

# 化学分析在热化学反应解堵中的应用

涂晓斌

(胜利油田海发环保化工有限责任公司, 山东 东营 257237)

**摘要** 油水井易出现堵塞现象, 利用化学生热技术可以实现油层解堵, 促进油井产量提高。因为化学生热技术具有清洗油污、乳化石油的效果, 能够有效地解决沥青、胶质等对油井的堵塞。本文就谈谈如何通过化学生热技术实现油井的解堵。

**关键词** 化学生热 油井解堵 室内试验

中图分类号: TQ03; TE25

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2021)06-0030-03

一般的化学解堵配方就是用一些比较常用的活性剂和酸。一般情况下, 它们只能对地层堵塞部分有效, 所以解堵效率不高, 而且因为地层间本身就存在差异, 所以后期的解堵效果也会存在差异, 解堵的有效期比较短, 频繁的对同一地区使用一些常见的解堵配方也会使这些地区的堵塞物产生抗药性, 解堵措施很难做到药到“病”除, 如果频繁的更换解堵药剂配方也会增加解堵作业的成本<sup>[1]</sup>。针对解堵措施中由于解堵剂造成的问题, 我们采用化学分析的方法来优选解堵剂。

## 1 化学生热反应机理研究

随着长时间的开发, 油层物性差的一些油水井易出现堵塞现象, 利用化学生热技术可以实现油层解堵, 促进油井产量提高。因为化学生热技术具有清洗油污、乳化石油的效果, 能够有效地解决沥青、胶质等对油井的堵塞。下面笔者谈一谈如何通过化学生热技术实现油井的解堵。

### 1.1 生热机理

热化学解堵剂一般由三部分组成: 发热剂、延缓剂、分散剂。其中: 发热剂是主剂, 反应产生大量热量与氮气。每升三摩尔浓度的发热剂溶液, 每方可以放出一千二百余 MJ 的热量, 生成氮气十一立方米, 气体产生压力约二十九兆帕, 同时得到高温和高压的效果, 可以对井筒进行清洗, 效果很好, 能够消除近井区域的污染, 解除井下堵塞, 将地层渗透率提高。延缓剂则可以对发热剂的反应速度进行有效控制, 其调控反应速度主要是通过调节溶液的 PH 值来进行。分散剂属于一种活性物质, 可以将沥青质、蜡质和胶质等有机物溶解, 然后将其分散成细小的颗粒, 即使在低温状态下, 也一直分散开, 不会再重新胶结, 这样有助于反应物的返排。

### 1.2 常见的三类化学生热体系

#### 1.2.1 亚硝酸盐与铵盐生热体系

亚硝酸盐和铵盐是很普遍的化学试剂, 价格低廉, 容易获得, 反应条件合适的情况下, 会有大量气体和热量产生。该生热体系产生热量的速度以及反应时能达到的最大温度值受到多个因素影响, 如反应试剂的浓度、催化试剂的浓度以及参与反应的混合物最开始的温度。反应试剂的浓度

越大, 产生热量的速度越快, 最高温度也越高, 达到最高温度所用的时间也越短。而催化试剂的浓度越高, 产生热量的速度越快, 达到最高温度的时间也越短, 但是最高温度值不受催化剂浓度的影响。反应物最开始的温度也能明显影响到生热速率, 起始温度越高, 产生热的速度越快, 能达到的最高温度也越高, 到达最高温度的时间会越短。

#### 1.2.2 过氧化氢生热体系

过氧化氢就是通常所说的双氧水, 作为一种氢氧化合物, 它的状态比较稳定。过氧化氢是液态的, 透明无色, 没有臭味或者稍微带点特殊气味, 它的生热机理主要是遇到一些物质(有机物、热量、光以及某一些金属离子等)之后发生分解, 产生大量的热, 生成物主要是氧气和水。在过氧化氢生热体系中, 反应试剂的浓度越大, 产生热量的速度越快, 最高温度也越高, 达到最高温度所用的时间也越短。

#### 1.2.3 多羟基醛氧化生热体系

多羟基醛氧化生热体系的生热机理是, 使用催化剂, 让三氧化铬(铬酐), 与一种多羟基醛化合物(如葡萄糖)进行反应。铬酐的氧化性很强, 多羟基醛的羰基链能够被铬酐氧化断裂, 同时放出大量的热, 生成物主要是二氧化碳。多羟基醛氧化生热体系中的反应产物, 都是易溶于水的, 不会二次污染到地层。

#### 1.2.4 三种化学生热体系的比较

对化学生热体系的摩尔生成焓进行分析, 这三种体系中最高的是亚硝酸盐与铵盐生热体系, 第二是过氧化氢生热体系, 最低的是多羟基醛氧化生热体系。在现场施工时, 务必根据具体施工情况来选择使用哪一种生热体系。

对三种化学生热体系进行腐蚀性评价, 结果见下表。表中数据显示, 在对 45 号钢的腐蚀上, 亚硝酸钠/氯化铵生热体系速率要比过氧化氢和多羟基醛/三氧化铬生热体系的腐蚀速率小的多。

| 生热体系 45# 钢 | 腐蚀时间 h | 腐蚀速率 mm/h            |
|------------|--------|----------------------|
| 亚硝酸钠 / 氯化铵 | 160    | $1.6 \times 10^{-8}$ |
| 过氧化氢       | 160    | $5.6 \times 10^{-6}$ |
| 葡萄糖 + 铬酐   | 160    | $3.0 \times 10^{-5}$ |

### 1.3 性能指标

(1) 延迟放热可使产生热峰值的时间延迟1小时左右,达到解除油层深部堵塞的目的。

(2) 具有良好的分散性能,可以将沥青质和胶质等有机物溶解,然后将其分散成细小的颗粒。

(3) 一剂多效既可解除油层有机物堵塞,又可解除用常规清蜡方法不能解除的套管蜡卡、蜡堵,特别是小套管清蜡效果更佳。

(4) 标本兼治清蜡、解堵的同时具有防蜡作用,可延长油井检泵周期。

(5) 配伍性好,反应前为均匀乳状液,反应后为淡黄色液体,无沉淀产生。

(6) 反应时间短挤液后关井反应2-4h既可打开套管闸门放喷,停喷后投产。

### 1.4 室内试验

我们此次采取亚硝酸盐与铵盐生热体系进行室内试验。生热体系的主剂是发热剂,我们在这里选择 $\text{NO}_2^-$ 与 $\text{NH}_4^+$ 作为发热剂,其反应产物为氮气与大量的热。经试验,使用 $1\text{m}^3$ 发热剂溶液,浓度为 $3\text{mol/L}$ ,反应后放出的热量高达 $1116.06\text{MJ}$ ,产生 $11\text{m}^3$ 氮气,气压能达到 $28\text{MPa}$ 。因此,可以同时获得高温与高压。在双重作用下,能对井筒进行快速高效地清洗,将近井区域的污染与堵塞解除,将地层渗透率大大提高。该化学反应的方程式为:



准备一个广口瓶,用橡皮塞封口,并在塞上面打孔,向瓶内装一个温度计。在各类试剂混合之前把时间清零,混合后开始计时,自己设定一定时间间隔,记录不同时间点的温度变化,找出反应温度最高,反应速率最适合地质实际情况的试剂配比。通过分析试验结果,我们得出:溶液pH值对反应速率影响非常大,前者细微的变化就可以引起后者较大的改变。因此,我们就可以通过调节前者来控制后者。大量实验测得,溶液的pH值为五时反应最快,pH值为8时反应最慢。据此,解堵作业开始前期不用着急,按照预定的排量将溶液注入井筒即可,让反应自然进行。当解堵剂的前缘接近预处理井段50~80米处时,通过使用延缓剂调节pH值增加反应速率,这样在到达预处理地层时正好可以迅速反应,产生大量的气体和热。

## 2 热化学反应的现场施工

### 2.1 选井原则

利用化学生热技术施工时,选井需要遵循以下原则:需要靠热能来降低粘度的稠油井或者刚转注不久的水井;产油量低的出现有机物堵塞情况的油井或者压力很高的注水井;因为压井作业而导致乳化油和水堵的油井;刚投产的被钻井泥浆滤液污染而堵塞的新井;区块或井组整体含水 $<85\%$ 或略高,并分析认为具有产油能力的油井。

### 2.2 热化学反应施工步骤及用量

施工时,通常不会挪动正常生产的油(水)井的管柱,将井口管线连接到泵车上,从油管或油套环空将配好的解堵剂泵入,之后用清水将其推送到目的层。挤入后关井四小时,返排后即可开井生产。通常情况下,堵塞如果是滤失液或油污造成的,都发生在近井区域,在炮眼周围,因此我们解堵的半径一般设为1m左右,泵入解堵剂的剂量通常取10~15m,如果情况很严重,那么就将解堵半径和泵入剂量加大。而针对长期注水的水井,因为其炮眼周围堆积了一些垢物,因此施工前要先用稀盐酸清洗炮眼附近,选用5%的浓度,剂量取2~5m,清洗后再开始解堵作业。

而如果油井正在进行作业施工,那解堵作业就要按照以下方法进行:

将井下管柱起出后,将施工管柱下入井中,之后将井口安装好,然后进行 $26\text{MPa}$ 的试压,确保井口不刺不漏。泵入7m的前置液,之后将化学解堵剂泵入井内,泵入时间不超过20分钟。下一步,泵入后置液。参照施工管柱来决定后置液用量,计算用量时,根据解堵液到达预处理层顶部位置的时间来进行。油管柱注入计算时按油管内容积进行,套管注入则近似按环形空间进行;泵入完成后,将井关闭4小时,然后开井放喷、排液,之后将施工管柱起出,再次将生产管柱下入井中。

## 3 热化学反应的现场应用效果分析

结合油(水)井的生产实际,对条件适宜的油水井进行了化学生热解堵作业。自投入现场应用,年进行油水井解堵作业共56井次(油井33井次,水井23井次),工艺成功率达百分百,油水井见效率95%,增产增注效果显著,并且为解决稠油井产量低的难题提出了新的思路。

### 3.1 油井分析

S15—258进行过多次压井作业,并且其高压水层出水严重,导致低压油层倒灌。之前解堵都是采用酸化解堵,没有达到预想的效果,因此之后改用化学生热技术解堵,大幅提升了日产油量,且效果稳定持续。

S1257—3是一口油井,属于S1257断块。该断块地理位置很偏远,没有完善的注采系统,注水井数量少,油井普遍存在供液不足、产能低的现象,大多数油井为间开井。该井投产初期有很高的产量,动液面500余米。半年后产量逐渐下降,日产液两吨,日产油一吨半,动液面两千米,因产量低,油质稠结蜡严重,导致杆断,之后作业时由于洗井水过量将油层压死,正常抽油不产液,变成死井,改用化学生热技术解堵,开井时负压吸水,说明低压层堵塞解开,两天后日产液八吨,日产油四吨,进入正常稳定生产时,日产液六点五吨,日产油三点五吨,动液面恢复一千余米<sup>[2]</sup>。

### 3.2 水井分析

S14—42井的井底存在很多油污,即使转注时使用了大排量热水进行洗井,也无法清洗干净,所以投注后的吸水

能力不行。最高泵压十六点五兆帕,日注水五十米,后采用十五米热化学解堵剂处理注水层段,注水量得到了大幅度的回升,在12MPa下日注水120m,完成了地质配注要求,起到了降压增注的效果,有助于以后的增注。

#### 4 化学生热解堵技术施工注意要点

##### 4.1 采用多措施并举的方法

化学生热解堵技术的适应范围主要是近井区域,能有效解决污染堵塞,但是反应范围小,作用距离短,无法到达深处的堵塞,而且该方法无法改变油层的原始结构。因此,可以配合压裂一起进行,结合液体解堵和物理造缝技术,扩大两种技术的应用效果。

##### 4.2 根据实际工况进行分析

使用该方法进行选井时,必须要根据实际工况进行分析,对于油井产量低的原因和底层堵塞的原因必须分析清楚,做到对症下药,有效提高解堵的成功率。

##### 4.3 注意施工压力

化学生热技术施工时,要密切注意施工压力。施工作

业过程中,施工压力必须小于地层破裂压力,对有速敏现象者要控制排量不超过临界流速,对有水敏现象者应尽可能用与之相配伍的水型配液。

#### 5 结语

化学生热技术具有乳化石油、去除油污的能力,能够顺利解除入井液滤失水、胶质、沥青质等引起的污染和堵塞。利用化学生热技术可以实现油层解堵,促进油井产量提高,并且成本低,施工简单,对油水井有较强的解堵增产增注的作用,同时为高压低渗(能)油藏的后继开发指明了新的技术发展方向。

#### 参考文献:

- [1] 胡伟伦.表面活性剂在分析化学中的具体运用探究[J].现代盐化工,2021(01):49-50.
- [2] 陶磊.温度与表面活性剂协同作用下的特超稠油油水固界面行为分析[J].科学技术与工程,2019,19(14):152-158.

(上接第19页)

含量增加的直接相关因素为,氧化镁、氧化钙等溶剂的使用过量。因此,降低此类含氧配合料的使用量,能够在一定程度上降低玻璃液内碱性金属阳离子的浓度;第二,采用传统的物理方法进行干预。尽管玻璃内部含有碱性金属阳离子,但若尽量隔绝与环境的接触,则霉变的发生率也会降低。故可使用防霉粉等,干扰霉变产生环境。

#### 3.4 提升玻璃原料利用率,降低污染成分产生量的控制方式

上文所述内容均是技术层面的控制与调整。除此之外,还需注重原材料管理方面的相关调整。具体而言,生产超白浮法玻璃所用的原材料在进场之前,本身可能存在质量问题,或是在运输、存储的过程中由于管理不当,导致质量受损。使用存在质量问题的材料生产超白浮法玻璃时,必定会引发质量问题。基于此,管理方面的控制要点为:第一,在运输期间采用“吨袋”包装模式,且以散装形态为主(内部必须设置底板,防止原材料与地面、包装袋等直接接触);第二,运输期间,需内衬PE板,隔绝污染物与原材料的接触;第三,使用的车辆应该为超白浮法玻璃生产原材料专用运输车辆,且在运输期间应避免与铁制品放置于同一区域(超白浮法玻璃的性能远远超过普通浮法玻璃。具体而言:超白浮法玻璃的氧化铁( $Fe_2O_3$ )的含量不得高于0.015%,而普通浮法玻璃的含量要求仅为0.1%,二者相差近7倍)<sup>[4]</sup>;第三,改造生产设备,特别时窑炉的底部、侧壁等能够与玻璃液直接接触的区域,绝不能使用含铁材质制造,否则必定会导致铁元素、含铁化合物渗入玻璃液,造成污染。总之,隔绝杂质和铁制品,可在一定

程度上提高玻璃原材料利用率,降低污染成分产生量。

#### 4 结语

超白浮法玻璃具备优良的特性,决定了生产加工过程的复杂程度必然较高。相较于普通的浮法玻璃,在澄清液环节的控制质量如果无法得到保证,则超白浮法玻璃的生产质量必定受到影响。基于此,需提高玻璃液澄清质量。在此基础上,原料控制、成型退火控制、霉变控制等均是提高超白浮法玻璃生产质量必须重点关注的环节,且工艺改进之后,可提高原料使用率,降低污染物产生率,切实提高利润空间,践行环保理念。目前,国内已有多家玻璃公司采用了一窑多线的模式,既可以丰富产品线,同时每条支线不需要经常改规格,减少窑炉、锡槽波动及玻璃损失,对于窑槽工况稳定大有裨益,此外大吨位窑炉在节能降耗上也有很大优势,这也将是超薄浮法玻璃未来的主流趋势。

#### 参考文献:

- [1] 唐文鹏.超白浮法薄玻璃生产工艺探讨[J].玻璃,2020,47(12):42-46.
- [2] 乔心宽,李凡,智明,等.超白浮法玻璃生产的工艺控制[J].智能城市,2020,6(07):247-248.
- [3] 武林雨,许世清,王长军,等.超白浮法玻璃熔化温度与黏度特性及其对液流影响的分析[J].玻璃,2021,48(05):15-19.
- [4] 赵宝盛,武林雨.超白浮法玻璃熔窑热负荷调整对玻璃气泡缺陷的影响[J].玻璃搪瓷与眼镜,2020,48(03):14-16,34.