文章编号:1000-4092(2023)04-627-09

原油中沥青质的稳定性及其影响因素*

宋江峰

(中国石油辽河油田建设有限公司,辽宁 盘锦 124010)

摘要:影响原油中沥青质稳定性因素多且复杂,而原油组分组成变化对沥青质稳定性的影响机理尚不明确。在测定10种不同原油油样密度、黏度、元素组成和四组分(饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质)含量的基础上,采用场发射扫描电镜、傅立叶变换红外光谱、X射线荧光能谱和Zeta电位评估等方法,研究了10种原油油样的组分组成及其与沥青质之间相互作用特征,明确了蜡、水和无机盐对沥青质稳定性的影响。研究结果表明,原油的密度和黏度与重烃、轻烃含量之比呈正比,当沥青质含量增加时,原油中H含量和H、C物质的量比降低,非烃含量增加,沥青质的稳定性降低。蜡和水会改变原油组分组成,影响沥青质稳定性。原油中无机、有机金属含量分别介于0.0021%~0.0814%和0.0007%~0.0655%。钒和镍等有机金属会破坏沥青质的稳定性,而储层中无机金属则会增强沥青质稳定性。沥青质沉积物表面存在大量带负电荷的无机微粒,导致其水溶液的Zeta电位值为负。当Zeta电位绝对值越大时,沥青质的稳定性更好,说明由无机微粒产生的电荷可以稳定原油中的沥青质,降低沥青质的聚集倾向。研究成果为有效预防沥青质沉积、缓解沉积伤害提供了参考和借鉴。

关键词:沥青质沉积物;稳定性;四组分;无机金属;Zeta电位

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.010

中图分类号:TE348 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

沥青质是原油中相对分子质量最重、极性最强的组分[1-2],极易在油藏开发及油气运输过程中产生沉积。由于沥青质复杂的分子结构和多变的化学组成,导致其沉积影响因素及其沉积机理仍不明确。沥青质分子的多环芳烃结构中可能含有氧、氮、硫和金属等杂原子,这些杂原子在多环芳烃结构中的空间取向可产生电荷并赋予沥青质分子极性[3-5]。沥青质分子间产生的静电(由表面电荷引起)和范德华力(偶极-偶极相互作用)使它们聚集在一起,形成更复杂、更不均匀的沥青质团簇。这些沥青质簇可与其他储层组分相互作用,并在原油中以溶解、分散颗粒、分子或胶体的形式存在[6-7]。在原油开采过程中,热力学条件和原油组成变化以及黏土和储层盐水中离子存在,均会对沥青质簇的稳定性产生影响。楚艳苹等[8]提出,向原油中添加短链烷烃,会导致胶质与其它分散介质之间互相作用的变化,引发沥青质沉积;而向原油中添加长链烷烃,则会导致胶质溶解,使沥青质失去保护层,也会引发沥青质沉积。Lawal等[9]通过分析四种沥青质的化学组成发现,沥青质分子中的H、C物质的量比很小,且高浓度的N元素增强了沥青质分子间的π-π相互作用,导致沥青质的缔合倾向增加。Prakoso等[10]认为沥青质的非烃组分(氧、氮、硫和金属杂原子)及其分子键合状态是影响原油中沥青质整体稳定

* **收稿日期**:2022-11-17;**修回日期**:2023-03-19。

基金项目:国家油气重大专项"大型油气田及煤层气开发"十三五课题"国内油气发展战略研究"(项目编号 2016ZX05016)。

作者简介:宋江峰(1980—),男,工程师,沈阳建筑大学油田地面建设和石油储运专业学士(2004),从事油气田开发工程及地面一体化建设研究工作,通讯地址:124010 辽宁省盘锦市中国石油辽河油田建设有限公司,E-mail:songjflhyt@163.com。

性的主要因素。Shojaati 等[11]通过实验研究了 4 种盐($MgCl_2$、$CaCl_2$、$MgSO_4$和Na_2SO_4)对沥青质不稳定性的影响,结果表明,二价阳离子比一价阳离子更能诱发沥青质沉积。综上可知,目前国内外研究沥青质稳定性的方法主要是针对单因素变化后的沥青质稳定性评价,然而实际沥青质沉积则是多种因素相互作用的综合结果,且鲜少有学者从电性方面研究电荷对沥青质稳定性的影响。因此,笔者通过选取国内不同区块易产生沥青质沉积的 10 种原油油样,在测定不同原油油样密度、黏度、元素组成和四组分(饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质)含量的基础上,采用场发射扫描电镜、傅立叶变换红外光谱、X 射线荧光能谱和 Zeta 电位评估等方法,系统研究了原油油样的组分组成及其与沥青质之间相互作用特征,并分析了蜡、水和无机盐对沥青质稳定性的影响,为抑制沥青质沉积,减少沉积伤害提供了参考和借鉴。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验原油取自全国 10 个在生产中均发生过不同程度的沥青质沉积现象的不同油田的不同区块,取样井均选取各区块的主力油井,从井口处获取原油油样,以避免原油中的沥青质在地面管汇处沉积,造成原油油样失真。将静置后的原油油样用钢纱网(孔径约 10～50 μm)过滤,以去油样中沉淀在底部的砂粒和大块沥青质。对部分含水率较高的稠油采用机械方式进行脱水处理。

Brookfield DV-Ⅲ型流变仪,美国 Brookfield 公司;Anton Paar DMA4100型密度计,奥地利Anton Paar公司;LECO CHN 型碳氢氮元素分析仪,美国 LECO 公司;Thermo IRIS INTREPID 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国 Thermo Fisher公司;JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本 JEOL 公司;EAGLE Ⅲ型X射线荧光能谱仪,美国EDAX公司;Nicolet iS10 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher公司;Alltech 2000 型蒸发光散射检测器,美国 ELSD公司;岛津LC-2030 型液相色谱仪,日本岛津公司;ZetaPALS 型 Zeta 电位分析仪,美国布鲁克海文仪器公司。

1.2 实验方法

(1)原油物性及组分组成测定

采用 Brookfield DV-Ⅲ流变仪和 Anton Paar DMA4100 密度计分别测定室温条件(25 ℃,0.1 MPa)下原油的黏度和密度。采用LECO CHN碳氢氮元素分析仪测定原油油样中的C、H、N 含量。采用 Thermo IRIS INTREPID 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定原油油样中的金属元素类型及含量。

(2)原油四组分测定及沥青质结构表征

依据 NB/SH/T 0509—2010《石油沥青四组分测定法》方法,向原油油样中添加正戊烷(或正庚烷)将沥青质与其他碳氢化合物分离,将沥青质沉淀物过滤后,用二氧化硅作为吸附剂,通过蒸馏塔对混合溶剂进一步分离,分别采用正烷烃洗提分离出饱和烃,甲苯洗提分离出芳香烃,甲苯或甲醇洗提分离出胶质,最终计算出每种组分占总组分的质量百分数。采用超高分辨率 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜观察沥青质表面的杂质,并结合 X 射线荧光能谱仪确定沥青质沉积物表面(溶解深度为 1～5 μm)的化学元素类型及含量。采用傅立叶变换红外光谱仪(波数范围 40 000～15 cm^{-1},分辨率大于 0.09 cm^{-1})研究正戊烷不溶性沥青质的分子结构。

(3)沥青质溶解度曲线测定

利用正庚烷将沥青质沉淀在含有聚四氟乙烯的柱子中,然后逐渐连续地改变溶剂流动相,使得每次从柱子中洗脱出来的沥青质与流动相(正庚烷、90∶10 二氯甲烷/甲醇混合物和 100% 甲醇)溶剂效率有关。采用 Alltech 2000 型蒸发光散射检测器和岛津LC-2030 型液相色谱仪进行脱洗液的检测和定量,以确定沥青质溶解度特征参数ΔPS[15-16]。

(4)沥青质电学性质测定

取每种原油约 500 mg 的沥青质沉积物,加入 50 mL 的去离子水,混合均匀后,采用高速离心机以 10000 r/min 的转速离心分离 20 min,溶液稳定后提取上清液,采用 Zeta 电位分析仪连续 3 d 测定上清液中总溶解固体(TDS)浓度、电导率、pH 值、微粒粒径及 Zeta 电位值等参数,每个参数重复 5 次测量取平均值。

2 结果与讨论

2.1 原油中沥青质的稳定性分析

2.1.1 原油物性特征

10 种原油油样的基本物性及四组分(SARA)含量测试结果见表 1。根据世界石油协会对稠油的分

表1　实验原油基本物性及组分组成含量

原油编号	密度(25 ℃, 0.1 MPa)/(g·cm^{-3})	黏度(25 ℃, 0.1 MPa)/(mPa·s)	饱和烃含量/%	芳香烃含量/%	胶质含量/%	正戊烷不溶性沥青质含量/%	正庚烷不溶性沥青质含量/%	C含量/%	H、C物质的量比	非烃含量/%
1	0.952	486	29.88	41.63	15.48	13.01	1.72	80.7	0.147	7.4
2	0.892	662	24.16	24.88	5.40	45.56	9.90	83.8	0.165	2.4
3	0.941	866	22.49	37.38	15.95	24.18	5.71	80.4	0.141	8.2
4	0.985	9 898	16.43	37.62	17.01	28.94	9.90	80.3	0.138	8.5
5	1.013	52 136	22.94	20.10	21.79	35.17	30.40	79.7	0.133	9.7
6	0.985	164 640	10.95	44.67	20.65	23.73	11.15	80.3	0.141	8.3
7	0.988	204 820	10.09	37.82	13.02	39.07	21.41	80.0	0.135	9.1
8	1.034	245 980	12.64	41.90	22.82	22.65	13.39	82.9	0.132	6.2
9	1.028	11 858 000	10.63	28.95	20.04	40.38	21.26	80.6	0.133	8.7
10	1.052	18 816 000	10.99	30.32	15.98	42.71	37.72	80.2	0.132	9.2

类标准[17],10种油样的原油类型涵盖了重质油(相对密度<1,黏度<10 000 mPa·s)、超重质油(相对密度≥1,黏度≤10 000 mPa·s)和沥青(相对密度>1,黏度>10 000 mPa·s)。原油油样的密度为0.892～1.052 g/cm^3,黏度为486～18 816 000 mPa·s,正戊烷不溶性沥青质含量为13.01%～45.56%,正庚烷不溶性沥青质含量为1.72%～37.72%。通过对比重烃(胶质+沥青质)与轻烃(饱和烃+芳香烃)的质量含量之比和密度、黏度的关系(图1)可以看出,除2#和8#原油油样外,其余原油油样的密度和黏度与重烃与轻烃之比有较好的线性关系,说明原油中重烃(胶质+沥青质)比例的增加将增大原油的密度和黏度。

为了进一步明确原油物性与四组分之间的关系,对比了原油元素组成(包括碳、氢和金属质量含量)与原油中沥青质含量之间的关系。从图2可以看出,除2#、8#和5#原油油样外,原油油样中的氢含量和H、C物质的量比随沥青质含量的增加而降低,而非烃化合物含量却随沥青质含量的增加而增大。这是因为原油分子通过物理和化学作用相互结合,而沥青质通常由非烃和不饱和烃类化合物组成,当沥青质含量增加时,氢含量降低,非烃类化合物含量增加。然而2#、8#和5#原油油样表现为异常值,被排除在趋势分析之外,因此,为了更好分析不同特征原油油样中沥青质的沉淀倾向,需要对这3种原油油样开展分析。

2#原油油样中氢含量(13.8%)和H、C物质的量比(0.165)远高于其他9种原油油样,对应的非烃化合物含量(2.4%)就远低于其他原油油样,这主要是因为2#原油油样中含有蜡,高含量的蜡会与沥青质一起沉积,因此,2#原油油样的正戊烷不溶性沥青质含量并不代表实际沥青质含量。通过后期对2#油样的蜡含量测试发现,2#原油油样中蜡含量高达

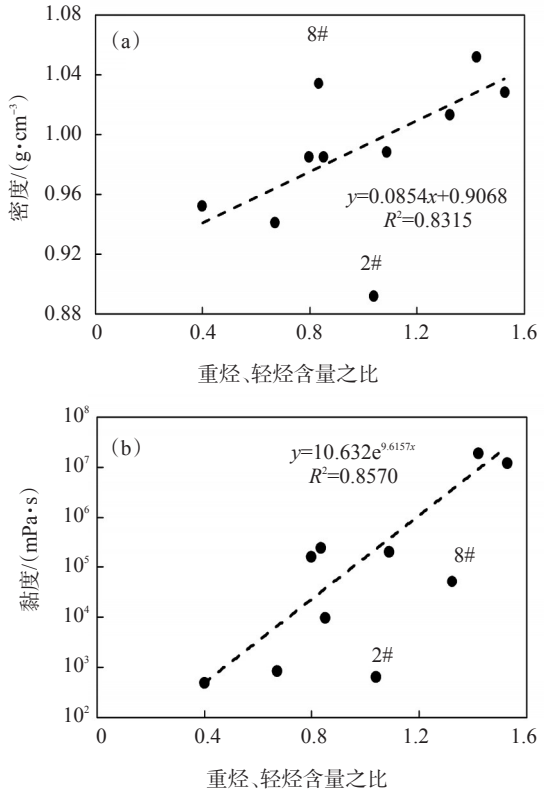


图1　原油的密度和黏度与重烃、轻烃含量之比的关系

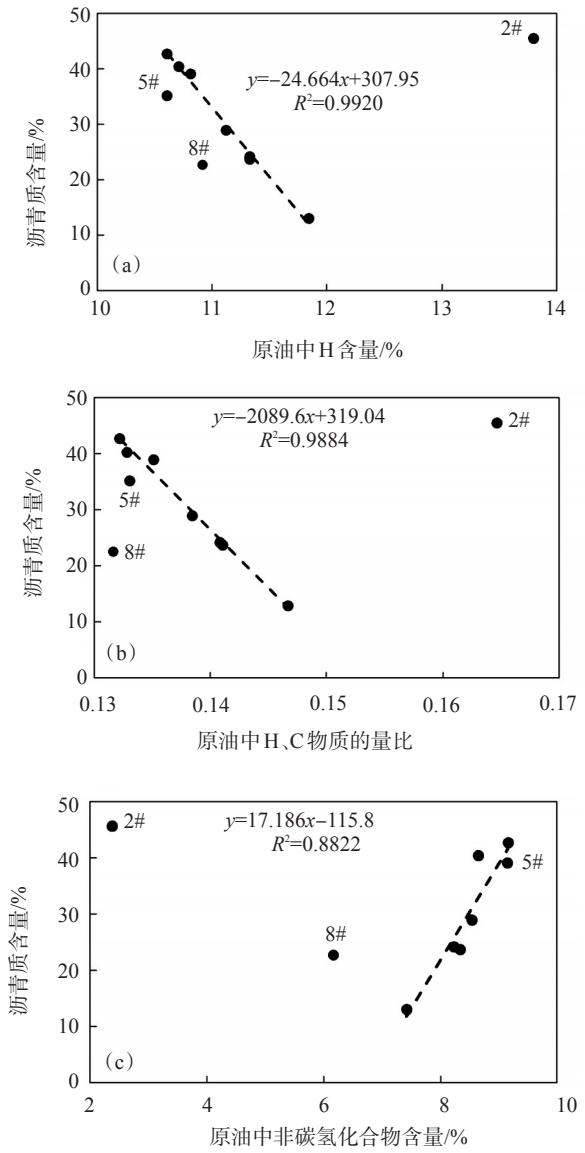


图2 沥青质含量与原油中H含量、氢碳物质的量比和非烃化合物含量的关系

28.6%。此外,5#原油油样的氢含量(10.8%)和非烃化合物含量(10.3%)均很高,分析发现该原油油样在脱水前含水率达到34.3%,虽然实验前经过机械脱水处理,但显然原油中仍然存在一定量的水。而该油样的高氢含量和非烃化合物含量(氧含量较高)主要与水有关,由于水和沥青质都是极性分子,它们之间相互作用会形成更多的乳化液,使水分子附着在沥青质表面。

2.1.2 *无机元素分析*

原油中所含金属元素中,钒(V)和镍(Ni)属于沥青质组分的一部分,而其他金属则主要由储层岩石中的无机微粒(砂、黏土和盐等)迁移至原油中所致[18-19]。将原油油样中的金属元素分为有机金属元素(V和Ni)和无机金属[包括铝(Al)硼(B)、钡(Ba)、钙(Ca)、铬(Cr)、铜(Cu)、铁(Fe)、钾(K)、锰(Mg)、钼(Mo)、钠(Na)、硅(Si)、锡(Sn)、钛(Ti)和锌(Zn)]元素。表2为10种原油油样中有机、无机金属元素含量测试结果见表2。从表2可以看出,原油中总金属元素含量在0.0029%~0.1410%,其中无机金属含量在0.0021%~0.0814%。相比原油中的C和H的含量,金属元素含量很小,但其对沥青质的稳定性却有重要的影响。

表2 原油油样中金属含量及沥青质特征参数ΔPS

油样编号	沥青质溶解度特征参数ΔPS	无机金属含量/%	有机金属含量/%	总金属含量/%
1	0.45	0.0071	0.0018	0.0089
2	2.24	0.0021	0.0007	0.0029
3	1.17	0.0107	0.0062	0.0169
4	1.53	0.0050	0.0257	0.0307
5	1.39	0.0439	0.0319	0.0758
6	1.41	0.0221	0.0201	0.0423
7	2.06	0.0814	0.0596	0.1410
8	2.39	0.0086	0.0532	0.0617
9	1.32	0.0778	0.0286	0.1064
10	3.15	0.0626	0.0655	0.1281

为了进一步评价原油中金属元素对沥青质稳定性的影响,引入沥青质溶解度特征参数ΔPS,该参数表示沥青质溶解度分布中间50%面积(介于25%和75%之间)的溶解时间,由于沥青质的溶解度参数是由各组分的体积平均值给出的,因此可以将溶解时间转换为溶解度参数,当ΔPS越大时,原油中沥青质稳定性越差,详细计算方法参见文献[15]和[16],在此不再赘述。由表2可知,1#油样的ΔPS最小,仅为0.45,说明1#油样中的沥青质最为稳定,而10#油样的ΔPS值最大,达到3.15,说明10#油样中的沥青质稳定性很差,具有很强的沉积倾向。通过对比ΔPS分别与沥青质含量和胶质、沥青质含量之比的关系(图3)可知,原油中沥青质含量随ΔPS值的增加而增大(图3a中排除2#、8#、9#油样后的拟合曲线,线性回归率达0.8003),也就是说原油中沥青质含量增加时,将导致沥青质的沉积倾向增加。而胶质与沥青质含量之比随ΔPS值的增加而降低(图3b

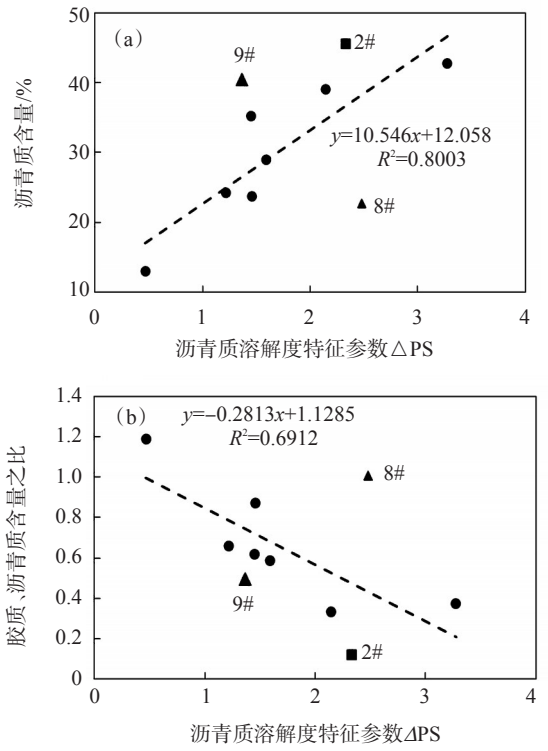


图3　沥青质溶解度特征参数ΔPS与沥青质含量及胶质、沥青质含量之比的关系

中排除2#、8#、9#油样后的拟合曲线,线性回归率达0.6912),说明胶质与沥青质含量之比的增大,会导致沥青质稳定性增强。

然而,2#、8#和9#油样表现为异常值,与回归趋势不符。为了进一步分析产生异常值的原因,对比了油样ΔPS值与SARA参数(图4)和金属元素组成(图5)。从图4可以看出,1#、3#、4#、6#、7#和10#原油油样的ΔPS值与重烃、轻烃含量之比呈线性增加趋势(圆心符号),且ΔPS值也与原油中的有机金属含量呈正相关性(图5a)。而在2#、5#、8#和9#原油油样中则观察到了相反的趋势(正方形符号),这4种原油油样的ΔPS值虽然与有机金属(V和Ni)含量相关性较差,但却与无机金属含量呈负相关(图5b),即随着原油中无机含量的降低,沥青质稳定性下降,沉积倾向增加,这是因为这些原油中以储层微粒形式存在的无机金属会影响沥青质在不同溶剂中的溶解度,导致ΔPS值存在较大变化。进一步分析发现,5#油样中含有大量Na(含量为258 mg/L)和S(含量为8021 mg/L)元素,推测可能是储层矿物中含有硫酸钠,导致沥青质稳定性受到影响。而9#油样中存在高浓度的Na(含量为622 mg/L)和K(21 mg/L)元素,是引发沥青质稳定性异常的主要原因。

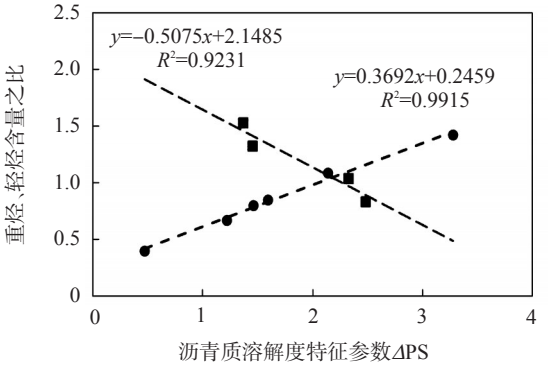


图4　原油中重烃、轻烃含量之比与ΔPS的关系

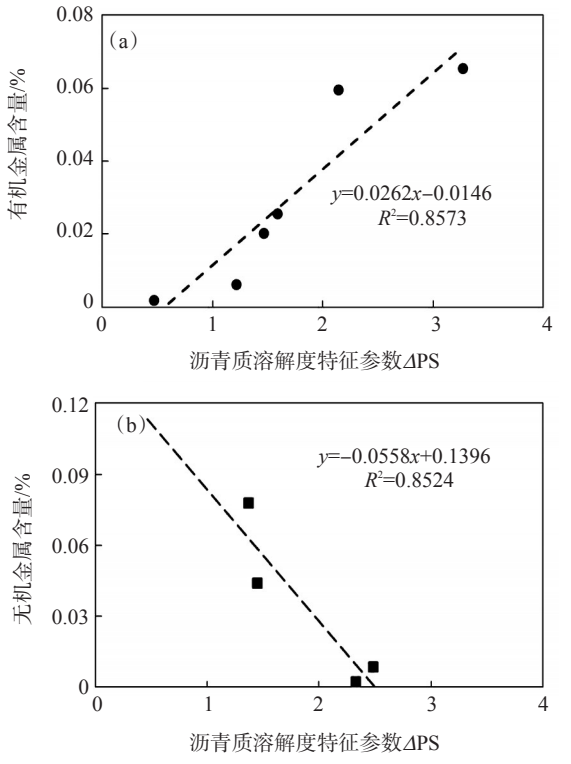


图5　沥青质溶解度特征参数ΔPS与有机、无机金属含量的关系

2.2　沥青质物性特征

2.2.1　沥青质的极性

采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)可以定性评价沥青质的极性。沥青质的极性主要由偶极矩决定,而偶极矩又取决于分子大小和结构[20]。FTIR光谱提供了对键结构的分析,通过识别具有非对称结构的分子,将其与沥青质的极性联系起来。此外,由于氢键可以增强摩尔偶极矩,可以通过量化沥青质油样中的氢键来评估沥青质的极性。图6为原油油样(1#、2#、5#、8#)及其正戊烷不溶性沥青质的

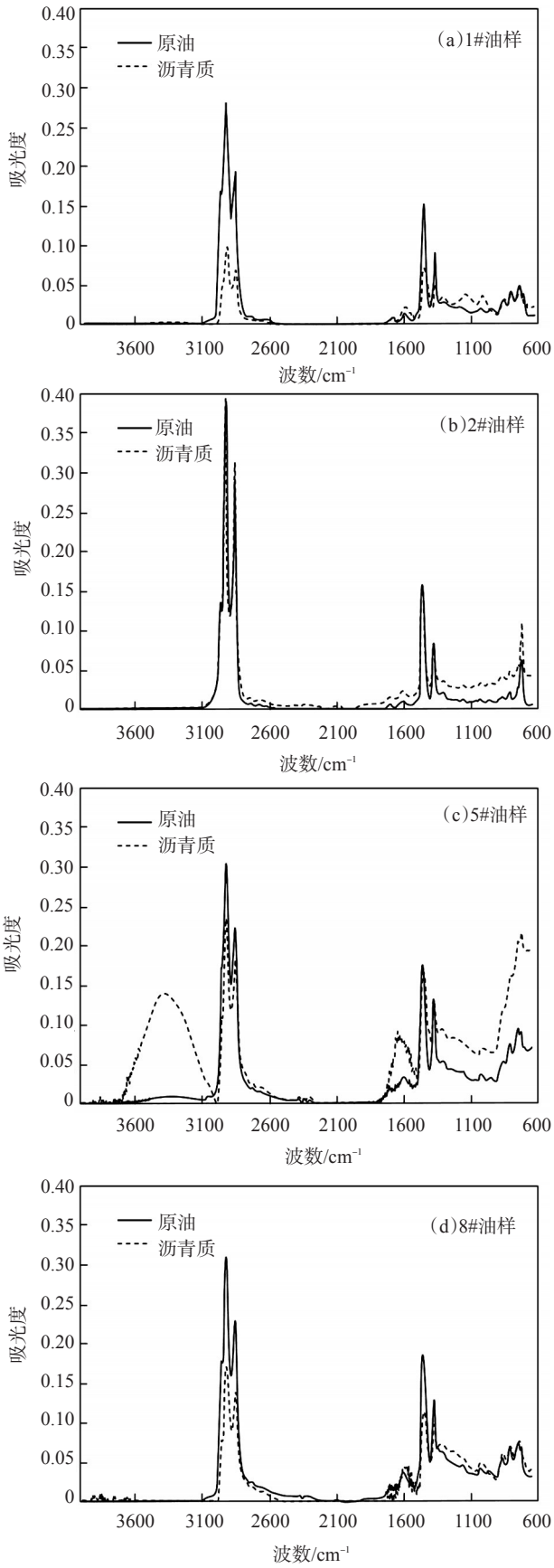


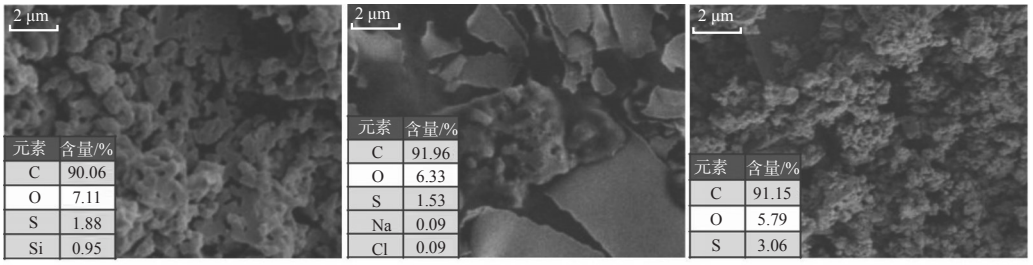
图6 原油及其正戊烷不溶性沥青质的FTIR光谱图

FTIR图。由于其他原油油样及其正戊烷不溶性沥青质的FTIR图基本相似，因此选取1#原油油样为代表进行分析。从图6(a)可以看出，1#原油及其正戊烷不溶性沥青质的谱图中，在3600～3100 cm^{-1}附近为氢键(即O—H或N—H)伸缩振动吸收峰；在1760～1670 cm^{-1}和1260～1000 cm^{-1}范围内的振动峰则是由其他极性分子引起，例如酮、醛和醇，它们分别与C=O和C—O键相关。在1600、1475 cm^{-1}处的强波峰与含有C=C键的芳香化合物有关。在2953～2853 cm^{-1}，1458～1376 cm^{-1}和720 cm^{-1}附近为—CH_3、—CH_2和$(CH_2)n$，n>4伸缩振动吸收峰。

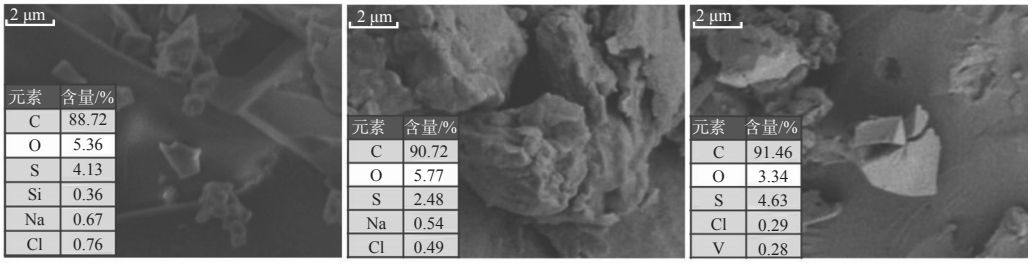
然而，在2#和5#油样的FTIR光谱中观察到一些异常。图6(b)中2#油样FTIR光谱与其他沥青质油样存在差异，主要在脂肪族C—H键区域具有异常高的峰值。Krump等[21]将这一变化归因为大量蜡质的存在。此外，2#油样的FTIR光谱不同于正戊烷和正庚烷的FTIR光谱，在1600 cm^{-1}附近的轻微峰值则由蜡中含有的少量芳香化合物的伸缩振动而引起，这也进一步验证了2#油样中存在蜡的结论。图6(c)中5#油样在3600～3000 cm^{-1}和800～600 cm^{-1}的波数上有显著峰值，这与蒸馏水的FTIR光谱特征相似，主要由大量O—H键的伸缩振动引起，说明由于原油油样中存在水，导致不溶性沥青质表面也附着有水分子，进一步验证了上一节中得出的“5#油样由于大量存在水导致沥青质稳定性异常”的结论。此外，8#油样的FTIR光谱与1#油样基本相似，未发现明显异常，见图6(d)。

2.2.2 沥青质沉积物的特征

图7为1#、2#、8#油样中正戊烷不溶性沥青质和正庚烷不溶性沥青质的SEM图像以及对应沥青质表面的元素类型及含量。从图7(a)和(b)均可以观察到正戊烷和正庚烷不溶性沥青质表面组分存在杂质(或无机物)，结合能谱分析(EDS)可知，除有机烃外，沥青质沉积物还包括主要由钠、氯、钙和铝构成的无机矿物，而储层中岩石则是这些无机矿物的主要来源。此外可以进一步看出，与正戊烷不溶性沥青质相比，极性更高的正庚烷不溶性沥青质表现出更高的聚集倾向，并以更大的块状或簇状存在。而正庚烷不溶性沥青质的碳浓度较低，无机元素(钠、氯、钙和铝)浓度较高，这说明正庚烷不溶性沥青质与极性黏土或其他储层组分的相互作用的亲



(a)正戊烷沥青质



(b)正庚烷沥青质

图7　正戊烷与正庚烷不溶性沥青质的SEM图像

和力更大。尽管SEM-EDS结果为沥青质沉积物表面无机物含量的存在提供了证据,但仍难以评估这些元素对沥青质整体稳定性的影响。

2.2.3　沥青质的电学性质

为了进一步明确无机元素对原油中沥青质稳定性的影响,通过测量沥青质水溶液上清液的总溶解固体(TDS)值、pH值、电导率、颗粒粒径及Zeta电位值来评价无机微粒与极性化合物的相互作用,进而研究沥青质的电学性质。由表3可知,10种原油沥青质水溶液上清液的TDS值为1.3～57.6 mg/L,

表3　沥青质水溶液上清液的电学参数

原油油样编号	TDS值/(mg·L⁻¹)	pH值	电导率/μS	颗粒粒径/nm	Zeta电位/mV
1	40.3	2.68	80.6	4 020.6	−25.1
2	1.3	4.60	2.6	1 990.2	−5.9
3	8.4	3.03	16.9	5 123.2	−28.4
4	5.7	4.67	11.4	13 526.1	−16.1
5	46.6	4.82	93.2	197.4	−36.2
6	8.7	4.18	17.4	2144.1	−24.0
7	17.4	4.42	34.7	13 489.35	−16.9
8	21.6	5.55	43.1	14 792.4	−23.8
9	57.6	6.74	115.5	5 907.195	−22.1
10	48.2	5.66	97.2	1974	−22.2

如此高的TDS值表明极性沥青质与储层中无机成分之间的存在相互物理作用。10种原油沥青质水溶液上清液的电导率为2.6～115.5 μS。通过分析TDS值与电导率之间的关系(图8)可知,两者之间具有很好的线性关系,说明沥青质水溶液上清液的电导率与溶液中总溶解固体浓度大小有直接关系。

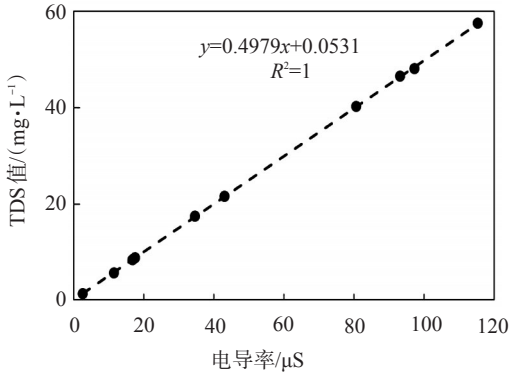


图8　沥青质沉积物水溶液TDS值与电导率的关系

Zeta电位表示浸没在连续分散介质中的带电分散胶体团簇之间的静电排斥程度,是定量评价电荷对沥青质稳定性影响的关键参数。由表3可知,10种正戊烷不溶性沥青质水溶液的Zeta电位值均为负数,说明沥青质表面存在大量与砂岩和黏土矿物有关的带负电荷的无机微粒,而这些带电微粒之间

的相互作用又会影响沥青质的稳定性。相比其他油样，5#油样水溶液的Zeta电位绝对值最大，说明该油样的带电分散胶体团簇之间的静电排斥力较强，沥青质稳定性相对较好，出现聚集倾向的可能性较小。图9为沥青质颗粒粒径与Zeta电位的关系。从图9可以看出，除2#和8#油样外，Zeta电位与沥青质颗粒粒径呈指数关系，也就是说沥青质颗粒粒径随Zeta电位绝对值的降低而增大，说明Zeta电位绝对值越大的油样，其沥青质的稳定性更好。

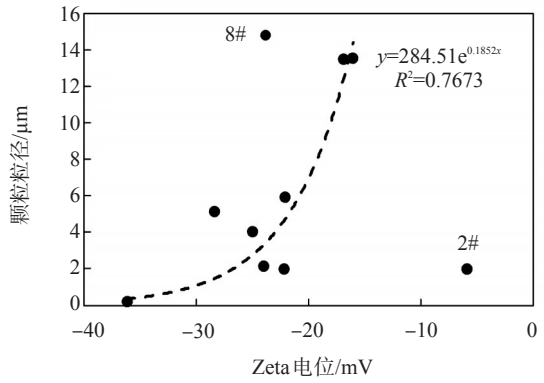


图9 Zeta电位与沥青质颗粒粒径的关系

图10为Zeta电位与原油中沥青质含量的关系。从图10可以看出，除了2#和5#油样外，其他油样的Zeta电位与原油中沥青质含量呈近线性关系。这表明由于无机微粒存在而产生的电荷可以稳定原油中的沥青质颗粒，并降低沥青质颗粒的聚集倾向。

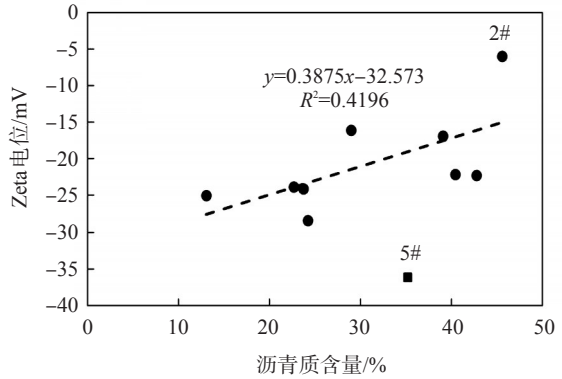


图10 Zata电位与原油中沥青质含量的关系

图11为采用高精度电子显微镜观测到的原油中不含无机微粒的沥青质与含有NaCl的沥青质图像。从图11可以看出，不含无机微粒的沥青质聚集倾向明显，沥青质颗粒粒径较大，而当原油中含有NaCl时，在NaCl晶体周围聚集的沥青质团簇粒径明显偏小，且聚集倾向较弱，说明无机盐可以通过抵消两个带负电荷沥青质簇之间的斥力来吸引它们，从而达到提高沥青质稳定性的效果。

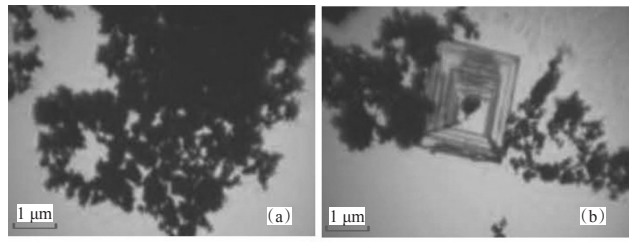


图11 不含无机微粒的沥青质(a)和含NaCl的沥青质(b)的电子显微图像

虽然储层中无机微粒能够稳定原油中沥青质，不会对沥青质的失稳产生显著影响，但当储层中加入外部无机元素时，可能会对沥青质稳定性产生不利影响，并导致沥青质沉积。因此，在注水开发或水力压裂前，需要详细分析注入水与沥青质之间的相互作用，以避免沥青质失稳，沉积堵塞井筒和储层。

3 结论

除异常原油油样外，其余原油的密度和黏度与重烃与轻烃含量之比呈正比，原油中H含量和H、C碳物质的量比随沥青质含量的增加而降低，非烃化合物含量则随沥青质含量的增加而增大。沥青质的稳定性随原油中沥青质含量的增加而减弱，随胶质、沥青质含量之比的增加而增强。

原油中蜡、水以及矿物杂质的存在会对沥青质稳定性产生显著影响。虽然原油中总金属元素含量很小，但却会对沥青质稳定性产生重要影响。有机金属元素会破坏沥青质的稳定性，而来自储层的无机金属元素微粒则会增强沥青质稳定性，减少其沉积倾向。

正戊烷和正庚烷不溶性沥青质表面存在大量与砂岩和黏土矿物有关的带负电荷的无机微粒，无机微粒的存在能够产生电荷，稳定原油中的沥青质，降低沥青质的聚集倾向，Zeta电位绝对值越大，沥青质的稳定性越好。

参考文献：

[1] FAKHER S, IMQAM A, WANAS E. Investigating the viscosity reduction of ultra-heavy crude oil using hydrocarbon soluble low molecular weight compounds to improve oil production and

transportation [C]. SPE International Heavy Oil Conference and Exhibition. Kuwait City, Kuwait, 2018.
[2] ROGEL E, LEON O, ESPIDEL Y, et al. Asphaltene stability in crude oils[J]. SPE Prod Facil, 2001, 16(2): 84-88.
[3] 雷浩. 低渗储层CO_2驱油过程中沉淀规律及防治对策研究[D]. 北京:中国石油大学(北京),2017.
[4] GOLKARI A, RIAZI M. Experimental investigation of miscibility conditions of dead and live asphaltenic crude oil CO_2 systems [J]. J Petrol Explor Prod Technol, 2017, 7(2): 597-609.
[5] PUNASE A, AGUIAR J, MAHMOUDKHANI A. Impact of inorganic salts and minerals on asphaltene stability and inhibitor performance [C]// SPE International Conference on Oilfield Chemistry. Galveston, Texas, USA, April 8-9, 2019.
[6] 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.
[7] LASHKARBOLOOKI M, AYATOLLAHI S, RIAZI M. Effect of salinity, resin, and asphaltene on the surface properties of acidic crude oil/smart water/rock system [J]. Energ Fuel, 2014, 28 (11):6820-6829.
[8] 楚艳苹, 胡玉峰, 明云峰, 等. 高压注气过程中沥青质沉淀机理及规律的实验研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(2):74-77.
[9] LAWAL K A, CRAWSHAW J P, BOEK E S, et al. Experimental investigation of asphaltene deposition in capillary flow[J]. Energ Fuel, 2012, 26(4): 2145-2153.
[10] PRAKOSO A A, PUNASE A D, HASCAKIR B. A mechanistic understanding of asphaltenes precipitation from varying-saturate-concentration perspectives[J]. SPE Prod Oper, 2017, 32(1): 86-98.
[11] SHOJAATI F, MOUSAVI S H, RIAZI M, et al. Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water [J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56 (48):14362-14368.
[12] LIKHATSKV V V, SYUNYAEV R Z. New colloidal stability index for crude oils based on polarity of crude oil components [J]. Energ Fuel, 2010, 24(12): 6483-6488.
[13] ASHOORI S, SHARIFI M, MASOUMI M, et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability [J]. Egypt J Petrol, 2017, 26(1): 209-213.
[14] 王翠红,罗爱兰,王子军. NB/SH/T 0509-2010 石油沥青质四组分测定方法[S]. 北京:中国石化出版社, 2010.
[15] ROGEL E, OVALLES C, MOIR M. Asphaltene stability in crude oils and petroleum materials by solubility profile analysis [J]. Energ Fuel, 2010, 24 (8): 4369 -4374.
[16] PRAKOSO A, PUNASE A, ROGEL E, et al. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability [J]. Energ Fuel,2018, 32(6): 6482-6487
[17] SCHULER B, MEYER G, PENA D, et al. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(31): 9870-9876.
[18] LING N N, HABER A, GRAHAM B F, et al. Quantifying the effect of salinity on oilfield water-in-oil emulsion stability [J]. Energ Fuel, 2018, 32(9): 10042-10049.
[19] SINA A, BAHRAM S S. Experimental investigation of the brine effect on asphaltene precipitation and deposition during water injection in porous media using static and dynamic systems [J]. Energ Fuel, 2021, 35: 11141-11153.
[20] KRUMP H, ALEXY P, LUYT A S. Preparation of a maleated Fischer-Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride[J]. Polym Test, 2005, 24(2): 129-135.
[21] ALIMOHAMMADI S, ZENDEHBOUDI S, JAMES L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips [J]. Fuel, 2019, 252: 753-791.

Stability and Influencing Factors of Asphaltene in Crude Oil

SONG Jiangfeng
(*Liaohe Oilfield Construction Company, Ltd, PetroChina, Panjin, Liaoning 124010, P R of China*)

Abstract: the factors affecting the asphaltene stability in crude oil are complex, and the mechanism of the change of crude oil composition on the stability of asphaltene is still unclear. On the basis of measuring the density, viscosity, element composition and four components (saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, resin and asphaltene) content of 10 different crude oil samples, the composition of 10 crude oil samples and their interaction characteristics with asphaltene were studied by means of field emission scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy and Zeta potential evaluation. The influence of wax, water and inorganic salt on the stability of asphaltene. The results showed that the density and viscosity of crude oil were in direct proportion to the content ratio of heavy and light hydrocarbons. When the asphaltene content increased, the H content and molar ratio of H to C in crude oil decreased, while the non hydrocarbon content increased, and the stability of asphaltene decreased. Wax and water would change the composition of crude oil and affect the stability of asphaltene. The contents of inorganic and organic metals in crude oil were 0.0021%—0.0814% and 0.0007%—0.0655%, respectively. Organic metals such as vanadium and nickel would destroy the stability of asphaltene, while inorganic metals in the reservoir would enhance the stability of asphaltene. There were a large number of negatively charged inorganic particles on the surface of asphaltene sediment, resulting in negative Zeta potential of its aqueous solution. When the absolute value of Zeta potential was greater, the stability of asphaltene was better, indicating that the charge generated by inorganic particles could stabilize asphaltene in crude oil and reduce the aggregation tendency of asphaltene. The research results provided a reference for effective prevention of asphaltene deposition and mitigation of deposition damage.

Keywords: *asphaltic deposits*; *stability*; *four components*; *inorganic metals*; *Zeta potential*