

油田二氧化碳使用手册

〔美〕 哈利伯顿公司著

石油大学出版社

油田二氧化碳使用手册

(第一版)

〔美〕 哈利伯顿公司著

侯高文 李玉堂 译

蒋鼎铮 校

石油大学出版社

内容提要

本书系由美国哈利伯顿公司根据实验室研究和现场应用设计而编写的一本二氧化碳工程设计手册。全书共分八章，内容主要包括二氧化碳的物理化学性质，混合二氧化碳流体的特性，二氧化碳回流曲线，二氧化碳混合液的温度、压力和密度曲线。详细介绍了这些曲线及数表在油田现场工程设计上的具体应用。

本书供油田开发开采工程技术人员以及其他从事二氧化碳应用研究的人员参考，也可供大专院校有关专业的师生参考。

Halliburton Company Oil Field Carbon Dioxide Services Handbook

油田二氧化碳使用手册

〔美〕 哈利伯顿公司著

侯高文 李玉堂 译

蒋鼎铮 校

石油大学出版社出版
山东省东营市
山东省新华书店发行
中原油田情报所印刷厂印刷

开本787 × 1092 1/16 12印张 299 千字
1989年12月第1版 1989年12月第1次印刷

印数1 — 001500册

书号 ISBN 7-5636-0086-8/TE · 16

定价： 7.50 元

目 录

第一章 用途与性质	(1)
第一节 概 述	(1)
第二节 物理和化学性质	(1)
第三节 二氧化碳混合液的界面张力	(12)
第四节 安全须知	(13)
第二章 问题举例	(15)
第一节 酸化与压裂	(15)
第二节 密度控制	(26)
第三节 混合液温度	(30)
第三章 曲线的理论依据	(33)
第一节 二氧化碳回流曲线	(33)
第二节 二氧化碳混合液曲线	(35)
第三节 恒温恒压下的二氧化碳混合液曲线	(37)
第四节 二氧化碳排出温度数表和曲线	(37)
第五节 二氧化碳冷却曲线	(38)
第六节 二氧化碳混合液温度曲线	(39)
第四章 二氧化碳回流曲线	(41)
第五章 二氧化碳混合液曲线	(106)
第一节 二氧化碳混合液曲线	(106)
第二节 恒温恒压下的二氧化碳混合液曲线	(156)
第六章 压力—体积表和二氧化碳密度曲线	(165)
第七章 温度控制	
第一节 二氧化碳排出温度图表	(171)
第二节 二氧化碳冷却曲线	(173)
第三节 二氧化碳混合液温度曲线	(183)
附录 1 换算系数表	(184)
附录 2 符号说明	(186)

第一章 用途与性质

第一节 概 述

本手册收集了有关二氧化碳施工设计、布署和实施过程中所应了解的一切内容。自第四章开始的二氧化碳曲线与数据表，几乎全部都是哈利伯顿公司所专有。可以发现，这些图表比现有的其它曲线都要更为精确，因此，它们更能真实地反映井下的实际状态。例如，在使用本手册的曲线进行施工设计时，允许使用实际温度梯度来取代平均温度。因为在二氧化碳的具体应用中，温度是一个极其重要的变量，而使用比温度梯度将会给施工的设计和结果造成相当大的差异。又例如，本手册的回流曲线展示了一种称为“逆转”的现象。由于考虑了这一实际因素的存在，使在处理过程中，可以避免出现碳酸气的过饱和现象，从而帮助在设计中取得最佳结果。

二氧化碳最初是于1962年作为酸化和压裂处理的添加剂而开始被人们所使用的，自那时起，它作为一种油井处理介质，其用途已得到迅速发展。今天，二氧化碳通常都是在 0°F ， 300 磅/英寸^2 的液态情况下用专用高压密闭容器运送到井场的。在井场，液态二氧化碳经过与各种处理液混合之后，仍以液态被泵入井内。因此，它可以获得比气态情况下更大的流量。当泵入井内的液体到达井底温度、压力条件时，液态的二氧化碳便开始汽化。

第二节 物理和化学性质

正如其它一切油井工作介质一样，二氧化碳的用途与其物理化学性质有着直接的关系。

在物理上，大家都熟悉，二氧化碳有三种不同的形态，即固态、液态、和气态（见图1-1）。这三种形态在 -69.9°F 和 75.1 磅/英寸^2 （绝对）的条件下（即所谓二氧化碳的三态点）可以同时存在，低于 75.1 磅/英寸^2 （绝对），二氧化碳只能以固体（干冰）或气体的形式存在。例如，在大气压条件下，固体二氧化碳在其温度达到 -109.3°F 时，便会升华。

二氧化碳的临界温度和临界压力分别是 87.8°F 和 $1,071\text{ 磅/英寸}^2$ （绝对），在这条件下，很难区分它是液态还是气态，当温度和压力高于这一条件时，它将以气体的形式存在。

二氧化碳换算表

英 制			
		标准立方英尺 (60°F, 14.7磅/英寸 ²)	加 仑 (液体, 0°F)
1 磅		8.57	0.117
1 吨		17,140	234
1 加仑 (液体, 0°F)		73.1	1.0
1 立方英尺 (液体, 0°F)		547	7.48

公 制			
	千克	标准立方米 (0°C, 1个大气压)	立方米 (液体, -18°C)
1 千克	1.0	0.506	9.79×10^{-4}
1 公吨	1,000	506	0.979
1 升 (液体, -18°C)	1.02	0.517	0.001
1 立方米 (液体, -18°C)	1.020	517	1.0

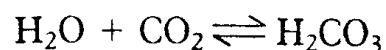
图 1-2 是二氧化碳的压力-焓曲线图, 它进一步说明了上述二氧化碳的特性。图中, 饱和蒸气曲线与临界温度曲线的右侧, 二氧化碳呈蒸气或气体状态, 饱和液体曲线和临界温度曲线的左侧, 呈液体状态, 而在饱和固体曲线的左侧, 它呈固体状态。在饱和液体曲线与饱和蒸气曲线之间, 既有液态又有气态。同样, 在饱和固体曲线与饱和蒸气曲线之间, 既有固态存在也有气态存在。在这里, 质量被定义为气态二氧化碳的百分数或百分率。

除了图示说明二氧化碳的上述性质之外, 图 1-2 还给出了一种确定许多热力学性质, 特别是温度、压力、体积、质量、焓和熵数值的图解方法。此外, 表 1-1 也给出了确定这些性质的表列法。

二氧化碳的另两个重要的热力学性质, 比热和热导率, 在图 1-3 和图 1-4 中给予了说明。

二氧化碳更重要的性质之一是它在油和水中的溶解度。正如图 1-5 和图 1-6 所示, 二氧化碳在油中比在水中更易溶解。溶解后的二氧化碳对大多数油类来说, 会大大降低它们的粘度, 而对于水来说, 这种效应则非常小。

二氧化碳在水中溶解时, 生成碳酸, 其反应式如下:



饱和二氧化碳的水, pH 值在 3.3 至 3.7, 相对来说是无腐蚀的, 因此, 油井处理

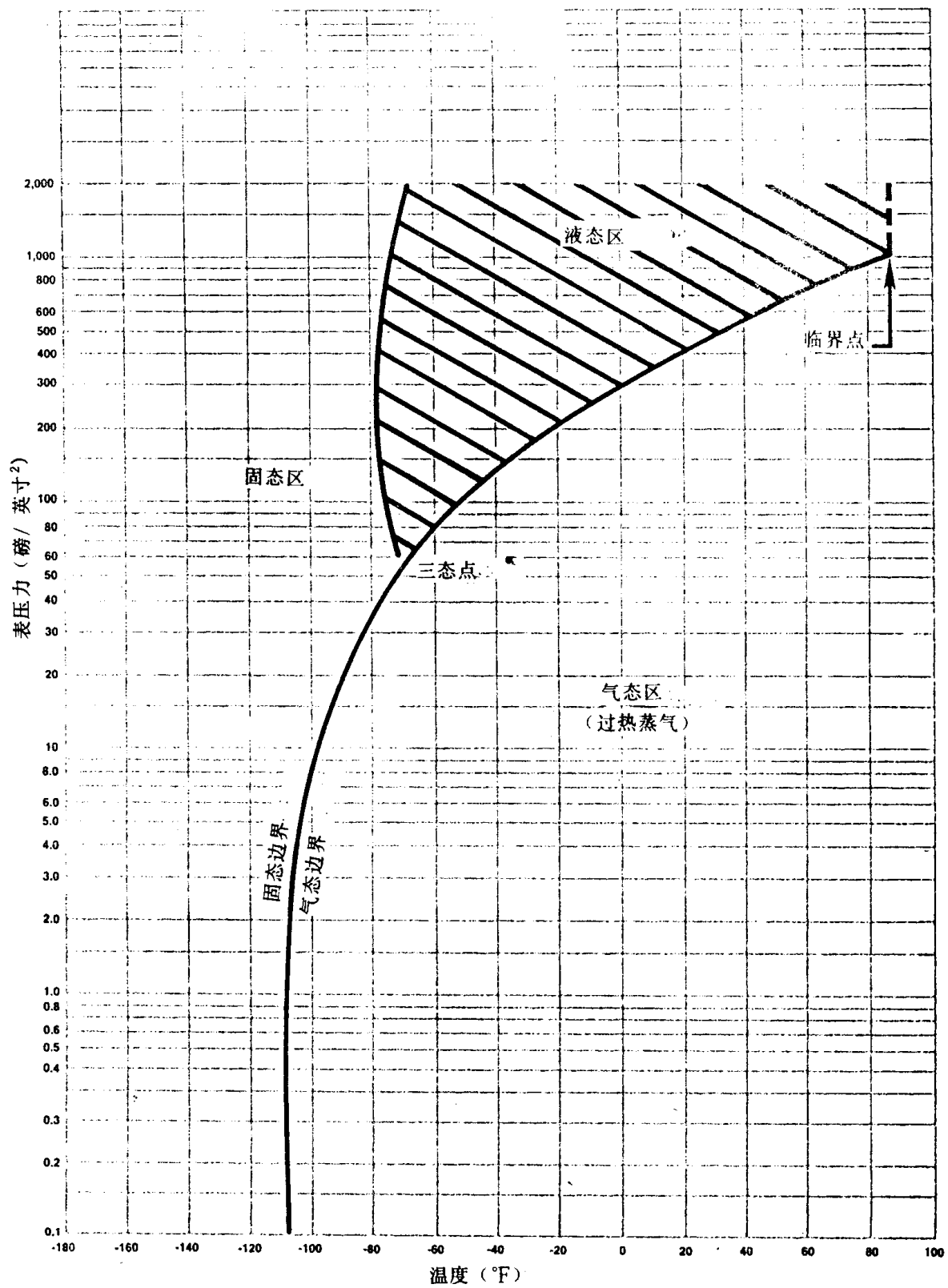
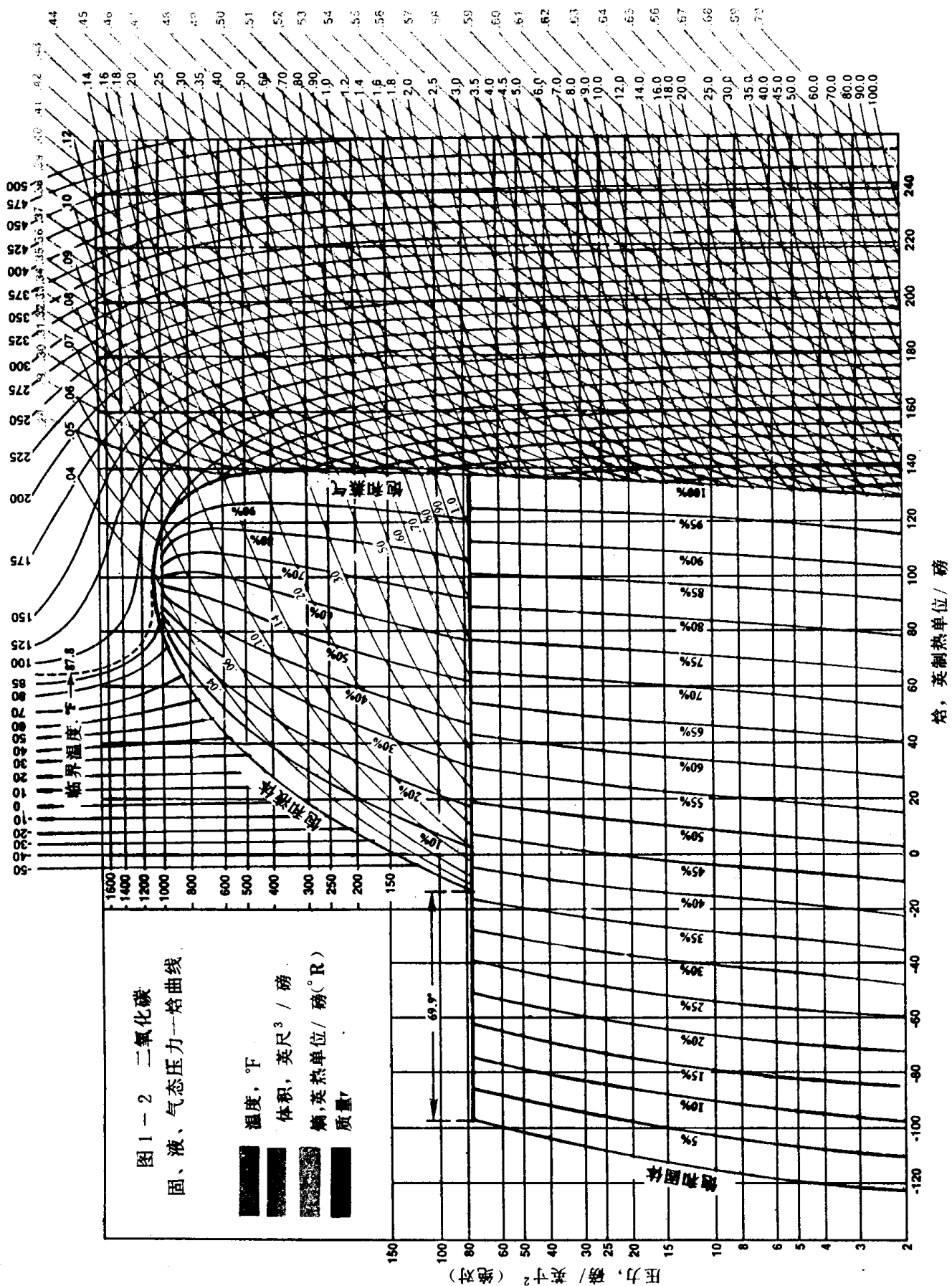


图 1 - 1 二氧化碳平衡曲线



二氧化碳特性表

表 1 - 1

温度 °F	压 力		体 积		密 度		焓		熵		粘 度	
	磅/ 英寸 ²		英尺 ³ / 磅		磅/ 英尺 ³		英热单位/ 磅		英热单位/ 磅 °R		厘 厘	泊
	绝对	表压	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体
-147	2.14	—	35.80	0.0100	0.0279	99.60	128.2	-123.3	+0.4832	-0.3214		
-140	3.19	—	24.50	.0100	0.0408	99.30	129.3	-121.4	.4691	- .3153		
-130	5.39	—	14.74	.0101	.0678	98.81	130.7	-118.7	.4500	- .3068		
-120	8.85	—	9.13	.0101	.1095	98.23	132.1	-116.0	.4318	- .2986		
-110	14.22	—	5.85	.0102	.1709	97.66	133.3	-113.1	.4145	- .2904		
-109.4	一个大气压下的沸点 (升华):											
-109.4	14.70	0.03	5.69	0.0102	0.1757	97.56	133.4	-112.9	0.4134	-0.2898		
-105	17.80	3.13	4.72	.0102	.2118	97.28	133.9	-111.5	.4062	- .2860		
-100	22.34	7.67	3.80	.0103	.2631	96.90	134.4	-110.0	.3981	- .2815		
-95	27.60	12.96	3.09	.0103	.3236	96.53	134.9	-108.3	.3902	- .2768		
-90	34.05	19.38	2.52	.0104	.3968	96.15	135.3	-106.5	.3822	- .2720		
-85	41.67	27.00	2.07	0.0104	0.4830	95.78	135.6	-104.5	0.3742	-0.2667		
-80	50.70	36.03	1.70	.0104	.5882	95.33	135.8	-102.3	.3665	- .2610		
-75	61.75	47.08	1.40	.0105	.7142	94.88	135.9	-100.1	.3585	- .2551		
-70	74.90	60.23	1.17	.0105	.8547	94.43	136.0	- 98.0	.3508	- .2494		
-69.9	75.1	60.43	1.16	.0105	.8620	94.43	136.0	- 97.8	.3506	- .2493		
固体和蒸气												
-69.9	凝点—三态点 (气体、液体或固体):											
-69.9	75.1	60.43	1.1570	0.0135	0.8643	73.53	136.0	- 13.7	0.3506	-0.0333		
-68	78.59	63.92	1.1095	.0136	.9013	73.37	136.2	- 12.8	.3491	- .0312		
-66	82.42	67.75	1.0590	.0136	.9442	73.05	136.3	- 11.9	.3475	- .0290		
-64	86.39	71.72	1.0100	.0137	.9900	72.83	136.4	- 10.9	.3460	- .0266		
-62	90.49	75.82	0.9650	.0137	1.0362	72.57	136.6	- 10.1	.3444	- .0243		
-60	94.75	80.08	0.9250	0.0138	1.0810	72.25	136.7	- 9.1	0.3429	-0.0221		
-58	99.15	84.48	.8875	.0138	1.1267	71.99	136.8	- 8.2	.3413	- .0198		
-56	103.69	89.02	.8520	.0139	1.1737	71.79	137.0	- 7.3	.3398	- .0175		
-54	108.40	93.73	.8180	.0139	1.2224	71.53	137.1	- 6.4	.3383	- .0153		
-52	113.25	98.58	.7840	.0140	1.2755	71.28	137.2	- 5.5	.3368	- .0131		
液体和蒸气												
-50	118.27	103.60	0.7500	0.0140	1.3333	70.97	137.3	- 4.6	0.3354	-0.0109		
-48	123.45	108.78	.7200	.0141	1.3888	70.72	137.5	- 3.6	.3339	- .0087		
-46	128.80	114.13	.6930	.0141	1.4430	70.47	137.6	- 2.7	.3325	- .0065		
-44	134.31	119.64	.6660	.0142	1.5015	70.18	137.7	- 1.8	.3311	- .0048		
-42	140.00	125.33	.6380	.0143	1.5673	69.93	137.8	- 0.9	.3297	- .0021		
-40	145.87	131.20	0.6113	0.0143	1.6358	69.59	137.9	0.0	0.3285	0.0000		
-38	152.01	137.34	.5881	.0144	1.7003	69.35	138.0	0.95	.3271	.0021		
-36	158.15	143.48	.5650	.0144	1.7699	69.11	138.1	+ 1.9	.3258	.0043		
-34	164.66	149.99	.5430	.0145	1.8416	68.84	138.2	2.85	.3245	.0054		
-32	171.17	156.50	.5210	.0145	1.9193	68.58	138.3	3.8	.3232	.0085		

二氧化碳特性表

续表 1-1

温度 °F	压 力		体 积		密 度		焓		熵		粘 度	
	磅/ 英寸 ²		英尺 ³ / 磅		磅/ 英尺 ³		英热单位/ 磅		英热单位/ 磅		R 厘	泊
	绝对	表压	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体
-30	178.07	163.40	0.5027	0.0146	1.9892	68.25	138.35	4.7	0.3218	0.0105		
-28	184.97	170.30	.4845	.0147	2.0639	67.93	138.4	5.6	.3205	.0126		
-26	192.27	177.60	.4672	.0147	2.1404	67.63	138.5	6.5	.3217	.0147		
-24	199.57	184.90	.4500	.0148	2.2222	67.34	138.6	7.4	.3180	.0168		
-22	207.29	192.62	.4332	.0149	2.3084	67.05	138.65	8.3	.3167	.0179		
-20	215.02	200.35	0.4165	0.0149	2.4009	66.76	138.7	9.2	0.3155	0.0210		
-18	223.17	208.50	.4015	.0150	2.4906	66.47	138.75	10.7	.3142	.0231		
-16	231.32	216.65	.3865	.0151	2.5873	66.18	138.8	11.2	.3130	.0252		
-14	239.92	225.25	.3727	.0151	2.6831	65.87	138.8	12.05	.3117	.0272		
-12	248.52	233.85	.3590	.0152	2.7855	65.57	138.8	12.9	.3104	.0293		
-10	257.57	242.90	0.3467	0.0153	2.8843	65.25	138.85	13.95	0.3104	0.0314		
- 8	266.63	251.96	.3345	.0153	2.9895	64.94	138.9	15.0	.3079	.0335		
- 6	276.16	261.49	.3231	.0154	3.0950	64.62	138.9	15.95	.3079	.0355		
- 4	285.70	271.03	.3118	.0155	3.2071	64.31	138.9	16.9	.3054	.0376		
- 2	295.73	281.06	.3011	.0156	3.3211	63.98	138.9	17.85	.3037	.0397		
液体和蒸气												
0	305.76	291.09	0.2905	0.0157	3.4423	63.65	138.9	18.8	0.3030	0.0419		
+ 2	316.28	301.61	.2806	.0157	3.5637	63.33	138.9	19.8	.3018	.0440		
4	326.8	312.1	.2708	.0158	3.6927	63.01	138.9	20.8	.3006	.0462	0.0132*	0.115
6	337.8	323.13	.2614	.0159	3.8255	62.66	138.85	21.85	.2994	.0482		
8	348.9	334.2	.2520	.0160	3.9682	62.31	138.8	22.9	.2982	.0503		
10	360.5	345.8	0.2435	0.0161	4.1067	61.96	138.75	23.95	0.2970	0.0525		
12	372.1	357.4	.2350	.0162	4.2553	61.61	138.7	25.0	.2958	.0547		
14	384.2	369.5	.2272	.0163	4.4014	61.25	138.65	26.15	.2945	.0569		
16	396.4	381.7	.2195	.0164	4.5558	60.90	138.6	27.3	.2933	.0591		
18	409.1	394.4	.2121	.0165	4.7147	60.53	138.55	28.45	.2921	.0613		
20	421.8	407.1	0.2048	0.0166	4.8828	60.17	138.5	29.6	0.2909	0.0636	0.0135*	0.0110
22	435.1	420.4	.1979	.0167	5.0530	59.77	138.4	30.7	.2897	.0660		
24	448.4	433.7	.1910	.0168	5.2356	59.38	138.3	31.8	.2885	.0684		
26	462.3	447.6	.1846	.0169	5.4171	58.98	138.15	33.05	.2873	.0707		
28	476.3	461.6	.1782	.0170	5.6116	58.58	138.0	34.3	.2861	.0730		
30	490.8	476.1	0.1722	0.0171	5.8072	58.17	137.85	35.55	0.2859	0.0754		
32	505.3	490.6	.1663	.0173	6.0132	57.77	137.7	36.8	.2837	.0778		
34	520.5	505.8	.1606	.0174	6.2266	57.34	137.5	38.05	.2822	.0800		
36	535.7	521.0	.1550	.0175	6.4516	56.92	137.3	39.3	.2807	.0823		
38	551.5	536.8	.1496	.0177	6.6844	56.45	137.05	40.55	.2791	.0847		

二氧化碳特性表

续表 1-1

温度 °F	压 力		体 积		密 度		焓		熵		粘 度	
	磅/ 英寸 ²		英尺 ³ / 磅		磅/ 英尺 ³		英热单位/ 磅		英热单位/ 磅 °R		厘 厘	泊
	绝对	表压	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体	蒸气	液体
40	567.3	552.6	0.1442	0.0178	6.9348	55.99	136.8	41.8	0.2775	0.0872	0.0140*	0.095
42	583.8	569.1	.1392	.0180	7.1839	55.51	136.5	42.6	.2760	.0897		
44	600.4	585.7	.1342	.0181	7.4515	55.04	136.2	44.4	.2745	.0922		
46	617.6	602.9	.1296	.0183	7.7160	54.52	135.85	45.75	.2730	.0947		
48	634.9	620.2	.1250	.0185	8.0000	54.00	135.5	47.1	.2715	.0972		
液体和蒸气												
50	652.8	638.1	0.1206	0.0186	8.2918	53.49	135.05	48.5	0.2698	0.0999		
52	670.8	656.1	.1163	.0188	8.5984	52.99	134.6	49.9	.2681	.1026		
54	689.5	674.8	.1121	.0190	8.9206	52.45	134.0	51.85	.2663	.1053		
56	708.3	693.6	.1080	.0192	9.2592	51.92	133.4	52.8	.2645	.1080		
58	727.8	713.1	.1037	.0194	9.6432	51.34	132.8	54.25	.2625	.1108		
60	747.4	732.7	0.0995	0.0197	10.050	50.76	132.2	55.7	0.2606	0.1136		
62	767.7	753.0	.0957	.0199	10.449	50.11	131.45	57.25	.2584	.1164		
64	788.1	773.4	.0920	.0202	10.869	49.46	130.7	58.8	.2563	.1192		
66	809.3	794.6	.0881	.0205	11.351	48.78	129.8	59.4	.2539	.1221		
68	830.6	815.9	.0842	.0207	11.876	48.10	128.9	62.0	.2516	.1250		
70	852.7	838.0	0.0801	0.0211	12.484	47.35	127.7	63.8	0.2480	0.1283		
72	874.9	860.2	.0760	.0214	13.158	46.60	126.5	65.6	.2455	.1316		
74	898.0	883.3	.0720	.0219	13.889	45.62	124.7	67.85	.2420	.1353		
76	921.1	906.4	.0680	.0224	14.706	44.64	122.9	69.9	.2386	.1390		
78	945.2	930.5	.0640	.0230	15.625	43.41	120.95	70.95	.2345	.1429		
80	969.3	954.6	0.0600	0.0237	16.667	42.19	119.0	74.0	0.2305	0.1469		0.064
82	995.0	980.3	.0537	.0258	18.622	38.69	113.5	79.8	.2199	.1571		
84	1020.7	1006.0	.0474	.0284	21.097	35.19	108.0	85.5	.2093	.1673		
86	1046.4	1031.7	.0411	.0315	24.331	31.69	102.6	91.3	.1987	.1775		
87.8	1072.1	1057.4	.0345	.0345	28.96	28.96	97.1	97.1	.1880	.1880		
87.8 - 临界温度:												
液体和蒸气												

* 一个大 气压的条件下:

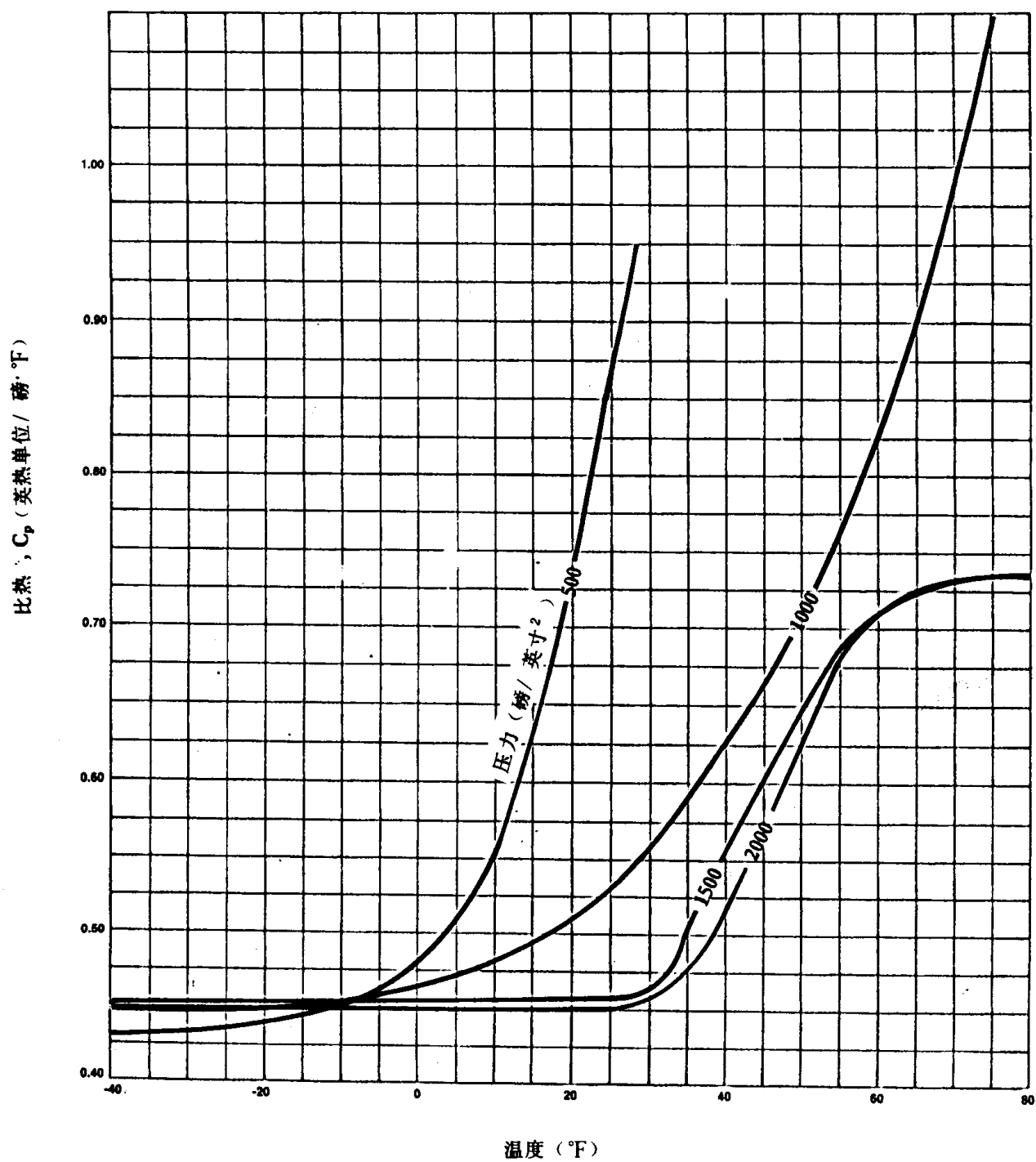


图 1 - 3 二氧化碳比热

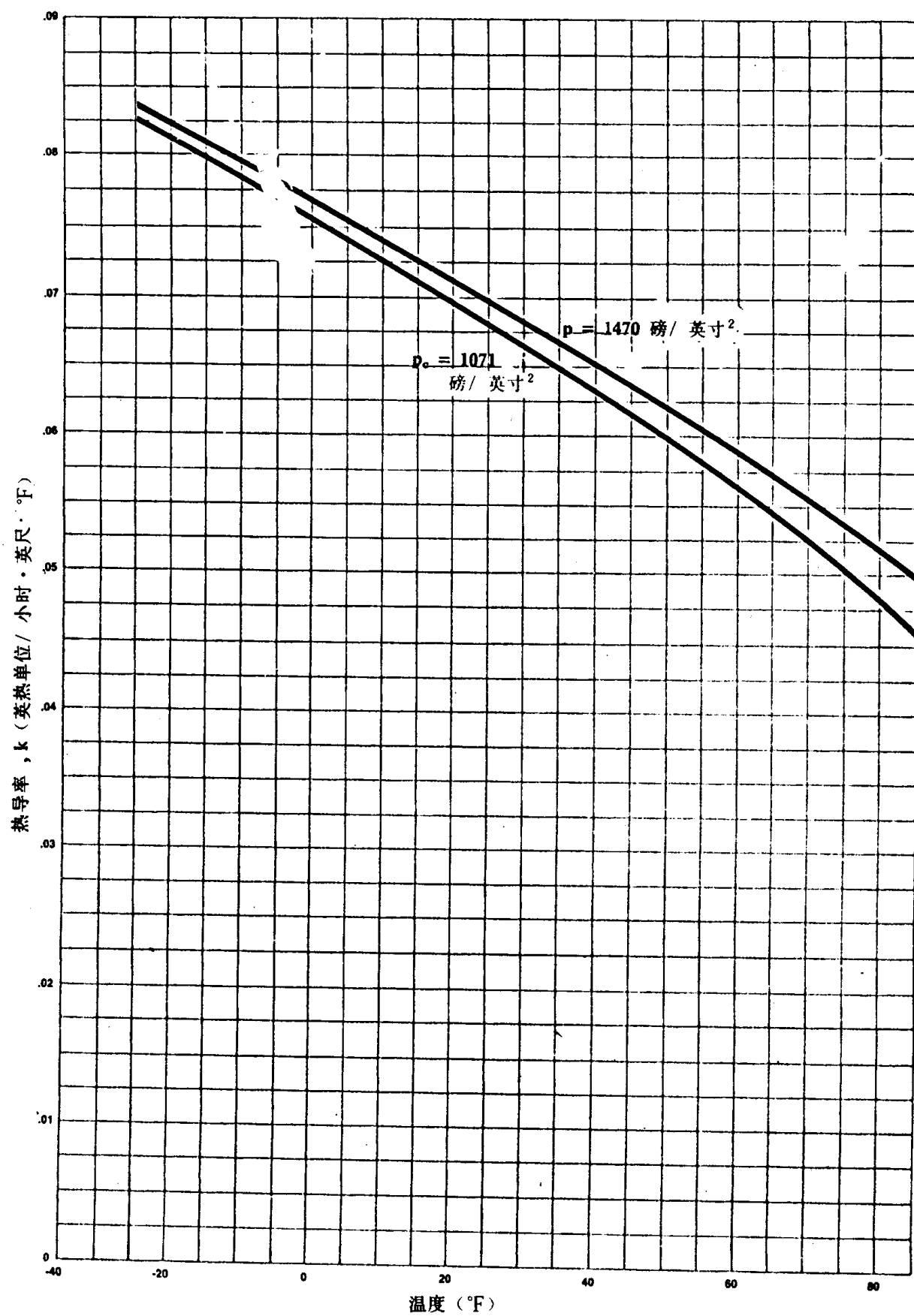


图 1 - 4 二氧化碳热导率

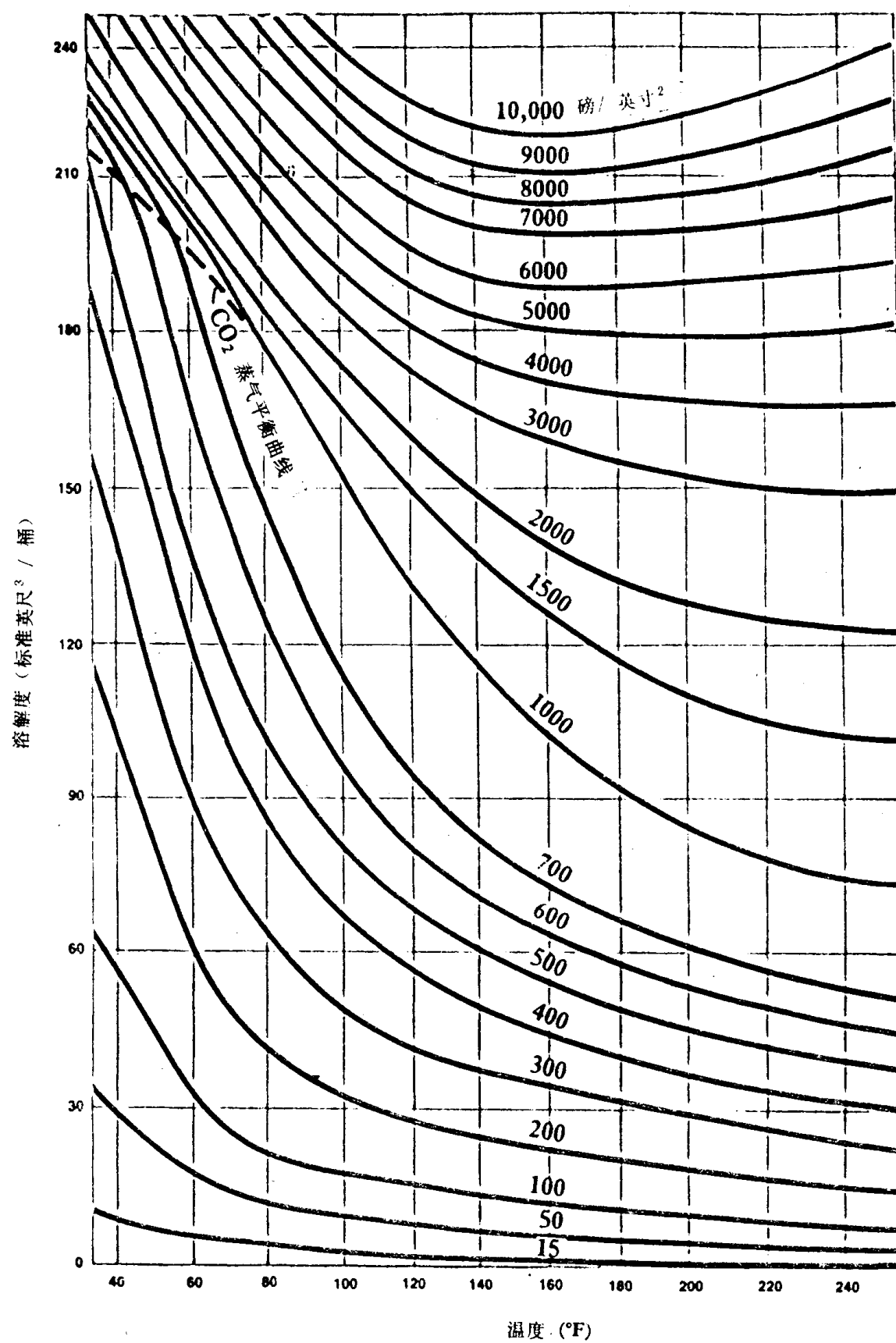


图 1 - 5 二氧化碳在水中的溶解度

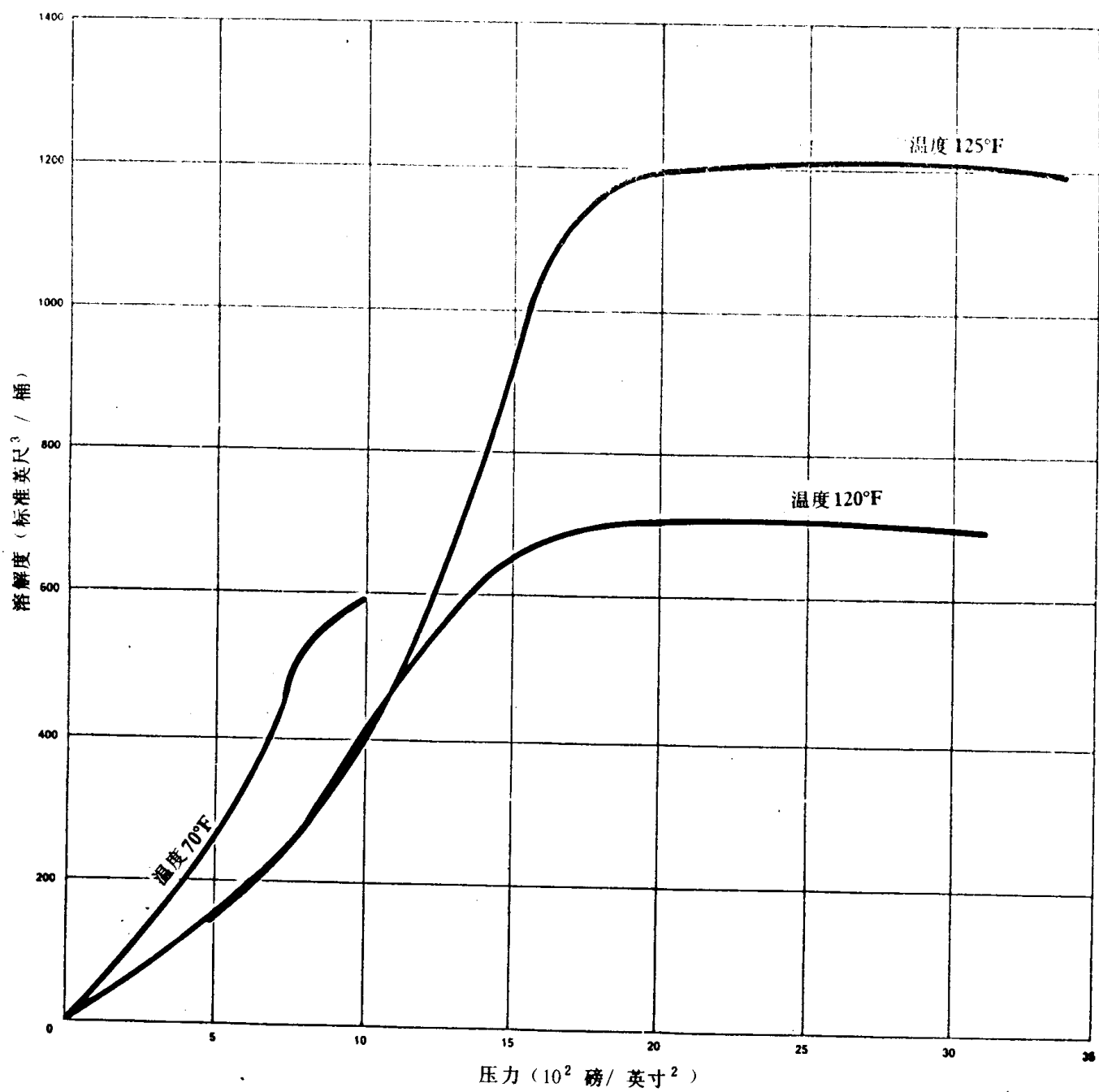


图 1 - 6 二氧化碳在原油中的溶解度

不需防腐剂。但是，在象提高采收率这类的长期应用中，腐蚀问题还是可能发生的。

低 pH 值是二氧化碳能够成为一种有用的油井强化增产介质的因素之一。例如，水基处理液在某种程度上会使得所有粘土膨胀，但是，当其 pH 值降至 4.5 ~ 5 以下时，膨胀可以被减小，因此，溶解的二氧化碳将会帮助保持地层的渗透性。

另外，在许多碳酸盐地层和大多数碎屑岩层内都含有铝、铁盐，采用酸化的方法可以溶解这些盐类。但是，在处理过程中，如果处理介质（酸液）的 pH 值上升到大约 4 或 4 以上时，铝、铁离子便会发生沉淀，堵塞流动通道。这种情况下，使用低 pH 值的含碳酸盐处理液将有助于防止这种堵塞。

当然，酸化的目的是利用象盐酸这样的强酸来溶解地层中的碳酸盐，其反应的产物之一便是二氧化碳。化学动力学将表明，如果酸液在反应之前被二氧化碳所饱和。反应会被延迟，从而酸液可以进一步渗入地层。然而，这种延迟已被发现是极小的。

由于二氧化碳具有良好的回流性质，因此经常为人们所采用。正如前面所述，二氧化碳通常是以液体的形式随处理液同时被注入井内的，当来自地层的热传递达到足以使其蒸发的温度之后，这种液态的二氧化碳便开始转为汽态。另外，温度上升还会引起一部分溶解的二氧化碳由溶液中跑出来，当地面压力释放时，蒸气膨胀，更多的二氧化碳将从溶液中释放出来，同时，将处理液由井底举升至地面。采用这种方法，可以大大缩短处理液的返排时间。

第三节 二氧化碳混合液的界面张力

二氧化碳有利于改善油井增产措施后的返排。处理液之所以滞留于地层，与地层的毛细管作用有关，而这种作用在低孔隙性和低渗透性油藏又是至关重要的。目前，已经研制出一种具有低界面张力的处理液，用以抵消地层孔隙空间的毛细管力。同时，为了帮助处理液的返排，添加使用了象二氧化碳和氮气这样的增能气体。

界面张力是存在于两相物质如固体、液体或气体之间界面处的一种表面能量，而表面张力是一个专门术语，指的是液体与空气之间的界面张力。界面张力是描述流体通过毛细管流动时所涉及到的若干因素之一。影响毛细管流动的另一一些因素包括，流体与毛细管或岩壁的接触角，毛细管的直径以及地层孔隙的化学吸附，这些因素都能够有效地改变毛细管参数。一般来说，较低的界面张力可以减小流体在毛细管中流动所需要的压力。

图 1 - 7 表明了二氧化碳在较高温度和压力条件下对水的界面张力的影响。饱和二氧化碳水的界面张力当压力上升到 2,000 磅/英寸² 时显著下降，但当压力上升到 2,000 磅/英寸² 以上时，界面张力直随着压力的上升只有轻微的降低，在压力达到 10,000 磅/英寸² 时，该值约为 18 ~ 20 达因/厘米。在有些情况下，由于水中含盐，二氧化碳的溶解度会有所降低，因此造成界面张力会有所增高。

据报道，当储层油中二氧化碳过饱和时，其界面张力在 2,000 ~ 3,000 磅/英寸² 的压力范围内，低于 2 达因/厘米，此值非常之小，对毛细管流没有多少阻碍，估计是由于二氧化碳与油相互作用的结果。

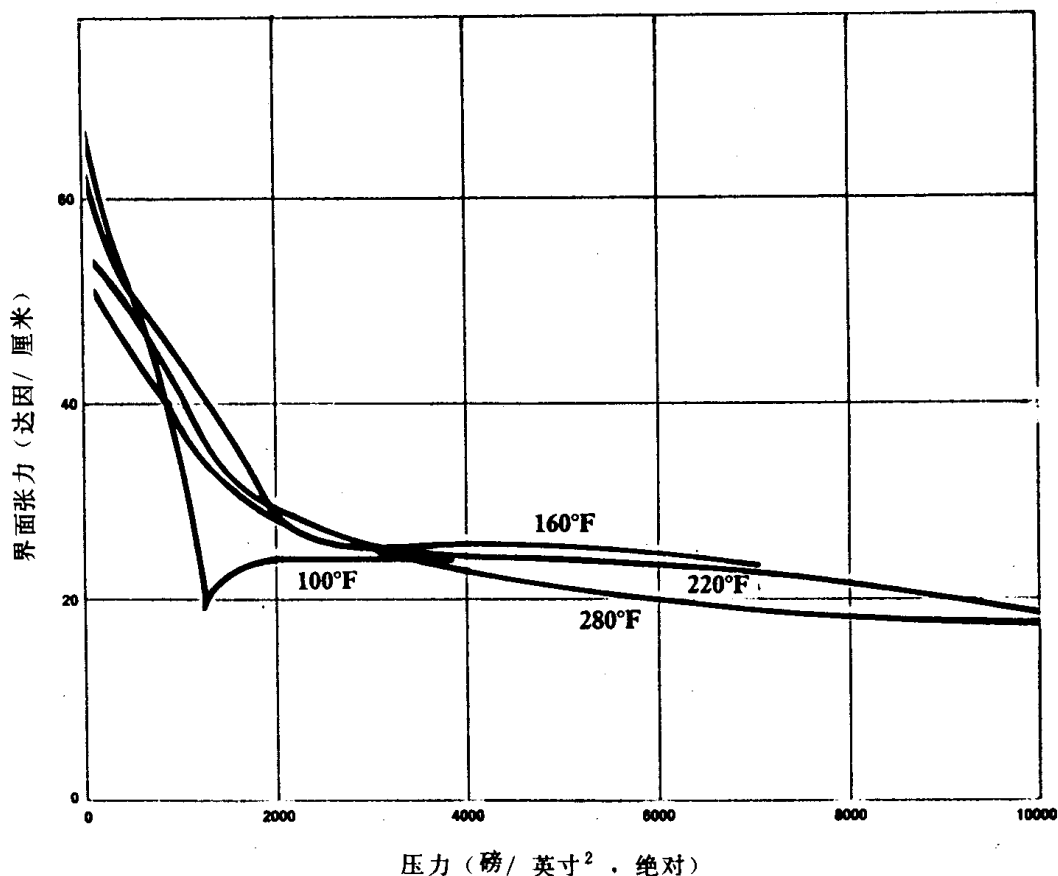


图 1 - 7 二氧化碳—水系统界面张力

油井强化处理所使用的化学机制还涉及到油与水以及与二氧化碳之间的相互作用。油水之间的界面张力一般在20~35达因/厘米，有时可能会高一些。已经观察到，当水在750 磅/英寸² 的条件下被二氧化碳饱和时，界面张力值会下降30~40%。当然，使用合适的表面活性剂常常可以更有效、更经济地降低界面张力。界面张力的减小，将使得毛细管减小，从而使油珠在油藏孔隙内产生流动。

第四节 安全须知

二氧化碳常常用于灭火，当然是不可燃的，一般情况下，发散于空气中的正常成份也是无毒的。但是，浓度增大将会影响呼吸，空气中二氧化碳的浓度达到5%，就会造成呼吸速率增加300%，在高浓度二氧化碳条件下如果暴露的时间过久，将会使人失去知觉或死亡。根据推荐，人一天八小时所接触二氧化碳的最大许可浓度是5,000 ppm而空气中二氧化碳的正常含量大约只有300 ppm。当二氧化碳的浓度约为空气的1.5倍时，它将往低处汇集，尽管如此，只要具有良好的通风条件，将会避免这高浓集区造成事故。

固体二氧化碳，通常称为干冰，它也有不安全因素。固体二氧化碳的温度为-109 °F，如果不戴手套去拿它或将其直接放入口中，它会迅速将肌肉冻住。