

热解法测定物性参数

五普实验室物性组

在岩石油水饱和度分析中，利用热解法除油的实验技术，已在国内一些石油地质实验室中得到应用。热解法除油的特点是排除了以往扎克斯抽提法要使用的大量有机溶剂。同时生产过程可以大大的缩短。

我们在胜利和玉门油田等实验工作的基础上，结合我们工区的条件，开展了热解除油试验。自1976年以来，我们做了103个样品328个数据，现将试验方法、步骤、条件及实验结果分别小结如下。

一、方法提要

含油砂岩，在空气流中，缓缓加热至400℃使岩石孔隙中的原油和水份，逐步受热蒸发和裂解汽化。在此过程中，石蜡烃几乎全下断链、环烷烃大部分汽化，芳烃和胶质最后一部分变成焦炭残留于岩石孔隙中（微量）。方法的要点是利用热解，除去岩石中的原油和水，求出失掉的重油，并测定岩石的孔隙度和视比重，最后分别计算原油水饱和度。

二、热解过程中矿物组成的变化

对于在热解中可能引起的矿物组成的变化及其对结果的影响，我们作了一些试验，取得了下列认识：

1. 热解对含结晶水矿物的影响

(1) 矿物中水份的存在状态。可分两大类，吸附水和结晶水。吸附水以吸附状态存在于岩样的表面和孔隙中，它包括在测定水之中。结晶水有两种方式存在：一种叫结构水，它在矿物的晶格中占有一定位置，结合得比较牢固，在一般温度下比较稳定，在高温下晶格被破坏才放出水份。如 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3$ （孔雀石）， $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$ （兰铜矿）。另一种称结晶水，这种水虽然在矿物的结晶格中也保持一定的位置，但不象结构水那样稳定，它以静电引力存在于晶格内。这种水，一旦升高到一定温度，便破坏了它的稳定性，释放出水份。在含油岩石中最常见的是结晶水。

(2) 一般常见的含结晶水矿物

根据鉴定分析，在我们工作过的地区内常遇到的含有结晶水矿物有：石膏、高岭石、多

水高岭石、水云母及少量的蛭脱石等。

根据矿物差热分析结果证实，粘土矿物和含水石膏的脱水温度为：

高岭石 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)	500℃—580℃±
多水高岭石 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$)	550℃—600℃±
水云母 ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$)	550℃—600℃±
蛭脱石 ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 3H_2O$)	200℃—550℃±
石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	200℃±

从以上脱水温度可以看出，砂岩中以胶结物存在的粘土矿物在热解温度为400℃的过程中，一般不会分解脱水。仅蛭脱石有分解脱水的可能。但迄今为止，我们在分析鉴定中所迁到的这种矿物数量极少。问题是油砂岩中是否含有多量的含水石膏？东片油田石膏含量较高，江苏、河南地区在一些层段中也迁到过一定含量的含水石膏（江苏阜一段含量在6%以下）。从所分析的江苏样品结果来看，在含石膏量少的含油砂岩的场合下，热解处理对物性参数很少影响。根据计算，如果样品中含有1—6%的石膏，若在400℃下全部脱水，其含量分别为：

表 1

20 克 样	石 膏 含 量 %	结 晶 水 含 量 %
"	1	0.042
"	2	0.084
"	3	0.126
"	4	0.168
"	5	0.210
"	6	0.252

从上表可以看出，如果石膏含量在6%以下，即使全部石膏脱水，对结果的影响亦不很大。如果用汽油抽洗油水亦有部分石膏脱水。但是如果石膏含量在6%以上时，则对结果带来很大影响。因此如果工作地区属于高盐地层，必须对石膏结晶水做地区性系统分析，求出相对校正值。

2. 抽提除油后和热解除油后样品中剩余有机碳百分含量的对比

表 2

剩余有机碳对比结果

样 品 号	抽 提 碳 %	热 解 碳 %	绝 对 差 值
1	0.097	0.056	0.041
2	0.083	0.065	0.018
3	0.102	0.070	0.032
4	0.101	0.079	0.022
5	0.091	0.065	0.026
6	0.193	0.111	0.082

从上表所列岩石剩余有机碳分析结果可以看出，热解法比抽提法剩余有机碳含量低，说明测定结果更接近实际情况。

3. 铁的氧化矿物对比结果

表 3

样品号	热 解 前			热 解 后		
	Fe ⁺⁺⁺ %	Fe ⁺⁺ %	总 量	Fe ⁺⁺⁺ %	Fe ⁺⁺ %	总 量
1	0.10	0.24	0.34	0.20	0.08	0.28
2	0.11	0.43	0.54	0.37	0.21	0.58
3	0.09	0.28	0.37	0.28	0.13	0.31
4	0.23	0.50	0.73	0.50	0.38	0.88
5	0.19	0.44	0.63	0.41	0.25	0.67
6	0.10	0.35	0.45	0.15	0.33	0.48

上表试验结果表明，热解前后高低铁的变化基本遵循一定的规律，即热解后高铁含量增高，高铁含量降低，但热解前后高低铁含量的总和趋近一致，因此对岩样总量的影响可以忽略不计。

4. 碳酸盐含量的对比结果

表 4

样品号	抽提CaCO ₃ %	热 解 CaCO ₃ %	
		2.5小时	4 小时
4	2.05	2.00	5.06
5	5.02	5.06	

从上表的简单对比可以看出，在 400℃ 温度下，热解不会引起碳酸盐的分解。

5. 岩石视比重的对比结果

表 5

样品号	1	2	3	4	5	6
抽 提	1.9043	1.9475	1.9691	2.0944	2.0010	2.3424
热 解	1.8994	1.9342	1.9823	1.9889	1.9255	2.3878

两种测定方法的结果基本趋近一致，互有高低，说明热解过程中矿物本身没有或极少有破坏现象出现。

三、热解温度的控制

我们使用的热解炉是旧烘箱改装的。它的要求是有较好的空气流通，加热均匀和较好的温度控制。经多次实际测定结果表明，在200℃前升温速度控制在7~8℃/分为好，至220℃时恒温一至二小时，以便轻质油份及水分迅速挥发。而后连续加热至380℃—400℃达到热解目的。

表 6 热解过程温度的控制范围

温 度 范 围	升 温 速 度℃/分
常温——200°	7°——8°
200°——300°	5°——6°
300°——400°	2°——4°

我们认为，在200℃以前升温速度可以稍快，200℃以后一定要控制在较低的升温速度内，否则会造成重质油分的碳化，导致油饱和度结果偏低，同时影响了其它物性参数的测定。

四、操作过程及油饱和度的计标

采样的部位应和色谱测水法的采样部位相同且较均匀。迅速称重后置于磁蒸发皿中，放入热解炉内缓缓加温至220℃，恒温两小时。然后继续升温至380—400℃，恒温两小时；取出冷却。再称至恒重，求出其失重（即油和水的重身）。最后，取此样品分析其它物性参数。并按以下公式计标含油饱和度：

$$\text{油饱和度 SH\%} = \frac{VH \cdot r_{\text{岩}}}{M \cdot G_3} \times 100$$

$$VH = \frac{(G_1 - G_3) - V_{\text{水}} \cdot r_{\text{水}}}{r_{\text{油}}}$$

- 式中： VH——油体积 (Cm³)
 G₁——热解除油水法取样重身 (克)
 G₃——热解后干样重身 (克)
 M——岩石孔隙度 %
 r_岩——热解后干样的比重 (克/Cm³)
 r_油——油比重 (克/Cm³)
 r_水——水比重 (克/Cm³)
 V_水——色谱法测出的水的体积 (Cm³)

五、两种方法测试物性的结果对比

1. 从表 7 所列结果表明、两种方法所得的各种物性数据基本上符合质异要求。但渗透率结果则有少数数据误差较大。为探索产生误差的原因, 我们又采集不同岩性的样品 分别用 110℃ 烘干法和 400℃ 热解法处理进行渗透率测定的对比试验, 试验结果列于表 8。

2. 从表 8 对比结果表明, 仍有部分结果相差较大, 但误差有正有负, 并不存在一定的规律。因此可以认为渗透率测定偏差并不是方法本身的问题, 而是由于操作和岩性本身不均匀所致。

六、讨 论

1. 试验结果表明, 以热解法除油水取代扎克斯抽提法, 是完全可行的。它避免了扎克斯方法长期存在的缺点。至于测定中尚存在的一些问题, 这对于一种新的方法来讲, 必然有一个不断完善的过程。就是对现行方法来讲也仍然存在一些问题至今未能解决。

2. 热解法测定油水饱和度, 其中油饱和度的数据是采用差减法获得的, 而且热解除油水和色谱测水是采用两块样品测定的, 样品的非均一性和操作过程中的总误差, 不可避免造成结果的偏差。为避免上述问题, 今后的方向应该探索一块样品同时测定所有物性参数。

3. 对于新工区, 首先要对地区性的矿物成分进行全百分分析了解, 对于高盐层井段要进行系统的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分析, 求出结晶水的校正值。

4. 温度控制较为重要, 升温速度过快或不慎超过 400℃, 即试验失败, 测定结果不可靠。

表 7 抽提法和热解法除油水后物性参数的对比

样 号	抽 提 法 洗 油				热 解 法 洗 油			
	孔隙度	渗透率	水饱和度	油饱和度	孔隙度	渗透率	水饱和度	油饱和度
101	27.41	784.76	12.36	82.78	26.81	816.71	12.13	84.14
102	27.19	178.16	9.93	61.62	27.51	171.02	12.38	65.42
103	19.78	24.66	41.57	32.46	19.91	32.11	45.07	27.51
104	27.52	352.36		31.53	26.77	388.31		35.55
105	25.82	409.69		30.30	25.53	411.39		35.10
106	26.68	286.31		43.00	25.52	281.50		46.61
107	21.47	103.05		40.13	23.44	91.73		37.01
108	28.88	594.48		34.53	25.76	591.64		40.82
109	12.75	21.41		45.97	12.65	19.67		48.56
110	24.81			29.99	25.98			34.01
111	26.22	222.60		31.41	26.39	183.88		23.89

112	22.49			33.79	26.36			34.65
113	23.02	2027.85		34.01	24.50	2096.13		33.02
114	23.21		6.82	23.32	24.22		6.52	32.10
115	26.00		3.51	27.60	25.13		3.72	33.92
116	23.04	154.93		33.77	23.25	155.18		42.18
117	24.10	97.26		31.77	23.46	95.90		42.69
118	22.95			28.96	21.04			27.98
119	30.41	1637.82	4.04	31.43	30.76	1551.56	3.98	26.87
120	24.92		1.14	18.16	22.65		1.30	19.37
121	18.61		47.40	51.96	20.12		46.09	49.24
122	23.35		4.16	33.09	23.72		4.08	28.47
123	26.49	330.00		30.32	26.22	348.00		34.45
124	24.74	409.71		33.16	24.38	440.18		33.78
125	25.11	224.70		33.27	25.99	223.39		32.80
126	11.78			27.80	10.10			30.34
127	23.31	141.56		31.21	24.14	165.00		33.93
128	25.68				24.99			
129	24.22				23.25			
130	24.69				23.23			
131	26.87				26.34			
132	26.64				26.53			
133	24.82				24.51			
134	11.79				10.42			
135	15.62				16.24			
136	12.26				13.64			

表 8

热解前后渗透率的对比

样 号	热解前 渗透率	热解后 渗透率	岩 性	备 注
1	127.76	112.77		
2	223.41	238.30		
3	2005.76	2310.50		
4	2471.76	2032.62		
5	23.41	22.49		
6 ⁽¹⁾	42.10	41.16		
6 ⁽²⁾	80.66	73.00		
7 ⁽¹⁾	1.30	1.60		
7 ⁽²⁾	5.60	4.34		
9	264.10	255.89		
11 ⁽²⁾	35.79	41.64		
12	3.03	1.12	灰白色细砂岩	12*—16*
13	22.89	19.95	红棕色含砾细砂岩	7个样品热解前后是用同
14	1.69	0.49	浅棕色细砂岩	一块样品,热解前后样品
15 ⁽¹⁾	2.74	2.42	浅棕色粗砂岩	长度直径未变,采用皮套
15 ⁽²⁾	4.37	3.37	"	密封。
16 ⁽¹⁾	0.67	0.46	红棕色细砂岩	
16 ⁽²⁾	1.21	0.27	"	
17	127.76	112.77	红棕色中砂岩	
18	223.41	238.30	灰白色中细砂岩	
19	163.00	231.05	灰白色中砂岩	
20	2005.76	2032.62	灰白色粗砂岩	
21	1.30	1.22		22*—32*
22	24.87	26.65	黑灰中砂岩	13个样品热解前后是用同
23	32.07	34.22	暗灰色粉砂岩	一块样品,热解前后样品
24	13.40	13.18	灰棕色含砾中砂岩	长度直径未变,采用皮套
25	4.58	6.47	灰棕色粉砂岩	密封。
26	9.40	9.84	黑灰中砂岩	
27 ⁽¹⁾	1.47	1.17		
27 ⁽²⁾	3.16	2.91		
28 ⁽¹⁾	0.18	0.22		
28 ⁽²⁾	0.27	0.13		
29	0.18	0.12		
30	0.21	0.12		

31	6.50	6.78
32	79.79	85.16
33	456.99	488.41
34	0.47	0.43
35	75.83	80.04
36	69.37	70.61
37	1.86	1.71
38	747.64	768.11
39	139.36	187.53
40	7.14	6.55
41	27.71	32.54
42	141.37	102.15
43	80.38	95.76
44	26.52	26.60
45	292.36	293.16
46	11.73	8.65
47	72.12	84.02
48	2178.96	2391.26
49	284.00	340.75
50	141.56	165.00
51	1.47	1.17
52	3.16	2.91
53	0.18	0.22
54	24.87	26.65
55	32.07	34.22
56	9.40	9.84
57	0.18	0.12
58	6.50	6.78
59	79.79	85.16