

采油化学剂应用指南

(苏)

Г.З. 易卜拉基莫夫

Н.И. 希萨穆季诺夫

著

石油工业出版社

内 容 提 要

书中列举出有关碳氢化合物体系的成分和性能的资料；研究合理应用表面活性剂、聚合物、酸、碱液以提高油层采收率；阐述利用化学剂提高油井产量的方法；并提供了在石油集输和处理系统中油水乳化液性质及破乳方法的有关资料。

本书适用于从事油气开采、集输和石油处理的专业工作人员阅读，对石油院校学生也有裨益。

Г.З. Ибрагимов Н.И. Хисамутдинов
СПРАВОЧНОЕ ПОСОБИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ДОБЫЧЕ НЕФТИ
МОСКВА «НЕДРА» 1983

采油化学剂应用指南

〈苏〉 Г.З. 易卜拉基莫夫 著
Н.И. 希萨穆季诺夫
魏淑娟 孙明朗 译
刘继德 校

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京门头沟妙峰山印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

850 × 1168毫米 32开本 11印张 290千字 印1—1,500

1990年7月北京第1版 1990年7月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0383-X/TE·372

定价：2.80元

目 录

绪言	(1)
第一章 用化学产品作用油层近井地带	(3)
第一节 作用目的	(3)
第二节 作用方法	(5)
第三节 化学作用方法	(7)
第四节 盐酸处理	(7)
第五节 土酸及二元溶液处理	(18)
第六节 用其它酸代替HCl和 CH_3COOH	(22)
第七节 表面活性剂的应用	(22)
第八节 溶剂的应用	(26)
第二章 用化学剂处理油井和管道	(29)
第一节 防垢	(29)
第二节 用化学剂清蜡	(29)
第三章 修井中使用的化学剂	(35)
第一节 加重剂的性质	(36)
第二节 加重液的配制	(36)
第三节 压井液的存放	(39)
第四章 用于石油处理的化学剂	(41)
第一节 物理-化学破乳机理	(42)
第二节 破乳剂的使用工艺	(43)
第五章 提高原油采收率用的化学剂	(48)
第一节 原油采收率的概念	(48)
一、提高原油采收率的主要方法	(50)
二、化学和物理-化学方法	(56)
三、采用非井采油法以提高地层的原油采收率	(66)
四、提高原油采收率新方法的使用条件	(69)
第二节 使用表面活性剂提高地层的原油采收率	(71)
一、 ΠAB 的作用机理	(72)

二、工业ΠAB的使用范围及它们的分类	(75)
三、地层注水所用的ΠAB的性质	(79)
四、ΠAB溶液驱油的室内研究	(90)
五、注水时使用ΠAB的计算	(96)
六、ΠAB注水法的工业试验结果	(97)
七、注入ΠAB溶液的技术和工艺	(106)
八、矿场上ΠAB供应速度和储存量的评价	(111)
第三节 注聚合物稠化水	(114)
一、聚合物的一般概念	(114)
二、聚合物溶液的流变性	(122)
三、聚合物溶液在孔隙介质中的作用特点	(130)
四、聚合物溶液驱油的试验研究和理论研究	(133)
五、注聚合物驱油方法的矿场实验	(138)
六、聚合物的注入工艺	(145)
第四节 注硫酸提高原油采收率	(149)
一、硫酸对地层体系的作用机理	(149)
二、使用的化学剂及磺化产物的性质	(151)
三、硫酸段塞对原油采收率的影响	(157)
四、注入硫酸时石膏的形成及腐蚀	(160)
五、注酸的技术和工艺	(161)
第五节 注二氧化碳	(165)
一、二氧化碳对地层系统的作用机理	(166)
二、二氧化碳对地层的作用方式	(168)
三、二氧化碳的性质	(170)
四、二氧化碳对地层流体性质的影响	(171)
五、原油与二氧化碳的混溶性	(175)
六、二氧化碳对原油采收率的影响	(176)
七、使用二氧化碳时水合物的形成	(177)
八、使用二氧化碳时的防腐	(182)
九、矿场上注入和采出二氧化碳的工艺	(182)
十、二氧化碳气的干线运输	(186)
十一、矿场上二氧化碳的接收和储存	(201)
十二、二氧化碳管线储罐系统的工艺计算	(203)

第六节 胶束溶液的使用	(205)
一、胶束溶液的组分和性质	(205)
二、驱油机理和流程	(211)
三、各种因素对过程效果的影响	(214)
四、使用本法的工艺问题	(219)
第七节 磷酸钠的使用	(222)
一、磷酸钠和它的水溶液性质	(223)
二、制备TH Φ 溶液的装置	(224)
第八节 硫酸铝水溶液的使用	(226)
第六章 防腐化学剂	(230)
第一节 油矿生产系统腐蚀的特征	(231)
第二节 缓蚀剂的作用机理	(235)
第三节 缓蚀效果试验	(236)
第四节 缓蚀剂使用工艺及现场试验结果	(243)
第七章 化学防垢剂	(251)
第一节 采油过程中结垢机理	(253)
第二节 主要的防垢方法	(257)
第三节 防垢剂的作用机理	(261)
第四节 防垢效果的评价方法	(262)
第五节 防垢剂的特性	(264)
第六节 防垢剂的使用工艺	(269)
第七节 防垢的工艺流程	(274)
第八章 采油过程化学化的组织	(281)
第一节 采油化学化的管理问题	(283)
第二节 采油化学化课题的顺序	(285)
第三节 采油化学化工作的组织机构及职能	(286)
第四节 石油工业化学化的地区及机构	(288)
第五节 化学剂的质量检测及储存机构	(297)
附录	(302)
附录1 用于注入和泵送化学剂和工作液的机泵特性	(302)
附录2 化学剂-破乳剂	(309)
附录3 鞅靛石油分公司注H ₂ SO ₄ 采油技术工艺基本 状况	(318)

附录4	油矿设备的缓蚀剂	(320)
附录5	接收化学剂时由采油化学化地区生产管理局 来检测质量	(328)
参考文献		(344)

绪 言

目前, 进一步增加石油资源的主要方向是: 钻超深井、开发大陆架油田及提高采收率。钻超深井和海上采油, 是为着开拓新领域。对油层采用增产措施的新方法, 是在已开发的油田上获得最高生产能力的一种手段和方法。

在实践中, 在一定时期无论哪种方法占优势, 均取决于具体的技术——经济条件及生态环境。如果说以前生产效率较高的开发过程是注水保持油层压力的话, 而现在则主要是对地层实施新的增产措施。

在任何情况下, 增加石油资源都要靠强化方法来解决。开发海上油田以至边远油田, 还有开发超深油藏, 都是以自身挖潜的方法来补充石油资源, 对油层采用一系列新的增产措施, 也会使长期开发的老油田获得新的产能。

大多数提高原油采收率的新方法均与各种化学剂的应用密切相关, 如表面活性剂、聚合物、酸和碱等。这些物质即可以稀溶液的形式, 也可以浓溶液的形式注入地层之中; 既可间歇注入, 也可连续注入; 既可配合其它化学剂使用, 也可单独使用。同时, 被推荐和应用用于改造地层的化学剂的规模和品种在不断增加。当前, 把化学剂注入油层的技术手段、工艺方式和程序方面都得到广泛地推广。

此外, 化学剂还广泛应用于石油预处理、防蜡和防垢, 石油矿场设备和管道的缓解, 油井增产和修井等领域。

苏联石油工业部作出了关于推广用化学剂提高原油采收率工作的决定, 为此建立了专门的科研-生产联合体——全苏油田化学联合体 (Союзнефтепромхим), 该联合体除有主要的科研与设计机构之外, 还包括分设在全国各采油区的地区性生产管理局。

联合体中又划分有运输和石油工业服务分联合体，在生产实践中他们广泛地解决使用各种化学剂的任务。可是，涉及到采油中应用化学剂问题的文献报道很不完整，突出的是：所有报道资料在范围上很庞杂。例如，有大量报道资料是有关研究应用各种化学剂来提高驱油效率的，而无论哪种，对油层的强化增产措施的工艺却阐述得很少。所以很有必要就现场应用化学剂的各种基本观点在某种程度上集中地加以阐述。包括：

化学剂的性质；化学剂对油矿场系统单元（地层、井、井下设备和管道等）的作用效果及特征；使用工艺；技术方法；化学剂的运输、储存和质量检测；化学化过程的劳动组织和管理等；

本书在一定程度上收集了采油中应用化学剂的各种观点的资料。

第一章 用化学产品作用

油层近井地带

在采油过程中广泛应用化学剂最先是作用油层近井地带(пзп)开始的。酸化方法至今仍是最为常用的方法,它不仅适用于碳酸盐岩储集层、也适用于碳酸盐含量不同的陆源碎屑储集层。

通常采用氢氟(氟氢)酸与盐酸混合来处理陆源碎屑岩储集层的油层近井地带。

用表面活性剂处理油层近井地带的化学和物理化学方法也得到广泛的应用。

第一节 作用目的

油层近井地带是生产层的一部分,但其性质与地层的平均性质有明显差异,地层液流速度急剧增加。由于在钻井、固井、试油和修井过程中,尤其是因工作液和污垢浸入地层的结果,使油层物性发生变化。油层机械的、水动力的和物理-化学的不稳定作用过程对油井生产起着决定性的作用。这些作用过程在很大程度上是发生在油层近井地带。在钻井、打开油层和采油过程中油层近井地带出现最大的压力波动幅度。因此地层骨架的机械应力也会发生波动。

目前还没有一个确定油层近井带范围的明确的定量标准。只有一些个别的规定,油层近井地带的半径在一种情况下大约为1米,在另一种情况下可能为几米,在其它情况下则可能是小于1米。油层近井地带半径的概念反映出一个名义平均半径,以限定是油层性质发生重要变化的那一地带。

作用油层近井地带的主要目的是:增加油井产能(吸收性);改善采液质量;有时也为了提高油层采收率。增加油井产能是基

于对被污染油层渗滤性的恢复，或是在油层近井地带造成比油层其它部分更为有利的渗滤条件。这只有在半径相当大的近井地带内油层渗透率有重大变化时才有实际意义。对于二层油层模型，油井产能按裘皮(ДЮЛЮИ)公式计算：

$$Q = \frac{2\pi kh(p_{n.n} - p_{3.a.g})}{\mu \left(\frac{1}{K} \ln \frac{R_1}{r} + \ln \frac{R_*}{R_1} \right)}$$

式中 k ——油层渗透率；

h ——油层厚度；

μ ——原油粘度；

r ——油井半径；

R ——油层近井带半径；

R_* ——供油半径；

$K = \frac{k_{n.3.n}}{k}$ ——油层近井地带渗滤性完善程度；

$k_{n.3.n}$ ——油层近井带渗透率；

$p_{n.n}$ ——地层压力；

$p_{3.a.g}$ ——井底压力。

计算结果表明，对半径为1米的油层近井地带来讲，渗透率增长两倍，产量仅增长15%。油层近井地带的半径和渗透率对原油产量增长的影响（以%表示，此时 $r=0.1m$ ， $\bar{R}_*=500m$ ）列于表1-1。

表 1-1

油层近井地带 半径(m)	油层近井地带渗透率增加程度		
	2	10	100
1	15	32	37
10	37	95	105

控制地层水产出防止固体无机盐、蜡以及胶质-沥青质沉淀，可以改善采出液的质量。利用专门的材料和物质对生产层进

行分层堵水可以限制地层水产出。

为防止结垢和有机物的沉积，常往油层近井地带注入各种抑制剂和溶剂。

第二节 作用方法

为增加油井产能，对油层近井地带作用的主要方法有：1) 地层水力压裂；2) 热处理；3) 井下爆破；4) 爆炸气体的压力作用；5) 振动；6) 电水力作用；7) 淡水洗井（洗盐）；8) 微生物作用；9) 化学处理。

地层水力压裂(ГПИ) 是指在高压下（高于静水柱压力1.5~2倍）油层产生机械破裂，或增大已有的裂缝来改善油层渗滤特性的过程。压裂作用是通过往油层泵注压裂液并同时往已形成的裂缝中注进粒度相同的石英砂，以防裂缝在减压后重新闭合。

地层水力压裂既可用于采油井，也可用于注水井。在高压低渗透或是油层近井地带受污染的油井以及与周围井相比产量异常低的油井，水力压裂能达到最佳效果。

热处理 是指提高近井地带温度的过程。以传导加热，或借助于热载体来融化近井地带内的胶质-沥青质、蜡沉积和降低原油粘度。

传导加热是利用装在被处理层段上的井下电热器间歇或连续地加热来实现。作用半径近1m。

通常以间歇注入热载体（饱和蒸气、加热原油等）的方式来实施油层近井地带的强制性热交换过程。其作用半径可达20m。

油井蒸气热处理对高粘度（大于50mPa·s）原油的浅油田（至1000m）有效，常规电热器对井深不限，但石油应具有较高粘度（大于10mPa·s）及较高的含蜡量（大于3~4%）。周期加热器对1200m~1400m的深井和开采低粘度（小于10mPa·s）、高含蜡（大于3~4%）和胶质-沥青质的原油有效。

油井爆破 是指利用专门的比套管内径小得多的专用药包在中、高强度的岩层中形成裂缝系统的方法。这一方法首先用于打

开油层，并多用于提高油井产能。药包可以是廉价的硝氨炸药或其它价格便宜、使用安全并具有相当威力的炸药。

因爆炸所得到的裂缝大小与岩层压力有关，所以这种方法用于比较浅一些的井，能达到最大的效果。

爆炸气体的压力作用 是指在油层近井地带地层断裂并形成残余裂缝的过程。裂缝的形成是由于重量为3~15kg火药包燃爆造成瞬间作用的结果，火药包是用装甲电缆接专门仪器下入井内的。ACT-105K型仪器可在其燃烧腔内造成达110MPa的压力，为处理总孔隙度为5%的致密裂缝性灰岩和总孔隙度约为15%的非均质孔隙性灰岩推荐使用这一方法。随着井深的增加，这种处理方法的效果有所下降。

振动处理 是指由下到被处理井段上的振动发生器的振动冲击波的震荡来增加油层近井地带裂缝网和改变地层及所饱和的流体的物理-化学性质的过程。周期性的闭合的工作液流产生高脉冲压力震荡。交替性的压降（有时脉冲达500Hz）可导致油层近井地带裂缝的发育。

这种方法可与油井酸化配合使用。石油、煤油或两者的混合物可作为工作液。

电水力方法 是指孔道微裂缝的形成和微结构的改变过程。这一方法是依据能在专门形成高脉动电容放电作用下在水力系统中压力急骤增高的效应。专为井下条件研制了电水力法放电发生器，正如矿场试验^[24]结果表明的那样，生产（吸收）指数约增加到2倍，此时，据室内试验判断，接近井壁的压力可达50~55 MPa。

用淡水清洗近井地带 可用于由某种原因产生大量易溶盐类沉积的地方。据苏联油田洗井实践经验，推荐在盐酸或土酸酸化^[28]时可用这种方法对油层近井地带进行预处理。国外用淡水洗盐常作为增加油井液量的单独方法。

微生物作用 是基于利用专门的能在地层条件下促使菌类发育并能急骤降低油-水界面上的界面张力。这种方法可提高石油

采收率。此外当用专门的工艺处理油层时，它可视为提高油井产能的一种方法。

化学处理 化学处理油层近井地带可增加油井产能。

在各油区还采用其它方法来处理油层近井地带：水力喷砂射孔，其中包括在有低压(0.1MPa)空气的喉道堵塞处用人工形成液力冲击；注水井地层近井地带的水力清洗等等。

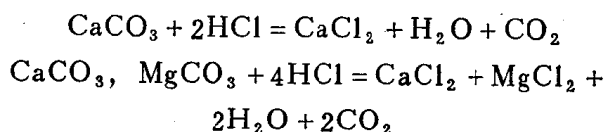
第三节 化学作用方法

主要方法有：1) 盐酸处理；2) 热酸作用；3) 土酸处理；4) 用泡沫处理油层井底地带；5) 注表面活性剂；6) 注吸水剂；7) 各种溶剂的作用。

在实践中，油层近井地带酸处理方法已得到普遍的应用。近年来还进行了化学剂筛选及试验的研究，它们通常是化工厂的生产废渣形成的表面活性剂。

第四节 盐酸处理

盐酸的作用是酸液与产油层骨架中含的石灰岩或白云岩的溶蚀反应：



上述反应结果，在岩层中形成溶蚀的孔道。反应生成物——水溶性盐类、水和二氧化碳这些在造成压降时很容易地由地层内排出。逸出的CO₂气成为对地层系统的补充作用，特别是在超临界温度(32°C以上)时，CO₂不取决于压力而处于气体状态。

盐酸处理对碳酸盐岩储集层实际上不受限制。在含有少量的碳酸盐包裹体的陆源碎屑岩储集层中，盐酸处理用于清除采油井近井地带的钙质沉淀和注水井近井地带的腐蚀产物。在碳酸盐含量高(10~25%)的陆源碎屑岩储集层中，无须对岩石所含的硅酸盐进行额外的化学处理，该方法亦能保证必要的效果。

(一) 工作液组分的性质

盐酸处理时，除水、盐酸之外，还要向工作液中加入醋酸，缓蚀剂和表面活性剂。

醋酸 醋酸 (CH_3COOH) 添加量为4~5%，其作用是减缓酸液被碳酸盐或包裹体的中和速度。这样可保证活性酸有更深的穿透，即不使酸液的作用提前终结，醋酸并可以防止氧化铁水合物的沉淀。醋酸 (CH_3COOH) 的作用如同工作母液，尽管它溶蚀碳酸盐岩层的速度比盐酸低。

应当指出，最好的缓速剂和稳定剂是柠檬酸和酒石酸，但这些产品很昂贵，实际上不能广泛使用。

醋酸的浓度取决于进入被处理井内的工作液中的含铁量。

含铁量Fe, % 0.01~0.1, 0.1~0.3, 0.3~0.5

CH_3COOH 浓度, % 1, 1.5, 2~3

配制酸化处理工作液，可使用商品产品：合成醋酸、木醋酸、工业醋酸和纯醋酸 (ГОСТ6968-76) 醋酸应经 H_2SO_4 验定。

醋酸 (乙酸) 特性：

带有强刺激味的无色液体

分子量 60.05

相对密度 d_4^{20} 1.0492

温度 $^{\circ}\text{C}$ ：

熔点 16.75

沸点 118.1

燃点 38

自燃点 454

临界压力MPa 5.79

临界温度 $^{\circ}\text{C}$ 321.6

17 $^{\circ}\text{C}$ 时比热J/g $\cdot$ k 2.01

动力粘度mPa $\cdot$ s:

25 $^{\circ}\text{C}$, 1.155

50°C 0.79

20°C时的表面张力, N/m 2.78×10^{-3}

蒸气弹力, MPa:

143.5°C 0.2

180.3°C 0.5

醋酸能无限地与水、乙醇、二乙酯、丙酮 苯混合, 也能溶解于二硫化碳 (CS_2) 之中。

商品醋酸通常是水溶液, 其密度及凝固点的变化特性与浓度有关 (图1-1), 这一点在储存、运输及往泵注溶液中添加醋酸时必须加以考虑。

运输商品醋酸使用橡胶衬里的或专用铝制的槽罐车。非大量的可用玻璃罐包装方式进行储存和运送。

盐酸 盐酸是酸化处理液的主要组分, 注入地层近井地带的盐酸浓度可达20%。

作为商品剂推荐用工业合成盐酸 (ГОСТ 857-78), 含HCl不小于31%, 含铁不大于0.02%, 含硫酸不大于0.005%, 或采用含HCl为22%的盐酸 (TY 6-01-714-71)。这种盐酸的密度为1154~1188kg/m³, 20°C时粘度为2mPa·s, 凝固为-58°C。商品盐酸用橡胶衬里的金属槽罐车由生产厂运送到储存基地。

在装卸、倒罐、稀释 往井内注入和拉运盐酸以及当配制含有盐酸的工作液时必须严格遵守安全和劳保规程, 因为浓盐酸溅到皮肤、眼睛和口腔的粘膜上会出现严重的损伤。而盐酸蒸气对上呼吸道有强刺激作用。

缓蚀剂 酸液的缓蚀作用对任何一种酸处理工作都是必不可少的, 用以防止工作液与管道和装置, (如套管、油管、油井筛

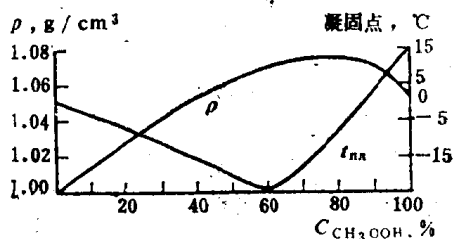


图 1-1 醋酸水溶液的密度ρ及凝固点温度t与浓度的关系曲线

管、贮藏容器、运输罐 机泵和管汇等)接触时所造成的先期腐蚀损伤。

在酸处理方法的各个发展阶段曾大量使用具有某种防护效果的缓蚀剂:福尔马林(Формалин)、乌尼柯尔(Уникол) ПБ-5、卡达宾(Катапин)-А、卡塔宾(Катапин)-К、卡塔明(Катамин)-А、卡波佐林(Карбозопин)-О、N-1-А,工业乌洛托品,уфЭ₈及В-2。

福尔马林 为40%的甲醛 $\text{CH}_2=\text{O}$ (或甲酸)水溶液,用它作盐酸腐蚀的缓蚀剂只是在酸化处理方法的最初阶段,这种缓蚀剂的缓蚀作用很小,目前实际上已不主张用它作为缓蚀添加剂。

乌尼柯尔(Уникол) ПБ-5为苯胺在甲醛中的缩合物,分子量约400~600。乌尼柯尔ЛБ-5为黑褐色粘性液体,密度 1100kg/m^3 。化工厂及化工生产中广泛用它来防止HCl腐蚀设备。

工作液中的乌尼柯尔的合理浓度为0.8~1%,但由于乌尼柯尔ПБ-5在地层条件下可能形成沉淀,所以在现场处理过程中,应限制其浓度在0.05~0.1%之内,这将会导致缓蚀效果减少到原来的1/10~1/20,故这种溶剂只作为备用品。

卡塔宾(Катапин)-А (烷基苯基吡啶氯化物,烷基含有12~18个碳原子)阳离子表面活性剂,是减轻盐酸对钢材腐蚀最有效的缓蚀剂之一。当卡塔宾-А的浓度为0.1%时,工作液的腐蚀活性降低到原来的 $\frac{1}{55} \sim \frac{1}{65}$ 。由于全部HCl反应后的盐析作用,该

剂不会在地层中形成沉淀。

推荐加入盐酸溶液中的卡塔宾-А的浓度为0.05%。在强的腐蚀条件(温度高到80°C对钢材仍起作用)下,卡塔宾-А的浓度可增加到0.1~0.2%,在温度超过80~100°C时,卡塔宾-А缓蚀效果很差。

卡塔宾(Катапин)-К 其性能与卡塔宾-А相似,结构也相似,区别只是在于烷基中含的碳原子数少(10~14)。缓蚀性能不如卡塔宾-А。当温度为20~40°C时,推荐使用的平均浓度为

0.1%。

卡塔明(Катамин)-A 为对烷基苯基三乙基氯化铵,烷基具有12~18个碳原子。当温度为20~40°C时,推荐使用的平均浓度为0.2%。

卡波佐林(Карбозолин)-O 为1-乙氧基-1-甲基-2-十七烷基咪唑啉和苯基磺酸季铵盐。它在很宽的浓度范围(0.05~0.7%)内有相当强的缓蚀作用。

玛威兰(Марвелан)-K(O) 按成分及性能与卡波佐林-O实际上没有差异。加入盐酸工作液中的推荐浓度为0.05~0.1%。卡波佐林-O与玛威兰-K(O)的效果比卡塔宾-A、卡塔宾-K和卡塔明-A低。但能广泛用作基本的缓蚀剂,因为它们在地层条件下实际上不会造成难以去除的沉淀。此外,这两种剂为强活性的阳离子表面活性剂,可提高盐酸处理的效果。

И-1-A缓蚀剂 是C.A.巴列仁等提出的与乌洛托品按1:2比例混合而成的混合液,经常用于盐酸处理。该复配物是一种高效缓蚀剂,特别是在高温(达87°C)区。若在该复配物中再添加碘化钾KJ,即使在温度达130°C时,也能成功地防护钢材表面的盐酸腐蚀。

该复配物的推荐浓度(%)如下:

温度:	乌洛托品	И-1-A
常 温	0.2	0.1
高 温	0.8	0.4
高达130°C	0.8	0.4+0.1KJ

应指出,在更高的温度下,金属缓蚀要采用特殊的工艺技术措施。

乌洛托品 工业乌洛托品六次甲基四氨是甲醛与氨相互作用的产品。

在没有高效缓蚀剂时它可作为备用品,与福尔马林相比,其优点是毒性小。它能使И-1-A和卡塔宾-A更加有效。