

低渗透油田油井胶囊防垢剂实验与评价

李琼玮*, 苑慧莹, 刘爱华, 杨乐, 王鹏程, 姜毅, 刘宁

(中国石油长庆油田分公司油气工艺技术研究院, 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西西安710018)

摘要:低渗透油田油井的井筒防垢工艺中,需要在保证防垢针对性和效果的前提下,尽可能延长防垢有效期和降低日常管理难度。针对低渗透油田油井产量低、多井且人工加注频繁、综合成本相对高和管理难等问题,首次在国内开展了A型胶囊防垢剂的物化性能、释放速度和防垢效果等系列评价研究。通过4口油井的现场实验,提出了此类防垢剂技术的适应井况、评价方法和下一步研究方向。

关键词:胶囊;防垢剂;释放规律;效果;评价方法;低渗透油田

中图分类号:TE358

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0205-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.041

Experiment and evaluation of capsule scale inhibitor for oil well in low permeability oilfield

LI Qiong-wei*, YUAN Hui-ying, LIU Ai-hua, YANG Le, WANG Peng-cheng, JIANG Yi, LIU Ning

(State Engineering Laboratory of Low-permeability Oil and Gas Field Exploration and Development, Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China)

Abstract:In order to control the downhole scale problems of oil well, it is necessary to prolong the validity period of scale prevention and reduce the difficulty of daily management. In the light of the issues of low fluid output, large number of wells, frequent artificial injection and relatively high cost in low permeability oil fields, the evaluation experiments are carried out on physico-chemical properties, release velocity and scale inhibition effect of A-type capsule scale inhibitor. Furthermore, the adaptability, evaluation methods, and next research directions of this type of scale inhibitor technology have been proposed after on-site tests on four oil wells.

Key words:capsule; scale inhibitor; release regulation; effect; evaluation method; low permeability oilfield

油田生产系统的结垢问题往往会影响油井和地面系统的正常生产和长期稳产,结垢防治技术伴随油田开发的全生命周期^[1-2]。针对油井的化学防垢技术主要有地层深部挤注防垢剂、通过井环空的连续或间歇加注、井下固体药剂和工具等^[3],能否实现阈值型防垢剂的良好防垢效果主要取决于如何保持液相中的防垢剂浓度稳定有效。

低渗透/特低渗透油田开发中往往单井产量相对低、井数多且开发周期长,如长庆油田某区块的原油年产量600余万t,开发三叠系C组的油井数超过

1万口,在注水开发过程中,此类井的结垢周期短、结垢量大^[4-5],导致修井作业及生产管理等成本高。主要特征是:①地层水矿化度高,见注入水之前的低、中含水阶段,井筒主要结CaCO₃垢;②C组不同小层间配伍性有差异,CaCO₃结垢量为中、高程度;③见注入水后,因地层水的Ba²⁺/Sr²⁺含量高,而注入水SO₄²⁻含量高(>1500 mg/L),二者严重不配伍,导致生产系统(尤其是地面系统)快速形成BaSO₄/SrSO₄垢,防治难度大(见表1)。

国内常用的油井CaCO₃化学防垢技术有各自

表1 国内外相关油田地层水的水质特征对比表

油田	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)									
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
国内 长庆某区块	14418	15200	1205	638	1280	1060	—	60600	—	146
江汉八面河 ^[6]	5388	44	400	76	—	—	5317	960	228	18860
胜利纯化 ^[7]	7081	414	628	15	9	284	—	12355	284	401
中海油涠洲 ^[8]	10502	5530	1781	200	12	57	25500	320	330	43664

收稿日期:2023-01-30;修回日期:2023-04-13

作者简介:李琼玮(1974-),男,硕士,一级工程师/教授级高级工程师,研究方向为油气田采油集输化学、腐蚀与防护技术,通讯联系人,lqw_cq@petrochina.com.cn。

续表

油田	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)									
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
国外 英国 Thistle ^[9]	8500	180	260	60	45	48	—	1330	0	980
英国 Forties ^[10]	25990	1050	320	43	765	33	—	40440	13	2920
挪威 Oseberg Sor	13256	321	756	125	128	148	22247	4	635	13256
挪威 Gyda ^[11]	65340	5640	30185	2325	485	1085	167400	0	79	65340
美国 Bakken ^[12]	79900	6700	818	2	386	55	156200	531	154	79900

的局限性:①挤注防垢剂技术成本高,且易受油井储层压力下降或储层连通性影响,使措施和复产见油时间长;②连续加注需要配套地面加注系统等设备,难以在低渗透油田的多井低产区配套;③井下固体防垢器或点滴加药技术受制于起下管柱作业及药剂释放能力,往往难以达到理想效果。

为降低成本、减少防垢等生产管理难度,井口加注胶囊类药剂、井下长周期控释技术是近年国外油田研究的热点之一。

胶囊防垢剂的技术机理是通过防垢剂的加重、固化和胶囊化,大幅降低活性防垢成分的释放速度,使有效期内产出液中的防垢剂浓度大于临界防垢有效浓度^[13-15]。胶囊化体系的优点是:对储层没有潜在伤害;释放速度慢,防垢有效期长(3个月左右);高含水井或低压井加注后即可复产,无需排液或诱喷等配套作业,产量损失少;胶囊防垢剂几乎可以全部溶解于水中,不会造成井底口袋污染。

自 1994 年起,研究者分别在沙特 Ghawar 油田、欧洲北海的 North Alwyn 油田、北海地区的 Thistle 油田现场测试了由可渗透保护性聚合物膜包裹增重剂及活性阻垢剂所组成的微囊化或缓释防垢剂,结果显示减少了因结垢停产和挤注作业等造成的产量损失^[16-21]。Ruiz 等^[21]报道了阿根廷自 2009 年起开展的超过 600 口井的胶囊防垢剂现场应用。其中典型实验井的胶囊防垢剂设计加量平均为 300 L/井,理论上可实现 6 个月的有效期;PCH-801 井前期因结垢严重而多次修井作业,加注胶囊防垢剂 100 d 后,该井电潜泵运行平稳,防垢有效期从平均 174 d 增加到 300 d 以上。

在国内首次开展了此项技术的实验和评价研究,为今后国内此类油井的防垢、生产管理提出可行的方向。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

A 型胶囊防垢剂:取自国外 Pitze 公司产品。

碳酸氢钠、无水氯化钙、氯化钠、氯化镁、无水硫酸钠、氯化钡、氯化锶等均为分析纯。

1.2 仪器

5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国安捷伦公司生产;Nicolet IS50 型红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司生产;YRD-Ⅱ 动态结垢评价装置,长庆油田分公司油气工艺研究院设计,北京永瑞达科技有限公司加工;PHS-25 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;YSBK-2 型闭口闪点测试仪,吉林宇昇科技有限公司生产;AL204 电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;101-2 型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司生产;500 mL 磨口烧瓶、密度计。

2 胶囊防垢剂主要性能评价

典型地层产出水成分分析如表 2 所示。

表 2 某油田典型地层水组成

项目	离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)							pH	温度/ ℃
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		
结果	7605	676	13.5	13.5	275	3.3	74559	8.2	70

2.1 静态防垢性能

A 型防垢剂为储存于盐溶液内的固体胶囊。胶囊由微小喷雾干燥颗粒包裹油基分散剂组成,呈油性可流动。A 型胶囊防垢剂外观见图 1,胶囊体性能见表 3。



图 1 A 型胶囊防垢剂的外观结构照片

表 3 A 型胶囊防垢剂胶囊体的物理性能

pH	密度/ (g·cm ⁻³)	运动黏度/ (mm ² ·s ⁻¹)	闪点/ ℃	凝点/ ℃
3.5~5.8	1.10~1.14	212.7	>100	-24

对防垢剂胶囊体样品进行冷冻低温干燥,使用扫描电镜进行微观观察,胶囊由直径约 100 ~ 300 μm 的球状颗粒组成,宏观外形为直径 1 ~ 3 mm

的团聚胶囊。用红外光谱分析防垢剂的化学结构发现,其具有碳氢键、碳氧键、多肽结构上的酰胺键、磷氧双键、磷氧单键等官能团特征,如图 2 所示。

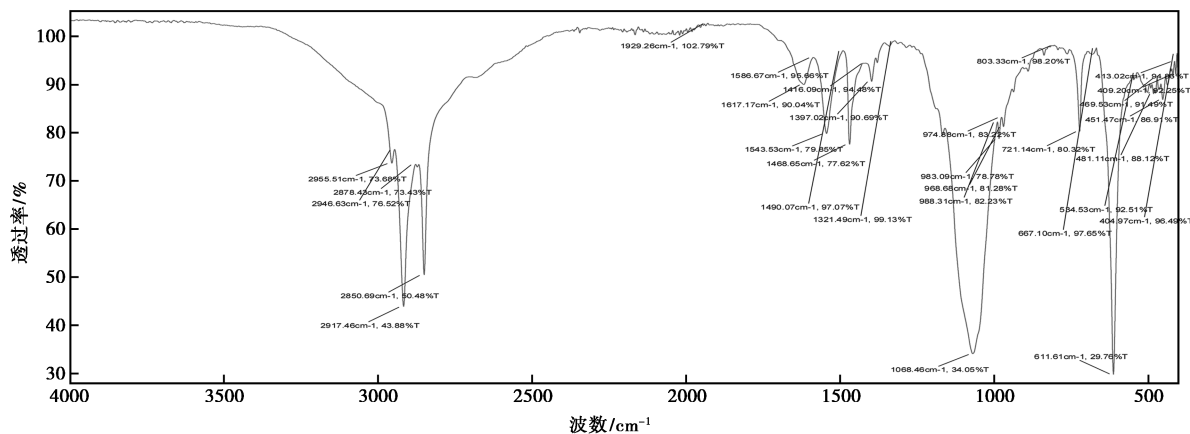


图 2 A 型胶囊防垢剂红外光谱

胶囊剂的实际设计中,通过胶囊包裹防垢剂、添加加重剂和多重封装的方法以尽可能延缓防垢剂的释放速度,控制最低有效释放量,同时减少产出液流动对释放的影响,其在水中缓释的有效期一般为 2 个月,添加的加重剂可使胶囊迅速沉降,用渗透性聚合物膜封装防垢剂和加重剂,可延长释放周期。

根据 GB/T 16632《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》,室内配制表 2 的模拟地层水,加入 A 型胶囊防垢剂样品 10、20 mg/L,评价不同加注浓度下对 CaCO_3 垢的防垢率。实验结果表明,加入样品浓度 10 mg/L 时,出现少量垢沉淀;浓度 20 mg/L 时,肉眼观察瓶底无沉淀,瓶中无悬浮颗粒,实验结果如表 4 所示。

表 4 A 型胶囊防垢剂样品静态防垢率测试实验

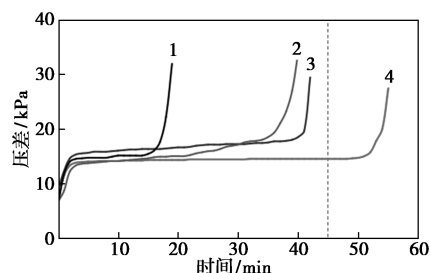
药剂浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	注入水 体积/ mL	地层水 体积/ mL	总体积/ mL	60℃ 恒温 时间/h	防垢 现象	防垢率/ %
10	200	200	500	24	少量沉淀	46
20	200	200	500	24	无沉淀	80

2.2 动态防垢性能

采用动态结垢评价系统模拟生产中的高温高压流体结垢环境,系统的操作压力为 5 MPa,最高温度 200℃。测试过程是将阳离子盐水、阴离子盐水以相同速率、压力注入毛细管路,两种盐水在测试温度箱内通过加热、混合并进入毛细管结垢管路(毛细管材质 316 L,长度 1 m,内外径 2.546 mm/1.6 mm,盐水流动速度 10 mL/min,70℃)。当毛细管内壁因无

机垢形成并粘附后,会阻塞并产生高压差(一般压差超过临界值 6.9 kPa 时,就停止实验),通过测量压差-时间关系曲线,可判断结垢趋势和评价防垢剂效果。测试用水为参照表 2 室内配制的模拟地层水。

应用动态结垢评价系统,先对未加防垢剂的模拟地层盐水进行结垢速率测试,以确定空白结垢时间 t_1 ,结垢发生在第 18 min。后续的多轮次实验中,在阴离子盐水中添加一系列不同浓度的 A 型胶囊防垢剂后,测试得到的最小保持时间为 $2.5 \times t_1$ min,地层盐水的结垢时间延迟到 50 min 后,得到 A 型胶囊防垢剂的最低有效浓度(MIC)为 15 mg/L。实验结果如图 3 所示。



1—0 mg/L;2—5 mg/L;3—10 mg/L;4—15 mg/L

图 3 不同质量浓度 A 型胶囊防垢剂对模拟地层水防垢测试结果

2.3 室内缓释性能

A 型胶囊防垢剂加注并沉入井底口袋后,缓慢释放出防垢剂,并逐渐向上扩散,到生产层位后随生产流体产出,因此胶囊内药剂的释放性能是关键指标之一。通过定期更换溶解盐水,测试胶囊防垢剂

的释放性能,测试步骤为:①取 100 mL 的 A 型胶囊防垢剂样品,抽取胶囊体以外的保护液体,更换为如表 2 所示的模拟地层盐水;②摇动含有新鲜盐水的样品,静置于 70℃ 恒温的电热鼓风干燥箱内;③定期取出测试样上部清液,重新加入新鲜的盐水,取上清液时避免扰动底部胶囊药剂;④用 ICP 测试上清液中 P 元素浓度;⑤重复上述第③和第④步,直到检测到上清液中防垢剂的含量低于 MIC。测试结果如表 5 所示。

表 5 A 型胶囊防垢剂在模拟地层水中的缓释性能测试结果

取样	P 元素含量 (检测波长 185.878 nm)		P 元素含量 (检测波长 213.618 nm)	
	测试结果 (稀释 100 倍)/ (mg·L ⁻¹)	实际 含量/ (mg·L ⁻¹)	测试结果 (稀释 100 倍)/ (mg·L ⁻¹)	实际 含量/ (mg·L ⁻¹)
	第 1 d	4.88	488	5.82
第 3 d	0.81	81	0.86	86
第 7 d	0.66	66	1.01	101
第 14 d	0.53	53	0.71	71
第 28 d	0.41	41	0.52	52
第 42 d	0.33	33	0.34	34
第 56 d	0.23	23	0.18	18
第 60 d	0.16	16	0.19	19

A 型胶囊防垢剂的释放速率受 pH 与 Cl⁻ 双重因素控制,高 pH、高 Cl⁻ 含量时,释放缓慢。从表 5 测试结果来看,在模拟某油田地层水环境中,A 型胶囊防垢剂初期释放较快,7 d 后药剂释放趋于稳定,第 60 d 测试液中防垢剂的残余浓度仍达 MIC 值。

3 胶囊防垢剂的现场实验

在某结垢严重区块开展 A 型胶囊防垢剂的 4 口井实验。前期这些井因结 CaCO₃ 垢导致检泵,主要是泵上 10~270 m 的油管内垢层厚度达到 2~4 mm。

现场加注时,只需使用加注泵和常规药剂运输车。具体作业流程为:①预冲洗井筒,使用约含有 1% 常规防垢剂的水 300 L;②油井环空注入 A 型胶囊防垢剂,根据可用的井底口袋体积或防垢剂量的限制,计算有效体积,注入排量为 200~300 L/min (井底口袋容积和设计有效期决定了胶囊防垢剂的加量,根据现场井的完井井身结构,胶囊防垢剂单次加注量不大于 1.5 m³);③使用 1.6 m³ 含有 1% 常规防垢剂的水顶替冲洗;④关井 24 h,使胶囊充分沉

降;⑤复产。

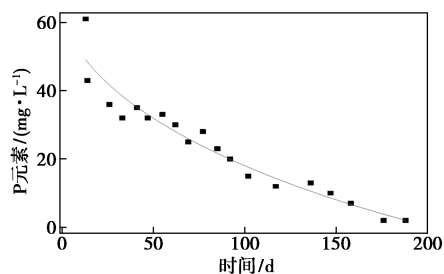
具体井加注量设计为 200~400 L。实验后的监测可采用结垢挂环、成垢阳离子和防垢剂残余浓度分析、产量和泵的运行情况分析等方法。4 口实验井的生产及阶段浓度变化如表 6 所示。

表 6 实验井的生产及阶段浓度变化

实验井号	L55-6	L59-14	L64-101	L74-13
产层	C4+5	C6	C6	C4+5、C6
井口袋深度/m	36	18	20	22
实验阶段				
日产油量/m ³	1.64	1.72	1.02	1.08
含水/%	38.2	25.2	66.3	47.2
累计产水量/m ³	314.5	465	272	316.4
防垢剂浓度/(mg·L ⁻¹)				
第 90 d	10.5	17	30	22
第 180 d	0.5	1.4	0.5	2.3

胶囊防垢剂沉降到井底口袋后,油井生产过程中的胶囊防垢剂有效成分释放特征可以通过采出液中 P 元素的含量进行动态跟踪。其中 L59-14 井加注 A 型胶囊防垢剂 200 L 后,对采出液连续取样 180 d (前期 2 d/次,后期 7 d/次),监测分析成垢离子和 P 元素含量。第 90 d、第 145 d 的采出液中 P 含量均 ≥ 10 mg/L,第 180 d 降至 1.4 mg/L,表明药剂对应的防止垢晶析出、沉积效果可达到 145 d。P 元素的扩散浓度曲线(如图 4)拟合二项式为:

$$Y = (1.03 \times 10^{-4} \pm 2.34 \times 10^{-4})x^2 + (-5.01 \pm 0.83)x^{0.5} + (67.13 \pm 5.26)$$



模型	NewFunction(User)
方程	$Ax^2+Bx^{0.5}+C$
绘图	B
A	$1.03867 \times 10^{-4} \pm 2.34165 \times 10^{-4}$
B	-5.01426 ± 0.82841
C	67.13502 ± 5.25987
Reduced Chi-Sq	18.81701
R ² (COD)	0.92607
调整后 R ²	0.91683

图 4 L59-14 井采出液 P 元素含量变化曲线

其释放特征不是恒速零级释放,而是接近于一级释放,是口袋内渗透控制释放与 Fickian 及非 Fickian 扩散控制释放(自由流动)等机制的结合^[22-23],即地层盐水作为溶剂渗透通过轻度交联的聚合物囊壁膜,使内部的防垢剂随聚合物载体溶胀而释放,这样形成由井底到井内出液段的由高到低浓度差段塞,最后实现随产出液的流动分散。

4 结论与展望

胶囊类防垢剂主要适用于产液量小于 10 m³/d 且井底口袋深度大于 30 m 的油井,无需在井口或井内配套加药、储药设备,一次加注有效期可达到 60 d 以上,可防止 CaCO₃、CaSO₄ 垢造成的井内管杆泵等采油设备异常检泵。对于油井胶囊防垢剂的综合性能主要通过理化性能、动静态防垢性能和室内缓释实验等进行控制评价。

现场实验表明,胶囊防垢剂通过井口加注后,沉降于井底口袋,随产出液以接近于一级释放模式缓慢释放。释放机制为井底口袋内的渗透控制释放与 Fickian 及非 Fickian 扩散控制释放相结合。

胶囊防垢技术后续还需要深化研究分类油井生产动态、产出液组分等对防垢剂释放的影响,深化 BaSO₄ 防垢胶囊体系的研发,并探索解决长水平段水平井的生产需求。

参考文献

- [1] Kan A T, Tomson M B. Scale prediction for oil and gas production [J]. SPE Journal, 2012, 17(2): 362-378.
- [2] Mackay E J, Jordan M M, Torabi F. Predicting brine mixing deep within the reservoir and its impact on scale control in marginal and deepwater developments [J]. SPE Production & Facilities, 2003, 18(3): 210-220.
- [3] 李琼玮, 郭钢, 苑慧莹, 等. 国内外油田结垢防治技术与应用 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2022: 183-192.
- [4] 秦康. 某油田硫酸盐垢的解堵和清防技术研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- [5] 闫怀荣, 贾艳丽, 苟利鹏, 等. 姬塬油田 H3 区块清防垢技术研究 [J]. 石油化工应用, 2017, 36(5): 53-56, 61.
- [6] 唐欣. 八面河油田注入水结垢趋势及配伍性预测研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(23): 8-9.
- [7] 王秋霞, 尚跃强, 刘冬青, 等. 胜利油田硫酸钡垢阻垢剂 BR 的研究 [J]. 精细石油化工进展, 2005, (6): 4-6.
- [8] 李跃喜, 付美龙, 熊帆. 涠洲 12-1 油田油井结垢现状分析及对策研究 [J]. 石油天然气学报, 2010, 32(2): 327-329.
- [9] Howard S, Anderson Z, Parker S. Solubility of barium sulfate in formate brines—New insight into solubility levels and reaction mechanisms [C]. SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, 2016.
- [10] Fan C F, Kan A T, Tomson M B. Barite nucleation and inhibition at 0~200°C, with and without hydrate inhibitors [J]. SPE Journal, 2009, 16(2): 440-450.
- [11] Mavredaki E, Neville A, Sorbie K S. Initial stages of barium sulfate formation at surfaces in the presence of inhibitors [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(11): 4751-4758.
- [12] Mackay E J, Sorbie K S, Vinod M K, et al. Impact of in situ sulphate stripping on scale management in the gyda field [C]. SPE International Oilfield Scale Symposium, 2006.
- [13] Thomas C K, Robert P K. Microencapsulated oil field chemicals: US 6326335 [P]. 2001-12-04.
- [14] Bourne H M, Heath S M, McKay S, et al. Effective treatment of sub-sea wells with a solid scale inhibitor system [C]. Second International Symposium on Oilfield Scale, 2000.
- [15] Paredes M, Silva L B M, Egas L, et al. A novel chemical treatment and well completion strategy to prevent scale and production losses in shushufindi aguarico field [C]. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Virtual, 2021.
- [16] Hsu F, Al-Zain A K, Raju K U, et al. Encapsulated scale inhibitor treatments experience in the ghawar field [C]. International Symposium on Oilfield Scale, 2000.
- [17] Shen D, Bhaduri S, Minh V, et al. A novel solid inhibitor for anhydrite scale control under extreme well conditions [C]. International Conference on oilfield Chemistry, 2017.
- [18] Weghorn S J, Reese C W, Oliver B. Field evaluation of an encapsulated time-release corrosion inhibitor [C]. Corrosion Conference and Exposition, 2007.
- [19] Ghouri S, Ali I, Shah N, et al. Downhole scales management in mature gas fields [C]. Pakistan Section Annual Technical Conference and Exhibition, 2018.
- [20] Bhaduri S, Shen D, Gupta D V S. Application of solid scale inhibitor in annular space to reduce well intervention cost [C]. International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, 2018.
- [21] Ruiz D, Jackson M, Fabian T O, et al. Application of encapsulated scale inhibitors—Understanding the field success factors [C]. Corrosion Conference and Exposition, 2017.
- [22] 颜耀东. 缓释控释制剂的设计与开发 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2006: 44-52.
- [23] E.L. 柯斯乐. 扩散流体系统中的传质 [M]. 王宇新, 姜忠义, 译. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 228-232. ■