

国外油气勘探开发新进展丛书 (三)
GUOWAI YOUQI KANTAN KAIFA XIN JINZHAN CONGSHU

Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery

采矿和油田化学新进展之二

三次采油新进展

Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery

石油工业出版社

〔匈〕伊斯特万·洛考托什 编
李 斌 杜军社 钟权锋 王惠清 译

国外油气勘探开发新进展丛书(三)

采矿和油田化学新进展之二

三次采油新进展

[匈]伊斯特万·洛考托什 编

李 斌 杜军社 钟权锋 王惠清 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书收集了匈牙利 Siófok 采矿化学第 6 次年会上发表的 32 篇论文,这些论文涉及传统和提高油气采收率化学、采矿和环境化学、有机和无机地球化学方面的问题,它的翻译出版对指导我国油田生产、提高采收率工作有一定的借鉴意义,对油田从事工程技术的研究人员及相关院校的广大师生来说,亦是一本具有很高实用价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

采矿和油田化学新进展. 2, 三次采油新进展/(匈)伊斯特万编;李斌等译.
北京:石油工业出版社,2004.8

(国外油气勘探开发新进展丛书. 第 3 辑)

书名原文:Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery

ISBN 7-5021-4725-X

I. 采…

II. ①伊…②李…

III. 三次采油

IV. TE3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 068428 号

Copyright 2000 by Akadémiai Kiadó Rt.

Printed in Hungary. All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means or transmitted or translated into machine language without the written permission of the publisher

本书经 Akadémiai Kiadó Rt. 授权翻译出版,中文版权归石油工业出版社所有,侵权必究。

版权登记号:01-2002-2554

书名 Novelties in Enhanced Oil and Gas Recovery—Progress in Mining and Oilfield Chemistry 2

作者 István Lakatos

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂印刷

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:18.75

字数:477 千字

定价:88.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《国外油气勘探开发新进展丛书(三)》

编 委 会

主 任：刘宝和

副 主 任：冉新权 张卫国

编 委：吴 奇 赵文智 刘德来 李 阳

沈 琛 张守良 阎建华 周家尧

张仲宏 李 斌 丁云宏 张烈辉

咸玥璞

序

为了跟踪国外油气勘探开发的新理论、新技术、新工艺,提高中油股份公司油气勘探开发的理论和技术水平,提高整体经济效益,中油股份公司勘探与生产分公司有计划地组织有关专家对国外油气勘探开发及生产方面的新技术、新理论、新成果进行调研引进、吸收,并翻译出版,推荐给油田广大技术人员及管理干部,以期能达到促进生产、更新知识、提高业务水平及技术水平的目的。第一批与第二批引进 10 本专著后,产生了较好的社会效益,得到了广大读者的高度关注和认可,普遍认为翻译质量高,出版质量好,内容满足实际需要。

为了进一步搞好股份公司石油勘探开发的科技发展事业,促进石油工业发展,我们在前两辑出版的基础上,经过多次调研、筛选,又推选出国外最新出版的 6 本专著,即《计算机辅助油藏管理》、《实用油藏模拟技术》、《储气库的设计与实施》、《酸化增产技术》、《异常地层压力的产生与预防》、《三次采油新进展》,以期追踪国外油气田勘探开发的热点问题和切合我国油气田开发实际需要的实用技术。

在全套丛书的引进、翻译出版过程中,勘探与生产分公司和石油工业出版社组织了一批著名专家、教授和有丰富实践经验的油田工程技术人员担任该书的翻译和审校人,并使本套丛书得以高质高效地出版。希望各油田及科研院校从事于勘探、开发工作的管理人员、技术人员以及研究人员读读这套丛书,同时在实践中应用之,这将会对今后的工作起到一定的指导和推动作用,为搞好油田勘探开发,实施低成本战略,创造更大效益做出贡献。

中国石油天然气股份有限公司副总裁

译者前言

科学家和工程师们为了对石油、煤、矿石等矿产进行经济有效地开发、加工、运输和储存,进行了系统、广泛的研究和实践工作,促进了科学和工程学的交叉学科的发展。本书是采矿和油田化学新进展丛书之二,其目的是激励采矿工程师、石油工程师和化学家进行跨学科的研究。

本书的 30 多位作者都来自于一流的研究机构和技术发达国家,他们的技能、知识和经验可确保本书的读者保持浓厚的兴趣和留下深刻的印象。这些论文涉及传统的石油工程学和提高石油采收率化学、采矿和环境化学、有机和无机地球化学等方面的问题。本书的出版对指导我国油田生产、提高石油采收率工作有一定的借鉴意义,对油田从事工程技术的研究人员及相关院校的广大师生来说,亦是一本具有很高实用价值的参考书。

本书的翻译、校对工作由中国石油新疆油田分公司多年从事油田生产管理和科研工作的专家和科技人员承担。参加本书的翻译人员有:李斌、杜军社、钟权锋、王惠清。本书的审校人员有:杜军社、钟权锋、李斌。全书所有图的英文及少量漏译的部分由石油工业出版社章卫兵翻译。

由于译者水平有限,书中难免会存在错误及遗漏之处,恳请读者指正。

译者

2004 年 6 月

主 编

István Lakatos

(匈牙利)

编辑委员会

Lyubov Altunina	(俄罗斯)
Francis A. L. Dullien	(加拿大)
Günter Pusch	(德国)
Fikret Suner	(土耳其)
Leonid Surghuchev	(挪威)
István Bérczi	(匈牙利)
Imre Dékány	(匈牙利)
Ferenc Kovács	(匈牙利)
József Pápay	(匈牙利)
Iván Tarján	(匈牙利)
József Tóth	(匈牙利)
Julianna Lakatos – Szabó	(技术编辑, 匈牙利)
Zsuzsanna Bedö	(技术编辑, 匈牙利)

前 言

在新千年来临之际,由于国际石油天然气市场的瞬间变化,石油天然气研究和发展政策也随之发生显著的变化,尤其在提高油气采收率方面发生了重大的变化,一些组织和机构抛弃了先前对石油天然气的认识和方针,大力资助油气研究活动,并且将研究成果应用于生产中,旨在提高油气采收率,增加公司的盈利和利润。每一个石油天然气公司都紧迫地面对一个如何通过应用新科学技术成果来实现公司增值的问题。由于包括一、二次采油方法在内的油藏工程技术潜能愈来愈变得作用有限,因此,在油气勘探、钻井、油气生产、地面工程、油气输运和地下储存整个体系中发挥重要作用的油田化学技术正逐渐地发挥着愈来愈大的作用,并且面对着挑战。正如近来一篇文章所指出的那样,如今的油气研究和发展强调下面三个目标:

- (1)紧跟油气发展趋势,保持具有竞争力和易于实现的油气技术;
- (2)随时把突破性的技术应用于新的和原有的项目中;
- (3)开发能在前沿领域获得不断增长机遇的技术。

获得成功的信念就是不断地研究和开发。因此,在本书第二卷——采矿和油田化学新进展一书中,所有的文章都涉及最有效的技术,这些技术包括化学驱和油层改造技术,而且一些文章涉及最新的有机、无机地球化学、采矿化学以及矿产加工方面的研究成果,一些文章也涉及有关环境化学方面的问题。这本书中,30多位文章的作者都是来自于一流的研究机构和国家,他们的技能、知识和经验可以保证浏览这本书的读者具有浓厚的兴趣和留下深刻的印象。我深信,我们所呈现的文章不仅对于读者,而且对于公司也将是受益匪浅的。重视过去、现在的科技知识及经验的公司将会少犯重复性的错误,并且在开始实施每一项目时,都会站到更高的起点,应用更新的方法和成熟的技术。我也希望,这本书中所提到的方法、思想、结果以及结论将会给人们的研究和发展提供新的信息和新的视觉,将会拓宽人们的理解力,使人们更好地利用人力资源。正如先前希望那样,我也相信这本系列书籍将会再次吸引不同领域的科学家和工程师走到一起,进行合作,再次成为把知识、学问、交流和实践结合在一起的工具。

2000.8.8 于 Miskolc

主编 István Lakatos 教授

目 录

常规油气开采和提高油气采收率技术

注空气于轻质油藏 原油氧化反应时的放热性和动力学·····	(3)
周期性注水 在无须增加投入情况下提高原油采收率·····	(11)
油藏工程描述·····	(20)
汽化对轻质油—气—水岩石系统界面性质的影响·····	(28)
多孔介质中泡沫驱替的模拟 边界毛细管压力的效果·····	(38)
改性泡沫可有效地控制气体入侵·····	(46)
一个成功的提高采收率项目 钻水平井·····	(57)
原地 CO ₂ 生成提高采收率新技术·····	(66)
由驱替实验分析技术确定相对渗透率·····	(73)
弱凝胶堵水·····	(81)
通过成胶体系的流变动力学来控制高粘原油热采中的热传递·····	(94)
应用于提高采收率的成胶体系流变性质和动力学的控制·····	(99)
用多功能胶体来提高枯竭非均质地层采收率·····	(105)
聚合物/硅酸盐处理工艺 一个具有潜力的胶体替代技术·····	(111)
原油增产流变化学技术·····	(122)
地层伤害评估的进展和其在钻井液设计中最大限度地提高油井产能的应用·····	(128)
通过地层压裂来提高原油采收率·····	(140)
应用微粒电荷分析和傅里叶变换红外光谱研究阳离子粘土稳定剂·····	(145)
井内流体中固体含量的定量测定·····	(152)
油气运输中所使用的添加剂和化学剂·····	(161)
相同状态:油藏工程师使用的 PVT 计算方法·····	(173)
东欧地区能源展望·····	(179)
低张力水驱实验室模拟·····	(186)

采矿和环境化学

对重力和螺旋进料辊压机压实作用的实验研究·····	(197)
防渗系统的有效性和等效性·····	(209)
三价和六价铬离子在水凝胶中的扩散·····	(225)

有机和无机地球化学

土耳其安纳托利亚西部地区 Gördes 微量元素含量与火山碎屑岩沸石化之间的关系 ...	(237)
地震对土耳其西北部 Marmara 地区热水中重金属组分的影响	(243)
镜煤反射率作为地温指示计.....	(250)
西西伯利亚和 Sakhalin 岛原油中高分子直链烷烃	(260)
用气相色谱法确定原油和岩石中低分子量碳氢化合物——阿尔巴尼亚油田 Ionia 带 原油的分类.....	(269)
土耳其安纳托利亚西部 Salda 湖水中主要溶质的变化	(280)
附录 单位换算表.....	(289)

常规油气开采和提高油气 采收率技术

注空气于轻质油藏 原油氧化反应时的放热性和动力学

M. GREAVES, A. O. OSINDERO and R. RATHBONE

*Improved Oil Recovery Group, Department of Chemical Engineering,
University of Bath, BA2 7AY, England*

摘 要 在可利用气体和不需要额外投资的情况下,注空气于轻质油藏可达到较大地提高采收率的目的。尤其是像北海这样的地区,气体能否得到是影响提高油气采收率经济性的一个主要因素。基于油藏中氧气可有效地除去,因此空气就成为可大量得到不需额外投资的气体。一种特别加速热量测定仪(PHI-TEC II)已经应用在空气与轻质油反应时的氧化动力学和轻质油放出的热量研究中。设计实验条件以便研究不同参数对反应动力学的影响。可变的参数包括反应器中的油量(6cm^3 试验筒盛 $0.25\sim 1\text{cm}^3$)和反应时的初始压力(20、50 和 100bar)。在初始压力时,对不同的轻质油进行实验。在绝热热量测定实验时,测定每一种轻质油所放出的热量。基于实验模型,应用 Arrhenius 的动力学理论以获取动力学参数。本文研究了每一种轻质油在氧化时放出的热以及用动力学理论描述反应时的性质。轻质油易于与氧气反应,因此轻质油藏是空气注入首选的对象。氧气可从注入的空气中除去,因此注空气可形成氮气驱。

简 介

一、注空气于轻质油藏

非混相气体注入先前水驱的油藏可实现降低残余油饱和度(S_{or})10%或更低^[1,2]。这意味着在可利用气体和不需额外投资的情况下,可极大地提高原油采收率(IOR)。尤其是像北海这样的地区,能否得到气体是影响提高采收率经济性的一个重要因素。空气可以大量获得并且可完成氮气驱,因此注空气于轻质油藏现在是一个被证实了的技术^[3~7]。

在深的轻质油藏中通过氧化反应除去氧气要求压力和温度足够得高。每一种油藏在油的组分和岩性方面都表现一种特别的特征。因此,岩性和油气组分将影响到氧气的除去率以及氮气前沿和紧随氧化带的分离范围。

二、放热性和动力学

确定轻质油的反应阶段和相应高温(HTO)及低温(LTO)动力学是非常重要的。完全地理解高温、低温下原地氧化过程有助于数值模拟。此外,掌握高温和低温下的反应动力学也是非常重要的,它可有助于设计注空气提高采收率。模型中的参数值可从数值模拟中得到,并且可计算一特殊原油的着火能。这些模拟参数包括 Arrhenius 活化能、预指数系数和反应级数。

实验设备和实验过程

一、高压热量测定仪(PHI-TEC II)的特征

高压热量测定仪(PHI-TEC II)是由 Hazard 实验室制造的一种绝热热率测定仪。它可以完成绝热反应,并且可获得基于 Arrhenius 理论的动力反应参数。操作压力可达 400bar。

高压热量测定仪的操作过程^[8]类似于加速热量测定仪(ARC)^[9]。油样放在不锈钢夹持

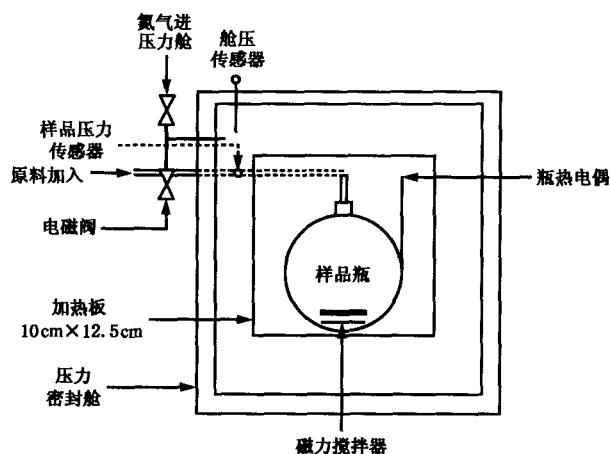


图 1 PHI-TEC II 仪器流程图

器上或筒上,且提供磁力搅拌,可通过电加热器满足油样周围环境温度。一个单独的加热器来加热样品到指定温度,且由于样品的放热反应和反应过程中压力和温度的增加,需要保持绝热。由于热反应温度没有增加,处于待热状态,仪器可通过样品加热器梯度式加热,直到产生放热反应为止。

该仪器灵敏度高,可探测到放热速率低至 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以及足够快地跟踪超过 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的放热速率。PHI-TEC II 仪器流程图如图 1 所示。

二、绝热

由于巨大的油藏体积,绝热和接近绝热的条件可以实现,因此氧化反应所造成熵的增加除在周围地层有少量的热量损失外,全都在储层内。因此,在绝热条件下进行的热动力学研究是非常重要的。仅在样品或样品筒系统保持严格绝热的状况下,下列控制原油氧化反应动力计算的理论才有效。PHI-TEC II 仪器可确保整个实验在绝对绝热的条件下进行。值得注意的是先前多数原油氧化动力学研究是在非绝热的条件下进行。

三、实验

下面是在不同的条件下,四种不同原油与氧气进行化学反应的实验。实验时使用的轻质原油见表 1。

表 1 原油的性质

原油类型	原油来源	API 重度
A	北海	36
B	北海	43.8
C	北海	39
D	澳大利亚	41

实验条件的设计是建立在不同参数对反应动力学影响的基础之上。可变的参数包括实验时所使用的油量和实验进行时的初始压力。实验是在密闭的容器中进行,没有和连续流动的空气接触。PHI-TEC II 仪器的使用类似于使用一批加热反应器从段塞流动中获得数据一样。因此,应确保通过匹配那些段塞流动反应来获得一批实验结果的正确解释。实验进行的范围和实验条件可见表 2。为了试验 PHI-TEC II 仪器的可重复性,重复进行一定的实验。重复实验是在无岩心条件下进行。因储层岩石以及可期待增加的岩石表面面积将影响原油的氧化反应。

表 2 PHI-TEC II 实验和实验条件

实验编号	原油类型	初始用量, cm ³	初始压力, bar
A1	A	1	50
A2	A	0.25	50
A3	A	0.25	10
B1	B	1.00	50
B2	B	0.50	50
B3	B	0.25	50
B4	B	0.25	50
B5	B	0.25	50
B6	B	0.25	100
C1	C	1.00	30
C2	C	0.25	100
D1	D	0.50	50

结果和讨论

一、反应热变化率

从图 2 的反应热变化率图可以看出,发生了至少 2 种主要反应。反应热变化率图可用级数或平行关系来拟合两种反应。

反应图还反映出的另一个显著特征是接触反应似乎也发生了。由于在低 LTO 条件下反映产物的逐步堆积,因此有一个反应诱导期。支链的产生是一个重要的现象。当诸如一些压力、温度和重要反应剂(通常一种媒介)的组分组成等外部重要参数达到反应条件时,反应过程中反应热变化率的突然变化可以用一个表示式表示。当从一个反应条件向另一个反应条件转化时,重要参数值较小程度上偏离临界参数值。因此,需要一个详细解释所观察到的氧化现象的模型。而通过数值模拟可以获得这一模型,但要在时间和成本方面付出较高的代价。

二、放热的连续性

从反应热连续图上明显地可以看出,反应热变化率在对数图上的不连续性,显然是由负温

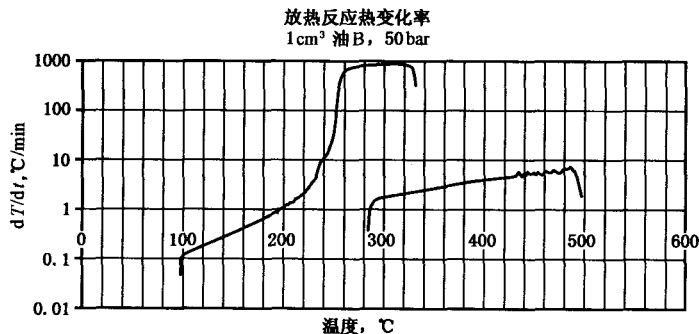


图2 B1 实验反应热变化率对数图

度区域造成的。

这是因为负值和零值在图上不能完全表现出来。然而,在如图3所示的算术图上,在很短的间隔内,反应热变化率的下降是存在的,且反应很快恢复到接近低的变化率。先前的实验结果^[3,7]显示一些原油氧化反应是中断的,将不会完成高温下的反应。这一现象提供了筛选可以完成高温反应的原油,然而,别的同行^[5]认为,由于氧气分压的下降,以及随后反应不能达到高温带,因此封闭的 ARC 系统不能用来筛选注入空气开发的油藏原油。

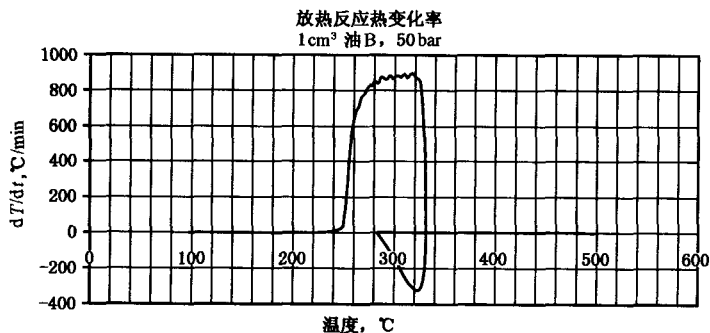


图3 B1 实验反应热变化率算术坐标图

三、负温度系数(NTC)范围带

在一些实验中可以发现反应热变化率有一个突然下降现象,并出现一个负温度系数范围带。基于碳氢化合物动力学研究,负的温度变化率区域是可预测到的^[10],但在这一点,温度变化率在这个实验中是相当高的。正如在一些原油热变化率图上所看到的,热变化率图上出现一温度下降现象,出现这种现象的原因之一是反应停止,或相同反应或不同反应随后开始。出现上述现象的原因可归到下面所列出四个原因之一:

(1)最明显的原因是某种反应剂的耗尽。反应完成之后燃料的存在,说明氧气耗尽。氧气的耗尽可导致反应剂的暂时缺乏和反应的停止。事实上,氧气不总是耗尽的,只是反应供应的氧气量的减少,或由于质量传输的限制,或低氧气分压的原因所引起。结合反应变化率图,在反应温度下降之前,伴随高的反应温度变化率存在一个温度变化率加速现象。实际上,多数反应可以达到最大的热反应变化率。这个现象可从对不同压力下原油反应温度变化率图的比较和在实验时的变化反应筒内原油量得到证实。事实上,氧气的供应不足可以改变氧气在实验

开始时以及在负温度系数(NTC)范围带开始出现时的分压。

(2)反应中从液态向气态相变的转化,由此造成了汽化潜热能的形成。

(3)从 LTO 向 HTO 的转变表明反应机理的变化。从反应温度变化率图上可以知道,尽管负的反应热的出现,反应的实际温度却没有变化,只是在热量的产生量方面出现了变化。这进一步证实了在反应机理方面发生了变化。

(4)正像裂解是反应的终止,温度的下降是由于原油一些组分的裂解造成。然而这个温度不可能使轻质原油发生裂解。

在所有这些实验中都可以看到,在燃料量达到最大值时反应热变化率达到最小值,相应的氧气分压值是适合的。对比之下,氧气在高分压下的实验表明,在低温带结束时有一个较小的温度降低(即低的燃料用量和高的压力)。在 A3 实验(0.25m^3 油)中,没有温度降低现象出现,但在确保反应所释放的热变化率方面有一个变化。

关于以上讨论的所有观点和回顾负温度系数 NTC 带,可以得出如下结论:在 NTC 带温度降低的原因是第一和第三原因的共同作用。总之,在 NTC 带温度降低是由于反应机理的变化和在二次反应开始时氧气量的缺乏。

四、热量的放出和 Arrhenius 动力学参数

从实验动力学分析中获得的 Arrhenius 动力学反应参数(见表 3)是基于 0 级数的反应,在对数图上表现为直线图,一些反应的热量放出参数由表 4 给出。

表 3 Arrhenius 反应动力学参数

实验类型	总的反应活化能 kJ/mol	总的预指数系数	低温反应活化能 kJ/mol	低温预指数系数	高温反应活化能 kJ/mol	高温预指数系数
A1			204.75	2.556×10^2	-82.47	6.096×10^{-13}
A2	27.73	0.012	49.80	21.336	39.61	0.159
A3	23.61	0.010	22.25	0.018	15.03	0.004
B1	37.25	0.843	36.89	1.927	30.34	0.083
B2	41.01	2.314	37.656	2.018	27.70	0.047
B3	34.06	0.162	43.10	5.718	22.92	0.018
B4	33.81	0.169	31.67	0.207	32.46	0.100
B5	43.83	1.510	38.35	0.902	24.76	0.012
B6	43.01	0.676	59.26	267.789	23.25	0.011
C1	25.20	0.029	45.97	17.078	34.89	0.343
C2	36.96	0.579	36.36	1.136	29.75	0.067
D1	45.00	3.651	46.46	26.401	30.77	0.074