



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105814167 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201480065439.0

(22)申请日 2014.09.30

(30)优先权数据

PA201370544 2013.09.30 DK

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/070892 2014.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/044446 EN 2015.04.02

(71)申请人 马士基橄榄和气体公司

地址 丹麦哥本哈根

(72)发明人 克里斯蒂安·莫恩森

马丁·瓦兹·贝内特森

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

G09K 8/58(2006.01)

G02F 1/28(2006.01)

G02F 1/42(2006.01)

G02F 1/48(2006.01)

G09K 8/66(2006.01)

G09K 8/84(2006.01)

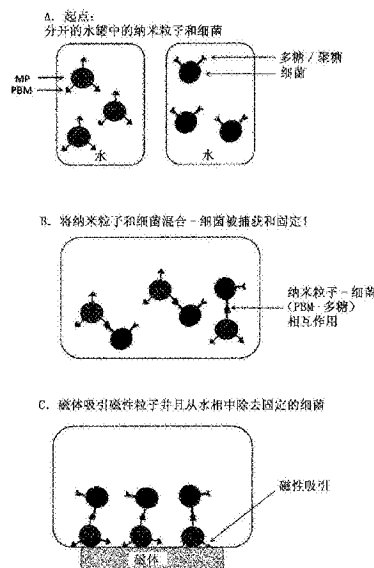
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

使用利用磁性粒子已处理的水来回收油的方法和系统

(57)摘要

提供了将来自水源的给定分析物耗尽的方法。该方法适用于在油回收中使用的水，在天然气回收、水井处理中使用的水，以及在用于压裂过程的液压流体中使用的水，如在支撑剂或压裂流体中待使用的水。该方法包括将来自水源的分析物耗尽，所述方法包括将水源与超顺磁性或顺磁性纳米粒子接触；将分析物与粒子络合；并且通过施加磁场除去分析物-粒子络合物以便提供具有耗尽的分析物含量的水源。然后可以将贫化水泵入至油田中的一个或多个连接注入井，将原油10推向一个或多个生产井，从而允许来自生产井的油回收增强。



1. 一种用于从地下回收原油或天然气的方法,所述方法包括以下步骤:
 - (i)提供水源;
 - (ii)通过将所述水源与能够结合存在于所述水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触,从所述水源中捕获所述一种或多种分析物,提供捕获混合物;
 - (iii)通过施加磁场从所述捕获混合物中除去结合至所述超顺磁性或顺磁性粒子的所述分析物,提供贫化水;
 - (iv)将所述贫化水泵入至油田中的一个或多个连接注入井,将所述原油推向一个或多个生产井;
 - (v)从所述一个或多个生产井回收所述原油。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述分析物是化合物,矿物,一种或多种元素或离子,细菌,磷酸盐污染物,硝酸盐,硫酸盐和/或来自清洁剂应用、杀虫剂应用或肥料应用的污染物。
3. 根据权利要求1和2中任一项所述的方法,其中,所述超顺磁性或顺磁性粒子的直径在1nm-10 μ m之间,优选地,所述超顺磁性或顺磁性粒子是尺寸在1-1000nm范围内的超顺磁性纳米粒子。
4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述纳米粒子的粒径在1-600nm的范围内,如在3-500nm的范围内,例如在5-300nm的范围内,例如在7.5-200nm的范围内,如在10-100nm的范围内,例如在15-50nm的范围内。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,能够结合存在于所述水源中的所述一种或多种分析物的所述超顺磁性或顺磁性粒子的重量不超过0.5kg/1,000kg水(即0.05wt%),与所述粒子的尺寸无关。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,能够结合存在于所述水源中的所述一种或多种分析物的所述超顺磁性或顺磁性粒子的重量是至少250kg水/cm²粒子。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,通过非特异性结合或通过特异性结合,所述超顺磁性或顺磁性粒子能够结合存在于所述水源中的所述一种或多种分析物。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有有机化合物或无机化合物。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有聚合物,如多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,利用能够特异性地结合存在于所述水源中的所述一种或多种分析物的部分将所述超顺磁性或顺磁性粒子官能化。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述水源选自海水、来自河口的水、微咸水、或具有高于0.05%的盐度的通常未处理的水。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述水源是具有高于2%并且低于5%、通常为约3.5%的盐度的海水或微咸水。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述水源具有小于250,000ppm的盐度。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,在步骤(ii)的所述捕获中和/或在步骤(iii)的所述除去中的所述水源具有在4-60 $^{\circ}$ C的范围内、优选在4-40 $^{\circ}$ C的范围内的温

度和/或具有在1-200atm的范围内的压力。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,步骤(i)、(ii)和(iii)是提供耗尽了特定分析物的水的连续过程。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述水已经耗尽了至少一种特定分析物,如至少两种特定分析物,例如至少三种特定分析物,如至少四种特定分析物。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述贫化水用于水驱,或作为用于压裂过程的液压流体。

18. 一种用于原油回收的系统,包括水处理装置、一个或多个注入井以及一个或多个产油井,其中

-所述水处理装置包括至少两个区,超顺磁性或顺磁性粒子将结合至分析物的反应区(1)和保持准备结合的超顺磁性或顺磁性粒子的保持区(2),

--将所述反应区(1)连接至允许将超顺磁性或顺磁性粒子添加至所述反应区(1)的所述保持区(2),所述反应区进一步具有用于未处理水的入口、用于处理过的水的出口并且提供有用于混合的装置以及用于施加磁场的装置,

--将用于处理过的水的反应罐(1)出口与所述一个或多个注入井连接,所述注入井进一步连接至所述一个或多个产油井。

19. 根据权利要求18所述的系统,其中,所述反应区(1)提供有非金属材料如塑料的刚性壁。

20. 根据权利要求18或19所述的系统,其中,所述水处理装置包括一个或多个储存室形式的第三区(3),其中将用于处理过的水的所述反应罐(1)出口连接至一个或多个储存室,所述储存室随后与所述注入井连接。

21. 根据权利要求18-20中任一项所述的系统,其中,所述水处理装置进一步包括超顺磁性或顺磁性粒子从结合至分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的混合物中再生的分离区(3)。

22. 根据权利要求18-21中任一项所述的系统,其中,将所述第三区的所述一个或多个储存室定制成在所述反应区的停留时间期间至少容纳用于所述注入井的量的尺寸。

23. 根据权利要求18-22中任一项所述的系统,其中,将所述水处理装置放置在岸上,而将所述产油井和所述注入井离岸放置。

使用利用磁性粒子已处理的水来回收油的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明的方法旨在使用顺磁性纳米粒子用于将来自适合于在油回收、天然气回收中使用的水驱(水驱法, water flooding)以及适合于在压裂流体中使用的水的大量水中的分析物的耗尽。

背景技术

[0002] 当美国操作员意识到水进入生产储油层(productive reservoir formation)刺激生产时,自从1890年以来已经将作为油回收技术的水驱进行使用。在一些情况下,水供给自相邻连接的蓄水层以将油推向生产井。在不存在蓄水层支持的情形中,必须通过专用的注入井将水泵入至储油层(油气藏, reservoir)中。水相替换在储存层中的油和气,并且从而用来保持压力。与获得自没有水驱的一次采油(primary depletion)的5-10%相比,来自水驱的回收系数从在重质油储存层中的1-2%变化至高达50%,通常具有大约30-35%的值。

[0003] 在水驱中使用大量的水,因此水源通常是海水。某些天然存在的元素、化合物、矿物、离子、和细菌以及有机污染物、磷酸盐污染物、硝酸盐、硫酸盐及其他来自清洁剂应用、杀虫剂应用以及肥料应用的污染物可以终止于用于水驱的水源。与原油混合物接触的这些水污染物不是合乎需要的。这些水“污染物”可以导致或催化与油、或与容器和油管的各种化学反应,如氧化、氢化、加成或消除反应。此外,通过影响待生成乳液以及待渗透储存层岩石的水的容量,这些“污染物”/分析物可以消极地影响油回收过程。这些水污染物/分析物的影响可以导致低等级的石油产品,降低油回收率,降低连接的聚合物溶液或相关过程的功效,并且降低机械的寿命(由于管及其他设备的腐蚀)。因此在其用于油回收过程之前,从水源中除去分析物,是合乎需要的。

[0004] 目前,通过各种方法,如反渗透、过滤(包括纳米过滤)、蒸汽蒸馏和冻结脱盐,将离子、盐、元素、无机物及其他分析物从注入水中除去。

[0005] 从用于水驱的水源中除去细菌,特别是硫酸盐还原细菌,同样是有利的。目前使用不同的技术,包括紫外光和生物杀灭剂,从水源中除去这些细菌。硫酸盐还原细菌(SRB)是存在于用于水驱的海水中的细菌,其具有生产硫化氢(H_2S)的不合宜的效果,引起油平台设施装置的腐蚀。另外地,细菌可以在金属表面上形成所谓的生物膜,导致装置的损坏。

[0006] 管道的腐蚀是对于油工业的主要忧虑。在过去二十年内,在水注入管道中的腐蚀,很大程度上是由生产 H_2S 的细菌引起的,这是清楚的;这种现象普遍被称为微生物诱导的腐蚀(MIC)。与腐蚀有关的细菌属于一群硫酸盐还原细菌(SRB),其在缺氧状态下是活跃的。

发明内容

[0007] 本发明总体旨在耗尽水源中的分析物含量的方法,所述水源用于水驱过程以及用于处理产生水(采出水, produced water)。本发明涉及处理油井的方法,更具体地,用于通过水驱从含烃储存层回收原油的方法,所述方法使用耗尽分析物含量的水。

[0008] 本发明的方法适用于在油回收中使用的水、在天然气回收中使用的水、水井处理、以及在用于压裂过程的液压流体(hydraulic fluid)中使用的水,如在支撑剂或压裂流体中使用的水。

[0009] 此外,该方法适用于处理已经用于水力压裂的水以除去污染物,如从来自无衬里的(unlined)地表积水的储存水。

[0010] 本发明的一个方面旨在用于从地下回收原油或天然气的方法,该方法包括以下步骤:

[0011] (i)提供水源;

[0012] (ii)通过将水源与能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触,从水源中捕获一种或多种分析物,提供捕获混合物;

[0013] (iii)通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物,提供贫化水(耗尽的水,depleted water);

[0014] (iv)将贫化水泵入至油田中的一个或多个连接注入井(connecting injection well),将原油推向一个或多个生产井;

[0015] (v)从一个或多个生产井回收原油。

[0016] 根据该方面,分析物可以是化合物、矿物、一种或多种元素或离子、细菌、磷酸盐污染物、硝酸盐、硫酸盐和/或来自清洁剂应用、杀虫剂应用或肥料应用的污染物。

[0017] 根据该方面的实施方式,超顺磁性或顺磁性粒子的直径在1nm-10 μ m之间,优选地超顺磁性或顺磁性粒子是尺寸在1-1000nm范围内的超顺磁性纳米粒子。

[0018] 根据该方面的实施方式,纳米粒子的粒径在1-600nm的范围内,如在3-500nm的范围内,例如,在5-300nm的范围内,例如,在7.5-200nm的范围内,如在10-100nm的范围内,例如在15-50nm的范围内。

[0019] 根据该方面的实施方式,能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量不超过0.5kg/1,000kg水,即0.05wt%,与粒子尺寸无关。

[0020] 根据该方面的实施方式,能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量是至少250kg水/cm²粒子。对于具有半径=50 μ m的粒子,这对应于0.00000004wt%的粒子重量百分数。

[0021] 根据该方面的实施方式,通过非特异性结合和/或通过特异性结合,超顺磁性或顺磁性粒子能够结合存在于水源中的一种或多种分析物。

[0022] 根据该方面的实施方式,超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有有机化合物或无机化合物。

[0023] 根据该方面的实施方式,超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有聚合物,如多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺。

[0024] 根据该方面的实施方式,用能够特异性地结合存在于水源中的一种或多种分析物的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。

[0025] 根据该方面的实施方式,水源选自海水、来自河口的水、微咸水、或具有盐度高于0.05%的通常未处理的水。

[0026] 根据该方面的实施方式,水源是具有盐度高于2%且低于5%、通常为约3.5%的海水或微咸水。

[0027] 根据该方面的实施方式,水源具有小于250,000ppm的盐度。

[0028] 根据该方面的实施方式,在步骤(ii)的捕获中和/或在步骤(iii)的除去中的水源具有在4-60℃的范围内、优选地在4-40℃的范围内的温度和/或具有在1-200atm范围内的压力。

[0029] 根据该方面的实施方式,步骤(i)、(ii)和(iii)是提供耗尽了特定分析物的水的连续过程。

[0030] 根据该方面的实施方式,水已经耗尽了至少一种特定分析物,如至少两种特定分析物,例如至少三种特定分析物,如至少四种特定分析物。

[0031] 根据该方面的实施方式,贫化水用于水驱,或作为用于压裂过程的液压流体。

[0032] 本发明的进一步的方面旨在用于回收原油的系统,包括水处理装置、一个或多个注入井以及一个或多个产油井,其中

[0033] --水处理装置包括至少两个区,超顺磁性或顺磁性粒子将与分析物结合的反应区(1)和保持准备结合的超顺磁性或顺磁性粒子的保持区(容纳区,holding region)(2),

[0034] --将反应区(1)连接至允许将超顺磁性或顺磁性粒子添加至反应区(1)的保持区(2),该反应区进一步具有用于未处理水的入口、用于处理过的水的出口并且提供有用于混合的装置和用于施加磁场的装置,

[0035] --将用于处理过的水的反应罐(1)出口与一个或多个注入井连接,所述注入井进一步连接至一个或多个产油井。

[0036] 每个“区”可以由提供有塑料或金属的刚性壁的单个罐构成,或其可以由具有金属或塑料的刚性壁的几个罐或管道构成。每个区可以容纳液体并且允许将液体从该区来回转移。

[0037] 根据该进一步的方面的实施方式,反应区(1)提供有非金属材料如塑料的刚性壁。

[0038] 根据该方面的实施方式,水处理装置包括一个或多个储存室形式的第三区(3),其中将用于处理过的水的反应罐(1)出口连接至一个或多个储存室,所述储存室随后与注入井连接。

[0039] 根据该方面的实施方式,水处理装置进一步包括分离区(3),其中超顺磁性或顺磁性粒子从结合至分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的混合物再生。

[0040] 根据该方面的实施方式,将第三区的一个或多个储存室定制成在反应区的停留时间期间至少容纳用于注入井的量的尺寸。如果在反应区中一个批次的停留时间是1小时并且每1小时用于注入井的量是5000m³,那么储存室应当能够容纳5000m³。

[0041] 本发明可以用作用于低盐度脉冲(LSP)处理的预步骤,其中将低盐度水注入至包含周围介质(environment)的分析物中,如包含周围介质的细菌,导致由于渗透压力,细菌的细胞膜爆裂,致使高效地杀死细菌。借助于能够将溶解盐隔绝的粒子,这种预步骤将来自海水的溶解盐除去,用于LSP处理以得到低盐度。当施加磁场时粒子可以变为磁性的,并且随后将粒子从溶液中拖出因此除去被隔绝的盐离子。随后将离子从粒子中除去并且此后粒子可以再用于离子耗尽的下次循环。

附图说明

[0042] 图1:基本过程

[0043] A. 起点:在第一容器(recipient)中,发现了磁性(超顺磁性或顺磁性)粒子MP。在第二容器中,发现了包含一种或多种分析物的水源。

[0044] B. 固定:将MP与含有分析物的水源混合。获得一种或多种分析物并且固定至粒子。

[0045] C. 磁化:将磁场施加于混合物并且从水相中除去目前已磁化的粒子。

[0046] 图2:具有可再用的粒子的连续过程

[0047] A. 海水进入常规管道。用含分析物的海水将罐最大负荷化(顶装, toploaded)。中心罐包含(超)顺磁性粒子。

[0048] B. 海水进入其中存在粒子的塑料罐或由塑料制成的管道区。将两个罐的内容物混合并且将分析物固定至粒子上)。使得时间允许混合和平衡。将磁场施加在塑料罐上-并且粒子被拉向磁体。

[0049] C. 海水被耗尽分析物并且将贫化水送至下游管道并且准备用于注入。

[0050] D. 将捕获的粒子除去(具有获得的分析物)至另一个室。

[0051] i:经由温和洗脱将分析物释放。

[0052] ii:收集分析物

[0053] iii:在洗脱和除去外加磁场之后粒子是再悬浮的并且目前可以被再使用。

[0054] 粒子可以用于另一轮的分析物耗尽。

具体实施方式

[0055] 本发明总体上旨在将在如用于水驱方法的水源中的选定的分析物或分析物的组合(在下文中唯一地被称为“分析物”)的含量耗尽的方法。本发明涉及处理油井的方法,更具体地,涉及用于通过水驱从含烃储层回收原油的方法,所述方法使用耗尽分析物含量的水。

[0056] 本发明的方法适用于在油回收中使用的水,在天然气回收、水井处理中使用的水,以及在用于压裂过程的液压流体中使用的水,如在支撑剂或压裂流体中使用的水。

[0057] 此外,其适用于处理已经用于水力压裂的水以除去污染物,如从来自无衬里的地表积水的储存水。

[0058] 本发明旨在将如用于水驱过程的水源中的分析物含量耗尽的方法,所述方法包括以下步骤

[0059] a. 将水源与超顺磁性或顺磁性粒子接触;

[0060] b. 将至少一部分的分析物与粒子络合(复合, complexing)以便形成分析物-粒子络合物(复合物, complex);

[0061] c. 通过施加磁场除去分析物-粒子络合物以便提供具有耗尽的分析物含量的水源。

[0062] 分析物可以选自化学元素、化合物、矿物、离子、以及细菌,包含有机污染物、磷酸盐污染物、硝酸盐、硫酸盐、及其他来自清洁剂应用、杀虫剂应用和肥料应用的污染物。

[0063] 粒子本质上是顺磁性的,在于当被放置在磁场中时它们吸引至磁体,但是在除去磁场之后不保持磁记忆。这种特征防止积聚并且允许粒子易于分散。顺磁性材料包括大多数的化学元素以及一些化合物,它们具有大于或等于1的相对磁导率(即,正磁化率)并且由此被吸引至磁场。粒子具有化学性质以便具有顺磁性。可以通过任何数量的元素或化合物

实现粒子的顺磁性。由于使用有机超顺磁性或顺磁性化合物、金属超顺磁性或顺磁性化合物或有机金属超顺磁性或顺磁性化合物,粒子可以是超顺磁性或顺磁性的。

[0064] 粒子的超顺磁性或顺磁性可以是由于粒子包含选自自由锂、氧、钠、镁、铝、钙、钛、锰、铁、钴、镍、锶、锆、钼、钒、铈、钡、锡、钨、铋、铊、铟、铪、钨、钨铋、钨和铂所组成的组的元素。由包含铁、钡、铂、和稀土元素的化合物表现出强顺磁性。因此,粒子优选地包含选自自由铁、钡、铂、和稀土元素所组成的组的元素。超顺磁性或顺磁性粒子可以包含有机金属化合物。

[0065] 粒子可以包含超顺磁性或顺磁性核,可选地涂覆有无机或有机化合物;或可以包含顺磁性和非顺磁性化合物的复合核。粒子可以选自自由通过与结合分子共轭(conjugation,结合)官能化的粒子、纳米粒子、或与结合分子共轭(结合)的纳米粒子所组成的组。

[0066] 聚合物合适作为超顺磁性或顺磁性复合粒子的非顺磁性组分,其包含超顺磁性或顺磁性金属或有机金属组分以及非顺磁性聚合物组分。聚合物组分可以提供对结合至分析物有用的功能或对于结合至分析物可以进一步衍生化的功能。用于复合核的聚合物的实例包括苯乙烯聚合物或共聚物、(甲基)丙烯酸酯聚合物或共聚物、或高度共轭的芳族聚合物。

[0067] 粒子是超顺磁性或顺磁性粒子并且由于它们的小尺寸或借助于结合分子,或它们的组合中的任一种,可以结合分析物。纳米粒子可以结合至分析物,由于它们的小尺寸或由于络合

- [0068] • 经由存在于金属或有机金属核中的官能团;
- [0069] • 经由存在于金属或有机金属核中的官能团的进一步的官能化;
- [0070] • 经由存在于用于制备粒子核的聚合物中的官能团;
- [0071] • 经由用于制备粒子核的聚合物的进一步的官能化,
- [0072] • 经由包括官能团的涂层;或
- [0073] • 经由涂层的官能化

[0074] 用于调节表面特性,用于结合至分析物以及用于纳米粒子的可混合性。

[0075] 在一个实施方式中,粒子是不含任何共轭的结合分子(BM)(即非官能化的)的纳米粒子,其中将发生分析物吸附或络合至粒子,唯一地具有表面能作为驱动力。对于非常小的纳米粒子,表面能将是较大的,由于高面积与体积比以及由于量子限制效应(quantum confinement effect)(即,该尺寸小于电子的波长(德布罗意波长)导致绕过周期性的量子力学边界条件)。例如,通过聚合物材料的尺寸或选择,可以调节表面能和驱动力。

[0076] 此外,超顺磁性或顺磁性粒子可以包含或至少部分包含有机化合物或无机化合物的涂层。

[0077] 其中,超顺磁性或顺磁性粒子至少部分地涂覆有有机化合物,有机化合物可以通常选自包含多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺的聚合物或共聚物。

[0078] 粒子可以包含来自粒子或来自涂层的官能团,选自自由羧基(例如,羧酸基团)、环氧、醚、酮、胺、羟基、烷氧基、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、内酯、离子基团如铵基团和/或羧酸盐基团、聚合物或低聚物基团或包含上述官能团中的至少一种的组合所组成的组。

[0079] 用于粒子进一步官能化的聚合物可以选自自由抗体、2-200个氨基酸的肽、氨基酸、多糖、糖、核苷酸或核苷(包括DNA或RNA)、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_1 - C_{30} 烯基、 C_1 - C_{30} 炔基、 C_1 - C_{30} 醚、 C_1 -

C₃₀胺、C₁-C₃₀酯、C₁-C₃₀酰胺、和它们的组合所组成的组。

[0080] 通过将某些聚合物链接枝至官能团,可以进一步地将纳米粒子组合物衍生化。例如,通过与基于粒子的官能团反应,可以将聚合物链如具有羧酸官能团、羟基官能团、和/或胺官能团的丙烯酸链;聚胺如聚乙烯胺或聚乙烯亚胺;聚(亚烷基醇)如聚(乙二醇)和聚(丙二醇),以及多糖链接枝到纳米粒子上。在特别有趣的实施方式中,可以通过将磁铁矿的层和聚苯乙烯涂覆在单分散的(即,均匀尺寸的)聚苯乙烯核粒子上来制备粒子。可以调节这些顺磁性粒子的磁铁矿含量,但是对于1微米的粒子,通常表示为约10%至15%。顺磁性粒子可以易于从磁性的悬浮液中分离。当从磁体中移除时,这些粒子变为非磁性的,并且即使在重复暴露至强磁场之后,也不保持任何可检测的磁性。

[0081] 葡聚糖类球形珠的实例包括在20-100nm的尺寸范围内的Kisker-biotech[®]葡聚糖类纳米粒子); nanomag[®]-D,由130nm尺寸的葡聚糖聚合物制成;以及150nm尺寸的MagCollect[®]粒子。也可以使用通过其他类型的聚合物或无机材料制成的超顺磁性粒子。使用这种小粒子的一个特别的优势是,尺寸、物理特性、化学反应性和共轭可能性是灵活的并且可以是量身定制的(tailor-made)。

[0082] 适当地,粒子包含超顺磁性或顺磁性核,如磁铁矿核。可以可选地将磁铁矿核涂覆有,或至少部分地涂覆有二氧化硅或硅酸盐,或(SiO₂)-磁铁矿(Fe₃O₄)复合物。举例来说,可以将超顺磁性或顺磁性粒子,如纳米粒子或微粒,涂覆有或部分地涂覆有四乙基原硅酸盐、Si(OC₂H₅)₄或TEOS。在其中将超顺磁性或顺磁性粒子至少部分地涂覆有无机化合物的实施方式中,该无机化合物可以合适地选自于二氧化硅,包含衍生化的二氧化硅。

[0083] 典型地,粒子是尺寸在1-1000nm的范围内,如在1-600nm的范围内的超顺磁性粒子。优选地,超顺磁性或顺磁性粒子的直径是在1-500nm的范围内,如在1-300nm的范围内,优选地在5-300nm的范围内,如在5-200nm的范围内,典型地5-150nm。

[0084] 在进一步的实施方式中,用共轭的结合分子,如多糖-结合分子(PBM)将粒子至少部分地官能化。在此实施方式下,粒子的尺寸可以是大于非官能化的粒子的尺寸。因此,取决于它们是否是非官能化的或是否用多糖-结合分子至少部分地官能化,超顺磁性或顺磁性粒子的直径可以是在1nm-10 μ m之间。

[0085] 在一个实施方式中,粒子是用共轭的多糖-结合分子(PBM)至少部分地官能化的超顺磁性或顺磁性核的微粒或纳米粒子。

[0086] 粒子可以具有小于150nm的纳米尺寸,由于这种直径的粒子具有高面积与体积比,导致高PBM-共轭容量。合适地,粒子可以是葡聚糖类球形珠。

[0087] 在进一步合适的实施方式中,粒子具有小于25nm、如小于20nm的直径,并且是由铁或铁氧化物(Fe₃O₄,磁铁矿)制成。这些粒子具有非常低的沉降速率的优势并且不堵塞测微器标尺孔。

[0088] 通过非特异性结合或通过特异性结合,超顺磁性或顺磁性粒子可以结合存在于水源中的细菌。因此,超顺磁性或顺磁性粒子能够通过非特异性结合或特异性结合来结合存在于水源中的细菌。可以用能够非特异性地结合存在于水源中的细菌的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。可替代地,用能够特异性地结合存在于水源中的细菌的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。

[0089] 众所周知,细菌的细胞表面覆盖有共轭至脂质和蛋白质的多糖(糖类聚合物)。这些分子组分使得表面面对细菌及其他细菌或有机体之间的胞外亲水相介导的相互作用,并且涉及生物膜形成。在本发明的重要的实施方式中,将多糖结合分子(PBM)共轭至超顺磁性或顺磁性粒子。因此,本发明的一方面涉及细菌多糖和粒子的多糖-结合分子(PBM)的特异性或非特异性络合。

[0090] 多糖-结合分子可以是任何种类的,优选便宜的、具有非常高的亲合力以及无选择性地接近糖脂和聚糖的糖类基序的多糖结合分子。具体的PBM可以是来源于植物、细菌和真菌的凝集素(蛋白质),如齐整小核菌凝集素(SRL)、橙黄网胞盘菌凝集素(ALL)、木菠萝素(Jacalin)、极毛杆菌属凝集素II(PA-IIL)、刀豆素A(ConA)、小麦胚芽凝集素(WGL)等。经由基因克隆技术以及适当的将质粒转移至例如细菌中的工程技术,可以在大规模上(工业的)容易地实现生产。多糖-结合分子不限制于或局限于抗体或蛋白质,但是同样可以选自于能够结合多糖的有机或无机分子。

[0091] 多糖-结合分子可以是有机或无机化合物或它们的组合。有机多糖-结合分子的合适的实施方式可以选自由蛋白质(包括抗体)、2-200个氨基酸的肽、氨基酸、多糖、糖、包括DNA或RNA的核苷酸或核苷、C₁-C₃₀烷基(alkanyl)、C₁-C₃₀烯基、C₁-C₃₀炔基、C₁-C₃₀醚、C₁-C₃₀胺、C₁-C₃₀酯、C₁-C₃₀酰胺、和它们的组合所组成的组。

[0092] 多糖-结合分子可以选自包含多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺的聚合物或共聚物。

[0093] 多糖-结合分子可以是无机化合物,可选地用有机化合物改性。可以用有机化合物,如选自由蛋白质(包括抗体)、2-200个氨基酸的肽、氨基酸、多糖、糖、包括DNA或RNA的核苷酸或核苷、C₁-C₃₀烷基、C₁-C₃₀烯基、C₁-C₃₀炔基、C₁-C₃₀醚、C₁-C₃₀胺、C₁-C₃₀酯、C₁-C₃₀酰胺、和它们的组合所组成的组的有机化合物,可选地将无机化合物,如二氧化硅改性。

[0094] 在合适的实施方式中,无机多糖-结合分子是四乙基原硅酸盐、Si(OC₂H₅)₄或TEOS,其已经显示出了结合至细菌(由于它的高亲水性)。

[0095] 在合适的实施方式的组合中,粒子可以是具有小于50nm、如小于20nm、如小于10nm的平均直径的铁或铁氧化物粒子,并且可以进一步地至少部分地涂覆有聚乙二醇或包含聚乙二醇的共聚物。

[0096] 在合适的实施方式的进一步的组合中,粒子是超顺磁性铁氧化物粒子,可选地涂覆、或至少部分地涂覆有二氧化硅。二氧化硅涂层将超顺磁性铁氧化物粒子封装并且使得粒子变为非常吸水的。典型地,这种涂覆的或部分涂覆的铁氧化物粒子的尺寸在5至50nm、典型地5至20nm的范围内。可以将这种纳米粒子容易地合成或商业购买。使用非常小的涂覆二氧化硅的粒子的一个优势是,这些是膜溶解的(membranolytic),在于它们破坏细胞本身的膜完整性。

[0097] 涂覆二氧化硅或部分地涂覆二氧化硅的铁氧化物粒子可以可选地进一步包含用于作为多糖-结合分子的聚合物或共聚物涂层。可以以选定的比例添加聚合物或共聚物涂层以便调节至少部分的涂覆二氧化硅的粒子的结合性。在典型的实施方式中,PEG可以用于涂覆至少部分的涂覆二氧化硅的粒子。

[0098] 如所陈述的,本发明的一方面涉及处理油井的方法,该方法包括以下步骤

[0099] (i)提供水源;

[0100] (ii)通过将水源与能够结合存在于水源中的分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触,从水源捕获分析物,提供捕获混合物;

[0101] (iii)通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物,提供贫化水;

[0102] (iv)将贫化水泵入至油田中的一个或多个连接注入井,将原油推向一个或多个生产井;

[0103] (v)从一个或多个生产井回收原油。

[0104] 当存在磁场时,可磁化的粒子变为磁性的,并且当移除该场时可磁化的粒子变为非磁性的。根据本发明,将如那些官能化的粒子添加至水源,如海水,优选地在泵上游的注入点处。由于这种粒子将积聚和沉淀,所以粒子不应当是永久磁性的。

[0105] 在其中分析物是细菌的实施方式中,当添加该粒子时,细菌膜表面的多糖将结合PBM-部分(特异性地或非特异性地并且典型地具有高亲合性),从而捕捉细菌并且将它们固定,从而形成细菌-粒子络合物。由于粒子较大的面积与体积比,所以该粒子将具有较大的分析物-存储/捕捉容量。

[0106] 然后通过施加磁场磁化粒子,造成它们迁移向磁体,随后从水中将分析物-粒子络合物,如细菌-粒子络合物或离子-粒子络合物分离。这个程序发生在非金属的环境(如塑料罐)中。然后将粒子除去并且通过用高浓度的糖类温和地洗脱,借助于竞争性洗脱,或低浓度的盐,将分析物释放。如果需要的话,可以可替代地使用更牢固的洗脱。然后将细菌杀死并且同时经由渗透、电解质添加、抗生素、或分离(如果其对于产生富集培养或研究实验是有意义的)或排放至海或否则丢弃,可以将细菌及其他分析物除去。

[0107] 这种方法的优点是,在至少温和的洗脱的条件中,可以将粒子回收、再悬浮并且再次重复使用于处理水源的另外的循环。

[0108] 水源可以是用于这些类型的方法以及本发明的非限制性方面的水源。适当地,水源选自海水、产生水、来自河口的水、微咸水、具有盐度高于0.05%(如高于15ppt)的水以及未处理的水。在目前设想的水处理方法中如油或气回收,水源典型地是海水。水源是未处理的水源或也可以是任何形式预处理的水,例如通过反渗透、纳米过滤、蒸汽蒸馏、或冻结脱盐处理。

[0109] 典型地,取决于水源的属性,水源具有小于250,000ppm的盐度。水源可以具有矿物含量,典型地小于7,000ppm的矿物含量。

[0110] 在步骤(ii)的捕获中和/或在步骤(iii)的除去中的水源通常具有在4-60°C的范围内、优选地在4-40°C的范围内的温度和/或具有在1-200atm范围内的压力。优选地,水压力是在1-10atm的范围内,由于1-10atm是在泵系统用于将水泵至地下储层之前,对于在管道/容器中的水处理有效的压力范围。

[0111] 在本发明的一些方面中,本发明的方法包括通过将水源与能够结合存在于水源中的细菌的超顺磁性或顺磁性粒子接触,从水源捕获细菌,提供捕获混合物;并且此外地通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的细菌,提供贫化水。在本发明的其他方面中,该方法包括接触步骤、络合步骤、以及除去步骤。在捕获步骤、除去步骤、接触步骤、和络合步骤中的任何一个或多个中的水源可以具有在4-60°C的范围内、优选地在4-40°C的范围内的温度。压力可以是在1-200atm的范围内。

[0112] 本发明的一个目的是耗尽或显著地耗尽来自水源的选定分析物或选定分析物的组合。在耗尽过程之后,贫化水典型地用于它的预期用途(包括在油回收过程中),用于通过水驱从地下回收原油。水驱可以是提供耗尽分析物含量的水的连续过程。在已经将其耗尽了至少一种类型的分析物的意义上,贫化水是耗尽的。优选地,贫化水源至少部分地耗尽了硫酸盐还原细菌的含量或至少一种离子类型的含量。

[0113] 取决于在水源中的分析物的流行(在水源中的细菌的浓度)以及粒子的尺寸和官能化,将改变粒子的使用量。能够结合存在于水源中的分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量典型地不超过0.5kg/1,000kg水(即0.5wt%),与粒子尺寸无关。其中能够结合存在于水源中的分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量不超过0.5kg/1,000kg水(即0.5wt%) 250kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),例如至少500kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),如至少750kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),例如至少1,000kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),如至少2,500kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),例如至少5000kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),如至少7500kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),例如至少10000kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关),如至少15000kg水/cm²粒子(与粒子尺寸无关)。

[0114] 根据本发明的方法,典型地将水源与超顺磁性或顺磁性粒子在第一水罐中接触,其中,第一水罐是由非可磁化的或非磁性材料如塑料制成。在通过将水源与超顺磁性或顺磁性粒子接触从水源中捕获分析物并且通过施加磁场从捕获混合物中将结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物除去以便提供贫化水之后,典型地将贫化水存储在第二水罐中。

[0115] 此外,本发明旨在包含水和分析物-粒子络合物的组合物,特别是海水。此外,本发明旨在通过本发明的方法可获得的耗尽它的分析物含量的海水。

[0116] 本发明的进一步的方面旨在包括连接到至少一个生产井的油生产装置以及连接到至少一个注入井的水净化装置的系统,其中,水净化装置包括至少一个入口、至少一个捕获部位、至少一个分析物除去部位以及至少一个出口,所述至少一个捕获部位包括能够结合存在于水源中的分析物的超顺磁性或顺磁性粒子,并且其中至少一个除去部位包括非可磁化的材料以及用于施加磁场的装置,其中将来自水净化装置的出口连接到至少一个注入井。系统的粒子和过程是如以上限定的。

[0117] 本发明的另外的方面涉及用于通过水驱回收油的耗尽选定的分析物或分析物组合的水的用途,其中通过将水源与能够结合存在于水源中的选定的分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触从水源中捕获至少部分的分析物而提供捕获混合物,随后通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物而提供分析物含量降低的水,进行来自水的分析物的耗尽。

[0118] 本发明的过程可以是连续过程或分批过程,取决于在场的设施的条件。

[0119] 本发明的一个方面旨在用于从地下通过水驱回收原油的方法,该方法包括以下步骤:

[0120] (vi)提供水源;

[0121] (vii)通过将水源与能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触,从水源中捕获一种或多种分析物,提供捕获混合物;

[0122] (viii)通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物,提供贫化水;

- [0123] (ix)将贫化水泵入至油田中的一个或多个连接注入井,将原油推向一个或多个生产井;
- [0124] (x)从一个或多个生产井回收原油。
- [0125] 2. 耗尽水源中的分析物含量的方法,所述方法包括以下步骤
- [0126] a. 将水源与官能化的超顺磁性或顺磁性粒子接触,所述官能化适应于将粒子络合至分析物;
- [0127] b. 将至少部分的分析物与粒子络合以便形成分析物-粒子络合物;
- [0128] c. 通过施加磁场除去分析物-粒子络合物以便提供具有耗尽的分析物含量的水源。
- [0129] 3. 根据权利要求1和2中任一项的方法,其中,超顺磁性或顺磁性粒子的直径在1nm-10 μ m之间,优选地超顺磁性或顺磁性粒子是尺寸在1-1000nm范围内的超顺磁性纳米粒子。
- [0130] 4. 根据权利要求3的方法,其中,纳米粒子的粒径在1-600nm的范围内,如在3-500nm的范围内,例如在5-300nm的范围内,例如在7.5-200nm的范围内,如在10-100nm的范围内,例如在15-50nm的范围内。
- [0131] 5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中,能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量不超过0.5kg/1000kg水(即0.5wt%),与粒子尺寸无关。
- [0132] 6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中,能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子的重量至少是250kg水/cm²粒子。
- [0133] 7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中,通过非特异性结合或通过特异性结合,超顺磁性或顺磁性粒子能够结合存在于水源中的一种或多种分析物。
- [0134] 8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有有机化合物或无机化合物。
- [0135] 9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有聚合物,如多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺。
- [0136] 10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中用能够特异性地结合存在于水源中的一种或多种分析物的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。
- [0137] 11. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中水源选自海水、产生水以及来自河口的水、微咸水、以及具有盐度高于0.05%的水。
- [0138] 12. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中水源是海水。
- [0139] 13. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中水源是任何形式的未处理的水源或预处理的水源,例如通过反渗透、纳米过滤、蒸汽蒸馏、或冻结脱盐处理。
- [0140] 14. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中水源具有小于250000ppm的盐度。
- [0141] 15. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤(ii)的捕获中和/或在步骤(iii)的除去中的水源具有在4-60 $^{\circ}$ C的范围内、优选地在4-40 $^{\circ}$ C的范围内和/或具有在1-200atm范围内的压力。
- [0142] 16. 根据权利要求1的方法,其中步骤(i)、(ii)和(iii)是提供耗尽特定的分析物的水的连续过程。

[0143] 17. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中水已经是耗尽了至少一种特定分析物,如至少两种特定分析物,例如至少三种特定分析物,如至少四种特定分析物。

[0144] 18. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中将水源与超顺磁性或顺磁性粒子在第一水罐中接触。

[0145] 19. 根据权利要求18的方法,其中第一水罐是由非可磁化的或非磁性材料如塑料制成的。

[0146] 20. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中将贫化水储存在第二水罐中。

[0147] 21. 根据权利要求20的方法,其中第二水罐具有至少 1m^3 的体积。

[0148] 22. 一种包括连接到至少一个生产井的产油装置以及连接到至少一个注入井的水净化装置的系统,其中,水净化装置包括至少一个入口、至少一个捕获部位、至少一个分析物除去部位以及至少一个出口,所述至少一个捕获部位包括能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子,并且其中至少一个除去部位包括非可磁化的材料以及用于施加磁场的装置,其中将来自水净化装置的出口连接到至少一个注入井。

[0149] 23. 根据权利要求22的系统,其中超顺磁性或顺磁性粒子的直径在 1nm - $10\mu\text{m}$ 之间,优选地超顺磁性或顺磁性粒子是尺寸在 1 - 1000nm 范围内的超顺磁性纳米粒子。

[0150] 24. 根据权利要求23的系统,其中纳米粒子的粒径在 1 - 600nm 的范围内,如在 3 - 500nm 的范围内,例如在 5 - 300nm 的范围内,例如在 7.5 - 200nm 的范围内,如在 10 - 100nm 的范围内,例如在 15 - 50nm 的范围内。

[0151] 25. 根据权利要求22-24中任一项的系统,其中超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有有机化合物或无机化合物。

[0152] 26. 根据权利要求22-25中任一项的系统,其中超顺磁性或顺磁性粒子涂覆有聚合物,如多糖、藻酸盐、壳聚糖、PEG、葡聚糖或聚乙烯胺。

[0153] 27. 根据权利要求22-26中任一项的系统,其中用能够特异性地结合存在于水源中的一种或多种分析物的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。

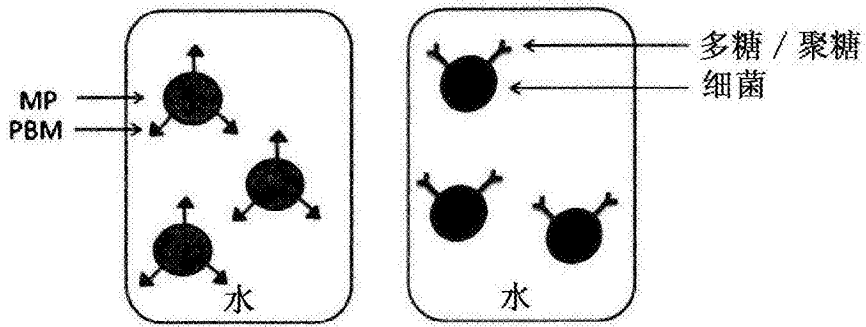
[0154] 28. 根据权利要求22-27中任一项的系统,其中水源与超顺磁性或顺磁性粒子在第一水罐中接触。29. 根据权利要求28的系统,其中第一水罐具有至少 1m^3 的体积。

[0155] 30. 根据权利要求22-29中任一项的系统,其中将贫化水存储在第二水罐中。

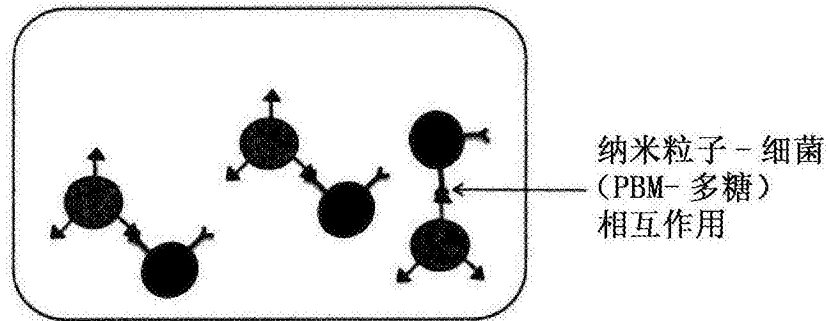
[0156] 31. 耗尽一种或多种分析物的水通过水驱用于回收油的用途,其中通过将水源与能够结合存在于水源中的一种或多种分析物的超顺磁性或顺磁性粒子接触从水源中捕获一种或多种分析物而提供捕获混合物,随后通过施加磁场从捕获混合物中除去结合至超顺磁性或顺磁性粒子的分析物而提供一种或多种分析物降低的水,进行来自水的一种或多种分析物的耗尽。

[0157] 32. 根据权利要求31的用途,其中用能够特异性地结合存在于水源中的分析物的部分将超顺磁性或顺磁性粒子官能化。

A. 起点：
分开的水罐中的纳米粒子和细菌



B. 将纳米粒子和细菌混合 - 细菌被捕获和固定！



C. 磁体吸引磁性粒子并且从水相中除去固定的细菌

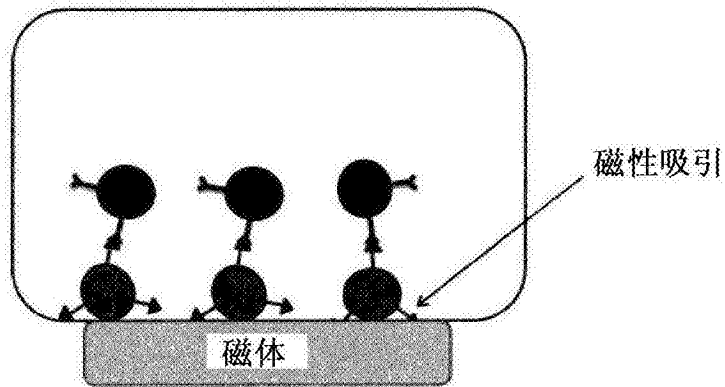


图1

B. 施加磁场并固定细菌

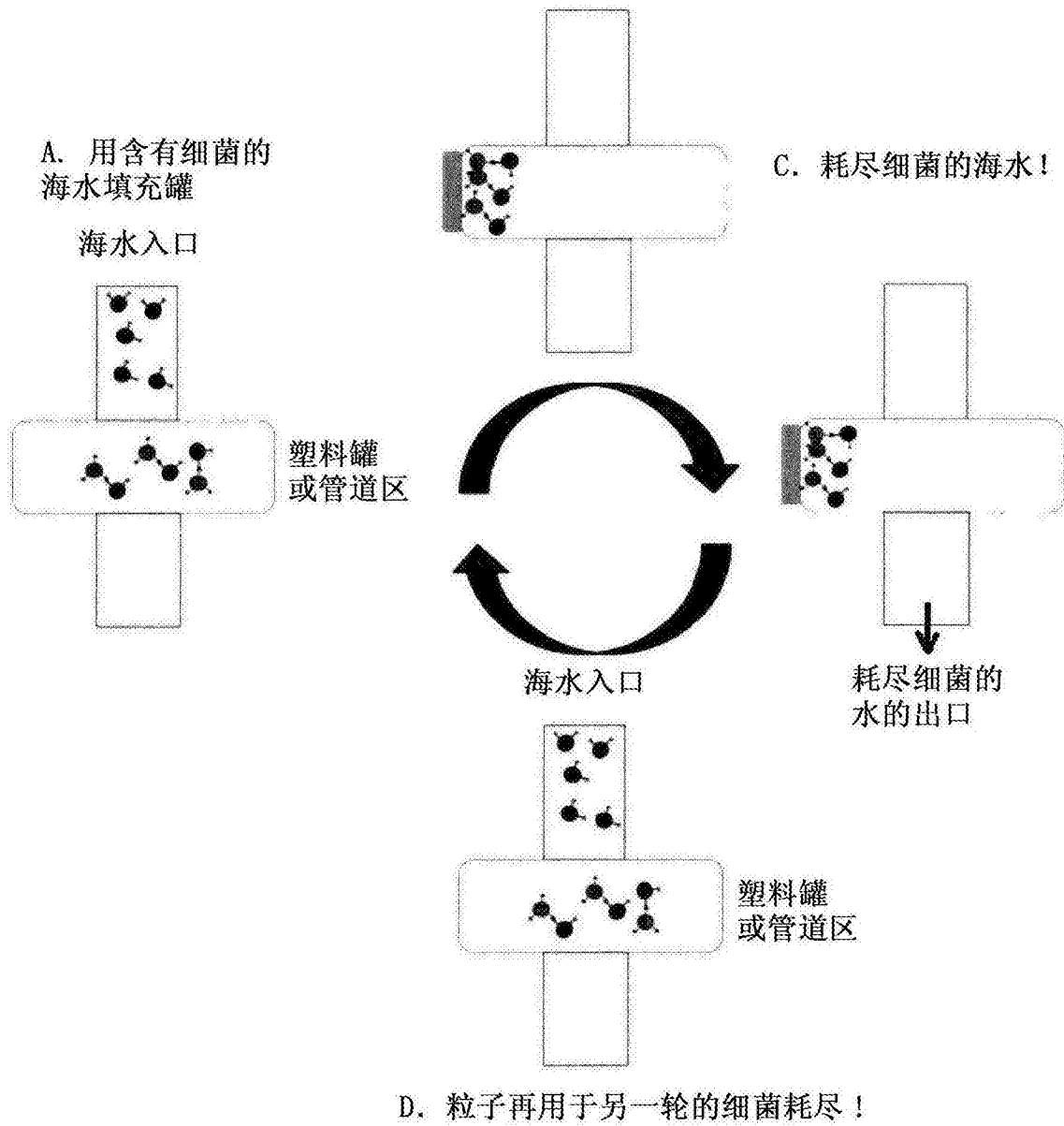


图2