文章编号:1000-4092(2022)03-438-06

准噶尔盆地高探1井管壁沉淀物的组成与沉积机理分析*

潘竟军1,2,苏日古1,陈 森1,2,王旭生3,熊启勇1,邓伟兵1,2,郭 勇3

(1. 中国石油新疆油田公司工程技术研究院,新疆 克拉玛依 834000; 2. 新疆砾岩油藏实验室,中国石油天然气集团有限公司砾岩油气藏勘探开发重点实验室,新疆 克拉玛依 834000; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000)

摘要:准噶尔盆地高探1井生产过程中,油管内壁形成大量黑色固体状沉淀物,严重影响生产。针对以上问题,采用三氯乙烯对井壁内沉淀物的不同部位进行了有机物和无机物提取,表征了有机物和无机物的组成,分析了无机物对原油吸附和沉积的影响,进一步探明了沉淀物的形成机理。结果表明,有机和无机成分含量相差较大,沉淀物中心的无机物含量达到71.51%,而分散在表面颜色较深的部位仅为16.55%;不同部位有机物的族组分含量却相近,其中沥青质占比为52.71%~58.37%。侧链长度大、支化程度高的沥青分子缔合体更易沉积。沉淀物中的无机物主要为硫酸钡,其具有的片层状结构表面粗糙,加大了对沥青质的吸附。高探1井沥青垢的沉积机理为1~20μm的片层状硫酸钡等无机颗粒吸附原油中侧链长度大、支化程度高的沥青分子缔合体,聚集为20~100μm的片层状硫酸钡等无机颗粒吸附原油中侧链长度大、支化程度高的沥青分子缔合体,聚集为20~100μm的大颗粒堆积体,共同形成沉淀物黏附于管壁造成管柱堵塞。

关键词: 井壁; 沉淀物; 三氯乙烯; 沥青质; 硫酸钡; 准噶尔盆地

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.010

中图分类号:TE358 开放科学(资源服务)标识码(OSID): **直**



油田开采过程中因多种因素作用出现井下沉淀物,造成油管堵塞。当油藏及原油性质和生产条件不同时,堵塞物种类不同。以典型的塔里木盆地高温高压油井为例,堵塞物主要为石蜡、胶质、沥青质和地层砂等[1-5],主要采取沥青分散剂、机械清除、掺稀油或改性稠油和注活性水等方式治理。

准噶尔盆地南缘富有勘探前景^[6-8]。高探1井于2018年11月完钻,完钻井深5920 m,地层温度135 ℃,地层压力133 MPa。2019年1月在白垩系清水河组5768~5775 m井段射孔,试产日产油1213 m³,日产气32.17×10⁴ m³,原油为低黏低密度中蜡轻质油^[9]。试产过程中井口压力下降,于2019年3月压井作业后提出测试管柱,发现从井口到2800 m油管中含有5~10 mm环形状胶质沉积物。2019

年5—7月,采用连续油管带压清管作业两次,油压由78.15 MPa升至79.6 MPa,清管有一定效果,但生产过程中油压仍呈下降趋势,油管内出现大量黑色固体沉淀物。杜宗和等^[10]对高探1井油管沉淀物进行族组分分析,判断主要成分为沥青质,主要原因是随着轻质组分挥发,沥青质的溶解度下降,从而使胶质、沥青质和蜡析出;李二庭等^[11]通过苯溶解过滤、600 ℃热解两种方法发现沉淀物主要为沥青质和细粉砂,固含量分别为37.08%和30.88%,砂质粒径为20~30 μm,来源与该层岩沙成分相似。不同油藏及不同开发方式井下沉淀物的形成机理不同,而沉淀物组成分析和结构剖析是研究沉积机理和过程的重要途径。高探1井筒沉淀物的有机物族组成已有分析,结构和表征分析不多,对无机物的

基金项目:新疆维吾尔自治区天山青年计划"稠油老区 VHSD/SAGD水平井封堵+微压裂提高采收率技术"(项目编号 2020Q055)。

作者简介:潘竟军(1964—),男,副院长,教授级高级工程师,中国科学院化学研究所物理化学专业博士(1996),研究方向为稠油开采油田化学,E-mail:panjingjun@petrochina.com.cn。王旭生(1979—),男,高级工程师,本文通讯联系人,兰州大学化学工程专业硕士(2017),通讯地址:730000 甘肃省兰州市天水中路18 号中国科学院兰州化学物理研究所,E-mail:wangxs@licp.cas.cn。

^{*} 收稿日期:2021-09-06;修回日期:2021-10-14。

组成和来源及对沉淀物形成的影响研究更少,而无机物对沉淀物的形成机理和堵塞的解除具有至关重要的作用。本文对高探1并修井作业过程中剥离的管壁沉淀物开展深入研究,先对管壁沉淀物的不同部位开展组成分析,对沉淀物中的有机组分进行了气质联用、元素分析、红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)等分析表征,对无机成分开展了EDS能谱分析、X-射线衍射分析,灼烧、酸溶等实验,然后开展无机物粉末对原油的吸附和沉积试验,分析了无机物对原油吸附和沉积的影响,进一步探明了沉淀物的形成机理,为其沉淀物的治理提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

高探1井油管内壁固体堵塞物,2019年11月取自井下作业油管内;高探1井产出原油;正己烷、二氯甲烷、三氯乙烯、甲醇、35%浓盐酸、硫酸钡、碳酸钙、碳酸钡,分析纯,天津化学试剂有限公司;石英砂,粒径为20~50 μm,天津化学试剂有限公司。

7890B-5977A型气质联用仪,色谱柱为VF-5ht (30 m×0.25 mm×0.1 μm),美国安捷伦公司;Vario EL型元素分析仪,德国 Elemengtar公司;Nexus 870 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国尼高力仪器公司;Escalab 250Xi型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技公司;JSM-6701F型场发射扫描电镜,日本电子株式会社;Dimension Icon型原子力显微镜(AFM),美国布鲁克公司;ContrAA 700连续光源原子吸收光谱仪,德国耶拿分析仪器公司;Smartlab-SE型 X-射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社。

1.2 实验方法

(1)可溶物与不溶物的收集

实验流程如图1所示。根据沉淀物外观及颜色,选取团块外表面、团块中心和颜色较深碎屑3个不同部位样品各2.00g,用三氯乙烯洗涤,直至不能溶解,分别收集三氯乙烯挥发后的可溶有机物和三氯乙烯不溶物,得到沉淀物中有机物和无机物的相对含量。对有机物进行族组分分析,得到饱和组分、芳香组分、胶质和沥青质等SARA族组分含量。将50.0g井壁沉淀物用三氯乙烯充分溶解,过滤收集三氯乙烯不溶物,蒸馏除去三氯乙烯得到可溶物。将可溶物做可气化、形貌、结构及族组分分析,对不溶物开展元素、酸溶、形貌和灼烧实验。

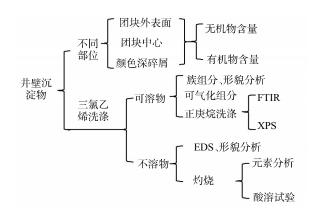


图1 沉淀物分析流程示意图

(2)族组分分析

按照石油天然气行业标准 SY/T 5119—2016 《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》,测定三氯 乙烯可溶有机物和高探1井产出原油族组分。

(3)表征分析

分别采用气质联用仪、元素分析仪、FTIR、XPS、扫描电子显微镜(SEM)、AFM、扫描电子显微镜能谱仪(EDS)和XRD进行可气化组分、元素组成、官能团组成、样貌和晶体形态分析。

(4)三氯乙烯不溶物分析

称取5.05 g三氯乙烯不溶物于坩埚中,在马弗炉(800 ℃)中灼烧4 h,降至室温称量,质量为4.73 g,灼烧损失质量为0.32 g。称取1.50 g灼烧后的三氯乙烯不溶物,用10 mL 35%浓盐酸溶解,定容至50.00 mL。按照国家标准GB/T 15337—2008《原子吸收光谱分析法通则》,采用连续光源原子吸收光谱仪测定溶液的元素含量。离心上述溶液,收集不溶于盐酸的固体,烘干称量测得三氯乙烯不溶物灼烧后不溶于盐酸的量为1.31 g。

(5)原油沥青与无机物沉积试验

称取 20.0 g 高探 1 井原油 4 份,分别加入 2.00 g 粒径为 $1\sim30$ μm 的硫酸钡、碳酸钙、碳酸钡和石英砂,搅拌 2 h,在 10 000 r/min下离心 40 min,收集含油沉淀物,用 20 mL 正己烷洗涤,烘干溶剂,得到含沥青质的沉淀物。

2 结果与讨论

2.1 不同部位沉淀物的组成分析

将现场取得的沉淀物用三氯乙烯溶解处理后, 得到不溶的无机物、可溶的有机物。并壁沉淀物表 面颜色较深而内部较浅,且夹杂深黑色的碎屑颗粒。由表1有机物的SARA四组分分析结果可见,井壁沉淀物中心样品和外表面样品的不溶无机物含量较高;井壁沉淀物颜色由浅至深时,无机物依次减小,有机物逐渐增加。由于井壁沉淀物中心有大量的无机物沉淀,形成的沉淀物较为致密。由表1可见,3个部位的有机物含量虽有差异,但族组成极为相近。该井原油的族组成为饱和烃68%~80%、芳烃14%~20%、胶质5%~10%、沥青质1.2%~8%。井壁沉淀物中的沥青质含量远大于该井产出原油中的沥青质含量,表现出典型的原油中沥青质沉积特征,可能为无机物与原油中的沥青分子形成了有机-无机包夹物沉积于井壁。

按石油天然气行业标准 SY/T 7550—2012《原油中蜡、胶质、沥青质含量的测定》,杜宗和等[10]测得油管沉淀物的族组分为:3.79%~3.98%烷烃、2.87%~3.49%芳烃、1.61%~2.01%胶质、49.19%~50.00%沥青质。李二庭等[11]用二氯甲烷溶解井壁沉淀物有机物,得到族组分为11.76%~20.00%饱和烃、4.18%~12.21% 芳烃、2.36%~6.19% 胶质、42.67%~76.10%沥青质。可以看出,采用不同标准或溶剂所得的结果虽有差异,但均与本文一致,沉淀物有机成分主要为沥青质。

表1 沉淀物 SARA 组成及三氯乙烯不溶物量

林 口 本 独	SARA组成/%				三氯乙烯
样品来源	饱和烃	芳烃	胶质	沥青质	不溶物/%
团块外表面	16.18	3.39	27.72	52.71	68.02
团块中心	13.43	3.13	25.07	58.37	71.51
颜色较深的碎屑	16.10	3.66	25.89	54.35	16.55

2.2 三氯乙烯可溶部分组分分析

将整块沉淀物粉碎后用三氯乙烯充分溶解,分别收集三氯乙烯挥发后的可溶有机物和三氯乙烯不溶物。为了与原油比较,对可溶物和原油分别采用气质联用仪分析可气化组分,结果见图2。该井原油可气化组分分布范围为C。—C40,不规则谱峰占比较少,主要组分为直链烃类化合物。而三氯乙烯可溶物气化组分主要分布范围为C12—C21,主要为环烷烃类化合物,其中芳烃和烷烃占比低,而非烃(胶质、沥青质)占比高。对三氯乙烯可溶物进一步

做了电喷雾质谱分析,结果见图 3。谱图呈现连续双峰分布状态,平均相对分子质量为900。对可溶物进行元素分析的结果为:C、H和N含量分别为84.17%、8.45%和0.55%,碳氢比为9.96。综合以上结果,说明三氯乙烯可溶物含有大量不饱和键,而沉淀物含有大量的沥青质。

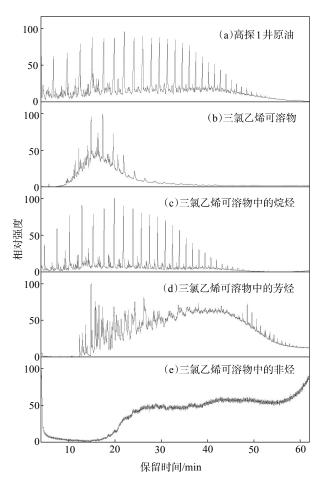


图 2 高探1井原油和井壁沉淀物三氯乙烯可溶物的气质 联用总离子流图

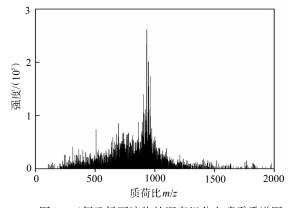


图3 三氯乙烯可溶物的沥青组分电喷雾质谱图

为对比三氯乙烯可溶物和原油中沥青质的分子结构,用正己烷洗涤,分别得到三氯乙烯可溶物和原油中的沥青质。对两种沥青质做FTIR和XPS分析,结果见图4和表2。两者的红外光谱相似,说明具有相似的官能团结构。三氯乙烯可溶物沥青质的烷基基团峰(2926、2858 cm⁻¹)低,而 1600、1460、1300~600 cm⁻¹处的指纹峰区高,说明沉淀物沥青质比原有沥青质的烷基链长度更大、支化程度更高。由表2 XPS中C1s的分峰[12]结果可见,两者不饱和键的数量相近;而三氯乙烯可溶物和原油中的沥青质的C—H/C—C 比值差别大,分别为1.2和0.5,进一步证实沉淀物中沥青质的烷基侧链长、支化程度高。

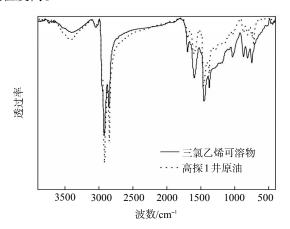


图4 三氯乙烯可溶物和原油中的沥青质的红外光谱图

表2 沥青质的XPS Cls分析结果

碳类型	结合能/	沥青质质量分数/%		
W 天望	eV	原油中 24.17 50.50	沉淀物三氯乙烯可溶物中	
C=C	284.40	24.17	26.54	
C—C	284.80	50.50	33.29	
C H	285.10	25.33	39.91	

2.3 三氯乙烯不溶物组成分析

对不溶物做EDS能谱分析,结果见表3。其中,Ba元素含量高达45.24%,其次为O、C、S元素。根据Ba、O和S元素的组成比例,结合钻井过程中曾使用硫酸钡作加重剂,说明不溶物中主要为硫酸钡。而C元素来源,既可能为碳酸盐矿物,也可能为不溶于三氯乙烯的有机物;其他元素含量如Si、Al、Br和Na等可能为裹挟携带的少量泥沙等地层矿物或注入流体成分。

为分析 C 元素的来源, 先对不溶物进行盐酸溶 解实验,在盐酸溶液中可观察到少量气泡,说明不 溶物含有少量碳酸盐。在800 ℃下对不溶物进行 灼烧,灼烧前后的元素组成见表3。灼烧前后的质 量损失约为6.26%,其中C元素由灼烧前的9.36%降 至灼烧后的1.32%。鉴于碳酸钙的热分解温度一般 大于800 ℃[13],碳酸钡的热分解温度大于1000 ℃, 再结合灼烧前后 O 元素的含量变化(小于 1%),说明 不溶物中存在一定吸附并且三氯乙烯洗涤不掉的 有机质。该有机质在高温下灼烧后挥发脱离,因此 C含量显著降低,其余元素含量在灼烧前后的变化 不大。为进一步分析不溶物的组成,将800 ℃灼烧 后的三氯乙烯不溶物用35%的盐酸溶解,收集不溶 于盐酸的固体物质,其占比约为87.3%,说明三氯乙 烯不溶物中溶于盐酸的物质约占12.7%。采用连续 光源原子吸收光谱仪测定盐酸溶液中的元素含量, 结果见表4。酸溶液中Ba含量低,说明不溶物中的 钡盐不是碳酸钡。此外,K、Mg、Fe等元素的检出说 明不溶物包裹少量地层矿物。

表3 三氯乙烯不溶物 EDS 分析结果

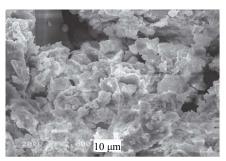
	质量分数/%			质量分	质量分数/%		
元素	三氯乙烯不 溶物中	800 ℃ 灼烧后	元素	三氯乙烯 不溶物中	800 ℃ 灼烧后		
С	9.36	1.32	Al	1.31	1.71		
O	23.77	22.83	Si	1.60	1.51		
S	8.37	9.48	Ca	3.26	3.75		
Ba	45.24	52.68	Br	3.59	3.08		
 Na	2.68	2.56					

表4 三氯乙烯不溶物中可溶于盐酸的金属元素

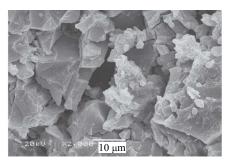
• • • •		**************************************		
元素	质量分数/%	元素	质量分数/%	
Ca	4.90	Fe	0.139	
Na	1.49	Ba	2.44×10 ⁻³	
Al	0.412	Zn	1.47×10 ⁻³	
Mg	0.287	Mn	1.09×10 ⁻³	
K	0.192			

2.4 井壁沉淀物和三氯乙烯不溶物形貌分析

用 SEM 对井壁沉淀物和三氯乙烯不溶物进行 形貌分析,结果见图 5。沉淀物颗粒被有机物包裹, 由 1~20 μm 的粗糙颗粒互相粘连形成 20~100 μm



(a)沉淀物



(b)三氯乙烯不溶物

图 5 沉淀物和三氯乙烯不溶物 SEM 图

的团块;而三氯乙烯不溶物则显示为有棱角的松散 颗粒,粒径主要分布在1~20 μm之间。

由井壁沉淀物和三氯乙烯不溶物的AFM分析结果可见,井壁沉淀物的表面为均匀的较弱粗糙态;而沉淀物经三氯乙烯洗涤后,表面均匀度变差,粗糙度加大,棱角变分明,为表面具有50 nm左右的片层状结构。由于增加了与有机物的接触面积,提高了有机质吸附能力,使有机质更易包裹于表面而沉积。

2.5 井壁沉淀物和三氯乙烯不溶物 X-射线衍射分析

对沉淀物和三氯乙烯洗涤后的可溶物、不溶物分别进行了X-射线衍射分析。由图6可见,沉淀物无定型衍射宽峰上有明显的系列晶型衍射尖峰。三氯乙烯可溶物只表现出无定型衍射宽峰。三氯乙烯不溶物没有无定型衍射宽峰,只有系列晶型衍射尖峰且与硫酸钡(分析纯)基本重叠,其衍射峰位置和强度也基本一致,进一步证实三氯乙烯不溶物的主要成分为硫酸钡。

2.6 无机物对原油的吸附

硫酸钡是矿物重晶石的主要成分,常作为加重 剂应用于钻井作业以提高泥浆密度。为分析无机 物对原油中沥青质沉积的影响,分别采用粒径近似 的硫酸钡、碳酸钙、碳酸钡和石英砂4种粉末开展原

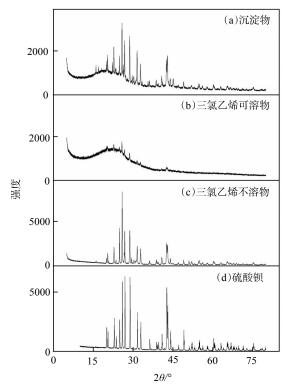


图6 4种样品的XRD谱图

油吸附沉降模拟实验。由表5可见,4种无机粉末均能吸附原油的组分。随后将吸附原油的粉末用正己烷溶解,发现碳酸钡和石英砂吸附的原油可以被正己烷洗掉,而硫酸钡和碳酸钙与原油重质组分的结合较为紧密,说明部分胶质和沥青质黏附在矿物表面,形成了相对稳定的吸附层,硫酸钡和碳酸钙矿物加剧了沥青质的析出和聚集,为沥青质的沉积提供了有力条件。

表 5 不同矿物吸附原油沉积结果

岩屑 种类	矿物质 量/g	矿物吸附原油 总质量/g	正己烷洗涤后 的质量/g	矿物吸附胶质沥青 质质量/g
硫酸钡	2.01	3.11	2.15	0.14
碳酸钙	2.00	4.30	2.24	0.24
碳酸钡	2.01	2.80	2.01	0.00
石英砂	2.00	3.74	2.08	0.08

3 结论

通过对高探1井井壁沉淀物组成及表征分析发现,有机物与无机物在井壁沉淀物中分布不均匀,中间部分含无机组分约70%,不同部位的有机族组

分组成接近,其中沥青质占比达到 52.71%~58.37%;原油中侧链长度大、支化程度高的沥青质分子更易沉积;沉淀物中的无机物主要成分为硫酸钡。沉积过程是无机矿物和原油中有机组分共同的作用,1~20 μm片层状硫酸钡颗粒吸附原油中的沥青质分子缔合体,聚集为20~100 μm的颗粒堆积并黏附在管壁上,形成沉淀物从而堵塞井筒。

参考文献:

- [1] 刘敏. 含蜡原油石蜡沉积模拟方法研究[J]. 石油学报, 2003, 24(2): 105-108.
- [2] 康志江,黄咏梅,易斌,等. 塔河奧陶系油藏沥青质沉淀形成 机理研究[J]. 特种油气藏,2008,15(6):34-37.
- [3] 姜许健, 昌伦杰, 王光辉, 等. 哈拉哈塘碳酸盐岩油藏沥青质沉 淀原因及防治方法[J]. 石油化工应用, 2017, 36(7): 14-18.
- [4] 吴永超,李江龙,康志江,等. 塔河油田缝洞型碳酸盐岩油藏沥 青质稠油综合防治技术[J]. 特种油气藏, 2009, 16(5): 86-90.
- [5] 李江龙,康志江,黄咏梅,等. 塔河油田奥陶系油藏重质烃类 堵塞物形成机理及防治方法[J]. 石油与天然气地质, 2008, 29(3): 369-375.
- [6] 张凤奇,鲁雪松,卓勤功,等.准噶尔盆地南缘下组合储层异

- 常高压成因机制及演化特征[J]. 石油与天然气地质, 2020, 41(5): 1004-1016.
- [7] 鲁雪松,赵孟军,陈竹新,等.准噶尔盆地南缘齐古油田油气成藏再认识及勘探启示[J].石油学报,2019,40(9):1045-1058.
- [8] 杜金虎,支东明,李建忠,等.准噶尔盆地南缘高探1井重大发现及下组合勘探前景展望[J].石油勘探与开发,2019,46(2);205-215.
- [9] 梁宝兴,周伟,刘勇,等.四棵树凹陷高探1井流体特征及油 藏类型分析[J]. 新疆石油地质, 2019, 40(2): 30-33.
- [10] 杜宗和, 伍喆, 李雪斌, 等. 准噶尔盆地南缘高探1井生产管柱 凝结物分析与沉淀机理研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(2): 59-61
- [11] 李二庭, 蒋宜勤, 林莉莉, 等. 高温高压油藏井壁沉淀物成因研究: 以准噶尔盆地高探1井为例[J]. 石油实验地质, 2020, 42(6): 93-99.
- [12] 裴亮军, 李冬, 袁扬, 等. 不同正构烷烃溶剂沉淀中低温煤焦油沥青质的结构组成变化规律[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2101-2108.
- [13] KARUNADASA K, MANORATNE C H, PITAWALA H, et al. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction [J]. J Phys Chem Solids, 2019, 134: 21-28.

Composition Analysis of Wellbore Sediment and Blocking Mechanism of Gaotan-1 Well in Junggar Basin

PAN Jingjun^{1,2}, SU Rigu¹, CHEN Sen^{1,2}, WANG Xusheng³, XIONG Qiyong¹, DENG Weibing^{1,2}, GUO Yong³

(1. Engineering Technology Research Institute of Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Key Laboratory of Conglomerate Reservoir Exploration and Development, CNPC, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, P R of China)

Abstract: During the production of Gaotan-1 well in Junggar Basin, a large amount of black solid-like sediments were formed on the inner wall of oil tubing, which seriously affected the production. Aiming at this problem, trichloroethylene was used to extract organic and inorganic substances from different parts of the sediment in wellbore. The composition of organic and inorganic substances was characterized. At the same time, the influence of inorganic substance on the adsorption and deposition of crude oil was analyzed, then the formation mechanism of sediment was further explored. The results showed that the content of organic and inorganic components was quite different. The inorganic content in the center of the sediment reached 71.51%, but that was only 16.55% in the darker part of the surface. However, the content of organic compounds in different parts was similar, with asphaltene accounting for 52.71%—58.37%. The asphalt molecular connected with large side chain length and a high degree of branching was more likely to be deposited. The inorganic substance in the sediment was mainly barium sulfate. Its lamellar structure with rough surface intensified the adsorption of asphaltene. The deposition mechanism of asphalt scale in Gaotan-1 well was that inorganic particle such as lamellar barium sulfate with 1—20 μm adsorbed the association of asphalt molecule with long side chain and high branching degree in crude oil, then the large particle accumulation with 20—100 μm was aggregated, which together formed deposit and adhered to the wellbore, resulting in the blockage of pipe string.

Keywords: wellbore; sediment; trichloroethylene; asphaltene; barium sulphate; Junggar Basin