

陕北油田地面系统结垢原因分析及对策*

王婷¹ 赵怀涛¹ 张小刚¹

摘要：陕北某油田采用注水方式开发，部分清污混注井地面系统结垢严重。通过结垢产物组成分析、水质分析、采出水结垢预测、回注污水与清水的配伍性，确定结垢原因并提出解决对策。分析结果表明：水煮炉结垢产物主要为碳酸钙（约25%左右）和硫酸锶钡（约75%左右），外输泵结垢产物几乎全部为硫酸锶钡；集油系统结垢主要因为采出水水质不稳定，存在硫酸钡和碳酸钙结垢趋势，结垢严重的部位还与设备工况有关；注水系统结垢原因为注入污水与注入清水不配伍。采用纳滤膜法和沉淀法处理清水以去除其中成垢阴离子，纳滤处理对 SO_4^{2-} 的去除率为93.0%，对 HCO_3^- 的去除率为35.3%；在 BaCl_2 加量为700 mg/L时，沉淀法对 SO_4^{2-} 的去除率为91.5%。两种方法处理后的清水与回注污水配伍性良好，说明两种方法均能取得较好的防垢效果。

关键词：结垢；硫酸锶钡；配伍性；纳滤膜法；沉淀法

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.3.027

Cause Analysis and Countermeasure on Surface System Scaling of an Oilfield in Northern Shanxi

Wang Ting, Zhao Huaitao, Zhang Xiaogang

Abstract: Water-flooding has been used in the development of an oilfield in Northern Shaanxi. But because injection fluid is consisted of both fresh and produced water, severe scaling problem haunted the surface system. In order to find out the scaling reason and solution, a series of tests like scaling composition analysis, water quality study, scaling behavior prediction, compatibility research on fresh and produced water, have been conducted. And the test results show that the main scaling product in heating furnace is CaCO_3 (about 25%) and $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ (about 75%) and nearly all scaling in efflux pump is $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$. Besides it also indicates that the instability of produced water is the main cause of scaling in oil gathering system for CaCO_3 and $\text{Ba}(\text{Sr})\text{SO}_4$ are tend to precipitate, and the incompatibility of fresh and produced water induced scaling problem in injection system. Meanwhile the working condition of devices would also effect scaling. As a result, two scaling removing means based on anion-removing principle have been introduced: nanofiltration membrane method and precipitation method. Among them, nanofiltration membrane method could wipe out 93.0% of SO_4^{2-} and 35.3% of HCO_3^- . And precipitation method could eliminate 91.5% of SO_4^{2-} , if the concentration of induced BaCl_2 could reach 700 mg/L. In conclusion, these two methods could make fresh and injection water with good compatibility. Both methods are anti-scaling effective.

Key words: scaling; barium and strontium sulfate; compatibility; nanofiltration membranes method; precipitation method

陕北某油田主要开采层系为长6层，主要采用注水开发方式。大部分油井采用采出水处理后同层回注，小部分油井采用清水和处理后采出水混注。

清污混注的油井由于注入清水和回注污水组成差异较大，导致部分增压点、计量站和结转站结垢严重。集油系统结垢尤为严重，集中体现在水煮炉和

*基金论文：陕西省科技统筹创新工程计划项目（2011KTZB01-04）。

¹长庆油田分公司第十采油厂华庆采油作业区

外输泵, 结垢严重的部位厚度可达21 mm, 导致水煮炉盘管频繁更换、外输泵频繁维修, 严重影响油田正常生产, 同时也带来生产安全隐患。

本文通过对水煮炉和外输泵典型结垢产物进行组成成分分析, 同时分析采出水、清水和回注污水的组成特性, 对采出水进行结垢预测、清水和回注污水的配伍性实验来分析结垢严重部位工况, 确定结垢原因并提出应对措施, 为该油田安全生产提供技术指导。

1 结垢原因分析

1.1 结垢产物组成

分别采用化学容量法^[1-2]和X射线衍射法对水煮炉和外输泵典型结垢产物进行组成成分分析, 结果见表1和表2。

表1 化学容量法分析结垢产物组成

设备	组分/%					
	CaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄	SrSO ₄	NaCl	Fe ₂ O ₃
水煮炉	23.2	3.5	55.2	16.3	1.3	0.0
外输泵	1.5	3.6	53.2	40.8	1.7	0.0

表3 回注污水与清水水质分析

样品	pH值	组成							水型
		Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Ba(Sr) ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ / (mg·L ⁻¹)	矿化度/ (mg·L ⁻¹)	
1 [#] 采出水	6.68	14 356.8	2 796.4	57 886.1	124.8	—	153.7	94 547.6	CaCl ₂
2 [#] 采出水	6.26	10 327.0	3 253.9	55 934.6	115.2	—	131.2	91 145.9	CaCl ₂
3 [#] 采出水	7.01	20 069.6	1 356.7	54 218.3	204.3	—	129.6	87 674.1	CaCl ₂
平均值	6.65	14 917.8	2 469.0	56 013.0	148.1	—	138.2	91 122.5	
1 [#] 回注污水	6.78	14 723.2	3 395.0	57 688.2	9.9	—	36.1	92 740.5	CaCl ₂
2 [#] 回注污水	6.34	10 322.6	3 640.7	55 782.1	1.6	—	89.0	90 135.7	CaCl ₂
3 [#] 回注污水	6.39	19 734.4	714.6	53 870.5	3.3	—	50.9	85 871.8	CaCl ₂
平均值	6.50	14 926.7	2 583.4	55 780.3	4.6	—	58.7	89 582.7	
1 [#] 清水	7.71	74.8	未检出	214.8	345.7	—	240.5	1 117.6	Na ₂ SO ₄
2 [#] 清水	8.06	62.6	未检出	198.7	350.6	11.82	210.4	1 073.1	Na ₂ SO ₄
3 [#] 清水	7.99	60.7	未检出	229.3	352.3	0.0	228.8	1 131.9	Na ₂ SO ₄
平均值	7.92	66.0	未检出	214.3	349.6	3.9	226.6	1 107.5	

酸盐结垢。注入污水中SO₄²⁻和HCO₃⁻含量较小, 采出水中SO₄²⁻和HCO₃⁻的来源可能为注入清水和地层水。回注污水与清水水质差异大, 尤其是水型和矿化度指标。回注污水中存在大量的成垢阳离子, 其中Ba(Sr)²⁺平均含量为2 583.4 mg/L, Ca²⁺平均含量高达14 926.7 mg/L。清水的矿化度较低, 但含有成垢阴离子SO₄²⁻和HCO₃⁻。两种水混合后可能出现不配伍, 产生结垢。

1.3 采出水结垢趋势预测

温度为70℃条件下, 对采出水分别采用《油田水结垢趋势预测(SY/T 0600—2009)》中5.1.1

表2 X-衍射法分析结垢产物组成

设备	组分/%		
	CaCO ₃	BaSO ₄	SrSO ₄
水煮炉	28	57	15
外输泵	—	56	44

由表1和表2可得: 水煮炉中结垢产物主要为BaSO₄、SrSO₄和CaCO₃, 以硫酸锶、硫酸钡为主; 外输泵内结垢产物全部为硫酸锶、硫酸钡。两种方法测定结果相近, 结垢产物主要为钡锶垢, 未检出铁盐, 说明该油田结垢不是由腐蚀所引起^[3], 结垢原因应从水质配伍性和设备工况方面分析。

1.2 水质

依照《油田水分析方法(SY/T 5523—2006)》中化学容量法分别分析3口结垢严重油井的采出水(井口取样)、注入清水和对应回注污水离子组成, 分析结果见表3。

由表3可知: 采出水与回注污水阳离子含量差别不大, 采出水中SO₄²⁻和HCO₃⁻含量均大于回注污水, 说明在集油和污水处理过程中存在硫酸盐和碳

规定的Davis-stiff饱和指数法预测碳酸钙结垢趋势, 5.2规定方法预测硫酸钙结垢趋势以及5.3规定方法预测硫酸钡结垢趋势。预测结果见表4。

表4 采出水结垢预测

采出水	垢型					
	碳酸钙		硫酸钙		硫酸钡	
	Si	趋势	S-c / (mmol·L ⁻¹)	趋势	B / (mmol·L ⁻¹)	趋势
1 [#] 采出水	1.517 2	结垢	13.202 3	不结垢	1.300 0	结垢
2 [#] 采出水	0.857 4	结垢	17.780 5	不结垢	1.200 0	结垢
3 [#] 采出水	1.927 6	结垢	8.472 5	不结垢	2.128 1	结垢
平均值	1.434 1	结垢	13.151 8	不结垢	1.542 7	结垢

由表4可得: 采出水水质不稳定, 具有碳酸钙

和硫酸钡结垢趋势，无硫酸钙结垢趋势，与结垢产物组成分析结果基本吻合。因此，采出水水质不稳定是造成集油系统结垢的主要原因。

1.4 清水与回注污水配伍性

将三种回注污水混合，经过0.45 μm微孔滤膜抽滤两遍，将处理后的回注污水和清水以不同比例混合，70℃恒温6h，测定混合水样中的Ca²⁺、Mg²⁺和Ba(Sr)²⁺含量，以失钙镁率和失钡锶率来表征两种水的配伍性。实验结果见表5。

表5 回注污水与清水配伍实验结果

回注污水：清水(体积比)	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9
失钙镁率/%	1.2	1.9	2.9	4.1	5.3	6.0	6.8	4.2	2.1
失钡锶率/%	3.4	10.1	17.5	24.4	59.5	62.3	73.8	50.1	30.2

由表5可得：回注污水和清水混合后配伍性差，体积比为3：7混合时，结垢最严重，失钡锶率可达73.8%。由失钙镁率和失钡锶率来看，产生的沉淀物主要为钡锶垢和少量的钙镁垢，与结垢产物组成性质分析结果相吻合，说明实验结果可靠。因此，该油田回注污水和清水不配伍是注水系统结垢的根本原因。

1.5 设备工况对结垢的影响

水煮炉和外输泵是该油田地面系统结垢最严重的两个设备，可能与其设备工况有关。水煮炉中温度升高，对硫酸钡结垢影响较小^[4]，但能降低碳酸钙溶解度^[5]，并且破坏采出水的稳定性^[6]，最终导致结垢严重。水煮炉内结垢产物中发现约25%的CaCO₃也能证明温度升高引起CaCO₃结垢。该油田外输泵为卧式离心泵，运行时泵中的混合作用是结垢严重的主要原因^[7]。

2 防垢对策

由表1和表2可得，陕北某油田结垢产物主要为硫酸锶及硫酸钡，目前针对该类型垢还没有性能特别好的阻垢剂，《油田水处理用缓蚀阻垢剂技术要求(Q/SY 126—2007)》对硫酸锶阻垢剂的阻垢率要求仅为40%，完全不能满足该油田的现场需求。根据国内外对硫酸钡结垢防垢方法^[8]的调研及该油田的现场情况，选择了去除成垢离子的技术思路，从源头解决注水系统和集油系统结垢问题。考虑到清水成垢离子含量低，分别采用纳滤膜法和沉淀法来实现清水成垢阴离子的去除。

2.1 纳滤膜法

纳滤膜法由于其对二价和高价离子有较高的脱除率，广泛用于海水的软化、饮用水净化，以及物质的分离、浓缩、脱色等^[9]。其工艺具有自动化程

度高、操作简单、工作稳定性高等特点，已在国内外海上油田得到广泛应用^[10]。实验采用两级过滤处理工艺，清水首先经过微滤器去除杂质，然后通过纳滤膜件去除SO₄²⁻，实验装置如图1，实验结果见表6。

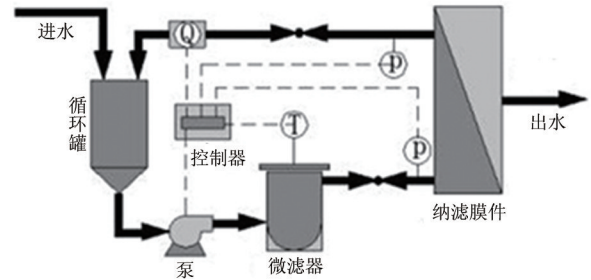


图1 小型卷式纳滤实验装置

表6 清水纳滤处理结果

考察指标	清水	滤出水	去除率/%
pH值	7.7	7.7	—
K ⁺ +Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	166	123	25.9
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	74.8	15.0	79.9
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	76.2	24.2	68.2
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	215	188	12.6
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	345.7	24.3	93.0
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	241	156	35.3
水型	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	—

由表6可得：纳滤膜法处理后清水中的成垢阴离子含量明显降低，其中SO₄²⁻含量降至24.3 mg/L，去除率达93.3%，去除效果良好。同时另一成垢离子HCO₃⁻含量降至156 mg/L，去除率为35.3%。

2.2 沉淀法

在清水中加入BaCl₂溶液，与SO₄²⁻发生反应生成BaSO₄沉淀，消耗清水中的SO₄²⁻，避免与回注污水混合后产生硫酸盐结垢。清水中SO₄²⁻含量一般在300~400 mg/L，通过计算得出BaCl₂加量为650~860 mg/L。取表3中三种清水等比例混合后，加入不同量的BaCl₂，搅拌均匀，由于成垢过程包括形成晶核、生长发育、聚结、沉降过程，故静置2h后，精细过滤，测定滤液中的SO₄²⁻含量，并计算去除率。实验结果见表7。

表7 BaCl₂投加量对SO₄²⁻去除率的影响

BaCl ₂ 加量/(mg·L ⁻¹)	650	700	750	800	850
残余SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	55.2	29.7	11.5	4.2	1.1
去除率/%	84.2	91.5	96.7	98.8	99.7

由表7可知：随着BaCl₂加量的增加，SO₄²⁻去除率逐渐增加。考虑成本，建议BaCl₂加量在700~750 mg/L，处理后SO₄²⁻含量<30 mg/L。BaSO₄的溶度积小于SrSO₄，假定回注污水中钡锶离子全部为Ba²⁺，根据《油田水结垢趋势预测(SY/T 0600—

2009)》中BaSO₄结垢量的计算方法,计算回注污水与沉淀法处理后的清水混合后最大沉淀量不大于0.05 mg/L,故认为BaCl₂加量在700~750 mg/L可满足现场需求。

2.3 处理后清水与注入水配伍性评价

用两种方法处理后的清水分别与回注污水以失钡率作为指标做配伍性评价,实验步骤和条件与清水和回注污水配伍性实验相同。实验结果见表8。

表8 回注污水与处理后清水配伍实验结果

回注污水:清水(体积比)	失钡率/%	
	纳滤膜法	沉淀法
9:1	0.45	0.41
8:2	0.53	0.52
7:3	0.62	0.59
6:4	0.74	0.69
5:5	0.87	0.78
4:6	0.79	0.82
3:7	0.71	0.75
2:8	0.65	0.66
1:9	0.50	0.52

由表8可知:处理后清水与回注污水配伍性良好。在实验过程中混合水样清澈透亮,未见明显浑浊。说明纳滤膜法和沉淀法均可满足该油田硫酸钡防垢处理要求。

3 结论

(1) 陕北某油田清污混注系统水煮炉内结垢产物主要为硫酸钡和碳酸钙,外输泵内结垢产物大部分是硫酸钡,其主要原因是采出水水质不稳定。

(2) 油藏水中含有大量钙、钡和锶离子,而注入清水中含有大量硫酸根和碳酸氢根,两者不配伍是注水系统结垢严重的主要原因。

(3) 注入清水纳滤处理去除成垢离子和先投加BaCl₂,然后用精细过滤器去除BaSO₄沉淀,均可达

到去除其中SO₄²⁻,避免因注入水和油藏水不配伍而产生的结垢。

参考文献

- [1] 周先根,张世君. 油田水处理与检测技术[M]. 郑州:黄河水利出版社,2003:231-286.
- [2] 朱屯. 无机盐生产中的锶钡分离[J]. 无机盐工业,2003,35(2):13-15.
- [3] 白海涛,王新强,吕乃欣,等. 榆林某气田污水回注井堵塞原因分析[J]. 石油与天然气化工,2011,40(60):636-638.
- [4] 田鹏,薛礼念. 油田常用阻垢剂合成选取[J]. 内江科技,2012(2):11-12.
- [5] 王新强,蒋晶晶,陈晓春,等. 陕北某气田气液降压分离系统污水结垢原因分析及防垢方法研究[J]. 西安石油大学学报:自然科学版,2015,30(2):80-83.
- [6] 唐琳,李莉,陈波,等. 无名岛注入水的结垢机理及影响因素[J]. 油气田地面工程,2011,30(10):47-49.
- [7] 梁亚宁,曹刚,师国臣,等. 大庆油田三元复合驱螺杆泵综合防垢技术[J]. 石油勘探与开发,2011,38(4):483-489.
- [8] 巨全义,顾宏旗,石磊,等. 油田污水去除成垢离子处理技术研究[J]. 油气田环境保护,2010,20(3):32-35.
- [9] 高从培,陈益棠. 纳滤膜及其应用[J]. 中国有色金属学报,2004,14(S1):310-316.
- [10] 尚言武,成怀刚,王铎,等. 海上油田注水纳滤软化中试研究[J]. 化工进展,2009,28(30):534-538.

作者简介

王婷:工程师,2007年毕业于兰州交通大学,从事采油工程技术培训,15249187232,81841817@qq.com,河南省南阳市油田北小区26号楼,473132。

收稿日期 2015-06-01

(栏目编辑 焦晓梅)

(上接第83页)

- [6] 张爽,李英芹. 建设中国石油HSE信息系统的探讨[J]. 油气田环境保护,2008,18(4):22-24.
- [7] 杨涛,廖智娇,濮阳,等. HSE信息系统的应用概述[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013(1):214.
- [8] 张志华. 浅谈有关HSE管理体系的信息管理与建立[J]. 中国科技博览,2010(10):43.
- [9] 张卫红. HSE综合信息管理系统研究[J]. 价值工程,2011,30(8):169.
- [10] 李俊. 石化建设公司HSE管理信息系统研究与设计[D]. 广西:广西大学,2013:20.

- [11] 杨雷,李秀敏,辛华,等. 石油化工企业HSE信息化趋势研究[J]. 安全、健康和环境,2013,13(1):11-13.

作者简介

徐伟:工程师,中国石油天然气管道第二工程公司质量安全监督中心安全总监,研究方向为风险分析和企业安全监督与管理,18118515905,xuwei198500@163.com,江苏省徐州市泉山区管道二公司,221008。

收稿日期 2015-07-07

(栏目编辑 焦晓梅)