

文章编号:1000-4092(2021)02-332-05

# 酒东油田注水系统结垢分析及应对措施\*

李艳琦,林远平,薛新茹,李来红,谭晓琼,念大海

(中国石油玉门油田分公司工程技术研究院,甘肃 酒泉 735019)

**摘要:**为了解决酒东油田注水系统结垢严重的问题,分析了酒东油田注水(K1g1与K1g3油藏采出水混合)结垢原因,评价了7种阻垢剂对碳酸钙垢和硫酸钙垢阻垢效果,通过扫描电镜分析了结垢晶体的形貌。研究结果表明:酒东油田注水结垢类型为碳酸钙,含少量硫酸钙垢。聚天冬氨酸(PASP)对注入水的阻垢效果最好。PASP的分子结构中含有的羧酸阴离子与 $\text{Ca}^{2+}$ 形成溶于水的螯合分子,吸附在结晶体表面的PASP降低了分子间的作用力,破坏了晶体结构,使晶体形态发生畸变,有效阻止晶体的生成。在酒东油田注入水中加入PASP可较好地解决采出水回注的结垢问题。图5表5参11

**关键词:**酒东油田;结垢机理;阻垢;措施

**中图分类号:**TE341 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.024

## 0 前言

油田注入水开发是一种常用的开采方法<sup>[1]</sup>,注入水水源主要是污水、清水或二者混合水。水源的不配伍性和外界环境(温度、压力、流速)的改变<sup>[2-3]</sup>,常会导致水中结垢离子析出、聚集,进而结垢<sup>[4-6]</sup>。酒东油田注水开发时,将K1g1油藏采出水和K1g3油藏采出水混合后,经过处理作为油井注入水。随着注水程度逐渐深入,注水系统和地层结垢越来越严重,造成注水压力上升和地层吸水能力下降,严重影响正常注水。酒东油田目前有13口注水井,2018年有6口井因结垢管堵停注,占总井数的46.1%,因此解决注水系统结垢问题成为油田增产稳产的关键。本文从分析酒东油田回注水结垢量和结垢机理入手,通过对7种阻垢剂<sup>[7-11]</sup>进行对比筛选,优选了适合油田生产的阻垢剂——聚天冬氨酸。优选的阻垢剂能够有效抑制或减缓注水系统结垢,保障油田注水系统的正常运行,确保油田正常生产。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液(0.01 mol/L)、钙指示剂、氯化钙、碳酸钙、硫酸钠、氯化镁、氯化钡,分析纯,天津化学试剂厂;有机磷酸(盐)类阻垢剂:氨基三亚甲基膦酸(ATMP),乙二胺四亚甲基膦酸钠(EDTMP),工业品,山东泰和水处理有限公司;二乙烯三胺五甲叉膦酸七钠(DTPMP·Na7)、乙二胺四甲叉膦酸六钾(HDTMP·K6),工业品,山东鑫泰水处理有限公司;有机磷酸羧酸类阻垢剂:2-膦基丁烷-1,2,4三羧酸(PBTCA),工业品,常州市江湖化工有限公司;绿色环保型:聚天冬氨酸(PASP),工业品,山东泰和水处理有限公司;聚环氧琥珀酸(PESA),工业品,山东滕望化工有限公司。

电热鼓风干燥箱,山东菏泽仪器设备有限公司;JSM-5900LV型扫描电子显微镜,日本株式会社。

\* 收稿日期:2020-03-23;修回日期:2020-07-10。

作者简介:李艳琦(1975—),女,高级工程师,西南石油大学天然气加工专业学士(1998),主要从事油田化学方面研究,通讯地址:735019 甘肃省酒泉市新城区石油基地2#楼415室,E-mail:ymllyq@petrochina.com.cn。

1.2 实验方法

(1)水样分析

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 5523—2016《油田水分析方法》和 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》测定水样中的离子含量,分析水样的水质。

(2)阻垢剂的阻垢性能评价

参照中国石油天然气行业标准 SY/T 5673—93《油田用防垢剂性能评价方法》,采用静态阻垢法,评价在不同加剂量下阻垢剂对碳酸钙垢和硫酸钙垢的阻垢性能。按式(1)计算阻垢率  $E$ :

$$E = \frac{c_2 - c_1}{c_0 - c_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $E$ —阻垢剂的阻垢率,%; $c_0$ —溶液混合前的钙离子浓度的一半,mg/L; $c_1$ —未加阻垢剂混合溶液中的钙离子浓度,mg/L; $c_2$ —加阻垢剂后混合溶液中的钙离子浓度,mg/L。

(3)电镜扫描观察

采用微电子光束(微束)对结垢晶体进行形貌观察,通过高倍率下观察加入阻垢剂与未加阻垢剂的微细结构改变情况,确定阻垢剂的阻垢机理。

(4)应用效果评价

先将 K1g1 油藏采出水与 K1g3 油藏采出水按 4:6 比例混合,再经过气浮排除水中氧气,并添加杀菌剂杀菌减缓注水系统腐蚀;然后向混合水样中加入一定量的阻垢剂,在规定温度下恒温静置 24 h,测定结垢量  $m_1$ ,并作不加阻垢剂的对比实验。按式(2)计算阻垢剂的阻垢率:

$$E = (1 - \frac{m_1}{m_0}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $E$ —阻垢剂的阻垢率,%; $m_1$ —混合水加入阻垢剂后的结垢量,mg/L; $m_0$ —未加阻垢剂的结垢量,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 注入水水质分析

K1g1 油藏采出水与 K1g3 油藏采出水的水质分析结果见表 1。由表 1 可知,酒东油田 k1g1 油藏采出水的  $Ca^{2+}$  含量高,而 k1g3 油藏采出水中得  $HCO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  含量高,两种水样水型不同,含有大量的成垢离子,混合后有成垢的可能。

表 1 K1g1 油藏采出水与 K1g3 油藏采出水的水质分析

水样	阳离子含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )			阴离子含量/ (mg·L <sup>-1</sup> )			矿化度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	水型	pH 值
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
K1g1 采出水	1630	130	23938	39481	411	677	66267	MgCl <sub>2</sub>	6.0
K1g3 采出水	986	208	42434	66342	1028	1185	112183	CaCl <sub>2</sub>	6.5

2.2 配伍性分析

酒东油田注入水采用 K1g1 油藏采出水和 K1g3 油藏采出水的混合水,为确定两个油藏采出水的配伍性,将两个油藏采出水按不同比例混合,然后在常压下分别测定不同温度(30、50、70 °C 下静置 48 h 的结垢量,结果见表 2。由表 2 可知,K1g1 油藏采出水和 K1g3 油藏采出水的配伍性差、结垢量大,垢样主要是碳酸盐垢,并有少量的硫酸盐垢。在相同比例下,随着温度的升高,结垢量增加。在相同时间

表 2 K1g1 油藏采出水、K1g3 油藏采出水按不同比例混合后在不同温度下的结垢量(48 h)

K1g1、K1g3 体积比	30 °C 下的结垢量/(mg·L <sup>-1</sup> )			50 °C 下的结垢量/(mg·L <sup>-1</sup> )			70 °C 下的结垢量/(mg·L <sup>-1</sup> )		
	碳酸盐垢	硫酸盐垢	总垢量	碳酸盐垢	硫酸盐垢	总垢量	碳酸盐垢	硫酸盐垢	总垢量
1:9	466	44	510	502	63	565	517	65	582
2:8	510	18	528	527	68	595	552	72	624
3:7	566	27	623	584	71	655	592	76	668
4:6	656	30	686	679	76	755	698	81	779
5:5	599	40	639	684	80	764	721	85	806
6:4	716	40	756	780	89	869	791	92	883
7:3	719	42	761	792	100	892	840	102	942
8:2	860	32	892	947	61	1008	986	70	1056
9:1	722	20	742	844	41	885	844	50	894

下,随着K1g1油藏采出水所占比例的增加,总结垢量、硫酸盐垢呈先增加后降低的趋势,当K1g1、K1g3采出水比例为8:2时总结垢量最大,K1g1、K1g3采出水比例为7:3时产生硫酸盐垢的量最大。

酒东油田两种注入水水源(K1g1油藏采出水和K1g3油藏采出水)因水型不同,含有大量的结垢离子(主要成垢阳离子为 $\text{Ca}^{2+}$ ,主要成垢阴离子为 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ )配伍性差,结垢量大,结垢类型为碳酸盐垢,且含有少量的硫酸盐垢<sup>[5]</sup>。同时在垢样形成过程中,包裹了少量的氯化钠形成包裹垢。

### 2.3 阻垢剂的筛选

不同加量下,7种阻垢剂分别对硫酸钙垢和碳酸钙垢的阻垢效果见表3和表4。由表3和表4可以得出,这7种阻垢剂对碳酸钙垢的阻垢效果较好,阻垢率均达到85%,PASP的阻垢效果最好,加剂量为10 mg/L时对碳酸钙阻垢率达到96.2%,随着加剂量的增加阻垢效果降低。随着加剂量的增大,阻垢剂对硫酸钙垢的阻垢效果先增强后减弱,7种阻垢剂对硫酸钙垢的阻垢效果较差,阻垢率均小于85%,其中PASP、PESA、DTPMP·Na7对硫酸钙垢的阻垢效果相对较好。

### 2.4 扫描电镜分析

阻垢剂筛选实验中的空白样和加入30 mg/L的

PASP后形成的碳酸钙垢、硫酸钙垢的扫描电镜图片见图1和图2。

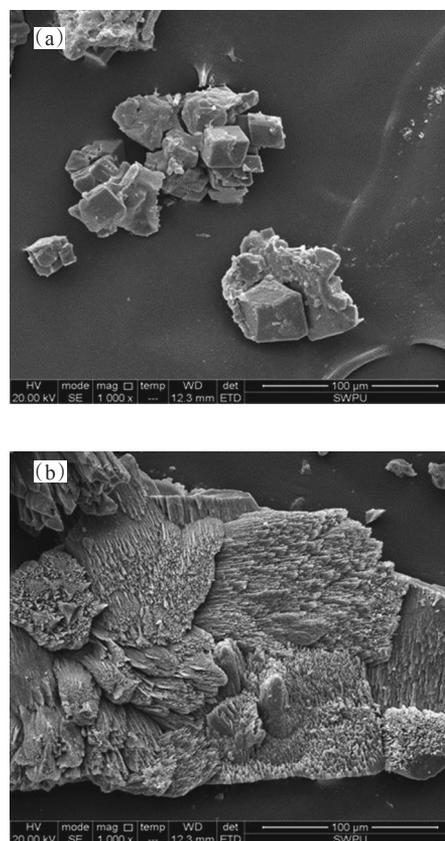


图1 未加阻垢剂(a)和加入30 mg/L PASP后(b)所形成碳酸钙垢的扫描电镜图

表3 几种阻垢剂对碳酸钙垢的阻垢率

加剂量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	阻垢率/%						
	PASP	EDTMPs	PESA	ATMP	PBTCA	DTPMP·Na7	HDTMP·K6
5	83.3	79.2	80.0	75.8	76.5	86.7	75.6
10	96.2	82.1	85.1	77.6	78.3	88.2	80.1
30	88.1	85.3	91.4	82.2	85.4	91.6	85.3
50	82.3	80.6	88.3	87.3	83.4	82.4	82.5
80	80.4	75.4	80.4	84.9	80.8	76.4	80.4

表4 几种阻垢剂对硫酸钙垢的阻垢率

加剂量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	阻垢率/%						
	PASP	EDTMPs	PESA	ATMP	PBTCA	DTPMP·Na7	HDTMP·K6
10	70.1	48.6	65.2	40.1	52.8	68.3	70.5
30	75.4	60.3	69.3	47.0	52.5	70.2	72.6
50	73.0	58.4	68.6	55.6	50.7	72.4	75.0
80	69.2	50.2	66.4	50.9	45.2	72.8	70.3

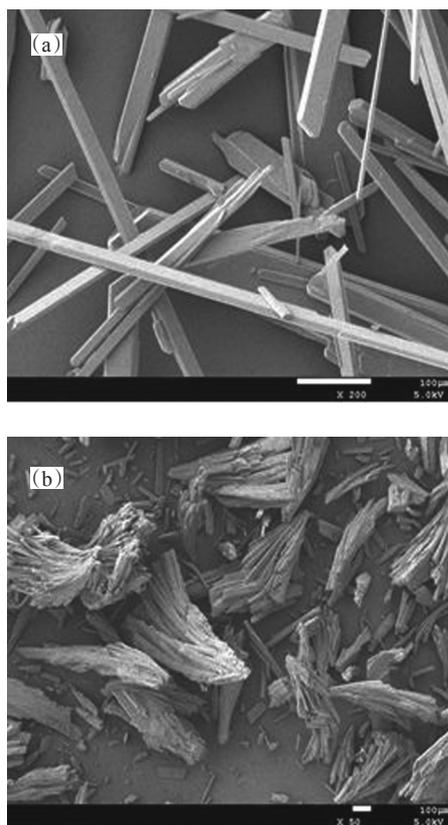


图2 未加阻垢剂(a)和加入 30 mg/L PASP后(b)所形成硫酸钙垢的扫描电镜图

由图1可以看出,在未加阻垢剂时所形成的碳酸钙晶体是非常规则的正六面体结构,而在加入PAS P后,所形成的 $\text{CaCO}_3$ 晶体为较疏松的棉絮状。由图2可以看出,未加阻垢剂时所形成的硫酸钙为规整的针状晶体,而加入PAS P后,所形成的 $\text{CaSO}_4$ 晶体为疏松状,说明加入的PAS P使 $\text{CaSO}_4$ 晶体也发生了畸变。

PASP的结构(见图3)中羧基( $-\text{COOH}$ )基团数目较多,在水中水解形成羧基负离子( $-\text{COO}^-$ )与水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 螯合,形成溶于水的螯合分子, PASP与 $\text{CO}_3^{2-}$ 争夺与 $\text{Ca}^{2+}$ 的结合机会,降低了 $\text{CaCO}_3$ 的生成量。部分PAS P吸附到晶体表面,随着晶体的不断长大被卷入晶格中,使晶体发生错位,在晶体内部

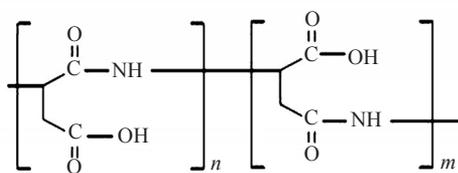


图3 PASP结构图

形成孔洞,导致分子间的相互作用减少,改变了晶体原有的成长方向,使晶体形态发生改变,妨碍了晶体的成长。

## 2.5 酒东注入水的使用效果评价

2019年6月13日,向酒东油田注入水(K1g1油藏采出水与K1g3油藏采出水按4:6比例混合)加入一定量的阻垢剂(PASP、PESA、DTPMP·Na7和ATMP),然后在50℃下静置48h,阻垢剂对酒东油田注入水的阻垢效果见表5。由表5可以得出,PASP、PESA、DTPMP·Na7对酒东油田注入水的阻垢率可达到85%,其中PAS P的阻垢效果最好,加剂量30 mg/L时的阻垢率为89%。

表5 几种阻垢剂对酒东油田注入水的阻垢效果

加剂量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	阻垢率/%			
	PASP	PESA	DTPMP·Na7	ATMP
10	79.6	79.1	80.6	72.0
30	89.1	85.8	81.6	76.5
50	86.7	85.0	86.9	79.6
80	84.5	85.7	88.0	81.7

注:酒东油田注入水在50℃、48h时未加入阻垢剂的结垢量为824 mg/L。

## 3 结论

酒东油田注入水采用的地层采出水,因含有大量的成垢离子,易在注水管路内形成碳酸钙型垢。PAS P对酒东油田注入水有较好的阻垢效果,加剂量为30 mg/L时的阻垢率为89%。PAS P能使碳酸钙、硫酸钙的晶格发生畸变,从而达到阻止结垢的目的。

### 参考文献:

- [1] 孟园园, 任呈强, 郑云萍, 等. 油井结垢规律及其控制措施[J]. 化工进展, 2015, 34(S1): 202-206.
- [2] 陈新萍, 徐克明, 李睿, 等. 三元复合驱高含硅除垢剂的研制[J]. 大庆石油学院学报, 2003, 27(2): 37-41.
- [3] 尹先清, 伍家忠, 高新华, 等. 渤南油田采油污水处理方法研究[J]. 油田化学, 2002, 19(2): 154-156.
- [4] 左景架, 任韶然, 于洪敏, 等. 油田防垢技术研究与应用进展[J]. 石油工程建设, 2008, 34(2): 7-14.
- [5] 路遥, 陈立滇. 油田水结垢问题[J]. 油田化学, 1995, 12(3): 281-286.

- [6] EI DAHAN H A, HEGAZY H S. Gypsum scale control by phosphate ester[J]. *Desalination*, 2000, 127(2):111-118.
- [7] EDWARDS M, HIDMI L, GLADWELL D. Phosphate inhibition of soluble copper corrosion by-product release [J]. *Corros Sci*, 2002, 44(5):1057-1071.
- [8] DYER S J, ANDERSON C E, GRAHAM G M, et al. Thermal stability of amine methyl phosphonate scale inhibitors [J]. *J Petrol Sci Eng*, 2004, 43(3): 259-270.
- [9] KOSKAN L P. Process for the manufacture of anhydro polyamino acids and polyamino acids: US5057597[P]. 1991-10-15.
- [10] KOSKAN L P. Polyaspartic acid manufacture: WO95/00479 [P]. 1995-01-05.
- [11] LI Jianbo, TANG Mingjin, YE Z R, et al. Scale formation and control in oil and gas fields: A review [J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2017, 38(5):661-670.

### Scaling Mechanism and Countermeasures of Water Injection System in Jiudong Oilfield

LI Yanqi, LIN Yuanping, XUE Xinru, LI Laihong, TAN Xiaoqiong, NIAN Dahai

(Research Institute of Engineering Technology, Yumen Oilfield Branch Company, PetroChina, Jiuquan, Gansu 735019, P R of China)

**Abstract:** In order to solve the serious scaling problem of water injection system in Jiudong oilfield, the scaling cause of injection water (K1G1 mixed with produced water from K1G3 reservoir) in Jiudong Oilfield was studied, the effect of 7 kinds of scale inhibitors on calcium carbonate scale and calcium sulfate scale was evaluated, and the crystal structure of scale was observed by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the scaling type of the injection water was calcium carbonate, with a small amount of calcium sulfate scale. The scale inhibition effect of polyaspartic acid (PASP) was the best. It was found that the carboxylic acid anion contained in the molecular structure of PASP could react with  $\text{Ca}^{2+}$  to form soluble chelating molecules in water, and PASP adsorbed on the surface of the crystal, which reduced the intermolecular force and destroyed the crystal structure, as a result, the crystal morphology was aberrated and the formation of crystals was effectively prevented. By adding PASP into the injected water in Jiudong Oilfield, the scaling problem of produced water reinjection could be solved.

**Keywords:** Jiudong oilfield; scaling; mechanisation; measures

(上接第300页。continued from p.300)

### Preparation and Enhanced Oil Recovery Performance of Amphiphilic Nanoparticle

WANG Gang<sup>1,2</sup>, MAO Pengcheng<sup>1</sup>, TAN Hua<sup>1</sup>, ZHU Jiaping<sup>1</sup>, SUN Ao<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, P R of China; 2. Guangdong Research Center for Unconventional Energy Engineering Technology, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, P R of China; 3. Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery (Ministry of Education), Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, P R of China)

**Abstract:** In order to meet the requirement of tertiary oil recovery technology under the condition of high temperature and high salt reservoir in Hade oilfield, Pickering emulsion template method was used to modify  $\text{SiO}_2$  nanoparticle with aminopropyl triethoxysilane and perfluorooctanoic acid, and amphiphilic nanoparticle with hydrophilic amino group and hydrophobic fluorocarbon chain was prepared. The effects of temperature and the concentration of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  on the interfacial tension between amphiphilic nanoparticle dispersion fluid and simulated oil were studied. The migration law of nanoparticle in porous media and the performance of oil recovery were investigated. The results showed that the amphiphilic nanoparticle had good salt tolerance and temperature resistance. The dosage of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and temperature had no significant effect on the interfacial activity of amphiphilic particle, and the interfacial tension between amphiphilic nanoparticle dispersion fluid and simulated oil maintained at the order of  $10^{-2}$  mN/m. Although the amphiphilic nanoparticles adsorbed on the pore surface of core, which slowed down the migration rate of some particles in amphiphilic nanoparticle dispersion fluid, desorption and migration of the core could be realized through Brownian motion. The final adsorption capacity of amphiphilic nanoparticle in porous media was less than 10%, showing excellent adsorption resistance. Amphiphilic nanoparticle could improve oil recovery under the condition of high temperature and high salt. Under the condition of 120 °C and salinity of 215 g/L, the recovery factor increased by 10.1 percentage points over water injection after 0.5 PV 0.6% amphiphilic nanoparticle dispersion solution was injected. Amphiphilic nanoparticle combined the advantage of molecular surfactant and homogeneous particle, and had good interfacial activity and stability.

**Keywords:** amphiphilic nanoparticle; enhanced oil recovery; interfacial activity; temperature resistance and salt tolerance