

Principles and Techniques of Oilfield Chemistry

油田化学原理与技术

马宝岐 吴安明等 编著

石油工业出版社

油田化学原理与技术

马宝岐 吴安明等 编著

业学院图书馆
书 章

石油工业出版社

(京)新登字 082 号

内 容 提 要

本书对用于石油工业中的油田化学剂及其化学方法的作用原理、工艺条件和过程、技术评价等内容作了系统的论述。全书共分九章,依次为:绪论、油井水泥浆化学与技术、压裂液、酸化技术、油田水处理技术、化学堵水与调剖技术、化学防砂技术、原油集输的化学处理、主要油田化学品的生产方法。在取材上,作者力图做到少而精和理论联系实际,并尽可能反映本学科领域的新技术。

本书可作为石油院校油气田应用化学(油田化学)和石油工程专业大学生、研究生教学用书,也可供从事石油勘探、开发的有关专业工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田化学原理技术/马宝岐编著. —北京:石油
工业出版社,1995.12

ISBN 7-5021-1472-6

I. 油…

II. 马…

III. 化学驱油-基本理论-技术

IV. TE357.46

石油工业出版社出版发行

(100011 北京安定门外安华里2区1号楼)

西安石油学院印刷厂排版

陕西广播电视印刷厂印刷

*

787×1092毫米 16开 16.75印张 413千字 印1—1500

1995年4月北京第1版 1995年4月北京第1次印刷

定价:15.00元

前 言

油田化学是一门新兴的边缘学科,随着石油工业的迅速发展,种类繁多的化学剂和化学方法在石油工业中的应用日益广泛。为了适应油气田应用化学(油田化学)和石油工程专业教学和学科建设的需要,作者在原编教学讲义的基础上,征求了国内从事油田化学教学、科研、生产的教师和工程技术人员的意见,根据长期教学的实践经验,并结合近几年自己在油田化学方面取得的一些科研成果,重新编著了此书。

本书对油田化学剂及其化学方法的作用原理、工艺条件和过程、技术评价等作了系统的论述。在取材上力图做到少而精和理论联系实际,并尽可能反映本学科领域的新技术。作为一次尝试,将主要油田化学品的生产方法单列一章编入本书,以期在加强基本理论知识的基础上,增强其实用性。鉴于油田化学的多学科性,其内容极为广泛,虽然作者试图在深度和广度上写的令人更为满意一些,但由于教学时数所限,加之钻井液、油气层损害的化学防治和化学驱油三部分内容已分别另有教材,故将此内容未编入本书。

全书共分九章,由马宝岐和吴安明主编,其中第一、五、六章由马宝岐执笔;第二、七章由张洁执笔;第三、四章由吴安明执笔;第八、九章由权艳梅执笔。马宝岐和吴安明对全书进行了修改和补充,权艳梅、张洁、吴安明对全书作了整理和加工。

西安石油学院化学工程系主任陈茂涛教授对全书进行了审阅,石油工业出版社吕德本副总编和刘文涛编辑对书稿进行了认真细致的审编和加工,他们对本书提出了许多宝贵的修改意见。同时,西北大学地质系绘图室骆正乾、郭旗、陈小刚三位同志为本书描绘了全部插图,作者在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平所限,加之本书涉及的领域宽广,如有欠妥或错误之处,敬请读者予以指正,使之日臻完善。

作者

1994年3月于西安石油学院

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 油田化学的范畴与特点	(1)
一、油田化学的范畴	(1)
二、油田化学的特点	(1)
第二节 油田化学剂的分类	(3)
第三节 油田化学技术的发展和应	(4)
第二章 油井水泥浆化学与技术	(7)
第一节 油井水泥的性能	(7)
一、油井水泥的矿物成分及水化反应	(7)
二、水泥浆的物理性能及油井固井对它的要求	(8)
三、温度、压力对水泥浆性能的影响	(10)
第二节 油井水泥的分类及其性能	(12)
一、标准油井水泥	(12)
二、特种油井水泥	(15)
第三节 油井水泥外加剂及外掺料	(22)
一、外加剂及外掺料定义	(22)
二、外加剂的分类	(23)
三、调凝剂	(24)
四、减阻剂(分散剂、减水剂、塑化剂)	(28)
五、降滤失剂(降失水剂)	(35)
六、防漏外掺料	(35)
七、其它外加剂和外掺料	(35)
第四节 油井注水泥设计、实施与评价	(36)
一、确定已知条件和预计变量	(36)
二、设计初步方案	(37)
三、细致调整作业设计	(37)
四、实施最终作业设计	(37)
第三章 压裂液	(39)
第一节 油层压裂原理	(39)
一、油层压裂过程	(39)
二、裂缝的形成	(39)
三、裂缝的几何形态	(41)
四、影响裂缝形成的因素	(42)
五、油层水力压裂的作用	(43)
第二节 压裂液的组成与性能	(44)

一、水基压裂液	(45)
二、油基压裂液	(48)
三、乳化压裂液	(49)
四、泡沫压裂液	(50)
五、其它类型压裂液	(51)
第三节 压裂液添加剂及其作用原理	(52)
一、稠化剂	(52)
二、交联剂	(57)
三、破胶剂	(58)
四、pH 值控制剂	(59)
五、冻胶粘度稳定剂	(59)
六、粘土稳定剂	(60)
七、减阻剂	(60)
八、杀菌剂	(61)
九、降滤失剂	(61)
十、表面活性剂	(62)
第四节 压裂工艺技术	(64)
一、选井选层	(64)
二、压裂施工	(64)
三、压裂效果评价	(67)
第四章 酸化技术	(70)
第一节 酸化原理	(70)
一、碳酸盐岩油气层基质酸化原理	(70)
二、碳酸盐岩油气层酸化压裂原理	(77)
三、砂岩油气层酸化原理	(78)
第二节 酸化用酸	(80)
一、盐酸	(80)
二、土酸	(81)
三、一些特殊的无机酸	(82)
四、低分子有机酸	(83)
五、化学缓速酸	(85)
六、潜在酸	(86)
七、泡沫酸	(87)
八、稠化酸	(88)
九、乳化酸与微乳酸	(88)
第三节 酸液添加剂	(88)
一、缓蚀剂	(88)
二、铁稳定剂	(89)
三、表面活性剂	(91)
四、稠化剂	(92)

五、其它添加剂	(95)
第四节 酸化处理工艺	(95)
一、酸化处理井层的选择	(95)
二、酸化处理工艺技术	(96)
三、酸化处理井的排液	(100)
第五章 油田水处理技术	(102)
第一节 水质标准和油田水的性质	(102)
一、水质标准	(102)
二、油田水主要的杂质组分和性质	(102)
第二节 油田水处理过程	(106)
一、油田水的处理工艺	(106)
二、混凝剂种类和助凝剂	(109)
三、真空脱氧	(112)
第三节 油田水的防腐蚀技术	(113)
一、油田水的腐蚀原理	(114)
二、影响油田水腐蚀的主要因素	(115)
三、金属腐蚀的防护	(117)
四、化学药剂缓蚀法	(122)
第四节 油田水的防垢和除垢技术	(124)
一、油田水常见的水垢类型和影响因素	(124)
二、控制油田水结垢的方法	(130)
三、化学防垢和除垢方法	(131)
第五节 油田水的杀菌技术	(133)
一、细菌的种类和杀菌方法	(133)
二、化学杀菌剂	(136)
第六章 化学堵水与调剖技术	(140)
第一节 油井出水原因和堵水方法	(140)
一、油井出水原因	(140)
二、堵水方法和堵剂分类	(141)
三、堵水和调剖技术在油田开发中的应用	(142)
第二节 油井化学堵水技术	(143)
一、堵水剂	(143)
二、油井堵水工艺条件和效果评定	(153)
第三节 注水井化学调剖技术	(157)
一、调剖剂	(157)
二、注水井调剖工艺条件和效果评定	(168)
第四节 用于蒸汽采油的高温堵剂	(170)
一、泡沫高温堵剂	(170)
二、木质素高温堵剂	(171)
三、栲胶高温堵剂	(172)

四、其它高温堵剂	(173)
第七章 化学防砂技术	(175)
第一节 油气井出砂原因及危害	(175)
一、油气井出砂原因	(175)
二、油气井出砂机理	(177)
三、油气井出砂的危害	(178)
第二节 化学防砂方法	(178)
一、化学防砂工艺原理	(179)
二、化学防砂配方及优缺点	(186)
第三节 防砂的化学预处理	(186)
一、化学剂解堵处理	(186)
二、粘土的化学稳定处理	(187)
第四节 化学防砂的工艺设计	(188)
一、工艺设计	(189)
二、施工程序及参数	(189)
三、防砂方法的选择	(193)
第八章 原油集输的化学处理	(196)
第一节 化学破乳技术	(196)
一、原油乳状液	(196)
二、原油乳状液的形成和稳定性	(196)
三、化学破乳的原理与技术	(198)
四、破乳剂的选择与评定	(202)
五、破乳剂	(203)
六、水包油乳状液破乳剂	(206)
七、复合破乳剂	(206)
第二节 化学防蜡与清蜡技术	(207)
一、影响蜡沉积的因素	(207)
二、试验方法	(211)
三、化学防蜡法	(213)
四、化学清蜡法	(215)
五、清蜡防蜡双效剂	(216)
第三节 化学降凝技术	(218)
一、原油降凝剂的作用机理	(218)
二、降凝剂的化学组成和结构	(219)
三、降凝剂的种类	(220)
四、降凝剂的性能评价	(221)
第四节 化学减阻技术	(222)
一、化学减阻剂	(222)
二、减阻机理	(223)
三、减阻剂的化学组成和结构	(224)

第九章 主要油田化学品的生产方法	(225)
第一节 聚丙烯酰胺	(225)
一、概述	(225)
二、性质	(225)
三、PAM 的生产方法	(227)
四、聚丙烯酰胺的质量指标	(230)
第二节 羧甲基纤维素钠	(230)
一、性质	(230)
二、羧甲基纤维素钠的合成反应	(231)
三、羧甲基纤维素钠的制备方法	(232)
四、羧甲基纤维素钠的生产工艺	(233)
第三节 木质素磺酸盐	(234)
一、概述	(234)
二、木质素磺酸盐的制备原理和方法	(235)
第四节 田菁及其衍生物	(238)
一、田菁的成分及结构	(238)
二、田菁衍生物的合成反应	(238)
第五节 酚醛树脂	(239)
一、概述	(239)
二、两种类型的酚醛树脂	(240)
三、酚醛树脂的生产	(242)
第六节 十二烷基苯磺酸钠	(245)
一、十二烷基苯磺酸钠的合成反应	(245)
二、十二烷基苯磺酸钠的制备工艺	(246)
第七节 黄原胶	(249)
一、结构与性能	(249)
二、制备	(250)
第八节 碱式氯化铝	(252)
一、化学组成与性质	(252)
二、制备原理及生产方法	(252)
主要参考文献	(255)

第一章 绪 论

第一节 油田化学的范畴与特点

一、油田化学的范畴

在石油工业中通常将油气田钻探、开采和集输过程中应用化学剂和化学方法的科学技术称为油田化学。它包括钻井液、完井液的处理剂及其应用技术;酸化液和压裂液的添加剂及其应用技术;注入水和油田污水处理剂及水处理技术;化学堵水剂和调剖剂及其应用技术;化学固砂剂及应用技术;三次采油化学剂及技术;油气集输过程中的化学处理剂及技术;钻、采、输过程中的化学防腐蚀技术;油气层损害的化学防治技术;油田化学剂的研制及合成方法、分析、检验与评定等。同时还涉及油田化学所需开展的基础理论及机理研究工作,其内容是十分广泛的。

二、油田化学的特点

1. 油田化学是一门新兴的边缘学科

随着石油工业的发展和科学技术的进步,化学剂和化学方法在石油工业中的应用日益广泛。油田化学剂新品种的研制和应用技术的研究,在国际上愈来愈受到重视,我国是从70年代开始油田化学研究工作的,现已形成科研、生产和应用的完整体系。

油田化学的研究和开发需要多种学科的交叉和配合,如要研制适用于某种原油的降凝剂,就必须对原油的组成(如含水量、含硫量、含蜡量、胶质和杂质等)和物理性质(如相对密度、粘度、凝点、闪点和酸值等)进行测试。由于油田化学是以石油工程(如石油地质学、油藏物理、钻井工程和采油工程等)、化学(如有机合成、表面与胶体化学和高分子化学与物理学等)、化工(如流体输送、传热和传质过程、反应工程等)为基础,并涉及到腐蚀工程、环境保护工程及微生物学等学科。因此,油田化学是一门需要多种学科知识的新兴应用学科。

2. 油田化学产品种类繁多

若按油田化学剂的用途来分类,主要有钻井液处理剂、油井水泥外加剂、压裂液添加剂、破乳剂、防蜡剂、原油降粘剂、堵水剂、固砂剂、缓蚀剂、污水处理剂、化学驱油剂、粘土防膨剂和堵漏剂等。据不完全统计,仅世界各国的钻井液处理剂就有18类,2606个品种。虽然在油井水泥中,其外加剂的加入量仅小于或等于5%,但其产品也有13类216个品种。

近些年来,我国油田化学品已有了迅速发展,其生产厂已达300家,产品品种约有500个。如在我国油田目前已采用的25种堵水剂和18种调剖剂的配制液中,就需要106种化工产品,在酸化过程中所需的添加剂也达40多种。由于油田化学剂的品种繁多,产量也不够大,故在化学工业中一般将它归入精细化工产品。

3. 研制和使用油田化学剂要有针对性

由于各油田地层条件的不同和原油组成的差异,给油田化学剂的使用带来了一系列值得重视的问题。因此在研制和使用油田化学剂时,首先应该注意和了解各油田的具体条件,否则将会造成很大的失误。当用化学剂胶结防砂时,如果所用液体树脂不能很好地润湿岩石(如酚

醛树脂和环氧树脂就不能润湿亲水岩石),凝固的树脂就会在孔道中形成不与砂粒接触的网络状物质,使地层的有效孔隙度减少,由此而容易拦截运移的微粒,造成堵塞使地层损害,从而降低油井的产油能力。由于影响原油破乳脱水的因素较多(如 pH 值,含盐量、温度、石油的组成和性质等),故在选用破乳剂时必须注意其针对性,否则将会造成技术的失败和经济损失。在油气田生产系统中,为了防止对金属设备和管道的腐蚀,一般采用注入缓蚀剂保护的方法,但由于造成腐蚀原因的不同,在选用缓蚀剂时应特别注意其针对性,对用于注水井的缓蚀剂,其在水中的溶解性是极为重要的,如果溶解性很少,就会在过滤过程中除掉,使其不能起到作用,甚至会引起地层的堵塞;若溶解性太大,又会使其在金属表面上的分散太快,降低了防护膜的稳定性,其缓蚀效果不好。由此可见,在研制和使用油田化学剂时要有针对性。

4. 油田化学技术的风险性

石油开发投资多、风险大,这是它区别于其它工业部门的重要特点之一,由此对油田化学技术的应用和发展也有直接影响。油田化学技术是一个系统工程,不仅要考虑油田化学剂对地层岩石和粘土矿物的配伍性及针对性,同时地层条件(如温度、压力和地层水的矿化度等)和施工方法也是影响油田化学技术成败的重要因素。如在吐哈油田使用油基压裂液对 2000~3000m 的井进行压裂作业,其总费用为 68 万元/井,由此可见其技术的成败在经济上具有较大的风险性。目前在三次采油中,虽然化学驱油具有显著的优点,可使原油采收率由二次采油的 35%~50% 提高到 90% 以上,但由于当前化学驱油剂(如表面活性剂和高分子聚合物等)的价格较高,致使化学驱油未能在油田现场得到广泛应用。据美国预算当油价为 30 美元/桶油时,用化学驱油法增产的原油量仅占三次采油方法增产油量的 17%,当油价为 50 美元/桶油时可使其提高到 40%。因此,在研制和使用油田化学剂时,应以提高原油采收率和降低其成本为前提,只有这样才能不断促进油田化学的发展。

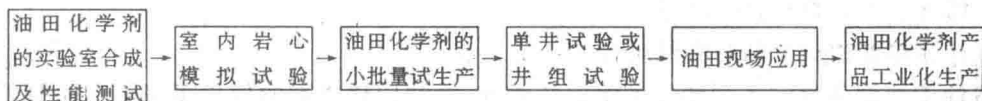
5. 应防止对地层的损害和对环境的污染

虽然目前已有种类繁多的油田化学剂在石油工业中得到广泛的应用,并在提高原油采收率和降低成本等方面发挥了显著作用。但如果对其使用不当,却会给地层带来损害,甚至给环境造成污染。油田化学剂对地层造成损害的原因是多方面的,也是极其复杂的。如在钻井过程中,由于油气层本身粘土含量高,在水基钻井液的作用下会引起油气层内膨胀性的粘土矿物(如蒙脱石、伊-蒙混层矿物)水化膨胀、分散、运移堵塞孔喉降低油气层的渗透率,使石油不易采出;在酸化作业中,地层中的酸敏性矿物(如含铁绿泥石)与配伍性差的酸溶液作用后会产生化学沉淀使其渗透率显著下降,造成酸化后产油量降低的不良后果。

由于不少油田化学剂属于有毒物质,若对其使用不当也会给环境造成危害,如我国油田使用的木质素磺酸钠-聚丙烯酰胺堵水剂,其交联剂重铬酸钠是一种有毒化学品,在使用时应特别注意操作人员的劳动防护和防止对环境造成的污染。

6. 研制油田化学剂的周期时间较长

由于油田化学的多学科性,给油田化学剂的研制和使用带来了复杂性。通常要研制一种新型油田化学剂。其一般过程为:



由于影响室内岩心模拟试验和单井试验的因素较多(如油田化学剂的性能和施工方法及工艺条件等),所需费用较大,故对每一个步骤都需作周密的考虑,尽量减少工作中的失误。虽

然在工作中是精心的,但要达到预期目的,其所用时间与研制一般化工产品相比较还是较长的。

第二节 油田化学剂的分类

油田化学剂种类繁多,难以精细分类。美国通常按化学剂结构特点的不同,将其粗略地划分为聚合物(包括人工合成聚合物、天然存在的聚合物如植物胶、纤维素、淀粉、木质素及它们的化学改性产品,以及生物聚合物等)、表面活性剂、其它精细化工产品等三大类。俄罗斯将其分为无机化合物、有机化合物、高分子化合物和表面活性剂四大类。德国 Hoechst 公司按油田化学剂在油田中的不同应用进行分类,如图 1-1 和图 1-2 所示,图中凡有方框者表示某类油田化学剂在相应的领域内已有所应用。方框内深色区域越大,表示此类化学剂的应用数量越大。由图可见钻井过程所用的油田化学剂无论在类型和数量上均居首位。美国石油学会出版的油田化学文摘(API Abstracts Oilfiled Chemicals)将其分为钻井液类(加重剂、增粘剂、专用化学品、分散剂、泥浆降滤失剂、缓蚀剂、其它特种化学品)、完井和增产液类(注水泥材料、酸化液、压裂液、完井和修井液、地层控制剂)、采油用化学品类(破乳剂、腐蚀控制剂、防垢剂、抗生物剂)和提高采收率用化学品类(表面活性剂、增稠剂、助表面活性剂、氢氧化钠、其它化学品)等四大类。

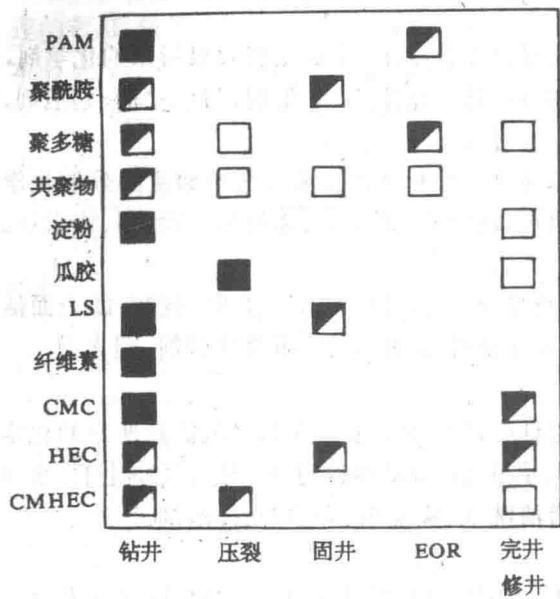


图 1-1 聚合物在油田中的应用

PAM—聚丙烯酰胺;
 LS—木质素磺酸盐;
 CMC—羧甲基纤维素;
 HEC—羟乙基纤维素;
 CMHEC—羧甲基羟乙基纤维素

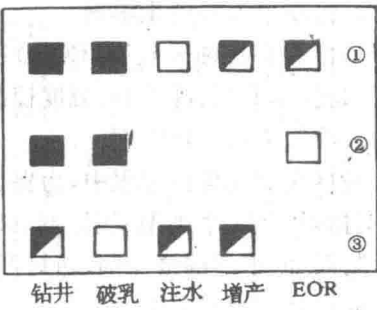


图 1-2 表面活性剂在油田中的应用

①—非离子型表面活性剂;
 ②—阴离子型表面活性剂;
 ③—阳离子型表面活性剂

为了使油田化学剂的分类方法具有科学性、合理性和实用性,我国能源部制定了石油行业“油田化学剂类型代号”标准,按此标准作了如下分类:

1. 通用化学剂

是指同一种化学剂能广泛用于油田不同生产工艺过程的化学剂,包括以下七个类型:生物聚合物、羧甲基纤维素钠盐、粘土稳定剂、天然聚合物、聚丙烯酰胺、表面活性剂、示踪剂。

2. 钻井用化学剂

又分为钻井液处理剂和水泥外加剂两个亚类。

(1)钻井液处理剂。是指在钻井液配制和处理过程中所用的化学剂,包括以下 18 种类型:杀菌剂、缓蚀剂、除钙剂、消泡剂、乳化剂、絮凝剂、起泡剂、降滤失剂、堵漏材料、润滑剂、解卡剂、pH 值控制剂、表面活性剂、页岩抑制剂、降粘剂、温度稳定剂、增粘剂、加重材料。

(2)水泥外加剂。水泥外加剂是指在固井作业中,为保证施工顺利和固井质量,在水泥中所添加的化学剂,共有以下 10 个类型:促凝剂、缓凝剂、消泡剂、减阻剂(分散剂)、降滤失剂、防气窜剂、减轻外掺料(减轻剂)、防漏外掺料(防漏剂)、增强剂、加重外掺料(加重剂)。

3. 油气开采用化学剂

分为酸化、压裂及采油用其它化学剂三个亚类:

(1)酸化用化学剂。是指酸化作业过程中,为满足工艺要求,提高酸化效果所用的化学剂,共有以下 11 个类型:缓蚀剂、助排剂、乳化剂、防乳化剂、起泡剂、降滤失剂、铁稳定剂、缓速剂、暂堵剂、稠化剂、防淤渣剂。

(2)压裂用化学剂。是指压裂作业过程中,为满足工艺要求,提高压裂效果所用的化学剂,共有以下 14 个类型:破胶剂、缓蚀剂、助排剂、交联剂、粘土稳定剂、减阻剂、防乳化剂、起泡剂、降滤失剂、pH 值控制剂、暂堵剂、增粘剂、杀菌剂、支撑剂。

(3)采油用其它化学剂。是指除酸化、压裂作业外,用于油、气、水井增产增注的采油化学剂,包括以下 8 个类型:解堵剂、粘土稳定剂、防蜡剂、清蜡剂、调剖剂、降凝剂、防砂剂、堵水剂。

4. 提高采收率用化学剂

是指提高石油采收率(EOR)过程中所用的化学剂,包括如下 10 个类型:碱剂、助表面活性剂、高温起泡剂、混溶剂、流度控制剂、牺牲剂、表面活性剂、增溶剂、薄膜扩展剂、稠化剂。

5. 油气集输用化学剂

是指在油气集输过程中,为保证油气质量,保证生产过程安全可靠和降低能耗所用的化学剂,包括以下 14 个类型:缓蚀剂、破乳剂、减阻剂、乳化剂、流动性改进剂、天然气净化剂、水合物抑制剂、海水浮油清净剂、防蜡剂、清蜡剂、管道清洗剂、降凝剂、降粘剂、抑泡剂。

6. 水处理用化学剂

是指在油田注水(水源水、回注污水)水处理过程中,为保证注水质量,提高注水开发效果所用的化学剂,包括以下 10 个类型:杀菌剂、缓蚀剂、粘土稳定剂、助滤剂、浮选剂、絮凝剂、除油剂、除氧剂、防垢剂、除垢剂。

第三节 油田化学技术的发展和运用

随着石油勘探开发技术的发展,油田化学在石油工业中的作用也日益重要。美国 1988 年以前油田化学剂消费量的年增长率为 5.9%,1993 年增产用化学剂消费量年增长率为 10%。

钻井和完井用化学剂的增长率为5%，采油用化学剂增长的比较少。美国1983年油田化学剂的总用量为 $9.4 \times 10^5 \text{t}$ ，1988年升到 $1.2 \times 10^7 \text{t}$ ，1993年达到 $1.43 \times 10^7 \text{t}$ ，其中生物聚多糖胶，硫化氢脱除剂，中强支撑剂，二氧化碳及氨基泡沫压裂液，油基钻井液、完井液和压裂液的用量增长速度最为突出。其油田化学剂用量的增长速度，在化工产品中仅次于农药位居第二位。

在我国的石油工业生产中，已于50~60年代期间，在玉门、新疆、大庆等油田开展了一些油田化学工作，随着石油工业的发展，油田化学的重要性日益突出，1972年成立了我国第一个专门研究机构，部分石油院校设立了油气田应用化学专业，加强了专业人才的培养，1978年在胜利油田召开了第一次全国油田化学会议，1984年创办了对国内外公开发行的《油田化学》期刊，1985年在抚顺召开了第二次全国油田化学会议。在“七五”和“八五”国家科技攻关有关油田化学的项目中，不少高等院校和中科院有关研究所均投入了很强的研究力量。

中国石油天然气公司(CNPC)于1988年成立了油田化学总公司，专管油田化学剂的产品和技术开发。此外，CNPC下属的中国石油物资总公司及昆山公司于1990年主持建立了“全国油田化学剂供应网络”，在“加强网络建设，提高产品质量，搞好油田化学剂的产需衔接”方面，发挥了很好的功能。

目前我国每年油田化学品的用量已达 $9 \times 10^5 \text{t}$ ，其销售额为10亿多元，对降低石油开发成本提高采收率起到了重要作用，钻井液原材料及处理剂现已发展为13类212个品种，尤其是近些年来聚合物钻井液体系的不断发展和完善，使我国的钻深井、超深井、定向井和丛式井技术上上了一个新台阶，不仅显著地提高了钻井液的抑制性，有效地防止了井塌，同时达到提高钻速的效果，使钻井深度达到6000m以上。我国油井水泥外加剂现已发展到12类100种，能基本满足各种地层条件的固井需要，使固井质量和成功率都有显著提高。用于原油脱水的破乳剂，至今已工业化生产的产品有100种，用于酸化技术的添加剂达40种之多。目前国外油田广泛应用的四大聚合物：植物胶及其衍生物、纤维素及其衍生物、生物聚合物和合成聚合物我国均已工业化生产，所有这些都为我国油田化学技术的进一步发展奠定了良好的基础。

我国油田化学的迅速发展，对提高石油采收率和经济效益发挥了重要作用。根据对全国231个油田开发动态的统计和分析，1993年综合含水率已达80%，为了降水增油，各油田采用化学堵水和调剖技术获得了良好的效果，如大庆油田南二、三区东块从1991年开始进行体膨胀型聚丙烯酰胺(SAP)为调剖剂的现场试验，到1993年累积增油 $5.87 \times 10^4 \text{t}$ ，累积降水 $3.77 \times 10^5 \text{m}^3$ ，获经济效益1244.12万元，投入总费用为58万元，获纯经济效益1186.12万元，其投入和产出比高达1:21。从对我国23个主要油田三次采油主攻方向的研究结果表明，有79.7%的石油统计地层储量可采用化学驱进行开采，经初步估算，用表面活性剂和胶束-聚合物驱可采出的油量相当于又找到一个11.5~14.8亿吨地质储量的新油田。现已进行的聚合物驱均已取得显著的经济效益，如大港西油田平均注1t聚合物干粉增油420t，采收率增加8~10个百分点。原油破乳是油田挖潜增效的主要技术之一，如新疆油田针对其原油分布较为分散，油性差别较大的特点，对破乳剂进行了10多年的系统研究，使用改性聚醚破乳剂后，据4个具有代表性的原油处理站的统计，每年可节省1564.9万元。酸化技术是油井增产和水井增注的主要技术之一，如胜利油田采用高温缓蚀酸酸化、HCl-NH₄F交替注入酸化、氟硼酸深部酸化、微乳酸酸化等技术，每年可增产原油 $8.7 \times 10^5 \text{t}$ ，增注水 $2.3 \times 10^6 \text{m}^3$ 。在高含蜡原油开采过程中，井口和井底结蜡给油田正常生产带来很大困难，为此江汉、中原、辽河和河南等八个油田，于1988~1990年先后采用BJ系列清蜡剂(主要成份是磷酸酯表面活性剂)后，使油井热洗周期普遍延长一倍以上，并获得良好的经济效益，如辽河油田欢喜岭采油厂，在30口井的试验中，

据半年的统计就增产原油 $6 \times 10^3 \text{t}$, 经济效益达到 70 万元。原油降凝、降粘、减阻是实现输油管道、原油集输节能的一项重大技术措施, 如长庆油田马惠宁输油管道, 在管输原油中加入 0.5% 流动改进剂后, 就使其在剪速 13.5s^{-1} 、 5°C 时的粘度由 $2173.9 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 下降到 $60 \sim 80 \text{mPa} \cdot \text{s}$, 凝固点由 16°C 下降到 -3°C , 冬季较低地温下, 就可在不增加开泵台数和泵压的条件下(与加热输送相比)实现常温输送, 仅在冬季 4 个月就可节约燃料油 $4 \times 10^3 \text{t}$, 扣除药剂费可获经济效益 64 万元。此外, 全年实现常温输送, 可关闭中间热泵站, 撤销人员, 不仅节约设备维修费, 还能提高劳动生产率。稠油乳化开采是目前稠油开采的一项新技术, 1993 年 4~8 个月胜利油田孤东采油厂先后对 5 口井进行了挤注 PS 降粘剂(木素基两性表面活性剂)试验, 共增产原油 $3.522 \times 10^3 \text{t}$, 净增经济效益 276.11 万元。

由上述的一实例可知, 我国的油田化学剂及其技术已有了较大的发展, 但与国外先进水平相比仍有相当大的差距, 如美国油田化学剂的净耗量为我国的 9 倍, 我国每产 1t 原油所消耗的油田化学剂和材料为美国的 34.7%, 尤其是油井水泥外加剂的用量仅为美国的 1%。在产品品种和质量方面我国还需进一步发展和提高, 如国外在压裂酸化液中使用的药剂约有 25 大类共计 180 余种, 而我国只有 50 多种, 从美国引进的压裂液稠化剂羟丙基瓜胶, 与国内同类产品相比, 增稠能力高一倍, 用量可减少 30%, 且耐温能力(可耐 160°C)和残渣含量(1%~2%)等性能均明显优于国内产品。我国油田在聚合物驱油中所用部分水解聚丙烯酰胺, 现仍依靠从日本和美国进口, 尤其是耐盐、耐温的聚合物, 国外已有多种产品, 而我国尚处于攻关起步阶段。为了促进我国油田化学的迅速发展, 仍需在加强基础研究、加强油田化学与油层物理和油藏工程研究工作的结合、加强油田化学剂评价方法的研究、加强对国外技术的吸收和改进等方面进行大量深入的工作。

近几年来, 随着我国国民经济的快速发展, 对石油和天然气的需求量急剧增长, 为了适应国民经济发展的需要, 落实党中央提出的“稳定东部、发展西部”的工作方针, 使我国的石油和天然气产量进一步持续稳定的增长, 就必须依靠科技进步。目前我国东部各主力油田, 基本上都已进入开发的中、后期, 其开采难度将逐步加大。而西部新建油田, 由于自然条件恶劣, 地层条件复杂, 其开发难度大, 从而对油田化学技术提出了更高、更难、更为迫切的一系列新问题。加之我国的油田化学技术与国际先进水平相比还有较大的差距, 因此大力发展我国油田化学剂及其技术是势在必行的迫切任务, 对推动我国石油工业的发展具有重要的意义。

第二章 油井水泥浆化学与技术

通过钻井,形成了井眼,然后进入完井阶段。固井是完井的第一步,其质量的好坏,不仅影响到该井能否继续钻进,而且影响到以后整个开采期间能否顺利进行油、气的生产。因此,从固井设计开始直至施工检验的每一步骤都应注意提高固井质量,同时要尽量避免固井作业对地层及地面环境的损害。

固井要消耗大量的钢材、水泥、化学材料及试剂,耗资巨大。通常,固井费用约占全井成本的10%~25%,因此在保证和提高固井质量的前提下,应尽可能降低固井成本。

固井作业有两个主要环节,即下套管和注水泥。为了提高固井质量,多年来国内外对固井工艺方法、水泥品种及其外加剂等方面进行了广泛而又深入的研究。

近些年来,我国对不同油气层的水泥固井方法和工艺有了很大发展,其水泥品种系列已在15℃~120℃油井水泥的基础上,发展了API系列的A、D、G、H、J级油井水泥。已经形成了我国水泥外加剂系列。其中获得实效的有减轻外掺料、加重外掺料、降滤失剂、减阻剂、防气窜剂、前置液外加剂等。并推广使用了冲洗液、隔离液。目前水泥外加剂已有11类100多个品种,基本满足了需要,从而使我国油井固井质量大幅度提高,1990年固井质量合格率达99.49%。

第一节 油井水泥的性能

注水泥是固井工作的主要环节之一,其目的在于:封隔油、气、水层,保护套管,将套管与地层结合成一体,同时还有助于保护生产层,封隔严重漏失层或其它复杂地层。注水泥固井的常规过程是:混合配制水泥浆后,用水泥浆顶替井内残存的钻井液,使水泥浆在套管内下行,在套外的环形空间上返,并在环空凝固形成水泥环,将套管和地层胶结在一起。

因油井注水泥时要把水泥浆泵送到井下几百米或几千米的间隙很小的套管外的环空内,而井下的温度和压力均随井深而增加,所以对固井水泥的流动性、凝结时间、水泥环的强度与渗透性等都有特殊的要求。注水泥施工时,应选用最适合于井底条件的水泥浆,而且水泥浆的相对密度要高于井内残存的钻井液的相对密度(通常高出0.2)。注水泥浆前,应先打入一段隔离液(其用量在环形空间约为100~300m液柱高)。为了增强水泥浆对井内残存的钻井液的顶替效果以及清除井壁泥饼和增强水泥环固结能力,宜采用“紊流注水泥”工艺。

一、油井水泥的矿物成分及水化反应

目前国内外广泛采用的油井水泥主要是硅酸盐类水泥。这种水泥主要由石灰石或石灰质的凝灰岩、粘土或页岩和少量的铁矿石等按一定比例配成生料,在1450℃左右的温度下煅烧而成为一种以硅酸钙为主要成分的熟料,再加上适量的石膏,磨成一定细度的细粉就成为油井水泥。它的主要成分由以下四种矿物组成:

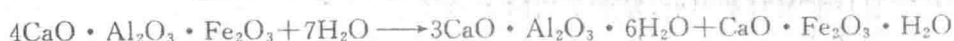
1. 硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简写 C_3S), 是水泥中含量最多的化合物,也是水泥产生强度的主要化合物。它对水泥1~28天内的早期强度增长密切相关,在高早期强度的水泥中 C_3S 的含量较高。

2. 硅酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (简写 C_2S), 是缓慢水化的化合物, 它是能逐渐的并且长时间的增加水泥强度的成分。

3. 铝酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (简写 C_3A), 是促进水泥快速水化的化合物, 是决定水泥初凝和稠化时间的主要因素。它对硫酸盐类的侵蚀最为敏感, 因此高抗硫酸盐类水泥必须把 C_3A 含量降至 3% 或更低。

4. 铁铝酸四钙 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (简写 C_4AF) 是水泥中低水化热的化合物, 加入过量的氧化钙, 将增加铁铝酸四钙的量并减少铝酸三钙的量。大量的 C_4AF 能使水泥环的强度降低。

由于硅酸盐类水泥是各种矿物成分的混合物。水泥与水混合后, 各种矿物将分别与水发生作用, 同时进行水解和水化反应, 其反应主要有:



并且某些水化产物还会相互间发生二次反应, 如水化铝酸三钙与硅酸三钙水解时生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化合, 生成水化铝酸四钙 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 因此其反应过程非常复杂。它从液体状态凝结硬化变成固体的水泥环大致可分为三个阶段:

(1) 胶溶期。水泥遇水后, 颗粒的表面立即发生固相溶解的水化反应, 溶液中各种水化产物的浓度迅速增加, 达到饱和状态后, 便有部分水化产物以胶态粒子或细小晶体析出, 使水泥浆成溶胶体系。

(2) 凝结期。这时水化作用由表面向颗粒深部发展, 胶体颗粒显著增加, 部分晶体开始相互连接, 由溶胶体系逐渐絮凝而形成凝胶结构, 水泥浆因此也很快凝结而丧失流动性能。

(3) 硬化期。水化作用继续不断深化, 大量晶体相继析出, 它们之间相互连接以及大量胶体的紧密作用, 促使结构强度显著增加, 由凝胶结构状态逐渐硬化形成微晶结构的水泥环固体。

由此可见水泥由液态变成固态的速度决定于水泥矿物成分、水泥颗粒的大小、水灰比、养护温度及水泥外加剂性能, 如增加 C_3S , 减少 C_2S 的含量, 水泥颗粒越细时, 水化反应就快, 可获得高早期强度的水泥; 反之, 减少 C_3S 与 C_3A 的含量, 颗粒较粗, 则水泥稠化及凝固时间较长。

二、水泥浆的物理性能及油井固井对它的要求

水泥浆的物理性能主要包括以下几方面:

1. 水泥浆密度

国产干水泥的密度通常为 $3.15\text{g}/\text{cm}^3$ 左右, 因此水泥浆的密度取决于用水量、水泥浆中外加剂的含量以及井内钻井液与其它材料污染水泥浆的量。固井对水泥浆密度的基本要求是在注水泥期间既不会造成井漏又不会发生井喷, 同时尽量减少水泥浆凝固前地层油、气、水的侵入并能提高水泥环的强度。所以水泥浆密度一般都比钻井时钻井液密度大。

2. 水泥颗粒的细度