

# 油田中性除垢解堵剂 环境友好型增产技术研究与应用

2019年3月28日



## 目 录

### 一、概述

### 二、地层中性解堵技术

### 三、特种垢型解堵技术

### 四、主要客户与业绩

二次采油注水或三次采油三元复合驱可以提高采收率，但易造成储层渗流通道，特别是孔隙喉道结垢堵塞。为实现储层除垢解堵，常用工艺技术为酸化解堵技术。

通过酸液的化学溶蚀作用，将地层中部分垢溶蚀后通过返排液带出地层，同时酸液也可以破坏地层孔隙结构。

酸化解堵后，**会造成二次污染，解堵废液必需返排处理**，但仍有30%左右的残酸残渣返排不完全，因此也导致油井酸化解堵有效期短。

所以，需要研制一种替代酸化解堵技术的油田中性解堵剂，通过中性解堵增大储层渗透性，实现增产增注目标。**中性解堵后油田储层无二次污染，废液无需返排处理。**



## 目 录

一、概述

二、地层中性解堵技术

三、特种垢型解堵技术

四、主要客户与业绩

# 中性解堵技术：KD系列中性、络合解堵剂



产品无毒无味，易降解，由多种络合剂、渗透剂、断链剂、增溶剂、生物酶和多种表面活性剂复配而成。主要组份原料为食品、制药行业的中间产品或副产品。

通过渗透、增溶、断链、络合、分散和转化等作用实现对储层的除垢解堵。

从岩石孔隙结构角度入手，以扩大孔隙喉道，提高储层渗透性为目的。

解堵除垢反应温和平缓，不破坏储层岩石孔隙结构，不伤及储层岩石骨架。



## 中性解堵技术：技术关键

1. 中性解堵利用解堵剂中的活性基团与油田地层中的沥青垢、聚合物垢发生协同效应，具有低浓度溶垢能力，与水垢、锈垢反应生成易溶于水的络合物；
2. 中性解堵剂与水垢反应时不像盐酸、硝酸那样反应激烈，而是以疏松、分散和渗透的过程被溶解，既没有传统酸洗过程中水垢成片脱落发生的堵管现象，也没有酸洗对设备材质的腐蚀伤害。中性解堵剂是由多种络合剂及助剂复配而成的；
3. pH值 5.0~6.5，无毒、无味、不燃不爆。使用温度高，效果更好；
4. 能有效清除设备中沉积的水垢、锈垢，对碳钢、不锈钢、黄铜、紫铜和铝的腐蚀率  $< 0.5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；
5. 不含 $\text{H}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ ，废液中更不会残留上述离子，按常规废水处理即可。

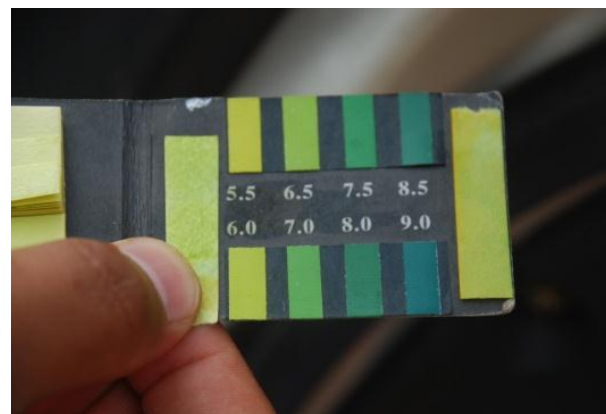
# 中性解堵技术



突出优势之一：腐蚀率低，不产生 $H_2S$ 气体



有毒有害气体现场检测



pH值现场检测

中性清除垢剂腐蚀试验数据表

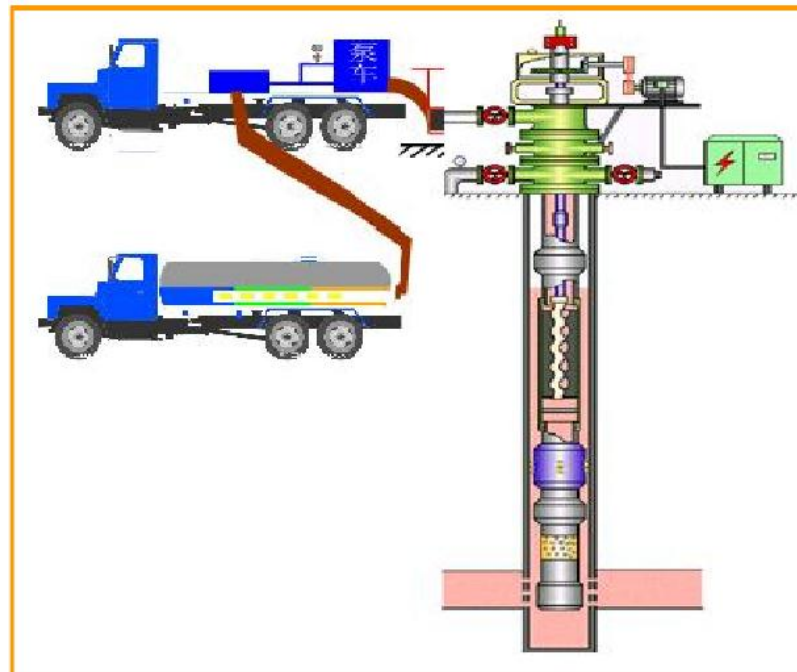
大庆采油二厂井号	清洗前质量 (g)	清洗后质量 (g)	质量差 (g)	试片表面积 (m <sup>2</sup> )	检测时间 (h)	腐蚀率 [mm/a]
N5-31-P34	10.4942	10.4937	0.0005	0.00136	72	0.0057
N6-20-P39	10.5045	10.5039	0.0006	0.00136	72	0.0068

采用N80挂片对药剂进行同步腐蚀率测试,平均腐蚀率仅为0.0063mm/a, 避免了传统酸化的管柱腐蚀问题。

# 中性解堵技术

## 突出优势之二：施工简单，设备要求低

- 施工工艺简单、设备要求低；
- 通过泵车将清垢剂泵入管柱；
- 静止浸泡48小时后开井采油；



## 突出优势之三：环境友好型

- (1) 中性解堵剂无毒无味，不燃不爆，使用安全可靠，无危险性。
- (2) 可替代盐酸、有机酸等酸化作业，是绿色环保型清洗解堵产品。
- (3) 污垢溶解后呈分散物，无大片剥离物和沉淀物，废液pH为6~8。
- (4) **解堵废液易降解、不会造成油田储层二次污染，无需返排处理。**

复合络合剂可以同时与许多金属离子如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}$ 等离子产生络合效应，生成稳定的具有较高溶解度的络合物，阻止这些粒子与相应的酸根结合，防止产生沉淀，从而有效地阻止了解堵剂溶垢后的二次沉淀物堵塞油田地层的毛管和喉道。

## 中性解堵评价实验

### 1、溶蚀效果评价

由大庆创业集团蓝星环保工程有限公司采用本中性清洗剂，委托东北石油大学做了室内模拟评价实验。

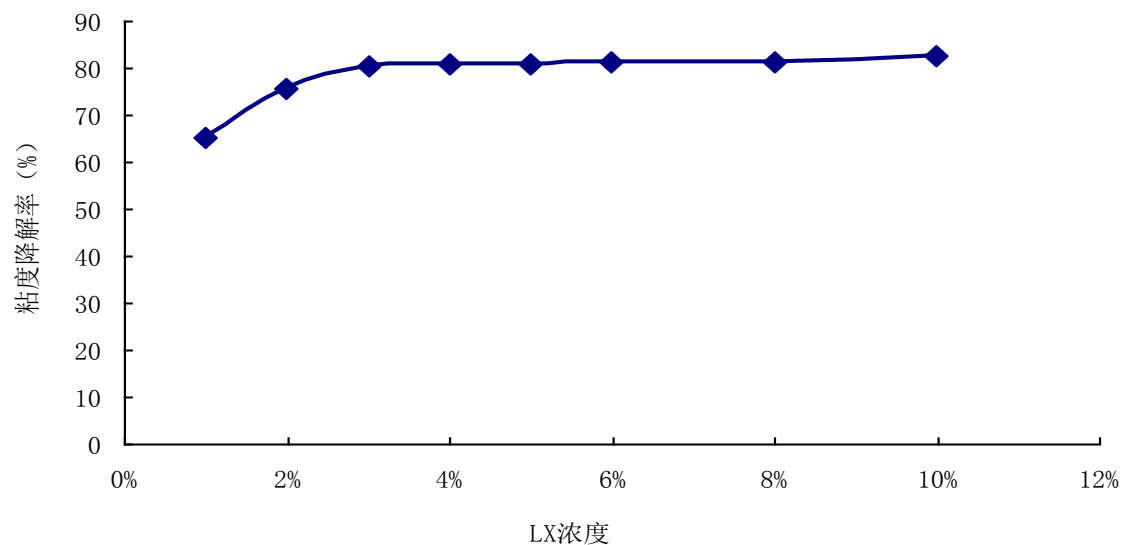
实验步骤：

① 配置不同的溶垢剂溶液，浓度分别为：

1%，2%，3%，4%，5%，6%，8%，10%的中性清洗剂溶液；

② 放入45℃恒温箱中，恒温放置48h，测定其粘度。

## 中性解堵评价实验

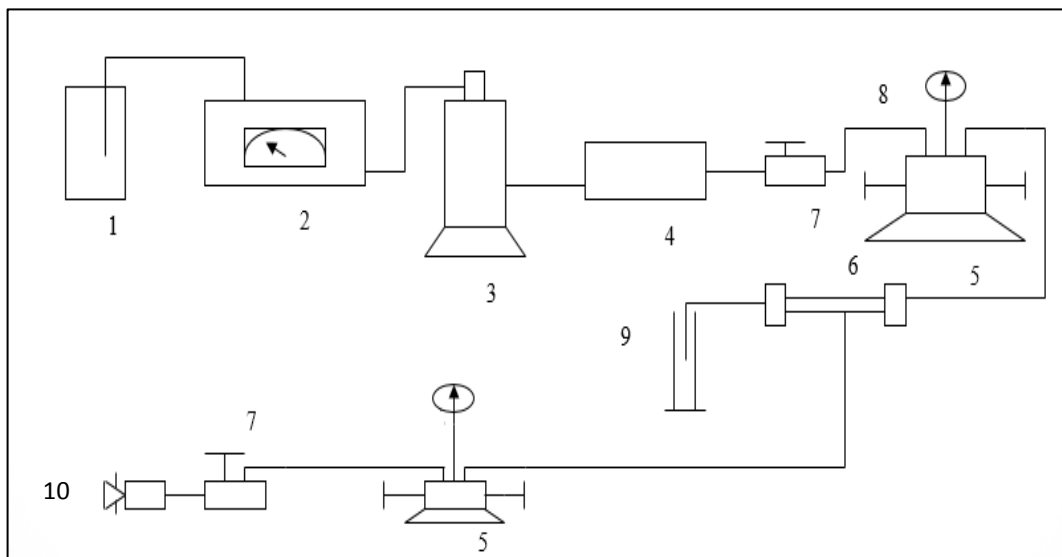


不同浓度的清洗剂降解返排固体堵塞物的粘度变化曲线

根据上表实验数据和上图粘度变化曲线可知：3%~5% 中性溶垢剂即可解除80%以上的返排物中的固形物成分。

## 2、KD-803对岩心渗透率恢复模拟检测实验

岩心渗透率恢复模拟检测实验装置图



岩心实验装置图



- 1—盛液瓶      2—恒速泵      3—中间容器      4—过滤器      5—六通阀  
6—岩心夹持器      7—调节阀      8—压力计      9—量筒      10—手动加压泵

## 岩心模拟堵塞溶垢实验

岩心编号	原始渗透率 ( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ )	堵塞后渗透率 ( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ )	堵塞率 (%)	溶垢后渗透率 ( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ )	溶垢率 (%)	渗透率恢复率 (%)
LX01	38.73	1.57	95.95	21.52	53.69	55.56
LX02	72.15	1.86	97.42	32.33	43.35	44.81
LX03	56.60	2.92	94.84	20.95	33.59	37.01
LX11	128.12	6.17	95.18	98.07	75.36	76.55
LX12	113.71	3.39	97.02	87.84	76.55	77.25
LX13	109.64	4.37	96.01	74.36	66.49	67.82
LX21	197.09	11.41	94.21	155.91	77.82	79.11
LX22	178.2	12.38	93.05	146.04	80.61	81.95
LX23	203.95	10.53	94.84	171.69	83.32	84.18
LX31	396.36	12.09	96.95	331.8	83.2	83.71
LX32	389.52	11.00	97.18	337.02	86.13	86.52
LX33	405.47	7.32	98.19	354.31	87.15	87.38
LX51	578.14	8.19	98.58	529.67	91.5	91.62
LX52	525.9	10.67	97.97	493.25	93.66	93.79
LX53	556.29	9.46	98.3	526.53	94.56	94.65

岩心渗透率恢复模拟检测结论：

- ① 返排物样品中含水率平均为91.42%，含油率平均为4.5%。
- ② 返排物样品固形物中：无机垢含量为18.0%-40.6%；聚合物含量为44.6%-73.2%；其他成分为5.8-14.8%。
- ③ 从XRD结果分析可见，返排固形物中主要成分为有机物，无机物中铁含量较大，含有一定程度的酸不溶物。
- ④ 解除聚合物堵塞的溶垢剂最佳配方为：3%中性解堵剂。该溶垢剂对油田注入聚合物降解后粘度可达1.0 mPa·s，对井下聚合物类返排物样品溶蚀率为85.8%，因而可用于油田注聚合物井的溶垢。
- ⑤ 对堵塞后的岩心进行模拟溶垢驱替实验，该溶垢剂对不同渗透率岩心均有不同程度的溶垢解堵作用。其中对低渗透率岩心渗透率恢复率相对较低，对中高渗透率岩心渗透率恢复率较高，可达80-90%。

## 长庆油田采油五厂XX井垢样垢样试验



(1) 试验药剂: 10%KD-803

(2) 试验温度: 40℃

(3) 试验溶液pH: 5.0~6.5

(4) 试验时间: 10小时

(5) 溶垢率: 95%以上

(6) 腐蚀率: 小于0.05g/(m<sup>2</sup>·h)



试验前



试验开始



试验结束, 垢样全部溶解





## 目 录

一、概述

二、地层中性解堵技术

三、特种垢型解堵技术

四、主要客户与业绩



# 特种垢型解堵技术：聚合物解堵技术

## 解堵机理

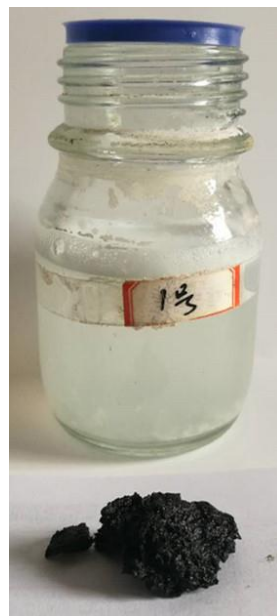
- ◆ 聚合物解堵剂是以中性解堵剂为主剂，添加了生物酶和生物碱复配而成。
- ◆ 利用化学渗透、增溶、断链和转化方法→使聚合物垢型发生化学转化，转化为水溶性盐类，对于注聚合物地层中的碳酸盐、硅酸盐、硫酸盐的钙镁离子的复合垢有很好的络合、渗透和溶解作用。
- ◆ 二价石油磺酸盐沉淀垢和聚丙烯酰胺聚合物物料垢及氧化铁沉淀垢与本剂中的多元羧酸胺盐等反应，生成水溶性小分子化合物。
- ◆ 聚合物垢与  $-OH$ 、 $-ONa$ 、 $-COOH$  等基团发生协同效应，反应断链生成易溶于水的小分子化合物，以达到清除聚合物物料垢的目的。

# 特种垢型解堵技术：聚合物解堵技术

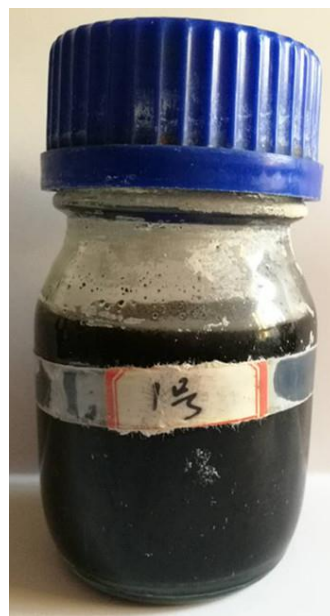
## 室内实验 -大庆采油二厂聚合物垢的溶垢试验



原始垢样



溶垢前



溶垢后

- (1) 实验室试验药剂：5%KD-701
- (2) 实验室试验温度：45℃
- (3) 实验室试验时间：30小时
- (4) 实验室试验溶液pH：11~12
- (5) 溶垢率：95%以上
- (6) 腐蚀率：0.18g/(m<sup>2</sup>·h)

# 特种垢型解堵技术：聚合物解堵技术

## 室内实验



中海油工程技术公司  
2017年4月1号送难溶性聚  
合物垢样，该垢样呈皮条  
状，弹性强、粘度大，为  
典型难溶性聚合物垢样。



实验前

- (1) 药剂浓度：12%KD-701
- (2) 试验温度：60°C
- (3) 试验时间：24小时



实验后

- (4) 试验溶液pH：11~12
- (5) 腐蚀率：0.24g/(m<sup>2</sup>·h)
- (6) 溶垢率：90%以上



# 特种垢型解堵技术：聚合物解堵技术

## 室内实验 -北京峦海阜程公司提供人造聚合物垢的溶垢试验

### 1、聚丙烯酰胺水溶液配制

称取500g水、取0.875g聚丙烯酰胺固体，配制成浓度为0.175%的溶液，过夜备用。

### 2、氯化铁溶液配制

称取0.500g氯化铁及99.5g水，配制成0.5%氯化铁溶液。

### 3、复合垢的制备

(1) 称取25g聚丙烯酰胺水溶液及25g氯化铁溶液（均准确至0.1g）100ml烧杯中，静置5min。

(2) 玻璃棒搅拌溶液5-7次，静置10min后，取出溶液内的团状絮状物，于表面皿内，静置10min。

(3) 将皿内的泡状物体挑破，用滤纸吸去表面皿内多余的水分，表面皿内剩余的絮状物即为复合垢。（然后用手将其揉成圆形小颗粒，以备待用）

(4) 普通垢样参照复合垢制备方法进行，在垢样中加入25g氯化铁溶液改为蒸馏水空白。



试验室制聚合物物料垢过程

# 特种垢型解堵技术：聚合物解堵技术

## 室内实验-北京峦海阜程公司提供人造聚合物垢的溶垢试验



试验开始



试验3小时



试验5小时

- (1) 实验室试验药剂：12%KD-701
- (2) 实验室试验温度：50℃
- (3) 实验室试验时间：6小时
- (4) 实验室试验溶液pH：6.0~7.0
- (5) 溶垢率：99%以上
- (6) 腐蚀率：0.18g/(m<sup>2</sup>·h)



## 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

油田钡锶垢伤害是油田注水开发所普遍面临的问题，到目前为止仍然是世界性难题之一，针对油田注水开发和采油中清除钡锶垢的这一现实问题，我公司对国内油田结垢现状进行现场调研和科研实验，终于研制出了能够解决油田钡锶垢的除垢解堵关键技术。

含生物碱的复合络合剂对 $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等离子产生络合效应，生成稳定的具有较高溶解度的络合物，阻止这些粒子与相应的酸根结合，防止产生沉淀，从而有效地阻止了解堵剂溶垢后的二次沉淀物堵塞油田地层的毛管和喉道，**解堵废液不返排**。

在中性络合清洗剂的基础上结合断链、畸变等机理，研制出了新型绿色KD-601油田钡锶垢清洗剂。



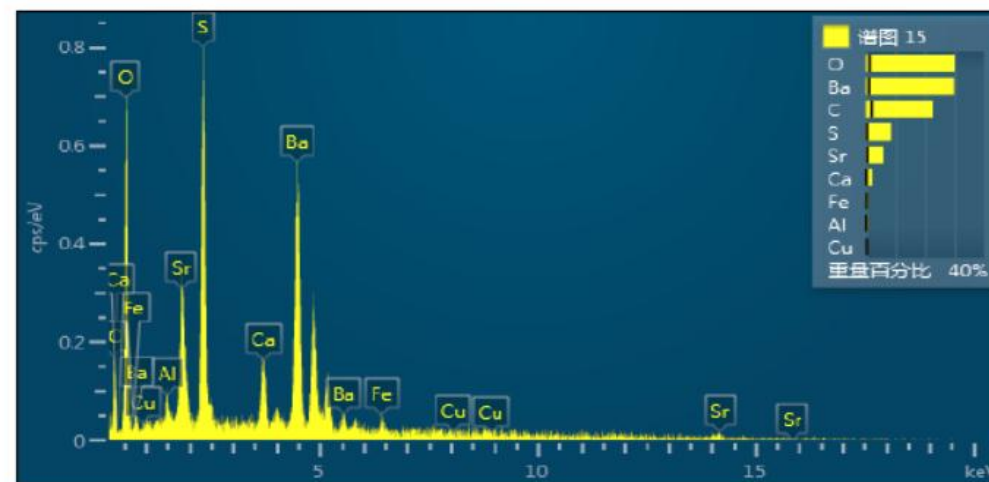
# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

## 长庆油田采油六厂钡锶垢样试验



说明：本输油管段钡锶垢是由长庆采油六厂送大庆采油工程研究院和蓝星公司后，将其转交给我公司研究之用

谱图	线类型	表观浓度	k 比值	wt%	wt% Sigma	原子百分比	标准样品标签
C	K 线系	4.24	0.04239	22.45	1.81	42.62	C Vit
O	K 线系	25.39	0.08543	30.04	1.16	42.81	SiO <sub>2</sub>
Al	K 线系	0.7	0.00502	0.68	0.15	0.58	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S	K 线系	11.3	0.09737	8.62	0.36	6.13	FeS <sub>2</sub>
Ca	K 线系	3.42	0.03058	2	0.18	1.14	Wollastonite
Fe	K 线系	1.01	0.01012	0.7	0.24	0.28	Fe
Cu	K 线系	0.17	0.00174	0.12	0.32	0.04	Cu
Sr	L 线系	6.76	0.05949	5.55	0.46	1.44	SrF <sub>2</sub>
Ba	L 线系	42.62	0.39912	29.84	1	4.95	BaF <sub>2</sub>
总量				100		100	





# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

## 长庆油田钡锶垢样试验



试验前：D 瓶钡锶垢、G 瓶重晶石



D 瓶溶垢 48 小时

G 瓶溶垢 48 小时

实验时间		2017年4月12日 11:20 am		2017年4月13日 17:30		2017年4月14日 11:30		2017年4月16日 11:30	
容器	垢样类型	重量	药剂浓度	30h剩余重量	30h溶垢率	48h剩余重量	48h溶垢率	96h剩余重量	96h溶垢率
D	长庆钡锶垢	0.7	12%	0.09g	87%	瓶底粉末状	>95%	—	—
G	重晶石	0.8	12%	0.4g	50%	0.24g	70%	0.06g	92.5%

### 溶垢试验结论：

- ① 在60℃条件下，溶垢30小时，钡锶垢溶垢率87%，重晶石溶垢率50%；
- ② 在60℃条件下，溶垢48小时，钡锶垢仅在瓶底余粉末状残留，有形状无强度，钡锶垢溶垢率大于95%；重晶石滤纸过滤后称重0.24g，溶垢率70%；
- ③ 继续放置，在60℃条件下，溶垢96小时，重晶石滤纸过滤后称重0.06g，溶垢率92.5%；
- ④ 在上述的试验条件下对碳钢的腐蚀率小于0.05g/(m<sup>2</sup>·h)；
- ⑤ 实验表明，在60℃条件下，钡锶垢清洗剂对钡锶垢有很好的溶解作用。

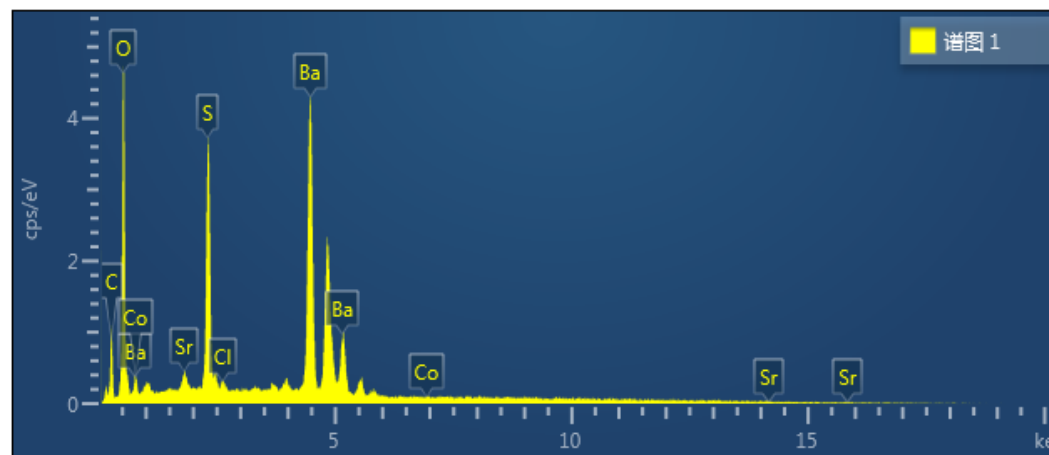


# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

## 中技开南美油田垢样试验



元素	线类型	表观浓度	k 比值	wt%	wt% Sigma	原子百分比
C	K线系	3.9	0.03903	18.67	0.65	39.63
O	K线系	28.44	0.09571	28.72	0.45	45.76
S	K线系	9.11	0.07851	7.5	0.13	5.96
Cl	K线系	0.38	0.00335	0.31	0.05	0.22
Co	K线系	0.13	0.00133	0.1	0.1	0.04
Sr	L线系	0.94	0.0083	0.92	0.13	0.27
Ba	L线系	59.59	0.55799	43.79	0.48	8.13
总量:				100		100

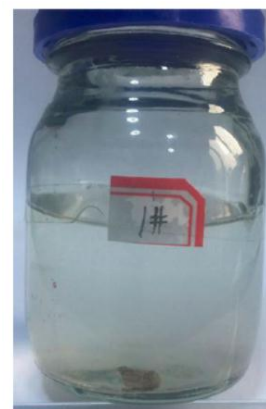


# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

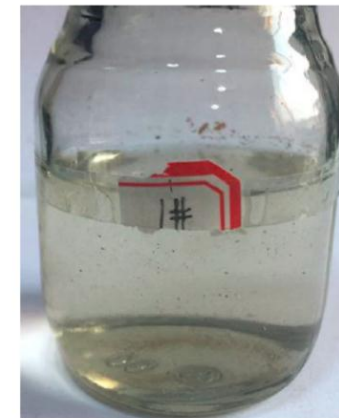


## 中技开南美油田垢样试验

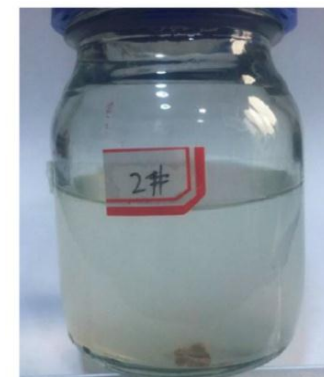
- (1) 实验室试验药剂：10%KD-601
- (2) 实验室试验温度：45℃
- (3) 实验室试验时间：48小时
- (4) 实验室试验溶液pH：11~12
- (5) 腐蚀率： $<0.05\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
- (6) 溶垢率： $>90\%$



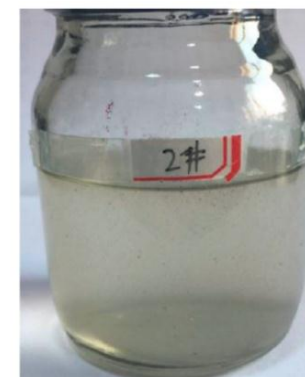
试验前



试验后



试验前



试验后



# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

乌克兰钡锶垢、磁性氧化铁等  
复杂混合物难溶垢垢样试验

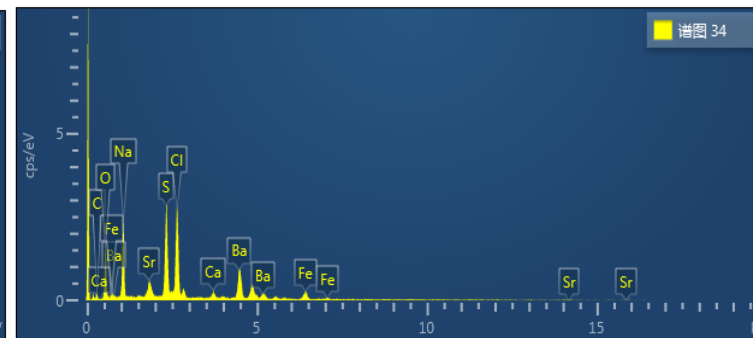
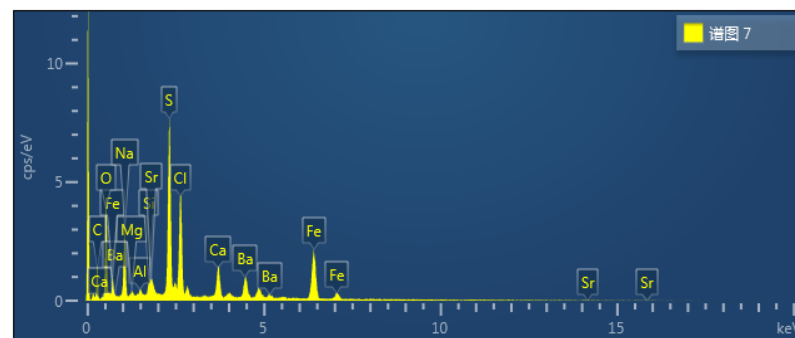
黄面垢

垢样夹层中的黑色成分



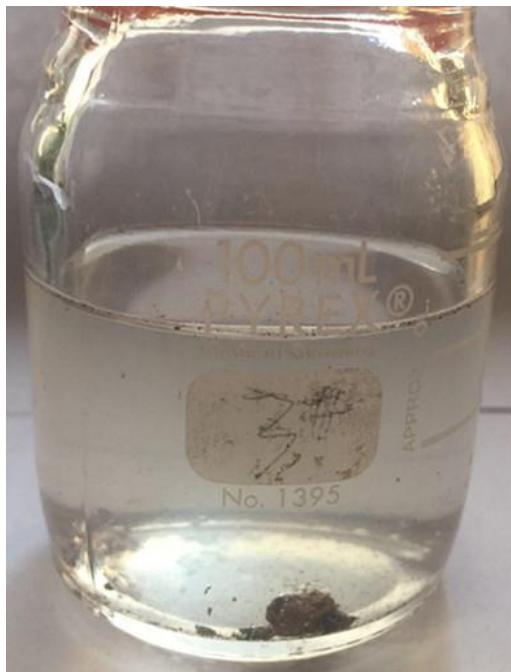
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	原子百分比
C	K线系	24.88	0.97	43.09
O	K线系	23.19	0.56	30.16
Na	K线系	6.88	0.19	6.22
Mg	K线系	0.35	0.07	0.30
Al	K线系	0.36	0.06	0.28
Si	K线系	0.79	0.08	0.59
S	K线系	10.76	0.21	6.99
Cl	K线系	7.69	0.17	4.51
Ca	K线系	2.97	0.10	1.54
Fe	K线系	12.77	0.29	4.76
Sr	L线系	1.67	0.21	0.40
Ba	L线系	7.69	0.27	1.16
总量:		100.00		100.00

元素	线类型	表观浓度	k 比值	wt%	wt% Sigma	原子百分比
C	K线系	1.68	0.01678	18.00	2.17	33.97
O	K线系	16.03	0.05395	24.21	1.06	34.29
Na	K线系	12.56	0.05300	12.63	0.49	12.45
S	K线系	11.82	0.10186	9.69	0.36	6.85
Cl	K线系	13.23	0.11561	11.08	0.39	7.08
Ca	K线系	1.25	0.01121	0.88	0.11	0.50
Fe	K线系	3.99	0.03985	3.10	0.24	1.26
Sr	L线系	2.86	0.02513	2.60	0.32	0.67
Ba	L线系	21.79	0.20400	17.82	0.68	2.94
总量				100.00		100.00



# 特种垢型解堵技术：钡锶垢除垢技术

乌克兰钡锶垢、磁性氧化铁等  
复杂混合物难溶垢垢样试验



试验前



试验后

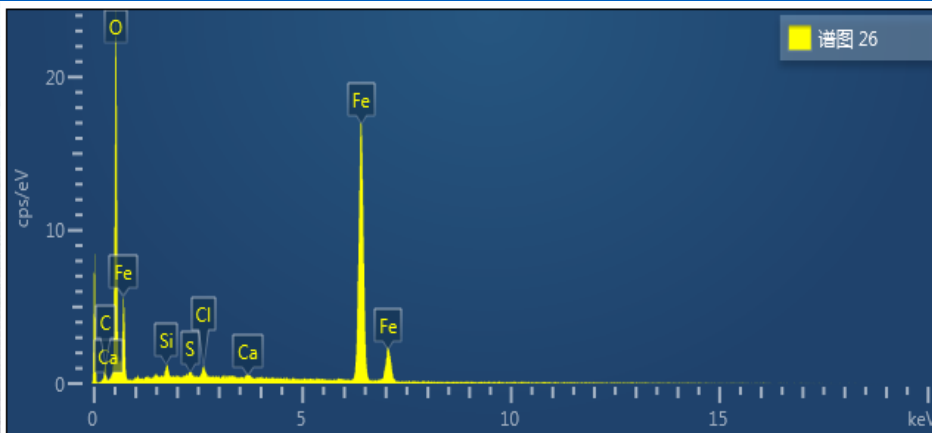
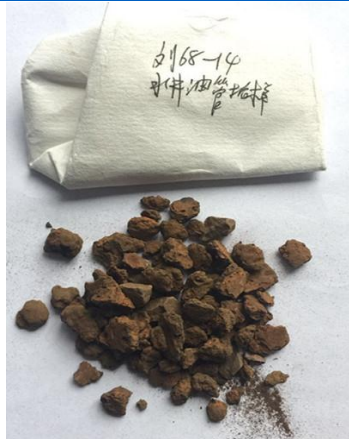
- (1) 实验室试验药剂：15%KD-601
- (2) 实验室试验温度：45℃
- (3) 实验室试验时间：72小时
- (4) 实验室试验溶液pH：11~12
- (5) 腐蚀率：<math><0.05\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})</math>
- (6) 溶垢率：48hours>50%,72hours>80%



## 特种垢型解堵技术：硫化亚铁垢清洗除垢技术

- 油井或集输管道内FeS垢，用无机酸或有机酸除垢，会产生H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>气体，H<sub>2</sub>S气体溶解于水的水合溶液即为氢硫酸，会使酸洗缓蚀剂失效，而造成设备的严重腐蚀。
- 中性解堵剂在清洗过程中对Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、S<sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的络合能力能达30000 ppm左右；
- 清洗过程无SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>S等有害气体的产生；
- 中性络合清洗液对设备的金属材料不会产生全面腐蚀、电化学腐蚀、坑蚀和氢脆及硫化物应力腐蚀等。

# 特种垢型解堵技术：硅酸盐垢磁性氧化铁垢除垢技术



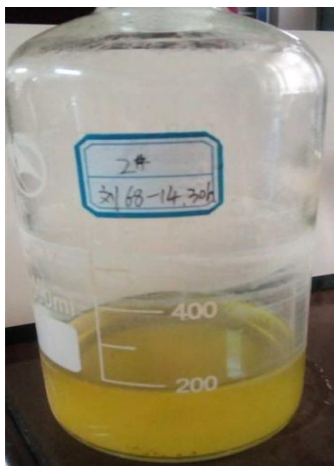
长庆油田采油九厂刘68-14水  
井油管垢样

主要成分为磁性氧化铁

( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 以及少量的硅垢等



实验前



实验后

溶垢方案：

- (1) 试验药剂：10%KD-803
- (2) 试验温度：70℃
- (3) 试验时间：30小时
- (4) 试验溶液pH：5.5
- (5) 添加垢量：0.33g，清洗溶液200ml



## 目 录

一、概述

二、地层中性解堵技术

三、特种垢型解堵技术

四、主要客户与业绩

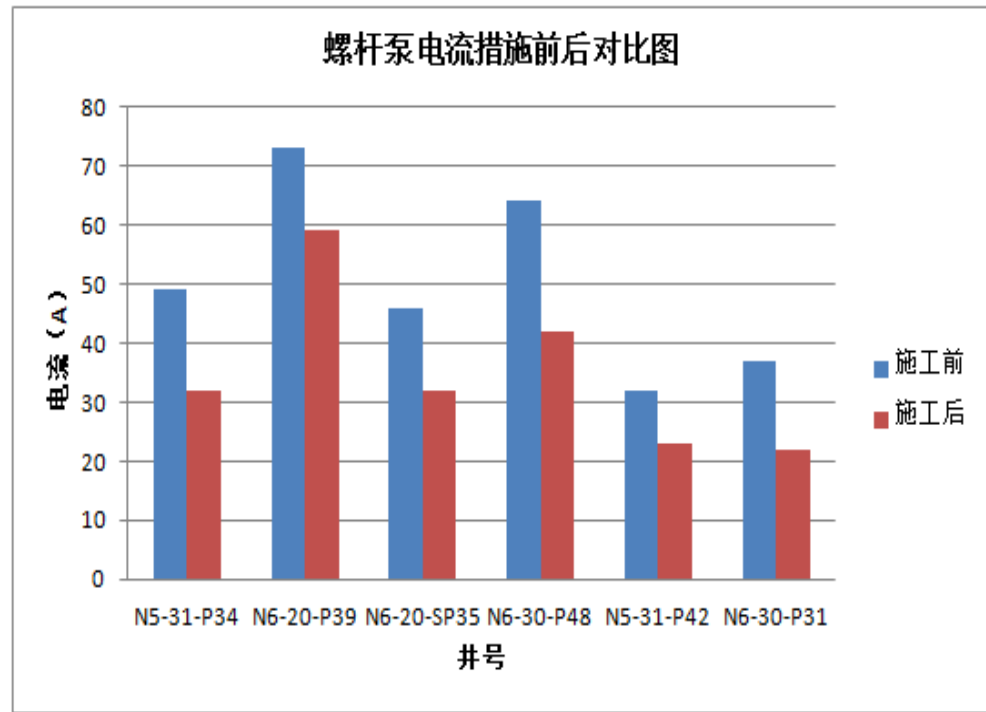
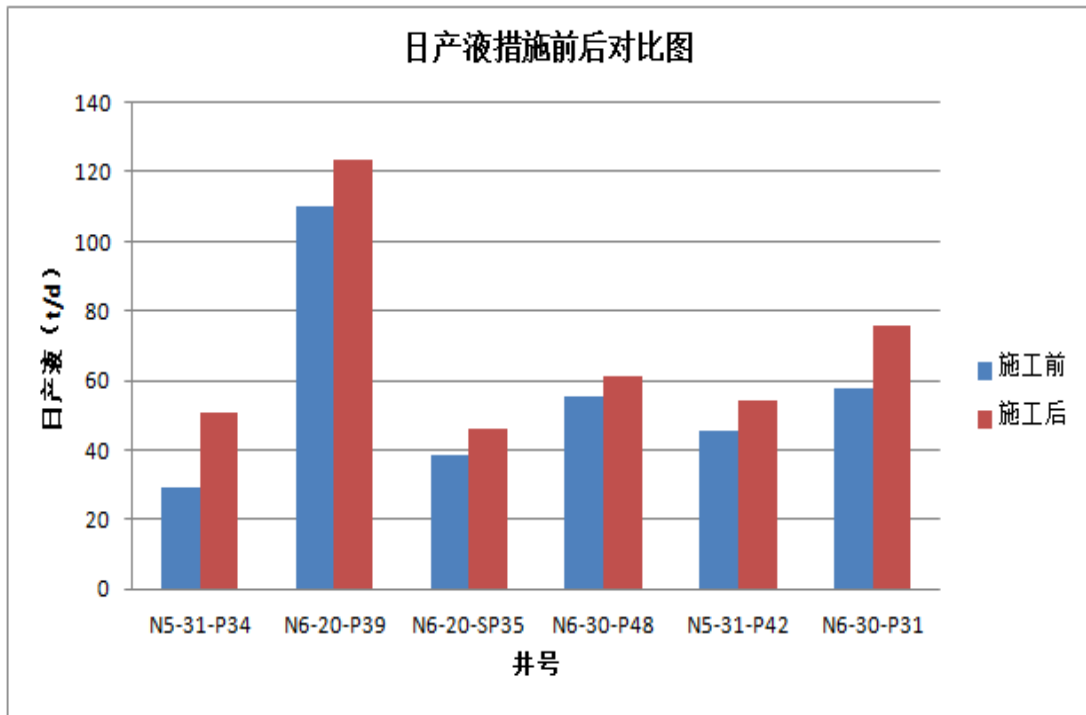
# KD系列解堵剂产品应用业绩



## 主要客户

序号	油 田	施 工 单 位	垢 型
1	大庆油田采油2、4、5、6、8厂	大庆创业集团、大庆蓝星、青岛科技大学发展有限公司	钙镁垢、硅垢、聚合物垢
2	长庆油田4厂、5厂	陕西百井石油科技有限公司 陕西翔宇科技发展有限公司	钙镁垢、硅垢、钡锶垢
3	中海油渤海湾和东海油田	北京峦海阜程科技有限公司	钙镁垢、硅垢、钡锶垢、聚合物垢
4	青海油田小梁山作业区、牛东	甘肃黑马石化工程有限公司 青海汇生石油科技有限公司	钙镁垢、氧化铁垢、蜡垢、水化物垢、结冰
5	华北油田	青岛科技大学发展有限公司新疆儒领能源科技发展有限公司	钙镁垢、硅垢
6	新疆克拉玛依油田	克拉玛依九纪凯盛石油技术服务有限公司	钙镁垢、硅垢、硫化亚铁垢
7	哈萨克斯坦	大庆创业集团、大庆蓝星	钙镁垢、硅垢
8	伊朗	湖北四分能源有限公司	硫化亚铁垢、钙镁垢
9	胜利油田	青岛科技大学发展有限公司	钙镁垢、硅垢
10	内蒙古二连浩特（华北油田）	青岛科技大学发展有限公司	钙镁垢、硅垢

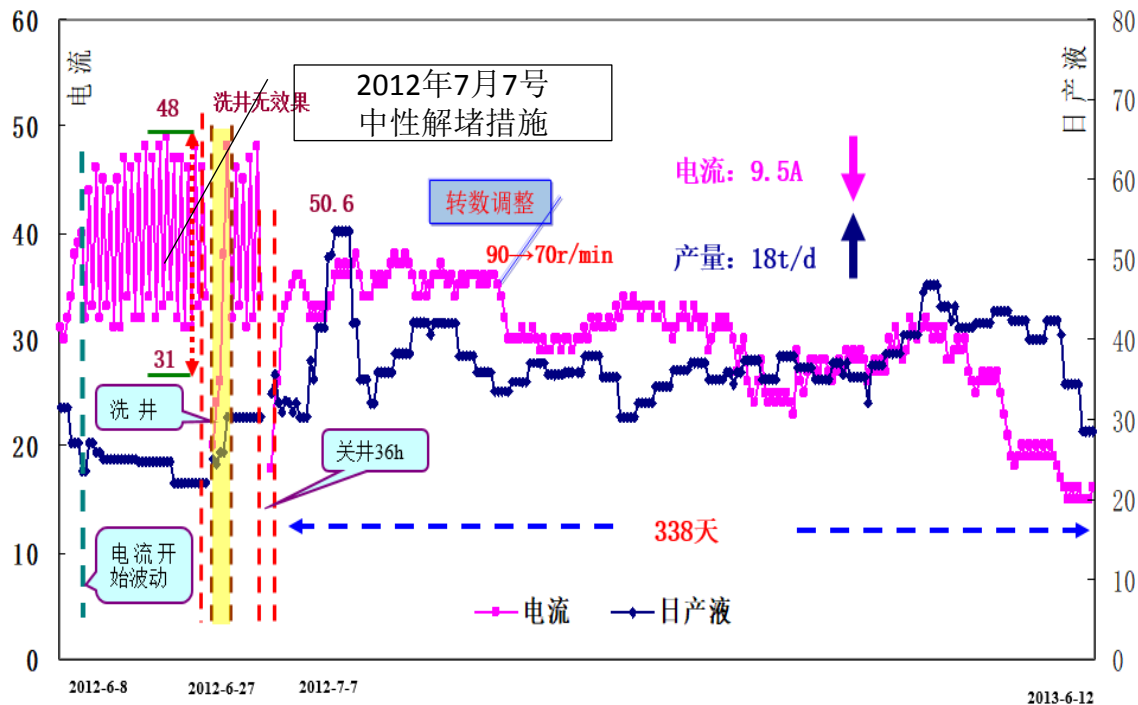
## 典型实例：大庆油田二厂采油井措施效果突出



平均单井日产液由56t/d增加到67t/d，日增液11t/d,提高19%。

平均电流由48A降低到35A,下降27%。

## 典型井：N5-31-P34井

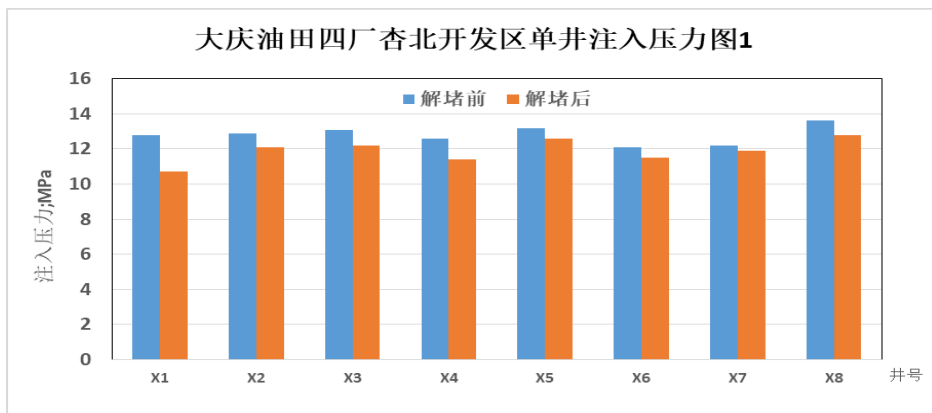


N5-31-P34井采油综合曲线

措施前：检泵周期200天，措施前热洗无效。

措施后：2012年7月7号除垢，措施后产液量上升+电流下降。2013年6月因垢卡检泵，检泵周期416天。措施后平稳运行长达338天。

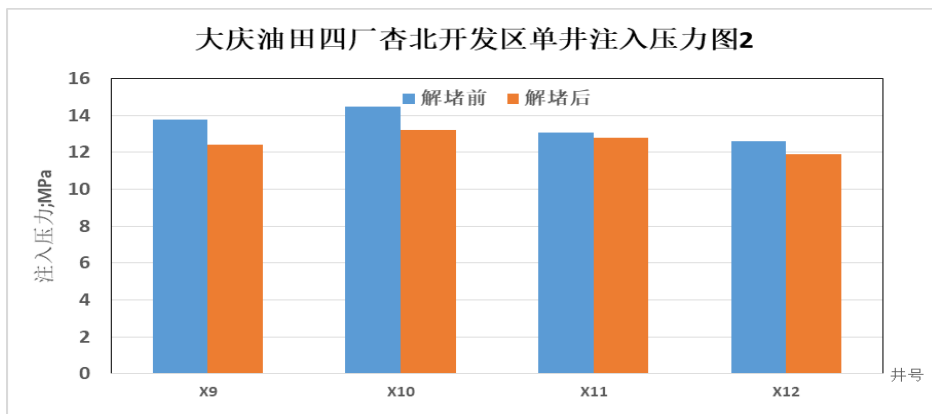
## 典型实例：大庆油田四厂注聚井



Before Measure措施前      After Measure措施后

8口 → 平均单井注入压力: 12.8MPa ↓ 11.9MPa

有效期: 76天



4口 → 平均单井注入压力: 13.5MPa ↓ 12.6MPa

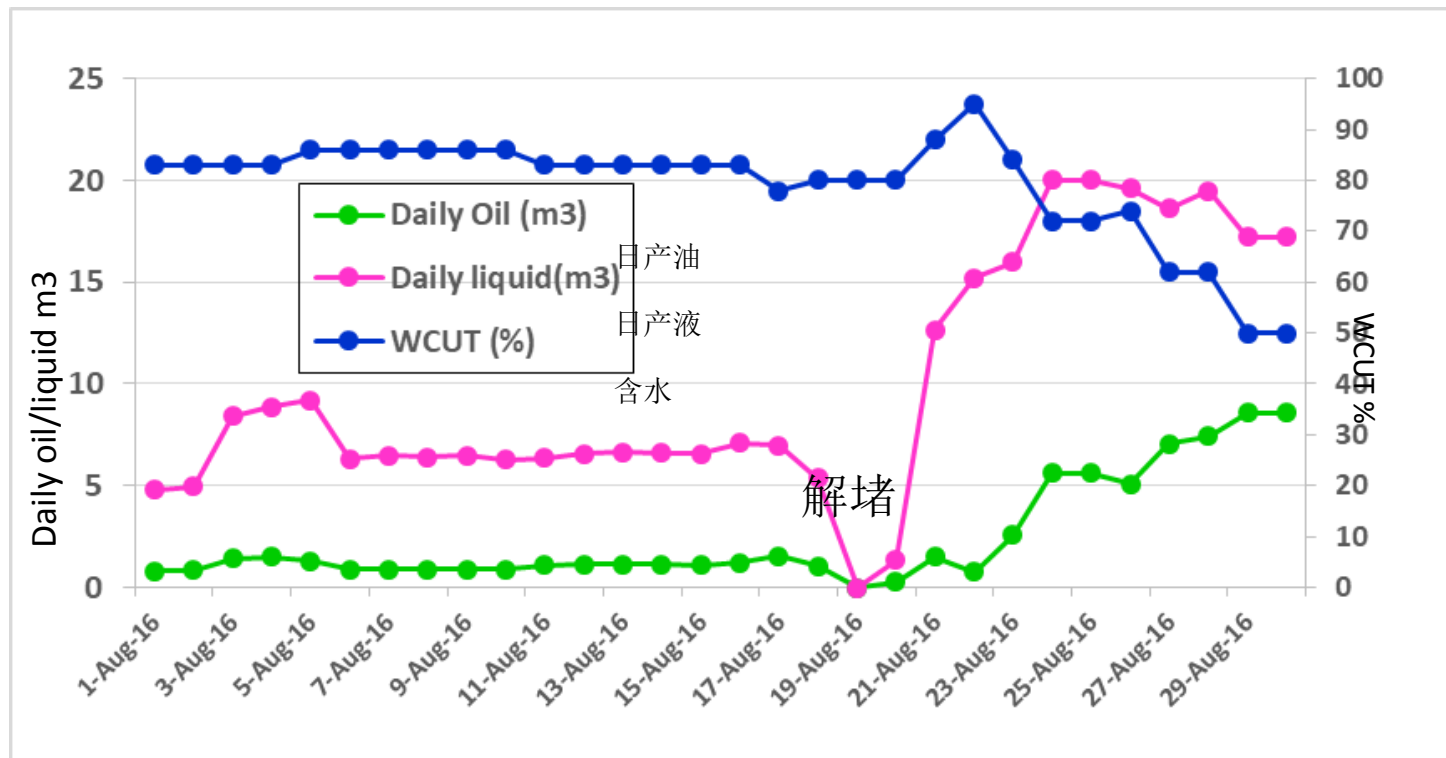
有效期: 92天

# KD系列解堵剂产品应用业绩



## 典型实例：哈萨克斯坦采油井

K266 井采油曲线



措施前	措施后
日产油: 1.1m <sup>3</sup>	8.6m <sup>3</sup> ↑
日产液: 7m <sup>3</sup>	17m <sup>3</sup> ↑
含水: 83%	50% ↓



# KD系列解堵剂产品应用业绩

## 典型实例：长庆油田四厂、五厂，中海油，青海油田

序号	油田	施工时间	解堵前	解堵后		有效期 (天)
			单井日产油 (吨/天)	单井日产油 (吨/天)	单井日增油 (吨/天)	
1	长庆油田4厂、5厂	2017年	1.6	4.8	3.2	>170
2	中海油渤海湾和东海油田	2017年			30-50	
3	青海油田小梁山作业区	2015年	0.3	0.9	0.6	



*Thanks for Presenting !*