文章编号:1000-4092(2022)01-140-05

镇原油田结垢趋势预测及防垢技术*

赵海勇[1],刘 曼[1],李 诚[2],丁高翔[1],都伟超[3]

(1. 中国石油长庆油田分公司第十一采油厂,甘肃 庆阳 745000;2. 中国石油克拉玛依石化有限责任公司生产运行处,新疆 克拉玛依 834000;3. 西安石油大学化学化工学院,陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室,陕西 西安 710065)

摘要:镇原油田管线及储罐结垢现象异常严重,且无有效的防垢措施。首先分析了镇原油田方山作业区合53区域和演116区域2种水样的水型,然后利用结垢预测软件OLI ScaleChem预测了混合水样的结垢趋势并通过室内实验进行了验证。针对混合水产生的$SrSO_4$和$CaCO_3$垢,研发了由马来酸酐(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚反应而成的硫酸锶($SrSO_4$)防垢剂P(MA/MMA)以及羧甲基化菊粉碳酸钙($CaCO_3$)防垢剂CMI,并考察了二者复配后对混合水样的防垢性能,并分析了防垢机理。结果表明,镇原油田方山作业区合53和演116水样中含有较多的成垢离子,具有结垢倾向。利用OLI ScaleChem结垢预测软件预测结果表明合53水样和演116水样体积比为8∶2时成垢量高达587 mg/L,垢型为$CaCO_3$和$SrSO_4$。试验验证结果与预测结果基本相符。CMI与P(MA/MMA)复配比为4∶6的复配防垢剂CQ-SI,加量为150 mg/L时对混合水样的防垢率可高达93.5%。CQ-SI通过与成垢阳离子形成螯合物而抑制垢的生成,并通过离散、分离垢样发挥优异的防垢效果。

关键词:结垢趋势预测;OLI ScaleChem;镇原油田;防垢剂;羧甲基菊粉

文献标识码:A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.01.024

中图分类号:TE48 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**

长庆油田常见垢的类型大致分为有机垢和无机垢[1]。有机垢是由胶质和沥青质在原油温度、压力变化时析出的三维网状质地松软的垢样;无机垢是两种不配伍的水相遇时形成的无机晶核慢慢成长,增大至一定程度后析出的垢状物,无机垢大多以碳酸盐垢($CaCO_3$、$MgCO_3$)、硫酸盐垢($CaSO_4$、$BaSO_4$、$SrSO_4$)和铁锈垢等形式单一存在或者复合共存[2-3]。随着长庆油田进入蓬勃发展期,油田生产流程管线中的内部结垢现象逐步凸显,尤其是地下水与生产水接触混合的管线及储罐部位结垢问题尤为严重,由此对长庆油田的安全生产及高效开发构成了极大的安全隐患。镇原油田方山作业区是长庆油田第十一采油厂的主力采油区之一,管线及储罐结垢现象异常严重,堵塞问题日益突出,直接影响着作业区的生产稳定和高效运行,急需实施防垢措施。但目前尚未有效掌握该作业区的结垢情况,且无有效的防垢措施。

在井筒或者管线中添加防垢剂是一种操作简单、成本低廉、可行性高的化学防垢技术,在油田防垢中有着广泛的应用。针对不同类型的无机垢,相应开发了针对特定类型的防垢剂[3-5],包括无机盐类、表面活性剂类、共聚物类、天然高分子或者改性天然高分子类等。菊粉作为一种源于植物的天然高分子,在化妆品、医药、生物、建材和食品行业都

* **收稿日期:**2021-02-22;**修回日期:**2021-03-12。

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目"地热井废弃钻井液高效处理技术研究"(项目编号21JP098)。

作者简介:赵海勇(1988—),男,工程师,西南石油大学石油工程专业硕士(2012),主要从事采油工艺及油田化学管理工作,E-mail:haiyong2008@126.com。都伟超(1987—),男,讲师,西南石油大学油田化学专业博士(2017),本文通讯联系人,研究方向为油气田应用化学,通讯地址:710065 陕西省西安市电子二路东段18号,E-mail:duweichao@xsyu.edu.cn。

展现出了良好的应用效果和发展前景，作为$CaCO_3$的形成抑制剂，也已有少量研究报道[6-7]，但暂无作为防垢剂的相关报道。合成聚合物类防垢剂具有优异的防垢性能而被大量采用，此类防垢剂典型的聚合单体有羧酸基单体、酯基单体、胺基单体、醇基单体等，在一定条件下发生共聚反应即可制备出性能优异的防垢剂。

基于此，本文首先分析了方山作业区合 53 区域和演 116 区域 2 种水样的水型，利用结垢预测软件 OLI ScaleChem 对混合水样的结垢趋势进行了预测并与实验结果进行了对比，研发了针对该作业区的高效复合防垢剂 CQ-SI，进行了防垢性能研究并分析了其作用机理。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

合 53 区域水样、演 116 区域水样，镇原油田方山作业区；氢氧化钠（NaOH）、一氯乙酸、马来酸酐（MA）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）、过硫酸铵（$(NH_4)_2S_2O_8$）、亚硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）、丙三醇，分析纯，萨恩化学技术（上海）有限公司；乙醇，化学纯；菊粉，食品级，山东海容生物技术有限公司。

WQF-520 FTIR 型傅里叶红外光谱仪，北京瑞利分析仪器公司；X Pert PRO MPD 型 X-射线衍射仪，PANalytical B.V.公司；Quanta 450 型扫描电镜，美国 FEI 公司；GC 1300 型离子色谱仪，赛默飞公司。

1.2　实验方法

（1）结垢趋势预测

采用 Shell 与 OLI 公司合作开发的专业结垢趋势预测软件 ScaleChem 对合 53 水样和演 116 水样混合水样进行了结垢趋势预测。

（2）垢样分析

将合 53 水样和演 116 水样混合后得到混合水样，充分过滤溶液并采用蒸馏水充分洗涤、干燥后得到淡黄色粉末，采用 X-射线衍射仪对垢样粉末进行分析，扫描角度为 10～80 °。对样品表面采用喷金干燥处理后，采用扫描电镜对垢样进行 XPS 分析。

（3）硫酸锶防垢剂 P（MA/MMA）的合成

将 0.1 mol 的 MA 溶解于去离子水后倒入单口烧瓶中，并用 30% NaOH 溶液调节 pH 至中性，加入事先配制好的物质的量比为 1∶1 的 $(NH_4)_2S_2O_8$-$Na_2S_2O_3$ 引发剂溶液，通氮气 10 min 将烧瓶中空气排空；加入 0.12 mol 的 MMA 和链转移剂丙三醇（总单体质量分数为 12%），将瓶口迅速密封，在 55 ℃下持续搅拌反应 3～4 h；待反应结束后冷却至室温，获得淡黄色液体产物阻垢剂 P（MA/MMA），表观黏度为 97 mPa·s，产物不用分离即可直接作为防垢剂使用。

将反应产物倒入无水乙醇中，在低温下冷却得白色胶状物，剪切、造粒研磨后过 100 目筛网得聚合物样品，采用压片法制片后对 P（MA/MMA）进行红外光谱表征。

（4）碳酸钙防垢剂羧甲基化菊粉 CMI 的合成

CMI 以菊粉和氯乙酸为原料在碱性条件下发生醚化反应制得，合成反应式见图 1。CMI 制备步骤如下[6-7]：将 0.1 mol 的菊粉充分溶解于 150 mL 的乙醇中，室温下将溶液倒入单口烧瓶中并开启搅拌，加入 2.4 g NaOH 搅拌 30 min 后将溶液升温至 35 ℃，加入 0.12 mol 的一氯乙酸并恒温反应 8 h。反应结束后在低温下静置，倒掉上层清液、淋洗下层沉淀、过滤后在 35 ℃下烘至恒重得到淡黄色羧甲基菊粉 CMI。经测定其取代度为 0.306。

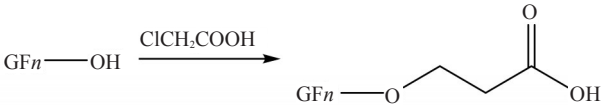

图 1　CMI 的合成反应式

（5）防垢实验

结合现场实际，采用重量法评价了防垢剂的防垢性能。根据结垢趋势预测结果和室内验证结垢，当合 53 水样和演 116 水按体积比 8∶2 混合时产生的垢量最大。因此，防垢实验的条件设定如下：在 40 ℃下，将合 53 水样和演 116 水按体积比 8∶2 混合，分别测定加入防垢剂前后形成垢样的质量，实验时间为 12 h，按式（1）计算防垢率。

$$E=\frac{m_0-m_1}{m_0} \tag{1}$$

式中：E—防垢率，%；m_0—未加防垢剂混合水样中的成垢质量；m_1—添加防垢剂后混合水样中的成垢质量。

2　结果与讨论

2.1　P（MA/MMA）的红外光谱分析

P（MA/MMA）的红外光谱图如图 2 所示。其中，3508、3212 cm^{-1} 处的吸收双峰归属于马来酸酐

水解后的—COOH伸缩振动吸收峰；而单体马来酸酐中的1800～1850 cm^{-1}和1740～1780 cm^{-1}特征吸收峰已消失，表明马来酸酐已经完全发生了水解；2941 cm^{-1}处为聚合物主链上的—C—C—伸缩振动吸收峰，1610 cm^{-1}处为酯基—C(=O)—O—的强伸缩振动吸收峰。从红外图谱可以看到，所合成的聚合物为目标产物。

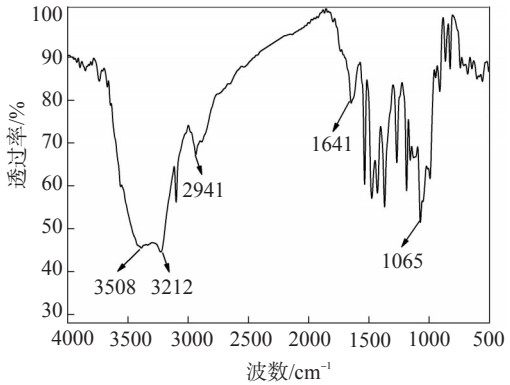

图2 P(MA/MMA)的红外光谱图

2.2 混合水样结垢趋势预测

合53区域水样和演116区域水样的pH值分别为7.2和5.8，主要离子质量浓度见表1。从表1可知，合53水样含有一定量的成垢离子SO_4^{2-}和Sr^{2+}，演116水样含有的大量的成垢离子Ca^{2+}和SO_4^{2-}，二者混合后具有较强的结垢倾向。

目前常用的结垢预测模型主要有指数预测模型、软件预测模型和数值分析预测模型，基于现场实用性、可操作性和应用成熟性，本文采用ScaleChem结垢预测软件对合53水样和演116水样混合水样进行了结垢趋势预测，温度设定为40 ℃，结果见图3。从图3可以看到，合53水样和演116水样混合后会产生大量的$CaCO_3$垢和少量的$SrSO_4$垢。对于$CaCO_3$垢而言，随着合53水样和演116水样体积比的逐渐增大，$CaCO_3$垢呈现先增大后降低的趋势，当二者体积比为8∶2时，$CaCO_3$结垢量达到最大，为587 mg/L。对于$SrSO_4$垢而言，随着合53水样和演116水样体积比的逐渐增大，$SrSO_4$成垢量逐渐增大。

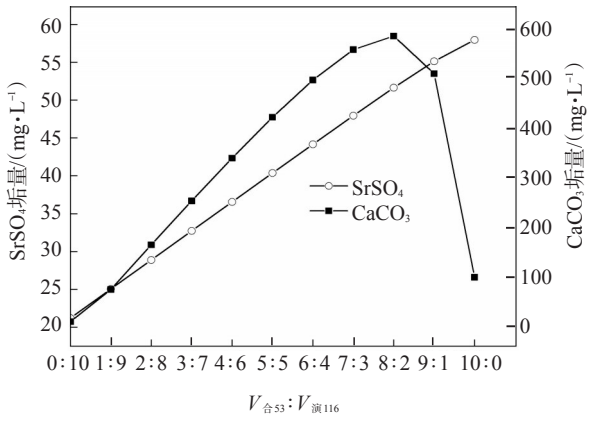

图3 混合水样结垢趋势预测结果

2.3 结垢趋势预测验证

在40 ℃下，合53水样和演116水样按不同体积比混合12 h后的结垢量如图4所示。从图4可以看出，两种水样按不同体积比混合后的结垢量变化趋势与软件模拟结果基本保持一致，只是结垢量有稍微差异，可知该软件预测结果可信度较高。

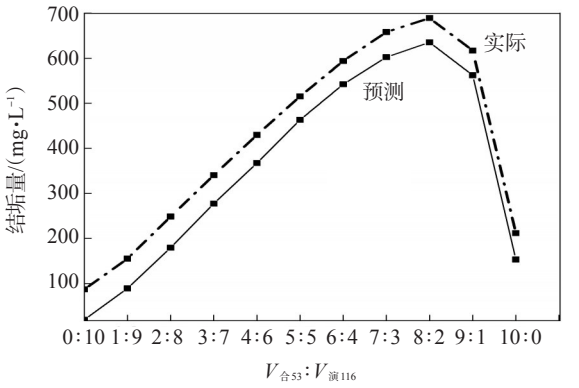

图4 混合水样结垢趋势预测验证结果

进一步地，分别采用了X-射线衍射仪和XPS分析实验所得到的垢样，结果分别见图5和表2。从XRD和XPS分析结果可以看出，混合水样产生的垢样主要为$CaCO_3$和$SrSO_4$，从而验证了预测结果的正确性和可信性。

表1 合53水样和演116水样的离子质量浓度(单位 mg/L)

水样	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Na^+/K^+	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Br^-	HCO_3^-
合53水样	60 812.41	77.83	298.96	35.41	496.77	61 887.72	396.29	0	55.85	0
演116水样	30 915.40	912.19	196.06	12.58	31.20	23 652.96	6601.92	12.31	44.68	603.52

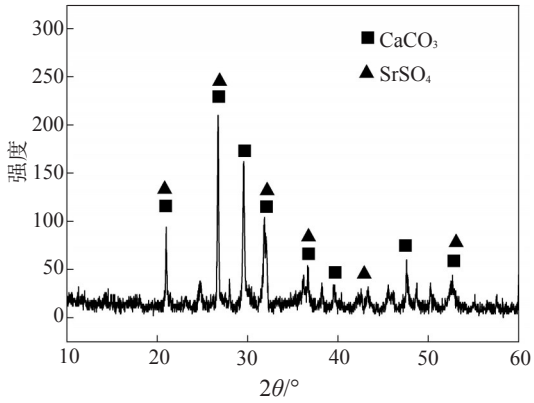

图5　垢样的XRD分析结果

表2　垢样的XPS分析结果

元素	Ba	O	C	Mg	Si	K	Ca	S	Sr
含量/%	0.33	17.4	11.2	0.13	8.4	0.05	26.8	0.18	35.51

2.4　防垢剂CQ-SI的防垢性能

$CaCO_3$和$SrSO_4$在水中会存在一定的解离平衡，防垢剂可以通过螯合方式抑制和减缓相应垢的生成，从而发挥防垢效果。CMI分子链含有大量的—OH和—COOH官能团，可以和水中的Ca^{2+}形成稳定环状螯合物，从而提高了水体中Ca^{2+}的最高允许浓度。此外，CMI对碳酸钙具有一定吸附分散作用，因而可以起到防止$CaCO_3$垢形成的作用。$SrSO_4$是一种极难除去的垢，P(MA/MMA)分子链含有的—COOH和—COO—官能团可在发挥螯合Sr^{2+}作用的同时使得$SrSO_4$发生晶体畸和静电斥力作用，从而抑制$SrSO_4$的生成。CMI和$SrSO_4$防垢机理如图6所示。

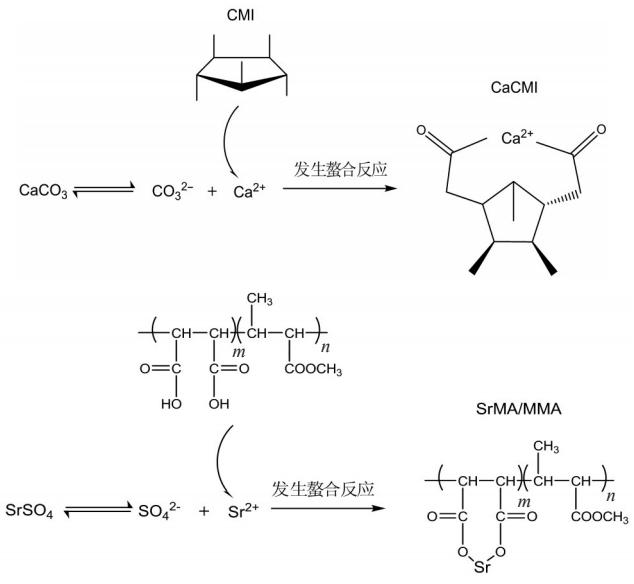

图6　CMI和$SrSO_4$防垢机理分析图

由于混合水样整体成垢量较少，为了增加实验精确度，混合水样选取合53水样和演116混合水体积为8∶2成垢量最大时进行防垢剂CQ-SI的研制。

将合成的P(MA/MMA)和CMI按质量比复配，在总加量为150 mg/L下，不同质量配比下复配防垢剂对混合水样的防垢性能见图7。从图7可以看到，随着CMI与P(MA/MMA)比例的增大，复配防垢剂对混合水样的防垢率呈现先增后降的趋势，当二者质量比为4∶6时防垢效果达到了最佳，此时防垢率为93.5%；随着复配比继续增大，防垢剂的防垢率呈现降低的趋势。因此，针对该作业区混合水样，当CMI与P(MA/MMA)质量比为4∶6时可达到较好的防垢效果，并将该比例下的复配防垢剂命名为CQ-SI。

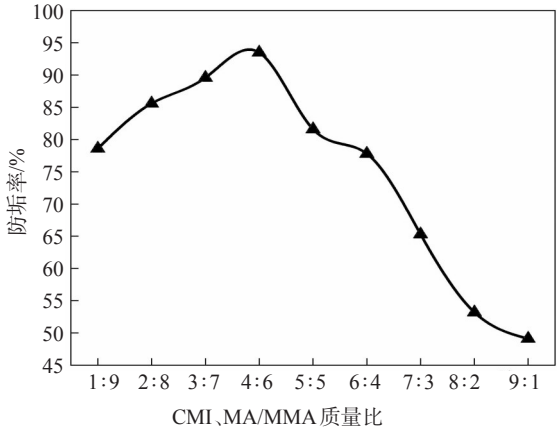

图7　不同复配比的防垢剂对混合水样的防垢率

2.5　防垢剂CQ-SI作用机理分析

为了研究复合防垢剂CQ-SI的作用机理，将添加和未加CQ-SI的混合水样产生的垢进行了SEM微观分析，结果如图8所示。从图8可以看到，未加CQ-SI时所形成的垢样呈现多角度无规则状态分布，颗粒较大；添加了CQ-SI后所形成的垢样颗粒明显减小，颗粒排列较疏松。由于CMI与P(MA/MMA)大分子上含有大量的羧基，可形成分子内的“钳状”双羧酸基螯合结构，从而可以在渗透至垢样内部的前提下与解离出的成垢阳离子结合并形成稳定的螯合物，从而起到离散、分离垢样的效果，发挥防垢效果。

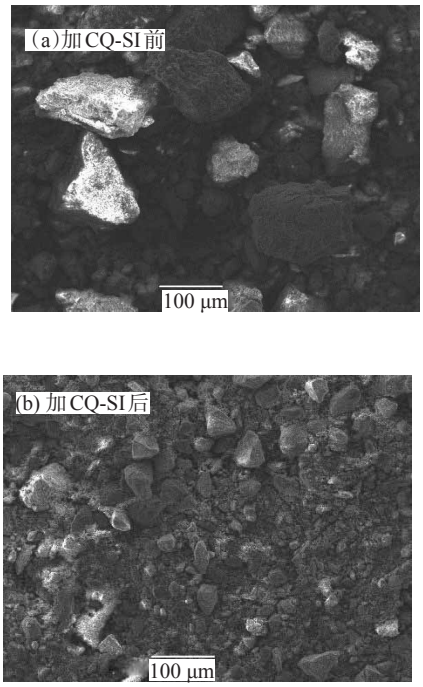

图8 加CQ-SI前后所形成垢样的SEM图片

3 结论

镇原油田方山作业区合53和演116水样中含有较多的成垢离子，具有结垢倾向。利用OLI ScaleChem结垢预测软件预测的结果表明，合53水样和演116水样体积比为8∶2时成垢量高达587 mg/L，垢型为$CaCO_3$和$SrSO_4$。试验验证结果与预测结果基本相符。

所合成的碳酸钙垢防垢剂CMI与硫酸锶防垢剂P(MA/MMA)复配比为4∶6的复配防垢剂CQ-SI，加量为150 mg/L时对混合水样的防垢率可高达93.5%。CQ-SI通过与成垢阳离子形成螯合物而抑制垢的生成，并通过离散、分离垢样发挥优异的防垢效果。

参考文献：

[1] 赵立强，陈祥，山金城，等. 注水井螯合酸复合解堵体系研究与应用[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2020，42(3)：123-131.
[2] 樊家铖，曲占庆，齐宁，等. 含磺酸基硫酸钡防垢剂的制备与性能评价[J]. 油田化学，2019，36(4)：728-733.
[3] 余兰兰，郑凯，李妍. 硅垢防垢剂ACAA的制备及性能研究[J]. 油田化学，2017，34(4)：694-698.
[4] 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.
[5] 赵亮. 聚合物硅阻垢剂的合成与性能研究[D]. 济南，山东大学，2017.
[6] BARAKA-LOKMANE S，SORBIE K，POISSON N，et al. Can green scale inhibitors replace phosphonate scale inhibitors?：carbonate coreflooding experiments[J]. Petrol Sci Technol，2009，27(4)：427-441.
[7] KIRBOGA S，ÖNER M. The inhibitory effects of carboxymethyl inulin on the seeded growth of calcium carbonate[J]. Colloid Surf B：Biointerface，2012，91：18-25.
[8] 李萍，程祖锋，王贤君，等. 三元复合驱油井中硅垢的形成机理及预测模型[J]. 石油学报，2003，24(5)：63-66.
[9] 周佩，周志平，李琼玮，等. 长庆油田CO_2驱储层溶蚀与地层水结垢规律[J]. 油田化学，2020，37(3)：443-448.
[10] 周欢，杜福云，刘正伟，等. 渤海油田水源井腐蚀结垢破坏及防治研究[J]. 天然气与石油，2020，38(6)：97-103.

Scaling Trend Prediction and Scale Prevention of Zhenyuan Oilfield

ZHAO Haiyong[1], LIU Man[1], LI Cheng[2], DING Gaoxiang[1], DU Weichao[3]
(*1. Eleventh Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Qingyang, Gansu 745000, P R of China; 2. Production and Operation Department, Karamay Petrochemical Co., Ltd., PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering Shaanxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection in Oil and Gas Field, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China*)

Abstract: The scaling of pipelines and storage tanks in Zhenyuan oilfield is very serious, and there are no effective anti-scaling measures. Firstly, the water types of two water samples in He 53 and Yan 116 in Fangshan operation area of Zhenyuan oilfield were analyzed, and then the scaling trend of mixed water samples was predicted by using the scaling prediction software OLI ScaleChem, which was verified by indoor experiments. Carboxymethylated inulin calcium carbonate ($CaCO_3$) scale inhibitor CMI, and strontium sulfate ($SrSO_4$) scale inhibitor P(MA/MMA) was prepared. The anti-scaling performance of the P(MA/MMA) and CMI on mixed water was studied, and its anti-scaling machine was analyzed. Results showed that there were lots of scaling ions in He 53 and Yan 116 water in Fangshan of Zhenyuan oilfield, and there were scaling tendency when they are mixed. Prediction results showed that when the volume ratio of He 53 to yan116 water was 8∶2, the scale amount was as high as 587 mg/L, and the scale types were $CaCO_3$ and $SrSO_4$. The experimental results were basically consistent with the predicted results. The scale inhibition rate of compound scale inhibitor CQ-SI, the mass ratio of CMI to P(MA/MMA) bening of 4∶6, could be as high as 93.5% when the dosage was 150 mg/L. CQ-SI inhibits the formation of scale by forming chelates with scaling cations, and plays an excellent anti-scaling effect by dispersing and separating scale samples.

Keywords: *scaling trend prediction*; *OLI Scale Chem*; *Zhenyuan oilfield*; *scale inhibitor*; *carboxymethylated inulin*