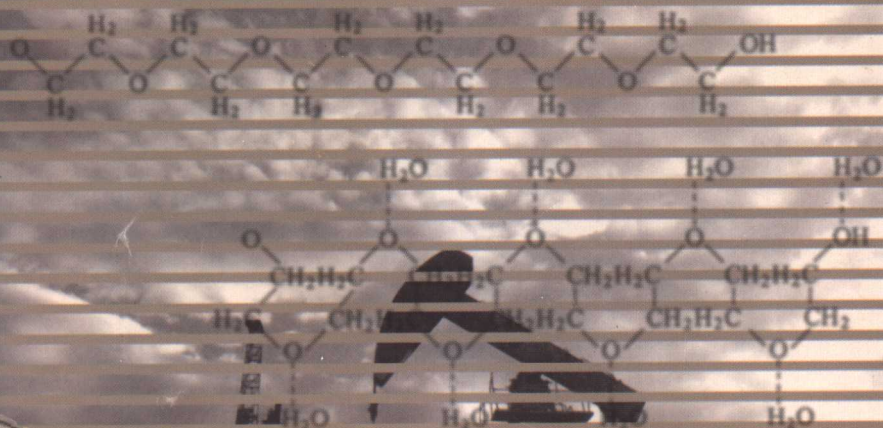


油田应用化学

主 编 范洪富 曹晓春 刘 文
主 审 刘雨晴

哈尔滨工业大学出版社



油田应用化学

主编 范洪富 曹晓春 刘 文
主审 刘雨晴

哈尔滨工业大学出版社
·哈尔滨·

内 容 简 介

本书共分6章,其中,1为油田化学基础,介绍了与油田化学密切相关的胶体化学、表面化学和表面活性剂化学等基础知识;2为钻井化学,介绍了石油钻井中各种钻井液处理剂的作用;3为固井化学,介绍了油井水泥处理剂的作用;4为采油化学,介绍了用化学方法解决油田开发中各种化学问题,如堵水调剖、酸化和压裂等;5为提高采收率原理,介绍了各种提高原油采收率的方法和原理;6为原油集输化学,介绍了原油的降粘输送及含油污水的处理方法。

本书可作为高等学校石油化工专业的教学用书,也可作为从事石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的研究人员和工程人员参考用书,同时,也可供油田化学剂生产方面的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田应用化学/范洪富主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.7

ISBN 7-5603-1899-1

I. 油… II. 范… III. 石油化学-高等学校-教材
IV. TE621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 046592 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-6414749
印 刷 黑龙江省地质测绘印刷中心印刷厂
开 本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 250 千字
版 次 2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1899-1/TE·18
印 数 1~2 000
定 价 14.80 元

前 言

油田化学(Oilfield Chemistry)是研究油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及原油集输等过程中的化学问题的科学,包括钻井液化学,固井液、完井液化学,采油化学,提高采收率及原油集输等的化学。

由于油田化学研究的体系和过程十分复杂,绝大多数体系属于或涉及胶体分散体系。原油其实是油和水的乳状液,可归为胶体,而油藏则是巨大而复杂的高度分散体系。原油开发涉及的钻井液、完井液、调剖堵水液、酸化液、压裂液及提高采收率的驱替液等等油田化学的工作液无不与胶体体系有关。因此,本书首先介绍有关胶体与表面化学和高分子化学方面的基础知识,以便于学生在今后的工作中更好地理解油田化学中的基本原理和基础知识。

本书同时也介绍了为提高原油采收率而使用的工艺措施,如注水、堵水、调剖、酸化、压裂、三次采油和采油生产中的防砂、清(防)蜡和乳化降粘等方法;油田集输过程中的化学问题,如采出水的处理、防垢及缓蚀等。在阐述基本原理的基础上,详细介绍了常用的油田化学处理剂及国内外的研究现状和发展趋势。

在目前国内原油紧缺、年进口原油量日益增多的情况下,为了能充分提高现有油田的原油采收率,与国际接轨,我们编写了此书。

参加本书编写的人员有:大庆石油学院范洪富、曹晓春,大庆石油管理局刘文。编写分工如下:1.2、1.3 和 4、5 由范洪富编写,

2、3 由刘文编写,1.1 和 6 由曹晓春编写,全书由北京石油勘探开发科学研究院刘雨晴主审。

由于作者水平有限,书中难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者多提供宝贵意见。

编 者
2003 年 3 月

目 录

1 油田化学基础知识	1
1.1 胶体化学	1
1.1.1 溶胶的运动性质	3
1.1.2 溶胶的电学性质	4
1.1.3 胶体的稳定性	10
1.2 表面化学	14
1.2.1 界面现象和吸附	15
1.2.2 表面活性剂	19
1.3 高分子化学	41
1.3.1 高分子相对分子质量	42
1.3.2 聚合反应	43
1.3.3 高分子化合物的分类	45
1.3.4 高分子化合物的命名	46
1.3.5 高分子溶液	48
2 钻井化学	50
2.1 钻井液	50
2.1.1 钻井液的作用	50
2.1.2 钻井液的组成	50
2.1.3 钻井液的分类	62
2.1.4 粘土化学	71
2.1.5 钻井液体系的选择	80

2.1.6	常用及新型钻井液体系	82
2.1.7	常用钻井液处理剂	86
2.2	完井液及修井液	101
2.2.1	油层损害的原因	101
2.2.2	防止或减轻油层损害的方法	102
2.2.3	完井液类型及组成	102
3	固井化学	108
3.1	油井水泥	108
3.1.1	水泥的成分及水化反应	108
3.1.2	油井水泥的分类	110
3.1.3	固井水泥应具备的特性	111
3.2	水泥外加剂	112
3.3	水泥外掺料	117
4	采油化学	119
4.1	酸化	119
4.1.1	常用的酸	119
4.1.2	酸液添加剂	121
4.2	压裂液	126
4.2.1	水基压裂液	129
4.2.2	油基压裂液	137
4.2.3	醇基压裂液	138
4.2.4	粘弹性表面活性剂压裂液	138
4.3	调剖及堵水	139
4.3.1	注水井调剖法	139
4.3.2	油井堵水法	143
4.4	油水井防砂法	148
4.4.1	化学胶结防砂法	148

4.4.2	人工井壁防砂法	150
4.5	防蜡和清蜡	150
4.5.1	蜡沉积物的组成	150
4.5.2	影响油井结蜡的因素	151
4.5.3	结蜡过程	153
4.5.4	防蜡剂的作用机理	153
4.5.5	常用防蜡剂	154
4.5.6	清蜡剂	155
5	提高采收率	157
5.1	聚合物驱	159
5.1.1	部分水解聚丙烯酰胺	160
5.1.2	黄胞胶	162
5.2	表面活性剂驱	163
5.2.1	表面活性剂驱基本原理	164
5.2.2	活性水驱	167
5.2.3	胶束溶液驱	167
5.2.4	微乳驱	168
5.2.5	溶性油驱	169
5.2.6	泡沫驱	169
5.3	碱驱	170
5.3.1	低界面张力机理	170
5.3.2	乳化-携带机理	170
5.3.3	乳化-捕集机理	170
5.3.4	油润湿反转为水润湿机理	170
5.3.5	水润湿反转为油润湿机理	171
5.4	复合驱	171
5.4.1	碱/聚合物复合驱	171
5.4.2	碱/表面活性剂/聚合物(ASP)三元复合驱	172

5.5	混相驱	175
5.6	粘土稳定剂	176
5.6.1	无机盐类	177
5.6.2	无机酸类	177
5.6.3	多核羟桥络离子	178
5.6.4	阳离子表面活性剂及阳离子高分子	178
6	油气集输化学	181
6.1	原油流动的改进	181
6.1.1	原油流动改进剂的分类及作用机理	182
6.1.2	原油流动改进剂的种类	183
6.1.3	原油流动改进剂的应用	189
6.2	原油破乳脱水	190
6.2.1	原油乳状液破乳	191
6.2.2	破乳剂种类	193
6.2.3	破乳剂的应用	198
6.3	油田采出水的处理	199
6.3.1	混凝沉降法	201
6.3.2	粗粒化法	205
6.3.3	气浮法	206
6.3.4	生物法	206
6.3.5	采出水处理除油的新技术及其应用	206
6.3.6	油田金属设备和管线的防腐	209
6.3.7	防垢剂	217
6.3.8	注入水杀菌剂	221
	参考文献	230

1 油田化学基础知识

油田化学(Oilfield Chemistry)是研究油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及原油集输等过程中的化学问题的科学。油田化学研究的体系和过程十分复杂,绝大多数体系属于或涉及胶体分散体系。原油其实是油和水的乳状液,可归为胶体,而油藏则是巨大而复杂的高度分散体系。原油开发涉及的钻井液、完井液、调剖堵水液、酸化液、压裂液及提高采收率的驱替液等等油田化学的工作液无不与胶体体系有关。为提高原油采收率而使用的工艺措施如注水、堵水、调剖、酸化、压裂、三次采油和采油生产中的防砂、清(防)蜡和乳化降粘等方法涉及一系列化学过程。

油田的化学处理中要用到大量的化学药剂,我们通常把油田常用的化学剂称为油田化学剂(oilfield chemicals),即在解决油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输等过程中的化学问题时所使用的化学剂。多数油田化学剂为表面活性剂和高分子化合物,它们都是根据胶体及界面化学原理而起作用的。因此,我们有必要首先介绍胶体与表面化学和高分子化学方面的基础知识。

1.1 胶体化学

胶体化学(Colloid Chemistry)是研究胶体体系的科学。胶体体系以分散相颗粒的大小为特征,是含有胶体颗粒的多相分散体系。根据分散相颗粒大小来区分胶体体系,规定颗粒大小为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的分散体系为胶体;颗粒大于 100 nm 的分散体系为粗分散体系。由于胶体粒子非常小,所以胶体通常是两相或多相的不均匀分散体系,因而在分散介质(通常为水溶液)与分散相(胶体颗粒)之间存在极大的界面。离开界面去研究胶体就无法理解胶体化学中的

各种现象,因此,两者的交叉学科综合为胶体与界(表)面化学(Colloid & Surface Chemistry)。各种分散体系的特性见表 1.1。

表 1.1 不同类型的分散体系

类 型	粒子大小	特 性
粗分散体系 (悬浮液、乳状液)	$> 100 \text{ nm}$	不能穿过滤纸,无扩散能力,不能穿过渗析膜,在显微镜下可见
胶体分散体系 (溶胶、微乳液)	$1 \sim 100 \text{ nm}$	能穿过滤纸,有一定扩散能力,不能穿过渗析膜,显微镜下不可见,超显微镜下可见
分子分散体系 (溶液)	$< 1 \text{ nm}$	能穿过滤纸,扩散能力强,能穿过渗析膜,在显微镜及超显微镜下均不可见

一般把分散介质为液体的胶体体系称为溶胶(sol),如油气田开发中常用的水基钻井液体系就是一种将粘土分散在水中形成的胶体悬浮体系。根据分散相粒子的不同,可将溶胶分为亲液溶胶和憎液溶胶,高分子即为亲液溶胶,水基钻井液则是典型的憎液胶体,两种溶胶的区别见表 1.2;分散介质为固体的胶体体系为固溶胶,如合金;而分散介质为气体的胶体体系则为气溶胶,如烟尘、低压油气田开发用的气基钻井液等。胶体的制备方法较简单,根据所要形成胶体的分散相颗粒的大小($1 \sim 100 \text{ nm}$),可以将细小的分子或离子凝聚而成胶体颗粒,也可以将大块物质分散,使之符合胶粒大小的范围。

表 1.2 亲液胶体与憎液胶体比较

性 质	憎液胶体	亲液胶体
电解质的存在	必要的稳定因素	非必要的稳定因素
对电解质的稳定性	低	很高
聚沉的可逆性	不可逆	可逆
电泳下的可见性	可见	不可见
粘度	与溶剂差别小	比溶剂大得多
渗透压	小	显著
粒子具有的电荷	固定,不易变	随 pH 而变

1.1.1 溶胶的运动性质

溶胶粒子与溶液中的溶质分子一样,一直处于不停的、无秩序的运动(即布朗运动)中,只是由于胶粒比溶液中的溶质分子或离子大,所以胶体的运动强度要小一些。溶胶的运动性质主要包括扩散(diffusion)和沉降(sedimentation)。

1. 扩散运动

溶胶粒子从高浓度区向低浓度区迁移,最后使浓度达到“均匀”,此即溶胶的扩散运动,是自发过程。浓度梯度越大,胶粒扩散越快;粒子半径越小,扩散能力越强,扩散速度也就越快。其扩散方式与布朗运动有关,布朗运动是粒子不停的无规则的热运动。扩散是布朗运动的宏观表现,布朗运动是扩散的微观基础。其运动性质与分子分散体系一样,服从分子运动理论。

2 沉降运动

与扩散运动能促使体系粒子浓度趋于均匀的作用相反,沉降是胶体粒子因重力或离心力作用而与分散介质分离的过程。当扩散与沉降这两种力相等时,体系达到平衡状态,即沉降平衡。在重力沉降中,各水平面内粒子浓度保持不变,但从下向上形成浓度梯度。这与地面大气分布类似,离地面越远,气压越低,大气越稀薄。

油田化学中遇到的多为重力沉降(如钻井液胶体悬浮体)。在重力作用下,体系中的粒子所受的重力为

$$F_1 = V(\rho - \rho_0)g$$

式中, V 为粒子体积, ρ 和 ρ_0 分别为粒子和分散介质的密度。

对于半径为 r 的球形粒子有

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$$

按 Stokes 定律,粒子沉降时受到的阻力为

$$F_2 = 6\pi\eta rv$$

式中, v 为粒子的沉降速度; η 为介质的粘度。

当达到沉降平衡时, $F_1 = F_2$, 粒子匀速下降, 有

$$v = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g$$

可见, 其他条件相同时, 粒子越大, 沉降越快。由于胶体粒子很小, 所以胶体体系在相当长的时间内可以保持稳定而不发生沉降。

1.1.2 溶胶的电学性质

1. 电动现象

溶胶的电学性质主要是指溶胶体系中的电动现象 (electrokinetic phenomena), 电动现象包括电泳、电渗、沉降电位和流动电位。电动现象起因于胶体颗粒表面存在着电荷, 溶胶颗粒表面持相反电性的离子 (即反离子) 在水中扩散, 使颗粒在静止时呈电中性, 而在运动时表面电荷分离从而使胶粒带电。

在外加电场作用下, 带负电的胶粒向正极移动, 而带正电的胶粒向负极移动的现象被称为电泳 (electrophoresis)。例如, 钻井液中的粘土颗粒通常带负电, 在外电场作用下会向正极迁移。在外电场作用下, 液体的分散介质通过分散相粒子间的毛细孔道向电极移动的现象被称为电渗 (electroosmosis)。可见, 电泳和电渗都是外加直流电场作用于胶体体系所产生的电动现象。电泳现象是油田化学中的一种重要现象, 对于水基钻井液有重要的理论指导和应用研究意义。

沉降电位和流动电位是在无外加电场作用下的电动现象。分散相粒子在分散介质中迅速沉降, 则在沉降管两端产生电位差, 即沉降电位 (sedimentation potential), 它是电泳的逆过程。与电渗相反, 若用压力使液体挤过毛细管网或多孔塞, 则在毛细管网或多孔塞两端产生电位差, 即流动电位 (streaming potential), 它是电渗的逆过程。多孔地层中流体的流动电位对于油井电测有重要意义。

2. 溶胶粒子表面电荷的来源

溶胶的电动现象反过来也说明胶粒是带电的。胶体粒子表面电荷的来源一般有以下几方面。

(1) 电离

钻井液中粘土颗粒是硅酸盐类,在水中可以电离,所以粘土颗粒表面带负电,而与其表面接触的液相则带正电。

(2) 离子的选择吸附

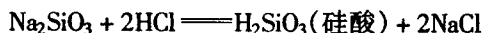
颗粒在水中不能解离,但可以从溶胶中吸附离子,从而使粒子带电。能和组成胶粒的离子形成不溶物的离子被优先吸附,这是法扬斯(Fajans)规则。例如,粘土粒子因为带负电荷而优先吸附正离子,从而发生絮凝沉降。

(3) 晶格取代

粘土晶格中的三价铝离子被二价的镁或钙离子取代,从而使粘土带负电。晶格取代是粘土颗粒带电的主要原因。

3. 胶团结构

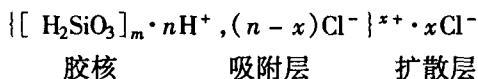
胶体颗粒是由许多分子或原子聚集而成的。例如,油田化学剂中常用的硅酸溶胶可用偏硅酸钠(通常又直接叫硅酸钠,俗名为水玻璃)与无机电解质(如盐酸)反应制成。



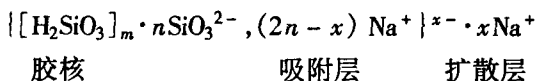
溶胶的形成过程如下:首先由多个硅酸分子聚集形成硅酸溶胶的胶核(colloidal nucleus),硅酸胶核在水中电离而带正电,于是又通过静电作用在表面吸附部分负离子(即反离子),从而形成胶粒(colloidal particle),胶粒之间的静电斥力使之能均匀地分布在溶液而形成整体为电中性的溶胶。

根据法扬斯规则,胶核易从溶液中选择性地吸附 H^+ 或 SiO_3^{2-} ,为中和所吸附的这部分离子,胶核必然要吸引部分反离子在其周围,一部分被吸附的离子与胶核紧密结合形成吸附层,但是离子的热运动使得另一部分扩散到较远的介质中去,形成扩散层。胶核与吸附层组成胶粒,胶粒与扩散层中的反离子组成胶团(mi-

celle), 胶团分散于液体介质中, 从而就形成了溶胶。若盐酸过量, 则按照法扬斯规则, 硅酸优先吸附 H^+ , 反离子为 Cl^- , 其中一部分反离子与 H^+ 形成紧密吸附层, 另一部分则扩散到介质中去, 形成扩散层。胶团的结构式如下。



反之, 若硅酸钠过量, 则胶核优先吸附偏硅酸根, 反离子则为 Na^+ 。形成的胶团有如下的结构式。



因此硅酸溶胶有两种胶团结构, 见图 1.1。

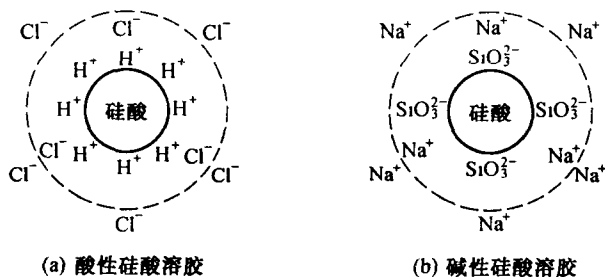


图 1.1 硅酸溶胶

4. 扩散双电层和 ζ 电位

(1) Helmholtz 平板双电层模型

最初的 Helmholtz 模型提出, 胶粒双电层结构类似于简单的平行板电容器, 双电层的里层是在质点表面上, 相反符号的外层则在液体中, 两层间的距离很小, 约为离子半径的数量级。层间的电势呈直线下降。可见, 平行板双电层模型不能解释电动现象, 因而不能代表实验事实。这种模型最大的问题是认为反离子被平行地束缚在相邻质点表面的液相中。

(2) Gouy-Chapman 扩散双电层模型

Gouy-Chapman 模型修正了平板双电层的不足。该模型认为,胶体溶液中的反离子扩散地分布在质点周围的空间里,由于静电吸引力,胶体质点附近的反离子浓度较大,离质点越远则反离子浓度越小,距质点表面很远时(约1~10 nm),过剩的反离子浓度为零。其模型和电势变化见图 1.2。

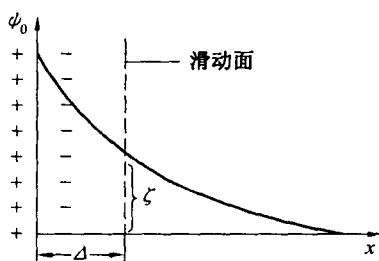


图 1.2 Gouy-Chapman 扩散双电层模型及电势变化图

一般地,水溶液中分散相质点的表面总是结合着一层水及部分反离子,它们可视为质点的一部分,所以在电泳时,固-液之间发生相对移动时存在一滑动面。这一滑动面应该在双电层内距质点表面的某一距离 Δ 处,该处与溶液内部的电位差为 ζ 电位。它是表面电位(也称为热力学电位) ϕ_0 的一部分,而表面电位是指从粒子表面到均匀液相内部的总电位差。可见, ζ 电位的大小取决于滑动面反离子的浓度大小。进入滑动面内的反离子越多, ζ 电位越小,反之则 ζ 电位越大。由于 ζ 电位只有当胶粒与介质之间做相对移动时才能显示出来,所以它又称为电动电位。

扩散双电层模型可以解释电动现象,同时还区分热力学电位和电动电位,可以解释电解质对电动电位的影响,但是它不能解释电动电位会发生变号及高于表面电位的现象。

(3) Stern 扩散双电层模型

Stern 扩散双电层理论认为,溶胶的扩散双电层可分为两层,一层为紧靠粒子表面的紧密层(也叫 Stern 层或吸附层),厚度 δ 由被吸附离子的大小决定,层中的电势呈直线下降;另一层为扩散层,其浓度由体相溶液的浓度决定,电势随距离的增加而呈曲线下

降,见图 1.3。

溶胶中,由于粒子表面有一定数量的溶剂分子(通常为水)与其紧密结合,因此在电动现象中,这部分溶剂及其中的反离子与粒子一起作为一个整体运动。在胶团的固-液之间发生相对移动时有一滑动面存在,虽然滑动面的确切位置不知道,但是可以认为它在 Stern 层外,

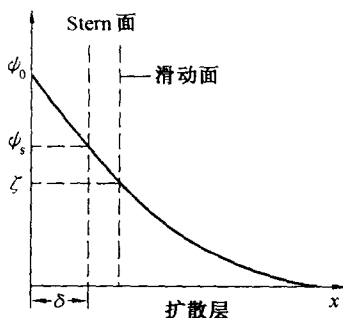


图 1.3 Stern 双电层电势变化图

并深入到扩散层之中。Stern 层与扩散层之间的电位差为 ϕ_s 电位。

在足够稀的溶液中,由于扩散层厚度相当大,而固相外所束缚的溶剂化层厚度却只有分子大小的数量级,可以认为 ζ 电位与 ϕ_s 电位近似相等。但是当电解质浓度较大时,两者差别较大,特别是当粒子表面吸附有非离子型的表面活性剂和高分子后,滑动面会外移, ζ 与 ϕ_s 也会有所不同。当溶液中含有高价反离子或表面活性剂离子时,胶粒会发生强烈的选择性吸附,又称做特性吸附,使 Stern 层的电势与热力学电位反号,胶粒所带电荷符号也相反。若溶液中有大量的同号反离子时,则可能会使 Stern 层的电位高于表面电位,如图 1.4 所示。

油田化学中,钻井液的粘土粒子因为晶格取代和吸附等原因而带负电, ζ 电位为负值。但是若向其中加入大量的阳离子时, ζ 电位会转变为正,即得所谓的阳离子钻井液。

(4) ζ 电位的计算

Stern 扩散双电层模型虽然较清楚,但是用它所推导出的扩散双电层公式却相当复杂,公式中的许多参数无法直接确定。目前普遍用 Gouy-Chapman 扩散双电层模型来进行数学计算。

在对扩散双电层进行定量处理,如计算扩散双电层的厚度及电位随距离的分布规律、表面电荷密度等时,一般有以下假设条