文章编号:1000-4092(2021)04-653-06

渤海J油田生物酶-化学复配解堵技术*

王大威[1,2],梁守成[1,2],张世仑[1,2],靖 波[1,2],吕 鑫[2]

(1.海洋石油高效开发国家重点实验室,北京 100028;2.中海油研究总院有限责任公司,北京 100028)

摘要:渤海J油田开发过程中,因原油中微晶蜡含量较高,其对温度、压力较为敏感,从而在采出过程中易析出沉积,导致生产井出现井筒及近井地带堵塞、井底流压上升等现象,严重影响油田的正常生产。本文利用生物酶WZ7与化学解堵剂LV复配开展原油堵塞解堵技术研究,研究了复配体系的配伍性、乳化、原油剥离、降黏、界面活性、溶蚀、储层渗透率恢复性。结果表明:5%生物酶WZ7/1%化学解堵剂LV复配体系在油藏温度(57 ℃)和90 ℃下对垢样溶蚀率分别达到42.79%和92.03%,垢样剥离效率达到80%以上,原油降黏率达83%~92%之间,形成的油水乳液稳定性较高,并表现出良好的乳化性能;储层渗透性恢复物模实验发现,该体系油藏温度(57 ℃)下渗透恢复率为43.96%,在90 ℃条件下渗透恢复率达74.97%,显示该解堵体系针对渤海油田因重质组分沉积造成的原油堵塞具有较强的解堵能力。图5表3参11

关键词:堵塞;生物酶;解堵;微晶蜡;重质组分沉积

中图分类号:TE357.6:X172 **文献标识码**:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.04.014

渤海J油田主要利用天然能量低速开采,油藏温度57 ℃,原油的黏度高、密度大、含蜡量高且胶质沥青质含量20%左右,其中胶质含量15%~17%。开发初期产液量较高,含水约2%,伴随着油田开发,遇到产液量下降、流压上升等问题,产量递减较大,目前日产液下降25%左右,在近井地带及油管流动通道存在不同程度的堵塞问题。采用常规解堵措施如钢丝作业通井、连续油管洗井和有机解堵等措施初期具有一定效果,但随着多轮次解堵作业的增多,效果不甚理想,有效期逐渐变短,甚至某些井产液供给严重不足,被迫关井停产,因此迫切需要解决重质组分沉积堵塞难题,从而恢复油井产能。

目前,针对油田堵塞的物理解堵技术主要以压裂增注技术为主,电脉冲技术、水力振荡增注技术近几年得到了较大发展,现场应用规模逐渐增大[1-3]。然而,物理解堵技术需要起下生产管柱,施工较为烦琐;同时,物理解堵对地层结构以及防砂筛管会有一定程度的破坏作用;此外,物理解堵技术不易清除有机质造成的堵塞,导致其有效作用半径非常有限。与物理解堵技术相比,化学解堵技术不受储层特征的限制,应用更为广泛[4-6]。但化学解堵技术主要使用药剂,在使用过程中可能会存在药剂与地层水、黏土介质和原油的配伍性问题,造成药剂性能下降、地层结垢、原油变性,不仅无法解堵甚至引起更加严重的堵塞问题,造成停泵停井。

生物酶解堵增注技术是近年来在生物技术发展迅速的背景下产生的一种新的油层解堵技术,目前尚处于研究阶段。生物酶解堵剂(全称生物解堵驱油催化剂,又称生物环保酶)是一种生物环保酶制剂,能迅速剥离固体表面的碳氢化合物(原油),达到解堵驱油的目的,具有安全、经济、高效、环保的特点[7-8]。生物酶解堵剂是一种以蛋白质为基质的非活性催化剂,它是由以酶为主导的多种生物化

* 收稿日期:2020-08-12;修回日期:2020-11-17。

基金项目:十三五国家科技重大专项"海上油田化学驱油技术"(项目编号2016zx05025003)。

作者简介:王大威(1978—),男,高级工程师,东北石油大学油气田开发专业博士(2009),从事化学驱及微生物采油等三次采油技术研究,通讯地址:100028 北京市朝阳区太阳宫南街六号院海油大厦,E-mail:wangdw3@cnooc.com.cn。

合物组成，主要包括蛋白质、复合酶、稳定剂等。生物酶解堵剂溶于水而不溶于油，与原油之间只发生生化反应，不改变原油的特性，不产生乳化作用，不产生新的衍生物，所以注入地层后不会因结垢而堵塞油层，也不会污染油层，可重复使用。目前已采用生物酶解堵剂在吐哈鄯善油田、百色油田、安塞油田、胜利油田孤岛采油厂进行了现场解堵增产作业，均取得到较好的效果。单独生物酶使用时受环境因素影响较大，限制了其在油田解堵工艺中的应用，因此，生物酶与化学药剂混合使用成为拓展生物酶解堵剂使用的重要途径。

本文在分析堵塞物成分的基础上，利用生物酶的环保性、可再利用性，将生物酶与化学解堵剂进行复配，研究了生物酶-化学解堵剂复配体系的配伍性、乳化性能、原油剥离效率、原油降黏性能、垢样溶蚀性能和储层渗透性恢复性能，以期解决化学解堵剂成本高、环保性差等问题，达到在降低化学解堵剂用量的同时提高复配体系的整体性能的目的，获得复合增效的作用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

生物酶WZ7，东营市百扬石油科技有限责任公司；聚氧乙烯醚类化学解堵剂LV，实验室合成。实验用油来自J油田B25井，密度0.938 g/cm^3，黏度198.7 mPa·s（57 ℃）；析蜡点30～40 ℃，含16.81%胶质、4.48%沥青质、6.72%蜡。实验垢样取自J油田B25井，含蜡量24.41%、沥青质4.49%、胶质16.45%。

KD-R2021型沥青质测定仪，长沙卡顿海克尔仪器有限公司；KD-R2018型蜡含量测定仪，长沙卡顿海克尔仪器有限公司；K100型高级扩展表面张力仪，德国克吕士科学仪器（上海）有限公司；DV2T数显黏度计，美国Brookfield公司；DSC3型差示扫描量热仪，梅特勒-托利多国际贸易（上海）有限公司；STA7000型热重-差热分析仪，日本日立技术公司；ESCALAB 250XI多功能光电子能谱仪，美国赛默飞世尔科技公司；TX500C旋转滴界面张力仪，美国科诺工业有限公司；FJ300SH数显恒速高速分散均质器，上海希言科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 复配体系配伍性评价

根据之前实验结果，将生物酶与化学解堵剂溶液按质量比7∶3进行复配，生物酶溶液的质量分数分别为1%、2.5%以及5%，化学解堵剂质量分数分别为1%、3%、5%以及10%，复配体系见表1。采用吸光度法在波长λ=208.6 nm下测定加入化学解堵剂前后生物酶的吸光度，分析生物酶与化学解堵剂的配伍性。

表1 生物酶WZ7/化学解堵剂LV复配体系

编号	复配体系	编号	复配体系	编号	复配体系
1	1% WZ7/1% LV	5	2.5% WZ7/1% LV	9	5% WZ7/1% LV
2	1% WZ7/3% LV	6	2.5% WZ7/3% LV	10	5% WZ7/3% LV
3	1% WZ7/5% LV	7	2.5% WZ7/5% LV	11	5% WZ7/5% LV
4	1% WZ7/10% LV	8	2.5% WZ7/10% LV	12	5% WZ7/10% LV

1.2.2 复配体系乳化性能评价

参照中国石油天然气行业标准SY/T 6424—2014《复合驱油体系性能测试方法》，将原油与生物酶/化学解堵剂复配体系按体积比1∶1加入具塞比色管中，采用均质器混合匀化（转速11000 r/min，匀化时间1 min），将装有匀化后乳状液的具塞比色管垂直静置于恒温烘箱中，读出液相高度H_1、乳化相高度H_2，在不同温度（50、57、60、70、80、90 ℃）下静置4 h后，分别读出液相高度H_3、乳化相高度H_4，按$(H_2/H_1)-(H_4/H_3)\times100\%$计算复配体系对原油的乳化率。

1.2.3 原油剥离效率测定

将5 g左右的老化油砂（原油、石英砂质量比为3∶7混合，90 ℃烘箱放置老化48 h备用）置于烧杯中，加入50 mL生物酶/化学解堵剂复配体系，在油藏温度（57 ℃）下超声波洗涤油砂10 min，将油砂过滤后置于80 ℃的烘箱中烘干48 h称重m_1，由$(5-m_1)/5\times100\%$计算原油油砂剥离效率。

1.2.4 降黏性能测定

参照中国石油天然气行业标准SY/T 0520—2008《原油黏度测定 旋转黏度计平衡法》，将原油与生物酶/化学解堵剂复配体系按体积比1∶1混合，在油藏温度（57 ℃）下采用旋转黏度计测定油水混合体系的黏度η，并测定57 ℃下原油的黏度η_0，由$(\eta_0-\eta)/\eta_0\times100\%$计算降黏率。选择降黏效果最好的进行四组分分析。

1.2.5 界面张力测定

参照中国石油天然气行业标准SY/T 5370—

1999《表面及界面张力测定方法》，在油藏温度（57 ℃）下，采用TX500C旋转滴界面张力仪测定生物酶/化学解堵剂复配体系与原油作用稳定后的界面张力。

1.2.6　垢样溶蚀性能测定

在不同温度（50、57、60、70、80、90 ℃）下，取5 g的沉积垢样放入锥形瓶中，加入20 mL的生物酶/化学解堵剂复配体系，放置24 h，将溶液过滤并将滤出物在105℃下烘干，测得未溶解物质的质量m_1，由$(5-m_1)/5\times100\%$计算复配体系对沉积垢样的溶蚀率，以溶蚀率表示复配体系的溶蚀性能。

1.2.7　储层渗透性恢复物模实验

①将一定混配比的石英砂[20目（50%）+40～80目（50%）]与B25井原油按照40∶1的质量比混合均匀，并取出一定量混合好的油砂与油泥混合均匀作为混合垢样备用；②将混合好的油砂充填到实验用填砂管中，并密封；③将填砂管和产出油泥置于恒温箱，开启温控至57 ℃老化5 d；④将老化后的填砂管连接到驱替流程，试压合格后备用；⑤开启流程中相应阀门，开泵，用双蒸水进行第一次驱替至压力稳定，并记录相应数据，计算初始渗透率K_1；⑥停泵放空，将填砂管取出后在出口端取出10 cm的油砂，然后用老化好的混合垢样充填好后装入流程；⑦重复第⑤步，并记录相应数据，计算渗透率K_2；⑧停泵，倒换流程至反向注入，开泵，向填砂管反向注入60 mL的解堵剂，停泵，关闭流程恒温反应72 h；⑨倒换流程，开泵，用二次水正向驱替至压力稳定，并记录相应数据，计算解堵后渗透率K_3，并由$K_3/K_1\times100\%$计算渗透恢复率。驱替速率为1 mL/min。

2　结果与讨论

2.1　生物酶与化学解堵剂的配伍性

将不同浓度的生物酶WZ7与不同浓度的化学解堵剂LV按质量比7∶3混合均匀后测试其吸光度，结果见图1。对于单独的生物酶WZ7溶液，浓度越高吸光度越强；随着化学解堵剂LV浓度的增加，生物酶吸光度变化不大，这说明化学解堵剂的加入对生物酶的活性没有明显副作用，两者具有较好的复配性，可用于现场复配使用。

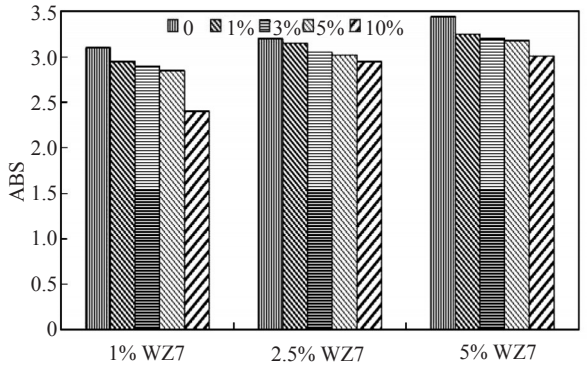

图1　生物酶WZ7与不同浓度化学解堵剂复配后的吸光度变化

2.2　复配体系的乳化性能

在油藏温度（57 ℃）下，生物酶WZ7、化学解堵剂LV及复配体系对原油的乳化率见表2。从表2可知：不同浓度的化学解堵剂LV对老化原油的乳化效果并不理想，质量分数为10%时的乳化率只有30%；不同浓度的生物酶WZ7对原油的乳化作用随着浓度升高而升高，但高浓度下依然无法达到较好的乳化程度。将不同浓度生物酶WZ7与不同浓度化学解堵剂LV按体积比1∶1复配后，乳化效果相比于单独使用具有明显提升，WZ7浓度越高，乳化效果越好；WZ7浓度一定时，即使化学解堵剂LV在较低浓度下依然具有较好的乳化效果，说明生物酶WZ7与化学解堵剂LV间存在较为理想的协同作用，形成了有效的复合体系，可明显降低化学解堵剂的用量，降低使用成本。

表2　生物酶、化学解堵剂及复配体系对老化油样的乳化效果（4 h）

体系	乳化率/%	体系	乳化率/%
1% LV	0	3% LV	0
5% LV	10	10% LV	30
0.5% WZ7	20	1% WZ7	30
2.5% WZ7	50	5% WZ7	70
1% WZ7/1% LV	40	2.5% WZ7/5% LV	60
1% WZ7/3% LV	20	2.5% WZ7/10% LV	20
1% WZ7/5% LV	10	5% WZ7/1% LV	90
1% WZ7/10% LV	10	5% WZ7/3% LV	90
2.5% WZ7/1% LV	80	5% WZ7/5% LV	90
2.5% WZ7/3% LV	70	5% WZ7/10% LV	60

2.3 复配体系对原油的剥离效率

根据复配体系的乳化性能结果，将质量分数为5% 的WZ7溶液分别与质量分数为1%、3%、5%的LV溶液按质量比7∶3复配，同时对比1%、3%、5%的LV溶液对原油的剥离效率。从图2可以看出，1%、3%、5%的LV溶液对原油的剥离效率分别为30.05%、36.12%、42.53%，5% WZ7/1% LV、5% WZ7/3% LV、5% WZ7/5% LV复配体系对原油的剥离效率分别为97.33%、94.67%、85.33%。结果显示，不同浓度的化学解堵剂对油砂上的原油具有一定的剥离能力，其剥离效果与浓度呈正比例关系，在与5%生物酶复配后，即使在化学解堵剂在较低浓度下，生物酶的加入可明显提高复配体系对原油的剥离作用，说明生物酶在体系中起到主要作用，生物酶可与化学解堵剂形成稳定的复合体系，在明显提升作用效果的同时，有效降低化学药剂用量。

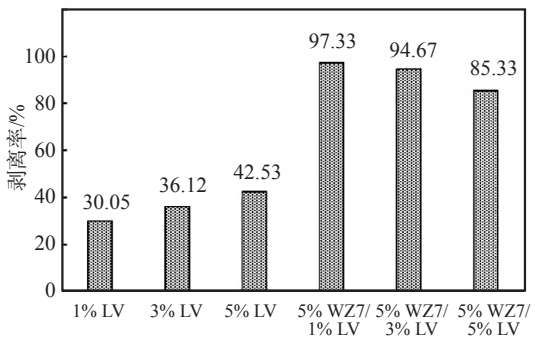

图2 化学解堵剂及复配体系的剥离效率

2.4 复配体系的降黏性能

将5% WZ7/1% LV、5% WZ7/3% LV、5% WZ7/5% LV复配体系分别与原油1∶1等体积混合，在油藏温度（57 ℃）下混合后原油黏度分别从空白的405.91 mPa·s降为33.99、42.99、84.24 mPa·s，降黏率分别为91.63%、89.41%、84.24%。说明复配体系对原油的降黏效果明显，其中5% WZ7/1% LV复配体系的降黏效果最好。

对采用5% WZ7/1% LV复配体系降黏后的原油进行组分分析，尝试分析生物酶原油降黏机理。降黏前的原油含15.24%胶质、13.31%沥青质、5.78%蜡，降黏后的原油含14.19%胶质、11.08%沥青质、2.31%蜡。降黏后原油成分结构没有发生明显变化，说明生物酶本身对原油没有降解作用，生物酶作用原油原理在于：生物酶具有一定的亲油性，当生物酶与原油及沉积混合物作用时，可附着于混合物表面，并将原油与沉积物剥离，部分生物酶携带原油进入水相后分离，脱离的生物酶恢复构象，可继续发生作用，剩余生物酶继续附着在沉积物表面，并进一步软化剥离溶蚀沉积物。

2.5 复配体系的界面性能

在稠油乳化降黏过程中，油水乳化需要较低的界面张力，界面张力是评价降黏剂性能的重要指标。在油藏温度（57 ℃）下，5% WZ7/1% LV、5% WZ7/3% LV、5% WZ7/5% LV复配体系与原油间的界面张力分别为1.671、2.192、4.758 mN/m。WZ7 5%/LV 1%复配体系与原油间的界面张力最低，显现出良好的界面性能，这也与之前所测乳化稳定性及降黏实验结果一致。

2.6 复配体系的溶蚀作用

在油藏温度（57 ℃）和90 ℃下，选取复配体系（5% WZ7/1%LV，质量比7∶3）对垢样进行溶蚀实验，溶蚀率分别达42.8%、92%，这表明复配体系对沉积垢样具有较强的溶蚀作用。

2.7 储层渗透性恢复物模实验

采用生物酶-化学解堵剂复配体系性能评价实验筛选出的生物酶-化学解堵剂复配体系5% WZ7/1% LV进行岩心驱替实验，整个驱替实验驱替流量恒定为1 mL/min，注入压力为一个标准大气压。

由表3可知，垢样对岩心的堵塞作用非常明显，复配体系对岩心具有解堵作用，且随温度的升高解堵效果进一步提升。现场注入时可考虑将复配体系加热或拌注热水提高解堵降黏效果。

表3 不同温度下5% WZ7/1% LV复配体系驱替实验岩心渗透率情况

温度/℃	渗透率/(10^{-3} μm^2)			渗透恢复率/%
	初始	堵塞后	解堵后	
57	97.22	35.84	42.74	43.96
75	107.80	39.75	59.55	55.24
90	129.78	46.57	97.29	74.97

分析B25井油样及垢样碳数分布（见图3和图4）发现，垢样主要由C_{10}～C_{36+}组成，其中以C_{36+}为主，垢样的平均相对分子质量为578.1，垢样中碳数低于16的组分（油质）质量分数约4.38%，碳数在26～30的组分（粗晶蜡）质量分数约6.24%，碳数在34～53的组分（微晶蜡）质量分数约79.35%，非晶蜡质量分数约为10.03%。油样和垢样的碳数主要分布在C_{36}

及以上碳数的微晶蜡区域，而垢样平均分子质量大于油样，碳数分布中高碳组分亦高于油样，说明原油中微晶蜡含量较高，其对温度及压力较为敏感，在原油产出过程中，微晶蜡因近井地带温度及压力梯度变化从而析出沉积，造成油井堵塞。

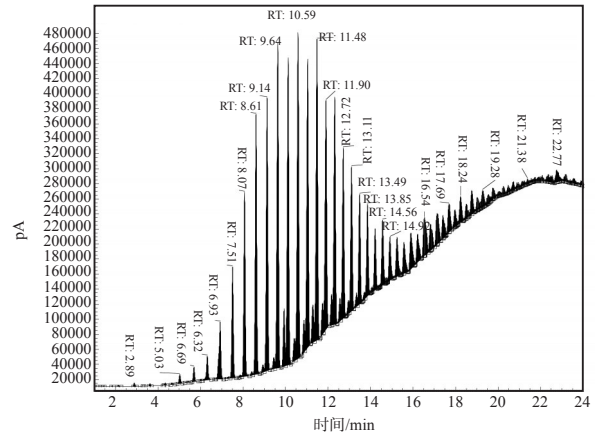

图3　B25井油样的碳数分布

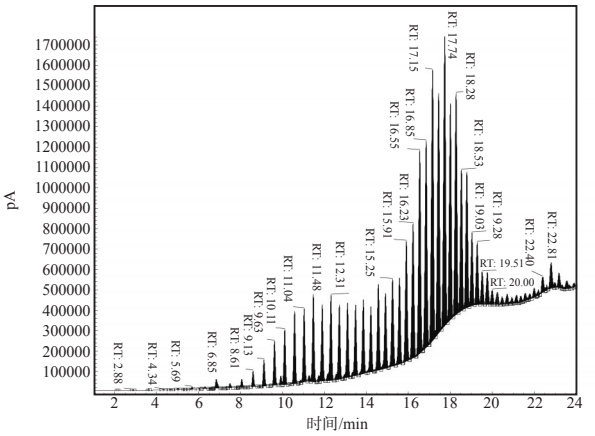

图4　B25井垢样的碳数分布

前期通过B25垢样傅里叶变换离子回旋共振质谱发现，B25垢样微晶蜡中芳甾烷系列含量最高，并随着时间的迁移不断沉积，含量不断增加（见图5）。

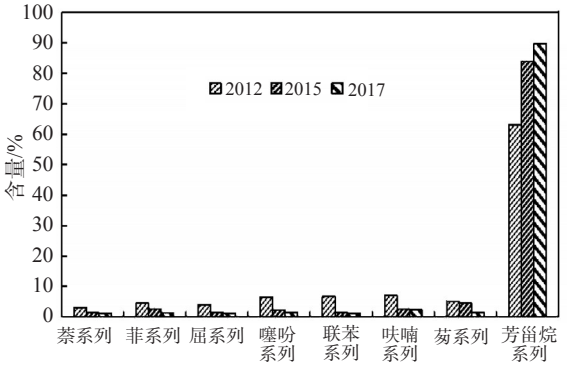

图5　B25井垢样傅里叶变换离子回旋共振质谱（2012年、2015年、2017年垢样）

原油中的芳甾烷系列一旦析出，芳甾烷之间电子容易离域，形成很强的聚集结构，沉积物便以芳甾烷为核发生沉积，由于其具有羟基、羰基，容易形成较强的氢键，分子间具有很强的作用力，导致其很难溶解。化学解堵剂加入后，氢键被破坏，致密聚集结构被拆散，芳甾烷以极微小颗粒的形式分散。但因沉积垢样经长期沉积黏合后，外表面致密坚硬，化学解堵剂无法有效进入其内部产生作用，而生物酶具有亲油性可附着于原油表面，同时在升温的条件下生物酶可将沉积垢样软化分散，同时附着于岩石表面，改变油层储层岩石的润湿状态，降低润湿角，使储层岩石从亲油性改变为亲水性，降低油层与岩层的界面张力，使原油从岩石表面剥落下来，从而降低了原油在地层孔隙中的流动阻力[11]。而后进入水相的沉积物颗粒与化学解堵剂发生溶蚀作用，进一步降低地层空隙的流动阻力。

3　结论

J油田油样密度较大，低温时黏度较大，流动性较差，析蜡点在42 ℃左右，其油样和垢样的碳数主要分布在C36及以上碳数的微晶蜡区域，对温度较为敏感，在较短温度范围内原油中的重质蜡组分会快速析出。原油在由中温地层进入低温井筒过程中，由于温度和压力的梯度变化，析出沉积于井底及井筒，从而造成堵塞。

5% WZ7（生物酶）/1% LV（化学解堵剂）复配体系在油藏温度（57 ℃）和90 ℃下对沉积垢样溶蚀率分别达到42.79%和92.03%；对垢样的剥离效率达到80%以上；对原油降黏率可达83%～92%之间，且形成的油水乳液稳定性较高，表现出良好的乳化性能；油藏温度下渗透恢复率为43.96%，90 ℃条件下渗透恢复率达到74.97%，该体系对渤海油田因沉积造成的原油堵塞具有较强的解堵能力，具有较为广阔的应用空间。

参考文献：

[1] SPAIN D R. Petrophysical evaluation of a slope fan/basin-floor fan complex: Cherry Canyon formation, Ward County, Texas[J]. AAPG Bulletin, 1992, 76(6): 805-827.

[2] ABBASZADEH M, FUJII H, FUJIMOTO F. Permeability prediction by hydraulic flow units-theory and applications[J]. SPE Form Eval, 1996, 11(4): 263-271.

[3] SUN W, TANG G Q. Visual study of water injection in low permeable sandstone[J]. J Can Petrol Technol, 2006, 45(11): 21-26.
[4] 陈敏.国内外低渗透油田开发技术现状[J].中国石油和化工标准与质量,2011, 2(1):21-22.
[5] 谭万仓.鄂尔多斯盆地苏里格气田北部盒8段和山1段沉积相研究[D]. 成都:成都理工大学, 2009.
[6] 朱玉双. 底水油藏开发室内模拟试验研究[J]. 石油学报, 2008, 29(1): 97-100.
[7] 柯岩, 谌国庆, 吴峰山, 等. 生物酶驱油技术在低渗油田的研究及应用[J].石油与天然气化工, 2016, 45(1):79-80.
[8] 刘海庆, 姚传进, 蒋宝云,等. 低渗高凝油藏堵塞机理及解堵增产技术研究[J]. 特种油气藏, 2010, 17(6): 103-106.
[9] GERSHANIK T. BENITA S. Self-dispersing lipid formulations for improving oral absorption of lipophilic drugs[J]. Eur J Pharma Biopharmac, 2000, 50(1): 179-182.
[10] 范海明, 孟祥灿, 康万利, 等. 新型Gemini表活剂的合成及其降低油水界面张力性能[J].断块油气田, 2013, 20(3): 392-395.
[11] 张秀华, 孙德军. Apollo环保酶对油井解堵作用的室内研究[J]. 大庆师范学院学报, 2007, 27(2):103-105.

Biological Enzyme and Chemical Unplugging Treatment of Crude Oil in Bohai J Oilfield

WANG Dawei[1,2], LIANG Shoucheng[1,2], ZHANG Shilun[1,2], JING Bo[1,2], LYU Xin[2]

(*1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, P R of China; 2. China National Offshore Oil Corporation (CNOOC) Research Institute, Beijing 100028, P R of China*)

Abstract: During the development of Bohai J Oilfield, because of the high content of microcrystalline wax, the crude oil is more sensitive to temperature and pressure, and easily precipitates and deposits during the production process, which leads to blockages in the wellbore and near-wellbore areas of production wells, and increases in bottom hole pressure, etc. This phenomenon has seriously affected the normal production of oil fields. In response to this problem, the combination of biological enzymes and chemical plugging agents was used to carry out crude oil unplugging technology research, and the compatibility, emulsification, crude oil stripping, viscosity reduction, interfacial activity, dissolution, and reservoir permeability recovery of the compound system was studied. The results showed that the 5% bio-enzyme WZ7/1% chemical unplugging agent LV compound system could reach 42.79% and 92.03% of the scale sample at the reservoir temperature (57 ℃) and 90 ℃, respectively, and the scale sample peeled off, the efficiency being of more than 80%. The viscosity reduction rate of the crude oil was 83%—92%, and the formed oil-water emulsion had higher stability and better emulsification performance. the reservoir permeability recovery physical model experiment indicating that the permeability recovery rate at temperature (57 ℃) was 43.96%, while the permeability recovery rate at 90 ℃ was 74.97%, indicating that the system had a strong ability to remove the plugging of crude oil caused by heavy component deposition in Bohai oilfield.

Keywords: *blockage; biological enzyme; unplugging; microcrystalline wax; heavy component deposition*