

复合硫酸盐阻垢剂的研制

胡敏¹ 王伟华² 徐艳丽² 龙永福²

摘要: 针对长庆油田原油生产过程中严重的结垢问题, 将聚羧酸盐、有机膦羧酸盐、有机膦酸盐按质量比为7:3:5进行复配, 得到了复合硫酸盐阻垢剂FHZS-1, 其对BaSO₄、CaSO₄、CaCO₃均具有良好的阻垢性能, 且对钙离子浓度高达13 328 mg/L和硫酸根离子浓度达4 712 mg/L的油田现场水, 在加药浓度为100 mg/L时, 阻垢率可达到90%以上。

关键词: 阻垢剂; 硫酸钡; 硫酸钙; 碳酸钙; 螯合

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.6.009

Development of Compound Sulfate Scale Inhibitor

Hu Min, Wang Weihua, Xu Yanli, Long Yongfu

Abstract: Specific to the serious scale problem in production process of crude oil in Changqing oilfields, mixes polycarboxylic acid salt, organic phosphonic carboxylic acid salt with organic phosphonic acid salt according to quality ratio of 7:3:5, getting a new compound sulfate scale inhibitor FHZS-1. The compound sulfate scale inhibitor FHZS-1 has good scale inhibition effects on barium sulfate, calcium sulfate and calcium carbonate. When the scale inhibitor FHZS-1 adds quantity of 100 mg/L, scale inhibition rate can reach more than 90% in the field water of calcium ion content as high as 13 328 mg/L and sulfuric acid root ion content up to 4 712 mg/L.

Key words: scale inhibitor; barium sulfate; calcium sulfate; calcium carbonate; chelation

油田采出水结垢是油田生产过程中遇到的最严重问题之一, 结垢可以发生在地层和井筒的各个部位^[1], 会造成油气产量下降、井下及地面设备甚至油气井停产或报废。管道结垢物种类很多, 最常见的是碳酸钙、碳酸镁垢, 容易除去; 而硫酸盐垢, 如BaSO₄、SrSO₄、CaSO₄等结垢物就难以清除, 危害比较大^[2]。因此, 针对硫酸盐垢造成的危害, 采取有力的防垢措施, 不断提高和改进油田水处理技术, 对油田的增收节支具有重要的意义^[3]。有机膦酸盐是目前使用最多的高效阻垢剂之一, 其特点是易于与两价金属离子螯合, 在极小剂量下对水中碳酸钙、磷酸钙等晶体的生成起干扰和抑制作用, 使晶体生长发生畸变, 阻碍管壁硬垢的形成, 同时兼有缓蚀作用^[4]。聚羧酸盐作为低相对分子质量的聚电介质, 易吸附于晶体微粒表面, 使各微粒表面带相同的电荷, 微粒之间的斥力增加, 而稳定地悬浮分散在水溶液中, 从而抑制了垢层的生长; 同时,

通过对水中成垢阳离子的螯合作用, 增加了水垢的溶解度。

针对长庆油田某采油厂硫酸钡、硫酸锶结垢严重的现状, 以对碳酸盐垢和硫酸盐垢具有较好的阻垢效果的有机膦酸盐、聚羧酸盐等为原料, 根据不同阻垢剂的作用特点和相互间的协同作用, 研制出一种对碳酸盐垢、硫酸盐垢均具有良好阻垢效果的复合硫酸盐阻垢剂FHZS-1。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂有: 乙二胺四乙酸二钠、碳酸钙、氯化钡、氯化钠、无水硫酸钠、氯化钙、氯化镁、碳酸氢钠、氯化铵、氨水, 以上试剂均为分析纯。

仪器包括恒温水浴槽(HWC-51), 上海天平仪器厂; 电子天平(Sartorius BSA2245), 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

¹西安石油大学化学化工学院 ²长庆油田分公司第三采油厂

1.2 实验模拟水样配制

(1) BaSO₄垢模拟水样组成。

A溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=7.50 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=0.66 \text{ g/L}$

B溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=7.50 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0.80 \text{ g/L}$

(2) CaSO₄垢模拟水样组成。

A溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=7.50 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=11.10 \text{ g/L}$

B溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=7.50 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=7.31 \text{ g/L}$

(3) CaCO₃垢模拟水样组成。

A溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=33.00 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{CaCl}_2}=9.17 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}=3.68 \text{ g/L}$

B溶液： $\rho_{\text{NaCl}}=33.00 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{NaHCO}_3}=7.36 \text{ g/L}$ ， $\rho_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=0.03 \text{ g/L}$

1.3 阻垢率计算

先取一定量的带有成垢阳离子的A溶液置于洁净干燥的250 mL磨口锥形瓶中，然后向瓶中加入一定量的阻垢剂，摇匀；再向锥形瓶中加入与A溶液等体积的含有成垢阴离子的B溶液，混合均匀。装上冷凝管，在70℃±1℃的恒温水浴槽中放置6h后取出，待自然冷却后用坩埚过滤。由于滤液中成垢阳离子的含量较低，滴定终点不明显，故用EDTA的Mg²⁺溶液滴定滤液中成垢阳离子的含量，按式(1)^[6]计算其阻垢率

$$\text{阻垢率} = \frac{W_2 - W_1}{W_0 - W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中： W_2 为加阻垢剂进行实验后滤液中的钙离子浓度，mg/L； W_1 为不加阻垢剂的空白溶液进行实验后滤液中的钙离子浓度，mg/L； W_0 为原溶液中的钙离子浓度，mg/L。

2 结果与讨论

2.1 阻垢剂的筛选

参照油田用阻垢剂性能评价方法SY/T 5673—1993^[6]，在模拟矿化水 $\rho_{\text{Ba}^{2+}}=630 \text{ mg/L}$ 、 $\rho_{\text{SO}_4^{2-}}=1\ 313 \text{ mg/L}$ ，溶液体系pH=7.5的条件下，用几种常见阻垢剂（聚羧酸盐、有机膦羧酸盐、TH-607B及有机膦酸盐）对BaSO₄垢进行了阻垢评价实验，结果如图1所示。

由图1可知，以上4种阻垢剂对BaSO₄垢均具有一定的阻垢效果，且阻垢率都随着加药量的增加而增大，在加药量浓度60 mg/L时，阻垢率均在50%以上。其中，阻垢剂聚羧酸盐和TH-607B对BaSO₄垢的阻垢效果非常接近。由于聚羧酸盐PESA是一种无磷、无氮的“绿色”环保型多元阻垢缓蚀剂，且对碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡具有良好的阻垢

分散性能；而TH-607B作为一种复合产品，化学组成尚不清楚，所以本实验选择聚羧酸盐PESA作为复合阻垢剂的主剂。加之有机膦羧酸盐PBTCA含磷量低、复配协同性好，有机膦酸盐易在水溶液中离解成多个正负离子，对金属离子具有很强的螯合作用，且均对BaSO₄垢表现出良好的阻垢效果，故选有机膦羧酸盐和有机膦酸盐作为辅剂。

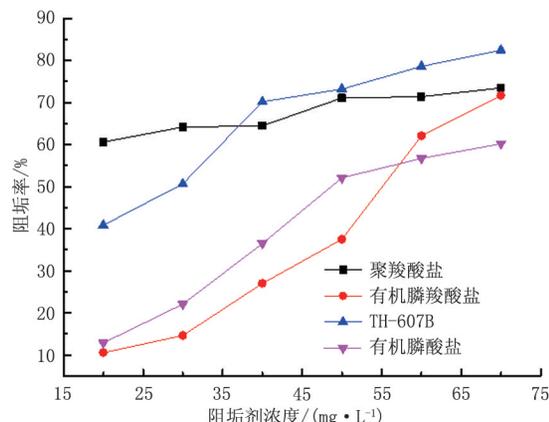


图1 不同阻垢剂对BaSO₄垢的阻垢率

2.2 复合阻垢剂FHZS-1的研制

将上述已筛选出来的3种阻垢剂聚羧酸盐、有机膦羧酸盐、有机膦酸盐进行复配实验。实验以3种药剂的加量作为考察因素，以各因素之间的配比作为水平因素，在pH=6.0、加药浓度为60 mg/L时，以阻BaSO₄垢的效果作为考察指标，按L₉(3³)正交表安排正交实验，其实验安排如表1所示。

表1 因素水平

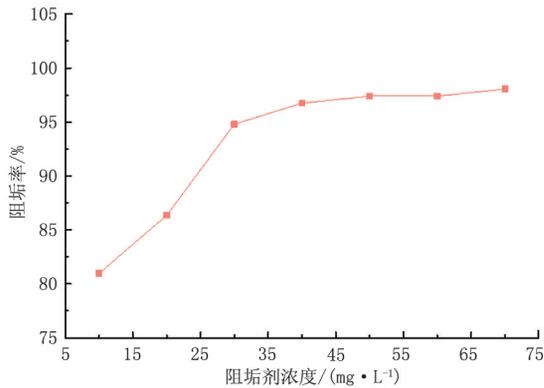
水平	因素		
	PESA加量 A/g	PBTCA加量 B/g	有机膦酸盐加量 C/g
1	6	2	3
2	7	3	4
3	8	4	5

由正交实验结果可知，影响复合阻垢剂阻垢性能的各因素主次顺序依次为：A>C>B，即聚羧酸盐、有机膦羧酸盐、有机膦酸盐三者按质量比为7:3:5进行复配，可得到高效复合硫酸盐阻垢剂FHZS-1。在加药浓度为60 mg/L时，对BaSO₄垢的阻垢率可达到99.87%。

2.3 复合阻垢剂FHZS-1的阻垢效果

2.3.1 静态阻BaSO₄垢实验

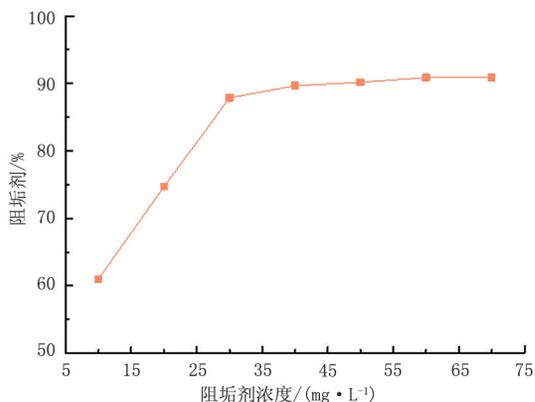
在模拟矿化水 $\rho_{\text{Ba}^{2+}}=630 \text{ mg/L}$ 、 $\rho_{\text{SO}_4^{2-}}=1\ 313 \text{ mg/L}$ ，溶液pH=7.0，温度为70℃±1℃，恒温时间为6h的实验条件下对BaSO₄垢阻垢性能进行评价。阻垢剂浓度分别为10、20、30、40、50、60和70 mg/L，实验结果如图2所示。

图2 阻垢剂FHZS-1对BaSO₄垢的阻垢率

由图2可知,复合阻垢剂FHZS-1对BaSO₄垢阻垢效果优良。当加药浓度低于40 mg/L时,其对BaSO₄垢的阻垢率随着加药浓度的增加而增大,至加药浓度大于等于50 mg/L时,其阻垢率基本上趋于稳定,且均大于95%。

2.3.2 静态阻CaSO₄垢实验

在模拟水 $\rho_{Ca^{2+}}=3\ 020\text{ mg/L}$ 、 $\rho_{SO_4^{2-}}=4\ 942\text{ mg/L}$, 溶液pH=7.0, 温度为70 °C ± 1 °C, 恒温时间为6 h 的实验条件下对CaSO₄垢阻垢性能进行评价。阻垢剂浓度分别为10、20、30、40、50、60和70 mg/L, 实验结果如图3所示。

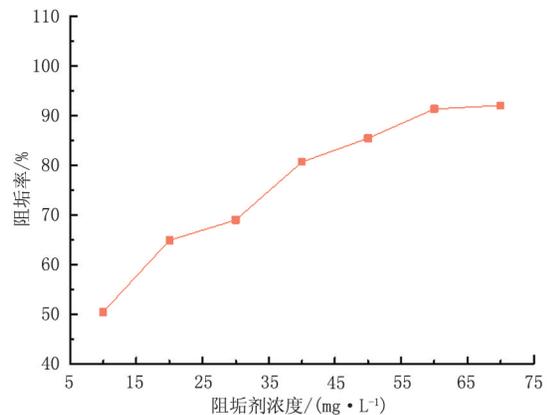
图3 阻垢剂FHZS-1对CaSO₄垢的阻垢率

由图3可知,复合阻垢剂FHZS-1对CaSO₄垢阻垢效果良好。当加药浓度低于40 mg/L时,其对CaSO₄垢的阻垢性能基本上呈线性关系上升,阻垢效果较好。在药剂浓度达到50 mg/L时,阻垢率达到90%左右,随着阻垢剂浓度的增加,其阻垢率基本保持不变。

2.3.3 静态阻CaCO₃垢实验

在模拟矿化水 $\rho_{Ca^{2+}}=800\text{ mg/L}$ 、 $\rho_{HCO_3^-}=1\ 200\text{ mg/L}$,

溶液pH=7.0, 温度为70 °C ± 1 °C, 恒温时间6 h 的实验条件下对CaCO₃垢阻垢性能进行评价。阻垢剂浓度分别为10、20、30、40、50、60和70 mg/L, 实验结果如图4所示。

图4 阻垢剂FHZS-1对CaCO₃垢的阻垢率

由图4可知,复合阻垢剂FHZS-1对CaCO₃垢有着优良的阻垢效果。当加药浓度为40 mg/L时,阻垢率达到80%,加药浓度增加到60 mg/L以上时,阻垢率基本上保持在90%以上。碳酸钙垢是油气田生产中常见的垢,易被酸化去除^[7]。因此,阻垢剂FHZS-1可以用于油田解决碳酸钙结垢的问题。

3 阻垢效果现场试验

在实验室条件下,已经筛选、复配出具有良好阻垢效果的复合硫酸盐阻垢剂FHZS-1,但在实际生产过程中,情况远远要复杂得多。为了考察阻垢剂FHZS-1对现场水样的阻垢效果,选择钙、镁、钡、锶离子含量较高的坊98-100井水样作A溶液,硫酸根含量较高的池74-76井水样作为B溶液,参照上述阻垢剂评价方法对阻垢剂FHZS-1进行评价。坊98-100井水样和池74-76井水样的组成如表3所示。

由表3可知,坊98-100井水样和池74-76井水样的水质分别为CaCl₂型和Na₂SO₄型,矿化度均超过3 × 10⁴ mg/L。水中存在成垢的阴、阳离子,特别是钙离子和硫酸根离子的含量较高,说明具有生成无机盐垢的条件^[8]。

由图5可知,阻垢剂FHZS-1对硫酸盐垢成垢离子含量较高的现场水有着优良的阻垢性能,并且

表3 坊98-100井水样和池74-76井水样水质分析结果

水样名称	成分/(mg·L ⁻¹)								pH值	总矿化度/(mg·L ⁻¹)	水型
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Si ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻			
坊98-100井	13 089.95	117.48	203.00	782.00	7 331.33	115.46	34 725.66	7.56	6.34	55 387.43	CaCl ₂
池74-76井	627.26	220.66	0.25	19.80	11 158.05	850.22	15 050.35	4 712.23	6.91	32 618.77	Na ₂ SO ₄

效果明显优于单剂 PESA。当阻垢剂 FHZS-1 加药浓度为 50 mg/L 时，阻垢率已经达到了 85% 以上，说明该阻垢剂抑制碳酸盐垢和硫酸盐垢效果良好。

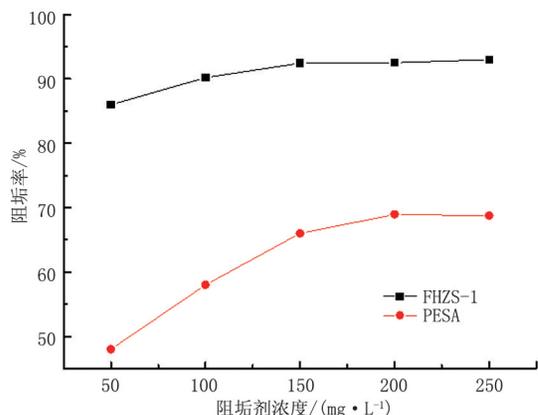


图5 复合阻垢剂 FHZS-1 在现场水中的阻垢效果

4 阻垢机理分析

选取复合硫酸盐阻垢剂 FHZS-1 处理前后的现场水垢样，用 JSM-840 型扫描电镜观察阻垢剂 FHZS-1 加入前后垢样的晶体形态，如图 6 所示。

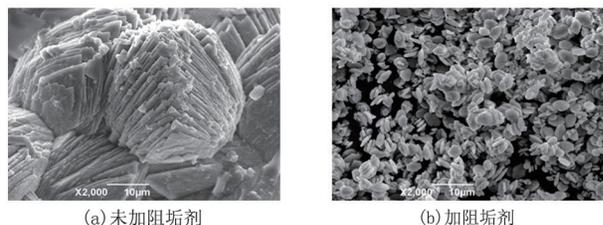


图6 阻垢剂 FHZS-1 处理前后现场水垢样的 SEM 形貌

由图 6 可知，未加阻垢剂 FHZS-1 时现场水的水垢呈片状，排列紧密，晶体面积大；加入阻垢剂 FHZS-1 后现场水的水垢晶体形态发生了显著变化，结构松散，晶型大小不一。这是因为阻垢剂 FHZS-1 中 PESA 和 PBTCA 中存在的羧基官能团及有机膦酸盐 EDTMPS，在水溶液中解离的多个正负离子都可以与金属离子 Ba²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺ 发生螯合作用，生成的稳定螯合物使更多的成垢阳离子能稳定地存在于水中，相当于增加了垢物的溶解度，从而阻止了垢的生成^[9]。同时阻垢剂分子中带有 COO⁻ 负离子，与 BaSO₄、CaSO₄ 微晶体碰撞时可发生物理化学吸附现象而使微晶表面形成双电层，带有相同电荷的微晶之间因静电斥力作用从而阻碍了它们之间的碰撞和形成大晶体，也阻碍了它们和金属传热面之间的碰撞和形成垢层。

5 结论

(1) 将聚羧酸盐、有机膦酸盐、有机膦酸盐按质量比为 7 : 3 : 5 复配，得到的复合阻垢剂 FHZS-1 具有良好的抑制 BaSO₄ 垢、CaSO₄ 垢和 CaCO₃ 垢的性能，特别是抑制 BaSO₄ 垢和 CaSO₄ 垢的效果尤为突出。

(2) 复配阻垢剂 FHZS-1 在高成垢离子含量的油田生产现场水中有着良好的阻垢效果，加药浓度为 100 mg/L 时，阻垢率可达到 90% 以上。

(3) 复合阻垢剂 FHZS-1 通过螯合增溶作用、晶格致畸作用可有效控制结垢物析出。

参考文献

- [1] 王瑞平, 金强, 戴俊生, 等. 基岩潜山油气藏储集空间分布规律和评价方法[M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [2] 毛锦龙, 胡利华, 冯香玲, 等. 七个泉油田集输管道结垢机理及除垢措施[J]. 油气田地面工程, 2014, 33 (12): 94-95.
- [3] 张贵才. 油田污水防垢与缓蚀技术研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2005: 1-168.
- [4] 胡文庭, 师亚栋, 李关虎, 等. 甘谷驿油田注入水结垢情况分析及解决办法[J]. 天然气与石油, 2011, 29 (3): 64-66.
- [5] 张建. 聚环氧琥珀酸的合成及其复配物的性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2007: 1-116.
- [6] 中国石油天然气总公司. 油田用防垢剂性能评定方法: SY/T 5673-1993[S]. 北京: 石油工业出版社, 1993.
- [7] 刘丽慧, 赵景茂, 左禹, 等. 硫酸钡垢阻垢剂 AA-MA-HPA 共聚物的合成[J]. 精细化工, 2004, 21 (1): 58-60.
- [8] 李国明, 负玉平, 王亚雄, 等. 延长油田永宁采油厂双河西区回注水腐蚀结垢控制研究[J]. 石油工程建设, 2013, 39 (6): 50-53.
- [9] 熊玉娟, 唐善法, 邹玮, 等. 硫酸盐垢聚合物阻垢剂研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2012, 29 (2): 8-11.

作者简介

胡敏: 西安石油大学化学化工学院应用化学专业在读硕士研究生, 15249236368, 348334336@qq.com, 陕西省西安市雁塔区电子二路18号西安石油大学, 710065。

收稿日期 2015-07-03

(栏目编辑 杨军)