



DOI: 10.11885/j.issn.1674-5086.2022.01.05.03

文章编号: 1674-5086(2022)05-0175-10

中图分类号: TE39

文献标志码: A

阻垢剂对硫酸钡结晶动力学参数影响研究

李海涛¹, 李 然^{1*}, 刘 涛², 郑 超³, 刘文革¹

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500

2. 中国石油新疆油田分公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000

3. 中国石油玉门油田分公司老君庙采油厂, 甘肃 酒泉 735000

摘要: 以 BaSO_4 结晶过程为研究对象, 基于经典的均相成核理论, 采用电导率法研究了添加 0.02 mmol/L 的阻垢剂 DTPA-5Na(二乙烯三胺五乙酸钠)、EDTMPS(乙二胺四亚甲基磷酸)及 DTPMP(二乙烯三胺五亚甲基磷酸)前后 BaSO_4 结晶诱导期、 BaSO_4 晶体析出时的生成吉布斯自由能及活化能的变化, 并通过扫描电镜与 X-射线衍射分析了阻垢剂对 BaSO_4 微观形貌和特征衍射峰的影响。实验结果表明, 在实验温度为 298~318 K、 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度为 0.5~1.2 mmol/L 条件下, 加入阻垢剂后, BaSO_4 的结晶诱导期延长, BaSO_4 晶体的活化能增大, 同时 BaSO_4 晶体的生成吉布斯自由能分别提高了 10.52、8.06 和 6.18 mJ/m^2 。此外, 扫描电镜分析与 X-射线衍射分析结果表明, 3 种阻垢剂显著地改变了 BaSO_4 晶体形貌, 使得 BaSO_4 晶粒更小和分散, 并使 BaSO_4 晶体某些晶面的特征峰衍射强度降低。3 种阻垢剂不同程度地抑制了 BaSO_4 晶体生长。

关键词: 硫酸钡结晶; 诱导期; 吉布斯自由能; 阻垢剂; 晶体形貌与衍射强度

The Study of Effect of Inhibitors on BaSO_4 Crystallization Kinetic Parameters

LI Haitao¹, LI Ran^{1*}, LIU Tao², ZHENG Chao³, LIU Wenju¹

1. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China

2. Engineering and Technology Research Institute, Karamay Oilfield, CNPC, Karamay, Xinjiang 834000, China

3. Laojunmiao Oil Production Plant, Yumen Oilfield, CNPC, Jiuquan, Gansu 735000, China

Abstract: Taking the process of barium sulfate crystal as the research object, induction period, Gibbs free energy and activation energy of barium sulfate solution with and without odium diethylene triamine pentacetate (DTPA-5Na), ethylene diamine tetra methylene phosphonate (EDTMPS) and diethylene triamine penta (DTPMP) were analyzed based on the homogeneous theory. The impact of inhibitor on the morphology and characteristic peak also were studied by SEM and XRD respectively. It was found that the induction period and activation energy increased, Gibbs free energy of barium sulfate also increased by 10.52, 8.06, 6.18 mJ/m^2 respectively at the temperature from 298 K to 318 K and concentration of Ba^{2+} and SO_4^{2-} from 0.5~1.2 mmol/L. Meanwhile, morphology of BaSO_4 crystals were changed significantly and crystalline grain was smaller and more dispersed. Characteristic peak of some surface of BaSO_4 became weaker. DTPA-5Na, EDTMPS and DTPMP prevented barium sulfate from growing at different levels.

Keywords: barium sulfate crystal; induction period; Gibbs free energy; inhibitors; crystal morphology and diffracted intensity

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1718.TE.20221012.1133.006.html>

李海涛, 李 然, 刘 涛, 等. 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.

LI Haitao, LI Ran, LIU Tao, et al. The Study of Effect of Inhibitors on BaSO_4 Crystallization Kinetic Parameters[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2022, 44(5): 175-184.

* 收稿日期: 2022-01-05 网络出版时间: 2022-10-12

通信作者: 李 然, E-mail: 316920020@qq.com

引言

中国大部分油田已经进入了开发的中后期,面临地层能量不足、剩余油难以采出等严峻问题。针对这些问题,采取的主要措施为注水补充能量^[1]。注入水一般采用浅层地下水或者经过处理后的油田产出水、海水等^[2]。然而,由于注入水与地层水不配伍及生产过程中环境条件的改变等因素,造成了地层及井筒结垢等现象。结垢不仅会对储层造成损害、增大渗流阻力,同时会堵塞注水管线,磨损设备,严重影响油田的正常生产^[3]。

油田生产中产生的无机盐垢主要分为碳酸盐垢和硫酸盐垢,其中,碳酸盐垢较易处理,对应的处理技术比较成熟。但对于硫酸盐,特别是硫酸钡,由于其在水中极低的溶解度以及难以溶于酸等特点,其阻垢技术是国内外研究热点之一^[4]。目前,针对硫酸钡垢的研究成果主要集中在多元共聚物阻垢剂与复配型阻垢剂的研发与性能评价。如樊家铨等^[5]研发了一种含磺酸基的四元共聚物硫酸钡阻垢剂;李晨曦^[6]以自由基聚合法合成了聚环氧琥珀酸钠,并用作一种管道防垢剂;李洪建等^[7]以丙烯酸、衣康酸、丙烯酸甲酯及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为原料,制备出一种新型四元聚合物阻垢剂;祝新杰等^[8]以顺丁烯二酸酐、丙烯酸和长链疏水单体为原料,合成了一种耐温抗盐型硫酸盐阻垢剂。曲占庆等^[9]将低分子量聚丙烯酸钠、水解马来酸酐和聚天冬氨酸复配,得到硫酸钡防垢剂。而对于油田用阻垢剂对硫酸钡结晶过程影响的研究较少,仅有少量学者对此进行了研究。如尹晓爽等^[10]考察了二亚乙基三胺五亚甲基磷酸和二亚己基三胺五亚甲基磷酸对 BaSO₄ 结晶

过程的影响;杨耀东等^[11]研究了马来酸酐、丙烯酸及丙烯酸甲酯合成的三元共聚物阻垢剂对硫酸钡过饱和溶液电导率的影响;严思明等^[12]以马来酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和亲水性长链分子为原料,制备出一种硫酸钡阻垢剂,并探讨了阻垢剂对硫酸钡晶体的影响。

本文采用电导率法,通过测定加入阻垢剂前后 BaSO₄ 的结晶诱导期与过饱和度等结晶动力学参数,在经典的均相成核条件下,应用相应的结晶动力学经验公式,计算得到了不同条件下的 BaSO₄ 生成吉布斯自由能与活化能,分析了阻垢剂对 BaSO₄ 结晶动力学参数的影响。并结合扫描电镜及 X-射线分析结果,对加入阻垢剂前后 BaSO₄ 晶体的微观形貌及特征峰的变化进行了研究,剖析了阻垢剂对 BaSO₄ 晶体的抑制机理,为后续的硫酸钡阻垢剂研发及阻垢剂的机理研究提供科学依据。

1 硫酸钡结晶动力学参数实验测定方法

1.1 仪器及药品

实验药品:氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)、氯化钡(BaCl₂)、硫酸钡(BaSO₄),均为分析纯,科龙化工试剂厂产品;二乙烯三胺五亚甲基磷酸(DTPMP)、乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMPs),山东邹平县东方化工有限公司产品;二乙烯三胺五乙酸钠(DTPA-5Na),工业级,四川海莱生物科技有限公司产品。

实验仪器:烧杯、量筒、玻璃棒、铁架台、电子天平、鼓风干燥箱、恒温水浴箱、电导率仪和无纸记录仪等,具体的型号及规格见表 1。

表 1 实验仪器
Tab. 1 Experiment instruments

实验仪器设备	型号规格	生产厂家
恒温水浴箱	HH-1	北京市永光明器械厂
电导率仪	MIK-TDS210-B	杭州米科传感技术有限公司
无纸记录仪	MIK-R200T	杭州米科传感技术有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	101	国华电器有限公司
磁力搅拌器	85-1	金坛市荣华仪器制造有限公司
电子天平	FA-1004	上海精天电子器械有限公司
玻璃仪器		四川蜀玻集团有限责任公司

1.2 硫酸钡结晶诱导期的测定方法

取一定量的氯化钡与硫酸钠分别溶于 200 mL 蒸馏水中,制成实验所需浓度的 Ba²⁺ 和 SO₄²⁻ 溶液。

将两种溶液混合,得到硫酸钡过饱和溶液,放入恒温水浴箱中,在不同温度下,用电导率仪测量硫酸钡过饱和溶液在加入阻垢剂和不加入阻垢剂时电导

率的实时数据,记录结晶诱导期 t_{ind} 。

化学动力学上的结晶诱导期(t_{ind})被定义为过饱和溶液形成之初到沉淀物出现之间所经历的时间,可以通过监测过饱和溶液中结晶离子浓度^[13]、溶液电导率^[14]或浊度的变化得到^[15],过饱和度 S 由式(1)计算。

$$S = \frac{C_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} - K_{\text{SP}}}{K_{\text{SP}}} \quad (1)$$

式中: S —过饱和度,无因次;

$C_{\text{Ba}^{2+}}$ —钡离子的摩尔浓度, mol/L;

$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ —硫酸根离子的摩尔浓度, mol/L;

K_{SP} — BaSO_4 的溶度积, mol^2/L^2 。

氯化钡溶液与硫酸钠溶液混合后,混合溶液电导率会保持一段时间不变(图1),随后下降。电导率保持不变的这段时间可近似地表示为 BaSO_4 过饱和溶液的结晶诱导期。

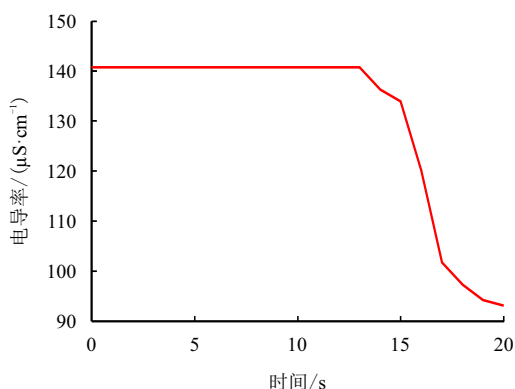


图1 硫酸钡溶液电导率随时间变化^[10]

Fig. 1 The relationship between time and the conductivity of BaSO_4 supersaturated solution

在氯化钡与硫酸钠反应体系中,有如下电导率关系

$$K_S = K_{\text{BaSO}_4} + K_{\text{NaCl}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

$$K_{\text{BaSO}_4} = \Lambda_{\text{BaSO}_4} \cdot C_{\text{Ba}^{2+}} \quad (3)$$

式中:

K_S —反应后溶液体系的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

K_{BaSO_4} — BaSO_4 的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

K_{NaCl} — NaCl 的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ — H_2O 的电导率, $K_{\text{H}_2\text{O}}=1.6 \mu\text{S}/\text{cm}$;

Λ_{BaSO_4} — BaSO_4 的摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。

Λ_{BaSO_4} 可查文献^[16]得到相应的值, K_{NaCl} 由电导率仪测得,因此,可以计算得到 $C_{\text{Ba}^{2+}}$ 。当生成 BaSO_4 时,因为 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 以 1:1 反应,因此, $C_{\text{Ba}^{2+}}=C_{\text{SO}_4^{2-}}$,从而计算可得到过饱和度 S 。

1.3 硫酸钡晶体的生成吉布斯自由能计算

生成吉布斯自由能是过饱和溶液形成晶体过程中一个重要的参数,通过生成吉布斯自由能可以计算晶体生长速率等参数。 BaSO_4 晶体析出时的生成吉布斯自由能可以由诱导期与过饱和度的关系曲线得到^[17-18]。

成核速率定义为

$$J = A e^{-\frac{\beta \gamma_s^3 V_m^2 N_A f(\theta)}{(RT)^3 (\ln S)^2}} \quad (4)$$

式中: J —成核速率, $1/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$;

A —常数, $A=1 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{33} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}$;

β —几何常数,球体 $\beta=16 \pi / 3$;

γ_s —生成吉布斯自由能, J/m^2 ;

V_m —固体分子摩尔常数,对于 BaSO_4 , $V_m=51.78 \text{ cm}^3/\text{mol}$;

N_A —阿伏伽德罗常数, $N_A=6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

$f(\theta)$ —均相成核系数, $f(\theta)=1$;

R —气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T —温度, K 。

在均相成核条件下, γ_s 可以由诱导期与过饱和度的关系计算得到

$$\ln t_{\text{ind}} = \frac{\beta \gamma_s^3 V_m^2 N_A f(\theta)}{(RT)^3} \left(\frac{1}{\ln S} \right)^2 + C \quad (5)$$

式中: t_{ind} —诱导期, s ;

C —常数,无因次。

因此, $\ln t_{\text{ind}}$ 与 $\frac{1}{(\ln S)^2}$ 做关系直线,令其斜率为 b ,得到生成吉布斯自由能计算式

$$\gamma_s = RT \left[\frac{b}{\beta V_m^2 N_A f(\theta)} \right]^{1/3} \quad (6)$$

1.4 硫酸钡的结晶活化能计算

活化能又被称为阈能,它被用来定义一个化学反应发生时所需要克服的能量障碍,即一个化学反应发生所需的最小能量,通常用 E_a 表示,可以由式(7)计算得到^[19-20]。

$$\lg \frac{1}{t_{\text{ind}}} = B - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (7)$$

式中: B —常数,无因次;

E_a —结晶活化能, J/mol 。

在测定得到的 BaSO_4 结晶动力学数据基础上,对 $\lg(1/t_{\text{ind}})$ 与 $1/T$ 做图,经过线性拟合得到两者的关系曲线,该曲线的斜率反映了 BaSO_4 结晶形成所需的活化能大小。

2 硫酸钡结晶动力学参数影响因素实验研究

2.1 成垢离子浓度对硫酸钡结晶诱导期的影响

在温度为 298~318 K 条件下,通过实验测定不同初始浓度的 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 的溶液经混合后电导率的变化情况,记录诱导期。具体实验数据如表 2 及图2所示。由过饱和度定义可知,成垢离子浓度与过饱和度是直接相关的,因此,成垢离子浓度可用过

饱和度来表示。

从表 2 和图 2 可以看出,在同一温度下,反应溶液中成垢离子的初始浓度越高,硫酸钡溶液的过饱和度越大, BaSO_4 结晶速率越快, BaSO_4 的结晶诱导期越短。这是由于反应溶液浓度越大,成垢离子之间的碰撞几率越大,因此,硫酸钡晶体的成核速率和生长速率均增大,从而使得硫酸钡析出的时间变短。这说明反应液中成垢离子浓度是影响硫酸钡结晶诱导期的重要因素之一。

表 2 不同温度下成垢离子浓度对 BaSO_4 过饱和溶液结晶动力学参数影响数据
Tab. 2 Crystallization kinetic parameters of the BaSO_4 supersaturated solution at different concentrations and temperature

T/K	$K_{\text{SP}}/(\text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2})$	$C_{\text{Ba}^{2+}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{SO}_4^{2-}}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$S/\text{无因次}$
298	3.3×10^{-11}	0.5	0.5	274.76
		0.6	0.6	388.33
		0.7	0.7	875.92
		0.8	0.8	1 499.54
		0.9	0.9	1 850.90
		1.0	1.0	3 716.85
		1.1	1.1	4 355.66
		1.2	1.2	5 036.66
303	7.5×10^{-11}	0.5	0.5	239.35
		0.6	0.6	401.09
		0.7	0.7	412.11
		0.8	0.8	425.47
		0.9	0.9	639.25
		1.0	1.0	652.21
		1.1	1.1	719.43
		1.2	1.2	745.67
308	1.3×10^{-10}	0.5	0.5	114.74
		0.6	0.6	194.05
		0.7	0.7	241.82
		0.8	0.8	321.48
		0.9	0.9	361.31
		1.0	1.0	428.54
		1.1	1.1	524.77
		1.2	1.2	781.54
313	1.6×10^{-10}	0.5	0.5	42.82
		0.6	0.6	68.38
		0.7	0.7	88.38
		0.8	0.8	124.63
		0.9	0.9	144.56
		1.0	1.0	153.01
		1.1	1.1	217.06
		1.2	1.2	255.84
318	5.4×10^{-10}	0.5	0.5	19.51
		0.6	0.6	33.14
		0.7	0.7	36.20
		0.8	0.8	54.81
		0.9	0.9	63.73
		1.0	1.0	108.71
		1.1	1.1	132.16
		1.2	1.2	140.56

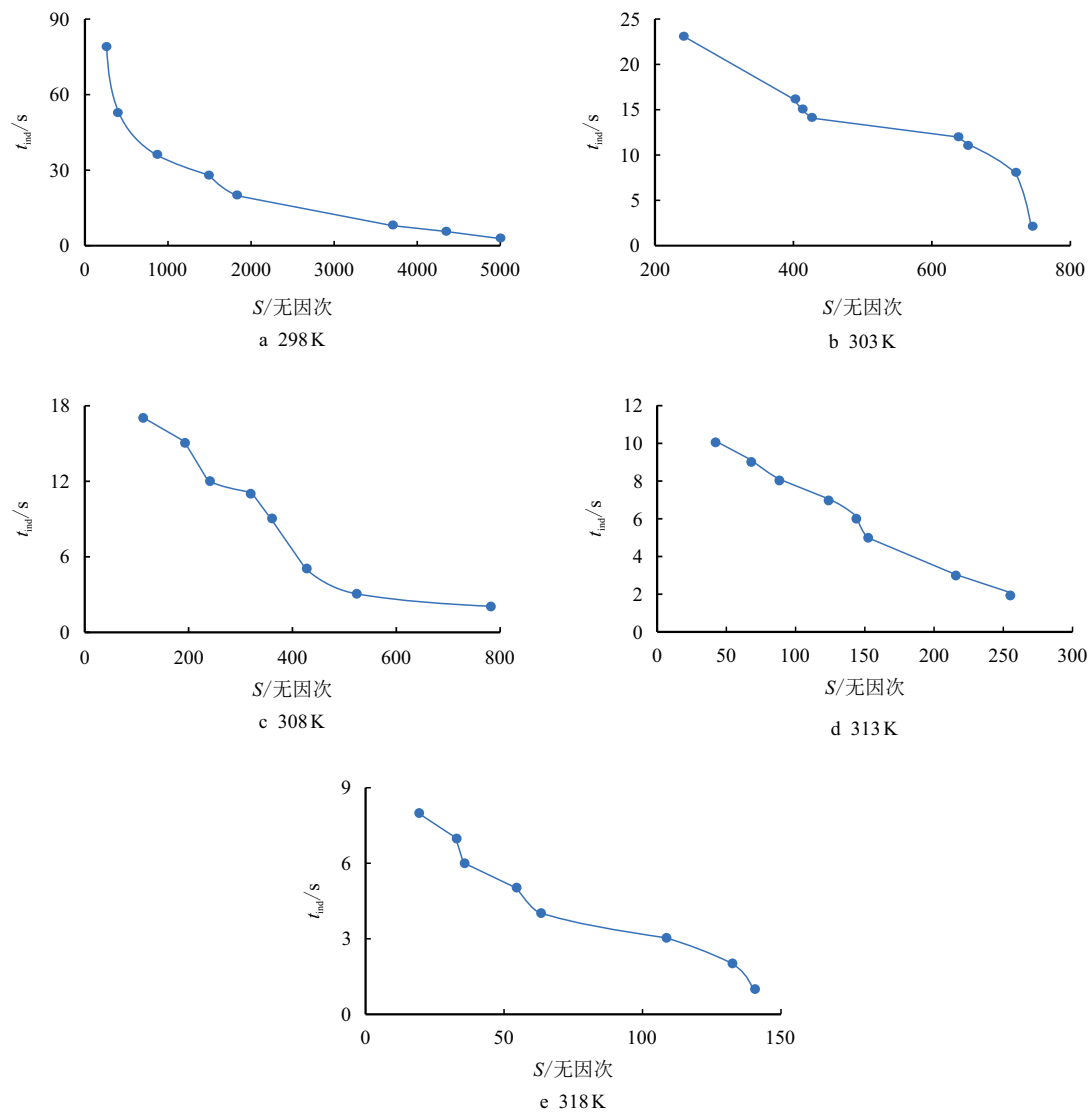


图 2 不同温度下 $BaSO_4$ 过饱和度与结晶诱导期关系曲线

Fig. 2 The relationship between the supersaturation and the induction time of $BaSO_4$ supersaturated solution at different temperature

2.2 温度对硫酸钡结晶诱导期及生成吉布斯自由能的影响

将浓度为 0.5 mmol/L 的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 溶液混合, 测定混合溶液在不同温度下的电导率, 记录结晶诱导期, 计算生成吉布斯自由能。实验数据如表3及图 3~ 图4所示。

表 3 不同温度下硫酸钡过饱和溶液结晶动力学参数
Tab. 3 Crystallization kinetic parameters of the $BaSO_4$ supersaturated solution at different temperature

T/K	$K_{SP}/(mol^2 \cdot L^{-2})$	$C_{Ba^{2+}}/(mmol \cdot L^{-1})$	$C_{SO_4^{2-}}/(mmol \cdot L^{-1})$	$S/$ 无因次
298	3.3×10^{-11}	0.5	0.5	274.76
303	7.5×10^{-11}	0.5	0.5	239.35
308	1.3×10^{-10}	0.5	0.5	114.74
313	1.6×10^{-10}	0.5	0.5	42.82
318	5.4×10^{-10}	0.5	0.5	19.51

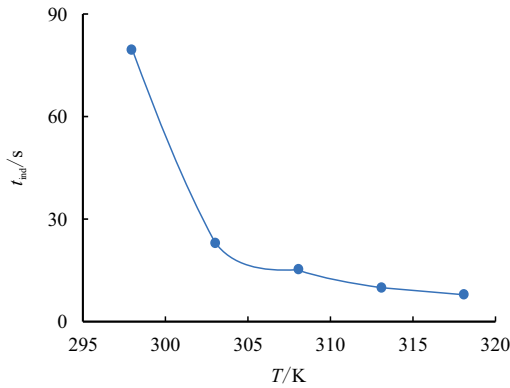


图 3 $BaSO_4$ 过饱和溶液温度与结晶诱导期关系曲线

Fig. 3 The relationship between temperature and induction time of $BaSO_4$ supersaturated solutions

分析图 3~ 图 4 可知, 在相同浓度的反应溶液条件下, 温度越高, $BaSO_4$ 结晶诱导期越短, 生成吉

布斯自由能越低。这是由于温度越高,溶液中成垢离子的布朗运动越强烈,因此,形成硫酸钡结晶分子的几率增加,硫酸钡晶体生长速度加快,硫酸钡析出成固相所需要的能量越小。由此说明温度对BaSO₄ 结晶过程有着重要影响。

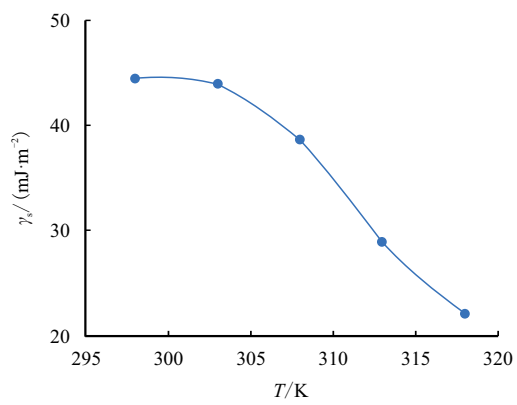


图4 BaSO₄ 过饱和溶液温度与生成吉布斯自由能关系曲线
Fig. 4 The relationship between temperature and Gibbs free energy of BaSO₄ supersaturated solutions

2.3 阻垢剂对硫酸钡结晶诱导期及生成吉布斯自由能的影响

在温度为 318 K 条件下,在不同成垢离子浓度的反应液中,加入浓度为 0.02 mmol/L 阻垢剂后,用电导率仪测定混合反应液的电导率,记录结晶诱导期 t_{ind} ,并计算得到过饱和度 S ,代入相应的经验公式得到生成吉布斯自由能。实验数据如表 4 及图5~图 6 所示。

分析图 5 与图 6 可以看出,3 种阻垢剂的加入明显地延长了 BaSO₄ 过饱和溶液的结晶诱导期,同时提高了 BaSO₄ 溶液的生成吉布斯自由能。这说明 3 种阻垢剂的加入均在一定程度上减缓了 BaSO₄ 的成核和生长速率,并使得 BaSO₄ 析出晶体的表面自由能增加,对 BaSO₄ 的形成起到了抑制作用。从吉布斯自由能的角度考虑,3 种阻垢剂对 BaSO₄ 的抑制能力排序为 DTPA-5Na>EDTMPS>DTPMP。

表 4 加入 3 种阻垢剂后硫酸钡过饱和溶液结晶动力学参数
Tab. 4 Crystallization kinetic parameters of the BaSO₄ supersaturated solution with three inhibitors

T/K	$K_{Sp}/(mol^2 \cdot L^{-2})$	$C_{Ba^{2+}}/(mmol \cdot L^{-1})$	$C_{SO_4^{2-}}/(mmol \cdot L^{-1})$	S/无因次		
				DTPMP	EDTMPS	DTPA-5Na
318	5.4×10^{-10}	0.5	0.5	2.90	11.96	22.35
		0.6	0.6	4.90	12.30	31.74
		0.7	0.7	5.09	18.19	32.20
		0.8	0.8	5.37	37.13	55.32
		0.9	0.9	6.22	51.44	66.77
		1.0	1.0	7.89	102.00	124.07
		1.1	1.1	9.98	115.67	199.93
		1.2	1.2	19.13	153.13	263.60

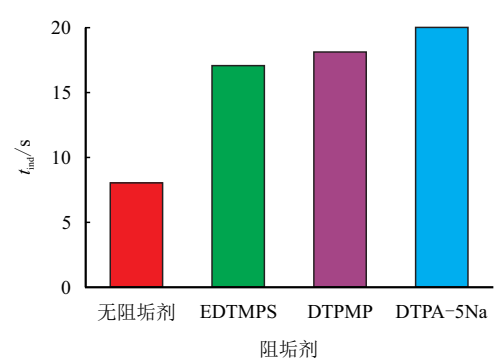


图 5 加入阻垢剂前后 BaSO₄ 结晶诱导期
Fig. 5 Induction time of BaSO₄ supersaturated solution with and without inhibitors

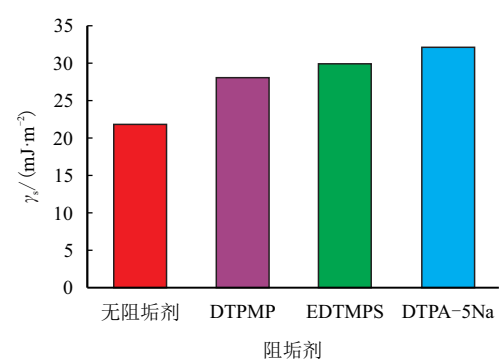


图 6 加入阻垢剂前后 BaSO₄ 过饱和溶液的生成吉布斯自由能
Fig. 6 Gibbs free energy of BaSO₄ supersaturated solution with and without inhibitors

2.4 阻垢剂对硫酸钡活化能的影响

对 lg (1/ t_{ind})与 1/T 进行线性拟合,得到两者的关系曲线,从而得到了不加阻垢剂、添加 DTPMP、

EDTMPS、DTPA-5Na 时, BaSO₄ 过饱和溶液该曲线斜率,并计算出了对应的活化能,曲线如图 7 所示,活化能如图 8 所示。

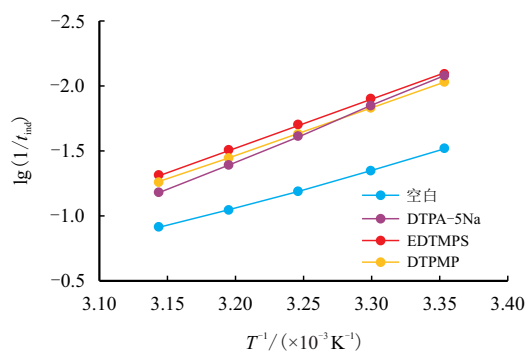


图7 加入阻垢剂前后 BaSO_4 过饱和溶液 $1/T$ 与 $\lg(1/t_{\text{ind}})$ 关系曲线

Fig. 7 The relationship between $1/T$ and $\lg(1/t_{\text{ind}})$ of the BaSO_4 supersaturated solution with and without inhibitors

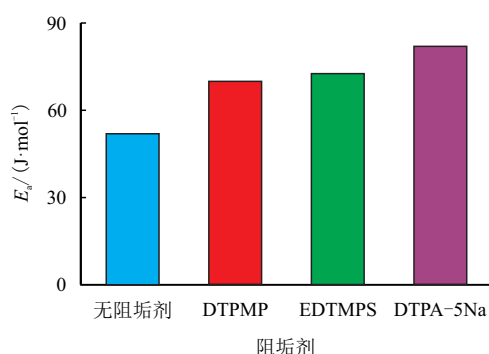


图8 加入阻垢剂前后 BaSO_4 过饱和溶液活化能

Fig. 8 Activation energy of BaSO_4 supersaturated solutions with and without inhibitors

不含阻垢剂以及添加 DTPMP、EDTMPS、DTPA-5Na 的 BaSO_4 过饱和溶液的活化能的大小分别为 52.27、69.50、72.38 与 81.76 J/mol。即加入阻垢剂后, BaSO_4 结晶所需克服的能量壁垒增大, 反应速率常数减小。因而结晶成核的趋势减缓, BaSO_4 的结垢趋势减缓。

3 阻垢剂对 BaSO_4 晶体影响的 X-射线衍射分析

采用 Smart lab X-射线衍射仪对加入阻垢剂前后的 BaSO_4 晶体进行分析, 分析图谱如图 9 所示。

从图 9 中可以看出, 加入阻垢剂前后 BaSO_4 晶体特征衍射峰的位置非常接近, 但加入阻垢剂前后特征峰高度有明显变化, 其中, (210)、(211)、(401)晶面的特征峰变化最为明显。加入阻垢剂后, 特征峰强度明显减弱, 这是由于 BaSO_4 晶核长大形成 BaSO_4 晶体过程中, 阻垢剂削弱了 BaSO_4 结晶力^[21]。同时, Ba^{2+} 与阻垢剂络合后 BaSO_4 的含量降低。此外, 加入阻垢剂后特征峰的峰面有所宽化,

说明加入阻垢剂后 BaSO_4 的晶粒较小, 阻垢剂对 BaSO_4 的晶粒起到了分散作用^[22-23]。因此, 阻垢剂的加入对 BaSO_4 晶体的生长产生了抑制作用, 起到了阻垢效果。

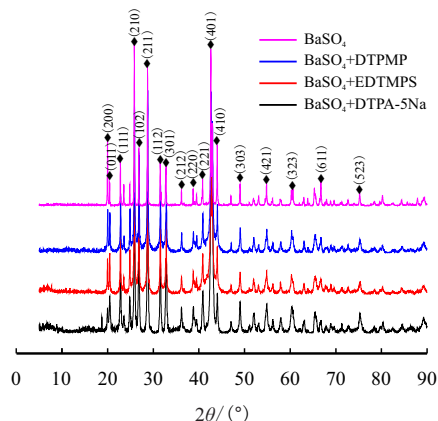


图9 加入阻垢剂前后 BaSO_4 晶体的 XRD 图

Fig. 9 XRD images of BaSO_4 with and without inhibitors

4 阻垢剂对 BaSO_4 晶体影响的扫描电镜分析

采用 Quanta450 环境扫描电镜对加入阻垢剂前后的 BaSO_4 晶体进行分析, 分析结果如图 10 所示。

从图 10a, 图 10b 可以观察到, 不加阻垢剂的溶液中 BaSO_4 晶体较为分散、形态较为规则、并呈针状或片状结构, 而加入阻垢剂 EDTMPS、DTPMP 及 DTPA-5Na 的溶液中 BaSO_4 晶体形貌都发生了明显改变。加入 EDTMPS 后形成的 BaSO_4 晶体除保留了部分层状和针状结构的同时, 呈现出不规则的星状结构(图 10c, 图 10d); 而加入 DTPMP 后的 BaSO_4 晶体呈现出絮状结构, 同时保留了部分层状结构(图 10e, 图 10f)。分析认为, 这是由于这两种磷酸盐阻垢剂吸附于上晶界面或处于晶格的点阵中, 使得晶体产生了畸变^[24], BaSO_4 晶体的进一步生长遭到破坏, 从而起到了抑制 BaSO_4 形成的效果。从图 10g, 图 10h 可以观察到, 加入 DTPA-5Na 后形成的 BaSO_4 晶体由原有层状结构变化为分散的球形结构, 这是由于 DTPA-5Na 中的阴离子基团与 Ba^{2+} 形成了较为稳定的可溶性螯合物^[25], 提高了 BaSO_4 在水中的溶解度, 以起到阻垢的作用。因此, 阻垢剂 DTPMP、EDTMPS、DTPA-5Na 的加入, 均破坏了 BaSO_4 的生长习性, 起到了抑制其结晶的作用。

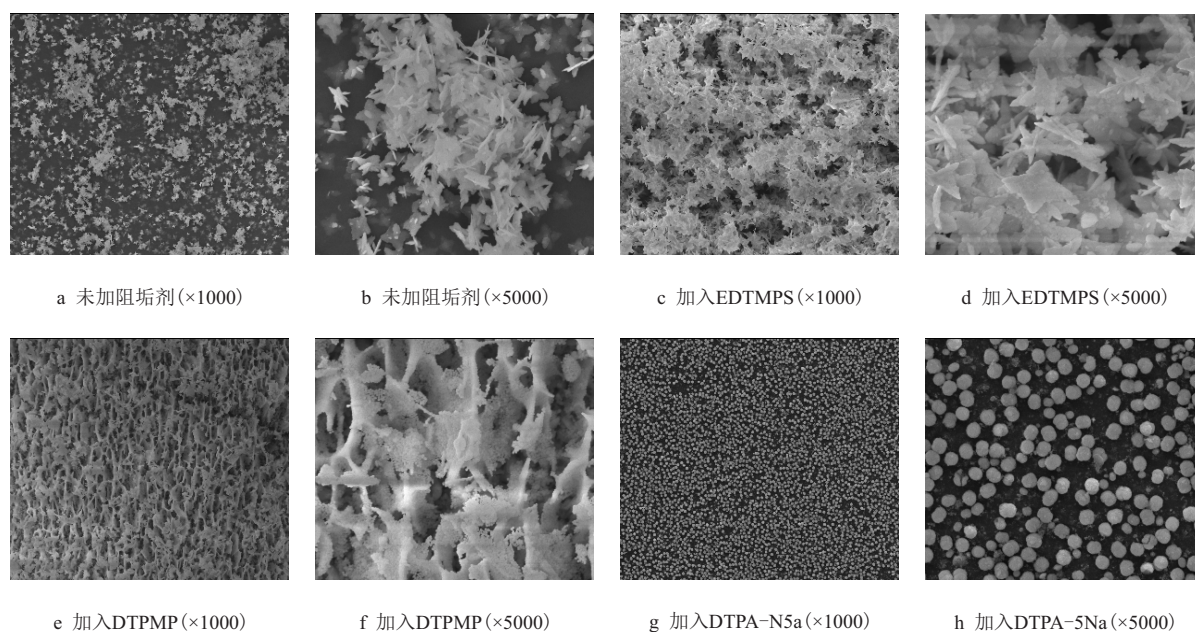


图 10 BaSO_4 晶体的 SEM 图片
Fig. 10 SEM images of BaSO_4 precipitates

5 结 论

(1) Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子初始浓度与温度是影响 BaSO_4 结晶诱导期和生成吉布斯自由能最主要的两个因素。前者是其结垢的内因,后者是其结垢的外因。反应液浓度的增加与温度的升高都会使得成垢离子的碰撞几率增加,从而使得 BaSO_4 的结晶诱导期缩短。吉布斯自由能不受反应液浓度变化的影响,但随着温度的升高而降低。

(2) 阻垢剂 DTPA-5Na、DTPMP 和 EDTMPS 的加入明显延长了 BaSO_4 过饱和溶液的结晶诱导期,提高了 BaSO_4 晶体的生成吉布斯自由能,同时有效增加了结晶活化能,起到了抑制 BaSO_4 形成的作用。从吉布斯自由能的角度考虑,三者对于抑制 BaSO_4 的能力顺序为: DTPA-5Na>EDTMPS>DTPMP。

(3) 阻垢剂的加入使得 BaSO_4 晶体的 X-衍射特征峰强度明显降低,并且特征峰的峰面更宽,说明阻垢剂的加入使得 BaSO_4 的含量减少且更为分散,起到了阻垢的作用。

(4) 阻垢剂的加入使得 BaSO_4 的生长习性明显改变。DTPA-5Na 与 BaSO_4 发生了螯合反应,形成了更分散的小晶粒,提高了 BaSO_4 的溶解度。DTPMP 和 EDTMPS 使得 BaSO_4 发生晶格畸变,破坏了 BaSO_4 进一步生长。3 种阻垢剂都有效地抑制

了 BaSO_4 晶体的正常生长。

参考文献

- [1] 李艳琦,林远平,薛新茹,等. 酒东油田注水系统结垢分析及应对措施[J]. 油田化学, 2021, 38(2): 332-336. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.024
LI Yanqi, LIN Yuanping, XUE Xinru, et al. Scaling mechanism and countermeasures of water injection system in Jiudong Oilfield[J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(2): 332-336. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.024
- [2] 张营,乔文丽,裴海华,等. 胜利油田污水回注管线腐蚀预防措施研究[J]. 当代化工, 2021, 50(8): 1893-1896. doi: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.08.029
ZHANG Jian, QIAO Wenli, PEI Haihua, et al. Corrosion prevention measures of sewage reinjection well pipeline in Shengli Oilfield[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(8): 1893-1896. doi: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.08.029
- [3] 刘灏亮,黄耀明,冯思佳,等. 宋芳屯油田采油污水回注方案优选研究[J]. 化学工程师, 2017, 31(5): 37-39, 21. doi: 10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20170537
LIU Haoliang, HUANG Yaoming, FENG Sijia, et al. Studies on optimization of reinjection scheme for produced water of Songfangtun Oilfield[J]. Chemical Engineer, 2017, 31(5): 37-39, 21. doi: 10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20170537
- [4] 潘定成,陈凯,冯浦涌,等. 硫酸钡阻垢剂 PA-Q1

- 的合成与阻垢机理研究[J]. 当代化工, 2021, 50(4): 873–876. doi: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.2021.04.029
- PAN Dingcheng, CHEN Kai, FENG Puyong, et al. Study on synthesis and anti-scaling mechanism of barium sulfate inhibitor PA-Q1[J]. Contemporary Chemical Industry, 2021, 50(4): 873–876. doi: 10.13840/j.cnki.cn21-1457/tq.-2021.04.029
- [5] 樊家铖, 曲占庆, 齐宁, 等. 含磺酸基硫酸钡防垢剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2019, 36(4): 728–733. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.030
- FAN Jiacheng, QU Zhanqing, QI Ning, et al. Synthesis and performance evaluation of BaSO₄ scale inhibitor with sulfonic acid group[J]. Oilfield Chemistry, 2019, 36(4): 728–733. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.04.030
- [6] 李晨曦. 一种油田管道用防垢剂的合成及性能评价[J]. 科技视界, 2015(24): 272–273. doi: 10.19694/j.cnki.-issn2095-2457.2015.24.196
- LI Chenxi. Synthesis of oilfield inhibitor and its scale inhibition performance[J]. Science & Technology Vision, 2015(24): 272–273. doi: 10.19694/j.cnki.issn2095-2457.-2015.24.196
- [7] 李洪建, 王苗苗, 唐汉林, 等. 硫酸钡阻垢剂的制备及性能评价[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2019, 34(1): 89–94. doi: 10.3969/j.issn.1673-064X.2019.01.-013
- LI Hongjian, WANG Miaomiao, TANG Hanlin, et al. Preparation and performance evaluation of barium sulfate scale inhibitor[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2019, 34(1): 89–94. doi: 10.3969/j.-issn.1673-064X.2019.01.013
- [8] 祝新杰, 胡彬彬, 郭军辉, 等. 耐温抗盐型硫酸盐防垢剂的制备及性能评价[J]. 钻采工艺, 2021, 44(2): 98–101. doi: 10.3969/J.ISSN.1006-768X.2021.02.23
- ZHU Xinjie, HU Binbin, GUO Junhui, et al. Preparation and performance evaluation of temperature and salt resistant sulfate scale inhibitor[J]. Drilling & Production Technology, 2021, 44(2): 98–101. doi: 10.3969/J.ISSN.1006-768X.2021.02.23
- [9] 曲占庆, 樊家铖, 郭天魁, 等. 硫酸钡防垢剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2021, 38(3): 536–539, 563. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.028
- QU Zhanqing, FAN Jiacheng, GUO Tiankui, et al. Preparation and performance evaluation of barium sulfate scale inhibitor[J]. Oilfield Chemistry, 2021, 38(3): 536–539, 563. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.028
- [10] 尹晓爽, 刘瑛, 杨文忠. 不同链长有机磷酸阻垢剂对硫酸钡结晶过程的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(5): 867–871. doi: 10.3969/j.issn.1001-8719.-2014.05.016
- YIN Xiaoshuang, LIU Ying, YANG Wenzhong. Effect of phosphate inhibitors with various chain length on the formation of BaSO₄ crystal[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2014, 30(5): 867–871. doi: 10.-3969/j.issn.1001-8719.2014.05.016
- [11] 杨耀东, 唐善法, 王晓杰. MA-AA-MAC 对硫酸钡阻垢机理研究[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(1): 27–30. doi: 10.3969/j.issn.1009-8348.2012.01.008
- YANG Yaodong, TANG Shanfa, WANG Xiaojie. Study of scale-inhibiting mechanism of MA-AA-MAC copolymer on BaSO₄ scale[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2012, 13(1): 27–30. doi: 10.3969/j.issn.1009-8348.2012.-01.008
- [12] 严思明, 张长思, 王柏云. 油田硫酸钡阻垢剂的制备与性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(9): 29–32. doi: 10.3969/j.issn.1009-8348.2012.09.009
- YAN Siming, ZHANG Changsi, WANG Boyun. Preparation and performance evaluation of barium sulfate scale inhibitor for oilfield[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2012, 13(9): 29–32. doi: 10.3969/j.issn.1009-8348.2012.-09.009
- [13] 黄泽恩, 石文媛, 王车礼. 铵明矾在氯化钠溶液中结晶介稳区和诱导期的测定[J]. 现代化工, 2020, 40(8): 221–226. doi: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2020.08.-049
- HUANG Zeen, SHI Wenyuan, WANG Cheli. Determination of metastable zone width and induction period of ammonium alum in sodium chloride solution[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(8): 221–226. doi: 10.-16606/j.cnki.issn0253-4320.2020.08.049
- [14] 尹晓爽, 杨文忠, 唐永明, 等. PBTCA 对硫酸钡结晶动力学的影响[J]. 应用化学, 2008, 25(3): 356–360. doi: 10.3969/j.issn.1000-0518.2008.03.021
- YIN Xiaoshuang, YANG Wenzhong, TANG Yongming, et al. Effect of PBTCA on kinetics of formation of BaSO₄ crystal[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(3): 356–360. doi: 10.3969/j.issn.1000-0518.2008.03.-021
- [15] BOELAGE S F E, KENNEDY M D, BREMERE I, et al. Stable barium sulphate supersaturation in reverse osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 179(1–2): 53–68. doi: 10.1016/S0376-7388(00)00504-4
- [16] 朱文涛. 物理化学[M]. 5 版. 北京: 清华大学出版社, 1995.
- ZHU Wentao. Physical chemistry[M]. 5th Ed. Beijing: Tsinghua University Press, 1995.
- [17] HE Shiliang, JOHN E O, TOMSON M B. The nucleation

kinetics of barium sulfate in NaCl solutions up to 6 m and 90 °C[J]. Journal of Colloid Interface Science, 1995, 174(2): 319–326. doi: 10.1006/jcis.1995.1397

- [18] DAMIR K, LJERKA B. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution I. Kinetics of crystal growth[J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 104(4): 793–800. doi: 10.1016/0022-0248(90)90104-S
- [19] GUNN D J, MURTHY M S. Kinetics and mechanisms of precipitations[J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27(6): 1293–1313. doi: 10.1016/0009-2509(72)80105-2
- [20] SOHNEL O, MULIN J W. Interpretation of crystallization induction periods[J]. Journal of Colloid Interface Science, 1998, 123(1): 43–50. doi: 10.1016/0021-9797(88)90219-6
- [21] LIU Dan, DONG Wenbo, LI Fengting, et al. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. Desalination, 2012, 304(15): 1–10. doi: 10.1016/j.desal.2012.07.032
- [22] DAVID H, BRAMSON D, BRACHA L R, et al. Influence of the flow system on the inhibitory action of CaCO₃ scale prevention additives[J]. Desalination, 1997, 108(1–3): 67–79. doi: 10.1016/S0011-9164(97)00010-6
- [23] 柳鑫华, 张怀芳, 刘越, 等. 阻垢剂阻垢性能及阻垢机理的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(8): 150–157. doi: 10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2021.08.026
- LIU Xinhua, ZHANG Huaifang, LIU Yue, et al. Research progress on scale inhibition properties and mechanism of scale inhibitors[J]. Materials Protection, 2021, 54(8): 150–157. doi: 10.16577/j.cnki.42-1215/tb.2021.08.026
- [24] 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. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.1984.02.005
- ZHENG Bangqian, ZHU Qingquan. Polymer scale inhibition and mechanism[J]. Oilfield Chemistry, 1984(2): 181–188. doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.1984.02.005
- [25] 吴斌. TJ 型水质稳定剂的优化和阻垢机理探讨[J]. 化学世界, 1997(11): 613–615. doi: 10.19500/j.cnki.0367-6358.1997.11.023
- WU Bin. Optimization and mechanism study of water quality stabilizer of TJ[J]. Chemical World, 1997(11):

613–615. doi: 10.19500/j.cnki.0367-6358.1997.11.023

作者简介



李海涛, 1965 年生, 男, 汉族, 四川广安人, 教授, 博士, 主要从事油气开采方向的科研工作。E-mail: lihaitao@swpu.edu.cn



李 然, 1991 年生, 男, 汉族, 河南杞县人, 博士研究生, 主要从事油田注水过程中防垢机理与防垢技术方面的研究。E-mail: 316920020@qq.com



刘 涛, 1987 年生, 男, 汉族, 四川岳池人, 工程师, 主要从事采油采气工程方面的生产与研究工作。E-mail: fclit@petrochina.com.cn



郑 超, 1987 年生, 男, 汉族, 四川南充人, 工程师, 主要从事油气田开发注水采油工艺方向的研究。E-mail: 18579712@qq.com



刘文举, 1996 年生, 男, 汉族, 甘肃陇南人, 硕士研究生, 主要从事油田注水过程中防垢技术研究。E-mail: 2295509865@qq.com

编辑: 牛静静

编辑部网址: <http://zk.swpuxb.com>