

塔河油田稠油沥青质解堵技术研究与应用

杨祖国,王 雷,程仲富,何 龙,李淑杰

(中国石化 西北油田分公司 工程技术研究院,乌鲁木齐 830011)

摘要:塔河油田油藏原油高含沥青质,随着油井生产,油藏、井筒压力、温度场的变化,井筒堵塞现象时有发生。采用 X 射线荧光光谱、组分分析、溶剂萃取等方法分析了堵塞物成分。结果表明,堵塞物 90% 以上是有机物,有机物中沥青质含量大于 38%。针对堵塞物主要组分,研制了新型沥青解堵剂,对其性能进行了评价。60 ℃ 时溶解速率最高可达到 2.956 mg/(mL · min),胶体不稳定指数大于 0.9 的原油中加入质量分数 1% 新型沥青解堵剂,可有效抑制沥青质沉积。

关键词:沥青质;井筒堵塞;沥青解堵剂;稠油;塔河油田

中图分类号:TE358

文献标识码:A

Dispersion and removal of asphaltene in heavy oil, Tahe Oilfield

Yang Zuguo, Wang Lei, Cheng Zhongfu, He Long, Li Shujie

(Engineering and Technology Institute, SINOPEC Northwest Company, Urumqi, Xinjiang 830011, China)

Abstract: Due to the high content of asphaltene in crude oil in the Tahe Oilfield, wellbore plugging was very common as reservoir/wellbore pressure and temperature field changed in oil production process. With X-ray fluorescence spectrometry, component analysis and solvent extraction method, the plugging composition was analyzed, among which over 90% was organic matter. Asphaltene accounted for over 38% in the organic matter. A new asphalt plugging removal agent was innovated and evaluated. The highest dissolution rate at 60 ℃ could reach 2.956 mg/(mL · min). For the crude oil with colloid unstable index bigger than 0.9, asphaltene deposition could be inhibited by adding the new asphalt plugging removal agent with mass concentration of 1%.

Key words: asphaltene; wellbore plugging; asphalt plugging removal agent; heavy oil; Tahe Oilfield

通常在地层温度及压力条件下原油中饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质处于热力学平衡状态。但在油田开发过程中,原油所处环境的物理、化学条件的改变均有可能破坏沥青质在原油中的平衡,导致沥青质从原油中絮凝和沉积出来,堵塞地层、井筒和生产设备等。井筒堵塞会导致原油产油量下降,甚至停产;增加抽油杆的负荷,降低泵效,甚至造成卡泵现象,严重者造成油井停产或报废,从而影响油田的开发效果与经济效益^[1-4]。目前常用的沥青质沉积清除方法是在油井中注入溶剂或分散剂,一般常用的溶剂为芳香族化合物苯、甲苯、二甲苯等,其中二甲苯的溶解效果最好,但现场使用中溶剂用量大,处理成本高,维持时间短,对环境造成污染严重。因此,需要针对目标油井沥青质堵塞情况,开展沥青解堵技术研究,提高原油产量。采用同时注入溶剂和分散剂的方法是沥青质沉积清除的发展方向。

1 实验

1.1 实验材料

原料:新型沥青解堵剂(自制),分散剂(自制),助剂(分析纯),溶剂 A(分析纯),溶剂 B(分析纯),二甲苯(分析纯),正庚烷(分析纯),井筒堵塞物,油样。

仪器:索氏抽提器,马弗炉(天津实验电炉厂),浊度仪(德国, Turb 550 型),黏度计(美国 BROOKFIELD, DV-II+Pro 型),EDX3600H X 荧光光谱仪,SB-106 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国, ICP-AES, ICAP 6300, Thermo Jarrell Ash Co)。

1.2 实验方法

1.2.1 堵塞物成分分析方法

采用图 1 所述堵塞物成分分析流程对堵塞物进行成分分析^[5]。首先采用 X 射线荧光光谱法对井筒堵塞物样品进行元素分析以确定堵塞物的元

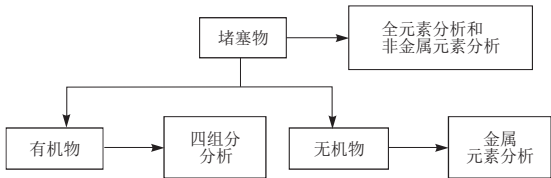


图 1 堵塞物成分分析流程

Fig.1 Flow chart of plugging component analysis

素组成。采用 GB/T 19143-2003 岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法^[6],测定了堵塞物中碳、氢、硫、氮、氧等元素的含量,其中碳、氢、硫、氮元素采用燃烧吸附解析法测定,氧元素采用裂解法测定。采用溶剂萃取法和高温灰化法^[7]处理堵塞物,以确定堵塞物中有机物和无机物含量。其中溶剂萃取法采用苯为溶剂,水浴温度 90 ℃ 条件下抽提至苯回流无色(约 90 h)。灰化法采用马弗炉高温 750 ℃ 灼烧 8 h。对堵塞物有机部分采用棒薄层色谱法进行四组份分离测定与分析^[8]。无机物采用 X-射线衍射法分析金属元素种类及含量。

1.2.2 沥青解堵剂评价方法

沥青解堵剂性能评价方法目前尚无统一的标准。评价沥青解堵剂要从其对沥青质的溶解性和抑制性两方面进行评价。综合现有的评价方法^[9-11],结合目标堵塞物和原油特征,采用以下 2 种评价方法:(1)溶解性评价方法^[12]。在烧杯中加入 10 mL 沥青解堵剂,放入 50 ℃ 水浴中预热 15 min,加入约 1 g 块状油井堵塞物,记录堵塞物完全分散、溶解所需时间,并计算分散溶解速率,并与单一苯类、CCL₄ 类溶剂进行对比;(2)抑制性评价方法。将质量分数 1% 的沥青解堵剂、单一苯类、CCL₄ 类溶剂分别加入到原油样与正庚烷(二者比例为沥青质达到沉积平衡点时的质量比)混合体系中,采用测定体系浊度的方法对所研制沥青解堵剂的抑制性进行评价。

评价温度对沥青解堵剂溶解能力的影响:称取一定质量的块状堵塞物(对于 10 mL 新型沥青解堵剂是过量的)于烧杯中,加入 10 mL 沥青解堵剂,分别放入不同温度的水浴中恒温,记录堵塞物分散、溶解完全的时间,并计算溶解速率,与单一苯

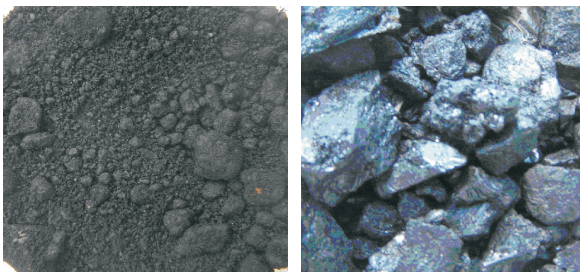


图 2 塔河油田沥青井筒堵塞物外观
Fig.2 Appearance of asphalt wellbore plugging in Tahe Oilfield

类、CCL₄ 类溶剂进行对比。

2 结果与分析

2.1 堵塞物外观

塔河油田沥青质堵塞物样品的外观为黑色渣状物质或块状黏稠固体,加热到 140 ℃ 时仍不流动(图 2)。

2.2 堵塞物成分分析

采用 X 射线荧光光谱(测元素周期表 Be 以后元素)对堵塞物进行元素分析结果表明,3 个井筒堵塞物样品中主要元素是 C,其次是 O、S,其中 C 元素含量在 80%~88.4%,O 元素含量在 3.18%~7.72%,S 元素含量在 2.64%~5.81%(表 1),并含有少量的钙、铁、钠、铝、钒等金属元素。堵塞物的 H/C 比值在 1.21~1.33 之间。H/C 比值低说明稠油中环状结构、芳环结构、不饱和度增加。堵塞物的 S、N、O 原子的含量高,其中氧的含量与稠油生成和演化等条件密切相关。

采用溶剂萃取法和灰化法分离测定堵塞物成分,3 个堵塞物样品无机物含量都很少,最多为 3.52%,堵塞物主要为有机物(表 2)。根据饱和烃(S)含量/[胶质(R)+沥青质(A)含量]的比值,可以把沥青质—胶质—蜡沉积堵塞物(ARS)分为 3 种类型^[13]:如小于 1,就是沥青质型;如大于 1,堵塞物为石蜡型;如约等于 1,为混合型。根据上述判断类型,可知 3 个样品小于 1,所研究堵塞物样品为沥青质型(表 3)。

采用 ICP 法对堵塞物灰化后无机物中盐酸可

表 1 塔河油田堵塞物非金属元素分析结果

Table 1 Analysis of nonmetallic element in asphaltene plugging, Tahe Oilfield

油样	N 含量/%	C 含量/%	H 含量/%	S 含量/%	O 含量/%	H/C	收率/%
1#	0.79	82.89	9.17	2.16	3.92	1.33	98.93
2#	0.69	82.89	8.32	2.56	3.25	1.21	97.71
3#	0.71	83.31	8.91	3.38	1.84	1.28	98.15

表 2 塔河油田堵塞物中有机物和无机物含量分析

Table 2 Content analysis of organic and inorganic substances in asphaltene plugging, Tahe Oilfield %

油样	索式抽提法		灰化法	
	有机物含量	无机物含量	有机物含量	无机物含量
1#	88.73	11.27	97.42	2.58
2#	89.50	10.50	99.50	0.50
3#	87.91	12.09	96.48	3.52

表 3 塔河油田堵塞物族组分分析

Table 3 Analysis of group components in asphaltene plugging, Tahe Oilfield %

油样	饱和烃含量	芳香烃含量	胶质含量	正庚烷 沥青质含量
1#	28.04	21.16	12.48	38.32
2#	26.22	19.11	13.42	41.25
3#	26.12	20.26	13.33	40.29

表 4 塔河油田灰化后盐酸可溶物金属元素分析

Table 4 Metal elements in hydrochloride-soluble materials after ashing in Tahe Oilfield

油样	盐酸可溶物元素含量/(mg·g ⁻¹)									
	Fe	Ca	Mg	K	Na	Cu	Al	V	Ni	Zn
1#	13.6	234.7	3.3	8.0	42.3	0.5	6.6	20.7	0.5	0.9
2#	17.2	112.6	7.1	16.5	111.3	0.3	29.5	8.0	0.3	1.9
3#	106.7	98.2	7.4	3.6	12.4	3.1	5.0	17.1	0.7	2.4

溶物进行金属元素的分析(表 4)。堵塞物中 Ca、Na 含量较高,塔河于奇地区 Fe、Ca 含量较高。其中 Fe 含量较高,主要是由于酸类物质腐蚀井筒造成,也可能是地层水或原油中铁离子在生产过程中形成铁的氧化物。Ca、Na 含量较高可能是由于地层水在生产过程中形成的氯化物、碳酸盐和硫酸盐造成。

通过对高含沥青质油井 3 个井筒堵塞物样品进行元素种类及含量分析、有机物无机物含量分析以及有机物族组分分析、无机物金属元素分析等,可以得出,堵塞物中 96%以上是有机物,而有机物中主要是胶质、沥青质,属于沥青质型井筒堵塞物。采用安捷伦 6890 色谱仪对塔河油田 1#井及 2#井堵塞物进行碳数分布分析(图 3,4),2 口井堵塞物碳数分析显示,堵塞物碳链较长,基本不含有 C₁₄以下的组分,峰值出现在 C₁₅-C₁₇。

2.3 沥青解堵剂的研制

针对井筒析出堵塞物的物性所研制的沥青解堵剂不仅能分散沥青质,而且对沥青质要有极强的溶解能力,使分散的沥青质能稳定存在而不会发生再沉积。将沥青解堵剂加入到油井中,可以将沥青

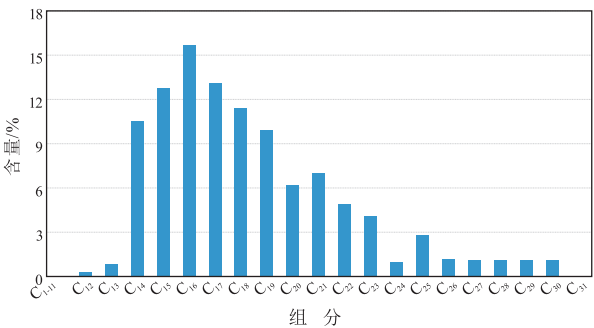


图 3 塔河油田 1#井堵塞物碳数分布

Fig.3 Carbon number distribution of plugging in well 1#, Tahe Oilfield

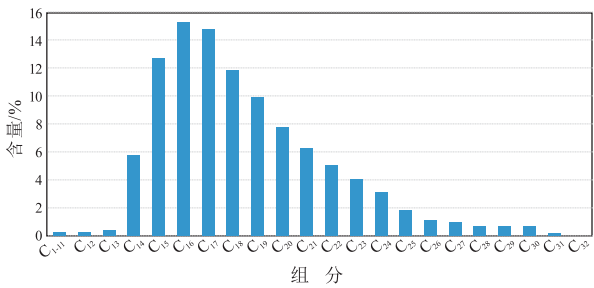


图 4 塔河油田 2#井堵塞物碳数分布

Fig.4 Carbon number distribution of plugging in well 2#, Tahe Oilfield

质分散,使其晶粒变细,不易互相结合;沥青解堵剂分子还可以借助强的形成氢键的能力,渗透、分散进入胶质和沥青质片状分子之间,部分拆散平面重叠堆砌而成的聚集体,结构变松散,有序程度降低,空间延伸度减小,起到分散、稳定沥青质的作用,防止发生再沉积^[14]。因此,设计高含沥青质沥青解堵剂要从分散剂、溶剂以及助剂、溶解速度等方面进行筛选并复配,按照统一的评价方法进行评价。

分散剂一般是表面活性剂物质^[15],虽然它不能溶解沥青质颗粒,但可以通过表面活性作用使沥青质分散在油或水中,清除沥青质沉积物。分散剂的作用原理与胶质相似,都可以包围沥青质分子,同时起到抑制沥青质絮凝和沉积的作用,即沥青解堵剂的抑制性。根据堵塞物特点,选取碳数与堵塞物接近的多种羧酸酯。

溶剂的选择要本着高效、环保、低成本的原则^[16],主要作用是能溶解沥青质分散剂,并且能溶解堵塞物,要求是溶解速率高、溶解能力强、不污染环境。

Hildebrand^[17]提出了 2 个能较好地表征溶剂的溶解能力的溶解度参数 δ_1 及 δ_2 ,它们的定义分别为:

$$\delta_1 = \gamma V^{-1/\alpha}$$

(1)

$$\delta_2 = \left(\frac{\Delta rH - RT}{V} \right)^{1/2}$$

(2)

式中, γ 为表面张力; V 为分子体积; ΔrH 为气化热。由式(1)、(2)可知,溶解度参数 δ_1 及 δ_2 的数值,都是随溶剂的密度、表面张力及其气化热的增大而增大的。

当溶剂的 $\delta_1 > 5$ 或 $\delta_2 > 8$ 时,其溶解解能力很强。选择溶剂时不仅要考虑其溶解度参数要尽量大,而且还要具有形成强氢键能力也是有效清除沥青质溶剂的重要性质,因为沥青质在矿物质的单层吸附中包含有大量的氢键。因此溶剂除具有高介电常数外,还要有较强的形成氢键的能力^[18]。所以选择含 1~4 个芳香环的芳烃类助溶剂作为高含沥青质油井堵塞物的沥青解堵配方中的溶剂。

为提高体系稳定性,加入极性组分如醚类、醇类、胺类、酮类等^[19],增加对沥青质的溶解能力和稳定性。根据上述沥青解堵剂的选择原则对高含沥青质油井堵塞物沥青解堵配方进行了设计,综合考虑,由极性分散剂、芳烃类助溶剂和表面活性物质按一定比例组成(4:5:1),研制了一种新型沥青堵塞物解堵剂,其中分散剂为自研多种羧酸酯类的混合物;芳烃类助溶剂为含 1~4 个芳香环的一种或多种化合物的混合物;表面活性物质为硬脂酸聚氧乙烯醚。

2.4 沥青解堵剂评价结果

针对塔河沥青质堵塞物所研制的沥青解堵剂的溶解性进行评价(图 5)。新型沥青解堵剂的溶解速率在 0.872 2~2.956 0 mg/(mL·min)之间,均高于单一苯类溶剂,溶解速率略低于 CCL₄ 但配方中无有机氯成分,降低了对下游炼化装置腐蚀的影响。2种堵塞物样品中,对塔河于奇堵塞物的溶解

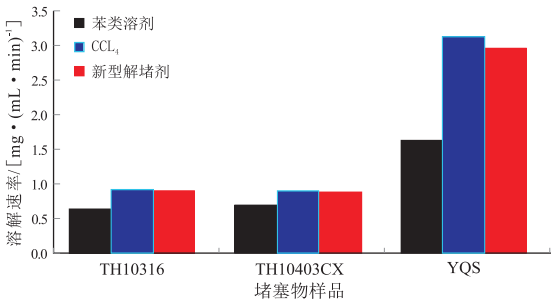


图 5 所研制沥青解堵剂 60 °C 下对堵塞物的溶解速率

Fig.5 Dissolution rate of asphaltene plugging removal agent at 60 °C

表 5 浊度法评价新型沥青解堵剂的抑制性能

Table 5 Inhibition ability evaluation of asphaltene plugging removal agent by turbidimetric method

油样	正庚烷 与原油 质量比	不加剂 时浊度/ NTU	加入苯 类时浊 度/NTU	加入 CCL ₄ 类时浊 度/NTU	加入新型 沥青解堵 剂时浊度/ NTU
1#	25 : 1	56.9	55.2	51.0	53.1
2#	50 : 1	88.6	86.4	80.5	83.6
3#	80 : 1	75.3	74.8	68.3	75.1
4#	100 : 1	35.2	22.3	18.6	20.2

注:沥青解堵剂加剂量为质量分数 1%。

速度最快,溶解效果最好。

以 4 个易发生沥青质沉积的原油为样品,对新型沥青解堵剂的抑制性进行了评价(表 5)。加入新型沥青解堵剂后体系的浊度有所降低,说明加入沥青解堵剂后能够抑制沥青质的沉积,使沥青质沉积量变小。主要原因是原油中加入正构烷烃后,因胶质被溶解,使沥青质之间相互聚结,发生絮凝甚至沉积,而当加入沥青解堵剂后可以阻止沥青质的相互聚结和沉积,使体系的浊度减小。通过计算体系堵塞物溶解速率,考察了温度对新型沥青解堵剂溶解速率的影响(图 6)。

新型沥青解堵剂对 1#井堵塞物的溶解速率随温度升高而增加,在 40~70 °C 时增加缓慢,大于 70 °C 时增加迅速,90 °C 时溶解速率达到 2.213 1 mg/(mL·min),并且在相应温度下的溶解速率均高于单一苯类溶剂(图 6)。这说明温度升高可以加快堵塞物溶解。而 1#井发生堵塞位置温度约为 50~60 °C,此时新型沥青解堵剂 60 °C 时的溶解速率已达到 0.90 mg/(mL·min),可以满足现场应用要求。

3 结论

(1) X-射线荧光光谱分析堵塞物组成中以碳

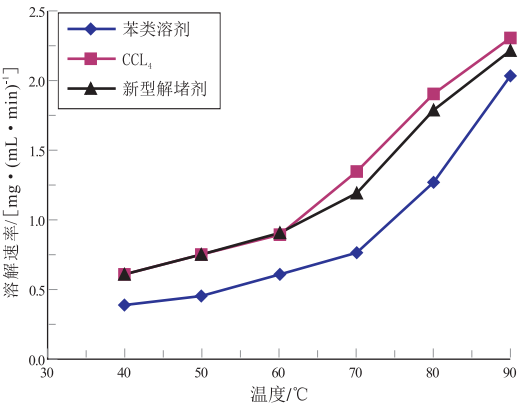


图 6 温度对塔河油田 1#井堵塞物溶解速率的影响

Fig.6 Influence of temperature on dissolution rate of plugging in well 1#, Tahe Oilfield

原子为主,碳元素含量在 80%~88.4%,硫、氧、氮等杂原子次之,氧元素含量在 3.18%~7.72%,硫元素含量在 2.64%~5.81%,并含有少量的钙、铁、钠、铝、钒等金属原子。灰化法数据表明堵塞物中有机物含量达 96%以上,其中主要是胶质沥青质,沥青质含量大于 38%,堵塞物样品属于沥青质型。

(2) 针对高含沥青质油井井筒堵塞物所研制的新型沥青解堵剂由分散剂(实验室自制)、溶剂和助剂组成,其中分散剂占总量的 10%,沥青解堵剂分子具有高溶解度参数和强的形成氢键的能力,能使分散溶解的沥青质稳定存在而不会再沉积。

(3) 评价了新型沥青解堵剂的溶解性和抑制性。60℃时对堵塞物溶解速率达 2.956 mg/(mL·min),能有效抑制胶体不稳定指数大于 0.9 的原油发生沥青质沉积,相同实验条件下,新型沥青解堵剂的溶解速率和对堵塞物的最大溶解量均优于单一苯类溶剂。而且新型沥青解堵剂对环境的污染以及对人的伤害都小于单一苯类及 CCL₄ 类溶剂,安全性高,稳定性好。

参考文献:

- [1] Leontaritis K J, Amaefule J O, Charles R E. A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition[J]. SPE 23810. SPE Production & Facilities, 1994; 157-164.
- [2] Akbarzadeh K, Sabbagh O, Beck J, et al. Asphaltene precipitation from bitumen diluted with n-alkanes[C]. Alberta; Canadian International Petroleum Conference, 2004.
- [3] Merino-Garcia D, Andersen S I. Thermodynamic characterization of asphaltene-resin interaction by microcalorimetry[J]. Langmuir, 2004, 20(11): 4559-4565.
- [4] Gabriella-Maria P, Cranb D T. Changes in asphaltene microenvironments evidenced by fluorescence solvatochromism[J]. Langmuir, 2003, 19(4): 1026-1035.
- [5] Chang C L, Fogler H S. Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles[R]. New Orleans; SPE 25185. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 1993.
- [6] 国家石油和化工工业局. GB/T 19143-2003 岩石有机质中碳、氢、氧元素分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [7] Del Carmen García M, Henríquez M, Orta J. Asphaltene Deposition Prediction and Control in a Venezuelan North Monagas Oil Field[J]. Houston; SPE 80262. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 2003.
- [8] SY/T 5119—2008 岩石中可溶有机物及原油族组成分析. 2008.
- [9] Alboudwarej H, Svrcak W Y, Yarranton H W. PVT investigation of asphaltene precipitation and redissolution from bitumens[C]. Alberta; Canadian International Petroleum Conference, 2002.
- [10] 赵凤兰, 鄢捷年. 防治原油沥青质沉积处理剂的室内评价[J]. 石油钻采工艺, 2005, 27(5): 46-48.
- [11] 李永太, 范登州, 史玮平, 等. 稠油胶质沥青沥青解堵剂性能评价与现场应用[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2010, 25(2): 51-57.
- [12] 李占坤. 塔河油田八区轻质油井沥青质沉积的防治[J]. 油田化学, 2006, 23(2): 107-110.
- [13] 王晶. 沥青质—胶质—石蜡沉积物清除溶剂的矿场应用效果[J]. 国外油田工程, 2003, 19(8): 30-31.
- [14] Guo Jixiang, Wang Heyi, Chen Chaogang, et al. Synthesis and evaluation of an oil-soluble viscosity reducer for heavy oil[J]. Petroleum Science, 2010, 7(4): 536-540.
- [15] Norman C, Carnahan C, Jean-Louis S, et al. Effect of resins on stability of asphaltenes[C]. Texas; Offshore Technology Conference, 2007.
- [16] Becker H L, Thomas D C, Doddridge W R, et al. Asphaltene deposition control using chemical control agents[C]. Calgary: Petroleum Society of CIM, 1992.
- [17] 梁文杰. 重质油化学[M]. 北京: 石油大学出版社, 2000; 18-19.
- [18] 秦匡宗, 郭绍辉. 石油沥青质[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002; 100-101.
- [19] Minssicux. Removal of asphalt deposits by cosolvent squeeze: mechanisms and screening[J]. SPE Journal, 2001; 39-46.

(编辑 黄娟)