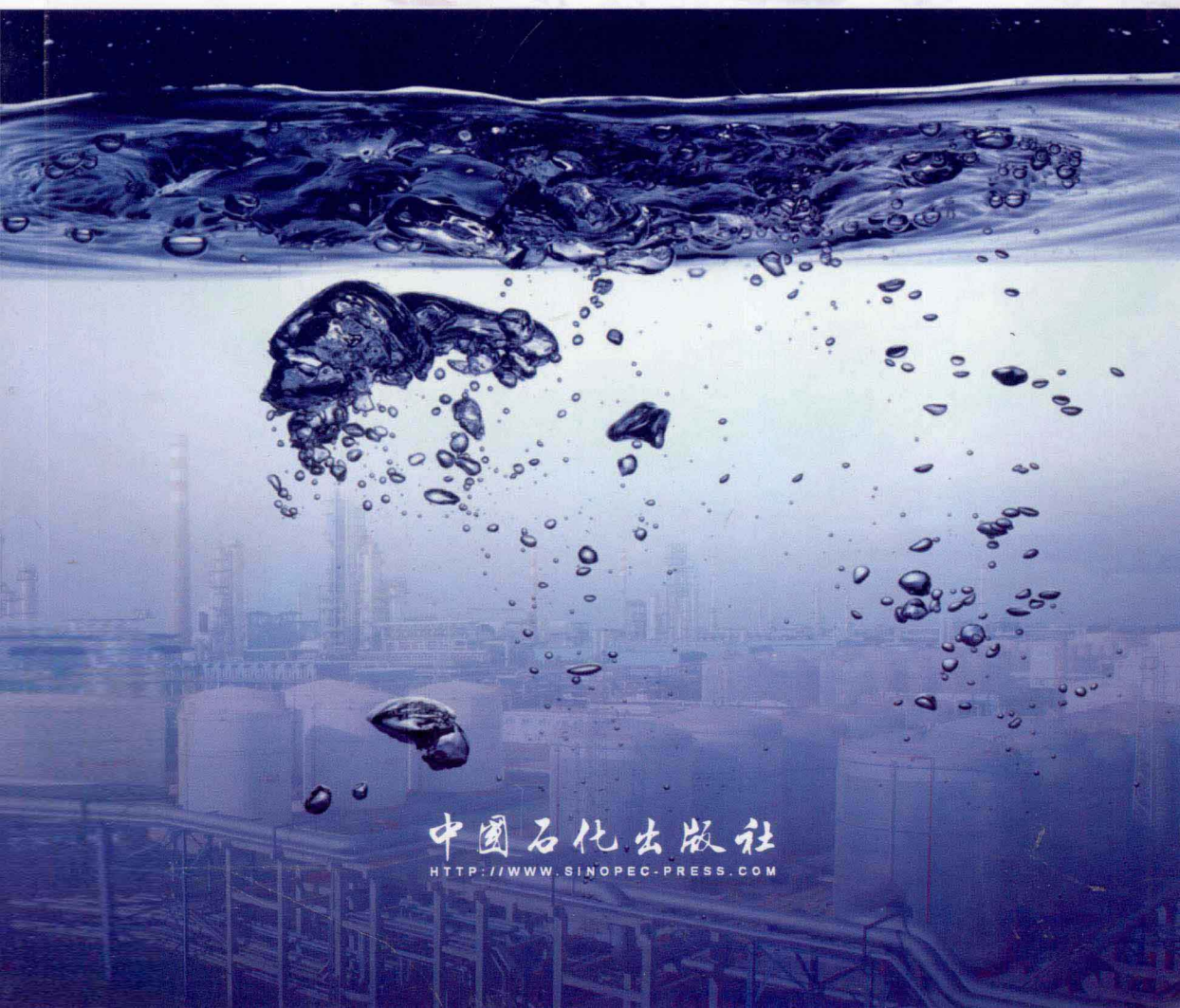


油田回注水水质 稳定控制技术

孙焕泉 王增林 韩霞 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

油田回注水水质稳定控制技术

孙焕泉 王增林 韩 霞 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书介绍了油田回注水的水质特征以及在注水系统沿程发生水质变化的机理,重点阐述了影响回注水水质稳定的主要因素及水质稳定控制技术。通过现场示范,论证了回注水水质控制技术的有效性和可实施性,为油田生产现场实施水质稳定控制提供技术参考和指导。

本书可供国内各大油田从事注水开发领域的研究技术人员、管理人员及现场技术人员,以及石油院校有关专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

油田回注水水质稳定控制技术 / 孙焕泉等编著.
—北京:中国石化出版社,2012.3
ISBN 978-7-5114-1399-4

I. ①油… II. ①孙… III. ①回注-水质控制
IV. ①TE357.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 030830 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

700×1000 毫米 16 开本 18.75 印张 342 千字

2012 年 3 月第 1 版 2012 年 3 月第 1 次印刷

定价:69.00 元

前 言

20 世纪 80 年代，胜利油田进入注水开发阶段，大多数油田将采出水进行处理后用于油田注水。众所周知，注水的水质是注水开发的关键所在。多年来油田污水的治理、监督重点多集中在污水处理站内，对污水站后续注水系统沿程的水质疏于管理。2006 年开始，胜利油田对东辛采油厂广利油田从污水站、注水站、配水间至注水井口沿程回注水水质进行了详细的跟踪检测，发现回注水自污水站后沿注水系统各节点，多项水质指标均存在不同程度的变化，尤其是悬浮物、细菌、腐蚀等指标到注水井口明显恶化。

目前油田注水水质沿程变差的原因，主要是由于回注水沿程水质稳定控制措施不到位、细菌沿程大量繁殖、输送管线腐蚀结垢老化等，造成水质沿程二次污染严重，注水井口的水质超标，导致吸水指数成倍下降，影响了油田的注水开发效果，同时也造成注水压力升高、水井年维护费用增加，地面生产能耗增加。为解决此问题，本书编者在回注水水质特性研究、水质类型划分、水质稳定控制等方面开展了多年的研究，提出了源头控制和沿程控制的水质稳定控制模式。源头控制的主要目的是控制腐蚀结垢及细菌繁殖，去除原水中铁、硫、成垢离子；沿程控制主要是加强过程控制，抑制腐蚀及细菌生长。项目研究期间申报了 2 项发明专利，实用新型专利 3 项，编制标准 2 项，在核心期刊发表了数篇技术论文。并在胜利油田利津、广利、滨一等几个油田的注水系统开展沿程水质稳定控制治理，注水井口水质稳定率达到了 90% 以上。

本书孙焕泉主编，王增林、韩霞、祝威、张建负责各章节的编写，

各章的编写情况如下：第一章，王增林、张建；第二章，韩霞；第三章，韩霞、祝威；第四章，王增林、张建、韩霞、祝威；全书由孙焕泉统稿。

本书的编写依托于中国石油化工集团“十条龙”科技攻关项目“胜利油区主力油田注水开发关键技术研究”的研究成果，该项目获得2011年度中石化集团公司科技进步一等奖。本书的编写得到了多年来一起参与该项工作的胜利油田胜利勘察设计研究院、中国石油大学(华东)、中国石油大学(北京)、华中科技大学、青岛科技大学、清华大学的帮助和支持，在此表示感谢。

由于我们水平有限，书中定有不少错误之处，敬请读者批评指正。

目 录

第一章 概 述	(1)
第一节 油田回注水的性质	(1)
第二节 回注水指标要求	(10)
第三节 油田回注水处理工艺	(13)
第二章 回注水水质稳定影响因素	(17)
第一节 油田回注水腐蚀	(18)
第二节 油田回注水结垢	(61)
第三节 油田回注水中细菌生长特性	(82)
第三章 油田回注水水质稳定技术	(103)
第一节 回注水沿程水质变化特点	(103)
第二节 油田回注水缓蚀技术	(149)
第三节 油田回注水防垢技术	(184)
第四节 油田回注水抑菌技术	(188)
第五节 回注水水质稳定控制综合技术	(198)
第四章 工程应用实例	(220)
第一节 油田回注水沿程水质稳定的一般技术要求	(220)
第二节 水质稳定剂配伍优化的应用示范——东四联	(225)
第三节 水质改性技术的应用示范——滨一站	(233)
第四节 电化学氧化技术的应用示范——广利站	(241)
第五节 杀菌剂及抑菌涂层的应用示范——利津站	(260)
第六节 化学药剂综合处理技术的应用示范——朶斯水站	(271)
参考文献	(292)

第一章

概 述

水质稳定技术是指油田回注水在处理、输送和回注过程中引起输送管道和设备的腐蚀、结垢,或产生生物污垢,不仅使设备损坏,管道阻力增加甚至堵塞,降低传热效率,增加能耗,而且注入后堵塞地层,导致注水压力升高,吸水指数降低等,因此需要进行防结垢、防污垢和防腐蚀处理,这种技术通常称为水质稳定技术。

目前我国油田以向油层注水保持油层压力来提高原油采收率为主要采油手段。胜利油田原油综合含水率高达90%左右,目前日处理水量 $89.4 \times 10^4 \text{ m}^3$,日注水量达到 $60.4 \times 10^4 \text{ m}^3$,平均每采1t原油需注入 8.4 m^3 水。在稠油开采过程中,由于原油在油层流动性极差,通常向油层注入高压蒸汽和热水提高油温来降低原油黏度,掺水量 $9.7 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 。其他富余的水量回灌或外排。可见水仍然是油田采油的重要介质。

由于不断向油层回注水或高压蒸汽,这些介质在保持油层压力、提高原油温度的同时,在原油开采过程中还不断地与原油相互渗透、混合,使不含水的原油或低含水的原油变成含水原油,或高含水原油。当然在一些油层边水活跃油田,也会造成原油含水。

油田开采注入的水,注入蒸汽凝结的水,或原有地层存在的水又随着原油被开采出来,被定义为油田回注水,或称含油污水。在地面经油水分离、污水处理后的回注水再次回注地层进行驱油,所以油田回注水是油田回用的重要水源。

油田回注水的水质随着原油开采油品性质、油层地质条件、采油工艺、油气集输流程和原油脱水方式在不断的发生变化。例如有的回注水矿化度高达 $30 \times 10^4 \text{ mg/L}$,而有的仅只有几百个毫克每升,有的回注水中所含原油密度在 0.8 g/cm^3 左右,而有的高达 0.98 g/cm^3 以上,由于性质不同,处理难易程度也有很大的差别。

第一节 油田回注水的性质

油田回注水水质比较复杂,不仅被原油所污染,它在高温、高压的油层中还溶

解了地层中的各种盐类和气体；在采油过程中，从油层里携带许多悬浮固体；在采油、油气集输、原油脱水过程中还掺进了各类化学药剂；回注水中含有大量有机物，又有适宜微生物的生存环境。因此，油田回注水是含有多种杂质的工业废水。

回注水中污染物质可分为无机物、有机物和微生物。根据回注水中杂质的基本颗粒尺寸可将水中杂质大致分为悬浮状态、胶体状态和真溶液状态三类，水中分散颗粒尺寸见表 1-1。

表 1-1 水中分散颗粒尺寸表

分散颗粒	真溶液状态		胶体状态		悬浮状态			
颗粒尺寸	0.1nm	1nm	10nm	100nm	1 μ m	10 μ m	100 μ m	1mm
分辨工具	质子显微镜可见		超显微镜可见		显微镜可见		肉眼可见	
分散系外观	透 明		光照下浑浊		浑 浊			

注：1mm = 10³ μ m；1 μ m = 10³ nm。

一、悬浮杂质

将分散体微粒较大的一些胶体颗粒和悬浮颗粒统称为悬浮杂质，主要包括下列物质：原油、矿物、微生物和有机物。

1. 回注水中的原油

在回注水中以各种形式存在于(分散于)回注水中的原油称为回注水中含油。从显微镜下观察，绝大部分是以微小的油珠分散在回注水中，形成“水包油”状态，根据分散在水中的粒径大小分为以下四种状态：

- (1) 浮油：粒径大于 100 μ m，稍加静置即可浮升至水面；
- (2) 分散油：粒径为 10 ~ 100 μ m，有足够的静置时间油珠亦可浮升至水面；
- (3) 乳化油：粒径为 0.1 ~ 10 μ m，具有一定的稳定性，单纯用静置的方法很难使油水得到分离；
- (4) 溶解油：粒径小于 0.1 μ m，分散在水中，可见光透过肉眼不可见。

回注水中往往同时含有以上几种分散状态的油珠，只是所占比例不同而已，现列举辛一、坨六和孤三三个接转站排放出回注水为例，见表 1-2。

表 1-2 各站回注水中油珠分散状态

站 名	含油量/(mg/L)	不同油珠的分散度组成(重量%)		
		浮油 $d(>100\mu\text{m})$	分散油 $d(10\sim100\mu\text{m})$	乳化油、溶解油 $d(<10\mu\text{m})$
辛一	135	36	50.6	13.4
坨六	771	36	51.4	12.6
孤三	584	34.1	61.5	4.5

2. 回注水中的悬浮固体

固体的溶解度是按给定质量溶剂中所能存在的溶质量确定的，它只在结晶物质的条件下才能精确数值。对大分子而言，在结晶体和相应的饱和溶液之间不存在精确的平衡；当其由固态逐渐过渡到溶液态时，往往是连续进行的。并且，大分子溶质常含有不同大小的分子。

在回注水中分散体为矿物杂质的悬浊液，常称回注水中悬浮固体。悬浮固体按粒径大小分为三个基本粒级：泥质($d < 10\mu\text{m}$)、粉质($d = 10 \sim 100\mu\text{m}$)和砂质($d > 100\mu\text{m}$)。悬浮固体的粒径、矿物组成、总含量和开采的油层情况、开采工艺相联系，现列举二座油田含油污水处理站水样分析资料。

1976年10月在滨二污水处理站取样分析，泥砂含量高达0.28%，其中碳酸盐垢沉淀物占95%，颗粒粒径组成分析见表1-3。

表 1-3 滨二污泥颗粒粒径组成百分数

颗粒粒径	粉 质 (89.7%)		泥 质 (10.3%)	
	$d(100 \sim 50\mu\text{m})$	$d(50 \sim 10\mu\text{m})$	$d(10 \sim 5\mu\text{m})$	$d(< 5\mu\text{m})$
重量百分比/%	20.0	69.7	6.2	4.1

1981年9月在辛一含油污水站取样分析，悬浮物含量为249.4mg/L，颗粒粒径组成分析见表1-4。

表 1-4 辛一污泥颗粒粒径组成百分数

颗粒粒径	粉 质 (52.3%)		泥 质 (47.7%)	
	$d(100 \sim 50\mu\text{m})$	$d(50 \sim 10\mu\text{m})$	$d(10 \sim 5\mu\text{m})$	$d(< 5\mu\text{m})$
重量百分比/%	15	37.3	40.5	7.2

3. 微生物

油田回注水中常见的微生物是硫酸盐还原菌、铁细菌、腐生菌等，这些菌是由多数细胞连接而成单丝状，或具有短侧枝的丝状群体，称为丝状细菌，丝状菌一般宽度为 $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ ，长度因种类不同而异。

回注水的物理、化学性质，以及溶解于水中的氧、二氧化碳和硫化氢气体相应性质提供了微生物发育条件。回注水的无机物和有机物，有些可成为微生物的食物，而有些则不利于微生物生存。

微生物一般是指单细胞的，它们的不断活动对元素的循环、分解和合成过程起作用，没有这些过程生命就会停止。回注水中有的微生物大量繁殖，导致系统腐蚀甚至堵塞，致使水质恶化产生二次污染。但有的微生物经人们“驯化”可以将回注水中有害物质分解，合成达到水处理的目的。

在水里最重要的微生物是细菌，现叙述如下：

同所有的生物细胞一样，细菌细胞含有一个主要由染色体组成的细胞核，染色体内聚集着染色质，染色质由脱氧核糖核酸(DNA)组成。细胞核控制繁殖，把细胞谱系保持在遗传密码中，并由信使 RNA(核糖核酸)传递，细胞质中的合成蛋白质和酶是一种胶态物质，它含有 RNA 粒子、核糖体以及各种细胞器——线粒体、溶菌酶等，它们各自负担着完全确定的任务。细菌细胞外面包了一层硬膜以形成细胞的形状。游动型微生物有丝状体或鞭毛(见图 1-1)。

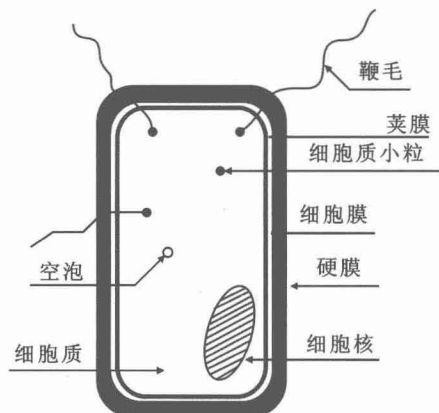


图 1-1 游动型微生物

细菌的表面积与体积之比大于其他生物，于是代谢随此比值增大而加快；细菌较更高级的生物要活泼些。

繁殖率取决于介质中营养物质的浓度。曾经观察到，在极为有利的条件下，细胞可在 15~20min 内发生分裂；有时则需要几天时间。

细菌只在具有某些特性的介质内存活，这些特性包括含水量、pH 值、含盐量、氧化还原电势和温度。氧化还原电势是否有利完全取决于细菌是在需氧条件下抑或在厌氧条件下活动。

这些条件与细菌分泌的酶系统的成分密切相关。介质特性的主要变化可能导致菌种的选择。影响染色体基因的突变可使酶系统发生改变。

细菌依其酶的最适宜温度可分为：嗜热菌(40℃以上)、嗜温菌(30℃左右)、嗜冷菌(0~15℃)和嗜冰菌(-5~0℃)。

有些菌种因形成孢子可能具有特殊形状，它们产生的孢子是假死的细胞，具有耐性特强的结构，如耐热和耐干。当条件转为正常时，孢子发芽并再活。

因此，对复杂的细菌培养体，可以通过选择和变异来适应对喂养它的底物成分的缓慢变化。对异养生物而言，主要营养底物为蛋白质，糖类和脂类。

4. 有机物

油田回注水中存在的有机物组分繁多,水中的原油就是多种成分的有机物,如分散在回注水中的环烷酸、酚、石蜡、沥青质等,在开采原油过程中,由于油气集输工艺、采油工艺和井下作业工艺的需要,还以药剂形式向原油中投加各种有机物,如破乳剂、降黏剂、清蜡剂、缓蚀剂、防垢剂、杀菌剂等。据渤海石油公司绥中36-1油田在“明珠号”储油轮电脱水器出口油田回注水取样分析,有机物组分达69种,其相对百分比含量见表1-5,总有机碳含量为102.1mg/L, COD_c 434mg/L, BOD_5 93.6mg/L。

表1-5 回注水中有机污染物百分含量

主要有机污染物	相对百分含量/%
苯酚	37
环烷烃	26
多环芳烃	18
烃类	11
其他(醇、酮、羧、醛类)	8

二、溶解杂质

溶解杂质是指溶解于水中形成真溶液的低分子及离子物质,主要包括溶解在水中的气体如氧气、二氧化碳和硫化氢等;溶解在水中的盐类,以离子形式存在于水中。

油田地质条件比较复杂,油层埋藏深度也不一样,岩层温度、压力也不一致,油层地下水流经地层矿床各异,与矿床接触时间也不相同,主要离子含量差异较大,所以各油田的回注水的性质也不一样,现就胜利油田部分油田回注水水质,归纳有以下特点:

1. 矿化度

油田回注水一般矿化度都较高,例如大庆、辽河油田在2500~5000mg/L左右,胜利油田为5000~70000mg/L,中原、江汉、新疆有些地区可高达200000mg/L以上,高矿化度使水的电导率增大,大大加快了水对金属的腐蚀。溶盐主要为氯化钠,氯离子含量为总离子量的50%~60%,钠离子量为30%~32%,氯化物盐类一般极易溶解,并不生成沉淀物或水垢,但氯离子体积小,活性很大,它对金属表面形成的保护膜穿透力极强,不利于防止金属的腐蚀。

2. 温度

胜利油田回注水一般在45℃左右,稠油回注水温可达到70℃以上。国内有

些油区回注水水温在 30℃ 以下，但也有高达 90℃ 左右。

3. H₂S、CO₂ 和 O₂ 等有害气体

在油田回注水中以溶解状态存在的气体主要有空气、氧、氮、二氧化碳、硫化氢、甲烷。前四者都是大气组成部分，后者则是有机体与分解产生。

一般气体多少都能溶解于水中，不同的气体在水中的溶解度不同。同一气体，在不同的温度、压力下溶解度也不同。压力不变时，温度越高，气体的溶解度越小，到沸点时多数气体在水中的溶解度降为零。温度不变时，某气体在水中的溶解度与该气体的压力成正比。混合气体，则同该气体的分压力成正比，气体的溶解度 S 与其种类、分压 P_n 和水温有关：

$$S = K \cdot P_n$$

式中 K ——比例系数，当已知温度和一个大气压力时，等于气体的溶解度。

现将上述气体的 S 值列入表 1-6。

表 1-6 在 1 个大气压下各种气体在不同温度下在水中溶解度 (mg/L)

气体名称	水 温/℃				
	30	40	50	60	70
空气	24.24	20.75	18.36	16.64	15.44
纯氧	33.61	28.79	26.05	22.84	20.81
纯氮	15.10	12.87	11.52	10.46	9.65
二氧化碳	1184.90	919.32	730.36	591.67	502.01
硫化氢	2792.21	2203.56	1789.35	1483.29	1236.64

由于空气的组成是相对恒定的 (大气压力 760mmHg 柱，空气中含氧量为 20.9%)，空气中氧在淡水中溶解度应从上表空气溶解度乘以 0.209 即可求出。例如，30℃ 水温时，空气中氧在淡水中溶解度为 $24.24 \times 0.209 = 5.07\text{mg/L}$ 。

水中含盐类的数量对气体的溶解度也有影响，一般是含盐量大时，气体的溶解度略有减小。溶于水中的氧很不容易传布到水的表层下面去。完全静止、温度不变，缺乏氧气的纯水中，估计要用一年的时间，氧气才能传布到 6m 深的水层，其含量不超过 0.25mg/L。但是直接接触空气的水面，氧的溶解速度并不是这样慢。水流动时，与空气接触面增大，可使氧气的溶解速度增加，与静止水比较，其速度能增加 100 倍之多。

回注水本身不含 O₂，但由于在含水原油集输、回注水处理过程中没有严格密封设施时，易使空气中氧气进入回注水中，O₂ 是强的阴极去极化剂，使阳极的 Fe 失去电子变成 Fe²⁺，Fe²⁺ 与 OH⁻ 结合成 Fe(OH)₂，造成电化学腐蚀连续进行。O₂ 与 H₂S、CO₂ 的协合作用，使回注水腐蚀速度成倍的增加。

H_2S 腐蚀具有明显的点蚀性质, H_2S 与水中溶解铁盐反应变成黑色的硫化铁, 使水中悬浮物上升, 并散发出臭味。回注水中含有超量的侵蚀性 CO_2 会产生腐蚀, 如果游离 CO_2 小于平衡 CO_2 , 水会产生结垢。

4. 含有大量的成垢离子

油田回注水中含有 HCO_3^- 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ba^{2+} 等易结垢的离子, 当水温、水压、pH 值发生变化时, CO_2 气体失去平衡时很容易产生碳酸盐垢, 当 Cr^{2+} 、 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 相结合时, 立即产生硫酸盐垢。

阳离子组分:

(1) 钙离子。钙离子是油田回注水的主要成分之一, 有时它的浓度比较低, 但有时它的含量可高达 3000mg/L 。钙离子对油田回注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, 经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) 镁离子。通常镁离子浓度比钙离子低得多, 但镁离子与碳酸根离子或氢氧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。

(3) 铁离子。地层水中天然铁离子含量很低, 因此在水系统中铁离子的存在并达到一定含量通常标志金属腐蚀比较严重。在水中的铁离子可能以高铁 (Fe^{3+}) 或亚铁 (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, 故通常可用铁离子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) 钡离子。钡离子在油田回注水中之所以重要, 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, 甚至少量硫酸钡的存在也能引起严重的堵塞。与此类似, 油田回注水中的锶离子 (Sr^{2+}), 也会导致严重结垢和堵塞。

阴离子组分:

(1) 氯离子。在回注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, 在其他条件相同的情况下, 水中氯离子浓度增高更容易引起腐蚀, 尤其是点腐蚀。

(2) 碳酸根离子和碳酸氢根离子。由于这类离子能生成不溶解的水垢, 因此它们在油田回注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

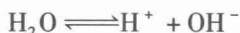
碱度。

(3) 硫酸根离子。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回注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。

由于油田回注水溶解了大量上述无机盐,具有电的传导性,电解的可能性等电特性。这是由于至少有部分分子离解成为简单的带电组分(阳离子和阴离子)所引起的。各种支配化学平衡的定律,特别是质量作用定律,必须考虑非离解分子和各种离子。某些酸和碱,即使在相当浓的溶液中也是完全离解的。它们称为强电解质。例如,普通氯化钠溶液并不含有 NaCl 分子,而是含有 Cl^- 和 Na^+ 。

另外一些物质,如醋酸 CH_3COOH ,在溶液中只部分离解,这些称为弱电解质。在这种情况下,我们必须区别包含所有可能的 H^+ 的总酸度与只含实际存在的 H^+ 的游离酸度。

水本身是按下列可逆反应部分离解成离子的:



(1) H 的概念:

在纯水中: $(\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol/L}$

“酸介质”一词是指 (H^+) 大于 10^{-7} mol/L 的溶液,而“碱介质”则为 (H^+) 小于 10^{-7} mol/L 的溶液。

习惯以 H^+ 浓度的幂或 pH (氢电位)表示溶液的酸度或碱度:

$$\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$$

即 pH 等于 7 为中性介质, pH 小于 7 为酸性介质, pH 大于 7 为碱性介质。

(2) 水溶液的酸和碱的强度:

酸是一种可丧失质子即 H^+ 的物质。碱是一种可接受这种质子的物质。所以,在水溶液中,通过下列平衡关系定义一个酸碱对:



应用质量作用定律并把 H_2O 分子浓度视为常数,可得:

$$\frac{[\text{碱}][\text{H}^+]}{[\text{酸}]} = K_A \text{ 和 } \text{p}K_A = -\lg K_A$$

这样定义的 K_A 称为酸碱对的亲合常数。

酸的强度是由它放出 H^+ 的多少决定的,也就是说, K_A 值愈大或 $\text{p}K_A$ 值愈小,酸性愈强。碱性愈强则 K_A 值愈小。酸按强度递减顺序排列,而碱则按强度递增顺序排列。

如果在质量作用定律中以浓度(通过分析得到)代替活度,则必须计算表观离子常数 K'_A 或 $\text{p}K'_A$ (已考虑到离子的强度)。

按 pK_A 的概念, 可以计算相应的酸、碱、盐溶液的混合溶液的 pH 值:

总浓度为 c 的溶液的 pH 为:

$$pH = (1/2)pK_A - (1/2)\lg c$$

碱溶液的 pH 为:

$$pH = 7 + (1/2)pK_A + (1/2)\lg c$$

盐溶液的 pH 为:

$$pH = (1/2)pK_1 + (1/2)pK_2$$

K_1 和 K_2 为相应的酸和碱的亲合常数。

(3) 缓冲溶液:

对于浓度为(A)的酸与浓度为(B)的相应的碱的混合溶液, 如果(A) = (B), 则称为缓冲溶液。例如: 醋酸 - 醋酸盐溶液。

缓冲溶液的 H^+ 增减时, 溶液的 pH 值变化很小。当希望反应在恒定的 pH 值发生时, 这种溶液是很有用的。

醋酸盐、酸式苯二酸盐和磷酸二氢钾是制备整个范围的缓冲溶液的基本物质。

(4) 微溶化合物的溶解度:

微溶或不溶物质的离子平衡状态为:



$$[A^-][C^+] = K_s$$

对于给定的温度和溶液的离子强度, K_s 值(即溶度积)为常数。物质的溶解度愈低, 其 K_s 值愈小。碳酸钙的溶解度为 12mg/L , 其 K_s 为 $10^{-8.32}\text{mol/L}$ 。和 pH 类似, 可以写做:

$$pK_s = -\lg 10^{-8.32} = 8.32$$

总之, 成垢离子的存在是造成回注水水质易腐蚀、易结垢的基本原因。准确的原水成分分析是选择合理的水处理流程、适当的化学药剂及剂量的重要基础资料。

(5) 水的氧化还原反应:

根据不同的试验条件, 水可按照下述可能的反应式参与氧化还原反应:



在前一情况下, 水为电子的给体; 它是还原剂; 而电子的受体为氧化剂。在有水的情况下氧化剂释放氧。在后一情况下, 水为电子的受体; 它是氧化剂; 而电子的给体为还原剂。在有水的情况下还原剂释放氢。

在没有催化剂的情况下这些反应是很慢的, 因此水的氧化还原反应作用一般

可忽略不计。然而，很强的氧化剂和还原剂对水的反应非常迅速，例如，氯很容易按照下列反应变成 Cl^- 阴离子状态：



因而氯与水反应， $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- + \text{O}_2$ 放出氧，介质变成酸。

水能够按下列反应分裂成为氧和氢：



反应具有氧化还原性，这与氢、氧的压力相等相对应，压力 $p_{\text{H}_2} = 10^{-27} \text{ Pa}$ 。

5. 有机物

由于水分子具有极性，因而某种液体在水中的溶解度与其分子的极性有关。例如：含有 OH^- 基（如乙醇、糖类）、 SH^- 基和 NH_2^- 的分子极性很强，很容易溶于水，而另一些非极性液体（如碳氢化合物、四氯化碳、油和脂等）则很难溶解。

有可能存在部分溶混性；例如：两种物质只有在高于临界温度（水与酚的溶混必须高于 63.5°C ），或低于某一最低温度（三甲胺只有在低于 18.5°C 时，才能以任意比例溶解于水），或在上下两个临界温度之间（水-烟碱系统），才是可溶混的。

第二节 回注水指标要求

目前，油田回注水水质检测方法执行油田行业标准 SY/T5329—1994“碎屑岩油藏注水水质指标及分析检测方法”。回注水质基本要求：

- (1) 水质稳定，与油层水相混不产生沉淀；
- (2) 水注入油层后不使黏土矿物产生水化膨胀或悬浊；
- (3) 水中不得携带大量悬浮物，以防堵塞注水井渗滤端面及渗流孔道；
- (4) 对注水设施腐蚀性小；

(5) 当采用两种水源进行混合注水时，应首先进行室内试验，证实两种水的配伍性好，对油层无伤害才可注入。

如果注水水质超标，将导致注水压力上升、欠注层增多。如 2008 年利津油田因注水水质不合格导致注水量下降乃至注不进水的井共计 15 口，日欠注水量 400m^3 。以利 29 区块为例，该区块沙二段砂岩储层，平均渗透率 $0.257\mu\text{m}^2$ ，最高为 $1.009\mu\text{m}^2$ ，最低为 $0.036\mu\text{m}^2$ ，渗透率变异系数为 0.53，孔隙度平均 24.1%。该块目前有 9 口注水井，开井 8 口，日配注 545m^3 ，日注水 450m^3 ，日欠注 95m^3 。利 29-8、利 29-14、利 29-24 三口注水井平均注水压力由 7.9MPa 上升至 14MPa ，平均日注水量由 300m^3 下降至 130m^3 ，酸化增注效果均较差。

所以针对不同油田油藏的性质对回注水水质的要求，国内外以及不同油田的

回注水标准不同。国外部分油田注水水质指标见表 1-7, 我国石油工业不同时期注水水质标准见表 1-8, 目前国内油田执行的 SY/T 5329—1994“碎屑岩油藏注水水质指标及分析检测方法”见表 1-9 和表 1-10。

表 1-7 国外部分油田注水水质指标

油田 项目	英国北海 Forties	英国 Magna	挪威 Ula	美国 Bay Marchand	中东波斯湾 Ummshaif	尼日利亚 Meren	挪威 Ekofisk
岩性	砂岩	砂岩	砂岩	砂岩	灰岩	砂岩	灰岩
渗透率/ ($\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$)	400 ~ 3900	50 ~ 1000	0.2 ~ 2800	<100; 2000	1 ~ 60	1140 ~ 1750	12 ~ 100
悬浮物/(mg/L)	0.2 ~ 0.8				0.2	4	
浊度/NTU					0.2	0.34	
固体颗粒	$d > 5 \mu\text{m}$ 去 95%; $d > 10 \mu\text{m}$ 去 100%		$d > 2 \mu\text{m}$ 去 98%	1 ~ 5 μm	2 μm	1 μm 去 95% 以上	2 μm 去 97%
Fe/(mg/L)	0.05 ~ 1				0.8		
腐生菌/(个/mL)	100 ~ 1000					10 ~ 100	
SRB/(个/mL)	< 1		< 1	< 1	10		

表 1-8 我国石油工业不同时期注水水质标准

标准来源 标准指标			20 世纪 50 年代	采油技术 手册 1977	油田开发 条例 1979	油气田地 面建设规 划设计 1979	油田注水 设计规定 1983	油田注水 系统规定 1985	SY 5329—88 标准 1988 年		
									注入层渗透率/ μm^2		
									< 0.1	0.1 ~ 0.6	> 0.6
悬浮 固体	浓度/(mg/L)	<2	<2	<2	<2	<5	2 ~ 5	≤1.0	≤3.0	≤5.0	
	粒径/ μm							≤2.0	≤3.0	≤5.0	
含油量/(mg/L)			<10			<30	<30	≤5.0		≤10.0	
溶解氧 (mg/L)	总矿化 度/ (mg/L)	<5000					<0.5	≤0.5			
		>5000					<0.05	≤0.05			
平均腐蚀率/(mm/a)						0.076 ~ 0.125		≤0.076			
总铁/(mg/L)		<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	≤0.5			
游离 CO ₂ /(mg/L)				<0.5	<5			≤10			
硫酸盐还原菌/ (个/mL)			<5	<5	<5		<100	<102			