

聚合物 在油气田开采中的应用

许明标 刘卫红 编著

JU HE WU

ZAI YOU QI TIAN KAICAI
ZHONG DE YINGYONG



中国地质大学出版社

ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

聚合物在油气田开采中的应用

许明标 刘卫红 编著



中国地质大学出版社
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

图书在版编目(CIP)数据

聚合物在油气田开采中的应用/许明标,刘卫红编著. —武汉:中国地质大学出版社,2010.1
ISBN 978-7-5625-2458-8

- I. 聚…
- II. ①许…②刘…
- III. ①高聚物-应用-油田开发②高聚物-应用-气田开发
- IV. TE3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 032753 号

聚合物在油气田开采中的应用		许明标 刘卫红 编著
责任编辑:徐润英		责任校对:戴 莹
出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)		邮政编码:430074
电 话:(027)67883511	传 真:67883580	E-mail:cbb@cug.edu.cn
经 销:全国新华书店	http://www.cugp.cn	
开本:787 毫米×1 092 毫米 1/16	字数:439 千字	印张:17.125
版次:2010 年 1 月第 1 版	印次:2010 年 1 月第 1 次印刷	
印刷:武汉中科兴业印务有限公司	印数:1—700 册	
ISBN 978-7-5625-2458-8		定价:35.00 元

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

前 言

随着世界石油资源的日趋紧张,石油开采的难度加大,如何提高采收率、保持油田持续发展就成为石油工业共同面临的问题。目前保持油田稳产的重要措施之一,就是各类辅助添加剂尤其是水溶性聚合物的应用,水溶性聚合物以其特殊性能,已十分广泛地应用于钻井、完井、修井及油气井生产等各种场合。聚合物钻井液和处理剂的开发与应用不仅提高了钻井速度,降低了钻井成本,也使钻进更复杂的地层成为可能;聚合物压裂液、酸化液和堵水剂的研制与应用,促进了压裂酸化和堵水技术的发展,已成为油田增产的有力措施;聚合物应用于油田水质处理及注水系统,可使采收率提高;其他如原油降凝降粘及集输减阻技术等方面的应用均展示了可喜的前景。随着石油工业的发展和在石油工程领域内科学技术的进步,油田化学聚合物新品种的研制和应用技术将不断完善,聚合物将发挥越来越重要的作用。

本书结合聚合物在石油工业的应用现状,对油气田开发中所用到的聚合物进行了全面的介绍,内容包括聚合物的概念、分类、结构、性质、合成机理、发展现状、发展趋势等诸多方面。编者根据广泛收集的国内外相关文献资料,并结合自己的研究成果,理论联系实际,编写了这本书,希望能给广大石油系统工作者以及石油专业师生以参考和启迪,并促进油田用聚合物的进一步研究和发展,从而推动我国在该技术领域方面的技术水平与应用工作。

本书共分十章,其主要内容包括绪论、聚合物溶液性质、聚合物的制备与改性、钻井液用聚合物、油井水泥外加剂聚合物、油气开采用聚合物、提高采收率用聚合物、油气集输用聚合物、油田水处理用聚合物、油田用聚合物的发展方向等。

本书的第一章、第二章、第三章、第四章、第五章、第六章由许明标编写;第七章、第八章、第九章、第十章由刘卫红编写;全书由许明标负责统稿。限于编者的水平,书中难免存在错误、疏漏以及不妥之处,敬请广大读者批评指正,使之不断完善。

编著者

2009年7月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 聚合物的基本概念	(1)
第二节 油田开发用聚合物	(6)
第二章 聚合物溶液及分散体系	(12)
第一节 聚合物的溶解	(12)
第二节 聚合物溶液的流变性	(16)
第三节 聚合物分子量及分子量分布	(25)
第四节 聚电解质溶液	(29)
第五节 聚合物在孔隙介质中的滞留	(35)
第六节 聚合物溶液的稳定性	(45)
第七节 聚合物浓溶液和凝胶	(48)
第八节 聚合物分散体系	(55)
第三章 聚合物的制备及改性	(61)
第一节 聚合反应分类	(61)
第二节 自由基聚合反应	(62)
第三节 自由基共聚合反应	(66)
第四节 离子聚合反应	(68)
第五节 逐步聚合反应	(71)
第六节 聚合实施方法	(77)
第七节 聚合物分子量的控制方法	(87)
第八节 聚合物的改性	(92)
第四章 钻井液用聚合物	(96)
第一节 钻井液处理剂的分类	(96)
第二节 降滤失剂	(97)
第三节 降黏剂	(119)
第四节 增黏剂	(121)

第五章 油井水泥外加剂聚合物	(128)
第一节 油井水泥分散剂	(129)
第二节 油井水泥缓凝剂	(135)
第三节 油井水泥降失水剂	(140)
第六章 油气开采用聚合物	(157)
第一节 压裂液	(157)
第二节 堵水剂	(160)
第三节 调剖剂	(167)
第四节 防砂剂	(170)
第五节 防蜡剂	(170)
第七章 提高采收率用聚合物	(174)
第一节 影响采收率的因素	(174)
第二节 提高采收率的方法	(176)
第三节 聚合物驱油剂	(178)
第四节 驱油用表面活性剂	(185)
第五节 三元复合驱油	(188)
第八章 油气集输用聚合物	(191)
第一节 原油破乳剂	(191)
第二节 原油降凝剂	(211)
第九章 油田水处理用聚合物	(219)
第一节 油田水概述	(219)
第二节 防垢剂	(221)
第三节 絮凝剂	(230)
第十章 油田用聚合物的研究发展方向	(247)
第一节 油田开发用聚合物的发展方向	(247)
第二节 抗温抗盐性聚合物	(248)
第三节 疏水缔合水溶性聚合物	(251)
参考文献	(267)

第一章 绪 论

第一节 聚合物的基本概念

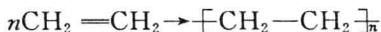
聚合物与人类活动紧密联系在一起。自有人类以来,人类的衣、食、住、行就一直在利用天然聚合物。人类穿着从兽皮、树叶到麻、棉布衣服,人类食物从肉、鱼到果实、谷类,人类建筑用草、木、竹类,人类交通用木材、油漆等;还有天然橡胶等,都是聚合物。

一、聚合物的定义及特点

1. 聚合物与聚合度

聚合物(Polymer)是由大量的简单分子(单体)化合而成的高分子量的大分子所组成的天然的或合成的物质。一般把相对分子质量大于 10 000 以共价键结合的化合物称为聚合物。大分子或高分子是聚合物的同义词。

单体(Monomer)是能与同种或不同类型的分子结合以形成聚合物的一种化合物,一般是不饱和的、环状的或含有两个或多个官能团的低分子化合物。作为单体的化合物必须具有至少两个可反应的位置,并能引入其他单体构成聚合物的功能。例如,众所周知的用于食品包装薄膜的聚乙烯就是由乙烯分子($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)在适当的化学反应条件下,与其他成千上万的乙烯分子聚合反应生成的高分子材料固体产物。在乙烯分子中可反应的位置是碳碳双键,因此,乙烯的聚合反应可描述为:



在聚合物中单体重复单元数 n 可从 $2 \sim 10^6$ 变化,如 $n=2$ 定义为二聚物体, $n=3$ 为三聚物体, $n=4$ 为四聚物体等。如若单体重复单元数低于 10 时,通常定义为齐聚物。若单体重复单元数非常大时,往往称为高聚物或聚合物, n 值定义为聚合度。组成聚合物的基本的重复单元链节数称为聚合度,通常用 DP(degree of polymerization)表示。

同一个大分子的聚合度和分子量 M 之间的关系为:

$$M = (DP)M_0 \quad (1-1)$$

式中: M_0 为重复单元的化学式分子量。

2. 构型与构象

高分子具有链状结构,一般高分子是直径为几埃($\text{\AA}$),而长度为几千几万甚至几十万 $\text{\AA}$ 的长链分子。高分子长链能不同程度地卷曲,形成无规线团。这种长链分子的柔性是聚合物特有的属性,它对聚合物的物理力学性能有根本的影响。

构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的,要改变构型必须经过化学键的断裂。由单烯类单体聚合得到的聚合物,因结构单元链接方式不同有头—头接、尾—尾接和头—尾接三种不同的序列结构。在大分子链结构单元中不对称碳原子

C*, 存在有 d, l 构型, 按不对称碳原子上取代基的排列方式, 又可得到全同立构、间同立构、无规立构等多种立体异构分子构型。

由 C—C 单键内旋转而形成的空间排布称为构象。构象之间的转换是通过单键的内旋转、分子热运动使之实现的, 因此, 各种构象之间转换速度极快, 构象是不稳定的。

由成千上万个 C—C 单键所组成的高分子链, 每个单键围绕其相邻的单键作不同程度的内旋转, 分子内原子在空间的排布方式随之不断地变更而取不同构象。如一个高分子链含有 n 个单键, 每个单键内旋转可取 m 个位置, 那么该分子可能的构象数应是 m^n , 这是一个非常惊人的大数字!

长链分子的主链单键的内旋转赋予高分子柔性, 并使高分子链可任取不同的卷曲程度。高分子链的卷曲程度可以用高分子链两端点间直线距离——末端距 h 来度量。高分子链越卷曲, 末端距越短。高分子末端距是一个统计平均值, 通常采用它平方的平均, 称为均方末端距 $\overline{h^2}$ 。

$$\overline{h^2} = \frac{\int h^2 W(h) dh}{\int W(h) dh} \quad (1-2)$$

式中: $W(h)$ 是末端距为 h 的出现几率, $\int W(h) dh$ 在数值上等于 1 (归一法)。因此求解均方末端距, 实际上归结为寻求末端距的几率分布函数 $W(h)$ 。

反之, 主链不能内旋转, 或高分子主链结构单元间有强烈相互作用, 如氢键或极性基团的相互作用, 就称为刚性链结构聚合物, 如纤维素即是 1, 4 连接的 β 型葡萄糖的聚合物。

二、聚合物的结构和形态

聚合物是由许多链节连接而成的, 由于基本结构单元的化学结构不同, 基本单元相互间的连接方式不同, 单个高分子化合物具有不同的结构形式。

1. 线型结构

由许多基本结构单元连接成一个线型长链大分子, 如:

聚乙烯: $\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \cdots$

聚丙烯酰胺: $\cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} - \cdots$

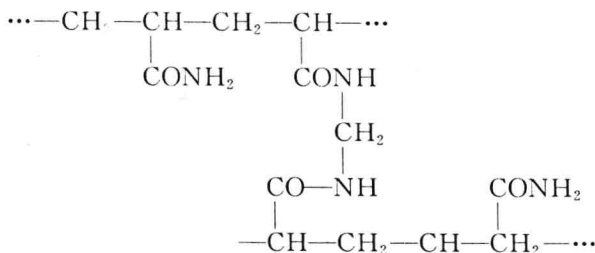
2. 支链型

长链分子两边, 接有相当数量的侧链, 称支链型聚合物, 如:

高压聚乙烯: $\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \cdots}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \cdots$

3. 体型

当高分子化合物的链与链之间有交联键连接时, 则形成体型结构, 如聚丙烯酰胺 (PAM) 用甲醛 CH_2O 交联:

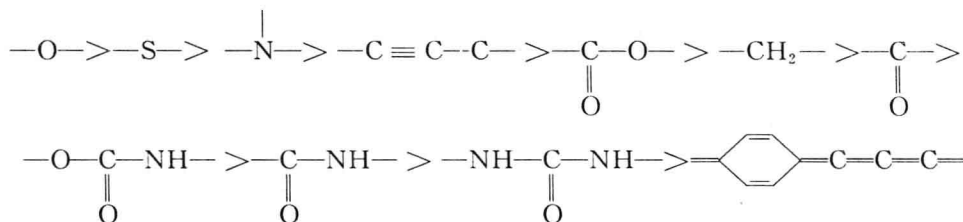


一般线型高分子的分子量常在数十万以上,甚至达到数百万数千万,而分子的直径却很小,如聚异丁烯的截面直径为 $5\text{\AA}$ ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$),结构单元长度为 $2.53\text{\AA}$,长/直径 $= 2.53 \times 10^5 / 5 \approx 5 \times 10^4$ (设链节数为 10^5),即长度为直径的 5 万倍,这种长链的高分子在溶液中可以有几种形态:拉伸状态和无规线团状。

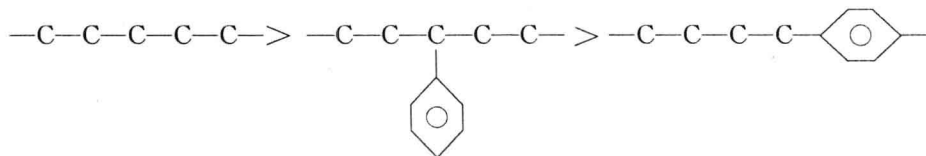
高分子的形态主要取决于分子间的作用力,即外界条件决定了高分子的形态。

在良溶剂中,高分子形态舒展,在不良溶剂中收缩。大多数线型高分子在溶剂中的形态呈无规线团状。高分子链的大小(即相对分子质量)、柔顺性也影响高分子的形态。柔顺性即高分子的长链结构和链上各键的自由旋转性,也就是高分子链旋转改变其构象的性质。主链为 C 链的高分子,或有杂链(O、S、N)较易旋转;大共轭体系不能内旋,刚性很大;有大侧基或取代基的极性较强,链的柔顺性小;交联的体型高分子失去柔顺性。

主链上具有以下基团的柔顺性次序:



侧基或主链上有苯环的柔顺性较差:



对直链线型高分子,相对分子质量越大,构象越多,柔顺性越大。构成高分子在溶液中的各种形态,如高分子溶液的黏度、降阻性能等都与高分子的柔顺性密切相关。

三、聚合物的分类和命名

1. 聚合物的分类

高分子的分类方法很多,归纳起来有如下几种:

(1)按来源分类。按来源可分为天然高分子、合成高分子和生物高分子。天然高分子如淀粉、植物胶、纤维素等;合成高分子又分加聚高分子(均聚物、共聚物)及缩聚高分子(缩聚物);生物高分子是由微生物(细菌)合成的高分子,如生物聚多酯类高分子。

(2)按溶解性分类。按溶解性可以分为:油溶性高分子和水溶性高分子。

(3)按热性质分类。按热性质可以分为:热塑性高分子即加热后可以软化变形,甚至流动,

冷却后可以固化;热固性高分子即加热固化后再加热也不易变形。

(4)按工艺或用途分类。按工艺或用途可以分为:塑料、橡胶和纤维。

(5)按几何结构分类。按几何结构可以分为:线型高分子(一维高分子);支链型高分子(二维高分子);体型高分子(三维高分子)。

(6)按主链结构分类。按主链结构可以分为:碳链高分子,即聚合物主链是由 C 原子构成,如聚烯烃及二烯烃衍生物;杂链高分子,聚合物主链除 C 外还有 O、S、N、P 等元素;元素高分子,聚合物主链上有 Si、Ti、Al 等天然有机物中不常见的元素,如表 1-1 所示。

这些分类方法中,按化学组成及分子结构分类比较合理,因而用得较多。

表 1-1 聚合物按主链结构分类表

类 别	名 称	分 子 式
碳 链 高 分 子	聚乙烯	$[-CH_2-CH_2-]_n$
	聚苯乙烯	$[-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$
	聚醋酸乙烯酯	$[-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}}{\text{CH}}}-]_n$
	聚乙烯醇	$[-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-]_n$
	聚丙烯酰胺	$[-CH_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-]_n$
杂 链 高 分 子	聚氧化乙烯	$[-CH_2CH_2O-]_n$
	聚酰胺	$[-NH-R-NHCO-R-CO-]_n$
	聚氨基甲酸酯	$[-\underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-NH-R-NH-\underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-O-R-O-]_n$
	聚对苯二甲酸乙二醇酯	$[-O-\underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-O-CH_2-CH_2-]_n$
元素有机高分子	聚硅氧烷	$[-\underset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}-O-]_n$

2. 聚合物的命名

对天然高分子主要按来源命名,如从海洋低等植物褐藻得来的胶叫褐藻胶,从豆科植物槐

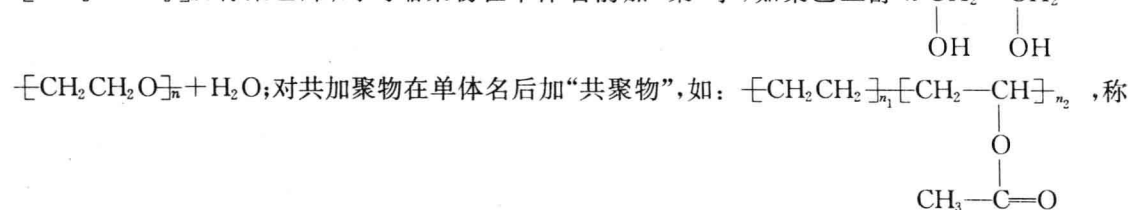
树种子内胚乳得来的胶叫槐豆胶,从田菁种子内胚乳得到的胶叫田菁胶等。

合成高分子的命名主要按聚合物的化学结构及原料单体命名,按聚合物的化学结构命名主要应指出聚合物链中的特性基团,如 $[-CH_2-CH-]_n$ 中的特性基团为苯乙烯,则在单体名

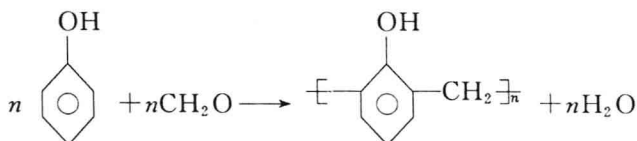


称前加“聚”字,称聚苯乙烯。又如 $[-CH_2-CH-]_n$ 中的特性基团为酰胺基,则叫聚丙烯酰胺。按聚合物原料单体命名也可以说是按反应类型命名,对均加聚物在单体名前加“聚”字,如

$[-CH_2-CH_2-]_n$, 称聚乙烯;对均缩聚物在单体名前加“聚”字,如聚乙二醇 $n CH_2-CH_2 \rightarrow$



乙烯、醋酸乙烯酯共聚物;对共缩聚物在单体名字后加“树脂”或加“缩聚物”,如酚醛树脂:



此外,聚合物还常用简单代号命名,代号常为该聚合物英文名称的缩写字母,如:聚乙烯(Polyethylene),代号 PE;羧甲基纤维素(Carboxymethyl cellulose),代号 CMC;聚丙烯酰胺(Polyacrylamide),代号 PAM。

国际理论及应用化学协会(IUPAC)发布过高聚物命名方法,但因比较麻烦,至今未被世界广泛采用,仍按上述习惯命名。

四、聚合物简史

虽然人类在很早就开始加工、利用聚合物,但由于受到科学技术发展的限制,长期以来人类只限于天然聚合物材料的简单加工。直到 19 世纪中叶,聚合物材料工业和聚合物科学才逐渐发展起来,研究者开始对天然聚合物进行化学改性,如橡胶硫化、硝化纤维等。真正人工合成聚合物产品到 20 世纪才出现。1906 年, Fischer 首次报告合成了与天然蛋白相似的十八肽,并研究了长链间化学键连接方式。现代聚合物材料的概念是在 20 世纪 30 年代出现的,随后各种聚合反应理论相继出现并得到发展。如 Staudinger 1920 年首先给出了聚合物概念,1932 年又出版了首部关于聚合物的专著《高分子有机化学》。在以后的 20 年里, Flory 等人研究并发展了聚合理论和聚合物溶液理论,构成了聚合物理论的雏形。20 世纪 50 年代,随着石油工业的发展,使聚合物工业获得更为廉价、丰富的原料来源;而 1956 年 Ziegler-Natta 试剂的问世,使聚合物产业在全世界范围内蓬勃发展——以 12%~15% 的速率高速增长。进入 20 世纪 60 年代,随着聚合物研究仪器的不断发展,以及合成工艺和聚合理论的完善,具有特殊功能塑料、橡胶和纤维的合成成为了热门课题,聚合物的应用领域也不断拓展。20 世纪 70 年代

以后,随着材料功能化工艺的成熟,各国为满足社会发展需要,聚合物的生产开始向大型化、高效化发展;同时,生物聚合物的研究作为一个解决人类奥秘的课题,也登上了聚合物发展的舞台并延续至今。从20世纪80年代开始,聚合物的研究仍集中在各种具有物理、化学、生物特征的功能聚合物及各种聚合物新型理论的研究上。进入21世纪后,随着世界石油资源的减少,提高采收率用聚合物在石油开采领域的应用也受到了前所未有的重视。

所以,聚合物的发展根据人类对聚合物的应用,经历了天然聚合物、天然改性聚合物与合成、改性聚合物三个阶段。作为关系着国家基础建设、军事及工业发展一类重要材料,聚合物在未来的发展将无可限量。

自聚合物长链概念的确立算起,经过70多年的发展,尤其是近40年的发展,聚合物的合成原理、聚合物改性方法、加工工艺和研究手段,都已经形成了良好的理论基础,获得了丰富的实践知识。

目前,聚合物的生产主要集中在三大合成材料(橡胶、纤维、塑料)及其功能改性研究上;研究者的研究中心集中在传统聚合物的改性和新型聚合物开发上,具体表现在:①传统聚合物的特殊改性,以扩大其应用领域;②新型功能聚合物,如具有特殊光、声、电、磁性质的材料;③生物聚合物,使聚合物应用于生物医学,揭示生命奥秘;④各类精细高分子聚合物。

研究这些结构奇特、性能特殊的聚合物材料,不仅是工业生产的需要,也是国家发展的要求。随着聚合物合成机理的发展和工艺的逐步成熟,聚合物将在聚合物科学的各个领域内取得更大的成果。

第二节 油田开发用聚合物

石油是重要的能源和化工原料,随社会经济的高速发展,人们对石油的需求量不断增加,而其储量不断减少,石油作为不可再生的资源越来越宝贵。近年来,随着人们对石油勘探、钻采、集输和注水等工艺过程认识的不断提高,化学和聚合物在石油勘探开发中的应用备受重视,特别是随着油气勘探开发地域的扩大,所开采油气层位越来越深,地质条件愈趋复杂,开采难度越来越大,为了保证尽可能高效地进行石油钻采和提高油气采收率,从钻井、固井、压裂酸化,直到最后采出油气的各个环节,都必须采取有效的措施以保证施工的顺利进行。在这些工程中,对油田化学品的要求更高,其用量也就越来越大。在各种油田化学品中,聚合物材料特别是水溶性聚合物由于其独特的功能在石油钻采工程的各个环节起着十分重要的作用,已成为不可替代的材料。

油田开发用聚合物属于油田化学品,一般以水溶性聚合物为主。与传统聚合物材料的应用不同,油田开发用聚合物不作为结构材料使用,而以溶液形式用作化学处理剂或工作液体服务于油田。

一、油田开发用聚合物的分类

聚合物已十分广泛地应用于钻井、完井、修井及油气井生产等各种场合,在石油钻采开发工程的各个环节几乎都涉及到聚合物的应用问题。

参考油田化学品的分类方式,油田聚合物的分类方法主要有两种,即按化学性质和用途分类。

1. 按化学性质分类

按化学性质可将油田聚合物分为天然材料及其改性材料和合成聚合物两大类。

(1)天然及其改性材料。产品主要有:木质素、纤维素、淀粉、瓜胶、田菁胶、魔芋胶、槐豆胶、栲胶、单宁、褐煤、木质素磺酸盐、单宁酸钠(钾)、腐植酸钠(钾)、改性纤维素类、改性淀粉类、改性瓜胶、改性田菁胶等。

(2)合成聚合物。主要有:生物聚合物、合成聚合物。

2. 按用途分类

根据用途可将油田用聚合物分为通用聚合物类、钻井液用聚合物、油井水泥外加剂聚合物、油气开采用聚合物、提高采收率用聚合物、油气集输用聚合物和油田水处理用聚合物七大类。

(1)通用聚合物类。是指同一种聚合物化学剂能广泛用于油田不同生产工艺过程的化学剂,如生物聚合物、羧甲基纤维素钠盐、黏土稳定剂、天然聚合物、聚丙烯酰胺、表面活性剂等。

(2)钻井液用聚合物。用于配置钻井液,并在钻井过程中维护和改善钻井液体系性能的聚合物。良好的钻井液性能是钻井作业顺利进行的可靠保证,而钻井液中聚合物添加成分则是保证钻井液性能稳定的基础。表 1-2 列出了主要的钻井液用聚合物及其功能。

表 1-2 主要的钻井液用聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
天然聚合物	木质素磺酸盐	降黏
	木质素、纤维素	堵漏
	淀粉	降滤失
	栲胶、单宁	降黏
	褐煤	降黏、降滤失
合成及改性聚合物	改性纤维素	增黏、降滤失
	改性淀粉	降滤失
	生物聚合物	增黏
	合成聚合物类	增黏、降滤失、降黏、流型改性
	表面活性剂	起泡、消泡、润滑、乳化

(3)油井水泥外加剂聚合物。通过添加油井水泥外加剂聚合物,可有效控制、调整水泥浆性能,提高水泥浆综合性能,以满足各种类型井和复杂条件下的固井要求,保证施工顺利和固井质量。表 1-3 列出了主要的油井水泥外加剂聚合物及其功能。

表 1-3 主要的油井水泥外加剂聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
天然聚合物	木质素磺酸盐	缓凝、分散
	木质素、纤维素	堵漏
	淀粉	缓凝
	栲胶、单宁	缓凝、分散
	褐煤	降黏、降滤失
合成及改性聚合物	改性纤维素	增黏、降滤失
	改性淀粉	降滤失
	辛醇、甘油聚醚	消泡
	合成聚合物类	增黏、降滤失、降黏、流型改性
	磺化单宁/栲胶	缓凝

(4) 油气开采用聚合物。根据施工作业作用, 油气开采用聚合物分为酸化、压裂及采油用其他化学剂三类。油气井的酸化及压裂作业是重要的增产措施。酸化就是靠酸液的化学溶蚀作用以及向地层挤酸时的水力压力作用来提高地层的渗透性能的施工措施。压裂就是用压力将地层压开, 形成裂缝, 并用支撑剂将它撑起来, 以减少流动阻力的增产、增注措施。在油气开采用聚合物中, 压裂液应满足: ①黏度高, 便于携带支撑剂; ②摩阻小, 能有效传递压力; ③滤失量低, 使地层压力升高快; ④不伤害堵塞地层。采油用其他化学剂是指除酸化作业外的用于油、气、水井增产、增注等采油作业中所用的化学品, 主要是用于油气层及油、水井的改造等其他技术措施的化学剂。表 1-4 列出了主要的油气开采用聚合物及其功能。

表 1-4 主要的油气开采用聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
天然聚合物	木质素磺酸盐	调剖、堵水
	栲胶	调剖、堵水
合成及改性聚合物	改性纤维素	成胶剂
	田菁和改性田菁	成胶剂
	瓜胶及改性瓜胶	成胶剂
	合成聚合物类	调剖、堵水、成胶剂、黏土稳定剂
	生物聚合物	成胶剂
	合成树脂	调剖、堵水、防漏、固沙
	表面活性剂	发泡、乳化、防乳化、清防蜡

(5) 提高采收率用聚合物。提高采收率技术是油田增产的重要措施之一, 尤其是对我国进

入三次采油的东部油田。在提高原油采收率技术中,表面活性剂的作用主要是改变油层中油、水、气、岩石、蜡晶、沥青等相态及它们之间界面性质,因此表面活性剂用量不仅很大,作用也很明显。聚合物驱油是以聚合物水溶液作为驱替液的采油技术,因此聚合物的性能关系到驱油效果。表 1-5 列出了主要的提高采收率用聚合物及其功能。

表 1-5 主要的提高采收率用聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
天然聚合物	木质素磺酸盐	表面活性剂
	植物羧酸盐	表面活性剂
合成及改性聚合物	改性纤维素	稠化(驱油)剂
	合成聚合物类	稠化(驱油)剂
	生物聚合物	稠化(驱油)剂
	表面活性剂	表面活性剂驱、复合驱

(6)油气集输用聚合物。使用油气集输用聚合物的目的是为了在油气集输过程中保证油气质量和保证生产过程安全可靠及降低能耗等。油气集输是指从井口开始,将原油或天然气通过输送—集中—初步加工,一直到矿场油库的全部过程。对从矿场外输或外运的原油要求其含水小于 0.5%,含盐小于 50mg/L;外输的天然气含硫化氢小于 20mg/cm³;同时还不能含轻质油。因此在油气集输过程中,石油要求脱水、除盐,天然气要求脱水、脱油和除硫,从油气中脱出的水还应满足油田注水和排放要求。油气集输用聚合物以合成类为主,可用于破乳、防蜡、减阻和降凝等。表 1-6 列出了主要的油气集输用聚合物及其功能。

表 1-6 主要的油气集输用聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
合成聚合物	多元醇聚醚	破乳
	多乙烯多胺嵌段聚醚	破乳
	酚醛聚醚	破乳
	乙烯类、丙烯酸酯类聚合物	减阻、降凝
	表面活性剂	减阻、降凝、防蜡

(7)油田水处理用聚合物。世界各国广泛采用注水开发,我国 90%的石油产量是靠注水采出的。注水水源可来自地表水或浅层地下水,但更多的是油田采出水,通常在油田采出水中,除含有一定数量的原油、悬浮固体(如泥砂、各种腐蚀物、垢及有机物),还含有各种无机离子、细菌、溶解气体,此外,还含有重金属元素,如何处理和利用这些成分复杂、数量庞大的水资源一直是国内外的油田工作者极为关注的问题。目前采取的办法:一是就地(或异地)排放,二是回注到地层,不管是排放还是回注到地层都必须经过严格的预处理,达到当地政府颁发的排放标准或各油田制订的污水回注标准后方能进行排放或回注。在处理过程中广泛使用的是各种油田水处理剂,主要包括缓蚀剂、杀菌剂、黏土稳定剂、助滤剂、絮凝剂、除油剂、除氧剂、除垢

剂和防垢剂(阻垢剂)等。油田水处理聚合物主要有防垢剂和絮凝剂,表 1-7 列出了主要的油田水处理用聚合物及其功能。

表 1-7 油田水处理用聚合物及其功能

产品类型	产品名称	主要功能
天然聚合物	淀粉	防垢
	单宁	防垢、絮凝、缓蚀
	纤维素	防垢
	壳聚糖、甲壳素	絮凝
	微生物絮凝剂	絮凝
合成及改性聚合物	改性淀粉	防垢、絮凝
	改性纤维素	防垢、絮凝
	合成聚合物类	防垢、絮凝

二、油田开发用聚合物的发展概况

20 世纪 90 年代后,随着油田化学技术和施工工艺不断成熟,油田用聚合物的发展逐渐趋缓,但发展的目标和技术路线都明确集中在发展新型、高效和低污染的产品上来,各类油田化学品都竞相在新型聚合物开发、天然材料改性及工业废弃物的利用,特别是聚合物材料方面和合成有机物方面的发展。我国自 20 世纪 70 年代以来,在油田用聚合物的研制、开发和应用方面取得了很大的进展。经历了 70 年代的准备阶段、80 年代的发展阶段和 90 年代的完善阶段,油田用聚合物取得了从少到多、从外专门引进到本地规模化生产的工业成果。就油田用聚合物生产规模来讲,尽管已经形成了一定规模化的生产装置,但小规模厂点仍然较多,存在生产设备简单、产品技术含量低、执行企业标准低、产品重复生产等缺陷,在不同程度上影响了油田聚合物的发展和技术提高。

2000 年石油及油品净进口达 7 000 万 t,约占当年石油消费量的 30%左右,对进口的依赖日益严重。随着我国石油工业“稳定东部,发展西部”整体部署的实施,提高石油钻采技术,开发可大幅度提高石油采收率的化学剂,是当前迫切的任务。今后勘探开发的重点向西部转移,东部老油田的重点是如何保证油田稳产,这便为油田用化学品的研制、开发和应用提出了新课题。目前我国老油田的储油量和产量占全国总量的 90%左右;这些油田现已进入高含水期,综合含水在 80%,有的含水高达 90%以上,油田储量采出程度大约占地质储量的 35%,地下还残留 65%左右。如何采用提高采收率(EOR)的新技术和新方法使东部老油田稳产,是当前的迫切任务。

2003 年以来,国际原油价格一路走高,在高油价下,原油的措施性开采使油田化学品的需求量得到了快速增长,2008 年 7 月国际原油价格达到 147.27 美元/桶,随后,受多重因素的影响,国际原油价格急剧走低,早先刺激原油的措施性开采将逐步放慢,这就使原本快速增长的油田化学品市场出现了新的变数,预计近 5 年全球市场总值将缓慢或出现负增长,而国内油田化学品仍将保持一定的增长,但速度不会突破 3%。随着西部和南方海相地层的开发,以及海

外业务量的不断增加,钻井化学品的需要仍会大幅度增加,预计未来钻井化学品将保持4%以上的增长速度。由于东部老油田稳产的需要,提高石油采收率的化学品需求仍将出现快速增长,可能达到5%以上。开采用化学品相对前两方面要慢,但平均增幅预计也在2%以上,其他化学品增幅也相应增加。

从总体情况看,未来几年油田化学品发展速度虽然有所放缓,但由于国内对石油的需求量大,相对于其他行业对化学品的需求,油田化学品仍然处于上升趋势。