

油田水处理技术

陆柱 郑士忠 钱滨子 许学文 编

石油工业出版社

编者的话

油田水处理技术是发展我国石油生产的一项重要的新技术，当前不少油田正在进行这方面的试验研究并在部分生产井推广应用，同时也从国外引进一些新的水处理药剂和技术。但截止目前，我国自己编写的教材或教学参考书极少，近几年因原石油工业部委托上海华东化工学院为各油田举办油田水处理学习班，为解决教材的急需，我们根据收集的部分国内外文献资料和这方面教学和科研实践，写成了讲义。经过几年的教学实践，我们重新整理和改写，编成本书。本书第一、三、六、七章由陆柱教授编写，第二、四章由郑士忠副教授编写，第五章由钱滇子工程师编写。许学文讲师也参加了部分编写工作，全书由陆柱教授修改定稿。由于我们水平有限和时间仓促，错误或不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

1988年8月

于上海华东化工学院

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 油田水处理的 意义和重要性	1
第二节 油田注水的水质要求	2
第三节 油田水的主要杂质组分和性质	3
第四节 油田水的分析方法	7
第五节 油田水处理的药剂	8
第六节 油田水处理的助剂	14
第二章 油田水腐蚀原理	27
第一节 腐蚀电化学	28
第二节 腐蚀速度和极化作用	35
第三节 钝化	47
第四节 油田水常见的腐蚀形式	53
第五节 油田水各种因素对腐蚀的影响	82
第三章 油田水的缓蚀技术	98
第一节 改变介质状况控制	98
第二节 阴极保护技术	101
第三节 油田水系统常用的缓蚀剂	104
第四节 缓蚀剂的应用	130
第五节 油田水腐蚀和缓蚀的测试方法	133
第四章 油田水的阻垢技术	138
第一节 油田水的结垢原理	138
第二节 油田水常见的水垢类型及影响因素	144
第三节 油田水结垢倾向的判断	164
第四节 控制油田水结垢的方法	172
第五节 阻垢剂	176
第五章 油田水中的微生物及其杀菌技术	209
第一节 微生物学概论	209

第二节	油田水中主要的微生物及其危害	225
第三节	细菌的培养、鉴定和测试	239
第四节	微生物的控制方法及化学杀菌剂	248
第六章	油田水的净化技术	273
第一节	混凝与沉降技术	274
第二节	过滤技术	278
第三节	油田水净化剂	284
第四节	油田水净化的测试技术	296
第七章	油田水的综合处理	299
第一节	水源的选择	299
第二节	处理系统的类型	301
第三节	水质的监控	302
第四节	药剂的匹配	304
参考文献	304

第一章 绪 论

第一节 油田水处理的意义和重要性

水是石油的天然伴生物。目前我国大部分油田采用了注水开发方式，每生产一吨原油约需要注2~3吨水，因而水和石油生产的关系极大。

随着油田注水的进行带来了两个问题。一是注入水的水源问题，人们希望得到能提供供水量大而稳定的水源；二是原油含水量不断上升，含油污水量越来越大，污水的排放和处理是个大问题。在生产实践中，人们认识到油田污水回注是合理开发和利用水资源的正确途径。

但是，油田污水水质复杂，含有许多有害成分。因此对油田注入水的水质应有一定要求，否则会带来一系列新问题。

众所周知，水对金属设备和管道会产生严重的腐蚀。尤其，油田含油污水由于矿化度高，又溶解了不同程度的硫化氢，二氧化碳等酸性气体及溶解氧，这样的污水回注地层后对注水系统会产生腐蚀。例如某油田污水回注管线一年腐蚀穿孔123次，注水泵一般运转6~15天即因腐蚀被迫停产，点蚀深度达到4毫米。又如一新开发油田污水矿化度高达 $(24\sim 29) \times 10^4$ 毫克/升，据1981年统计，14座污水处理站、9座回注站及1000公里管线，因腐蚀已造成600~700万元经济损失，其中有的设备投产不到半年就出现了腐蚀穿孔。

污水中大量成垢盐类随着温度、压力变化，以及因与不同水的混合，将出现结垢，堵塞现象。例如，某油田一口油井投产仅10天，2 1/2英寸集油管就因结垢而被堵死，先后更换6次管线，最后被迫关井。

污水中含有大量有机杂质，为有害细菌提供了滋生的环境。例如某南方油田注水泵，由于细菌生长，泵吸入口滤网出现了粘膜，使其发生了堵塞。又如，某油田污水中含硫酸盐还原菌已达 7.5×10^4 个/毫升，另一油田污水铁细菌则达到15万个/毫升。

油田污水的不合理回注和排放，不仅使地面设备不能正常工作，而且会因地层堵塞而带来危害，同时也会造成环境污染。因此，针对油田水腐蚀、结垢和细菌造成的危害，采取有力的缓蚀、防垢和杀菌措施，不断提高和改进油田水处理技术，搞好油田水的“三防”处理已成为势在必行的重要课题。

第二节 油田注水的水质要求

为了防止腐蚀和堵塞，对注水的水质有一定的要求，而且某些要求还比较严格。例如，苏联研究人员认为水中悬浮颗粒的大小应不超过10微米。美国则近几年来用滤膜装置检测水质，注入水质用薄膜因数衡量，对低、中渗透率油层注入水的薄膜因数要求大于20，高渗透率油层则要求在10左右。但至今国内外对注水水质还没有一个统一的全面的标准，表1-1列出国外某些油田注水水质

表 1-1 国外部分油田注水水质的要求

油田名称	固 体 悬 浮 物	溶 解 氧	铁	油	细 菌
伊朗马龙 油田	<1ppm				杀 菌
北海福蒂斯 油田	过滤除去悬浮物	<0.05ppm	0.5		氯气杀菌
迪拜法特油 田	11	<0.02ppm	1ppm		次氯酸钙 杀菌
苏联	<1ppm		0.5ppm (以 Fe_2O_3 计<0.5ppm)		
沙特阿拉伯 加瓦尔油田	<0.2ppm 粒径为2微米以下	N_2 与 SO_2 脱氧			

质的要求。

我国原石油工业部过去也颁发过注水水质标准。考虑到各油田注水水源复杂多变，各油田油层的物理化学性质及结构相差也甚大，因此只依靠2~3项指标往往不能很好控制注水水质，因而各油田临时制定了一些初步的注水水质标准，如表1-2所示。

表 1-2 我国部分油田注水水质的要求

水质项目	原石油工业部标准	A油田标准	B油田标准	C油田标准
机械杂质	<2毫克/升	<1毫克/升	<2毫克/升	<2毫克/升
铁	<0.5毫克/升	Fe ²⁺ < 0.1毫克/升	Fe ²⁺ < 0.5毫克/升	Fe ²⁺ < 0.5毫克/升
氧	<0.1毫克/升	<0.1毫克/升	<1.0毫克/升	<0.5毫克/升
H ₂ S	0.1~0.2毫克/升	<0.1毫克/升	0	0
CO ₂	0.5毫克/升	<10毫克/升	0	0
油	30毫克/升			
细菌	SRB<5菌落/毫升 腐生菌<200菌落/毫升 铁细菌<100菌落/毫升	SRB<2×10 菌落/毫升	0	0
pH 与油层及 油层水配 伍性	6.5~8.5	与地层水不产生沉淀，岩心伤害率渗透率下降<5%	7~8 与地层水不产生沉淀，不使地层中粘土膨胀而降低渗透率	7~8 同左

制定注水水质标准必然与测定的方法和仪器等有关，即需要通过室内试验、现场试验等对测试方法等进行研究，然后在此基础上制定注水水质标准，才能更为合理与完善。

第三节 油田水主要杂质的组分和性质

在注水过程中，我们首先应从腐蚀和堵塞的观点来看水中的

杂质组分。表1-3中所列为油田水的主要杂质组分和性质。

表 1-3 油田水中主要的杂质组分和性质

油田水主要杂质组分		油田水性质
阳离子	阴离子	
钙(Ca^{2+})	氯根(Cl^-)	pH
镁(Mg^{2+})	碳酸根(CO_3^{2-})	悬浮固体
铁(Fe^{3+})	碳酸氢根(HCO_3^-)	浊度
钡(Ba^{2+})	硫酸根(SO_4^{2-})	温度
		相对密度
		溶解氧
		硫化物(H_2S)
		细菌总数
		含油量

下面分别讨论这些组分的性质和对注水的影响。

一、阳离子组分

1) 钙。钙离子是油田水的主要成分之一，有时它的浓度比较低，但有时它的含量可高达30000毫克/升。钙离子对油田水的影响也是重要的，因为它能很快地与碳酸根或硫酸根离子结合，并沉淀生成附着的垢或悬浮固体，因而通常是造成堵塞的主要原因之一。

2) 镁。通常镁离子浓度比钙离子低得多，但镁离子与碳酸根离子结合也会引起结垢和堵塞问题。不同的是通常碳酸镁引起的结垢和堵塞不如碳酸钙那样严重，此外，硫酸镁是可溶解的而硫酸钙则不溶解。

3) 铁。地层水中天然的铁的含量很低，因此在水系统中铁的存在并达到一定含量通常则标志存在着金属的腐蚀。在水中的铁可能以高铁(Fe^{3+})或高铁(Fe^{2+})的离子形式存在，也可能作为沉淀出来的铁化合物悬浮在水中，故通常可用铁的含量来检验或监视腐蚀情况。应当注意，沉淀出来的铁化合物还会引起地层的堵塞。

4) 钡。钡离子在油田水中之所以重要，主要是由于它能和硫酸根离子结合生成硫酸钡 (BaSO_4)，而硫酸钡是极其难溶解的，至少少量硫酸钡的存在也能引起严重的堵塞。与此类似，油田水中的锶离子 (Sr^{2+})，也会导致严重结垢和堵塞。

二、阴离子组分

1) 氯离子。在采出盐水中氯离子是主要的阴离子，在通常的淡水中也是一个主要组分。氯离子的主要来源是氯化钠等盐类，因此有时水中氯离子浓度被用来作为水中含盐量的度量。此外，由于氯离子是一个稳定成分，因此它的含量也是鉴定水质的较容易的方法之一。氯离子可能造成的影响，主要是随着水中含盐量的增加，水的腐蚀性也增加。因此，在其它条件相同的情况下，水中氯离子浓度增高就更容易引起腐蚀，尤其是点腐蚀。

2) 碳酸根和碳酸氢根。由于这类离子能生成不溶解的水垢，因此它们在油田水中也是重要的阴离子。在水的碱度测定中，以碳酸根离子浓度表示的碱度称为酚酞碱度，而以碳酸氢根离子浓度表示的碱度则称为甲基橙碱度。

3) 硫酸根。由于硫酸根离子能与钙，尤其是与钡和锶等生成不溶解的水垢，因此硫酸根离子的含量在油田水中也是值得注意的一个问题，至于硫酸根离子对腐蚀的影响，则至今尚有一些争议而未得出定论。

三、油田水性质

1) pH值。油田水的pH值是判断腐蚀与结垢趋势的重要因素之一。因为某些水垢的溶解度与水的pH值有密切的关系，一般，水的pH值越高，结垢的趋势就越大；若pH值较低，则结垢趋势减小。但结垢与腐蚀往往是一对矛盾，因此结垢趋势减小的同时，水的腐蚀性往往会增加。

大多数油田水的pH值在4~8之间，但当 H_2S 和 CO_2 溶于水后，能使水的pH值降低，因为 H_2S 和 CO_2 都是酸性气体。

2) 悬浮固体含量。在已知体积的油田水中，用薄膜过滤器过滤出来的固体数量是估计水的结垢堵塞趋势的一个重要依据。

常用的是滤膜孔径为0.45微米的过滤器。

3) 浊度。浊度是水的“混浊”程度的一个量度，浊度高意味着水是不“清洁”的，含有较多的悬浮固体。水的浊度高也标志着地层堵塞的可能性大，因而浊度的测定也是应当控制的一个重要水质指标，而且可通过水中浊度的测定监视过滤器的性能。

4) 温度。水温将影响水的结垢趋势、水的pH值以及各有关气体在水中的溶解度。当然，水温对腐蚀也会有一定的影响，一般情况下，水温增高，腐蚀将加剧。

5) 相对密度

$$\text{相对密度} = \frac{\text{实际水的密度}}{\text{纯水的密度}}$$

由于油田水中含有溶解的杂质（离子、气体等），因此它总是比纯水更致密，一般油田水的相对密度均大于1.0。它也是水中溶解固体总量的直接标志，即比较几种水，就能估计出溶解于这些水中的固体的相对量。图1-1是相对密度与总溶解盐量的函数关系图。

6) 溶解氧。溶解氧对油田水的腐蚀和堵塞都有明显的影响，它不仅直接影响水对金属的腐蚀，而且如果水中存在溶解的铁，氧气进入系统就会使不溶的铁的氧化物沉淀，从而造成堵塞。

7) 硫化物。油田水中的硫化物(主要是硫化氢 H_2S)可能是自然存在于水中的，也可能是由于水中存在的硫酸盐还原菌(SRB)产生的。 H_2S 的存在将促进腐蚀。如果在正常情况下的“甜水”，即无 H_2S 的水，在运行过程中开始显出有 H_2S 的痕迹，则表明可能有硫酸盐还原菌在系统中的某些地方（例如管道或罐壁上）产生了腐蚀。此外，硫化物也可能对堵塞产生一定的影响，这是因为硫化铁(FeS)既是一种腐蚀产物，也是一种潜在的地层堵塞物。

8) 细菌总数。由于油田水中细菌的存在，既可能引起腐蚀，又可能引起堵塞，因此需要测定和监视细菌生长的情况，除测定油田水中危害较大的硫酸盐还原菌(SRB)的数目外，还需测定

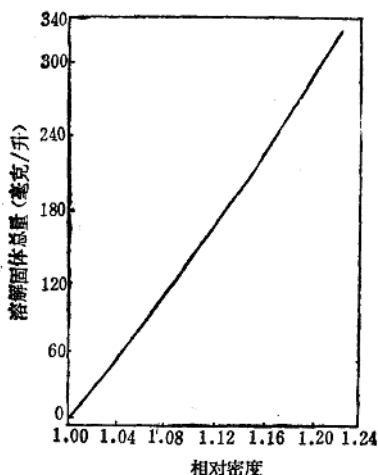


图 1-1 相对密度与溶解固体总量的关系

细菌点数 (TGB) 等。

第四节 油田水的分析方法

美国石油学会研究报告第45期 (APT, RP45)“油田水分析”一文给出了推荐测定油田水中各种离子的分析方法可供参考。表 1-4 综述了目前油田水通常需要测定的项目和常用的分析方法。

油田水分析的结果除列表外还可用水图 (即水分析图) 表示, 其中斯蒂夫法 (Stiff) 在油田用得较普遍, 即以各种离子的毫克当量/升的对数曲线来表示, 如图 1-2 所示。

应当指示, 由于油田水取样后某些性质变化很快, 因此应尽可能就地取样分析。例如取出水中的 pH 值和溶解氧含量通常在取样后立即开始变化, 这是因水样从系统中取出后由于压力减至大气压力, 溶解气体开始逸出。当 H_2S 或 CO_2 等从水中逸出后, pH 值就可能增高, 氧的浓度也会变化, 因此现场分析对于评价

表 1-4 油田水的测定项目和分析方法

测定项目	分析方法
钙	滴定法
镁	滴定法
铁	比色法或滴定法
钡	原子吸收光谱法
氯离子	滴定法或离子选择电极法
碳酸根	滴定法
硫酸根	浊度法或重量法
pH值	pH计法、比色法
悬浮固体	薄膜过滤器法
浊度	浊度计或比色法
温度	温度计
相对密度	比重计
溶解氧	测氧仪或滴定法、比色法
硫化物(H ₂ S)	AI Kaseitzer试验法

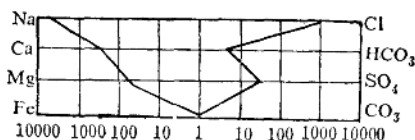


图 1-2 各种离子的毫克当量/升的对数曲线

油田水是必要的。近几年来，国外若干厂商生产成套的野外水分析仪器（如测氧仪，薄膜过滤器等）就是为了更好地解决这个问题所作的尝试。

第五节 油田水处理的药剂

工业用水中加入化学药剂，以形成防止设备腐蚀和结垢等的环境条件，所加入的化学药剂称为水处理药剂。其中，具有缓蚀、阻垢、杀菌等直接作用的统称为主剂。

我国于70年代起将水处理药剂应用于工业冷却水系统。油田

水处理工作的开始阶段,除了从国外引进药剂外,也较多地采用了已有的原用于循环冷却水系统的药剂。

由于油田污水处理与循环冷却水有某些共同之处,例如都是用于近中性的水质,又都存在腐蚀、结垢、细菌繁殖、污垢沉积等问题,这些问题的产生机理及防止方法也基本相似,因此有些药剂是可以通用的。但是,油田污水与循环冷却水也有很多不同之处,因此某些在冷却水系统中使用效果很好的药剂在油田水处理中就不一定适用。例如,就腐蚀问题来说,油田污水中所含成分比工业冷却水要复杂得多,一般都是含高氟离子(可达几万至十几万毫克/升),并含有 H_2S 、 CO_2 等腐蚀性气体,这些都是引起金属腐蚀的因素;但是油田污水由于来自地下,即使是在开式系统中,它所含的溶解氧也比冷却水要低得多,因此它们的腐蚀机理是不完全相同的,所用的缓蚀剂也必须有所不同。由于油田污水水量大,随之药剂用量也大,因此对药剂的费用问题就更显得突出,这就对药剂的选用提出了更苛刻的要求。

一、水处理药剂的进展

在水处理发展的初期和中期阶段添加的药剂一般都是简单的无机化合物,如石灰、二氧化碳、硫酸、氯气及磷酸盐等。这些无机化合物大都为工业原料,容易获得,价格也较低。由于单纯用无机化合物的效果有一定的限制,于是后来生产上就发展到利用某些天然的有机化合物复合使用来达到水处理的目的,例如,丹宁、淀粉、木质素等都是很早就使用的有机水处理药剂。

生产发展对水处理提出的更高要求,也进一步促进了水处理科学技术的发展。为了更有效地达到缓蚀、阻垢和杀菌的目的,更好地控制排水所造成的污染和公害,逐步发展了新型的有机缓蚀剂、有机阻垢剂和有机杀菌剂,总的趋势是无机化合物逐渐被有机化合物所取代,有些无机药剂也往往与有机药剂复合使用才更有效。目前合成的有机水处理剂已近乎完全代替了天然有机化合物。许多行之有效的合成的表面活性剂也逐渐应用到水处理技术中来,作为杀菌灭藻的药剂和污泥剥离的药剂。

有机水处理剂一般具有分子量较大(有些是高分子化合物)、结构复杂的特点,这些结构上的特点,往往是它们所以能具有缓蚀、阻垢和杀菌作用的内在因素。有机水处理剂的性能和它的结构具有密切的依赖关系,因此要了解性能就必须要了解和研究它的结构。设计和选用新型的有机水处理剂,其结构是首先必须考虑的重要问题。

目前使用的水处理药剂,几乎都是各种药剂的复合配方,因为复合配方可弥补各个药剂的局限性,同时也巧妙地发挥了药剂之间的“协同效应”。例如,如果污水不首先进行絮凝净化,除去机械杂质与油珠,那么加入的杀菌剂就有一部分被油珠等吸附而起不到杀菌作用,而且水中的悬浮固体吸附到管道壁上,使缓蚀剂不能成膜,还可能引起点蚀穿孔。同样,如果杀菌不力,或者阻垢效果差,那么单靠缓蚀剂也是很难防止腐蚀的。有时候各种药剂在分别测试时效果都很好,但合在一起使用就降低了各自的作用,有的产生沉淀,有的互相抑制,因此在各种药剂使用时必须注意它们的配伍性,如果配合得好,就可以产生协同效应,互相增强效果。例如杀菌剂“1227”(十二烷基二甲基苄基氯化铵)及阻垢剂HEDP(羟基乙川二膦酸盐)若与某些缓蚀剂配伍,则可产生协同效应,增强缓蚀作用,而且有些缓蚀剂也可兼具杀菌和阻垢作用。

复合配方,不仅在目前,而且在今后一个相当长的时期内,仍然非常重要。但是复合配方对各种药剂的组成成分的要求将日益严格,配方的组成,有可能日趋简化。

二、水处理药剂的研究动向

应用于水处理的药剂,有些是天然产物、有些组成不十分严格,因而它的性能和效果也就不十分稳定,例如淀粉、木质素、栲胶(含丹宁的产物)曾长期作为起阻垢作用的分散剂,这些天然产物的组成不稳定,效果就不同,今天,这类产物已逐渐被有一定确切组成的有机合成的有机化合物所代替。又如有的药剂虽然是化工厂的产品,但它们实际是混合物。六偏磷酸钠实际是许多缩

合多聚磷酸盐的混合物，用 $(\text{NaPO}_3)_n$ 式子来代表它， n 值大小不同，效果就不一样，如果生产时工艺不一样，产物中各种不同分子量的多聚磷酸盐的含量也就不同，其中最佳的多聚磷酸盐（一般认为 $n=15\sim 20$ ）的组成可能出入更大，因此，不同厂或不同批的产品，其效果往往不同。聚羧酸的情况与此相似。高分子聚合物都是不同分子量的混合物，具有最佳阻垢作用的往往仅为一定分子量范围内的产品。随着今后对缓蚀和阻垢机理的深入阐明，就有可能更明确地提出对这些产品分子量大小的确切要求。例如对作为阻垢剂的聚丙烯酸钠的分子量要求，过去说法虽不完全一致，但一般认为分子量以千计的低分子量聚丙烯酸比较合适，部分人认为分子量仅为几百的也具有相当好的性能。近年来，也有人认为分子量以数十万计的高分子量聚丙烯酸（或其它高分子聚电介质）能对成垢物质起流态化作用，有利于这些成垢物质的清除和排污，因而主张低分子量与高分子量的高分子化合物同时并用。通过生产实践的经验积累和考验，必然会对这些物质分子量大小提出更明确的要求。

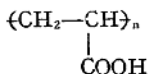
今后，随着有机合成工业的发展，也有可能是在合成生产过程中更确切地控制分子量的大小，从而获得更为理想的产品来适应水处理的严格要求。

新型药剂研究主要有两个方面：一是研究性能更好的缓蚀剂、阻垢剂、污泥剥离剂、杀菌剂或清洗剂；二是研究合成兼具以上两种或两种以上性能的药剂。这两个方面的研究重点都在有机化合物方面，这是因为目前的有机合成的水平已经基本上能够设计和合成出理想的具有特定结构的新的有机化合物，从中有希望筛选出合乎理想要求并适合于水处理应用的新型药剂，简化复合配方是今后的方向。

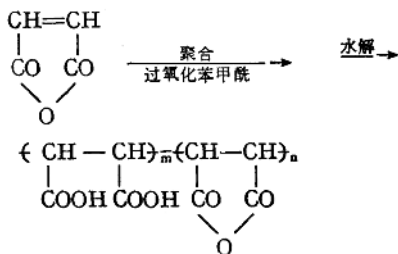
过去从有机化合物中筛选合适的水处理药剂时，已经利用了有机化合物可以衍生而使结构变化的这一特点。例如，在酸性溶液中使用的许多药剂看来似乎结构复杂多样，而实际上它们与十八胺的结构有共同之处，同属胺类。

伯胺、仲胺、叔胺、二元胺及其衍生物、多元胺及其衍生物、咪唑啉及其衍生物都属胺类，它们有胺类的共性，它们分子中的氮原子都具碱性。对于分子量较大的非挥发性胺来讲它们都能以极性氨基吸附于金属表面形成保护膜。作为结构不同的个别化合物而言，它们都各具自己的特性——个性，它们的物理性质和化学性质都并不完全相同。作为一个缓蚀剂特别是它们不同的溶解性能和表面活性，决定了它们的应用特点和适用范围。研究工作者的任务就是掌握结构与性质变化的规律，设计出不同的结构变化，获得不同性质的化合物，并从中筛选出合乎要求的产品。我们必须从化学结构的角度去理解这些药剂的性能和作用。

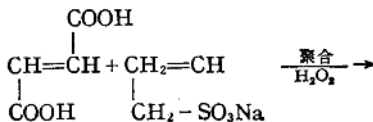
在聚羧酸盐中，首先发现了具有良好防垢作用的聚丙烯酸，

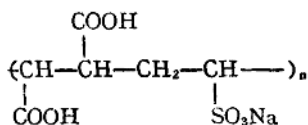


以后又从类似的结构中发现聚马来酸酐在某些情况下具有更好的阻垢作用，



后来有人更进一步地改变了聚羧酸的结构，利用马来酸的反式异构体富马酸（反-丁烯二酸）与丙烯磺酸钠共聚。这样，就使得到的共聚物不仅具有磺酸的基团——SO₃Na，而且分子中的羧基也并不完全在分子的一侧，





这种高分子共聚物据初步报导兼具有消垢和缓蚀作用。

研究具有缓蚀、阻垢和杀菌三种性能中两种或全部性能的新型药剂，一直是许多研究工作者的努力方向。事实上，已经使用的药剂中就已有不少这种情况，例如季胺盐兼具缓蚀与杀菌的作用，有机膦酸盐则兼有缓蚀与阻垢的性能。有人更进一步把以上两类化合物的结构结合起来，探索它们是否具有更多样化的性能。

有人将EDTMP改变成下列高分子的铵盐形式：

