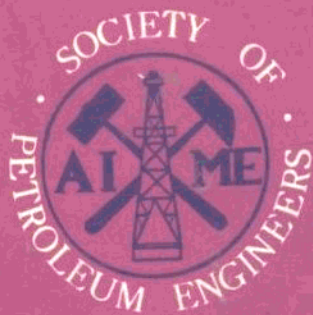




SPE

美国石油工程师学会

1984年论文选译

——油气田开发——

石油工业部科学技术情报研究所

TE-53/002:1984

31959



00249959

美国石油工程师学会

1984年论文选译

油田开发部分

5276/07



主 编

王福松

特约编辑

胡乃人 唐养吾

助 编

蔡建华



200441405

石油工业部科学技术情报研究所出版

煤炭印刷厂印刷

1986年北京第1版 印数：3000册

写在前面

1984年美国石油工程师学会召开了第59届年会，还召开了一些专业和地方学会会议，宣读了大量的论文报告，涉及内容很广，主要是研究探讨一些油气田开发方面的方法性或工艺性的专门技术问题，有些对我国石油生产和科研工作有参考价值。为了便于同志们探讨这些报告，我们选择了其中的44篇，委托《油气田开发工程译丛》编辑部主编出版。今后打算每年都这样做，如何将这件事做得更好一些，使大家有所收益，希望大家提出意见。

石油工业部油田开发司

目 录

SPE13211 岩石与原油间的相互作用和润湿性:理解它们间相互关系的一次尝试.....	(1)
SPE13215 原油引起的润湿性变化对石油采收率的影响.....	(16)
SPE13098 应用医学上使用的电子计算机扫描仪观察多孔介质中的多相流动.....	(38)
SPE13133 采用图象定量分析方法表示孔隙空间的特征.....	(43)
SPE13093 流体、封闭压力和温度对低渗透砂岩层绝对渗透率的影响.....	(59)
SPE13219 以特征法为基础的油藏模拟器.....	(74)
SPE13526 断裂气藏非常规模拟的一项实例.....	(92)
SEP13037 在压力下降油藏中模拟循环注蒸汽开采重油的简单分析模拟.....	(112)
SPE13050 Brent油田下侏罗系 Statfjord层非均质砂岩油藏地质模拟	(130)
SPE13233 水体大小对部分水驱气藏动态的影响.....	(145)
SPE13170 底水驱动油藏水侵量的计算.....	(156)
SPE13239 1984年国家石油理事会提高石油采收率研究报告内容综述.....	(176)
SPE13241 1984年美国石油理事会关于混相驱提高石油采收率潜力的估计.....	(186)
SPE13240 美国石油理事会提高原油采收率研究——化学驱.....	(199)
SPE13242 美国全国石油理事会提高采收率研究——热采方法.....	(208)
SPE13168 改进波及效率的研究.....	(221)
SPE13229 采用循环注空气和其他非烃气体的方法开采凝析油.....	(232)
SPE13272 Prudhoe Bay油田交替注水注气混相驱的设计和和实施	(238)
SPE13035 蒸汽驱在多层薄砂岩油田中的商业性应用.....	(253)
SPE13267 Bryan油田的油藏管理	(266)
SPE12960 北海北部Beryl油田开采七年来的回顾	(276)
SPE13120 Ekofisk油田的注水试验	(285)

岩石与原油间的相互作用和润湿性： 理解它们间相互关系的一次尝试

L. Cuiec
Inst. Français du Pétrole

胡乃人 译
油 工 校

摘 要

为了强调一些非亲水储层的存在，对这一论题作了文献资料方面的总结。接着，对我们在有关欧洲、北非和中东约20个储层的润湿性评价方面的发现作了描述。然后，本文说明，各种不同的试验，有助于理解决定这类储层存在的岩石和原油间的相互作用。

用各种不同的方法表明了重组分，特别是沥青质所起的主要作用；而低沸点馏分（ $<350^{\circ}\text{C}$ ）不能引起润湿性的改变。此外，看来原油的中间组分中，有些组分能改变岩石的表面性质，这取决于岩石的类型。我们的研究工作还确认，各种低分子量的纯酸性和纯碱性有机化合物，不能在各种多孔介质中引起其润湿性的改变。

一、引 言

直至最近，许多石油工程师都假设，所有的储层都是亲水的。但是，在理解油藏动态方面，越来越多地经常出现的问题，导致了作实验室研究。而这又导致了发现：被认为甚至被证实为不是强亲水的储层的情况不断增加。与此同时，已经证明，多孔介质的润湿性决定了流体在孔隙中的分布，因而对原油的采出条件具有重要影响。现在已经越来越清楚地认识到了润湿性参数的重要性，虽然如此，对这一论题做工作的实验室的数量仍然很少。

实际上，采用什么方法来评价这一特性是不重要的，与或多或少地确认为亲油的情况的同时，还鉴别出了一些中间状态的润湿性的情况。通常都假设，岩样或储层的中间状态的润湿性与亲水及憎水的表面积所占比例有关。理论上，储层岩石表面的憎水性可能是由于固体颗粒的性质（在原油运移通过孔隙之前，孔隙表面可能存在某些憎水之处）和由于原油中有某些可吸附的化合物（这些化合物固定在某些亲水之处）引起的，或许也可能是这二种因素的结合。实际上岩石与原油间的那些相互作用已经包括在这些不同的系统之中。考虑到各种储层岩石和原油的复杂性，并由于每个油层系统都有其个别情况，因而我们对这些相互作用的解释是逐步加深的。

本文通过下述各点，叙述各种不同的试验有助于理解岩石和原油间的相互作用：

1. 原油特性与油层润湿性之间的相关性；
2. 原油组分在与亲水岩石的表面接触前后的比较；

3. 调查研究各种原油馏分对不同岩石表面的润湿性所起的作用, 并与原油本身作比较:

4. 调查研究各种纯酸和纯碱化合物对不同岩石表面润湿性的影响。

在叙述这些研究工作之前, 本文的第一部分将就非亲水油层的存在问题作一简短的文献资料总结, 然后对我们自己在有关约20个储层的润湿性评价方面的发现作描述。

二、非亲水储层的存在

1. 文献资料总结

各种参考文献都提到了一些不属于强亲水的储层。表1给出了23个这类储层的名称, 包括其岩石学性质及其所在地区, 这些数据在有关参考文献^[1-20]中都有。在这23个实例中, 至少有一半的储层是在美国, 其中的绝大部分都是砂岩储层。该表是通过文献调查编制的, 并不考虑在作润湿性测定时未使用储层中的原油和岩石材料。

表 1 各种不同的个别研究中的非亲水储层一览表

储层或地层	国别或州名	岩性	文献中的储层岩石润湿性	参考文献号
ASMARI	伊朗	灰岩	亲油	1
BAHRAIN field-second Pay Limestone B	巴林	灰岩	亲油	2
BAZHENITE	苏联	粘土	亲油	3
BRADFORD	宾夕法尼亚	砂岩	亲油	4, 10, 18
CHIPMUNK Sand		砂岩	亲油	5
DAQING	中国	砂岩	亲油	6
EAST TEXAS	得克萨斯		部分亲油	7
EL DORADO		砂岩	中间状态	8
ELK BASIN	怀俄明	砂岩	亲油	9, 10
FAIR BANKS Sand	得克萨斯		中间状态	4
HARRISBURG (MUDDYJ)	内布拉斯加	砂岩	亲油	11
NAGYLENGYEL	匈牙利	灰岩	亲油	12
NORTH BURBANK	俄克拉何马	砂岩	亲油	13
NORTH WARD ESTATES (Queen Sand)	得克萨斯	砂岩	亲油	11
OKLAHOMACITY-MILCOX Sand	俄克拉何马	砂岩	亲油	10, 14
PERM VALLEY	苏联	灰岩和白云岩	部分憎水	15, 16
SINGLETON (J 1 Sandstone)	内布拉斯加	砂岩	亲油	11
SPRINGER (Sholom-Alex)	俄克拉何马	砂岩	部分憎水	15
STELLMAN MIDALE BEDS		灰岩	中间状态或亲油	17
TENSLEEP	宾夕法尼亚	砂岩	亲油	18
THAMAMA Zone B	阿布扎比	碳酸盐岩	中间状态或亲油	*
VELEBIT	南斯拉夫	泥质砂层及砂岩	部分亲油	19
WEST TEXAS	得克萨斯		部分亲油	20

* 私人通信

某些论文作者作了专门的研究,比较了不同储层的润湿性结果。Treiber 等^[18]在1971年在这方面作出了重大贡献。在30个砂岩储层中,有15个是亲油的,2个的润湿性是中性或处于中间状态的。在30个碳酸盐岩储层中,有21个是亲油的,2个属中间润湿性。最重要的是,在所研究的储层中,有66%是亲油的,7%是中性的,27%是亲水的。这项分析是采用了模拟的固体颗粒、储层流体,并在储层条件下,量测接触角 θ 得出的。当 $\theta < 75^\circ$, $75^\circ < \theta < 105^\circ$ 及 $\theta > 105^\circ$ 时,该岩石相应地被认为是亲水、中性和亲油的。N.R.Morrow^[21]使用了同样的结果,但是根据他自己的某些研究工作,采用了 62° 和 133° 作为界限值,得出了一项较为平衡的分析:27%亲油,47%中性,26%亲水。由此可以看出,润湿性的分类分析在很大程度上取决于所选的界限值。除此而外,Treiber 等指出,“所列出的那些储层不应当被认为是—般储油层的随机取样”。用不同的方法取样时,有明显的偏见(见[18])。此外,在55个储层中有25个是在得克萨斯州的西部和新墨西哥地区。这些储层有90%都是亲油的。这样,这一组储层在最终分析中占有很大比重。Chilingar 和 Yen^[22]所叙述的一项较近期的研究工作得出的结论是,在碳酸盐岩储层(石灰岩和白云岩)的条件下,经常出现亲油的情况。他们取接触角的界限值为 80° 和 100° ,在所分析的161块岩样中,有12%属于润湿性为中性,80%则属于亲油的情况。但是应当注意取自中东的Asmari 灰岩和白云岩的90块岩心所占的巨大比重。这里,再一次说明,这项分析明显地与所选的界限值有关。不过,由许多储层给出的这项分析是更加中肯的。

用从二个伊朗储层中取样所作的另一项研究工作^[23]与以前的那些发现不一致,在120个样品中只有4个的润湿性是中间状态的,而所有的其它样品则都是亲水的。

2. 我们的发现

在这方面,我们所取得的结果,是为恢复储层岩样原始表面状态而发展一种方法的项目的一部分。这项方法的操作原则,如同所用的润湿性测试方法一样,从Amott 所提的方法引伸而来,并在附录1中作了描述(见参考文献[24])。

表 2 所研究的储层的地理位置及其特性

地 理 位 置	国 家 数	储 层 数		
		砂 岩	灰 岩	总 数
欧 洲	5	4	6	10
北 美	3	3	3	6
中 东	3	0	6	6
总 计	11	7	12	22

我们的研究工作涉及22个储层,其所在地区如表2所示。收到的岩样既有保压的(5例),也有敞露和放久了的(12例),或者是预先清洗过的(5例)。并不全都拥有有关取样、保压或清洗方法的确切的具体情况。已知有大量的不保压或清洗的实例以及在某些情况下得到的岩样是用油基泥浆取出的,因而系统地采用恢复的方法就显得更有理由了。

为了取得较为可靠的平均结果,在每一阶段(接收时,清洗后和恢复后)都对一组的几个岩样作分析。其润湿性用一项润湿性指标(WI)表示,其变化范围为:从-1(强亲油)

到+1(强亲水)(参看附录1)。润湿性的标度分为三个区:亲油、中间状态和亲水。同样地,中间状态区,包括WI的变化范围为-0.3至+0.3,也分为三部分:弱亲油(-0.3至-0.1),中性(-1至+1)及弱亲水(+0.1至+0.3)。

表3 (7种)砂岩储层的润湿性

WI	-1	-0.3	-0.1	+0.1	+0.3	+1
润湿性标度	亲油	中间状态			亲水	
		弱亲油	中性	弱亲水		
收到时 ^①	2 (1P+1E)	1 (P)	1 (E)	0	3 (1P+1E+1C)	
清洗后	0	0	1	0	6	
恢复后(%)	0	2	0	0	5	
	0	29			71	

①收到时的状态:P=保压的,E=敞露和放久了的,C=清洗过的。

表3给出了对砂岩储层所取得的结果。在收到岩样时,岩样的平均润湿性包括了整个润湿性标度。清洗后,7种岩样中有6种成为明显地亲水。第7种,尽管经过了多次清洗,仍然为中性的润湿性。这一结果是由于岩石孔隙表面有与粘土有关的固态有机物质。经过恢复后,我们获得了5例亲水(占71%)和2例弱亲油的润湿性(占29%)。对于在保压状态下收到的岩心,有1例在恢复后的润湿性与收到时相同。在其他各例中,恢复后的亲油性较差。

表4 (15种)碳酸盐岩储层的润湿性

WI	-1	-0.3	-0.1	+0.1	+0.3	+1
润湿性标度	亲油	中间状态			亲水	
		弱亲油	中性	弱亲水		
收到时 ^①	9 (1P+8E)	0	3 (1P+1E+1C)	0	3 (3C)	
清洗后	0	0	3	3 ^②	8 ^②	
恢复后(%)	6	3	1	1	1	
	50	42			8	

①收到时的状态:P=保压的,E=敞露和放久了的,C=清洗过的。

②其中有一个储层未在恢复后作研究。

表4汇集了碳酸盐岩情况下所取得的一些发现。这些岩样,除了某几种在收到时就已清洗过的以外,在收到时没有亲水的情况。经过清洗后,有11种储层岩样成为亲水的,而3种则仍然是润湿性呈中性的。这些岩样中有几种,其不能用地球化学的标准方法抽提出来的有机碳含量,与通常获得的含量相比,仍然是高的。这些有机物质可能是颗粒表面某些部分憎水的原因。第15种岩样,它具有极低的渗透率,清洗困难。对这类岩样作分析要花费过多的时间,所以就没作分析。

表面状态恢复后，在岩样中取得了50%明确亲油的，42%属于中间状态区的，只有一种是强亲水的。

收到的二个保压岩样，用润湿性指标值得出的它们的润湿性，在恢复后与收到时一样。但是有一个用油基泥浆取的岩样，其润湿性指标值由收到时的-0.86变为恢复后的0.62。这项变化可能与钻井泥浆中的表面活性剂在清洗过程中被消除有关。

表3、表4中的结果确认了一些非强亲水储层的存在，特别是碳酸盐岩储层，而这又发生在以前只拥有少量研究结果的地理区域（欧洲和北非）。

正如Treiber所做的那样，我们的选择并不是对储油层的一种随机取样。所研究的储层中，有未知数量的一批储层，是在测井解释或在生产过程中提出了特殊问题的。

表5包括了由Treiber（由他或由Morrow发表的）、Chilingar和本项研究工作所取得的全部结果。本项研究作为所有的储层所作出的分析有点接近于Morrow所作出的分析。但是，在储层类型方面有差别。应当记住，本项研究工作所涉及的储层几乎只及Morrow所研究的储层数的三分之一。

表 5 有关储层润湿性的一些最重要的研究结果比较

润 湿 性 标 度		强亲油		中间状态 中性		强亲水		
按TREIBER等 ^{〔18〕}	接触角值	180		105		75		0
	砂岩储层	15(50%)		2(7%)		13(43%)		
	碳酸盐岩储层	21(84%)		2(8%)		2(8%)		
	总 数	36(66%)		4(7%)		15(27%)		
MORROW ^{〔21〕} 按TREIBER 的 结 果	接触角值	180		133		62		0
	砂岩储层	8(27%)		10(33%)		12(40%)		
	碳酸盐岩储层	7(28%)		16(64%)		2(8%)		
	总 数	15(27%)		26(47%)		14(26%)		
按CHILINGEAR 及YEN ^{〔22〕}	接触角值	180 160		100		80		0
	碳酸盐岩岩样 (总数=161)	15%	65%	12%	8 %			
本项研究工作	WI	- 1	- 0.3	- 0.1	+ 0.1	+ 0.3	+ 1	
	砂岩储层	0	2(29%)	0	0	5(71%)		
	碳酸盐岩储层	6(50%)	3(25%)	1(8%)	1(8%)	1(8%)		
	总 数	6(31.5%)	5(26%)	1(5.5%)	1(5.5%)	6(31.5%)		
		31.5		37		31.5		

三、对理解岩石和原油相互作用 所作出的贡献

为了解释或多或少具有肯定的亲油性地层的存在，通常认为，亲油表面的产生可能是由

于某些原油组分固定在原为亲水的固体颗粒表面引起的。有些人认为是由于重化合物的原因，而另一些人则指出了酸性或碱性产物的重要性。

关于重质产品，我们是指含有沥青质、胶质和高分子烃类的蒸馏残渣。我们把用正戊烷和正庚烷沉降出的组分称为“沥青质”。沥青质是一些复合的化合物，在各种原油里都有。它们的结构及性质还不完全了解，并因不同原油而异。用于分离它们的方式也起一定的作用。各种胶质也都具有复杂的性质。它们包括了原油中的大量极性产物，特别是所有的原油中都有的、数量不等的酸性和碱性产物。

1. 文献资料总结

文献资料包括有关描述重质化合物、沥青质或酸性和碱性产物作用的各种不同项目的报告。例如，Marsden^[25]证明，确定 Bradford 储层亲油性的产物，是在减压条件下，在370~450°C时蒸馏出来的极重产品。此外，他还发现，这些产物中只有很小量固定在固体颗粒上。Bartell^[26]指出，沥青质产物强烈地吸附在固体颗粒表面，是形成坚硬薄膜的原因。Johansen^[27]证明，Rio Bravo, Tatum及 Bartlesville-Dewey 原油用丙烷沉降出的组分中，含有使玻璃表面亲油的产物。按 Strassner^[28]的意见，原油中所含的沥青质越多，就越能使玻璃亲油。Neumann^[29]也指出，各种原油中最易于吸附的组分是沥青质。在最近的一份出版物中，Ehrlich^[20]证明，Berea 砂岩是亲得克萨斯州西部的原油的，而当原油相同，但先用丙烷沉降脱沥青后，它的亲油性就要弱得多。此外，Amat^[30]指出，沥青质具有不可逆转地吸附在二氧化硅表面的强烈倾向。

许多其他的论文作者，有时用截然相反的做法，讨论了各种原油中所含的酸性和碱性产物的作用。例如，Benner 和 Bartell^[31]指出了原油中的酸性化合物化学吸附在碳酸盐岩碱性表面的可能性。他们引用了各种环烷酸作为这类产物的一个实例。他们的发现进一步增强了这项假设。Neumann^[29]也证明，环烷酸固定在大理石（ CaCO_3 ）上，但不固定在砂岩上。Block和Simms^[32]证明，十八胺强烈地吸附在玻璃表面，而硬脂酸则不吸附。Mc Caffee^[33]发现，硬脂酸吸附在方解石上，但不吸附在石英上，而十八胺则吸附在石英上。按 Strassner^[28]的意见，在存在氨基（可能是碱性的）时，玻璃易于为油所湿润。Lowe^[34]认为，原油中所含的酸性产物能固定在碳酸盐岩表面，并形成一层相应的钙盐的化学吸附薄膜。

但是，Morrow^[35]指出，在成为原油中所含酸碱的代表的一大批酸碱产物中，只有辛酸能使白云岩亲油，甚至这一亲油特性也是不稳定的。

关于酸碱对固体颗粒表面的作用，有些人提出了不同的假设。Denekas^[36]指出，看来砂岩对一给定类的极性产物不具有特殊的亲和力，而灰岩似乎对含氮的碱性产物更为敏感。Reisberg^[37]和Mc Ghee^[38]设想，各种不同分子量的有机酸会造成砂岩亲油。但是，Ehrlich^[20]已经证明，Berea砂岩在存在得克萨斯州西部原油时，或是在同样的原油去除了酸性组分后，都具有亲油性。由此得出，抽提出的各种酸似乎不能用于解释岩石的亲油性。

更一般地说，Bobek^[39]认为，各种砂岩的润湿性是较易为各种原油所破坏的，但在本文第一部分中所叙述的那些发现证明，通常在各种碳酸盐岩储层中更加频繁地经历各种润湿性的问题。

2. 我们的发现

我们研究工作中在这方面所取得的一些发现将在下面给出。所采用的方法有四种：

(1) 原油特性与润湿性的相互关系

对以前所研究过的储层，我们评价了不同的原油特性，即：

- 按主要系列作分析
 - 沥青质（用正庚烷沉降法分离）
 - 胶质（用液相色谱分离）
 - 芳烃（用液相色谱分离）
 - 饱和烃（用液相色谱分离）
- 硫和氮含量
- 总酸值（TAN）
- 总碱值（TBN）

然后试验求取不同的原油特性参数与恢复后的储层岩石和流体系统之间的相互关系。

在润湿性与原油中的芳烃、胶质、酸和碱总数之间，没有发现什么相互关系。

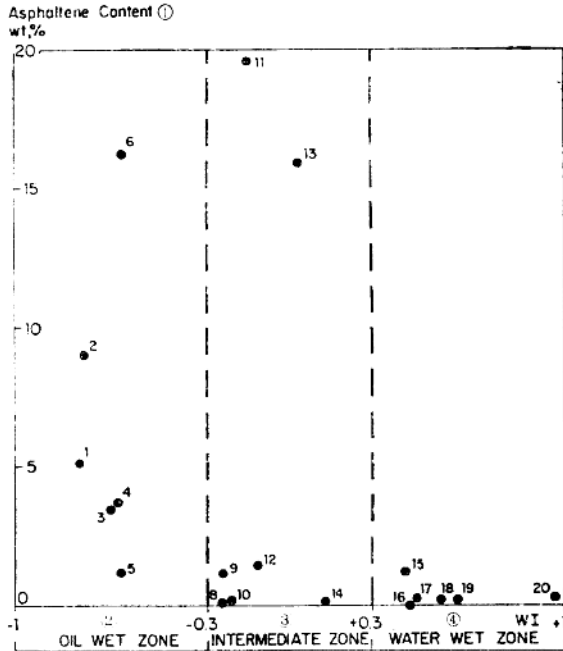


图 1 润湿性指标值与沥青质含量的相互关系

① 沥青质含量，重量%；② 亲油区；③ 中间状态区；④ 亲水区。

关于沥青质及硫含量，其结果示于图 1 和图 2。对所有位于这些图中亲水区的储层来说，可以看出，沥青质和硫的含量都低，它们相应地低于 1.25% 和 1%。所有含有一种或另一种这样要素的储层，其含量都大大高于这些出现润湿性问题的极限值。在一定程度上，找出了

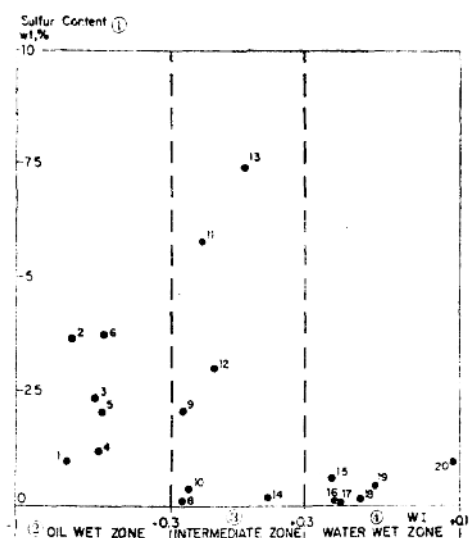


图 2 润湿性指标值与含硫量的相互关系

- ① 含硫量，重量%；② 亲油区；③ 中间状态区；④ 亲水区。

件，这是在不含束缚水的条件下进行的。为了避免产生重力分异问题，岩样存放在水平位置，并在存放期间定期转动。在存放后期，用甘油作不混相驱。为了在甘油前缘到达以前取得足够多的油量，采用了一块长岩心。

我们发现，使油固定不动时不发生沉降。我们还作了如上所述的润湿性测试，以确认油能使原来亲水的伊利石砂岩变为完全亲油。

选用的原油是一种来自西非并经过高度生物降解的油。表 6 给出了对大于 210°C 的馏分（重量比为标准状态下的原油的 88%）所作的基本分析。沥青质馏分中用正庚烷沉降（重量比为标准状态下的原油的 2.6%）。与岩石接触前后对原油所作的其他分析在表 7 中给出。特别是有大于 210°C 的馏分所作的主要系列分析。其氧、氮、酸和碱的含量表明，这一原油具有高极性。

假设油中 <210°C 的馏分及 >210°C 的剩余物中的“饱和烃”馏分在接触后不受影响，我们计算了其他各种馏分的损失。在这项假设的基础上，发现绝大部分的沥青质与 15% 的胶质和 13% 的芳烃都被滞留在多孔介质中了。总共每克岩样滞留 9.7 毫克，该岩样的表面积为每克数米²（见表 7）。滞留量最终约为 3 毫克/米²，并可分为沥青质占 0.7 毫克，胶质 1.45 毫克，芳烃 0.85 毫克。与原油中原来含有的这三个系列烃类的总数相比，沥青质的绝大部分都广泛地滞留在固体颗粒上。但是在留存在表面上的总量中，沥青质并不占大多数。

上述这些数值应与 Collins 和 Melrose^[40] 所取得的数值作比较，即溶于甲苯的沥青质吸附在伊利石上为 26 毫克/克，或为 1.08 毫克/米²。Ljutin^[41] 得出的数值则在 0.1 至 0.54 毫克/克之间，即溶于煤油的沥青质吸附在硅质砂上的量为 0.8 至 4.2 毫克/米²。Berezin^[42] 得出的溶于苯的沥青质吸附在各种不同的矿物上的数量为 0.1 至 2.5 毫克/克。他发现，对于杂砂岩来说，其吸附量为硅质砂岩的 3 至 4 倍。

已经观察到的沥青质与含硫量之间的关系。但是，在图 1 和图 2 中仍然存在序号为 8、10 和 14 的三个储层，这些储层位于中间区，并具有低的沥青质和硫含量。它们中有二个，各种不同的迹象表明，其测得的润湿性可能是由存在于基质中的有机物所决定的。关于第三个储层，研究工作将按同样的方向去追查。此外，即使所观察的趋势还有待确认，看来润湿性问题通常是与存在大量的沥青质和含硫化合物联系在一起的。超出了这项关系的某些例外情况，可能可以用在基质表面存在着某些憎水处来解释。

(2) 接触泥质砂岩前后的原油组分比较

把一种原油注入一个泥质砂岩露头岩样（Vosges 砂岩），并在 30°C 下存放 1.5 月。岩样中的泥质约为 7%（重量）的伊利石。为了为岩石与原油间的相互作用创造有利条件

表 6 沥青质馏分及 $>210^{\circ}\text{C}$ 剩余物组分, 重量百分比

	C	H	N	O	S
剩余物($>210^{\circ}\text{C}$)	85.9	12.0	0.3	1.0	0.9
沥青质馏分	85.4	8.3	1.4	3.1	1.6

表 7 极性原油与泥质砂岩接触后的组分变化

(条件, 束缚水饱和度 $S_{wi}=0$, 温度, $t^{\circ}=30^{\circ}\text{C}$, 存放二个月)

	$<210^{\circ}\text{C}$ 馏分 + 饱和烃	芳 烃	胶 质	沥青质	总 酸 量 (KOH 毫克/克) (ASTM D664)	总 碱 量 (KOH 毫克/克) (ASTM D2896)
原始油 (重量%)	H2.1 (12 + 30.1)	23	32.3	2.6	4.25	3.9
油与岩石接触后(重量%)	42.1	20.1	27.5	0.15	3.05	3.25
固定在岩石上 (%)	0	13	15	95	28.2	16.7
滞留量 (毫克/克)	0	2.8	4.6	2.3		

在本项研究工作中所得出的沥青质滞留量,与文献资料中查到的数值属于同样的数量级。为了解释总滞留量这样高,可以作出不同的假设:

- 胶质和芳烃吸附在表面的某些点上,但以后可望沥青质的滞留量会减少。但是,原油的高极性应能解释为什么总滞留量特别高。

- 在沥青质颗粒滞留在固体表面的条件下保持住了胶质和芳烃。实际上,这就是假设,这些分子,特别是胶质,在沥青质颗粒环境中呈胶溶剂存在^[43]。

但是,把所有这些结果作比较是困难的,因为各种固体颗粒和沥青质特性间的差别可能会导致巨大的差别。如所周知,用同样方法分离的两种原油中的沥青质具有不同的组分,而某一给定原油的沥青质馏分的含量又取决于沉降方法。此外,本项研究工作与其他的研究工作间的重大不同之处是,我们一直把沥青质保持在原先的介质中。我们知道,沥青质的结构受溶剂的影响。

表 7 还表明,酸值和碱值在经过早先大幅度下降后又有重大下降。对这一单项试验来说,还难以确定这一下降是否是由于固体颗粒和酸、碱官能团之间相互作用的结果,还是由于产物上这些官能团被其他分子固定在固体颗粒上的结果,或者是由于这二者结合的结果。

正如某些不同的论文作者^{[40]、[44]、[45]}所已经指出的那样,束缚水的存在可能不会妨碍固体颗粒与原油之间的相互作用,但可能会从运动学的观点影响其最大值,还可能影响到滞留物类型的分布。不论在何种速率下都没有发现酸性和碱性产物对所用的泥质砂岩有什么特殊作用。

(3) 酸性和碱性化合物对润湿性的影响

在上述研究中我们已经看到,当极性原油与含伊利石的砂岩接触时,难以把一种特殊作用归属于这类产物。此外,我们还看到,在砂岩和碳酸盐岩诸层条件下,在原油的总酸值、总碱

值和润湿性之间不存在明确的相互关系。为了在更加明确规定的条件下研究这类产品的影响，我们选用了原油中所含各种酸、碱的典型分子以及从原为强亲水的露头中取来的岩样。所用的多孔介质及酸、碱溶液列在表 8 中，同时还列出了相应的酸碱值。

表 8 某些酸碱化合物对各种不同的岩石多孔介质润湿性的影响

1. 多孔介质

—纯砂岩 = Fontainebleau	砂岩	} 所有的露头原为强亲水
—含伊利石砂岩 = Vosges	砂岩	
—灰岩 = Rouffach	灰岩	

2. 酸性和碱性溶液

溶液	总酸值 (KOH毫克/克)	总碱值 (KOH毫克/克)
辛酸 (0.1克分子/升, 溶于异辛烷)	6.6	≤0.02
环烷酸 (0.025克分子/升, 溶于精炼油)	0.6	≤0.02
吡啶 (0.25克分子/升, 溶于精炼油)	≤0.02	16.1
喹啉 (0.05克分子/升, 溶于异辛烷)	≤0.02	4.1

这些不同的溶液分别注入含有不含束缚水的多孔介质中。然后把它们放在密封箱内保存几天，温度为20℃至80℃。然后在作润湿性测试前，用盐水和 Beryl 50号精炼油作适当的驱替。驱替中所用的液量要尽可能小（孔隙体积的几倍）。

把三种多孔介质用纯吡啶作处理，而砂岩则用醋酸作处理。不论所研究的是何种产物和怎么样的处理条件，砂岩的润湿性指标值不受影响，并保持在+0.6至+1之间（取决于渗透率）。用石灰岩及除辛酸以外的其他产物也得出了同样的结果，其润湿性指标值通常为+0.75至1（取决于渗透率）。采用辛酸时，得到的润湿性指标值为-0.16至0.38。考虑到对这三种所用的不同操作条件，辛酸似乎能把自己固定在石灰岩上，这样就使得该表面的某些部分成为憎水，但这种联结看来并不非常强有力，因为用盐水或精炼油作简单循环，就能在某种程度上恢复亲水性。这些发现与Morrow等人^[35]的发现并无不一致之处。

此外，对含伊利石的砂岩还仅仅使用了辛酸和喹啉溶液，这是在含束缚水的条件下做的。通常取得的润湿性指标值为+1。因此，如果在存放期间，在固体颗粒与酸性或碱性产物之间发生相互作用，采用精炼油驱（2倍孔隙体积）就可以使其恢复到原有状态。

最后，在所研究过的所有产物中，没有任何一种被证明，能把它自身强烈地固定在这三类表面上。由此可得出结论：各种原油中的酸类和碱类在固体颗粒和原油的相互作用中起某种作用，而那些具有最高分子量的物质则具有主要影响。

(4) 与原油本身相比的原油馏分对润湿性的影响

把法国南部的一种使多孔介质亲油的原油，通过脱沥青操作，使它分离成六种馏分。图 3 表明其操作流程及每种馏分的重量百分比。为了作比较，我们还给出了用正庚烷沉降沥青质，然后用液相色谱分离成系列所取得的结果。除此而外，表 9 还给出了不同的原油分析结果及把每种馏分在甲苯中稀释，达到它在原先的原油中的质量浓度而取得的六种溶液的结果。

该项分析包括研究每种溶液对纯砂岩 (Fontainebleau) 及含伊利石的砂岩 (Vosges) 表面性质的影响，并把这项影响与原有原油的影响作比较。这二种多孔介质原来都是强亲水的。



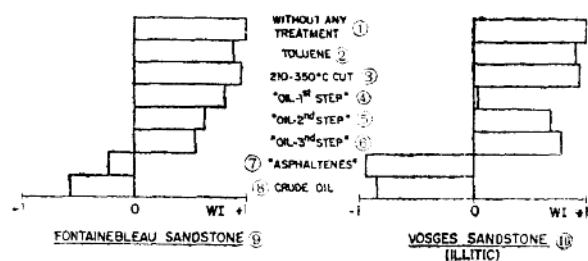


图 4 与原油本身相比的原油馏分对润湿性的影响

① 未作任何处理；② 甲苯；③ 210—350℃馏分；④ “第一段油”；⑤ “第二段油”；⑥ “第三段油”；⑦ “沥青质”；⑧ 原油；⑨ Fontainebleau 砂岩；⑩ Vosges 砂岩（含伊利石）。

PI-210馏分没有作研究，因为原先已有结果，特别是由于它几乎不含杂元素(N, S, O, Ni, V)，这一点也从酸值和碱值为零得到了反映。这一馏分在甲苯中稀释后可以认为是纯甲苯。总之，已经发现，在350℃以前的馏出物，即含有约25个碳原子并具有300至350分子量的馏出物，对所研究的两种多孔介质的表面性质没有影响。含泥砂岩则与稀释后最富含杂元素、胶质、酸类和碱类的中间组分有特殊的反应。

如同其他几位论文作者已经指出的那样，这项研究工作确认了沥青质的重要作用，但同时也认为，正如Denekas^[36]所已经指出的那样，产生的其他的相互作用可能更具有特点。

四、结 论

1. 一项包括了对约20个处于不同地理位置的储层所做的研究工作，确认了非亲水储层的存在，特别是碳酸盐岩。这些发现与从文献资料中查到的各种不同的结果的符合情况良好。

2. 用各种不同的方法揭示了沥青质在固体颗粒与原油的相互作用中所起的作用：

(1) 对一组约为20个储层的情况来说，在润湿性与沥青质含量之间存在着恰当的相关关系；

(2) 极性原油与含泥砂岩存放一段时间后，沥青质滞留量为该油中含量的95%；

(3) 对于某一给定原油，含有沥青质的馏分与其他馏分相比，在改变各种多孔介质的润湿性方面起更为主要的作用。

3. 滞留沥青质的同时，还可能会伴随滞留大量含有胶质及芳烃馏分的其他产物。

4. 原油产品中具有低于350℃沸点的产品可能不参与固体颗粒与原油的相互作用。

5. 中间馏分或多或少地对润湿性具有影响。相互作用随馏分及所遇到的岩石而变化。

6. 对所研究的储层来说，在润湿性与各种不同的参数，即与胶质、芳烃和氮含量以及总酸值、总碱值之间，不存在相关关系。但对含硫量则有某种相关关系，可能或多或少与沥青质与润湿性之间的相关关系有联系。

7. 当提出一个储层系统的有关润湿性问题时，如原油中含有少量的重质化合物、酸类、

($WI = -0.22$)；而对含泥砂岩，其效果与用完整的原油所取得的效果是一样的($WI = -0.92$)。

三种中间馏分对二种多孔介质具有不同的影响：

1) 对纯砂岩，所有这三种看来都会使岩石的亲水性略为减弱；

2) 对含泥砂岩，原油与第一段馏分使岩石的润湿性呈中性；而其他的二种馏分则使亲水性略为减弱。

210—350℃的馏分对这二种多孔介质的润湿性没有影响。对

碱类及杂元素，则涉及的主要参数可能是在固体颗粒表面存在一些憎水之处。对这一课题应当进一步作研究。

附录 A

1. 恢复储层岩石原始表面状态的方法

不管采用什么样的取样和保存方法，都不可能事先保证，在储层与实验室之间，储层岩样得到完好的保存。表面性质的改变可能基本上是由于钻井泥浆组分的影响，由于氧化，或者由于温度和压力的变化而造成了沥青质或石蜡沉积。作为恢复方法的一部分，其流程见图 5。岩样的润湿性要在接收时、清洗后和恢复后作评价。清洗的目的是使岩样尽可能地成为亲水。

如果只拥有不保压的岩样，采用这样的方式是不可缺少的。对于保压岩样，它用于评价收到的岩样的润湿性与恢复的岩样的润湿性之间的差别。如果这一差别很小或不存在，则认为所收到的岩样的润湿性具有代表性。如果这一差别大，则在提出任何建议以前应力图确定其原因。当在清洗过程中发生困难时，了解这些困难的原因可能会为理解该储层的润湿性的起因提供启示。但是，很明显，只要还没有可靠的方法来就地测定润湿性，就表面状态的代表性而言，不管采用什么样的解决方案，仍然是值得怀疑的。

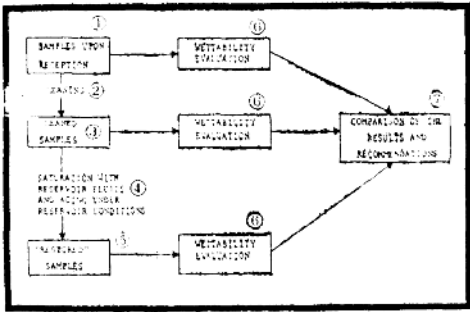


图 5 取得使其表面性质尽可能具有代表性的储层岩样的方法

- ① 收到的岩样；② 清洗；③ 清洗后的岩样；
④ 用储层流体饱和并在储层条件下存放；⑤ “恢复”的岩样；⑥ 润湿性评价；⑦ 比较其结果并提出建议。

2. 润湿性测试

润湿性用由 Amott^[46] 提出的方法引申而来的一种测试方法作评价。通常使用直径为 4 厘米，长度约为 6 厘米的岩样。

岩样先用油饱和，并用盐水驱替到残余油饱和度，测试工作包括顺序作以下四项试验：

- (1) 吸渗盐水，得出 A 采出油量；
- (2) 用盐水驱，得出 B 采出油量；
- (3) 吸渗油，得出 C 采出盐水量；
- (4) 用油驱替，得出 D 采出盐水量。

吸渗是在 Pyrex 硬玻璃设备中作的。吸渗持续地进行到取得足够稳定的液体采出量，得出的试验时间的变化范围为从几天到几周。

通常，试验是在储层温度条件下，用装满的脱气原油及合成的储层盐水，在岩样收到时及恢复后做的。用精炼油清洗岩样。在某些情况下，所有的试验都是在 20℃ 时做的。

从这项测试中测定润湿性指标值：

$$WI = A / (A + B) - C / (C + D)$$

这一指标值的变化范围为从完全亲油的 -1 到完全亲水的 +1。