文章编号:1000-4092(2021)03-536-04

硫酸钡防垢剂的制备与性能评价*

曲占庆[1],樊家铖[1],郭天魁[1],王银娜[2],刘晓强[1]

(1.中国石油大学(华东)石油工程学院,山东 青岛 266580;2.中国石油华北油田江苏储气库分公司,河北 任丘 062550)

摘要:油田结垢通常会导致地层及管线堵塞,导致开发成本增加,采收率降低。针对这一问题,将低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐和聚天冬氨酸3种防垢性能较好的螯合剂复配制得硫酸钡防垢剂,评价了防垢剂对硫酸钡垢的防垢性能、悬浮性能和对管线的腐蚀性能等。结果表明,硫酸钡防垢剂中低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐和聚天冬胺酸的最佳质量比为2∶2∶3。在钡离子质量浓度为300 mg/L、温度为50 ℃的条件下,防垢剂加量高于12.5 mg/L时即具有优良的防垢效果,防垢剂加量为100 mg/L时的防垢率可达到95%以上。防垢剂的耐温性较好,对管线的腐蚀性较低。防垢剂可影响硫酸钡垢的沉降和垢晶核的正常生长,使所得垢结构规律且更加松散,有利于后续的机械清垢处理,满足油田的正常生产需要。图7表1参13

关键词:硫酸钡;防垢剂;协同效应

中图分类号:TE358+.5 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.028

结垢是影响油田正常生产作业的主要因素之一。油田水质中含有多种不同成垢离子,结垢组分复杂,其中最为常见的有以碳酸钙、碳酸镁为主的碳酸盐垢以及硫酸钙、硫酸钡等为主的硫酸盐垢[1]。具有酸溶性的碳酸盐垢已有较为成熟的清垢手段,但硫酸盐垢尤其是组分致密的硫酸钡、硫酸锶垢仍是清垢面对的难题,因此防垢是目前应对硫酸盐垢的主要方法[2]。现阶段,针对硫酸盐垢多采用有机物螯合防垢剂,通过不同机理作用于垢形成或生长过程中的一步或多步,达到防止硫酸盐垢生成的目的[3]。

杜素真等[4]使用二己烯三胺、氮川三乙酸、三氯化磷及丙烯酸等制备的硫酸钡锶垢防垢剂在用量为200 mg/L时的防垢率可达90%以上。赵波等[5]研制的中性硫酸钡垢防垢剂适用于70 ℃的环境温度,防垢剂加量为30~40 mg/L时对硫酸钡垢的防垢率可达50%以上,防垢有效期为16 h。目前,油田常用的硫酸钡防垢剂通常具有严格的温度或pH值适用范围,不具有广泛适用性。由于防垢剂用量巨大,部分硫酸钡防垢剂组分较为复杂,配制流程繁琐,成本较高,不利于大量使用。为此,本文从5种常见的螯合剂中筛选了防垢性能较好的螯合剂,将其复配制得硫酸钡防垢剂,评价了防垢剂对硫酸钡垢的防垢性能、悬浮性能和对管线的腐蚀性能等。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

无水硫酸钠、二水合氯化钡,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;低分子量聚丙烯酸钠,相对分子质量为500~5000,江苏油田;水解聚马来酸酐、

* 收稿日期:2020-07-30;修回日期:2020-10-08。

基金项目:十三五国家科技重大专项"中亚和中东地区复杂碳酸盐岩油气藏采油采气关键技术研究与应用"(项目编号2017ZX005030005)。

作者简介:曲占庆(1962—),男,教授,中国石油大学(华东)石油工程专业博士(1986),研究方向为石油与天然气工程,E-mail:quzhq@upc.edu.cn。樊家铖(1992—),男,本文通讯联系人,中国石油大学(华东)石油工程专业博士研究生(2019—),研究方向为油气田开发,通讯地址:266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)石油工程学院,E-mail:958652006@qq.com。

聚天冬氨酸、乙二胺四乙酸、次乙基羟基二膦酸,山东优索化工科技有限公司。

SU7000基场发射扫描电镜,日本日立公司。

1.2　防垢效率的测定

配制所需浓度的氯化钡水溶液、硫酸钠水溶液以及防垢剂水溶液,并计算所配制氯化钡水溶液与硫酸钠水溶液混合的理论硫酸钡沉淀量 m_1。各取50 mL的氯化钡、硫酸钠水溶液分别置于100 mL细口瓶中,向两瓶溶液中分别加入10 mL防垢剂水溶液。将两瓶溶液分别置于实验所需温度预热30 min。将预热完毕的溶液混合,在预热温度下恒温16 h以上。用滤纸和吸滤装置过滤所得溶液,烘干后得到实际沉淀量 m_2。按 $(m_1-m_2)/m_1$ 计算防垢剂防垢效率 S。

2　结果与讨论

2.1　复配防垢剂组分优选

以硫酸钡作为评价对象,选取低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐、聚天冬氨酸、乙二胺四乙酸及次乙基羟基二膦酸5种常见的螯合剂进行防垢性能评价。在钡离子质量浓度为150 mg/L、防垢温度为50 ℃、防垢剂质量浓度为50 mg/L的条件下,测得低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐、聚天冬氨酸、乙二胺四乙酸及次乙基羟基二膦酸对硫酸钡垢的防垢率分别为77%、74%、75%、63%、55%。选取防垢性能较好的低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐、聚天冬氨酸3种螯合剂进行复配。3种螯合剂水解后可得到大量羧基、羰基等功能基团,具有螯合增溶能力[6]。其中,水解聚马来酸酐相对分子质量通常介于400～800,水解后得到的带负电分子链可附着于垢的晶核从而影响垢的生长过程,使垢的晶核发生畸变从而使垢的结构发生变化[7]。同时,水解聚马来酸酐具有较好的耐温性能,可提高复配体系在较高温度环境下的作用效果。而低分子量聚丙烯酸钠与聚天冬氨酸水解后得到的带负电分子链较长,可吸附并悬浮溶液中垢的微小晶体,并在静电斥力作用下将其分散,防止由于大晶体形成而导致的沉淀附着[7]。通过3种螯合剂的机理分析可看出,可通过不同的机理达到防垢效果,共同作用时可发挥各自的性能特点以达到更好的防垢效果。

复配防垢剂用量为50 mg/L时,各组分配比对防垢率的影响如表1所示。当低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐和聚天冬氨酸的质量比为2∶2∶3时,该防垢剂的防垢率达到峰值89.50%。后续实验的防垢剂中3种试剂均按此比例复配。

表1　50 ℃下不同配比硫酸钡防垢剂的防垢效果

低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐、聚天冬氨酸质量比	防垢率/%	低分子量聚丙烯酸钠、水解聚马来酸酐、聚天冬氨酸质量比	防垢率/%
2∶1∶1	76.40	2∶3∶3	86.40
2∶1∶2	83.60	2∶2∶3	89.50
2∶1∶3	85.20	3∶3∶1	81.40
2∶3∶2	79.60	3∶3∶2	84.20

2.2　复配防垢剂性能评价

2.2.1　对硫酸钡垢的防垢性能

在不同温度下,复配防垢剂与成垢阳离子质量浓度分别为100 mg/L和300 mg/L时的防垢率见图1。不同浓度复配防垢剂在50 ℃的防垢率见图2。在50 ℃下,100 mg/L防垢剂对不同浓度成垢离子的防垢效果见图3。防垢剂在40～90 ℃的环境温度下均具有较好的防垢性能,防垢率随着温度的升高不断增大,60～90 ℃时的防垢率可达到90%以上。当温度为50 ℃时,防垢率随着防垢剂用量的增加而增长。防垢剂质量浓度为100 mg/L时的防垢率为97%,可有效防止硫酸钡垢的形成。随着成垢阳离子浓度的升高,防垢剂的防垢率降低。当成垢离子质量浓度为300 mg/L时,100 mg/L防垢剂的防垢率为90%。当成垢离子质量浓度升至900 mg/L时,防垢率仅为72%,但所得垢并非附着于容器壁面的致密垢,而是形成了悬浮于溶液中的松散垢,且静置12 h后仍未发生附着。

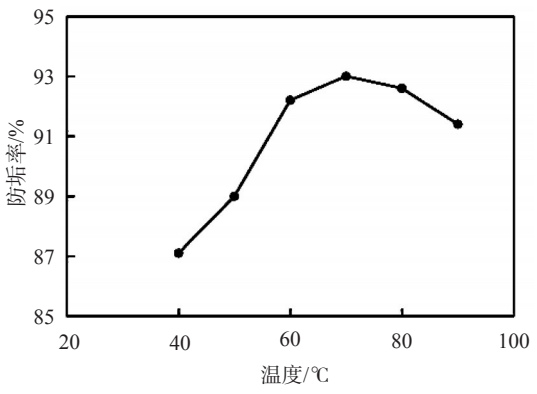

图1　温度对防垢率的影响

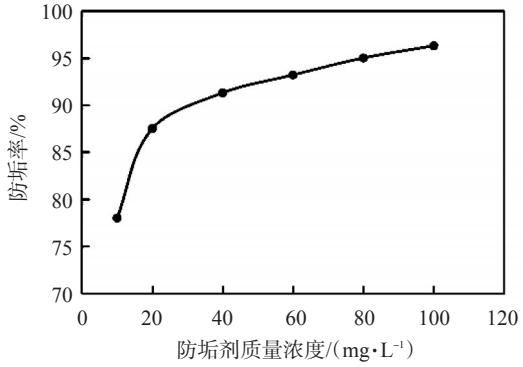

图2 防垢剂质量浓度对防垢率的影响

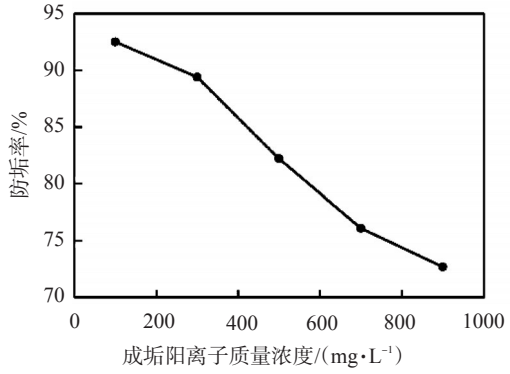

图3 成垢离子质量浓度对防垢率的影响

2.2.2 对硫酸钡垢的悬浮性能

由于防垢剂所含羧基及磺酸基的水解性,其在溶液中可形成带负电的长链,对硫酸钡垢微晶产生物理和化学吸附,影响硫酸钡垢晶核的正常生长,使其悬浮于溶液中。在钡离子质量浓度为900 mg/L、防垢剂质量浓度为12.5 mg/L、温度为50 ℃的条件下,评价防垢剂对硫酸钡沉淀的影响。由于所得螯合剂属于接枝共聚物,因此其分子具有良好的亲和力,能充分延伸形成厚的吸附层从而产生较高的斥力势能,在产生的硫酸钡晶核表面形成保护层,防止晶核的继续生长,有利于形成稳定胶体[8]。实验结果表明,不含防垢剂的硫酸钡溶液静置20 min出现了较明显的沉降现象,溶液由浑浊逐渐转变为较澄清;而含有12.5 mg/L防垢剂的硫酸钡溶液沉降不明显,溶液无明显变化。由加入防垢剂前后硫酸钡垢的沉降率(见图4)可见,无防垢剂条件下,20 min内的沉降率即可达97%;加入防垢剂后,沉降率的峰值仅为33.1%。说明该防垢剂能有效防止硫酸钡晶体的生长和沉积,具有较好的硫酸钡垢悬浮能力。

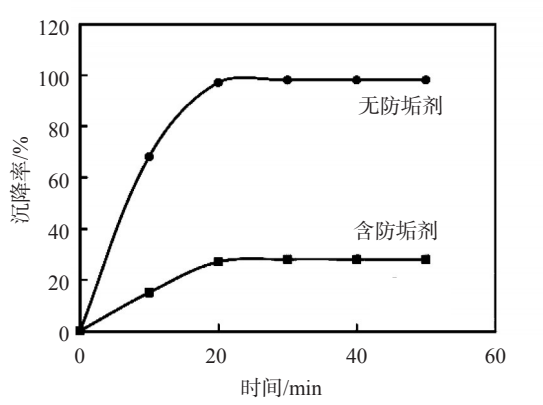

图4 加入防垢剂对硫酸钡垢沉降率的影响

2.2.3 对硫酸钡垢结构的影响

防垢剂中含有大量羧基,由于羧基的静电斥力以及晶格畸变作用,防垢剂分子水解后得到的电负性长链可吸附在晶体表面并掺杂在晶格的点阵中,干扰无机垢的结晶,使晶体结构发生畸变,并增大晶体的内应力,从而使晶体结构不稳定,影响硫酸钡晶核的正常生长[9-11]。在钡离子质量浓度为900 mg/L、防垢剂质量浓度为12.5 mg/L、温度为50 ℃的条件下,通过扫描电镜观察防垢剂对硫酸钡垢形貌的影响。由图5可见,未添加防垢剂的硫酸钡晶体呈管状,晶体堆积形成片状或分叉的晶块,晶体结构不规则、结构致密且孔隙度低。加入防垢剂后,晶体的正常生长受到阻碍,硫酸钡晶体的形状转变

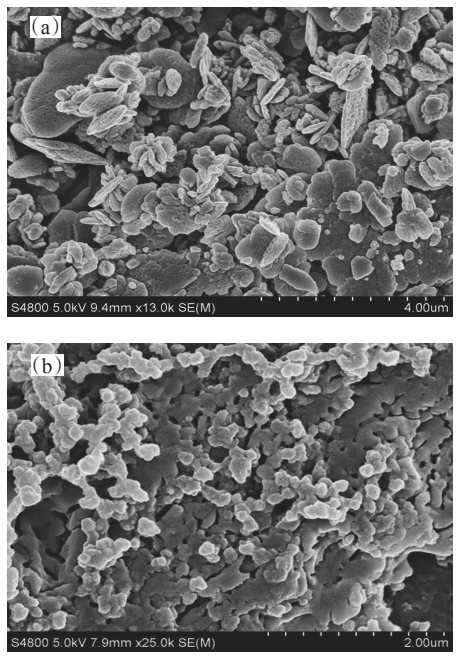

图5 添加防垢剂前(a)后(b)硫酸钡垢的电镜照片

为球形，结构规律且更加疏松，更有利于后期的机械清垢或化学清垢处理[12]。

2.2.4　防垢剂对管线的腐蚀能力

油田管线系统的腐蚀主要受二氧化碳含量、pH值、溶解氧以及矿化度等多种因素的影响。复配防垢剂中含有大量的羧基、羟基等螯合性功能基团，其水解后会产生氢离子从而改变溶液的pH值[13]。因此，将与油田管线相同材质的金属片浸泡于不同浓度的防垢剂中10 d，通过防垢剂溶液中金属片的质量变化评价其在不同浓度防垢剂以及不同环境温度下对管线的腐蚀能力。由图6可见，复配防垢剂对金属片的腐蚀速率随着温度的升高和防垢剂浓度的增加而增大。当温度为60 ℃、防垢剂质量浓度为100 mg/L时，腐蚀速率（0.21 mm/a）较低，满足油田的生产需要。

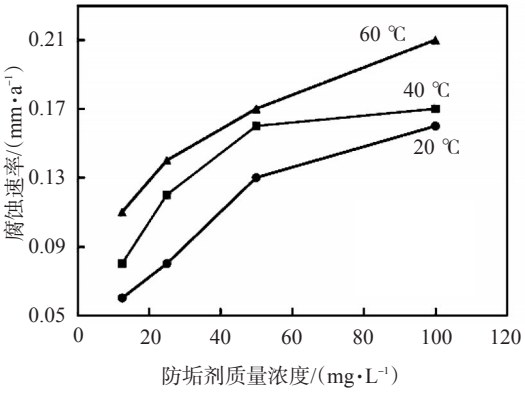

图6　不同温度下不同浓度防垢剂对金属片的腐蚀能力

3　结论

低分子量聚丙烯酸钠、聚天冬氨酸和水解聚马来酸酐复配得到的防垢剂防垢性能明显优于三者单独作用时的防垢能力。防垢剂在50 ℃的地面管线温度和用量高于12.5 mg/L的条件下具有优良的硫酸钡防垢效果，在90 ℃下仍可保持良好的防垢效果。防垢剂可影响硫酸钡垢的吸附沉降及晶核生长过程，钡离子质量浓度为600 mg/L时，加入12.5 mg/L防垢剂后硫酸钡在20 min内的沉降率由97%降至33.1%。防垢剂可影响硫酸钡垢的正常生长，从而改变所得垢的结构形态，有利于后续处理，且腐蚀性较低，可满足油田的正常生产需要。

参考文献：

[1] 靳宝军. 纯梁采油厂采输系统结垢机理及防垢技术研究[D]. 东营：中国石油大学（华东），2011：65-68.

[2] 王璞，田富俊. 油气管道安全与环境风险监控预警法规研究[J]. 西南石油大学学报（社会科学版），2018，20(1)：19-28.

[3] 孙赫，陈颖，钱慧娟. 油田除垢技术研究进展[J]. 化学试剂，2012，34(11)：991-994.

[4] 刘松林，康玉阳，李凡磊，等. 低相对分子质量聚丙烯酸钠复合防垢剂的研制与评价[J]. 石油化工应用，2017，36(10)：132-136.

[5] 付亚荣，马永忠，李小永，等. 防止三元复合驱后油井结垢的清防垢剂的制备与应用[J]. 油田化学，2016，33(4)：736-739.

[6] TAYLOR K C，NASR-EI-DIN H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery：A literature review [J]. J Pet Sci Eng，1998，19(3/4)：265-280.

[7] 戴彩丽，赵福麟，冯德成，等. 涠洲12-1海上油田硫酸钡锶垢防垢剂研究[J]. 油田化学，2005，22(2)：122-125.

[8] 郑邦乾，朱清泉. 高分子阻垢剂及其阻垢机理[J]. 油田化学，1984，1(2)：181-188.

[9] 牛磊. 低分子量聚丙烯酸钠合成工艺的优化研究[D]. 长沙：中南大学，2008：56-61.

[10] 蔡淑姜. HPAM防硫酸锶钡垢的效果[J]. 石油钻采工艺，1988，10(3)：91-95.

[11] 韶晖，冷一欣. 聚天冬氨酸阻垢性能的研究[J]. 油田化学，2001，18(2)：181-183.

[12] KOWETON S，HUANG S J，SWIFT G. Polyaspartic acid：synthesis，biodegradation and current application [J]. Environ Polym Degrad，1997，5(3)：175-181.

[13] GUO Tiankui，TANG Songjun，LIU Xiaoqiang，et al. Physical simulation of hydraulic fracturing of large size tight sandstone outcrops [J]. Soc Pet Eng J，2021，26(1)：372-393.

Preparation and Performance Evaluation of Barium Sulfate Scale Inhibitor

QU Zhanqing[1]，FAN Jiacheng[1]，GUO Tiankui[1]，WANG Yinna[2]，LIU Xiaoqiang[1]

（*1. School of Petroleum Engineering，China University of Petroleum，Qingdao，Shandong 266580，P R of China；2. Jiangsu Gas Storage Company of Huabei Oilfield，PetroChina，Renqiu，Hebei 062550，P R of China*）

Abstract: Scaling in oilfield usually leads to the blockage of formation and pipeline，cost increase of development and reduction of oil recovery. Aiming at this problem，barium sulfate scale inhibitor was prepared by using three kinds of chelating agents with good

（下转第563页。to be continued on p.563）

［14］ 范明福. 低温油井覆膜砂人工井壁防砂技术与应用[J]. 科学技术与工程，2017，17(12)：168–171.
［15］ 张国荣，严锦根，陈应淋. 适用于低温油层防砂的FSJ-Ⅳ涂敷砂[J]. 油田化学，2001，18(1)：17–21.
［16］ 黄齐茂，杨毅，潘志权，等. 低温环氧树脂防砂剂的研究[J]. 油田化学，2011，28(1)：1–4.
［17］ 汪庐山，梁伟，王勇，等. 非均质砂岩油藏分层化学防砂技术[J]. 石油钻采工艺，2019，41(1)：121–124.
［18］ 宋金波，陈雪，贾维霞. 粉细砂岩油藏成膜型控砂剂性能评价与应用[J]. 断块油气田，2019，26(4)：516–518.
［19］ 宋金波，赵益忠，贾培锋. 磷酸酯改性呋喃树脂固砂剂的制备及性能研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2020，42(4)：173–180.
［20］ 智勤功，高雪峰，谢金川. 水力密闭式分层化学防砂工具的研制[J]. 石油机械，2002，30(7)：32–34.

Progress of Chemical Sand Control Technology Used in Shengli Oilfield at Ultra-high Water-cut Period

WANG Zenglin[1], LI Peng[2], WEI Fang[2], WANG Yong[2], LIANG Wei[2]
(*1. Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257001, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Engineering, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China*)

Abstract: As the water flooding reservoir at Shengli oilfield enters ultra-high water-cut extraction period, the water-cut and the intensity of injection and extraction increase quickly which proposes higher requirement to the production and validity period of chemical sand control. It summarized the extraction confliction of Shengli oilfield at ultra-high water-cut extraction period, introduced the improvement about the technology combination of sand controlling and water-cut reducing, chemical screen with high permeability, sand consolidation technique at low temperature and multi-layer injecting technology. It provided experience of the chemical sand control for water flooding reservoir at ultra-high water-cut oilfield.

Keywords: *ultra-high water-cut*; *chemical sand control*; *Shengli oilfield*; *review*

(上接第539页。continued from p.539)

anti-scaling performance, such as sodium polyacrylate with low molecular weight, hydrolyzed polymaleic anhydride and polyaspartic acid. The anti-scaling performance, suspension performance and corrosion performance to pipeline of barium sulfate scale inhibitor were studied. The results showed that the best mass ratio of sodium polyacrylate with low molecular weight, hydrolyzed polymaleic anhydride and polyaspartic acid in barium sulfate scale inhibitor was 2∶2∶3. When the mass concentration of barium ion was 300 mg/L and the temperature was 50 ℃, the scale inhibitor had an excellent anti-scaling effect when the dosage was higher than 12.5 mg/L. When the dosage of scale inhibitor was 100 mg/L, the anti-scaling rate could reach more than 95%. The scale inhibitor had good temperature resistance and low corrosion resistance to pipeline. The scale inhibitor could affect the sedimentation of barium sulfate scale and the normal growth of scale nuclei, which made the structure of obtained scale regular and looser. It was conducive to the subsequent mechanical cleaning treatment and met the normal production need of oilfield.

Keyword: *barium sulfate*; *scale inhibitor*; *synergistic effect*