

文章编号:1000-4092(2022)03-564-07

油田开发用绿色阻垢剂的研究进展*

凌 革¹,李张洁²,李宁博¹,朱金权²

(1. 中国石化西北油田分公司采油四厂,新疆 乌鲁木齐 830011;2. 西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500)

摘要:结垢对石油开采影响严重,加入阻垢剂是目前抑制结垢最有效的方法之一。本文介绍了传统阻垢剂在油田上应用面临的问题,如污染环境和耐高温性能差等;综述了绿色阻垢剂的研究现状,重点介绍了聚环氧琥珀酸和聚天冬氨酸等绿色阻垢剂,从引入羧基、氨基、酰胺基等改性基团的方向阐述了增强阻垢剂性能的方法及阻垢机理;最后,展望了绿色阻垢剂的发展方向,对该领域未来发展具有参考价值。

关键词:油田开发;绿色阻垢剂;研究进展;综述

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.030

中图分类号:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



石油开采过程中,非油气层的水被不断注入油气层中,打破了地层水中原本的离子平衡,容易发生结晶^[1],形成CaCO₃、CaSO₄、Ca₃(PO₄)₂等水垢^[2]。地面管道设施、分离器和加热器是水垢沉积的主要部位。水垢对油气田生产造成的危害十分严重,轻则导致设备传热不均匀,重则导致输油管道堵塞甚至损坏设备^[3]。自然条件下水垢为结晶度较高的致密晶体,这给水垢清除带来巨大挑战。油田水结垢是石油开采过程中的一大难题,有效抑制油田水结垢对石油开采具有重要意义。目前解决油田水结垢问题的最有效方法是添加阻垢剂,为了减小水垢对石油开采的影响,研究人员对油气田中阻垢剂的研究成果越来越多,阻垢剂主要分为天然高分子阻垢剂、磷酸盐阻垢剂、聚合物类阻垢剂、磺酸基类阻垢剂和绿色阻垢剂^[4]。本文简要介绍了阻垢剂的发展,结合阻垢机理详细阐述了绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸(PESA)和聚天冬氨酸(PASP)及其羧基、氨基、酰胺基、磺酸基、羟基等改性基团改性的衍生物研究现状,并提出了绿色阻垢剂今后研发的方向。

1 阻垢剂的发展

阻垢剂的阻垢机制是通过破坏水垢形成过程中的某一环节或几个环节而实现抑制水垢产生的目的^[5]。20世纪30年代,天然高分子阻垢剂,如木质素、丹宁可用于阻止水垢形成,但存在性能不稳定且用量大的缺点。20世纪50年代,为加强阻垢性能,天然高分子阻垢剂逐渐被无机磷酸盐类阻垢剂取代,如三聚磷酸钠。20世纪60年代,开发了有机磷酸盐类阻垢剂,如氨基三亚甲基磷酸。磷酸盐阻垢剂的阻垢效果良好且性能稳定,在很长一段时间内霸占着阻垢剂使用排行榜第一。但磷酸盐阻垢剂中含有大量的磷元素,容易造成水体富营养化,严重破坏水环境,危害人类生存与发展^[6]。因此,20世纪70年代,合成了聚合物类阻垢剂,如水解聚马来酸酐,阻垢性能更好,但对钙的容忍度较低。20世纪90年代,开发了稳定性和抗温性更强的磺酸基类阻垢剂,如AA-甲基丙烯酸磺酸共聚物。由于传统阻垢剂难以降解,人们逐渐意识到其对生态环境

* 收稿日期:2022-04-27;修回日期:2022-05-26。

基金项目:中国石化西北局科技项目“顺北断溶体油藏储层敏感性及注水水质标准研究”(项目编号 202102ZB0072)。

作者简介:凌革(1986—),男,工程师,成都理工大学油田化学专业(2010),研究方向为采油集输化学工艺,通讯地址:830011 新疆维吾尔自治区阿克苏地区沙雅县第四小学对面,E-mail:zhangjieli1118@163.com。

的潜在威胁。20 世纪末,开发了绿色环保型阻垢剂,如聚环氧琥珀酸、聚天冬氨酸^[7]。绿色环保型阻垢剂无磷无氮兼具良好的生物降解性,不会对水体造成污染,一直是阻垢剂领域的研究热点。2015 年我国颁布了强制性国家标准 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》中规定:排放水中磷的总含量不得高于 1.0 mg/L。为此,阻垢剂应从源头上减少磷的排放、保护生态环境方面着手研究,向无毒无污染的绿色阻垢剂方向发展。

2 绿色阻垢剂

绿色阻垢剂是在构建环境友好型社会的发展趋势下研发的,具有阻垢效率高、可生物降解、绿色无污染等优点^[8]。目前,油田最常见的绿色阻垢剂为:聚环氧琥珀酸(PESA)和聚天冬氨酸(PASP)^[9]。为了提高这两种绿色阻垢剂在各大油田上的阻垢效果,近年来很多研究人员将电负性大、更容易与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 等金属阳离子螯合或使金属阳离子在溶液中溶解性增大的基团引入 PESA 和 PASP 中^[10]。表 1 总结了几种常用于对 PESA 和 PASP 进行改性的官能团及其生物降解能力。

表 1 绿色防垢剂常用的改性基团及其作用^[2]

基团名称	化学式	阻垢性质	生物降解性
羧基	—COOH	亲水基团,对金属阳离子有螯合作用和晶格畸变作用,破坏水垢形成,并有一定除垢性能	易生物降解
磺酸基	—SO ₃ H	强极性的亲水基团,稳定性好,可提高阻垢剂的耐高温、耐盐性,具有阈值效应,可降低阻垢剂的用量	难生物降解
酯基	—COO—	含孤电子对的活泼基团,吸附作用强,可改变晶体生长,使垢发生变形	增加酯基数量可增加生物降解性
羟基	—OH	亲水基团,可增加金属离子在水溶液也中的溶解度	易生物降解
含氮基团	—NH ₂ —CO— NH—	亲水基团,可增加金属离子在水溶液也中的溶解度,尤其对提 CaCO_3 垢的阻垢性能很好,使方解石转变为热力学不稳定的钙矾石	易生物降解

2.1 聚环氧琥珀酸阻垢剂

聚环氧琥珀酸阻垢剂(PESA)是 20 世纪 90 年代由美国研发的一种无磷无氮的绿色阻垢剂^[11],具有很好的生物降解性且环境适应能力相对较好,适用

于碱和金属浓度较高的水环境。PESA 分子中含有多个羧基,溶于水后电离产生羧基负离子,一方面,羧基负离子在碱性条件下可以使阻垢剂分子的链状结构由弯曲变为直链,暴露更多的负电基团,更容易吸附、卷入水垢微晶,使水垢晶体发生畸变,影响水垢晶体生长或使水垢的晶型发生转变,从而抑制水垢的形成;另一方面,羧基可以与钙镁等离子螯合形成可溶性螯合物,增加其溶解度,从而达到阻垢的目的^[12]。PESA 的一般合成路线为:首先将顺丁烯二酸酐在碱性条件下进行水解得到顺丁烯二酸钠;然后在催化剂(钨酸钠)和氧化剂(双氧水)共同作用下顺丁烯二酸钠进行环氧化生成环氧琥珀酸钠;最后环氧琥珀酸钠在引发剂(氢氧化钙)的作用下聚合生成聚环氧琥珀酸。

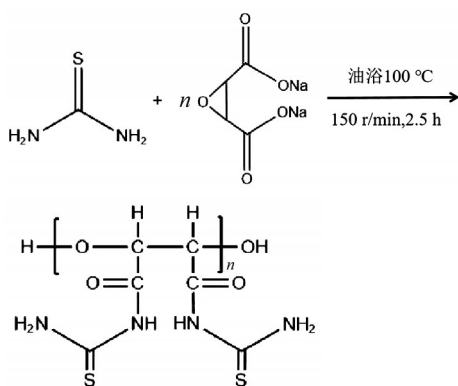
Boak 等^[13]通过静态和快速控制沉淀法验证了 PESA 对 CaCO_3 垢的阻垢效率良好,但阻 CaSO_4 垢效果一般。Khormali 等^[14]对比了 PESA 和阻垢剂水解聚马来酸酐(HPMA)、聚天冬氨酸(PASP)和聚丙烯酸(PAA)对 CaCO_3 晶体形成和生长的抑制效果,抑制效果由大到小依次为:PESA>PASP>HPMA>PAA,加入 PESA 阻垢剂的溶液中 CaCO_3 晶体体积平均粒径最小,最终溶液中的 Ca^{2+} 浓度最高。分析认为,因为 PESA 与 Ca^{2+} 之间可形成 4 个 Ca—O 键,形成的键的数目最多,相互作用最强,由此阻碍晶体的生长,达到更好的阻垢效果。

PESA 具有很好的阻垢潜力,但是 PESA 的耐高温性能差,具有阈值效应,限制了它的应用范围^[15],所以对 PESA 的研究重点是拓宽 PESA 的适用范围,包括拓宽适用温度、提高离子浓度上限等,为增强 PESA 的阻垢性能,研究人员通过引入了一些改性基团,研发了一系列聚环氧琥珀酸的衍生物阻垢剂。

2.1.1 引入改性基团增强 PESA 性能

(1) 引入 $-\text{NH}_2$ 增强吸附能力

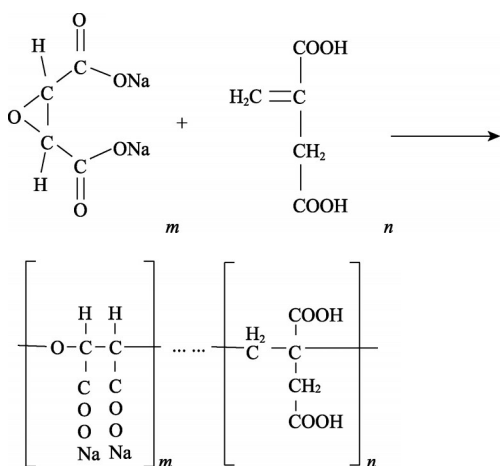
$-\text{NH}_2$ 的电负性大,更容易吸附结垢阳离子,从而增加阻垢剂分子对结垢阳离子的吸附分散和螯合能力。肖静等^[16]引入 $-\text{NH}_2$ 合成硫脲环氧琥珀酸(CSN-PESA),反应式见图 1。CSN-PESA 对 CaCO_3 的阻垢率达到了 96.1%,比 PESA 的高 22.1%,其原因是 CSN-PESA 中引入了新的极性基团 $-\text{NH}_2$,加强了对 Ca^{2+} 的静电吸附和螯合能力,减少了阳离子

图1 CSN-PESA合成反应式^[16]

与阴离子的结合,破坏了晶体的生成,达到提高阻垢率的效果。

(2)引入—COOH增强螯合和晶格畸变能力

—COOH对结垢阳离子兼具螯合增溶和晶格畸变的作用,增加PESA中—COOH的数量有利于提升PESA的阻垢率。柳鑫华等^[17]利用衣康酸改性PESA得到衣康酸-环氧琥珀酸(IA-PESA),反应式见图2。在50 °C、IA-PESA用量为6 mg/L时,IA-PESA对CaCO₃水垢和CaSO₄水垢的阻垢率接近100%,当温度升至70 °C时,阻垢率有所下降,但仍在90%以上。在相同的实验条件下,不管是对CaCO₃水垢还是对CaSO₄水垢,IA-PESA的阻垢率均比PESA的阻垢率高5%~10%。通过探究IA-PESA的阻垢机理,他们发现IA-PESA可以破坏CaCO₃的晶体结构,更多的一COOH更容易使CaCO₃晶体从结构致密的方解石向结构松散的球霰石转变,造成CaCO₃晶体的晶格畸变,从而更易被水冲走,达到提高阻垢率的目的^[18]。

图2 IA-PESA合成反应式^[17]

(3)引入—CO—NH—增强生物降解、吸附和螯合能力

—CO—NH—基团不仅可以提升阻垢剂PESA的生物降解能力,还可以提升阻垢剂PESA的吸附分散能力,有利于对结垢阳离子的螯合,同时—CO—NH—的强极性对增加PESA的氢键数量、增加PESA的溶解度、提高阈值也有很好的作用。Zhang等^[19]利用L-精氨酸引入—CO—NH—合成了L-精氨酸-聚环氧琥珀酸(Arg-PESA),在相同温度下,Arg-PESA的阻垢率比PESA的高,当投加量均为6 mg/L时,Arg-PESA对CaCO₃的阻垢率可达到100%,而PESA对CaCO₃的阻垢率不到80%,此外Arg-PESA对Ca₃(PO₄)₂的阻垢率可达到80%以上。图3为Arg-PESA阻垢机理示意图,未加Arg-PESA时,CaCO₃晶体正常生长,形成方解石水垢;加入Arg-PESA后,Arg-PESA吸附于CaCO₃表面活性位点,与Ca²⁺螯合,影响CaCO₃晶面生长而抑制水垢的形成。

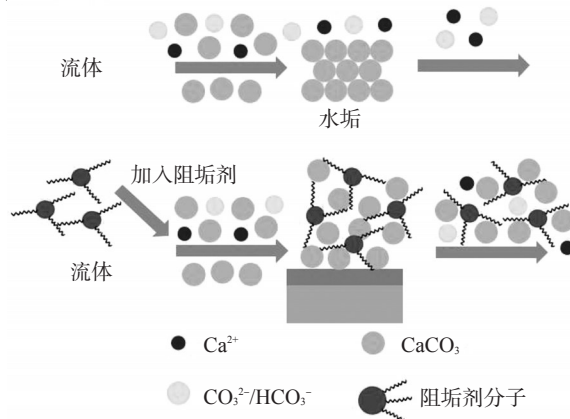
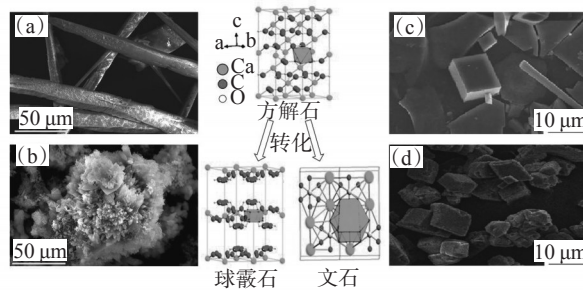


图3 Arg-PESA阻垢机理示意图

图4为加入IA-PESA^[17]和Arg-PESA^[19]前后CaCO₃晶体的SEM图。使用改性后的阻垢剂后CaCO₃垢晶体破碎,由致密且形状规则的方解石转化为不

图4 未加阻垢剂(a)、(c),加入IA-PESA(b),加入Arg-PESA(d)的CaCO₃的SEM图

规则、呈现花状、内部疏松的球霏石和文石, 让气泡更容易进入水垢而悬浮或浮出水面, 被水冲走, 抑制 CaCO_3 水垢的形成。

2.1.2 其他共聚改性

最近报道了多个通过多种有机物共聚引入多种改性基团合成 PESA 的衍生物, 阻垢性能优异。邹凯然等^[20]采用三元共聚法制备的 LC-T-PESA, 加剂量为 10 mg/L 时对 CaCO_3 的阻垢率达到 99%, 性能优异。LC-T-PESA 的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ 基团对 Ca^{2+} 的吸附和螯合影响了晶体的生长, 使得 CaCO_3 垢从形貌规则、结构致密的方解石变为形貌不规则、蓬松的球霏石, 晶型发生改变, 形成的晶体尺寸更小、不易附着在管道内壁。Chen 等^[21]合成的环氧琥珀酸-草酸-烯丙基乙氧基羧酸酯 (ESA/IA/SMAS), 加剂量为 4 mg/L 时对 CaSO_4 的阻垢率可达到 99%, 说明 ESA/IA/SMAS 具有优异的阻垢性能。

2.2 聚天冬氨酸阻垢剂

聚天冬氨酸 (PASP) 阻垢剂也是无污染、无毒无害、易生物降解的绿色阻垢剂。PASP 分 α 、 β 型结构, 分子中也含有羧基, 羧基电离产生的羧基负离子与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子螯合, 从而增加金属离子的溶解度达到阻垢的目的^[22]。图 5 为目前 PASP 的合成路线, 首先合成中间体聚琥珀酰亚胺 (PSI), 然后 PSI 在碱性条件下水解得到 PASP。PSI 合成根据原料的不同主要有以 *L*-天冬氨酸 (*L*-Asp) 为反应物合成和以马来酸酐 (MA) 与铵盐为反应物合成两种^[23-24]。

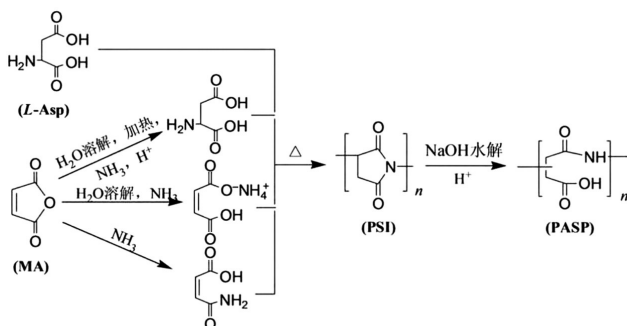


图 5 PASP 合成路线^[22]

2.2.1 引入改性基团增强 PASP 性能

(1) 引入 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 增强生物降解、吸附和螯合能力

引入 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 增强阻垢剂的吸附分散、螯合增溶能力, 不仅对 PESA 适用对 PASP 也适用。用

聚琥珀酰亚胺 (PSI) 和组氨酸为原料, 通过对 PSI 进行开环修饰合成的组氨酸聚天冬氨酸 (His-PASP)^[25], 加剂量为 6 mg/L 时对 CaCO_3 的阻垢效率达到 100%, Ca^{2+} 浓度为 800 mg/L 下, His-PASP 比 PASP 的阻垢率高近 10%。His-PASP 中引入孤电子对官能团 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 与垢晶体成键, 吸附分散加强, 使晶体分散更均匀, 减少晶体之间相互接触生成水垢, 同时 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 与 Ca^{2+} 螯合, 减少了 Ca^{2+} 与阴离子结合的可能性, 提高了耐高浓度 Ca^{2+} 的能力^[26]。Huang 等^[27]利用赖氨酸将 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 引入 PSAP 侧链得到的聚天冬氨酸衍生物 (Lys-PASP), 对 CaCO_3 的阻垢率达到 94%, 阻垢效果优异。

(2) 引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 增强耐高温性能

含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的阻垢剂被广泛应用于油田井下和井上结垢抑制, 因为含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 阻垢剂在高矿化度下有优异的阻垢性能, 同时也可以提高阻垢剂的热稳定性, 提高阻垢剂的适用温度^[28], 目前关于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 提高阻垢剂在高温、高矿化度下的阻垢性能的文獻还比较少, 有待深入探究。Zhao 等^[29]合成的一种环保的接枝共聚物 PASP/ASA, 在 80 °C 下对 CaSO_4 阻垢率可达到 100%, 在 70 °C 对 CaCO_3 阻垢率可以达到 97.59%, 相对于同等条件下的 PASP 阻垢性能更好。这是因为 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是一种强有机酸, 其酸度与一般无机酸相似, 有助于增强阻垢剂分子对 Ca^{2+} 的螯合增溶和吸附分散能力^[30]。

(3) 引入 $-\text{OH}$ 增强吸附能力

姜媛^[31]以 *L*-苏氨酸 (*L*-THR) 和 PSI 为原料进行氨解反应, 得到含羟基的聚天冬氨酸衍生物, 在最佳反应条件为 20 °C、pH=8.5~9、反应时间为 22 h、THR 和 PSI 质量比为 3:17 下合成的改性产物的对 CaCO_3 的阻垢率可达 99.3%。衍生物侧链延长有利于功能性基团位置调整, 使其更容易与 CaCO_3 晶格匹配, 提高阻垢性能。Chen 等^[32]用丝氨酸为开环剂合成的丝氨酸-聚天冬氨酸 (Ser-PASP), 对 CaCO_3 、 CaSO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的抑制作用比 PASP 的明显提高, 加剂量为 4 mg/L 时, Ser-PASP 对 CaCO_3 的阻垢率接近 100%, 在高钙离子浓度下, Ser-PASP 比 PASP 阻垢性能更好。在 22 mg/L 抑制剂作用下对 CaSO_4 的阻垢率达到 100%, 因为 Ser-PASP 兼具 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$, 可提高对 Ca^{2+} 的螯合能力, 破坏晶体生长习性, 导致晶格变形^[33]。引入 $-\text{OH}$ 改性

的聚天冬氨酸虽然对 Ca^{2+} 的吸附能力增强了,但是在耐高温方面没有表现出优势,在引入—OH 的同时考虑引入其他对耐高温有利的基团应该会有更好的效果。

2.2.2 其他共聚改性

目前对 PASP 的改性提高阻垢性能已经不局限于直接引入改性基团,研究人员将氧化淀粉、功能化二氧化硅、氧化石墨烯等引入 PASP,提高 PASP 分子中—COOH、—NH₂ 等极性基团的数量,增强吸附、螯合 Ca^{2+} 后的溶解度,增强 PASP 晶格畸变能力。

Chen 等^[34]用 PSI 和氧化淀粉合成了聚天冬氨酸/氧化淀粉共聚物(PASP/OS)。经过氧化的淀粉含有的一COOH 更多,相同条件下相比于 PASP 存在的优势有:更少的投入量就可以对 CaCO_3 达到 100% 阻垢率(8 mg/L 即可达到 100% 阻垢率)、更耐高温(100 °C 下对 CaCO_3 阻垢率为 83.57%)、热稳定性更好(80 °C 保持 18 h 对 CaCO_3 阻垢率为 80.93%)、耐碱性更好(pH 值为 12 时对 CaCO_3 阻垢率为 68.52%)。PASP/OS 中含有更多的极性基团、孤电子对,对新形成的垢晶体进行吸附分散,对 Ca^{2+} 等金属粒子进行螯合,对老垢有晶格畸变的能力,从而更耐高温、更耐高 Ca^{2+} 浓度,阻垢性能更强。

富含—NH₂ 的纳米二氧化硅($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$)的比表面积大、空间位阻小、反应位点多。Cheng 等^[35]利用 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 与 PSI 反应合成 $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ 修饰的聚天冬氨酸($\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{PASP}$),阻垢性能优于 PASP,对 CaSO_4 的阻垢率接近 100%,且抗高温性、稳定性更好。一方面, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{PASP}$ 可吸附和螯合结垢阳离子,防止溶液中的结垢阳离子与阴离子作用沉淀;另一方面, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{PASP}$ 可与 CaSO_4 晶核相互作用,破坏结晶过程,保持晶体颗粒分散在水悬浮液中,从而抑制其沉降或黏附,但是对 CaCO_3 的阻垢率不到 70%^[36]。他们并没有对阻 CaSO_4 与阻 CaCO_3 性能差距之大进行分析。

Chen 等^[37]合成了聚天冬氨酸/氧化石墨烯共聚物(PASP/GO)。氧化石墨烯作为一种两性化合物,其分子结构含大量—COOH、—OH、—O—等含氧基团,有利于提高阻垢性能;PASP/GO 对 CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢率达到 100%。同时,对其他因素包括温度、时间、pH 和 Ca^{2+} 浓度进行了探究。结果表明,PASP/GO 具有良好的阻垢性能。

另外,还有研究人员在改性提高 PASP 阻垢性能的同时引入荧光基团,以便于实时监测水系统中阻垢剂浓度,PASP 的性能提升已经向实用便捷方向发展,同时合成方法绿色化也值得探究,以用于其他 PASP 改性。Yuan 等^[38]首次采用无溶剂、无催化剂的绿色合成方法制备了环保型姜黄素-柠檬酸-天冬氨酸聚合物(PCCA)阻垢缓蚀剂。PCCA 具有非常优越的荧光标记性能、优异的结垢性能,适用于高温、高硬度、高硫酸盐浓度、长时间防止硫酸钙水垢生长的情况。

2.3 其他绿色阻垢剂

除了聚环氧琥珀酸和聚天冬氨酸及其衍生物之外,研究人员还从天然高分子化合物、烷基乙氧基羧酸酯(AEC)等化合物中研发了一些阻垢性能良好的绿色阻垢剂^[39],但由于天然高分子自身不稳定,还有待于改性研究。以下列举了几种近年发表的其他绿色阻垢剂及其阻垢性能。利用超支化聚乙烯亚胺(HPEI)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)合成的超支化阻垢缓蚀剂(CHPEI-AMPS),对 CaCO_3 垢的阻垢率达到 95.4%^[40]。利用 *N,N'*-(3,6,9,12-四氮杂十四烷-1,14-二基)双(4-十二烷基苯磺酸盐)和马来酸酐合成的阻垢剂,加剂量为 7 mg/L 时对 CaSO_4 垢的阻垢率可达 100%^[41]。利用木糖醇和柠檬酸合成的端羧基超支化型绿色阻垢剂,加剂量为 24 mg/L 时对 CaCO_3 垢的阻垢率达 91.6%;加剂量为 15 mg/L 时对 CaSO_4 垢的阻垢率达 94.7%^[42]。以提纯没食子酸 GA 为阻垢剂,对 CaCO_3 垢的阻垢率可达 100%^[43]。以木薯叶提取物 CLE 为阻垢剂,对 CaCO_3 垢的阻垢率达 76.1%^[44]。将提纯后的叶酸和菊粉按比例混合得到的混合物为阻垢剂,对 CaCO_3 垢的阻垢率达 76.1%^[45]。

3 问题与展望

目前,很多绿色阻垢剂都显示出较好的阻垢性能,甚至阻垢率可达到 100%,但这些绿色阻垢剂大多针对一种水垢且阻垢机理研究不够深入,另外绿色阻垢剂的成本控制和工业化也有待研究。为获得一种可生物降解、绿色、无毒、经济、不会对环境和生态系统构成任何威胁的油田阻垢剂,还有很多工作要做:

(1)适用于复合水垢的阻垢剂的研发。目前的

绿色阻垢剂只对某一种水垢能发挥阻垢效果,但是同时针对多种水垢就无法显示阻垢效果。

(2)绿色阻垢剂阻垢机理的研究。对绿色阻垢剂阻垢机理的描述还在定性水平上,很少有具体数据的支撑,特别是多种阻垢机理具体的协同效应的探究,更是缺乏数据支撑。

(3)绿色阻垢剂回收再利用。为节约资源、减少油田开发成本,研究绿色阻垢剂的回收再利用意义重大,但是目前几乎没有研究人员就此问题进行深入研究。

(4)绿色阻垢剂合成的工业化。研发目的在于应用,优化合成的路线,利用丰富易得、价格低廉的原料合成,提高产率,加快工业化生产,使绿色阻垢剂可以更快应用于油田开发。

参考文献:

- [1] 郝玉,陈证旭.阻垢剂作用机理介绍及应用前景[J].化学工程师,2020,34(11):58-61.
- [2] 吕宇涛.聚环氧琥珀酸类绿色阻垢剂的合成及性能研究[D].西安:西安石油大学,2020.
- [3] PERONNO D, CHEAP-CHARPENTIER H, HORNER O, et al. Study of the inhibition effect of two polymers on calcium carbonate formation by fast controlled precipitation method and quartz crystal microbalance[J]. J Water Process Eng, 2015, 7: 11-20.
- [4] ZARGA Y, BEN BOUBAKER H, GHAF FOUR N, et al. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation[J]. Chem Eng Sci, 2013, 96: 33-41.
- [5] KUMAR S, NAIYA T K, KUMAR T. Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review[J]. J Pet Sci Eng, 2018, 169: 428-444.
- [6] 曾丽瑶.硫酸钙结垢影响因素及化学阻垢剂合成[D].成都:西南石油大学,2018.
- [7] ZHENG Y, GAO Y, LI H, et al. Chitosan-acrylic acid-poly succinimide terpolymer as environmentally friendly scale and corrosion inhibitor in artificial seawater[J]. Desalination, 2021, 520: 115367.
- [8] WANG C, SHEN T T, LI S P. Investigation of influence of low phosphorous co-polymer antiscalant on calcium sulfate dihydrate crystal morphologies[J]. Desalination, 2014, 348: 89-93.
- [9] 张晓瑞,蒋彩云,张政,等.阻垢剂的研究进展[J].应用化工,2019,48(12):2998-3002.
- [10] LIU D, DONG W B, LI F T, et al. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. Desalination, 2012, 304: 1-10.
- [11] 瓮子文,谢国松,李勇.油田结垢和化学除垢剂的应用[J].化学工程师,2020,34(3):61-65.
- [12] 王素芳,李志元,徐慧,等.油田采出水中缓蚀剂与阻垢剂的配伍性研究[J].现代化工,2021,41(6):197-200.
- [13] SCOTT B L. Factors that impact scale inhibitor mechanisms[D]. Edinburgh: Heriot-Watt University, 2012.
- [14] KHORMALIA A, PETRAKOVA D G, AFSHARI MOEIN M J. Experimental analysis of calcium carbonate scale formation and inhibition in waterflooding of carbonate reservoirs[J]. J Pet Sci Eng, 2016, 147: 843-850.
- [15] 李元镇.荧光示踪型水处理剂的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2018.
- [16] 肖静,曾德芳.改性聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢缓蚀机理研究[J].工业水处理,2017,37(12):68-71.
- [17] 柳鑫华,王孟依,贾静娴,等.衣康酸改性聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢缓蚀性能的研究[J].表面技术,2019,48(3):168-177.
- [18] SHI W Y, XU W, CANG H, et al. Design and synthesis of biodegradable antiscalant based on MD simulation of antiscalant mechanism: A case of itaconic acid-epoxysuccinate copolymer[J]. Comput Mater Sci, 2017, 136: 118-125.
- [19] ZHANG K F, CHEN F J, HAN J, et al. Evaluation of arginine-modified polyepoxysuccinic acid as anti-scaling and anti-corrosion agent[J]. Chem Eng J, 2021, 44(6): 1131-1140.
- [20] 邹凯然,徐斌,樊保民,等.聚环氧琥珀酸衍生物绿色阻垢剂的合成及性能研究[J].工业水处理,2021,41(5):109-113.
- [21] CHEN Y Y, ZHOU Y M, YAO Q Z, et al. Inhibition, dispersion and corrosion performance of a novel modified polyepoxysuccinic acid[J]. Desalin Water Treat, 2019, 173: 223-230.
- [22] 丁惠平,石澍晨,单慧婷,等.改性聚天冬氨酸阻垢剂研究进展[J].化学研究,2016,27(2):260-263.
- [23] POPOV K, RUDAKOVA G, LARCHENKO V, et al. A comparative performance evaluation of some novel "green" and traditional antiscalants in calcium sulfate scaling[J]. Adv Mater Sci Eng, 2016, 16: 7635329.
- [24] PRAMANIK B K, GAO Y H, FAN L H, et al. Antiscalant effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination [J]. Desalination, 2017, 404: 224-229.
- [25] CHEN J X, XU H, HAN J, et al. A green multifunctional antiscalant inhibitor for crystallization control of Ca-scale crystals [J]. Chem Eng J, 2019, 42: 444-453.
- [26] ZHANG Y, YIN H Q, ZHANG Q S, et al. Synthesis and characterization of novel polyaspartic acid/urea graft copolymer with acylamino group and its scale inhibition performance [J]. Desalination, 2016, 395: 92-98.
- [27] 陈智慧,柳鑫华,韩婕,等.多支化聚天冬氨酸衍生物的合成及其阻垢性能研究[J].工业水处理,2017,37(7):51-54.
- [28] 沈克兵.油田回注水腐蚀结垢机理研究[J].石化技术,2021,28(3):163-164.
- [29] ZHAO L N, ZHOU Y M, YAO Q Z, et al. Calcium scale inhibition of stimulated oilfield produced water using polyaspartic

- acid/aminomethanesulfonic acid[J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(15): 3692–3701.
- [30] 方钊, 舒婉婷, 李建波, 等. 聚天冬氨酸/邻氨基磺酸接枝共聚物的合成及阻垢性能[J]. *精细化工*, 2020, 37(11): 2336–2341.
- [31] 姜媛. 含羟基聚天冬氨酸衍生物合成方法及阻垢性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2013.
- [32] CHEN J X, XU L H, HAN J, et al. Synthesis of modified polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition and dispersion capacity[J]. *Desalination*, 2015, 358: 42–48.
- [33] LI C J, ZHANG C Y, ZHANG W P. The inhibition effect mechanisms of four scale inhibitors on the formation and crystal growth of CaCO₃ in solution[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 13366.
- [34] CHEN Y, CHEN X S, LIANG Y N, et al. Synthesis of polyaspartic acid-oxidized starch copolymer and evaluation of its inhibition performance and dispersion capacity[J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2021, 42(13): 1926–1935.
- [35] CHENG Y M, GUO X Y, ZHAO X W, et al. Nanosilica modified with polyaspartic acid as an industrial circulating water scale inhibitor[J]. *npj Clean Water*, 2021, 4(1): 46.
- [36] YAN M F, TAN Q, LIU Z, et al. Synthesis and application of a phosphorous-free and non-nitrogen polymer as an environmentally friendly scale inhibition and dispersion agent in simulated cooling water systems [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(25): 15487–15494.
- [37] CHEN Y, CHEN X S, LIANG Y N. Synthesis of polyaspartic acid/graphene oxide grafted copolymer and evaluation of scale inhibition and dispersion performance [J]. *Diam Relat Mater*, 2020, 108: 107949.
- [38] YUAN X J, DONG S Y, ZHENG Q, et al. Novel and efficient curcumin based fluorescent polymer for scale and corrosion inhibition[J]. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124296.
- [39] WANG L C, CUI K, WANG L B, et al. The effect of ethylene oxide groups in alkyl ethoxy carboxylates on its scale inhibition performance[J]. *Desalination*, 2016, 379: 75–84.
- [40] DONG S Y, YUAN X J, CHEN S L, et al. A Novel HPEI-based hyperbranched scale and corrosion inhibitor: construction, performance, and inhibition mechanism [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(42): 13952–13961.
- [41] AL-SABAGH A M, EL BASIONY N M, SADEEK S A, et al. Scale and corrosion inhibition performance of the newly synthesized anionic surfactant in desalination plants: experimental, and theoretical investigations[J]. *Desalination*, 2018, 437: 45–58.
- [42] 李美兰, 贺子纯, 穆凯飞, 等. 端羧基超支化型绿色阻垢剂的制备及阻垢性能[J]. *中国塑料*, 2020, 34(9): 38–45.
- [43] BOUMAGOURA M, GHIZELLAOUI S, RHOUATI S, et al. Calcium carbonate scaling prevention by a green chemical inhibitor, gallic acid [J]. *Water Environ J*, 2021, 35(3): 998–1006.
- [44] JARUWIT L, PATTAMAPORN H, RATTIKAN C, et al. The role of cassava leaf extract as green inhibitor for controlling corrosion and scale problems in cooling water systems[J]. *J Fail Anal Preven*, 2021, 21(3): 847–860.
- [45] MAHMOODI, L, MALAYERI M R, TABRIZI F F, et al. Mitigation of mineral deposition in carbonate and sandstone rocks using green scale inhibitors[J]. *Langmuir*, 2022, 38(5): 1797–1810.

Research Progress of Green Scale Inhibitor in Oilfield Development

LING Ge¹, LI Zhangjie², LI Ningbo¹, ZHU Jinquan²

(1. NO. 4 Oil Production Plant, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China)

Abstract: Scaling has a serious impact on oil production. Adding scale inhibitor is one of the most effective methods to inhibit scaling at present. The problems faced by the application of traditional scale inhibitors in oil fields, such as environmental pollution and poor high temperature resistance, was introduced. The research status of green scale inhibitors was summarized, focusing on green scale inhibitors such as polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid. the methods and scale inhibition mechanism of enhancing the performance of scale inhibitors were expounded from the direction of introducing modified groups such as carboxyl, amino and amide groups. Finally, the development direction of green scale inhibitor was prospected, which had reference value for the future development of this field.

Keywords: oilfield development; green scale inhibitor; research progress; review