

采油用剂

赵福麟 著



石油大学出版社

采 油 用 剂

赵福麟 著

石油大学出版社

内 容 提 要

本书收集了采油用的三大系列的化学剂,即功能型化学剂(如驱油剂、注水井调剂剂)、预防型化学剂(如防蜡剂、防垢剂)和消除型化学剂(如清蜡剂、除垢剂),但在编排上仍按油层化学改造与油水井化学改造的顺序,将采油用剂分成驱油剂、注水井调剂剂、油井堵水剂、防砂用剂、防蜡剂与清蜡剂、防垢剂与除垢剂、粘土稳定剂、金属缓蚀剂、水处理剂、注蒸汽用的化学剂、乳化原油破乳剂、示踪剂、酸化用剂和压裂用剂等14部分。书中对各种采油用剂均介绍了它们的定义、分类、作用机理、存在问题和发展趋势,并尽量给出它们的结构式和有关反应式,这对阐明采油用剂的作用机理及其发展趋势有重要意义。

本书在各章后均附上参考文献,供读者深入钻研参考;在书后还附上汉英索引和英汉索引,便于读者查阅。本书涉及的名词术语均按全国自然科学名词审定委员会和石油工业标准化技术委员会有关文件的规定使用。

本书可作为石油院校有关专业的教学用书,同时也可作为从事石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的研究人员和工程人员以及油田化学剂生产厂的技术人员的参考用书。

采油用剂

赵福麟著

*

石油大学出版社出版发行

(山东省东营市)

新华书店经销

石油大学印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 11.5 印张 299 千字

1997 年 6 月第 1 版 2001 年 4 月第 2 次印刷

印数 2001~4000 册

ISBN 7-5636-0907-5/TE·134

定价:18.00 元

前 言

采油中遇到各种问题,严重地影响油田高产、稳产开发。这些问题中有油层的问题,也有油水井的问题。前者集中表现在采收率不高,后者概括起来是砂、蜡、水、稠、低五个方面的问题,即油水井出砂、油井结蜡、油井出水、稠油采不出来、油水井由于各种原因所引起的低产量、低注入量等。

解决这些问题,多用化学方法,因此采油中用到各种剂,如驱油剂、注水井调剖剂、油井堵水剂、防砂用剂、防蜡剂与清蜡剂、防垢剂与除垢剂、粘土稳定剂、金属缓蚀剂、水处理剂、注蒸汽用的化学剂、乳化原油破乳剂、示踪剂、酸化用剂与压裂用剂等。

在各种采油用剂中,若按其作用,可分成三类:一类是功能型化学剂,它是通过化学剂的一种或多种功能,达到一个或多个目的,如驱油剂、注水井调剖剂、油井堵水剂等;一类是预防型化学剂,它是通过抑制某种不利效应,达到防止某一危害发生的目的,如防蜡剂、防垢剂、粘土稳定剂等;还有一类是消除型化学剂,它是通过化学剂的一种或多种作用,消除一个或多个已出现的危害,如清蜡剂、除垢剂等。

在各种采油用剂中,若按化学剂间的相互关系,则可分为主剂和添加剂(助剂)。主剂决定着采油用剂的主要性能,而添加剂是为了保持、完善、提高主剂的性能或减少主剂对油水井和地层伤害而加入其中的物质,如驱油剂中加入牺牲剂,防砂胶结剂中加入稀释剂、增韧剂和偶合剂,在酸液中加入缓速剂、缓蚀剂、铁稳定剂、防乳化剂、粘土稳定剂、助排剂、防淤渣剂、润湿反转剂、转向剂等。

本书综述了采油用化学剂。书中对采油用的各种化学剂均介

绍了它们的定义、分类、作用机理、存在问题和发展趋势。

本书可作为石油院校有关专业教学用书,也可作为从事石油工程专业、应用化学专业、精细化工专业的研究人员和工程人员以及油田化学剂生产厂的技术人员的参考用书。

著 者

1996 年 10 月

目 录

第一章 驱油剂.....	1
第一节 水驱与化学驱.....	1
第二节 聚合物驱用的化学剂.....	2
第三节 碱驱用的化学剂.....	9
第四节 表面活性剂驱用的化学剂	14
第五节 复合驱	19
参考文献	23
第二章 注水井调剖剂	27
第一节 调剖与调剖剂	27
第二节 渗滤面调剖剂	28
第三节 近井地带调剖剂	36
第四节 远井地带调剖剂	43
参考文献	51
第三章 油井堵水剂	57
第一节 油井堵水与油井堵水剂	57
第二节 选择性堵水剂	58
第三节 非选择性堵水剂	72
第四节 防止底水锥进的隔板	73
参考文献	76
第四章 防砂用剂	80
第一节 油水井出砂的原因	80
第二节 化学防砂法	80
第三节 防砂桥接剂	80
第四节 防砂胶结剂	83
第五节 偶合剂	87

第六节 树脂涂敷砂	89
参考文献	91
第五章 防蜡剂与清蜡剂	93
第一节 蜡与结蜡	93
第二节 防蜡剂	94
第三节 清蜡剂	106
参考文献	113
第六章 防垢剂与除垢剂	116
第一节 垢与结垢	116
第二节 采油中遇到的结垢问题	117
第三节 防垢剂	119
第四节 除垢剂	138
参考文献	143
第七章 粘土稳定剂	147
第一节 粘土	147
第二节 粘土防膨剂	152
第三节 粘土微粒防运移剂	158
第四节 粘土稳定剂	165
参考文献	169
第八章 金属缓蚀剂	171
第一节 金属腐蚀	171
第二节 减少金属腐蚀的方法	173
第三节 金属缓蚀剂	174
参考文献	202
第九章 水处理剂	206
第一节 水处理与水处理剂	206
第二节 除油剂	206
第三节 絮凝剂	209
第四节 除氧剂	211

第五节 杀菌剂·····	213
参考文献·····	224
第十章 注蒸汽用的化学剂·····	226
第一节 注蒸汽的方式·····	226
第二节 注蒸汽遇到的问题·····	226
第三节 注蒸汽用的化学剂·····	228
参考文献·····	236
第十一章 乳化原油破乳剂·····	238
第一节 乳化原油·····	238
第二节 油包水乳化原油破乳剂·····	238
第三节 水包油乳化原油破乳剂·····	249
参考文献·····	253
第十二章 示踪剂·····	256
第一节 示踪剂的概念和分类·····	256
第二节 示踪剂的选择·····	257
第三节 水示踪剂·····	260
第四节 油示踪剂·····	265
第五节 气体示踪剂·····	267
第六节 油水分配示踪剂·····	269
第七节 示踪剂在采油中的应用·····	270
参考文献·····	273
第十三章 酸化用剂·····	275
第一节 酸化与酸化用酸·····	275
第二节 潜在酸·····	281
第三节 酸化用添加剂·····	285
参考文献·····	303
第十四章 压裂用剂·····	307
第一节 压裂与压裂液·····	307
第二节 特殊地层用的压裂液·····	317

第三节 特殊工艺要求用的压裂液.....	322
第四节 压裂用添加剂.....	326
参考文献.....	336
结束语.....	340
附录.....	342
汉英索引.....	342
英汉索引.....	352

第一章 驱油剂^[1]

第一节 水驱与化学驱

目前原油采收率不高，一次采油可采出 10%~25% 的地下原油，二次采油可采出 15%~25% 的地下原油，即一次采油加二次采油可采出 25%~50% 的地下原油，还有许多原油留在地下采不出来^[2]。

可用各种驱油剂提高原油采收率。驱油剂是指为了提高原油采收率而从油田的注入井注入油层将油驱至采油井的物质。

二次采油时向地层注入的水就是驱油剂。以水作驱油剂的驱动叫水驱。

由于便宜、易得，能大量使用，所以水是重要的驱油剂。但是以水作驱油剂也有许多缺点。例如水的粘度一般比油低，在不均质油层中易沿高渗透层指进入油井；水与油不互溶，它与油接触的地方形成界面，在多孔结构的油层中，这些界面的存在会产生许多不利于采油的毛细管效应；水与地层中的粘土作用，产生粘土膨胀、微粒运移，减小地层的渗透率；此外，水的洗油能力不高，特别是在亲油地层。

为了克服水的缺点，可在水中加入各种化学剂^[3]。在水中加入各种化学剂后的驱动叫化学驱。

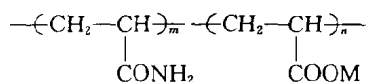
由于加入水中的化学剂主要为聚合物、碱和表面活性剂，所以化学驱通常分为聚合物驱、碱驱和表面活性剂驱。

第二节 聚合物驱用的化学剂

聚合物驱的主剂是聚合物,它通过提高水的波及系数提高原油采收率^[4]。

有两类聚合物已用于现场。

一类聚合物为部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)^[5]



式中,M 为 Na、K 或 NH₄。驱油用 HPAM 的相对分子质量在 $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 范围,水解度(即含羧基的链节在聚合物链节中所占的百分数)在 1%~45% 范围,它的质量浓度与以孔隙体积倍数表示的注入量的乘积在 $100 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围。

HPAM 在使用中主要遇到三个问题:

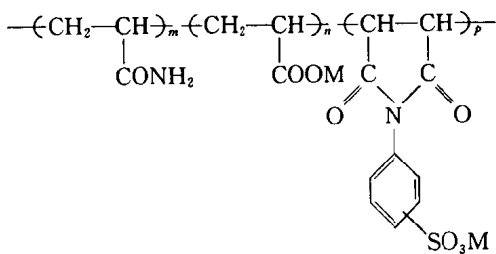
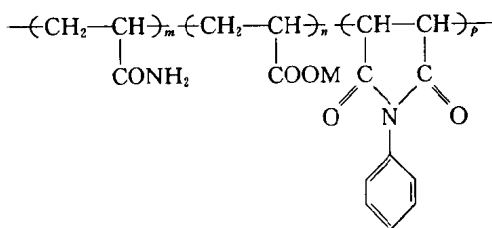
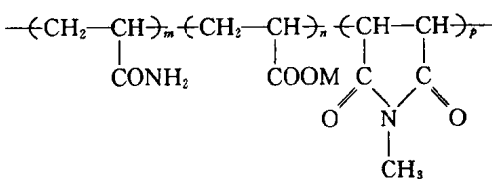
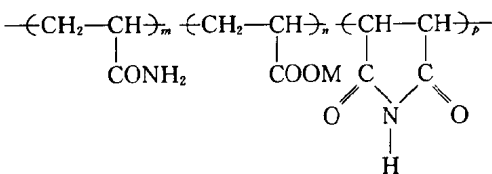
1. 溶解速度慢

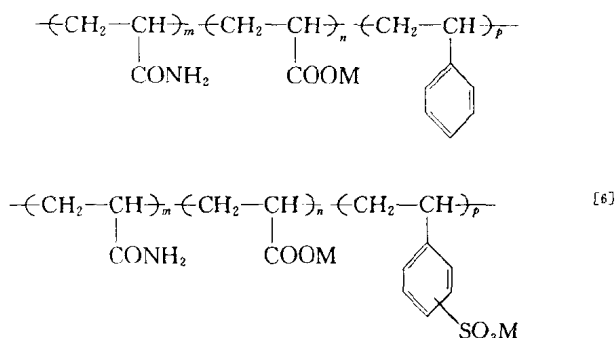
由于 HPAM 颗粒溶解时外面先水化,形成一层水化膜,使水难再进入内部使它继续溶解,所以溶解速度慢。为了提高溶解速度,可将 HPAM 做成悬浮体、乳状液、微乳或用低分子醇(如乙醇、异丙醇等)润湿后再溶解。

2. 降解

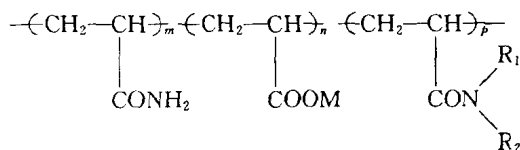
有三种降解,即热降解、剪切降解和氧化降解。

为了减少热降解,要求 HPAM 不要用于超过 93℃ 的地层。此外,还可通过共聚的方法,在结构中引入环结构,提高它的热稳定性,如

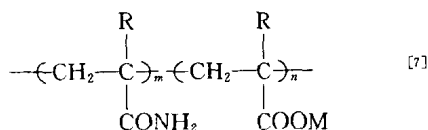




为了减少剪切降解,可用地下合成方法,即将单体(丙烯酰胺)和引发剂(如过硫酸铵)注入地层,在地层中产生聚丙烯酰胺,并控制水的碱度,使它水解。此外,也可通过共聚,在结构中引入支链,提高 HPAM 的刚性,从而提高它的抗剪切能力,如



式中, R_1 、 R_2 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{---C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{OH}$ 等。



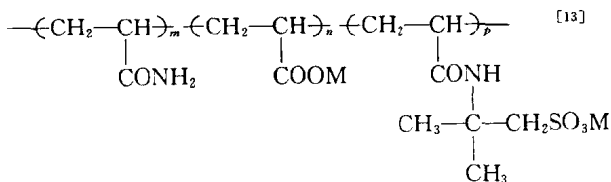
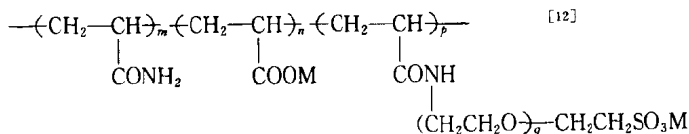
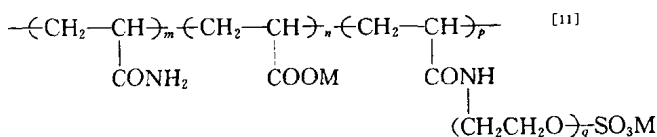
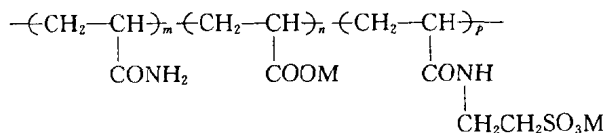
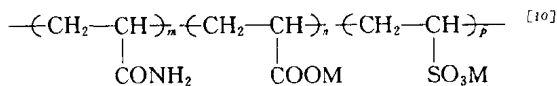
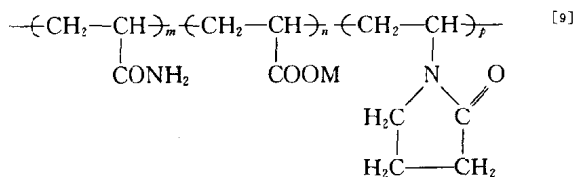
式中, R 为甲基或苯基。

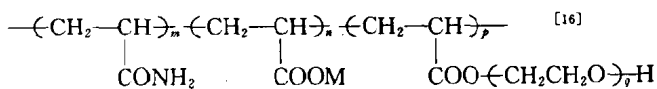
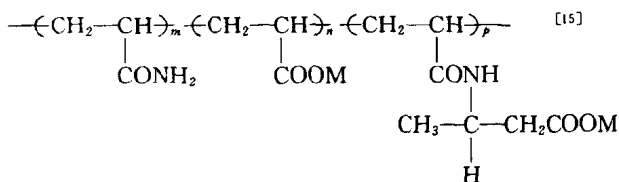
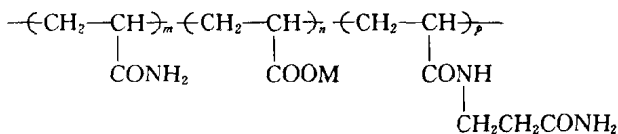
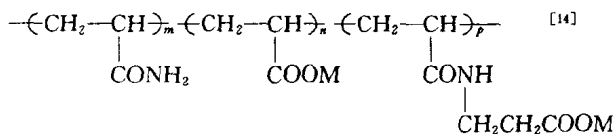
引入的支链还可通过缔合提高聚合物的稠化能力。

为了减少氧化降解,可用除氧剂如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、甲醛、硫脲等除氧。使用除氧剂时,必须将除氧剂用在 HPAM 加入之前,否则除氧剂与溶解氧构成氧化-还原体系,促使 HPAM 更快降解。

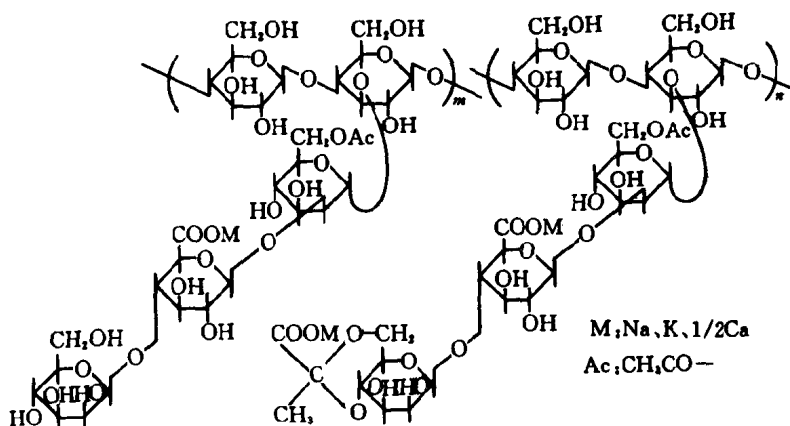
3. 盐敏^[8]

从工艺上,可用预冲洗方法,即用淡水将高矿化度水与聚合物水溶液隔开。淡水用量一般为孔隙体积的 0.01~2 倍,最好为 0.25~1 倍。也可从分子结构上,通过引入强亲水基团的方法,提高 HPAM 的耐盐能力,如





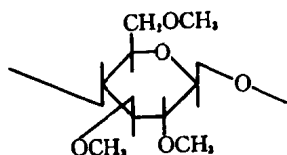
另一类聚合物是生物聚合物 XC



它由黄单胞杆菌属细菌将碳水化合物发酵制得^[17], 相对分子质量为 2×10^6 , 有的高达 $13 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ 。在聚合物驱中, 所使用的 XC 的质量浓度在 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 注入量为孔隙体积的 0.01~0.25 倍。

使用 XC 时所遇到的问题, 有些与使用 HPAM 所遇到的类似, 如溶解慢、热降解、氧化降解等; 有些对 XC 并不严重, 如盐敏和剪切降解; 有些对 XC 特别突出, 如生物降解和微胶堵塞。

为了减少 XC 生物降解, 除使用杀菌剂(如甲醛、戊二醛等, 它的质量浓度为 $5 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)外, 还可通过分子改性达到, 如用甲基化的方法将 XC 中的失水糖单元转变为



的结构, 就可提高它的生物稳定性^[18]。

微胶是相对分子质量大、溶解度低的生物聚合物。它们悬浮在 XC 水溶液中, 在通过地层渗滤面时产生堵塞。为了减少微胶堵塞, 可用酶降解法、过滤法、絮凝法和化学分解法等将微胶除去。

若将 HPAM 与 XC 进行全面比较, 得表 1-1。

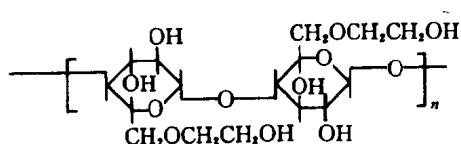
表 1-1 HPAM 与 XC 的比较

对比项目	HPAM	XC	对比项目	HPAM	XC
价格	低	高	生物稳定性	高(好)	低(不好)
温度限制	93℃	71℃	堵塞倾向	低(好)	高(不好)
剪切稳定性	低(不好)	高(好)	在地层中滞留量	高(不好)	低(好)
耐盐能力	低(不好)	高(好)			

表 1-1 说明,HPAM 和 XC 都有各自的优缺点,可根据地层条件选用它们。

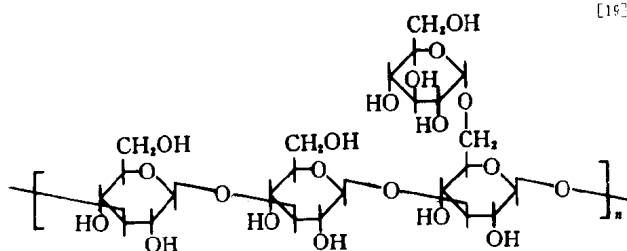
HPAM 和 XC 之外,还有两种值得注意的聚合物,即羟乙基纤维素(HEC)和硬葡聚糖(SG)。

HEC 是一种改性的天然聚合物,由纤维素经碱化和羟乙基化得到,它的结构式为



HEC 的优点是对热稳定(可用于超过 93℃ 地层),对盐不敏感,而且剪切稳定。它的缺点是稠化能力差,用量大,因而提高了使用成本。

SG 是一种生物聚合物,由小核菌属真菌在葡萄糖中发酵制得,其结构式为



SG 像 XC 一样耐盐,并比 XC 有更好的稠化能力(图 1-1)。SG 的缺点是在地层中的滞留量大,因此限制了它的使用。