

CO₂ 在原油与盐水中的溶解扩散规律研究

敖文君¹, 赵仁保², 黎 慧³, 郑金定³, 孔丽萍¹, 左清泉¹

(1. 中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 塘沽 300452; 2. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249;

3. 中海石油(中国)有限公司天津分公司渤海石油研究院, 天津 塘沽 300452)

摘要: CO₂ 在溶液中的溶解扩散机理是 CO₂ 作为驱油剂进行原油开采以及将 CO₂ 安全有效地地质埋存的先决条件。现有文献对 CO₂ 溶解扩散规律的室内实验研究相对较少, 主要集中于数值模拟研究。在室内实验研究的基础上, 引入变扩散系数方程, 结合理论计算分析, 对 CO₂ 在驱油和地质埋存过程中的溶解扩散机理进行了量化分析。结果表明: CO₂ 在原油中的扩散系数呈快速上升再快速下降到最后缓慢下降趋于平缓, 其在原油中的平均扩散系数与原油黏度呈幂函数关系, 原油临界黏度为 30 mPa·s; 同一原油中, 平均扩散系数与压力大小线性相关; CO₂ 在原油中的溶解比例越高, 泡点压力越大, 原油黏度越低, 体积系数越高, 原油物性得到改善, 有利于提高驱油效率。在 CO₂ 地质埋存过程中, 储层压力越大, CO₂ 扩散越快, 溶解量越大, 但平衡时间更长; 盐水层浓度越高, 扩散速率越低, 溶解量越少; 盐水层浓度越低, CO₂ 溶解度受温度影响越大。对 CO₂ 溶解扩散机理的量化研究对 CO₂ 地质埋存、CO₂ 驱油以及优化 CO₂ 吞吐过程中焖井时间具有指导意义。

关键词: CO₂ 地质埋存 盐水层 扩散 溶解特性

中图分类号: TE348 **文献标志码:** A

Solution – diffusion law of CO₂ in crude oil and brine

AO Wenjun¹, ZHAO Renbao², LI Hui³, ZHENG Jinding³, KONG Liping¹, ZUO Qingquan¹

(1. CNOOC Enertech – Drilling & Production Co., Tianjin 300452, China;

2. Faculty of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

3. Tianjin Branch, CNOOC (China) Ltd., Tianjin 300452, China)

Abstract: The solution – diffusion mechanism of CO₂ is the precondition for CO₂ as oil displacement agent and CO₂ geological storage. The existing research literature on the solution – diffusion mechanism of CO₂ is mainly focusing on numerical simulation research. But few literatures were reported on experimental researches. In view of this problem, based on laboratory experiments, the variable diffusion coefficient equation was introduced. Combined with theoretical calculation and analysis, the mechanism of CO₂ dissolution and diffusion in oil displacement and geological storage was quantitatively analyzed. The results show that the diffusion coefficient of CO₂ in crude oil firstly rises fast, and then rapid declines, finally slowly declines to be a flat in crude oil. The average diffusion coefficient between CO₂ and the viscosity of crude oil is a function of power, and the critical point of crude oil viscosity is 30 mPa·s. In the same crude oil, the average diffusion coefficient is linearly related to the size of the pressure. The higher the proportion of CO₂ dissolved in crude oil, the greater the bubble point pressure is and the lower the oil viscosity, the higher the volume coefficient is, so the physical property of crude oil is improved, which is beneficial to the improvement of oil displacement efficiency. In the process of CO₂ geological storage, the greater the reservoir pressure is, the faster the CO₂ diffusion rate is, the larger the amount of dissolution, but the longer the equilibrium time. And the higher the concentration of the brine layer is, the lower the diffusion rate is and the less the amount of dissolution is. The lower the concentration of saltwater layer, the greater the temperature influence on the solubility of CO₂. The quantitative study of solution – diffusion mechanism of CO₂ is of guiding

收稿日期: 2018-12-25; 改回日期: 2019-01-30。

第一作者简介: 敖文君(1989—), 硕士, 工程师, 主要从事提高采收率方面的研究。E-mail: wenjunao@126.com。

significance for CO₂ geological storage, CO₂ flooding and optimizing the stew time in the process of CO₂ huff and puff.

Key words: CO₂; geological sequestration; saline aquifer; diffusion; dissolution mechanism

研究表明,将 CO₂ 作为驱油剂强化采油以及将 CO₂ 地质埋存,是最有效且经济的方法^[1-3]。CO₂ 地质埋存的主要场所有深部盐水层、煤层以及可采油的储集层等,其中,将 CO₂ 注入到深部盐水层埋存是现阶段最具潜力和最有效的埋存方式^[4-6]。在注气提高采收率技术中,CO₂ 是一种非常好的驱油剂。现有文献对 CO₂ 扩散机理的研究主要通过数值模拟^[7],室内实验相对较少,因此有必要对 CO₂ 的溶解扩散机理进行室内定量分析研究。本文运用压力衰竭法深入研究 CO₂ 在原油以及盐水层中的溶解扩散机理,同时通过 PVT 高压物性分析,研究 CO₂ 对原油的饱和压力、降黏效果和膨胀能力的影响规律,为现场 CO₂ 地质埋存和驱油试验提供理论依据。

1 实验与理论分析方法

1.1 实验方法

用压力衰竭法分析 CO₂ 在原油以及盐水层中的溶解扩散规律,即将气体状态方程与菲克定律结合,通过 CO₂ 与原油或者盐水接触后压力的降低,间接得到 CO₂ 在原油以及盐水层中的溶解扩散规律。压力衰竭法实验装置如图 1 所示。主要实验设备有:PVT 容器、真空泵、高压气瓶、压力传感器、温度传感器,等。CO₂ 对原油膨胀能力、饱和压力以及黏度的影响规律主要通过 PVT 高压物性测定仪测定,其高压物性测量系统主要由 PVT 釜、毛细管黏度计、真空泵以及相应的设备软件组成。溶解扩散实验中,最重要的实验数据是溶解扩散过程中的压力变化以及 CO₂ 纯度,使用的压力传感器精度为 0.01 kPa,CO₂ 气体纯度为 99.99。

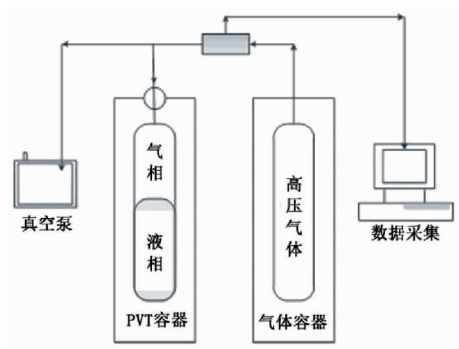


图1 压力衰竭法实验流程

1.2 理论方法

当 CO₂ 与盐水或者原油接触时,CO₂ 通过扩散逐渐溶解于溶液中,溶解过程中,压力、温度以及溶液中 CO₂ 浓度的变化,都会对 CO₂ 的溶解速率产生重要影响。如果掌握了扩散规律,便可确定 CO₂ 吞吐过程中的最佳焖井周期,通过扩散系数得到 CO₂ 在原油中的前缘扩散位置,进行长期安全有效的 CO₂ 地质埋存。本文对 CO₂ 扩散规律的研究主要通过下面的气体状态方程和扩散方程^[8]:

$$\Delta n_t = n_0 - n_t = \frac{1}{RT} \left(\frac{p_0 V_0}{Z_0} - \frac{p_t V_t}{Z_t} \right) = \frac{(p_0 - p_t) V}{\bar{Z} RT} = \frac{\Delta p_t V}{\bar{Z} RT} \quad (1)$$

$$D_t = \frac{1}{4} \left(\frac{p_0 - p_t}{p_0 - p_\infty} \right)^2 \frac{\pi h^2}{t} \quad (2)$$

$$c_t = \frac{\Delta n_t}{L} = \frac{\Delta p_t V}{\bar{Z} RT L} \quad (3)$$

其中(1)式中 Δn_t 即为通过气体状态方程计算得到的在时间 t 时 CO₂ 溶解于所接触体系溶液中的摩尔数,公式(3)中 c_t 即为 t 时刻 CO₂ 在所接触体系中的溶解度。式(2)中 D_t 即通过压力衰竭法得到的 CO₂ 在液相扩散过程中的变扩散系数。

2 CO₂ 在盐水层中的溶解特性

CO₂ 在盐水层中的溶解主要通过分子扩散的形式,而分子扩散系数可以表征物质分子扩散的能力大小,它主要受储层压力、温度以及盐水浓度的影响。因此,针对 CO₂ 在储层中的溶解特性,利用压力衰竭法与扩散理论方程,分别研究了 CO₂ 在不同压力以及不同浓度 NaCl 溶液中的溶解扩散规律,如图 2,3,4,5 所示。

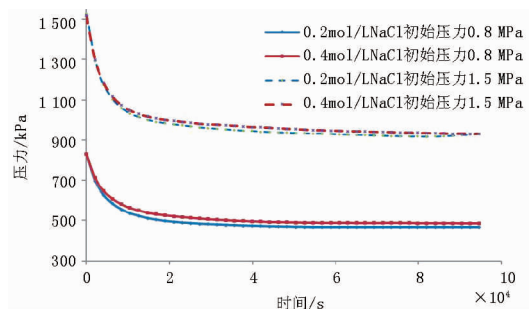


图2 CO₂ 在 NaCl 溶液中的压力衰竭曲线

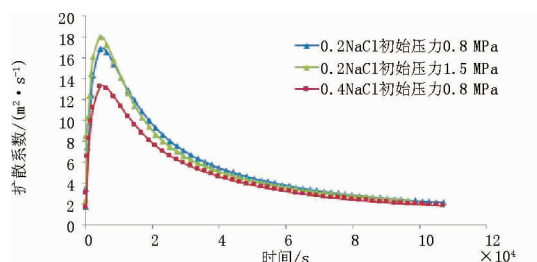
图3 CO₂在NaCl溶液中的扩散系数变化曲线

图2为CO₂在0.2 mol/L NaCl溶液和0.4 mol/L NaCl中的压力衰竭曲线对比,从图中可以看出:溶液离子浓度越高,CO₂在溶液中的扩散速率越慢,且在相同的初始压力下,扩散达到平衡后,溶液离子浓度越低,平衡压力越小,CO₂在溶液中的溶解程度越大。出现这种现象的主要原因是:溶液离子浓度越高,扩散过程中盐析现象越严重,导致CO₂的溶解速率越低。图3对比了CO₂在不同压力以及不同浓度时,扩散系数随时间的变化。可以看出,扩散的变化与压力衰竭曲线的变化相同,NaCl溶液浓度越高,压力衰竭速率越慢,且最终平衡压力越高。在图3,NaCl溶液浓度越高,则在整个扩散过程中CO₂在低浓度NaCl溶液中的扩散系数越大。其原因是:CO₂溶于液相后,主要以碳酸根和碳酸氢根离子的形式存在,所以溶液中离子浓度越高,便会抑制CO₂的溶解扩散^[9-11],从而导致NaCl溶液浓度越低,CO₂扩散系数越大。通过计算,在本文实验条件下,CO₂在盐水层中的扩散系数为(4.23 ~ 8.20) × 10⁻⁸。

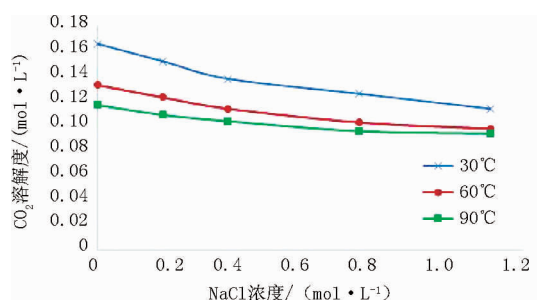
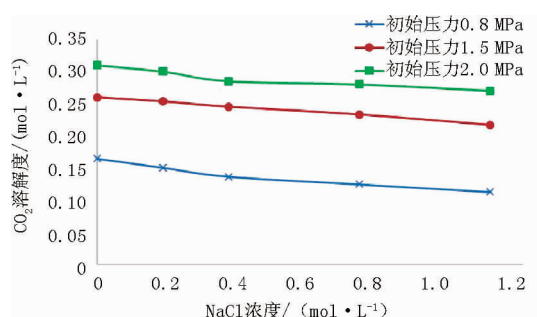
图4 不同温度下CO₂在NaCl溶液中的溶解度图5 不同压力下CO₂在NaCl溶液中的溶解度

图4和图5分别为CO₂在不同温度、压力和浓度的NaCl溶液中的溶解度,从图中可以看出,在同一压力和温度下,随着盐水层浓度的增加,CO₂溶解度逐渐降低,而当盐水层浓度一定时,CO₂在盐水层中的溶解度随压力的增加而增大,随温度的增加而降低。产生这种现象的原因是:当盐水浓度较大时,溶液中离子浓度越高,而CO₂气体溶于盐水后,主要以碳酸根离子和碳酸氢根离子的形式存在,导致了CO₂溶解度的降低。当温度升高时,离子的盐析现象更大,溶液中离子更活跃,导致CO₂溶解度更低^[12-14]。

3 CO₂在原油中的溶解特性

当CO₂与原油相互接触时,原油不仅会对CO₂的溶解扩散产生很大的影响,同时,CO₂的存在对原油的高压物性、饱和压力、黏度,体积系数等都会产生影响,在CO₂驱提高采收率过程中,CO₂的扩散规律以及原油物性的变化,都会直接影响最终的驱油效果。

CO₂在原油中的溶解扩散规律决定了CO₂吞吐过程中最佳的焖井周期以及CO₂在原油中的前缘扩散位置,通过压力衰竭实验与扩散理论,分别研究了不同初始压力和原油黏度下CO₂的扩散规律,如图6,7,8,9所示。

图6和图7为不同初始压力下,CO₂在原油中的平均扩散系数与原油黏度和系统压力的相互关系。从图6可以看出,在同一初始压力下,CO₂在原油中的平均扩散系数与原油黏度呈指数的关系,在原油黏度较小的范围内(<30 mPa·s),黏度的变化对平均扩散系数影响很大,随着原油黏度的增加,CO₂在原油中的扩散系数急速下降,黏度从2.21 mPa·s到29.1 mPa·s,CO₂在原油中的平均扩散系数下降了大约10倍;而当原油黏度高于30 mPa·s后,CO₂在原油中的扩散系数随原油黏度的增加下降缓慢,原油黏度从29.1 mPa·s增加到930.86 mPa·s,CO₂在原油中的扩散系数下降了3倍左右。对于这种现象,结合图7也可以看出相似的规律。图7表示压力对扩散系数的影响,在原油黏度较低时,压力对扩散系数的影响较大。例如,原油黏度为2.21 mPa·s时,初始压力从0.8 MPa到4 MPa,CO₂在原油中的扩散系数从2.19 × 10⁻⁷ m²·s⁻¹到3.92 × 10⁻⁷ m²·s⁻¹,而原油黏度达到930.86 mPa·s后,CO₂在原油中的扩散系数从1.17 × 10⁻⁸ m²·s⁻¹到1.30 × 10⁻⁸ m²·s⁻¹。从图6和图7得出的共

同规律是,低黏度原油对扩散系数的影响比高黏度原油对扩散系数的影响程度大。其主要原因是当 CO_2 在原油中扩散时,原油黏度越低,系统压力越大,分子运动更剧烈,同时, CO_2 溶于原油后,在原油中重力作用引起的自然对流对 CO_2 的溶解影响更大^[15]。

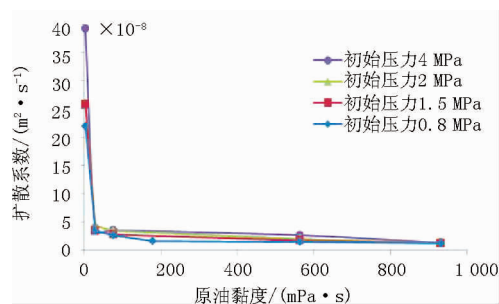


图6 CO_2 在原油中的扩散系数与原油黏度的关系

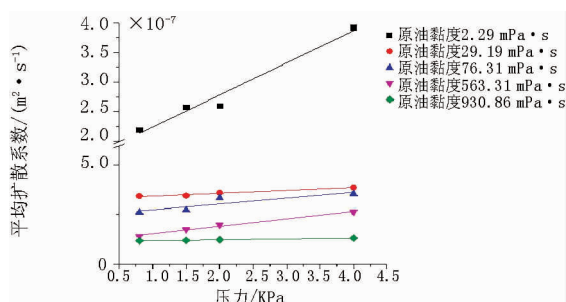


图7 CO_2 在原油中的扩散系数与压力的关系

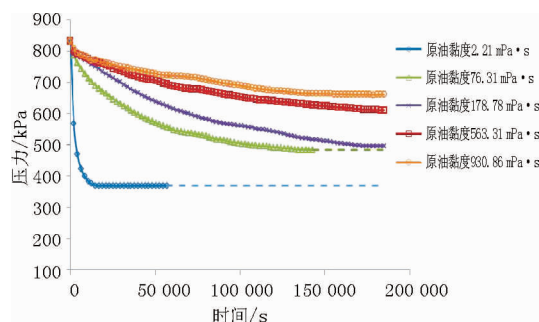


图8 同一压力下 CO_2 在不同黏度原油中的压力衰竭现象

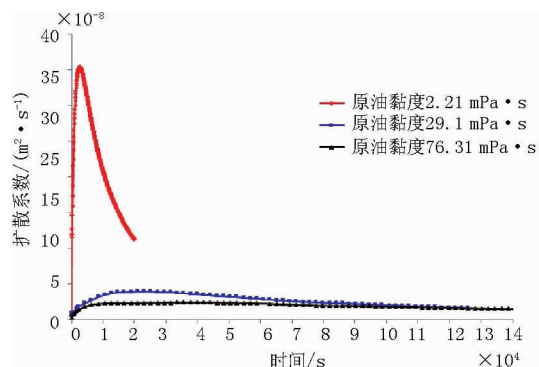


图9 同一压力下 CO_2 在不同黏度原油中的扩散系数变化

图8和图9分别为同一压力825kPa下, CO_2 在不同黏度原油中的压力衰竭现象以及扩散系数的变化。原油黏度越小,压力衰竭速率越快,扩散系数急速上升后又快速下降,同时非平衡扩散时间越短。产生这种现象的主要原因是:在静态条件下, CO_2 向原油中的溶解扩散主要通过分子扩散进行,原油黏度越低,分子运动越快, CO_2 在原油中的扩散速率越快,压力衰竭速率也就更快。同时,在 CO_2 与原油相互接触的过程中,除了气相 CO_2 会向原油扩散外, CO_2 对原油中的轻质组分具有萃取的作用^[16-17],对黏度较低的原油,当 CO_2 萃取了原油中的轻质组分后,使得气相与黏度较低的原油的物理性质更接近,而对于黏度较大的原油,虽然 CO_2 也会萃取原油中的轻质组分,但是原油中的重组分都未萃取出来,导致两者差异大, CO_2 扩散缓慢。

4 结论

(1)在 CO_2 地质埋存中,储层压力、温度以及盐水浓度都直接影响了 CO_2 在盐水层的溶解过程。盐水层盐浓度越高, CO_2 溶解量越低,扩散速率越慢,但压力和温度的影响大于盐浓度的影响。

(2)原油黏度越低,扩散过程中压力衰竭速率越快,扩散系数急速上升后又快速下降,同时非平衡扩散时间越短。

(3) CO_2 在原油中的扩散系数随原油黏度增加呈指数性下降,与压力呈线性关系,压力越大,扩散系数越大。原油黏度越高, CO_2 溶解量越低。

参考文献:

- [1] 王涛. 盐水层 CO_2 埋存潜力及影响因素分析[J]. 岩性油气藏, 2010, 22(S1): 85-88.
- [2] 张旭辉, 郑委, 刘庆杰. CO_2 地质埋存后的逃逸问题研究进展[J]. 力学进展, 2010, 40(5): 517-527.
- [3] GEORGES H P, JOHN B B, KARSTEN P. High-resolution simulation and characterization of density-driven flow in CO_2 storage in saline aquifers[J]. Advances In Water Resources, 2010(33): 443-455.
- [4] KAVOUSHI A, FARSHIDTORABI, CHRISTINE C. Experimental measurement of CO_2 solubility in heavy oil and its diffusion coefficient calculation at both static and dynamic conditions[R]. SPE 165559, 2013.
- [5] 张引弟, 胡多多, 刘畅, 等. 石油石化行业 CO_2 捕集、储存、利用和封存技术的研究进展[J]. 油气储运, 2017, 36(6): 636-645.
- [6] 赵仁保, 孙海涛, 吴亚生, 等. 二氧化碳埋存对地层岩石影响的室内研究[J]. 中国科学(技术科学), 2010, 40(4): 378-384.

- [7] JI Y H, JI X Y, LU X H. Modeling mass transfer of CO₂ in brine at high pressures by chemical potential gradient[J]. Science China, 2013, 6(56): 821 - 830.
- [8] 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.
- [9] 秦积舜, 张可, 陈兴隆. 高含水后 CO₂驱油机理的探讨[J]. 石油学报, 2010, 31(5): 797 - 800.
- [10] 敖文君, 杨晓盈. 注水开发油藏 CO₂驱可行性研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2014, 16(6): 48 - 51.
- [11] PAU G S H, BELL J B, PRUESS K, et al. High - resolution simulation and characterization of density - driven flow in CO₂ storage in saline aquifers[J]. Advances in Water Resources, 2010, 33(4): 443 - 455.
- [12] HASSANZADEH H, POOLADI - DARVISH M, KEITH D W. Accelerating CO₂ dissolution in saline aquifers for geological storage - mechanistic and sensitivity studies[J]. Energy Fuels, 2009, 23: 3328 - 3336.
- [13] 许志刚, 陈代钊, 曾荣树. CO₂的地质埋存与资源化利用进展[J]. 地球科学进展, 2007, 22(7): 698 - 707.
- [14] 周宇, 王锐, 苟斐斐, 等. 高含水油藏 CO₂驱油机理[J]. 石油学报, 2016, 37(S1): 143 - 150.
- [15] 陈欢庆, 胡永乐, 田昌炳. CO₂驱油与埋存研究进展[J]. 油田化学, 2012, 29(1): 116 - 121, 127.
- [16] ALLEN R, SUN S Y. Carbon dioxide sequestration: modeling the diffusive and convective transport under a CO₂ cap[R]. SPE 160881, 2012.
- [17] BACHU S, ADAMS, J J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution[J]. Energy Convers Manage. 2003(44): 3151 - 3175.

(编辑 谢 葵)

(上接第45页)

5 结论

(1)扶杨油层储层物性差,受启动压力梯度和部分区块裂缝的影响,剩余油类型可新增井网控制不住Ⅱ型和平面干扰Ⅱ型。

(2)应用等效介质模型把天然裂缝性油层转换为各向同性油层,从而建立基于裂缝和非达西的油水两相渗流模型。

(3)通过低渗透扶杨油层剩余油计算模块在典型区块的实际应用中,可以快速量化不同类型剩余油。裂缝发育区块剩余油以注采不完善型和平面干扰Ⅱ型为主;储层致密、存在启动压力梯度的区块剩余油以注采不完善型和井网控制不住Ⅱ型。

参考文献:

- [1] 刘之的, 陈犁, 王珺, 等. 扶余油田剩余油分布特征精细研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2016, 46(3): 429 - 437.
- [2] 邓新颖, 殷旭东, 尹承棣, 等. 特高含水期剩余油分析方法[J]. 断块油气田, 2004, 11(5): 54 - 56, 92.
- [3] DU Q L, QING L. Research on the method of determination for remaining oil at late period of high water cut stage[R]. SPE 50896, 1998.
- [4] ZHU L H, DU Q L, GUO J H. Water - out characteristics and remaining oil distribution pattern of different types of channel sands in Lasaxing Oilfield[J]. IPTC12482, 2008.
- [5] 姜天良, 陆陈, 黄金林. 江苏小断块油藏剩余油成因和挖潜调整对策[J]. 中外能源, 2009, 14(2): 62 - 66.
- [6] 王志章, 韩海英, 刘月田, 等. 复杂裂缝性油藏分阶段数值模拟及剩余油分布预测. 新疆石油地质[J], 2010, 31(6): 604 - 606.
- [7] 朱世发, 朱筱敏, 刘振宇, 等. 准噶尔盆地西北缘克 - 百地区侏罗系成岩作用及其对储层质量的影响[J]. 高校地质学报, 2008, 14(2): 172 - 180.
- [8] 汪伟英, 陶杉, 田文涛, 等. 稠油非线性渗流及其对采收率的影响[J]. 石油天然气学报, 2010, 32(5): 115 - 117, 404.
- [9] 杨正明, 杨清立, 郝明强, 等. 低渗透油藏非线性渗流规律研究及应用[C]//中国石油学会油气田开发技术大会暨中国油气田开发科技进展与难采储量开采技术研讨会, 青岛, 2005.
- [10] 雷裕红, 罗晓容, 潘坚, 大庆油田西部地区姚一段油气成藏动力学过程模拟[J]. 石油学报, 2010, 31(2): 204 - 210.
- [11] 王秀娟, 杨学保, 迟博, 等. 大庆外围低渗透储层裂缝与地应力研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(5): 88 - 90, 125.
- [12] 孙晓瑞. 安塞油田王窑区裂缝分布特征及改善开发效果研究[D]. 长江大学, 2013.
- [13] 冯金德, 程林松, 李春兰. 裂缝性低渗透油藏等效连续介质模型[J]. 石油钻探技术, 2007, 35(5): 94 - 97.
- [14] 任宗孝, 吴晓东, 何晓君, 等. 各向异性油藏倾斜裂缝水平井非稳态压力模型[J]. 断块油气田, 2017, 24(1): 74 - 78.
- [15] 杜庆龙, 计秉玉, 王元庆, 等. 用多层次模糊综合评判法确定单层剩余油分布[J]. 石油学报, 2003, 24(2): 57 - 60.
- [16] 杜庆龙. 多层非均质砂岩油田小层动用状况快速定量评价方法[J]. 大庆石油地质与开发, 2016, 35(4): 43 - 48.

(编辑 谢 葵)