

文章编号:1000-4092(2022)02-349-06

新疆某油田油井堵塞物成分及成因分析*

吴文明^{1,2,3},侯吉瑞¹

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京 102249;2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司,新疆 乌鲁木齐 830011;3. 中国石油化工集团公司碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:针对新疆某油田开发过程中出现油井堵塞的难题,选取了具有代表性的X-5原油作为研究对象,研究了原油的组分组成以及该油井井口、井筒堵塞物的主要成分,并分析堵塞物形成原因,进一步分析了X-5原油、井口堵塞物、井筒堵塞物3种样品中沥青质的平均结构,并分析了X-5原油的析蜡沉积特性。研究表明:X-5原油的稳定性较差,原油中的沥青质易发生聚沉。原油、井口堵塞物、井筒堵塞物中沥青质的芳碳率依次增大,分别为0.46、0.52和0.65。原油中芳碳率越高的沥青质越容易发生缔合和聚沉。原油中芳碳率高的沥青质会自发缔合而在井筒中形成以沥青质为主的井筒堵塞物;芳碳率稍低的沥青质,不易形成聚沉物,但会和砂石作用共同作用在井口形成堵塞物。油井出砂与沥青质沉积是导致井口与井筒中堵塞的关键因素,此外蜡沉积也是造成油井堵塞的原因之一。

关键词:井筒堵塞;沥青质;分子结构;沉淀成因

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.027

中图分类号:TE621;O647.2

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

在油田生产过程中,当原油样品由储层进入井筒和油管、以及在油管举升过程中,由于体系所处温度、压力的改变,易于发生堵塞现象,影响油田正常生产,严重时会使油井减产、停产。关于油井堵塞的原因,科研人员进行了广泛深入的研究,但由于原油性质及生产条件各不相同,导致堵塞的原因也各有差异。

在原油开采的过程中,储层条件和生产工艺的变化均有可能破坏原油的稳定。生产条件的改变会使得原油中的沥青质、石蜡等高分子有机物析出,并在井筒、油套管壁等位置吸附沉积^[1]。而地层水、储层中的无机盐也会随着开采条件的改变而析

出形成无机垢^[2]。两种堵塞物会相互促进形成,加剧储层、井筒的堵塞,从而影响原油的开采效率。

文献中报道的堵塞物成因包括蜡的沉积^[3-4],原油中的沥青质的絮凝和沉积^[5-6],砂石所造成的堵塞^[7-8]等。虽然油井堵塞物的成因复杂,不同油田、不同条件下的表现不同,但通过对造成堵塞的各种因素进行分析,人们发现沥青质沉积是造成油井堵塞的关键因素之一。

沥青质作为原油中相对分子质量最大、极性最强的组分,容易在砂石、井筒、油套管壁等位置吸附和聚沉,它的聚沉会堵塞井筒或地面管道^[9-10]。多年来,研究者们针对油井中沥青质聚沉问题进行了大量的研究发现,在原油的管输过程中,受温度压力变化的影响,沥青质极易从原油中析出,聚集成

* 收稿日期:2021-08-18;修回日期:2021-09-19。

作者简介:吴文明(1981—),男,中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院油气田开发工程专业在读博士研究生(2019—),从事高采收率与采油化学研究。侯吉瑞(1965—),教授,博士生导师,本文通讯联系人,大连理工大学应用化学博士(2001),研究方向为提高采收率与采油化学,通讯地址:102249 北京市昌平区中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,E-mail:houjirui@126.com。

颗粒状沉积在管壁上,并最终导致产量降低^[1]。

由于沥青质的物化性质异常复杂,其中含有大量的有机官能团^[11]。为了能充分认识沥青质沉积机理,研究者对沥青质分子结构的研究从未停止。李生华等^[12]通过对多种减压渣油的红外光谱分析发现,在渣油中,氢键作用主要存在于沥青质与胶质之间,沥青质体系中的氢键作用越强,其缔合指数越大。沥青质中存在大量的稠环芳香结构,因此, π - π 相互作用也会促进沥青质的缔合。卢贵武^[13]指出:沥青质聚合体分子间的 π - π 相互作用是促使沥青质聚合的最主要推动力。随着小分子沥青质缔合体的不断聚集,沥青质逐渐会从原油中析出,并吸附到地层孔道、井筒、管道等接触面上。同时,随着生产的进行,井下腐蚀产物、储层矿物等其它杂质也会进入管道中^[14-16],从而进一步引发或加剧沥青质聚沉的发生。

为了进一步了解沥青质沉淀的机理,有必要研究在沥青质失稳过程中沥青质结构的变化。本文以新疆 X-5 原油为研究对象,研究结合井口、井筒堵塞物,通过室内实验分析了油样与堵塞物的组分组成,研究了堵塞物中沥青质的性质,并进一步探究了堵塞物的成因。本研究针对性地探索了该油田中沥青质沉积的问题,为油井有效解堵提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验原油为 X-5 原油;井口堵塞物以及井筒堵塞物,取自现场。正庚烷、甲苯、石油醚(60~90),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;中性氧化铝,层析用,上海五四化学试剂厂。

Avance 500 型核磁共振仪,德国 Bruker 公司;VARIO EL III 型 CHSN 元素分析仪,德国 Elementar 公司;X-Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪,荷兰 Panalytical 公司;DSC404F1 Pegasus 型差示扫描量热仪,德国耐驰公司;MCR 型旋转流变仪,奥地利 Anton Paar 公司;Knauer7000 型 VPO 相对分子质量测定仪,德国 Knauer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油样与堵塞物的组分分析

首先将样品在 110 °C 的真空干燥箱中加热 1~1.5 h,以除去水分和易挥发组分。按照标准方法

(NB/SH/T 0509—2010)进行组分分离。

1.2.2 沥青质平均分子结构计算方法

分别对样品中的沥青质组分进行核磁共振氢谱、相对分子质量以及元素分析,以计算样品中沥青质的平均分子结构,基本方法如下^[19]:

(1) 核磁共振氢谱测定

采用核磁共振波谱仪测定反应前后油样胶质、沥青质的 ¹H-NMR 谱图。以 TMS(四甲基硅烷)作为内标物,将待测样品溶于氘代氯仿溶剂中。仪器所用的实验参数为:90°脉冲功率为 11.40 μ s,扫描频率为 500 MHz,采样时间 3.17 s,数据记录间隔 2 s。

(2) 相对分子质量测定

利用饱和蒸汽压法(VPO)原理,采用相对分子质量测定仪测定样品中沥青质组分的平均相对分子质量。以苯酰胺的甲苯溶液作为标样,配制不同浓度梯度的标样溶液,绘制标准曲线。通过测定相同条件下,已知浓度的样品溶液,得到相应的平衡信号,从标准曲线上找到对应的浓度,从而计算出所测样品的平均分子质量。测定中,样品溶液浓度在 0.005~0.02 mol/kg 之间,仪器温度设定 80 °C,甲苯为溶剂。

(3) 元素分析

将 5~8 mg 的样品用锡箔纸包好,记录质量后放进元素分析仪器中进行含量分析,载气和吹扫气均为惰性气体氦气。偏差小于 0.1%,重复测量误差小于 1%。

根据核磁共振氢谱、相对分子质量、CH 元素组成等数据,采用改进的 Brown-Ladner(B-L)法计算沥青质的平均结构参数^[19-20]。

1.2.3 XRD 分析

将样品磨成粉末状,采用 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。测试条件为:Cu 靶 K α 射线($\lambda = 0.154056$ nm),管压为 40 kV,扫描宽度 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。使用 Jade5.0 软件对 XRD 谱图进行分析。

1.2.4 析蜡特性分析

根据中国石油天然气行业标准 SY/T 0545—2012^[21],使用差示扫描量热仪测定样品的析蜡特性,并得到相应的 DSC 曲线,计算样品的总析蜡量(蜡的平均结晶热取 210 J/g)^[22]。

1.2.5 油样黏度测定

利用旋转流变仪测定原油的黏度,其测试原理

为:在一定的转速条下,测量流体的剪切力,参照转子转速与剪切应力的关系,从而求得原油黏度。进一步测试不同温度下原油的黏度。

2 结果与讨论

2.1 油样与堵塞物的组分组成分析

2.1.1 油样与堵塞物的基本组成分析

在对 X-5 原油、井口堵塞物、井筒堵塞物 3 种样品进行 SARA 组分分离之前,首先将油样中的轻质组分分出,以防止轻质组分在组分分离过程中损失。3 种样品的基本组成分析见表 1。由表 1 可以看出,X-5 原油中的轻质组分含量较高,而井口以及井筒堵塞物中的轻质组分含量较低。X-5 原油中的甲苯不溶物(砂石)含量较低;但井口堵塞物中含有大量的砂石,这表明原油在井口发生的堵塞是因为砂石等固态不溶物混入原油中,从而导致井口堵塞;而井筒堵塞物中的重质组分含量明显高于 X-5 原油中重质组分的含量,这表明重质组分沉积是导致该油样在井筒中堵塞的关键因素。

表 1 样品的基本组成分析

样品	轻质组分含量/%	重质组分含量/%	甲苯不溶物含量/%
X-5 原油	22.55	77.48	0.25
井口堵塞物	6.00	10.66	86.21
井筒堵塞物	4.88	93.14	4.28

2.1.2 油样与堵塞物的组分分析

采用 1.3.1 节中的实验方法对 3 种样品的重质组分进行 SARA 四组分组成分析,实验结果见表 2。由表 2 可以看出,X-5 原油中沥青质和胶质总含量为 4.93%,沥青质和胶质含量不太高,而饱和分的含量达到了 75.32%。利用胶体不稳定指数(CII)可进一步推测该油样发生沥青质沉淀的可能性^[23]。当 CII < 0.7 时,沥青质在原油中能稳定存在;当 CII > 0.9 时,沥青质在原油中沉淀的可能性很大。经计算,X-5 原油的胶体不稳定指数为 3.24,表明 X-5 原油中的沥青质极易发生聚沉。井口堵塞物的四组分含量与 X-5 原油的相近,而井筒堵塞物的四组分以沥青质为主,这进一步说明沥青质沉积是导致井筒堵塞的关键因素。

表 2 样品的 SARA 四组分组成分析

样品	沥青质含量/%	胶质含量/%	芳香分含量/%	饱和分含量/%
X-5 原油	1.09	3.84	19.75	75.32
井口堵塞物	1.87	9.34	16.87	65.61
井筒堵塞物	58.42	0.80	8.23	27.57

2.2 沥青质的平均分子结构

2.2.1 平均相对分子质量及元素组成

3 种样品中沥青质的平均相对分子质量以及碳、氢、硫、氮元素的含量见表 3。从表 3 可以看出,相较于井筒堵塞物,在井口堵塞物中沥青质的杂原子含量更高,但井筒堵塞物中沥青质的平均相对分子质量更大,氢碳原子比(H/C)更低。

表 3 3 种样品中沥青质的平均相对分子质量及元素分析结果

样品	相对分子质量	C 含量/%	H 含量/%	S 含量/%	N 含量/%	H/C
X-5 原油	2849	84.67	8.78	2.03	1.01	0.104
井口堵塞物	2582	83.57	6.98	1.54	1.04	0.084
井筒堵塞物	3862	91.63	6.43	1.43	0.90	0.070

2.2.2 沥青质的平均结构参数

根据样品中沥青质的核磁共振氢谱,相对分子质量以及元素分析,利用改进的 B-L 法对沥青质的平均结构参数进行计算,结果见表 4。从表 4 可以看出,3 种样品中沥青质的芳香环系周边氢取代率 σ 在 0.40~0.88,其中井口堵塞物中沥青质的 σ 最高,说明该沥青质的芳香环系周边碳的取代率最高、该沥青质的烷基侧链较多;而 X-5 原油中沥青质的芳香环系周边氢取代率 σ 最低(为 0.40),表明该沥青质的芳香环系周边氢被取代的程度最小、烷基侧链较少。X-5 原油中沥青质的芳碳率 f_A 最小,井筒堵塞物中沥青质的 f_A 最大,而井口堵塞物沥青质的 f_A 居中。结合井筒堵塞物中沥青质含量高达 58.42%,说明在采油过程中极性最强的一部分沥青质在井筒中自发缔合,形成以沥青质为主的井筒堵塞物。结合芳香缩合度系数(H_{Au}/C_A)、芳环数(R_A)、芳碳数(C_A),井筒堵塞物的 H_{Au}/C_A 更低、 R_A 与 C_A 更高,说明井筒堵塞物中沥青质的芳香缩合度更高。井筒堵塞物中沥青质的支化指数(BI)更低,这表明该沥青质的烷基侧链更长。综上所述可以看出,井筒堵塞物中沥青质的极性更强,沥青质的缔合和聚沉趋势更

表4 3种样品种沥青质的平均结构参数

样品	f_A	σ	H_{AU}/C_A	f_N	f_P	R_A	R_N	R_T	C_A^*	n	BI	USW
X-5原油	0.46	0.40	0.59	0.02	0.51	29.7	1.52	31.22	18.26	5.10	0.47	558
井口堵塞物	0.52	0.88	0.65	0.24	0.24	4.68	2.24	6.91	14.64	6.41	0.34	403
井筒堵塞物	0.65	0.59	0.49	0.15	0.2	8.49	2.01	6.12	26.02	7.33	0.24	527

注: f_A 、 σ 、 H_{AU}/C_A 、 f_N 、 f_P 、 R_A 、 R_N 、 R_T 、 C_A^* 、 n 、 BI 、 USW 等分别代表芳碳率、芳香环系周边氢取代率、芳香环系缩合度参数、环烷碳率、烷基碳率、芳香环数、芳香环数、环烷环数、结构单元芳碳数、结构单元数、碳链的分支程度及结构单元相对质量。

强,因此该堵塞中的沥青质含量更高。极性较低的沥青质容易和砂石共同作用而在井口形成堵塞物。

2.2.3 沥青质的平均分子结构

为了更直观、明确地认识各样品中沥青质在分子结构上的差异,根据以上平均结构参数的计算结果,进一步绘制了X-5原油、井口堵塞物与井筒堵塞物中沥青质的平均结构示意图,如图1所示。

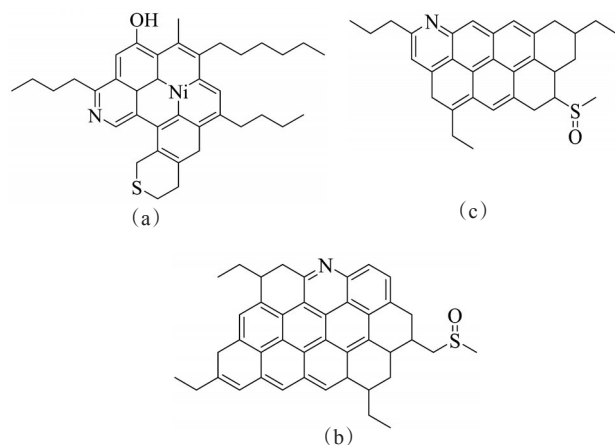


图1 X-5原油(a)、井口堵塞物(b)和井筒堵塞物(c)中沥青质的平均分子结构

2.3 砂石的XRD分析

从表1可以看出,相较于X-5原油,两种堵塞物中均含有一定量的甲苯不溶物——矿物质,尤其是井口堵塞物中含有86.21%的砂石,因此推测在堵塞物生成过程中,矿物质可能起了一定的作用。采用X射线衍射仪对堵塞物中的矿物质成分进行分析,实验结果见表5。从表5可以看出,堵塞物分离出的矿物质主要含有石英、方解石、斜长石等,以上矿物在地层中均有分布,推测是在油田生产作业的过程中,部分矿物质分散于石油中,伴随着石油流动而进入井筒中,并与沥青质和胶质等组分发生作用而产生聚沉物。

表5 堵塞物中矿物质的X射线衍射(XRD)分析结果

样品	成分含量/%						
	石英	方解石	石盐	钾长石	白云石	斜长石	铁白云石 黏土 矿物
井口堵塞物	4	83	4	1		1	3
井筒堵塞物	34	15	10	6	5	18	10

2.4 X-5原油的析蜡沉积特性

X-5原油的DSC曲线见图2。由图2可以看出,X-5原油的析蜡点为44℃,在37℃时出现一个析蜡小高峰,而后随着蜡晶的大量析出,热流值迅速增大,并于4℃时达到析蜡高峰。

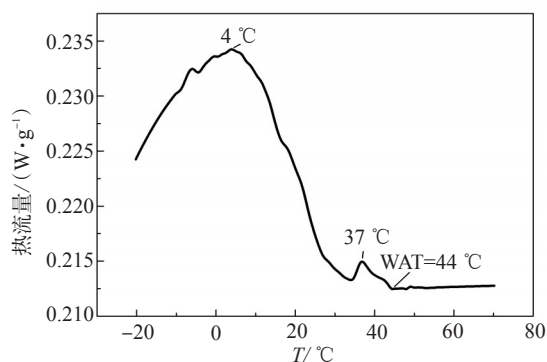


图2 X-5原油的DSC曲线

图3为不同温度下,X-5原油的黏度随剪切速率的变化。由图3可见,温度从10℃降为5℃,黏度有较大幅度的升高,而随着温度的进一步升高,原油黏度的变化并不明显。这是由于,X-5原油在4℃时析蜡达到高峰。因此,当温度从10℃降至5℃时,蜡晶大量析出,进而连接形成结晶骨架,使尚处于液态的原油包裹在骨架中,从而使整个原油的黏度上升、流动性下降。由此可见,X-5原油的蜡析出也是造成油井堵塞的另一原因。

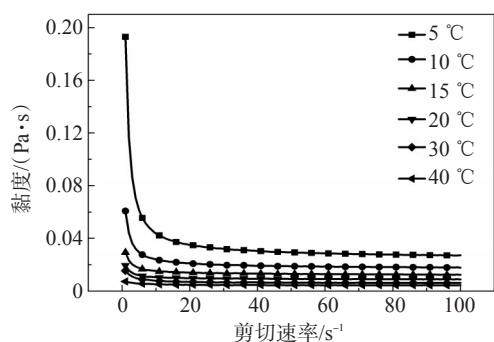


图3 不同温度下X-5原油的原油黏度随剪切速率的变化曲线

3 结论

X-5原油中沥青质和胶质总含量为4.93%,沥青质和胶质含量不太高,而饱和分含量达到了75.32%,胶体不稳定指数为3.24,原油中的沥青质易发生聚沉。

井口堵塞物中以砂石为主,而井筒堵塞物中则以沥青质为主,井口出砂与沥青质沉积是导致井口与井筒中堵塞的关键因素。井筒堵塞物中沥青质的芳碳率最大、芳香核结构最多;井口堵塞物中沥青质的芳碳率次之;X-5原油中沥青质的芳香核结构最少。在采油过程中极性较大的沥青质在井筒中易自发缔合而在井筒中形成以沥青质为主的井筒堵塞物;而随着沥青质的芳碳率降低,其缔合和聚沉趋势下降,极性稍小的沥青质容易和砂石共同作用而形成井口堵塞物。

X-5原油中的蜡含量为4.19%,在低温(5~10 °C)下蜡晶大量析出导致整个原油的黏度上升、流动性下降。在蜡沉积的共同作用下,颗粒物容易在油中形成聚沉物,也是造成油井堵塞的另一原因。

参考文献:

[1] 杨鹏. 原油沥青质沉积堵塞预测与防治技术研究[D]. 成都:西南石油大学, 2014.

- [2] 张建国. 油田生产过程中消除及预防无机盐沉积的方法[J]. 科技与企业, 2012(19):1.
- [3] 马殿坤. 原油中蜡的沉积及其影响因素[J]. 油田化学, 1988, 5(1):66-72.
- [4] 陈五花. 原油中石蜡沉积的热力学研究[D]. 大连:大连理工大学, 2006.
- [5] BRANCO V A M, MANSOORI G A, XAVIER L C D A, et al. Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids[J]. J Petrol Sci Eng, 2001, 32(2-4): 217-230.
- [6] 端祥刚, 侯吉瑞, 赵凤兰, 等. CO₂在原油中的扩散及引起的沥青质沉积[J]. 油田化学, 2011, 28(4):410-413.
- [7] IKPORO B, SYLVESTER O. Effect of sand invasion on oil well production: a case study of Garon field in the Niger Delta[J]. Int J Eng Sci, 2015, 4(5): 64-72.
- [8] JIANG H Z, KANG W L, ZHOU B B, et al. Blockage formation in water-flooding heavy oil reservoirs: The distribution rule and the scaling mechanism[J]. Phys Fluid, 2021, 33(8): 087108.
- [9] OLAYIWOLA S O, DEJAM M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs [J]. Fuel, 2019, 241: 1045-1057.
- [10] SABOORIAN-JOOYBARI H, DEJAM M, CHEN Z X. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: half-century studies [J]. Petrol Sci Eng, 2016, 142: 85-100.
- [11] 张文, 龙军, 任强, 等. 沥青质分子聚集行为研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2158-2163.
- [12] 李生华, 刘晨光, 阙国和, 等. 减压渣油的胶体结构及其形成[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997(6):71-76.
- [13] 卢贵武. 石油沥青质聚沉的微观机理[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(1): 67-72.
- [14] 李霜, 董波, 孔方清, 等. 元坝气田超深水平井防漏型乳化酸解卡技术[J]. 石油钻探技术, 2015, 43(2): 44-49.
- [15] 杨立新, 郭东红, 谢慧专, 等. 肯尼亚克油田盐下油藏8001井有机-无机复合堵塞的机理研究[J]. 石油与天然气化工, 2007(5): 412-415.
- [16] 刘刚, 汤苑楠, 李博, 等. 成品油管道内杂质运移沉积及其影响规律[J]. 油气储运, 2017, 36(6): 708-715.

Analysis on Components and Origin of the Well Blockage in One Xinjiang Oilfield

WU Wenming^{1,2,3}, HOU Jirui¹

(1. Research Institute of Unconventional Oil and Gas Science and Technology, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China; 2. Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 3. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery in Carbonate Fractured-vuggy Reservoirs, China Petrochemical Corporation, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In order to solve the blockage problem during the oilfield development, the representative X-5 crude oil in one Xinjiang oilfield was studied. The components of the crude oil and the blockage in both wellhead and wellbore were also studied to analyze

the origin of blockage. The average structure of asphaltenes derived from crude oil, wellhead blockage and wellbore blockage were all measured, and the evolution of wax deposits for X-5 crude oil was further analyzed. It was shown that the stability of X-5 crude oil was poor and the asphaltene was easy to get aggregated and deposited. The aromatic carbon ratio (f_A) of the asphaltenes derived from crude oil, wellhead blockage or wellbore blockage increased successively, which was 0.46, 0.52 and 0.65, respectively. It was supposed that the asphaltenes with higher f_A in crude oil were easier to aggregate and deposit. Consequently, the wellbore blockages mainly consisted of asphaltenes with higher f_A . The asphaltene with lower f_A was hard to form precipitates, however, it could form blockages with the participation of sand. The sand and the deposited asphaltene in oil wells were the key factors leading to blockage in the wellhead and wellbore. In addition, the wax deposits also led to the blockage of oil well.

Keywords: *blockage in oil well; asphaltene; molecular structure; origin of deposition*

(上接第 342 页。continued from p.342)

Performance Evaluation and Oil Displacement Mechanism Analysis of Nano-microemulsion Using in Tight Oil Reservoir

ZHAO Yajie, HOU Jirui, QU Ming, XIAO Lixiao, LIU Yanbo

(Research Institute of Unconventional Petroleum Science and Technology, Key Laboratory of Petroleum Engineering (Ministry of Education), China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, P R of China)

Abstract: Spontaneous imbibition is the main way to improve oil recovery in tight reservoir. But the surfactant used in conventional oil flooding is easy to be adsorbed by rock and the adsorption loss is large. It cannot meet the requirement of enhanced oil recovery in harsh reservoir, and the effect of improving spontaneous imbibition recovery is not obvious. Using cyclooctane, fatty alcohol polyoxyethylene ether emulsifier, ethylene glycol and triethanolamine as raw materials, the nano-microemulsion with organic phase as inner phase and surfactant as shell film was prepared. The oil displacement mechanism was revealed by interfacial tension and wettability inversion experiments, and the effect of enhanced oil recovery was verified by spontaneous imbibition experiment. The results showed that the particle size of 0.3% nano-microemulsion system was about 10 nm, and the oil-water interfacial tension was 3.56 mN/m. The nano-microemulsion could reverse the wettability of quartz surface from oil-wet (130.6°) to water-wet (11.7°), showing good wettability reversal. The ultimate spontaneous imbibition recovery of core in the emulsion was 43.2%, that was about 2.4 times bigger than that of water. The spontaneous imbibition improved the recovery significantly.

Keywords: *nano-microemulsion; wetting inversion; interfacial tension; spontaneous imbibition; tight reservoir*