

Study on Scaling Law of Oilfield Produced Water with High Ca^{2+} and Ba^{2+}

Kaiwen Liu¹, Fan Zhang², Yan Cheng¹, Xiangwei Li¹, Zhiying He², Lin Lin³

¹Jiangnan Machinery Research Institute Limited Company of CNPC, Wuhan Hubei

²Xi'an Changqing Technology Engineering Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

³China Liaohe Petroleum Engineering Co. Ltd., Panjin Liaoning

Email: liukaiw@cnpc.com.cn

Received: Mar. 20th, 2018; accepted: Jun. 20th, 2018; published: Oct. 15th, 2018

Abstract

Through the compatibility tests on the two oilfields produced water at different temperatures and pH values, the effects of compatibility conditions on the total scale, CaCO_3 scale and BaSO_4 scale were studied. It was found out that the scaling trend was towards BaSO_4 at 25°C, and the scaling trend was towards CaCO_3 at 60°C. The rising of temperature and pH would result in total scaling increase, and the scaling at 60°C was 20% approximately more than that at 25°C, and the increase was mainly contributed by CaCO_3 scaling. BaSO_4 scaling is less affected by temperature and pH value, while temperature and pH value have a great influence on the increase of CaCO_3 scaling. The value of pH has a very important influence on scaling. When pH rises, the amount of carbonate scaling increases doubly, and when pH rises above 10.2, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ scaling is produced.

Keywords

Oilfield Produced Water, Compatibility, Scaling, Calcium Carbonate, Barium Sulfate

高含钙钡离子的油田采出水结垢规律研究

刘凯文¹, 张帆², 程雁¹, 李向伟¹, 何志英², 林琳³

¹中石油江汉机械研究所有限公司, 湖北 武汉

²西安长庆科技工程有限责任公司, 陕西 西安

³中油辽河工程有限公司, 辽河 盘锦

作者简介: 刘凯文(1968-), 男, 硕士, 高级工程师, 现主要从事油气田水处理设备与工艺技术研究工作。

Email: liukaiw@cnpc.com.cn

收稿日期: 2018年3月20日; 录用日期: 2018年6月20日; 发布日期: 2018年10月15日

摘要

通过对2种油田采出水在不同温度、pH值下进行配伍试验, 研究了配伍条件对总结垢量、CaCO₃结垢、BaSO₄结垢的影响。研究发现, 25℃的结垢趋势偏向于BaSO₄主导, 60℃的结垢趋势偏向于CaCO₃主导。提高温度、pH值都会促使总结垢量增加, 60℃组结垢量比25℃组大约增加20%, 增加量的主要贡献是CaCO₃结垢。BaSO₄结垢较完全, 受温度、pH值影响较小, 而温度、pH值对CaCO₃结垢增加影响大; pH值对结垢产生非常重要的影响, pH值上升使碳酸盐结垢量成倍增加, 当pH值上升到10.2以上时, 导致Mg(OH)₂结垢生成。

关键词

油田采出水, 配伍, 结垢, 碳酸钙, 硫酸钡

Copyright © 2018 by authors, Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于油田采出水回注不配伍问题, 导致地面和地下油气生产设备结垢, 已成为一个重要的操作问题, 也成为在注入井或生产井中造成地层伤害的主要原因[1] [2], 并最终影响油田的开发效果和经济效益。注水结垢问题在我国广泛存在[3] [4] [5], 因此要认真对待采出水的配伍性问题, 以避免结垢造成生产损失。回注水结垢的种类很多, 早期研究重点是CaCO₃结垢[6] [7], 近年来BaSO₄结垢问题也得到广泛研究重视[8] [9]。研究发现注水组成、温度与pH值是影响配伍结垢的最重要因素[10]-[15]。由于碳酸盐结垢与硫酸盐结垢同时存在, 针对长庆油田2种不同地质结构的油田采出水, 进行不同温度与pH值条件下的配伍试验研究, 重点考察配伍条件对总结垢量、CaCO₃结垢、BaSO₄结垢的影响, 为油田采出水回注及阻垢剂添加提供技术支撑。

2. 试验材料与方法

2.1. 试验材料

长庆油田胡四联合站(A)油田采出水、胡十二接转站(B)采出水; HCl、NaOH, 分析纯; 中速定性滤

纸; 0.25 μm 醋酸纤维滤膜。

2.2. 试验方法

现场取 A、B 水样后密封保存, 水样静置, 取上清液, 用滤纸过滤去除漂浮物。按不同体积比(1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1)在玻璃锥形瓶中混合, 混合后的水样用胶纸封口, 分别在 25 $^{\circ}\text{C}$ (模拟地表环境)和 60 $^{\circ}\text{C}$ (模拟实际油藏温度)温度下静置 24 h, 肉眼观察水样混配前后的结垢变化, 用滤膜过滤分离结垢与上清液, 采用重量测量法测量总结垢重量, 上清液采用浓度计算法测定剩余结垢离子组成。

3. 试验结果与讨论

3.1. 水质组成

水样中所有阳离子按照 ISO/TC147 标准, 采用 ICP-AES 法[16]测量。Cl $^{-}$ 质量浓度采用离子色谱法测量, SO $_4^{2-}$ 质量浓度按照 HJ/T 342—2007 标准采用铬酸钡分光光度法[16]测量, HCO $_3^{-}$ 质量浓度按照 DZ/T 0064—1993 标准采用自动电位滴定法测量, CO $_3^{2-}$ 质量浓度根据碳酸盐电离平衡计算; 矿化度按照 SL79—1994 标准, 采用重量法[16]测量。水质测量结果见表 1。

Table 1. The results of water quality analysis of two water samples

表 1. 两种水样的水质分析结果

水样 编号	离子质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)									矿化度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
	Na $^{+}$	Ca $^{2+}$	Mg $^{2+}$	Sr $^{2+}$	Ba $^{2+}$	Cl $^{-}$	SO $_4^{2-}$	HCO $_3^{-}$	CO $_3^{2-}$	
A	19936	4164.00	682.20	951.40	463.4	40781	0	218	0.0	74013
B	10386	132.74	41.08	50.57	9.1	14754	513	2085	6.2	22452

两种水样均有很高的矿化度, 水样 A 中金属阳离子质量浓度高, 含少量碳酸根阴离子, 显示为富含结垢阳离子的碱土氯化物型溶液; 水样 B 中阳离子较少, 而富含大量硫酸根、碳酸(氢)根等阴离子, 显示为富含结垢阴离子的钠盐溶液。因此对两种水样进行配伍试验, 重点考察不同配比的结垢量与上清液组成变化规律。

3.2. 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的配伍试验

当 A、B 水样体积比在 3:7~8:2 之间时, 结垢非常严重。通过重量法测得总结垢量见图 1。该组试验 pH 值范围在 7~8 之间, 因此 Mg $^{2+}$ 不会形成沉淀, 其他几种结垢离子测量结果见图 2, 再结合表 1 数据, 通过物料平衡计算得到 CaCO $_3$ 、BaSO $_4$ 结垢量。

由图 1 可见, 在体积比为 4:6~8:2 范围内, 总结垢量处于高位区域, 该区域与 BaSO $_4$ 结垢的高位区域比较一致, 在常温下, BaSO $_4$ 结垢对总体结垢产生重要影响。同时可以发现, CaCO $_3$ 结垢的分布趋势与总结垢分布趋势完全不同, 说明常温下 CaCO $_3$ 结垢不是主导结垢趋势分布的主要因素。

从图 2 的上清液中结垢离子质量浓度变化可以发现, 随着配比右移, 结垢阳离子质量浓度逐渐增加, 而结垢阴离子质量浓度逐渐减小。结垢阳离子中 Ca $^{2+}$ 的质量浓度最大, 结垢阴离子中 HCO $_3^{-}$ 的质量浓度明显超过 SO $_4^{2-}$, 两种离子将是构成 CaCO $_3$ 结垢的潜在因素。

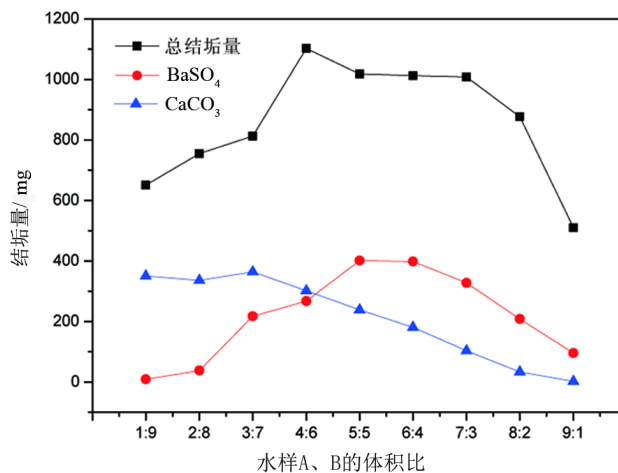


Figure 1. The scaling capacity of compatibility at 25°C

图 1. 25°C时配伍的结垢量情况

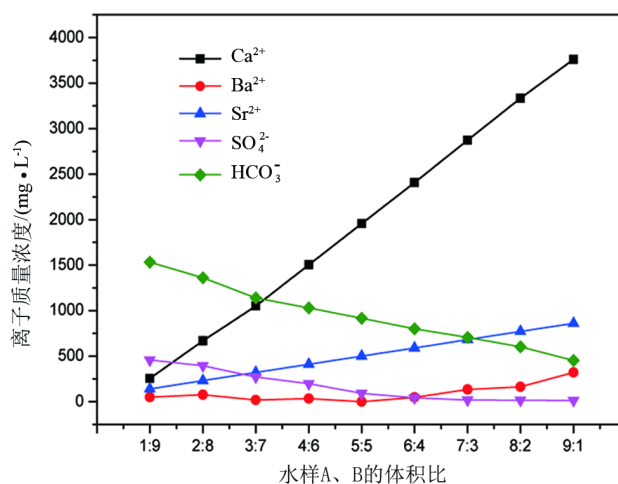


Figure 2. The changes of ion concentration in supernatant of compatibility at 25°C

图 2. 25°C时配伍的上清液结垢离子质量浓度变化

3.3. 60°C的配伍试验

图 3 中在水样 A、B 体积比为 2:8~6:4 区域, 总结垢量处于高位区域, 对比 25°C 时结垢增加 20% 以上。该分布趋势与图 1 趋势有很大不同, 总结垢量趋势与 CaCO_3 结垢量趋势比较一致, 而受 BaSO_4 结垢量分布影响明显变小。与图 1 相比较, BaSO_4 结垢量为 400 mg 左右, 而 CaCO_3 结垢的最大数值从 400 mg/L 以下提高到 1000 mg/L 以上, 说明 60°C 结垢的主要贡献来自 CaCO_3 结垢。

将图 4 中的 60°C 配伍上清液结垢离子质量浓度分布与图 2 比较, 变化趋势有一致性, 即随着配比右移, 结垢阳离子质量浓度逐渐增加, 而结垢阴离子质量浓度逐渐减小, 结垢阳离子中 Ca^{2+} 的质量浓度最大。同时发现 HCO_3^- 的质量浓度不再突出, 说明 CaCO_3 结垢消耗了大量 HCO_3^- 。

3.4. pH 值对结垢的影响

在水样 A、B 体积比为 5:5 的水样中定量加入 NaOH 溶液, 测定配伍的结垢生成量。图 5 为重量法测定总结垢量与 pH 值的对应关系曲线。曲线明显可分为 3 段, 第 1 段为结垢量 1000 mg/L 左右的缓慢

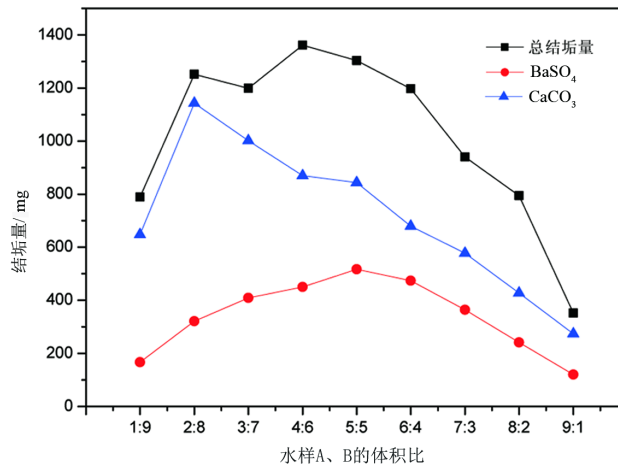


Figure 3. The scaling capacity of compatibility at 60°C
图 3. 60°C时配伍的结垢量情况

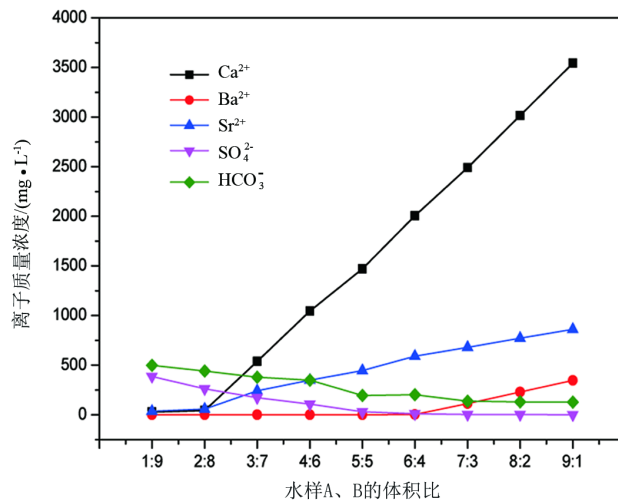


Figure 4. Changes of ion concentration in supernatant of compatibility in 60°C
图 4. 60°C时配伍上清液结垢离子质量浓度变化

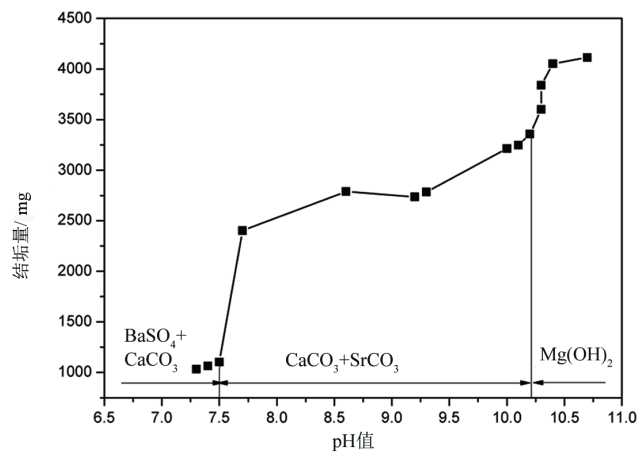


Figure 5. The scaling of compatibility solution with different pH values
图 5. 不同 pH 值配伍液的结垢量

上升区,到 pH 值为 7.5 时结束,对应着 BaSO_4 与 CaCO_3 结垢区域;第 2 段为阶跃到结垢量 2500~3300 mg/L 左右的缓慢上升区域,由于 pH 值的上升, HCO_3^- 逐渐解离为 CO_3^{2-} , 导致 CaCO_3 与 SrCO_3 竞争沉淀成为主力;继续升高 pH 值,当 pH 值为 10.2 左右出现结垢量阶跃进入第 3 段,该区域对应着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的发生。该结果启示在实际运行中,为避免过多结垢量的产生,应该控制各配伍水的 pH 值不超过 7.5。

4. 结语

两种水样严重不相容,25℃结垢偏向于 BaSO_4 主导,60℃结垢偏向于 CaCO_3 主导。60℃组的结垢量比 25℃组的约增加 20%,增加量的主要贡献是 CaCO_3 结垢。pH 值上升使结垢量成倍增加,当 pH 值上升到 10.2 以上时,导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结垢生成。为避免过多结垢量的产生,应该控制各配伍水的 pH 值不超过 7.5。

基金项目

国家科技重大专项(2016ZX05040003)。

参考文献

- [1] 贾红育, 曲志浩. 注水开发油田油层结垢机理及油层伤害[J]. 石油学报, 2001, 22(1): 58-62.
- [2] 高春宁, 武平仓, 南珺祥, 等. 特低渗透油田注水地层结垢矿物特征及其影响[J]. 油田化学, 2011, 28(1): 28-31.
- [3] 谢飞, 吴明, 张越, 等. 辽河油田注水管线结垢腐蚀原因分析及阻垢缓蚀剂应用试验[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(9): 92-96.
- [4] 黎晓茸, 郭红, 司旭, 等. 长庆油田注水见效不同阶段油井结垢特征变化分析[J]. 断块油气田, 2006, 13(5): 70-71.
- [5] 徐应波, 吴涛, 刘殿宇, 等. 海上油田生产水处理系统结垢研究与控制[J]. 工业水处理, 2013, 33(6): 82-84.
- [6] 王立. 油田水结垢研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1994, 18(1): 107-119.
- [7] 路遥, 陈立滇. 油田水结垢问题[J]. 油田化学, 1995, 12(3): 281-286.
- [8] Merdhan, A.B.B. and Yassin, A.A.M. (2007) Barium Sulfate Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection at High-Barium Formation Water. *Journal of Applied Sciences*, 7, 2393-2403. <https://doi.org/10.3923/jas.2007.2393.2403>
- [9] Binmerdhah, A.B., Yassin, A.A.M. and Muherei, M.A. (2010) Laboratory and Prediction of Barium Sulfate Scaling at High-Barium Formation Water. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 70, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.10.001>
- [10] Khormali, A., Petrakov, D.G. and Moein, M.J.A. (2016) Experimental Analysis of Calcium Carbonate Scale Formation and Inhibition in Waterflooding of Carbonate Reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 843-850.
- [11] Wang, Q., Al-Badairy, H., Shen, S., et al. (2017) Calcium Carbonate Scale Formation and Inhibition during Enhanced Oil Recovery. *Materials Performance*, 56, 48-51.
- [12] Binmerdhah, A.B. (2012) Inhibition of Barium Sulfate Scale at High-Barium Formation Water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90-91, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.005>
- [13] Liu, J., Zhang, Y., Ren, J., et al. (2015) The Summary of the Scale and the Treatment Measures in Oilfield. *Recent Innovations in Chemical Engineering*, 7, 25-33. <https://doi.org/10.2174/2211334707666141218203545>
- [14] 吴清红, 王颖. 油田水结垢腐蚀机理及对策研究[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1827-1830.
- [15] 邢晓凯, 马重芳, 陈永昌. 溶液 pH 值对碳酸钙结垢的影响[J]. 石油化工设备, 2004, 33(5): 11-14.
- [16] 水和废水分析检测方法编委会. 水和废水分析检测方法[M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[编辑] 帅群

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2471-7185，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：jogt@hanspub.org