

油田结垢和化学除垢剂的应用

高兴旺 张 挺 王金兰 刘子强 (长庆油田分公司第三采油厂, 宁夏 银川 717507)

摘要: 在油田的开采中, 有不同的规模和类型的结垢现象, 要配合不同的除垢剂进行除垢, 主要考虑盐酸, 很大一部分的矿物质都可以和盐酸发生反应, 所以他是目前在除垢剂当中最常使用的一种化学试剂。油田结垢分析和化学除垢的应用研究为相关产业的发展提供了重要的支持。

关键词: 油田结垢; 应用; 化学除垢剂

0 引言

因为单个井孔中水垢形成的多样性, 难以选择合适的化学试剂来溶解和去除水垢。另外, 可溶性矿物质同时覆盖了井中的混合沉积物, 简单说就是不溶性矿物质。副产物沉淀是除垢后在矿物表面溶解的, 这也是一个大问题。该文探究了几种可以去除不同类型水垢的除垢剂。描述了油田结垢的最常见条件, 并确定了在这些条件下使用的除垢剂, 并介绍了一些生态除垢剂。

1 关于油田结垢机理的分析

影响结垢的因素很复杂, 例如温度、压力、化学平衡、pH 值等。通常, 形成的垢是不同成分的混合物。还有可能影响污染的化学物质是环烷酸及其盐, 芳族化合物、硫化化合物和不饱和烃。硫酸盐是石油生产中最常见的污垢, 包括 Ba, Sr 和 Ca。氢氧化物 (包括铁和镁), 碳酸盐, 包括钙、镁、铁, 硫化物包括铁。由于在油田中发现的污垢物的多样性, 除垢剂在去除后必须用于去除它们, 因此选择有效的化学试剂进行溶解和除垢是非常重要的研究方向。如果混合污垢同时沉淀在井中, 则不溶性矿物质可能会覆盖可溶性矿物质, 并且在污垢溶解后应注意沉淀副产物。

2 对于化学除垢剂的应用分析

除垢剂在油类除垢方法中非常普遍, 尽管 HCl 是使用最广泛的除垢酸, 这污染了环境并需要进一步跟进。使用 HCl 后, H_2S 是主要的副产物。HCl 溶液会腐蚀钢, 关键是当处于高温的情况下, 金属氧化物的表面更易吸附酸性腐蚀剂。HCl 和硫化铁垢反应产生的腐蚀性气体会影响油田的完整性, 应通过添加合适的疏水阀来去除腐蚀性气体。因此, HCl 仅用于溶解和去除某些类型的水垢, 尚未被广泛使用。为了去除油田中的污染物, 目前最需要的化学除垢剂应具有高性能、较高的热稳定性、较高的溶解度和较差的腐蚀性, 并且溶解后不会形成游离气体等特点。

2.1 螯合剂

就螯合剂而言, 这些主要是可形成螯合物的物质。螯合剂是指金属原子或离子与配体的互相作用, 该配体由两个或多个连接在一起的原子组成, 最终形成具有环结构的配合物。螯合剂对金属的亲合力主要取决于其稳定性常数, 而螯合剂的稳定性常数主要受以下因素影响: 环的大小、环数、螯合剂的 pH、配位原子和中心金属的性质离子。大多数螯合剂只能在碱性条件下起作用, 而在酸性环境中, 配位离子基团被氢离子占据, 螯合能力逐渐变低。螯合剂的选择需要分析其生物降解性, 因为螯合剂会将重金属引入饮用水和地下水的沉积物中。乙二胺四乙酸是在油田中使用的最早的螯合剂之一, 它对去除碳酸盐、硫酸

钙以及钙和钡的混合物有相当关键的作用。乙二胺四乙酸可以在 30min 内用完, 它在内部分解, 分解产物可以进一步水解为乙二醇和亚氨基二乙酸。具有 3 个羧基和 2 个氮原子的羟乙基乙二胺四乙酸是五价配体, 在结构上与乙二胺四乙酸一致, 但是它被羧基被羟基所取代。其主要目的是去除碳酸。除垢剂和硫酸钙, 其生物降解性高于乙二胺四乙酸。

2.2 有机酸

在有机酸中, 盐酸的有机酸可替代品有很多类型, 例如乙酸、甲酸等。在高温高压的油田中, 柠檬酸甚至可以替代盐酸。由于其腐蚀速率低和反应时间长, 且它的有机酸的解离常数非常低, 已经成为结垢化学品的首选。然而, 使用有机酸具有缺点。首先, 这需要高成本, 特别是其低的碳酸盐溶解能力加上其慢去除水垢的能力。乙酸和甲酸都是弱酸, 电离性能差, 在实际应用中通常将其稀释至约 15% 的浓度。因为甲酸钙的溶解度比较低, 所以甲酸的浓度需要保持在 15% 及以下。甲酸和乙酸对 $CaCO_3$ 的溶解度大概为 76%, 而 HCl 对 $CaCO_3$ 的溶解度约为 58%。乙酸和甲酸的混合溶液能够溶解石垢, 其效率是乙酸 (10%) 的四倍之多。往往有机酸和无机酸的混合溶液可以有效地减少无机酸的量, 并且不会出现各个酸的作用。使用有机酸和无机酸的混合溶液的成本低于盐酸的成本, 使用盐酸和有机酸混合来溶解油田中的水垢, 尤其是在高温下, 对高温碳酸盐的形成具有明显的抑制作用, 但是在某些温度和 pH 条件下, 有机酸不能溶解某些硫化铁垢物。

3 垢的种类和形成方式

3.1 硫化铁垢

硫化铁水垢是酸性石油和天然气井中的主要水垢之一。在物理形式上, 其范围可以从粘性液体到干燥的黑色粉末。铁离子在遇到硫化氢气体时可与其发生反应而形成硫化氢沉积物, 井中存在很多的硫化氢和铁的产生点。在酸井中, 硫化氢可以作为游离气体漂浮着。硫化氢的其他来源包括: 去污剂降解、硫酸根离子还原、有机硫化化合物的热降解、酸处理和硫酸盐还原细菌 (SRB)。含硫酸盐矿物的热分解也会导致形成硫化氢。硫化铁水垢给石油和天然气工业带来了许多运营问题。井附近聚集的硫化铁改变了供应井, 兼并入井和气井的功能。它还可能影响诸如测井之类的钻井工具的使用。硫化铁水垢引起的腐蚀速率增加, 这危及了阀门管道系统的安全运行, 这降低了油流的有效渗透率。硫化铁的沉积也使岩石从亲水性转换为亲脂性。硫化铁石可以吸收油膜层并防止在酸性范围内发生反应, 为了减轻这种情况, 一些表面活性 (下转第 121 页)

构,使其比表面积增大。当碱浓度过大时,会使得骨架结构孔道堵塞,效果降低。

由前面得知,经过二段改性后的粉煤灰比表面积增大,吸附性能优越。因此采用二段改性后粉煤灰与活化后海藻酸钠制得凝胶微球作为吸附剂进行后续实验。pH 对金属离子吸附性能有很大影响,原因在于影响着金属离子的状态,进一步影响着吸附剂和金属离子的相互作用。为测定最佳 pH,在保证其他条件都相同的情况下,改变废水的 pH 为 2~10 依次递增,通过改变 pH 值,观察样品对废水中 Zn^{2+} 脱除。pH 在 2~8 时,随着 pH 增大脱附率增大,pH 继续增大,脱附率降低。原因是 pH 增到 8 时,致使 Zn^{2+} 水解,影响了吸附反应的继续进行,去除率降低。

3 脱附时间对 Zn^{2+} 脱附性能的影响

得知,改性后的粉煤灰制得的凝胶微球,在前 40min 吸附时间内,重金属 Zn^{2+} 浓度高,吸附点位多,脱除速率急速增大。随着在摇床上振荡时间的延长,脱除增长速率逐渐趋于减缓,是因为空闲的吸附点位逐渐趋于饱和。在 75min 时,粉煤灰与氧化钙 1:1 制得的微球在 74min 时脱附速率达到最高,高达 83.65%;粉煤灰与氧化钙比例为 3:1 制得的微球,在 75min 时脱附速率高达 91.38%,随后速率减缓。

4 结论

从变废为宝的理念出发,对粉煤灰进行了两次改性,第一段用碱浸泡可以增大粉煤灰的活化表面能,使得表面

的羟基点位明显增多,再进行第二段高温煅烧,使得 Si-O 和 Al-O 键断裂,活性吸附孔道和点位增多。采用包埋技术,利用聚乙烯醇(PVA)良好的韧性、海藻酸钠(SA)良好的成球性、羧甲基纤维素钠(CMC)的活化性能以及粉煤灰(FA)的吸附性能去制备 SA/PVA/CMC/FA 复合凝胶微球。

经过改性后的粉煤灰与海藻酸钠制得的凝胶微球比未加工过的粉煤灰对重金属离子 Zn^{2+} 吸附脱除率明显增大。由实验结果得出,经过由 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 改性后的粉煤灰,与氧化钙 3:1 混合煅烧,并与海藻酸钠反应制得的凝胶微球,在废水 pH=8 脱附 75min 时效果最佳。本次实验只选择了一种金属离子 Zn^{2+} 代表废水中重金属,今后会更贴合实际,探究出更加深入生活的工业化应用。

参考文献:

- [1] 郝呈祥. 煤化工废水处理现状及发展方向 [J]. 化工设计通讯, 2017, 43(11): 7-23.
- [2] Cheraghali R., H. Tavakoli H., Sepehrian H. Preparation, characterization and lead sorption performance of alginate-SBA-15 composite as a novel adsorbent [J]. Scientia Iranica, 2013, 20(3): 1028-1034.

作者简介:

邢梦轩(1997-), 女, 汉族, 河北石家庄人, 本科在读。

基金项目: 西北民族大学国家级大学生创新创业训练计划项目(202010742086)

(上接第 119 页)剂也应包含在洗涤剂配方中。另外,腐蚀产物会降低硫化铁残留物在非酸性化学药品中的溶解度。硫化铁垢会增加岩石的表面负荷,将岩石变成油类物质,导致岩石的相对渗透率发生改变,进而降低了效率。铁的来源非常之多,例如管道、矿物、粘土、支撑剂和盐水。铁的主要来源可能是腐蚀或矿物中铁浸出的产物,在酸化过程中,酸可轻易溶解储罐中的铁锈。酸可以在从储罐到井的任何环节与铁发生反应。该反应使铁沉淀在地层或钻孔中,地层中的铁矿物是地层中铁的另一个常见来源,赤铁矿是砂岩中常见的沉积矿物,传播材料是在水力压裂过程中引入的,也是铁的来源。

3.2 硫酸盐垢

硫酸盐垢在海水注入应用中更为常见。硫酸的钙盐被认为是最难以去除的沉积物,在酸中的溶解度最低,并且难以去除。硫酸盐岩是由两种不同类型的水(一种含有硫酸根离子,另一种含有钡、锶或钙)混合而成的。

3.3 碳酸盐污染

低温下的 $MgCO_3$ 在溶解度变高,但是低温下的 $SrCO_3$ 溶解度变低。最常见的碳酸盐垢类型就是 $CaCO_3$, 并且最常见于生产设施和生产管道的前面。方解石是储罐条件下最稳定的碳酸盐垢,因此方解石比其他 $CaCO_3$ 重量(如文石和水硬沸石)更常见。碳酸盐垢的形成与 pH、温度、 Ca^{2+} 浓度,碳酸盐浓度和离子强度直接关联。水中离子与

CO_2 之间的化学平衡影响了 $CaCO_3$ 垢的沉积。 $CaCO_3$ 比例随温度变化, pH 和压力的增加而增加。还有其他类型的油田,但并不常见,例如磷酸盐、硅酸盐、硫磺等。

3.4 其他硫化物垢和其他稀有硫化物

诸如锌和硫化铅的杂质,在油井的上部和水控制阀的油井中都有一个安全控制阀,其中制造了 PbS 和 ZnS 水垢。这类水垢大部分存在于墨西哥湾和北海的油井当中,与硫化铁在水中的溶解度相比, ZnS 和 PbS 的溶解度要低不少。

4 结束语

综上所述,在解决油田的未来除垢方法时,要时刻考虑三个因素。这些因素包括溶解化学、螯合剂对铁络合物的平衡作用以及 pH 敏感性。研究应集中在预防污染上,例如寻找减少井中硫化物形成所需条件的方法,这可以减少硫化物污染。近几年来,人们有了使用将硫酸盐石转变成碳酸盐石的转化剂进行石转化的概念。氧化垢换算过程将除垢率从 60% 提高到 90% 以上,同时它应该向绿色除垢剂进步。

参考文献:

- [1] 史峻豪,艾勇. 油田结垢和化学除垢剂的应用 [J]. 石化技术, 2020, 27(11): 230-231.
- [2] 瓮子文,谢国松,李勇. 油田结垢和化学除垢剂的应用 [J]. 化学工程师, 2020, 34(03): 61-65.