文章编号:1673-5005(2016)03-0107-06

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.03.014

# 利用超临界 CO, 解除地层石蜡堵塞实验研究

孙雪1,倪红坚1,王学迎1,王瑞和1,于占淼2,周通3

 (1.中国石油大学非常规油气与新能源研究院,山东青岛 266580; 2.中石化中原石油工程有限公司钻井二公司, 河南濮阳 457001; 3.南京汽轮电机(集团)有限责任公司,江苏南京 210000)

摘要:采用室内模拟实验装置研究超临界 CO<sub>2</sub> 解除地层石蜡堵塞的可行性,并分析超临界 CO<sub>2</sub> 解堵石蜡的作用机制 及驱替参数对解堵效果的影响规律。结果表明:超临界态 CO<sub>2</sub> 对石蜡具有溶胀和冲刷双重作用,其解堵效果远好于 气态和液态 CO<sub>2</sub>;随着驱替时间延长,解堵效果逐渐变好,超过一定时间后,岩心渗透率不再增加;解堵效果随着温度 和驱替速度的增大而变好;随着压力的升高,解堵效果先增强后减弱,存在一个最佳解堵压力。

关键词:超临界 CO<sub>2</sub>; 地层石蜡堵塞; 解堵; 溶胀; 影响因素

中图分类号:TE 357 文献标志码:A

**引用格式**:孙雪,倪红坚,王学迎,等.利用超临界 CO<sub>2</sub> 解除地层石蜡堵塞实验研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(3):107-112.

SUN Xue, NI Hongjian, WANG Xueying, et al. Experimental study on removing formation paraffin deposits using super-critical carbon dioxide [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(3):107-112.

# Experimental study on removing formation paraffin deposits using super-critical carbon dioxide

SUN Xue<sup>1</sup>, NI Hongjian<sup>1</sup>, WANG Xueying<sup>1</sup>, WANG Ruihe<sup>1</sup>, YU Zhanmiao<sup>2</sup>, ZHOU Tong<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Unconventional Oil & Gas and New Energy, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
 2. The No. 2 Drilling Company of Zhongyuan Oilfield Service Corporation, SINOPEC, Puyang 457001, China;
 3. Nanjing Turbine Motor (Group) Company Limited, Nanjing 210000, China)

**Abstract**: The feasibility of removing formation paraffin deposits by super-critical carbon dioxide was studied through indoor simulation test apparatus. The mechanism of super-critical carbon dioxide removing paraffin deposits and the influence of flooding parameters were analyzed. Experimental results show that the plug removing performance of super-critical carbon dioxide is much better than gaseous and liquid carbon dioxide due to the combined effects of swelling and flooding of super-critical carbon dioxide on the paraffin. The plug removal effect becomes better with the displacement time increase. And the permeability of cores would not increase after several hours. The plug removing effect becomes better as the temperature and flow rate increases. As the flooding pressure rises, the plug removing effect increases firstly then decreases and there is an optimum pressure for removing paraffin plugging by super-critical carbon dioxide.

Keywords: super-critical carbon dioxide; formation paraffin deposit; plug removing; swelling; influence factors

石蜡沉积通常发生在油管、输油管线和生产设 备上,导致管线堵塞和设备失效等严重问题[1]。在

收稿日期:2015-12-20

基金项目:国家"973"重点基础研究发展计划(2014CB239202);中央高校基本科研业务费专项(27R1402019A);教育部博士点基金项目 (20120133110011,20130133110006)

作者简介:孙雪(1984-),女,博士研究生,研究方向为高压水射流、超临界二氧化碳射流、石油钻井理论与技术。E-mail:sunxue\_upc@s.upc.edu.cn。

通讯作者:倪红坚(1972-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为石油钻井工具、高效破岩方法与技术、高压水射流、超临界二氧化碳射流理论与技术。E-mail:nihj@upc.edu.cn。

高含蜡油藏和凝析气藏中,石蜡在地层孔隙中的沉 积和堵塞也是不容忽视的问题<sup>[24]</sup>。地层石蜡的沉 积堵寒有两方面原因:一是长期的注水开发导致储 层温度降低,二是生产井附近压力下降过快,原油中 溶解气的逸出。清除地层石蜡堵塞比管线清蜡的难 度大<sup>[5]</sup>。常用于管线清蜡的机械清蜡和表面能防 蜡技术不能用于地层除蜡<sup>[6]</sup>。传统的热力清蜡能 量消耗大,处理范围小。最常用的地层清蜡方法是 化学清蜡剂,包括有机溶剂和水基分散剂。但有机 溶剂有毒性、易燃爆<sup>[7]</sup>,对地层伤害大,而水基分散 剂不适于含黏土地层<sup>[8]</sup>。微生物清蜡是一种新兴 的环保型清蜡方法<sup>[9]</sup>,但其成本较高,现场应用受 到限制。超临界 CO,具有无毒、不易燃爆、成本低、 对有机物溶解性好的特性,作为一种环保的萃取溶 剂普遍应用于化工行业<sup>[10]</sup>。超临界 CO,可以溶胀 原油,降低原油黏度,较多地被用于注气提高油藏采 收率<sup>[11]</sup>。超临界 CO, 对有机物具有较强的溶解能 力<sup>[12]</sup>。笔者研制高温高压 CO, 解堵实验装置, 通过 室内实验研究超临界 CO, 解除地层石蜡堵塞的可 行性,分析驱替温度、驱替压力、驱替时间、驱替速度

对超临界 CO, 解除石蜡堵塞效果的影响规律。

# 1 实验装置与材料

高温高压 CO, 解堵模拟实验装置见图 1。该装 置由平流泵、活塞式中间容器、岩心夹持器、增压泵、 背压阀、温控系统及压力监测系统组成。平流泵为 2PBOOC 系列平流泵(北京卫星制造厂),工作范围0 ~20 mL/min.可提供恒流量的动力将活塞式容器 中的流体注入岩心。活塞式中间容器的容积为2 L, 耐压 40 MPa, 耐温 200 ℃, 用于储存 CO, 、去离子 水和石蜡-癸烷溶液。岩心夹持器用于夹持岩心并 对岩心施加一定的围压,以防止流体从岩心外部逸 出。背压阀工作范围 0~48 MPa, 用来控制岩心夹 持器出口压力,以模拟不同的地层压力。增压泵用 于调整中间容器内流体的压力。温控系统为青岛正 恒实验设备有限公司研制的恒温箱,最高可加热至 250 ℃,用以控制流动系统温度,以模拟地层温度。 压力监测系统由岩心夹持器两端及中间容器的压力 表和压差计组成,用于监测实验过程中压力变化和 计算渗透率。



图 1 实验装置 Fig. 1 Experiment equipment

实验材料包括:人造石蜡切片,熔点 54~56 ℃ (上海华灵康复器械厂);正癸烷,分析纯;去离子水 (自制),为消除地层矿化水与 CO<sub>2</sub> 反应对渗透率的 影响,使实验更具有对比性,因此用去离子水模拟地 层水;实验用标准人造岩心,长度 6.00 cm,直径 2.50 cm,气测渗透率 2.5 µm<sup>2</sup>,孔隙度 20%;CO<sub>2</sub> 气 体,纯度 99.95%(青岛天源气厂)。

# 2 实验流程

# 2.1 石蜡堵塞岩心制备

将人造岩心饱和去离子水后放入岩心夹持器,加围压,以5 mL/min 的速度水驱,待压差计示数稳 定时测岩心初始液测渗透率 *K*<sub>i</sub>。由于纯液态石蜡 黏度大,难以被注入进岩心中,因此配置 250 g/L 的 石蜡-正癸烷溶液<sup>[13]</sup>以降低注入阻力。将恒温箱升 至70℃,以2 mL/min 的速度将2 V<sub>p</sub>体积的石蜡-正癸烷溶液注入岩心后,在室温下老化2 h,使蜡晶 从石蜡-正癸烷溶液中析出。改变岩心液体流向, 开泵反向5 mL/min 的速度水驱,待岩心夹持器两端 压差稳定后,得到石蜡堵塞岩心。继续水驱,测石蜡 堵塞后的岩心渗透率 k<sub>d</sub>。

# 2.2 超临界 CO<sub>2</sub> 解堵

将污染后的岩心饱和去离子水后放入岩心夹持器,将恒温箱温度调整至实验温度,加环压和背压, 调至实验压力。通过增压泵将 CO<sub>2</sub> 气体注入中间 容器,并调整至实验压力。打开平流泵,以设定的实 验流速驱替石蜡堵塞的岩心。驱替一定时间后,以 5 mL/min 的速度水驱,待岩心夹持器两端压差稳定 后测 CO<sub>2</sub> 解堵后岩心渗透率 k<sub>1</sub>。以渗透率恢复率 (*k*=(*k*<sub>t</sub>-*k*<sub>d</sub>)/*k*<sub>t</sub>)作为解堵效果评价标准,重复以上 步骤,研究不同温度、压力、驱替速度和驱替时间对 解堵效果的影响。将堵塞后和解堵后的岩心切片, 用 SEM 扫描电镜观察岩心孔隙形貌的变化。

# 3 结果分析

# 3.1 电镜扫描

通过电镜扫描观察石蜡堵塞后以及 CO<sub>2</sub> 解堵 后的岩心形貌,结果见图 2。可以看出:经过堵塞流 程后,岩心原有的大部分孔喉被石蜡颗粒堵塞,石蜡 颗粒像膜一样吸附在岩心孔壁上,形成为较厚的堆 积层(图 2(a));注入 8 MPa、40 ℃的二氧化碳 300 min 后,大部分堵塞的石蜡颗粒被清除掉,岩心孔隙 被疏通,但仍有少部分石蜡残留在孔壁上(图 2 (b))。



(a)石蜡堵塞后

(b)C0,解堵后

# 图 2 电镜扫描照片 Fig. 2 SEM images

## 3.2 驱替时间对解堵效果的影响

通过实验研究温度 40 ℃、压力 8 MPa、驱替速 度 10 mL/min 下 CO<sub>2</sub> 驱替时间对解堵效果的影响, 结果见图 3。可以发现:前 3 h 内,随着驱替时间的 增加,渗透率恢复率由 6.47% (驱替 30 min)迅速增



effect and displacement time

长到11.01%(驱替3h),增长幅度70.17%,解堵效 果显著增加;3h以后,渗透率恢复值由11.01%(驱 替3 h)增至 15.08% (驱替 5 h),增长幅度 36.97%,解堵增渗改善程度不大。这是由于随着 CO<sub>2</sub>与岩石孔隙中石蜡作用时间的增长,大部分石 蜡颗粒已被驱替出岩心,而黏附在孔隙表面的蜡晶 清除难度大,此时再延长驱替时间对解堵增渗的意 义不大。

## 3.3 驱替温度对解堵效果的影响

我国原油凝固点大部分 25~50  $\mathbb{C}^{[14-15]}$ ,高于 此温度的地层不会发生严重的石蜡堵塞,因此实验 温度设定为 25~50  $\mathbb{C}$ ,压力 6~18 MPa,驱替速度 10 mL/min,驱替时间 1 h下,不同地层温度对解堵 效果的影响见图 4。可以发现,10~18 MPa下的渗 透率恢复率明显高于 6 MPa,说明超临界态 CO<sub>2</sub> 的 解堵效果优于气态 CO<sub>2</sub>;随着温度升高,CO<sub>2</sub> 解堵效 果越来越好,且高压下温度对解堵效果的影响更显 著。  $\cdot$  110  $\cdot$ 



Fig. 4 Relationship between plug removal effect and temperature

结合 CO, 的物性参数进行分析认为,实验范围 内,6 MPa压力下, CO2 为气态, 在石蜡中溶解度极 小,这时解堵的主要作用是 CO2 气体冲刷携带和石 蜡自身受热膨胀作用。相关研究[16]表明,石蜡在 43~57℃体积膨胀变化很大,因此随温度的升高, 石蜡受热膨胀,蜡晶胶结强度变弱,在 CO, 气流冲 刷作用下脱落、分散,被携带出去而解堵,但另一方 面气态 CO,密度随着温度的升高而降低,冲刷携带 作用减弱,因此气态 CO, 解堵效果不明显。高压下 CO,处于超临界态,在石蜡中的溶解性大大提高,这 时解堵的主要作用是超临界 CO, 对石蜡的溶胀作 用,随着温度升高,CO,在石蜡中的溶解度虽然略有 下降,但CO,在石蜡中的扩散系数增大,加强了CO, 对石蜡的溶胀作用。在石蜡受热膨胀和 CO, 溶胀 的共同作用下,蜡晶强度大幅度降低,易于冲刷携 带,同时超临界态 CO,的密度远大于气态 CO,的密 度,冲刷能力强,因此超临界态 CO,的解堵效果更 好,且解堵效果随温度的升高显著提高。

#### 3.4 驱替压力对解堵效果的影响

通过实验研究温度 30~50 ℃、驱替速度 10 mL/min、驱替时间1h下地层压力对解堵效果的影 响,结果见图5。可以看出,30℃下,渗透率恢复率 略有上升,解堵效果不明显。40和50℃下,渗透率 恢复率随着压力的升高先增大后减小,存在一个最 佳解堵压力,且10~14 MPa 间渗透率恢复值随着压 力的升高迅速增加,解堵效果提高幅度最大。由于 30 ℃、6~18 MPa 条件下, CO, 主要为液态, 这时解 堵的主要作用是液态 CO, 对石蜡堵塞物的冲刷携 带,因此解堵效果微弱。40和50℃下,随着压力升 高,CO2 由气态转变为超临界态,与液态 CO2 相比, 超临界 CO, 的扩散系数是液态的 10~100 倍,其对 稠油、聚合物等的溶胀能力大大增强[17],因此超临 界 CO, 解除石蜡堵塞的主要原因是超临界 CO, 溶 胀石蜡,使蜡晶胶结强度降低,更易被流体冲刷携带 出岩心。通过此实验结果的对比,可以看出由于超

临界 CO<sub>2</sub> 对石蜡的溶胀作用,超临界态 CO<sub>2</sub> 的解堵 效果明显优于液态 CO<sub>2</sub>。



effect and pressure

超临界 CO<sub>2</sub> 的最佳解堵压力并不是在临界点 附近,为了分析这一现象,利用 Span &Wagner 模 型<sup>[18]</sup>计算了 40 和 50 ℃下 CO<sub>2</sub> 密度与压力的关系, 结果见图 6。可以看出,压力从 6 MPa 增加到 14 MPa,CO<sub>2</sub> 密度迅速增大,14 MPa 后再增加压力, CO<sub>2</sub> 密度变化平缓。由此认为,随着压力的升高,超 临界态 CO<sub>2</sub> 的密度迅速增大,其在石蜡中的溶解量 也随之增多,溶胀作用增强,升高至一定压力后,超 临界 CO<sub>2</sub> 在石蜡中的溶解量达到饱和,超临界 CO<sub>2</sub> 对石蜡的溶胀率达到平衡,此时再增加压力,超临界 CO<sub>2</sub> 的黏度增大,CO<sub>2</sub> 流体难以渗透进微小孔隙中, 反而减弱了解堵效果。由此可知,超临界 CO<sub>2</sub> 的解 堵效果随着压力的升高先增强后减弱,本实验中 14 MPa 下解堵效果最好。



图 6 CO, 密度随压力变化示意图

#### Fig. 6 Carbon dioxide density-pressure isothermal chart

## 3.5 驱替速度对解堵效果的影响

通过实验研究温度 40 ℃、压力 8 MPa、驱替时 间 1 h 下驱替速度对解堵效果的影响,结果见图 7。 可以看出,随着速度的增大,解堵效果变好。驱替速 度增大,同一时间内与石蜡作用的超临界 CO<sub>2</sub> 的数 量增多,并且流速的提高加强了 CO<sub>2</sub> 的冲刷作用, 因此解堵效果变好。本实验的流速范围内没有引起 岩心的速敏现象,但在实际应用中过高的流速会导 致地层出砂等施工安全问题,需根据地层实际情况 将注入排量控制在安全注气范围内。



# 4 结 论

(1) 气态和液态 CO<sub>2</sub> 解堵石蜡的主要作用是对 石蜡颗粒的冲刷运移, 而超临界态 CO<sub>2</sub> 解堵石蜡是 溶胀和冲刷的综合作用, 且超临界 CO<sub>2</sub> 溶胀石蜡, 降低蜡晶胶结强度是解堵的主要影响因素, 因此超 临界态 CO<sub>2</sub> 的解堵效果远好于气态和液态 CO<sub>2</sub>。

(2)驱替时间、温度、压力、速度等参数都对超 临界 CO<sub>2</sub>的石蜡解堵效果有重要影响。温度越高, 超临界 CO<sub>2</sub>的解堵效果越明显;存在一个有效的作 用时间和最优的驱替压力;驱替速度增大,解堵效果 变好。

(3) 超临界 CO<sub>2</sub> 解除石蜡堵塞的效果明显,说 明超临界 CO<sub>2</sub> 作为一种绿色环保的地层除蜡剂的 可行性。利用连续油管向结蜡地层喷射超临界 CO<sub>2</sub> 可解除近井地带的石蜡堵塞,且操作简便易行,是一 种很有前景的储层增渗方法。

## 参考文献:

- MISRA S, BARUAH S, SINGH K. Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review [J].
   SPE Journal, 1995,10(1):50-54.
- [2] SANTOS P. Removal of nearbore formation damage from paraffin is better achieved using solvents [ R ]. SPE 38965,1997.
- [3] 姚凯,姜汉桥,党龙梅,等.高凝油油藏冷伤害机制
   [J].中国石油大学学报(自然科学版),2009,33(3):
   95-98.

YAO Kai, JIANG Hanqiao, DANG Longmei, et al. Mechanism of cooling damage to high pour-point oil reservoir[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009,33(3):95-98.

[4] 梅海燕,张茂林,孙良田,等. 压力对油气体系石蜡沉积温度的影响[J]. 西南石油学院学报,2001,23(6):
 9-11.

MEI Haiyan, ZHANG Maolin, SUN Liangtian, et al. The

effect of pressure on wax precipitation temperature for an oil and gas system [J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 2001,23(6):9-11.

- [5] ALIAN S S, SINGH K, MOHAMED A S, et al. Organic deposition: from detection and laboratory analysis to treatment and removalp[R]. SPE 165912,2013.
- [6] WANG B, DONG L J. Paraffin characteristics of waxy crude oils in China and the methods of paraffin removal and inhibition[R]. SPE 29954,1995.
- [7] 王备战,邹远北,周隆斌,等.油田开发后期油井清蜡 防蜡方法[J].油气地质与采收率,2003,10(3):71-73.
  WANG Beizhan, ZOU Yuanbei, ZHOU Longbin, et al. Methods of paraffin removal and control of the oil well during the late stage of oilfield development[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2003,10(3):71-73.
- [8] MOHAMMED A Y. Paraffin deposition: mitigation & removal techniques[R]. SPE 155412,2011.
- [9] 杨凯,易绍金,周慧,等. 微生物清防蜡性能评价试验 研究[J].长江大学学报(自然版),2013,20(10):145-146.

YANG Kai, YI Shaojin, ZHOU hui, et al. Experimental study on performance evaluation of microorganism paraffin remover[J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2013, 20(10):145-146.

- [10] 郑岚,陈开勋. 超临界 CO<sub>2</sub> 技术的应用和发展新动向
  [J]. 石油化工,2012,41(5):501-507.
  ZHENG Lan, CHEN Kaixun. Application and development of supercritical CO<sub>2</sub> technology [J]. Petrochemical Technology, 2012, 41(5):501-507.
- [11] FERNØ M A, STEINSBØ M, EIDE Ø, et al. Parametric study of oil recovery during CO<sub>2</sub> injections in fractured chalk: Influence of fracture permeability, diffusion length and water saturation [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015,27:1063-1073.
- [12] STAUFFER T C, VENDITTI R A, GILBERT R D, et al. Removing paraffin-based wax coatings from old corrugated containers using supercritical carbon dioxide
   [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83: 2699-2704.
- [13] 许洪星,蒲春生,赵树山,等.大功率超声波近井石蜡 沉积处理实验与应用[J].西南石油大学学报(自然 科学版),2011,33(5):146-151.

XU Hongxing, PU Chunsheng, ZHAO Shushan, et al. Experimental study and application of high power ultrasonic treatment for removal of near wellbore paraffin precipitation damage [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2011, 33 [14] 熊小琴,敬加强,敬灵机,等. 渤中沙河街原油析蜡及 其乳化特性实验研究[J]. 西南石油大学学报(自然 科学版),2007,29(3):107-110.

> XIONG Xiaoqin, JING Jiaqiang, JING Lingji, et al. Experimental study on wax crystallization and emulsification of SHJ crude oil bozhong oil block [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2007,29(3):107-110.

[15] 姚为英. 高凝油油藏注普通冷水开采的可行性[J]. 大庆石油学院学报,2007,31(4):41-43.

> YAO Weiying. Feasibility of high pour point oil reservoir by ordinary cold water injection [J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2007,31(4):41-43.

[16] 陈兵芽,刘莹,孙长存.石蜡的热膨胀驱动特性[J]. 机械工程材料,2008,32(7):60-63. CHEN Bingya, LIU Ying, SUN Changcun. Thermal expansion actuated characteristics of paraffin [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008,32(7):60-63.

- [17] 陈力骅,曹贵平,张人瀚,等. 超临界二氧化碳溶胀聚 甲基丙烯酸甲酯的在线可视测量及热力学模拟计算
  [J]. 化工学报,2009,60(9):2351-2358.
  CHEN Lihua, CAO Guiping, ZHANG Renhan, et al. In-situ visual measurement of poly (methyl methacrylate) swelling in supercritical carbon dioxide and interrelated thermodynamic modeling [J]. CIESC Journal, 2009,60(9):2351-2358.
- [18] SPAN R, WAGNER W. A new equation of state for CO<sub>2</sub> covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressure up to 800 MPa[J]. J Phys Chem Ref Data, 1996,25(6):1509-1596.

(编辑 刘为清)

<sup>(5):146-151.</sup>