



油田化学剂及应用

YOUTIANHUAJUEJIZHIYINGYONG

主编：胡之力
张龙 于振波

吉林人民出版社

油田化学剂及应用

主 编 胡之力 张 龙 于振波

吉林人民出版社

油田化学剂及应用

主 编:胡之力 张 龙 于振波 责任编辑:尹峰文

封面设计:李 梅

吉林人民出版社出版 发行

(中国·长春市人民大街7548号 邮政编码:130022)

印 刷:北京市朝教印刷厂

开 本:850mm×1168mm 1/32

印 张:11 字 数:280千字

标准书号:ISBN 7-206-02906-X/G·837

版 次:2005年7月第2版 印 次:2005年7月第1次印刷

印 数:1 000册 定 价:27.50元

如发现印装质量问题,影响阅读,请与印刷厂联系调换。

前 言

油田化学是研究油田钻井、完井、采油、注水、提高采收率及集输过程中的化学问题的科学。在石油勘探开发过程中,许多制约油气井稳产、高产的因素,诸如钻井过程中的钻井液完井液对油气层的损害;采油过程中,油井出水、结蜡;各种作业措施对油气层的损害等,以及集输过程中含水原油的脱水等问题,都是油田科技工作者最关心的问题。而应用油田化学的技术措施,对上述的问题,大多数都可以得到解决。在提高原油采收率的技术上,化学方法也是重要的手段。由此可见,油田化学技术是油田稳产高产不可缺少的技术之一。油田化学剂是油田化学技术实施过程中所使用的药剂。油田化学剂直接关系到作业的效果,每一种新的油田化学剂的出现,都会推动油田生产技术的进步。因此,研究油田化学剂的性质、应用和开发,是十分重要的。

油田化学剂按油田各个生产环节可以分为钻井液完井液及添加剂;完井过程中的油井水泥外加剂;在采油过程中,有压裂液及压裂液添加剂;油水井堵水调剖剂;酸液及酸液添加剂;油井的清防蜡剂;提高采收率中所用的化学药剂及集输过程中所用的化学药剂等。其中包括无机化合物,有机化合物;表面活性剂和高分子化合物等。涉及面广,作用机理复杂。是油田化学工作者孜孜以求的问题。

作者在多年的油田生产实践中,根据现场实践的经验,并查阅了大量的国内外最新资料,总结了当前油田化学剂的使用情

况。介绍了油田化学剂的主要种类、作用机理,生产工艺原理及应用方面进行了探讨。代表了油田化学剂的发展趋势。

本书可做为油田化学和油田开发工作者及油田生产决策者参考用书。还可以作为石油院校的油田化学专业的教学用书;亦可用为精细化工专业的大专院校的师生的教学参考书。

本书第一章、第六章由胡之力执笔;第二章由廖奕执笔;第三章由张龙执笔;第四章由姜志权执笔;第五章由孙云清执笔;第七章由于振波执笔;第八章由胡智茹执笔。胡之力、张龙、于振波逐章审阅定稿。

在编写过程中,承蒙王怀彬教授给予大力支持和帮助;胡显玉、李秀红等同志也做了不少工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限,书中存在问题和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者



目 录

第一章 钻井液和钻井液处理剂	(1)
第一节 胶体与胶体的基本特征	(1)
第二节 粘土矿物的构造与性质	(5)
一、粘土矿物的分类和化学组成	(5)
二、几种粘土矿物的晶体构造	(6)
三、粘土的电性	(19)
四、粘土的水化作用	(22)
五、粘土-胶体悬浮体的稳定性	(26)
第三节 钻井液处理剂	(36)
一、增粘剂	(37)
二、降滤失剂	(44)
三、降粘剂	(53)
四、页岩抑制剂	(62)
五、缓蚀剂	(65)
六、润滑剂	(68)
七、其他剂类	(71)
八、总结	(73)
第二章 油井水泥外加剂	(75)
第一节 固井过程	(75)
第二节 油井水泥	(76)

一、水泥的生产和化学组成	(76)
二、水泥的水化	(79)
第三节 API 油井水泥	(81)
一、我国油井水泥标准	(81)
二、API 油井水泥	(82)
第四节 油井水泥外加剂	(85)
一、减阻剂(分散剂、紊流诱导剂)	(89)
二、缓凝剂、促凝剂(催凝剂)	(96)
三、降失水剂	(98)
四、减重剂、加重剂	(106)
五、防气窜剂	(109)
六、其他类外加剂	(111)
七、特种水泥	(115)
第三章 压裂液与压裂液添加剂	(117)
第一节 概 述	(117)
一、压裂的作用	(117)
二、压裂液的作用	(118)
三、压裂对压裂液的要求	(119)
第二节 水基压裂液及添加剂	(121)
一、稠化剂	(121)
二、交联剂	(139)
三、破胶剂	(143)
四、pH 值控制剂	(145)
五、冻胶粘度稳定剂	(145)
六、粘土稳定剂	(146)
七、润湿剂	(149)
八、降滤失剂	(151)

九、助排剂	(152)
十、破乳剂	(152)
十一、消泡剂	(153)
十二、杀菌剂	(153)
第三节 油基压裂液	(155)
一、原油或成品油压裂液	(155)
二、稠化油(油冻胶)压裂液	(155)
第四节 乳化、泡沫压裂液	(159)
一、乳化压裂液	(159)
二、泡沫压裂液	(161)
第五节 其他类型压裂液	(165)
一、酸基压裂液	(165)
二、液化气压裂液	(166)
第四章 油水井的酸化及酸液添加剂	(167)
第一节 概 述	(167)
第二节 酸化机理	(168)
一、碳酸盐岩酸化机理	(168)
二、酸化压裂机理	(174)
三、砂岩油气层酸化机理	(174)
第三节 酸化工艺中用的酸液	(175)
一、常用的酸类	(175)
二、缓速酸	(177)
第四节 酸液添加剂	(190)
一、缓蚀剂	(190)
二、铁离子稳定剂	(198)
三、防乳破乳剂	(203)
四、互溶剂	(204)

五、暂堵剂	(205)
六、消泡剂	(205)
第五章 油、水井堵水技术及堵剂	(206)
第一节 油井出水的原因及采取的措施	(206)
一、油井出水的原因	(206)
二、产水的危害	(208)
三、堵水措施	(209)
四、堵水施工方法	(210)
第二节 注水井调剖剂	(211)
一、粒状调剖剂	(212)
二、凝胶型调剖剂	(213)
三、冻胶型调剖剂	(216)
第三节 油井非选择性堵剂	(218)
一、水泥浆堵剂	(219)
二、树脂型堵剂	(221)
三、沉淀型堵剂	(223)
四、凝胶型堵剂	(224)
五、冻胶型堵剂	(226)
六、石油硫酸混合物	(226)
第四节 油井选择性堵剂	(227)
一、水基堵剂	(227)
二、油基堵剂	(241)
三、醇基堵剂	(245)
第六章 油井化学防蜡剂和清蜡剂	(247)
第一节 蜡沉积物组成和油井结蜡现象	(247)
一、蜡沉积物的组成	(247)

二、影响油井结蜡的因素	(249)
第二节 油井的防蜡剂与清蜡剂	(252)
一、化学防蜡剂及作用机理	(252)
二、化学清蜡剂	(265)
第七章 提高原油采收率使用的化学剂	(268)
第一节 聚合物驱油和聚合物驱油所用的化学剂	(270)
一、聚合物的驱油机理	(270)
二、聚合物驱油的筛选	(272)
三、用于驱油的聚合物性能	(274)
四、聚合物驱油中的化学剂	(280)
第二节 表面活性剂驱	(293)
一、表面活性剂驱油机理	(293)
二、驱油常用的表面活性剂	(299)
三、碱水 - 表面活性剂 - 聚合物复合体系	(303)
第八章 原油化学破乳剂	(306)
第一节 乳状液的生成和基本性质	(306)
一、乳状液的基本概念	(306)
二、乳状液形成的条件	(308)
三、乳状液的稳定理论	(309)
第二节 原油破乳	(312)
一、化学破乳剂破乳机理	(312)
二、原油乳状液破乳机理的研究	(313)
三、常用的破乳方法	(315)
四、影响原油破乳的因素	(317)
第三节 化学破乳剂的选择和评定方法	(318)
一、破乳剂选择规律	(318)

二、化学破乳剂的筛选方法	(320)
第四节 化学破乳剂分类	(322)
一、按亲水基的离子性分类	(322)
二、按分子量分类	(323)
三、根据化学组成分类	(324)
四、按起始剂具有的活泼氢官能团的数量分类	(324)
五、按镶嵌方式分类	(326)
六、按聚合段数分类	(326)
七、其他	(327)
第五节 常用的化学破乳剂	(327)
一、烷基酚醛树脂—聚氧丙烯聚氧乙烯醚	(329)
二、聚甲基苯基硅油—聚氧丙烯聚氧乙烯醚	(330)
三、聚磷酸酯	(331)
四、超高分子的聚氧丙烯—聚氧乙烯醚	(331)
五、含氮破乳剂	(334)
七、其他破乳剂	(336)
八、复合破乳剂:	(337)



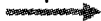
第一章 钻井液和钻井液处理剂

“泥浆”是钻井液完井液的俗称。是钻井工程的血液,起着携带钻屑,冷却、润滑钻具,传递水力功率,稳定井壁及保护油气层等作用。如何配制出符合钻井工程要求的钻井液,是保证快速、安全钻井,保护油气层的关键措施之一。为了保证钻井液完井液的稳定性,提高钻井液的各种性能,以适应各种情况下钻井要求,钻井液完井液中要使用各种各样的化学处理剂(又称泥浆添加剂)。随着钻井工艺向高速、优质、超深井、水平、海洋和复杂地层发展,钻井液处理剂的种类不断地增加和更新。目前国外处理剂商品牌号已达 2000 多种。钻井技术的提高,与化学处理剂的改进密切相关,每一种新的化学剂的产生,都引起钻井技术的更新。因此钻井液处理剂的优劣某种程度上决定钻井技术的高低,不断研制和更新钻井液处理剂始终是油田化学工作者的研究主要课题之一。

第一节 胶体与胶体的基本特征

钻井液完井液的好坏与许多因素有关,但是最重要的是要用胶体化学理论指导,以克服盲目性。因此,从事钻井液完井液及其助剂的研究,首先要掌握粘土胶体化学基础。

把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。



我们把分散体系中被分散的物质叫分散相；另一种物质叫分散介质。按分散相粒子的大小，常把分散体系区分为分子（离子）分散体系（粒子半径 $r < 10^{-9}$ 米），胶体分散体系（半径 r 约为 10^{-9} - 10^{-7} 米）和粗分散体系（ $r > 10^{-7}$ 米）。胶体分散体系分散程度高，而且存在相界面，所以称之为多相分散体系。

人们在研究胶体溶液的稳定性和胶体粒子结构中发现，胶体体系至少包含了性质颇不相同的两大类：（1）由难溶物分散在分散介质中所形成的憎液溶胶（常简称溶胶），其中粒子是大数目的分子（各粒子中所含分子的数目并不相同）构成。这种体系有很大的相界面，极易被破坏而聚沉，聚沉后往往不能恢复原来的状态，因此是热力学上不稳定体系。（2）大（高）分子化合物溶液，其分子大小已经达到胶体范围，因此具有胶体的一些特性（例如扩散慢、不透过半透膜，有了达尔效应等）。但是它却是分子分散的真溶液。高分子化合物在适当介质中可以自动溶解而形成均相溶液。若设法使它沉淀，当除去沉淀剂，重加溶剂后，高分子化合物又可自动再分散，因此它是热力学上稳定体系。由于被分散物和分散介质之间的亲合力很强，所以过去称之为亲液溶胶体系，但是使用“高分子溶液”这个名称更能反映实际情况，因此现在憎液溶胶这个名词被保留下来，而亲液溶胶则逐渐被高分子溶液代替。当然这种分类不是截然的，在两者之间还存在一些具有过渡性质的体系。对于那些从多相转变到均相的过渡部分迄今尚未彻底了解。由于高分子溶液和憎液溶胶在性质上有显著不同，而高分子物质在实用理论上又有重要的意义，因此近几十年来，高分子化合物已经形成一个独立学科，这样胶体化学所研究的就只是超微不均匀体系的物理化学了。

胶体分散体系的基本性质是：

一、是多相分散体系

所谓相，是指物理性质和化学性质完全均匀的部分。相内部



不存在界面。均匀分散体系是由一相组成的单相体系,如真溶液,在溶液里分子或离子和分散介质之间不存在界面。胶体分散体系则不然,它是由多相组成的,在胶体颗粒和分散介质之间存在着相界面,所以称之为多相分散体系。在钻井液中的粘土胶粒与水之间是有界面的,改变粘土—水的界面性质,即可改变钻井液的性能。认识粘土—水的界面性质对了解钻井液的本质有重要意义。

二、是表面巨大的分散体系

随着分散相颗粒的分散程度增大,颗粒变小,颗粒的表面积(相界面面积)增加很大,单位体积物质的总表面积(称比表面)增加很大。

设颗粒为立方体,则比表面—(总表面积/体积) = $[6(\text{边长})^2]/(\text{边长})^3 = 6/(\text{边长})$ 。以一个1立方厘米的立方体分割为例(见表1-1)所示,可以看出,分割的越细,比表面就越大(即分散度越高)。一立方厘米的物质分割成边长为1微米的小颗粒时,总表面积由原来的6平方厘米增加到6平方米,即增加了一万倍。具有巨大的表面积是多相分散体系的基本特征:分散度小常用比表面大小来度量。

表1-1 颗粒大小与比表面积

立方体边长(cm)	比面积(cm^{-1})
1	6
10^{-1}	6×10
10^{-2}	6×10^2
10^{-3}	6×10^3
10^{-4}	6×10^4
10^{-5}	6×10^5
10^{-6}	6×10^6
10^{-7}	6×10^7

三、是不稳定的分散体系

这是由于胶体体系的巨大比表面引起的。物体表面的分子和内部分子的处境不同,因此所具有的能量亦不同(见图 1-1) 对于处在液体内部的分子 B,四周分子对它的作用力是相等的。但处于表面分子 A 则不然,液体内部分子对它的作用力大,而外部(如空气)气体分子对它的作用力小。总的说来,表面层分子受到向体系内部的拉力(净作用力)。内部分子转移到表面上去,就需要对抗净作用力做功,也就是说表面分子的能量要比内部分子的能量大,表面分子比体系内部的分子多出的这部分能量称为表面能。由于胶体具有巨大的比表面,因此有巨大的表面能,表面能是一种位能,有自发减小的趋势,所以胶体是热力学的不稳定体系。钻井液是粘土一水的胶质悬浮体系,分散在水中的粘土颗粒有巨大的比表面积,因此它有聚结合并和吸附作用(都是自发进行的),以使体系的表面能减小。

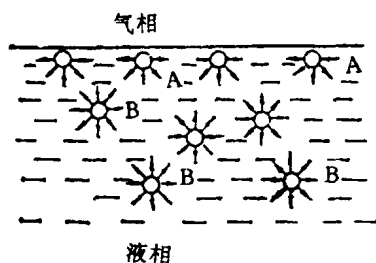


图 1-1 分子在液相内部和在表面所受不同引力的示意图

钻井液的性能几乎与各种胶体的性质都密切相关。如钻井液胶体的稳定性与破坏,处理剂的吸附、润湿,流变性,电解质污染及处理等等,都遵循胶体化学的基本规律。钻井液处理剂的作用机理,多数是基于胶体化学的性质。



第二节 粘土矿物的构造与性质

粘土矿物不仅是水基钻井液的主要成份,也是油基钻井液的主要成份。粘土矿物的理化性质对钻井液的性能及化学处理剂的效果均有直接影响。钻井过程中的井眼稳定问题、油气层的保护,很大程度上取决于钻井液及其滤液和所钻穿的含粘土矿物的地层之间的反应。

粘土矿物主要含有含水铝硅酸盐组成,常常含有不定量的非粘土矿物,如石英、长石以及一些非晶质的胶体矿物,如蛋白石、氢氧化铁、氢氧化镁等。

粘土的颗粒大多数小于 $2\mu\text{m}$,它在水中有分散性、带电性、离子交换以及水化性,这些性质对于处理与配制钻井液都有重要的影响。

一、粘土矿物的分类和化学组成

(一) 粘土矿物的分类

粘土矿物比较复杂,命名比较乱,分类法也较多,大致可以分为结晶质和非晶质两大类,结晶矿物有层状和层链状之分。我们这里介绍根据其单元晶层构造的特征进行分类方法。见表1-2。表1-2资料说明,粘土矿物按两种晶片的配合比例可分为1:1型:即由一层硅氧四面体晶片与一层铝氧八面体晶片相结合而构成的单元晶层。2:1型:即两层硅氧四面体晶片中间夹一层铝氧八面体晶片构成单元晶层。2:2型:即由硅氧四面体晶片与铝(美)氧八面体晶片交替排列的四层晶片构成的单元晶层;还有层链状结构:即由硅氧四面体组成的六角环依上下相反方向对列等几类。



表 1-2 粘土矿物的晶体构造分类

单元晶层构造特征	粘土矿物族	粘土矿物
1 1	高岭石族	高岭石、地开石、珍珠陶土等
	埃洛石族	埃洛石等
2· 1	蒙皂石族	蒙脱石、拜来石、囊脱石、皂石、蛭石等
	水云母族	伊利石、海绿石等
2· 2	绿泥石族及其他	各种绿泥石等
层链状结构	海泡石族	海泡石、凹凸棒石、坡缕缟石等

(二) 粘土矿物的化学组成

粘土矿物中常见的粘土矿物有三种：高岭石、蒙脱石（也称微晶高岭石、胶岭石等），伊利石（也称水母）。它们的化学组成见表 1-3。

表 1-3 几种主要粘土矿物的化学组成

粘土矿物名称	化学组成	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃
高岭石	$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ 或 $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$	2· 1
蒙脱石	$(Al_2Mg_3)(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	4· 1
伊利石	$(K, Na, Ca_2)_m(Al, Mg)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ 式中 m 小于 1	4: 1

从表 1-3 可以看出，不同类型的粘土矿物其化学成分是不同的。如高岭石，其氧化铝含量较高，氧化硅含量较低；而蒙脱石的氧化铝含量较低，氧化硅含量较高；伊利石的特点是含有较多的氧化钾。上述各类粘土矿物化学成分的特点，是用化学分析方法鉴别粘土矿物类型的依据。

二、几种粘土矿物的晶体构造

(一) 粘土矿物的两种基本构造单元

