

◀ 油气勘探与开发 ▶

我国油田化学品开发现状及展望

王中华

(中原石油勘探局钻井工程技术研究院, 河南 濮阳 457001)

摘 要 从钻井用化学剂、采油用化学剂、提高采收率化学剂、油气集输和水处理化学剂、油气田开采废弃物处理剂等方面对国内近期油田化学品开发与应用情况进行了介绍,指出了目前油田化学品研究应用和开发方面存在的问题,并对油田化学品未来研究与发展进行了展望,认为可生物降解的天然改性产物及类天然产物结构的聚合物开发,通过分子修饰改善原有聚合物或天然改性产品的性能是未来油田化学品的发展方向。

关键词 油田化学品 开发现状 展望

1 前言

2003年以来,国际原油价格一路走高,在高油价下,原油的措施性开采使油田化学品的需求量得到了快速增长,2008年7月国际原油价格达到147.27美元/bbl,随后,受多重因素的影响,国际原油价格急剧走低,早先刺激原油的措施性开采将逐步放慢,这就使原本快速增长的油田化学品市场出现了新的变数,预计近五年全球市场总值将缓慢或出现负增长,而国内油田化学品仍将保持一定的增长,但速度不会突破3%。随着西部和南方海相地层的开发,以及海外业务量的不断增加,钻井化学品的需要仍会大幅度增加,预计未来期间钻井化学品将保持4%以上的增长速度。由于东部老油田稳产的需要,提高石油采收率的化学品需求仍将出现快速增长,可能达到5%以上。开采用化学品相对前两方面要慢,但平均增幅预计也在2%以上,其他化学品增幅也相应增加。

从总体情况看,未来几年油田化学品发展速度虽然有所放缓,但由于国内对石油的需求量大,相对于其他行业对化学品的需求,油田化学品仍然处于上升趋势。本文结合国内油田化学品实际,对重要的油田化学品研究开发现状及发展方向进行介绍,旨在提高对油田化学品现状和发展的认识。

2 开发与应用现状

国内近十年来针对油田实际,重点围绕新聚合物(包括天然改性聚合物)和表面活性剂方面开展了大量的研究,并取得了长足进步,同时也有针对性地

进行了专用新单体表面活性剂所用原料的开发,并围绕新处理剂研制开展了一些基础性研究。目前油田化学品已基本满足了石油勘探开发的需要,其总体水平达到或接近国际先进水平,有些产品甚至达到国际领先水平。

2.1 钻井用化学剂

钻井用化学品方面的研究比其他化学品更活跃。据不完全统计,这方面的研究占油田化学品研究总量的近50%,这与钻井在石油勘探开发中所处的地位和所面临的新问题有关,特别是随着石油钻井向深井、超深井方向发展,对钻井化学品提出了更高要求,也为钻井化学品的发展提供了更大空间。

2.1.1 钻井液处理剂

① AMPS 多元共聚物抗温钻井液处理剂

AMPS 多元共聚物抗温钻井液处理剂的研究主要集中在2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)单体与丙烯酰胺、阳离子单体等进行共聚合成具有不同作用的聚合物产品上,研究以降滤失剂为主。有抗温在180~200℃的,抗盐达到饱和的丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸二元共聚物^[1]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠/丙烯酰胺/丙烯酸钠三元共聚物^[2,3]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰

本文作者系本刊编委会委员。

作者简介:王中华,教授级高级工程师,享受国务院特殊津贴,1985年毕业于郑州大学化学系,主要从事精细化工和油田化学研究工作。 E-mail:zpebwzh@126.com

胺/丙烯腈三元共聚物^[4]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/甲基丙烯酸三元共聚物^[5]、衣康酸/丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸三元共聚物^[6,7]、AMPS/AM/VAc三元共聚物^[8]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺/甲基丙烯酸/丙烯酸四元共聚物^[9]等,以及抗温 220℃的丙烯酸胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/N,N-二甲基丙烯酰胺三元共聚物^[10]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺/N,N-二乙基丙烯酰胺三元共聚物^[11]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠/N-乙基-2-吡咯烷酮三元聚合物^[12]等。

在两性离子聚合物方面有 3-丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵/丙烯酸/丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸四元共聚物^[13]、甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺三共聚物^[14]、丙烯酰胺系阳离子单体/丙烯酸/丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸四元共聚物^[15]、二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酸/丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸四元共聚物^[16,17]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/二甲基二烯丙基氯化铵三元共聚物^[18]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸/二乙基二烯丙基氯化铵四元共聚物^[19]、AM/AMPS/AA/HMOPTA 四元共聚物^[20]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酰胺/三甲基烯丙基氯化铵三元共聚物^[21]、AM/AMPS/MAA/HMOPTA 四元共聚物^[22]、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺/甲基丙烯酸四元共聚物^[23]和丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/2-乙基-2-烯丙基氯化铵三元共聚物^[24]。

此外,在降黏剂方面也有一些研究,如 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸共聚物^[25]和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸/马来酐共聚物^[26]。

这方面室内研究很多,但工业生产的产品少,目前已形成商品的主要有 PAMS、HT-2000 和 CPS-2000^[27-29],这些产品在中原、新疆和四川等油田已进行了数百口井的应用。应用结果表明,该类聚合物具有较强的耐温抗盐、降滤失、防塌及抑制地层造浆能力,热稳定性及配伍性好,能协同其他处理剂提高钻井液的综合性能,大大减少了井下复杂情况,提高了钻井速度,降低了钻井液成本,展现了良好的应用前景。

② 无机-有机聚合物

采用无机材料通过特殊处理后与有机单体进行共聚^[30-32],既保证了产物具有良好的抗温抗盐能力,且成本也较低。目前系列产品已经推广,特别是作为高钙盐钻井液的处理剂,使钻井液技术水平有了大的提高,目前已经在多个油田应用^[33],该工作也为新型处理剂的开发开辟了新思路。

③ 环保钻井液材料

这方面研究主要集中在以天然材料为主开发的无污染新型钻井液处理剂和聚甲基葡糖甙^[34-37]。这些材料组成的钻井液,特别是聚甲基葡糖甙钻井液,可以生物降解,且具有较好的抑制能力,有利于保护油气层。环保钻井液材料的开发也代表了新处理剂的发展方向。

④ 钻井液固相化学清洁剂

在大分子包被絮凝剂应用的基础上,采用钻井液固相化学清洁剂可以有效控制钻井液中的低密度固相,减少亚微米粒子含量,保证钻井液清洁,现场效果明显,目前已经推广应用^[38,39]。固相化学清洁剂的应用有利于提高固相设备的效率,通过机械与化学相结合进一步提高固相控制的水平。

⑤ 非渗透钻井液及处理剂

从报道看,在常规钻井液中添加非渗透处理剂,配制而成的超低渗透或非渗透钻井液^[40-43],解决了裂缝地层的井壁稳定、复杂压力层系井的井漏、压差卡钻和各种复杂油气田油层伤害等问题。因为在评价中采用 API 滤失仪测定滤失量体现不出效果,只能用专门设计的仪器测定,不具代表性,与早期提到的液体套管的概念基本相同,但这些思路却为新型钻井液处理剂的开发带来了启示。

⑥ 新型堵漏材料

防漏堵漏是钻井过程中的一项重要工作,正是由于防漏堵漏的重要性,使防漏堵漏材料的开发一直受到现场钻井液工作者的重视,并开展了大量的研究工作。近年来以凝胶堵漏材料的开发应用最受关注^[44,45],该剂与桥堵剂配合使用效果明显,作为承压堵漏材料可以有效提高地层承压能力^[46]。

⑦ 抗温超过 220℃的产品开发

对于高温泥浆来说,抗高温钻井液处理剂是其核心,因此近年来,国内研究者根据抗高温水基钻井液的需要,围绕适用于抗温超过 220℃的钻井液

处理剂方面开展了一些探索研究^[30-32,47]。虽然这些研究为深入开展适用于深井、超深井的钻井液处理剂和钻井液体系的研制奠定了一定的基础,但缺乏具有不同作用的系列产品。

⑧ 聚醚钻井液处理剂

具有浊点效应的聚醚(多元醇)用于钻井液见到良好的效果,已经广泛应用^[48]。几乎所有的油田都将其作为防塌、抑制、润滑和油气层保护剂。目前存在问题是产品浊度不明显,有的产品没有浊度,质量不稳定。造成这一现象的主要问题是浊度设计以及对产品的认识不足。

⑨ 气体钻井配套处理剂

气体钻井配套处理剂包括在气体钻井转换成常规水基钻井液前有效维护井壁稳定的处理剂^[49]以及雾化剂、泡沫稳定剂和雾化、泡沫钻井过程中的井壁稳定剂等^[50]。

⑩ 高含硫气田开发配套处理剂

防硫化氢的处理剂,防硫化物沉积的产品开始应用,但还没有专门的产品。气井射孔暂堵剂已进行应用。

2.1.2 油井水泥外加剂

油井水泥外加剂方面,以磺酸类聚合物研究较多,如 AMPS、SS(苯乙烯磺酸盐)、VS(乙烯磺酸盐)、AS(丙烯磺酸盐)共聚物,同时还有羧酸类产物,如 AA(丙烯酸)、MAA(甲基丙烯酸)、HEA(羟乙基丙烯酸)、IA(衣康酸)等的共聚物。由于 AMPS 耐高温耐盐能力强,聚合活性高,故其共聚物研究更受重视,目前国内已形成规模化生产。以 AMPS 聚合物为主要成分的油井水泥降滤失剂已见到了良好的应用效果,但超缓凝现象的控制没有很好解决,在应用中需要配合相应的外加剂进行配伍实验后才可应用。AMPS 聚合物作为高温缓凝也进行了初步探索^[51],同时围绕防气窜剂和分散剂也开展了相应的探索。

① 高温缓凝剂

高温缓凝剂方面的研究包括天然聚合物及其改性产品(将淀粉深度氧化得到的油井水泥缓凝剂 CH20L,木质素磺酸盐再次深度磺化改性合成的缓凝剂 PQ 等)^[51]。为解决深井及超深井固井难题,克服一般固井用缓凝剂材料(铁铬盐、酒石酸、CMHEC、木质素磺酸盐等)存在的过缓凝或过敏感、抗高温能力差等问题,以衣康酸和 AMPS 为原料研

制开发了 GH-9 油井水泥抗高温缓凝剂。该剂有很好的高温缓凝作用,与大多数的分散剂、降失水剂有良好的相容性,经现场应用证明,该剂能够满足高温固井需要,并适合在严寒条件下施工,具有一定的推广应用价值^[52]。

② 降失水剂

降失水剂主要是天然材料改性产物和合成聚合物类产品^[51]。天然材料方面以多种改性材料的复配物为主,合成聚合物方面主要围绕 AMPS 和 AM 等单体的二元或多元共聚物研究。如 AMPS/AM 共聚物作为固井降失水剂,具有较好的降失水效果,抗盐、抗高温能力强,在淡水、盐水中具有良好的降滤失作用^[53];AMPS/AA/AM 三元共聚物降失水剂 G310^[54],适用温度范围宽,抗盐可达饱和,降失水效果明显,稠化时间可调且性能稳定。

③ 防气窜剂

最有效的防气窜剂是胶乳类,主要是丁苯胶乳。如哈里伯顿公司的 La-rex 2000 丁苯胶乳,斯伦贝谢公司的 D500、D600、D700 系列胶乳,BJ 公司的 BA-86L 胶乳等。丁苯胶乳与配套的稳定剂、降滤失剂、分散剂、消泡剂等一起应用,使用温度达 150℃ 以上;当胶乳掺量 5%~20% 时,滤失量可控制在 50mL 以下。为提高丁苯胶乳自身的耐温性能,可通过提高丁苯胶乳中苯乙烯的含量(达到 80%~95%),并加入少量第三功能单体,使丁苯胶乳在不加入稳定剂的条件下,在 193℃ 的水泥浆中仍保持性能稳定^[55]。

④ 分散剂

在分散剂方面的研究主要有木质素磺酸盐衍生物、磺化醛酮缩聚物类、水溶性密胺树脂、乙烯基单体聚合物(如聚苯乙烯磺酸钠、磺化苯乙烯-马来酸酐共聚物)等。木质素磺酸盐衍生物、磺化醛酮缩聚物类分散剂已经比较成熟,水溶性密胺树脂、乙烯基单体聚合物具有较好的效果,但目前存在的问题是成本高^[51],从而限制了其应用。

2.2 采油用化学剂

2.2.1 堵水剂

随着我国注水开发油田综合含水不断升高,调剖堵水难度越来越大,原有的调剖堵水剂用量逐渐增大或效果变差,在老油田特高含水开发阶段,适时的研究和开发新型调剖堵水剂是油田开发中的

一项重要课题。近年来在堵水剂方面开展了大量卓有成效的工作,为老油田稳产做出了积极贡献。

① 调剖堵水剂

由淀粉与 AM、AMPS 接枝共聚得到 AM/AMPS-淀粉预交联凝胶调剖剂 ROS^[56],其膨胀度在淡水中达 250 左右,在 $10 \times 10^4 \text{mg/L}$ 盐水中达 70 左右,90℃ 环境中放置 8 周后性能良好,在原油中具有收缩性能,其柔顺性好,注入性强,调剖效果显著。

用耐温耐盐聚合物 AMPS 交联体系堵水,在温度达到 120℃、矿化度达到 200g/L 的情况下封堵率大、稳定性好,可用于高温高盐条件下油井堵水^[57]。

同时,还针对高温低渗油田需要开发了改性落叶松栲胶堵剂^[58],以及以丙烯酰胺为主要原料,辅以有机-无机交联剂和其他添加剂而得到的新型颗粒调剖堵水剂^[59,60],这些研究使堵水剂水平上了一个新台阶。

② 选择性堵水剂

在一些情况下,选择性堵水剂要求更高,近期开发的有 AM/DMDAAC 两性聚合物、乙烯基单体与丙烯酰胺三元共聚物^[61]、采用 AM、AA、疏水单体和无机矿物填料——凹凸棒土制得的网络结构耐温抗盐的凝胶选择性堵水剂^[62]等,用 AA/AM/AMPS/DBDMAC(二烯丁基二甲基氯化铵)四元共聚物,与酚醛树脂组成的选择性堵水剂适应性更强^[63]。丙烯酰胺和 AMPS 单体为原料,N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂制备的体膨型可选择性堵水调剖剂选择性强,堵水效果好^[64]。采用泡沫凝胶选择性堵水,堵水能力强,选择性较明显^[65]。

2.2.2 压裂液添加剂

压裂液添加剂中,聚合物产品主要作为增稠剂。近年来天然胶应用更趋成熟,这方面主要集中在天然植物胶改性。目前要求较高的地区主要采用胍尔胶和改性胍尔胶;田菁胶或改性田菁胶因为残渣不能进一步降低,应用受到限制;同时清洁压裂液添加剂也得到推广^[66]。

水溶性合成聚合物 P(AM/AMPS)^[67]、丙烯酰胺//N 烷基丙烯酰胺/N 乙烯吡咯环酮三元共聚物^[68]作为压裂液增稠剂,耐温、耐盐、抗剪切性能良好,具有良好的推广前景。

表面活性剂方面则主要包括用于清洁压裂液的黏弹性表面活性剂 VES-J^[69]、阴离子型黏弹性表

面活性剂(VES)^[70]等,以黏弹性表面活性剂制备的压裂液对气藏岩心的伤害率低,已受到了油田化学工作者的重视。

2.2.3 酸化缓蚀剂

在酸化缓蚀剂方面,近期的研究有能有效阻止或降低金属腐蚀速率的一类化学剂^[71-74],如咪唑啉季铵盐、咪唑啉聚氧乙烯醚、硫代磷酸酯咪唑啉衍生物、磷酸酯咪唑啉衍生物、炔氧甲基胺及其季铵盐复合物、CT2-1 含硫油气管道缓蚀剂、CT2-2 含硫油气管道缓蚀剂等,以及以酮醛胺缩合物为主剂的复配体系和以吡啶、喹啉复合季铵盐为主剂的复配体系。同时炔醇类化合物和有机含氮化合物的复合物也逐渐受到重视。

2.2.4 杀菌剂

杀菌剂方面主要围绕烷基改性的季铵盐类杀菌剂、季磷盐类杀菌剂、双分子膜表面活性剂型杀菌剂、双重作用的杀菌剂和复配型油田专用杀菌剂等开展研究^[75,76],主要产品有稳定性二氧化氯、二氯异氰尿酸钠、[2-羟基-3-十二烷氧基] 丙基三甲基氯化铵类杀菌剂、N-十二烷基亚甲基双仲铵盐(BC-454)、(十二~十六)烷基二甲基(2-亚硫酸)乙基铵(DMHSEA)、缩醛基改性的季铵盐杀菌剂、双聚季铵盐杀菌剂 BQN-1、双聚季铵盐杀菌剂 BQN-3、JC-964 复合型杀菌灭藻剂以及 RP-71 季磷盐类杀菌剂和二溴氮川丙酰胺、2-氰基-2,2-溴代乙酰胺、硫代氨基甲酸酯等。

2.2.5 助排剂

助排剂主要是表面活性剂的复配型产物,如聚氧乙烯醚 (Pen-5, SP169, SQ8)、含氟酰胺化合物 (Surperfo I 含氟聚醚季铵盐与烷基聚氧乙烯醚复配物)^[66]、多种表面活性剂复配的高效发泡助排剂^[77],适用于高温油藏和深井酸化作业残酸返排需要的高温酸化助排剂 HC2-1^[78]以及可用于低压低渗透层油气井酸化压裂用 JX-YL 高效助排剂^[79]。

2.3 提高采收率化学剂

2.3.1 聚合物驱油剂

在聚合物方面,驱油用聚合物是近年来研究的热点,特别是针对高温和高盐条件下的驱油剂研究更受重视。在新的驱油用聚合物中主要有含磺酸基的聚合物、疏水缔合聚合物和梳型聚合物等。

① 含磺酸基的聚合物

含磺酸基聚合物驱油剂研究重点是抗温抗盐的聚合物驱油剂,尤以 AMPS 的聚合物备受关注^[80]。当前已开展的研究有 AMPS/AM 二元共聚物^[81]、AM/AMPS/DMAM 三元共聚物^[82]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/N-乙基-2-吡咯烷酮三元共聚物^[83]、丙烯酰胺/2-甲基丙磺酸/2-丙烯酰胺基十二烷磺酸三元共聚物^[84]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/2-丙烯酰胺基十四烷磺酸三元共聚物^[85]、丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/二甲基二烯丙基氯化铵/2-丙烯酰胺基十六烷磺酸四元共聚物^[86]等。

这些聚合物均表现出较好的抗盐性能和增黏性能,关键是制备超高相对分子质量的产品,目前虽然已经具备工业生产能力,但国内适用于超高相对分子质量的聚合物生产的高纯度 AMPS 单体产量小,不能满足需要。由于成本因素,目前条件下发展还受到一定限制,但作为抗温抗盐驱油剂已经应用,并见到较好的效果^[87];作为交联驱已经用于 135℃ 条件下,并见到了好的效果^[88]。

② 疏水缔合聚合物

用疏水单体与水溶性单体共聚可得到疏水缔合聚合物,如苯乙烯衍生物和丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠三元疏水缔合物 PASA^[89]、丙烯酰胺/N-正辛基丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸疏水性缔合三元共聚物^[90]、AM/AMC16S 疏水性缔合聚合物^[91]等。

室内研究表明,疏水缔合聚合物作为驱油剂具有很好的增稠效果^[92],但在实际应用中却暴露出许多问题,如配液要求用淡水,为施工带来麻烦;稳定性差,特别是在高矿化度条件下很快失去作用,先导应用均没有获得圆满的效果,这一思路作为抗温抗盐的驱油剂当前条件下基本不可行。目前该方面应用研究基本停止,但室内研究仍然进行,将来的关键是提高其高温下的水解稳定性。

③ 梳型聚合物

由于梳型聚合物分子具有位阻大、热稳定性高、抗盐性好等特点,在现场应用中体现出了明显的优势,在中、低温和低矿化度的地区具有良好的效果^[93],今后应进一步提高其抗温抗盐能力,扩大其应用范围。

④ 交联聚合物

交联聚合物可以分为预交联和地下交联两种。预交联聚合物主要是有机单体聚合物-膨润土制备的预交联颗粒^[94,95];地下交联体系在一些地区作为聚合物驱前的一项措施已经见到好的效果,特别是在高温高矿化度地层^[96]。

地下交联聚合物包括单体地下聚合交联和聚合物地下交联两种,如聚合物地下交联体系 AMPS/AM/AMC14S 三元共聚物弱凝胶,将其用于调驱,现场试验增油降水效果明显^[97]。

实践表明,采用交联聚合物用于驱油,通过调、驱结合可以获得明显的降水增油效果。

2.3.2 表面活性剂

天然羧酸(以植物油皂角为原料)已经进行现场应用,并见到了较好的效果^[98],但产品的稳定性以及高温高盐条件下的性能还不能满足要求。用棉籽油角制成的混合天然羧酸盐、改性腐殖酸钠、偏硅酸钠及聚醚类表面活性剂组成的驱油用复合表面活性剂^[99],以及以天然混合羧酸盐为主,复配以非离子和两性表面活性剂及助剂得到的表面活性剂驱油剂 ZY5^[100],均具有较好的推广前景。在合成表面活性剂方面还围绕抗温抗盐开展了工作,目前效果还不理想。

2.4 油气集输和水处理化学剂

2.4.1 破乳剂

破乳剂方面更重视阳离子产品、超高相对分子质量产品开发,同时还注重针对原油特征研究开发的复配产品,但总体情况看研究路线并没有新突破,新产品比较少。目前这方面研究主要是围绕聚酰胺-胺型树枝状高分子、杯芳烃基嵌段聚醚、聚醚的扩链与支化改性产物等开展。同时纳米改性聚醚破乳剂由于纳米材料的加入降低了破乳剂中聚醚的有效含量,并能保证复合物的破乳脱水性能有较大的提高而受到重视^[101,102]。

2.4.2 原油输送化学剂

原油输送化学剂主要包括减阻剂和降黏剂。

① 烯类单体聚合产物以聚 α -烯烃合成减阻剂为主,如聚异丁烯、丁烯与异戊二烯共聚物或其加氢聚合物,聚乙烯、乙烯与丙烯或它们与其他烯的共聚物,丁二烯与异戊二烯或苯乙烯的共聚物^[103]。② 聚硅氧烷、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或其他烯羧酸酯、羧酸醚与醇的共聚物^[104-106]。③ 木质素类

改性产品^[107],如PS-木素基两性表面活性剂。总的来看,这方面室内研究多,但有针对性的研究较少。

2.4.3 清蜡、防蜡剂

近期开发应用的新型清蜡、防蜡剂主要包括乳液型、油基、固体和高分子型等。如用阴离子表面活性剂(ABS)与其他组分按照ABS 1.5%,NaCl 1.39%,正丁醇 3.5%比例制备的乳液清蜡剂,使清蜡速度有较大的提高^[108],乳液型清蜡剂还有具有清蜡、防蜡双重作用的乳液型清防蜡剂WH-1^[109],以及用醇醚作为清防蜡剂的溶剂、加入渗透剂A及碱剂得到的水乳液型防冻清防蜡剂DOC-3^[10]。

油基清蜡剂有溶蜡性能好、密度高的油基清蜡剂^[111],以有机溶剂、表面活性剂和高分子聚合物(蜡晶改进剂)、渗透剂、加重剂等组成的可以延长油井平均热洗周期,清防蜡效果明显的油溶性YS-3清防蜡剂^[114]。固体清蜡剂有在井下释放速度较慢,能满足长时间下井要求,同时对原油具有一定降黏作用的固体防蜡剂SN-2^[113]。此外,还有用季戊四醇、丙三醇、二元酸、二元醇、一元酸和一元醇为原料合成的系列星型结构聚酯清防蜡剂^[114],分子中含有长的非极性支链和一定数量的极性原子和基团,适用于高含蜡胶质原油特点,可以提高原油流动性的CRT-2高分子型高效防蜡剂^[115]。

2.4.4 水处理絮凝剂

水处理剂研究较少,有代表性的是用有机醇、环氧氯丙烷和有机胺为原材料,在催化剂作用下聚合而成的聚醚型有机胺盐^[116],具有浮选净化、杀菌、脱色、缓蚀的功能。阳离子聚合物絮凝剂、凝聚剂等已经成熟,在油田应用中见到了明显的效果^[117]。在阳离子聚合物产品中,特别是丙烯酰氧基单体的引入,提高了产品的相对分子质量,产品处理污水效果好^[118],但目前该类单体价格昂贵,产品难以大面积推广。近期聚合物驱新型污水处理剂的研制也受到重视^[119]。

2.5 油气田开采废弃物处理剂

废弃物处理剂的研究主要是借鉴污泥处理的一些经验,同时有针对性地开展了一些产品,如固化剂、脱水剂、凝聚剂等研究工作,利用这些产品广泛开展的有废钻井液无害化处理、注水残渣、酸压废液处理等^[120,121]。但目前距达标排放要求还有差距,随着对环境保护要求越来越严格,以及山区、沙

漠地区钻井的增加,对废钻井液、其他作业废物等排放要求更严格,因此市场潜力非常大。

3 油田化学品展望

根据目前油田化学品的现状,结合近期的研究与应用情况,从单体开发和不同用途的产品开发方面对油田化学品发展方向进行讨论,为油田化学品的研制开发奠定基础。

3.1 单体方面

针对油田化学品研制的需要,进行专用原料的研制是新型油田化学品研制开发的重要环节。在单体方面目前已经工业化的产品2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺氧-2-甲基丙磺酸,是针对油田化学品研制需要开发的,目前已经成功用于抗温抗盐聚合物的生产,但单体价格还相对较高,制约了其聚物的进一步推广,下步应围绕降低成本方面改进工艺,提高产品的收率,为低成本产品的研制打下原料基础。

已经小试或待开发的产品中,N,N-二甲基丙烯酰胺已经批量生产,关键是如何进一步提高产品收率,降低生产成本;N,N-二乙基丙烯酰胺、乙烯基甲基乙酰胺和异丁基丙烯酰胺已经完成小试,应加快工业试验步伐。

2-丙烯酰胺基十二烷磺酸、2-丙烯酰胺基十四烷磺酸和2-丙烯酰胺基十六烷磺酸作为两亲单体,可以用作乳液聚合的内乳化剂,三种单体中2-丙烯酰胺基十四烷磺酸已经完成工业试验,应加快其聚合物的开发速度。

甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、丙烯酸二甲胺基乙酯和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化胺等阳离子单体,聚合活性高,纯度高,可以得到高相对分子质量产物,具有良好的应用前景。目前尽管已经有工业品出现,但售价高,今后的方向是提高产品的收率,简化生产工艺,降低生产成本,扩大生产规模。

3.2 钻井方面

3.2.1 钻井液处理剂

在合成聚合物处理剂方面,应重点放在专用的新单体开发上,在已有单体研究应用的基础上,开发新的功能性单体,通过功能性单体的开发促进新处理剂研究步伐。利用分子修饰改善已有聚合物结构,使其优势得以充分发挥。从原料成本和生产费用两方面着手,通过提高生产技术水平,提高生产

规模和效率来降低聚合物处理剂生产成本^[122]。在天然产品的开发上,应着重考虑木质素资源的利用(特别是碱法造纸废液的利用),褐煤的深度改性,同时加强淀粉和纤维素资源的应用,使天然材料在钻井液中发挥更大的作用。

按照上述思路今后应重点围绕以下方面开展工作:①天然材料深度改性产品开发;②保护油气层专用处理剂研究,以最大限度的保护油气层;③低成本合成基钻井液材料的研究,使合成基钻井液得到广泛应用;④可降解产品开发,为环保钻井液打基础;⑤高效低毒的无荧光润滑剂、起泡剂和消泡剂等专用的表面活性剂;⑥适于油基钻井液且价格较低的乳化剂和润湿剂;⑦延迟膨胀可控凝胶堵漏剂;⑧超高密度钻井液处理剂,重点是分散剂,润滑剂;⑨为满足深井钻探的需要,开展抗温 240℃以上的钻井液处理剂研究;⑩针对高含硫地区的开发,研制防硫化氢处理剂。

3.2.2 油井水泥外加剂

油井水泥外加剂重点开展:①固井防气窜剂,改善二界面胶结强度的外加剂,高含硫化氢地层固井外加剂(包括防腐剂)研制;②针对目前国内开发的丁苯胶乳产品质量不稳定,重点开发高性能丁苯胶乳,同时开发配合胶乳使用的高温稳定剂、抗盐稳定剂、分散剂、消泡剂等;③油井水泥降滤失剂方面围绕新单体聚合物,强化分子设计,开发 AM、NVP、DMAM (N,N-二甲基丙烯酰胺)、St (苯乙烯)、VP(乙烯吡啶)、VMAA(N-甲基-N-乙基乙酰胺)等聚合物和胺基化木质素磺酸盐、褐煤和单宁与乙烯类单体接枝改性产品;④合成聚合物高温缓凝剂的开发(AMPS 聚合物);⑤高效的消泡剂研制。

3.3 采油方面

3.3.1 堵水、调剖剂

根据不同油藏的地质特点,有针对性地研究开发高效堵剂,其中选择性堵水是重点。在选择性堵剂方面,提高耐温耐盐性能是主要研究方向(抗温大于 150℃),可以采用 AMPS 单体与 NVP、DMAM、DMAAC 等共聚合成阴离子或两性离子聚合物产品。同时也要加强对低温油藏的堵水调剖剂的开发和研究。深部调剖技术在国内外提高采收率技术研究和应用领域中已受到普遍关注,因此适合深部调剖的耐温抗盐的堵水、调剖剂应更加引起重视^[123]。

3.3.2 助排剂

助排剂方面应开展适合高温、低渗、稠油油藏等特殊油藏的一剂多效助排剂,加强酸化助排剂的理论研究,开发一剂多用酸化助排剂。围绕上述需要将来重点是研制高性能的表面活性剂,低界面张力的表面活性剂,并通过复配生产高效助排剂^[124]。

3.3.3 压裂、酸化用稠化剂

未来方向是开发原料易得、价格低廉、低残渣的天然植物胶或改性天然植物胶(瓜胶、田菁胶、香豆胶)、纤维素类和淀粉等天然材料改性类压裂、酸化用的稠化剂。以 AMPS、NVP 和 N-烷基丙烯酰胺聚合物、两性离子聚合物为重点,开发抗温抗盐的合成聚合物胶凝剂或稠化剂;并根据压裂工艺的需要开发浓缩压裂液所用处理剂,酸化作业中所需的油溶性屏蔽暂堵剂,以及超高温压裂液添加剂。

3.3.4 缓蚀剂

缓蚀剂方面将来应围绕无机缓蚀剂与有机缓蚀剂的复配优化、天然动植物及工业副产品制备缓蚀剂、适用于高温与高质量浓度酸液的长效酸化缓蚀剂、环境友好有机缓蚀剂方面开展工作。针对具体情况和使用的环境不同,应把开发目标放在:①复合缓蚀剂、增效缓蚀剂开发,关键是提高缓蚀剂的有效期和缓蚀效果,降低生产成本;②研制新型、环境友好、抗高温耐浓酸的长效缓蚀剂复配体系;③研究开发脂肪酸、氨基酸、葡萄糖酸、叶酸、抗坏血酸、丹宁酸、山梨酸、肉桂醛及其衍生物等含氮和氧化合物的环境友好的有机缓蚀剂。

3.3.5 黏土稳定剂

黏土稳定剂方面应进一步开发新型季铵盐类表面活性剂,开发以甲基丙烯酰胺二甲胺基乙酯和烯丙基二甲氯化铵聚合物为主的阳离子聚合物,要兼顾产品的防膨和控制运移双重作用。在开发中还应根据应用的环境(酸化、压裂和注水等)区别对待,有针对性地开展工作。

3.3.6 乳化剂

适用于泡沫压裂液的高效表面活性剂,要求起泡性强,泡沫稳定性好,适用于油乳酸体系的抗温乳化剂,保证体系在高温下稳定。同时要重视黏弹性表面活性剂的开发应用。

3.4 提高采收率方面

3.4.1 聚合物

聚合物方面主要是研制适用于聚合物驱油、碱/表面活性剂/聚合物驱油所需的廉价的高分子聚合物,经济耐温(120℃)抗盐(大于 $20 \times 10^4 \text{mg/L}$)的高分子聚合物的工业化。重点是完善超高相对分子质量聚合物的生产工艺,预交联调驱剂向150℃发展;适用于耐温抗盐聚合物研制需要的有机单体。包括表面活性剂单体和两亲单体,如2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸(AMC12S)、2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸(AMC14S)、2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸(AMC16S)的工业化及其聚合物的开发。同时要重点考虑降低单体生产成本,达到既高效又低廉的目的。

在驱油用聚合物方面还需要针对耐温抗盐进一步完善合成聚合物驱油剂的分子设计,为高性能产品的开发奠定理论依据。提高疏水缔合聚合物的高温水解稳定性,开发高温下稳定的疏水缔合聚合物产品。由于梳型聚合物具有良好的空间位阻,增稠效果好,应在以前研究的基础上,强化产品的分子设计,提高产物的耐温抗盐能力,满足高温高矿化度情况下驱油的需要。

3.4.2 表面活性剂

表面活性剂应加大分子结构设计、合成及性能研究力度,针对低渗透油藏,需要深入开展合成高稳定性、增溶、抗盐、耐温、耐碱的低界面张力的产品,为满足最佳性价比的需要开发廉价的表面活性剂,适合低碱、弱碱以及无碱的驱油体系的表面活性剂研制,以及对地层低伤害的表面活性剂。

具体来讲,可以开展:①适用于油田需要的由植物油下脚料为基础的天然混合羧酸盐表面活性剂,用生物法激活并以胺类调节相对分子质量制备羧酸盐,提高产物的耐温抗盐能力;②进一步完善石油羧酸盐、高分子表面活性剂和生物表面活性剂的研究;③具有抗盐抗温特性的磺基甜菜碱类表面活性剂,石油磺酸盐甲醛缩聚物,对羟基苯甲酸-对羟基苯磺酸共缩聚物型阴非离子结合型表面活性剂, α -烯烴磺酸盐表面活性剂等的开发;④改性木质素磺酸盐表面活性剂,包括与烷基酚缩合改性、通过酚羟基与烷基化试剂(如卤代烷烴)缩合改性和用脂肪胺反应改性,改性木质素磺酸盐表面活性剂是最有潜力的驱油用表面活性剂;⑤开展驱油用表面活性剂生产用原料的研究和开发,重点是控制原料的相对分子质量和分子量分布;⑥二氧化碳驱油

和聚合物驱油时更为有效的缓蚀剂的开发。

3.5 油气集输和水处理方面

3.5.1 破乳剂

高效、环保是破乳剂今后研制开发的主要方向,在这方面首先在传统产品的基础上,通过扩链剂提高传统破乳剂的相对分子质量,并在新型破乳剂分子中引入含硅、磷和硼的元素,进一步提高破乳效果,方向是实现高效、用量小和一剂多功能。其次是开发适用于高含水期原油的反向破乳剂(水包油型原油乳状液破乳剂,如阳离子聚醚)、改性烷基酚醛树脂聚醚类破乳剂、超高相对分子质量的聚醚型破乳剂^[125]。同时要结合东部老油田的实际,针对实施三次采油技术后对应油井产出液的特性,研制脱水速度快、脱水率高、脱水后污水质量较好和适应含聚合物、表面活性剂、碱等采出液的破乳剂。

3.5.2 降凝、减阻和降黏剂

开发适用于不同类型稠油的高效降凝、减阻和降黏剂,适用于稠油乳化降黏的表面活性剂。未来减阻剂的研究重点是开发新产品及新合成方法:①在原来酯型分子骨架上引入具有极性或表面活性的侧链;②在降黏剂分子结构中引入少量的含氟表面活性剂基团,或与含氟表面活性剂复配使用;③合成含有与胶质沥青质结构相似的稠环芳香基团的降黏剂;④利用过渡金属与胶质、沥青质分子中杂原子形成的配位键,开发具有强配位能力的降黏剂;⑤将多种降黏剂及各类助剂复配使用;⑥解决一般稠油蒸汽驱效率低、超稠油开采、管线常温输送、高碳(大于 C_{40})原油采输等问题的表面活性剂。

3.5.3 清蜡、防蜡剂

针对环保要求,充分利用天然高分子资源,开发高效、无毒、价格低廉的新型聚合物防蜡剂。通过对分子链的改性,使聚合物具有不同的构型,如梳型和星型,以降低聚合物对原油的选择性,从而改善原油的特性,提高聚合物的防蜡效率。另外还要发展以油基清蜡剂和水基清蜡剂结合而成的水包油型清蜡乳状液,可发挥其独到的优点,做到既可减少溶剂的挥发又有较强的防蜡性能,采用多种表面活性剂复配研制安全高效的水基清蜡剂,以及清防蜡专用的表面活性剂^[125-127]。

3.5.4 絮凝剂与阻垢剂

絮凝剂方面开展阳离子聚合物、两性离子聚合

物、两亲离子聚合物、AMPS 聚合物絮凝剂研究,关键是提高产品的相对分子质量、合理设计基团比例,达到最佳效果^[125]。同时要针对实施三次采油后,采油污水的实际情况研制开发高效的污水净化剂。

阻垢剂方面围绕采出或回注水的特点及对水质的要求,有针对性的开展工作,主要着眼点是提高产品的有效期。完善磷酸盐类产品,开发胺类阻垢剂(如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺与酸、烷基次磷酸盐化合物、丙烯酸、AMPS 等反应物),研究开发聚环氧琥珀酸等绿色产品^[125]。

3.5.5 缓蚀剂与杀菌剂

缓蚀剂方面以胺类为原料开展更深入的研究工作,开发二胺或多胺与脂肪酸的反应产品、脂肪胺和不饱和脂肪酸的加成物、环状季胺化合物等。低毒聚天冬酸类缓蚀剂,乙烯单体与硫醇反应制缓蚀剂^[125]。杀菌剂方面重点是在传统的基础上进行改性,开发季磷盐类、双分子膜表面活性剂型杀菌剂,各种表面活性剂的复合生产复配型杀菌剂^[125]。将某些杀菌剂活性组分负载在一些高分子材料上得到不溶性的杀菌剂,这种负载型杀菌剂具有高活性、快速、广谱和可再生的特性。由于该杀菌剂不污染处理过的水,符合绿色化学的发展方向,有着巨大的市场潜力。

3.6 废弃物处理,达标排放

这方面的工作重点从以下几方面进行:①钻井废液、污水处理用的固化剂、絮凝剂、COD 去除剂、脱色剂、废钻井液无害化处理固化剂等,废钻井液无害化处理固化剂最好具有肥效,以利于推广;②酸化、压裂废物(液)破胶剂、絮凝剂、聚沉剂、COD 去除剂等;③其他作业废液处理的处理剂。

在上述处理剂的研究中应避免引起二次污染,采用环保及可生物降解的材料,随着环保要求越来越高,这方面的工作量会逐年增加,值得重视。

4 结语

目前在油田化学研究、生产和应用中还存在一些问题,主要体现在具有特殊性能的原创专用产品、高效环保型产品少。除聚丙烯酰胺、破乳剂等产品外,其他类型的油田化学品生产厂家多,生产规模小,并且有相当一部分企业缺乏技术支撑。在油田化学品方面还没有形成研究、开发和应用的良性循环,许多产品局限在低水平的重复研究上,特别

是在分子设计的针对性和处理剂作用机理方面开展的工作还比较少。过于注重商业利益,热衷于新名词的炒作,新代号多,模糊概念的产品多,真正的新产品很少,同时由于产品定价不合理,导致复配产品多,产品质量明显下滑。

今后应在已有工作的基础上,针对油田地质特点,有目的开展工作:深化天然材料改性产物的开发,拓宽其应用范围;开发在强碱性环境中稳定,而在中性或弱酸性条件下容易降解的产品;通过高分子化学反应提高低相对分子质量聚合物的相对分子质量,通过分子修饰提高已有聚合物产品的综合性能;对可降解合成聚合物进行改性,使其具有需要的功能;开发具有天然产物结构,可微生物降解的合成高分子,同时强化基础研究和新原料的开发,为处理剂的研究提供理论和原料支撑,研究具有特殊性能的新型油田化学品。

参考文献:

- [1] 王中华.AMPS/AM 共聚物的合成[J].河南化工,1992(7):7-11.
- [2] 王中华.SAMPS/AM/SAA 共聚物降失水剂的合成与性能[J].精细石油化工,1993(6):1-4.
- [3] 杨小华,王中华.AM/AA/AMPS 共聚物的合成及性能[J].甘肃化工,2002,16(1):20-23.
- [4] 王中华.AMPS/AM/AN 三元共聚物降滤失剂的合成与性能[J].油田化学,1995,12(4):367-369.
- [5] 王中华.AM/AMPS/MAA 三元共聚物的合成与性能[J].精细石油化工进展,2001,2(2):1-4.
- [6] 王中华.丙烯酸,丙烯酰胺和 AMPS 聚合物的研究及应用[C]//2000 工业表面活性剂技术经济文集.大连:大连出版社,2000:305-308.
- [7] 武玉民,孙德军,吴涛,等.耐温抗盐降滤失剂 AMPS/AM/IA 共聚物泥浆性能的研究[J].油田化学,2001,18(2):101-104.
- [8] 王中华.AMPS/AM/VAC 共聚物钻井液降滤失剂合成[J].钻采工艺,1999,22(4):55-56.
- [9] 杨小华,王中华.AM/MAM/AA/AMPS 四元共聚物的合成及性能[J].精细石油化工进展,2001,2(12):12-14.
- [10] 王中华.AMPS/AM/DMAM 共聚物钻井液降滤失剂的合成[J].天津化工,1998(4):28-30.
- [11] 王中华.AMPS/AM/DEAM 共聚物钻井液降滤失剂的合成[J].四川化工与腐蚀控制,1998,1(6):5-7.
- [12] 陈娟,严波,孙庆林,等.新型降滤失剂 NJ-1 的研究与应用[J].钻井液与完井液,2005,22(5):36-38.
- [13] 王中华.MJ-358 具阳离子多元共聚物泥浆降滤失剂[J].钻采工艺,1993,16(3):55-57.

- [14] 王中华.MPTMA/AMPS/AM的合成及其在钻井液中的应用[J].河南化工,1993(10):6-8.
- [15] 王中华.具阳离子型聚合物钻井液降失水剂的合成与性能评价[J].石油与天然气化工,1994,23(3):144-148.
- [16] 王中华.DMDAAC/AA/AM/AMPS共聚物的合成[J].河南化工,1995(1):10-12.
- [17] 王中华.AM/AMPS/MAA/DADMAC四元共聚物的合成与性能[J].精细石油化工进展,2001,2(4):10-12,18.
- [18] 王中华.AM/AMPS/DMDAAC共聚物的合成[J].精细石油化工,2000(4):5-8.
- [19] 杨小华,王中华.AM/AMPS/AA/DEDAAC两性离子共聚物的合成及性能[J].河南化工,2000(12):9-11.
- [20] 杨小华,王中华.AM/AMPS/AA/HMOPTA共聚物的合成及性能[J].精细石油化工进展,2001,2(10):8-11.
- [21] 刘明华.AMPS/MTAAC/AM共聚物降滤失剂的合成及性能[J].精细石油化工进展,2002,3(8):22-24.
- [22] 杨小华,刘明华,王中华,等.AM/AMPS/MAA/HMOPTA四元共聚物的合成及作为钻井液处理剂的性能[J].油田化学,2002,19(3):193-195,204.
- [23] 刘明华.AMPS/DMDAAC/AM/MAA共聚物降滤失剂的合成及性能[J].精细石油化工进展,2002,3(10):41-44.
- [24] 范青玉,杨小华.AM/AMPS/DEDAAC共聚物的合成及性能[J].精细石油化工进展,2003,4(7):41-44.
- [25] 王中华.AMPS/AA共聚物泥浆降黏剂的合成[J].精细石油化工,1994(3):25-27.
- [26] 邳艳英,梁镐.AMPS/AA/MA三元共聚物的合成及成降粘性能[J].油田化学,1996,13(2):175-177.
- [27] 王中华.钻井液用聚合物PAMS的评价与应用[J].油田化学,2000,17(1):1-5.
- [28] 杨小华,王中华.AMPS聚合物及钻井液体系研究与应用[J].石油与天然气化工,2001,30(3):138-140.
- [29] 杨小华,王中华,刘明华,等.耐温抗盐两性离子磺酸盐聚合物CPS-2000的合成[J].精细石油化工进展,2004,5(5):1-4.
- [30] 安继承,杨海,刘明华,等.无机-有机单体聚合物钻井液在文新99-1井的应用[J].钻井液与完井液,2005,22(1):9-11.
- [31] 王中华.耐温抗盐钻井液处理剂SIOP的合成研究[J].精细石油化工进展,2004,5(10):5-8.
- [32] 王中华.耐温抗盐钻井液处理剂SIOP的合成与性能[J].精细石油化工进展,2002,3(2):15-18.
- [33] 刘庆来.高钙盐钻井液体系的研究与应用[J].石油钻探技术,2005,33(3):26-28.
- [34] 吴富生,许春田,玄美龄,等.WZ油田环保钻井液应用技术[J].钻井液与完井液,2006,23(5):43-46.
- [35] 高长虹.烷基葡萄糖苷作为降滤失剂的研究[J].石油钻探技术,2000,28(1):31-32.
- [36] 刘岭,高锦屏,郭东荣.甲基葡萄糖苷及其钻井液[J].石油钻探技术,1999,27(1):49-51.
- [37] 吴彬,张岩,向兴金,等.甲基葡萄糖苷钻井液体系的室内研究[J].石油钻采工艺,2006,28(3):28-30.
- [38] 杨小华,徐忠新,王华军,等.钻井液固相化学清洁剂ZSC-201的合成及性能[J].精细石油化工进展,2003,4(1):1-4.
- [39] 宋玉太,张全明,安继承,等.钻井液用固相化学清洁剂ZSC-201在中原油田的应用[J].精细石油化工进展,2002,3(12):9-12.
- [40] 李家芬,苏长明,于培志,等.CY-1无渗透钻井液处理剂的室内试验研究[J].石油钻探技术,2006,34(1):32-35.
- [41] 齐从丽.新型钻井液——非渗透钻井液的研究与应用[J].断块油气田,2007,14(3):61-62.
- [42] 薛玉志,刘宝锋,唐代绪,等.非渗透钻井液体系的研究与初步应用[J].钻井液与完井液,2005,22(2):1-3.
- [43] 孙金声,唐继平,张斌,等.超低渗透钻井液完井液技术研究[J].钻井液与完井液,2005,22(1):1-4.
- [44] 聂勋勇,王平全,张新民.聚合物凝胶堵漏技术研究进展[J].钻井液与完井液,2007,24(1):82-84,94.
- [45] 张新民,聂勋勇,王平全,等.特种凝胶在钻井堵漏中的应用[J].钻井液与完井液,2007,24(5):83-84.
- [46] 李旭东,郭建华,王依建,等.凝胶承压堵漏技术在普光地区的应用[J].钻井液与完井液,2008,25(1):53-56.
- [47] 孙金声,杨泽星.超高温(240℃)水基钻井液体系研究[J].钻井液与完井液,2006,23(1):15-18.
- [48] 杨小华,王中华.油田用聚合醇化学剂研究与应用[J].油田化学,2007,24(2):171-174,192.
- [49] 周建平,任茂,欧彪,等.川西气液转换技术探索[J].钻井液与完井液,2008,25(3):58-60.
- [50] 王煦,赵晓东.空气雾化钻井井壁稳定剂的室内评价研究[J].油田化学,2000,17(2):107-109,136.
- [51] 杨小华,王中华.国内近15年来油井水泥外加剂研究与应用进展.油田化学,2004,21(3):290-296.
- [52] 苏如军,李清忠.高温缓凝剂GH-9的研究与应用[J].钻井液与完井液,2005,22(5):89-92,127.
- [53] 卢甲哈,袁永涛,李国旗,等.油井水泥抗高温抗盐降失水剂的室内研究[J].钻井液与完井液,2005,22(5):67-68,124.
- [54] 张竞,姚晓.FF-1型油井水泥降滤失剂的合成与性能评价[J].南京工业大学学报:自然科学版,2006,28(3):24-27.
- [55] 邹建龙,屈建省,许涌深,等.油井水泥降滤失剂研究进展[J].油田化学,2007,24(3):277-282.
- [56] 荣元帅,蒲万芬.淀粉接枝共聚AM/AMPS预交联凝胶调剖剂ROS性能评价[J].试采技术,2004,25(3):25-27.
- [57] 崔亚,王业飞,何龙,等.AMPS交联体系堵水剂研究[J].断块油气田,2006,13(2):71-73.
- [58] 李晓军,齐宁,张琪,等.改性栲胶高温堵剂的性能评价[J].油田化学,2007,24(2):131-134,126.
- [59] 周虔或,杨旭,薛丽娜.一种新型调剖堵水剂的研制[J].西南

- 石油学院学报, 2005, 27(4): 47-49.
- [60] 杜郢, 赵爱玲, 高国生. 体膨胀型耐高温、耐硬水堵水剂的研究[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(2): 5-7.
- [61] 魏发林, 刘玉章, 唐孝芬, 等. 新型选择性堵水剂的研究与应用进展[J]. 油田化学, 2007, 24(1): 93-96.
- [62] 易先春, 厉磊, 郑晓林, 等. 耐温抗盐选择性堵水剂的合成及性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2006, 35(6): 464-466.
- [63] 张太亮, 李建波, 钟水清, 等. 抗高温抗盐选择性堵水剂 ZDSJ 研究[J]. 钻采工艺, 2006, 29(5): 88-90.
- [64] 董雯, 张贵才, 葛际江, 等. 耐温抗盐水膨体调剖堵水剂的合成及性能评价[J]. 油气地质与采收率, 2007, 14(6): 72-75.
- [65] 尚志国, 苏国. 泡沫凝胶选择性堵水剂的研制与应用[J]. 钻采工艺, 2000, 23(1): 70-71.
- [66] 李彦林, 闫继英, 吴勇, 等. 国内近期压裂液添加剂发展趋势[J]. 新疆石油科技, 2004, 14(1): 15-19.
- [67] 蒋山泉, 陈馥, 张红静, 等. 新型聚合物压裂液的研制及评价[J]. 西南石油学院学报, 2004, 26(4): 44-47.
- [68] 周成裕, 陈馥, 黄磊光, 等. 一种高温抗剪切聚合物压裂液的研制[J]. 钻井液与完井液, 2008, 25(1): 67-68, 72.
- [69] 陈馥, 李圣涛, 刘彝. 压裂用黏弹性表面活性剂 VES-J 的合成[J]. 钻井液与完井液, 2008, 25(4): 37-38, 42.
- [70] 张劲, 李林地, 张士诚, 等. 一种伤害率极低的阴离子型 VES 压裂液的研制及其应用[J]. 油田化学, 2008, 25(2): 122-125.
- [71] 李谦定, 王京光, 于洪江, 等. 一种新型高效油气井酸化缓蚀剂的研制[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 96-98.
- [72] 张煜, 罗跃, 郑力军, 等. 油井缓蚀剂 YZHS-1 的应用研究[J]. 石油天然气学报, 2008, 30(2): 588-589.
- [73] 尹成先, 白真权, 冯耀荣, 等. 油田有机缓蚀剂的研究现状和发展趋势[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(4): 40-42, 47.
- [74] 杨永飞, 赵修太, 邱广敏, 等. 国内酸化缓蚀剂的现状[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2007, 24(5): 6-9.
- [75] 聂臻, 姚占力. 油田注水用杀菌剂在我国的应用及发展[J]. 石油与天然气化工, 1999, 28(4): 304-307.
- [76] 陈新兵, 金阳. 油田杀菌剂的发展现状和趋势[J]. 石油知识, 2004(5): 16-17.
- [77] 梁世斌, 张海龙. 高效发泡助排剂的研制与应用[J]. 油气田地面工程, 2005, 24(4): 52-52.
- [78] 孙铭勤, 张贵才, 葛际江, 等. 高温酸化助排剂 HC2-1 的研究[J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(2): 93-96.
- [79] 于广红, 白群山, 韩桂欣, 等. 压裂用高效发泡助排剂 JX-YL 的性能评价与应用[J]. 大庆石油地质与开发, 2004, 23(2): 53-55.
- [80] 王中华, 张辉. 耐温抗盐聚合物驱油剂的设计与合成. 钻采工艺, 1998, 21(6): 54-56.
- [81] 王正良, 肖传敏, 梅平. AMPS/AM 共聚物驱油剂的研制[J]. 湖北化工, 2003, 20(4): 14-15.
- [82] 刘伯林, 黄荣华. 一种新型驱油剂 AM-VP-AMPS 共聚物的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(3): 164-166, 172.
- [83] 占程程, 赵林. AM/AMPS/DMAM 三元共聚物的合成及性能研究[J]. 应用化工, 2005, 34(11): 677-679.
- [84] 王中华. AM/AMPS/AMC12S 共聚物的合成与性能[J]. 化工时刊, 1999, 13(4): 27-30.
- [85] 王中华. AM/AMPS/AMC14S 共聚物的合成[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(3): 137-140, 145.
- [86] 王中华. AM/AMPS/DMDAAC/AMC16S 共聚物的合成与性能[J]. 贵州化工, 1998, 23(2): 27-29.
- [87] 吴应川. 耐温抗盐的 AMPS 三元共聚物在高温、高矿化度油藏的应用[J]. 石油与天然气地质, 2003, 24(2): 167-170.
- [88] 周亚贤, 郭建华, 王同军, 等. 一种耐温抗盐预交联凝胶颗粒及其应用[J]. 油田化学, 2007, 24(1): 75-78.
- [89] 钟传蓉, 黄荣华, 张熙, 等. AM-STD-NaAMPS 三元疏水缔合共聚物的表征及耐热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 126-130.
- [90] 雒贵明, 林瑞森. 耐温抗盐驱油共聚物的合成[J]. 精细石油化工, 2004(5): 6-8.
- [91] 孙举, 王中华, 苏雪霞, 等. 疏水缔合型聚丙烯酰胺的合成与性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(6): 33-35.
- [92] 于志纲, 贾朝霞, 任兆刚, 等. 疏水缔合水溶性聚合物的研究新进展[J]. 钻井液与完井液, 2005, 22(6): 62-65.
- [93] 王玉普, 罗健辉, 卜若颖, 等. 梳形 KYPAM 抗盐聚合物在油田中的应用[J]. 化工进展, 2003, 22(5): 509-511.
- [94] 景艳, 张士诚, 吕鑫, 等. 预交联聚合物/粘土复合物吸水膨胀颗粒流向改变剂 LJ-1 的研制[J]. 油田化学, 2005, 22(4): 354-357.
- [95] 朱怀江, 朱颖, 孙尚如, 等. 预交联聚合物微凝胶调驱剂的应用性能[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(2): 115-118.
- [96] 杨正明, 朱维耀. 双重介质油藏聚合物和交联聚合物驱油研究[J]. 石油学报, 1998, 19(4): 77-82.
- [97] 陈昊, 吕茂森, 高有瑞, 等. AMPS/AM/AMC14S 三元共聚物的合成及应用[J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(5): 347-349, 353.
- [98] 江建林, 赵平文. 胡状集油田胡 5-15 井区天然混合羧酸盐/黄胞胶驱油先导试验[J]. 油田化学, 2003, 20(1): 58-60.
- [99] 冷强, 尚朝辉, 李军, 等. 桩西地区高温中低渗油藏驱油用廉价复合表面活性剂[J]. 油田化学, 2008, 25(1): 71-73, 85.
- [100] 江津林, 陈秋芬. 天然羧酸盐驱油剂 ZY5 在高渐高盐高钙镁条件下的界面活性与岩心驱油能力[J]. 油田化学, 2001, 18(2): 173-176.
- [101] 孙正贵. 纳米 Al_2O_3 溶胶改性聚醚破乳剂 TA1031 的应用研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2008, 21(3): 9-12.
- [102] 刘慧英, 张建, 吴鲁宁, 等. 纳米材料改性破乳剂技术研究[J]. 天然气勘探与开发, 2008, 31(1): 56-59.
- [103] 胡玉华, 周岐雄. 温度对长链 α -烯烃溶液聚合合成原油

- 减阻剂的影响[J].四川理工学院学报:自然科学版,2008,21(3):66-68,72.
- [104] 宋昭峥,张雪君,葛济江.原油减阻剂的研究概况[J].油气田地面工程,2000,19(6):7-9.
- [105] 于萍,姜维.一种高粘原油降粘剂的合成[J].沈阳化工学院学报,2001,15(3):183-185.
- [106] 张红,沈本贤.超稠原油降粘剂的合成及其应用性能[J].华东理工大学学报:自然科学版,2008,34(4):477-481.
- [107] 王晓菊,张毅志.碱法造纸黑液制备原油降粘剂[J].齐齐哈尔师范学院学报:自然科学版,1997,17(1):54-55,62.
- [108] 刘彝,陈馥,张启根,等.微乳液清蜡剂的研究[J].钻采工艺,2008,31(1):114-116.
- [109] 李良红,李绍文,陈武,等.乳液型清防蜡剂 WH-1 的研制[J].精细石油化工进展,2007,8(3):1-3,9.
- [110] 陈亮,杜宝中,冯虎群.防冻乳液型清防蜡剂及其应用[J].油田化学,2008,25(2):108-110.
- [111] 李明忠,赵国景,张贵才,等.油基清蜡剂性能研究[J].石油大学学报:自然科学版,2004,28(2):61-63.
- [112] 张煜.YS-3 清防蜡剂的研制[J].油田化学,2007,24(1):17-18.
- [113] 余晓玲,王平全,余勇,等.固体防蜡剂 SN-2 的室内研究及应用[J].断块油气田,2007,14(5):82-84.
- [114] 廖刚,尹忠,陈大钧.星型结构系列聚酯防蜡剂的合成[J].精细石油化工,2005(2):9-11.
- [115] 廖久明,江晓玲,陈峰.CRT-2 聚合物防蜡剂的研制[J].石油与天然气化工,2002,31(4):202-204,210.
- [116] 姜秀萍,黄雪松,欧天雄.多功能污水处理剂的合成和应用[J].石油天然气学报,2006,28(1):130-131.
- [117] 李绵贵,王卫前.LBT 系列双功能水处理剂在油田的应用[J].油田化学,2001,18(1):53-55.
- [118] 冯玉军,吕永利,张胜,等.阳离子聚丙烯酰胺“水包水乳液”的制备及在油田污水处理中的应用[J].油田化学,2007,24(1):42-47.
- [119] 马宝东,陈晓彦,张本艳,等.聚合物驱新型污水处理剂的研制和应用[J].油气地质与采收率,2005,12(5):70-72.
- [120] 赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43-48.
- [121] 魏国栋,孙刚,王志强,等.絮凝法处理油田作业废液技术研究(1)——悬浮物处理[J].石油化工应用,2007,26(2):17-19.
- [122] 王中华.钻井液处理剂应用现状与发展方向[J].精细与专用化学品,2007,15(19):1-4.
- [123] 武海燕,罗宪波,张廷山,等.深部调剖剂研究新进展[J].特种油气藏,2005,12(3):1-3,7.
- [124] 陈兰,张贵才.酸化助排研究现状与应用进展[J].油田化学,2007,24(4):375-378.
- [125] 王中华.油田用表面活性剂现状和发展趋势[J].河南化工,2006,23(1):4-6,48.
- [126] 秦旭东,李正西,宋洪强,等.油田清蜡防蜡剂的现状、应用与发展前景[J].防腐保温技术,2008,16(1):7-9,24.
- [127] 陈馥,曲金明,王福祥,等.油井清蜡防蜡剂研究现状及发展方向[J].石油与天然气化工,2003,32(4):243-245.

(编辑 常雪红)

The Current Situation and Outlook of Oilfield Chemical Development in China

Wang Zhonghua

(Research Institute of Drilling Technology, Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang Henan 457001)

[Abstract] The current situations of oilfield chemical development and application in China are explained, including drilling chemicals, oil recovery chemicals, enhanced recovery chemicals, chemicals for hydrocarbon gathering and water treatment and treating agents of wastes from oil recovery. The problems in current research and development of these chemicals are presented, and an outlook of their future prospects is described, indicating that the future direction of oilfield chemical development is the naturally modified and biodegradable products and the polymers with a structure similar to that of natural products, the properties of which can be improved by molecular modifications.

[Keywords] oilfield chemical; current development situation; outlook