

注 CO₂ 过程中流体性质变化及驱油机理实验研究

钱坤¹, 杨胜来^{1*}, 窦洪恩², 王千¹, 黄宇¹, 万腾¹, 张钰祥¹

1 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083

* 通信作者, yangsl@cup.edu.cn

收稿日期: 2017-11-20

国家油气重大专项“大型油气田及煤层气开发”十三五课——国内油气开发发展战略研究(2016ZX05016-006)

摘要 CO₂ 驱替原油是一个动态过程, 为了描述注入过程中油气界面变化特征、界面传质过程及油气组分变化规律, 开展了CO₂—原油体系的溶解膨胀实验和界面张力实验, 分析高压注CO₂过程中CO₂的溶解度、原油膨胀系数以及油气两相间界面张力的变化; 在此基础上, 通过岩心驱替实验进一步认识了多孔介质中CO₂与原油两相之间的动态传质作用, 明确了CO₂在各个压力阶段的驱油机理。实验结果表明: 若CO₂的注入压力小于原油的最小抽提压力, CO₂只能抽提部分轻质组分, 且少量溶解在原油中使原油膨胀, 气液相界限明显, 更易发生气窜和黏性指进; 而CO₂混相驱会导致原油中大量中质和重质组分残留在储层中, 给后续提高采收率的工作带来很大困难。CO₂近混相驱的采收率与混相驱接近, 并且能够驱替出原油中三分之二以上的沥青质, 不易造成沥青质的沉淀, 堵塞储层孔喉。综合分析认为, CO₂近混相驱是一种可靠的提高采收率的方法。

关键词 CO₂—原油体系; 溶胀实验; 最小抽提压力; 界面张力; 最小混相压力; 驱油机理

Interaction of the CO₂-oil system and displacement mechanisms during CO₂ flooding

QIAN Kun¹, YANG Shenglai¹, DOU Hongen², WANG Qian¹, HUANG Yu¹, WAN Teng¹, ZHANG Yuxiang¹

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

2 Exploration and Development Research Institute, PetroChina, Beijing 100083, China

Abstract CO₂ flooding is a dynamic process. In order to analyze the interaction and phase behavior of the CO₂-oil system and component variation of liquid and gas during CO₂ flooding, swelling/extraction tests and interfacial tension tests were conducted. The solubility of CO₂ in crude oil, the oil swelling factor and the interfacial tension between CO₂ and oil was investigated. The dynamic mass-transfer efficiency of the CO₂-oil system in porous media was further clarified through coreflood tests. Results revealed that when the operation pressure is less than minimum extraction pressure, the CO₂ could only extract a small amount of light components and dissolve in the crude oil to expand the oil so that gas channeling and viscous fingering is easy to occur because of an obvious gas-liquid interface. On the other hand, CO₂ miscible flooding could cause a large amount of medium and heavy components to remain in the reservoir, which will create great difficulties for the subsequent EOR measures. CO₂ near-miscible flooding can displace more than two-thirds of the asphaltene in the crude oil, which could prevent asphaltene from

引用格式: 钱坤, 杨胜来, 窦洪恩, 王千, 黄宇, 万腾, 张钰祥. 注CO₂过程中流体性质变化及驱油机理实验研究. 石油科学通报, 2019, 01: 69-82
QIAN Kun, YANG Shenglai, DOU Hongen, WANG Qian, HUANG Yu, WAN Teng, ZHANG Yuxiang. Interaction of the CO₂-oil system and displacement mechanisms during CO₂ flooding. Petroleum Science Bulletin, 2019, 01: 69-82. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.01.006

plugging pores and throats of the reservoir. Therefore, CO₂ near-miscible flooding is a reliable EOR technique.

Keywords CO₂-oil system; swelling/extraction test; minimum extraction pressure; interfacial tension; minimum miscibility pressure; displacement mechanism

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2019.01.006

0 引言

注CO₂提高采收率技术在世界范围内有广泛的应用前景^[1-3],可提高原油采收率10%~15%^[4]。注CO₂驱油过程中,CO₂对原油的作用机理通常包括:溶解降黏效应、原油膨胀效应、抽提效应和改善界面张力等^[5]。长期以来,国内外学者对CO₂驱油机理进行了广泛的研究,但侧重点各不相同。

CO₂作为一种活性流体,在原油中有良好的溶解度^[6],随着CO₂溶解量的增加,原油黏度降低,膨胀系数增大^[7-8]。Yang^[9]利用悬滴法结合数码采集技术,分析了稠油在0.4~0.9 MPa范围内的膨胀系数。Tsau^[10]研究发现在CO₂注入过程中温度对原油膨胀系数的影响较大,原油初始体积也对实验结果有不可忽略的影响。韩海水^[11]研究了11种纯烃组分的质量密度、摩尔质量、摩尔密度等物理量对原油膨胀系数的影响,结果表明单位体积内,烃分子数量越多,溶解CO₂后体积膨胀幅度越大,反之亦然。Siagian研究发现,CO₂在溶解于原油中的同时,也在不断抽提原油中的轻质组分^[12]。Jin^[13]在充满CO₂的容器中对饱和原油的页岩岩心进行抽提实验,结果发现CO₂能够在24 h内从岩心中抽提出15%~60%的原油。随着CO₂注入压力的增大,CO₂的抽提能力也在不断增强^[14],CO₂抽提轻质组分后,残余油的黏度增大^[15]。章星^[16]利用可视釜研究了CO₂分别与正戊烷和原油在垂直静态接触过程中的相态变化特征,得出不同压力条件下CO₂-原油体系的溶胀速率随着CO₂与原油接触时间的增加而减小的结论。

随着CO₂注入压力增大,油气界面传质作用加剧,油气两相之间的界面张力逐渐减小^[17]。Yang Daoyong^[18]和Wang Xin^[19]研究了CO₂-原油体系在实际油藏条件下,接触时间和原油组分对油气两相界面张力的影响。Zolghadr^[20]发现CO₂与纯烷烃(如C₇H₁₆、C₁₆H₃₄)的界面张力随着压力增大而线性减小。而原油是多组分流体,大量实验表明CO₂与原油之间的界面张力与注入压力并非线性关系^[21-22],在不同压力阶段,油气两相的界面张力变化趋势不一样。由于CO₂驱油是一个动态过程,驱替过程中原油物性是随着生

产时间不断变化的,所以如何描述CO₂注入过程中油气界面的变化特征、界面传质过程、油气组分的变化规律,以及这些因素对CO₂驱油效果的影响在很大程度上仍然是未知的^[23-24]。

针对上述问题,本文利用高温高压可视装置对CO₂-原油体系进行溶胀实验,分析高压注CO₂过程中原油组分以及温度对原油膨胀系数的影响;并首次将CO₂-原油体系高温高压物性实验、界面张力实验以及岩心驱替实验相结合,实现了在注CO₂过程中对CO₂溶解度、原油膨胀系数以及气液相界面张力的联合测量,进一步认识了CO₂在多孔介质中与原油之间的相互作用,更加准确地从相态特征角度分析了CO₂驱油机理,为注CO₂提高采收率技术在现场的应用提供了较为扎实的理论基础。

1 实验材料、装置与方法

1.1 实验流体

实验用原油A、B、C分别来自3个不同的油田,物性参数差异明显,如表1所示,并委托中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室采用气相色谱法对3种原油的组分进行分析(图1),用SH/T0509-1992标准实验方法对3种原油进行沥青质含量分析。CO₂来自北京市华元气体化工有限公司,纯度99.95%。

1.2 流体相态特征实验

1.2.1 实验装置

图2为高温高压可视装置示意图,高温高压可视

表1 原油A、B、C的物性参数

Table 1 Properties of crude oils A、B、C

原油	A	B	C
摩尔质量/(g/mol)	187.0	218.6	343.5
密度/(g/cm ³)	0.816	0.850	0.938
油藏温度/°C	61	47	28
油藏温度黏度/mPa·s	3.6	5.1	104.7
沥青质含量/wt%	0.74	1.4	5.1

釜的最高工作压力 40 MPa，最高工作温度 150 °C，容积 80 cm³，采用电磁搅拌器来搅拌可视釜内的原油和 CO₂，使其充分混合。

1.2.2 实验流程

- (1) 设定恒温箱温度为 61 °C；
- (2) 用石油醚清洗可视釜和相关管线，并用 CO₂ 吹

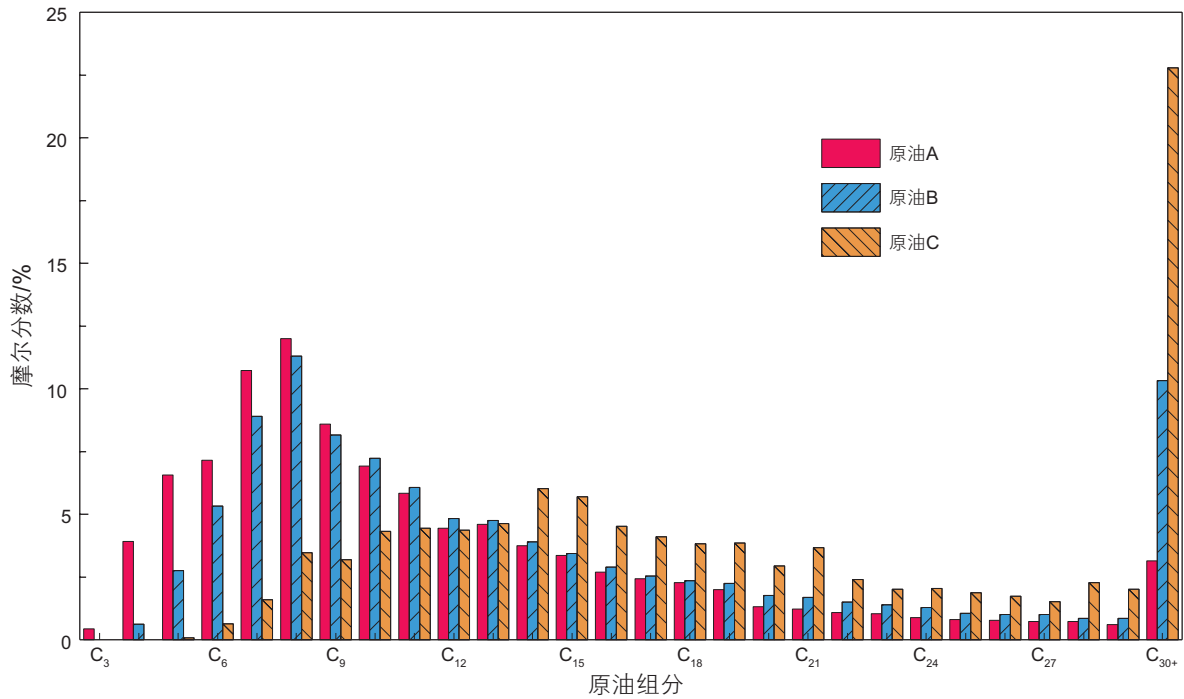


图 1 原油组分分布图

Fig. 1 Compositional analysis of the crude oil samples under atmospheric pressure at the temperature $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$

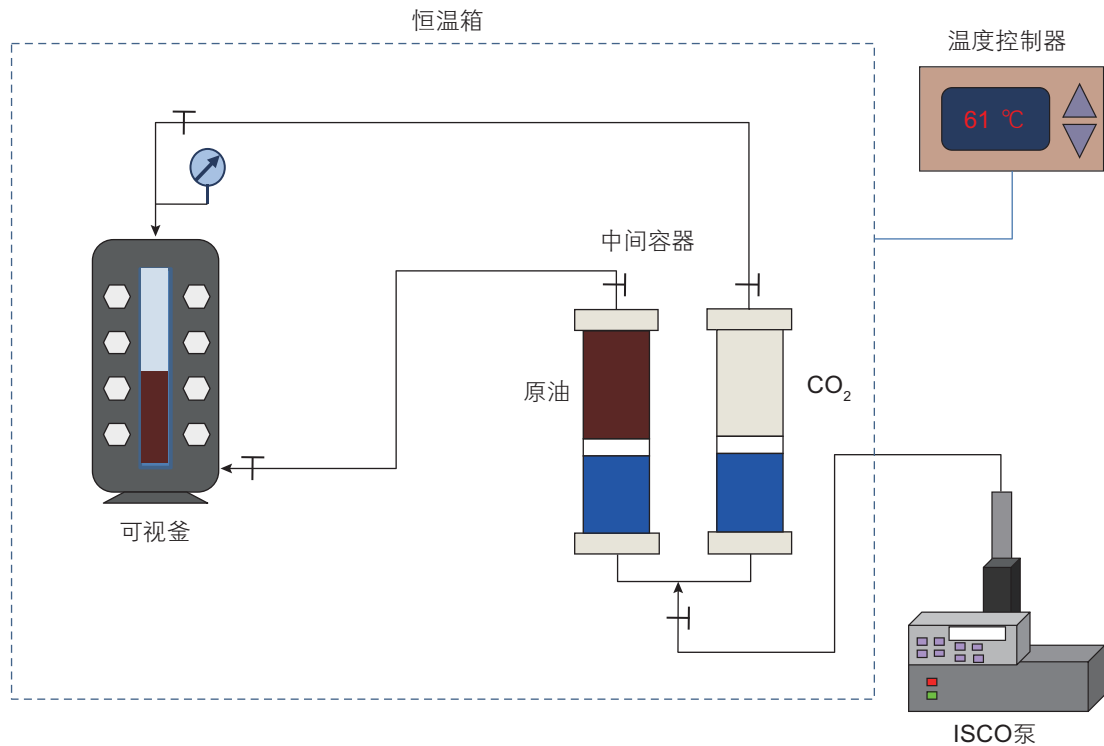


图 2 不同压力下注 CO₂ 溶胀实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setups used for CO₂ solubility and oil swelling factor measurements under various equilibrium pressures

干, 将 CO_2 引入系统排放3次, 保证实验开始前可视釜和管线内排净空气;

(3)从可视釜底部注入原油至可视釜1/2~1/3处, 关闭原油注入端阀门;

(4)从可视釜顶部注入 CO_2 至预定压力 P_i , 关闭 CO_2 注入端阀门, 记录 CO_2 在可视釜中的高度 h_i , 电磁搅拌器不断搅拌直至可视釜内压力不再降低, 记录这个时候的压力为平衡压力 P_r , 这个过程大约需要30~60 min;

(5)检验实验可重复性;

(6)改变温度或者压力, 重复上述实验。

1.3 最小混相压力测定

1.3.1 实验装置

实验采用加拿大生产的JEFFRI高压界面张力仪, 最大工作压力30 MPa, 图3为实验装置示意图。

1.3.2 实验流程

(1)用石油醚清洗整个实验系统, 洗净后用 CO_2 吹干;

(2)对系统抽真空, 将 CO_2 引入系统排放3次, 并对装置进行加热;

(3)将 CO_2 引入悬滴室并加压达到预定压力;

(4)缓慢将原油引入悬滴室, 在探针处形成小油滴并保持该状态2 min, 与外界达到平衡; 拍摄油滴图片, 计算界面张力;

(5)调整实验压力, 重复上述步骤。

1.4 岩心驱替实验

1.4.1 实验装置

注 CO_2 驱替实验岩心取自吉林油田某井的天然岩心, 实验岩心组选取岩心5块, 总长度为29.32 cm, 实验岩心基本参数见表2, 图4为实验装置示意图。

1.4.2 实验流程

实验参考中国石油天然气行业标准SY/T 6575-2003进行:

表2 实验岩心基本参数

Table 2 The basic parameters of the cores

编号	长度/cm	直径/cm	孔隙度/%	渗透率/mD
1	5.126	2.504	16.23	2.61
2	6.722	2.504	17.27	2.91
3	5.874	2.504	16.18	2.98
4	5.660	2.504	17.94	3.55
5	5.938	2.504	17.07	3.93

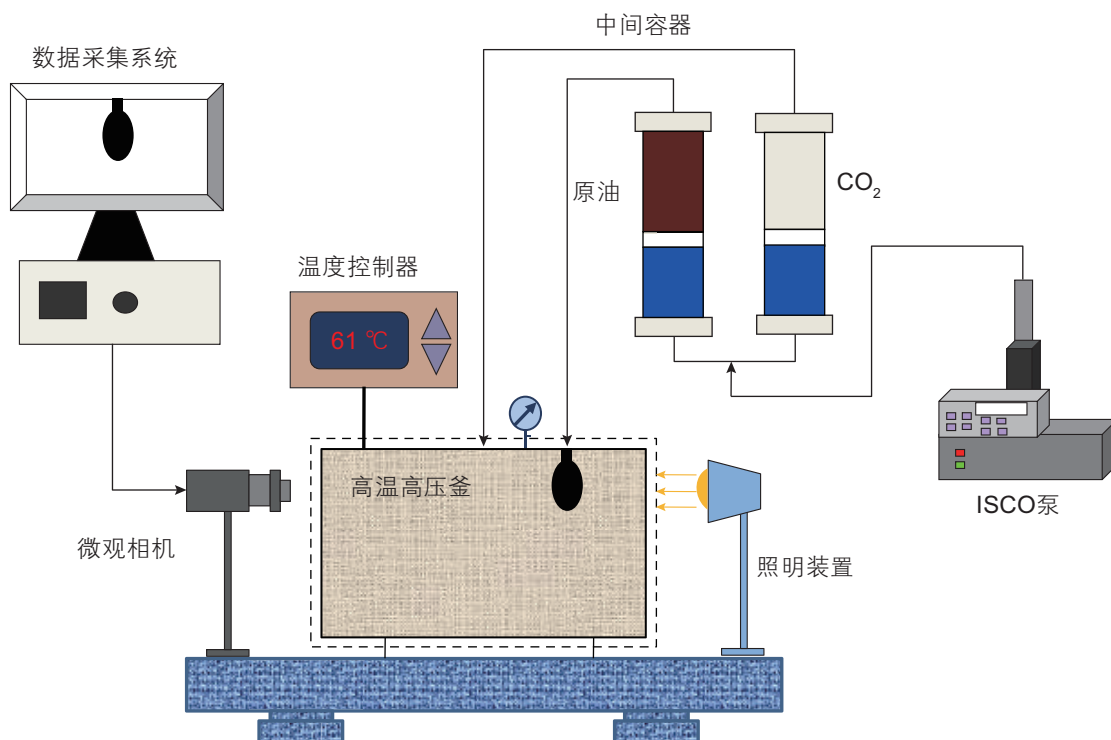


图3 不同压力下 CO_2 -原油体系界面张力测定实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setups used for measuring the equilibrium IFT for crude oil- CO_2 system under various equilibrium pressures

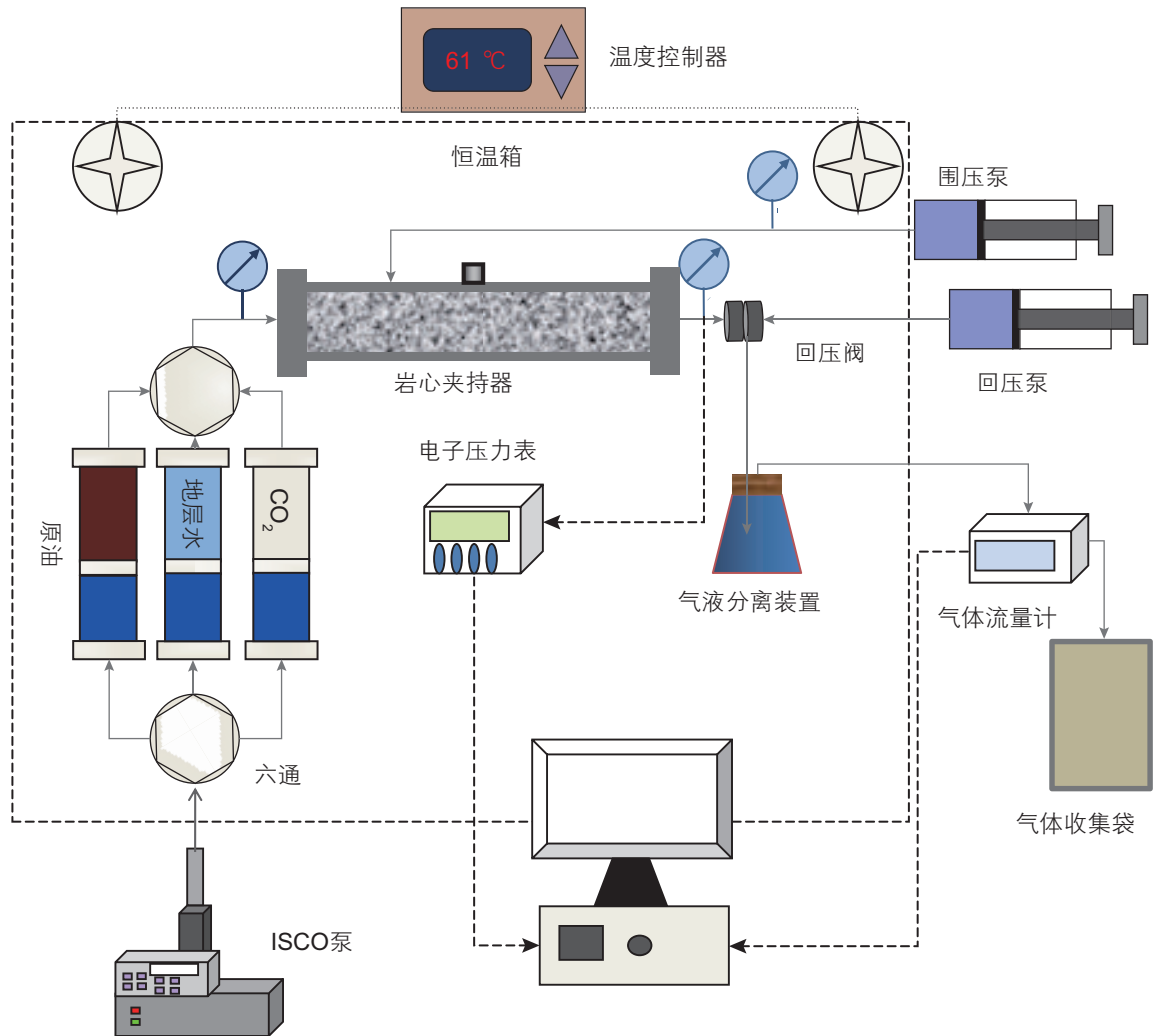


图 4 岩心驱替实验装置示意图
Fig. 4 Schematic diagram of the high-pressure CO₂ coreflood apparatus

- (1)用高压氮气吹干岩心后抽真空 36 h;
- (2)在饱和地层水后,用地层油驱替地层水,造束缚水,岩心压力升至实验压力;
- (3)在实验温度 61 °C 下,连续注气 2.0 PV(速度为 0.1 mL/min),用 4 L 气体取样袋收集产出气体,记录注入压力、回压、计量泵读数、产出的油量、气量;
- (4)对每个实验产出的油样和气样进行组分分析;
- (5)一组实验完成后,清洗岩心,重复上述实验步骤。

2 CO₂—原油静态接触研究

2.1 CO₂ 在原油中的溶解度计算

因为 CO₂ 在原油中的溶解度对原油膨胀系数、黏

度、密度以及 CO₂—原油体系的界面张力有很大影响,所以 CO₂ 提高采收率技术能否取得较好应用效果的关键在于 CO₂ 在原油中的溶解度^[25-26]。

假设 CO₂ 在溶解过程中,没有轻质组分挥发到气相中。在充满 CO₂ 的可视容器底部注入原油后,从可视容器上部注入 CO₂ 至预定压力 P_i , 可视容器中 CO₂ 体积为 V_i , 利用电磁搅拌器不断搅拌,由于 CO₂ 不断溶解在原油中,可视容器中的压力逐渐降低,30~60 min 后稳定至压力 P_f , CO₂ 体积为 V_f 。在本文中,定义 CO₂ 在原油中的溶解度 X_{CO_2} 为单位体积原油中溶解 CO₂ 的摩尔数,计算公式如下:

$$n_{CO_2} = n_{CO_2,i} - n_{CO_2,f} = \frac{P_i V_i}{Z_i RT} - \frac{P_f V_f}{Z_f RT} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{RT} \left(\frac{P_i V_i}{Z_i} - \frac{P_f V_f}{Z_f} \right)$$

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V_{\text{o,i}}} = \frac{1}{RTV_{\text{o,i}}} \left(\frac{P_i V_i}{Z_i} - \frac{P_f V_f}{Z_f} \right) \quad (2)$$

原油膨胀系数(SF, Swelling Factor)定义为注CO₂压力稳定后的原油体积 $V_{\text{o,f}}$ 与初始原油体积 $V_{\text{o,i}}$ 之比:

$$SF = \frac{V_{\text{o,f}}}{V_{\text{o,i}}} \quad (3)$$

n_{CO_2} , 溶解于原油中的CO₂的摩尔量, mol;

$n_{\text{CO}_2,i}$, 初始状态下CO₂的摩尔量, mol;

$n_{\text{CO}_2,f}$, 平衡状态下CO₂的摩尔量, mol;

P_i , 初始压力, MPa;

P_f , 平衡压力, MPa;

V_i , CO₂初始体积, cm³;

V_f , 平衡状态下CO₂的体积, cm³;

R , 气体常数, 8.314 J/(mol·K);

T , 实验温度, K;

Z_i , 初始状态CO₂压缩因子;

Z_f , 平衡状态CO₂压缩因子;

X_{CO_2} , CO₂溶解度, mol/L;

$V_{\text{o,i}}$, 初始状态下原油体积, cm³;

$V_{\text{o,f}}$, 平衡状态下原油体积, cm³;

SF - 原油膨胀系数。

2.2 CO₂-原油体系相态特征

在油藏温度 61 °C 下利用可视装置对原油 A 进行膨胀实验。实验结果如图 5 所示。随着压力增大, CO₂ 分子之间距离变小, 分子运动加剧, 气相分子与液相之间接触碰撞的概率增加, 更多的气相分子能够溶解

于液相中, 因此 CO₂ 在原油中的溶解度随着压力的增大而增大。与此同时, 由于更多的 CO₂ 溶解于原油中, 原油的膨胀系数也逐渐增大。但是, 在整个实验过程中, 原油的膨胀系数并不是单调递增的。当平衡压力达到 9.51 MPa 时, 原油膨胀了 27%。当压力继续增大时, 原油中轻质组分分子逃逸的速率开始大于液相溶解 CO₂ 分子的能力^[12], 原油的膨胀系数开始递减, 并且递减的幅度远远大于增加的幅度, 当平衡压力为 14.83 MPa 时, 原油膨胀系数为 0.61, 原油体积比膨胀系数最大时减少了 50%。

将原油膨胀系数随平衡压力变化的曲线分为两个部分, 当原油膨胀系数递增时, 虽然有部分轻质组分挥发出来, 但是起主导作用的仍然是 CO₂ 的溶解效应, 这部分为膨胀阶段; 当原油膨胀系数开始递减时, 抽提效应起主导作用, 定义原油膨胀系数开始递减时的平衡压力为最小抽提压力 $P_{\text{ext}}=9.51$ MPa。随着平衡压力增大, 一方面, 原油被压缩, 体积减小; 另一方面, CO₂ 的抽提能力在不断增大, 原油中分子量更大的组分能够被抽提出来^[27]。当平衡压力处于 9.51~12.20 MPa 时, 原油中的轻质组分易被抽提, 原油膨胀系数随着压力增大而快速递减。当平衡压力大于 12.20 MPa 时, 相同温度下, 分子量越大分子运动速率越小, 原油中分子量更大的组分被 CO₂ 抽提的速率减慢, 原油膨胀系数的降低幅度逐渐变小。

2.3 原油组分的影响

在 61 °C 时, 分别进行原油 A、B、C 的注 CO₂ 膨胀实验, 分析组分对于原油相态特征的影响。原油 A、B、C 的密度、摩尔质量、重质组分摩尔分数依次增

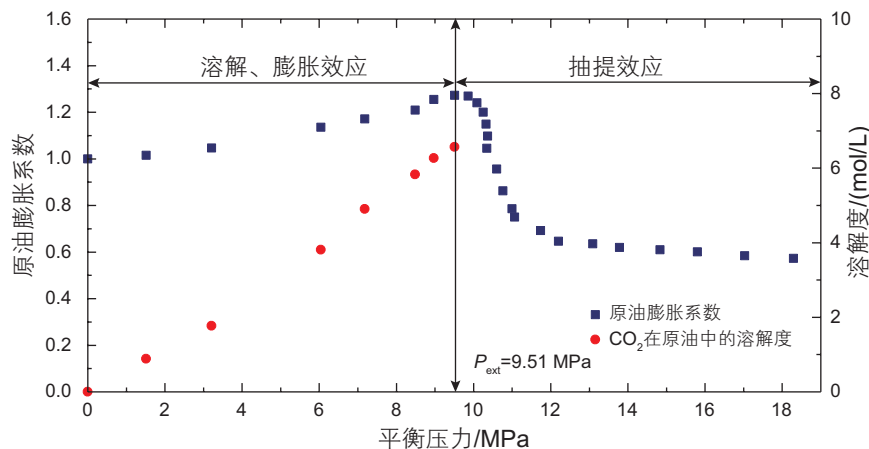


图 5 61 °C 时不同压力下 CO₂ 在原油 A 中的溶解度和原油 A 的膨胀系数

Fig. 5 CO₂ solubility in the crude oil sample A and oil swelling factors at various equilibrium pressures at the temperature of $T = 61$ °C

大, 在同一平衡压力下, 原油的轻质组分越多, 单位体积所能溶解的 CO₂ 越多, 如图 6 所示。然而, 轻质原油的体积对于压力的变化更为敏感, 所以当 CO₂ 注入压力小于最小抽提压力时, 3 种原油样品的膨胀系数差别并不明显(图 7)。

将原油组分分为 4 个部分来分析原油组分间的差异对原油膨胀系数的影响。定义 C₃~C₆ 为轻质组分, C₇~C₁₄ 为过渡组分, C₁₅~C₂₉ 为中质组分, C₃₀₊ 为重质组分(表 3)。如图 7 所示, 原油 A、B、C 的最小抽提压力分别为 9.51 MPa、8.59 MPa、7.75 MPa, 原油的最小抽提压力随着原油轻质组分的减少而降低。当压力低于最小抽提压力时, 原油中的少量轻质组分不断向气相中挥发, 当轻质组分基本被抽提完时, CO₂ 才开始抽提过渡组分。原油 A 中的轻质组分比原油 B 的高(图 1、表 3), 相同压力下 CO₂ 的抽提能力是一定

的^[28], 所以原油 A 需要更大的压力才能进入抽提阶段, 原油 A 的最小抽提压力比原油 B 高 0.92 MPa, 而原油 C 的轻质组分最少, 原油 C 的最小抽提压力也最低。

因为原油 C 的轻质组分及过渡组分最少, 所以原油 C 的轻质组分和过渡组分被抽提后, 膨胀系数变化幅度最小, 并逐渐趋于稳定, 13.06 MPa 时原油 C 体积

表 3 原油组分分析(mol%)

Table 3 Compositional analysis of the crude oil samples under atmospheric pressure at the temperature $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ (mol%)

原油组分	A	B	C
C ₃ ~C ₆	18.06	8.70	0.71
C ₇ ~C ₁₄	56.83	55.14	32.02
C ₁₅ ~C ₂₉	21.97	25.83	44.48
C ₃₀₊	3.14	10.33	22.79
total	100.00	100.00	100.00

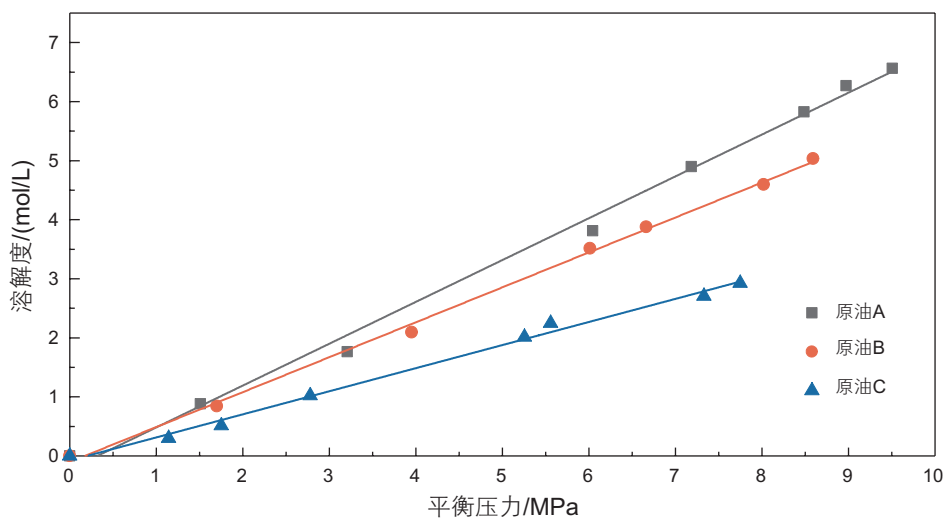


图 6 61°C 时 CO₂ 在不同原油中的溶解度随压力变化关系

Fig. 6 CO₂ solubility in different crude oil samples under various equilibrium pressures at the temperature of $T = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$

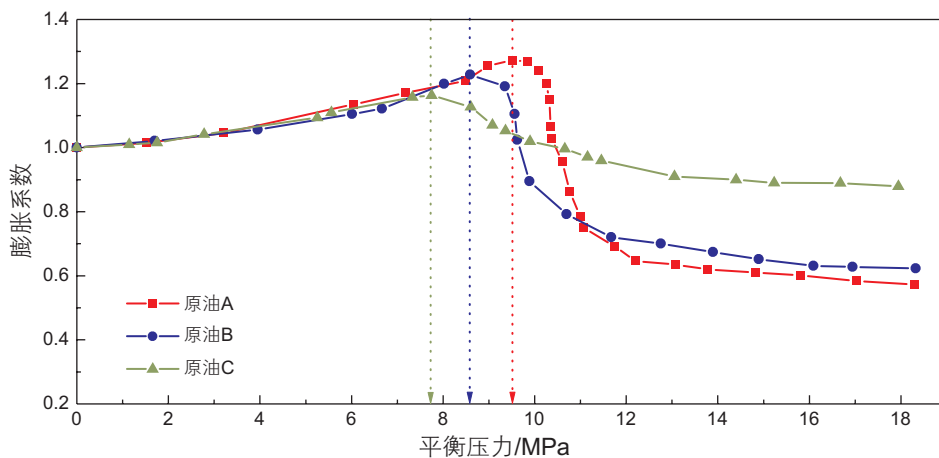


图 7 61°C 时原油 A、B、C 的膨胀系数随压力变化关系图

Fig. 7 Oil swelling factors of different crude oil samples under various equilibrium pressures at the temperature of $T = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$

比初始状态减小了9%。而原油A和原油B的轻质组分含量较高,所以在抽提完轻质组分后,原油的体积比初始状态减小了三分之一左右。并且,由于原油A的重质组分含量小于原油B,轻质组分以及过渡组分被抽提后,原油A的膨胀系数一直小于原油B。所以原油中轻质组分含量越高,原油的最小抽提压力越高;原油中重质组分含量越高,原油的膨胀系数随压力的变化幅度越小。

2.4 温度的影响

分别在50℃、61℃和70℃时对原油A进行膨胀实验,分析温度对原油相态特征的影响。如图8所示,在给定压力下,温度越高,分子动能和分子间距越大,相互作用力越小,气体分子越易逸出,故在原油中溶

解的CO₂越少,原油的膨胀系数越小(图9)。

原油A在50℃、61℃和70℃时的最小抽提压力分别为9.23 MPa、9.51 MPa和10.09 MPa。温度越低,原油的最小抽提压力也越低。因为CO₂抽提原油中轻质组分的能力由CO₂的密度决定^[28],温度越低时,CO₂的密度越大,越易抽提原油中的轻质组分。Holm和Josendal认为在CO₂—原油体系中,当CO₂的密度在0.25~0.35 g/mL之间时,CO₂的抽提效应开始起主导作用。计算各个实验温度下CO₂在最小抽提压力时的密度如表4所示,均处于0.25~0.35 g/mL范围内。温度越高分子运动越活跃,所以在实验温度较高时,CO₂能够抽提出较多组分,原油膨胀系数也越小。50℃、61℃和70℃时原油在14.5 MPa下膨胀系数分别为0.85、0.61和0.52(图9)。

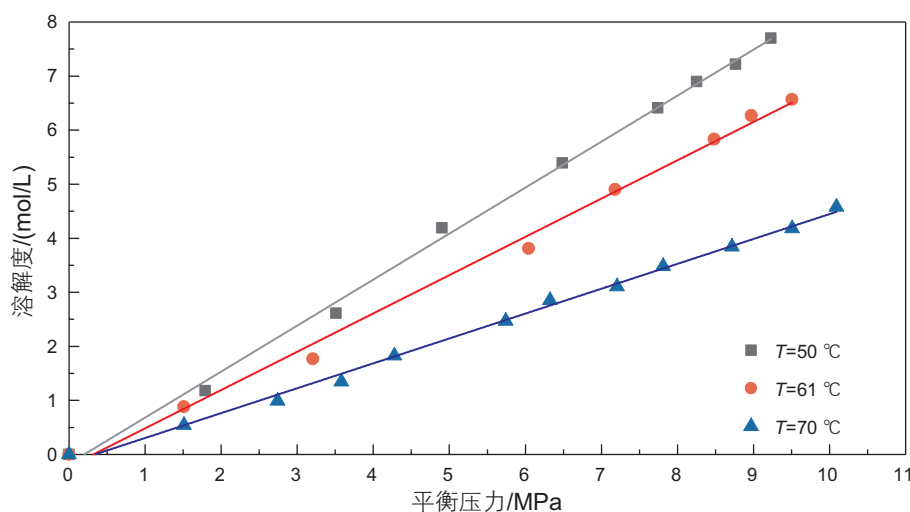


图8 50℃、61℃和70℃时CO₂在原油A中的溶解度随压力变化关系

Fig. 8 CO₂ solubilities in different crude oil samples under various equilibrium pressures at the temperature of $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

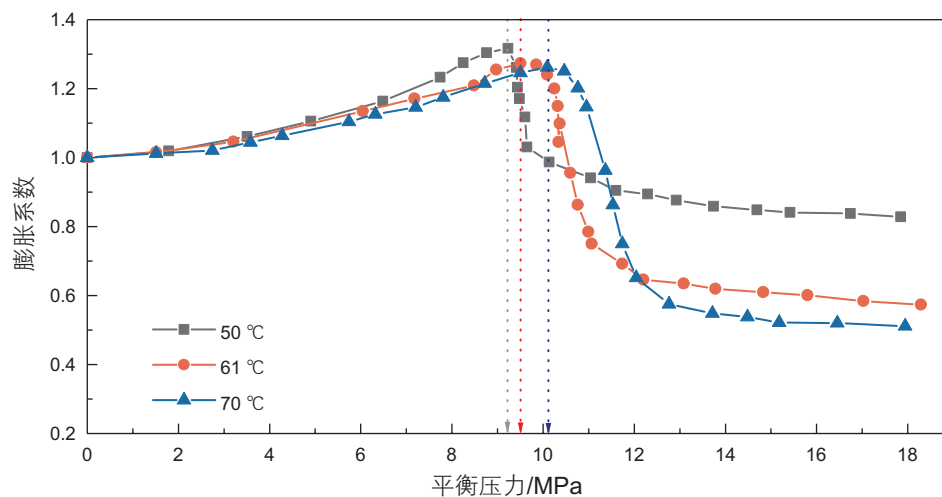


图9 50℃、61℃和70℃时原油A的膨胀系数随压力变化关系图

Fig. 9 Oil swelling factors of crude oil A under various equilibrium pressures at the temperatures of $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 CO₂—原油动态接触研究

3.1 最小混相压力测定结果

采用悬滴法分别测定 CO₂ 与原油 A 和原油 C 在 61 °C 时的界面张力 (IFT, Interfacial Tension)。结果发现, CO₂—原油体系的界面张力随压力增大而减小 (图 10), 当 CO₂ 与原油界面张力为 0 时, 认为体系达到混相^[29]。如图 10 所示, 在 CO₂—原油 A 的体系中, 界面张力与平衡压力基本成线性关系, 但是当平衡压力接近 10 MPa 时, 界面张力随平衡压力变化的幅度减小, 曲线斜率减小。将曲线分成两部分来拟合, 并分别外推与 X 轴相交。两条拟合的直线相交于 9.71 MPa, 比原油 A 在 61 °C 下的 $P_{\text{ext}}=9.51$ MPa 大了 0.2 MPa。可以认为, 在界面张力实验中, 9.71 MPa 是膨胀效应转变为抽提效应的临界点, 与原油膨胀实验的结果匹配较好。

在第一部分 (Range 1), 平衡压力 $0.47 \text{ MPa} \leq p \leq 8.89 \text{ MPa}$, 拟合线段在 X 轴上的截距为 11.83 MPa。在原油 A 的膨胀实验中, 当平衡压力达到 10.30 MPa 时, 液面下出现了 2~3 mm 颜色较浅的区域, 该区域主要由轻质组分、过渡组分、中质组分以

表 4 50 °C、61 °C 和 70 °C 时, CO₂ 在最小抽提压力下的密度
Table 4 The densities of CO₂ under the extraction pressure at the temperature of $T=50$ °C、61 °C and 70 °C

温度/°C	50	61	70
压力/MPa	9.23	9.51	10.09
密度/(g/mL)	0.3	0.26	0.25

及溶解的 CO₂ 组成。当平衡压力达到 11.74 MPa, 液面下方的浅色区域不断扩大, 达到了 5~6 mm, 液面上方的视窗出现挂壁液滴。CO₂ 需要多次与原油接触、不断富化, 才能最终与原油 A 混相, 所以 11.83 MPa 是原油 A 的最小多次混相接触压力。

在第二部分 (Range 2), 平衡压力 $11.69 \text{ MPa} \leq p \leq 15.35 \text{ MPa}$, 拟合线段与 X 轴相交于 21.89 MPa。在 21.89 MPa 压力时, 原油中的中质和重质组分能够被 CO₂ 抽提从而混相, 所以 21.89 MPa 被认为是原油 A 的最小单次接触混相压力^[30]。

采用悬滴法测定 CO₂ 与原油 C 在 61 °C 时的界面张力的结果, 与原油 A 的实验结果类似, 见图 11。分别用两条直线拟合关系曲线的不同部分, 两条直线的交点为 8.06 MPa, 比原油 C 的 $P_{\text{ext}}=7.75$ MPa 高 0.31 MPa。原油 A 和原油 C 与 CO₂ 在最小抽提压力下的界面张力分别为 5.22 mJ/m² 和 10.51 mJ/m², 重质组分较多的原油 C 与 CO₂ 的界面张力较大。

但是, 实际生产中 CO₂ 很难与原油达到混相状态, 尤其是重质油藏。CO₂ 驱替抽提了大部分的轻质组分, 残余油中重质组分含量高, 黏度大, 采出难度增加, 所以注 CO₂ 提高采收率技术更适用于轻质油藏。

3.2 不同压力阶段 CO₂ 驱油机理研究

前人研究总结的注 CO₂ 驱油机理主要有: 降低原油黏度、原油膨胀效应、减小界面张力、抽提轻质组分、非混相驱替和混相驱替^[5], 然而这些机理并不是同时作用的。本文通过原油溶胀实验和界面张力实验, 将注 CO₂ 驱油的过程分为不同压力阶段, 各个阶段的主导驱油机理也各不相同, 如图 12 所示。

CO₂—原油体系的溶胀实验能够有效分析不同注

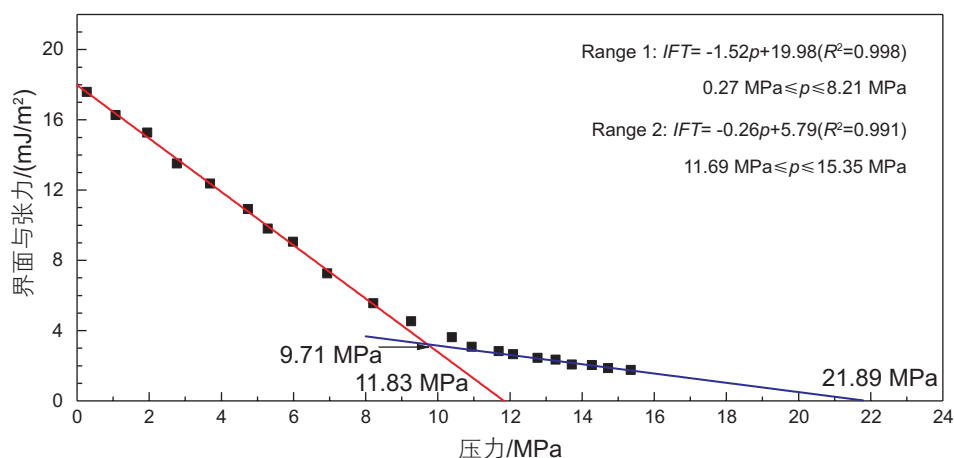


图 10 61 °C 时 CO₂—原油 A 体系界面张力随平衡压力变化曲线

Fig. 10 The interfacial tension of the CO₂—crude oil A system under different equilibrium pressures at the temperature of 61 °C

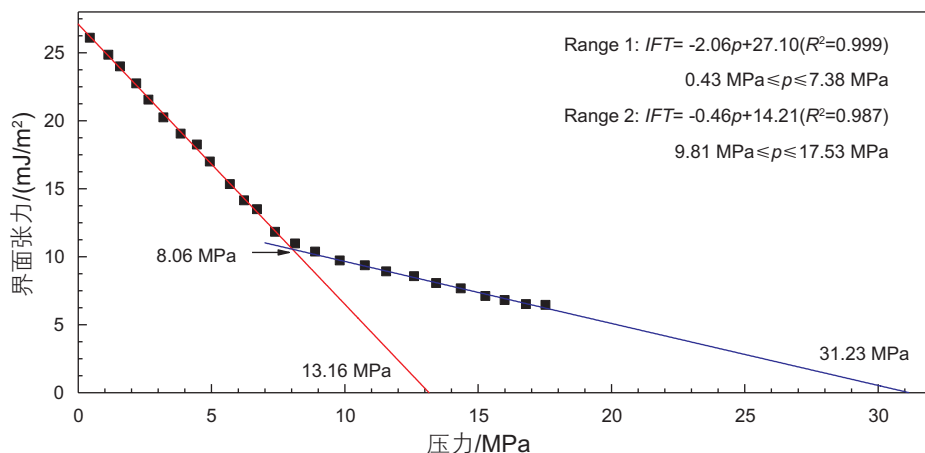


图 11 61 °C时CO₂—原油C体系界面张力随平衡压力变化曲线

Fig. 11 The interfacial tension of the CO₂-crude oil C system under different equilibrium pressures at the temperature of 61 °C

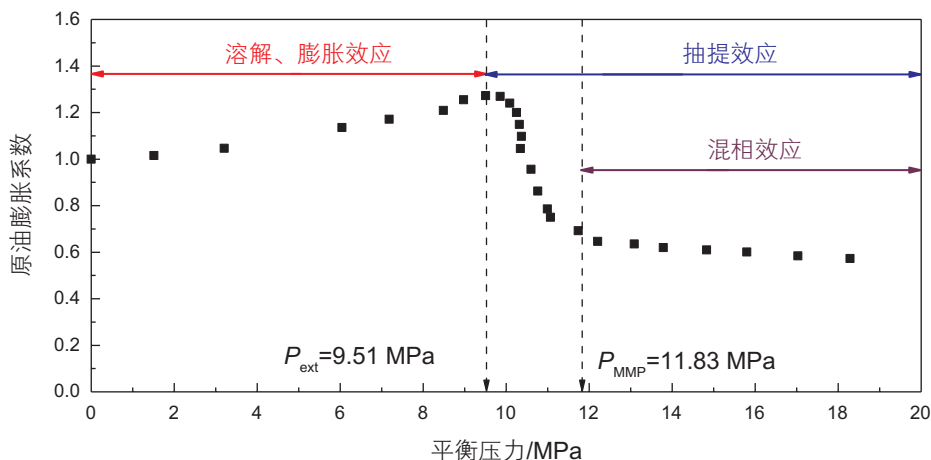


图 12 不同压力阶段下注CO₂驱油的主要机理示意图

Fig. 12 Schematic diagram of the mechanisms of CO₂ injection under different pressures

入压力下CO₂的驱油机理，但是没有考虑多孔介质的影响以及驱替过程中流体之间的动态相互作用。在溶胀实验的基础上，利用实际油藏岩心进行CO₂驱替实验，分析不同注入压力对原油采收率的影响(图13)。当注入压力小于最小抽提压力时，CO₂只能抽提部分轻质组分，并且只有少量溶解在原油中使原油膨胀，不能充分发挥其提高驱油效率的作用；而且由于气液相界面明显，更容易发生气窜，原油采收率随着注入压力增大缓慢增加，增加速率为4.64%/MPa。当注入压力大于最小抽提压力时，注入的CO₂能够充分发挥抽提作用和降低界面张力作用，采收率增加速率达到8.95%/MPa，当注入压力达到最小混相压力(MMP)时，原油采收率基本不变。

3.3 CO₂驱替过程中流体性质的变化

在不同注入压力下进行驱替实验，研究CO₂—原油体系的动态接触过程，分析产出气、油组分，获得CO₂注入过程中油气之间的动态传质机理。对比注入端原油A的初始组分和产出原油组分(图14)，结合产出气组分(图15)，分析认为CO₂驱替产出的原油中C₃~C₆的轻质组分基本被抽提完，C₇~C₈组分被抽提较多。随着注入压力增大，CO₂的抽提能力增强，当压力达到MMP后，原油中的C₁₀₊组分能够被抽提。如图14，当压力小于最小抽提压力时，产出油样中的C₇~C₁₄的摩尔分数最低，C₁₅₊组分的摩尔分数较高。在这一阶段，CO₂驱油的主要机理是溶胀效应，中质和重质组分能够被CO₂驱替出来。当压力大于最小抽

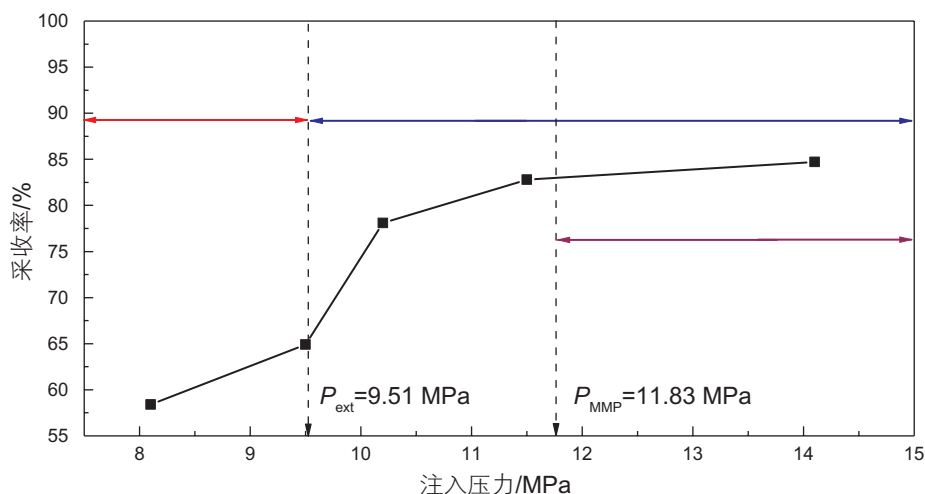
图 13 61 °C 时不同注入压力下 CO₂ 驱替原油采收率

Fig. 13 Oil recovery factors versus different injection pressures of each coreflood test at $Q_{CO_2} = 0.1$ cc/min at the temperature of 61 °C

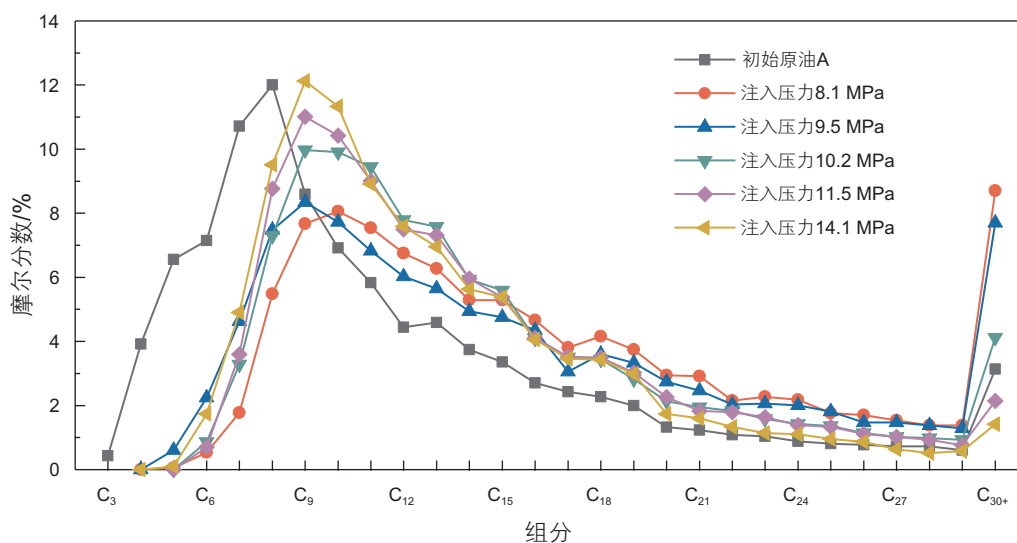


图 14 原油 A 和在不同注入压力下岩心驱替实验中采出的油样的组分分布

Fig. 14 Carbon number distributions by GC analysis of oil A and the produced oils which were obtained in different coreflood tests

提压力时, CO₂ 的驱油机理以抽提为主, 注入的 CO₂ 与原油多次接触, 将轻质组分和过渡组分抽提出来, 并不断抽提中质组分, 最终大量中质组分和重质组分残留在储层中, 其中包含大量沥青质。

原油 A 的分子量和 61 °C 时的黏度分别为 187 g/mol 和 3.6 mPa·s, 由于 CO₂ 的驱替会抽提出原油中的轻质组分, 产出油样的摩尔质量和黏度均比初始原油的大, 并且随着注入压力升高, 采出油样的摩尔质量和黏度都在逐渐降低, 达到 MMP 后基本不再变化(图 16)。当 CO₂ 注入压力大于最小抽提压力, 小于最小多次接触混相压力时, 注入压力符合近混相驱

替的概念^[31]。注入压力为 10.2 MPa 时为近混相驱替, 采收率为 78.1%, 比注入压力 14.1 MPa 时仅低 6.6%, 但是驱替出的重质组分 C₃₀₊ 的摩尔分数约为混相时的 3 倍, 沥青质含量约为混相时的 2 倍, 不易造成沥青质的沉淀, 堵塞储层孔喉。在实际注 CO₂ 提高采收率的工程中, 采用 CO₂ 混相驱并不能达到室内实验的预期采收率, 同时会导致大量中质和重质组分剩余在储层中, 给后续提高采收率的工作带来很大困难, 结合中国 CO₂ 气源不足和大多数油田难以达到混相的特点^[32-34], CO₂ 近混相驱是一种可靠的提高采收率的方法。

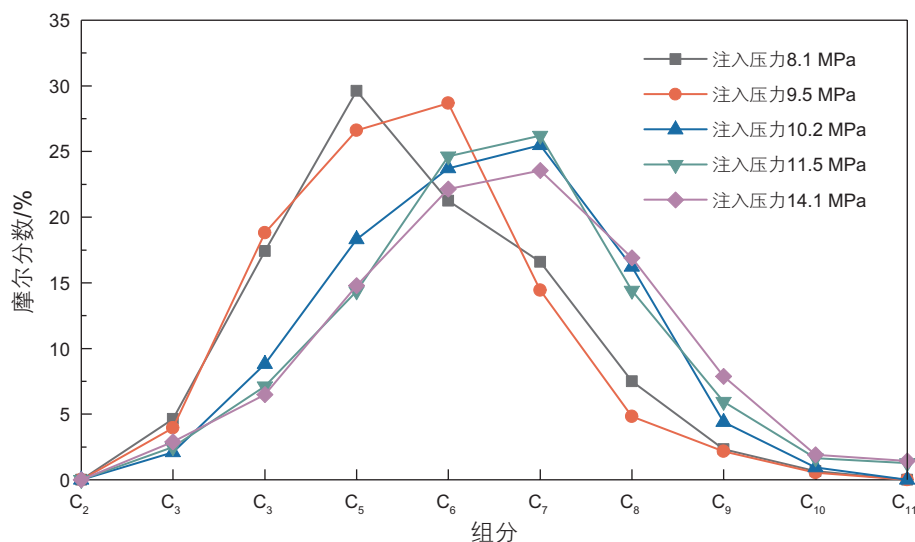


图 15 不同注入压力下岩心驱替实验采出气样组分分布

Fig. 15 Carbon number distributions by GC analysis of the produced gases which were obtained in different coreflood tests

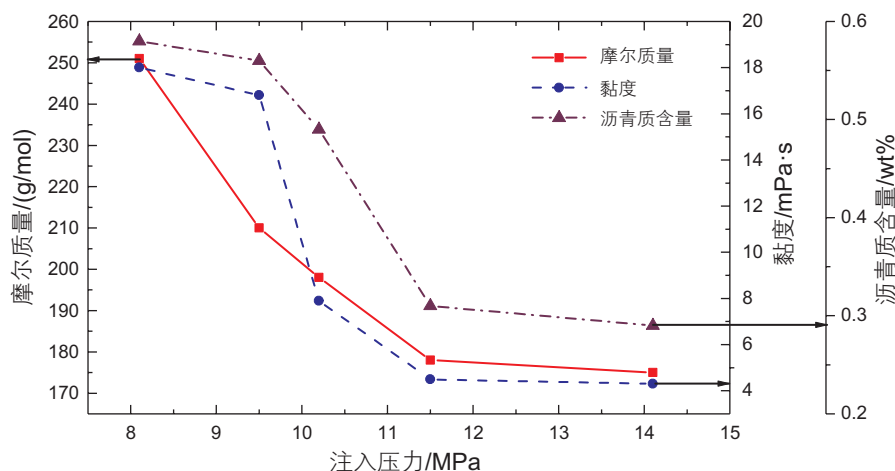


图 16 产出油样的摩尔质量和黏度随注入压力的变化关系图

Fig. 16 Measured molecular weights and viscosities of the produced oils at $T=61.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=0.1\text{ MPa}$, which were obtained in different coreflood tests

4 结论

通过高温高压可视装置对原油进行溶胀实验,分析了原油组分以及温度对高压注 CO_2 过程中原油膨胀系数的影响,结合界面张力实验和驱替实验,分析了 CO_2 驱油机理和 CO_2 与原油动态接触过程中的传质机理。研究得到以下结论:

(1)根据注 CO_2 过程中膨胀系数随压力的变化曲线,定义了最小抽提压力(P_{ext}),原油的最小抽提压力随体系温度的升高而增大;原油中轻质组分含量越高,原油的最小抽提压力越高,原油中重质组分含量越高,

原油的膨胀系数随压力的变化幅度越小。

(2)当 CO_2 注入压力小于最小抽提压力时,原油采收率随着注入压力的增大而增加的速度较慢,原油采收率提高的幅度有限;当注入压力大于最小抽提压力时,注入的 CO_2 能够充分发挥抽提作用和降低界面张力作用,采收率大幅度增加,直至达到最小混相压力。

(3) CO_2 混相驱会导致原油中大量中质和重质组分残留在储层中,给后续提高采收率工作带来很大困难,而 CO_2 近混相驱能够驱替出原油中三分之二以上的沥青质,不易造成沥青质的沉淀,堵塞储层孔喉,是一种可靠的提高采收率的方法。

参考文献

- [1] 秦积舜, 韩海水, 刘晓蕾. 美国 CO₂ 驱油技术应用及启示[J]. 石油勘探与开发, 2015, 42(2): 209–216. [QIN J S, HAN H S, LIU X L. Application and enlightenment of carbon dioxide flooding in the United States of America[J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 45(2): 209–216.]
- [2] 陈欢庆, 胡永乐, 田昌炳, 等. CO₂ 驱油与埋存对低碳经济的意义[J]. 西南石油大学学报(社会科学版), 2015, 17(5): 9–15. [CHEN H Q, HU Y L, TIAN C B, et al. Researches on CO₂ flooding and sequestration and its significance in low carbon economy[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Social Sciences Edition), 2015, 17(5): 9–15.]
- [3] GODEC M L, KUUSKRAA V A, DIPIETRO P. Opportunities for using an thropogenic CO₂ for enhanced oil recovery and CO₂ storage[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(8): 4183–4189.
- [4] 江怀友, 沈平平, 罗金玲, 等. 世界二氧化碳埋存技术现状与展望[J]. 中国能源, 2010, 32(6): 28–32. [JIANG H Y, SHEN P P, LUO J L, et al. Status and prospects of carbon dioxide storage technology around the world[J]. Energy and Environment, 2010, 32(6): 28–32.]
- [5] 沈平平, 廖新维. 二氧化碳地质埋存与提高石油采收率技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 128–161. [SHEN P P, LIAO X W. Technology of carbon dioxide stored in geological media and enhanced oil recovery[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 128–161.]
- [6] 赵仁保, 敖文君, 肖爱国, 等. CO₂ 在原油中的扩散规律及变扩散系数计算方法[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2016, 40(3): 136–142. [ZHAO R B, AO W J, XIAO A G, et al. Diffusion law and measurement of variable diffusion coefficient of CO₂ in oil[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2016, 40(3): 136–142.]
- [7] ORR F M, HELLER J P, TABER J J. Carbon dioxide flooding for enhanced oil recovery: Promise and problems[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1982, 59(10): 810A–817A.
- [8] 姜风光, 胡永乐. 二氧化碳驱地下流体相态特征研究[J]. 特种油气藏, 2014, 21(06): 90–92+129+145. [JIANG F G, HU Y L. Study on phase features of subsurface fluids during CO₂ flooding[J]. Special Oil&Gas Reservoirs, 2014, 21(06): 90–92+129+145.]
- [9] YANG C, GU Y. A novel experimental technique for studying solvent mass transfer and oil swelling effect in the vapour extraction (VAPEX) process[C]//Canadian international petroleum conference. Petroleum Society of Canada, 2005.
- [10] TSAU J S, BUI L H, WILLHITE G P. Swelling/extraction test of a small sample size for phase behavior study[C]//SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2010.
- [11] 韩海水, 李实, 陈兴隆, 等. CO₂ 对原油烃组分膨胀效应的主控因素[J]. 石油学报, 2016, 37(3): 392–398. [HAN H S, LI S, CHEN X L, et al. Main control factors of carbon dioxide on swelling effect of crude hydrocarbon components[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(3): 392–398.]
- [12] SIAGIAN U W R, GRIGG R B. The extraction of hydrocarbons from crude oil by high pressure CO₂[C]//SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [13] JIN L, HAWTHORNE S, SORENSEN J, et al. Extraction of oil from the bakken shales with supercritical CO₂[C]. Unconventional Resources Technology Conference (URTEC), 2017.
- [14] WEI B, GAO H, PU W, et al. Interactions and phase behaviors between oleic phase and CO₂ from swelling to miscibility in CO₂-based enhanced oil recovery (EOR) process: A comprehensive visualization study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 232: 277–284.
- [15] 杨胜来, 杭达震, 孙蓉, 等. CO₂ 对原油的抽提及其对原油黏度的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2009, 33(4): 85–88. [YANG S L, HANG D Z, SUN R, et al. CO₂ extraction for crude oil and its effect on crude oil viscosity[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Sci-ence), 2009, 33(4): 85–88.]
- [15] 章星, 王珍珍, 王帅, 等. 可视装置中 CO₂ 与正戊烷或原油接触特征和表征方法[J]. 石油实验地质, 2017, 39(3): 402–408. [ZHANG X, WANG Z Z, WANG S, et al. Visual contact characteristics and characterization of the CO₂ and n-pentane /crude oil interfac[J]. PETROLEUM GEOLOGY & EXPERIMENT, 2017, 39(3): 402–408.]
- [17] LASHKARBOLOOKI M, AYATOLLAHI S. Experimental investigation on CO₂-light crude oil interfacial and swelling behavior[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017.
- [18] YANG D, GU Y. Interfacial interactions between crude oil and CO₂ under reservoir conditions[J]. Petroleum science and technology, 2005, 23(9–10): 1099–1112.
- [19] WANG X, LIU L, LUN Z, et al. Effect of contact time and gas component on interfacial tension of CO₂/crude oil system by pendant drop method[J]. Journal of Spectroscopy, 2015.
- [20] ZOLGHADR A, ESCROCHI M, AYATOLLAHI S. Temperature and composition effect on CO₂ miscibility by interfacial tension measurement[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58(5): 1168–1175.

- [21] NOBAKHT M, MOGHADAM S, GU Y. Determination of CO₂ minimum miscibility pressure from measured and predicted equilibrium interfacial tensions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(22): 8918–8925.
- [22] LI H, YANG D, TONTIWACHWUTHIKUL P. Experimental and theoretical determination of equilibrium interfacial tension for the solvent (s)–CO₂–heavy oil systems[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(3): 1776–1786.
- [23] WANG C, LI T, GAO Y. Quantitative evaluation of interaction between CO₂ and micro-nano pore-throat-fracture system of supercritical CO₂ flood in unconventional tight sandstone reservoir[C]//SPE Russian Petroleum Technology Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 2016.
- [24] HAMDI Z, AWANG M, BATAEE M, et al. Cold CO₂ injection for balancing interfacial tension decrease and viscosity increase[C]// SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. 2016.
- [25] SIMON R, GRAUE D J. Generalized correlations for predicting solubility, swelling and viscosity behavior of CO₂–crude oil systems[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1965, 17(01): 102–106.
- [26] COSTA G, ROCHA P, RIBERIO A, MENEZES P, LIMA R, COSTA P, et al. An improved method for calculating CO₂ minimum miscibility pressure based on solubility parameter. *J Petrol Sci Eng*, 2012(98): 144–55.
- [27] 杨胜来, 魏俊之. 油层物理学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009: 68–74. [YANG S L, WEI J Z. *Petrophysics*[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009: 68–74.]
- [28] HOLM L R W, JOSENDAL V A. Effect of oil composition on miscible-type displacement by carbon dioxide[J]. *SPEJ, Soc. Pet. Eng. J.; (United States)*, 1982, 22(1): 87–98.
- [29] RAO D N. A new technique of vanishing interfacial tension for miscibility determination[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 139(1): 311–324.
- [30] ABEDINI A, TORABI F. On the CO₂ storage potential of cyclic CO₂ injection process for enhanced oil recovery[J]. *Fuel*, 2014, 124(15): 14–27.
- [31] SHYEH-YUNG J G. Mechanisms of miscible oil recovery: Effects of pressure on miscible and near-miscible displacements of oil by carbon dioxide[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1991.
- [32] 罗二辉, 胡永乐, 李保柱, 等. 中国油气田注 CO₂ 提高采收率实践[J]. *特种油气藏*, 2013, 20(2): 1–7. [LUO E H, HU Y L, LI B Z, et al. Practices of CO₂ EOR in China[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs* 2013, 20(2): 1–7.]
- [33] 沈平平, 江怀友, 陈永武, 等. CO₂ 注入技术提高采收率研究[J]. *特种油气藏*, 2007, 14(3): 1–4. [SHEN P P, JIANG H Y, CHEN Y W, et al. EOR study of CO₂ injection[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2007, 14(3): 1–4.]
- [34] 江怀友, 沈平平, 卢颖, 等. CO₂ 提高世界油气资源采收率现状研究[J]. *特种油气藏*, 2010, 17(2): 5–10. [JIANG H Y, SHEN P P, LU Y, et al. Present situation of enhancing hydrocarbon recovery factor by CO₂[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2010, 17(2): 5–10.]

(编辑 马桂霞)