

# 弱碱三元复合驱对储层的损害研究

蒲万芬<sup>1</sup>, 文彩琳<sup>1\*</sup>, 闫召鹏<sup>1</sup>, 陈权生<sup>2</sup>, 张勇<sup>3</sup>, 姜峰<sup>1</sup>, 杜代军<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500; 2. 新疆油田公司实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 3. 四川职业技术学院, 四川 遂宁 610900)

**摘要:**弱碱三元复合驱过程中, 碱的存在容易对储层产生损害, 通过比较不同碱浓度的单一碱体系和弱碱三元复合体系与储层的相互作用, 研究了弱碱三元复合驱过程中生成的碳酸盐垢、硅垢和黏土膨胀对储层的损害。结果表明, 与弱碱三元复合体系反应后的钙镁离子浓度和硅离子浓度均低于单一碱体系, 碳酸盐垢和硅垢的形成趋势弱于单一碱体系, 结垢对储层的伤害较小。黏土矿物在弱碱三元复合体系中的视膨胀率稍大于单一碱体系中的黏土矿物的视膨胀率, 但由于黏土矿物在岩石成分中所占比例较小, 黏土膨胀对储层的损害也较小。

**关键词:**弱碱三元复合体系; 碳酸盐垢; 硅垢; 黏土膨胀; 储层损害

中图分类号: TE357.46

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0082-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.05.021

## Study on reservoir damage by alkalescence-surfactant-polymer flooding

PU Wan-fen<sup>1</sup>, WEN Cai-lin<sup>1\*</sup>, YAN Zhao-peng<sup>1</sup>, CHEN Quan-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Yong<sup>3</sup>, JIANG Feng<sup>1</sup>, DU Dai-jun<sup>1</sup>

(1. School of Petroleum and Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China;

3. Sichuan Vocational and Technical College, Suining 610900, China)

**Abstract:** The presence of alkalescence is harmful to reservoir during the alkalescence-surfactant-polymer (ASP) flooding. Through comparing the interactions of the single alkalescent systems and ASP with the reservoir under different alkine concentration, the reservoir damages by carbonate scale, silicon scale and clay swelling during ASP flooding are studied. The results show that the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  in ASP system are all lower than that in single alkalescent systems. Meanwhile, the formation probability of carbonate scale and silicon scale is less than that in single alkalescent systems, indicating that the scales in ASP flooding exert less damage to reservoir. Apparent swelling ratio of clay in ASP systems is slightly higher than that in single alkalescent systems, however, it also presents less damage to reservoir due to the small proportion of clay in rock.

**Key words:** ASP system; carbonate scale; silicon scale; clay swelling; reservoir damage

随着三元复合驱技术在各大油田的推广应用, 原油采收率被大幅度提高<sup>[1-4]</sup>。但在注入过程中, 三元复合体系会与储层发生反应形成2大类垢<sup>[5]</sup>: 一是碱与地层水中的二价阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )反应生成碳酸盐垢<sup>[6-7]</sup>; 二是碱对岩石黏土的溶蚀作用形成的硅垢<sup>[8]</sup>。这些垢会降低体系的注入性, 堵塞油层孔隙, 成为制约三元复合驱推广应用的因素<sup>[9]</sup>。同时, 碱会增加岩石表面的负电荷, 从而使晶间斥力增大<sup>[10]</sup>, 引起黏土膨胀<sup>[11]</sup>, 降低油层渗透率。通过对比发现, 弱碱三元复合驱优于强碱三元复合驱, 特别是其结垢程度弱于强碱三元复合驱<sup>[12]</sup>, 这使得弱碱三元复合驱成为了三次采油技术中更具前景的一项技术。

新疆油田七东1区克下组(简称KX组)属于砾岩储层, 地层温度为34.3℃, 矿化度为10 022 mg/L, 地层水钙镁离子质量浓度高达123 mg/L, 对该组油

藏实施弱碱三元复合驱,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  不仅在地层水中形成碳酸盐垢, 还会溶蚀岩石生成硅垢, 降低地层渗透率。因此, 有必要研究结垢对储层的影响。同时, 该组中黏土矿物绝对质量分数平均为3.71%, 黏土矿物以高岭石为主, 伊/蒙混层为次, 三元体系会导致黏土膨胀, 对储层造成损害。笔者主要研究了不同碱浓度的单一碱体系和弱碱三元复合体系对碳酸盐垢、硅垢和黏土膨胀的影响, 并结合该组储层特征分析了它们对储层的损害, 筛选合理的碱浓度, 进而指导弱碱三元复合驱技术对该油藏的实际开发。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

主要试剂: 注入水(二价阳离子质量浓度为51 mg/L)、地层水、聚合物(质量分数为0.5%)和表面活性剂(质量分数为2.5%)均由油田提供; 碳酸

钠、EDTA二钠镁、氯化铵、EDTA二钠水合物、乙醇、氨水、铬黑T、盐酸、钼酸铵,成都市科龙化工试剂厂生产;蒸馏水,自制。

主要仪器:Master sizer 2000 激光粒度分析仪;XMT626 泥页岩水化膨胀应变测试仪;UV-1800 紫外可见分光光度计;Quanta 450 环境扫描电镜;80-2 台式离心机;B-220 恒温水浴锅;ESJ120-4A 电子天平;PHB-1 型便携式酸度计;碱式滴定管。

## 1.2 实验方法及步骤

### 1.2.1 体系的配制

用注入水配制不同碱浓度的单一碱体系( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量分数:0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%) and 不同碱浓度的三元复合体系( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量分数:0.6%、0.8%、1.0%; 聚合物质量分数为0.15%; 表面活性剂质量分数为0.3%)。

### 1.2.2 碳酸盐垢对储层的损害研究

将体系与地层水按体积比为1:1混合放于34.3℃的恒温水浴锅中,混合体系的组成如表1所示。在不同老化时间段内,观察结垢情况,采用EDTA滴定法测试混合体系中的钙镁离子浓度<sup>[13]</sup>,分析单一碱体系和三元复合体系结垢不同的原因。并用激光粒度分析仪对混合体系老化12 h后的结垢物平均粒径进行表征,分析不同碱浓度下的结垢物粒径与储层孔吼的匹配性。

表1 混合体系配方

编号	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 质量分 数/%	聚合物 质量分 数/%	表活剂 质量分 数/%	$V(\text{注入水})/$ mL	$V(\text{地层水})/$ mL
1	0.6	0	0	50	50
2	0.7	0	0	50	50
3	0.8	0	0	50	50
4	0.9	0	0	50	50
5	1.0	0	0	50	50
6	0.6	0.15	0.3	29	50
7	0.8	0.15	0.3	29	50
8	1.0	0.15	0.3	29	50

### 1.2.3 硅垢对储层的损害研究

称取10 g岩屑,将100 mL体系与岩屑接触(固液比为1:10),震荡均匀并置于34.3℃的恒温水浴锅中。在不同老化时间段内,用离心机将固液分离(转速为3 000 r/min,时长为10 min),取1 mL分离后的液体,用蒸馏水将其稀释50倍,用盐酸调节溶

液的pH为1~2,取2 mL钼酸铵作指示剂(质量分数为10%),用紫外可见分光光度计测定液相的硅离子浓度,并用环境扫描电镜对老化7 d后的岩样进行微观结构表征,分析碱对储层的溶蚀作用。

### 1.2.4 黏土膨胀对储层的损害研究

配制黏土矿物(高岭石、伊利石、蒙脱石、绿泥石成分百分比:60%:14.7%:8%:17.3%),称量8 g黏土放入岩心筒,在5 MPa下压10 min,将制得的黏土压块装入页岩膨胀仪(温度为34.3℃,压力为16.8 MPa),浸入50 mL体系溶液,记录不同时间的膨胀高度,计算视膨胀率 $B$ :

$$B = [(h_t - h_0)/h_0] \times 100\% \quad (1)$$

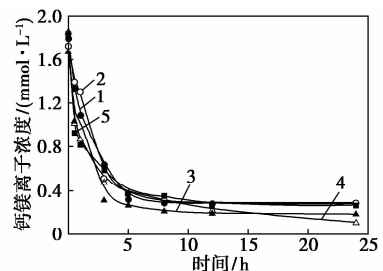
式中, $h_0$ 为黏土块的初始高度; $h_t$ 为黏土块在不同时间的膨胀高度

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸盐垢对储层的损害研究

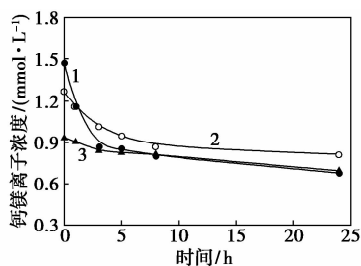
#### 2.1.1 体系中钙镁离子浓度的变化

单一碱体系和三元体系中钙镁离子浓度随时间的变化情况分别如图1、图2所示。从图1可知,在单一碱体系中,钙镁离子浓度在前5 h内下降较快,而在5 h左右趋于稳定。在同一时刻,随着碱质量分数的升高,体系中的钙镁离子浓度表现出减小的趋势。由图2可知,到达24 h时,三元体系的钙镁离子浓度高于单一碱体系,说明三元体系生成碳酸盐垢的程度弱于单一碱体系,对储层损害较小。这是因为聚合物的增黏作用以及羧酸根离子的络合作用,表面活性剂对钙镁离子的增溶作用,降低成垢离子相互碰撞的几率,降低结垢物的聚集速度,达到抑制结垢的作用<sup>[14-15]</sup>。因此,通过测定单一碱体系和三元复合体系中钙镁离子浓度变化可以发现,碱质量分数越小,形成的碳酸盐垢就越少,对储层的伤害就越小。



1—碱质量分数为0.6%; 2—碱质量分数为0.7%;  
3—碱质量分数为0.8%; 4—碱质量分数为0.9%;  
5—碱质量分数为1.0%

图1 单一碱体系中钙镁离子浓度随时间的变化



1—0.6% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物;  
2—0.8% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物;  
3—1.0% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物

图 2 三元体系钙镁离子浓度随时间的变化

2.1.2 碳酸盐垢粒径测试

用激光粒度分析仪分析结垢物粒径可知,结垢物平均粒径为 4.122 2 ~ 9.989 7 μm,如表 2 所示。据文献[16]可知,KX 组渗透率为  $0.024 4 \times 10^{-3} \sim 3 620 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,而岩心渗透率与孔隙中值半径的关系为:

$$r = 2.494 2 \ln K - 7.884 4 \quad (2)$$

式中,  $K$  为岩心渗透率,  $\mu\text{m}^2$ ;  $r$  为孔隙中值半径,  $\mu\text{m}$ 。

因此,该组岩心孔隙中值半径范围为 3.239 7 ~ 11.093 1 μm。由此发现,在一元体系中,碱质量分数大于 0.7% 时,产生的结垢物会堵塞孔喉,而三元体系的结垢物粒径均小于 0.2 μm,根据颗粒的架桥理论,若  $r_{\text{粒}} < 1/7r_{\text{孔}}$ ,则结垢物可以通过孔隙<sup>[17]</sup>。因此,三元体系的结垢物粒径远远小于岩心孔隙,仅从粒径的角度考虑,三元体系的结垢物对储层的损害较小。碱质量分数越大,垢粒径越大,对储层的伤害越大。与单一碱体系对比发现,三元体系的粒径小 1 个数量级,结果与体系老化过程中的钙镁离子浓度的变化相对应。因此,弱碱三元复合体系较单一碱体系对储层的损害小。

表 2 不同碱质量分数下结垢物的平均粒径

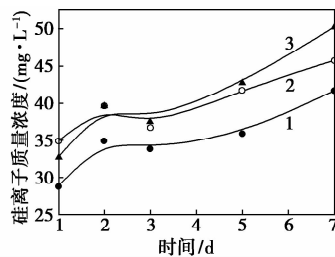
碱质量分数/ %	粒径(弱碱三元 复合体系)/μm	粒径(单一碱 体系)/μm
0.6	0.1196	4.1222
0.7	0	6.1830
0.8	0.1496	8.4104
0.9	0	9.9697
1.0	0.1915	9.4378

2.2 硅垢对储层的损害研究

2.2.1 硅离子质量浓度的变化

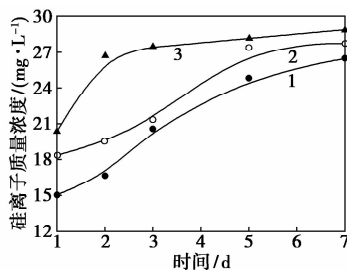
单一碱体系和三元体系溶液中硅离子质量浓度变化情况分别如图 3、图 4 所示。由图 3 可知,在单

一碱体系中,硅离子浓度随时间的延长而增大,溶蚀作用较强。由图 4 可知,三元体系作用下的硅离子质量浓度在同一碱质量分数、同一时间下降近 20 mg/L,且在第 5 d 左右硅离子质量浓度不再发生变化,说明三元体系对岩石的溶蚀程度弱于单一碱体系,硅垢的形成程度弱于单一碱体系。表明表面活性剂和聚合物能够减缓碱对岩样的溶蚀作用,因为表面活性剂和聚合物可吸附在岩样表面,降低碱与岩样的反应速率<sup>[18]</sup>。同时,两类体系对岩样的溶蚀作用呈现出相同的规律:碱质量分数越大,溶蚀作用越强,这是因为随碱质量分数的增加,单位体积溶液中  $\text{Na}^+$  越多,易与其单元结构层内的硅离子产生离子交换<sup>[19]</sup>,硅元素更多地被置换出来。因此,碱质量分数越低,形成硅垢的程度就越弱,对储层的伤害就越小。



1—碱质量分数为 0.6%; 2—碱质量分数为 0.8%;  
3—碱质量分数为 1.0%

图 3 单一碱体系溶液中硅离子质量浓度变化



1—0.6% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物;  
2—0.8% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物;  
3—1.0% 碱 + 0.3% 表面活性剂 + 0.15% 聚合物

图 4 三元复合体系溶液中硅离子质量浓度变化

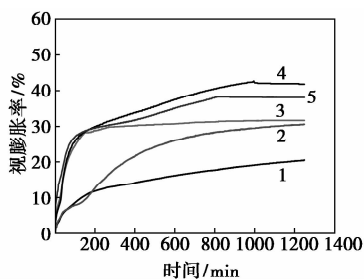
2.2.2 岩样微观结构表征

从老化 7 d 前后的原始岩样、岩石与单一碱液反应、岩石与弱碱三元复合体系反应后的微观结构图可以看出,原始岩样表面存在大量的书页状、蠕虫状高岭石,晶体片状结构较为完整。与单一碱液反应后的岩样中晶体轮廓模糊,有少量的颗粒物沉积,可能是剥离的岩石颗粒或产生的碳酸垢,溶蚀痕迹较为明显。与三元体系反应后的岩样表面的晶体尺

寸减幅减小,外观轮廓比较清晰,这是因为吸附的聚合物、表面活性剂可使岩石的微观结构变得平整,进一步表明表面活性剂和聚合物能够减缓碱对岩样的溶蚀作用。结合液相中硅离子质量浓度变化曲线可知,单一碱液中的硅离子质量浓度高于三元体系,岩样中的硅元素损失量大于三元体系,说明弱碱三元复合体系对岩石的溶蚀作用弱于单一碱体系,对储层的损害较小。

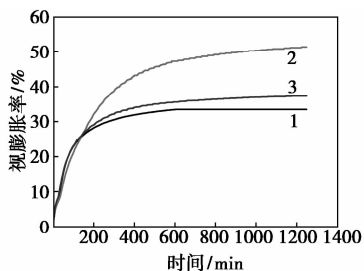
### 2.3 黏土膨胀对储层的损害研究

蒙脱石和伊利石是导致黏土膨胀的因素,其中,蒙脱石是膨胀的主要因素<sup>[20]</sup>。在单一碱体系和三元复合体系中,黏土的膨胀行为具有相同变化规律:随时间增加,视膨胀率迅速增大,达到一定值后缓慢增加,最后趋于稳定,分别如图5、图6所示。在同一时间点上,碱质量分数增加,视膨胀率逐渐增加,超过一定碱质量分数后,视膨胀率下降。这是由于在较低碱质量分数范围内,碱溶液中含有 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 等强作用使蒙脱石表面的负电量增加,颗粒间斥力增强,视膨胀率增大。但当碱质量分数达到一定值后,岩石中被溶蚀的 $\text{Al}^{3+}$ 与黏土表面产生电性中和作用,有效负电量降低,视膨胀率降低<sup>[21]</sup>。由图5和图6可知,碱质量分数均为0.8%~0.9%



1—碱质量分数为0.6%;2—碱质量分数为0.7%;  
3—碱质量分数为0.8%;4—碱质量分数为0.9%;  
5—碱质量分数为1.0%

图5 单一碱体系中的黏土视膨胀率



1—0.6%碱+0.3%表面活性剂+0.15%聚合物;  
2—0.8%碱+0.3%表面活性剂+0.15%聚合物;  
3—1.0%碱+0.3%表面活性剂+0.15%聚合物

图6 弱碱三元复合体系中的黏土视膨胀率

时,黏土的视膨胀率达到最大值,其中,单一碱体系和三元体系中黏土的视膨胀率最大值分别为45%、50%,说明三元复合体系使黏土的膨胀程度稍大于单一碱体系,这是因为聚合物和表面活性剂均可增加黏土的负电荷,增大颗粒间斥力,使黏土膨胀更多。

该组中黏土矿物质量分数仅为3.71%,在三元复合体系的作用下,黏土的膨胀度最大值仅为1.86%,对储层伤害不大。碱质量分数越小(低于0.8%),黏土膨胀导致的储层损害就越小。

### 3 结论

(1)与单一弱碱驱相比,对KX组油藏实施弱碱三元复合驱,复合体系与储层反应后的钙镁离子浓度和硅离子质量浓度均低于单一碱体系,形成的碳酸盐垢粒径均小于 $0.2\ \mu\text{m}$ ,且对储层的溶蚀作用较小,注入弱碱三元复合体系导致的结垢对储层的损害较小。

(2)弱碱三元复合体系导致的黏土视膨胀率稍大于单一碱体系,但结合KX组的黏土质量分数,复合体系在该组导致的岩石膨胀度值最大仅为1.86%,对储层的损害较小。

(3)碱质量分数是造成储层损害的主要因素,实际施工中应合理优化碱质量分数。

### 参考文献

- [1] Pitts M J, Surkalo H, Wyatt K. Design and field implementation of alkaline-surfactant-polymer flood chemical enhanced oil recovery systems[C]. Presented at the 6th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Houston, 1995.
- [2] 程杰成, 王德民, 李群, 等. 大庆油田三元复合驱矿场试验动态特征[J]. 石油学报, 2002, 23(6): 37-41.
- [3] 郭英, 刘卫东, 孙灵辉, 等. 新疆砾岩油藏三元复合驱色谱分离现象研究[J]. 油田化学, 2008, 25(4): 362-365.
- [4] 孙焕泉. 胜利油田三次采油技术的实践与认识[C]. 2008年复杂油气田勘探开发学术研讨会, 2008: 262-266.
- [5] 李金玲, 李天德, 陈修君. 强碱三元复合驱结垢对机采井的影响及解决措施[J]. 大庆石油地质与开发, 2008, 27(3): 89-91.
- [6] Bataweel M A, Nasr-El-Din H A. Alternatives to minimize scale precipitation in carbonate cores caused by alkalis in ASP flooding in high salinity/high temperature applications[C]. SPE143155, 2011.
- [7] 侯志峰, 徐广天, 高清河, 等. 三元复合驱体系碳酸钙微粒形成的影响因素[J]. 油气田地面工程, 2015, 34(2): 7-8.
- [8] 陈园园, 王宝辉, 隋欣. 三元复合驱硅酸盐垢的影响因素及结垢机理研究[J]. 油田化学, 2010, 27(4): 449-452.

(Thermo Nicolet)公司生产;扫描电子显微镜,日本光学电子公司生产。

## 1.2 交联 EC 膜的制备

采用溶液浇铸法制备汽油脱硫用交联 EC 渗透汽化膜。将 EC、交联剂(HDDA)和引发剂(二苯甲酮)溶于固定体积比的苯和乙醇中,用磁力搅拌器搅拌,配制成一定固含量的均相溶液。过滤、真空脱泡后,将铸膜液浇铸在覆有 PVDF 底膜的无纺布上,涂刮成膜,然后再溶剂挥发、紫外交联一定时间,浸入去离子水中进行溶剂交换备用。

## 1.3 交联 EC 渗透汽化膜性能测定

以模拟汽油为料液,采用渗透通量( $J$ )和硫富集因子( $\alpha$ )2个参数评定 EC 渗透汽化膜的渗透汽化性能。将 EC 渗透汽化膜放入渗透池中,分离层向着料液。料液在膜的进料侧不断循环,透过膜的蒸气经真空抽出后用液氮冷凝,膜后侧压力维持在 100~300 Pa。利用 TEA-600S 型荧光硫测定仪测定料液和透过液的硫质量分数<sup>[6]</sup>。

渗透通量( $J$ )是单位时间、单位膜面积上透过的料液的质量,kg/(m<sup>2</sup>·h),其计算式为:

$$J = Q/At \quad (1)$$

式中, $Q$ 为一定时间内透过液的质量,kg; $A$ 为有效膜面积,m<sup>2</sup>; $t$ 为接液时间,h。

硫富集因子( $\alpha$ )表示膜分离效率的高低,其计算式为:

$$\alpha = C_F/C_P \quad (2)$$

式中, $C_F$ 表示料液中硫的质量分数,μg/g; $C_P$ 为透过液的硫的质量分数,μg/g。

## 1.4 EC 渗透汽化膜的红外表征

用 Nicolet Avatar 370RCT basic 型傅里叶变换红外光谱仪测定 EC 渗透汽化膜交联前后的红外

谱图。

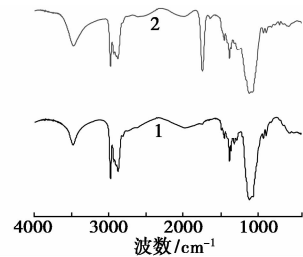
## 1.5 EC 渗透汽化膜的扫描电镜表征

用 JEOL JSM-6300F 型扫描电子显微镜表征复合膜交联前后的形态变化。

## 2 结果和讨论

### 2.1 EC 渗透汽化膜的红外谱图分析

EC 渗透汽化膜交联前后的红外谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在交联后,1 个新的吸收峰(饱和脂肪族羰基碳)在 1 740 cm<sup>-1</sup> 出现,1 050 cm<sup>-1</sup> 处醚键的吸收峰增强,1 650 cm<sup>-1</sup> 处并未出现碳碳双键的吸收峰,说明 EC 和交联剂中的碳碳双键发生交联反应形成醚交联化合物。通过红外谱图证实的交联反应如图 2 所示。交联反应在引发剂的驱动下,交联剂中的双键首先断裂形成自由基,然后和



1—EC 膜;2—EC 交联膜

图 1 纯 EC 膜和交联膜的红外光谱图

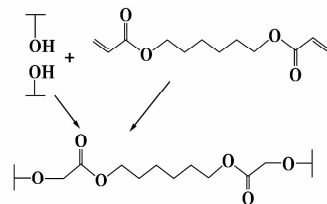


图 2 交联反应

(上接第 85 页)

- [9] Masler, William F, Amjad, et al. Scale inhibition in water systems: US, 4566973 [P]. 1986-01-28.
- [10] 陈健. 冀东高尚堡油田储层伤害机理研究[D]. 陕西: 长江大学, 2010.
- [11] Goyal K L. Improvement in oil recovery by caustic flooding[D]. Dhanbad: Indian School of Mines, 1982.
- [12] 赵长久, 赵群, 么世椿. 弱碱三元复合驱与强碱三元复合驱的对比[J]. 新疆石油地质, 2006, 27(6): 728-730.
- [13] 国家环境保护局. GB 7477-87, 水质钙和镁总量的测定——EDTA 法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987-08-01.
- [14] 陈仕宇, 刘安芳, 孙雪娜, 等. 弱碱三元复合驱结垢分析及除垢技术研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25: 97-99.
- [15] 徐智艳. 采油四厂三元复合驱结垢机理研究[D]. 大庆: 东北石

油大学, 2013.

- [16] 聂小斌, 姜清香, 吐尔逊·买尔当, 等. 砾岩油藏驱油聚合物相对分子质量的选择方法——以七东 1 区下克拉玛依亚组油藏为例[J]. 新疆石油地质, 2010, 31(1): 100-101.
- [17] 雷炜. 致密砂岩气藏地层水回注悬浮物粒径的确定及工艺配套[J]. 钻采工艺, 2014, 37(6): 88-91.
- [18] 胡淑琼. 强碱三元体系与喇嘛甸油田二类储层溶蚀作用研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.
- [19] 胡淑琼, 李雪, 卢祥国, 等. 三元复合驱对储层伤害及其作用机理研究[J]. 油田化学, 2013, 30(4): 575-580.
- [20] 韩志勇, 郑西来, 陈继红. 不同黏土矿物水敏性特征[J]. 水文地质工程地质, 2008, 35(1): 80-82.
- [21] 傅骥, 李新功. 碱的类型和浓度变化使黏土膨胀产生差异的机理[J]. 油田化学, 1996, 13(4): 373-375. ■