

曲堤油田结垢机理研究与防治

孙哲, 赵兴国, 李资收, 赵洪涛, 袁晓亮, 崔晶, 孙棋

(胜利油田鲁明油气勘探开发有限公司, 山东 东营 257000)

摘要: 目的 解决曲堤油田的结垢问题。方法 采用离子色谱仪, 对水样理化性质进行测试分析, 采用 X 射线衍射仪对现场垢样进行成分分析, 通过室内静态结垢实验结合滴定法, 研究油井采出液及联合站注入水混合的配伍性, 并对阻垢剂进行筛选及评价。结果 曲堤油田水样水型均为 CaCl_2 型, 含有较多的结垢性阳离子 Mg^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的含量相对较少。对于结垢性阴离子, 主要为 HCO_3^- , CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 含量较少。曲堤油田结垢主要是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 反应, 生成白云石晶体造成的。各油井采出液在低温下混输, 配伍性较好; 随着温度的升高, 会出现一定程度的结垢, 但结垢率均小于 5%。除 Q10-X16 油井采出液以外, 其余各油井采出液与联合站注入水均不配伍, 混合后结垢率达 10% 以上。选择 7# 阻垢剂, 加注浓度 50 mg/L 作为曲堤油田的阻垢剂类型及加药制度。结论 现场调研的 7# 缓蚀剂对于曲堤油田的环境具有适用性, 阻垢率高, 能够有效减缓曲堤油田的结垢问题。

关键词: 曲堤油田; 结垢机理; 配伍性; 阻垢剂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.08.003

中图分类号: TE88

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)08-0016-05

Mechanism of Scaling and Prevention Measures in Qu-di Oilfield

SUN Zhe, ZHAO Xing-guo, LI Zi-shou, ZHAO Hong-tao, YUAN Xiao-liang, CUI Jing, SUN Qi
(Sheng-li Oilfield Lu-ming Petroleum Exploration and Production Co., Ltd, Dongying 257000, China)

ABSTRACT: Objective To solve the scaling problem in Qu-di Oilfield. **Methods** The physical and chemical properties of the water sample were tested and analyzed with a ion chromatography; the X-ray diffraction instrument was used to analyze the composition of the on-site scale samples; through the indoor static scaling experiment combined with the titration method, the compatibility between the production fluid in the oil well and the injection water from the joint station were studied; and also the scaling inhibitors were filtered and evaluated. **Results** The type of the water samples in the Qu-di Oilfield was CaCl_2 -type, followed by many fouling cation Mg^{2+} , while the Sr^{2+} and Ba^{2+} contents were relatively small. For fouling anions, they mainly contained HCO_3^- , while CO_3^{2-} and SO_4^{2-} were less abundant. The fouling in the Qu-di Oilfield was mainly caused by the formation of dolomite crystals accompanied by the reaction of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and HCO_3^- . When the production fluids in different oil wells were mixed at low temperatures, the compatibility was good. With the increase of temperature, the degree of fouling increased, but the fouling rate was less than 5%. Except the production fluids from the Q10-X16 oil well, the remaining production fluids were incompatible with the injection water from the joint station, and the fouling rate was larger than 10%. The 7# scale inhibitor and concentrations of 50 ppm were regarded as the scale inhibitor for the Qu-di Oilfield. **Conclusion** The 7# scale inhibitor from survey is applicable to the environment of Qu-di Oilfield. It has a high scale inhibition rate and can effec-

tively reduce the fouling problem in Qu-di Oilfield.

KEY WORDS: Qu-di oilfield; fouling mechanism; compatibility; scale inhibitor

油田所处的地质构造环境,决定了油田采出水的性质以及生产系统腐蚀与结垢的程度。曲堤油田经过多年的高速开采,大部分区块的含水已经进入中高含水期,如曲九沙四下单元综合含水达到 88.6%。产出水矿化度急剧升高,同时伴有大量的侵蚀性物质存在,这些因素及其交互作用使得油气生产系统遭到严重的腐蚀与结垢。主要体现在两个方面:一是曲堤油田目前注入水造成地层、管柱结垢问题严重;二是产出液存在腐蚀结垢性离子,造成管线腐蚀、加热炉结垢严重。腐蚀结垢容易堵塞管线、影响泵效、堵塞地层、大大缩短生产周期和增加生产成本,极大影响了原油的正常生产,给油田带来巨大经济损失。

目前油田生产设备可供选择的防垢方法有多种,如化学防垢、磁防垢、超声波防垢、超音频脉冲防垢除垢、电子感应防垢、通球除垢防垢、多金属特殊合金除垢防垢、高分子聚合物等技术^[1-7]。针对油井井筒,比较成熟的方法是采取添加阻垢剂的化学防治。阻垢剂是一类化学药品的总称,通过在溶液中加入阻垢剂来达到预防结垢的目的。其作用机理有:整合增溶作用、低剂量效应、晶格畸变作用、凝聚和分散作用、静电斥力作用^[8-10]。阻垢剂的种类丰富,按照阻垢剂的发展历程及起主要作用的官能团,大致可将其分为天然聚合物阻垢剂、含磷类聚合物阻垢剂、共聚合物阻垢剂、绿色新型聚合物阻垢剂等^[11]。不同的阻垢剂类型,其阻垢效果与所处的地质构造环境、水型、

水样理化性质及气质环境有关。因此,为解决曲堤油田的结垢问题,应对现有的阻垢剂进行筛选及评价,得出适用于曲堤油田本身环境的阻垢剂类型及加药制度。

文中首先对现场水样理化性质、垢样成分进行分析,确定曲堤油田现场的结垢机理。其次,对曲堤油田水样之间的配伍性进行研究,依据水样混合以后的结垢程度,开展阻垢剂的室内评价实验,获得适合于现场的阻垢剂类型及加注浓度。

1 结垢机理研究

1.1 水质分析

结垢问题与水样理化性质有关,因此,对现场水样进行理化性质分析,对于弄清曲堤油田的结垢机理具有重要意义。对现场 7 处井口及联合站进行现场取水样,并委托第三方专业检测机构对其进行测试分析,检测水样中的钙离子、镁离子、锶离子、钡离子、钠离子、氯化物、碳酸氢盐、碳酸盐、硫酸盐、pH 以及矿化度^[12]共计 10 个指标,检测结果见表 1。通过理化性质测试结果,根据苏林水型分类法可知,曲堤油田水型为 CaCl₂ 型,其次含有较多的结垢性阳离子 Mg²⁺, Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 的含量相对较少。对于结垢性阴离子,主要为 HCO₃⁻, CO₃²⁻ 和 SO₄²⁻ 含量较少。

表 1 水质分析结果

取样位置	各化学成分质量浓度/(mg·L ⁻¹)									矿化度 /(mg·L ⁻¹)	pH (25 ℃)
	钙	镁	锶	钡	钠	氯化物	硫酸盐	碳酸盐	碳酸氢盐		
XI24-3	573	150	272	91.8	1.75×10 ⁴	2.81×10 ⁴	4.92	未检出	634	4.73×10 ⁴	6.5
Q10-X16	716	214	87.2	46.4	1.38×10 ⁴	2.20×10 ⁴	386	未检出	3.19	3.97×10 ⁴	7.28
Q104-422	326	102	68.7	51.7	1.35×10 ⁴	1.99×10 ⁴	378	未检出	0.1	3.58×10 ⁴	7
Q104-X41	378	119	76.2	47.8	1.28×10 ⁴	1.94×10 ⁴	383	未检出	0.48	3.40×10 ⁴	6.5
Q9-X24	862	256	44	29	7.84×10 ³	1.46×10 ⁴	22	未检出	350	2.44×10 ⁴	7
Q9-X624	1050	365	53.4	49	8.21×10 ³	1.62×10 ⁴	3.3	未检出	177	2.59×10 ⁴	7.11
Q104-X32 ₂	524	138	136	133	1.50×10 ³	2.35×10 ⁴	2.21	未检出	607	4.00×10 ⁴	6
联合站	501	158	80.1	43.1	9.76×10 ³	1.74×10 ⁴	13	未检出	498	2.83×10 ⁴	7.73

1.2 垢样分析

垢样分析设备采用 X'pert PRO MPD 型 X 射线仪,所分析垢样均为现场取回的管壁垢样,分析结果见图 1 和表 2。由表 2 可知,Q104-X723 井筒垢样中,白云石 (CaMn(CO₃)₂) 含量最高,铁白云石 (Ca_{0.997}

(Mg_{0.273}Fe_{0.676}Mn_{0.054})(CO₃)₂) 其次。结合水质分析结果可知,主要是 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 HCO₃⁻ 反应,最终生成碳酸盐。Q104-X704 井筒垢样中,主要成分为白云石 (CaMg(CO₃)₂),含有微量石膏。结合水质分析结果可知,主要是 Ca²⁺、Mg²⁺ 与 HCO₃⁻ 反应,最终生成碳酸盐。

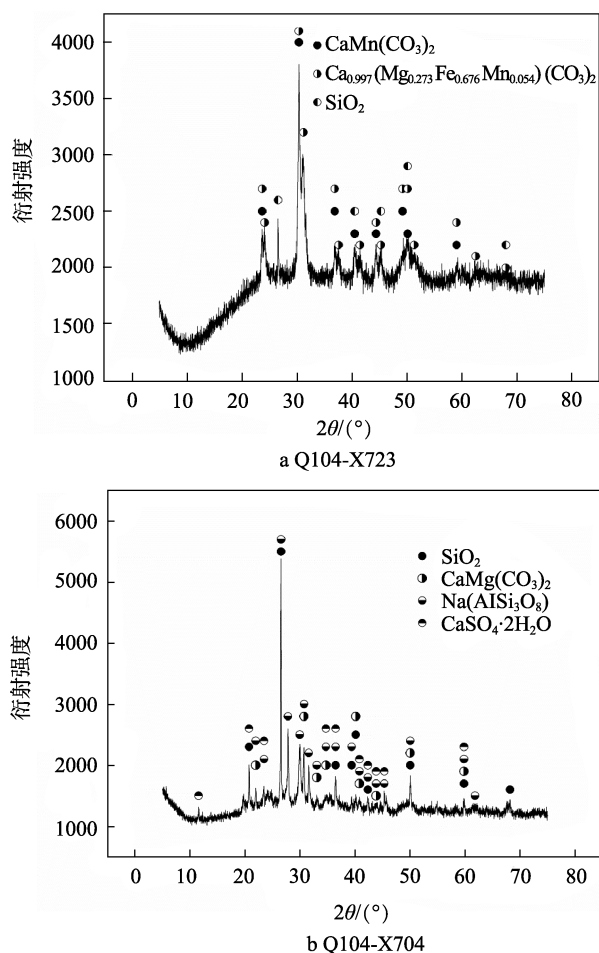


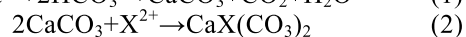
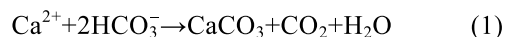
图1 现场垢样 XRD 分析结果

表2 现场垢样成分

取样位置	名称	化学式	比例因子
Q104-X723 井筒	二氧化硅	SiO ₂	0.275
	白云石	CaMn(CO ₃) ₂	0.83
	铁白云石	Ca _{0.997} (Mg _{0.273} Fe _{0.676} Mn _{0.054})(CO ₃) ₂	0.558
Q104-X704 井筒	二氧化硅	SiO ₂	0.71
	白云石	CaMg(CO ₃) ₂	0.21
	三硅酸钠	Na(AlSi ₃ O ₈)	0.154
	石膏	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.081

1.3 结垢机理

通过垢样成分分析,结垢产物主要为白云石,化学成分为 CaMg(CO₃)₂,其中 Mg²⁺可被 Fe²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 等离子中的一种或几种代替。白云石是一种碳酸盐矿物,当满足其所需的渗透率、流体易于流动且大量的镁存在时,可以形成大量的白云石沉淀。白云石晶体在生长过程中,饱和溶液中的晶体粒子将会达到一个临界半径,超过临界半径的晶体粒子将作为核心继续增长,未达到临界半径的将会溶解回到溶液中再析出到核部表面,直到形成白云石(铁白云石)晶体^[13]。具体结垢机理可由式(1)和(2)表示。



式中: X²⁺可为 Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺的一种或几种。

2 配伍性研究

2.1 混输管道水样配伍性

混输层系的配伍性实验研究是根据实际管道相交的情形,将不同油井采出的水样两两混合,采用结垢离子浓度的变化判断两者之间的配伍性。采用静态结垢实验方法,考虑温度、两混输水样的配比两个因素,研究不同油井采出水的配伍性问题。其中,温度的选取主要依据注水井所在区块的地层温度、汇管温度以及加热炉温度,混输水样的配比选取 2:8、5:5 和 8:2 三个比例。XI24-3/Q104-X322 水样的配伍性实验结果见表 3。在 25~45℃ 温度范围内,各种配比下的结垢率均小于 1%。因此,在此温度区间内,XI 24 与 Q104 区块地层水混输配伍性较好。当温度达到 60℃ 时,各配比下配伍性均开始变差,尤其是 XI24-3/Q104-X322 比例为 2:8 时,结垢率达到 4.2%,出现一定程度的结垢。Q9-X624/Q9-X24 水样的配伍性实验结果见表 4。在温度较低时,配伍性较好,结垢率低于 2.6%。随着温度的升高,各比例下结垢率小幅度上升,但仍然小于 5%,因此,曲 9 区块地层水相互混输后发生一定程度的结垢。

表3 XI24-3/Q104-X322 水样的配伍性实验结果

序号	配比 XI24-3/Q104-X322	结垢率/%			
		25℃	35℃	45℃	60℃
1	2:8	0.5	0.1	0.6	4.2
2	5:5	0.9	0.1	0.4	2.7
3	8:2	0	0	0	3.4

表4 Q9-X624/Q9-X24 水样的配伍性实验结果

序号	配比 Q9-X624/Q9-X24	结垢率/%			
		25℃	35℃	45℃	60℃
1	2:8	1.4	2.2	4.9	4.2
2	5:5	2.6	2.1	4.1	3.2
3	8:2	0.7	1.4	2.1	4.3

2.2 地层水与注入水配伍性

地层的结垢主要是由于注入水与地层水不配伍造成的。地层水选取油井的采出液,注入水取自联合站的处理水。采用静态结垢实验方法,在模拟井底工况条件下进行地层水和注入水的配伍性实验研究。基

于生产流程及历年井史数据,地层水和注入水的比例 选取 2∶8、5∶5 和 8∶2 三种,井底工况见表 5。

表 5 井底工况

	Q9-X624	Q104-X322	Q9-X154	Q10-X16	Q104-X41	Q104-X422
井底压力/MPa	7.34	18.25	12.56	9.7	13.56	16.06
井底温度/℃	65	86.1	64	47	80	82
流速/(m·s ⁻¹)	0.031	0.022	0.0085	0.17	0.094	0.026

表 6 地层水与注入水配伍性实验结果

序号	配比	与联合站注入水混合结垢率/%				
		Q104-X422(82℃)	Q104-X41(80℃)	Q104-X322(86.1℃)	Q9-X624(65℃)	Q10-X16(47℃)
1	2∶8	9.6	10.2	14.4	6.4	1.3
2	5∶5	10.6	12.2	13.7	5.5	1.1
3	8∶2	7.4	7.9	15.3	3.1	0.6

地层水与注入水混合后的结垢率的变化情况见表 6。由表 6 可知,Q10-X16 地层水与注入水在不同比例下结垢率均小于 1.5%,配伍性较好。Q9-X624 与注入水在不同比例下混合结垢率最高达 6.4%,出现一定程度的结垢。Q104-X422、Q104-X322、Q104-X41 与地层水在不同比例下混合,结垢率大于 10%,结垢严重,配伍性较差。

3 阻垢剂评价

3.1 阻垢剂筛选

依据配伍性实验结果,Q104-X322 油井采出液与联合站注入水在 8∶2 的比例下混合,结垢率达到最大,为 14.4%。因此,在阻垢剂筛选过程中,针对该比例的混合水样进行阻垢剂的初步筛选及评价,确定

阻垢剂的类型及加注浓度。然后,将该阻垢剂应用于其他水样混合的情况,以评价该阻垢剂在曲堤油田的适用性。

根据市场调研,得到不同类型的阻垢剂 8 种,编号为 1#—8#。通过室内阻垢剂静态评价实验,得到不同类型缓蚀剂在浓度分别为 50,100,200,400 mg/L 下的阻垢率,结果见表 7 和图 2。依据 Q/SY TZ 0177—2007《阻垢剂技术要求及试验方法》中的规定:阻垢剂阻垢率应大于 85%^[14],所调研的阻垢剂在某一浓度下均满足该标准中的要求。考虑阻垢率的大小,4#阻垢剂添加 100 mg/L 及 7#阻垢剂添加 50 mg/L 阻垢率均达到 0.99。考虑经济性因素,由于 4#阻垢剂和 7#阻垢剂价格相当。因此,最终选择 7#阻垢剂作为现场应用的阻垢剂类型,且加注浓度为 50 mg/L。

表 7 不同类型阻垢剂的阻垢效果

阻垢剂浓度 (mg·L ⁻¹)	阻垢率							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
50	0.87	0.91	0.84	0.84	0.89	0.99	0.99	0.97
100	0.92	0.93	0.86	0.99	0.86	0.9	0.91	0.96
200	0.91	0.85	0.91	0.87	0.79	0.8	0.8	0.95
400	0.9	0.8	0.71	0.78	0.74	0.61	0.73	0.84

3.2 阻垢剂适用性评价

依据阻垢剂评价结果,7#阻垢剂加注浓度为 50 mg/L 时,效果最优。将该阻垢剂应用于其他混合水样结垢严重的工况(表 6 中阻垢率大于 10%),阻垢率见表 8。由表 8 可知,加注 7#阻垢剂 50 mg/L 均使得曲堤油田阻垢率大于 Q/SY TZ 0177—2007《阻垢剂技术要求及试验方法》中规定的 85%,因此,筛选得到的阻垢剂及加药浓度满足曲堤油田防垢的需要。

表 8 阻垢剂适用性评价结果

水样	温度/℃	比例	7# 阻垢率
Q104-X322+联合站	86.1	2∶8	0.85
Q104-X322+联合站	86.1	5∶5	0.98
Q104-X41+联合站	80	2∶8	0.86
Q104-X41+联合站	80	5∶5	0.90
Q104-X422+联合站	82	5∶5	0.88
XI24-3+联合站	98	2∶8	0.85

4 结论

通过对曲堤油田结垢机理、水样配伍性及阻垢剂筛选评价研究,主要得到以下几个结论。

1) 曲堤油田水样水型均为 CaCl_2 型,其次含有较多的结垢性阳离子 Mg^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 的含量相对较少。对于结垢性阴离子,主要为 HCO_3^- , CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 含量较少。曲堤油田结垢主要是由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 HCO_3^- 反应,生成白云石晶体造成的。

2) 各油井采出液在低温下混输,配伍性较好。随着温度的升高,会出现一定程度的结垢,但结垢率均小于 5%。除 Q10-X16 油井采出液以外,其余各油井采出液与联合站注入水均不配伍,混合后结垢率达 10% 以上。

3) 选择 7# 阻垢剂,加注浓度 50 mg/L 作为曲堤油田的阻垢剂类型及加药制度。

参考文献:

- [1] 周本省. 循环冷却水系统中控制水垢的化学方法[J]. 化工机械, 1999, 26(3): 179-181.
- [2] FÖRSTER M, AUGUSTIN W, BOHNET M. Influence of the Adhesion Force Crystal/Heat Exchanger Surface on Fouling Mitigation[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 1999, 38(4-6): 449-461.
- [3] 豆广瑞. 油田井筒结垢原因分析及防阻垢技术探讨[J]. 中小企业管理与科技, 2012(1): 237-238.
- [4] 孙溢翔. 管道结垢机理及影响因素分析[J]. 云南化工, 2017, 44(12): 52-54.
- [5] 郑邦乾, 朱清泉. 高分子阻垢剂及其阻垢机理[J]. 油田化学, 1984, (2): 181-188.
- [6] 何俊, 赵宗泽, 李跃华, 等. 物理方法除垢阻垢技术的研究现状及进展[J]. 工业水处理, 2010, 30(9): 5-9.
- [7] 王明军, 李春福, 胡文涛. 油田水平井合金防垢器研制与效果评价[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 151-155.
- [8] 吴群明. 阻垢剂对碳酸钙垢的抑制机理[J]. 福建轻纺, 2006(8): 4-7.
- [9] 张锐, 王蛟龙. 绿色阻垢剂的最新研究进展[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(6): 6-8.
- [10] 刘丽娟, 赵希林, 刘继宁, 等. 水处理阻垢剂作用机理研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(1): 68-69.
- [11] 李彬, 宋文文, 张娟涛, 等. 聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物的合成及阻垢性能[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 24-29.
- [12] 佚名. 《GB 8538—2016 饮用天然矿泉水检验方法》发布将于 6 月 23 日实施[J]. 中国食品卫生, 2017(1): 83-83.
- [13] 张杰, 寿建峰, 张天付, 等. 白云石成因研究新方法-白云石晶体结构分析[J]. 沉积学报, 2014, 32(3): 550-559.
- [14] 刘清云, 吾买尔江, 熊新民, 等. 塔里木油田缓蚀阻垢剂质量控制标准研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011, 31(7): 146-147.