拟形成载有更多、更大颗粒的过饱和和悬浮液。用于对比研究,本文也研究配制了一种需要原位接触地层水之后才形成SS的离子匹配水,称为PMB(pre-matched brine),作为一种常规离子匹配水到SS的过渡水。3种盐水注入地层后悬浮颗粒形成规模的关系应为SS>PMB>常规离子匹配水。

悬浮液的配制思路为先将现有基础注入水和地层水进行混合,再对其中主要离子浓度进行微调。首先,将Ca²⁺含量高的地层水与SO₄²⁻含量高的海水1:1混合后得到盐水FS。然后,向FS中加入少量CaCl₂以固定Ca²⁺浓度,形成离子匹配水FS+,与表1中地层水和海水一起称为已知水,如表2所示。根据图2试管观察结果,FS和FS+清澈,均未形成足够浓度的CaSO₄晶体沉淀。

表2 用于配制离子匹配悬浮液的实验用水

Table 2 Water for preparation of ion-matched suspensions

名称		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	IS
已知水	FS	37 220	853.5	4440	1667.5	69 432.5	1788.5	115 888	2.21
	FS+	37 220	853.5	5000	1667.5	70 750	1788.5	117 439.2	2.22
未知水	SS	/	853.5	5000	1667.5	/	/	/	/
	PMB	/	0	2000	1391	/	/	/	/

结合表2推测, FS+缺乏SO₄²⁻(SO₄²⁻分子质量与Ca²⁺质量之比约2.4)。因此, 首先向装有FS+的烧杯中缓慢加入Na₂SO₄药品, 每次加入200 mg, 待搅拌器充分搅拌后测试一次激光粒度仪(如图3左), 直到产生第一批絮状物(室温20 °C)后停止, 得到并计算SS的离子组成, 填充表2。然后, 根据下式计算PMB离子组成, 并填充表2:

$$C_{pi} = C_{si} \times 2 - C_{fi} \quad (1)$$

其中C_{pi}、C_{si}、C_{fi}分别为溶液PMB、SS和地层水中i离子的浓度。

最后, 通过滴定管分别滴一滴地层水、海水、SS和PMB该4种溶液的均匀液珠到载玻片上进行体视显微镜(如图3右)观察。

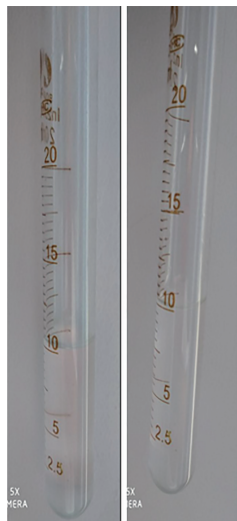


图2 FS(左)和FS+(右)盐水照片

Fig. 2 Photo of FS (left) and FS+ (right)

表3 SS与PMB的计算离子组成

Table 3 Calculated ion composition of SS and PMB

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	IS
SS	37 220.6	853.5	5000	1667.5	69 388.7	3180	117 796.5	2.27
PMB	14 072.2	0	2000	1391	24 289.4	6000	47 776	0.99

当加入Na₂SO₄约2200 mg时, 烧杯中出现第一批絮状物。粒径为1~10 μm, 峰值为5 μm左右, 属于悬浮液颗粒尺寸范围, 如图4。由此可得到参考的SS离子组成, 并计算出的PMB的离子组成示于表3。结合显微镜照片图5得到, 单独的PMB本身与地层水、海



图3 Mastersizer3000 激光粒度仪(左)与Zeiss体视显微镜(右)

Fig. 3 Mastersizer3000 Laser Particle size analyzer (left) and Zeiss Stereo microscope (right)

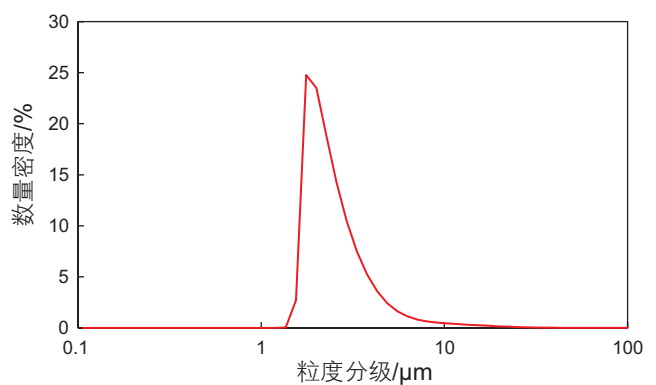
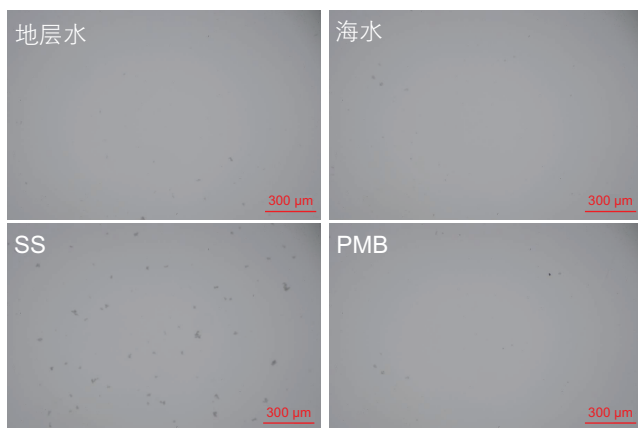


图4 悬浮液粒径分布

Fig. 4 Particle size distribution of suspension

Table 3 Calculated ion composition of SS and PMB

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	IS
							/(mg/L)	/(mol/L)
							/(mg/L)	/(mol/L)
SS	37 220.6	853.5	5000	1667.5	69 388.7	3180	117 796.5	2.27
PMB	14 072.2	0	2000	1391	24 289.4	6000	47 776	0.99

**图 5** 100X 显微镜下颗粒形态(室温 20 °C)**Fig. 5** Particle morphology under 100 X microscope (temperature 20 °C)

水一样，是一种普通的欠饱和溶液，在与地层水混合之前没有任何固体颗粒，仅高含钙离子和硫酸根。值得注意的是，SS与PMB的离子组成并不唯一，会因为地层水或用于配制的基底盐水变化而变化。

2.2 悬浮液静态实验研究

2.2.1 颗粒物性随温度、矿化度和离子变化规律

当SS被注入到储层中时，必定经历温度上升过程。因此，使用水浴锅将两个直径为 37.5 mm 试管中的SS溶液分别加热至 45 °C 和 90 °C，使用Zeiss体视显微镜和试管观察悬浮液的物理状态变化。

SS注入储层后将经历矿化度(或离子强度)增加和离子组成改变的过程。因此，测试方案一向SS中加入Na₂SO₄以继续补充SO₄²⁻，通过试管和激光粒度仪观察微粒粒径变化。测试方案二同时加入NaSO₄和CaCl₂来补充SO₄²⁻和Ca²⁺，测试粒径变化的上限。实验步骤参照如下：①向SS中加入Na₂SO₄药品至遮光度可测试上限，测试粒度分布；②向另一SS样品中加入NaSO₄至遮光度中位数，再加入CaCl₂至遮光度可测试上限，测试粒度分布。

2.2.2 悬浮颗粒絮凝特征

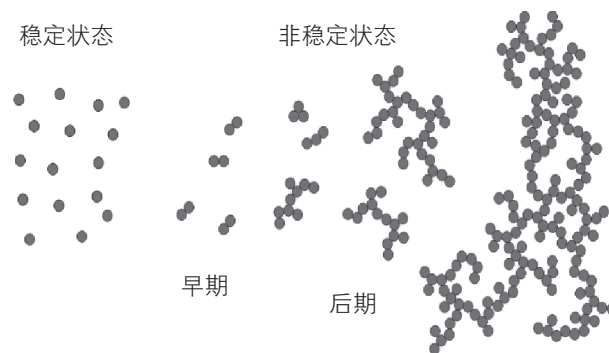
悬浮液形成初期，粒子表面带有相同类型的电荷，并且在一定条件下相互排斥而稳定。双电层的厚度越大，则相互排斥的作用力就越大，微粒就越稳定，如

图 6 中稳定状态。但是从热力学角度而言，悬浮液是不稳定的，在一定时间范围后会由于分散质点间存在的范德华力而发生絮凝。根据国际纯粹与应用化学联合会IUPAC的定义^[23]，絮凝作用是分散体系中颗粒接触和粘附的过程，由此形成更大的团簇，又称凝聚或凝结，如图 6 中非稳定状态。

电解质的离子强度、离子价数、离子半径等都会对絮凝产生影响。一般离子价数越高，絮凝作用越强，如化合价为 2、3 价的离子，其絮凝作用分别为 1 价离子的大约 10 倍与 100 倍。当加入电解质使表面电荷降低，zeta(ζ)电位降低时，双电层的厚度降低，颗粒之间的排斥力降低，加剧絮凝^[24]。值得注意的是，离子匹配水或悬浮液的匹配方向正是加入高价离子，尤其SO₄²⁻和Ca²⁺可显著影响颗粒与岩石表面的Zeta电位，是一种加剧絮凝的电解质。因此将多个SS液珠滴在载玻片中静置约 5 min 后，通过显微镜观察。

2.3 悬浮液提高波及效率潜力实验

本研究建立了由两个不同物性岩心并联的非均质物理模型，以模拟微观非均质地质单元，如图 7 中虚线范围。其中，在SS注入之前的二次驱替阶段注入一种驱油效率较好的离子匹配水，以观察SS在三次驱替阶段提升波及效率方面的潜力，命名为实验一。而PMB需要与地层水进行离子交换以形成SS，故在二次阶段注入，命名为实验二。两组实验均实时监测各岩心分流率和模型采收率的变化规律。

**图 6** 悬浮颗粒絮凝过程示意图**Fig. 6** Schematic diagram of the flocculation process

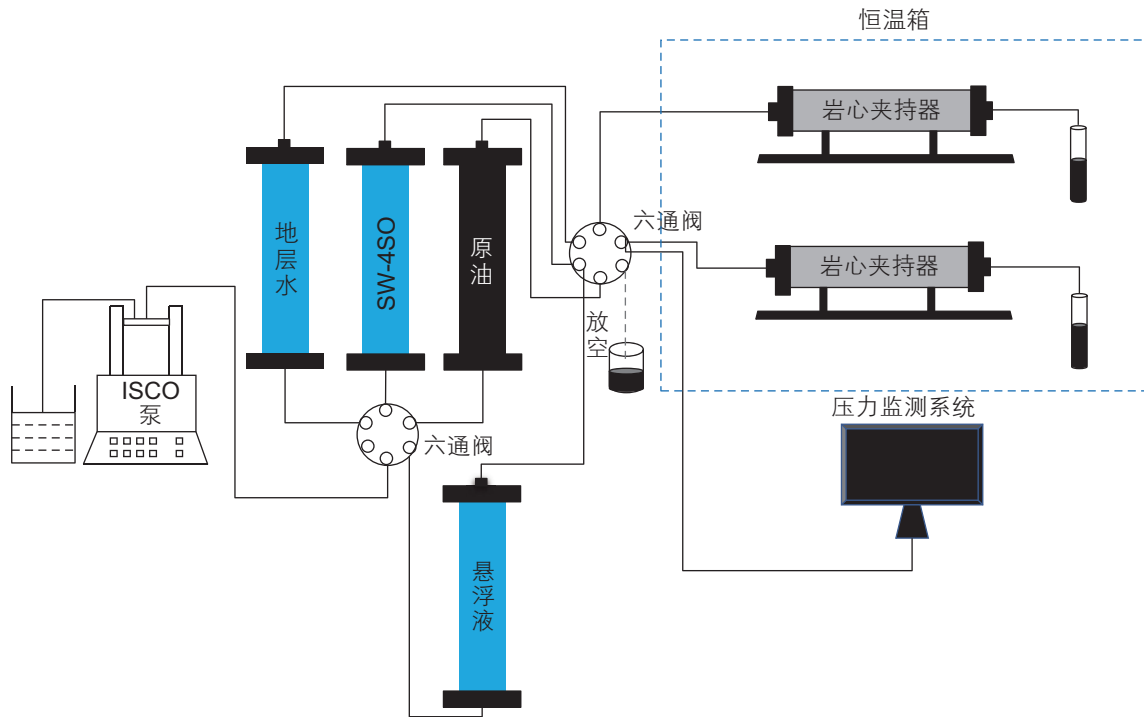


图7 岩心驱替实验流程图

Fig. 7 Flow chart of core displacement experiment

表4 并联驱替实验所用岩心

Table 4 Core used in parallel displacement experiment

岩心	实验一		实验二	
	较高渗	较低渗	较高渗	较低渗
长度/cm	6.38	6.36	6.4	6.3
直径/cm	3.8	3.8	3.8	3.8
孔隙度/%	32.02	23.4	18.54	18.53
水测渗透率/mD	23.94	5.05	12	4.26
束缚水饱和度 $S_{wi}/\%$	34.55	21.13	25.74	21.72

实验用岩心中东Mishrif油藏孔隙型碳酸盐岩岩心，该油藏岩心裂缝含量少，非均质性强主要源于大量发育的溶蚀孔和铸模孔，初始参数如表4。将注入SS的实验一所用岩心孔喉半径分布绘制于图8，发现较高渗岩心孔喉直径(二倍半径)大部分大于SS颗粒，而较低渗岩心孔喉直径一部分小于SS颗粒。

实验用水如表5，SW-4SO即实验一的二次驱替阶段注入一种驱油效率较好的离子匹配水，来源于2014年Awolayo等^[25]。实验用油为中东Mishrif储层原油，沥青质、胶质、芳香烃、饱和烃含量分别为1.24%，5.41%，24.2%，69.15%，总酸值为0.24 mg/g，黏度2.5 mPa·s(90℃)。驱替速度0.6 mL/min，围压为2 MPa，未设置回压。实验温度90℃。

实验参照以下步骤：①将两块干燥新鲜岩心分

别抽真空，并分别饱和地层水；②使用原油驱替至不再产出水结束，分别计算两块岩心的束缚水

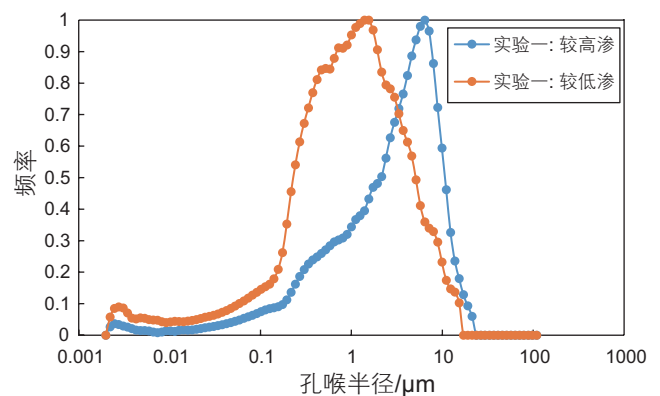


图8 实验一所用岩心孔隙半径分布

Fig. 8 Pore radius distribution of core used in experiment I

表 5 岩心驱替实验注入水离子组成

Table 5 Ion composition of injected water in core displacement experiment

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	TDS	IS
	/(mg/L)						/(mg/L)	/(mol/L)
地层水	60 369	1707	8000	1944	114 488	360	187 817	3.53
海水	14 071	0	880	1391	24 377	3217	43 959.4	0.86
SW-4SO	12 859.8	0	880	1391	15 925.8	12 868	43 948.0	0.93
SS	37 220.6	853.5	5000	1667.5	69 388.7	3180	117 796.5	2.27
PMB	14 072.2	0	2000	1391	24 289.4	6000	47 776	0.99

饱和度 S_{wi} 与油相渗透率；③将两块岩心并联并放置在90℃的恒温箱中，老化3周待用；④先使用地层水驱，选择较高的注入速率(0.6 ml/min)以减弱毛细管末端影响。待连续多个记录点不产油时转注SW-4SO，同理再转注SS(实验二为直接注入PMB)直到连续多个记录点不出油。通过控制注入口的六通阀使整个转注过程不间断，记录每个岩心及系统的实时流量、压力等数据。⑤通过公式 $f_h = \text{较高渗透率岩心出口流量} / \text{模型出口总流量}$ ，计算渗透率较高岩心中的分流率，并同理计算渗透率较低岩心中的分流率。

3 结果与讨论

3.1 悬浮颗粒在地层中的性质变化规律

3.1.1 颗粒浓度随温度先上升后下降

在体视显微镜下观察SS由室温(20℃)加热至45℃时的微粒变化，发现CaSO₄颗粒有减少趋势，如图9所示。然而，当将SS继续加热至90℃时，溶液显著地变浑浊，该结果由试管肉眼观察即可得到，如图10所示。

结合图1分析，当CaSO₄与水开始混合时，会迅速化学还原为二水合物形式CaSO₄·2H₂O，同时通过物理变化“凝固”以形成刚性且相对坚固的石膏

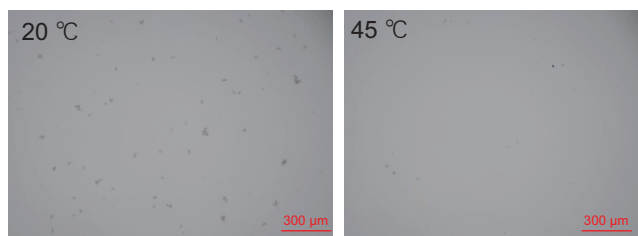


图 9 SS在室温 20℃和 45℃下的显微镜照片
Fig. 9 Microscope photos of SS at room temperature 20℃ and 45℃

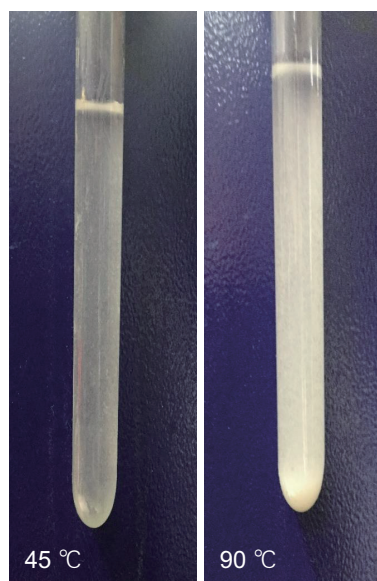


图 10 SS加温至 90℃后的照片
Fig. 10 Photos of SS after heating to 90℃

晶格。因此，在低温范围内(20~45℃)，加温过程导致少量的悬浮颗粒溶解，满足图1中CaSO₄·2H₂O曲线规律。当温度高于40℃至45℃时，根据2007年Azimi等^[26]的研究结果，二水合物形式CaSO₄·2H₂O将开始缓慢释放水分子，逐步转变为CaSO₄·0.5H₂O，最终变为无水石膏CaSO₄。继续加温过程导致悬浮颗粒析出，即高温下满足图1中CaSO₄红色曲线规律。因此，CaSO₄的溶解度在进入90℃的油藏温度环境时将出现先缓慢上升再迅速下降现象，从而导致更多的沉淀微粒生成，溶液变浑浊。

3.1.2 颗粒浓度与粒径与地层离子交换后的变化规律

向SS中继续加入Na₂SO₄后的样品粒径变化规律如图11所示，发现粒径变化幅度较小。该过程主要使颗粒浓度从0.11%增加至0.21%，溶液轻微变浑浊，如图12。然而，同时加入NaSO₄和CaCl₂的样品颗粒粒径峰值显著增加至约10μm左右，且分布变宽，如图13。该实验结果表明，向SS中继续补充SO₄²⁻会大

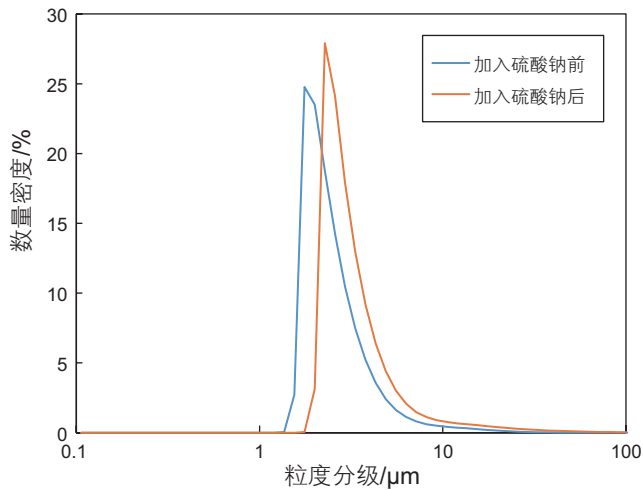


图 11 悬浮颗粒粒径随硫酸钠加入的变化

Fig. 11 Changes of suspended particle size with the addition of sodium sulfate

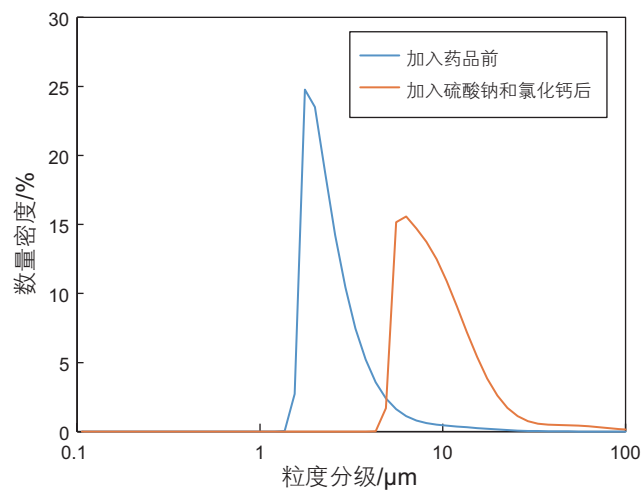


图 13 悬浮颗粒粒径随硫酸钠和氯化钙固体药品加入的变化

Fig. 13 Changes of suspended particle size with the addition of sodium sulfate and calcium chloride

幅增加颗粒浓度并小幅增大颗粒粒径。而颗粒粒径是否会大幅增大将取决于岩心(或地层)是否可以提供更多的 Ca^{2+} 。



图 14 SS 静置前后显微照片

Fig. 14 Micrographs of SS before and after resting

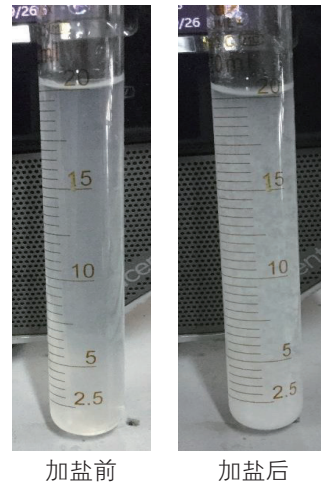


图 12 加硫酸钠前后悬浮液状态变化

Fig. 12 State change of suspension before and after adding sodium sulfate

悬浮液的配制过程、颗粒浓度随温度变化特征与随离子组成变化特征 3 组实验结果表明, SS 具有临界饱和状态特征, 环境温度上升、矿化度增加或离子组成改变将导致悬浮颗粒浓度与粒径的变大, 反之则导致悬浮颗粒浓度与粒径的变小甚至消失。其原理也可用 Le Chatelier 原理或“平衡定律”解释。

3.1.3 絮凝增强作用

如图 14 所示, 在没有分散剂或抗絮凝剂的情况下, SS 静置后的颗粒迅速聚集变大, 发生显著的絮凝现象(约 $50\ \mu\text{m}$, 甚至更大), 与图 6 示意图类似。

因此可以推测, 当 SS 周围环境温度, 压力或盐度发生变化时, 该体系中的硫酸钙颗粒发生溶解和沉淀时, 也会经历不同程度的絮凝和反絮凝过程, 并影响储层中 SS 的渗流特性。

3.2 SS 在三次驱替阶段提高波及效率

由图 15 和图 16 可以看出, 在注入 SS 之前, 地层水驱和常规离子匹配水驱的较低渗岩心波及效率极低, 因此二次驱替结束后, 较高渗和较低渗岩心的驱油效

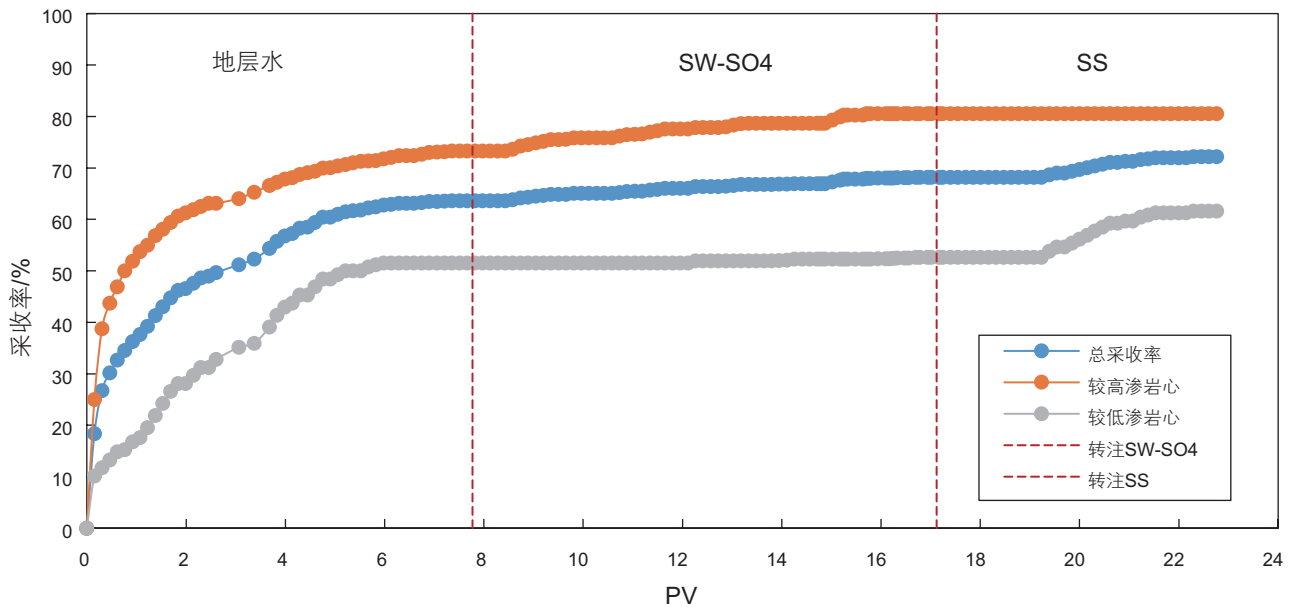


图 15 实验一总体及各岩心采收率曲线

Fig. 15 Recovery curves of overall and individual core in Experiment I

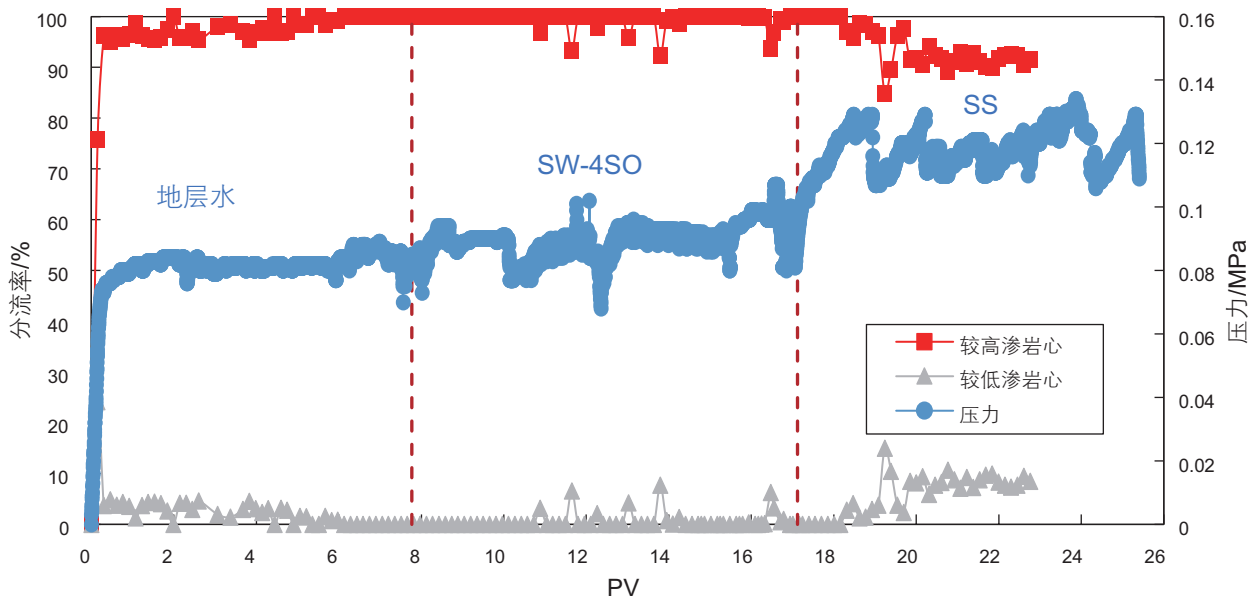


图 16 实验一总体和各岩心分流率曲线与压降曲线

Fig. 16 Flow distribution curve and pressure drop curve of overall and individual core in Experiment I

率差距约 30%。值得注意的是，在三次驱替阶段注入 SS 后，模型的压力波动水平增加，短暂延迟后较低渗岩心分流率也随之波动式提高，最高可达约 9.8%，如图 16。由于压力和分流率的改变，低渗透率岩心的采收率提高了约 8.9%，高渗透率岩心的采收率几乎没有变化，模型总采收率提高约 4.3%。三次驱替阶段带来的模型总采收率增加归因于波及效率提升而非驱油效率。

SS 提高波及效率机理与图 16 中压力曲线的显著

抬升和波动频率的加剧关联密切。压力曲线波动变化通常被看作是溶解/析出或颗粒运移机理的信号^[27-28]，而压差的变化过程本身通常也会带来产量的增加^[29]。上述过程的变化都与其中悬浮的临界饱和状态的 CaSO_4 颗粒密不可分。

3.3 PMB 在二次驱替阶段提高采收率

由图 17 和图 18 得到，虽然实验二中的非均质单元渗透率级差更低，但地层水驱阶段仍然存在分流率不均

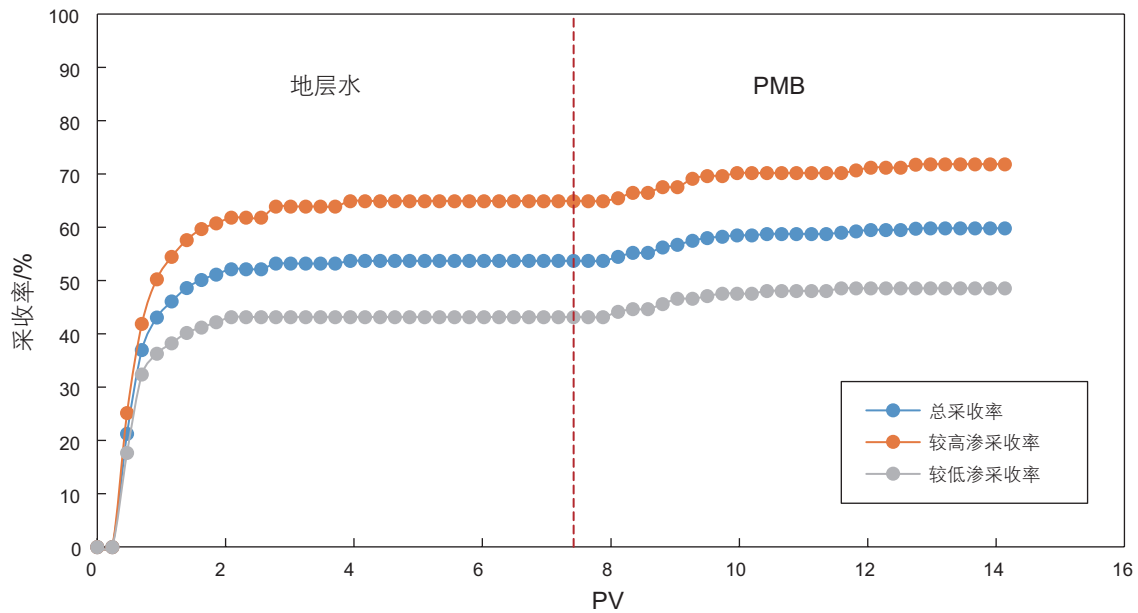


图 17 实验二采收率曲线

Fig. 17 Recovery curve of experiment II

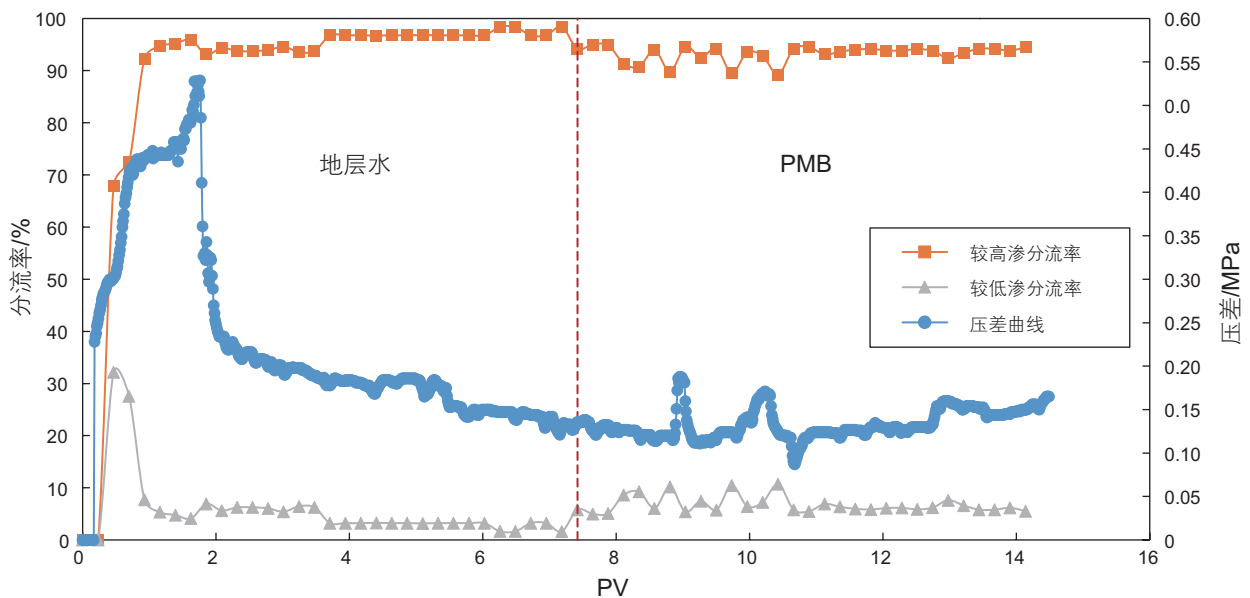


图 18 实验二分流率与压差曲线

Fig. 18 Flow distribution and pressure difference curve in experiment II

问题，模型总采收率约 53.67%。二次驱替阶段，PMB 同时提高了较高渗岩心和较低渗岩心的采收率，提高了较高渗岩心驱油效率约 6.9%，提高了较低渗岩心驱油效率约 5.39%，提高模型总采收率 6.13%。分流率曲线小幅改善，较低渗岩心分流率由原来的约 2%~4%，小幅提高至 5%~8%。与此同时，压差曲线由原来的下降—平缓特征变为小幅波动—平缓—小幅上升。

上述实验可以看出，欠饱和盐水 PMB 与高矿化度的地层水离子交换后的效果与预期相符，具有一定改善分流率效果的潜力但不如 SS。其主要原因分析为由于高价离子浓度不足(主要是 Ca^{2+})， $CaSO_4$ 微粒的浓度和粒径均受到限制，提高波及效率的程度在一定程度上与微粒规模正相关。

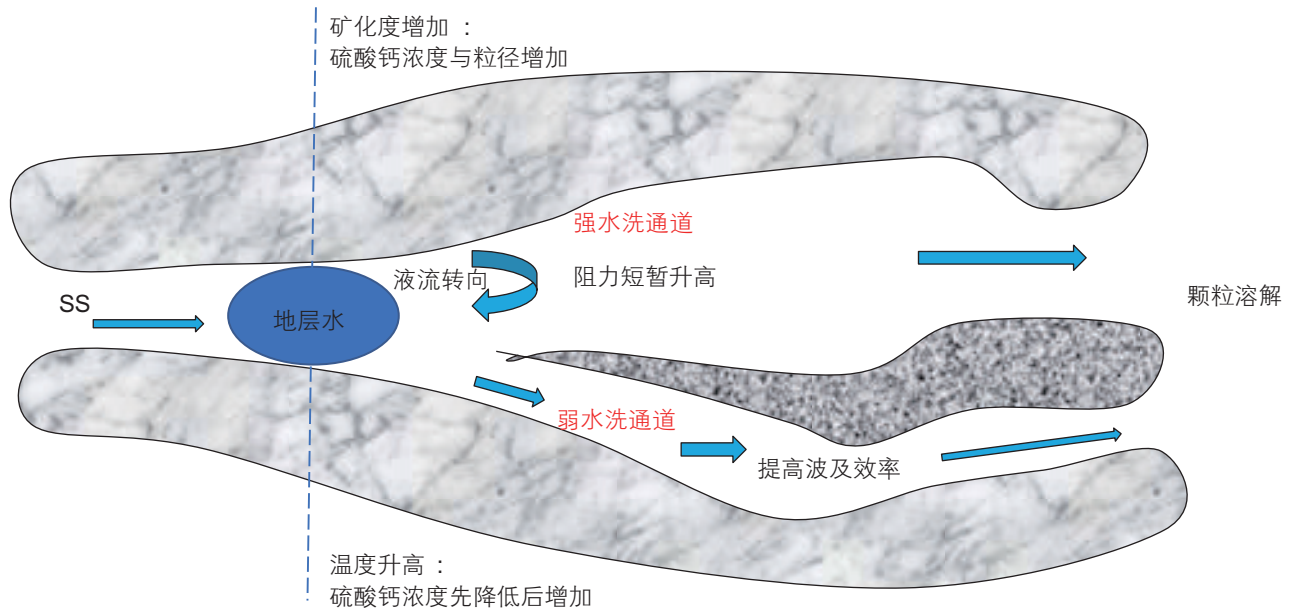


图 19 SS 驱替过程中潜在机理示意图

Fig. 19 Schematic diagram of potential mechanism in SS displacement process

3.4 离子匹配悬浮液提高波及效率机理过程与讨论

由于SS中的CaSO₄刚好已饱和，因此任何使其再次溶解的条件都会使SS变为均相溶液，而任何使其析出的条件也会使SS变为非均相并增加颗粒粒径或浓度。基于静态性质实验和动态岩心驱替实验认识，结合分散科学相关理论，可将以SS为例的提高波及效率机理可以分析如下：

SS注入油藏后会经历温度变化。首先，在40~50℃时溶解并释放热量，导致局部温度升高，进而再导致自身溶解度降低，但随着温度的升高，因释放热量导致的溶解度变化影响越来越小^[30]。在此温度范围内，CaSO₄的水合作用对空间位阻效应(分子中某些原子或基团彼此接近而引起的空间阻碍作用)的影响要小于静电排斥作用^[31]，因此，可以在更长的时间范围内保持分散能力，不利于絮凝，利于注入。然后，随着SS的温度不断增加至油藏温度(约90℃)，CaSO₄·2H₂O不断释放水分子并显著降低溶解度，形成类似于悬浮液的非均相体系。Mishirif储层温度约为84~89℃，该温度下较低的沉降速度将有利于稳定的悬浮液形成，并影响到溶液的流动特性。

SS注入油藏后会经历盐度和离子组成变化。在离子匹配水驱过程中，注入水和地层水之间，岩石与水溶液之间的离子交换通常会改变孔隙空间中的实际浓度^[16]，一般Ca²⁺增加而Mg²⁺减少。离子强度更低的注入水进入地层后，也会因为溶蚀加深作用原位释放钙

离子^[22]。Ca²⁺的增加会因为同离子效应导致CaSO₄溶解度下降，提高颗粒浓度并增大粒径。此外，SO₄²⁻经常吸附在岩石表面，并在注水期间被消耗^[32]，导致CaSO₄溶解而补充SO₄²⁻离子。此过程中将释放出大量热量，影响局部温度。上述过程最终导致出现不同的矿化度和离子组成区域，并导致饱和CaSO₄的多次溶解或沉淀。

SS注入油藏后会经历压力变化。CaSO₄·2H₂O和CaSO₄的溶解度均随压力增加而增加。尤其，无水CaSO₄会因为其他盐的存在而强烈影响它的压力—溶解度关系^[33]。当压力增加时，CaSO₄溶解，流动阻力降低，压力下降，CaSO₄溶解度下降。这种动态的溶解/析出过程使渗流复杂化。

因此，SS悬浮非均相体系(或PMB注入地层后原位产生的SS悬浮非均相体系)随温度、盐度和离子组成、压力变化而动态变化的过程，加之高含二价离子的悬浮液对絮凝现象的加强，共同影响了实验过程中的压力波动和随后的流体渗流，进而提高了波及效率和非均质模型整体的采收率，潜在机理示意图如图19所示。本文认为，上述采收率提升主要归因于两个方面，其一，经环境变化而增加的CaSO₄颗粒使流动阻力暂时增加，在强水洗通道中流动短暂受阻而导致后续未携带颗粒(或携带小尺寸颗粒)的液流改向，即传统意义上的“调驱”作用；其二，富含二价离子(尤其SO₄²⁻和Ca²⁺)的离子匹配悬浮液驱的流动特征比均匀液相甚至一般非均相体系的流变性更加复杂，包含

了无机颗粒 CaSO_4 的不稳定溶解和析出,即“扰动”作用。 CaSO_4 悬浮液的流变特性在化学和材料领域受到了更多的关注^[34-35],在石油开发领域被关注的很少,许多与采收率相关的物理化学反应被忽略。该研究角度中的许多问题尚未在过去的研究中得到解释。

除提高采收率作用以外,碳酸盐岩油藏中的离子匹配悬浮液还兼具配伍性和环保性优点。其一, CaSO_4 微粒在碳酸盐岩多孔介质中的运移相较于黏土颗粒在砂岩多孔介质中运移所带来的潜在储层伤害风险更低。在砂岩储层中,2018年Al-Sarhi等^[36]实验中的低矿化度水提高了岩心驱油效率的同时也降低了水相相对渗透率和岩心渗透率。但是,碳酸盐岩储层的孔隙结构更加复杂且喉道较宽,加之 CaSO_4 不像二氧化硅、黏土矿物等刚性颗粒或杂质有堵塞孔喉风险。这使得实验中压降曲线并非一直上升,岩心绝对渗透率并未下降,从而增强离子匹配水驱在非均质碳酸盐岩油藏中的适应性。其二,一些研究认为,向富含二价阳离子的地层中注入大量具有表面相互作用的离子(如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 BO_3^{3-})会增加碳酸钙垢沉淀的趋势,进而减少储层、近井地带和生产线中的流动面积和增加管道表面粗糙度,最终降低生产率^[37]。SS和PMB充分考虑了地层水的离子组成,利用了多余的钙离子,减少了碳酸钙垢生成的风险。因此,使该技术在矿场中的应用更加具有潜力。

参考文献

- [1] BURIKOVA T V, DUSHIN A S, PRIVALOVA O R, et al. Petrophysical heterogeneity and associated lithotypes of carbonate reservoirs of Upper Devonian platform in the Republic of Bashkortostan (Russian)[J]. *Oil Industry Journal*, 2018, 2018(6): 42-45.
- [2] DERNAIKA M, AL MANSOORI M, SINGH M, et al. Digital and conventional techniques to study permeability heterogeneity in complex carbonate rocks[J]. *Petrophysics*, 2018, 59(3): 373-396.
- [3] AWOLAYO A, SARMA H, NGHIEM L. Brine-dependent recovery processes in carbonate and sandstone petroleum reservoirs: review of laboratory-field studies, interfacial mechanisms and modeling attempts[J]. *Energies*, 2018, 11(11): 3020.
- [4] HAO J, MOHAMMADKHANI S, SHAHVERDI H, et al. Mechanisms of smart waterflooding in carbonate oil reservoirs - A review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 179: 276-291.
- [5] BARTELS W B, MAHANI H, BERG S, et al. Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective[J]. *Fuel*, 2019, 236: 338-353.
- [6] HERMANSEN H, LANDA G H, SYLTE J E, et al. Experiences after 10 years of waterflooding the Ekofisk Field, Norway[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2000, 26(1): 11-18.
- [7] MAHANI H, KEYA A L, BERG S, et al. Insights into the mechanism of wettability alteration by low-salinity flooding (lsf) in carbonates[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(3): 1352-1367.
- [8] YOUSEF A A, AL-SALEH S, AL-KAABI A, et al. Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs[J]. *Spe Reservoir Evaluation & Engineering*, 2011, 14(5): 578-593.
- [9] NASRALLA R A, SERGIENKO E, MASALMEH S K, et al. Potential of low-salinity waterflood to improve oil recovery in carbonates: demonstrating the effect by qualitative coreflood[J]. *SPE Journal*, 2016, 21(5): 1643-1654.
- [10] ZHANG P, TWEHEYO M T, AUSTAD T. Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: the effect of calcium in the presence of sulfate[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2056-2062.

4 结论

基于精细离子匹配思想,根据地层水离子组成,将普通离子匹配水调整为离子匹配悬浮液,通过静态实验研究了 CaSO_4 悬浮液与高矿化度地层水离子交换后的物理性质变化规律,通过动态岩心驱替实验发现了其提高水驱波及效率的作用,通过理论结合实验分析讨论了其提高波及效率机理。石油工业中通过使用不完全溶解的离子匹配水来扩展此类技术的方法具有一定潜力。

(1)实验验证了自配制的 CaSO_4 悬浮颗粒随油藏环境温度增加而溶解度下降、沉降速度下降,随原生地层水矿化度和离子强度增加浓度和粒径增大,且会发生显著絮凝现象;

(2)离子匹配悬浮液SS在三次驱油过程中提高非均质模型中较低渗岩心分流率最高约10%,总采收率提高约4.3%;PMB在二次驱油过程中提高较低渗岩心分流率约3%~4%,总采收率提高约6.4%。其机理主要归因于压力波动所导致的分流率周期性改善,包含“调驱”和“扰动”。驱油过程未发生堵塞;

(3)智能悬浮液SS和PMB充分消耗地层水中高价离子,且生成 CaSO_4 不属于刚性颗粒从而降低了储层伤害的风险,兼具配伍性和环保性。

- [11] PUNTERVOLD T, AUSTAD T. Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid-rock interactions on wettability and scale formation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2008, 63(1-4): 23-33.
- [12] CHEN S, KRISTIANSEN K, SEO D, et al. Time-dependent physicochemical changes of carbonate surfaces from smart water (diluted seawater) flooding processes for improved oil recovery[J]. *Langmuir*, 2018, 35(1): 41-50.
- [13] HAMOUDA A A, MAEVSKIY E. Oil recovery mechanism(s) by low salinity brines and their interaction with Chalk[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(11): 6860-6868.
- [14] CHAKRAVARTY K H, FOSBØL P L, THOMSEN K. Fine formation during brine-crude oil-calcite interaction in smart water enhanced oil recovery for Caspian carbonates (Russian): SPE Annual Caspian Technical Conference & Exhibition[C]. Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [15] CHAKRAVARTY K H, FOSBØL P L, THOMSEN K. Interactions of fines with oil and its implication in smart water flooding: SPE Bergen One Day Seminar[C]. Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [16] CHAKRAVARTY K H, FOSBØL P L, THOMSEN K. Importance of fines in smart water enhanced oil recovery (SmW-EOR) for chalk outcrops: EUROPEC 2015[C]. Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [17] 彭颖锋, 李宜强, 朱光亚, 等. 离子匹配水驱提高碳酸盐岩油藏采收率机理及实验——以中东哈法亚油田白垩系灰岩为例[J]. *石油勘探与开发*, 2019(6): 1-10. [PENG Y F, LI Y Q, ZHU G Y, et al. Mechanisms and experimental research of ion-matched water-flooding to enhance oil recovery in carbonate reservoirs: A case of Cretaceous limestone reservoirs in Halfaya Oilfield, Middle East[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(6): 1231-1241.]
- [18] GALL J. *The Systems Bible: The beginner's guide to systems large and small. The third edition of systemantics*[Z]. General systemantics press, Minnesota, 2006.
- [19] MEIJER J, VANROSMALLEN G M. Solubilities and supersaturations of calcium-sulfate and its hydrates in seawater[J]. *Desalination*, 1984, 51(3): 255-305.
- [20] BRADY J E, SENESE F. *Chemistry: matter and its changes*. 2004[Z]. Wiley, 2009.
- [21] 颜亚盟, 任青考. 不同温度下硫酸钙在盐水中的沉降速率实验研究[J]. *盐科学与化工*, 2018, 47(6): 24-27. [YAN Y M, REN Q K. Study on settlement rate of calcium sulfate in brine at different temperature[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2018, 47(6): 24-27.]
- [22] OMEKEH A V, FRIIS H A, FJELDE I, et al. Modeling of ion-exchange and solubility in low salinity water flooding: SPE improved oil recovery symposium[C]. Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [23] SLOMKOWSKI S, ALEMÁN J V, GILBERT R G, et al. Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2011, 83(12): 2229-2259.
- [24] 吴敏, 崔秀云, 苗茂栋. zeta 电位与菌悬液絮凝活性[J]. *化工学报*, 2008(9): 2263-2269. [WU M, CUI X Y, MIAO M D. Flocculation of bacterial suspensions by using zeta potential analysis [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2008(9): 2263-2269.]
- [25] AWOLAYO A, SARMA H, ALSUMAITI A M. A laboratory study of ionic effect of smart water for enhancing oil recovery in carbonate reservoirs: SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia[C], Muscat, Oman, 2014. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- [26] AZIMI G, PAPANGELAKIS V G, DUTRIZAC J E. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 260(2): 300-315.
- [27] MOHAMMADKHANI S, SHAHVERDI H, ESFAHANY M N. Impact of salinity and connate water on low salinity water injection in secondary and tertiary stages for enhanced oil recovery in carbonate oil reservoirs[J]. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2018, 15(4): 1242-1254.
- [28] AL-SHALABI E W, SEPEHRNOORI K. A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 139: 137-161.
- [29] YI Z, SARMA H K. Improving waterflood recovery efficiency in carbonate reservoirs through salinity variations and ionic exchanges: A promising low-cost "Smart-Waterflood" approach: Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition[C]. Society of Petroleum Engineers, 2012.
- [30] MOOK W G. *Chemistry of carbonic acid in water*[J]. *Environmental Isotopes in The Hydrological Cycle—Principles and Applications*, 2001, 1: 143-166.
- [31] PENG J, QU J, ZHANG J, et al. Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(3): 527-531.
- [32] PURSWANI P, KARPYN Z T. Laboratory investigation of chemical mechanisms driving oil recovery from oil-wet carbonate rocks[J]. *Fuel*, 2019, 235: 406-415.
- [33] VAN DRIESSCHE A E, STAWSKI T M, BENNING L G, et al. Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram[M]//New perspectives on mineral nucleation and growth. Springer, 2017: 227-256.

- [34] PIERRE A, LANOS C, ESTELLÉ P, et al. Rheological properties of calcium sulfate suspensions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 76: 70–81.
- [35] XU Y, LIAO Y, LIN Z, et al. Precipitation of calcium sulfate dihydrate in the presence of fulvic acid and magnesium ion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 361: 1078–1088.
- [36] AL-SARIHI A, ZEINIJAHRMI A, GENOLET L, et al. Effects of fines migration on residual oil during low-salinity waterflooding[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8): 8296–8309.
- [37] ROMANUKA J, HOFMAN J, LIGTHELM D J, et al. Low salinity EOR in carbonates: SPE Improved Oil Recovery Symposium[C]: Society of Petroleum Engineers, 2012.

(责任编辑 马桂霞 编辑 杨雅露)