

合采井原油产量分配计算的新技术——紫外光谱法^{*}

邹宇峥, 马 亭, 梅博文

(江汉石油学院地球化学研究中心, 湖北荆州 434102)

摘要: 气相色谱指纹法的理论基础和反相液相色谱法的预处理方法在计算合采井原油产量分配时暴露出一些缺点。引入广泛用于测定多组分体系中各金属离子浓度的偏最小二乘紫外光谱法, 可以有效地避免这些问题。不同层位的原油在生运聚的过程中, 由于所经历的地质色层效应和次生作用(如生物降解)存在着差别, 致使原油对紫外光谱的吸收产生可检测的差异。因此, 可根据朗伯-比耳定律建立原油吸光系数(ϵ)与产量分配百分比的线性叠加关系, 用以精确求解合采井各单油层的产量分配。使用该方法在进行数据处理时, 应考虑 4 个方面的因素: (1) 在所选波长范围内, 吸光度与浓度的线性关系要好; (2) 在 200~400 nm 波长范围内, 尽量选取单层原油吸光系数差异大的波长段; (3) 定量分析波长范围应尽量选择“峰顶”区域; (4) 尽量避免尖峰。

关键词: 紫外光谱; 吸光度; 吸光系数; 偏最小二乘法; 原油; 合采井; 产量分配

第一作者简介: 邹宇峥, 男, 30 岁, 研究生, 应用地球化学

中图分类号: TE143 文献标识码: A

80 年代中期人们开始应用气相色谱(GC)指纹法来计算单层产量分配^[1]。但它存在以下不足:

(1) 选出的色谱峰均为正构烷烃之间的小峰(主要为支链烷烃和环烷烃), 受噪声影响大, 对仪器的稳定性要求十分严格; (2) 虽然采用峰对比值在一定程度上减小了进样量误差和仪器波动的影响, 但进样量及进样速度仍须保持一致, 操作条件要求严格; (3) 对于无正构烷烃的生物降解油, 由于失去参照物(正构烷烃), 峰的确定困难, 很容易出现错误; (4) 基线的建立受参数设置影响较大, 从而影响峰高测定的准确性; (5) 峰对比值这一参数并不严格满足线性叠加条件, 在理论上严重的缺陷, 用常规的数学方法得不到准确结果。最近, 反相液相色谱法在这方面的应用已见报道^[2], 但该方法尚有不足之处: (1) 该法必须进行芳烃组分的分离, 分离过程势必会带来不确定性的累积误差; (2) 该方法用紫外检测器所得到的液相色谱图, 也并非每个峰的峰形都十分良好, 仍然存在着难以确定基线的问题, 对于准确计算峰面积会有影响; (3) 三层合采未见报道。

针对以上问题, 借鉴紫外光谱分析测定中多组分体系金属离子浓度的方法^[3], 可弥补上述不足。

1 模型

1.1 理论基础

原油的性质和化学组成与其生成、运移、聚集、保存以及开采过程有关, 任一方面的变化, 都会造成原油组成上的变化。对紫外光谱有吸收响应的化合物, 其共同的特点是存在共轭 π 键或三键。对原油而言, 主要是芳烃及少量的非烃和沥青质。具有这种化学结构比无此结构的化合物(如饱和烃)更易在岩石表面吸附, 在运移、聚集和开采中, 更易停留于原地, 形成地质色层作用^[2]。因此, 即便是同源原油, 由于运聚过程不同(比如: 运移通道和运移距离的不同等), 这类化合物的浓度也会发生变化; 或者完全是由于一种特殊情况: 上层原油由于与淡水的接触, 发生微生物的降解作用, 导致饱和烃在原油中的组成相对减少甚至消耗殆尽, 其结果是对紫外光的吸收起主要作用的芳香烃组分的相对增加, 而下层原油并未受到这种后生作用的影响, 即饱和烃含量不变或几乎不变, 芳香烃在原油中的相对含量与上层原油相比要少得多。可见同一油井不同层的原油, 不管是否来自同一油源, 因运聚过程或经历的后生作用有别, 原油中对紫外光谱产生吸收响应的物质浓度必有一定差异, 只是各自的程度不同而已。

1.2 数学模型

原油中对紫外光产生吸收的化合物很多, 每种

^{*} 中国石油天然气集团公司资助项目: 流体动态监测新技术与剩余油预测(编号: 990203-04-02)部分成果

收稿日期: 2000-01-27

化合物都有各自独立的吸收规律, 我们不可能也没有必要去逐个加以考察。我们关心的只是某单层原油所有这些化合物综合吸收紫外光的整体行为。因此, 可以将各单层油看成一种虚构的“组分”, 这种虚构的“组分”应有它自己的吸收规律。

设 A 为吸光度; ε 为吸光系数 [$\text{ml}/(\text{cm} \cdot \text{mg})$]; L 为吸收池中溶液的厚度 (cm); C 为浓度 (mg/ml); 来自不同层的油样用下标 I, II, III... n 区别; 不同的波长用下标 a, b, c... i... m 区别; $C_{\text{I单}}, C_{\text{II单}}, \dots, C_{\text{n单}}$ 分别表示 I, II... n 单层原油有机溶液的浓度; $X_{\text{I}}, X_{\text{II}}, \dots, X_n$ 为各单层产量贡献分数。将每单层原油看作一种“组分”, 每层油的 ε 必须是彼此不同的。根据朗伯-比耳定律, 有:

$$A = \varepsilon C \quad (1)$$

对于简单体系, (1) 式是正确的。对于原油这样的复杂体系, (1) 式是否成立, 尚须验证。实验证明原油的有机溶液是符合朗伯-比耳定律的(图 1)。

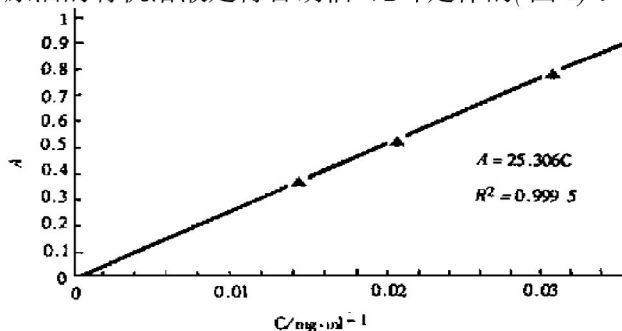


图 1 复杂体系原油的吸光度-浓度关系图

Fig. 1 $A-C(\text{mg}/\text{ml})$ correlatograph of complicated system crude oil

吸光系数 ε 与吸光物质(此处即为虚构的“组分”)的自身性质、波长及温度有关, 每层原油都应有自身的特殊指标(ε), 经过推导可得到(限于篇幅, 推导过程从略):

$$\varepsilon_{\text{合}i} = \varepsilon_{\text{I}i} X_{\text{I}} + \varepsilon_{\text{II}i} X_{\text{II}} + \dots + \varepsilon_{ni} X_n \quad (2)$$

即:

$$A_{\text{合}i}/C_{\text{合}} = X_{\text{I}} A_{\text{I单}i}/C_{\text{I单}} + X_{\text{II}} A_{\text{II单}i}/C_{\text{II单}} + \dots + X_n A_{n\text{单}i}/C_{n\text{单}} \quad (2')$$

上式中, A 可测得, C 可由称量、定容后求得。如果在 m 个波长处测定吸光度 A , 则有 m ($m > n$) 个类似(2')的方程, 它们便可组成一个超定方程组, 求解即可。写为求和式:

$$\sum_{j=1}^n [X_{\text{I}j} A_{\text{I单}j}/C_{\text{I单}}] = A_{\text{合}i}/C_{\text{合}} \quad (\text{共 } m \text{ 个})$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, m, j = 1, 2, 3, \dots, n, m \geq n)$$

1.3 实验验证

要证明(2)式成立, 实际上就是要证明 $X_{\text{I}},$

$X_{\text{II}}, \dots, X_n$ 与 $\varepsilon_{\text{合}i}$ 成线性叠加关系。对于两层合采, 理论推导的(2)式加上条件 $X_{\text{I}} + X_{\text{II}} = 1$ 经数学变换后即为:

$$\varepsilon_{\text{合}i} = (\varepsilon_{\text{I}i} - \varepsilon_{\text{II}i}) X_{\text{I}} + \varepsilon_{\text{II}i} \quad (3)$$

要证明(3)式, 即要证明 $\varepsilon_{\text{合}i} = aX_{\text{I}} + b$ (a, b 为常数)成立。在每个波长点, 以系列人工配比混合油(参阅 2.1.1)的各 X_{I} 对 $\varepsilon_{\text{合}i}$ 作图, 作一元线性回归, 并求出每个波长点处的相关系数 R 。实验证明, 各波长点处的相关系数(R)几乎都等于 1(表 1),

表 1 两层合采 $\varepsilon_{\text{合}i}-X_{\text{I}}$ 一元线性回归的相关系数(R)

Table1. Data of correlation coefficient(R) of unary linear regression($\varepsilon_{\text{合}i}-X_{\text{I}}$) in double co-mingling production

λ/nm	R	λ/nm	R	λ/nm	R
296	0.997 8	270	0.998 1	244	0.999 6
294	0.997 3	268	0.998 3	242	0.997 7
292	0.997 7	266	0.998 2	240	0.993 8
290	0.997 5	264	0.998 0	238	0.996 1
288	0.997 9	262	0.998 0	236	0.999 4
286	0.998 4	260	0.997 8	234	0.999 1
284	0.998 1	258	0.997 7	232	0.998 0
282	0.998 2	256	0.997 0	230	0.998 6
280	0.998 1	254	0.997 4	228	0.998 9
278	0.998 1	252	0.997 4	226	0.997 5
276	0.998 0	250	0.997 4	224	0.998 2
274	0.997 8	248	0.998 3	222	0.998 6
272	0.997 8	246	0.998 9	220	0.996 9

表中数据来源于大港羊二庄一断块

即证明(2)式成立。同理, 对于三层合采的情况, 在每个波长点, 以系列人工配比混合油(参阅 2.1.1)的各 $X_{\text{I}}, X_{\text{II}}$ ($X_{\text{I}} + X_{\text{II}} + X_{\text{III}} = 1$) 对 $\varepsilon_{\text{合}i}$ 作二元线性回归, 求出每个波长点的相关系数 R 。实验证明, 各波长点的相关系数(R)几乎都大于 0.99(表 2), 同样证明(2)式成立。

表 2 三层合采 $\varepsilon_{\text{合}i}-X_{\text{I}}, X_{\text{II}}$ 二元线性回归的相关系数(R)

Table2. Data of correlation coefficient(R) of binary liner regression in triple co-mingling production

λ/nm	R	λ/nm	R	λ/nm	R
286	0.989 0	274	0.990 7	262	0.991 3
284	0.989 0	272	0.990 5	260	0.992 1
282	0.989 3	270	0.990 7	258	0.991 7
280	0.990 6	268	0.990 5	256	0.991 2
278	0.999 6	266	0.990 1	254	0.990 8
276	0.990 5	264	0.991 5	252	0.990 9

表中数据来源于某国 M 油田

2 方法

2.1 样品分析

2.1.1 单层油母液的配制及人工模拟混采油配比
用百万分之一的电子天平准确称取各单层及

未知合采油样,然后于容量瓶中用有机溶剂定容并密封。对于两层合采,分别取各单层油有机溶液配制成尽量接近 1: 9, 2: 8, 3: 7, 4: 6, 5: 5, 6: 4, 7: 3, 8: 2, 9: 1 (Z8-16-3 井 Nm_3^7 单层油; Z6-14 井的 Ng_1^3 单层油) 等一系列人工配比混采油; 对于三层合采, 分别取各单层油有机溶液配制成尽量接近 2: 2: 6, 2: 6: 2, 6: 2: 2, 2: 4: 4, 4: 2: 4, 4: 4: 2, 2: 3: 5, 2: 5: 3, 8: 1: 1, 1: 1: 8, 1: 8: 1 ($A_1: A_2: B_2$) 等一系列人工配比混采油(注意: 计算时必须使用实际的精确值)。

2.1.2 紫外光谱仪的分析条件

笔者采用的是日本岛津 UV-3000 型紫外光谱仪,采用单波长双光束。扫描速度为 100 nm/min,走纸速度为 10 nm/min。使用有效光程为 1 cm 的带磨口密封塞的石英吸收池(比色皿)在有效光程为 190~ 500 nm 之间进行全扫描。

2.2 扫描和读数

将单层油、合采及系列配比混合油的有机溶液稀释到合适的浓度(使 A 值的绝大部分在 0.20~ 0.80 之间),在紫外光谱仪上进行全扫描,间隔 2nm

读一吸光度 A 值,输入计算机中。

3 实例

3.1 地质及地化特征

3.1.1 两层合采井

以大港油田羊二庄的一断块为例,合采井号为 Z7-14-1,合采上第三系明化镇组三段 7 亚段(Nm_3^7)和馆陶组一段 3 亚段(Ng_1^3)两单层油;单采明化镇组三段 7 亚段的井号为 Z8-16-3,单采馆陶组一段 3 亚段的井号为 Z6-14。这 3 口井的井距在 200 m 以内,成三角形分布。相关地质资料表明,这 3 口井之间没有断层和其它岩性隔层。以上条件保证了这两层单采油层确为合采井的贡献油层,继而保证了 Z8-16-3 和 Z6-14 所采的油样是具有代表性的(表 3)。Z8-16-3 油样的全油气相色谱图上已完全看不见正构烷烃,而 Z6-14 井油样的正构烷烃系列完整可见,合采井的全油气相色谱图的正构烷烃可见,这正是本文理论基础中叙述的造成紫外光谱之吸收差别的一种原因。

表 3 两层合采研究实例的原油地化特征

Table3. Geochemical characteristics of crude oil in double cormingled production

井号	射孔层段	H/m	色谱特征	粘度	生物降解
Z8-16-3	Nm_3^7	1 679.5~ 1 684.4	正构烷烃全部丧失	较高	严重
Z6-14	Ng_1^3	1 745.6~ 1 756.0	正构烷烃系列完整	较低	轻微
Z7-14-1(合采井)	Nm_3^7, Ng_1^3	1 690.0~ 1 698.0	正构烷烃可见	中等	无资料

3.1.2 三层合采井

三层合采的油样来自于 Chevron 石油公司,产油井位于某国的 M 油田。单层油的编号为 A_1, A_2, B_2 。这 3 口井及合采井的井距在 500 m 以内。其他方面的资料不详,但 Chevron 石油公司的有关人员告知,这些单层油样是具有代表性的。

3.2 求解原油的产量分配

3.2.1 数据处理

在紫外光谱图的 200~ 400 nm 波长范围内,每隔 2 nm 读取一个 A 值,并求出相应的 ϵ ,以 ϵ 对波长(λ)作图,各单层油、未知合采油和配比混合油的全貌就可以体现出来(图 2, 3)。实际上并非 200~ 400 nm 的所有波长的吸光度数据都有用,它们必须通过严格筛选。

选择用于定量的波长范围是十分重要的,按一般经验,应考虑以下 4 个方面: (1) $A-C$ 的线性关系要好,其相关系数要接近 1,也就是说这一波长范围内的任一波长处的 A 与 C 都要尽可能满足朗伯-比耳定律; (2) 在此波长范围内各单层油的吸光

系数 ϵ 彼此相差要尽量大,这样一来,即使实验有一定的误差,对计算结果的影响也不大; (3) 定量波长范围要尽量选择在“峰顶”,避免“峰肩”,因为“峰肩”受仪器波长测量精度影响很大; (4) 必须尽量避免尖峰(本文的紫外光谱图还未碰到尖峰的问题)。

3.2.2 图示求解

根据各种油(单层,合采及人工混合油)的浓度(mg/ml)及各波长处的吸光度值 A 计算出对应的各 ϵ 。在 ϵ 波长图上可以初步看出一些规律。

(1) 对于两层合采井,合采油中哪个单层油的贡献越大,合采油的曲线就越靠近哪个单层油的曲线。合采油曲线从下往上沿着 1: 9, 2: 8, 3: 7, 4: 6, 5: 5, 6: 4, 7: 3, 8: 2, 9: 1 的规律循序在单层油之间变化。未知合采油的 ϵ 波长曲线和人工配比油的哪一曲线靠近,由此估计两层合采的分配。由图 2 可看出, Nm_3^7 的贡献为 80%, Ng_1^3 的贡献为 20%。

对于三层合采井(图 3),为让读者看清楚只画出优选波长段的 ϵ 波长图,有类似于图 2 的规律。这个三层未知合采油的曲线位于 A_2 与 B_2 之间,可

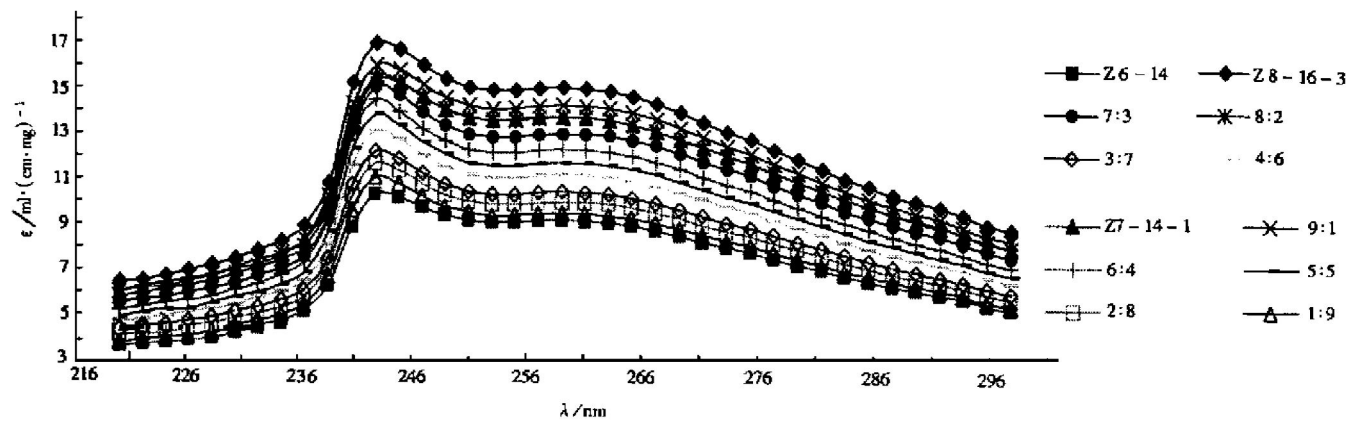


图 2 两层合采的 $\epsilon\lambda$ 图

Fig. 2 ϵ wavelength(nm) graph of double cor mingling production

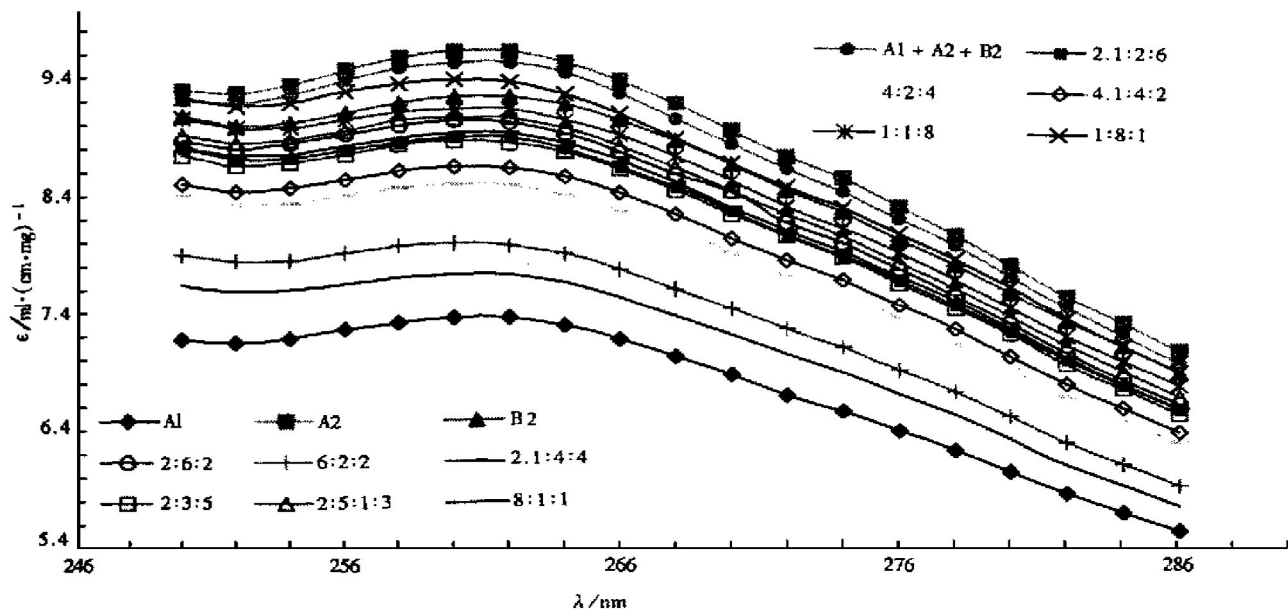


图 3 三层合采的 $\epsilon\lambda$ 图

Fig. 3 ϵ wavelength(nm) graph of triple cor mingling production

以推测 A_1 单油层的贡献很少; 并且它位于 1: 8: 1 的曲线之上, A_2 以下, 推知 A_2 的贡献大于 80%, A_1 的贡献小 10%, 显然这口三层合采井的产量主要来自于 A_2 单层。这样得到的大致结果已经可以指导生产管理了。

3.2.3 精确求解

精确求解就是在优选出波长范围后, 求上述原理中超定方程组的解($m > n$)。笔者采用的是化学计量学中的偏最小二乘法。首先利用人工配比的 ϵ 数据进行校正, 然后代入未知合采油的 ϵ 数据进行计算。这种方法的优点是可以滤去实验中的偶然误差, 使结果准确。我们可以对已知单层分配比例的配比混合油进行求解, 然后将计算结果与实际的已知值对比, 来检验该法的准确性(表 4, 5)。

表 4 两层合采的计算结果与配比混合油数据的对比
Table4. Comparison between calculated result and allocation ratio of artificial double cor mingled oil

配比混合油的实际 百分比 Nm_3^7 : Ng_1^3	配比混合油的求解 百分比 Nm_3^7 : Ng_1^3	绝对误差	
		Nm_3^7	Ng_1^3
89.11%: 10.89%	91.32%: 8.68%	2.21%	- 2.21%
77.67%: 22.32%	80.06%: 19.94%	2.39%	- 2.38%
70.00%: 30.00%	71.90%: 28.10%	1.90%	- 1.90%
60.00%: 40.00%	59.76%: 40.24%	- 0.24%	0.24%
50.00%: 50.00%	48.96%: 51.04%	- 1.04%	1.04%
40.00%: 60.00%	41.15%: 58.85%	1.15%	- 1.15%
30.00%: 70.00%	30.93%: 69.07%	0.93%	- 0.93%
20.00%: 80.00%	18.69%: 81.31%	- 1.31%	1.31%
10.00%: 90.00%	9.88%: 90.12%	- 0.12%	0.12%

利用上述的计算方法, 准确求出的结果为:
 Nm_3^7 为 80.1%, Ng_1^3 为 19.9%;

表5 三层合采的计算结果与配比混合油数据的对比

Table5. Comparison between calculated result and actual allocation ratio of the artificial triple co-mingled oil

配比混合油的实际百分比 (A ₁ :A ₂ :B ₂)	配比混合油的求解百分比 (A ₁ :A ₂ :B ₂)	绝对误差		
		A ₁	A ₂	B ₂
20.78%:19.82%:59.40%	19.33%:20.45%:60.68%	-1.45%	0.63%	1.28%
19.98%:60.03%:20.00%	21.07%:58.23%:20.05%	1.09%	-1.80%	0.05%
59.98%:20.01%:20.01%	62.11%:21.32%:16.89%	2.13%	1.31%	-3.12%
20.77%:39.63%:39.60%	18.33%:43.09%:38.99%	-2.44%	3.46%	-0.61%
39.98%:20.02%:40.00%	37.42%:22.56%:39.95%	-2.56%	2.54%	-0.05%
39.97%:40.03%:20.00%	43.25%:38.99%:17.53%	3.28%	-1.04%	-2.47%
19.98%:30.02%:49.99%	17.88%:31.60%:50.31%	-2.10%	1.58%	0.32%
19.98%:50.02%:29.99%	21.65%:53.56%:24.87%	1.67%	3.54%	-5.12%
79.98%:10.01%:10.00%	78.32%:12.95%:8.78%	-1.66%	2.94%	-1.22%
9.99%:10.01%:80.00%	11.21%:12.21%:76.68%	1.22%	2.20%	-3.32%
9.99%:80.02%:9.99%	12.58%:82.33%:5.12%	2.59%	2.31%	-4.87%

A₁ 为- 0.008% (即为 0), A₂ 为 84.45%, B₂ 为 15.558%。

计算结果的绝对误差均小于 5%, 完全可以用于指导合采井的生产管理。

参 考 文 献

- 1 林壬子. 油气勘探与油藏地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1998
- 2 王振平, 付晓泰, 卢双舫, 等. 合采油井产量贡献液相色谱监测法[J]. 地球化学, 2000, 29(3): 297~ 301
- 3 胡鑫尧, 孙扬名, 王心枢, 等. 计算机在分析化学中的应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983

ULTRAVIOLET SPECTROMETRY - A NEW TECHNIQUE FOR CALCULATING OIL PRODUCTION ALLOCATION OF MINGLING RECOVERY WELLS

Zou Yuzheng Ma Ting Mei Bowen

(Geochemistry Research Center, Jiangnan Petroleum Institute, Jingzhou, Hubei)

Abstract: Both the gas fingerprint chromatography and the preprocessing of reverse liquid chromatogram have shown their faults in calculating oil production allocation of mingling recovery wells. These faults could be solved through the determination of the concentration of metallic ions in multi-component systems by partial least square ultraviolet spectrometry. Oils in different horizons have different ultraviolet spectrum absorption. The linear stacking relationship between crude oil absorptivity and oil production allocation percentage could be established according to Lambert-Beer's law, and oil production allocation of each end member could be calculated. Following points should be taken into account in data processing by this method:

1. better linear relationship between the absorbance and concentration in selected wavelength range (interval);
2. selecting data with great difference of absorptivity in the interval of 200~ 400 nm wavelength;
3. selecting quantitative analysis in the range of peak tops;
4. avoiding sharp peaks.

Key Words: ultraviolet spectrometry; absorptivity; partial least square; crude oil; mingling recovery well; production allocation