科学通报 2015 年 第 60 卷 第 33 期: 3263 ~ 3270
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

高凝油油藏原油析蜡超声波探测与分析

陈浩[①②*], 杨胜来[①], 聂向荣[①], 吴永彬[③], 丁景辰[①], 王智林[①], 吕三波[①]

① 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249;
② Cockrell School of Engineering, The University of Texas at Austin, Austin 78712, USA;
③ 中国石油勘探开发研究院, 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083
* 联系人, E-mail: chenhaomailbox@163.com

2014-12-25 收稿, 2015-03-06 接受, 2015-04-30 网络版发表
国家科技重大专项(2011ZX05032-002)、中国石油大学(北京)优博基金(2462013YXBS003)和中国石油大学(北京)科研基金(2462015YJRC014)资助

摘要 地层原油的析蜡点是确定注水开发高凝油油藏合理注水温度的关键指标. 鉴于地层条件下含气油在原油组成和压力条件的差异, 针对目前国内外常规测试方法普遍局限于地面脱气油等实际问题, 利用声速、幅度比及频率等声学参数在原油析蜡过程的声学响应, 设计制造了一种新型的高凝油析蜡特征的超声波综合探测系统, 以乌干达Kingfisher典型高凝油藏脱气油和含气油为例, 分别研究了脱气油和含气油在不同压力下的析蜡点、析蜡量及动态析蜡过程. 结果表明: 高凝油的析蜡过程存在明显的结核和生长两个主要阶段; 溶解气的存在明显降低了原油的析蜡点; 饱和压力以上, 压力越高, 析蜡点越高; 声时、幅度比和频率均可作为判断高凝油析蜡点、析蜡量及析蜡过程的敏感参数.

关键词
高凝油
析蜡点
析蜡量
析蜡过程
超声波

高凝油油藏开发过程中, 随着温度降低, 重烃物质的不断析出导致原油黏度升高, 地层渗流条件变差, 开发难度加大, 影响最终采收率. 此外, 蜡在井筒及管壁的沉积附着导致生产井产能下降, 管输成本增加. 因此, 析蜡过程及其动态特征的研究对预防及解决高凝油油藏开发及运输过程中普遍存在的析蜡问题具有重要意义.

对于注水开发高凝油油藏来说, 地层原油的析蜡点是确定合理注水温度的关键参数. 为防止地层伤害, 一般建议尽量将注水井井底温度保持在地层原油的析蜡点之上[1~6]. 因此, 尽可能准确的析蜡点测试对于新油田开发策略的制定以及老油田析蜡等相关问题的解决均具有重要意义[2]. 然而, 尽管目前为止国内外出现了包括美国材料试验学会法(ASTM)、激光法(LT)、离心法、声波法、密度仪法、流变仪法、旋转黏度计法、显微观察法、红外光谱法(NIR)、塞式过滤法(FR)、正交偏光显微镜法(CPM)和差式扫描量热法(DSC)等多种研究手段[2~17], 但绝大部分测试方法局限于常压脱气油测试, 忽视了原油实际生产过程中压力和溶解气的影响.

此外, 由于不同测试方法均存在各自的优缺点和局限性, 国内外一致认为至少要选择两种不同的方法进行析蜡点的测试和验证[14,18~21]. 例如, ASTM方法借助肉眼观察蜡晶析出过程, 直观、可信度高, 但受人为因素影响大, 且只能测试透明流体; 测试黑油析蜡点较好的方法有DSC, CPM和黏度计法, 但均为常压脱气油测试, 与实际地层条件差别较大. 与地层含气油激光法测试不同, 超声波法不受油样颜色限制[22], 通过分析透过油样的声波信号判断油样的析蜡点和析蜡过程, 而且单次测试可获得包括声时、幅度和主频等多个参数, 方法本身即可实现相互验证, 测试结果可信度高. 为此, 笔者在大量前期调研和反复实验论证的基础上[23~26], 自主设计研发了专门用于高压条件下含气油析蜡点测试的超声波实验

引用格式: 陈浩, 杨胜来, 聂向荣, 等. 高凝油油藏原油析蜡超声波探测与分析. 科学通报, 2015, 60: 3263–3270
Chen H, Yang S L, Nie X R, et al. Ultrasonic detection and analysis of the wax participation in high waxy oilfield (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 3263–3270, doi: 10.1360/N972014-01386

装置，并以KF高凝油藏的典型油样为例，对该油样(含气油和脱气油)在不同压力下的析蜡点、析蜡量和析蜡过程进行了探测和分析，并与大气条件下DSC法和流变仪法的实验结果进行了比较，为指导该高凝油油藏的合理开发提供了依据.

1 实验

1.1 实验材料

本实验所用含气油和脱气油油样均来自东非KF油田，分别通过井下中途测试和地面油罐取样. 检测结果显示该层原油低含硫，中等黏度，API为31.5. DSC法所测原油析蜡点为65.67℃，含蜡量29.67%左右. 采用凝点测定仪WFY-131A所得蜡凝点为45℃. 油藏压力22.87 MPa，温度85℃，饱和压力8.80 MPa，具有高含蜡、高凝点的特征，属典型的高凝油油藏. 具体物理化学性质如表1所示. 实验前，待测油样均加热到85℃以上并保持24 h，以确保所有蜡均完全溶解.

1.2 实验装置

高凝油高压超声探测系统是在常规油气界面张力仪和流体声波检测系统的基础上自主设计研发的(相关发明专利已经与国内某超声波公司联合申请). 该装置实现了不同实验条件下与油样析蜡特征密切相关的声学参数的实时动态监测. 如图1所示，该系统主要由高压控温系统、超声波发射接收系统、声波数据处理系统等组成.

(1) 高压控温系统包括测试容器、中间容器、ISCO泵、自动测温控温装置及回压控制装置等. 其中的主要部件测试容器有8个阀，本次实验使用了其中的5个阀. 腔体上部和左侧的两个阀接ISCO泵，下部和右侧的两个阀接回压泵. 均接有压力传感器. 另一个阀接测温控温装置. 腔体端面有两个孔道，放置

表 1 油样的物理化学性质

Table 1 Physical-chemical properties of the studied crude oil

参数	测试方法	测量值
黏度 (mPa s)	Rheology (85℃, 0.1 MPa)	9.52
API (API)	Table ASTM D	31.50
凝固点 (℃)	SY/T 0541-2009	44.80
气油比 (m^3/m^3)	SY/T5542-2009	38.76
析蜡点 (℃)	DSC	65.67
含蜡量 (wt%)	DSC	29.67

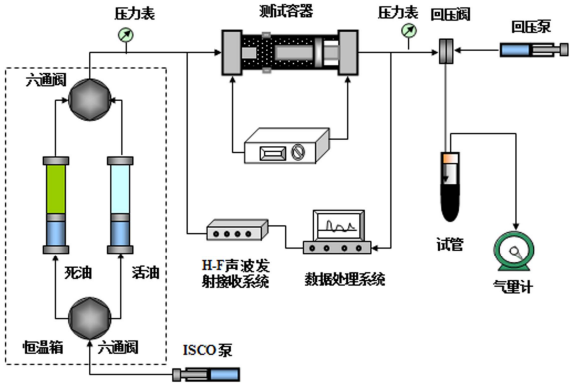


图 1 (网络版彩色)原油析蜡过程超声波探测系统示意图

Figure 1 (Color online) Schematic of ultrasonic detection system for the wax participation of crude oil

加热棒. 为防止温度梯度的影响，腔体表面覆盖保温膜. 由于腔体阀门多，压力高，实验前及过程中要确保无流体泄漏.

(2) 超声波发射接收系统包括高精度声波探头及发射接收装置. 研究表明，原油析蜡的平均粒度大小约为几至几十微米，而频率为兆赫级的超声波其波长通常是微米级的[27]. 在参照国内外相关文献的基础上[22,27]，笔者选择的本实验探头的中心频率为1 MHz. 调研发现，对于1 MHz以上的高频声波，其在液体中产生的微射流和气泡较稳定，不会破碎，很难产生空化效应，因此本文排除了超声波空化对析蜡延迟的影响[28]. 另外，为避免传统探头承压效果差，外部接触散射严重，能量损失大，精度低等问题. 本系统所用发射及接收探头均实现了与腔体端面的一体化，并对端面进行了抛光处理.

(3) 数据处理系统主要用于声波时差、首波幅度和频率的判读. 由于采用透射波探测，实验中包括探头位置、发射电压、衰减系数、脉冲宽度、压缩倍率和零声时等参数均不做调整，变量仅为油样温度变化所致. 因此，笔者对所获得的初始实验参数，如声波时差、首波幅度和频率的判读，均未进行转换，同时为保证测试精度，实验中的每个温度点均测试12次(去掉数据中的最高和最低值)，之后取平均值.

1.3 实验步骤

实验开始前，在恒温箱内将脱气油和含气油加热至85℃并保持24 h，以确保蜡全部溶解. 以2 mL/min的速度先从腔体底部连续注入脱气油将空气排出，之后分别升压至预设压力(0.10，4.50，8.80，

10.56, 15.84, 22.87 MPa), 以2℃/h的速度降温并测试至35℃.

脱气油测试结束后, 保持压力(22.87 MPa), 升温至85℃保持24 h, 之后以1 mL/min的速度注入活油, 监测出口端气油比, 至连续3次接近原始溶解气油比38.76 m^3/m^3停止, 进行等压降温声学参数测试. 之后分别降压至(15.84, 10.56, 8.80, 4.5 MPa), 重复上述步骤, 获得不同压力下的声学数据.

1.4 数据处理

理论上来说, 原油的析蜡过程实际上是降温过程中一个有序固相从无序液相中不断析出的过程. 主要包括成核及生长两个阶段[18,29]. 具体来说, 随着温度降低, 原油分子运动逐渐变慢甚至停滞, 随机缠绕的分子逐渐靠近, 聚集形成连续分子链, 蜡分子在有序位置不断附着-分离直至晶体簇达到一定的尺寸并保持稳定后才会停止, 这个过程称为成核过程, 分子簇定义为晶核. 一旦晶核稳定, 保持或进一步降低温度, 越来越多的分子将不断地附着在晶核周围, 成为不断生长的晶体薄层的一部分, 该过程定义为蜡晶的生长过程. 这两个阶段都与温度密切相关, 由于原油是由不同分子组成的混合物, 上述两个过程几乎在原油降温过程的每个阶段同时发生[18,29]. 在上述理论的指导下, 笔者分析了不同压力及温度条件下油样的声学数据, 具体如下.

(ⅰ) 声波时差. 超声波信号穿过长度为L(cm)待测物体的声波时差取决于待测样品的密度ρ (g/cm^3)和压缩系数(弹性模量的倒数)β (cm^2/dyn). 本研究所用探头为纵波探头, 根据拉普拉斯定律, 声波时差t(μs)如下所示[21]:

$$t = L\cdot\sqrt{\rho\beta}, \tag{1}$$

其中, 密度和弹性模量两个参数均随温度变化.

一般来说, 声波时差随着油样温度的降低而降低. 假设蜡沉积后, 固相均匀分散在固液两相中, 由于分散相与声波波长相比非常小, 理论上式(1)依然适用. 定义φ为油样中的固相体积分数, 则油样的密度ρ和绝热压缩模量β分别为

$$\rho = \varphi\rho_{\mathrm{S}} + (1-\varphi)\cdot\rho_{\mathrm{L}}, \tag{2}$$

$$\beta = \varphi\beta_{\mathrm{S}} + (1-\varphi)\cdot\beta_{\mathrm{L}}, \tag{3}$$

下标S和L分别表示固相和液相.

蜡沉积过程中, 密度的变化比较小, 但由于液固相变导致的压缩模量的变化非常明显, 因此, 如下式所示, 可做如下近似:

$$\rho \approx \rho_{\mathrm{L}}, \tag{4}$$

$$\beta \approx (1-\varphi)\cdot\beta_{\mathrm{L}}. \tag{5}$$

则油样中的固相体积分数φ如下式所示:

$$\varphi \approx 1-\left(\frac{t}{t_{\mathrm{L}}}\right)^2. \tag{6}$$

由式(1)~(6)可知, 降温过程中, 声波时差随蜡沉积的进行不断发生变化, 因此可以通过声波时差的突变点判断原油的析蜡点, 同时, 根据式(6)还可以估算不同温度下的蜡沉积体积及沉积量[21].

(ⅱ) 超声波幅度比. 理论分析表明, 原油降温过程中超声波首波衰减的变化情况, 可以作为析蜡点判断的重要指标之一[1,18]. 而声波衰减可以通过声波幅度比M来表示, 如下式所示:

$$M = \frac{A}{A_i}, \tag{7}$$

其中, A和A_i分别为不同温度下的幅度和原始地层温度下的首波幅度.

一般来说, 高凝油析蜡的超声波探测可以认为是一个损耗系数的动态变化过程, 可分为3个主要阶段: 蜡沉积之前, 也就是温度高于析蜡点阶段, 由于分子运动变缓, 分子距离变小, 吸收衰减变小, 超声波幅度比略有升高. 之后, 蜡沉积开始, 蜡晶开始成核, 分子运动进一步变缓以致停滞, 越来越多的分子附着、聚集并形成晶核, 原油流动性急剧下降, 声波散射明显减小, 波幅比明显上升. 但是, 随着生长过程逐渐占统治地位, 分子不断沉积, 蜡晶明显增多, 吸收衰减和散射衰减急剧增大, 因此, 波幅比也将随之下降.

(ⅲ) 频率. 实际上, 声波探头激发的声波频率并不只局限在主频范围内, 除主频外, 还含有其他频率的信号. 理论上接收信号可视为一系列简谐波的叠加, 每个简谐波的衰减直接影响了波包的形态. 研究表明: 无论是液相中固相沉积对声波的散射作用, 还是液固两相对声波的吸收作用造成的衰减, 它们对不同频率声波具有不同的影响, 即传播介质对声波具有选频吸收及散射作用. 其规律为低频声波能量变化小, 高频声波受影响强烈. 许多岩石物理学方面的学者注意到了岩石中声波信号具有波形畸变现象, 并且把这种现象命名为主频漂移. 对本研究来

说，不同温度下的油样，由于蜡晶析出的影响，声波中各频率成分的衰减也存在差异. 刘彤等人[30]与苏道宁和冯世瑄[31]认为，频率与衰减系数正相关. 针对这一特点，笔者提出通过实时监测接收信号中主频的变化来判断油样的析蜡动态.

2 实验结果分析

2.1 DSC及流变仪对比实验

分别采用美国TA-Q20差示扫描量热仪和德国HAAKE公司生产的RS600流变仪进行超声波方法的对比验证.

DSC方法中，以2 ℃/min的速率从70 ℃降至–20℃，通过记录降温过程中热流的变化，即能确定相变点，也能快速确定两个或多个析蜡高峰及相应的析蜡量[4,32,33]. 如图2所示，该油样存在两个明显的析蜡高峰，析蜡点为65.67℃. 根据DSC曲线和基准曲线的差值，可获得相变过程产生的总热流量，根据特殊熔融热，可转化为对应的析蜡量[32]，如图3所示. 为确保实验的准确性，对该油样进行了DSC重复测试，析蜡点均为65.67℃，析蜡峰温分别为36.34℃及36.26℃，累积析蜡量的相对误差为2.99%.

流变仪方法中，降温速率为1℃/min，降温过程中开始偏离线性(Newtonian Arrhenius类型)的黏度对应的温度为析蜡点. 为防止高剪切对蜡晶的影响，该测试选择尽可能低的剪切速率[2]. 图4是5个不同剪切速率下(5, 10, 20, 50, 100 s^{-1})的黏度随温度的变化曲线及相应的Arrhenius曲线. 明显偏离线性的黏度对应的温度点在65℃左右，根据Arrhenius理论[34]，从

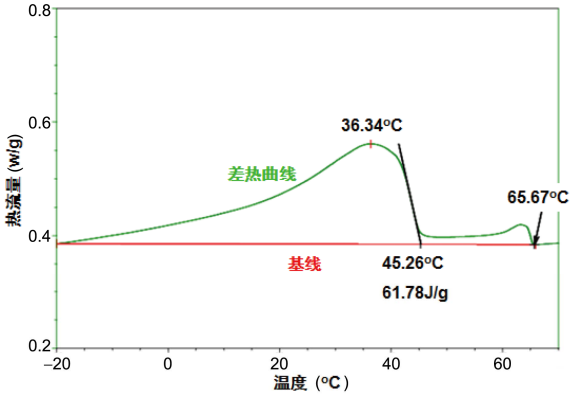


图 2 (网络版彩色)DSC 热谱图(脱气油 0.10 MPa)

Figure 2 (Color online) DSC thermogram for the oil under 0.10 MPa

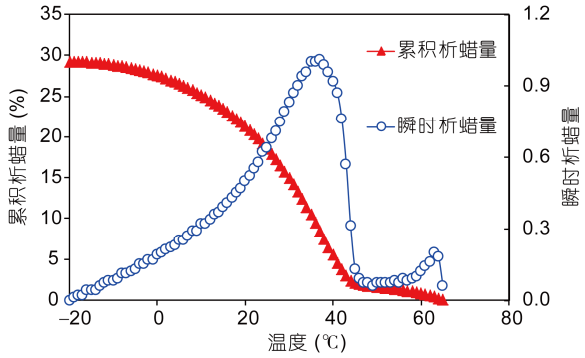


图 3 (网络版彩色)瞬时析蜡量及累积析蜡量

Figure 3 (Color online) Simultaneous and accumulative wax precipitation

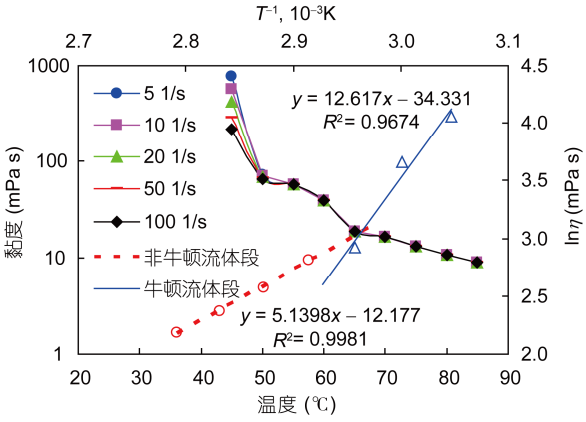


图 4 (网络版彩色)KF 油田脱气油(0.10 MPa)流变仪法黏度曲线及 Arrhenius 变换曲线

Figure 4 (Color online) Viscosity profile and Arrhenius curve for the Kingfisher crude oil (STO) under 0.10 MPa

$\ln\eta$~T^{-1}曲线可知，该油样的析蜡点为63.74℃，其中η为油样的表观黏度(mPa s)，T为绝对温度(K). 该结果与DSC方法所测结果非常接近.

2.2 析蜡过程的超声分析

通过对KF脱气油和含气油降温过程进行超声波声学参数的实时探测，获得了包括首波声时、幅度和频率的数据.

(ⅰ) 声时分析. 图5是0.1 MPa下KF脱气油降温过程中首波声时及累计析蜡体积的变化情况. 与理论分析一致，随着温度的降低，首波声时呈下降趋势，先是缓慢变小，之后突然快速下降，该突变点即为析蜡点. 分析认为，降温过程中原油胶凝导致弹性模量增加. 与纯流体相比，超声波通过凝胶流体的时间更短，因此，随着温度降低，样品逐渐“固化”，首

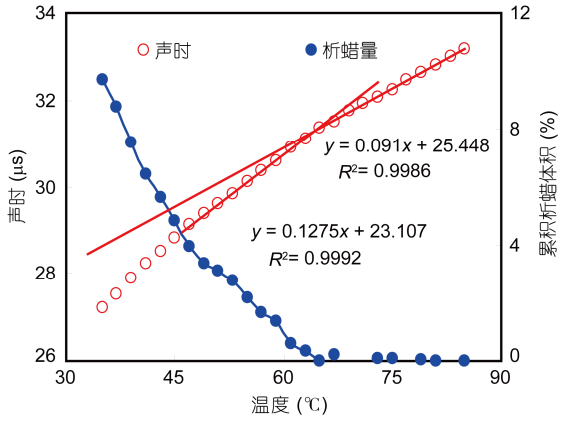


图 5 (网络版彩色)降温过程中超声波声时及累计析蜡体积

Figure 5 (Color online) Transit time and VAWP with *T* decline

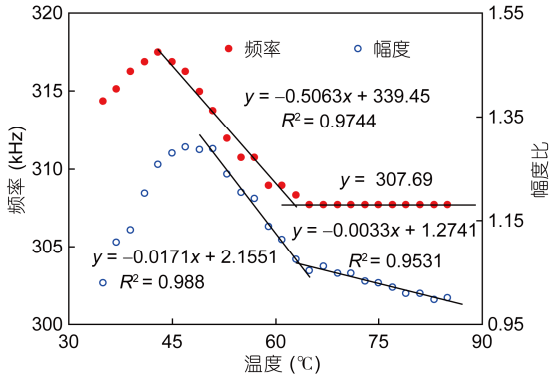


图 6 (网络版彩色)降温过程中超声波幅度比和超声波频率

Figure 6 (Color online) Frequency and amplitude ratio with *T* decline

波声时下降. 其中, 降温的初始阶段, 析蜡并未开始, 仅为原油的"冷缩", 密度缓慢增加, 因此声时逐渐下降. 随着温度的进一步降低, 在流变仪法和DSC法确定的析蜡点附近, 声时降低速率明显加快, 表明蜡开始结晶并逐渐析出, 蜡晶群聚开始显著影响油样的弹性模量, 导致首波声时的快速下降.

可以说, 原油析蜡是导致声波时差非线性变化的根本原因. 如图5所示, 根据最小二乘法, 拟合偏离点前后两段的声时曲线, 交点即为超声波法确定的原油的析蜡点. 就本研究来说, KF脱气油在0.1 MPa下, 降温速率2 ℃/h下的析蜡点为64.14 ℃. 所测结果介于流变仪法和DSC法之间. 另外, 根据式(6), 可以估算降温过程中累积的析蜡体积(VAWP). 该油样在55 ℃, 35 ℃下的析蜡体积分别为2.18%和9.29%, 考虑到蜡密度为900 kg/m^{3}左右, 超声波方法与DSC方法估算的累积析蜡量非常接近.

(ⅱ) 幅度比分析. 通常认为, 超声波在含蜡原油传播过程中, 引起声衰减的原因主要包括黏度损失、热损失及散射衰减3个方面. 一般把黏度损失和热损失看作能量损失, 总的声衰减可表示为能量损失和散射损失之和[27]. 图6是0.10 MPa下KF脱气油降温过程中超声波幅度比和超声波频率的变化情况. 两条曲线均类似鸣钟形状, 可大致分为3个部分. 析蜡点温度之上, 由于散射衰减的减小, 超声波幅度比缓慢增加; 析蜡点温度之上, 包括成核和生长两个阶段. 首先, 随着流体内蜡晶的增多和不断聚集, 形成的凝胶体与原油中的胶质、沥青质共同作用, 形成形状大小不同的小颗粒, 以固体颗粒的形式悬浮于液态原油中. 此时, 原油可认为是以蜡晶颗粒为主要分散相的胶体体系或固液两相悬浮体系. 由于成核阶段分子运动受到极大的限制, 除了原油本身的黏滞吸收和热传导吸收等因素外, 散射衰减显著降低, 超声波幅度比明显增加. 之后, 进入蜡晶生长阶段, 越来越多的分子不断地附着在晶核上, 形成不断增长的片层结构. 当蜡晶达到或超过声波长尺寸, 散射衰减开始占据主导地位, 吸收衰减也开始急剧增加, 导致超声波幅度比的突然降低.

(ⅲ) 主频分析. 如图6所示, 本研究所得主频曲线与超声波幅度比的变化趋势成正相关, 与苏道宁和冯世瑄[31]的结果一致. 析蜡点之前, 声波主频并未发生变化. 随着蜡晶的成核和生长, 固液两相悬浮液在原油中形成, 析出的蜡晶对声波产生了明显的散射作用, 改变了声传播的方向, 使得沿原传播方向的声波能量减少, 引起了明显的主频漂移现象. 因此, 和析蜡过程中幅度比的变化类似, 主频变化也可以作为判断析蜡点的重要依据.

2.3 溶解气和压力对析蜡点的影响

图7是KF脱气油和含气油在不同压力下(0.10, 4.50, 8.80, 10.56, 15.84, 22.87 MPa)的析蜡点结果. 根据脱气油在不同压力下的拟合曲线可知, 析蜡点以0.202 ℃/MPa随着压力不断增加. 该结果与Meray等人[22]和Brown等人[23]的结果相符. 原因是随着压力的增加轻质组分比重质组分压缩更严重, 导致石蜡的溶解度下降. 对活油来说, 由于溶解气的存在, 一定范围内, 析蜡点随压力的增加而降低. 饱和压力之后, 由于压力的增加不能增加更多的溶剂, 析蜡点开始随压力的增加而增加. 饱和压力下, KF油样比常压下减少了9.57 ℃. 从热力学的角度分析, 对于该原油

体系来说, 压力的增加总是趋向于使平衡向密度更大的相转化. 以10.56 MPa作为管道操作压力为例, 脱气油的析蜡点为65.86℃, 而考虑溶解气的影响, 含气油在该压力下的析蜡点为56.31 MPa. 因此, 如果生产系统根据脱气油析蜡点的数据进行设计, 实际上过分估计了流动管道内的流体性质, 最终可能导致管线的过度设计[27,35,36].

3 结论

(1) 理论分析和实验证明, 超声波用于探测原油析蜡点及析蜡过程是可行的. 该方法解决了传统测试方法无法测试地层含气原油或受限于油样颜色等诸多不足, 实验条件与油田现场开发及运输流体更接近, 所测结果更可靠, 与DSC、黏度计等方法具有可比性. 同时, 测试过程中可同时获得声时、幅度和频率3个重要参数, 该方法本身具有自我验证的优点. 实验方法和装置正在申请专利;

(2) 由于溶解气和压力的影响, 地面原油与活油所测析蜡点差别很大, 结果过于保守. 因此, 与添加溶蜡剂和机械清蜡相比, 原油开发和运输过程中, 保持溶解气和压力也是减少蜡沉积的有效手段之一, 而且不会影响原油的开发和运输, 更经济可靠.

(3) 除探测析蜡点之外, 该方法也可用于原油析蜡量和析蜡过程的探测与分析. 其结果与DSC方法具有可比性. 需要注意的是, 超声波探头主频和脉冲宽度的正确选择是提高测试精度的关键因素.

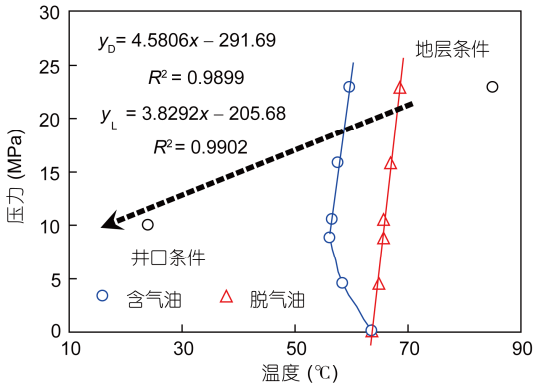


图 7 (网络版彩色)KF 油田脱气油和含气油析蜡点随压力的变化 (*P-T* 相图)

Figure 7 (Color online) WAT vs pressure for both of the KF STO and live oil (*P-T* phase diagram)

(4) 与DSC和旋转黏度计等测试方法类似, 利用超声波方法测得的析蜡温度需要体系中累积一定的析蜡量, 并非真正的第一颗蜡晶的析出温度. 该"拟析蜡温度"也被证实可以满足油田实际设计需要, 可用于指导实际油田开发策略. 仅对本KF油田来说, 注水开发过程中, 为防止析蜡导致的地层伤害, 应尽量将注水井的井底温度保持在60℃以上.

参考文献

1 Lionetto F, Coluccia G, D'Antona P, et al. Gelation of waxy crude oils by ultrasonic and dynamic mechanical analysis. Rheol Acta, 2007, 46: 601–609

2 Juyal P, Cao T, Yen A, et al. Study of live oil wax precipitation with high-pressure micro-differential scanning calorimetry. Energy Fuel, 2011, 25: 568–572

3 Rønningsen H P, Bjoerndal B, Hansen A B, et al. Wax precipitation from north sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. Energy Fuel, 1991, 5: 895–908

4 Coto B, Martos C, Espada J J, et al. Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid-liquid equilibrium equations. Fuel, 2010, 89: 1087–1094

5 Venkatesan R, Singh P, Fogler H S. Delineating the pour point and gelation temperature of waxy crude oils. SPE J, 2002, 7: 349–352

6 Moritis G. Flow assurance challenges production from deeper water. Oil Gas J, 2001, 99: 66–71

7 Hansen A B, Larsen E, Pedersen W B, et al. Wax precipitation from north sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. Energy Fuel, 1991, 5: 914–923

8 Kok M V, Letoffe J M, Claudy P, et al. Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry. Fuel, 1996, 75: 787–790

9 Elsharkawy A M, Al-Sahhaf T A, Fahim M A. Wax deposition from middle east crudes. Fuel, 2000, 79: 1047–1055

10 Ashbaugh H S, Radulescu A, Prud'homme R K, et al. Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers. Macromolecules, 2002, 35: 7044–7053

11 Bhat N V, Mehrotra A K. Measurement and prediction of the phase behavior of wax-solvent mixtures: Significance of the wax disappearance temperature. Ind Eng Chem Res, 2004, 43: 3451–3461

12 Roehner R M, Hanson F V. Determination of wax precipitation temperature and amount of precipitated solid wax versus temperature for crude oils using FT-IR spectroscopy. Energy Fuel, 2001, 15: 756–763

13 Alex R F, Fuhr B J, Klein L L. Determination of cloud point for waxy crudes using a near-infrared/fiber optic technique. Energy Fuel, 1991, 5: 866–868

14 Monger-McClure T G, Tackett J E, Merrill L S. Comparisons of cloud point measurement and paraffin prediction methods. SPE Prod Facil, 1999, 14: 4–16

15 Leontaritis K J, Leontaritis J D. Cloud point and wax deposition measurement techniques. In: Proceedings of SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston: SPE, 2003. SPE-80267-MS

16 Singh P, Fogler H S, Nagarajan N J. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. Rheology, 1999, 43: 1437–1459

17 Kruka V R, Cadena E R, Long T E. Cloud-point determination for crude oils. J Petrol Technol, 1995, 47: 681–687

18 Uba E, Ikeji K. Measurement of wax appearance temperature of an offshore live crude oil using laboratory light transmission method. In: Proceedings of Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Abuja: SPE, 2004. 88963

19 Pauly J P, Daridon J L, Coutinho J A P. Liquid-solid equilibria in a decaneqmulti-paraffins system. Fluid Phase Equilibr, 1998, 149: 191–207

20 Thanh N X, Hsieh M, Philip R P. Waxes and asphaltenes in crude oils. Org Geochem, 1999, 30: 119–132

21 Li H Y, Feng J. To determine the wax appearance temperature of crude oil by wax-crystal microscopic image of quantitative analysis (in Chinese). Oil Gas Storage Transport, 2013, 32: 23–26 [李鸿英, 冯颉. 基于蜡晶显微图像的定量分析确定原油析蜡点. 油气储运, 2013, 32: 23–26]

22 Meray V R, Volle J L, Schranz C J P, et al. Influence of light ends on the onset crystallization temperature of waxy crudes within the frame of multiphase transport. In: Proceedings of the 68th Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: SPE, 1993. 26549

23 Brown T S, Niesen V G, Erickson D D. The effects of light ends and high pressure on paraffin formation. In: Proceedings of the 69th Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans: SPE, 1994. SPE-28505

24 Daridon J, Pauly J, Coutinho J A P, et al. Solid-liquid-vapor phase boundary of a north sea waxy crude: Measurement and modeling. Energy Fuel, 2001, 15: 730–735

25 Pauly J, Daridon J, Coutinho J A P, et al. Crystallisation of a multiparaffinic wax in normal tetradecane under high pressure. Fuel, 2005, 84: 453–459

26 Vieira L C, Buchuid M B, Lucas E F. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation of crude oils and condensate. Energ Fuel, 2010, 24: 2213–2220

27 Lin C D, Liang Y S, Zhang W S, et al. Particle size characterization of wax crystal in crude oil by ultrasound attenuation spectroscopy (in Chinese). Tech Acoust, 2013, 32: 294–298 [林春丹, 梁永燊, 张万松, 等. 超声衰减谱法测量含蜡原油中蜡晶粒度. 声学技术, 2013, 32: 294–298]

28 Zhang C, Zheng S Y. Effect of ultrasonic cavitation and its application (in Chinese). J Water Resour Water Eng, 2009, 20: 136–138 [张婵, 郑爽英. 超声空化效应及其应用. 水资源与水工程学报, 2009, 20: 136–138]

29 Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic Press, 1976. 1–72

30 Liu T, Su T M, Sun J. Study on acoustic diversity attenuation properties of rock and foreground of applying in engineering (in Chinese). Prog Geophys, 2005, 20: 833–827 [刘彤, 苏天明, 孙建. 岩石声波差异衰减特征及工程应用前景探讨. 地球物理学进展, 2005, 20: 833–827]

31 Su D N, Feng S X. Ultrasonic attenuation of rocks and spectrum variation (in Chinese). J East China Petrol Inst, 1986, 2: 110–116 [苏道宁, 冯世瑄. 岩石的声衰减与声频谱的变化. 华东石油学院学报, 1986, 2: 110–116]

32 Queimada A J N, Dauphin C, Marrucho I M, et al. Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. Thermochim Acta, 2001, 372: 93–101

33 Coto B, Martos C, Espada J J, et al. A new DSC-based method to determine the wax porosity of mixtures precipitated from crude oils. Energy Fuel, 2011, 25: 1707–1713

34 Pedersen K S, Rønningsen H P. Effect of precipitated wax on viscositys-a model for predicting non-newtonian viscosity of crude oils. Energy Fuel, 2000, 14: 43–51

35 Coutinho J A P, Edmonds B, Moorwood T, et al. Reliable wax predictions for flow assurance. Energy Fuel, 2006, 20: 1081–1088

36 Ravenscroft P D, McCracken I R, Forsdyke I, et al. Live wax appearance measurements-using real data to strip out conservatism in pipeline design. In: Proceedings of the 19th International Oil Field Chemistry Symposium. Geilo, 2008. 9–12

Ultrasonic detection and analysis of the wax participation in high waxy oilfield

CHEN Hao[1,2], YANG ShengLai[1], NIE XiangRong[1], WU YongBin[3], DING JingChen[1], WANG ZhiLin[1] & LÜ SanBo[1]

[1] *Key Laboratory of Petroleum Engineering of the Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;*
[2] *Cockrell School of Engineering, The University of Texas at Austin, Austin 78712, USA;*
[3] *State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China*

Wax appearance temperature (WAT) of live oil is a key index for determining the reasonable injected water temperature of high waxy oilfield. In view of the difference of the oil composition and pressure between live oil and dead oil under reservoir conditions, aiming at the practical problems such as the limitation to dead oil of the normal test method at home and abroad, based on the response of the ultrasonic parameters such as transit time, amplitude and frequency during waxy participation, a novel ultrasonic detection system used for the wax participation characteristics was designed. Taken typical oil samples of kingfisher oilfield as an example, WAT, amount of wax participated and dynamic wax participation process of both dead and live oil under different pressures were studied, respectively. Results showed that there exist two main stages for the wax participation process: nucleation and growth. The existence of the dissolved gas decreases the WAT significantly. The higher the pressure, the higher the WAT for the oil above the saturation pressure. Transit time, amplitude and frequency could all be used as sensitive parameters to estimate the WAT, amount of wax participated and dynamic wax participation process.

high waxy oilfield, wax appearance temperature, amount of wax precipitated, wax participation process, ultrasonic

doi: 10.1360/N972014-01386