

文章编号:1000-4092(2024)01-179-09

油藏开发中沥青质沉积机理及理论研究进展*

郭永伟^{1,2}, 张国威^{3,4}, 金 萍¹

(1. 河北石油职业技术大学石油工程系, 河北 承德 067000; 2. 承德市油气田人工智能工程技术研究中心, 河北 承德 067000;
3. 油气钻采工程湖北省重点实验室(长江大学), 湖北 武汉 430100; 4. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100)

摘要: 沥青质作为原油中最复杂的固体成分, 因其多样的分子结构和分子量, 极易受到各种因素的影响, 从而导致失稳和沉积。为了构建在油藏开采中规避沥青质沉积的操作指南, 对国内外关于沥青质沉积实验和模拟的研究进行了回顾和总结。从沥青质沉积阶段出发, 可以将沉积过程依次划分为析出、絮凝和沉积3个阶段, 并对稳定性评价方法进行了简要概述。从流体性质(包括沉淀剂类型、原油组分和黏度)、储层性质和开采工艺(包括温度、压力、流速和开发方式)等方面详细论述了影响沥青质沉积的因素。结果表明, 采用光学显微镜法和光散射法可以准确获取沥青质沉积的临界条件, 再结合沥青质沉积热力学模型(包括溶解度和胶体模型)可以对开发过程中的沥青质沉积进行有效预测。其中, 统计缔合流体理论的PC-SAFT状态方程考虑了沥青质颗粒的极性及其关联性, 能相对准确地模拟沥青质的相行为。针对沥青质沉积室内实验和数值模拟研究中存在的问题, 未来沥青质沉积研究的可能方向主要为准确测定沥青质分子量及结构、建立通用的沥青质相平衡方程以及明确储层岩石中沥青质沉积机制及模型3个方面。该研究成果为深入剖析沥青质的沉积机理、完善沥青质沉积理论、攻克疑难杂症提供了参考和指引。

关键词: 沥青质; 沉积机理; 热力学模型; 相行为特征; 综述

文献标识码: A

DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.01.024

中图分类号: TE344

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

石油在开采、运输及存储过程中常常会出现蜡质、水合物、水垢和沥青质沉积等问题, 严重威胁着原油供应链的安全, 其中以沥青质沉积所造成的危害和影响最大^[1-2]。沥青质是一类碳氢化合物组分的统称, 是原油中分子量极高的固体成分。当原油平衡性发生变化时, 沥青质极易在储层、井筒和管道中形成絮凝物和沉积物, 导致开采及运输过程中出现严重的沉积问题^[3-4]。此外, 由于对沥青质的性

质、结构和分子量缺乏明确的认识, 迄今为止在沥青质相行为模拟中尚未建立统一的分析模型来预测其沉淀和沉积过程。近十几年来, 随着科学技术的高速发展, 大量学者采用各种新技术、新仪器和新方法对沥青质的性质、结构、沉淀和沉积机制进行了深入研究, 并提出了适用于各种条件的热力学模型, 极大地丰富和完善了沥青质沉淀沉积理论, 为有效防治沥青质沉积提供了参考和依据^[5-6]。然而, 由于沥青质与生俱来的复杂性以及沉积的多变性, 对于沥青质的结构特征、相平衡方程以及与储

* 收稿日期: 2023-03-02; 修回日期: 2023-06-05; 录用日期: 2023-06-15。

基金项目: 国家科技重大专项“盐间页岩油储层稳定性及提高有效动用方法研究”(项目编号: 2017ZX05049)。

作者简介: 郭永伟(1979—), 男, 副教授, 中国地质大学(北京)油气田开发工程专业博士(2018), 从事油气田开发教学、数字化油田、提高采收率、人工举升技术等相关研究工作, E-mail: 619669564@qq.com。张国威(1982—), 男, 讲师, 本文通讯联系人, 中国地质大学(武汉)石油与天然气工程专业博士(2021), 从事油气田优化开发和数值模拟教学与研究工作, 通讯地址: 430100 湖北省武汉市蔡甸区大学路111号长江大学武汉校区石油工程学院, E-mail: zhanggwjdx@163.com。

层岩石之间的相互作用等方面仍然存在许多模糊不清之处,亟需攻关。因此,为了更好地总结和回顾国内外学者对沥青质沉淀沉积方面的研究成果,本文从沥青质沉积阶段、稳定性评价和沉积影响因素等多方面入手,系统阐述了当前沥青质沉淀沉积理论进展,并通过室内实验和热力学模型概述了研究沥青质沉积的方法,同时提出了未来沥青质沉积的研究方向及挑战,以期为进一步开展沥青质沉淀沉积研究、攻克疑难杂症提供参考和指引。

1 沥青质沉积机理

沥青质在原油中的聚集、沉淀和沉积方式及机理一直是国内外学者研究的重点。原油中沥青质的聚集和沉淀主要有4种机制,即多分散性、空间胶体、聚集性和电动性^[7-8]。沥青质的聚集状态可以通过一种或多种机制来进行描述,其稳定性取决于原油中各类物质的性质和含量。

1.1 沥青质沉积过程

在储层热力学条件下,沥青质通常以胶质的形式包裹在原油中,并均匀地溶解其中,处于相对稳定的状态。然而,当原油的平衡性被破坏时,沥青质逐渐从原油中析出。沥青质的沉积是一个连续且不断变化的过程,为了便于研究,学者们通常将其划分为3个阶段,即析出、絮凝和沉积。以下将对这3个阶段进行详细描述。

1.1.1 沥青质析出阶段

在平衡条件下,原油体系中的胶质和芳香烃分子能对沥青质分子起到稳定的作用。然而,当原油组分发生变化或有外部溶剂注入时,原油的平衡体系将发生变化。当原油中胶质的化学势降低至临界值时,胶质无法再对沥青质颗粒形成保护性包裹,导致单个沥青质分子从原油中析出。根据Schneider等^[9]和Andreatta等^[10]的实验结果,当沥青质含量低于100 mg/L时,溶解在甲苯溶剂中的沥青质分子会像真溶液一样分散开来,可以看到单个沥青质分子,这表明沥青质分子在低浓度下可以均匀分散在溶剂中。换言之,当原油中的胶质无法维持对沥青质分子的稳定作用时,沥青质分子就会从原油中析出。这种析出现象的发生取决于原油的组成和环境条件。通过实验观察,可以确定在何种条件下沥青质分子会从原油中析出,并进一步了解沥青

质的沉淀行为。

1.1.2 沥青质絮凝阶段

当析出的沥青质单个分子增多时,沥青质分子间将发生碰撞,并粘合在一起,逐渐絮凝形成纳米聚集体或纳米级微粒。通常,纳米级微粒由6~8个沥青质分子组成,并以纳米胶体的形式稳定地悬浮和分散在溶剂中。随着沥青质密度的增加,纳米级微粒还会继续絮凝增大,最终形成团簇。根据Mullins等^[11]的研究,当沥青质的质量浓度达到5 g/L时,纳米级微粒就会开始絮凝成团簇。尽管这些絮凝的团簇仍然能随原油流动,但却会对原油性质产生严重影响。如果在絮凝早期发现沥青质颗粒,可以采用适当的补救方法将絮凝物分解成更小的沉淀颗粒,以便再次在原油中均匀分散和悬浮。这样可以避免聚集物的进一步增大和对原油性质的不良影响。

1.1.3 沥青质沉积阶段

当沥青质絮凝物形成后,它们会随着原油的流动逐渐附着在岩石颗粒表面、井筒和管道中,形成沉积物。大量的沥青质沉积会导致储层孔喉、井筒及管道的堵塞,造成严重的后果。Yang等^[12]发现,当沥青质质量浓度超过50 g/L后,存在于甲苯中的沥青质会逐渐凝聚成块,并沉淀下来。而存在于原油中的沥青质则会以团簇的形式保持稳定的胶体悬浮状态。这是由于原油中的沥青质团簇形成了一个黏弹性网络,使高浓度的沥青质保持“溶解”状态而不会沉淀下来。因此,控制沥青质的絮凝和沉淀是非常重要的,以避免堵塞和其他不良影响。

1.2 沥青质稳定性评价方法

沥青质胶体理论是目前被广泛接受的理论之一。根据该理论,沥青质以分散胶体的形式存在于原油中。胶束的核心为沥青质分子团,沥青质分子团外围附着的为胶质,由此构成胶束分散于原油体系中。胶体系统的稳定性由范德华力和静电力之间的平衡来实现。如果体系中胶质含量不足,则无法形成胶束或胶束的溶剂化层厚度不足,这会增加沥青质分子的自缔合倾向,从而导致沥青质的絮凝和沉积。已有多种方法用于评价沥青质的稳定性,其中包括德波尔图^[13]、沥青质稳定性指数^[14]、Stankiewicz图^[15]、胶体不稳定指数(CII)^[16]、胶体稳定指数(CSI)^[18]和稳定性交叉图(SCP)^[19]等。这些

方法均基于胶体理论, 并且需要进行准确的四组分(SARA)分析。然而, 在实际应用中通常很难用一种方法准确评价目标油藏原油中沥青质的稳定性, 因此通常采用两种或多种方法综合评价。本节对现有使用频率高、范围广且预测精度高的3种方法进行了简述, 从定性和定量两个角度评估储层原油中沥青质沉淀/沉积倾向性。

1.2.1 胶体不稳定指数(CII)

该指数基于原油的四组分含量得到, 具体表示为沥青质和饱和烃之和与胶质和芳香烃之和的比率。当 $CII \geq 0.9$ 时, 原油处于不稳定状态, 且随着CII值增大, 原油发生沥青质沉淀的可能性越大; 而当 $CII \leq 0.7$ 时, 则认为沥青质较为稳定^[16]。然而, 对于高饱和原油, 其稳定性还受到沥青质的溶解度和极性的影响。Sulaimon等^[17]在大量现场数据的基础上, 建立了判定沥青质沉积倾向的经验公式, 见式(1)一式(3), 其判定结果与实验数据具有较好的相关性, 可作为评价原油是否发生沥青质沉淀的有效方法。

$$CII = \sqrt{\frac{MW_{C_{7+}} + 177.60}{69.971}} + 3.41806 \quad (1)$$

$$MW_{C_{7+}} = MW_{oil} - MW_{iy_i} \quad (2)$$

$$\sum MW_{iy_i} = MW_{oil} \quad (3)$$

式中, $MW_{C_{7+}}$ 、 MW_{iy_i} 、 MW_{oil} 分别为 C_{7+} 组分、轻组分和原油的相对分子质量。

1.2.2 胶体稳定指数(CSI)

该指数同样基于原油的四组分(SARA)含量分析, 同时还考虑了沥青质组分的极性, 认为不稳定原油中沥青质组分的极性高于稳定原油, 见式(4)。CSI>0.95表示不稳定原油, 而CSI<0.95则表示稳定原油^[18]。

$$CSI = \frac{(\epsilon_{\text{沥青质}})(\text{沥青质含量}) + (\epsilon_{\text{饱和烃}})(\text{饱和烃含量})}{(\epsilon_{\text{胶质}})(\text{胶质含量}) + (\epsilon_{\text{芳香烃}})(\text{芳香烃含量})} \quad (4)$$

式中, $\epsilon_{\text{沥青质}}$ 、 $\epsilon_{\text{饱和烃}}$ 、 $\epsilon_{\text{芳香烃}}$ 、 $\epsilon_{\text{胶质}}$ 分别表示沥青质、饱和烃、芳香烃和胶质的介电常数。对于不稳定原油, $\epsilon_{\text{沥青质}}=18.4$, $\epsilon_{\text{胶质}}=3.8$; 对于稳定原油, $\epsilon_{\text{沥青质}}=5.5$, $\epsilon_{\text{胶质}}=4.7$ 。通常, 饱和烃和芳香烃的介电常数分别为 $\epsilon_{\text{饱和烃}}=1.9$, $\epsilon_{\text{芳香烃}}=2.4$ 。

1.2.3 稳定性交叉图(SCP)

Guzmán等^[19]基于四组分(SARA)分析, 在沥青

质稳定性指数(A/R)的基础上, 提出了6个新的指标参数, 即 R/A 、 S/A 、 Ar/A 、 S/Ar 、 $(R/A)/(S/Ar)$ 和 $Ar/(S/A)$ 。式中S、Ar、R和A分别为饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质的含量。通过对6个指标进行交叉对比, 建立了沥青质稳定性交叉图, 以快速评估沥青质的稳定性。该图与CII配合使用, 可以获得更准确的预测结果。

1.3 沥青质沉积影响因素

1.3.1 流体性质

(1) 沉淀剂的类型和性质

向原油中添加正构烷烃(沉淀剂)可能引发沥青质的沉淀和沉积。Wang等^[20]发现, 沥青质沉淀量会随着正构烷烃加量的增加而增多, 且当正构烷烃的摩尔体积增大时, 沥青质的沉淀速率也增加。Lawal等^[21]研究了不同沉淀剂(包括正戊烷、正庚烷和正辛烷)对重质原油中沥青质沉淀的影响。结果表明, 沉淀剂类型对沥青质沉淀有显著影响, 当沉淀剂碳数较大时, 沥青质沉淀速率大。但并未发现沉淀剂浓度与沉积速率之前存在明显关系, 只有在较高的沉淀剂/溶剂比下, 沉淀剂浓度的增加才能提高沥青质的沉积速率。Prakoso等^[22]采用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散光谱(EDS)验证了极性更高的正庚烷沥青质比正戊烷沥青质具有更强的聚集倾向, 并以更大的块状或簇状形式存在。

(2) 原油组分

原油中沥青质的沉淀/沉积受到原油组分变化的影响。原油中溶解气体量的增加会降低沥青质的溶解度, 从而引发沥青质的沉淀/沉积。Pan等^[23]采用热力学胶体模型和PR状态方程模拟了沥青质的沉淀过程, 并对比了3种不同组分原油中沥青质的沉淀量。结果表明, 当原油中胶质含量增加时, 沥青质的沉淀量明显减少; 而当胶质浓度降低时, 沥青质的沉淀速度则会加快。Rogel等^[24]认为不稳定沥青质具有较高的芳香性, 即H/C比低, 芳环缩合度高; 而稳定沥青质的芳香性较低, 芳环缩合度低, H/C比高。Soorghali等^[25]提出, 胶质与沥青质的比率增加会提高沥青质的稳定性, 并认为在沥青质沉淀量较低的原油中, 胶质对沥青质稳定性的影响更为显著。当胶质与沥青质比率较高时, 增加压力会降低胶质的稳定性。因此, 沥青质和胶质含量是影响沥青质稳定性的重要因素。

(3)原油黏度

一般而言,黏度较大的原油通常很少出现沥青质沉积,这是因为黏度的增加会降低沥青质颗粒的有效扩散率,从而抑制沥青质颗粒的聚集。Mahmoudi等^[26]使用光学显微镜研究了黏度(温度变化)对沥青质聚集和沉淀动力学的影响。结果表明,黏度降低是加快沥青质沉淀起始时间的主要原因。这是由于随着温度的升高,黏度降低,从而增加了沥青质颗粒的有效扩散速率,加速了聚集过程。因此,原油的黏度直接影响沥青质颗粒之间的碰撞频率。

1.3.2 储层性质

沥青质稳定性除受热力学参数和流体性质的影响外,还受到储层中黏土矿物、离子及杂质的影响。由于储层中的矿物和杂质(如黏土、岩石矿物和盐)携带一定量的正负电荷,这些电荷会在沥青质表面进行传递,无论沥青质和矿物或杂质之间的电荷是相互吸引还是相互排斥,都会对沥青质的稳定性产生严重影响。Punase等^[27]采用SEM和EDS研究了储层中存在黏土等无机杂质时,岩石与沥青质相互作用对沥青质稳定性的影响。结果表明,由于岩石颗粒带有过量负电荷,会增加沥青质的沉淀趋势,且沥青质颗粒粒径越大,沉淀的可能性越高。而当沥青质颗粒间的静电斥力增大时,沥青质的稳定性会增强。Behbahani等^[28]采用SEM、X射线衍射和元素分析研究了岩石表面形态和矿物成分对多孔介质中沥青质沉积的影响。结果表明,岩心中较高的铁含量有利于保持沥青质稳定,而较高的钙含量则会加速沥青质的沉积,导致渗透率降低。由此可见,岩心中沥青质沉积差异与岩心结构、矿物成分以及沥青质颗粒与岩石表面的相互作用密切相关。

1.3.3 开采工艺

(1)温度

通常沥青质沉淀量随温度的升高而减少。但在调研中发现,温度对沥青质的影响存在不一致性。Andersen等^[29]采用正构烷烃作为溶剂时,发现沥青质沉淀量随着温度的升高而降低。而Leontaritis等^[30]则认为沥青质溶解度是系统温度的函数,当温度低于储层温度时,沥青质的溶解度会随着温度的升高而增加。相反,当温度高于储层温度时,沥

青质的溶解度会随着温度的升高而降低。Maqbool等^[31]发现,温度升高会降低沥青质沉淀的起始时间,并减少沥青质沉淀量,增加沥青质溶解度。总之,沥青质的沉淀量在不同温度下可能存在不一致性。

(2)压力

在原油泡点压力以上,沥青质的溶解度随着压力的降低而降低。这是因为在泡点压力以上,原油密度随压力的降低而减小,当压力降至泡点压力时,原油的密度达到最小值,沥青质的溶解度也降至最低。当压力小于泡点压力后,沥青质的溶解度则随压力的降低而增加。这是因为在此压力下,原油中会有气体分离,剩余原油组分加重,密度增大。沥青质的沉淀通常发生在压力高于泡点压力时,并在泡点压力附近沉积量达到最大^[32]。油藏的欠饱和程度越大,轻烃组分的膨胀趋势就会越大,沥青质发生沉积的可能性和沉积量也就越大。

(3)流速

流速对沥青质沉淀的影响相对复杂。一般情况下,随着流速的增加,沥青质的沉淀程度会增加。Boek等^[33]进行了实验和模型计算研究,探究了不同流速(5、10 $\mu\text{L}/\text{min}$)对玻璃毛细管中沥青质沉积的影响。研究发现,由于沥青质的沉积作用,两种流速下的压降均随时间的增加而增大,但较大流速下的压降幅度更大,沥青质沉积量也更多。

(4)开发方式

向储层中注入烃类或非烃类气体能有效提高原油采收率,但同时也会引起原油中的沥青质失稳和沉积,从而导致孔喉堵塞。Zanganeh等^[34]通过可视化实验,研究了注入多种气体(CO_2 、 CH_4 和 N_2)后原油中沥青质的沉淀方式和沉积机理。结果表明,天然气和 CO_2 对沥青质的沉淀有显著影响,其中 CO_2 的影响更大。而 N_2 作为惰性气体,对沥青质的稳定性影响相对较小。沥青质的沉积量和沉积速率随天然气(或 CO_2)注入量的增加而增加。Prakoso等^[35]采用高温模拟蒸馏、傅立叶变换红外光谱和X射线荧光能谱等测试方法,对11个国家的重质油沥青质样品开展了系统研究。研究发现,水、无机盐以及细粒杂质会显著影响沥青质的稳定性。在开发过程中降低无机盐及杂质浓度能削弱无机盐离子对沥青质和分散剂分子之间相互作用的干扰,从而大幅提升沥青质分散剂的性能。

2 沥青质沉积研究方法

2.1 室内实验

原油中沥青质开始沉积的临界压力称为沥青质上沉积压力(或沥青质起始沉积压力)。不同温度对应一个沥青质上沉积压力,当所有温度下的上沉淀压力连成一条线时称为沥青质包络线上限(图1)。当压力降至泡点压力以下时,沥青质会重新溶解到原油中。沥青质完全溶解的压力又称为沥青质下沉积压力。但是由于压力降低引起的沥青质溶解的速度非常缓慢,很难通过实验方法来确定沥青质包络线下限(即沥青质下沉积压力)^[36]。目前,常用的测定沥青质上沉积压力的方法主要有重量分析法、光学显微镜法、光散射法和声共鸣方法。其中,以光学显微镜法和光散射法最为精确、应用范围最广。

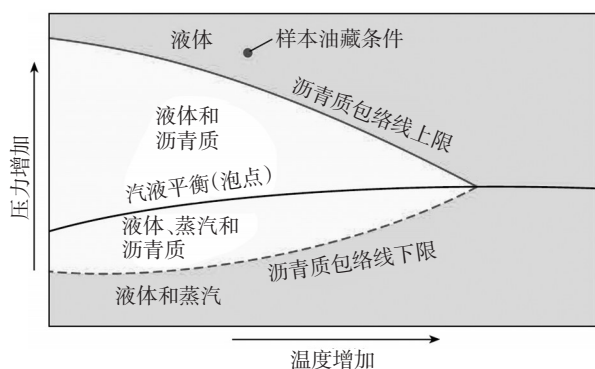


图1 沥青质沉淀包络线(APE)^[36]

Fig.1 Asphaltene precipitation envelope (APE)^[36]

2.1.1 光学显微镜法

光学显微镜法是一种用于观察原油中沥青质沉淀过程的方法。在这种方法中,高温高压原油样品流经载玻片,利用高分辨率光学显微镜观察载玻片上的沥青质沉淀。通过观察沉淀过程,可以获取沥青质的沉淀压力或沉淀过程的相关信息。Dashti等^[37]通过光学显微镜法获取了原油中沥青质沉淀量随压力变化的图像。从图像中可以清楚地观察到沥青质的析出、絮凝和沉淀过程。光学显微镜法测试结果的准确性主要取决于载玻片的厚度和光学显微镜的放大倍数。载玻片太厚,由于原油颜色较深,无法观测到纳米级沥青质颗粒的沉淀;载玻片太薄,则无法承受高压的作用。因此,选择适当的载玻片厚度和光学显微镜放大倍数对于光学显

微镜法的准确性非常重要。

2.1.2 光散射法

光散射法是一种基于原油、气体和沥青质颗粒对近红外光(或激光)透光率的不同来进行测量的方法。当原油体系的相态未发生变化时,近红外光(或激光)的透光强度基本保持不变。但当温度或压力的变化导致原油体系的相态发生变化时,原油体系对光的吸收也会发生变化。当沥青质颗粒出现时,会导致光束散射,从而使透光强度明显降低,进而确定沥青质上沉积压力。Tazikeh等^[38]采用近红外光获取了光透射功率随压力的变化曲线(图2),根据曲线拐点分别判定了原油沥青质的沉淀上沉积压力和下沉积压力。该方法测试简单、过程连续,所需原油样品较少,但原油样品光透射率的强弱受原油颜色深浅的影响。

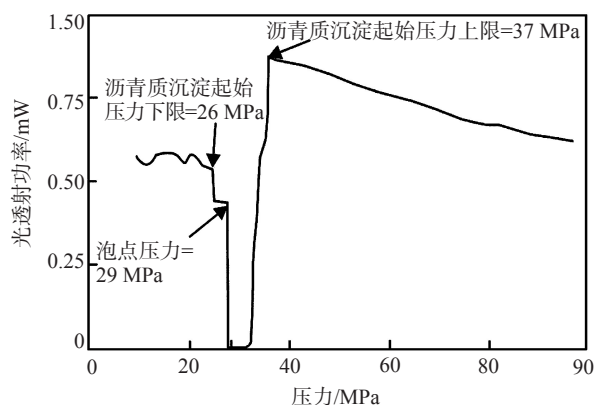


图2 光散射法中光透射功率的变化曲线^[38]

Fig.2 Variation curve of light transmission power in light scattering method^[38]

2.2 沥青质热力学模型

溶解度方法和胶体理论方法是描述原油中沥青质相行为的两种主要方法。溶解度方法假设沥青质溶解在原油中,不同原油中沥青质的溶解能力不同。当溶解度低于规定阈值时,沥青质会发生沉淀^[39]。胶体理论认为胶质在沥青质胶体颗粒的稳定中起主要作用,它们能吸附在沥青质胶体周围,使原油中的沥青质保持稳定,而沥青质沉积则是胶质解吸的结果。

2.2.1 溶解度模型

Flory-Huggins 聚合物溶液理论、状态方程(EOS)和统计缔合流体理论是较为常见的溶解度模型。前一种模型中沥青质被认为具有单分散性,而后两者则考虑了沥青质的多分散性。

(1) Flory-Huggins 聚合物溶液理论

Flory 和 Huggins 基于规则溶液理论中的许多假设,建立了聚合物混合的 Gibbs 自由能方程^[40-41]。该理论假设聚合物是一条由许多段柔性链组成的分子,每段分子大小与溶剂分子相同。由于 Flory-Huggins 溶液理论和规则溶液理论都没有考虑压力的影响,因此采用状态方程来弥补汽液平衡晶格理论的缺点。Flory-Huggins 提出的吉布斯自由能见式(5):

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[x_a \ln \phi_a + x_b \ln \phi_b + x_a \ln \phi_b \chi_{ab}] \quad (5)$$

式中, x_a 和 x_b 分别为溶剂和聚合物的物质的量分数; ϕ_a 和 ϕ_b 分别为溶剂和聚合物的体积分数。 χ_{ab} 为相互作用系数,可由式(6)计算:

$$\chi_{ab} = \frac{v_r}{RT}(\delta_a - \delta_b)^2 \quad (6)$$

式中, v_r 为溶剂或聚合物的摩尔体积; R 为气体常数; T 为绝对温度,K; δ_a 和 δ_b 分别为溶剂和聚合物的溶解度参数。

(2) 状态方程(EOS)理论

状态方程理论包括立方状态方程和立方缔合状态方程(CPA)两种。这类模型适用于更为广泛的热力学条件,不受沉淀边界的限制。但立方状态方程未考虑沥青质的极性和氢键作用,导致预测精度有限。Schneider 等^[42]对立方状态方程进行了扩展,建立了立方缔合状态方程,用于描述流体的缔合作用(如氢键)。该方程[式(7)]由物理项和缔合项两部分组成,其中物理项由 PR 或 SRK 构成,缔合项主要基于热力学微扰理论。当不存在缔合项时,CPA 方程则恢复成立方状态方程。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \frac{1}{2} \left(\frac{RT}{V} \right) \left(1 + \frac{1}{V} \frac{\partial \ln g}{\partial (1/V)} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i}^s (1 - \chi_{A_i}) \quad (7)$$

式中, P 和 V 分别表示压力和摩尔体积; a 、 b 、 g 分别表示能量参数、体积参数和径向分布函数; x_i 和 χ_{A_i} 分别表示组分 i 的物质的量分数和分子 i 活性A位没有与其他活性位缔合的物质的量分数。

χ_{A_i} [式(8)]是 CPA 方程的核心,它还可表示为分子 i 的活性A位与分子 j 的活性B位之间的缔合能 $\Delta^{A_i B_j}$ [式(9)]的函数。

$$\chi_a = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{V} \right) \sum_j x_j \sum_{B_j}^s \chi_{B_j}^{\Delta^{A_i B_j}}} \quad (8)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g \beta_{ij} b_{ij} \left[\exp \left(\frac{\epsilon_{ij}}{RT} - 1 \right) \right] \quad (9)$$

式中, ρ 为摩尔密度; B_j 为所有缔合位之和; β 为缔合体积参数; ϵ 为缔合能量参数。

(3) 统计缔合流体理论(SAFT)

统计缔合流体理论(SAFT)^[43-44](包括扰动链或 PC-SAFT 版本)已被证明是能准确预测沥青质沉淀的可靠模型。此模型基于热力学微扰理论,考虑了分子的非球形和缔合项。该模型用亥姆霍兹自由能(A)表示,方程如下:

$$A = A_{\text{ideal}} + A_{\text{mono}} + A_{\text{chain}} + A_{\text{association}} \quad (10)$$

式中, A_{ideal} 、 A_{mono} 、 A_{chain} 和 $A_{\text{association}}$ 分别表示理想自由能、单体自由能、成链自由能和分子间缔合自由能。

EOS 模型在预测沥青质沉淀方面的能力有限,需要大量的实验数据来调整可调(交互)参数。每当溶剂组成发生变化时,都需要新的实验数据来调整模型。为了减少可调参数的数量和影响,Punnappala 等^[45]和 Panuganti 等^[46]提出并修正了 SAFT 方程中的沥青质表征方法,减少了模型中所需的可调参数的数量。Ebrahimi 等^[47]采用 PC-SAFT 和固体模型方程预测了芳香烃流体中沥青质的上沉积起始压力,并比较了两种模型对浓度和流体类型的敏感程度。两种模型均取得了较好的一致性,但 PC-SAFT 方程与实验数据的误差率更低。

2.2.2 胶体模型

胶体模型中认为沥青质沉淀是一种不可逆的现象,沥青质被视为是胶态颗粒或胶束,周围有胶质分子作为胶溶剂,将沥青质颗粒稳定在原油中。Pfeiffer 等^[48]为了完善胶体模型,引入了临界胶束浓度(c_{cmc})的概念, c_{cmc} 是影响沉淀发生的一个重要因素。当沥青质浓度低于 c_{cmc} 时,沥青质在介质中完全溶解,而该临界值的增加将导致胶束的形成。Leontaritis 等^[49]假设沥青质为固体颗粒,以胶体形式悬浮于原油中,胶质吸附在沥青质表面以稳定其状态,建立了式(11)来预测沥青质絮凝。

$$\ln \phi_r = \frac{v_r}{v_m} - \frac{v_r}{RT} (\delta_m - \delta_r)^2 - 1 \quad (11)$$

式中, δ_m 和 δ_r 分别为混合物和胶质的溶解度参数; ϕ_r 为混合物中胶质的体积分数; v_m 和 v_r 分别为混合物和胶质的摩尔体积。

3 沥青质沉积的研究方向与挑战

尽管近年来科学技术飞速发展,对沥青质及其沉积问题的研究已经取得了显著进展,但由于沥青质的复杂性和沉积的多变性,目前仍未形成对沥青质及其沉积机理的统一结论。油田开发中伴随的沥青质沉积问题或多或少影响着生产开发。因此,进一步深入研究沥青质性质、沥青质沉淀和沉积理论与实践具有至关重要的意义。未来沥青质沉积研究的挑战与方向主要有以下几个方面。

3.1 沥青质分子量及结构特征

沥青质的分子量和结构仍然是该领域尚未解决的一大问题。由于沥青质具有多分散性和复杂性,导致很难准确测定沥青质的特定分子量。许多研究人员尝试解析沥青质的结构,并提出了各种不同的分子结构模型。然而,对沥青质的认识仍然只是冰山一角。因此,准确获取原油中沥青质的分子量和结构对于有效防治沥青质沉淀/沉积问题至关重要。

3.2 沥青质相平衡方程

目前,原油中沥青质相平衡方程的建立主要基于溶解度模型或胶体模型。溶解度模型假设沥青质在原油中是溶解的,而胶体模型则考虑了固相沥青质的存在,并提出了将固体逸度与纯沥青质液体逸度相关联的方程。而其他方法(如EOS模型)则假设沥青质沉淀具有不同的特征(根据沥青质沉淀可逆性和相平衡特征),这导致沥青质的热力学相行为存在较大争议。因此,沥青质沉淀的可逆性或不可逆性以及沉淀相平衡类型(如液-液和固-液)的不确定性是沥青质相平衡建模的一大挑战。

3.3 储层岩石中沥青质沉积机制及模型

目前,对于沥青质沉淀/沉积问题的研究主要集中在流体相互作用方面。大多数研究认为,沥青质沉淀/沉积可能是由于压力衰竭或向储层注入其他流体(如CO₂、表面活性剂、酸、工程水等),从而破坏了原油中沥青质的稳定性。由于岩石矿物具有不同的化学表面和电荷,可能会诱发沥青质沉淀/沉积,但鲜有学者从岩石-流体相互作用的角度开展研究,评估原油与岩石矿物接触后对沥青质稳定性和沉积的影响。此外,现有沥青质沉积模型存在诸多缺陷,假设条件过多,模拟现象过于简单,且未考虑

多孔介质和毛细管压力对沥青质颗粒粒径的影响。因此,未来亟需建立一套综合考虑多因素影响下沥青质在多孔介质中的沉积模型,以更好地研究沥青质在储层中的沉积及其对储层的伤害。

4 结束语

沥青质是原油中一种极其复杂的固体成分,其稳定性受到多种因素的影响,包括流体性质、储层性质和开采工艺等。沥青质的沉积问题会导致原油黏度增加、乳液稳定性下降、馏分产率降低以及相分离不稳定等不良影响。为了研究沥青质的稳定性和沉积机制,许多学者进行了大量实验研究,并提出了各种基于热力学条件的建模方法和预测模型,以更好地理解 and 预测沥青质沉积过程中的物理现象。通过对国内外研究内容和成果的系统总结,以期建立一个全面、完整且客观的沥青质沉积研究现状概述,为未来的研究内容和方向提供指导。

热力学溶解度模型比胶体模型的应用范围更广,其中统计缔合流体理论中的PC-SAFT状态方程考虑了沥青质颗粒的极性及其关联性,能相对准确地模拟沥青质的相行为,但模型性能主要取决于流体表征技术和多分散性效应。

密度和黏度较低的轻质油和胶质含量低的原油更容易出现沥青质沉积。通常,升高温度和压力可以降低沥青质的沉积量,但在较高的温度和压力下,沉积速率会增加。此外,原油流速越高,沥青质的初始沉积速率越快。CO₂和CH₄注入原油会引发严重的沥青质沉积,而N₂影响则较小。

测定沥青质分子量及结构、建立通用的沥青质相平衡方程和明确储层岩石中沥青质沉积机制及模型是未来沥青质沉积研究的3个方向及挑战。

参考文献:

- [1] 胡伟, 徐婷, 杨阳, 等. 塔里木盆地超深油气藏流体相行为变化特征[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(4): 1044-1053.
HU W, XU T, YANG Y, et al. Fluid phases and behaviors in ultra-deep oil and gas reservoirs, Tarim Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(4): 1044-1053.
- [2] 潘竞军, 苏日古, 陈森, 等. 准噶尔盆地高探1井管壁沉淀物的组成与沉积机理分析[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 438-443.
PAN J J, SU R G, CHEN S, et al. Composition analysis of

- wellbore sediment and blocking mechanism of Gaotan-1 well in Junggar Basin [J]. *Oilfield Chemistry*, 2022, 39(3): 438–443.
- [3] 刘振东, 孙天礼, 朱国, 等. 元坝高含硫气田井筒堵塞物分析 [J]. *新疆石油天然气*, 2021, 17(3): 1–6.
- LIU Z D, SUN T L, ZHU G, et al. Analysis of wellbore blocking substances in Yuanba high-sulfur gas field [J]. *Xinjiang Oil & Gas*, 2021, 17(3): 1–6.
- [4] 龚俊, 韦敏, 郝明辉, 等. 无机盐对沥青质稳定性及对分散剂性能的影响 [J]. *油田化学*, 2023, 40(3): 516–522.
- GONG J, WEI M, HAO M H, et al. Effect of inorganic salts on the stability of asphaltene and performance of dispersant [J]. *Oilfield Chemistry*, 2023, 40(3): 516–522.
- [5] 李新文, 张国威. 沥青质沉积对原油渗流特征的影响 [J]. *地质科技通报*, 2021, 40(6): 15–23.
- LI X W, ZHANG G W. Influence of asphaltene deposition on oil seepage characteristics [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2021, 40(6): 15–23.
- [6] 徐世贵, 刘月娥, 邹国栋, 等. 克拉玛依风城油田稠油低温氧化过程 [J]. *石油钻采工艺*, 2018, 40(6): 794–799.
- XU S G, LIU Y E, WU G D, et al. Low temperature oxidation process of heavy oil in Fengcheng Oilfield, Karamay [J]. *Oil Drilling & Production Technology*, 2018, 40(6): 794–799.
- [7] 苗万春, 何善斌, 张兴, 等. 致密砂岩油藏 CO₂ 驱替沥青质沉积及储层伤害特征 [J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 48(5): 573–576.
- MIAO W C, HE S B, ZHANG X, et al. Characteristics of asphaltene deposition and reservoir damage caused by CO₂ flooding in tight sandstone reservoir [J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2021, 48(5): 573–576.
- [8] 陈龙龙, 余华贵, 汤瑞佳, 等. 沥青质沉积对轻质油藏 CO₂ 驱的影响 [J]. *油田化学*, 2017, 34(1): 87–91.
- CHEN L L, YU H G, TANG R J, et al. Effect of asphalt deposition on CO₂ flooding in light oil reservoir [J]. *Oilfield Chemistry*, 2017, 34(1): 87–91.
- [9] SCHNEIDER M H, ANDREWS A B, MITRA K S, et al. Asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2875–2882.
- [10] ANDREATTA G, BOSTROM N, MULLINS O C. Ultrasonic spectroscopy of asphaltene aggregation [M]//*Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. New York: Springer, 2007: 231–257.
- [11] MULLINS O C, BETANCOURT S S, CRIBBS M E, et al. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2785–2794.
- [12] YANG X, CZARNECKI J. Tracing sodium naphthenate in asphaltenes precipitated from Athabasca bitumen [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(6): 2455–2459.
- [13] DEBOER R B, LEERLOOYER K, EINER M R P, et al. Screening of crude oils for asphalt precipitation: Theory, practice, and the selection of inhibitors [J]. *SPE Production & Facilities*, 1995, 10(1): 55–61.
- [14] AKBARZADEH K, HAMMAMI A, KHARRAT A, et al. Asphaltenes—problematic but rich in potential [J]. *Oilfield Review*, 2007, 19(2): 22–43.
- [15] STANKIEWICZ A B, FLANNERY M D, FUEX N A, et al. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations [C]//*Proceedings of 3rd International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production*, AIChE 2002 Spring National Meeting. USA, 2002: 10–14.
- [16] STRUCHKOV I A, ROGACHEV M K, KALININ E S, et al. Laboratory investigation of asphaltene-induced formation damage [J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, 9(2): 1443–1455.
- [17] SULAIMON A A, GOVINDASAMY K. New correlation for predicting asphaltene deposition [C]//*SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Bali, Indonesia, 2015: 527–553.
- [18] TANANYKHIN D S, STRUCHKOV I A, KHORMALI A, et al. 基于数值模拟研究沥青质沉积对油田开发的影响 [J]. *石油勘探与开发*, 2022, 49(5): 987–995.
- TANANYKHIN D S, STRUCHKOV I A, KHORMALI A, et al. Investigation of the influences of asphaltene deposition on oilfield development using reservoir simulation [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2022, 49(5): 987–995.
- [19] GUZMÁN R, ANCHEYTA J, TREJO F, et al. Methods for determining asphaltene stability in crude oils [J]. *Fuel*, 2017, 188(2): 530–543.
- [20] WANG J, BUCKLEY J S, CREEK J L. Asphaltene deposition on metallic surfaces [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2004, 25(3): 287–298.
- [21] LAWAL K A, CRAWSHAW J P, BOEK E S, et al. Experimental investigation of asphaltene deposition in capillary flow [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2145–2153.
- [22] PRAKOSO A, PUNASE A, ROGEL E, et al. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(6): 6482–6487.
- [23] PAN H, FIROOZABADI A. Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation from reservoir crudes at high pressures and temperatures [J]. *SPE Production & Facilities*, 2000, 15(1): 58–65.
- [24] ROGEL E, LEON O, ESPIDEL Y, et al. Asphaltene stability in crude oils [J]. *SPE Production & Facilities*, 2001, 16(2): 84–88.
- [25] SOORGHALI F, ZOLGHADR A, AYATOLLAHI S. Effect of resins on asphaltene deposition and the changes of surface properties at different pressures: A microstructure study [J].

- Energy & Fuels, 2014, 28(4): 2415–2421.
- [26] MAHMOUDI A F, MOUSAVI S A, RASHIDI A, et al. Potential application of Fe_2O_3 and functionalized SiO_2 nanoparticles for inhibiting asphaltene precipitation in live oil at reservoir conditions [J]. Energy & Fuels, 2021, 35 (7) : 5908–5924.
- [27] PUNASE A D, HASCAKIR B, DEMIR A B, et al. Inorganic content of asphaltenes impacts asphaltenes stability [C]//SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Buenos Aires, Argentina, 2017: 331–347.
- [28] BEHBAHANI T J, GHOTBI C, TAGHIKHANI V, et al. Experimental study and mathematical modeling of asphaltene deposition mechanism in core samples [J]. Oil & Gas Science and Technology-Revue d' IFP Energies nouvelles, 2015, 70 (6): 1051–1074.
- [29] ANDERSEN S I, BIRDI K S. Influence of temperature and solvent on the precipitation of asphaltenes [J]. Petroleum Science and Technology, 1990, 8(6): 593–615.
- [30] LEONTARITIS K J. The asphaltene and wax deposition envelopes [J]. Fuel Science and Technology International, 1996, 14(1/2): 13–39.
- [31] MAQBOOL T, SRIKIRATI W P, FOGLER H S. Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes [J]. Energy & Fuels, 2011, 25(2): 694–700.
- [32] 王鹏, 黄世军, 赵凤兰, 等. 沥青质微观聚集特征的分子动力学研究[J]. 油气地质与采收率, 2021, 28(4): 77–85.
- WANG P, HUANG S J, ZHAO F L, et al. Molecular dynamics study of microcosmic aggregation of asphaltenes [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021, 28(4): 77–85.
- [33] BOEK E S, LADVA H K, CRAWSHAW J P, et al. Deposition of colloidal asphaltene in capillary flow: Experiments and mesoscopic simulation [J]. Energy & Fuels, 2008, 22 (2) : 805–813.
- [34] ZANGANEH P, DASHTI H, AYATOLLAHJ S. Comparing the effects of CH_4 , CO_2 , and N_2 injection on asphaltene precipitation and deposition at reservoir condition: A visual and modeling study [J]. Fuel, 2018, 217: 633–641.
- [35] PRAKOSO A, PUNASE A, ROGEL E, et al. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability [J]. Energy & Fuels, 2018, 32(6): 6482–6487.
- [36] 赵琳, 秦冰, 江建林. 原油沥青质沉积评价方法研究进展 [J]. 油田化学, 2021, 38(4): 754–760.
- ZHAO L, QIN B, JIANG J L. Research progress on evaluation method of asphaltene deposition in crude oil [J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(4): 754–760.
- [37] DASHTI H, ZANGANEH P, KORD S, et al. Mechanistic study to investigate the effects of different gas injection scenarios on the rate of asphaltene deposition: An experimental approach [J]. Fuel, 2020, 262: 116615.
- [38] TAZIKEH S, AMIN J S, ZENDEHBOUDI S. Experimental study of asphaltene precipitation and metastable zone in the presence of polythiophene-coated Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 301: 112254.
- [39] 钱坤, 杨胜来, 董俊昌, 等. 高压注烃类气体过程中沥青质初始沉淀压力试验研究 [J]. 石油钻探技术, 2015, 43(2): 116–119.
- QIAN K, YANG S L, DONG J C, et al. A study of asphaltene onset pressure during high-pressure gas injection [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(2): 116–119.
- [40] FLORY P J. Thermodynamics of high polymer solutions [J]. The Journal of Chemical Physics, 1942, 10(1): 51–61.
- [41] HUGGINS M L. Solutions of long chain compounds [J]. The Journal of Chemical Physics, 1941, 9(5): 440–440.
- [42] SCHNEIDER M H, ANDREWS A B, MITRA K S, et al. Asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2875–2882.
- [43] TUMAKAKA F, GROSS J, SADOWSKI G. Thermodynamic modeling of complex systems using PC-SAFT [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228: 89–98.
- [44] MULLINS O C, BETANCOURT S S, CRIBBS M E, et al. The colloidal structure of crude oil and the structure of oil reservoirs [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(5): 2785–2794.
- [45] PUNNAPALA S, VARGAS F M. Revisiting the PC-SAFT characterization procedure for an improved asphaltene precipitation prediction [J]. Fuel, 2013, 108: 417–429.
- [46] PANUGANTI S R, TAVAKKOLI M, VARGAS F M, et al. SAFT model for upstream asphaltene applications [J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 359: 2–16.
- [47] EBRAHIMI M, MOUSAVI S A, DABIR B, et al. The effect of aromatic solvents on the onset and amount of asphaltene precipitation at reservoir conditions: Experimental and modeling studies [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 119–127.
- [48] PFEIFFER J P, SAAL R J. Asphaltic bitumen as colloid system [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1940, 44 (2) : 139–149.
- [49] LEONTARITIS K J, MANSOORI G A. A colloidal model for asphaltene flocculation from petroleum fluids [J]. Iranian Journal of Science and Technology, 1992, 16(2): 249–267.

(下转第190页。to be continued on p.190)

- [3] 中国社会科学院语言研究所词典编辑室. 现代汉语词典[M]. 7版. 北京:商务印书馆, 2016: 28.
Institute of Linguistic, CASS. Contemporary Chinese dictionary [M]. 7th ed. Beijing: Commercial Press, 2016: 28.
- [4] 林章碧. 有关“浓度”的正确用法[J]. 油田化学, 2013, 30(1): 137-138.
LIN Z B. On the correct usage of concentration [J]. Oilfield Chemistry, 2013, 30(1): 137-138.

Correct Usage and Expression of Multiple and Percentage

LIN Zhangbi, YANG Mingjiao

(Polymer Research Institute, Editorial Office of Oilfield Chemistry, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China)

Abstract: Multiple and percentage are often used in daily life and work. However, wrong usages of multiple and percentage are often found in papers written in Chinese or English. To solve this problem, this paper started with the concepts of multiple and percentage, illustrated the correct usage of them through examples, and then introduced the common translation methods of multiple increase and decrease, percentage and percentage point. When expressing an increase in multiple, attention should be paid to the difference between “increase by several times” and “increase to several times”. The former emphasized the net increase, while the latter emphasized the result after increase. When expressing a reduction in multiple, fraction should be applied. There were many ways to translate multiple increase and decrease. Attention should be paid to the differences between Chinese and English ways of thinking in translation. Percentage and percentage point were both related and different. Percentage was to compare the relative degree of two indicators (division), while percentage point was to compare the absolute degree of two indicators (subtraction). When translating multiple decrease by percentage, it was necessary to notice the difference between net reduction and reduction to a certain amount, meanwhile, correctly use the prepositions, such as by and to.

Keywords: multiple; percentage; percentage point; expression; translation

(上接第187页。continued from p. 187)

Research Progress on Asphaltene Deposition Mechanism and Theory in Reservoir Development

GUO Yongwei^{1,2}, ZHANG Guowei^{3,4}, JIN Ping¹

(1. Department of Petroleum Engineering, Hebei Petroleum University of Technology, Chengde, Hebei 067000, P R of China; 2. Chengde Oil and Gas Field Artificial Intelligence Engineering Technology Research Center, Chengde, Hebei 067000, P R of China; 3. Hubei Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering (Yangtze University), Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 4. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China)

Abstract: Asphaltene, as the most complex solid component in crude oil, is highly susceptible to various factors due to its diverse molecular structure and weight, leading to instability and deposition. In order to establish operational guidelines for avoiding asphaltene deposition in oil reservoir exploitation, a review and summary of research on asphaltene deposition experiments and simulations both domestically and internationally were conducted. Starting from the deposition stage of asphaltene, the deposition process could be divided into three stages: precipitation, flocculation and deposition. Then a brief overview of stability evaluation methods was provided. The factors affecting the deposition of asphaltene were discussed in detail from the aspects of fluid properties (including types of precipitants, crude oil components and viscosity), reservoir properties, and production processes (including temperature, pressure, flow rate and development method). The results showed that the critical conditions for asphaltene deposition could be accurately obtained using optical microscopy and light scattering method. And then combined with thermodynamic models of asphaltene deposition (including solubility and colloid models), effective predictions could be made for asphaltene deposition during the development process. Among them, the PC-SAFT equation of state for statistical association fluid theory considered the polarity and correlation of asphaltene particles, which could relatively accurately simulate the phase behavior of asphaltene. In response to the problems in indoor experiments and numerical simulations of asphaltene deposition, the possible directions for future research on asphaltene deposition were mainly to accurately determine the molecular weight and structure of asphaltene, establish a universal asphaltene phase equilibrium equation, and clarify the mechanism and model of asphaltene deposition in reservoir rocks. This research achievement provided reference and guidance for in-depth analysis of the deposition mechanism of asphaltene, improvement of asphaltene deposition theory, and overcoming difficult and complex problems.

Keywords: asphaltene; sedimentation mechanism; thermodynamic model; phase behavior characteristic; review