

M⁺

水溶性阳离子高分子

在油田中的应用

宋万超 主编

M⁺

M⁺

石油工业出版社

水溶性阳离子高分子 在油田中的应用

宋万超 主编

石油工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

水溶性阳离子高分子在油田中的应用/宋万超主编.
北京:石油工业出版社,2002.5

ISBN 7-5021-3781-5

I.水…

II.宋…

III.阳离子-水溶性高聚物-应用-油田开发

IV.TE3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 033982 号

石油工业出版社出版发行
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
河北省徐水县印刷厂印刷

*

787×960 毫米 18 开本 14.25 印张 210 千字 印 1—1800
2002 年 5 月北京第 1 版 2002 年 5 月河北第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3781-5 / TE·2755

定价: 32.00 元

编 委 会 名 单

主 编：宋万超

编 者：戴瑞斌 康元勇

褚小兵 顾小勇

前 言

本书是由从事石油化学剂应用研究多年的有关专家、技术人员,经过跟踪、检索、查阅研究了近些年来国内外上百篇相关资料、专利文献之后整理、提炼、编辑而成。

自 20 世纪 60 年代以来,水溶性阳离子高分子的研究与应用,已在水质处理、造纸、纺织、油田钻井、采油等 20 多个领域中应用和发展。80 年代以来,在油田上得到了前所未有的应用和发展。本书首次较为系统地总结介绍了水溶性阳离子高分子在国内外油田中近年来的研究、应用情况,并对今后研究、应用的发展提出了一些建议。本书将对从事该专业技术研究、应用的科研人员、生产管理人员有一些新的启发,为油田化学剂应用的科学研究发展,提供一份有价值的参考资料。

本书在编写过程中,得到了朱维群、吕成远、宁延伟、李振学、侯中昊、姚盛、刘光增等 15 位同志的指导、协助审核等方面的大力支持。对所有鼓励、支持和帮助本书编写出版的同志表示深切的感谢!

由于编者水平有限,错误在所难免,敬请批评指正。

编 者

2002.1.18

目 录

第一章 概 述	(1)
1 阳离子单体类型	(2)
2 有机阳离子聚合物	(2)
3 两性聚合物	(3)
第二章 水溶性阳离子高分子在钻井方面的应用	(4)
1 阳离子聚合物钻井液	(4)
1.1 阳离子聚合物钻井液简介	(4)
1.2 在国内外的应用概况	(4)
1.3 阳离子聚合物钻井液的性能	(9)
1.4 阳离子聚合物钻井液的现场应用	(15)
2 两性聚合物钻井液	(20)
2.1 两性聚合物钻井液及性能	(20)
2.2 两性聚合物作用机理	(20)
2.3 现场应用及特点	(31)
3 正电性钻井液	(32)
第三章 水溶性阳离子高分子在二次采油方面的应用	(35)
1 粘土稳定剂	(35)
1.1 粘土矿物的组成、特性及稳定机理	(35)
1.2 有机阳离子聚合物稳定粘土的优点	(37)
1.3 在现场应用的工艺程序和施工要求	(38)
1.4 国内外研究概况	(38)
1.5 国内外研究应用实例	(45)
2 在调剖堵水中的应用	(65)
2.1 延缓交联聚合物技术	(65)
2.2 阴、阳离子聚合物堵水防窜技术	(84)

2.3 选择性堵水技术	(107)
3 用作酸化压裂添加剂	(135)
3.1 酸化压裂	(135)
3.2 稠化、粘土稳定机理	(135)
3.3 主要的稠化剂类型	(135)
4 用作防砂剂和防垢助剂	(141)
4.1 防砂剂	(141)
4.2 防垢助剂	(142)
第四章 水溶性阳离子高分子在强化采油中的应用	(149)
1 驱油剂	(149)
1.1 常规聚合物驱油面临的问题	(149)
1.2 两性聚合物的提出及驱油机理	(149)
1.3 两性聚合物驱油的室内研究	(150)
1.4 两性聚合物溶液的理化性能优势	(151)
1.5 两性聚合物的驱油效率	(156)
2 MD 膜驱技术	(161)
2.1 MD 膜驱技术简介	(161)
1.2 MD 膜驱特点	(162)
1.3 MD 膜驱油机理	(162)
1.4 MD 膜驱适用范围	(164)
1.5 分子膜驱现场应用实例	(166)
第五章 水溶性阳离子高分子在原油破乳中的应用	(173)
1 乳化原油及水溶性阳离子高分子破乳机理	(173)
2 国外有关水包油型乳化油破乳剂的研究	(174)
3 国内近期的研究	(175)
4 有关专利	(177)
第六章 水溶性阳离子高分子在油田污水处理中的应用	(184)
1 油田污水的类型	(184)
2 采油污水的特点	(184)

3	有机阳离子聚合物絮凝、缓蚀、杀菌机理	(184)
4	有关水处理剂	(185)
4.1	阳离子聚丙烯酰胺类	(185)
4.2	丙烯酰胺类共聚物	(186)
4.3	环氧氯丙烷和仲胺的缩聚物	(187)
4.4	阳离子淀粉接枝共聚物	(187)
4.5	其他	(188)
5	实例	(188)
第七章	阳离子淀粉制备及在油田中的应用	(197)
1	阳离子淀粉的制备方法	(197)
1.1	阳离子淀粉湿法	(197)
1.2	阳离子淀粉干法	(198)
2	新型阳离子淀粉在油田开发中的应用	(202)
2.1	在钻井中的应用研究	(202)
2.2	在油井防窜中的应用	(206)
2.3	在油田污水处理中的应用	(209)
2.4	在油水分离中的应用	(212)
2.5	阳离子淀粉驱油物模实验	(213)
第八章	水溶性阳离子高分子在油田中的发展趋势	(216)
1	钻井方面	(216)
2	二次采油方面	(217)
3	强化采油方面	(218)
4	原油破乳及油田水处理方面	(219)
5	阳离子淀粉的应用及研究	(220)

第一章 概 述

随着我国勘探开发技术的发展,从 20 世纪 70 年代初开始,适用于油田钻井采油及污水处理等方面的化学剂,逐步得到应用和推广。经过 30 年的实践,已在油田发展成为科研—生产—应用比较配套、门类比较齐全、品种和数量达到相当规模的产业(上千个品种,年销售量 100 多万 t)。据估计,1995 年统计结果表明各类油田化学剂在中国油田上的应用已达 100 多万 t(表 1-1)。2000 年油田化学剂的年产值将达 28~30 亿,而通过阳离子单体合成或改性获得的含有机阳离子基团水溶性高分子化学剂(水溶性阳离子高分子)占有较大的比重,且呈上升趋势。

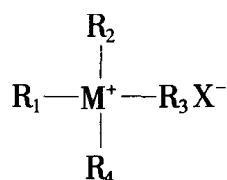
表 1-1 油田化学剂在中国油田上的应用情况

类 别	用量(万 t)	总值(亿元)
钻井、固井	92.2	10.54
采油	2.1	3.2
集输	1.75	1.9
水处理	6.33	2.2
三次采油	0.5	1.3
合计	102.9	19.14

由于水溶性阳离子高分子中含有阳离子基团,带有大量正电荷,与非阳离子聚合物相比,在表面带负电的物质发生作用时,有速度快、效率高、时效长等突出的优点。据美国、欧洲、俄罗斯、日本、法国和德国等专利文献,自 60 年代以来,已在水处理、造纸、纺织、钻井、采油等领域得到发展和应用,80 年代以来在油田得到了前所未有的应用和发展。

1 阳离子单体类型

阳离子单体可用下列通用分子结构表示：



式中, M 为阳离子中心原子, 可以是 N、P、S 原子(为 S 时仅有三个烷基), $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ 代表烷基(其中至少一个为不饱和烯烷基或反应性环氧烷基), 多数情况下, 4 个烷基中至少有两个相同, 烯烷基碳数在 2 ~ 40 的范围内, 最好 2 ~ 12, 其他烷基碳数为 0 ~ 10, 最好 1 ~ 3。烯烷基主链或支链还可带 $-\text{OH}^-$, $-\text{NH}_2^-$, $-\text{CONH}_2^-$, $-\text{C}_6\text{H}_{10}^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{CONH}^-$ 等功能性基团; X^- 则为卤素原子, 多数情况下为 Cl^- 。阳离子单体与其他单体共聚和改性的聚合物可分为两大类: 阳离子聚合物和两性聚合物。

2 有机阳离子聚合物

有机阳离子聚合物有季铵、季磷和叔硫三大类型, 但只有季铵阳离子聚合物在油田得到应用。在 70 年代以前注重其合成研究, 70 年代以后, 注重应用阳离子单体对其他阳离子的改性。季铵阳离子聚合物种类很多, 根据目前的合成技术, 阳离子聚合物可归纳为三种: 一是先将单体阳离子化后聚合, 其优点是合成产物的阳离子度较高, 但分子量较小, 成本较高; 二是先聚合后阳离子化, 优点是分子量较高, 但阳离子度往往不高; 三是天然高分子聚合物的阳离子化, 该方法简单易行、成本低廉, 但其阳离子度也较低。特别是阳离子淀粉成本低廉, 无毒和可生物降解等优点为人们所关注。近年来阳离子淀粉制备技术的提高, 特别是阳离子度的提高解除了该产品在油田应用的瓶颈。

3 两性聚合物

两性聚合物既含有阳离子链节,又含有阴离子链节,具有遇盐增稠的反聚电解质效应等特殊优点,作为一种新型油田化学剂是近十年的事。根据制备途径可分为两种:一种是两种或两种以上单体的聚合反应形式,包括强碱强酸型、强碱弱酸型、强酸弱碱型、弱酸弱碱型和铵内酯型五种两性聚合物;另一种是经过高分子化学反应形式,此类化学反应又分为侧基反应和接枝聚合反应。

第二章 水溶性阳离子高分子 在钻井方面的应用

1 阳离子聚合物钻井液

1.1 阳离子聚合物钻井液简介

聚合物钻井液是由链长、分子量高的聚合物组成的钻井液覆盖页岩表面,防止钻井液固体分散,或者增加钻井液粘度和降低流体滤失。多种聚合物都可以用于这种目的,如丙烯酰胺,纤维素和天然胶树胶产物等等。随着钻遇条件的日益复杂,阴离子聚合物体系的应用越来越受到局限,油田化学研究者开展了阳离子聚合物和两性聚合物的研究工作,并取得了很大的进展。

阳离子聚合物钻井液是以高分子阳离子聚合物为包被絮凝剂,以小分子量有机阳离子作为粘土稳定剂,并配合使用降滤失剂、降粘剂、封堵剂、润滑剂等的体系。阳离子聚合物由于带高正电荷,中和能力强,聚合物链长,架桥作用好,能以较快的速度和较强的静电作用力,以单分子层形式单躺粘土上,使粘土的比表面和表面负电荷大大下降,从而使粘土的水敏性基本丧失,从而起到稳定粘土的作用。而分子量小的有机阳离子化合物又能进入到粘土片的晶层间形成永久的吸附,有着更好地抑制泥、页岩水化、膨胀和分散的能力。

1.2 在国内外的应用概况

(1) 国外研究应用状况

阳离子聚合物钻井液 1984 年首次在美国西得克萨斯和新墨西

哥州使用,并取得了很好的效果——抑制了红层粘土水化和分散,提高了钻速。接着,加拿大、荷兰、英国、法国等相继使用阳离子聚合物钻井液对付复杂地层取得成功。如美国 CBF 体系钻井液、英国 Shaledrill 体系钻井液以及挪威近海地区使用的环境可接受的阳离子聚合物钻井液体系,都取得了很好效果。表 2-1~表 2-4 为部分阳离子聚合物钻井液体系。

表 2-1 MI 公司 MCAT 阳离子聚合物钻井液体系

处理剂代号	处理剂类型及其功能	推荐加量(ppb)
MIGEL	膨润土,形成滤饼	5.10
NaOH/KOH	pH 调节剂,控制 pH9.0~9.5	0.5~2.0
POLY-SAL	改性淀粉类非离子型降滤失剂	3~6/0.86%~1.72%
NaCl/KCl	增效剂(Cl≥3000mg/L时效果更好)	Cl≥3 000 mg/L
MCAT-A	低分子量阳离子聚合物,防膨剂	1~4/0.29%~1.14%
MCAT	高分子量阳离子聚合物,包被剂	1~2/0.29%~0.57%
XC-POLYMER	生物聚合物,提高低剪切速率下的粘度	0~0.75
EMI-175	中分子量非离子型聚合物,流变性稳定	1~4/0.29%~1.14%
CONQOR 404	防腐剂,降低钻具腐蚀速度	视具体情况而定
MI-BAR	重晶石,加重剂	视具体情况而定

注:1ppb=2.86g/L。

表 2-2 Amoco 公司 CBF 阳离子聚合物钻井液体系

处理剂类型	处理剂功能	推荐加量(1b/bbl)
二甲铵—表氯醇聚合物	季铵型强页岩抑制剂	1.5
预胶化淀粉	非离子型降滤失剂	2.0
羟乙基纤维素 HEC	非离子型增粘剂	0.0~1.0
KCl	分散抑制剂和加重剂	38.1
CaCl ₂	分散抑制剂和加重剂	0~107

表 2-3 IDF 公司阳离子型表面活性剂水包油钻井液体系(油水比 20:80)

处理剂代号	处理剂类型和功能	推荐加量(lb/bbl)
SHALEDRIILL EX10	主乳化剂,快速自动乳化	1.0
SHALEDRIILL WP20	抑制性油润湿剂	3.0
SHALEDRIILL SS30	辅助乳化剂	
SHALEDRIILL YP40	聚合物增粘剂,提高动切力和静切力	1.125
SHALEDRIILL WL50	聚合物降滤失剂	1.0
SHALEDRIILL HW60	控制粘度的上升,提高乳状液的稳定性	
NaCl	页岩抑制剂	10

表 2-4 其他阳离子钻井液研制开发状况

开发企业	配方主要成分
BP 公司	阳离子淀粉、聚乙二醇
Baroid 公司	水溶性阳离子聚合物、羟乙基纤维素
Sun 公司	铝和胍的络合物、阳离子淀粉、外加乙二醇和聚乙二醇
Dow 化学公司	聚季铵盐增粘、无机盐加重、类似于 CBF 体系阳离子聚合物钻井液

另外,Ceca 公司、Halliburton 公司和 Exxon 公司等也都开发了阳离子聚合物钻井液。国外石油公司开发的阳离子聚合物钻井液体系主要有以下特点:体系中使用的主要功能处理剂为页岩抑制剂(包括有机铵阳离子电解质和无机电解质)、降滤失剂和提粘剂;处理剂的主要分子结构组成类型为阳离子型、非离子型和无机盐;体系中阳离子型产品主要局限于大、小阳离子季铵盐、阳离子水包油乳化剂和阳离子淀粉;体系中使用的降滤失剂主要是阳离子淀粉和非离子型改性淀粉。

(2) 国内研究应用状况

中国 1985 年开始研究阳离子聚合物钻井液,1986 年首次使用阳离子聚丙烯酰胺为主处理剂的阳离子聚合物钻井液,取得明显的效益。在辽河、二连、南海西部、渤海、冀东、广西、塔里木、吐哈等油田使用阳离子聚合物钻井液,绝大多数收到了好的效果。

阳离子聚合物可以作为钻井液粘土包被剂、降滤失剂、降粘剂、增粘剂、稳定剂、防塌剂等,国内的研究可谓硕果累累。刘雨晴、刘盈等设计并研制了新型阳离子耐高温降滤失剂 CAP,室内评价表明,CAP 具有令人满意的抗高温、抗污染性能,与阳离子钻井液体系的配伍性极好。研究既有良好抗盐、抗高温和降滤失作用,又兼有良好抑制能力的阳离子降滤失剂,具有重要的意义。刘雨晴、王书琪等合成了抗高温抗盐阳离子降滤失剂 CHSP - I,该降滤失剂能耐 200 ℃ 以上高温,抗钙能力强,可抗盐至饱和,具有良好的抑制性能和降滤失作用,与其他处理剂配伍性良好,适用于各种水基钻井液体系。阳离子降粘降滤失剂 PX - 1,加入 2% 可使膨润土基浆的漏斗粘度降低 63.3%,切力降低 86.5%,抗盐抗污染性能良好,页岩回收率明显高于 HPAN。阳离子褐煤具有很好抑制页岩及敏感性页岩的膨胀、分散及使钻井液中膨润土进一步造浆,具有良好防塌性能,与低分子聚合物(如 LV - CMC、HPAN 等)有良好的复配效果。

我国对阳离子钻井液体系进行了不断的完善,研制开发了一系列的阳离子聚合物钻井液配方及其添加剂(见表 2 - 5)。与国外相比,国内阳离子聚合物钻井液体系主要有以下特点:高分子量的阳离子粘土包被剂兼做提粘切剂;国内各类阳离子型处理剂开发应用的类型和品种比国外齐全,除了有机季铵型页岩抑制剂(CPAM、SP - II、CHM 等)外,还开发应用了适合阳离子聚合物钻井液体系使用的无机大分子类页岩抑制剂(MMH 正电胶)、BPS 有机正电胶、阳离子型降滤失剂(CHSP、CLG)、降粘剂(GN - 1、PX - 1);国内现场配方中存在使用处理剂的分子结构组分类型较杂(阴、阳离子型大分子聚合物混用)的配伍性问题,这势必削弱阴、阳离子型处理剂各自功效的发挥效果。而且阴、阳离子间的静电结合导致了体系粘切的升高,这也是国内阳离子钻井液体系更注重降粘剂的使用,而国外体系更注重提粘切剂的使用的原因之一;体系中使用的降滤失剂类型繁多,主要有阳离子型的 CHSP、CLG 和非离子型的预胶化淀粉 DFD - II,以及 SPNH、FT - 1、CMC、SMP 等阴离子型降滤失剂。而且阴离子型降滤失剂占体系中使用的阴离子型处理剂的绝大多数。由此

可见适合阳离子体系应用的新型降滤失剂开发的必要性。

表 2-5 国内主要阳离子聚合物钻井液配方及实例

序号	阳离子钻井液配方	应用地区和井号	日期
1	5%膨润土 + 0.5% FCLS + 2% SPNH + 2% FT - 1 + 0.5%石灰 + 0.1%小阳离子 + 0.1% CPAM	南海涠 11 - 4N - 3 和 10 - 4 - 13 井,现场配方	1988.10 ~ 1989.5
2	2%潍县土 + 0.5% CMC(LV) + 1% FCLS + 1% DFD + 0.1% Ca(OH) ₂ + 0.5% NW - 1 + 0.2% CPAM	土哈陵 24 井,室内配方	1991.4 ~ 1991.9
3	泥浆 + 0.1% ~ 0.2% 大阳离子 DA - II + 0.2% ~ 0.4% CSW - 1 + NaOH(pH9 - 10) + 1% ~ 2% SPNH + 0.5% SMP + 0 ~ 0.2% CMC(LV) + 0 ~ 3% FT + 1% FCLS(调粘切)	土哈陵 24 井,室内配方	
4	0.5%膨润土 + 0.2% FCLS + 0.4% SP - II + 0.2% CSW - 1 + 1% WFT + 0.5%石灰 + 0.1% GN - 1	塔里木盆地,室内配方	
5	4% ~ 8%膨润土 + 0.2% ~ 0.4% SP - II + 0.2% CSW - 1 + 1% DFD - II	塔里木轮南地区多口深井应用,现场配方	1990 ~ 1992
6	3% ~ 5%膨润土 + 1% ~ 2% 正电胶 + 0.5% ~ 0.8% CHSP - 1 + 0.8% ~ 1% WFT - 666 + 0.1% GN - 1	塔中 101 井,现场配方	1993
7	4% ~ 5%膨润土 + 1% ~ 2% 正电胶 + 0.3% ~ 0.5% SP - II + 0.5% CMC(LV) + 1% ~ 2% WFT - 666	塔中 25 井,现场配方	
8	3% ~ 4%膨润土 + 0.5% ~ 0.7% 正电胶 + 0.4% ~ 0.5% SP - II + 0.4% CMC(LV) + 1% WFT - 666	塔中 201 井,现场配方	
9	5%膨润土 + 0.4% SP - II + 0.3% ~ 0.4% CSW - 1 + 1% ~ 2% DFD - II/1.5% ~ 2% CHSP - 1 + 2.0% WFT - 666	英买力地区 YM24、201、202 等井,现场配方	
10	1% ~ 2%膨润土 + 0.5% ~ 1% XY - 27 + 1% ~ 2% JT888 + 3% ~ 4% MP + 3% ~ 4% CLG + 0.3% ~ 0.5% CLM + 0.3% ~ 0.5% CHM + 重晶石(相对密度高达 2.0,抗温 150℃)	南海莺歌海地区,室内配方	1995.1
11	0 ~ 2%膨润土 + 0.2% ~ 0.5% CHM + 0.2% ~ 0.5% CLM + 1% ~ 2% CLG + 0.5% ~ 1% JT888 + 0.5% ~ 1% XY - 27 + NaOH(pH 控制剂) + 重晶石(相对密度高达 2.0,抗温 150℃)	塔里木英吉沙背斜英科 1 井,室内配方	1994.4 ~ 1996.3
12	4% ~ 8%膨润土 + 0.3% SP - II + 0.5% CSW - 1 + 4% ~ 7% SMP + 0 ~ 2% CHSP - 1 + 2% ~ 4% WFT - 666 + 2% ~ 3% FT - 1 + MHR(无荧光润滑剂) + 0.5% SP - 80 + 重铬酸钾(≤0.2%)	塔中 TAC - 1 井,现场配方	1996.4 ~ 1997.2
13	3% ~ 5%膨润土 + 1% 正电胶 + 0.5 非离子降滤失剂 + 0.2% PHP + 1.5% SN - 1 + 5%原油 + 重晶石	水平 1 井等	1991.4

因为在阳离子聚合物钻井液体系中还使用大量的膨润土及带负电性的降滤失剂等,该体系还呈现负电性,没有达到真正意义上的正电性。但由于阳离子处理剂的使用,使钻井液性能得到有效改善。

现场实践证明,由于阳离子聚合物钻井液对泥、页岩的强抑制性和体系的不分散特点,该体系具有以下优点:突出的防塌和井壁稳定作用;阳离子钻井液具有很强的抑制粘土水化膨胀和分散的能力,钻井作业过程中井眼稳定,井径规则,起下钻畅通无阻,井下复杂事故少,建井周期短,钻井效率高;体系抑制钻屑分散能力强,因而流变性能稳定、维护工艺简单;阳离子钻井液体系抗污染(包括钻屑和盐)能力强;体系胶体颗粒含量少,机械钻速高,钻头的使用寿命长;具有良好的产层保护效果;良好的温度稳定性。

1.3 阳离子聚合物钻井液的性能

有机阳离子聚合物在泥、页岩上的吸附既有物理吸附又有化学吸附,其吸附能力强、热稳定性好。阳离子聚合物钻井液的流变性好、滤失量低,泥饼质量也好。因此,它不仅能稳定膨胀性泥、页岩地层,也能稳定硬脆性泥、页岩地层。

(1) 阳离子聚合物钻井液的一般性能

几种阳离子聚合物的基本配方和性能比较见表 2-6 和表 2-7。

表 2-6 美国 CBF 体系钻井液配方及性能

处 理 剂	CBF	增 粘 CBF	加 重 CBF
阳离子聚合物 A(kg/m ³)	4.28	4.28	4.28
预胶化淀粉 (kg/m ³)	4.28	4.28	4.28
HEC (kg/m ³)	0	2.85	2.85
KCl (kg/m ³)	108.6	108.6	63.0
CaCl ₂ (kg/m ³)	0	0	30.5
PV (mPa·s)	1	10.1	11
YP (Pa)	0.5	2.4	2.9
10 s 切力 (Pa)	0	0.5	0.5
100 min 切力 (Pa)	0	0.5	0.5