

海外文摘

评价防蜡剂和减阻剂的新方法

Hsu, J. J. C. 著

翻译:黄启玉

校对:张劲军

(中国石油大学石油工程系(北京))

黄启玉(译):评价防蜡剂和减阻剂的新方法,油气储运,1996(12)15,45~52,60。

摘要 介绍了一种可以在现场运行条件下连续测量流变性变化和筛选评价防蜡剂和减阻剂的新方法,同时提出了寻求有效防蜡剂的选择标准。对于特定的原油和流动条件,此标准可以保证所选择的化学剂是最有效的,9家化学公司参加了为北海油田开发选择有效防蜡剂的工作,针对几种含蜡原油,应用这种新方法测试评价了20多种防蜡剂。这种新方法可以提供运行温度范围内的流变数据、蜡沉积速度、防蜡效果、总平均防蜡效果和流体流动性改进程度。通过试验,多数防蜡剂在高温下有较好的防蜡效果,而低温下不理想,减阻剂在北海海底温度条件下效果不佳。

主题词 评价 防蜡剂 降阻剂 方法

一、前言

通常用化学的、机械的和加热的方法或它们的组合方法来防止或减少含蜡原油生产系统的蜡沉积。对于海上含蜡原油的生产(例如北海油田),从经济角度考虑,蜡沉积也是一个挑战。

许多石油公司仍依靠化学剂来减少或防止含蜡原油管道的蜡沉积。无论对石油公司还是化学公司,选择有效的防蜡剂都是重要而困难的任务。这种选择对生产管道的运行费用有很大影响,很明显,防蜡剂的筛选方法和准则对于石油公司节约运行费用是很关键的。

为了帮助石油公司用户评价和选择对北海原油最有效的防蜡剂,我们把同一种油样送给世界上8家化学公司,要求各化学公司用他们的筛选方法挑选出一种或两种对这种油最有效的防蜡剂。第9家化学公司未经筛选地给我们提供了它们的防蜡剂,以供防蜡效果评价。

各个化学公司使用的筛选方法有冷指(板)法、冷离心法、环道法、冷指和环道法。许多化学公司用的筛选方法是动态下的冷指(板)法。在筛选防蜡剂

的过程中,油样和冷指之间的温差一般是固定的。油样循环或搅拌,然而被选出的防蜡剂(WI)在某个温度下能很好地发挥作用,但在其它温度下则不行,因此,一些用冷指方法选出的防蜡剂在高温下能很好地发挥作用,而在低温下则不行。

另一种传统的筛选方法是层流环道,环道经常是3.175 mm或6.35 mm的管子,管长从152 mm到数十米。然而要准确测量蜡沉积还有技术方面的问题。首先温度不可能低到试验现场环境温度(如北海4.4°C(40°F)),而管子不被堵塞,用氮气吹扫和排空方法测量蜡沉积数据的准确性和重复性还存在问题。实验管内的流动常是层流,而原油生产管道经常在紊流下运行。

蜡沉积受分子扩散和剪切作用控制,这些也影响化学剂的有效性。理想的筛选方法应该模拟现场运行条件,且不需要过多的油样。然而上述两种传统的化学剂筛选方法对于评价那些运行温度范围较宽、流态范围较广的管道(如北海这样的海底管道)是不合适的和不准确的。

许多化学公司把防蜡剂的效率作为初步筛选防蜡剂的指标,他们认为如果化学剂的防蜡效率达到45%~60%,现场应用就会有较好的效果,这一指

* 102200,北京市昌平水库路;电话:(010)69745566-3283。

标不能保证防蜡剂在现场运行条件下 100 % 的起作用。

我们建立了一种新的方法和筛选准则,使用自己的高压紊流试验环道来测试和评价各化学公司选出的防蜡剂。这种方法可以在现场条件下(温度范围较宽、流态范围较广)评价防蜡剂。

这个环道也可以用来评价减阻剂,以确定在北海海底温度下减阻剂的效率。本文提出了选择有效防蜡剂和减阻剂的筛选方法和准则。

表 1 原油特性

原油	浊点 (C)	倾点 (C)	各组分的重量含量 %								
			N-C ₉₊	饱和烃	正构烷	异构烷	环烷烃	芳香族	胶质	沥青	C ₂₀₊ 正构烷
AA	41.1	0.0	63.9	52.5	32	4.7	15.8	7.7	1.3	2.4	12.5
AB	51.1	8.3	74.6	63.6	30.2	6.3	27.1	9	2.5	0.1	9.8
CC	30.5	-2.2	59.5	33.6	12.9	7.4	13.3	17.1	3.7	5.1	6.3
DD	31.7	-6.4	77.9	34.7	14.5	6.2	14	29.3	7.6	6.3	5.0

注 浊点是由 DSC 方法测定;倾点是由 Phase Technology 公司的倾点测定仪测定。

2、防蜡剂测试步骤

我们设计了一种高压紊流环道来研究含蜡原油(包括含气原油)的蜡沉积图(见文献[2])。环道的运行温度从 -1.1~115.6 °C(30~240 °F),运行压力可达 10.34 MPa。并且安装了化学剂高压注入系统,化学剂注入量可以按需要调整。

在高压紊流环道中串联安装了两段实验管,研究发现,当通过管壁的热流很小或为负时,蜡沉积很少甚至没有,因此,通过保持环境温度比油温高来保证参比段没有蜡沉积。高压紊流环道可以通过参比段压降测量含蜡原油的流变性,通过在同一时间参比段和测试段的压降计算蜡沉积速率。这种方法不需要拆开实验管段,因此,可以通过加热消除热历史的影响并把蜡重新溶解回原油中的方法,保证原油具有相同的性质,这种方法大大提高了化学剂评价的准确性和效率。高压紊流环道已用来研究下列因素的影响:

- (1)温度(原油和环境温度);
- (2)流量和流态(层流到紊流);
- (3)原油泡点压力(轻烃的影响);
- (4)防蜡剂、减阻剂和含水等对蜡沉积的影响。

实验数据可以和蜡沉积放大模型结合起来预测沿线蜡沉积分布、压降和温度分布。实验结果有助于预测清管周期和潜在的蜡沉积问题。

实验结果表明从同一油田取得的油样,如果储

二、实验设备和步骤

1、流体性质

油样性质的分析结果见表 1。把油 AA 送到 8 家化学公司筛选防蜡剂,油 AB 和油 AA 是来自同一油田的原油,只是储层不同,油 CC 和油 DD 取自北海另一油田。

存方式不同,蜡沉积速度相差可达 30%,因此,我们决定评价每种防蜡剂时都用空白油样作为参比。由于在这套高压紊流环道中可以通过加热消除热历史并把蜡重新溶解回原油中的方法使空白油样有相同的性质,因此,化学剂的防蜡效果可以准确测量。

蜡沉积测试步骤已在文献[2]中叙述。每次空白油样蜡沉积实验以后,把原油加热至 82.2 °C(180 °F)并高速循环,以除去沉积蜡并消除原油热历史的影响。在 82.2 °C(180 °F)注入约 500 mg/L 的防蜡剂,原油各防蜡剂在 82.2 °C(180 °F)下高速循环至少 20 min,使它们充分混合。然后原油循环冷却至 54.4 °C(130 °F),在开始蜡沉积过程(冷却过程)之前,原油在大约 8 L/min 的流速下循环 20 min 以便流动状态稳定下来。蜡沉积实验温度范围从 54.4~4.4 °C(130~40 °F)(或是能达到的最低温度),初始流速设定为 1.67 m/s,以便和生产管道流速一致,冷却速度设定为 -17 °C/min(0.5 °F/min),然后用相同的方法对添加了防蜡剂的原油进行蜡沉积实验。由于高压紊流环道是全自动的,实验数据的重复性相当好。

每种防蜡剂蜡沉积测试完成以后用氮气吹扫,然后清管,回收蜡样,以便进行蜡特性分析。蜡沉积速度和有效管内径可以按文献[2]介绍的方法计算。

防蜡效率定义为特定温度下有无化学剂时蜡沉积速度的差与空白油样蜡沉积速度的比,表示为:

$$\text{防蜡效率 } \eta = 100 \times \frac{(W_t - W_{wt})}{W_t} \quad (1)$$

式中 W_t —— 空白油样的蜡沉积速度;
 W_{wt} —— 加剂原油的蜡沉积速度。

正值的防蜡效率意味着被测试的化学剂能防止蜡沉积;负值则意味着化学剂增加蜡沉积。

3、减阻剂评价步骤

减阻剂(DR)多是长链的高分子共聚物。少量的减阻剂可以改变流态,从紊流变为部分紊流,大大减少压降。但是减阻剂是剪切敏感性物质,当减阻剂的长链经受剪切变成短链时,减阻剂的效果大为下降。剪切作用可能来自于管道紊流和泵。

蜡沉积紊流实验环道是密闭的,流体通过泵来循环。如果用环道评价,短时间内减阻剂效果将降低。把 500 mg/L 的减阻剂在不同温度下注入环道,来研究减阻剂的最大效果。在蜡沉积系统中安装了记录仪,在减阻剂注入过程中可以连续监测压降变化,保证采集到由于减阻剂作用引起的最大变化。

在测试温度下,最大减阻效率定义为:

$$\text{MDR}(5) = 100 \times \frac{(\Delta P)_B - (\Delta P)_A}{(\Delta P)_B} \quad (2)$$

式中 $(\Delta P)_B$ —— 加剂前压降;
 $(\Delta P)_A$ —— 加剂后最大压降。

三、结果和讨论

1、防蜡剂的评价结果

用油 AA 评价了 17 种防蜡剂,从中选出最好的,然后再将其用于油样 AB。油 AB 和油 AA 来自同一油田不同油层。由于篇幅有限,这里只列出每个化学公司对一种防蜡剂的评价结果。

图 1 给出了防蜡剂评价的一个典型例子和步骤。图 1 a 表示不同运行温度下有无防蜡剂时参比段和测试段压降的变化,该图表达了每种流体流变性的变化(依据参比段压降数据)和蜡沉积倾向(依据测试段压降数据)。

把原油温度降低到浊点温度以下时,蜡的析出将改变原油的特性。当析出蜡的浓度很高时,原油将变为非牛顿流体。在低于浊点温度时,油 AA 将变为幂律型非牛顿流体。图 1 a 上的参比段和测试段压降变化表明,在一定温度(T_{fc})下有最小压降。这个温度定义为流体胶态点温度,在此温度下蜡从油中析出,原油特性发生很大变化,由牛顿流体变为非牛

顿流体,粘度增加。换句话说, T_{fc} 是在空白样蜡沉积过程中可以测得的参比段压降最小的温度。

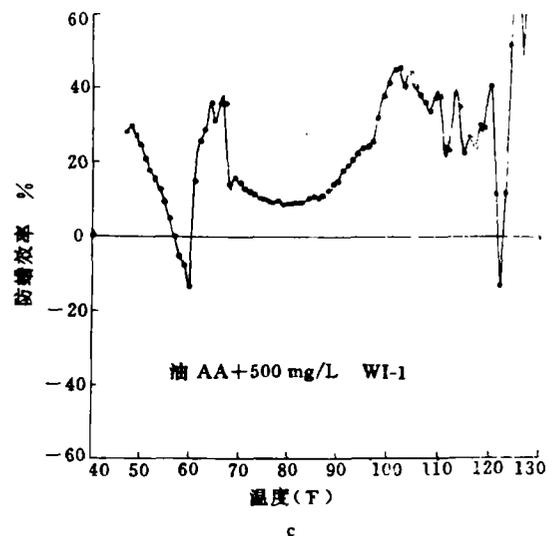
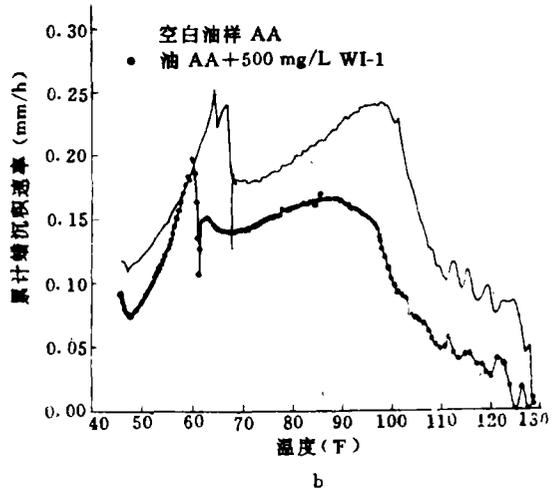
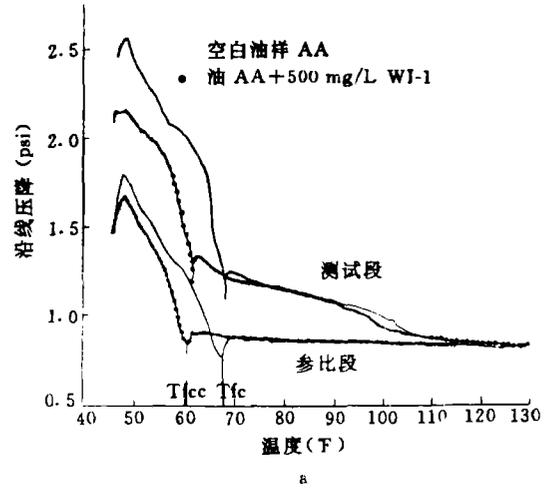


图 1 防蜡剂 WI-1 对油 AA 的评价结果

图 1 a 上的 T_{fc} 是在加防蜡剂的试验中得到的

T_{fc} 、 ΔT_{fc} 是由于防蜡剂作用使 T_{fc} 的降低值。 ΔT_{fc} 可能与倾点温度降低值相等。这些数据对于评价低温下防蜡剂的流动性改进效率很重要,但是与防蜡效果不太相关。

在加入防蜡剂的试验中,测试段压降在低于 19.4 °C (67 °F) 的情况下降低很多(见图 1 a)。从单一环道压降数据看,这很容易误解为被测试的防蜡剂在低温范围内有很好的防蜡效果,可是参比段压降有相同的现象。参比段已控制到没有蜡沉积。因此,沿参比段压降变化表达了在研究温度范围内流体流变特性的变化。以上结果表明被测试的防蜡剂能改变流体流变性和提高流体流动性能,但不能很好地防止蜡沉积。因此不能只根据压降数据评价防蜡剂。

依据参考文献(2)的方法对实验数据进行处理可以得到不同温度下的蜡沉积速率,在研究温度范围内有无防蜡剂的蜡沉积速率数据(mm/h)都表示在图 1 b 上,以便比较。

加与不加防蜡剂试验的油样是一致的。如前所述,用于测试空白油样蜡沉积实验的油样加热处理到 82.2 °C (180 °F),以消除热历史并使析出的蜡重新溶解回原油中,这种保证油样一致性的方法对于正确评价多种防蜡剂的性能是很重要的。

在特定温度下被测试的防蜡剂的防蜡效率可以根据式(1)计算并且表示在图 1 c 上。因为蜡沉积量是时间的函数,蜡沉积速率可以用来计算防蜡效率。这种方法可节约大量实验时间,减少误差。

图 1 c 显示了这种新的化学剂评价方法的优越性。用这种新的方法可以得到不同温度下以及在现场运行条件下被测防蜡剂的防蜡效率,节约在现场进行确定防蜡效率和最优防蜡剂量的探索试验所需的大量费用。

有许多可以用这种方法描述防蜡剂特性的例子。图 2 是一个分散剂代替防蜡剂的例子。图 2 a 表示沿测试段和参比段压降变化。这种化学剂对于所测试原油的蜡沉积的微不足道的影响甚至没有任何作用,在低温下反而增加了流动阻力。

图 3 表示在高温下有好的防蜡性能,在低温下能很好地改善流动性,但防蜡效果不理想。

图 4 是一个特殊的例子,在温度高于 26.7 °C (80 °F) 下防蜡剂能很好地发挥作用,但是,在低于 15.6 °C (60 °F) 温度下却增加了蜡沉积。沿参比段

压降在 11.7~20.6 °C (53~69 °F) 之间下降很多。这种防蜡剂在低温下能很好地改善流动性能,但增加了蜡沉积。

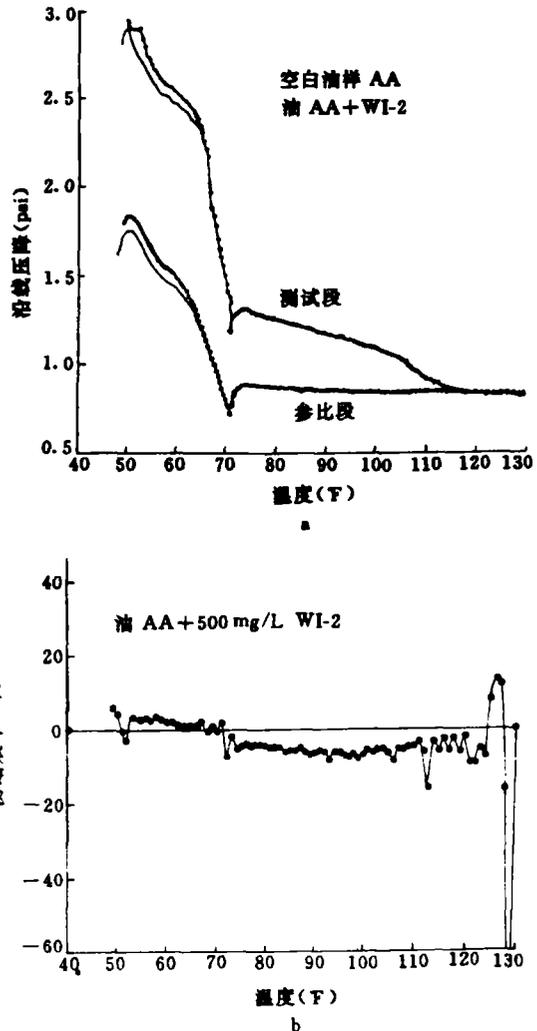


图 2 防蜡剂 WI-2 对油 AA 的评价结果

当然,理想的防蜡剂在管道运行温度范围内防蜡效率应该是 100 %,且在低温下有最大的流动性改进作用(即高的 ΔT_{fc})。然而,通过化学处理得到 100 % 的防蜡效率是很困难的,由于费用和剂量较高,这并不经济。因此,防蜡剂性能的评价指标应该是在整个试验温度范围内的平均防蜡效率、流体流动性改进效果。流体流动性改进效果依据加剂前后原油 T_{fc} 差值评价。在研究温度范围内总防蜡效率叙述如下。

因为防蜡效率在试验温度范围内不同,我们提出了一种近似积分法来计算所研究温度范围内的平均防蜡效率。平均防蜡效率定义为防蜡效率与温度

的关系曲线积分所得的面积与试验温度范围的比,表示为:

$$(WI)_{avg} = \frac{(5.0)[(WI)_{T_1} + 2(WI)_{T_2} + 2(WI)_{T_3} + \dots + (WI)_{T_n}]}{T_n - T_1} \quad (3)$$

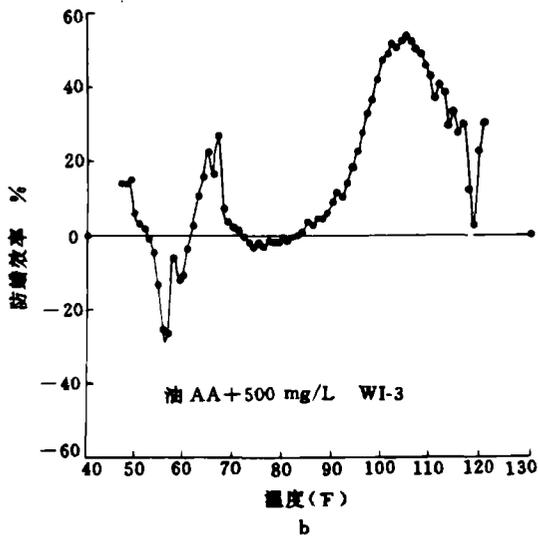
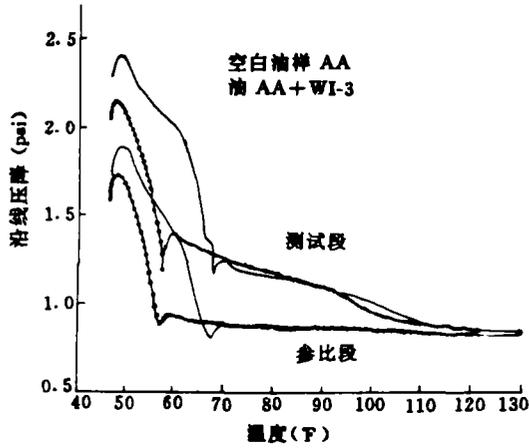


图 3 防蜡剂 WI-3 对油 AA 的评价结果

表 2 给出了总平均防蜡效率的数据,温度范围是从 10~51.7 °C (50~125 °F),或是防蜡试验进行的某一温度范围。

油 AA 的结果见表 2。因为篇幅有限我们在表 3 中只列举了对 8 种防蜡剂的评价结果。

表 2 的防蜡剂评价结果是根据总平衡防蜡效率和 T_n 下降给出的。该表给出了试验温度范围内正防蜡效率的温度范围以及最大值,也给出了最大负防蜡效率的温度。每种防蜡剂试验中得出的蜡样的熔点也包括在内,蜡的熔点从 65~75 °C (149~167

°F)(从 17 种防蜡剂测试结果得出),然而我们的实验结果表明蜡熔点随停留时间增加而增加,在现场条件下,沉积蜡可能有更高的熔点。

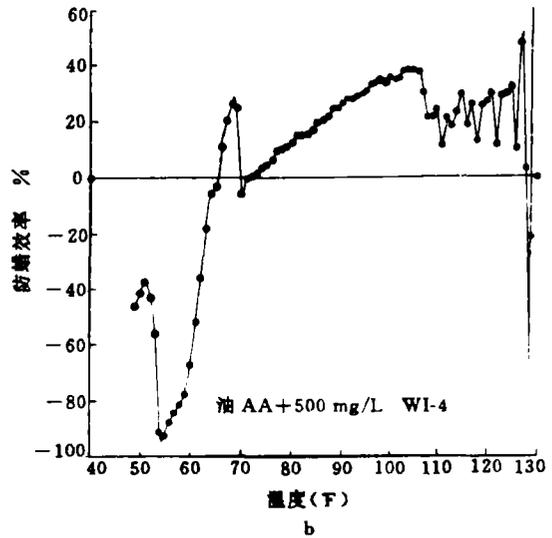
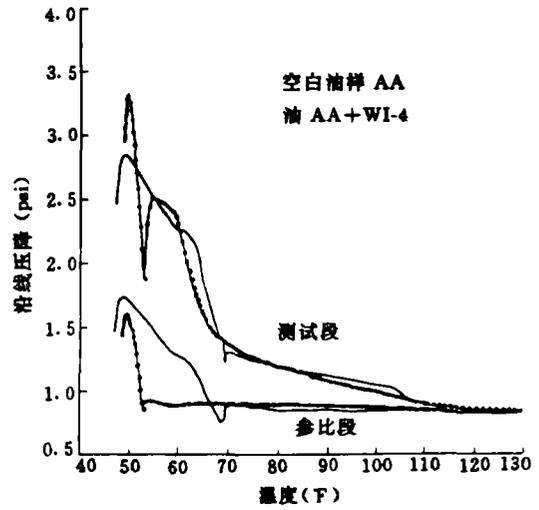


图 4 防蜡剂 WI-4 对油 AA 的评价结果

根据表 2 的结果,对于油 AA,防蜡剂的效果按总平均防蜡效率排列如下:

- (1)WI-B(21.4 %);
- (2)WI-A(15.9 %);
- (3)WI-E(15.1 %);
- (4)WI-H(8.4 %);
- (5)WI-C(8.0 %);
- (6)WI-F(5.8 %);
- (7)WI-G(4.8 %);
- (8)WI-D(-11.0 %).

括号内的数是总平均防蜡效率。

根据表 2 的结果,防蜡剂的效果按 ΔT_{fc} 排列:

- (1)WI-F(-8.9 °C);
- (2)WI-G(-9.7 °C);
- (3)WI-E(-11.7 °C);
- (4)WI-D(-13.3 °C);

(5)WI-H(-13.1 °C);

- (6)WI-B(-13.8 °C);
 - (7)WI-A(-15.5 °C);
 - (8)WI-C(-15.6 °C)。
- 括号内的数是 ΔT_{fc} 。

表 2 防蜡剂对油 AA 的评价结果

防蜡剂	正防蜡效 率的温度 (°C)	最大正防 蜡效率 %	最大负防蜡效率 %及相应的温 度(°C)	流体胶态温度			总平均防 蜡效率 %	蜡熔点 (°C)
				T_{fc} (°C)	T_{fco} (°C)	ΔT_{fc} (°C)		
WI-A	>31.1	55						
	17.2~23.3	41						
	<13.9	30	20(17.2)	19.5	17.2	-15.6	15.9	70.6
WI-B	>16.1	45						
	<13.9	30	14(15.6)	19.5	15.6	-13.9	21.4	65.6
WI-C	>44.4	50						
	30.6~42.2	25						
	<21.1	34	5(23.9)	20.1	17.8	-15.5	8.0	66.7
WI-D			37(15.0)					
	31.1~43.3	40	>50(<10.0)	17.8	13.4	-13.3	-11.0	67.8
WI-E	>29.1	55						
	16.7~22.2	27						
	<11.7	15	27(13.9)	19.5	13.4	-11.7	15.1	68.9
WI-F	>18.9	38	>60(12.8)	20.6	11.7	-12.2	5.8	69.4
WI-G	>32.2	47						
	19.7~20.6	25	27(12.8)	20.1	12.2	-10.0	4.8	70.6
WI-H	>32.2	39						
	17.2~21.1	30	16(25.0)					
	<12.8		13(15.6)	20.6	21.1	-13.6	8.4	69.4

2、防蜡剂的评价标准

根据实验数据,防蜡剂不但影响蜡沉积而且影响流变性。有的防蜡剂有高的防蜡效率但也会大幅度增加流体粘度,尤其在低温下(见图 2)。因此,选择最优防蜡剂的原则如下:

(1)在研究温度范围内,总平均防蜡效率必须大于 0,而且越大越好。

(2)在 T_c 温度以下,沿参比段的压降必须等于或小于空白油样实验的压降。

(3) ΔT_{fc} 应大于 0,即从加剂实验得到的 T_{fc} 小于从空白实验得到值。 ΔT_{fc} 越大,化学剂的性质越好。

原则(1)和(2)侧重于选择有效防蜡剂。原则(3)是化学剂评价的附加标准,供使用者参考。根据原则(1)和(2),从本文的结果看,最好的三种防蜡剂

是:

- (1)WI-B(21.4 %);
- (2)WI-A(15.9 %);
- (3)WI-E(15.1 %)

然而,按 ΔT_{fc} 的大小,这三种化学剂的顺序是:

- (1)WI-E(-11.7 °C);
- (2)WI-B(-13.9 °C);
- (3)WI-A(-15.6 °C)。

在这种情况下,WI-B 防蜡效率最高,但 WI-E 在低温下可以更好地改善油 AA 的流动性,虽然其防蜡性能比 WI-A 略差。具体使用要取决于化学剂和现场操作费用,对于油 AA 可以选择 WI-B 和 WI-E 作为防蜡剂。

表 3 给出了用油 AB 和 WI-B 测试蜡沉积的类

似数据,图 5 给出了实验数据。这种化学剂防蜡性能较差。这一结果表明,某种防蜡剂对于一种原油有很好的防蜡效果,而对于另一种原油则很差。

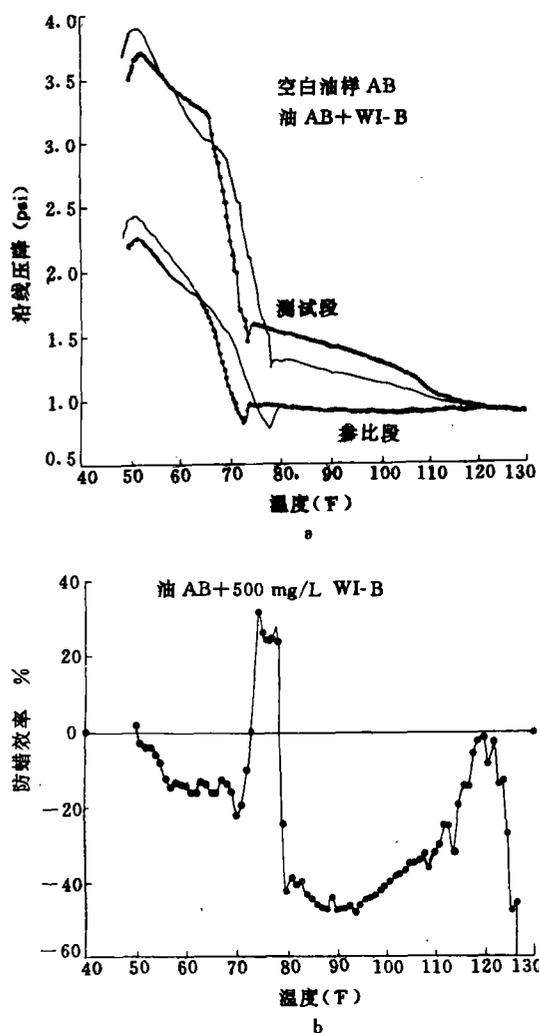


图 5 防蜡剂 WI-B 对油 AB 的评价结果

表 3 用油 AB 评价 WI-1 防蜡剂的结果

正防蜡效果 的温度 (°C)	最大正防 蜡效率 %	最大负防蜡效果 %及相应的温 度(°C)		
22.2~25.6	32	48(32.2)		
流体胶态温度		总平均防 蜡熔点		
T_{fc} (°C)	T_{fc0} (°C)	ΔT_{fc} (°C)	蜡效率 %	(°C)
25.3	22.5	-15.0	-22.6	70.6

3、目前正在使用的防蜡剂重新评价的例子

我们被委托用这种新的防蜡剂评价方法评价两种防蜡剂(WI-5 和 WI-6)。这两种防蜡剂目前正在北海两个油田 CC 的 DD 使用。

油样 CC 和 DD 的特性参数见表 1。

图 6 表示油 CC 在有无 WI-5 化学剂情况下蜡沉积的实验结果。结果表明在高温下有轻微的防蜡效果,而在低温下蜡沉积速率大约是空白油样的两倍。根据我们的试验结果,停止注入 WI-5 已有大约 5 个月的时间,并没有发现蜡沉积问题。使用这种化学剂每年的费用约 120 万美元。

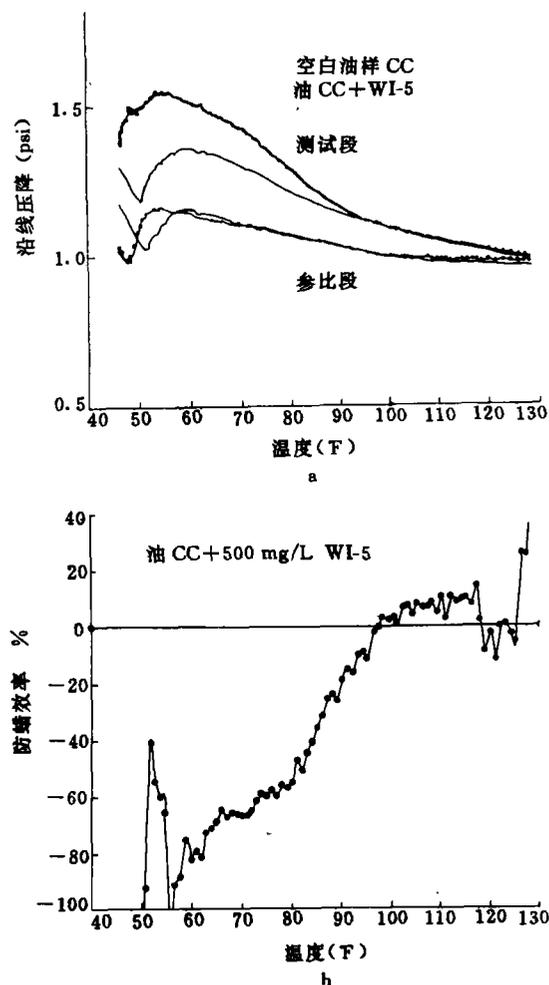


图 6 防蜡剂 WI-5 对油 CC 的评价结果

图 7 表示油 DD 用 WI-6 的结果,结果和图 6 相似,在低温下蜡沉积显著增强。每年用于这种化学剂的费用大约 55 万美元。

4、减阻剂实验结果

在减阻剂测试中,沿参比段的压降数据见图 8。在几个温度下每次注入 500 mg/L 的减阻剂。图 8 中的数据是从采集装置上获得的。数据点间的时间间隔大约是 30 s。因此,被测减阻剂压降减少的最大值可能没在图中表示出来。用这种方法评价过两种

减阻剂,这两种减阻剂最大减阻的比较见图 9。

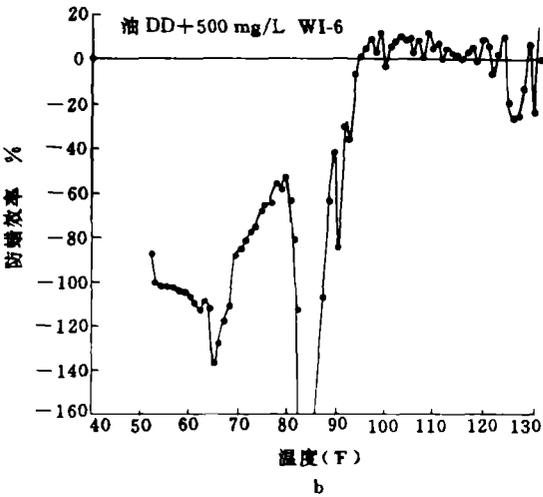
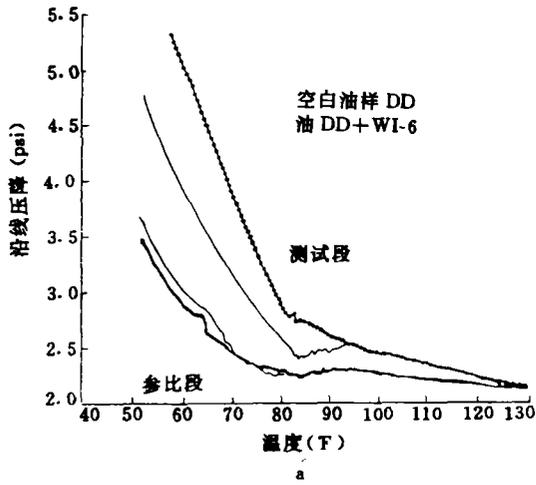


图 7 防蜡剂 WI-6 对油 DD 的评价结果

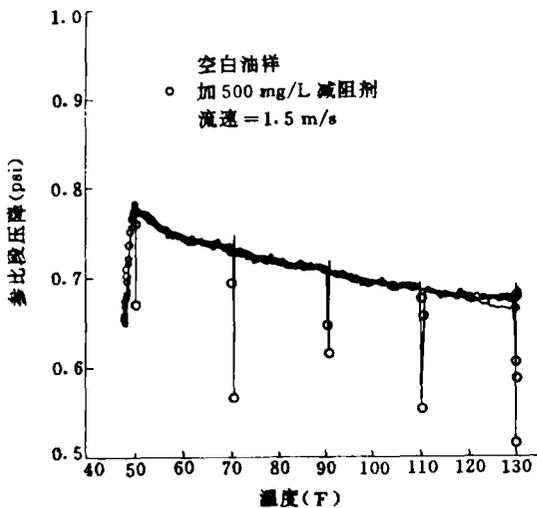


图 8 减阻剂测试结果

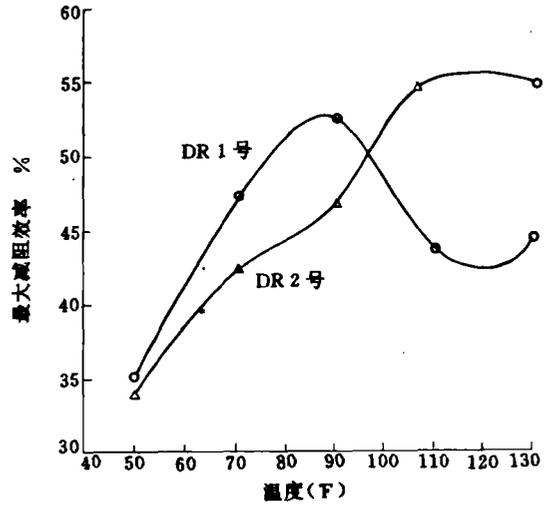


图 9 两种减阻剂最大减阻效果的比较

这些数据是从记录仪上得到的,结果表明,随原油温度下降,减阻效果降低,对于在北海海底温度(4.4℃)条件下的生产管道可能无效。在这种情况下需要寻求低温减阻剂,我们的数据表明每种减阻剂对蜡沉积的影响是微不足道的。

四、结 论

本文建立了一种新的方法,该方可同时测量流变性和蜡沉积速率,并在现场条件下评价防蜡剂和减阻剂。

定义了一种寻求有效防蜡剂的评价标准。对于给定原油和流动条件,这种标准保证所选的化学剂是最有效的。采用了这种方法可以节约大量的运行费用。

参 考 文 献

1. Hsu, J. J. C. Santamaria, M. M. Brubaker, J. P. and Hawker, P.; Wax Deposition and Gel Strength of Waxy Live Crude, OTC 7573, 1994.
2. Hsu, J. J. C. Santamaria, M. M. and Brubaker, J. P.; Wax Deposition of Waxy Live Crude under Turbulent Flow Condition, SPE 28480, 1994.

译自《Offshore Technology Conference》, 1995 年

(收稿日期: 1996-05-10)

编辑: 彭灵羊