

碳化水驱提高采收率研究进展

于海洋^{1*}, 陈哲伟¹, 芦鑫¹, 程时清¹, 谢启超², 屈雪峰²

1 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油长庆油田分公司勘探开发研究院, 西安 710018

* 通信作者, haiyangyu.cup@139.com

收稿日期: 2019-08-23

国家自然科学基金项目 51874317 和国家科技重大专项 2017ZX05069003 联合资助

摘要 碳化水驱是指将CO₂溶解在水中再注入地层驱油的方法。碳化水驱结合了CO₂驱和水驱的优势, 具有较好的驱油效率和波及效率, 是一种具有广阔前景的提高油藏采收率的方法。自上世纪50年代以来, 诸多学者对碳化水驱进行研究, 开展了多项室内实验和矿场试验。本文综述了当前国内外碳化水驱机理、实验研究、数值模拟研究、矿场应用、驱替参数敏感性分析等方面内容。碳化水驱的主要增油机理包括原油膨胀、打破水锁效应、原油降粘、改变储层润湿性、降低界面张力等。室内实验结果表明, 碳化水驱比水驱和CO₂驱有更好的增油效果, 碳化水渗吸能够进一步提高渗吸采收率、渗吸速率。矿场试验表明, 碳化水驱能够有效提高产油量, 并提高注入井的注入能力。在碳化水驱相关理论研究中, 学者提出多种模型描述CO₂从水相传递至油相的过程, 以便于准确获取油水体系中CO₂的分配系数和扩散系数。碳化水驱敏感性因素分析研究表明, 影响碳化水驱效果的主要因素有碳化水中CO₂浓度、注入时机、注入速度和盐度, 此外利用表面活性剂协同作用可以进一步提高碳化水驱的增油效果。但是, 碳化水驱现场应用面临两个主要问题, 一是碳化水对套管的腐蚀性较强, 二是碳化水驱过程中可能导致沥青沉降。

关键词 碳化水; 提高采收率; CO₂; 致密油藏

Review of enhanced oil recovery by carbonated water injection

YU Haiyang¹, CHEN Zhewei¹, LU Xin¹, CHENG Shiqing¹, XIE Qichao², QU Xuefeng²

1 State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

2 Research Institute of Exploration and Development, Petro China Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China

Abstract Carbonated water injection (CWI) refers to a method of injecting brine saturated with CO₂ into the formation to displace oil. CWI is a promising enhanced oil recovery (EOR) method because it combines the advantages of CO₂ flooding and water flooding. This has a better oil displacement efficiency than water flooding and better sweep efficiency than CO₂ flooding. Since the 1950s, many scholars conducted studies of CWI, including lab experiments and pilot tests in oil fields. This paper reviews the current research into the CWI method. This covers the CWI EOR mechanisms, experimental studies, numerical simulation, field application, sensitivity analysis of displacement parameters and current problems. The main CWI EOR mechanisms include oil swelling, reducing the water shield effect, oil viscosity reduction, wettability alteration, and interfacial tension reduction. The results of laboratory experiments show that CWI has better oil recovery than either water flooding or CO₂ flooding. Compared with water imbibition, carbonated water imbibition has a better imbibition recovery and imbibition

引用格式: 于海洋, 陈哲伟, 芦鑫, 程时清, 谢启超, 屈雪峰. 碳化水驱提高采收率研究进展. 石油科学通报, 2020, 02: 204-228

YU Haiyang, CHEN Zhewei, LU Xin, CHENG Shiqing, XIE Qichao, QU Xuefeng. Review of enhanced oil recovery by carbonated water injection. Petroleum Science Bulletin, 2020, 02: 204-228. 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.02.019

rate. Field application indicates that CWI can significantly increase oil production and improve injection capacity of injection wells. In theoretical studies of CWI, some scholars proposed various models to describe the mass transfer process of CO_2 from the aqueous phase to the oil phase, which involves the partition coefficient and diffusion coefficient of CO_2 . The most relevant parameters for CWI performance include carbonated water concentration, the timing for injection, injection rate, and salinity. Meanwhile, the presence of surfactant can further improve CWI performance, leading to better oil recovery. At present, there are two main problems for CWI application. One is that carbonated water can corrode metal material such as tubing, and the other is the possible occurrence of asphaltene precipitation during CWI.

Keywords carbonated water; enhanced oil recovery; CO_2 ; tight oil reservoir

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2020.02.019

0 引言

近年来, CO_2 提高采收率技术得到了广大学者的关注。 CO_2 提高采收率方法主要有: CO_2 驱、 CO_2 吞吐、 CO_2 水气交替注入、碳化水驱、 CO_2 泡沫驱等。然而, 在 CO_2 驱应用的过程中出现以下 3 个问题: (1) 部分油田 CO_2 气源匮乏, 购置、运输成本高; (2) 对于裂缝发育及非均质性较强的油藏, CO_2 驱易沿裂缝及储层内高渗通道气窜, 波及效率低; (3) 在垂向厚度较大的储层内, CO_2 易出现重力超覆现象, 波及效率降低。在低渗及非常规储层中, 裂缝和非均质对 CO_2 驱的开发效果影响更为明显, 波及效率的降低致使储层内大量未波及区的原油无法采出。

为了解决 CO_2 驱严重的气窜问题, 有学者提出了水气交替注入(WAG)和水气同时注入(SWAG)方法^[1-2]。但类似于 CO_2 驱, 这两种方式并不能很好地打破水锁效应, 驱替结束后仍有大量残余油, 主要原因是水膜将残余油滴紧紧包围, CO_2 难以传递到油中, 无法发挥 CO_2 的效能。Tiffin^[3]和 Yellig^[4]分别开展实验研究了可动水对 CO_2 多级接触混相驱的影响, 发现高的含水饱和度会明显隔离 CO_2 与原油的接触, 从而降低最终的采收率。Lin 和 Huang^[5]通过实验研究了 WAG 对束缚油的影响, 发现这种方式并不能明显降低残余油饱和度, 因为它不仅没有打破水锁效应, 反而在注水的阶段引入了新一轮的水锁。同样的, CO_2 泡沫驱也因为它的注入难、泡沫不稳定、实施效果差等问题在油田难以得到广泛运用^[6]。

为了克服水湿油藏的水锁效应, 进一步提高二次和三次采油的采收率, 碳化水驱的方式受到诸多学者的关注。将 CO_2 溶于水注入地层进行驱油, 这样既发挥了 CO_2 分子的增油作用, 又在水相的带动下提高了波及效率。目前, 碳化水驱不仅具有丰富的室内实验与理论研究经验, 还成功在矿场得到了应用, 增油效果显著, 在解决好腐蚀问题的前提下具有良好的发

展前景。

本文在调研了国内外有关碳化水驱文献的基础上, 对碳化水驱的增油机理、室内实验研究、矿场应用情况、碳化水驱敏感性因素及碳化水驱过程中存在的问题进行了归纳总结。

1 碳化水驱方法

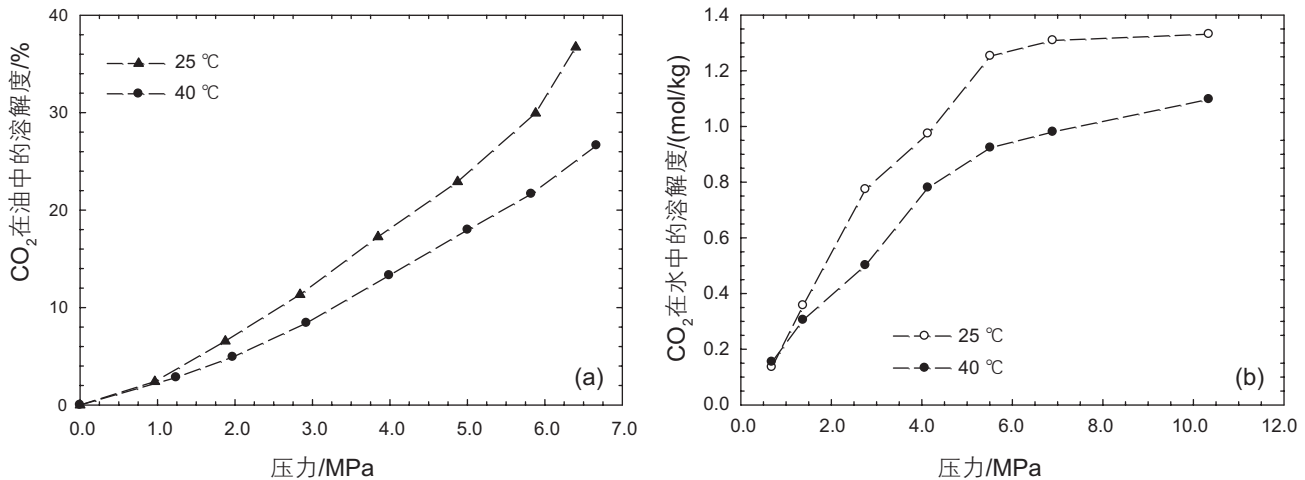
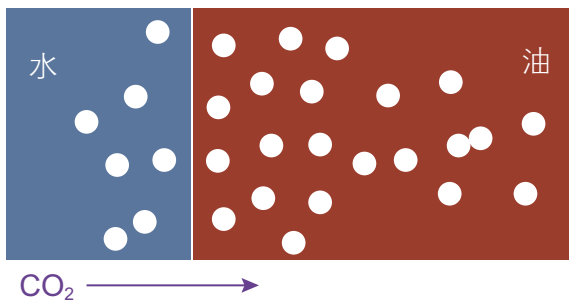
1.1 碳化水驱定义

碳化水驱是指在一定温度与压力下, 将 CO_2 溶解在水中并注入地层驱油的方法^[7]。当碳化水注入油藏并与原油接触后, 碳化水中的 CO_2 因在油和水中的溶解度差异, 逐渐扩散到油中, 促使原油膨胀、粘度降低, 从而提高采收率^[8]。

相较 CO_2 驱, 碳化水驱更易取得较高的波及效率; 相较水驱, 碳化水驱能够显著提高驱油效率。因此自 20 世纪 50 年代以来, 碳化水驱技术逐渐得到了诸多学者的关注, 开展了多项室内实验研究及矿场试验, 效果显著。碳化水驱所需要 CO_2 量比常规 CO_2 驱少, 适合气源不足的油田^[9]。以我国油藏为例, 我国油气资源分散, 许多油田缺少开展 CO_2 驱所需的经济气源, 大规模的 CO_2 驱项目难以实施。碳化水驱有望成为弥补这一劣势的重要技术, 从而大规模提高原油采出程度。

1.2 碳化水驱增油机理

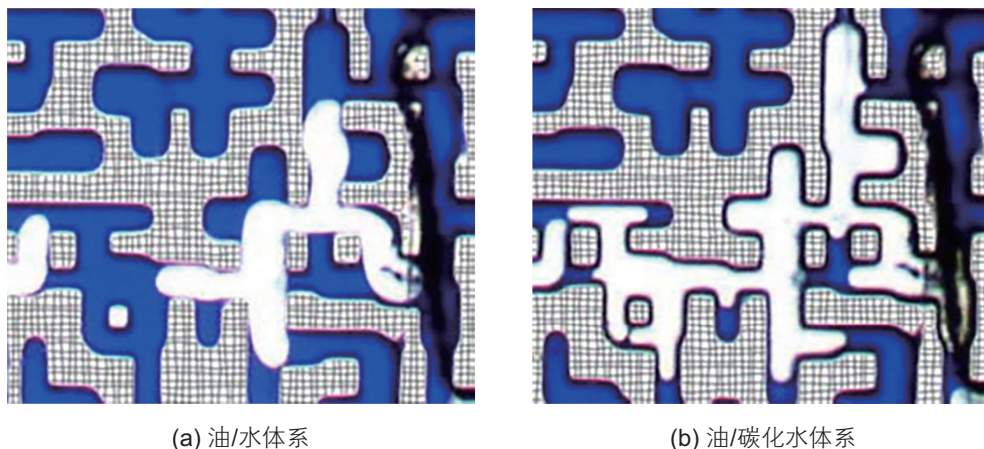
当碳化水注入地层后, 由于 CO_2 在油中的溶解度大于在水中的溶解度(图 1), 水相中的 CO_2 将逐渐由水相传递至油相中(图 2), 导致原油的膨胀、降粘。目前研究结果表明, 碳化水驱的主要增油机理为: 原油膨胀、打破水锁效应、原油降粘、储层润湿性改善及改变界面张力^[8]。

图1 CO₂在油和水中溶解度^[10]Fig. 1 CO₂ solubility in: (a) oil and (b) brine^[10]图2 碳化水驱过程中CO₂自水相传递至油相Fig. 2 CO₂ mass transfer process from water phase to oil phase during CWI

1.2.1 原油膨胀作用

在碳化水驱过程中, CO₂自水相进入油相后, 原油体积增大, 使得原油的弹性驱动能增加、含油饱

和度升高, 为原油在多孔介质中的流动提供了有利条件; 同时, 膨胀的原油还可以与一部分死孔隙内的孤立油滴联通, 促使更多的原油能够流动。Sohrabi等人^[9,11-12]开展了一系列碳化水可视化流动微观模型实验。实验表明, 碳化水主要增油机理为原油膨胀, 由于碳化水中二氧化碳的分离和溶解, CO₂进入油相中, 造成体积增大, 如图3白色区域所示, 碳化水注入后原油体积明显增大, 并以此联通了部分孔隙内的孤立油滴, 促进了更多的原油流动。使用粘度较小的正癸烷和粘度较大的现场脱气原油, 开展了可视化实验, 研究不同粘度原油碳化水驱效果差异。图4展示了不同粘度原油注入碳化水前后的油水分布, 可以看出脱气原油(粘度15.6 cP)和正癸烷(粘度0.83 cP)的膨胀率分别能达到23%和94%, 膨胀率起初很高, 后来随着接近平衡条件而降低。Sohrabi等人^[9]建立了一个在

图3 注入碳化水前后油水分布图^[11]Fig. 3 Distribution of oil and water (a) before CWI and (b) after CWI^[11]

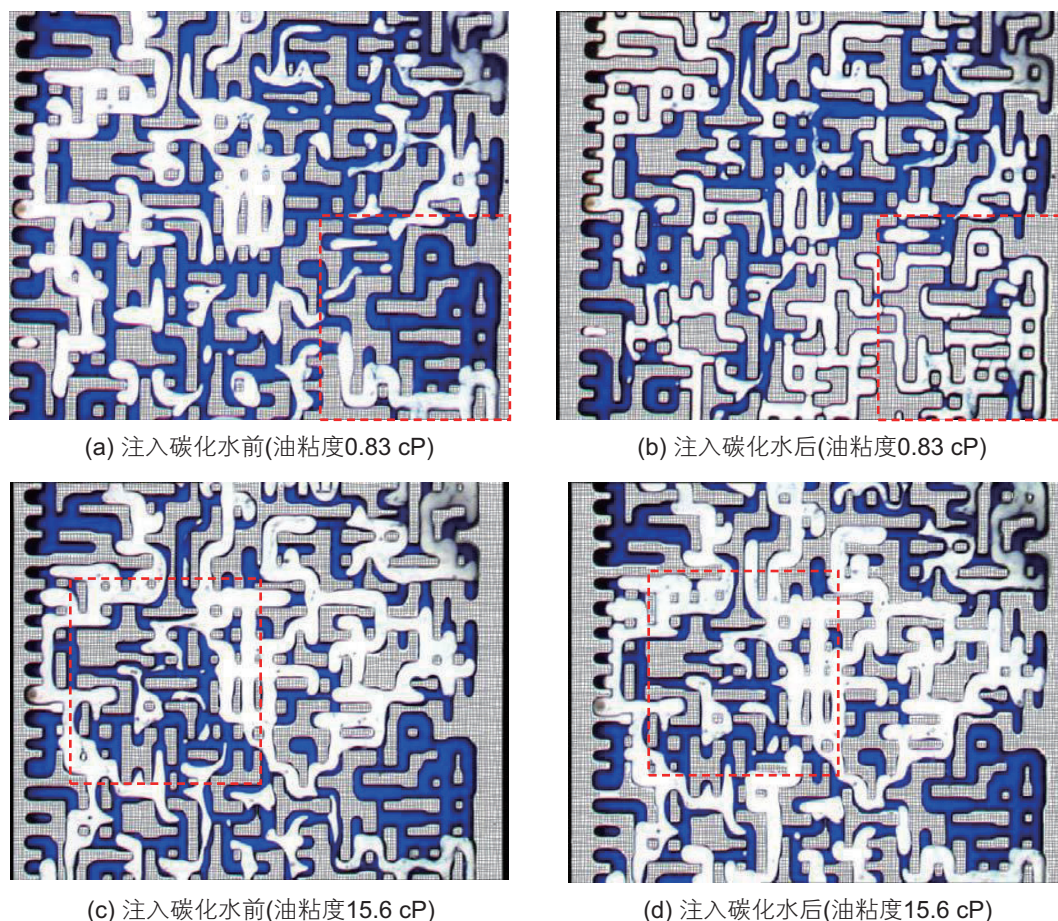


图 4 不同黏度原油注入碳化水前后油水分布图^[11]

Fig. 4 Distribution of oil and water before CWI and after CWI with different oil sample^[11]

高压下流动可视化的微观模型，在碳化水中CO₂与原油中轻烃组分的共同作用下，一种“新气相”被观察到，这种新的流体比单纯的CO₂对残余油体积的膨胀效果更加明显，并且随着时间的推移，新的流体相在油中的体积会逐渐膨胀。

Lashkarbolooki 等人^[13]开展实验研究碳化水驱过程中的原油膨胀过程。图 5 展示了不同温度下原油膨胀系数随压力的变化。碳化水/原油体系中，原油膨胀系数随压力的升高而增大，越大的压力条件下，越多的CO₂可从水相进入油相，原油膨胀效果更强。当压力低于 1420 psi(9.79 MPa)时，随着温度的升高，原油膨胀系数将逐渐减小，但差别不大；在压力高于 1420 si(9.79 MPa)时，随着温度的升高，原油膨胀系数将逐渐增大。

1.2.2 打破水锁效应

图 6(a)展示了水驱后油藏CO₂驱的水锁现象，在水驱后采用CO₂驱时，由于附着在孔隙表面的原油上覆盖有水膜，CO₂分子较难直接进入到油相中，因此CO₂驱提高采收率效果有限^[14]。但当注入碳化水时，

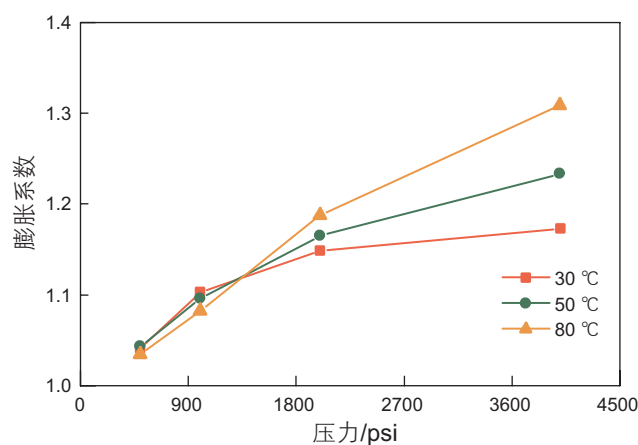
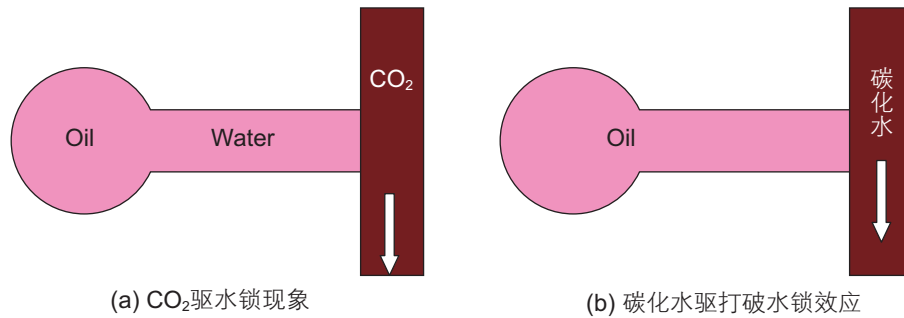


图 5 与碳化水接触后原油膨胀系数随压力变化^[13]

Fig. 5 Swelling factor of oil after contact with carbonated water^[13]

碳化水可与水膜互溶，使CO₂更容易进入到油相中，从而打破水锁效应(图 6 (b))。

Muller和Lake^[15]模拟地层中的水锁效应，建立了一维扩散模型。敏感性分析表明，岩心尺度下，水膜厚度、水膜临界厚度、界面上分配系数 3 个因素的影响较大，扩散系数对模型的影响很小，而当水膜体积

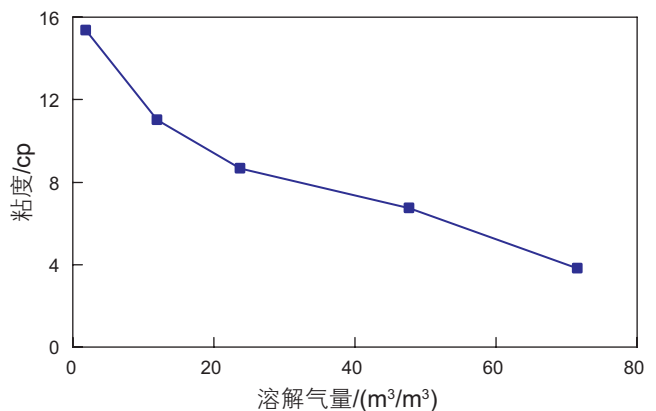
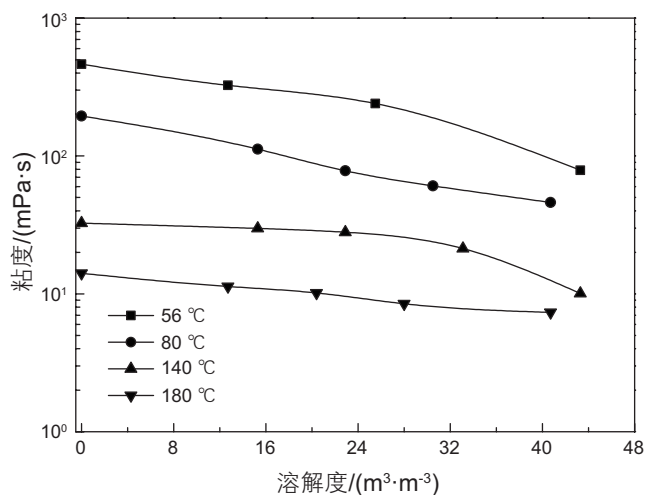
图6 碳化水驱与水膜混合促进CO₂扩散过程^[8]Fig. 6 Water blocking effect during (a) CO₂ flooding and (b) CWI^[8]

和束缚油体积比超过 0.33 时, CO₂ 溶解的膨胀作用将无法使水膜破裂, 油藏尺度下, 水锁效应的影响不大。此模型中, 假设的水膜厚度为 800 μm, 远大于孔隙直径, 因此水锁效应应该在很多相邻的孔隙产生, 而非单个孔隙。另外, Grogan^[16-17]等人的研究也表明, 水膜破裂与时间有关, 如果水膜厚度达到临界值后, 无论时间多长, 都不会破裂, 这与 Muller 和 Lake^[15]的结果一致; 但另一方面, Grogan 等人认为扩散系数对模型结果有一定影响, 这个结论和 Muller 和 Lake 的结论相悖^[8]。Bijeljic^[18]等人也通过模型分析, 证明了对于油藏尺度, 水膜厚度为 100~500 μm 时, 扩散达到平衡需要的时间约为 1 h, 而地层一般的渗流速度为 0.1~1 m/d, 因而水锁效应影响很小。Bijeljic^[18]在研究气驱模型时提出了两种机理: 一种是气扩散进入油滴中并引起其膨胀导致水锁膜破裂, 从而驱替出滞留油滴; 另一种是油中的轻质组分被气抽提, 引起油滴收缩, 加厚水膜的厚度, 使油滴更难以被采出, 这个理论更适合富气驱等烃类溶剂驱替。

1.2.3 降低原油粘度

当 CO₂ 自水相进入油相后, CO₂ 能够引起原油粘度降低, 改善了油水流动度比, 更加利于原油的流动。McFarlane^[19]采用粘度为 2.86 cp 的 Bradford 原油进行岩心驱替实验, 实验结果表明, 碳化水驱之后岩心的剩余油饱和度降低了 8%, 同时测量了驱替前后原油粘度, 碳化水驱之后原油粘度由 2.86 cp 降至 1.42 cp, 降幅达 50%。Sohrabi^[20]开展了碳化水高压可视化流动实验, 实验结果表明, 对于重油和轻油, 碳化水驱增油机理不同。对于轻油, 碳化水驱的主要机理是由于原油膨胀作用联通了死孔隙内剩余油; 对于重油, 碳化水驱的主要机理是由于原油粘度降低, 改善了油水流动度比。当前, 针对碳化水驱过程中粘度降低的研究较少, 但碳化水驱引起的原油降粘原理与 CO₂ 驱十分相似。唐杰^[21]测试了卡特班原油溶解不同量 CO₂ 条件

下原油粘度变化, 随着 CO₂ 溶解量的逐步增大, 原油粘度逐步降低, 溶解量达 70 m³/m³ 时, 原油粘度从最初的 16 cP 降低至 4 cP, 降低幅度达 75%(图 7)。刘海涛等人^[22]测量了 CO₂ 溶解于稠油后粘度的变化, 在注入 CO₂ 后, 稠油粘度显著降低(图 8)。

图7 溶解CO₂后原油黏度的变化^[21]Fig. 7 Viscosity of CO₂ saturated oil^[21]图8 溶解CO₂后稠油黏度的变化^[22]Fig. 8 Viscosity of CO₂ saturated oil at different temperature^[22]

Shokri Afra 等人开展碳化水驱实验,研究了原油粘度对碳化水驱的影响。图 9 展示了不同粘度原油碳化水驱采收率变化,原油粘度越高,碳化水驱见水时间越早,最终采收率越低,这是由于高粘度原油的油水流速比较大,波及效率较低;但原油粘度越高,碳化水驱在见水后的增油幅度越大^[23]。这是由于注水突破后 CO₂ 逐渐扩散至原油中,原油粘度降低,改善了油水流量比,因此对于粘度较高的原油,注水突破后的采收率提高幅度较大。表 1 对比了相同粘度原油碳化水驱与水驱的效果,碳化水驱注水突破的时间普遍晚于水驱。碳化水驱过程中,CO₂ 扩散使得原油粘度降低,流量比得到改善。另外,原油粘度越低,注水

突破时间差异越大,原因是高粘度原油的 CO₂ 扩散系数较低^[24],即 CO₂ 扩散至原油内的速度较低,因而在有限的时间内扩散作用较弱,注水突破时间较早。各组碳化水驱实验在注水突破后的采收率提高幅度均明显高于水驱,且原油粘度越大,差异越明显,表明流体的持续注入对突破后采收率影响较小,而 CO₂ 的扩散、降粘作用具有重要影响^[23]。

1.2.4 改变储层润湿性

CO₂ 溶于水后会形成碳酸,酸性流体在与储层表面接触后发生离子反应,可逐步改善储层润湿性,促进原油的流动。

表 2 展示了 Ali 等人^[25]测量的砂岩与不同浓度的碳化水接触后与原油的接触角。随着碳化水浓度增大,pH 值降低,接触角从 62.93°减小至 42.71°,界面润湿性变得更偏向水湿。

Seyyedi 等人^[26-27]开展一系列接触角实验,对比不同矿物岩石接触碳化水前后润湿性的变化。对于未老化和老化后的云母、方解石及老化后的石英,在与碳化水接触后,原油与岩片的接触角均有所降低,且相比于未老化的岩片,老化后的岩片接触角降低幅度更大(图 10、图 11)。老化后的石英,接触角从 76°变为 61°;老化后的云母,其接触角从 89°变为 63°;老化后的方解石,其接触角从 144°变为 97°,可看出碳化水对岩石润湿性影响较大。然而对于未老化的石英,其与碳化水接触后接触角反而增大。通过测量不同压力下未老化石英与碳化水驱接触前后的接触角,实验得到的规律保持一致。Seyyedi 等人认为,石英属于二氧化硅矿物类,当 pH 值高于 2~3 时,具有负电荷,石

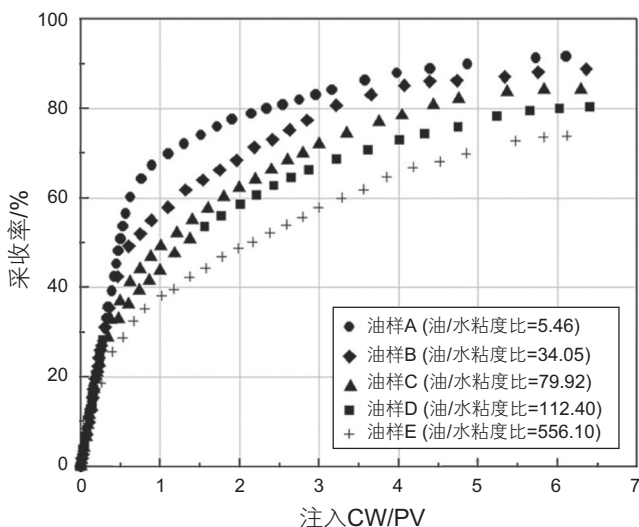


图 9 不同黏度原油碳化水驱采收率变化曲线^[23]

Fig. 9 Experimental results of CWI with different oil viscosity^[23]

表 1 不同黏度原油碳化水驱与水驱采收率对比^[23]

Table 1 Comparison of CWI and water flooding recovery of different viscosity crude oil^[23]

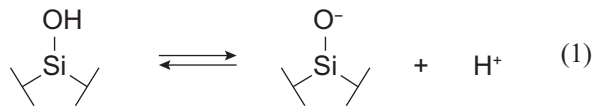
原油/碳化水黏度比	注入突破前			注入突破后			碳化水驱整体提高采收率幅度/%
	水驱采收率/%	碳化水驱采收率/%	碳化水驱提高采收率幅度/%	水驱采收率/%	碳化水驱采收率/%	碳化水驱提高采收率幅度/%	
5.5	46.4	56.5	10.5	63.7	91.7	28.0	35.2
79.9	18.5	28.3	9.8	36.4	84.2	47.8	55.9
556.1	10.5	14.5	4.0	23.6	73.1	49.5	58.6

表 2 与不同浓度碳化水接触后的岩片与原油接触角变化^[25]

Table 2 Experimental results of contact angle with different concentration^[25]

碳化水浓度/%	0	15	30	40	50	100
pH 值	7.0	5.78	4.64	4.52	4.40	4.25
接触角/°	62.93	58.70	55.30	46.73	43.63	42.71
润湿性	弱水湿	弱水湿	弱水湿	水湿	水湿	水湿

英表面的主要官能团为硅烷醇和硅酸基团, 官能团表面密度决定了石英的润湿性。pH值处于中性时, 石英表面的硅烷醇会发生如下反应:



当岩片与碳化水接触时, 溶液内氢离子浓度较高, 反应(1)会向左向进行, 岩石表面离子浓度降低; Chiquet等人认为, 电荷的减少导致了水膜的不稳定性, 增加了接触角^[28], 这与Gribanova的研究^[29]相吻合。

1.2.5 降低界面张力

在地层条件下, 当碳化水被注入地层后, 扩散至原油中的CO₂可与原油中的轻烃组分发生汽化和萃取, 形成一种“新气相”, 从而使油水界面张力降低,

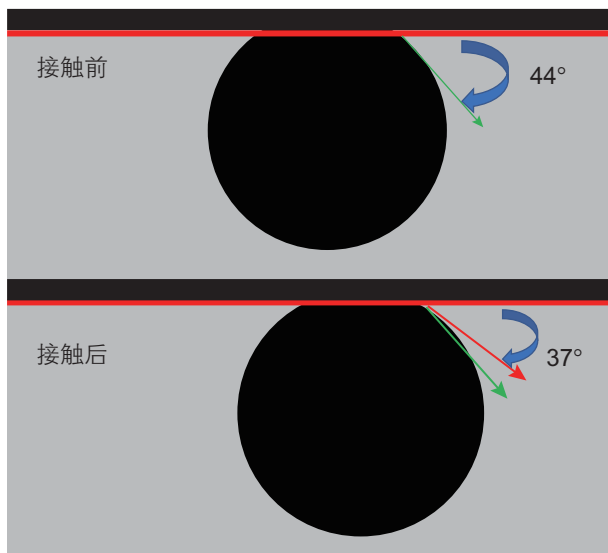


图 10 岩片与碳化水接触前后, 原油与岩石表面接触角^[26]

Fig. 10 Contact angle before and after contacting with carbonated water^[26]

毛细管阻力减小, 进而增加原油采收率^[30]。Sohrabi等人^[9]开展了碳化水可视化流动微观模型实验。实验表明, 在注入碳化水 6 min左右, 碳化水与原油形成一种“新气相”(图 12), 在实验开始的 2 h内, “新气相”形成速度非常快, 对原油整体膨胀的贡献率达到了 18%。在碳化水持续注入 1 d时, “新气相”对原油整体膨胀的贡献率达到了 28%, 其整体扩充效果是仅靠原油体积膨胀的两倍多, 且碳化水/原油体系界面张力降低。李宾飞等人^[31]测量了在不同温度、压力条件下原油与碳化水的界面张力(图 13)。原油与碳化水接触后, 界面张力有所降低, 且随着温度升高, 界面张力降低明显, 最高降幅可达 20%; 压力对界面张力的影响不如温度变化对界面张力的影响明显。Grape^[32]开展碳化水渗吸实验。实验结果表明, 碳化驱可以提高渗吸速率和渗吸采收率, 实验过程中油水界面张力下降且岩心润湿性得到改善。

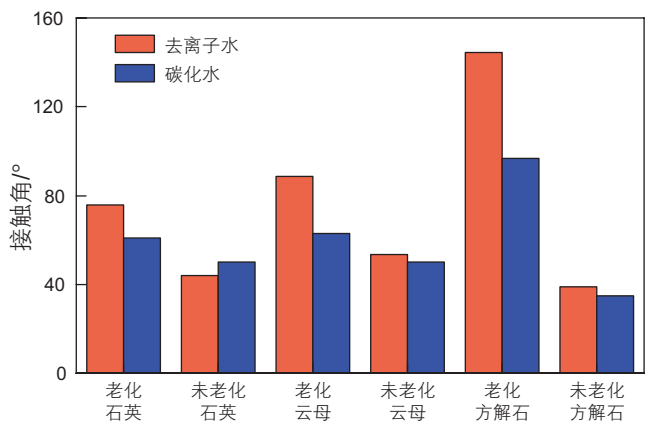
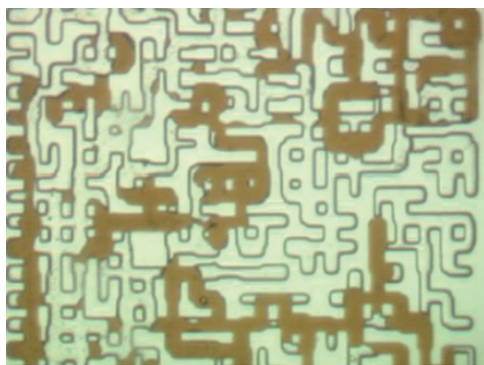
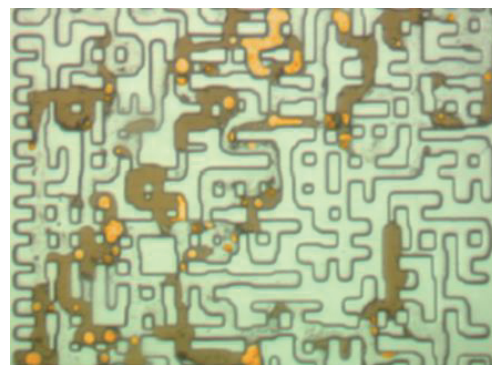


图 11 不同种类的未老化、老化岩石与碳化水接触前后接触角变化^[26]

Fig. 11 Contact angle change before and after contacting with carbonated water^[26]



(a) 碳化水驱前



(b) 碳化水驱2天后

图 12 碳化水驱替前后原油的变化 (棕色为油, 黄色为新流体相)^[9]

Fig. 12 Oil distribution of oil and water (a) before CWI and (b) after CWI^[9]

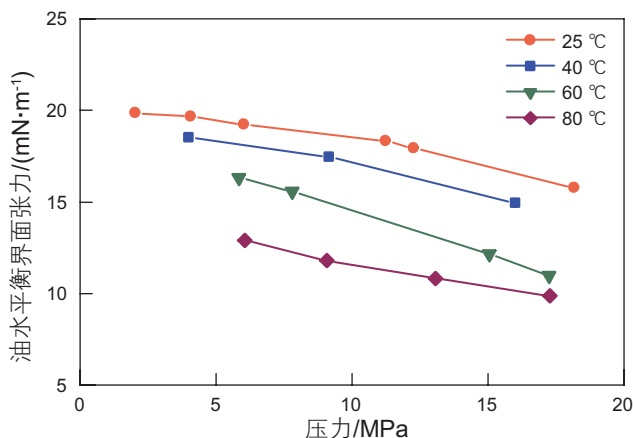


图 13 不同温压下的原油—碳化水体系平衡界面张力^[31]
 Fig. 13 IFT between oil and carbonated water in different pressure and temperature^[31]

Yang 等人^[33]建立了表面张力对残余油饱和度影响的关系，在温度较高时，表面张力随着 CO₂ 浓度的增加而降低，在 CO₂ 浓度达到 56% 时，在较低的表面张力下，可以采出更多的原油，降低残余油饱和度。

2 碳化水驱研究现状

当前，有关碳化水驱的研究主要为室内实验与理论模型研究，矿场应用案例较少。其中，室内实验主要分为碳化水岩心驱替实验、碳化水渗吸实验、碳化水/原油接触实验，理论模型主要针对如何描述碳化水中 CO₂ 在油水间传递过程这一问题进行研究。

2.1 碳化水驱油效率实验

岩心驱替实验是实验室评价驱油效果的常用方式之一。自 1950 年来，已有多位学者使用不同性质的岩心、原油开展碳化水驱实验，各实验材料参数、实验条件与实验结果在表 3 中列出。从表 3 可以看出，碳化水驱效果普遍好于水驱，具有良好的提高采收率潜质。

当前，针对碳化水驱提高采收率方法研究的学者主要有 Heriot Watt University 的 Mehran Sohrabi、University of Regina 的 Farshid Torabi、University of Calgary 的 Mingzhe Dong、中国石油大学(北京)的于海洋等。Sohrabi 等人使用中高渗岩心开展岩心驱替实验，评价碳化水驱效果；使用微观可视化装置，开展碳化水驱可视化实验，重点研究碳化水驱过程中的增油作用机理和渗流规律，如原油膨胀、形成的新气相等，并依据实验中观察到的现象建立碳化水驱机理理

论模型^[8]，优化数值模拟方法^[34]。Torabi 等人开展了一系列细管驱替实验，重点研究碳化水驱过程中的敏感性参数，如碳化水浓度、注入速度、压力、温度、非均质性等。Dong 等人开展了一系列碳化水/原油接触实验，重点研究碳化水驱过程中 CO₂ 传递扩散过程，建立了碳化水/原油体系的传质扩散模型^[35]，通过实验手段确定了扩散平衡时间，分析了扩散过程中油相和水相的密度变化，进行了敏感性因素分析；使用中高渗岩心，探究利用碳化水+表面活性剂前置段塞改善 CO₂ 驱的效果，并进行了注入量的敏感性分析。

随着常规油气资源的减少，致密油成为继页岩气之后全球非常规油气勘探开发的新热点，在美国、加拿大等国家都得到了商业性开发。近年来，我国借鉴国外先进理念与技术，对致密油藏进行开发并取得了一定的成绩^[36]。但我国致密油藏采收率普遍偏低，开发过程中面临着储层物性差、裂缝发育不均、水锁效应强等一系列问题^[37-39]。目前，现有的开发技术都不能有效解决致密油藏开发面临的问题，水驱驱油效率低，最终采收率低；气驱气窜严重，波及效率低^[40-41]。结合水驱与气驱的优点，部分学者提出了使用碳化水驱提高致密油藏采收率的方法。于海洋等人^[42]使用长庆油田致密储层岩心与脱气原油，开展了致密岩心碳化水驱、碳化水+表面活性剂驱实验，并对比了相同 CO₂ 量注入条件下碳化水驱、碳化水+表面活性剂驱、水气交替注入的驱替效果，并进行了敏感性因素分析。

综合已开展的碳化水驱油效率实验研究，主要有以下几点认识：

- (1) 碳化水驱具有比水驱更高的驱油效率，是一种能够有效提高采收率的方法。
- (2) 碳化水驱突破时间晚于水驱的注水突破时间。
- (3) 直接进行碳化水驱的采收率比水驱后碳化水驱采收率高。

相关研究的详细内容将在本文第 3 节中进一步具体总结说明。

2.2 碳化水渗吸实验

碳化水由于其中 CO₂ 可由水相逐渐传递至油相中，并改变储层润湿性、降低界面张力，因此能够在水渗吸的基础上进一步促进渗吸作用的进行。目前，有部分学者已开展了碳化水渗吸实验，实验结果均表明，碳化水能够提高渗吸速率并提高渗吸最终采收率。Grape^[32]利用碳化水进行了一系列渗吸实验，碳化水

表3 相关碳化水驱驱替实验总结
Table 3 Summary of CWI experiments

文献 编号	渗透率 /(mD)	孔隙度 /(%)	原油黏度 /(cP)	实验压力 /(MPa)	实验温度 /(°C)	碳化水 注入形式	水驱采收率 /(%)	碳化水驱采收率 /(%)	采收率提高幅度 /(%)	渗透率分级 /(mD)
Sohrabi ^[43]	4580	35	145	17	38	直接碳化水驱	46.5	65.3	18.8	>1000
	4580	35	145	17	38	水驱后碳化水驱	66.9	77.4	10.5	>1000
	4580	35	145	14	38	水驱后碳化水驱	56.2	64	7.8	>1000
	4580	35	145	17	38	水驱后碳化水驱	46.5	59.8	13.3	>1000
Kechut ^[44]	4580	0.25	158	17	38	水驱后碳化水驱	58.4	67.6	9.2	>1000
Sohrabi ^[43]	1300	18.5	0.82	14	38	直接碳化水驱	71	78.6	7.6	>1000
Sohrabi ^[43]	1300	18.5	81	14	38	直接碳化水驱	50.2	54.1	3.9	>1000
Kechut ^[44]	1300	18.5	0.83	14	38	直接碳化水驱	71.02	76.45	5.43	>1000
Foroozesh ^[45]	1300	19	0.83	14	38	直接碳化水驱	69	73	4	>1000
	850	16	0.83	14	38	直接碳化水驱	59	68	9	100~1000
Sohrabi ^[43]	850	16.5	0.82	14	38	直接碳化水驱	58.5	70.3	11.8	100~1000
Seyyedj ^[46]	142/158	23.7/23.1	14	17	38	直接碳化水驱	61.45	67.64	6.19	100~1000
	160/132	27.8/27.8	14	17	38	直接碳化水驱	59.1	70.46	11.36	100~1000
Ahmadi ^[47]	30~150	8~11	0.2109	48	142	直接碳化水驱	38.2	41~60	2.8~21.8	10~100
Mahzari ^[48]	96.21	25.83	-	17	38	水驱后碳化水驱	40	55.3	15.3	10~100
Kilybay ^[49]	20.25	22.15	<1.43	2	100	水驱后碳化水驱	63	75.46	12.46	10~100
Shakiba ^[50]	11.92	24.12	64	14	40	直接碳化水驱	31.7	57.2	25.5	10~100
	11.26	23.8	64	14	40	水驱后碳化水驱	31.7	72.2	40.5	10~100
Perez ^[51]	30	22	-	14	-	水驱后碳化水驱	22	35	11	10~100
Kilybay ^[49]	8.167	16.64	<1.43	2	100	水驱后碳化水驱	69.3	76.9	7.6	<10
	3.8	24.1	<1.43	2	100	水驱后碳化水驱	63.3	68.2	4.9	<10
	1.509	17.48	<1.43	2	100	水驱后碳化水驱	52.7	62.1	9.4	<10
于海洋 ^[42]	0.13~0.21	10.31~12.76	1.27	15	25	水驱后碳化水驱	28.89	36.11	7.22	<0.3

提高了渗吸速率和渗吸采收率，随后他们在实验过程中，发现油水界面张力下降而且岩心的润湿性得到了改善。Perez 等人^[51]开展碳化水动态渗吸实验，并对实验敏感性因素进行分析。使用碳化水渗吸能够提高渗吸速率与采收率，且渗吸采收率随浓度的增大而增大，当浓度从 2.3% 增长至 5.0% 时，动态渗吸采收率从 26.9% 增长至 38.6% (图 14(a))。图 14 (b) 展示了碳化水动态渗吸采收率随温度的变化，温度越高，动态渗吸采收率越大；相比不同温度下纯水动态渗吸，碳化水渗吸受温度的影响更为明显。Fjelde 等人^[52]使用碳酸盐岩岩心开展了碳化水渗吸、水渗吸后继续使用碳化水渗吸的实验。如图 15 所示，使用碳化水渗吸相比水渗吸可提高 20% 的渗吸采收率；水渗吸后使用碳化水渗吸可提高 8%~16% 的渗吸采收率。王锐等人^[53]开展了碳化水接触角、渗吸实验。岩片在碳化水中浸

泡 24 h 后，润湿角有明显改善，而在 24 h 后，润湿角改善不明显 (图 16)。Seyyedi 和 Sohrabi^[27]使用油湿性砂岩和碳酸盐岩岩心开展渗吸实验与接触角实验。渗吸实验开始后 3 d 开始出油；图 17 展示了碳酸盐岩、砂岩岩心水渗吸和碳化水渗吸过程中溶液内离子浓度的变化。通过分析流体组成，碳酸盐岩 (主要成分为 CaCO_3) 水渗吸阶段离子浓度几乎没有变化，而开始碳化水渗吸后，溶液内钙离子浓度增大，意味着碳化水渗吸阶段发生了矿物溶解；砂岩岩心在渗吸及碳化水渗吸阶段，溶液内离子浓度均无明显变化，因此矿物溶解并不是砂岩岩心碳化水渗吸提高采收率的原因所在。Manshad 等人^[54]使用了低盐度碳化水进行渗吸实验，低盐度碳化水能够取得比高盐度碳化水更高的渗吸采收率 (图 18)。

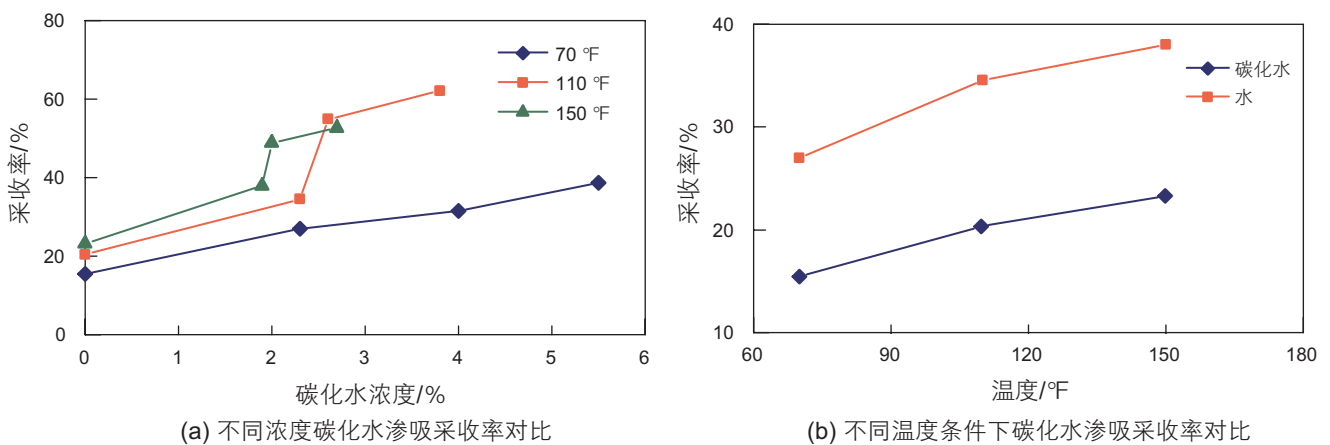


图 14 温度和压力对碳化水渗吸采收率的影响^[51]

Fig. 14 Carbonated water imbibition recovery at different pressure and temperature^[51]

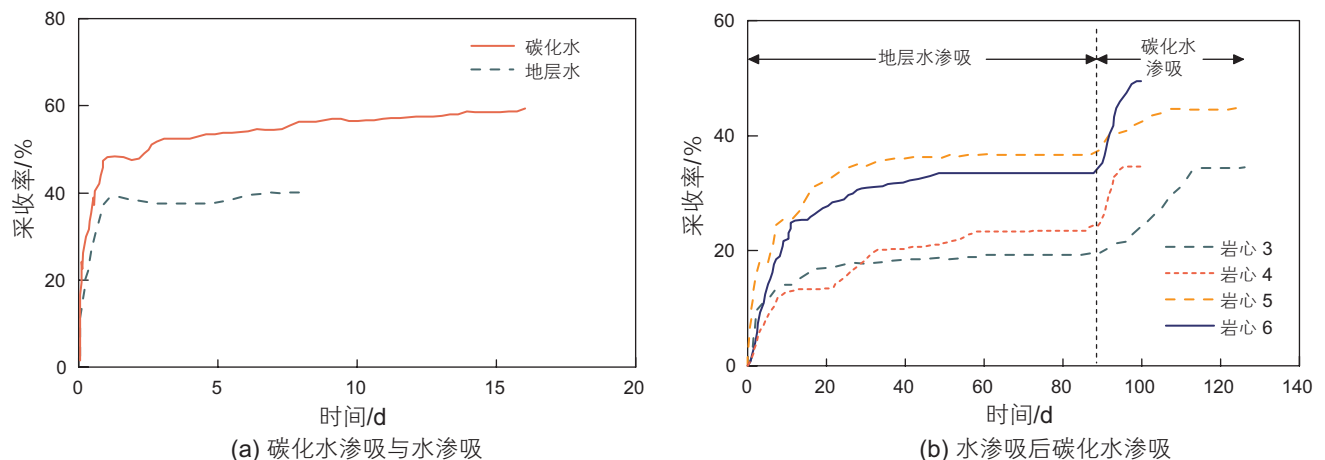


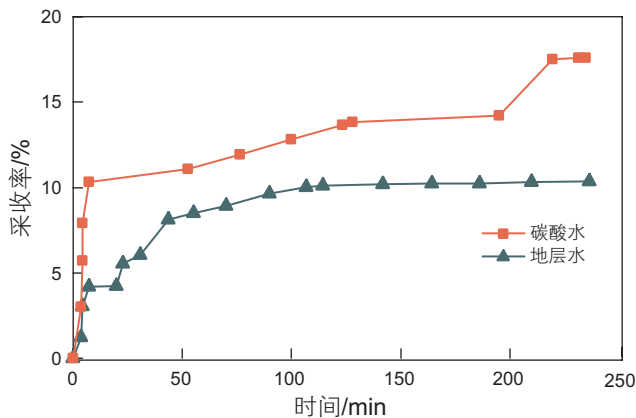
图 15 碳化水渗吸与水渗吸对比^[52]

Fig. 15 Comparison of imbibition recovery between carbonated water and water^[52]

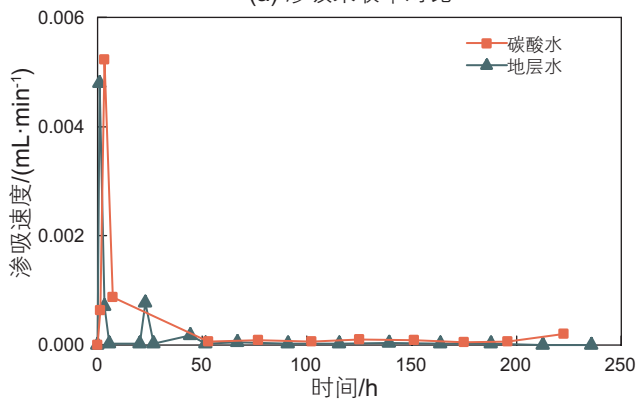
2.3 碳化水驱矿场应用

虽然碳化水驱在室内研究阶段效果很显著,但当前碳化水驱在矿场应用案例较少,且应用目标油藏均为低渗油藏^[7,55-59]。

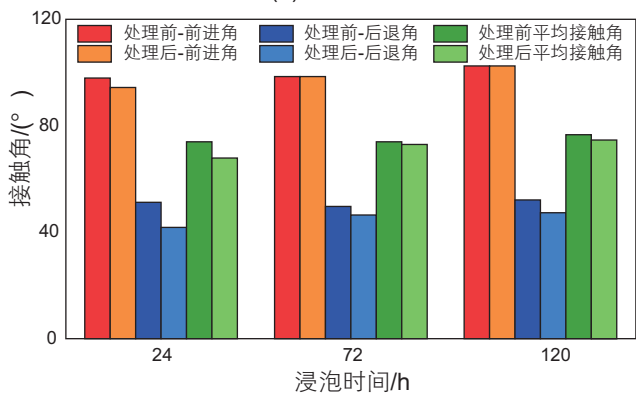
1958年后, Oil Recovery Corporation在美国Oklahoma州开展了4个碳化水驱矿场实验项目,油藏基本物性参数如表4所示。1958年4月, Bartlesville油田开展



(a) 渗吸采收率对比



(b) 渗吸速率对比

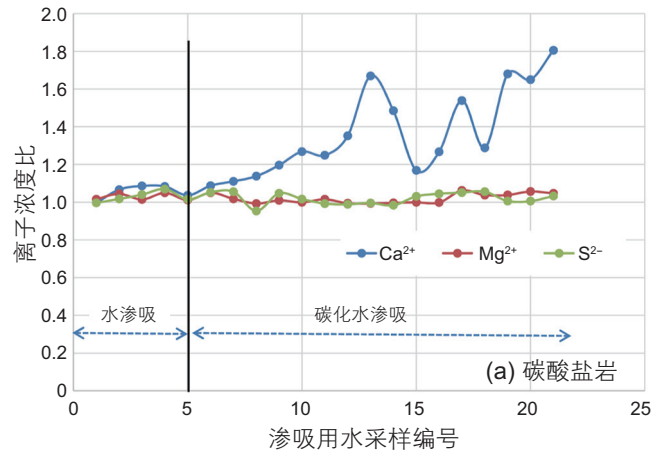


(c) 碳化水浸泡前后润湿接触角的变化曲线

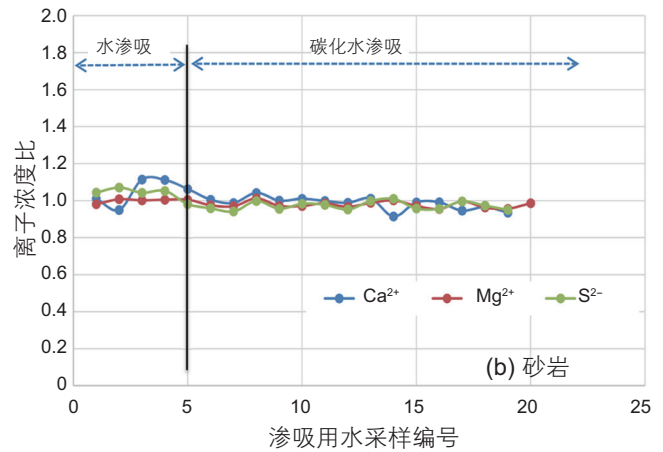
图 16 碳化水渗吸对润湿角的影响^[53]

Fig. 16 Comparison of imbibition recovery between carbonated water and water^[53]

了K&S计划的碳化水驱矿场实验,碳化水注入时间为2年,后续继续采用水驱^[55]。增产效果显著;注入碳化水的井注水量为注入水的临井注水量的2~4倍,且在注入碳化水后的继续水驱阶段,注水量得以保持。1959年4月, Wirt油田开展了碳化水驱试验(Project



(a) 碳酸盐岩



(b) 砂岩

图 17 碳化水渗吸过程中溶液内离子浓度变化^[27]

Fig. 17 Changes in ion concentration in solution during carbonated water imbibition^[27]

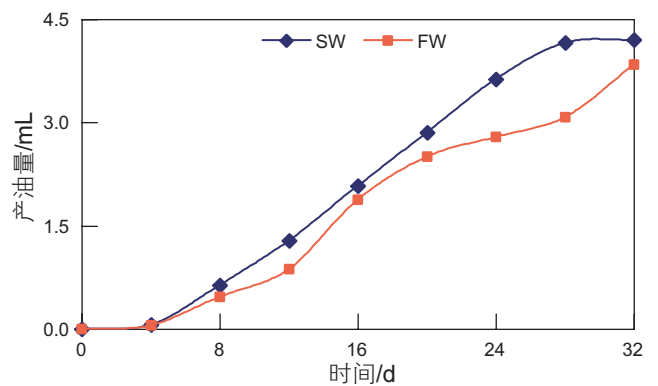


图 18 低盐度碳化水渗吸与碳化水渗吸采收率对比^[54]

Fig. 18 Comparison of imbibition recovery between low salinity carbonated water and carbonated water^[54]

表 4 碳化水驱的矿场实施项目油藏物性参数

Table 4 Reservoir properties of the block applied with CWI

计划名称	平均渗透率/mD	平均孔隙度/%
K&S	56	17.6
Wirt (Project 33)	44	16.0
Post oak	40	16.6
Dome	22	14.5
White and Baker	24	21

33)^[7], 不到 1 年的时间里, 日产油从 15 桶/天增长到 420 桶/天, 注水速度从水驱阶段的 700 桶/天增长到 1500 桶/天, 1959~1962 年阶段, 累产油达 215 000 桶, 达到了水驱最终预测采油量的 80%。1960 年, 开展了 Post oak Project 进行碳化水驱, 随后产油量和注水量均大幅度提高, 1 年之内日产油从 300 桶/天攀升至 860 桶/天。1961 年 10 月, Dome project 进行碳化水驱^[56], 将 CO₂ 和水在地下混合形成碳化水, 实施碳化水驱, 产量迅速上升, 到 1962 年 1 月, 原油产量达

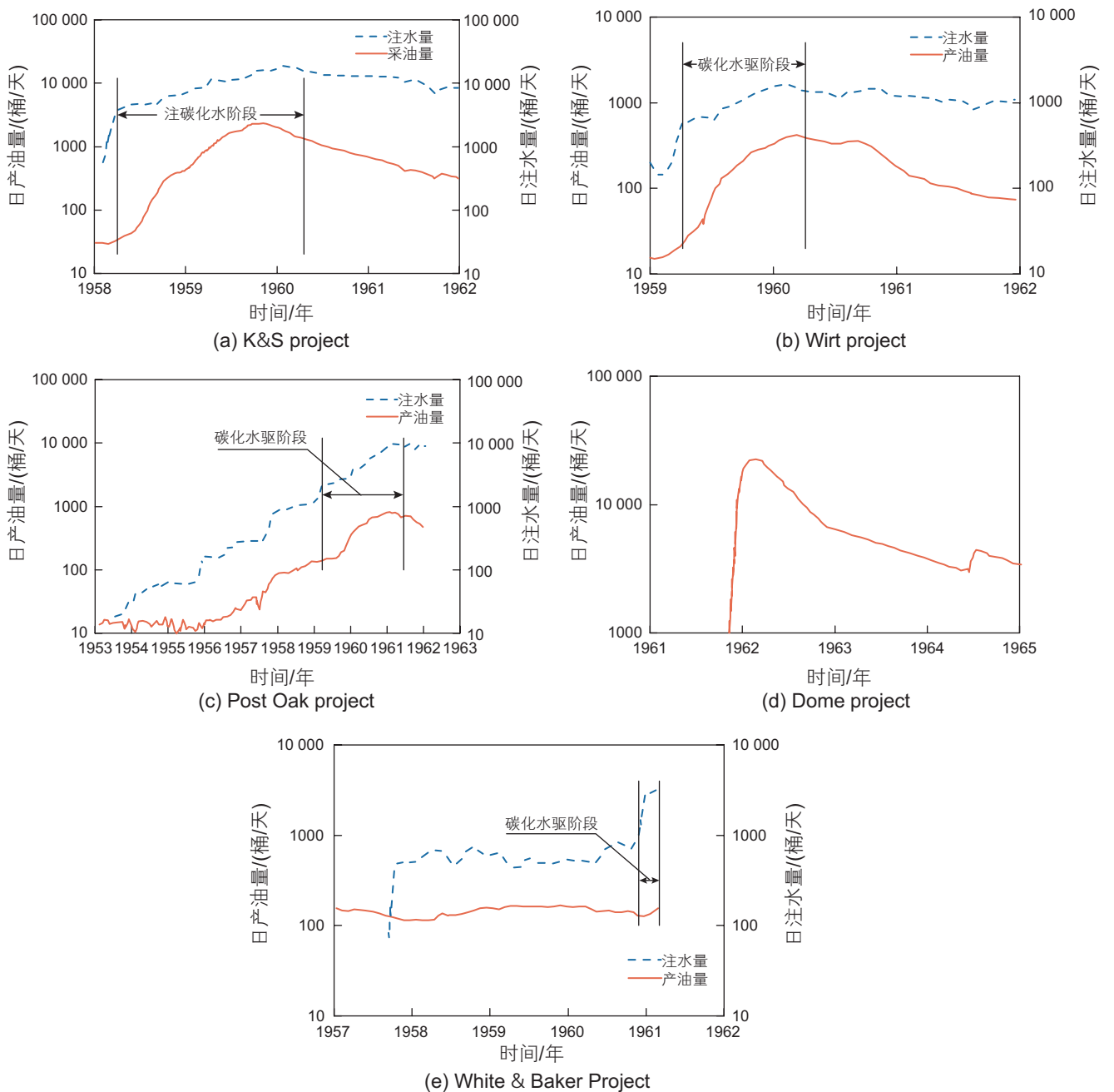


图 19 碳化水驱的矿场实施项目产量曲线^[7,55-59]

Fig. 19 Production history of CWI pilot tests^[7,55-59]

到最大值,为140桶/天。碳酸水能够溶解地层中的碳酸盐矿物,从而改善注入能力^[57-58]。1960年11月,美国Texas州White and Baker油田开展碳化水驱矿场实验,碳化水驱后产油量迅速增加,注入能力为先前水驱的4~6倍^[7]。1967年,美国阿拉斯加地区开展碳化水驱矿场实验,注水速度大幅提高^[59]。

从已有碳化水驱矿场应用案例结果来看,碳化水驱技术应用效果良好,增油效果明显。

2.4 碳化水驱CO₂传递过程

碳化水驱过程的状态变化比常规水驱复杂,主要原因在于需要描述CO₂在油水中的传递过程,而常规组分模型把水当作惰相,在进行数值模拟时,忽略水和油之间的组分交换。因此,需要提出新的理论去描述碳化水驱相态。对于CO₂在油水中的传递过程,调研了如下3种方法:亨利常数法^[60]、经验公式法^[61]和状态方程法^[62-63]。

亨利常数法属半经验方法,水相逸度由亨利系数表示,油相逸度用立方状态方程计算,同样基于平衡时逸度相等和质量守恒可求解平衡状态。Chang等人^[61]提出的经验公式可计算CO₂在纯水中的溶解度,在一定温度、压力下用经验公式计算溶解度,可简化水相中逸度的求取,平衡状态的计算方法与状态方程法相同。状态方程法基于水相与油相各组分逸度相等和质量守恒的条件,在已知温度和压力下,可通过逐次替换迭代法或牛顿迭代法求解平衡状态;它对烃类混合物有较高的预测精度,如果体系含有强极性物质,可以引入过吉布斯自由能模型(例如Huron-Vidal混合规则,Wong-Sandler混合规则等)。上述3种方法的提出基于CO₂/水二元体系,后来被推广到水-油体系的相平衡计算。

2.4.1 亨利系数法

英国化学家William Henry在1803年提出亨利定律:“在等温等压下,某种挥发性溶质在溶液中的溶解度与液面上该溶质的平衡压力成正比”。对于CO₂在水相中溶解的情况,亨利常数可以表示为公式(1)。

$$H_i = \frac{p_i}{x_i} \quad (1)$$

其中: H_i —组分*i*的亨利常数,Pa;

x_i —组分*i*的摩尔分数;

p_i —组分*i*的分压,Pa。

亨利定律适用于溶解度很小的体系,在油-水体系中,CO₂在水相中溶解度很小,故该方法有其合理

性。Nghiem等人^[64]基于亨利定律提出了一套能计算石油轻质组分(包括H₂S,CO₂,N₂和C₁~C₄)在水中溶解度的方法,经过不断发展,形成了一套可靠的计算体系,但此方式主要适用于气-液平衡。现在对其总结如下。

在平衡状态,气相和液相的组分均满足如公式(2)的平衡条件,

$$f_{ig} - f_{iw} = 0 \quad (2)$$

其中: f_{ig} , f_{iw} 为组分*i*分别在气相和液相中的逸度,Pa。

因为逸度表示实际气体的有效压强,公式(2)可改写为公式(3):

$$f_{iw} = x_i H_i \quad (3)$$

H_i 是温度、压力的函数,因此在不同温度压力条件下,可以写为:

$$\ln H_i = \ln H_i^* + \frac{v_i(p - p^*)}{RT} \quad (4)$$

其中: p^* —参考压力,Pa;

H_i^* —亨利常数在 p^* 下的值;

R —理想气体常数,(J/(mol⁻¹·K⁻¹));

T —温度,K。

方程(4)的方法只适用于温度和盐度变化不大的情况,Harvey^[65]提出计算饱和压力下亨利系数的方法。

$$\ln H_i^s = \ln p_w^s + A(T_{r,w})^{-1} + B(1 - T_{r,w})^{0.355} (T_{r,w})^{-1} + C[\exp(1 - T_{r,w})](T_{r,w})^{-0.41} \quad (5)$$

其中: H_i^s 为组分*i*在饱和压力下的亨利系数;

p_w^s 为水的饱和压力,MPa;

$T_{c,w}$ 为水的临界温度,K;

$T_{r,w} = T / T_{c,w}$ 为水的对比温度;

对于CO₂,系数A=-9.4234,B=4.0087,C=10.3199; p_w^s 可用Saul和Wagner^[66]在1987年提出的经验公式计算。

因此,在任意温度、压力下的亨利常数可以表示为:

$$\ln H_i = \ln H_i^s + \frac{1}{RT} \int_{p_w^s}^p v_i dp \quad (6)$$

其中: v_i 为组分*i*在水相中的摩尔分体积,cm³/mol。

CO₂分体积的计算可以采用Garcia^[67]提出的经验公式:

$$v_{co_2} = 37.51 - 9.585 \times 10^{-2} T_{cels} + 8.740 \times 10^{-4} T_{cels}^2 - 5.044 \times 10^{-7} T_{cels}^3 \quad (7)$$

其中： T_{cels} 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4.2 经验公式法

Chang 等人^[61]在 1998 年提出计算 CO_2 在纯水中溶解度的经验公式：

$$R_{\text{sw}} = a \cdot p \cdot \left[1 - b \cdot \sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{c \cdot p}{c \cdot p + 1} \right) \right] \text{ if } p < p^{\circ} \quad (8)$$

$$R_{\text{sw}} = R_{\text{sw}}^{\circ} + m \cdot (p - p^{\circ}) \text{ if } p \geq p^{\circ} \quad (9)$$

其中：

$$a = \sum_{i=0}^4 a_i \cdot 10^{-3i} \cdot T_F^i \quad (10)$$

$$b = \sum_{i=0}^4 b_i \cdot 10^{-3i} \cdot T_F^i \quad 0 < b < 1 \quad (11)$$

$$c = 10^{-3} \sum_{i=0}^4 c_i \cdot 10^{-3i} \cdot T_F^i \quad (12)$$

$$p^{\circ} = \frac{2}{\pi} \frac{\sin^{-1}(b^2)}{c \cdot \left[1 - \frac{2}{\pi} \sin^{-1}(b^2) \right]} \quad (13)$$

$$R_{\text{sw}}^{\circ} = a \cdot p^{\circ} \cdot (1 - b^3) \quad (14)$$

$$m = a \left\{ 1 - b \left[\sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{c \cdot p^{\circ}}{c \cdot p^{\circ} + 1} \right) + \frac{\pi}{2} \frac{c \cdot p^{\circ}}{(c \cdot p^{\circ} + 1)^2} \cos \left(\frac{\pi}{2} \frac{c \cdot p^{\circ}}{c \cdot p^{\circ} + 1} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

其中： R_{sw} 为 CO_2 在纯水中溶解度 (scf/STB)； T_F 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ ； p 为压力 (psia)；公式中的系数如表 5 所示。

在 Chang 等人^[61]的文章中，水相被处理成 CO_2 /水的二元体系，只有 CO_2 能够在油相和水相中存在，因此 CO_2 在油—水体系中的平衡条件可表示为：

$$f_{\text{CO}_2, \text{w}} = f_{\text{CO}_2, \text{v}} \quad (16)$$

即 $\omega_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2, \text{w}} = y_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2, \text{v}}$ 。其中，下标 w 表示水相，v 表示富含 CO_2 的相。 ω_{CO_2} 为 CO_2 在水相中的摩尔分数。在 CO_2 /水的二元体系中，水在富含 CO_2 的相中的分压非常小，其摩尔分数也很小，故可认为 $y_{\text{CO}_2} \approx 1$ ，由此可得：

$$\phi_{\text{CO}_2, \text{w}} \approx \frac{\phi_{\text{CO}_2, \text{v}}^{\text{EOS}}}{\omega_{\text{CO}_2}} \quad (17)$$

其中： $\phi_{\text{CO}_2, \text{v}}^{\text{EOS}}$ 为纯 CO_2 在油藏温度和压力下的逸度，可由状态方程计算。

计算出逸度之后， CO_2 在油水相中的分配关系可由公式(18)确定(三相存在的情况)，即其在油水相中的分配满足逸度相等的条件。

$$f_{\text{CO}_2, \text{x}} = f_{\text{CO}_2, \text{w}} \quad (18)$$

其中，x 为油相或气相，表明平衡时水相中 CO_2 的逸度与液相和气相的逸度相等。

2.4.3 过吉布斯自由能法

二参数立方状态方程，在石油领域应用广泛，它们可以很好地预测烃类流体在高温、高压下的相平衡。但二参数立方状态方程也有其显著的缺点，当局部组成效应显著时，比如引入强极性组分时，精度不高；温度变化范围较大时，预测效果不佳。传统的二次方混合规则适用于接近于理想气体的体系，但在烃—水体系中，容易形成不能混合的液相(水相与油相)，故传统的方法预测效果较差。

为了解决包含水相的相平衡计算问题，许多学者提出了过吉布斯自由能模型，其中比较典型的有 UNIQUAC^[68]和 NRTL^[69]模型，但该模型只适用低压下液相行为的预测，气相需其它模型来描述，无统一的状态方程来描述气—液相。Huron 和 Vidal^[70]将过吉布斯自由能模型整合到立方型状态方程中，借助 NRTL 混合规则，将状态方程的 a 参数进行改进。该方法不仅保留了状态方程对烃相的预测能力，还极大地提高了对含极性组分体系的预测精度。后来，Pedersen^[71]等人改进了 Huron 等人的模型，用于 PVTsim 中含水相的闪蒸计算。

Huron 和 Vidal 对状态方程 a 参数的改进概述如下：

$$a = b \left(\sum_{i=1}^N \left(z_i \frac{a_i}{b_i} \right) - \frac{G_{\infty}^E}{\ln 2} \right) \quad (19)$$

其中： G_{∞}^E 为过吉布斯自由能，可由公式(20)计算。

表 5 经验公式法中的系数

Table 5 Coefficients in formula 8-15

参数	$i = 0$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
a_i	1.163	-16.630	111.073	-376.859	524.889
b_i	0.965	-0.272	0.0923	-0.1008	0.0998
c_i	1.280	-10.757	52.696	-222.395	462.672

$$\frac{G_{\infty}^E}{RT} = \sum_{i=1}^N z_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} b_j z_j \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_{k=1}^N b_k z_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (20)$$

其中： α_{ji} 为非随机参数，主要作用是考虑局部组分效应； $\alpha_{ji}=0$ 表示完全随机混合体系。 τ_{ji} 表示不同组分分子间的二元交互关系，由公式(21)计算。

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (21)$$

其中： g_{ji} 为组分 $j-i$ 交互的能量参数。

对Huron和Vidal混合规则进行适当的简化，可变成传统的二次混合规则，这是其非常实用的特征。只要极性混合物特征进行恰当的特征，Huron和Vidal混合规则同时适用于烃类混合物和极性混合物。综上所述，过吉布斯自由能模型(比如Huron和Vidal模型)可用于碳化水驱过程的闪蒸计算。杨中林等人提出，可以使用PR状态方程与Wong-Sandler混合规则^[72]来描述CO₂驱或碳化水驱中CO₂从水中传递至油中的过程，称为PR-WS模型^[73-74]。该模型的创新之处在于考虑CO₂在油水相中的平衡关系时，使用PR EOS方程和Wong-Sandler混合规则来求解CO₂在水相中的逸度。

3 碳化水驱敏感性因素分析

3.1 碳化水浓度

碳化水驱过程中，CO₂传递至油相，引发后续各种增油机理。因此，CO₂传递进入油相的量是影响碳化水驱效果的重要因素。

当碳化水中的CO₂未达到完全饱和的条件时，Mosavat等人^[75]研究了注入碳化水饱和度为50%与100%的条件下，碳化水驱的效果差异。碳化水驱实验在实验压力相同的条件下，当碳化水饱和度从100%降低至50%时，采收率降低了4.2%(图20)。Ahmadi等人^[47]使用伊朗某碳酸盐岩油藏储层岩心开展驱替实验。当CO₂浓度分别为0.8 mol%、1.6 mol%、3.2 mol%时，随着CO₂浓度的增大，采收率从水驱的40.9%提升至48.75%，这与Mosavat等人的研究趋势相同(图21)。高浓度的碳化水的注入使得更多的CO₂能够扩散传递进入油相中，发挥碳化水驱增油机理，因此高浓度碳化水驱采收率较高。

CO₂在水中的溶解度是压力与温度的函数^[62]。因此，当碳化水完全饱和CO₂时，不同压力与温度条件下碳化水浓度也有所不同，因此压力与温度均会对碳化水驱效果产生一定影响。Mosavat等人^[75]开展细

管驱替实验，研究不同浓度的碳化水驱替效果。在碳化水中CO₂饱和度均为100%的条件下，测量了不同压力下CO₂的溶解度与该条件下的碳化水驱采收率，实验结果如图22所示。随着压力的增大，CO₂在水中的溶解度和碳化水驱采收率均呈线性提高，但当压力达到6 MPa时，溶解度与碳化水驱采收率变化均出现拐点，提高幅度放缓。因此，在水完全饱和CO₂的条件下，受压力的影响，碳化水驱采收率与CO₂溶解度变化趋势基本相同，在达到一定压力后，碳化水驱采收率增长存在拐点。Fathollahi等人^[76]使用地层岩心开展的碳化水驱实验表明，注入压力为2000 psi(13.79 MPa)和3500 psi(24.13 MPa)时，最终采收率分别为42.73%和44.39%；当水驱后进行碳化水驱时，注入压力为2000 psi(13.79 MPa)和3500 psi(24.13 MPa)时，最终采收率分别为39.39%和40.00%。实验结果表明，在直接注入碳化水时，较高的注入压力能够取得较高的驱油效率；而对于水驱后

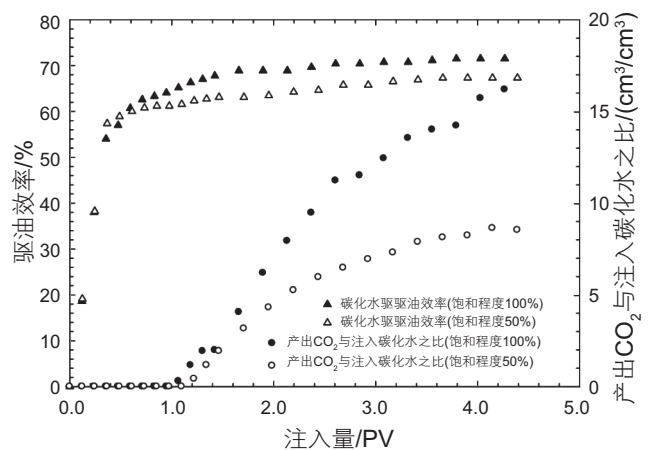


图20 饱和度为50%与100%时碳化水驱采收率对比^[75]
Fig. 20 Oil recovery of carbonated water with 50% saturated and 100% saturated^[75]

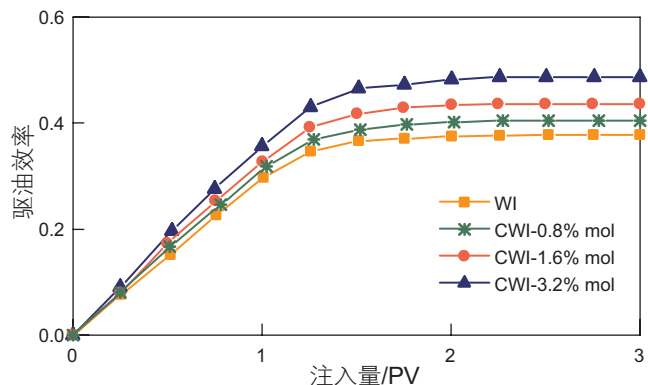


图21 不同浓度碳化水驱采收率曲线^[47]
Fig. 21 Oil recoveree of CWI with different concentration^[47]

进行碳化水驱，注入压力的差异对最终驱油效率的影响很小。

Mosavat^[75]通过细管驱替实验研究了温度对于碳化水驱的影响。实验结果表明，在 25 °C 和 40 °C 的条件下，碳化水驱最终采收率分别为 68% 和 65%。随着温度的升高，CO₂ 在油水中的溶解度逐渐降低，因此在 40 °C 条件下，碳化水驱过程中进入油相中的 CO₂ 较少，采收率较 25 °C 下的实验结果低(图 23)。

3.2 注入时机

目前，已有多项研究使用了不同种类与条件的岩心开展了直接碳化水驱与水驱后碳化水驱的驱替实验对比，实验结果表明，直接进行碳化水驱的提采效果高于水驱后进行碳化水驱的提采效果。以 Honarvar 等人^[77]的实验结果为例(如图 24 所示)，直接注入碳化水和水驱后注入碳化水的最终采收率分别为 61.63% 和

52.58%，直接碳化水驱采收率比水驱后碳化水驱采收率高 9.05%。Mosavat 等人^[10,78]对比了不同注入压力下水驱、直接碳化水驱、水驱后碳化水驱采收率。在不同压力下，直接碳化水驱最终采收率均大于水驱后碳化水驱的采收率，且压力越大，最终采收率差异越明显、相较水驱提采效果越好(图 25)。由于碳化水具有较好的流度比，水驱后注入的碳化水更容易沿着先前水驱的通道前进，因此相较直接碳化水驱，水驱后碳化水驱与原油接触面积较小且该区域内含水饱和度较高，CO₂ 进入原油的量较少，因而采收率低于直接碳化水驱的实验。

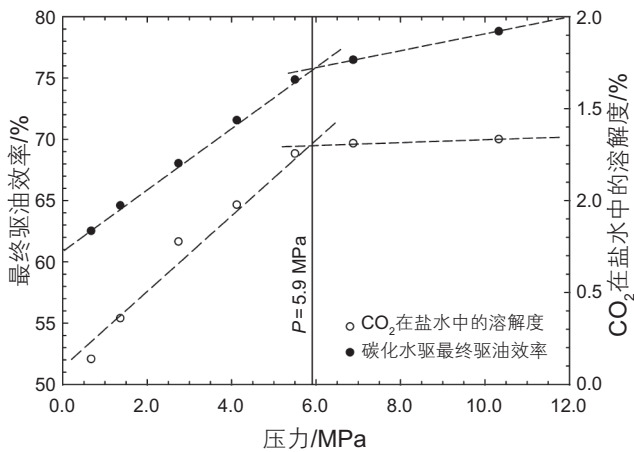


图 22 不同压力下碳化水驱采收率和 CO₂ 溶解度^[75]
Fig. 22 CWI recovery and CO₂ solubility in water under different pressure^[75]

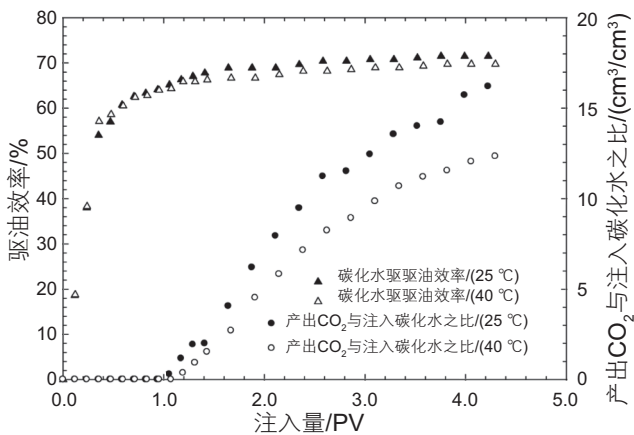


图 23 不同温度下碳化水驱采收率^[75]
Fig. 23 Oil recovery of CWI under different temperature^[75]

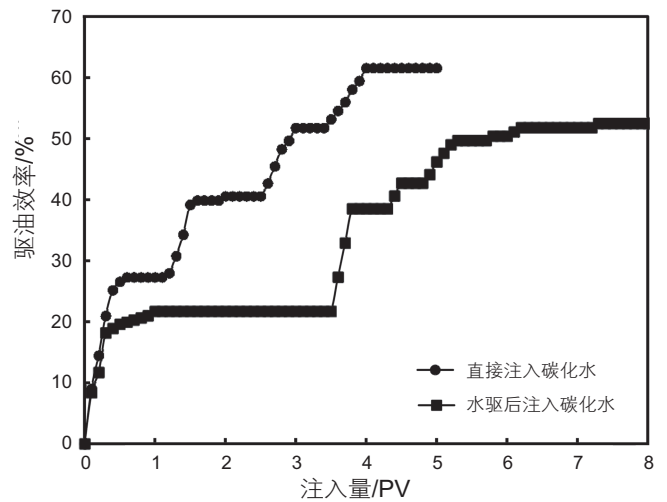


图 24 直接进行碳化水驱与水驱后进行碳化水驱驱油效率对比^[77]
Fig. 24 Oil recovery of CWI and CWI after water injection^[77]

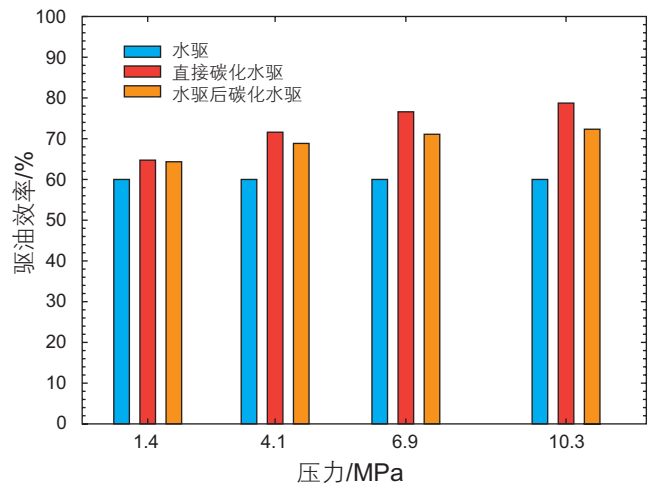


图 25 不同压力下直接碳化水驱与水驱后碳化水驱驱油效率对比^[10]
Fig.25 Comparison of oil recovery of CWI and CWI after WI at different pressure^[10]

3.3 注入速度

Mosavat 等人^[10,75]开展细管驱替实验,研究不同注入速度对碳化水驱采收率的影响。当注入速度为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 时,注入水突破时的采收率分别为 56%、54%,最终采收率分别为 72%、68%(图 26)。在较低注入速度下,注入的碳化水与原油接触时间较长,因此有更多的 CO₂ 能够从水相进入到油相中。然而, Dong 等人开展的岩心驱替实验表明,高速注入碳化水的采收率较低速注入碳化水的采收率高, Dong 等人将这种现象归结于在高注入速度的条件下,驱替过程中的粘滞力较强^[79]。Ahmadi 等人^[47]开展岩心驱替实验,注入速度为 2 mL/h 和 4 mL/h 时,碳化水驱采收率分别为 40.9% 和 50.1%,得到的规律与 Dong 等人的实验结论相似。

3.4 碳化水盐度

Rumpf 等人^[80]测量了 CO₂ 在不同盐度的盐水中的溶解度, CO₂ 在水中的溶解度随盐度的增加而减小,

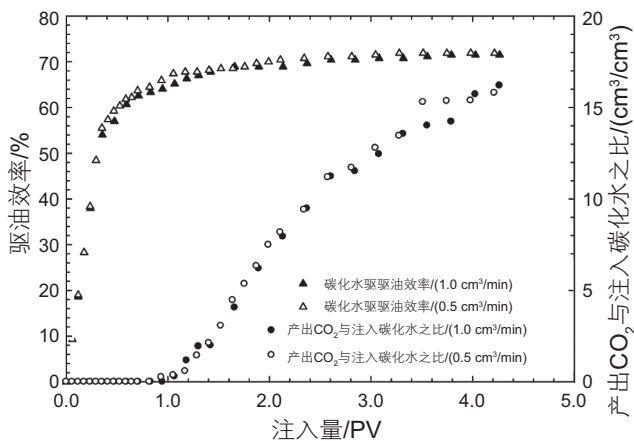


图 26 不同注入速度下碳化水驱采收率对比^[75]

Fig. 26 Oil recovery of CWI under different injection rate^[75]

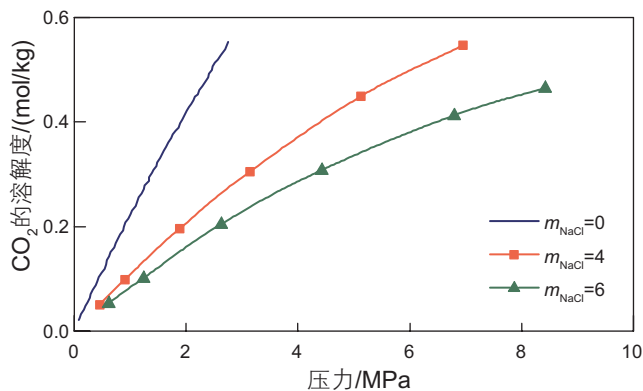
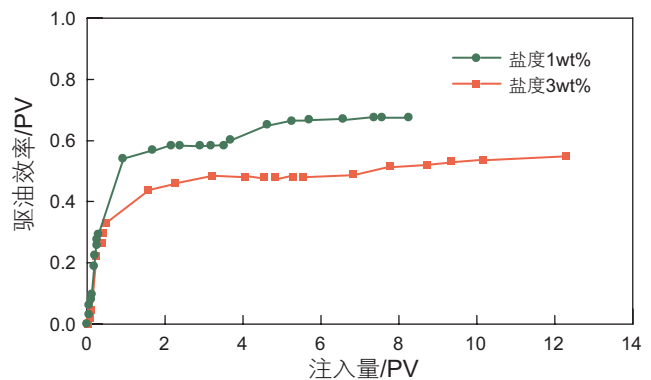


图 27 CO₂ 在不同盐度水中溶解度^[80]

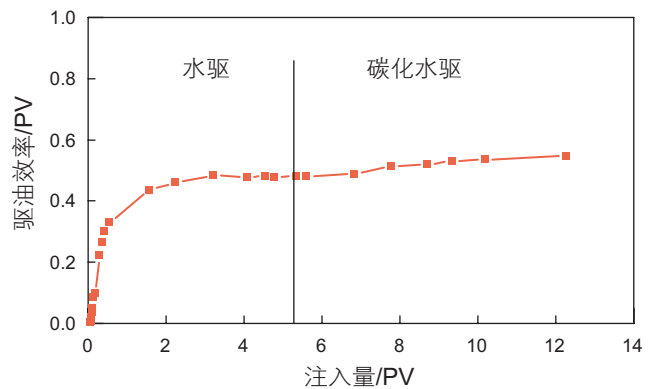
Fig. 27 CO₂ solubility in different salinity brine^[80]

且压力越大,各盐度下的溶解度差异越明显(图 27)。CO₂ 的溶解度差异也将直接影响碳化水驱 CO₂ 的传递过程,影响碳化水驱效果。因此,碳化水盐度也是碳化水驱影响因素的重点研究内容之一。

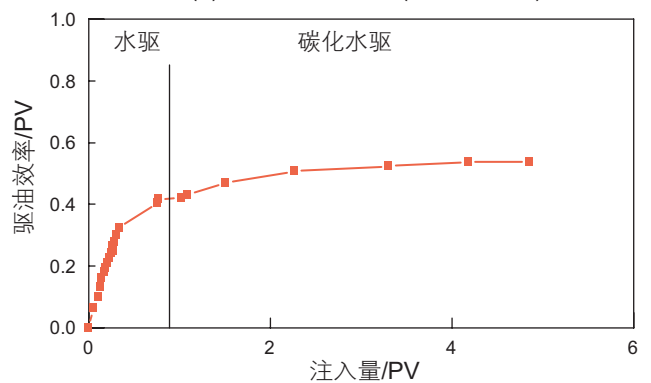
Sohrabi 等人^[20]使用了盐度为 1wt% 和 3.2wt% 的碳化水开展了直接碳化水驱与水驱后碳化水驱的实验。实验结果表明,当直接注入碳化水时,盐度为 1.0wt% 的碳化水的驱油效率比盐度为 3.2wt% 的碳化水高 11%(图 28(a)); 当水驱后注入碳化水时,盐度为 1.0wt% 的碳化水驱最终采收率高于盐度为 3.2wt%



(a) 直接碳化水驱



(b) 水驱后碳化水驱 (盐度 1.0wt%)



(c) 水驱后碳化水驱 (盐度 3.2wt%)

图 28 不同盐度直接碳化水驱、水驱后碳化水驱采收率对比^[43]

Fig. 28 oil recovery of CWI with different salinity carbonated water^[43]

的碳化水驱(图 28(b))。

近年来,低盐度水驱提高采收率方法得到了广大学者的关注,而在低盐度条件下,碳化水驱具有油水界面张力较低、CO₂溶解度较高的特点。因此部分学者提出了“低盐度碳化水驱”(Low Salinity Carbonated Water Injection或Carbonated Smart Water Injection)方法,进一步改善碳化水驱的增油能力。

Manshad 等人^[54,81-82]开展一系列实验,测量了不同压力、离子组成的条件下界面张力及接触角变化。不同离子组成与浓度下,使用低盐度水可最高降低油水界面张力 72%,而在该配方的低盐度水中加入 CO₂,表面张力降低了 83%,进一步降低了界面张力;另一组接触角实验中,低盐度水的接触角为 39.8°,在该配方低盐度水中加入 CO₂,接触角可降低至 20.05°(图 29)。

Lee 等人通过数值模拟手段预测了低盐度碳化水驱的效果,图 30 对比了低盐度碳化水驱、碳化水驱、

低盐度水驱、水驱的驱油效果,数值模拟结果表明,低盐度碳化水驱采收率>碳化水驱采收率>低盐度水驱采收率>水驱采收率,且相较于较高盐度碳化水驱,低盐度碳化水驱原油内 CO₂ 浓度、原油粘度更低,意味着低盐度水驱过程中原油膨胀、降粘作用更强,增油效果更明显^[83]。

3.5 表面活性剂协同作用

碳化水驱相较于水驱具有较好的驱油效果,但由于 CO₂ 溶解于水中,CO₂ 传递进入油相需要一定时间,因此增油效果有限。如何加速碳化水中 CO₂ 进入原油是增强碳化水驱效果的一个研究思路。

低盐度水驱与碳化水驱的结合是建立在低盐度水驱能够降低油水界面张力、改变储层润湿性的前提下。类似的,在碳化水中加入表面活性剂也可加速 CO₂ 传递过程。且相比低盐度水,表面活性剂能够更显著降

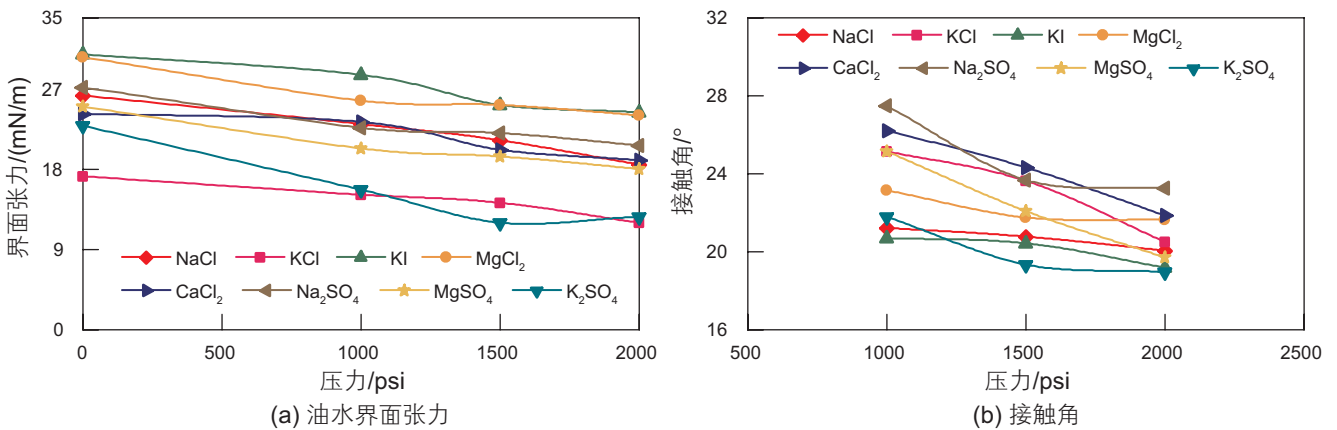


图 29 不同压力条件下低盐度碳化水界面张力、接触角变化^[54,81]

Fig. 29 IFT between oil and carbonated water and contact angle under different pressure^[54,81]

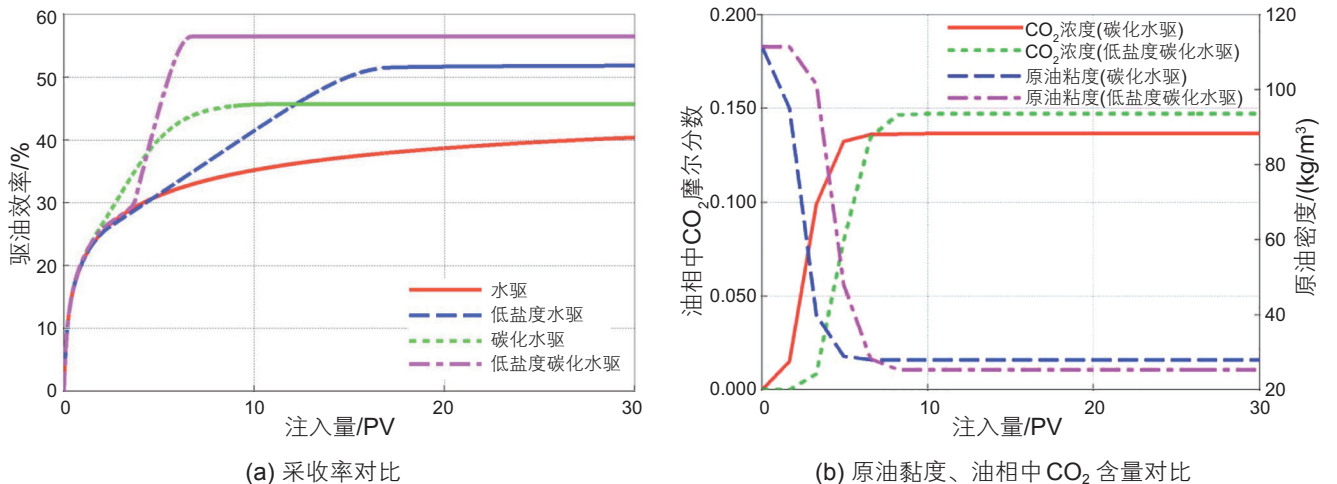


图 30 低盐度碳化水驱、碳化水驱、低盐度水驱、水驱数值模拟结果^[83]

Fig. 30 Simulation results of low salinity carbonated water injection^[83]

低油水界面张力, 促进 CO_2 自水相进入油相; 表面活性剂同时可改善储层表面润湿性, 促进原油流动。于海洋等人^[42]开展了致密岩心碳化水+表面活性剂驱(Active Carbonated Water Injection)岩心驱替实验, 并与碳化水驱、表面活性剂驱、水气交替注入方式驱油效果进行对比。实验结果表明, 碳化水+表面活性剂驱相较于碳化水驱, 能够进一步提高采收率。

针对 CO_2 驱过程中发生的水锁现象, Shu等人^[84]开展了碳化水+表面活性剂驱后继续 CO_2 驱(ACWI+ CO_2)的驱替实验。实验结果表明, 与直接注入 CO_2 相比, 将碳化水+表面活性剂作为前置液注入岩心后, 后续的 CO_2 驱的提高采收率幅度也大幅增加(图31); 当ACW段塞体积小于0.4 PV时, ACW段塞体积的增大对总采收率影响较小; 但当ACW段塞体积达到0.6 PV时, 总采收率有了明显提高, 但随着ACW段塞的增大, 最终采收率变化较小(图32)。较小的ACW段塞并不能保证ACW与剩余油充分接触, 因此此阶段提采幅度较低^[84]; 在注入量达到一定值后, ACW

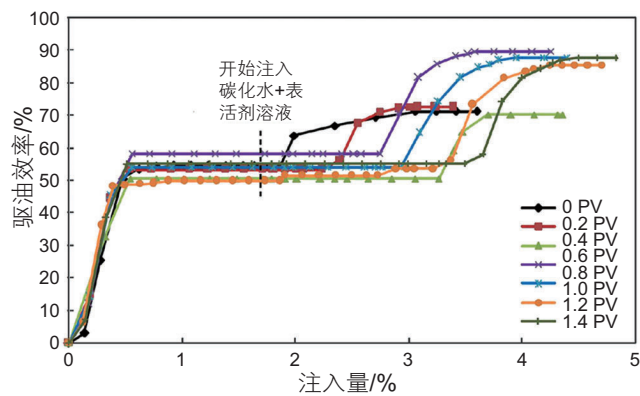
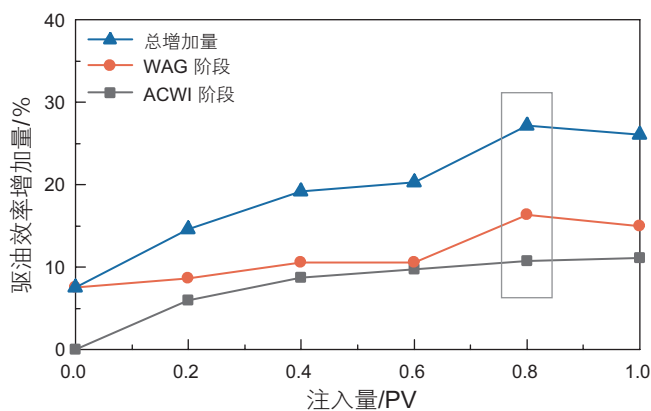


图31 不同注入方法采收率变化曲线^[84]

Fig. 31 Oil recovery for different methods^[84]



(a) 不同注入量的影响

与剩余油能够充分接触, 充分发挥了碳化水+表面活性剂驱的增油潜力, 因此在此阶段, 提采幅度有了大幅度提升, 但随着注入量的增大提采幅度变化很小。

于海洋等人^[42]使用致密岩心开展了碳化水+表面活性剂驱后继续进行水气交替注入(ACWI+WAG)的实验, 评价了该方法的增油效果, 并对注入的碳化水+表面活性剂注入量和 CO_2 浓度进行了敏感性因素分析。实验结果表明, 相较于直接开展WAG, 在碳化水+表面活性剂注入阶段能够提高约10%的采收率, 且后续的WAG阶段采收率提高幅度增大(图33)。随着碳化水+表面活性剂注入量的增大, 最终采收率先增大, 后在约0.8 PV后趋于平缓, 意味着开展ACWI+WAG的最佳注入量约为0.8 PV, 这与Shu等人的ACW+ CO_2 驱实验结果较为相似; 在 CO_2 注入量相同的情况下, 随着碳化水+表面活性剂内 CO_2 浓度的增大, 驱替最终采收率变化幅度较小, 因此, 在等量 CO_2 注入量的前提下, 注入浓度对最终驱替效果的影响较小。

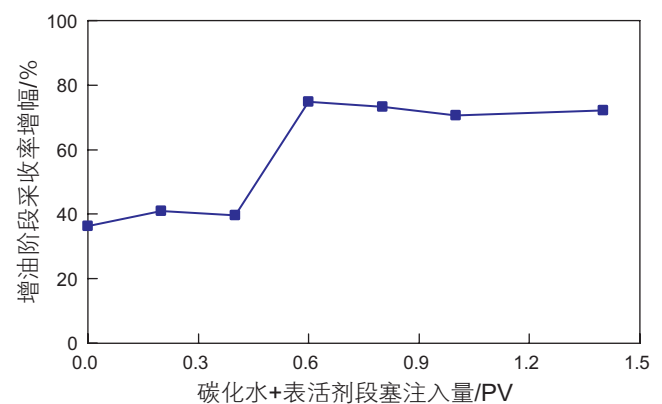
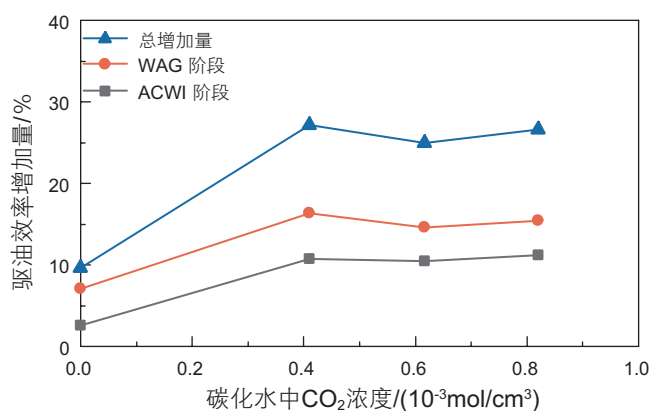


图32 不同碳化水+表面活性剂前置段塞体积大小对最终采收率的影响^[84]

Fig. 32 Effect of ACW injected volume for ultimate oil recovery^[84]



(b) 不同注入浓度的影响

图33 碳化水+表面活性剂驱后续WAG法敏感性因素分析^[42]

Fig. 33 Sensitivity analysis for ACWI+WAG^[42]

3.6 小结

(1) 碳化水浓度越高，碳化水驱油效果越好；但当碳化水饱和时，压力或温度的增大会引起CO₂溶解度下降，造成该条件下碳化水驱油效率降低。

(2) 对于注入时机的选择，直接注入碳化水的驱油效果好于水驱后碳化水驱。

(3) 注入速度对碳化水驱油效果的影响存在一定争议，不同学者得到的实验结果存在矛盾，有待进一步研究。

(4) 低盐度碳化水、表面活性剂+碳化水能够在常规碳化水驱的基础上进一步提高其驱油效率。

4 存在问题

4.1 碳化水对套管的腐蚀作用

在碳化水驱的实际应用中，也有矿场套管腐蚀的报道^[85]。Slaughter油田在开展碳化水驱后，井口部分设备产生了腐蚀现象，部分法兰存在泄露，但泄露量较少。碳化钢材料的部件在内部塑料涂层未损坏的情况下防腐效果良好，未发生腐蚀，但当塑料图层被损坏后，碳化水沿表面裂缝腐蚀。

碳化水具有酸性，注入井底时，如井口装置、套管等部件未进行过防腐蚀处理，则易产生腐蚀现象，造成套管穿孔、断裂、堵塞射孔等(如图34所示)。因此，在碳化水驱的实施准备工作中，设备防腐性能评价与改造是两项必要的工作。

碳化水腐蚀的国内外研究较少，大部分是对于CO₂驱的腐蚀研究，通常认为CO₂干气不会发生腐蚀



图34 L80 油管内壁腐蚀形貌体视照片^[86]

Fig. 34 Corrosion morphology photos of L80 tubing (inner)^[86]

现象，所以碳化水驱腐蚀可借鉴与参考CO₂驱的腐蚀理论。目前普遍认可的CO₂腐蚀有两种类型，即均匀腐蚀和局部腐蚀。局部腐蚀包括台面腐蚀、点蚀和流动诱导局部腐蚀3种形式，这3种形式是油气管道主要的失效形式。台面腐蚀是指在腐蚀介质流动环境下金属材料表面发生较大面积的平台状破坏。Arne Dugstad和Rolf Nyborg^[87]认为台面腐蚀主要是FeCO₃膜下的局部腐蚀，以及流体运动条件下产生的剪切力将基体表面的FeCO₃膜冲刷掉而造成的。点蚀主要发生于温度敏感区间，而且与材料的组分有很大的关系。对于油气井中的油套管，点蚀主要出现在温度为80℃和压力为10 MPa左右，这与气相介质的冷凝和露点有关，到目前为止还没有一个简单的方法来评估产生点蚀的敏感性。流动诱导局部腐蚀主要是由于水力破坏腐蚀产物膜而引起的^[88]。由于流动阻力形成了局部紊流，能够破坏已经存在的腐蚀垢，流动条件导致保护性垢难以再次形成。

结合我国CO₂腐蚀影响因素的实际情况，李建平、赵国仙等研究流动条件下CO₂分压、流速、原油含水率及pH值对3种油套管常用材料N80、P105和SM110腐蚀行为的影响^[89]。90℃、流速为1.5 m/s时，随CO₂分压升高，材料的腐蚀速率先升后降，在CO₂分压为2.5 MPa时，除N80钢外，其它材料的腐蚀速率达到最大值；90℃、CO₂分压为2.5 MPa时，随着流速的增加，腐蚀速率先升后降，在1.5 m/s时，材料的腐蚀速率达到最大值；原油含水率对材料的腐蚀速率影响较大，溶液的pH值对材料的腐蚀速率影响不明显。

腐蚀监测主要是针对设备内腐蚀，通过在线插入试件，保持试件与流体接触的形式，监测管道、设备内流体腐蚀性，可获得腐蚀速率，分析腐蚀影响因素。常用的腐蚀监测方法有挂片法、电阻探针法、电感探针法、电化学法等，方法的选择需要考虑有效性和适用性。

4.2 碳化水驱中沥青沉降现象

碳化水驱过程中，由于CO₂进入油相后对轻质组分的抽提，部分重质组分(如沥青质)在压力下降后很可能发生结垢和沥青质析出，这是一种粘性的物质，会堵塞孔喉和生产设备^[90]。目前，针对碳化水驱过程中的沥青质沉降研究较少，但其作用机理与CO₂驱过程中发生沥青质沉降的机理相近，可作为参考。

张钧溢等^[91]通过实验测试CO₂扩散前后原油中的沥青质含量(表7)，由表可知CO₂扩散后，四种原油中的沥青质含量均降低，沥青质发生不同程度的沉积^[92]。并且原油中的沥青质含量越大，CO₂扩散后的

表6 腐蚀监测方法对比

Table 6 Comparison of corrosion monitoring methods

	挂片法	电阻探针法	电感探针法	电化学探针法
技术原理	金属损失引起重量变化	金属损失引起电阻变化	金属损失引起磁阻变化	电化学反应
信息类型	平均腐蚀速度	累计腐蚀速率	累积腐蚀速率	瞬时腐蚀速率
灵敏度	高	低—中	高	高
监测周期	1~6个月	小时/天	分钟/小时	分钟
适用性	全面、局部腐蚀	全面腐蚀	全面腐蚀	全面腐蚀
优点	精度高, 简单易行	适应性强	适用性广, 效率高	高分辨率
缺点	短期内无法得到腐蚀速率	损失达不到量值无法监测; 腐蚀速率经常改变的情况下不能准确测量	无法得到局部腐蚀速率, 对低速率腐蚀反应较慢	不适用于非电解质的环境

表7 4 MPa下CO₂扩散前后原油中的沥青质含量^[91]Table 7 Asphaltene concentration in crude oil before and after CO₂ diffusion at 4 MPa^[91]

原油	沥青质质量分数/%		降低/%
	扩散前	扩散后	
大庆原油	0.51	0.18	64.17
吉林原油	1.16	0.34	70.69
河南IV下原油	2.68	0.33	87.69
下二门模拟油	3.52	0.19	94.60

沥青质沉积质量和沉积程度就越高, 实验中CO₂扩散前后的原油沥青质含量变化也表明大部分沥青质发生沉积。

5 结论

碳化水驱作为一种CO₂提高采收率技术, 结合了CO₂驱和水驱的优点, 是一种具有良好增油潜力的方法。随着油田开发的方向由常规油藏向非常规油藏转移, 目前有多种提高非常规油气采收率的方法, 其中碳化水驱在致密油藏中具有一定的应用潜力。随着科技的不断发展, 碳化水驱可与现有驱油技术结合(例如表面活性剂), 进一步提升碳化水驱的增油效果。本论文得到如下结论:

(1)驱油效率实验结果表明, 针对中高渗、低渗以及致密岩心, 碳化水驱相较于水驱驱油效率高; 在岩心水驱达到残余油饱和度条件下, 碳化水驱均能够进一

步提高驱油效率。

(2)碳化水驱的主要增油机理为碳化水中的CO₂自水相传递至油相中, 引起原油膨胀、打破水锁效应、改变储层润湿性、降低原油粘度和降低界面张力。

(3)描述CO₂传递过程的主要方法有亨利常数法、经验公式法和过吉布斯自由能法。其中, 经验公式法与亨利常数法较为简便, 可用于简单计算; 过吉布斯自由能法精度较高, 但计算方法较为复杂。

(4)碳化水驱敏感性因素分析表明, 碳化水浓度、注入时机、注入速度、碳化水盐度均对碳化水驱效果有影响。将碳化水驱与表面活性剂或低盐度水结合, 能进一步提高碳化水驱驱油效果。

(5)碳化水驱在低渗油藏得到了初步应用, 可显著提高产油量并提高注入井注入能力。但是, 碳化水驱应用的主要问题为碳化水对套管的腐蚀与碳化水驱造成的沥青质沉降, 这些问题有待进一步解决, 否则将会制约该技术的发展和应用。

参考文献

- [1] CHEN Y, OLIVER D S, ZHANG D. Efficient ensemble-based closed-loop production optimization [J]. SPE Journal, 2009, 14 (04): 634-645.

- [2] HAN L, GU Y. Miscible CO₂ Water-Alternating-Gas (CO₂-WAG) injection in a tight oil formation[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 2015.
- [3] TIFFIN D, YELLIG W. Effects of mobile water on multiple-contact miscible gas displacements [J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1983, 23(03): 447-455.
- [4] TIFFIN D, SEBASTIAN H, BERGMAN D. Displacement mechanism and water shielding phenomena for a rich-gas/crude-oil system [J]. SPE Reservoir Engineering, 1991.6(2): 193-199.
- [5] LIN E C, HUANG E T S. The effect of rock wettability on water blocking during miscible displacement [J]. SPE Reservoir Engineering, 1990, 5 (02), 205-212
- [6] KHALIL F, ASGHARI K. Application of CO₂-foam as a means of reducing carbon dioxide mobility [J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2006, 45(5): 37-42.
- [7] CHRISTENSEN R J. Carbonated waterflood results-Texas and Oklahoma [C]. Annual Meeting of Rocky Mountain Petroleum Engineers of AIIME, Farmington, New Mexico, 1961.
- [8] RIAZI M, JAMIOLAHMADY M, SOHRABI M. Theoretical investigation of pore-scale mechanisms of carbonated water injection [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 75, 312-326.
- [9] SOHRABI M, EMADI A, FARZANEH S A, et al. A thorough investigation of mechanisms of enhanced oil recovery by carbonated water injection [C]. Houston, Texas: Presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2015
- [10] MOSAVAT N, TORABI F. Application of CO₂-saturated water flooding as a prospective safe CO₂ storage strategy[J]. Energy Procedia, 2014, 63:5619-5630.
- [11] SOHRABI M, RIAZI M, JAMIOLAHMADY M, et al. Mechanisms of oil recovery by carbonated water injection [C]. International Symposium of the Society of Core Analysts, Noordwijk, the Netherlands, 2009.
- [12] SOHRABI M, RIAZI M, JAMIOLAHMADY M, et al. Safe storage of CO₂ together with improved oil recovery by CO₂-enriched water injection [J]. Chem Eng Res Des, 2011, 89 (9):1865-1872.
- [13] LASHKARBOLOOKI, RIAZI M, AYATOLLAHI S. Experimental investigation of dynamic swelling and Bond Number of crude oil during carbonated water flooding: Effect of temperature and pressure [J]. Fuel, 2018, 2014: 135-143.
- [14] YASUDA E Y, KOROISHI E T, TREVISAN O V, et al. Study of petrophysical properties alterations of carbonate rocks under carbonate water injection [C]. International Symposium of the Society of Core Analysts, St. John's Newfoundland and Labrador, Canada, 2015.
- [15] MULLER T, LAKE L W. Theoretical study of water blocking in miscible flooding [J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6 (04): 445-451.
- [16] GROGAN A T, PINCZEWSKI V W, RUSKAUFF G J, et al. Diffusion of CO₂ at reservoir conditions: models and measurements [J]. SPE Reservoir Engineering, 1988, 3 (01): 93-102.
- [17] GROGAN A T, PINCZEWSKI W V. The role of molecular diffusion processes in tertiary CO₂ flooding[J]. Journal of Petroleum Technology, 1987, 39 (05): 591-602.
- [18] BIJELJIC B R, MUGGERIDGE A H, BLUNT M J. Effect of composition on waterblocking for multicomponent gasfloods [C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 29 September-2 October, San Antonio, Texas, 2002.
- [19] MCFARLANE R, BRESTON J, NEIL D. Oil recovery from cores when flooded with carbonated water and liquid CO₂ [J]. Producers Monthly, 1952: 23-35.
- [20] SOHRABI M, RIAZI M, JAMIOLAHMADI M, et al. Carbonated Water Injection (CWI) studies [C]. 29th Annual Workshop & Symposium, IEA Collaborative Project on Enhanced Oil Recovery. 2008.
- [21] 唐杰. 致密油注二氧化碳数值模拟研究[D]. 成都理工大学, 2016年. [TANG J. Numerical simulation research of CO₂ injection for tight Oil [D], Chengdu University of Technology, 2016.]
- [22] 刘海涛, 孙永涛, 林涛, 等. N₂、CO₂对渤海含气稠油粘度的影响研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38 (12): 148-149. [LIU H T, SUN Y T, LIN T, et al. The influence of N₂ and CO₂ on the oil viscosity of Bohai [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2018, 38 (12): 148-149.]
- [23] SHOKRI AFRA M J, BAHALOO HOREH M, ROSTAMI B, NOROUZI H. Laboratory investigation of oil viscosity effect during carbonated water injection: Comparison of secondary and tertiary recovery [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96 (8), 1805-1813
- [24] MCMANAMEY W J, WOOLLEN J M. The diffusivity of carbon dioxide in some organic liquids at 25° and 50°C [J]. AIChE Journal, 1973, 19 (3), 667-669.
- [25] ALI M, FAIZUL M, RADZUAN J, et al. Carbonated water injection for recovery of oil and wettability analysis [J]. Applied Mechanics & Materials, 2014. 695: 499-502.
- [26] SEYYEDI M, SOHRABI M, FARZANEH A. Investigation of rock wettability alteration by carbonated water through contact angle measurements [C]. 18th European Symposium on Improved Oil Recovery, Dresden, Germany, 2015.

- [27] SEYYEDI M, SOHRABI M. Enhancing water imbibition rate and oil recovery by carbonated water in carbonate and sandstone rocks [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 30 (1), 285–293.
- [28] CHIQUET P, BROSETA D, THIBEAU S. Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide [J]. *Geofluids*, 2007, 7 (2), 112–122.
- [29] GRIBANOVA E V. Dynamic contact angles: Temperature dependence and the influence of the state of the adsorption film [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1992, 39 (0), 235–255.
- [30] KAYHAN I, 莫增敏, 石家雄, 等. 非混相 CO₂ 驱提高重油采收率 [J]. *国外油田工程*, 2001, 1: 7–10+14. [KAYHAN I, MO Z M, SHI J X, et al. Enhanced oil recovery by immiscible CO₂ flooding [J]. *Foreign Oilfield Engineering*, 2001, 1: 7–10+14.]
- [31] 李宾飞, 叶金桥, 李兆敏, 等. 高温高压条件下 CO₂-原油-水体系相间作用及其对界面张力的影响 [J]. *石油学报* 2016, 37 (10): 1265–1272+1301. [LI B F, YE J Q, LI Z M, et al. Phase interaction of CO₂-oil-water system and its effect on interfacial tension at high temperature and high pressure [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2016, 37 (10): 1265–1272+1301.]
- [32] GRAPE S G. Imbibition flooding with CO₂-enriched water [D]. Texas A&M University, College Station, Texas, 1990.
- [33] YANG H, JAMES L A, JOHANSEN T E. Carbonated water injection for EOR in one dimensional flow with constant pressure boundaries [C]. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Napa Valley, California, USA, 2013.
- [34] MESMARI A A, MAHZARI P, SOHRABI M. Modelling formation of a new fluid phase during carbonated water injection [C]. *International Petroleum Technology Conference*, Bangkok, Thailand, 2016.
- [35] SHU G L, DONG M Z, HASSANZADEH H, CHEN S N. Effects of operational parameters on diffusion coefficients of CO₂ in a carbonated water-oil system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017 56 (44), 12799–12810.
- [36] 张威, 刘新, 张玉玮. 世界致密油及其勘探开发现状 [J]. *石油科技论坛*, 2013, 32(1): 41–44. [ZHANG W, LIU X, ZHANG Y W. Worldwide tight oil and its current exploration & development conditions [J]. *Petroleum technology BBS*, 2013, 32 (1): 41–44.]
- [37] YU H Y, CHEN Z W, YANG Z L, et al. Allied in-situ injection and production for fractured horizontal wells to increase hydrocarbon recovery in tight oil reservoirs: A case study in Changqing Oilfield [C]. *International Petroleum Technology Conference*, 26–28 March, Beijing, China.
- [38] 程时清, 汪洋, 郎慧慧, 等. 致密油藏多级压裂水平井同井缝间注采可行性 [J]. *石油学报*, 2017, 38 (12): 1411–1418. [CHENG S Q, WANG Y, LANG H H, et al. Feasibility of inter-fracture injection and production for the same multistage fractured horizontal well in tight oil reservoir [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2017, 38 (12) : 1411–1418.]
- [39] 于海洋, 杨中林, 马恬, 等. 致密油藏多级压裂井异井异步注采可行性研究 [J]. *石油科学通报*, 2018, 3 (1) : 32–44. [YU H Y, YANG Z L, MA T, et al. The feasibility of asynchronous injection alternating production for multistage fractured horizontal wells in a tight oil reservoir [J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2018, 3 (1): 32–44.]
- [40] 刘强. 四川盆地致密油藏储层渗流机理研究 [D]. 中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所), 2014. [LIU Q. Porous flow mechanics of tight oil reservoirs in Sichuan basin [D]. *University of Chinese Academy of Sciences*, 2014.]
- [41] YU H Y, YANG Z L, LUO L, et al. Application of cumulative-in-situ-injection-production technology to supplement hydrocarbon recovery among fractured tight oil reservoirs: A case study in Changqing Oilfield, China [J]. *Fuel*, 2019, 242: 804–818.
- [42] YU H Y, RUI Z H, CHEN Z W, et al. Feasibility study of improved unconventional reservoir performance with carbonated water and surfactant [J]. *Energy*, 2019, 182: 135–147.
- [43] SOHRABI M, KECHUT N I, RIAZI M, et al. Coreflooding studies to investigate the potential of carbonated water injection as an injection strategy for improved oil recovery and CO₂ storage [J]. *Transport Porous Med* 2012, 91(1): 101–121.
- [44] KECHUT N I, SOHRABI M, JAMIOLAHMADY M. Experimental and numerical evaluation of Carbonated Water Injection (CWI) for improved oil recovery and CO₂ storage [C]. *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*, 23–26 May, Vienna, Austria, 2011.
- [45] FOROOZESH J, JAMIOLAHMADY M. Simulation of carbonated water injection coreflood experiments: An insight into the wettability effect [J]. *Fuel*, 2016, 184: 581–9.
- [46] SEYYEDI M, SOHRABI M, SISSON A, et al. Experimental investigation of the coupling impacts of new gaseous phase formation and wettability alteration on improved oil recovery by CWI [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 150: 99–8.
- [47] AHMADI M A, HASANVAND M Z, BEHBAHANI S, et al. Effect of operational parameters on the performance of carbonated water injection: Experimental and numerical modeling study [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2016, 107: 542–8.
- [48] MAHZARI P, TSOLIS P, SOHRABI M, et al. A comprehensive experimental study of pore-scale and core-scale processes during carbonated water injection under reservoir conditions [C]. *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*, 24–27 April, Dammam, Saudi Arabia, SPE 188142, 2017.
- [49] KILYBAY A, GHOSH B, THOMAS NC, et al. Hybrid EOR technology: Carbonated water-smart water flood improved recovery in oil wet carbonate formation: Part-II [C]. *SPE oil and gas India conference and exhibition*, 4–6 April, Mumbai, India, SPE 185321, 2017.
- [50] SHAKIBA M, AYATOLLAHI S, RIAZI M. Investigation of oil recovery and CO₂ storage during secondary and tertiary injection of

- carbonated water in an Iranian carbonate oil reservoir[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 137:134–143.
- [51] PEREZ J M, POSTON S W, SHARIF Q J. Carbonated water imbibition flooding: An enhanced oil recovery process for fractured reservoirs[C]. *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, 22–24 April, Tulsa, Oklahoma, 1992.
- [52] FJELDE I F, ASEN S M, ZUTA F Z. Improvement of spontaneous imbibition in carbonate rocks by CO₂-saturated brine[C]. In *16th European Symposium on Improved Oil Recovery*, Cambridge, UK, 2011.
- [53] 王锐, 吕成远, 岳湘安, 等. 碳酸水对岩石润湿性及渗吸采收率的影响实验[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 25(2): 48–50. [WANG R, LU C Y, YUE X A, et al. Experimental study on the effects of carbonate water on rock wettability and imbibition recovery—[J]. *Journal of xi'an petroleum university (Natural Science Edition)*, 25(2): 48–50.]
- [54] MANSHAD A K, NOWROUZI I, MOHAMMADI A H. Effects of water soluble ions on wettability alteration and contact angle in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 244:440–452.
- [55] HICKOK C W, CHRISTENSEN R J, RAMSAY H J. Progress review of the K&S carbonated waterflood project[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1960, 12(12):20–24.
- [56] SCOTT J O, FORRESTER C E. Performance of Domes Unit carbonated waterflood-First stage[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1965, 17 (12): 1379–1384.
- [57] RAMSAY H J, SMALL F R. Use of Carbon Dioxide for water injectivity improvement[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1964, 16(01):25–31.
- [58] HICKOK C W, RAMSAY H J. Case histories of carbonated waterfloods in Dewey-bartlesville Field[C]. *SPE Secondary Recovery Symposium*, 7–8 May, Wichita Falls, Texas, 1962.
- [59] KISLYAKOV Y P, KOVALENKO K I, BABALYNA G A. Treatment of well-Bore area of injection wells with carbonated water[J]. *Neft Khoz*, 1967, 45(4):41–44.
- [60] LI Y K, NGHIEM L X. Phase equilibria of oil, gas and water/brine mixtures from a cubic equation of state and Henry's Law [J]. *Canadian J of Chemical Engineering*, 1986, 64: 486–496.
- [61] CHANG Y B, COATS B K, NOLEN J S. A compositional model for CO₂ floods including CO₂ solubility in water[J]. *Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference*, 27–29 March, Midland, Texas, SPE 35164, 1996.
- [62] WONG D S H, SANDLER S I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state [J]. *AIChE Journal*, 1992, 38: 671–680.
- [63] ZHAO H, SERGUEI N L. Phase behavior of the CO₂-H₂O system at temperatures of 273–623 K and pressures of 0.1–200 MPa using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state with a modified Wong-Sandler mixing Rule: An extension to the CO₂-CH₄-H₂O system[J]. *Fluid Ph. Equilibria*, 2016, 417: 96–108.
- [64] NGHIEM L X, AZIZ K, LI Y K. A robust iterative method for flash calculations using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson equation of state [J]. *SPE Journal*, 1983, 23(03): 521–530.
- [65] HARVEY A H. Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges[J]. *AIChE Journal*, 1996, 42(5): 1491–1494.
- [66] SAUL A, WAGNER W. International equations for the saturated properties of ordinary water substance [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, 16 (4): 893–901.
- [67] GARCIA J E. Density of aqueous solutions of CO₂[J]. *Office of Scientific & Technical Information Technical Reports*, 2001.
- [68] ABRAMS D S, PRAUSNITZ J M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems[J]. *AIChE Journal*, 1975, 21:116–128.
- [69] RENON H, PRAUSNITZ J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures[J]. *AIChE Journal*, 1968, 14:135–144.
- [70] HURON M J, VIDAL J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1979, 3(4): 255–271.
- [71] PEDERSEN K S, MICHELSEN M L, FREDHEIM A O. Phase equilibrium calculations for unprocessed well streams containing hydrate inhibitors[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 126(1): 13–28.
- [72] WONG D S H, SANDLER S I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state [J]. *AIChE J*, 1992, 38 (5): 671–680.
- [73] YANG Z L, YU H Y, CHEN Z W, et al. A compositional model for CO₂ flooding including CO₂ equilibria between water and oil using the Peng–Robinson equation of state with the Wong–Sandler mixing rule. *Pet. Sci*, 2019, 16: 874–889.
- [74] 杨中林. 碳化水驱 CO₂ 传递及组分模型研究[D]. 中国石油大学(北京)硕士学位论文, 2019. [YANG Z L. The CO₂ transfer and compositional modeling during carbonated water injection[D]. *China University of Petroleum (Beijing)*, 2019.]
- [75] MOSAVAT N, TORABI F. Performance of secondary carbonated water injection in light oil systems[J]. *American Chemistry Society Publications*, 2014, 53(3):1262–73.
- [76] FATHOLLAHI A, ROSTAMI B. Carbonated water injection: Effects of silica nanoparticles and operating pressure[J]. *The Canadian Journal of Chemical*, 2015, 93(11):1949–1956.

- [77] HONARVAR B, AZDARPOUR A, KARIMI M, et al. Experimental investigation of interfacial tension measurement and oil recovery by carbonated water injection: A case study using core samples from an Iranian carbonate oil reservoir[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31 (3): 2740–2748.
- [78] MOSAVAT N. Utilization of Carbonated Water Injection (CWI) as a means of improved oil recovery in light oil systems pore-scale mechanisms and recovery evaluation [D]. University of Regina, 2014.
- [79] DONG Y, DINDORUK B, ISHIZAWA C, et al. An experimental investigation of carbonated water flooding[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, SPE 145380, 2011.
- [80] RUMPF B, NICOLAISEN H, ÖCAL C, et al. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation[J]. *Journal of solution chemistry*. 1994, 23(3): 431–448.
- [81] MANSHAD A K, OLAD M, TAGHIPOUR S A, et al. Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223:987–993.
- [82] NOWROUZI I, MANSHAD A K, HMOHAMMADI A. Effects of dissolved binary ionic compounds and different densities of brine on interfacial tension (IFT), wettability alteration and contact angle in smart water and carbonated smart water injection processes in carbonate oil reservoirs[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 83–92.
- [83] LEE J H, JEONG M S, LEE K S. Geochemical modelling of Carbonated Low Salinity Water Injection (CLSWI) to improve wettability modification and oil swelling in carbonate reservoir[C]. SPE Latin America and Caribbean Mature Fields Symposium, Salvador, Bahia, Brazil, SPE 184915, 2017.
- [84] SHU G. Improvement of carbon dioxide EOR in water-wet reservoirs by using active carbonated water[D]. University of Calgary, 2016.
- [85] BLACKFORD T A. Carbonated waterflood implementation and its impact on material performance in a pilot project[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 27–30 September, Dallas, Texas. SPE 16831, 1987.
- [86] 谭才渊, 殷启帅, 杨进, 等. 渤海某油田 L80 油管腐蚀机理研究[J]. *表面技术*, 2017, 46(3): 236–245. [TAN C Y, YIN Q S, YANG J, et al. Corrosion mechanism of L80 tubing in a Bohai Oilfield[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(3): 236–245.]
- [87] NYBORG R, DUGSTAD A. Understanding and prediction of mesa corrosion attack[C]. Corrosion NACE International, California, 2003.
- [88] SCHMITT G, BOSCH C. A probabilistic model for flow induced localized corrosion[C]. Corrosion NACE International, Orlando, Florida, 2000.
- [89] 李建平, 赵国仙, 郝士明. 几种因素对油套管钢 CO₂ 腐蚀行为影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(4): 241–244. [LI J P, ZHAO G X, HAO S M. Several factors influence CO₂ corrosion behavior of casing steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(4): 241–244.]
- [90] CLEVERSON E, NIMA R, AMER A, et al. Comprehensive review of carbonated water injection for enhanced oil recovery. *Fule*, 2019, 237:1086–1107.
- [91] 张钧溢, 赵凤兰, 侯吉瑞等. CO₂ 驱替过程中沥青质沉积及其对原油采收率的影响[J]. *特种油气藏*, 2012, 19 (2): 107–109. [ZHANG J Y, ZHAO F L, HOU J R, et al. Asphaltene deposition and its impact on oil recovery during CO₂ flooding [J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2012, 19 (2): 107–109.]
- [92] 端祥刚, 侯吉瑞, 赵凤兰, 等. CO₂ 在原油中的扩散及引起的沥青质沉积[J]. *油田化学*, 2011, 28(04): 410–413. [DUAN X G, HOU J R, ZHAO F L, et al. Diffusion of CO₂ in crude oil and asphaltene deposition[J]. *Oilfield Chemistry*, 2011, 28 (04): 410–413.]

(责任编辑 李世远 编辑 马桂霞)