

油田水的现场分析

K. Robinson
Oil Plus Ltd.

罗知朗 译
王波 校

摘 要

正确的油田水现场分析,对于最大程度地降低注水作业成本和提高原油采收率来讲,是非常重要的。讨论了涉及岩心试验、缓蚀和杀菌等分析方法的新进展,并对传统的现场分析技术的一些局限性进行了评述。

一、引 言

关于注海水系统的设计、作业和监测,在最近几年出版的技术文献中常有讨论⁽¹⁻⁵⁾。尽管也同样地广泛采用着地下水及产出水注入系统,但公开发表的这类讨论却很少。本文讨论了对这三种类型水源进行分析,以评价其作为注入水的适用性,以及优选其化学处理方法时的一些关键因素。这是很重要的,因为不适宜的注入水质和(或)不正确的化学处理,对于油田的经济效益可能有巨大的损害——使修井工作量增加,增多了不必要的设备更新费用,甚至会损失一些可采储量。

二、水 质 要 求

关于长期的成功注水所必需的水质的确定,是多少年来很有争议的话题。Barkman 和 Davidson 提出了一种方法,根据他们关于注入水对微孔膜滤器 (Millipore™ membrane filter) 的堵塞速率标准来评价水质⁽⁶⁾; 其他的作者则根据他们关于悬浮固体值的标准来评价水质⁽⁷⁾。然而,这些标准都只是考虑了问题的一部分。要对水质要求作更全面的评价,必须考虑地层堵塞发生的原因。这些原因可能是:

- (1) 水源水中固有的悬浮固体,如淤泥,浮游生物,等等;
- (2) 由下列原因进入注入水中的悬浮固体:
 - 1) 设备、管线和井的腐蚀;
 - 2) 细菌繁殖;
 - 3) 由于不配伍的水相混合,温度或压力的变化影响物质的溶解度,由此造成水的化学不稳定性(即形成水垢);
 - 4) 添加不稳定的或受污染的化学剂,例如亚硫酸氢铵之类的除氧剂,在其长期的储存过程中,可能因气候炎热而不稳定和析出硫的沉淀;

5) 添加两种或多种能相互反应生出沉淀的化学处理剂, 例如, 使用浓的除氧剂和杀菌剂溶液, 就可能发生这种情况;

6) 污染, 例如由柱塞型注水泵带来的不溶性润滑油造成的污染。

(3) 注入流体与地层岩石间的化学反应, 引起粘土膨胀、微粒运移或岩石与流体的其他作用。岩石不仅可与注入水本身反应, 也可与任何化学添加剂(如杀菌剂、缓蚀剂、防垢剂等)反应; 或者在更早的阶段与钻井及完井流体反应。

考虑到这些不同的潜在的地层堵塞机理, 就要求有各种各样的分析方法, 包括试验室和现场两种方法。在注水作业开始时, 比在正常作业期间要求进行远为复杂和昂贵的分析。为了进行任何水处理方法的逻辑设计, 选择最适宜的化学处理剂, 甚至选择最适宜的水源(如果有多种水源可供利用的话), 都很需要在作业开始时进行分析工作。

理论上, 我们应要求注入水丝毫不含悬浮固体, 完全无菌, 在各种条件下均具有化学稳定性, 而且完全不与岩石发生反应。然而, 事实上这是绝对不可能的。如仅考虑悬浮固体, 我们也不会真的要求它在水中的含量为零; 因为这样在实际上既不可能, 也无此必要。真正要求的是水中存在的粒子不会堵塞吸水层, 从而不会降低井的吸水指数, 甚或导致地层被压裂而降低注水波及面积, 减少可采油量。为此, 只要悬浮固体粒子小得足以通过岩石孔隙喉道就可以了。水中悬浮固体的最大容许尺寸用试验室分析技术确定, 其中包括专门的岩心分析和确定岩心孔隙尺寸的方法, 一般是用压汞法(High pressure mercury interrogation)。考虑孔隙喉道中粒子发生桥堵的统计概率, 对水中存在的粒子数目可以确定一个余量。对于高岭石、纤维状伊利石之类的粘土或其他“微粒”的影响, 也应予以评价。

然而, 较为可取的办法是用现场试验来证实这些分析, 因为在试验室里对水源水中所有粒子的不同形状和性质的研究可能是不充分的。例如, 它们可能非常“粘着”; 如果是采用产出水, 它往往含有被油或蜡包裹的腐蚀产物及垢渣之类物质; 如果是采用海水, 则它往往含有类脂类蜡状物质, 特别在浮游动物繁殖旺期, 更是如此。

三、水质分析

上面谈了一些潜在问题的迹象, 现在转到更专门的现场分析方面来, 集中讨论一些在取样和很“常规”的技术中遇到的典型问题。

(一) 取 样

在取水样时, 需要慎重考虑两个重要的因素, 特别是当取样的目的是为编制处理设计说明书而确定各种参数的界限时, 更要考虑这两项重要因素。

1) 要取有代表性的水样

大多数水类的分析结果都会有一些波动, 即使被认为其组成可能是恒定的最大的水源, 如海水及大洋水, 也因浮游生物的繁殖, 公认它们一季与一季和一年与一年均有所不同。其变化的程度取决于许多因素, 诸如大陆的排水系统, 水中营养物质水平, 大气温度, 地球的环流, 等等。在许多地区, 水的变化还会更快, 可能一天与一天均有所不同, 甚至在更短的时间里也有变化, 比如, 在水深很浅, 气候突变或附近大河泛滥等地区。甚至远离海岸的海水也会有显著的变化, 例如, 流入海洋的水可能受排放的产出水污染, 或者受钻井泥浆及排

弃的钻屑的污染。

含水层的水和油井产出的水,当其由不同层位排出或压力发生变化时,其组分也能发生显著变化。许多井的样品取自新钻成的井,除非它们已畅流数天之后,这些样品可能因受钻井及完井作业的影响,其分析结果不能代表正常作业中水的情况。图1说明中东地区一口酸性水源井样品的粒子尺寸分析结果。该井最初取得的水样是很脏的(注意图1是对数坐标),但不含 H_2S ;经过几天洗井之后,含水层产出的水变得非常清澈,但也有了酸气,水中含 H_2S 浓度达15毫克/升。如果根据初始分析结果设计注入水处理设施,则在作业期间将证明这种设施是完全不适宜的。

任何分析样品的采集,均需小心考虑以保证它尽可能地反映样品在“原地”的真实情况。例如,通过针形阀从3,000磅/英寸²(20,685千帕)压力的管路中取出的注入水样,用最先进的粒子分析方法分析的结果,也是很有问题的;因为高剪切条件可能会使最小的粒子也被破碎。有些人企图提高这种测定结果的精确性,采用了串连的三个取样阀进行取样,按比例把总压降分配给每个取样阀。

采集测定油滴尺寸分布的产出水样,在技术上更加困难;因为通过取样阀的剪切作用,容易造成完全不能反映管道内水样原有状况的更小油滴。图2说明改善产出水取样精确性的一种方法。它是采用一种取样罐,使水不承受高剪切作用而能取得释压的水样。这种仪器的正确使用,要求化验师采用快速多点粒子计数(rapid multipoint particle counting)的快速工作法。图3说明采用与不采用“取样罐”所得的不同结果。它表明,通过针形阀从压力为166磅/英寸²(1,145千帕)的管路中采集产出水样时,油滴所受的剪切作用远大于通过离心增压泵取样时所受的剪切作用。

虽然,已改善了许多类型的在管线上和管线中取样的装置,但仍有许多可以改进之处。

2. 立即分析可能变化的那些参数

我们所关切的许多油田水分析参数,在取样时就会发生变化或(和)在取样之后立即会发生变化。这个问题在前面已经提及,并且是在大气压力下进行分析的结果。最常要求分析的项目是悬浮粒子尺寸的分析,这通常是采用Coulter计数器来进行的。这种仪器是使样品暴露于大气条件下进行分析的。然而,许多油田水与空气接触会发生反应;例如,溶解铁可能与氧反应而成为氢氧化物沉淀,或者因 CO_2 和(或) H_2S 挥发而使水的pH升高,从而沉淀出 $CaCO_3$ 或 FeS 。虽然这些问题可以将仪器保持在惰性气体或 CO_2 环境中操作而在一定程度上获得缓解,但这种适用的工艺技术对于油田现场作业来说就变得太不方便而无法使用了。对于某些反应来说,可以用对样品进行化学稳定处理的办法来解决。图4就是一例,它说明在北非一个水源含水层进行的这种研究的结果。

对于需立即分析的其他关键参数的评论,在后面还将谈到。

(二) 常 规 分 析

本文的目的不是详述分析方法,因为许多分析方法已被各种公认的权威机构如API(美国石油学会),NACE(国家腐蚀工程师学会),ASTM(美国材料试验协会)等早就提出来了^[9-12],虽然其中有些方法已需更新。对于许多易引起错误的重要各点,将在下面提出讨论。

1. 悬浮固体

关于悬浮固体的分析,可从几个方面来考虑,例如,以毫克/升表示的悬浮物的重量,

粒子尺寸, 粒子形状和化学组成, 以及间接性质如可滤性等。丢开粒子尺寸和形状分析不谈, 油田测定水的其他性能最普通的方法是以膜滤器进行的过滤试验, 最常使用的膜滤器是 Millipore™ 系列产品。NACE 规范⁽¹¹⁾ 对这类膜滤器的应用有详细的说明, 而其他许多作者也发表过种种“质量指标”方面的文章^(6, 13-15)。虽然这些文章中每篇都有关于水质指标的内容, 但在从这些数据中引出结论之前, 认识其技术方面的局限性是明智的。应当清楚地认识到, 分析结果是关于薄膜滤器 (一般为150微米厚, 孔眼尺寸为0.45微米) 的表面堵塞, 而不是关于油层岩石 (它们具有完全不同的孔隙尺寸分布、渗透率、孔隙度及表面性质) 的堵塞。因此, 用这些结果计算注水井的半寿期 (half-lives) 是有意但又是很有问题的。

某些操作者曾采用一种所谓“β比”作为整个注水系统水质变化的度量, 并以此逐日定点监测系统的工作质量, 例如用来检查滤器的性能。“β比”由膜滤器过滤试验的结果计算出来, 其表达式为:

$$\beta = \frac{V_{4-6}}{V_{0-1}}$$

图5是东南亚一个注海水系统中三种滤器运转时的性能评价结果。结果清楚地表明, 这些滤器彼此间有明显的差异, 但采用β比并不能显示出这种差异来, 因为它所采用的测定时间间隔太短了。

图6是将图5中所用的同一试验系统的数据, 以另一种方法处理的结果。

采用“Z”斜率来评价过滤试验, 是比采用“β比”更好一些的方法, 因为“Z”斜率是在进行了较长试验时间后取得的结果⁽¹⁵⁾。而且, 它是“正规化”了的, 它的结果是将初始流速与最后的流速对比, 在整个试验期间的温度、压力和水质都保持恒定。逐日的温度变化对“Z”因数只有很小的影响或没有什么影响。“Z”斜率的计算公式如下:

$$Z = \frac{\bar{F}_{0-2} - \bar{F}_{24-30}}{\Sigma V_{30} - \Sigma V_2}$$

然而, 测定试验最初的1或2分钟里的流速是有些困难的, 即使在良好的操作条件下也是如此, 更不必说在风吹雨打的海上平台了。为了使试验进行得既快又容易, 并且往往更精确, 最好是简单地在恒定的20磅/英寸²压力下测定30分钟内通过滤器的流量。然而, 如果要确定其长期的趋势, 而且水温又有变化, 则应当估计到温度对水的粘度的影响, 并从而估计它对流量的影响。

表 1 膜滤器试验结果 (β及Z值), 粒子计数和悬浮固体值

样 品	β 比	Z斜率 (毫升/秒·升)	30分钟过滤量 (升)	粒 子 数 (个/毫升)		悬浮固体值 (毫克/升)
				>1微米	>2微米	
A	0.50	1.75	5.17	46,000	8,000	0.78
B	0.77	0.46	12.45	4,600	600	0.11
C	0.77	1.31	8.43	5,920	520	0.26
D	0.76	1.01	9.34	5,400	680	0.17

说明: A——未经处理的海水; B——2号滤器出口海水;

C——3号滤器出口海水; D——综合过滤水;

1号滤器不在管路中; 参阅图5及图6。

表1对比了上述东南亚某一注水系统包括粒子数目及悬浮固体值的不同指标。

有一个仪器制造商供应一种自动的阻塞指数监测器,可测定一种类似于“Z”斜率的指数。仪器按时间周期作业,带有一个膜滤器片的带式连续供应装置,并且测出的指数可用计算机记录或简单地由卡片记录。

测定注入水悬浮固体浓度的许多困难之一,是它们极为严格和必要的清洁度,其范围往往在0.02—0.1毫克/升之间;即使是未经处理的海水,一般也低到0.2—1.0毫克/升^①。甚至最清洁的水通过直径47毫米、微孔孔径0.45微米的膜滤器的量,往往也不能超过20—30升。因此,膜滤器滞留的固体(干)重量往往低到1—2毫克。表2说明滤出的固体重量远小于膜滤器本身的重量。但是更为重要的是,表2说明滤器本身不仅会在其干重量方面有明显的变化,而且还由于滤膜在制造过程中所用“修饰”材料的溶解而引起重量损失。很遗憾,这种损失对任何一批滤器都没有一个平均数可资利用,也不可能采用“匹配重量滤膜对*” (Matched weight pair) 或“预衡重(不匹配的)滤膜对”(Pre-weighted[unmatched]pairs) 的办法来消除这种误差;因为这种重量损失是不可预计的,而且与持留在滤器上的(悬浮)固体重量相比,是相当大的。注意表2所列的结果,它清楚地表明头三个滤器的重量损失与后三个滤器的重量损失相比,差异是非常明显的;尽管这些滤器是按以上顺序从同一箱滤器中取出的。为了获得有意义的结果,所有滤器在干燥和最初称重之前,有必要对它们都用经0.22微米微孔滤器过滤的去离子水进行冲洗。

其他受到注意的问题,是通常使用的醋酸纤维膜滤器,可能受到加入产出水中的某些化学添加剂(如反相破乳剂)的溶剂基质的严重影响。在此情况下,采用如聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙烯(PTFE)**之类的惰性膜,是很必要的。

2. 粒子尺寸分析

已简述了用Coulter™计数器进行粒子分析的方法。这种仪器有许多精度不同的型号可资利用。它们是相当复杂的仪器,但在注水作业井上普遍使用。往往对最清洁的水源水含有多少

表2 新滤器在预冲洗和干燥时的重量损失

滤器号	原始重量① (毫克)	干燥时重量损失 (毫克)②	冲洗时重量损失③(毫克)					全部重量损失④ (毫克)
			第1次	第2次	第3次	第4次	Σ1-4次 总计	
1	95.7	1.0	0.8	0.3	0.3	0.1	1.5	2.5
2	95.8	1.0	0.6	0.5	0.2	0.1	1.4	2.4
3	94.6	0.6	0.9	0.6	0.4	0.1	2.0	2.6
4	93.8	0.8	0.2	0.1	0.1	0.2	0.6	1.4
5	94.5	0.6	0.3	0.3	0.0	0.1	0.7	1.3
6	96.5	0.7	0.5	0.1	0.0	0.3	0.8	1.6

说明: ①减去了膜滤器外壳的重量。

②在80℃干燥后,在干燥器(收湿器)中冷到室温后的重量损失。

③用50毫升经0.45微米滤器过滤的去离子水冲洗,然后烘干,在干燥器中冷却后称出的。

④与原始重量之差。

* 选用重量相当的一对滤膜作对照试验以补偿重量损失。——译者

**原文为: “such as PVDF for PTFE”, 疑为 “such as PVDF or PTFE” 之误。——译者

粒子不进行鉴定。例如，清洁的海水，如北海中部或南中国海的海水，往往每毫升含有多达20,000—40,000个直径大于1微米的粒子，但其悬浮固体（干重）却只有0.2毫克/升。而较脏一些的海水，如一般的浅海或近海湾区的海水，往往每毫升含有200,000—500,000个直径大于1微米的粒子，但其悬浮固体（干重）仍然只有1—2毫克/升。目前，只有Coulter™计数器可以在这种浓度下对粒子进行鉴定，因此，尽管它有其局限性——主要是因它是一种不在管道上直接进行测量的仪器，但仍被广泛地应用。

曾经发展了激光、超声波及消光等检测原理的其他分析仪器。到目前为止，这些仪器仍限于只能计量少量的粒子数；但这些仪器在管路上监测高质量注入水可能是有价值的。对于在取样时会很快发生变化的水类而言，例如含油的、无氧的或含气的水类，这类仪器是特别有利的。一般而言，这些计数器是据粒子的投影面积而求出其直径值的，而Coulter™计数器则是测量粒子的体积，并以相等体积的球体直径来表达测定结果。

因为Coulter™计数器内的测量系统非常灵敏，在使用这种仪器时必须特别小心，它特别容易受干扰。在现场应用这类仪器时，曾遇到过各种干扰。要小心地消除电源的尖峰信号，应当使用线路电压调节器而不能用简单绝缘的变压器。甚至声频噪音及高频无线电波也能严重影响仪器的效果。后者对于最高级型的Coulter™计数器的影响特别严重，因为它们的灵敏线路板似乎更易感受无线电信号。试验表明，有一种型式的计数器（不是最简单的工业用D型）很易感受27兆赫兹的民用频带波的影响，而另一种较高级的型式则易受156兆赫兹甚高频海上频带波的干扰。这可能是特别讨厌的事，当油田上使用各种发射器再加上巨型电动机（例如钻机起吊工作所用的直流马达，注水泵的直流马达等）可能产生一大组频率的发射波，仪器将受到严重干扰。克服此种麻烦的办法，通常是将仪器装在一钢质试验舱内，舱内没有任何发射源，或者将仪器装在一法拉第盒中。操作仪器的分析员应经过全面的培训并熟悉仪器的使用方法，而且，同样重要的是，对于所得结果要认真观察和全面思考，不能只将结果抄下就了事。当一种仪器看来很复杂时，往往都要这样对待。然而，尽管有这些限制，在困难的操作条件下使用Coulter™计数器，还是得到过良好的结果。例如，在一艘供应船或者甚至在无动力的井口平台上，当用电池组及伏特变流器作动力源时，测出的结果是令人满意的。

3. 其他常规分析

其他许多“常规”分析，仍然需设计专门的方法和设备以求得正确的数据。这通常是因为样品在管线中和经过降压并暴露在大气中的条件不同，可能会使其性质完全改变。这类专门方法和设备特别适用于水层水（水源水）、产出水以及脱气注入水等，但一般不用于未经处理的海水（原海水）或其他与大气平衡了的水类。这些方法的细节太复杂，不能在这里介绍，但可以指出，这些方法特别适用于测定以下参数：

- （1）二氧化碳及其平衡产物；
- （2）硫化氢及其平衡产物；
- （3）pH值；
- （4）溶解的及不溶解的铁；
- （5）溶解氧、全氧、游离氧及结合氧，以及需氧量；
- （6）浮游动物、浮游植物以及绿色体（Chlorophyll）；
- （7）起泡倾向。

(三) 特殊分析

本文开始就提到作为油层堵塞潜在原因的一些参数。引起堵塞的原因往往是难以证实的,因为涉及的机制复杂,而且可能同时涉及多种机制。通常遇到的堵塞是由细菌、腐蚀产物以及其他悬浮固体等因素综合引起的。为了阐明这些问题和能够逻辑地提出补救措施,需要应用特殊的分析技术。在这方面最近出现了某些进展,现概述如下。

1. 岩心试验

应用膜滤器评价水质的方法在前面已经谈到,而且这是一种有效的分析手段。然而,应用这种测试结果计算注水井的半寿期或说明油层堵塞的机制,却是颇有问题的。在最近几年中已实验过用真实岩心块进行测试⁽¹⁶⁾,发现它有许多优点;如果小心选择,它们的孔隙尺寸和表面化学性质都可能与吸水层直接相关。从人造岩心块(往往是用氧化铝作成)也能得到有用的数据。岩心可安装在不同设计的岩心试验器中,并可在现场用实际采用的注入水通过。这样,可以评价多种效应,例如,孔隙堵塞可能是由于:

- (1) 注入水中的悬浮固体;
- (2) 岩心块内的微粒移动;
- (3) 粘土膨胀;
- (4) 油类引起的相对渗透率变化或乳化液堵塞;
- (5) 共生水与注入水不配伍或注入水不稳定而发生的水垢沉积;
- (6) 注入水中的化学剂如水垢抑制剂、缓蚀剂、杀菌剂等等在油层温度下可因受热分解而生出的沉淀;
- (7) 一些化学剂的间接效应,如有些化学剂可使微粒或粘土游离而使其运移,直到它们在孔隙喉道处堵住。

此外,也可研究渗透率提高的情况,这可能是由下述一些原因引起:

- (1) 经返排处理使固体粒子排出地层;
- (2) 用漂白粉消除了生物性淤塞物⁽¹⁷⁾;
- (3) 使粘土及微粒稳定;
- (4) 用表面活性剂或微乳液将油清除;
- (5) 用酸或EDTA之类将水垢清除;
- (6) 利用酸类或注入水本身的淋溶作用溶解除去了地层中粒子胶结物或基岩物质。

看来似乎涉及了许多机制,但要确定哪些是试验时的主要因素,却颇为困难。实际上,偶然还可能出现这样的情况,即引起渗透率提高的作用与引起堵塞的作用同时发生。例如,图7表示一条渗透率降低试验曲线,它表明一块石灰岩岩心注水的情况。以pH值为6.2经亚微米级滤器过滤的地层水对岩心进行水驱,最初在岩心中发生了某种溶解作用,然而,当继续用经10微米滤器过滤的水进行水驱时,由于侵蚀性的酸性盐水使水源井的管柱腐蚀,在水中出现硫化铁沉淀,于是造成了岩心堵塞。为了评价这一复杂的、可在任何特定系统中发生的过程,可能需要进行许多“渗透率降低试验”,包括使用经过过滤的和没有经过过滤的水,注入和不注入化学处理剂等等对比试验。

试验程序必须小心计划。应考虑岩心材料的性质、注入水的性质及其可能受到的化学及物理处理。试验还应当在实际的(逼真的)条件下进行,特别是当这些条件影响着各种机制

的化学反应时，更应注意。例如， CO_2 的溶解度影响pH值，而且随压力及温度而变。再如，通过岩心的流体速度可能影响微粒的运移，如果这种运移在油层中，特别是靠近井筒部分发生，可能导致渗透率降低时，就必须予以考虑。习惯上多是将岩心块封装在一种热固型树脂中以便在现场使用，如果岩心胶结不良，还要在其端部用一筛网予以支持。当覆盖压力的影响重大时，则可采用双轴或三轴的“Hassler”型岩心夹持器。如果试验是以经过储存的岩心进行时，这样做也是更为合适的。

2. 水垢的抑制

油田产出水中的水垢形成或沉淀，从开始采油以来就一直引起严重的麻烦，并使作业成本增加。由于注水作业的应用推广，使这一问题变得更为常见。可能因压力及温度变化而影响 CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 SrSO_4 之类化合物的溶解度，从而导致水垢生成。这些水垢也可能是因不配伍水（如含 Ba^{++} 量高的地层水与含 SO_4^{--} 量高的海水）的混合而生成。这四种水垢在油田水系统中是人们所常考虑者。虽然还有其他许多种水垢，如 FeS 、 FeCO_3 、 SrCO_3 等，也是可能发生的。

为了尽可能地减少作业的麻烦，在油田注水及采油系统中广泛地采用阻垢剂，它们一般是有机化学品，如磷酸酯类，磷酸盐类，聚丙烯酸盐（酯）类及多羧酸盐类等等。

许多化学剂供应商各自都倾向于拥有略为不同的产品。因为水化学是很复杂的，具有无限个溶解离子的组合方式，甚至配方的微小差异，也可显著地影响其行为。再者，这些阻垢剂，如它们的名称所暗示的，并不一定能长期阻止水垢形成，而只能延缓它们的形成。这种延缓作用往往是适用于采油系统的，只要在产出水离开采油井之前，最好是在离开采油系统之前能制止水垢形成就可以了。然而，如果它只能在水进入油层之前延缓水垢形成，就可能对注水系统是不适用的。显然，对每一系统需进行许多阻垢剂的评价试验，以保证选定的化学剂能满足特定条件的要求。例如，在一个注水系统中的阻垢剂必须是：

- （1）能在数天之内提供全面的阻垢作用——至少其阻垢时间应足以让任何（可能的）沉淀从井筒进入油层深处，而对渗透率只有微不足道的影响。
- （2）在注水井井底注水温度下是稳定的（并不需要在原始地层温度下稳定）；
- （3）对于油层岩石本身没有坏作用，不然的话，它就可能使地层吸水能力降低，例如使地层微粒被释放和运移而造成堵塞。

（4）与水及其他化学处理剂配伍。有些阻垢剂添加过量时，实际上会使沉淀量增多。

在采油系统中，所需阻垢剂因处理方法不同而可能略有不同：将阻垢剂“挤入”产油层；通过小直径管柱或环形空间向井下加药；或者简单地将药剂加在地面设备中。在采用“挤入”法时，阻垢剂必须：

- （1）是一种有效的阻垢剂，能避免在油层的泄油带，通过射孔孔眼及油嘴时，以及通过井的管柱及地面设施时形成水垢而造成作业问题；
- （2）在地层温度下稳定；
- （3）与地层流体配伍；
- （4）能很好地吸附在油层岩石上，且能以要求的速度解吸，比如说，在足够的时间里（比如说3—4个月）保持10毫克/升的释放浓度，不会在开头的时间内有太多的阻垢剂损失；
- （5）对地层岩石没有坏作用，例如，不会导致严重出砂。

显然,要求油田阻垢剂具有一定的特性是完全必要的,而进行必要的试验来正确评价适用的化学剂又是十分复杂的。通常,用简单的瓶试验先筛选一个少量的阻垢剂名单。这种方法是将水的混合样品加上不同浓度的阻垢剂放入密封的烧瓶中,在适当的温度下保温数天,然后测定析出的水垢量,得出一个最有效的阻垢剂初选名单。然而,瓶试验是在静态条件下并且常是在大气压力下进行的,因此,还应进行更为实际的试验。这些试验包括:在井底温度和压力条件下作业的试验,使水样流过管子或岩心样品,以模拟油层条件,特别是在注水井或采油井近井筒地带的条件下进行的试验,以及使水样流过油管或地面设施的试验等等。表3说明用瓶试验获得的海水与共生水混合物的数据,而图8则表明在动态的管子试验中获得的压力差的变化曲线。这种动态试验可以用来测定阻垢剂防止水垢粘附在管子上的效率。也可将流过管子的水通过过滤器来收集生成的水垢,以评价阻垢剂防止不粘附水垢形成的能力。对于采油系统来说,前者更为重要;对于注水系统而言,两种试验均是重要的,因为即使少量的不粘附水垢也足以在吸水层内引起堵塞。通常,试验是在实验室内用“模拟”注入水及共生水进行的,但较为可取的是在现场用“真实”的水类进行,特别是在某些水类明显含有一些天然阻垢剂时更需如此;有许多海水看来是有这种情况的。

表 3 阻垢剂的瓶试验结果

阻 垢 剂	阻垢剂浓度(毫克/升)	沉 淀 量(毫克/升)	阻 垢 效 率(%)
空 白	0	242	—
A—磷酸盐	10	5.0	98
	15	2.5	99
	20	4.2	98
B—磷酸盐	10	164	32
	15	4.8	98
	20	33	86
C—聚丙烯酸盐	10	172	29
	15	10.2	96
	20	10.2	96
D—聚丙烯酸盐	10	196	19
E—聚丙烯酸盐	10	194	19
F—磷酸盐	10	208	14

说明:试验是用1:1海水与共生水进行的;试验温度为95℃,保持4天。

表3和图8的对比,表明瓶试验中最佳阻垢剂A在动态试验里仍然是最佳者。然而,更为重要的是,在瓶试验中当浓度为15—20毫克/升时效率接近A的阻垢剂B与C,在动态试验里表现的阻垢效率却非常不佳。事实上,它们对管子堵塞的影响,甚至比不加阻垢剂的对照试验更坏。这清楚地说明,动态系统与静态系统相比,在结垢的开始、晶体的生长和附着之间存在很大的差别。甚至可以说,错用不适宜的阻垢剂,将会使结垢问题更为严重。

3. 阻止腐蚀

就降低作业成本而言,选用最有效的缓蚀剂是非常重要的。这表现在:

- (1) 防止了注水井被腐蚀产物堵塞;
- (2) 消除了注水井口安装井口滤器的需要;
- (3) 减少了注水设施维修的停工时间;
- (4) 减少了更换设备的费用;
- (5) 避免了因设备故障带来的意外停工时间;
- (6) 减少了化学处理剂的消耗量。

有许多评价缓蚀剂的标准方法⁽¹⁹⁾,但大多是相当简单的评价挂片(Coupons)重量损失的静态试验。

如果在真实的动态条件下进行试验,则试验结果将更有意义。图9表明一种在现场评价缓蚀剂的“腐蚀评价试验仪”(Corrosion Evaluation Test Rig),这种试验仪使水连续地流过一系列分别装有线性极化电阻器(LPR),pH及溶解氧探针的试验槽。应用一些腐蚀探针来测量瞬时腐蚀速率(应用LPR)和坑蚀电位(应用Potentiodyne™仪)。这些试验可以在侧流(Side stream)上正确地评价缓蚀剂,以避免在所试的一种或多种缓蚀剂失效时发生使主要设施暴露于严重腐蚀条件下的风险。图10说明两种缓蚀剂腐蚀速率的综合图,其中一种缓蚀作用良好,使腐蚀速率降低75%,而另一种的效率则低得多,只有44%的保护作用。第二种(较差的一种)缓蚀剂在静态的瓶试验中,对腐蚀挂片的缓蚀效率是与第一种相似的,它们的保护作用分别为75%及73%,但在流动条件下第二种的缓蚀效率却明显变差了。试验用水是盐度很高的地层水,其溶解固体总量为243,000毫克/升,pH值为4.2(含CO₂很高),温度72℃。图11是用早期的失重试验、膜的附着性试验以及用LPR测定腐蚀速率的试验,从20种缓蚀剂中选出的最佳者的最后优选结果。该图表明,腐蚀速率可降低93%,从89密尔/年(2.22毫米/年)降低到6密尔/年(0.15毫米/年)。甚至采用这种最佳的缓蚀剂,这种水对碳钢仍然具有讨厌的高腐蚀速率,因此最好采用塑料衬管作水源井的出水管、地面输水管和注水井的注水管。在设计注采系统之前如没有进行研究,就可能会选错材料,并在投入使用之后很快出问题。

4. 杀菌剂评价

多少年来,就已认识到油田中细菌造成的严重麻烦⁽²⁰⁾,特别是硫酸盐还原菌(SRB)产生H₂S引起的腐蚀问题。

最近,更认识到大多数细菌是粘附在固体表面上而不是自由地浮游在水中繁殖;这就是说,它们是固着的而不是浮游的。对注水系统中SRB的传统计数方法是取1毫升水样在培养基中连续稀释,培养28天后,对变黑的培养瓶数进行统计分析,计算出原来水样中最可能的细菌数(MPN)。然而,在这1毫升原始水样中可能只含有很低的或“假的”浮游细菌数,用上述方法计数,可能会低估管壁上细菌问题的严重程度。在一个SRB菌落下的H₂S侵蚀,可能就会引起严重的腐蚀问题。

认识到传统分析方法的这种局限性,Calgary大学发展了一种新技术。这种新技术采用一种生物膜取样器,它具有一个在“Robbins”刮膜装置中的活动柱栓系统⁽²¹⁾,这些柱栓可以周期地活动并刮下座生细菌的菌膜,然后将菌膜破碎,应用传统的系列稀释灭迹技术进行计数^(22,23)。还发展了一些应用“外萤光”⁽²⁴⁾或放射性同位素⁽²⁵⁾的更快速的计数方法,但这些方法并不真正适合于一般油田分析工作者在现场使用。

图12表明一种方便型的处理生物柱栓和改进了的“Robbins”刮膜装置。图13是一个柱

柱上的菌膜扫描电镜 (SEM) 图, 此柱栓曾装在一種酸性地层水水源井的出水管线上; 图中的弧形物是硫酸盐还原菌。采用这类柱栓不仅可更真实地测定系统中的细菌数, 而且也可以有效地估计杀菌剂的效率。现场曾采用过一种杀菌剂评价试验仪, 它具有一系列管子, 每个管子都具有许多柱栓。这种试验仪如图14所示, 它可以同时对对比好几种在流动条件下抑制菌膜形成的杀菌剂的效率。据划分出来的繁殖剖面, 可选出最佳的杀菌剂, 而不必在主要设备中进行长期而又昂贵的“试验”——这种试验可能会因一些杀菌剂试样无效而带来风险。试验器得出的结果, 可以为所试的水系统提供最有效的杀菌剂浓度、需要的接触时间、间断给药的频率等数据。采用这些改进的监测和评价技术, 对注水系统是特别重要的, 因为采用低劣的杀菌剂不仅浪费许多购买化学剂的金钱, 而且可能由于腐蚀和堵塞问题而造成很高的“隐蔽”费用。

四、数据的有效性

许多新的或修正的技术, 使油田水测试和某些油田化学剂评价的方法更为科学合理。本文提供了有关这些技术的某些细节。在油田上使用计算机, 对于处理从复杂的监测系统得来的大量数据和提供更易了解的趋势分析来说可能是很有价值的。这种方法正日益普遍地用于很复杂的海上平台; 但是, 在应用这些数据时仍应持谨慎态度, 因为经常会出现明显的错误。这些错误可能来自许多方面, 但经常是由于操作者所受到的训练不佳造成的。这往往是因为 (至少有部分是这様) 没有意识到与油田作业有关的水化学、生物学、监测系统和试验环境的复杂性。更多地了解正确处理注入水的重要性, 特别是它对注水作业的重要性, 将有助于纠正这些错误。

五、结 论

提出了一些数据, 说明在油田现场水分析中所能出现的某些错误。这些错误既可能在取样时发生, 也可能在分析工作中发生; 特别是在分析确定悬浮固体和粒子尺寸分布时发生。

利用最近改进的油田水化学处理剂评价技术, 提供了使加药量最优化以降低作业成本的可能性。然而, 更重要的是, 这些技术能选出最有效的化学剂, 而这对阻垢剂、杀菌剂及缓蚀剂的选用是非常重要的; 因为, 如果采用了无效的化学剂, 将不得不更换设备和修井, 甚至会丧失可采原油储量, 从而不必要地使采油成本增高。

最基本的是, 对任何水质及化学剂的评价方案都要给予充分的考虑, 从而使它们提供的数据, 就它们的目的而言, 是富有意义的。因此, 注入水的水质不仅必须与吸水层的特性相关, 而且也要与注水系统中水质可能变化的情况 (例如, 由于腐蚀、细菌繁殖, 等等) 相关。从油田作业的各个方面加深了解油田水化学、生物学、腐蚀、分析技术等复杂性, 能提高注水油田的原油采收率。

符 号 说 明

β ——膜滤器试验的比率;

V_{4-5} ——在第5分钟内通过膜滤器滤出的滤液体积, 毫升;

V_{0-1} ——在第1分钟内通过膜滤器滤出的滤液体积, 毫升;

Z ——膜滤器试验的斜率, 毫升/秒·升;

$\bar{F}_{0-2}$ ——在最初2分钟内通过膜滤器的平均流量, 毫升/秒;

$\bar{F}_{28-30}$ ——在30分钟过滤试验的最后两分钟里通过膜滤器的平均流量, 毫升/秒;

ΣV_2 ——在最初2分钟里通过膜滤器流出的累计滤液体积, 升;

ΣV_{30} ——在30分钟里通过膜滤器流出的累计滤液体积, 升。

参 考 文 献

1. Jorjue, H.A.: "How to Treat Seawater for Water Injection", Petroleum Engineering International (November 1984) 28-34.
2. Lindlor, J.C. and Stoffer, K.G.: "A Case Study of Seawater Injection Incompatibility", J. Pet. Tech. (July 1983) 1256-1262.
3. McCune, C.C.: "Seawater Injection Experience - An Overview", J. Pet. Tech. (October 1982) 2265-2270.
4. Matthews, R.R., Tunsal, T. and Mehdizadeh, P.: "Evaluation of Seawater Filtration Systems for North Sea Applications", J. Pet. Tech. (May 1985) 843-850.
5. Smith, J.P.: "Commissioning and Operational Experiences of Java Seawater Treating Facility", (July 1985) 1276-1284.
6. Barkman, J.H. and Davidson, D.H.: "Measuring Water Quality and Predicting Well Impairment", J. Pet. Tech. (July 1972) 865-873.
7. Wright, C.C.: "Rating Water Quality and Corrosion Control in Waterfloods", Oil and Gas J. (May 1963) 154.
8. Mitchell, R.W. and Finch, E.M.: "Water Quality Aspects of North Sea Injection Water", J. Pet. Tech. (June 1981) 1141-1152.
9. "Recommended Practice for Analysis of Oil Field Waters", API-RP-45, second edition, American Petroleum Institute, Washington, D.C., USA. (November 1968).
10. "Recommended Practice for Biological Analysis of Subsurface Injection Waters", API-RP-38, third edition, American Petroleum Institute, Washington D.C., USA (December 1975).
11. "Methods for Determining Water Quality for Subsurface Injection using Membrane Filters", NACE Standard TM-01-73 (1976 Revision), National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.
12. 1985 Annual Book of ASTM Standards, Volumes 11.01 and 11.02 - Water. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., USA.
13. Cerini, W.F.: "How to Test Quality of Injection Water", World Oil (August 1953) 189-190.
14. El-Hattab, M.I.: "GUPCO's Experience in Treating Gulf of Suez Seawater for Waterflooding the El Morgan Oil Field", J. Pet. Tech. (July 1982) 1449-1460.
15. Chang, C.K.: "Water Quality Considerations in Malaysia's First Waterflood", presented at 5th Offshore South East Asia Conference, (21-24 February 1984), Singapore.
16. McCune, C.C.: "On-Site Testing to Define Injection - Water Quality Requirements", J. Pet. Tech. (January 1977) 17-24.
17. Read, P.A. and Ringen, J.K.: "The Use of Laboratory Tests to Evaluate Sealing Problems during Water Injection" SPE Paper 10593 presented at 1982 SPE Sixth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Dallas, Texas, USA. (January 1982).
18. Clementz, D.M., Patterson, D.E., Aseltine, R.J. and Young, R.F.: "Stimulation of Water Injection Wells in the Los Angeles Basin By Using Sodium Hypochlorite and Mineral Acids", J. Pet. Tech. (September 1982) 2087-2096.
19. "Laboratory Corrosion Testing of Metals for the Process Industries" NACE Standard TM-01-69 (1976 Revision), National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.
20. "The Role of Bacteria in the Corrosion of Oilfield Equipment" NACE TPC No.3, 1976, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA.
21. Ruseska, I., Robbins, J. and Costerton, J.W.: "Biocide Testing Against Corrosion Causing Oilfield Bacteria Helps Control Plugging", Oil and Gas J. (March 1982) 253-264.
22. Rosser, H.R., Purdy, I.L. and Roberson, G.R.: "Development of Biocide Application Parameters For Sessile Bacteria Control in a Large Seawater Waterflood System", paper presented at UK Corrosion '84 Conference, London, UK. (November 1984) 139-145.
23. Surinach, P.P., Hoffmann, H.N. and Bernhardt, H.W.: "An Examination of Sulphate Reducing Bacteria on Biofouled Surfaces", paper presented at UK Corrosion '84 Conference, London, UK. (November 1984) 157-164.
24. Geesey, G.G. and Costerton, J.W.: "Bacterial Biomass Determinations in a Silt-Laden River: Comparison of Direct Count Epifluorescence Microscopy and Extractable Adenosine Triphosphate Techniques", ASTM STP 695, 1979, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa., USA.
25. Hamilton, W.A. and Sanders, P.F.: "Sulphate-Reducing Bacteria and Anaerobic Corrosion", Section 1.3 of Corrosion and Marine Growth on Offshore Structures, published by Ellis Horwood, Chichester England, 1984; Edited by Lewis, J.R. and Mercer A.D.

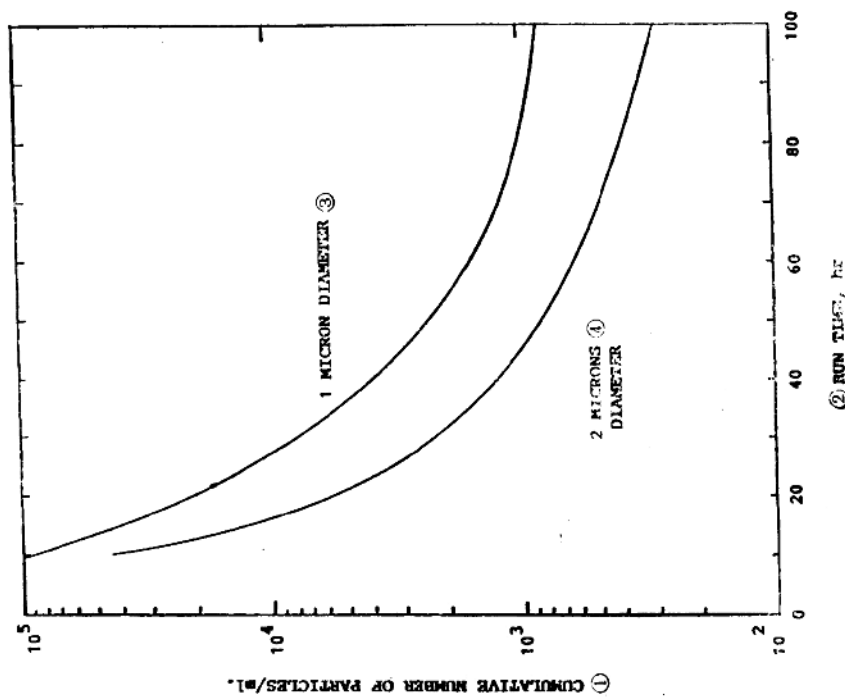


图 1 ——一口新的水源井在排液洗井期间的粒子分析结果
 ①每毫升水中粒子的累计数；②排液时间, 小时；③1微米直径的粒子；
 ④2微米直径的粒子

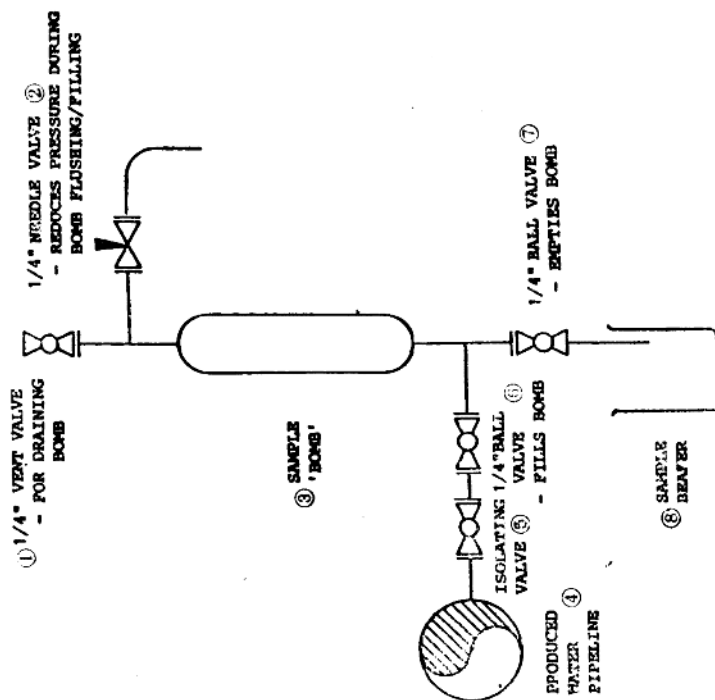


图 2 含油产出水在低剪切作用下取样的取样罐总成示意图

①1/4英寸放空阀 (使罐排液)；②1/4英寸针阀 (在罐冲洗和充液时降压)；
 ③取样罐；④产出水管线；⑤隔离阀 (缓冲阀)；⑥1/4英寸球阀 (使罐充液用)；
 ⑦1/4英寸球阀 (使罐排空用)；⑧取样烧杯

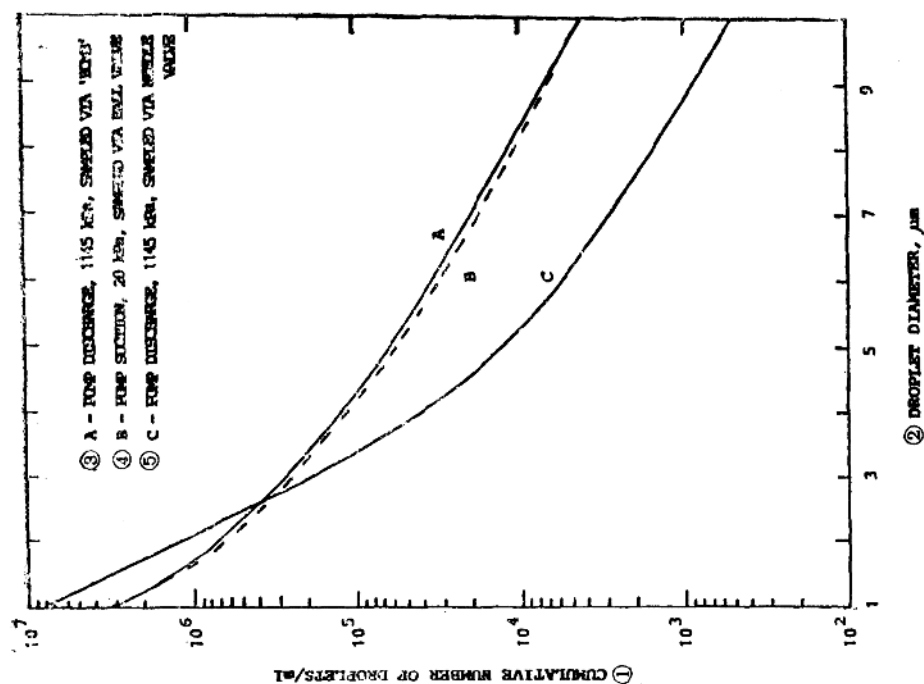


图 3 在高剪切及低剪切作用下产出水中油滴尺寸分布情况
 ①每毫升水中油滴累计数；②油滴直径，微米；③在1,145千帕压力下，通过取样罐在泵出口取样；④在20千帕压力下，通过球阀在泵入口（上水口）取样；⑤在1,145千帕压力下，通过针形阀在泵出口取样

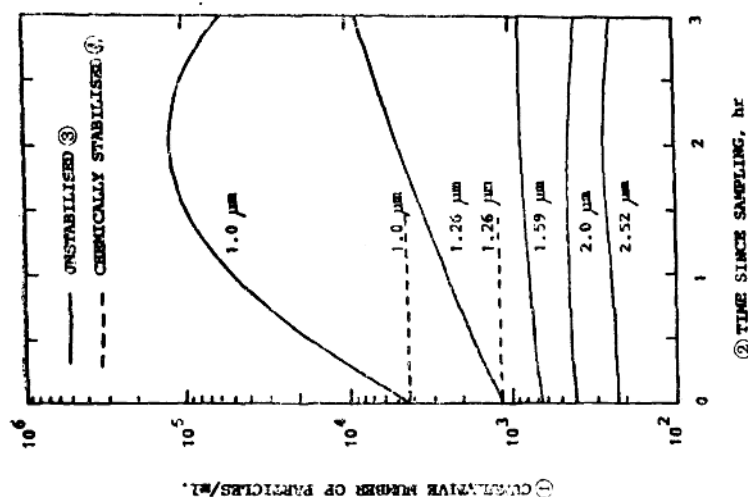


图 4 能与空气反应的地层水样品与大气接触后其中粒子尺寸分布的情况
 ①每毫升水中粒子的累计数；②取样之后的时间，小时；③未经稳定的水样；④经化学稳定了的水样

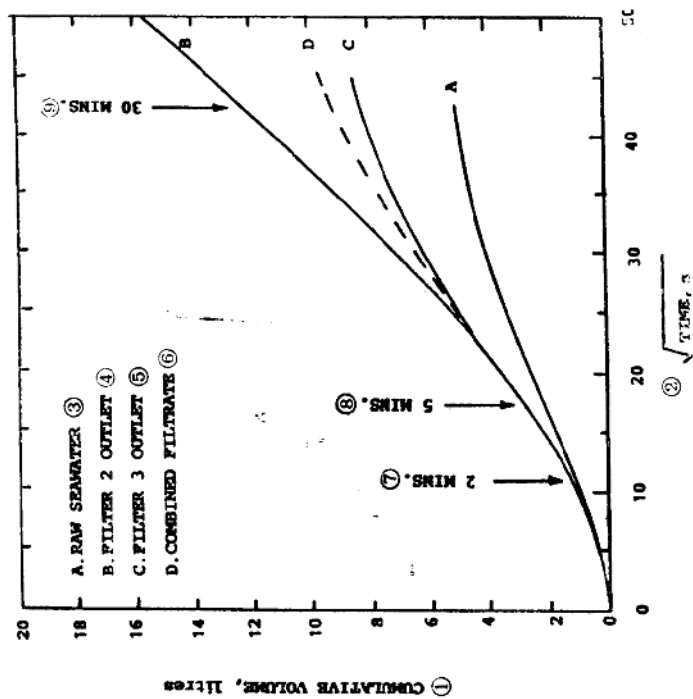


图 5 经过过滤和未经过滤的海水膜过滤器斜率试验结果
①累计容积,升; ②时间,秒^{1/2}; ③未经处理的海水; ④2号过滤器出口海水; ⑤3号过滤器出口海水; ⑥综合过滤水; ⑦2分钟; ⑧5分钟; ⑨30分钟

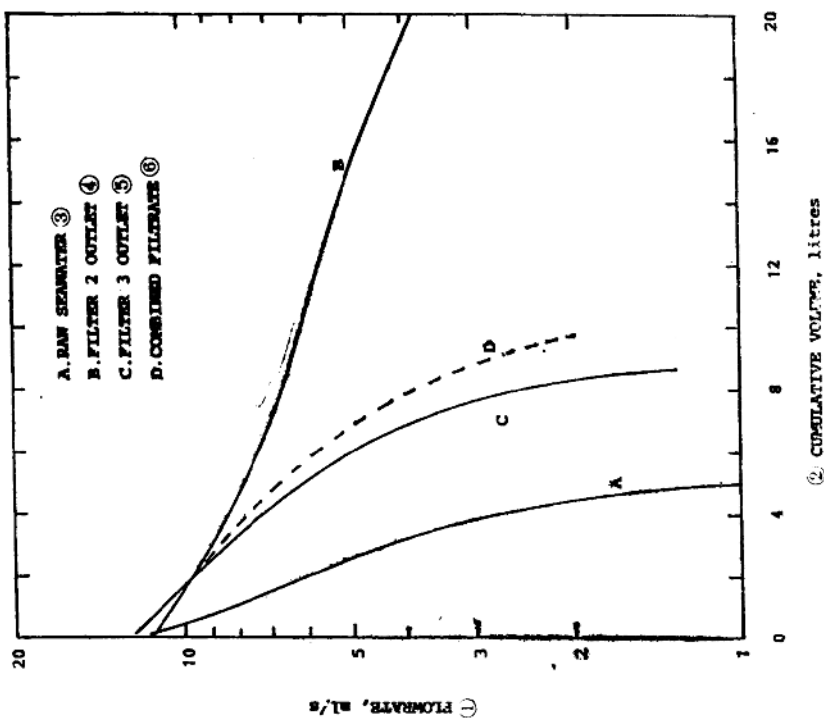


图 6 未经处理和经过过滤的海水膜过滤器斜率试验结果
①流量,毫升/秒; ②累计容积,升; ③未经处理的海水; ④2号过滤器出口海水; ⑤3号过滤器出口海水; ⑥综合过滤水

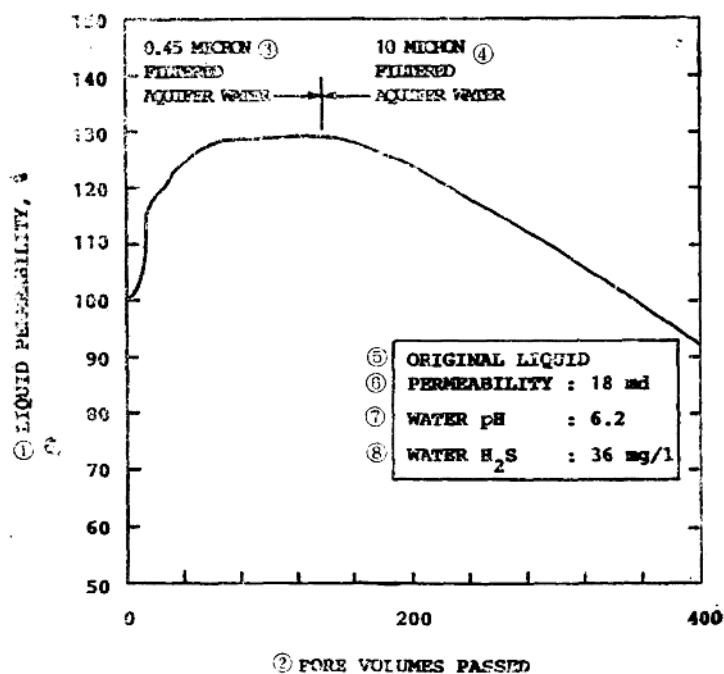


图 7 在石灰岩岩心块上用已过滤的地层水水驱前进行的渗透低率降试验的结果
①液相渗透率, %; ②通过的流体量, 孔隙体积倍数; ③用0.45微米滤器过滤的水层水; ④用10微米滤器过滤的水层水; ⑤+⑥原始液相渗透率为18毫达西; ⑦水的pH值为6.2; ⑧水中H₂S含量为36毫克/升

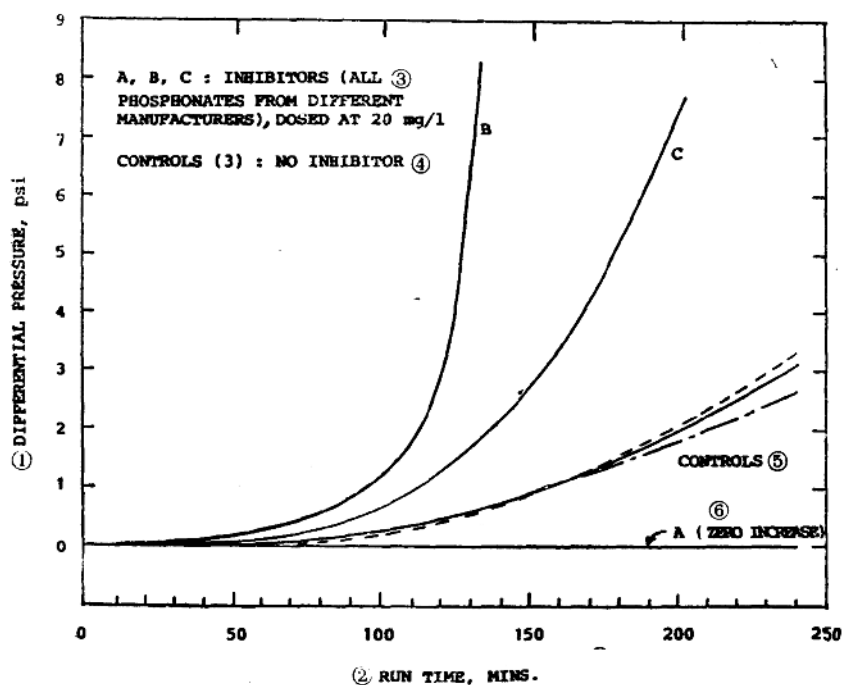


图 8 管子动态结垢试验中的压差剖面 (使用阻垢剂与不用阻垢剂的对照)
①压力差, 磅/英寸²; ②试验时间, 分钟; ③A、B、C为三种得自不同厂家的膦酸盐阻垢剂, 加量均为20毫克/升; ④三个对照试验, 未加阻垢剂; ⑤对照试验; ⑥A (压力差增量为零)

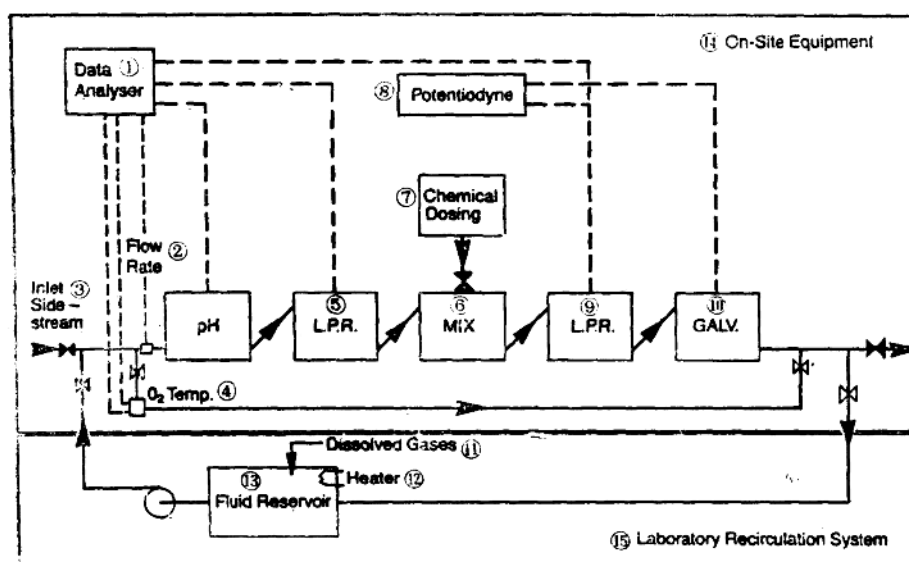


图 9 现场腐蚀评价试验仪示意图

①数据分析师；②流速；③侧（支）流入入口；④测温及测氧探针；⑤线性极化电阻；⑥混合器；⑦化学剂加药器；⑧Potentiodyne仪；⑨线性极化电阻；⑩电流腐蚀探针（GALV）；⑪溶解气体；⑫加热器；⑬流体储罐；⑭现场设备；⑮实验室回路循环系统

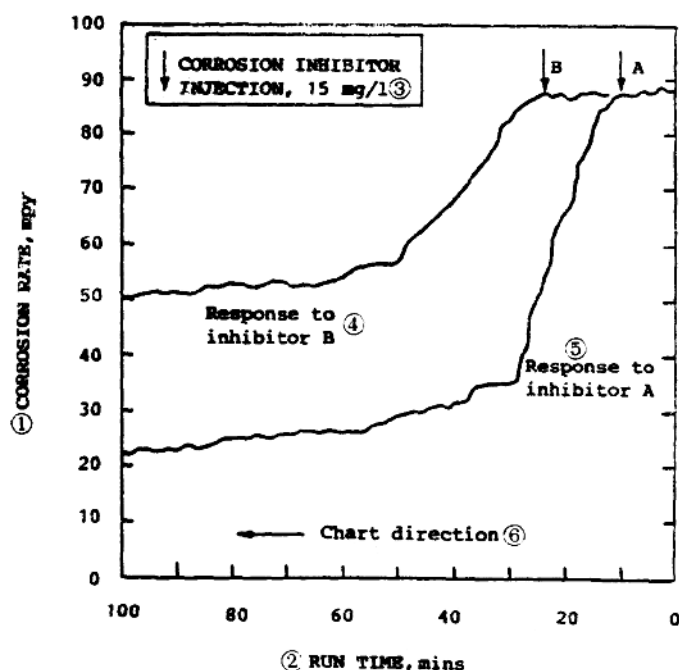


图 10 动态腐蚀试验的腐蚀速率（用两种缓蚀剂）

①腐蚀速度，密耳/年；②试验进行时间，分钟；③注入缓蚀剂，15毫克/升；④缓蚀剂B的反应；⑤缓蚀剂A的反应；⑥记录卡片运动方向