

固体颗粒对结垢与阻垢影响评价 综合实验设计



董梅玉¹, 杨海燕², 潘谦宏², 汤颖^{1,3,*}

¹ 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室化学化工学院, 陕西西安 710065

² 西安长庆化工集团有限公司, 陕西西安 710068

³ 西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心化学化工学院, 陕西西安 710065

摘要: 为了进一步培养本科生的创新精神和实践能力, 在传统阻垢剂评价方法的基础上, 结合实际应用条件, 设计了一个综合性专业实验。该实验旨在评价油田水中存在的颗粒物对阻垢剂效果的影响, 并提高学生的专业技能。在油田水中存在大量的不溶性固体颗粒情况下, 阻垢剂的效果会受到影响。为了解决这一问题, 本实验增加了不同颗粒物以及不同浓度的实验条件, 以评估阻垢剂在实际油田水中的适用性。实验表明, 油田水中固体颗粒的存在会加速碳酸钙晶体生长速率, 加快碳酸钙垢晶体的生成, 使得阻垢剂效果降低。本文设计的综合性专业实验在模拟实际油田水中的情况下, 评价了颗粒物对阻垢剂效果的影响, 拓展了传统阻垢剂评价方法的应用范围, 并提高本科生的专业技能和对油田条件的适应性。学生可以了解水垢形成的机理和阻垢剂的阻垢机理, 学会各种水介质中的阻垢效果评价和数据处理技术。

关键词: 碳酸钙结晶; 固体粒子; 阻垢剂; 综合实验

DOI: [10.57237/j.edu.2023.02.005](https://doi.org/10.57237/j.edu.2023.02.005)

Comprehensive Experimental Design for Evaluating the Effect of Solid Particles on Scaling and Scale Inhibition

Dong Meiyu¹, Yang Haiyan², Pan Qianhong², Tang Ying^{1,3,*}

¹ Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

² Xi'an Changqing Chemical Group Co. Ltd, Xi'an 710068, China

³ Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

Abstract: This experiment was designed to further develop the innovative and practical skills of undergraduate students. A comprehensive professional experiment was designed to evaluate the effect of particulate matter present in oilfield water for scale inhibitor effect based on the traditional scale inhibitor evaluation method by combining the actual

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2023-YBKY-052); 陕西省教育厅重点科学计划项目 (21JY035).

*通信作者: 汤颖, tangying78@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-28; 接受日期: 2023-04-15; 在线出版日期: 2023-04-25

<http://www.educationrd.com>

application conditions. This experiment was designed to evaluate the effect of the presence of particulate matter in oilfield water on the effectiveness of scale inhibitors and to improve student's professional skills. In order to solve the problem that the effect of scale inhibitor will be affected by the presence of a large number of insoluble solid particles in oilfield water, this experiment evaluated the applicability of scale inhibitor in actual oilfield water under different particulate matter and different concentration of experimental conditions. The experiments shows that the presence of solid particles in oilfield water will accelerate the growth rate of calcium carbonate crystals, which will accelerate the generation of calcium carbonate scale crystals and make scale inhibitors less effective. The comprehensive professional experiment was designed in this paper evaluated the effect of particulate matter on scale inhibitor effectiveness under simulated conditions in actual oilfield water, expanding the application of traditional scale inhibitor evaluation methods and improving the professional skills and adaptability of undergraduate students to oilfield conditions.

Keywords: Calcium Carbonate Crystals; Solid Particles; Scale Inhibitor; Comprehensive Experiment

1 引言

中国高等教育培养创新型、应用型人才是科技强国建设的重要支撑。特别是化工、材料专业的工程应用能力强,为了能满足专业的需要,培养高素质的应用型人才对实现强国目标具有重要作用。实验和实践教学是培养学生实践能力和创新能力的重要环节,但传统高校的化学实验教学在培养学生的实验设计逻辑、解决实际问题和创新意识等综合能力方面存在不足,难以适应化工领域的发展和社会对人才能力的需求。因此,有必要开设综合项目实验,将本学科的理论知识与各学科的知识理论和实践环境相结合,培养学生的创新能力,提高学生的实践能力[1-6]。我校开设的《油田应用化学》是一类由化学、化工、石油工程等多门类结合的学科,在石油工业的先进技术中不断发展。它涉及许多工程技术,如油气井的钻探和完成、压裂酸化、油井修整、堵水调剖、提高石油采收率、油气收集和运输、防垢和清垢等等。对于石油院校学生需要学习基本的石油化工理论,同时进行实验室实验和实地考察,培养分析和解决问题的能力。

国内大多数油田处于以注水为主要技术的中后期开发阶段,为了保持油藏压力,提高石油采收率,必须从注水井注入大量的水,来引导油藏石油流向生产井[7-8]。由于注入的水和油层中的水的离子成分不同,热力学条件发生变化,经常出现结垢问题,导致管道堵塞,腐蚀加剧,严重影响油田的正常生产,并因频繁的酸洗和更换管道而增加生产成本。为了降低垢产生速率、酸液对金属管线和设备的腐蚀、降低施工成本,必须要加入阻垢剂或除垢剂[9-10]。油田水垢管理方法包括阻垢和除垢方法,通常是通过添加化

学阻垢剂和除垢剂来快速解决油田水垢问题。水中结垢过程实际是一个混合结晶过程,阻垢剂分子通过吸附在垢微晶表面,阻止微晶间彼此碰撞形成大晶体或改变晶体正常的生长顺序等方式干扰的垢形成和沉淀。阻垢剂效果评价方法常用的有静态法、临界 pH 法、电导率法、动态模拟法等[11-14]。其中,静态阻垢评价方法因其简单、易实施、实验周期短、可同时筛选大量批次而被广泛使用。阻垢剂效果评价实验多数是在实验室完成,实验室模拟采出水为纯净水溶液,忽略了在实际油田采出液中含有大量的粉砂、粘土等不溶性固体粒子的存在,导致了阻垢剂在实际应用中效果不理想。因而,探索油田水中的固体粒子存在对阻垢剂效果的影响具有重要意义[15-16]。

本设计是以碳酸钙沉淀过程为研究对象,通过电导率分析研究不同固体粒子对成垢过程的影响,并评价有固体粒子存在时阻垢剂的阻垢效果的综合性实验。利用电导率分析法探究固体粒子对结垢过程的影响以及评价在固体粒子存在下阻垢剂的阻垢效果的综合性实验。要求学生通过课前准备合理实验步骤,交替进行多次实验。实验设计满足了学生对阻垢剂有较全面的认识,并能将化学基础知识应用于石油领域中。

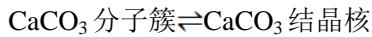
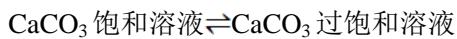
2 实验目的

- (1) 掌握一种评价阻垢剂效果的方法(电导率评价法);
- (2) 了解结垢和阻垢剂机理;
- (3) 探究溶液中不溶性悬浮粒子的存在对结垢过

- 程与阻垢剂效果的影响;
- (4) 学会通过数据处理、分析及相关参数的计算, 进一步评价不同悬浮不溶性粒子对阻垢效果并分析相关参数变化的原因。

3 实验原理

水中结垢过程实际是一个结晶过程, 而垢微晶生长符合生长动力学方程, 以碳酸钙沉淀为例, 沉淀的生成过程表示为[17]:



水垢形成过程中的两个最重要的阶段是成核和晶体生长。在过饱和溶液中, 阴阳离子之间的相互作用形成了离子对, 随着饱和度的增加, 这些离子对扩大并凝聚成更大的粒子, 这些粒子处于“形成-溶解-形成”平衡的动态状态。当达到一定的过饱和度时, 较大的固体成核粒子开始出现在溶液中, 并在早期阶段形成晶核。晶核是水垢形成的驱动力, 是沉淀形成的关键步骤。成核形成后, 溶质 CaCO_3 分子聚集在一起, 发生反应, 并在核周围迅速生长, 形成大的晶体, 然后累积起来, 形成最终的碳酸钙[18-19]。

就当前国内外结垢现状而言, 对于结垢机理的研究大概分为一下 4 种理论, 分别为: 流体不配伍理论、热力学条件变化理论、晶体动力学理论和流体动力学理论[20-27]。

- (1) 流体不配伍理论: 流体中的离子处于动态平衡状态, 在一定情况下, 当两种不同离子组成的流体混合时, 流体的离子平衡被打破, 相互之间发生化学反应。
- (2) 热力学条件变化理论: 地层水与储层中各种矿物之间的化学平衡达到稳定状态, 随着油气田的开采, 储层中的温度、压力等条件发生变化, 导致初始化学平衡打破, 产生结垢。
- (3) 晶体动力学理论: 当溶液达到过饱和状态时, 成垢离子会聚集生长, 形成晶核, 这些晶核在过饱和溶液中继续生长, 最终形成晶体。同时,

溶液中的悬浮颗粒也具有与晶核相同的作用, 可以直接聚集成垢离子, 形成晶体。

- (4) 流体动力学理论: 随着流速的增加, 水垢晶体的凝聚力增加, 成核速度加快。

实验采用电导率分析法, 通过测量不溶性成垢难溶盐在测试溶液中沉淀时电导率值的突变, 并以此来分析水垢晶体的形成和沉淀状况。

4 仪器与试剂

氯化钠、结晶氯化钙、无水硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠、碳酸钙、碳酸氢钠、氢氧化钠、氯化镁、水解聚马来酸酐、柠檬酸均为分析纯、STARTER 3100C 电导率仪、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器、SB-708 空气泵等。

4.1 盐溶液配制

参照《SY/T 5673-2020 油田防垢剂通用技术条件》分别配制标准 CaCl_2 (A) 以及标准 Na_2CO_3 (B) 溶液。

4.2 电导率的测定方法

4.2.1 电导率仪的使用方法

- (1) 按照一定比例先固体颗粒加入烧杯中, 然后按比例量取一定量的 A、B 溶液以及阻垢剂。本章所用的阻垢剂分别为水解聚马来酸酐、柠檬酸, 固体粒子为钙基粘土、3000 目二氧化硅、碳酸钙。
- (2) 将烧杯放入温度为 70 °C, 转速为 250 r/min 的水浴锅内持续反应并搅拌, 使其能在水中均匀分散。
- (3) 通过电导率值测量固体粒子对结垢与阻垢过程的影响。

4.2.2 电导率仪的校准方法[28-29]

- (1) 校准时必须选择最接近样品电导率值的标准溶液, 否则可能会出现轻微误差。
- (2) 在 STARTER 3100 C 上选择好要校准的标准溶液的值后, 按下校准键, 开始校准电导率电极。
- (3) 仪器显示校准溶液, 到达终点(自动终点或手动终点), 锁定, 显示电极常数 3 秒, 然后返回测量样品。

4.2.3 电导率的测定步骤

- (1) 使用量筒准确量取 A、B 溶液 100 mL 倒入锥形瓶中，在 70 ℃ 恒温水浴的条件下，各通 CO₂ 气体 30 min，冷却至室温备用。
- (2) 用量筒准确测量 130 毫升蒸馏水至容量瓶中，加入 50 毫升通气后 A 溶液以及不同浓度的固体粒子，再加入不同浓度梯度的阻垢剂，然后加入 50 毫升通气后 B 溶液，加蒸馏水稀释至 250 mL 刻度，搅拌均匀。
- (3) 将混合后的溶液倒入烧杯中，待水浴锅中的温度稳定在 70 ℃ 时，用电导率仪测量过饱和溶液的电导率随时间的变化情况。
- (4) 从混合开始以 30s 的时间间隔记录电导率值，以恒定速度搅拌被测溶液，以确保测试结果的平行性。

4.2.4 电导率仪电极的清洗方法[30]

- (1) 光亮的铂电极可以用软刷子机械清洗，但不能划伤电极表面，绝对不可以使用螺丝起子之类硬物清除电极表面。
- (2) 钙和镁沉淀物可以用 10% 的柠檬酸清洗。测量结束后，将电极插到装有氯化钾溶液 (3mol/L) 的护套中。

4.2.5 电导率数据处理方法[17]

(1) 作时间 t-电导率 K 关系图，证明碳酸钙过饱和溶液的电导率值之间存在线性关系，即溶液的电导率值和钙离子、碳酸根离子的浓度有关。碳酸钙过饱和溶液和电导率之间的线性关系可以用下式(1)表示：

$$C=BK+D \quad (1)$$

其中：C 为离子浓度 (mol/L); K 为电导率 (ms/cm); B、D-常数

(2) 晶体形成速率可以用一级反应速率方程表示，如式 2、3 所示

$$C=C_0 e^{-K_1 t} \quad (2)$$

$$\ln C = \ln C_0 - K_1 t \quad (3)$$

式中，C₀ 为溶液的初始离子浓度 (mol/L); C 为时间 t 后溶液中离子的浓度 (mol/L); t 为反应时间 (min); K₁ 为晶核生长的反应速率常数。

lnC 和时间 t 是线性关系，lnK 和时间 t 也是线性

关系，且斜率的绝对值为反应速率常数。

5 思考题

- (1) 阻垢剂的分类有哪些？
- (2) 水中不溶性悬浮固体粒子主要有哪些？
- (3) 不同径粒大小的粒子对结垢过程影响是否也不同？
- (4) 简述结垢机理与阻垢剂作用机理。

6 总结

本实验设计利用电导率和油田化学知识，研究模拟油田生产的水溶液中的水垢形成和阻垢剂的效果。实验采用国家标准中规定的测试方法。在这个实验中，学生将训练掌握阻垢剂性能现场方法即能够很好的与油田作业现场衔接。这些方法可以很好地与油田现场相关，在这种体验式学习中，学生通过从文献研究到实验设计、数据处理和结果讨论的系统指导，提高了他们分析和解决问题的能力和研究素养。

参考文献

- [1] 李树娜. 研究型化工综合教学实验设计与探索 [J]. 实验室研究与探索, 2018, 37 (9): 181-184+201.
- [2] 戴蔚荃, 周长江, 林锦明. 基础化学实验课研究性教学考核评价体系构建 [J]. 实验室研究与探索, 2012, 31 (5): 125-127+168.
- [3] 闫艳, 鱼涛, 李金灵, 等. 采出水结垢机理及趋势预测研究 [J]. 装备环境工程, 2021, 18 (9): 101-106.
- [4] OLAJIRE A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production [J]. Journal of petroleum science and engineering, 2015, 135: 723-737.
- [5] Muhammad Shahzad Kamal, Ibnelwaleed Hussein, Mohamed Mahmoud, et al. Oilfield scale formation and chemical removal: A review [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 3 (2): 171.
- [6] Oddo, J. E, Tomson. Why Scale Forms in the Oil Field and methods to predict it [J]. SPE Production & Facilities, 2005, 9 (01): 1-5.
- [7] 黄晶, 罗戏雨, 陈元虎. 油田注水结垢及阻垢剂研究进展 [J]. 当代化工, 2019, 48 (1): 183-186.

- [8] 王洋洋, 刘庆旺, 范振忠. 油田常用阻垢剂的研究进展[J]. 石油化工, 2021, 50 (11): 1222-1228.
- [9] Hala Zahlan, Waseem Sharaf Saeed, Radwan Alrasheed. Synthesis of poly (citric acid-co-glycerol) and its application as an inhibitor of CaCO_3 deposition [J]. Materials, 2019, 12 (22): 2-5.
- [10] Xiaochen Li, Baoyu Gao, Qinyan Yue. Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 29 (3): 124-130.
- [11] Xiaorui Guo, Fengxian Qiu, Ke Dong. Preparation and application of copolymer modified with the palygorskite as inhibitor for calcium carbonate scale [J]. Applied Clay Science, 2014, 99 (2): 4-6.
- [12] Jack Cavanaugh, Michael L. Crystallization kinetics of amorphous calcium carbonate in confinement [J]. Chemical Science, 2019, 10 (19): 3-7.
- [13] Huang Henghui, Yao Qi, Liu Bailing. Synthesis and characterization of scale and corrosion inhibitors with hyper-branched structure and the mechanism [J]. New J. Chem, 2017, 41 (20): 3-20.
- [14] Yousef M. AlRoomi, Kaneez F. Hussain. Antiscaling properties of novel maleic-anhydride copolymers prepared via iron (II) chloride mediated ATRP [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131 (4): 3-5.
- [15] 雷武, 夏明珠, 王风云. 冷却水系统中阻垢剂性能的评定方法 [J]. 化工进展, 2002, (4): 275-277.
- [16] 张小霓, 于萍, 罗运柏. 溶液电导率法对碳酸钙结晶动力学的研究 [J]. 应用化学, 2004, 82 (2): 187-191.
- [17] 靳学利, 李明东, 尤晓宇. 硫酸铵、镁、锰复盐结晶动力学研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13 (1): 1-7.
- [18] Ayumi Koishi, Alejandro Fernandez-Martinez, Alexander E, et al. Surface wetting controls calcium carbonate crystallization kinetics [J]. Chem. Mater, 2019, 31 (9): 3-7.
- [19] 李海涛, 李然, 刘涛. 阻垢剂对硫酸钡结晶动力学参数影响研究 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2022, 44 (5): 175-184.
- [20] 凌革, 李张洁, 李宁博. 油田开发用绿色阻垢剂的研究进展[J]. 油田化学, 2022, 39 (3): 564-570.
- [21] 陈明利, 刘红亮, 邢志辉. 南梁西吴堡作业区结垢油井治理技术的探索及应用 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37 (5): 108-109.
- [22] Magnabosco Giulia, Polishchuk Iryna, Pokroy Boaz, et al. Synthesis of calcium carbonate in trace water environments [J]. Chemical communications (Cambridge, England), 2017, 53 (35): 5-10.
- [23] Jin Hong-Qing, Athreya Hrushikesha, Wang Sophie. Experimental study of crystallization fouling by calcium carbonate: Effects of surface structure and material [J]. Desalination, 2022, 532 (1): 23-34.
- [24] Jafar Mazumder Mohammad A. A review of green scale inhibitors: process, types, mechanism and properties [J]. Coatings, 2020, 10 (10): 4-7.
- [25] Ghada Bassioni. Mechanistic aspects on the influence of inorganic anion adsorption on oilfield scale inhibition by citrate [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2010, 70 (4): 9-12.
- [26] Yousef M. Al-Roomi, Kaneez F. Hussain. Potential kinetic model for scaling and scale inhibition mechanism [J]. Desalination, 2016, 393 (2): 11-15.
- [27] Zhang Na, Wang Xicheng, Zhang Jianmin, et al. Experimental and statistical study on wellbore scaling mechanisms and characteristics for huanjiang oilfield [J]. Geofluids, 2022, 69 (5): 13-17.
- [28] 贾会, 冯申博, 许建军. 电导率仪检定/校准结果质量控制 [J]. 化学分析计量, 2022, 31 (7): 69-72.
- [29] 顾玉娟, 张龑, 翟胜强. 基于 SPSS 数据处理探讨在线电导率仪的校准方法 [J]. 工业计量, 2022, 32 (1): 29-31.
- [30] 吴科学. 化工生产装置中电导率的计量应用与维护 [J]. 设备管理与维修, 2021, 75 (3): 147-148.

作者简介

董梅玉

1998 年生, 硕士研究生. 研究方向为油田防垢与除垢.
E-mail: 17852674656@163.com

汤颖

1978 年生, 教授. 研究方向为油气田环境保护与污染控制.
E-mail: tangying78@xsysu.edu.cn