

引用格式:潘竞军,蒲万芬,赵帅,等.近绝热条件下稠油低温氧化热效应研究[J].油气藏评价与开发,2020,10(6):110-114.

PAN J J, PU W F, ZHAO S, et al. Thermal effect caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil under quasi-adiabatic condition[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2020, 10(6):110-114.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2020.06.017

近绝热条件下稠油低温氧化热效应研究

潘竞军¹,蒲万芬²,赵帅²,坎尼扎提¹,王如燕¹,李一波²,万征¹,顾飞²

(1. 中国石油新疆油田工程技术研究院,新疆 克拉玛依 834000;

2. 西南石油大学油气藏地质与开发工程国家重点实验室,四川 成都 610500)

摘要:运用实验室自主研发的高温高压热跟踪补偿仪器开展了吉七稠油在近绝热条件下的低温氧化实验,分析了初期温度、石英砂、岩屑和介质比表面对油样低温氧化热释放的影响。实验结果表明:温度是影响原油低温氧化放热的重要因素,随着初期温度的增加,耗氧能力显著增加,氧化放热量增加,系统压力降低。在初期温度为160℃时,前26h内温度升高10.7℃,系统压力降低2.26MPa,产出气中氧气体积分数仅为2.5%,这表现出稠油明显的低温氧化热效应。介质比表面的增加与石英砂和岩屑的加入均能有效促进油样低温氧化热效应,但介质比表面效应对稠油低温氧化放热的贡献较小。

关键词:近绝热条件;稠油;低温氧化;热效应;比表面;石英砂

中图分类号:TE345

文献标识码:A

Thermal effect caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil under quasi-adiabatic condition

PAN Jingjun¹, PU Wanfen², ZHAO Shuai², KANNI Zhati¹, WANG Ruyan¹, Li Yibo², WAN Zheng¹, GU Fei²

(1. Research Institute of Technology, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay, Xinjiang 834000, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China)

Abstract: The influences of temperature, quartz sand, detritus and specific surface area of medium on thermal release caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil of Jiqi Oilfield have been investigated by self-designed high-temperature and high-pressure heat tracking compensation equipment. The results show that the temperature is the significant factor regarding heat release induced by low-temperature oxidation of heavy crude oil. As the initial temperature increases, the increase in capability of oxygen consumption and heat liberated as well as the reduction in pressure. When the initial temperature is 160℃, the temperature is improved by 10.7℃ in the first 26 hours coupled with the pressure reduction of 2.26 MPa and 2.5% of effluent oxygen concentration, showing obvious thermal effect caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil. Both the increment in the specific surface area and the addition of quartz sand and detritus can promote the thermal release induced by low-temperature oxidation of heavy oil, thereinto, the specific surface effect of medium gives a small contribution to the thermal release of low-temperature oxidation.

Key words: quasi-adiabatic conditions, heavy crude oil, low-temperature oxidation, thermal effect, specific surface area, quartz sand

近年来,火驱被视为一种具有潜力的提高稠油采收率技术,注空气有着其他气驱(如氮气驱)的效果,且空气中的氧气能够与原油会发生氧化反应,生成CO₂、烃类气体等,从而达到烟道气驱的效果^[1-3]。此外,氧化反应释放的热量能够降低油样黏度,实现

油样改质和达到更高的采收率^[4-5]。目前我国辽河油田、新疆油田等都陆续实施了火驱的先导性试验,部分区块已获得较为理想的效果。通常来说,火驱可依次分为低温氧化、燃料沉积(氧化热裂解)和高温氧化(燃烧)阶段,其中火驱的室内实验研究主要集

收稿日期:2018-07-17。

第一作者简介:潘竞军(1964—),男,博士,教授级高工,从事油田化学、提高采收率和采油工艺研究工作。地址:新疆克拉玛依市胜利路87号新疆油田工程技术研究院,邮政编码:834000。E-mail:panjingjun@petrochina.com.cn

基金项目:国家自然科学基金青年基金“稠油油藏火烧油层过程中焦炭沉积机理及燃烧特征研究”(51704245);中国石油科技创新基金“考虑裂缝热扩展行为的页岩油藏注气提高采收率机理研究”(2019D-5007-0212)。

中在后2个阶段,而对低温氧化的深入研究较为缺乏。

常规的热分析技术主要包括:热重分析仪(TG)、差示扫描量热仪(DSC)、燃烧管(CT)等^[6-8]。然而,这些技术都没能实现绝热条件,无法研究油藏条件下原油氧化热效应。此外,一些学者还开展加速量热仪(ARC)实验来分析原油氧化放热情况^[9-10],为了保证温度监测的精确性,通常ARC反应腔的容量较小,这与油藏实际驱油过程存在着很大差别。基于以上问题,该实验室自主研发了一套用于分析原油氧化热释放的“大型高温高压热跟踪补偿绝热静态氧化仪器”。该仪器能够保证反应过程中放出的绝大多数热聚集于反应腔体内,也拥有更大容量的腔体^[11],因此,能够更好地研究原油氧化热效应。

利用自主研发的热分析设备开展了吉七稠油低温氧化热分析实验,系统研究了多因素对稠油低温氧化阶段原油放热规律和耗氧能力的影响,为吉七区块实施火驱提供技术支撑。此外,对其他稠油区块如何高效实施火驱具有借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验条件

主要实验材料:新疆吉七区块脱水稠油(表1)、现场岩屑、干燥空气、干燥氮气。

主要实验设备:①自主研发的大型高温高压热跟踪补偿绝热静态氧化仪器,具体设计思路和原理已在相关专利中报道^[11];②多功能岩心驱替设备(DGM-III型);③恒压恒流泵(P11-02-02);④气相色谱仪(HP6890 Series)。

表1 稠油的基本物性参数

Table 1 Basic physical parameters of heavy crude oil

黏度(40℃)/ (mPa·s)	密度(40℃)/ (g·cm ⁻³)	四组分/%			
		饱和烃	芳香烃	胶质	沥青质
17 418	0.943 5	28.09	31.45	32.86	7.60

1.2 实验流程

1) 将稠油和150~160目的油藏岩屑按一定的质量比(1:1)混合均匀,随后将该混合物装入热跟踪补偿仪器中。

2) 根据图1所示连接好整体设备,并且检查设备的密封性。

3) 设定保温套温度、伴热温度和加热温度。

4) 待监测到反应筒体内实验样品升温至实验温度,向反应筒体注入加热空气,然后向环空注入加热氮气。待压力升至15 MPa时停止注气,并关闭空气进样口和点击仪器面板上“自动跟踪”的按钮。

5) 设置压力和温度的采集时间间隔,记录它们的变化。

6) 当氧化时间达到6 d,结束实验,停止温度跟踪补偿。

7) 重复上述步骤进行不同初期条件下的绝热氧化实验。

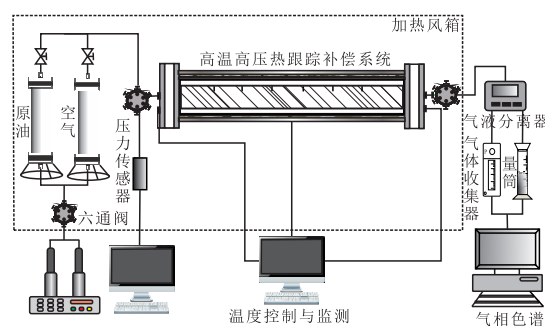


图1 氧化实验流程

Fig. 1 Oxidation experiment process

2 实验结果与分析

2.1 温度对稠油氧化升温的影响

因为实验过程中6根探针监测到的温度变化相近,所以仅选择其中一根探针(探针4)作为分析对象。从图2可以看出,当初期温度为160℃时,探针4的温度在前26 h内上升了10.7℃;当反应时间超过26 h,反应温度趋于平缓。上述结果表明:当油样与空气接触时,氧化反应快速发生并放出大量的热;氧气体积分数和原油氧化活性随着反应时间的增加而有所下降,所以氧化反应速率降低,热释放减少,反应温度趋于平缓。此外,可以发现当初期温度分别为40℃和80℃时,最高温度分别升高1.1℃和4.8℃。初期温度为160℃的最大温度变化率为1.44℃/h,明显高于初期温度为40℃时的0.09℃/h;并且随着初期温度的上升,达到最高温度需要的反应时间也持续降低,40℃时需要35.5 h,而160℃时仅需要26 h。上述结果表明:温度是影响稠油氧化反应速率的关键因素,这是由于温度的上升能够增加氧原子与原油中活性碳烃分子的碰撞,从而加速氧化反应速率,

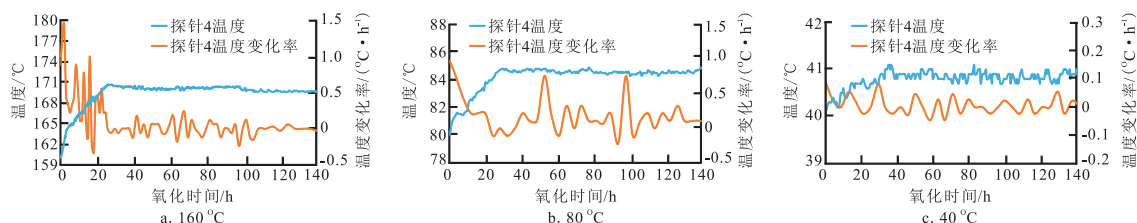


图2 不同初期温度下稠油低温氧化过程中温度变化曲线

Fig. 2 Temperature variation curves during low-temperature oxidation of heavy crude oil under different initial temperatures

且温度的上升也能够增强更多组分的反应活性,导致氧化反应程度更加剧烈,放出更高的热能^[12]。

如图3所示,反应初期压力降低较多,随后趋于平缓。该压力下降的主要原因为空气在原油中的溶解以及反应釜内氧化反应消耗 O_2 ,寇建益^[13]认为氧化反应过程中主要的压降来自油样氧化对 O_2 的消耗,而由于空气溶解而导致的压降往往较小。初期温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时压降为 0.39 MPa ,而初期温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时压降达到了 2.26 MPa 。此外,因为该氧化反应是在近绝热环境下发生的,随着反应温度持续升高,反应釜内气体和稠油会逐渐膨胀,由此会导致压力升高。但是在初期温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的实验中并未发现此现象,这可归因于初期温度低,稠油氧化热效应低,温度升高促使的压升低于氧化耗氧导致的压降,于是系统内并未出现压力的上升。表2列出了近

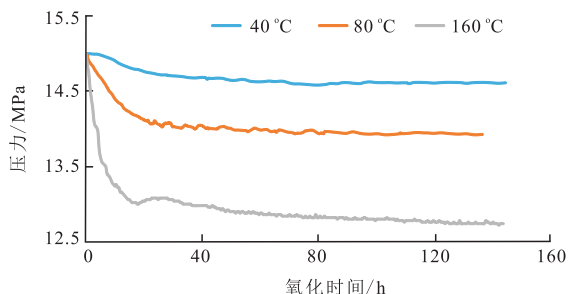


图3 不同初期温度下稠油低温氧化过程中压力变化曲线

Fig. 3 Pressure variation curves during low-temperature oxidation of heavy crude oil under different initial temperatures

表2 近绝热氧化实验产出气分析结果
Table 2 Experimental results of evolved gases during oxidation under high-pressure and quasi-adiabatic conditions

反应样品	初期温度/ $^\circ\text{C}$	产出气分析/%			
		O_2	N_2	(CO_2+CO)	(C_1-C_6)
油样	40	19.5	79.9	0	0
油样	80	17.9	81.7	0.1	0.2
油样	160	2.5	87.2	7.8	2.4
油样+石英砂(70~80目)	160	2.2	87.0	8.3	2.6
油样+石英砂(150~160目)	160	1.9	87.2	8.4	2.5
油样+岩屑(150~160目)	160	0.9	87.1	9.3	2.7

绝热氧化实验产出气分析结果,随着温度从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 增加至 $160\text{ }^\circ\text{C}$,剩余氧体积分数从 19.5% 降低至 2.5% , $CO+CO_2$ 体积分数也随之显著增加。这一变化与温度和压力变化曲线(图2、图3)有着很好的对应关系。

2.2 石英砂及岩屑对氧化升温的影响

石英砂及岩屑对稠油氧化放热影响的曲线如图4所示,加入油藏岩屑后,监测到系统内最高温度为 $173.5\text{ }^\circ\text{C}$,而相同条件下稠油的最高温度为 $170.7\text{ }^\circ\text{C}$,并且达到最高温度所需时间也从纯稠油的 26 h 缩短至 23.2 h 。该结果表明:岩屑对氧化放热亦具有较大的促进作用。多数学者认为岩屑的催化作用及比表面效应是岩屑促进氧化反应的主要原因^[14-15]。催化作用主要与岩屑中所含金属离子(尤其是过渡金属离子)的含量和类型有关^[16]。此外,增加了同样目数石英砂(150~160目)的对比分析测试。结果表明混有石英砂的系统温度最多增加了 $11.2\text{ }^\circ\text{C}$,仅比纯稠油系统高 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$,且达到最高温度所耗费时间为 25.6 h ,和纯稠油系统所需时间接近。这是由于石英砂没有催化作用,而增加的比表面对稠油氧化放热贡献也较小。于是,可总结出该油藏岩屑对油样氧化热释放的促进作用主要源于岩屑的催化作用。同时由表2可发现,加入石英砂或岩屑后,产出气中 O_2 体积分

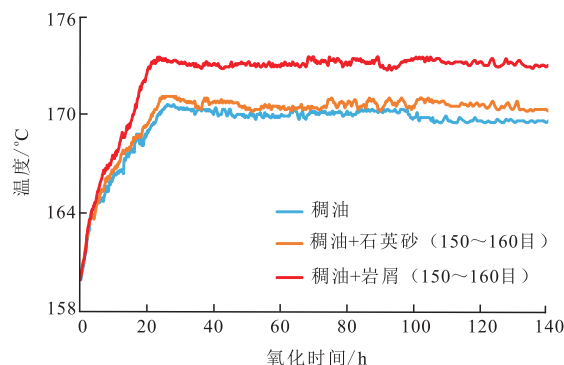


图4 石英砂及岩屑对稠油低温氧化放热影响

Fig. 4 Effects of quartz sand and detritus on heat release caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil

数降低,CO₂体积分数上升,上述结果均说明油藏岩屑和石英砂均能促进氧化进程。但岩屑体系CO₂+CO的生成量明显比石英砂体系的多,这再次证明了岩屑的催化作用能够促进氧化反应的进行,部分的含氧衍生物(酮、醛、酸等)能够进一步发生脱羧和脱羧反应。

2.3 介质比表面对氧化升温的影响

做了不同粒径(粒径越小,比表面越大)石英砂的对比实验来分析氧化放热量对比表面的敏感性。实验曲线如图5所示,可观察到在氧化釜内添加的2种目数的石英砂(70~80目和150~160目)对氧化热效应的影响较小,前者的系统温度在25.7 h最高升至171℃,后者的系统温度在25.6 h最高升至171.2℃,该结果表明稠油低温氧化热释放对比表面的敏感性较低。VARFOLOMEEV等^[7]总结出石英砂的比表面效应能够使氧化反应活化能减少,但并没有发现石英砂的粒径对低温氧化反应活化能和温度范围影响的明确规律。分析认为:这可能是由于颗粒比表面的变化对氧化作用较弱,从而导致形成的差异小。如表2所示,随着介质比表面的增加,耗氧量和CO₂+CO生成量均略微增加,该现象也证明介质比表面的增加对稠油低温氧化热效应的贡献较小。

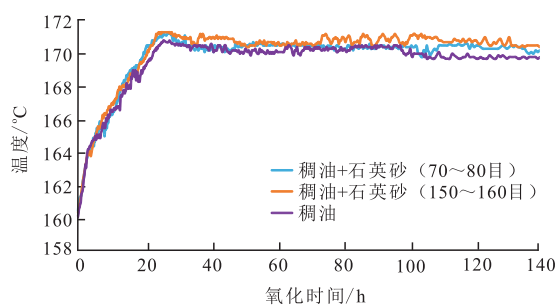


图5 介质比表面对稠油低温氧化放热影响

Fig. 5 Effect of specific surface area of medium on heat release caused by low-temperature oxidation of heavy crude oil

3 结论

应用实验室自主研发的热跟踪补偿仪器开展了在近绝热条件下吉七稠油的低温氧化实验。所得结论如下:

1) 随着初期温度上升,系统温度升高幅度和升降幅度增加。当初期温度上升至160℃时,原油氧化

热效应明显,前26 h内温度升高10.7℃,系统压力降低2.26 MPa,产出气中氧气体积分数仅为2.5%。建议油藏注空气前期采用电加热、注蒸汽等方式预热地层,以达到适合的低温氧化初期温度。良好的低温氧化热效应可促进原油轻烃组分缩合或重质组分支链脱氢缩聚,为燃料沉积阶段形成焦炭提供原料。

2) 加入岩屑后,系统最高温度升高13.5℃,比纯稠油升高了2.8℃。在加入石英砂后,系统最高温度升高11.2℃,仅比纯稠油升高0.5℃。与比表面效应相比,吉七油藏岩屑的催化作用更有利于促进稠油低温氧化放热。

3) 随着介质比表面的增加,耗氧量、CO₂+CO生成量仅小幅上升。这证明介质比表面效应对稠油低温氧化放热的贡献较小。

参考文献

- [1] 李睿珊,何建华,唐银明,等.稠油油藏氮气辅助蒸汽增产机理试验研究[J].石油天然气学报,2006,28(1):72-75.
LI R S, HE J H, TANG Y M, et al. Experiment on the mechanism of nitrogen-assisted steam stimulation in heavy oil reservoirs[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2006, 28(1): 72-75.
- [2] 马春红,段永旭.注38块蒸汽复合烟道气驱试验研究[J].特种油气藏,2001,8(4):74-78.
MA C H, DUAN Y X. Experimental study on compound steam-flue gas drive in block Wa 38[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2001, 8(4): 74-78.
- [3] KUHLMAN M I. Expanded uses of nitrogen, oxygen and rich air for increased production of both light oil and heavy oil[C]// paper SPE-86954-MS presented at the SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium and Western Regional Meeting, 16-18 March, 2004, Bakersfield, California, USA.
- [4] ZHAO S, PU W F, VARFOLOMEEV M A, et al. Comprehensive investigations into low temperature oxidation of heavy crude oil[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 171: 835-842.
- [5] 张旭,刘建仪,孙良田,等.注空气低温氧化提高轻质油气藏采收率研究[J].天然气工业,2004,24(4):78-80.
ZHANG X, LIU J Y, SUN L T, et al. Research on the mechanisms of enhancing recovery of light-oil reservoir by air-injected low-temperature oxidation technique[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(4): 78-80.
- [6] ZHAO S, PU W F, SUN B S, et al. Comparative evaluation on the thermal behaviors and kinetics of combustion of heavy crude oil and its SARA fractions[J]. Fuel, 2019, 239: 117-125.
- [7] ZHAO S, PU W F, YUAN C D, et al. Thermal behavior and kinetic triplets of heavy crude oil and its SARA fractions during combustion by high-pressure differential scanning calorimetry[J]. Energy Fuels, 2019, 33(4): 3176-3186.
- [8] VARFOLOMEEV M A, GALUKHIN A, NURGALIEV D K, et al. Thermal decomposition of Tatarstan Ashal'cha heavy crude

- oil and its SARA fractions[J]. Fuel, 2016, 186: 122–127.
- [9] SANTOS R G D, VARGAS J A V, TREVISAN O V. Thermal analysis and combustion kinetic of heavy oils and their asphaltene and maltene fractions using accelerating rate calorimetry[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(11): 7140–7148.
- [10] VARGAS J A V, SANTOS R G D, TREVISAN O V. Evaluation of crude oil oxidation by accelerating rate calorimetry[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2013, 113 (2): 897–908.
- [11] 蒲万芬,袁成东,金发扬,等. 高温高压热跟踪补偿绝热静态氧化及动态氧化驱替装置:CN105044312A[P]. 2015–11–11. PU W F, YUAN C D, JIN F Y, et al. High-temperature and high-pressure thermal tracking compensation heat insulation static oxidization and dynamic oxidization displacement device: CN105044312A[P]. 2015–11–11.
- [12] WANG J X, WANG T F, FENG C M, et al. Catalytic effect of transition metallic additives on the light oil low-temperature oxidation reaction[J]. Energy & Fuels, 2015, 29 (6): 3545–3555.
- [13] 寇建益. 温度变化对原油低温氧化过程影响研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(理化技术研究所), 2008.
- KOU J Y. Research on the effect of temperature on the LTO process of crude oil[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Technical Institute of Physics and Chemistry), 2008.
- [14] PU W F, PANG S S, JIA H. Using DSC/TG/DTA techniques to reevaluate the effect of clays on crude oil oxidation kinetics[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2015, 134: 123–130.
- [15] KÖK M V. Influence of reservoir rock composition on the combustion kinetics of crude oil[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2009, 97(2): 397–401.
- [16] YU X C, QU Z, KAN C B, et al. Effect of different clay minerals on heavy oil oxidation during ignition process[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 12839–12847.
- [17] VARFOLOMEEV M A, NURGALIEV D K, KÖK M V. Thermal, kinetics, and oxidation mechanism studies of light crude oils in limestone and sandstone matrix using TG-DTG-DTA: Effect of heating rate and mesh size[J]. Liquid Fuels Technology, 2016, 34(19): 1647–1653.

(编辑 李青)

(上接第109页)

- reduction in flow of water with particles in porous media[J]. Transport in Porous Media, 2007, 70(1): 43–62.
- [12] MOHAN K K, FOGLER H S. Colloidally induced smectitic fines migration: Existence of microquakes[J]. AIChE Journal, 1997, 43(3): 565–576.
- [13] PEDARLA A, PUPPALA A J, HOYOS L R, et al. Evaluation of swell behavior of expansive clays from internal specific surface and pore size distribution[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2016, 142(2): 41–58.
- [14] MUECKE T W. Formation fines and factors controlling their movement in porous media[J]. Journal of Petroleum Technology, 1979, 31(2): 144–150.
- [15] AMAERULE J O, KERSEY D G, NORMAN D K, et al. Advances in formation damage assessment and control strategies[C]// paper PETSOC-88-39-65 presented at the Annual Technical Meeting, 12–16 June, 1988, Calgary, Alberta, Canada.
- [16] KHALIL C N, ROCHA N O, SILVA E B. Detection of formation damage associated to paraffin in reservoirs of the Recôncavo Baiano[C]// paper SPE-37238-MS presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry, 18–21 February, 1997, Houston, Texas, USA.
- [17] 李欢,王小琳,任志鹏,等. 注入水水质对姬塬长8油藏储层伤害的影响研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(24): 6003–6007. LI H, WANG X L, REN Z P, et al. The impact of injected water quality on reservoir damage of Chang8 number in Jiyuan[J]. Science Technology and Engineering, 2012, 12 (24): 6003–6007.
- [18] 刘清云,黄卫红,刘磊,等. 克拉玛依油田注水储层伤害与水质问题分析[J]. 地质科技情报, 2017, 36(4): 210–214. LIU Q Y, HUANG W H, LIU L, et al. Reservoir damage and quality index of injected water in Karamay Oilfield[J]. Geological Science and Technology Information, 2017, 36 (4): 210–214.
- [19] ABRAMS A. Mud design to minimize rock impairment due to particle invasion[J]. Journal of petroleum technology, 1977, 29 (5): 586–592.
- [20] VAN OORT E, VAN VELZEN J F G, LEERLOOIJER K. Impairment by suspended solids invasion: testing and prediction[J]. SPE Production and Facilities, 1993, 8(3): 178–184.
- [21] BANSAL K M, CAUDLE D D. A new approach for injection water quality[C]// paper SPE-24803-MS presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 4–7 October, 1992, Washington, D.C., USA.
- [22] 黄勇,于冠宇. 高效处理油田作业废水技术的研究及应用[J]. 石油与天然气化工, 2020, 49(3): 135–138. HUANG Y, YU G Y. Study and application on high effective treatment technology of operation wastewater in oilfield[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49(3): 135–138.

(编辑 常燕)