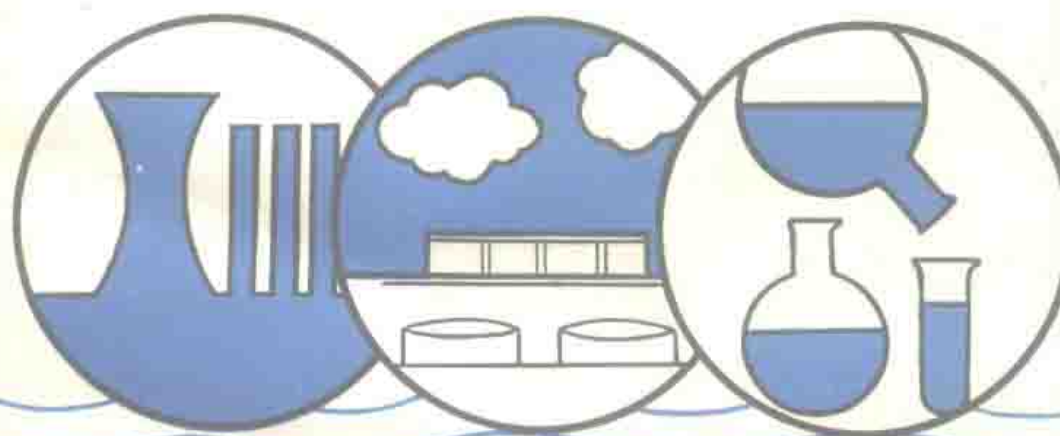


石油生产中水问题

〔美〕L. C. 凯斯 著



石油工业出版社

石油生产中水问题

〔美〕 L. C. 凯斯 著

闵 豫 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书对油田在注水开采过程中,由水直接或间接引起的腐蚀、结垢等问题作了概念清晰地介绍,提出了分析、鉴别、预防和处理的方法和措施

原文书共有13章,我们选用了其中10章,目录重新做了编排。

该书可供从事油田开发、防腐的科技人员阅读,也可供大、中专院校有关专业师生参考。

Water Problems in Oil

Production

L. C. CASE, M. A.

Second Edition, 1977,

The Petroleum Publishing Co

*

石油生产中水问题

[美] L. C. 凯斯 著

闵 豫 译

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

通县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 35/8印张 78千字 印1—3,400

1984年1月北京第1版 1984年1月北京第1次印刷

书号: 15037·2447 定价: 0.40元

前 言

本书的题目范围很广，如果书的篇幅更大，用这个题目也许更为合适，但那样做，收集资料的工作量大，即使完成后，出版时间也要推后几年。目前急需一本工作手册，作为鉴别、预防和处理采油过程中因水直接或间接引起的许多问题的实用参考书。

虽然这些问题大多是在注水开采中发生的，而一次采油和向地层排放盐水时，由于同样的原因，也会遇到许多类似的问题。按理说，由于水引起的故障所造成的开采费用，在一次采油时应最低，排放盐水时则增大，注水开采时最高。一般情况下，这个关系具有普遍性。譬如，与油一起采出的“地层水”往往并没有与别的水混合或者并没有与空气接触就采到地面上来。

虽然在井筒内会发生结垢或腐蚀，但是处理方法往往是有效的，比较简单而且是经济的。把废盐水注入地层，如果浅部有渗透性很好的层位，那是最幸运的。即使如此，由于注入水和地层水两者不可相容，注入过多的粉砂、碎屑、污油或油乳化物，地层也会被堵塞。

不同储存容器引起的时间因素，会使沉淀物大大增多。而且储罐常常为有害细菌的生长提供了充分的机会。常用的注水方法往往有很多不利影响，一般情况下，储存容器和注水管线(即使数量少到必不可少的程度)总会为有害的反应提供以时间条件，如果储存容器更多，这种作用会更加增大。

从对注水设备的多次检查看到，运转中问题的多少，大致与混合水的数量以及它们在注入前的静止时间成正比。本来按密闭系统设计而实际未能达到设计要求时，漏入空气往往是起作用的一个因素。在本书中将详细地列举一些漏入数量很少的空气直接造成严重损害的例子。

总之，大多数注水中存在的复杂情况必然导致故障的发生，而故障的特点和程度则随具体条件而变化。

从上述可见，水是造成注水开采中的问题的化学反应的介质。为了认识这些问题，并选择防止和处理的方法，必须了解水。这方面的基本原理将在水化学一章中叙述。使用这本手册时，对于比较简单的化学关系式不能不花足够的时间，弄清水溶液的组分及其可能的反应。有了这方面的知识，读者就会明白沉淀物形成的原因及有关其组成的限制条件。

此外，化学方面的基本知识，也是识别很多腐蚀过程及其防止或处理的先决条件。最后一点，同时也是重要的一点在于：上述基本知识，结合对具体条件的判断，使现场工程师能够识别和排除一切错误的试验和错误的解释，而这类试验和解释总是会有有的。

至此，本书的两个目的已经清楚。全面认识了对水进行混合和处理的可能性，可以针对花钱多的运输障碍问题进行计划和设计。而在故障必不可免的地方，也能成功地把具体条件调查清楚，并搞清其主要原因。

目 录

前 言

第一章 注水概论·····	(1)
第二章 水化学——溶解在天然水中的常见化合物···	(3)
第三章 固体沉淀物——垢的形成·····	(18)
第四章 腐蚀的起因、防止和处理·····	(33)
第五章 堵塞或污浊沉积物·····	(42)
第六章 过滤·····	(47)
第七章 识别由水引起的常见问题及其制止措施····	(51)
固体沉淀物实例(参阅表 8)·····	(52)
腐蚀的现场实例·····	(66)
氧腐蚀·····	(68)
第八章 对注入水的一些技术要求·····	(71)
第九章 水包油乳化物的起因和处理·····	(81)
乳化物的形成·····	(82)
对水包油乳化物的处理·····	(86)
水处理系统概述·····	(87)
对水包油乳化物处理的评价·····	(88)
浮选作用·····	(89)
附 录 在油田水问题中常用的参考数据表和资料···	(98)

第一章 注水概论

计划注水工程时，一般不可能选择一个理想的供水水源。而且从经济上考虑，往往要求使用容易得到的水源，如浅井、河流或蓄水池。在这种情况下，水中几乎都含有溶解氧，它在任何盐水中，特别是在含硫盐水中，会引起腐蚀。

如果含氧的水在注入前就与产出的盐水相混合，密闭系统和储罐顶上的气封显然是没有好处的。应该强调的是，由于含氧淡水与产出的盐水混合有很多缺点，在不可能有其他解决办法的地方使用分开的系统往往是有好处的。实践证明，敞开系统，特别是用沉淀池和过滤器，普遍不能令人满意。

如此，还是密闭系统的优点多，因为使用上的问题要少些和简单些。“密闭系统”这个名词的意思应该是完全和空气隔离。空气进入的主要影响和一些简单的监测方法，将在腐蚀一章中述及。

不少注水的地区，初期就要对供水水源进行选择。例如，浅层中完成的供水井有充足的供水量，再往下钻几百英尺，还可获得在各方面都能与产出盐水相容的无氧盐水。

这里提出一个过去没有注意的问题。以多年的观察得知，注水时如果只注浓盐水，运转中的故障最少，但对其根本原因却没有作出解释并有所忽视。首先可以说，浓盐水不含氧和硫化氢，基本上是非腐蚀性的——由有机酸引起“不含硫的油”的腐蚀这种少见的情况除外。这些浓盐水不是酸性气体的良好溶剂。因此，在没有空气的情况下，酸性气体引起

的腐蚀作用是轻微的。

盐水不含大量的碳酸氢盐，所以结垢最少。最后，在浓度大于100000毫克/升的盐水中，产生硫化氢的腐蚀性细菌生长极慢。这是对浓盐水的注水系统使用几年后只发现不足以产生有害作用的硫化氢含量的正确解释。

注水中的故障，主要是：设备的腐蚀、结垢以及悬浮固体或软泥(Slime)造成的堵塞。由于注水条件不同，可能出现上述三种情况中的一种，也可能三种情况同时发生。因此邻近的注水工程常常不如离得很远的油藏之间来得相似，这也是很自然的。然而这些问题的起因都很相近。

腐蚀作用破坏着金属，主要破坏钢，腐蚀过程的产物在一定程度上增加粘附的沉淀物质或被带走的悬浮物质。粘附的沉淀物以两种方式引起局部腐蚀。沉淀物或垢，都是不连续的，并具有孔隙。厚而疏松的粘附沉淀物，有助于腐蚀性厌氧细菌在它下面生长。有机质软泥，加上通常数量的油乳化物和颗粒物质，在地层比较致密时，可以引起注水井的严重堵塞。

所有这些问题都有其根本的原因。对出现障碍的注水工程采取处理措施时，必须首先查明原因。为了确定关键的数据和肯定是否会出现有害的后果，而有选择地进行一些试验时，需要熟悉水中可能发生和经常发生的化学反应。研究水化学的基本原理就可以掌握这方面的知识。虽然各种水的特征有很大的差异，但有害反应的性质是比较简单的，并且在天然水溶液中只有少数几种组分会引起有害反应。

第二章 水化学——溶解在天然 水中的常见化合物

水中常见的元素或化学根构成正离子和负离子的平衡。这些离子与其他一种或多种离子或化学根化合形成盐。如：硫酸钠 Na_2SO_4 ，是当量的 Na^+ 和当量的 SO_4^{2-} 的化合，这是正离子和负化学根的平衡。对元素和化学根常用的其他名词是“碱性的”和“酸性的”，或称“阳离子”和“阴离子”。

离子或化学根的物理重量，只表明水的化学成分，而不表明它的特性。要反映出水的真正特性，必须表示出水中化合物的相对化学当量。这些当量，或者反应能力，可将化合价除以原子重量求出。因此考虑化学反应或化合时，用相对比例来表示。例如氯化钙写成 CaCl_2 ，因为与二价钙离子相平衡，需要两个一价Cl离子。反之，氧化钙写成 CaO ，因为二价钙离子和氧离子在化学上是等价的。化学当量定律表示如表1。

表1

元素或化学根	原 子 量	当 量
钙	40.09	$\frac{40.09}{2} = 20.045$
氯	35.457	$\frac{35.457}{1} = 35.457$
氧	16	$\frac{16}{2} = 8$

正如上面所表示的，正离子和负离子化合的比例决定于它们各自的化合价。表2列出了水中较常见的正、负化学根及其化合价和“反应系数”。在水分析中，用这些反应系数确定各种离子的化学反应能力。换句话说，化学根或离子的单位重量 $\times \frac{\text{化合价}}{\text{当量}} = \text{它的反应能力}$ 。

单位重量以毫克/升(mg/l)表示时，与反应能力以“当

表2 所有天然水中存在的正、负化学根，以及化合价和反应系数

正 根			负 根		
强碱	化合价	反应系数	强酸	化合价	反应系数
钠, Na	1	0.0435	氯, Cl	1	0.0282
钾, K	1	0.0256	硫酸根, SO ₄	2	0.0208
(还有不常见的锂、铷、铯和氨。氨 NH ₄ 在油田盐水中较为普遍)			(还有不常见的硝酸根、溴化物、碘化物和硫代硫酸根、溴和碘在油田盐水中经常发现，数量常常很少，与固体总量的多少无关。)		
碱土:			酸弱:		
钙, Ca	2	0.0499	碳酸氢根 HCO ₃	1	0.0164
镁, Mg	2	0.0822	碳酸根 CO ₃	2	0.0333
钡, Ba	2	0.0146	硫 S	2	0.0624
锶, Sr	2	0.0228	(还有不常见的亚硫酸根, SO ₃ , 磷酸根 PO ₄ , 硅酸根 SiO ₃ , 以及某些有机酸根。硅酸盐常报道为氧化硅 SiO ₂ , 并认为是胶体。可是, 在有些碱性淡水中, 氧化硅与强碱化合, 应该相应地予以计算。)		
金属:					
铝, Al	3	0.1107			
铁, Fe	3	0.0537			
锰, Mn	2	0.0364			
(还有许多其他金属的微量。铝和铁在水中通常都有。主要呈胶体状氧化物。可是, 铁有时呈碳酸氢盐, 并已确定它也可与有机酸根化合。所以天然水中铁常常具有二价, 而不是三价铁。)					

量/升”和“毫克当量/升”表示相同，常简称为“E·P·L”^①，“MEQ”^②。计算数值时，可简化为单位重量乘上当量的倒数，例如

$$\text{钙的毫克/升} \times \frac{1}{20.04} (\text{或} 0.0499) = \text{E.P.L.}$$

由于分析必须是平衡的，即正反应值之和与负反应值之和相等；因此，通常的做法是把钠和钾归并到一起，以钠来表示，而与其他分开。只要准确地测定了其他组分，把各种强碱准确地分开和测定的意义是不大的，大多数油井盐水中钾是次要组分。

熟悉了上面所指出的关系，能够对非标准的水分析及其数据进行整理，并重新计算成为有意义的数字，从而可以进行解释或者与其他已取得的水分析数据相比较。

1965年11月发表的A.P.I. 45号报告，指出了已获批准的唯一的水分析表示方法(见附录中API表格45—1)。这与假定化合组成不同，是以离子的形式表示，以及60°F时水的比重和以毫克/升表示的重量：体积浓度P.P.M.，或ppm(百万分之一)，只有测定的毫克/升除以比重时，才是真正的百万分之一。因此，对于淡水来说，毫克/升和ppm基本上是相同的。

水的比重有许多用处。突出的是用以检查水分析的精度。假如分析表明比重为1.100，固体总量为70000毫克/升，其中显然有错误。这种情况会因为分析人员认为他用的计量吸取管的尺寸是小了一半的而引起的。在附录中列出了固体总

① E.P.L.=Equivalents per liter.—译者

② MEQ=Milli-equivalents per liter.—译者

量近似值与比重的对比表。要注意的是：对比重而言，重要的只是小数点后第三位。测定小数点后第四位数要极其小心，因此附录中所列小数点后第四位数字常常看作是装饰用的。

我们看到：许多水分析完全不顾常用的和批准的方法，而用ppm，格令/加仑^①或其他单位来表示。更糟的是有些分析人员竟用碳酸钙CaCO₃来表示水分析中的全部项目。为了确定这些分析有无价值，必须把它们还原为离子形式。如果提供了足够的化验结果，还可以用当量来检查分析结果，并进行比较或解释。

例如，如果用CaCO₃表示钙和镁，那也不必着急。只要记住： $\text{CaCO}_3 \times \frac{\text{Ca}}{\text{CaCO}_3}$ (或0.4004) = Ca。同样， $\text{CaCO}_3 \times$

$\frac{\text{Mg}}{\text{CaCO}_3}$ (或0.243) = Mg。原子量和分子量在任何一本化学

手册中都可以找到。附录中的换算系数表列出了这些关系和很多类似的关系，目的是把水分析中其他意思不大的数字换算为具有合理意义的通用的数据。

用离子形式表示的所谓“全面”水分析，常常给出固体总量的较精确的近似值。可是，如果水分析不是十分简单，只有主要几种离子的话。并不知道离子化合形成可溶盐类的情况。因而，有时可以计算假定的化合物来表示该种水的突出特征。

美国公共卫生协会和美国水工协会的“水和废水化验标准的方法”，公布了批准的方法和规定了水分析中化学根的

① 格令(grain)——为英美最小重量单位，等于64.8毫克——译者

假定化合作用的计算。如要说明不可相容的水混合时形成垢的化合物的来源和沉淀固体物的数量，这个方法常常是有用的。水分析表(表 3、4 和 5)中列出了各种假定化合作用，作为鉴别水的特征的补充标准。

虽然水分析的实际误差较小，但“巴尔墨(Palmer)数值”提供的是不太严格的特征(参看本章末尾)。巴尔墨数值只是使强碱Na和K与强酸Cl和 SO_4 相等，剩下的强酸与碱土Ca和Mg相等，或者剩下的强碱与弱酸 CO_3 和 HCO_3 相等，最后碱土与弱酸相等，从而达到以下的结果。

第一含盐度：强碱 + 强酸，主要是 NaCl ， Na_2SO_4

第二含盐度：碱土 + 强酸， CaCl_2 ， MgCl_2 ，

CaSO_4 ， MgSO_4 。

第一含碱度：强碱 + 弱酸， Na_2CO_3 ， NaHCO_3 。

第二含碱度：碱土 + 弱酸， CaCO_3 ， $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ，

MgCO_3 ， $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 。

由上可见，巴尔墨数值是把强度或亲和力相似的离子或化学根放在一起，就可避免在表述大量的具体化合物时，发生可能的错误。因为巴尔墨数值是以百分比表示的，并不表明固体总量。这些数值常常比假定的化合作用更容易表示出水的特征。突出的例子是，第一盐度水(钙、镁的氯化物和硫酸盐)与第一碱度水(Na_2CO_3 ， NaHCO_3)是不可相容的。

在现场容易作到的水的部分分析，常常可用来表明：不同的水相混合时会出现什么情况。表 6 所示的实例中，项目 1 是可相容的水，项目 2 产生“黑水”，项目 3 产生数量明显的硫酸钡垢。有星号(*)标记的是不可相容的化合物。应该补充的是：项目 1 测定了会使混合水具有腐蚀性的溶解氧。而且由于含铁会出现一些“红水”。

表3 淡水

分析水样号码	1	2	3	4	5
样品来源	俄克拉何马 斯脱芬公司 水井, 300 英尺	俄克拉何马 福克司油田 水井, 80 英尺	俄克拉何马 奥萨其公司 水井, 150 英尺	俄克拉何马 奥萨其公司 水井, 18 英尺	得克萨斯 斯冬瓦尔公 司 冲积层水井
毫克/升 Na	51	877	111	115	647
Ca	101	5	9	136	586
Mg	52	4	3	109	83
SO ₄	230	282	32	150	1852
Cl	21	485	101	290	750
HCO ₃	378	964	125	588	276
CO ₃	无	102	无	无	无
固体总量	833	2719	381	1388	4194
总硬度①, 格令/ 加仑及(毫克/升)	27.7 (473.7)	1.9 (28.9)	2.1 (35.7)	47.2 (806.7)	105.5 (1806)
确定水的特征(巴尔墨数值), %					
第一含盐度	19.54	50.42	63.20	24.04	43.84
第二含盐度	26.86	0.00	0.00	10.52	49.10
第一含碱度	0.00	48.08	24.24	0.00	0.00
第二含碱度	53.60	1.50	12.56	65.44	7.06
	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
假定化合组成, 美公共卫生协会计算方法					
Ca(HCO ₃) ₂	408	20	36	550	257
Mg(HCO ₃) ₂	85	24	18	192	-
NaHCO ₃	-	1280	114	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-
MgCO ₃	-	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃	-	180	-	-	-
CaSO ₄	-	-	-	-	1683
MgSO ₄	187	-	-	188	410

续表

分析水样号码	1	2	3	4	5
Na ₂ SO ₄	119	416	47	-	496
CaCl ₂	-	-	-	-	-
MgCl ₂	-	-	-	152	-
NaCl	34	799	166	291	1238
总 计	833	2719	381	1388	4194

①总硬度常用格令/加仑来表示。并附有以毫克/升表示的总硬度。总硬度常常用CaCO₃来表示，由试验求得，或者按下式计算：

总硬度，格令/加仑以CaCO₃表示

$$= \frac{\text{Ca(毫克/升)} \times 2.50 + \text{Mg(毫克/升)}}{17.1} \times 4.115$$

对于淡水来说，总硬度常常是有意义的，而比重是没有意义的。为此总硬度可以代替比重。

表4 微咸水和淡盐水

分析样号	6	7	8	9	10	11
样品来源	俄克拉何马，庞吐托克公司，水井，1560英尺	俄克拉何马，西米诺尔公司，水井，1250英尺	俄克拉何马，格文公司，水井，1452英尺	俄克拉何马，俄克拉何马公司，水井，610英尺	得克萨斯州，斯冬瓦尔公司，冲积层水井，45英尺	海水平均值
毫克/升 Na	2114	2414	5277	5867	9080	10964 ^①
Ca	17	519	306	538	1258	420
Mg	18	74	89	122	338	1300
SO ₄	20	4579	0	8400	2900	2700
Cl	2630	1380	8370	4040	14910	19350
HCO ₃	1200	170	977	204	274	0
CO ₃	无	无	无	无	无	70
固体总量	5999	9136	15019	19171	28760	34804

续表

分析样号	6	7	8	9	10	11
------	---	---	---	---	----	----

其他组分:

H ₂ S -	有	无	无	无	无	无
钡 -	无	无	36毫克/升	无	无	无
60°F比重 -	1.007	1.008	1.012	1.020	1.022	1.025

确定水的特征(巴尔墨数值), %

第一含盐度	79.12	76.64	91.04	87.36	81.34	78.84
第二含盐度	0.00	21.34	2.60	11.50	17.74	21.12
第一含碱度	18.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
第二含碱度	2.46	2.02	6.36	1.14	0.92	0.04
	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

假定化合组成, 美公共卫生协会计算方法, 毫克/升

Ca(HCO ₃) ₂	69	226	1239	271	364	-
Mg(HCO ₃) ₂	108	-	55	-	-	-
NaHCO ₃	1457	-	-	-	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-	115
MgCO ₃	-	-	-	-	-	-
Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	-	-
CaSO ₄	-	1575	-	1602	3970	1272
MgSO ₄	-	366	-	603	123	2257
Na ₂ SO ₄	30	4694	-	16032	-	-
CaCl ₂	-	-	-	-	-	-
MgCl ₂	-	-	312	-	1226	3330
NaCl	4335	2275	13413	6663	23077	27860
总 计	5999	9136	15019	19171	28760	34804

①实际上海水平均有390毫克/升的钾。用其他分析时, 钾按与钠的差值计算。把强碱分开通常是没有价值的, 因此广泛采用按差值计算, 见1965年11月 A.P.I. RP45“建议油田水分析方法”。

表5 与油一起产出的盐水毫克/升(mg/l)

分析样号	12	13	14	15	16
水样来源	俄克拉何马, 24区块, 6N-1E, 3375英尺	新墨西哥, 24区块, 21S-34E, 3841英尺	堪萨斯, 24区块, 20S-11W, 3310英尺	俄克拉何马, 2区, 24N-1W, 4150英尺	密执安, 35区块, 15N-4E, 2840英尺
毫克/升 Na	4869	3085	7500	66933	75709
Ca	278	1308	876	17120	33088
Mg	102	676	370	2248	7670
SO ₄	171	674	825	380	86
Cl	7800	7446	13150	139720	197570
HCO ₃	636	1891	746	75	微
CO ₃	无	无	无	无	无
固体总量	13856	15080	23467	226476	314123
其他组分					
H ₂ S	有	有	有	无	无
溶解铁	微	微	微	30毫克/升	14毫克/升
(60°F时比重)	1.010	1.009	1.017	1.155	1.217
确定水的特征(巴尔墨数值)					
第一含盐度	90.50	52.62	81.48	73.68	59.08
第二含盐度	5.04	35.22	15.46	26.30	40.92
第一含碱度	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
第二含碱度	4.46	12.16	3.06	0.02	微
	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
假定化合组成(美公共卫生协会计算方法), 毫克/升					
Ca(HCO ₃) ₂	846	2514	991	99	微
Mg(HCO ₃) ₂	-	-	-	-	-
NaHCO ₃	-	-	-	-	-
CaCO ₃	-	-	-	-	-
MgCO ₃	-	-	-	-	-