

文章编号: 1001-6112(2008)03-0311-04

根据水膜稳定性研究储层润湿性

石京平¹, 赵国忠¹, 杨清彦¹, 赵波², 贺承祖², 苏占云², 张晟²

(1. 中国石油天然气股份有限公司大庆油田有限责任公司勘探开发研究院, 黑龙江大庆 163712;

2. 新疆科力新技术发展有限公司, 新疆克拉玛依 834000)

摘要: 鉴于常规储层润湿性研究方法在低渗或特低渗透储层中应用的局限性, 提出了根据储层表面水膜稳定性来研究储层润湿性的方法。根据原油、地层水和成岩矿物的物性参数、矿物表面曲率以及毛管压力, 用 DLVO 理论和推广的 Young-Laplace 公式可以计算岩石表面水膜的分离压力, 其大小表征了岩石表面水膜的稳定性, 以此判定储层的润湿性。应用该方法测定了加拿大高沥青质含量的 Athabasca 储层和大庆外围低渗透储层的润湿性, 均为亲水润湿性, 与储层实际相一致, 为在分子水平上研究储层岩石的均质和各种复杂的非均质润湿性开辟了一条新的途径。

关键词: 水膜; 分离压力; DLVO 理论; 润湿性; 储层

中图分类号: TE122.2

文献标识码: A

STUDY OF RESERVOIR WETTABILITY THROUGH WATER FILM STABILITY

Shi Jingping¹, Zhao Guozhong¹, Yang Qingyan¹,
Zhao Bo², He Chengzu², Su Zhanyun², Zhang Cheng²

(1. *Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Daqing Oil Field, PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163712, China;* 2. *Xinjiang Keli New Technological Development Limited Company, Kelamayi, Xinjiang 834000, China*)

Abstract: Due to limitations of routine reservoir wettability measurements in low or very low permeability reservoirs, a new method based on stability of water film over rock surface has been suggested. According to physical properties of crude oil, strata water and minerals, with the DLVO theory and the promoted Young-Laplace formula, disjoining pressure of water film over rock surface can be calculated, which stands for stability of water film, hence can be used to judge wettability. Wettability of Athabasca reservoir with high bitumen content in Canada and low permeability reservoir around Daqing Oil Field has been measured, both water-wet. This measurement opens a new way for studies of homogeneous and all kinds of complex heterogeneous wettability of reservoir in the molecular level.

Key words: water film; disjoining pressure; DLVO theory; wettability; reservoir

润湿性表示两相或多相流体对固体表面粘附或铺展趋势的相对大小^[1]。如果油层中油比水对储层岩石表面的粘附或铺展趋势大, 则为亲油, 反之则为亲水。Anderson 早期对储层润湿性研究作过详细评述^[2]。目前研究储层润湿性的方法主要有接触角法^[3]和润湿指数法。由于润湿滞后和表面粗糙的影响, 难以测出确切的接触角值。润湿指数法主要有 Amott 法^[4]、USBM 法^[5]、Amott-

USBM 法^[6]及自吸法^[7], 是根据油、水在储层岩石中相互驱替能力的差异, 归纳出各种润湿性指数来度量储层的润湿性。该方法因具有较好的重现性和对比性而广为应用, 但在低渗或特低渗透岩心中驱替难以达到平衡, 无法比较油水驱替差异, 且属于经验方法, 从理论上也难以发展。

在油层形成过程中, 油进入储层孔隙赶走水, 如果矿物表面上的水膜保持稳定, 隔开油和矿物,

收稿日期: 2007-05-28; 修订日期: 2008-05-12。

作者简介: 石京平(1968—), 女, 博士研究生, 高级工程师, 主要从事油藏工程研究。E-mail: shijingping@petrochina.com.cn。

基金项目: 国家自然科学基金项目(50634026)。

则储层亲水;如果矿物表面上的水膜破裂,被原油吸附层取代,则储层亲油,说明储层的润湿性取决于储层矿物表面水膜的稳定性。根据水膜理论^[8,9],储层的润湿性可与油、水、固三相的性质、固体表面曲率和毛管压力(油、水压差)联系起来,为在分子水平上研究储层岩石的润湿性开辟一条新的途径^[10~15]。

1 水膜理论

1.1 水膜分离压力

油、水共存时,固体平面上形成的水膜如图 1 所示。毛管压力 P_c (油、水压差)力图使水膜变薄,水膜变薄时将产生一种方向相反的作用力(即所谓的分离压力 Π)与之抗衡。当 2 种作用力均衡时,即:

$$P_c = \Pi \quad (1)$$

水膜厚度 h 不再变化。

水膜的分离压力 Π 源于液膜两界面(油/水和水/固)之间的相互作用,可近似表示为范德华力 P_D 和双电层力 P_{el} 之和,即:

$$\Pi = P_D + P_{el} \quad (2)$$

范德华力(主要为色散力) P_D 的表示式为^[1]:

$$P_D = -\frac{A_{123}}{6\pi h^3} \quad (3)$$

或:

$$P_D = -\frac{A_{123}(15.96h/\lambda + 2)}{12\pi h^3(1 + 5.32h/\lambda)} \quad (4)$$

式中: h 为液膜厚度, m; λ 为 London 波长, m; A_{123} 为 Hamaker 常数, 其表示式为^[16]:

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (5)$$

式中: A_{11} , A_{22} 和 A_{33} 分别为固体、油和水 Hamaker 常数。由于 $A_{11} < A_{22} < A_{33}$, 使水膜的范德华力始终为引力。

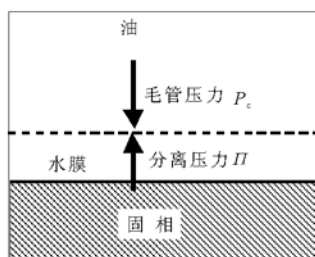


图 1 平面上水膜受力示意

Fig. 1 Pressures of water film horizontally

双电层力 P_{el} 的表示式为:

$$P_{el} = -64\pi n k T y_1 y_2 \exp(-\kappa h) \quad (6)$$

或:

$$P_{el} = -C_b N_A k T \frac{2y_1 y_2 \cosh(\kappa h) - y_1^2 - y_2^2}{\sinh^2(\kappa h)} \quad (7)$$

其中:

$$y_1 = \tanh\left(\frac{ze\zeta_1}{4kT}\right) \quad y_2 = \tanh\left(\frac{ze\zeta_2}{4kT}\right) \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{8\pi C_b e^2 z^2}{\epsilon k T} \quad (9)$$

式中: n 为折射率; k 为 Boltzmann 常数, 1.381×10^{-23} J/K; T 为绝对温度, K; κ 为 Debye 长度的倒数, m^{-1} ; h 为液膜厚度, m; C_b 为离子摩尔浓度, mol/m^3 , N_A 为阿佛加德罗常数, 6.02×10^{23} ; e 为电子电荷, 1.602×10^{-19} C; z 为离子价数; ζ_1 和 ζ_2 分别为油/水和固/水界面上的 Zeta 电势, V; ϵ 为介电常数, 8.854×10^{-12} C²/J·m。

1.2 水膜分离压力等温线及在平面上的稳定性

温度一定时水膜分离压力与厚度的关系曲线,称为水膜的分离压力等温线(图 2)。对于稳态水膜,分离压力始终为正值,并随着水膜厚度增加而单调下降(图 2, 曲线 A), 稳态水膜对应于完全水润湿(接触角为 0°) 状态, 这种极端情况很少见到。对于不稳态水膜, 分离压力始终为负值, 并随着水膜厚度增加而单调上升(图 2, 曲线 B)。对于介稳态水膜, 分离压力等温线呈 S 形, 存在一个极小值和一个极大值(图 2, 曲线 C); 极小值 Π_{min} 左侧为稳态水膜的分离压力等温线, 仅几个分子厚度, 不会对固体表面润湿性产生多大影响, 极大值 Π_{max} 右侧为介稳态水膜的分离压力等温线, 对应于不完全水润湿(接触角 $0^\circ \sim 90^\circ$) 状态, 为油层最常见的一种水润

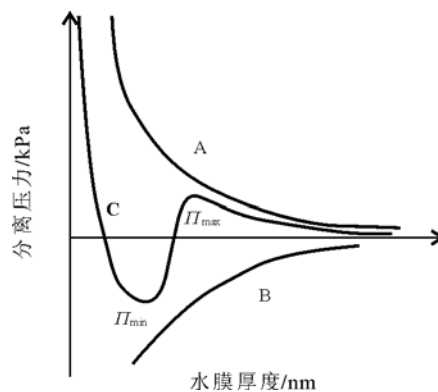


图 2 水膜分离压力等温线

A. 稳定; B. 不稳定; C. 介稳定

Fig. 2 Isothermal lines of disjoining pressure of water film

湿状态,能垒(极大值 Π_{\max})使介稳态水膜保持稳定。

由图 2 可以看出,如果毛管压力 P_c 大于水膜分离压力极大值 Π_{\max} ,即油将固体表面的水排开,则介稳态水膜不复存在,因此平面上介稳态水膜存在的条件是极大值 Π_{\max} 必须等于或大于毛管压力 P_c ,即:

$$\Pi_{\max} \geq P_c \quad (10)$$

由于毛管压力 P_c 必须等于或大于 0,否则油被水驱走,固体表面被本体水覆盖,不符合油水共存体系;因此平面上介稳态水膜存在的起码条件是 Π_{\max} 等于或大于 0:

$$\Pi_{\max} \geq 0 \quad (11)$$

1.3 推广的 Young-Laplace 公式和水膜在曲面上的稳定性

曲面上的水膜除受到水膜分离压力 Π 和毛管压力 P_c 作用外,还受到弯曲的油/水界面上附加压力的作用,这时式(1)扩展为推广的 Young-Laplace 公式:

$$P_c = \Pi + H \sigma \quad (12)$$

式中: H 为水膜所在固体表面曲率, m^{-1} ; σ 为油/水界面张力, N/m^2 。在平面上 $H=0$,该式还原为式(1);润湿膜较厚时,分离压力 Π 趋近于 0,则还原为 Young-Laplace 公式:

$$P_c = H \sigma \quad (13)$$

曲面上介稳态水膜存在的条件为:

$$\Pi_{\max} + H \sigma \geq P_c \quad (14)$$

因 $P_c \geq 0$,所以:

$$\Pi_{\max} + H \sigma \geq 0 \quad (15)$$

由于凹面曲率 H 为正,凸面曲率 H 为负,因此在相同条件下凹面上的水膜最稳定,凸面上的最不稳定,平面上的居中。

2 根据水膜理论研究储层岩石润湿性

2.1 储层润湿性判断

测量储层原油和矿物在地层水中的 ζ 电位,代入式(2)~(9)计算出水膜分离压力等温线,根据其极大值 Π_{\max} 和推广的 Young-Laplace 公式,可以判断储层岩石的润湿性。笔者研究了加拿大 Athabasca 油砂和大庆外围低渗透储层的润湿性。

加拿大 Athabasca 油砂储层中沥青质含量高,容易被判定为亲油润湿性。但是根据 ζ 电位的测

量,计算出该储层的水膜分离压力等温线(图 3),在中性-弱碱性地层水条件下,水膜的分离压力极大值 Π_{\max} 大于 0,满足式(11),说明储层亲水。水膜理论研究结果证实了这一点^[10~13]。

大庆外围扶、杨油层渗透率多为 $(0.1 \sim 1.0) \times 10^{-3} \mu m^2$,难以用润湿指数法测量其润湿性。笔者测量了该储层矿物和原油在不同氯化钠浓度和 pH 值盐水界面上的 ζ 电位,计算了岩石表面水膜分离压力等温线(图 4)。

大庆外围储层在地层水 pH 值约为 9、矿化度约为 4 000 mg/L 的条件下,水膜分离压力等温线极大值 Π_{\max} 约为 240 kPa(图 4),大于 0,满足水膜稳定性的起码条件式(11),说明该储层亲水。将在地层水中浸泡过的石英砂和岩石切片试样置于原油中老化 3 个月,再放入地层水中时发现试样上粘附的原油迅速脱离下来,证实了储层亲水性这一论断。根据推广的 Young-Laplace 公式(12)式

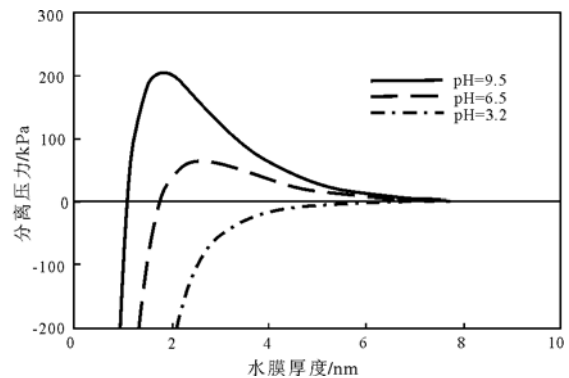


图 3 加拿大 Athabasca 储层岩石表面水膜分离压力等温线

Fig. 3 Isothermal lines of disjoining pressure of water film over reservoir rocks in Athabasca, Canada

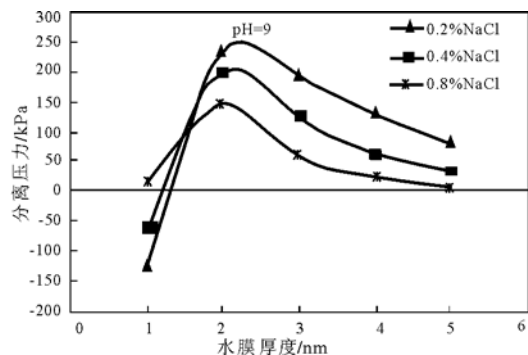


图 4 不同浓度和 pH 值盐水在岩石表面上的分离压力等温线

Fig. 4 Isothermal lines of disjoining pressure of different concentration and pH value NaCl solutions over rocks

可以算出,极大值 Π_{\max} 约为 240 kPa 时,设油/水界面张力为 36 mN/m²,则在曲率半径约为 0.15 μ m 的凸面上可由水润湿变为油润湿。设原油密度为 0.8 g/cm³,则在油水界面约 205 m 以上可由水润湿变为油润湿。

2.2 储层润湿性影响因素

2.2.1 油、水、固的电学性质

从式(2)~(9)水膜分离压力的推导过程可以看出,在油、水、固体一定的体系中,影响水膜分离压力的因素主要是油/水和固/水界面上的双电层力。影响双电层力大小的主要参数是油/水和固/水界面上的 Zeta 电位(ζ 电位)。 ζ 电位越负,说明固体表面的负电荷越多,对盐水的亲和力越大,即固体表面水膜越稳定,亲水性增强。 $\zeta = 0$ mV 时,为零电荷。

原油重质(主要为沥青质)组分中既含有羧基类酸性基团,又含有吡啶类碱性基团。前者可通过碱式离解生成负电荷基团,使 ζ 电位为负值;后者可通过酸式离解生成正电荷基团,使 ζ 电位为正值。硅质矿物表面上的硅羟基(-Si-OH)既可通过碱式离解生成负电荷基团,使 ζ 电位为负值;又可通过酸式离解生成正电荷基团,使 ζ 电位为正值。由此可见,地下原油、盐水、岩石矿物的性质直接影响了 ζ 电位,进而决定了储层的润湿性。

对一个油田原油/地层水/岩石矿物体系,地层水(盐水)性质变化较大,原油、岩石矿物性质则变化较小。表 1 和表 2 分别是大庆低渗矿物岩石和大庆原油在不同浓度和不同 pH 值盐水界面上的 ζ 电位的测量结果。可以看出,矿物岩石和原油在盐水界面上的 ζ 电位随 pH 值的增加和盐浓度的降低向负值方向变化,并且盐水 pH 值的影响比盐浓度要大。从图 3 中也可看出,分离压力曲线极大值 Π_{\max} 随盐水 pH 值的增加明显增加;图 4 中分离压力曲线极大值 Π_{\max} 随着氯化钠浓度的增加明显降低。

表 1 大庆低渗矿物岩石/盐水界面上 ζ 电位

Table 1 Electric potential ζ over low-permeability mineral rock and salt water interface in Daqing

矿物类型	盐水浓度, %	ζ 电位/mV ¹⁾		
		9	6	3
石英/盐水	0.2	-70.2	-71.4	9.80
	0.4	-68.9	-56.6	7.07
	0.8	-49.4	-25.4	6.36
岩石/盐水	0.2	-72.0	-53.1	6.30
	0.4	-57.4	-46.7	11.40
	0.8	-47.3	-29.1	10.50

1)指 pH 值分别为 9,6,3 时所对应的数据。

表 2 大庆原油/盐水界面上 ζ 电位

Table 2 Electric potential ζ over crude oil and salt water interface in Daqing

原油类型	盐水浓度, %	ζ 电位/mV ¹⁾		
		9	6	3
肇 43 原油/盐水	0.2	-45.9	-25.3	-13.00
	0.4	-33.0	-19.8	-14.40
	0.8	-24.7	-12.9	-5.51
肇 44 原油/盐水	0.2	-31.4	-25.1	-5.66
	0.4	-32.3	-16.2	-4.19
	0.8	-26.4	-10.8	-3.29

1)指 pH 值分别为 9,6,3 时所对应的数据。

大庆低渗矿物岩石的零电荷 pH 值约等于 4,大庆原油的零电荷 pH 值应在 3 以下。前人已指出,石英零电荷 pH 值为 3.0~3.7,方解石为 9.5,在一般地层水 pH 值条件下前者带负电荷,后者带正电荷,故砂岩储层较碳酸盐岩储层亲水^[2]。

2.2.2 表面曲率

前人提出^[2],油层形成时油优先进入大孔道,使孔壁上的水膜被沥青质取代而成为油湿,一些较小的孔隙中由于毛管力的作用仍然被水充填而仍为水湿,形成混合润湿。近来有人指出^[17],油层形成时油占据的大孔道中如果矿物表面比较平整,水膜稳定性与孔隙大小关系不大,易形成分量润湿;如果矿物表面大多呈凹面,则小孔隙中水膜比大孔隙中稳定,形成大孔隙油湿型混合润湿;如果矿物表面大多呈凸面,则大孔隙中水膜比小孔隙中稳定,形成小孔隙油湿型混合润湿。

环境扫描电镜观察表明,高岭石比伊利石亲油^[18,19],使砂岩出现分量润湿。这 2 种矿物在盐水中 ζ 电位相近,似难以用电性差异加以解释。有人^[18]发现,纤维状伊利石亲水,片状伊利石亲油。上述现象说明水膜的稳定性可能不仅与电性有关,还与聚集状态有关,也许是因为纤维状伊利石呈凹面,倾向亲水;片状高岭石和伊利石呈平面,边缘凸起,倾向亲油。

2.2.3 毛管压力

根据式(14),当毛管压力 $P_c > \Pi_{\max} + H\sigma$ 时,水膜丧失稳定性,使储层亲油。此事实与前人^[16]实际观察结果一致。

3 结语

水膜理论具有严格的理论基础,可以在分子水平上判断储层岩石的润湿性,研究造成各种润湿性的作用机理。DLVO 理论本身有待发展,如何度量储层中矿物表面曲率有待进一步研究。

(下转第 320 页)

筒上部将会形成水合物,将地面压力温度输入软件,可预测水合物形成的深度。

实例分析:YS1井地层温度梯度 0.030 5 °C/m,关井时井口压力 25 MPa,井口温度 15 °C,天然气相对密度 0.791 5。将以上数据输入预测软件,求得水合物深度分别为 350 m 和 550 m(图 3)。

3 结论与认识

1)计算了井筒不同产量下的压力温度分布,精度可靠,符合工程要求的精度。

2)计算并比较了 2 种预测水合物形成条件的方法。实际计算和现场表明,P—T 回归图法预测精度相对较高,但建议使用波诺马列夫预测方法设

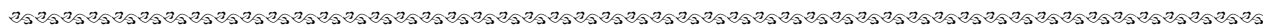
计测试参数。

3)预测软件可用来确定不形成水合物的最低产量;指导新井测试方案;预测关井后水合物形成的深度。

参考文献:

- 1 万仁溥,罗英俊. 采油技术手册(八)[M]. 修订本. 北京:石油工业出版社,2001
- 2 杨继盛,刘建仪. 采气实用计算 [M]. 北京:石油工业出版社 1994
- 3 金忠臣,杨川东,张守良等. 采气工程 [M]. 北京:石油工业出版社,2004
- 4 李士伦. 气田开发方案设计[M]. 北京:石油工业出版社,2006
- 5 白执松,罗光熹. 石油及天然气物性预测 [M]. 北京:石油工业出版社,1995

(编辑 徐文明)



(上接第 314 页)

参考文献:

- 1 Adamson A W, Gast A P. Physical chemistry of surface[M]. 4th ed. New York:Wiley-Interscience,1982
- 2 Anderson W G. Wettability literature survey[J]. Journal of Petroleum Technology, 1986, 38 (11): 1125 ~ 1144, 38 (12): 1246 ~ 1262, 1371 ~ 1378, 1987, 39 (10): 1283 ~ 1300, 39 (11): 1453 ~ 1468, 39 (12): 1605 ~ 1622
- 3 Treiber L E, Archer D, Owens W W. A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil producing reservoirs[J]. SPEJ, 1972, 12(6):531 ~ 540
- 4 Amott E. Observation relating to the wettability of porous rock[J]. Petrol Trans, 1958, 22(6): 156 ~ 162
- 5 Donaldson E C, Thomas R D, Lorenz B P. Wettability determination and its effect on oil recovery[J]. SPEJ, 1969, 9(1): 13 ~ 20
- 6 Sharma M M, Wundeerlich R W. The alteration of rock properties due to interactions with drilling fluid components[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1987, (1): 127 ~ 143
- 7 Ma S, Morrow N R, Zhou X. Characterization of wettability from spontaneous inhibition measurements[A]. In: Proceeding of the CIM 45th annual technical conference[C], CIM 45th annual technical conference, Calgary, Canada, 1994
- 8 Derjaguin B V, Churaev N V, Muller V M. Surface forces[M]. New York: Consultants Bureau, 1987
- 9 Churaev N V. Surface forces in wetting films[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 103(6): 197 ~ 218
- 10 Hail A C, Collins S H, Melrose J C. Stability of aqueous wetting films in Athabasca tar sands[J]. SPEJ, 1983, 23 (2):

249 ~ 261

- 11 Melrose J C. Interpretation of mixed wettability states in reservoir rocks[A]. In: SPE10971, 57th AIME Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition, New Orleans, LA, USA, 1982
- 12 Radke C J, Kovscek A R, Wong H. A pore-level scenario for the development of mixed wettability[A]. In: SPE24880, 67th AIME Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition, Washington D C, USA, 1992
- 13 Czarnecki J, Radoev B, Schramm L L, et al. On the nature of Athabasca oil sands[J]. Advances in Colloid Interface Science, 2005, 105(1): 53 ~ 63
- 14 Hirasaki G J. Wettability: Fundamentals and surface forces[J]. SPEFE, 1991, 6(2): 217 ~ 226
- 15 贺承祖, 华明琪. 油气藏物理化学[M]. 成都:电子科技大学出版社, 1995
- 16 Jerauld G R, Rathmell J J. Wettability and relative permeability of Prudhoe Bay: A case study in mixed-wet reservoirs[J]. SPERE, 1997, 12(1): 58 ~ 65
- 17 Skauge A, Spildo K, Hoiland L, et al. Theoretical and experimental evidence of different wettability classes [J]. JPSE, 2006, 50(1-2): 1 ~ 13
- 18 Durand C, Rosenberg E. Fluid distribution in kaolite- or illite-bearing cores: cryo-SEM observations versus bulk measurements[J]. JPSE, 1998, 19(1-2): 65 ~ 72
- 19 Fassi-Fabri O, Robin M, Rosenberg E. Wettability studies at the pore level: New approach by cryo-scanning electron microscopy[A]. In: SPE 22569, 66th AIME Society of Petroleum Engineers annual technical conference and exhibition, 1991

(编辑 韩 或)