

微通道反应器内硫酸钡沉积行为

张宝丹¹, 杨贝^{1,2}, 杨索和¹, 苏明月¹, 何广湘¹, 郭晓燕^{1,3}, 靳海波¹

(¹北京石油化工学院化学工程学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617; ²中冶京诚工程技术有限公司, 北京 100176; ³西北大学化学工程学院, 陕西 西安 710069)

摘要: 硫酸钡是石油生产过程中经常遇到的难以清除的垢。在微通道反应器内对硫酸钡沉积行为进行较详细的研究。采用火焰原子吸收法和压差法分别测量钡浓度变化和微通道管段间的压力变化, 考察微通道管长、流量、浓度及温度等因素对模拟油田水在微通道反应器内硫酸钡沉积行为的影响。实验结果表明, 随着管路增长、流量增大、浓度增加, 微通道中硫酸钡的沉积速率加快, 沉积量增多, 且呈非线性增加趋势, 而温度升高使得微通道管路中离子扩散加快, 硫酸钡沉积速率增大, 但由于温度的小幅度升高并没有使硫酸钡溶度积发生明显变化, 因此硫酸钡沉积量增加较少。采用扫描电镜观察管道内进出口处硫酸钡的结垢形态, 验证了不同因素对管路沉积情况和结晶形态的变化。研究得出受结晶成核的影响, 管道内硫酸钡的沉积结垢并非均匀简单的沉积过程, 其晶粒形成可分为两个阶段, 即成核阶段和晶体生长阶段。

关键词: 微通道; 硫酸钡; 结晶; 成核; 沉积

中图分类号: TE 19

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 04—1461—08

Deposition behavior of barium sulfate in microchannel reactors

ZHANG Baodan¹, YANG Bei^{1,2}, YANG Suohe¹, SU Mingyue¹, HE Guangxiang¹,
GUO Xiaoyan^{1,3}, JIN Haibo¹

(¹Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; ²China Metallurgical Engineering Technology Co. LTD., Beijing 100176, China; ³College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract: Fouling of barium sulfate is often observed and difficult to clean up in the process of petroleum production. Barium sulfate deposition of simulated oilfield water in the microchannel reactor was studied by varying tube length, flow rate, concentration and temperature. Barium concentration and pressure drop in each microchannel section were obtained by flame atomic absorption and differential pressure method, respectively. The results show that the rate and amount of barium sulfate deposition in the microchannel increased with increase of tube length, flow rate, and concentration, which deposition rate was increased nonlinearly. With temperature increase, ion diffusion in the microchannel accelerated and deposition rate of barium sulfate increased. However, a slight rise of temperature did not change concentration of barium sulfate significantly and hence deposition amount of barium sulfate was increased very little. SEM morphology of barium sulfate in both inlet and outlet verified impacts of different factors on deposition and crystallization in the microchannel. Deposition of barium sulfate in pipeline is not just a simple

2017-09-14 收到初稿, 2017-12-19 收到修改稿。

联系人: 靳海波。第一作者: 张宝丹 (1993—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (91634101); 北京市属高校高水平教师队伍建设支持计划-高水平创新团队建设计划项目 (IDHT20180508)。

Received date: 2017-09-14.

Corresponding author: Prof. JIN Haibo, jinhaibo@bipt.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (91634101) and the Project of Construction of Innovative Teams and Teacher Career Development for Universities and Colleges under Beijing Municipality (IDHT20180508).

homogeneous sedimentary process, as a result of influence of crystal nucleation. The barium sulfate crystal formation has two regular stages of nucleation and crystal growth.

Key words: microchannel; barium sulfate; crystallization; nucleation; deposition

引 言

沉积结垢是指液相中的悬浮物不断聚集, 在与之接触的固体表面形成污垢的现象。这种结垢行为在油田生产过程中较常见, 且形成的垢型较为复杂^[1-2]。在注水采油、排水采气等工艺中因受到液相热力学不稳定性和混合液的不配伍性^[3], 及实际环境的条件变化, 会造成注水地层、管道、井筒内发生大量的结垢现象, 开采成本随之增加, 生产效率降低, 对油田的正常开发与生产造成了严重影响^[4-6]。

油田管道结垢是工业生产中普遍的现象, 常见的垢型有碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡等, 它们往往有固定的晶格, 坚硬而致密。其中在管道中形成的硫酸钡垢较难处理。目前, 较多研究者在注水系统的结垢规律、诱导期与间歇结晶动力学等问题上对垢盐形成机理进行了研究。古昕等^[7]研究了油田注水系统硫酸钡在动态条件下的结垢情况, 发现表面粗糙的管路中温度升高、流速增大会增加其结垢倾向。刘振等^[8]采用冷指实验研究了污垢中碳酸钙的结垢规律, 在高温低流速下碳酸钙垢的生长速率较快。徐志明等^[9-10]考察了不同阴离子对管道内结垢沉积的影响, 并采用数值模拟法研究了矩形通道内壁形成硫酸钙垢的沉积过程。Khormali 等^[11]在不同 Reynolds 数条件下研究了碳酸钙结晶的诱导期, 在此基础上确定了相应的阻垢剂性能。靳海波等^[12]采用电感耦合测试技术研究了管径等因素对硫酸钡结垢的影响, 并建立硫酸钡沉积动力学参数。Pieper 等^[13]考察了硫酸钡亚微粒子流经微通道时诱导剪切的凝聚行为, 研究了硫酸钡沉积动力学。Fan 等^[14]研究了温度及阻垢剂在高温高压下对硫酸钡沉积行为的影响。Bukuaghangin 等^[15]采用流动池研究硫酸钡表面结垢情况, 并将实验结果与基于扩散控制的结晶模型进行了比较。

对于油田管道内流体的结垢行为已有研究者开展了研究, 如以碳酸钙垢型为例对圆管内动态结垢机理进行研究, 建立一维轴向分散模型^[16]。Jin 等^[17]通过质量平衡和流体流动方程建立了管道内硫酸钡沉积模型, 结果发现实验数据与由简化沉积模型

得到的硫酸钡结垢预测吻合较好。Bedrikovetsky 等^[18-20]探究了油田生产过程中结垢动力学的新模型, 得出了离子受对流扩散影响的结论。李洪建等^[21]在 Bedrikovetsky 经典动力学模型的基础上, 对含扩散项的硫酸钡结垢动力学瞬态模型进行了推导, 定量预测硫酸钡结垢量, 提高了模型适用性。而当前硫酸钡沉积动力学及近几年国内外对于模拟油田注水内的硫酸钡结垢的研究较少, 且对碳酸盐垢及硫酸盐垢的研究大多依靠静态实验, 与实际结垢现象有所偏差^[22]。本文在前期研究基础上, 分析了动态条件下微通道反应器内的沉积现象, 考察不同参数对硫酸钡沉积的影响, 给出硫酸钡沉积动力学的初步机理。本文对认识硫酸钡在石油生产过程中结垢现象及机理也具有一定指导意义。

1 实验部分

1.1 实验装置与仪器

实验采用的微通道反应器为外径 3 mm、内径 1.0 mm 316 内外抛光的不锈钢材质毛细管。实验装置如图 1 所示, 主要由活塞式计量泵 (输送硫酸钠溶液和氯化钡溶液)、T 型混合器、微通道反应器、压差计、数据采集系统等组成。

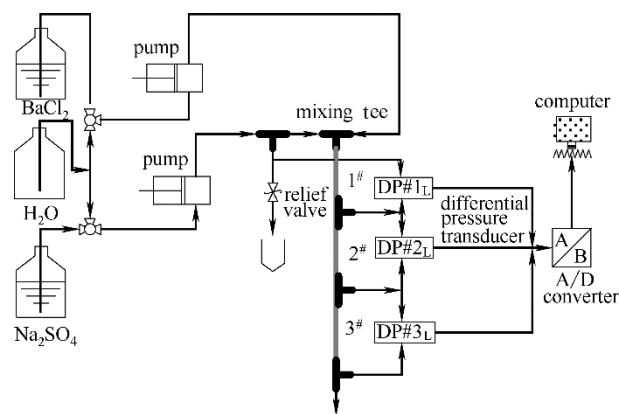


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental apparatus

不锈钢毛细管, 上海艾煦工业设备有限公司; ZPB1300C 型计量泵, 北京卫星制造厂; PMD-1208LS 型 A/D 数据采集卡, 美国 MCC 公司; FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公

司。实验所用试剂：硫酸钠，分析纯，北京化工厂；氯化钡，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；氢氧化钠，分析纯，北京恒业中远化工有限公司；二乙基三胺五乙酸（DTPA），化学纯，东京化成工业株式会社。

分别选取管长为 0.10、0.20、0.30 m 的微通道管路，等浓度的氯化钡和硫酸钠溶液由计量泵等流量打入预混合器，设定两种溶液的流量分别为 4、7、10 ml·min⁻¹。混合后形成的晶体颗粒沿微通道管路流动，沉积在其内表面上，实时测量管路压差，其数据通过采集信号传输到计算机中。管路压差进行分段测量，以 10 cm 为单位，从上到下分别标注为 1#、2#、3#。

对采集的数据进行测试分析。在微通道反应器出口采样，通过火焰原子吸收分光光度法测定出口液体中钡离子吸收强度，根据吸光度与样品中钡浓度关系，并与标准线进行比较可得到钡离子含量^[23-24]。

1.2 实验数据处理

管道内硫酸钡的沉积反应



钡离子与硫酸根离子之间的化学反应是不可逆的，且遵循二阶活性质量定律^[25-28]。硫酸钡沉积的动力学方程为

$$r_{\text{BaSO}_4} = k_{\alpha} C_{\text{Ba}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (2)$$

式中， r_{BaSO_4} 为硫酸钡的摩尔反应速率，mol·m⁻²·min⁻¹； k_{α} 为反应速率常数； $C_{\text{Ba}^{2+}}$ 为 Ba²⁺ 浓度，mol·L⁻¹； $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为 SO₄²⁻ 浓度，mol·L⁻¹。

流体通过微通道管路的流量与流速的关系式为

$$q_v = \frac{\pi d^2}{4} u \quad (3)$$

式中， q_v 为流体通过微通道管路的流量，m³·s⁻¹； d 为管路内径，m； u 为流体通过管路的流速，m·s⁻¹。

实验过程中流体通过微通道管路的流速变化会引起硫酸钡在管路中的沉积程度，从而影响管路两端压差的变化

$$\frac{dP}{dx} = f \frac{\rho u^2}{2d} \quad (4)$$

式中， f 为流体流经管道的摩擦因子； ρ 为流体的密度，kg·m⁻³。层流流动管内壁粗糙程度的影响可以忽略，摩擦因子可用式（5）估算

$$f = \begin{cases} \frac{64}{Re} & , \quad Re < 2320 \\ 0.3164Re^{-0.25} & , \quad 2320 < Re < 8 \times 10^4 \end{cases} \quad (5)$$

式中， Re 是 Reynolds 数，该实验流体在微通道管路内流动的 Reynolds 数不大于 2000，属于层流

流动。硫酸钡在管路中的沉积对压降有一定影响，通过实时监测压差的变化来反映管路中其他变量。由以上公式可以得到流体流动方程，即 Hagen-Poiseuille 方程

$$\frac{dP}{dx} = \frac{32\mu u}{d^2} = \frac{128q_v \mu}{\pi d^4} = \frac{8\pi\mu u^2}{q_v} \quad (6)$$

式中， μ 为流体的黏度，kg·m⁻¹·s⁻¹。由式（6）可以得到实验过程中压差与微通道管路内径的四方反比，与管内流速的平方呈正比。

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^4 \quad (7)$$

$$\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} = \left(\frac{u_1}{u_2} \right)^2$$

因此，在定流量条件下，通过测得的压差可得到相应管路的平均直径。因此，微通道管路内硫酸钡的沉积速率^[29]为

$$r_{\text{BaSO}_4} = -\frac{dc}{dt} \frac{V_c}{A_i} \times 0.001 \approx -\frac{c - c_0}{t} \frac{V_c}{A_i} \times 0.001 = \frac{1000V_0(c_0 - c)}{A_i} \quad (8)$$

$$R_D = 233.39r_{\text{BaSO}_4} = 233.39 \times \frac{1000V_0(c_0 - c)}{A_i} \quad (9)$$

式中， R_D 为硫酸钡的质量沉积速率，g·m⁻²·min⁻¹； c_0 、 c 分别为流体流入、流出微通道反应管路时的浓度，mol·L⁻¹； V_c 为微通道管路的体积，m³； A_i 为微通道管路的内表面积，m²； V_0 为流体通过管路的流量，ml·min⁻¹。

管道内表面积 A_i 可根据管内径与压差的关系求得

$$A_i = \frac{\pi}{4} d^2 = \frac{\pi}{4} d_0^2 \left(\frac{\Delta P_0}{\Delta P} \right)^{0.5} \quad (10)$$

2 结果讨论

2.1 不同参数对微通道管路沉积的影响

2.1.1 管长对微通道管路沉积的影响 图2是在反应温度 25℃，管道中流体入口浓度 0.5 mmol·L⁻¹，流量 4 ml·min⁻¹ 条件下管长对微通道管路压差和出口浓度的影响。从图中可以看出，反应时间增加，微通道管路内压差增大，且随着管路增长，反应的沉积时间与压差突变时间相应变短。可能是因为反应初期形成的硫酸钡晶胚生长为微观的晶粒需要一定的成核时间，10 cm 反应管内硫酸钡的沉积量较少，压差突变时间较长；随着管路增长，晶粒沉积机会增大，更易发生沉积结垢，因此，20 cm 和 30 cm 管路的硫酸钡沉积量增多，压差突变时间变短。

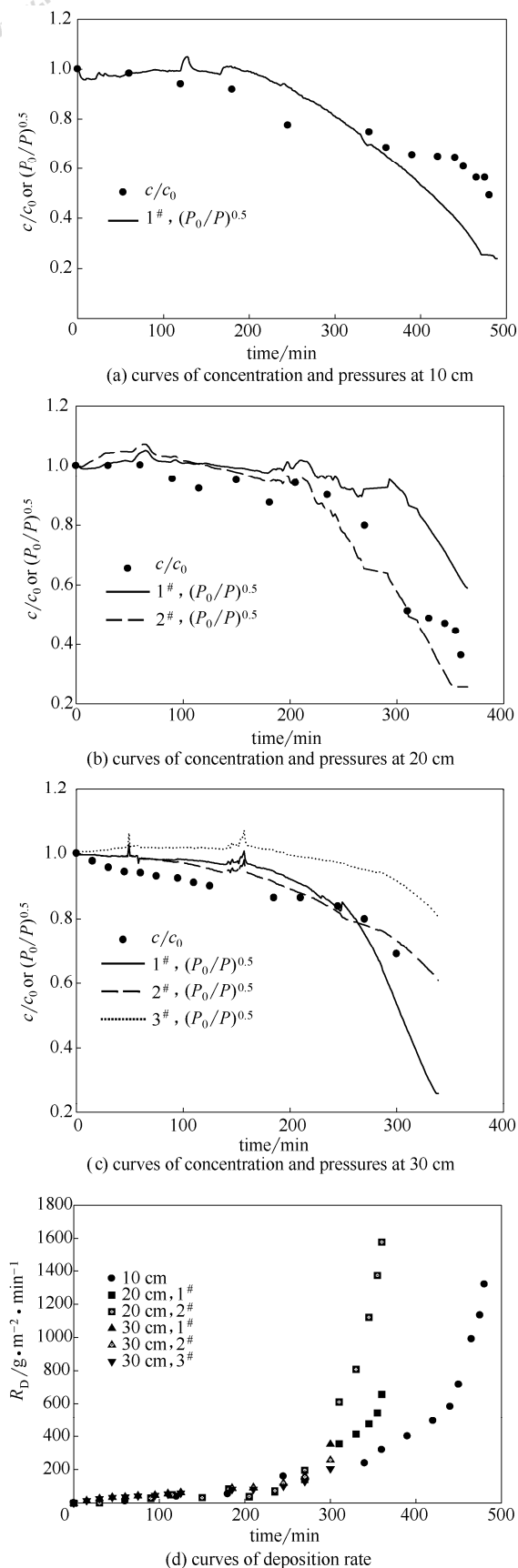


图 2 管长对微通道管路沉积的影响

Fig.2 Impact of tube length on deposition in microchannel

从图 2 还可以得出, 随着管长增加, 管路的出口浓度降低, 浓度变化曲线斜率逐渐增大, 20 cm 管长的浓度变化尤为明显。这与文献[12]反应动力学系数的管长因素的研究结果一致。从图 2 沉积速率曲线可以看出, 微通道内反应初期硫酸钡颗粒的沉积速率较小, 反应后期则呈非线性增加趋势。随着管路增长, 硫酸钡的沉积速率随之增加, 且沉积较多发生在管路后部分。因为在反应初期钡离子与硫酸根离子相互碰撞形成硫酸钡晶核, 反应后期硫酸钡在晶核表面继续沉积, 使晶体得到生长, 硫酸钡沉积速率加快, 因此反应后期微通道反应器中硫酸钡的沉积速率增大。

2.1.2 流量对微通道管路沉积的影响 图 3 是在反应温度 25℃, 管长 10 cm, 管道中流体入口浓度 0.5 mmol·L⁻¹ 条件下流量对微通道管路的出口浓度和压差的影响。从图中可以看出, 溶液中浓度变化曲线逐渐变陡, 斜率增大。这可能是因为流量的增加使得单位时间内溶液中离子增多, 有更多的硫酸钡晶核生成, 反应液浓度降低。由图 3 还可以得出, 反应的总沉积时间和管路压差曲线的突变时间随流量的增加而变短, 且同管长相似, 硫酸钡沉积速率在反应初期增加缓慢, 反应后期则

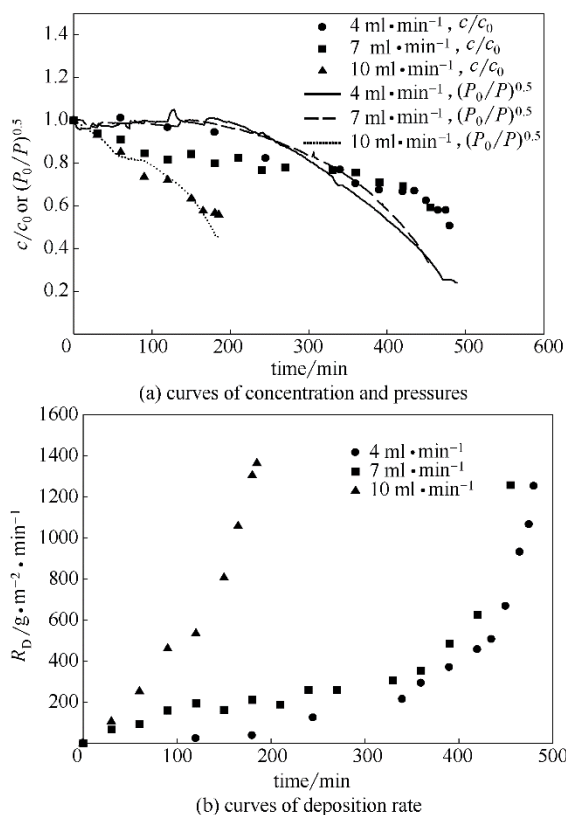


图 3 流量对微通道管路沉积的影响

Fig.3 Impact of flow rate on deposition in microchannel

非线性增加, 10 ml·min⁻¹ 流量下的沉积速率最为明显。因为流量增大, 微通道中单位时间内离子浓度增加, 硫酸钡发生沉积的可能性增大, 沉积速率迅速增加。

2.1.3 浓度对微通道管路沉积的影响 图4是在反应温度 25℃, 管长 10 cm, 流量 4 ml·min⁻¹ 条件下管道中流体入口浓度对微通道管路出口浓度和压差的影响。从图中可以看出, 随着溶液浓度增加, 反应前后进出口的浓差范围增大, 浓度变化曲线变陡, 斜率增大。微通道内硫酸钡沉积时间明显变短, 且反应的压差突变时间也相应变短。可能原因是管路内入口浓度增大, 单位时间内溶液中钡离子和硫酸根离子增多, 结晶速率增大, 微通道中硫酸钡沉积量增加, 浓度迅速降低。也可能因为浓度增加, 管内壁的晶粒生成速率加快, 晶体的生长阶段提前, 硫酸钡沉积时间缩短。从图中还可以看出, 微通道内硫酸钡的沉积速率随浓度的增大而加快, 且呈非线性增加趋势。这表明硫酸钡晶核在管路内壁上形成后, 晶核表面硫酸钡晶粒继续沉积, 使晶体得到生长, 沉积速率加

快, 这与文献[30]研究的浓度对硫酸钡结垢量的影响规律相一致。

2.1.4 温度对微通道管路沉积的影响 图5是在管长 10 cm, 流量 4 ml·min⁻¹, 管道中流体入口浓度 0.5 mmol·L⁻¹ 条件下反应温度对微通道管路出口浓度和压差的影响。从图中可以看出, 随着反应进行, 微通道管路出口浓度降低, 浓度曲线斜率随温度升高而增大。这种现象可以解释为温度升高使得管道内反应液的离子扩散加快, 硫酸根离子与钡离子碰撞结合的概率增大, 结晶过程中硫酸钡晶核生长速率增加, 沉积速率变大, 出口浓度降低。由于温度的变化对硫酸钡的溶度积变化较小^[31], 温度适当升高可能主要使离子扩散加快这一因素占主导。由图5还可以得出, 温度升高, 微通道内硫酸钡总沉积时间变短, 压差突变时间缩短, 硫酸钡沉积速率呈非线性增加的趋势也更为明显。可能原因是温度升高, 溶液中离子扩散加快, 微通道管路内壁上硫酸钡晶粒形成的速率增大, 沉积在管路内的硫酸钡结垢量增加, 沉积时间变短。

2.2 微通道管路内硫酸钡的沉积机理

根据实验数据, 得到微通道反应器中硫酸钡沉

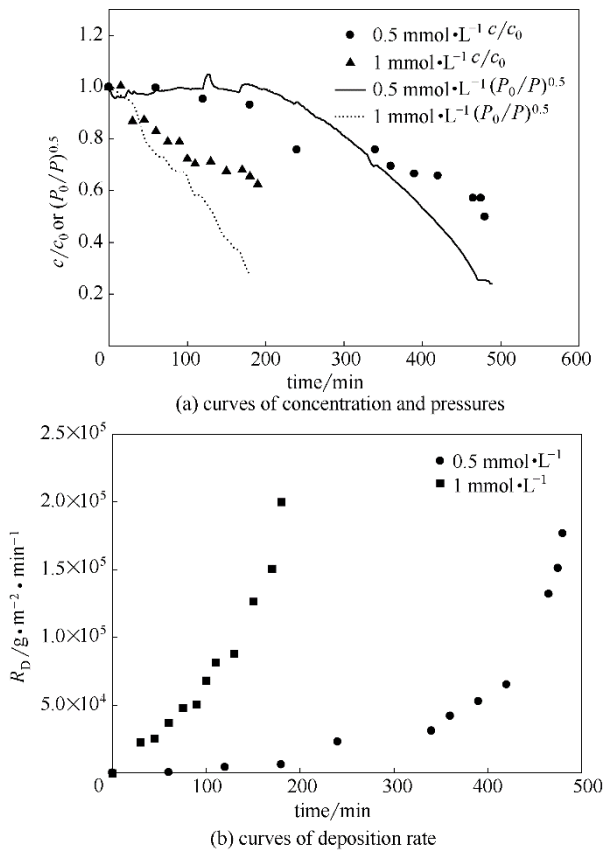


图4 入口浓度对微通道管路沉积的影响

Fig.4 Impact of inlet concentration on deposition in microchannel

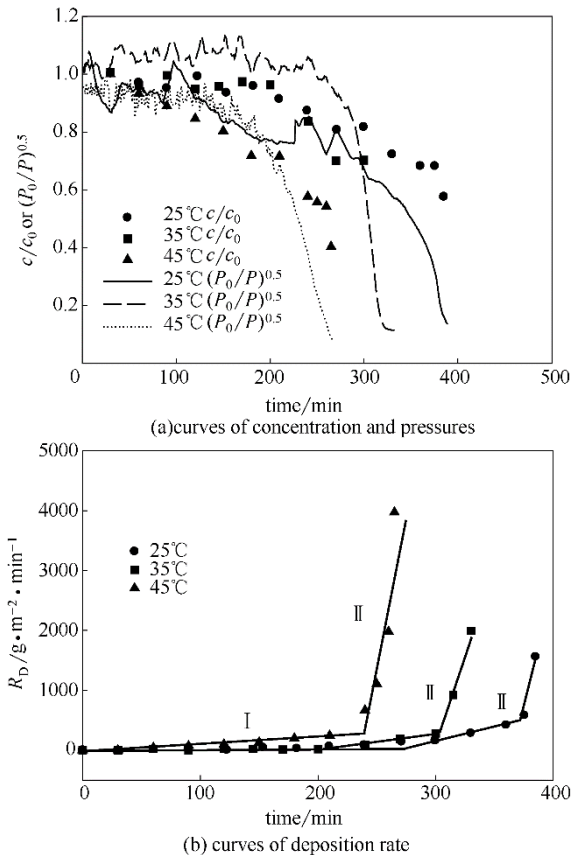


图5 温度对微通道管路沉积的影响

Fig.5 Impact of temperature on deposition in microchannel

积速率变化曲线趋势，如图 5(b)所示。沉积曲线大致描绘了硫酸钡在管道过程中的沉积现象。

从图中可以看出，管道内硫酸钡沉积过程可分为两个阶段，即初期的成核阶段[图 5 (b) I 段]和后期的晶体生长阶段[图 5(b)II 段]，这与 Mavredaki 等^[32]采用石英晶体微天平确定的沉积过程的两个阶段相符合。反应初期阶段，钡离子与硫酸根离子在溶液中进行碰撞，钡离子的总浓度变化很小，且硫酸钡沉积速率较小，增加较为缓慢，同时沉积速率与脱落速率之间形成动力学平衡区，因此该阶段的浓度变化及压力变化较小，也称为诱导过渡期。第 2 个阶段为不均匀沉积过程，反应初期形成晶核后，在该阶段进一步长大为宏观的晶体，从而在管路中沉积。在该阶段中，晶体生长速率加快，硫酸钡沉积量增多，发生非均匀成核现象，形成不稳定的非均匀区。晶体在微观形貌上趋向于树叶状。根据实验数据得到，随着管长增加，20 cm 第 2 段管路内发生的硫酸钡沉积速率增加最快，且流量、浓度的增大，都会加快晶核表面硫酸钡晶体的生长。

2.3 不同条件下微通道管路沉积的扫描电镜图

2.3.1 微通道管路进出口处的 SEM 图 图 6 为微通道管路进出口处的 SEM 图。根据图中比较可以得到，管路出口处的沉积厚度与进口处相比明显增加，说明随着管路内反应液的流动，硫酸钡晶粒逐渐在管道内表面沉积。管路进口处的硫酸钡晶粒较少，属于反应初期阶段，发生结晶成核，反应后期硫酸钡晶体的沉积受已生成晶核的影响，逐渐沉积至晶核表面，且随着流体流动，管路出口处的硫酸钡晶粒增多，沉积量增加。

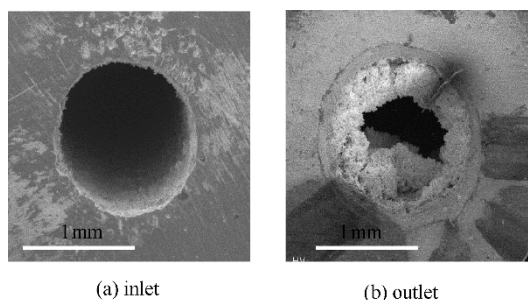


图 6 微通道管路进出口的 SEM 图
Fig.6 SEM images at inlet and outlet of microchannel

2.3.2 不同管长条件下微通道管路沉积的 SEM 图

图 7 为不同管长微通道出口的 SEM 图。从图中可以看出，随着管长的增加，管道出口处沉积的硫酸钡垢厚度明显增大，沉积量增加。这是因为在反

应初期，管内壁上有硫酸钡晶核形成，成核速率较慢，随着反应进行，硫酸钡不断沉积在晶核表面，使晶体继续生长，沉积速率加快，因此管路增长，形成的硫酸钡晶核增多，沉积量随之增加，管路出口处的沉积厚度增大，这恰好验证了前面所述的硫酸钡沉积机理。

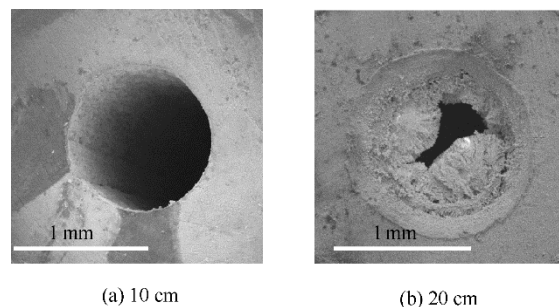


图 7 不同管长微通道出口的 SEM 图
Fig.7 SEM images at export of microchannel affected by tube length

2.3.3 不同流量条件下微通道管路沉积的 SEM 图

图 8 为不同流量下微通道管路出口的 SEM 图。可以看出，同管长的影响相似，随着反应液流量增大，管路出口处硫酸钡垢的沉积厚度明显增加，沉积量增多。可能原因是流量增大使得单位时间内溶液中离子增多，硫酸钡晶核形成的可能性增大，微通道管路内沉积的硫酸钡晶体增多，这与前面描述的硫酸钡沉积速率的变化趋势相一致。

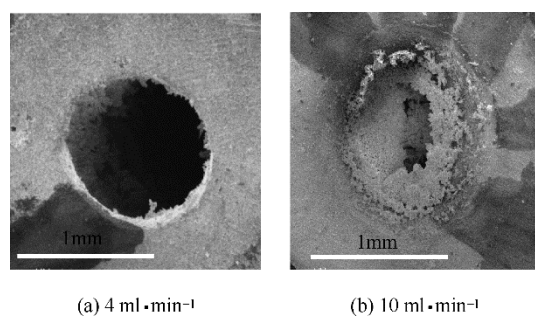


图 8 不同流量下微通道管路出口的 SEM 图
Fig.8 SEM images at export of microchannel affected by flow rate

2.3.4 不同温度条件下微通道管路沉积的 SEM 图

图 9 为不同温度微通道管路出口的 SEM 图。从图中可以看出，不同温度下管路的结垢情况无明显差异。可能原因是温度的小幅度升高，硫酸钡的溶度积变化很小，微通道管路中的硫酸钡沉积量变化较少^[33]。

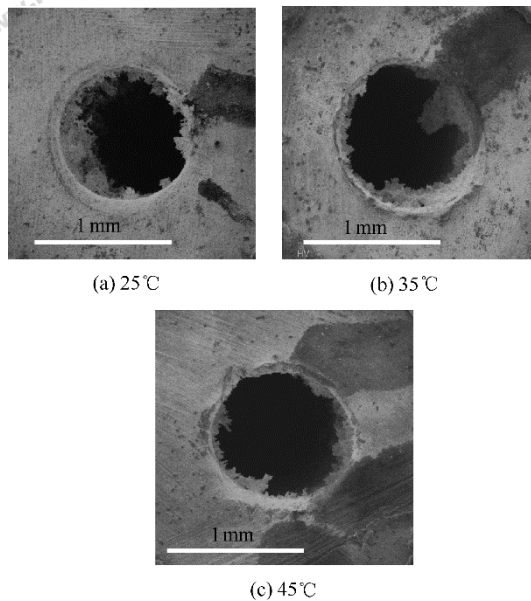


图9 不同温度微通道管路出口的 SEM 图

Fig.9 SEM images at export of microchannel affected by temperature

3 结 论

(1) 采用火焰原子吸收法和压差法考察了不同反应条件对微通道反应器内硫酸钡沉积行为的影响。结果发现,随着管路增长,流量增大,浓度增加,微通道中硫酸钡的沉积速率加快,沉积量增多,且呈非线性增加趋势;而温度升高使得微通道管路中离子扩散加快,硫酸钡沉积速率增大,但由于温度的小幅度升高并没有使硫酸钡溶度积发生明显变化,因此硫酸钡沉积量增加较少。

(2) 受结晶成核的影响,微通道管路内硫酸钡的沉积并非均匀稳定的沉积过程,其管路内硫酸钡晶粒的形成可分为两个阶段,即成核阶段和晶体生长阶段。

符 号 说 明

- A_i ——微管道管路的内表面积, m^2
 $C_{Ba^{2+}}$ —— Ba^{2+} 浓度, $mol \cdot L^{-1}$
 $C_{SO_4^{2-}}$ —— SO_4^{2-} 浓度, $mol \cdot L^{-1}$
 $c_{0,c}$ ——分别为流体流入、流出反应管路时的浓度, $mol \cdot L^{-1}$
 d ——管道内径, m
 f ——流体流经管道的摩擦因子
 k_α ——反应速率常数
 q_v ——流体通过管道的流量, $m^3 \cdot s^{-1}$
 R_D ——硫酸钡的质量沉积速率, $g \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$
 r_{BaSO_4} ——硫酸钡的摩尔反应速率, $mol \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$

- u ——流体通过管道的流速, $m \cdot s^{-1}$
 V_c ——微管道管路体积, m^3
 V_0 ——流体通过管路的流量, $m^3 \cdot s^{-1}$
 μ ——流体的黏度, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
 ρ ——流体的密度, $kg \cdot m^{-3}$

References

- [1] 徐军, 陶荣德, 李养池, 等. 油田结垢机理及阻垢剂评价方法探讨[J]. 广州化工, 2013, 41(16): 18-19.
XU J, TAO R D, LI Y C, *et al.* Oilfield scale formation mechanism and evaluation methods of scale inhibitors[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(16): 18-19.
- [2] 王亭沂. 油田污水结垢问题及防垢技术研究进展[J]. 中国科技信息, 2009, 2: 29-30.
WANG T Y. Oilfield sewage scaling problems and research advance of antiscaling technology[J]. China Science and Technology Information, 2009, 2: 29-30.
- [3] 王守虎, 张明霞, 陆小兵, 等. 长庆超低渗透油藏华庆油田硫酸钡垢的防治[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(5): 269-270.
WANG S H, ZHANG M X, LU X B, *et al.* The prevention of the scale about barium sulfate and strontium in the oilfield of Huaqing in the ultra-low permeability reservoir in Changqing[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(5): 269-270.
- [4] 房伟. 高含钡条件下硫酸钡防垢剂的研究及室内评价[J]. 内蒙古石油化工, 2012, 12: 1-3.
FANG W. Indoor evaluation and research of barium sulfate anti-scaling agent with high barium[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2012, 12: 1-3.
- [5] 廖辉, 唐善法, 吴振宇, 等. 钙垢阻垢剂的制备及复配性能[J]. 化工生产与技术, 2013, 20(6): 33-35.
LIAO H, TANG S F, WU Z Y, *et al.* Preparation and mixing properties of calcium scale inhibitor[J]. Chemical Production and Technology, 2013, 20(6): 33-35.
- [6] OLAJIRE A A. A review of oilfield scale management technology for oil and gas production[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 135: 723-737.
- [7] 古昕, 刘宏芳, 齐公台, 等. 油田注入水硫酸钡动态结垢机理研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(6): 39-42.
GU X, LIU H F, QI G T, *et al.* Dynamic scaling mechanisms of $BaSO_4$ from oilfield injected water[J]. Industrial Water Treatment, 2011, 31(6): 39-41.
- [8] 刘振, 王丽玲. 冷指实验研究碳酸钡结垢规律[J]. 当代化工, 2014, 43(2): 194-197.
LIU Z, WANG L L. Research on rule of barium carbonate scaling by cold finger experiment[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(2): 194-197.
- [9] 徐志明, 张一龙, 王景涛, 等. 两种阴离子对析晶污垢沉积的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2268-2272.
XU Z M, ZHANG Y L, WANG J T, *et al.* Effect of two kinds of anions on crystallization fouling deposition[J]. CIESC Journal, 2015, 66(6): 2268-2272.
- [10] 徐志明, 韩志敏, 王景涛, 等. 圆形楞涡流发生器结构对矩形通道内 $CaSO_4$ 污垢沉积特性的影响[J]. 化工学报, 2015, 66(12): 4815-4822.
XU Z M, HAN Z M, WANG J T, *et al.* Effect of flute structure of

- circular vortex generators on CaSO₄ fouling deposition characteristics in rectangular channel[J]. CIESC Journal, 2015, **66**(12): 4815-4822.
- [11] KHORMALI A, PETRAKOV D G, MOEIN M J A. Experimental analysis of calcium carbonate scale formation and inhibition in waterflooding of carbonate reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, **147**: 843-850.
- [12] 靳海波, 杨贝, 杨索和, 等. 油田注水系统中毛细管内硫酸钡结垢动力学分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, **39**(5): 157-162.
JIN H B, YANG B, YANG S H, *et al.* Scaling kinetics of barium sulfate in the capillary of the oilfield injected water[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2015, **39**(5): 157-162.
- [13] PIEPER M, AMAN S, TOMAS J. Agglomeration kinetics of submicron barium sulfate precipitates[J]. Chemical Engineering Science, 2012, **77**: 228-234.
- [14] FAN C F, KAN A T, ZHANG P, *et al.* Scale prediction and inhibition for oil and gas production at high temperature/ high pressure[R]. SPE 130690, 2012, **17**(2): 379-392.
- [15] BUKUAGHANGIN O, SANNI O, KAPUR N, *et al.* Kinetics study of barium sulphate surface scaling and inhibition with a once-through flow system[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, **147**: 699-706.
- [16] 杨欢, 罗跃, 苑慧莹, 等. 油田集输管道内流动流体结垢动力学研究[J]. 油田化学, 2016, **33**(2): 351-356.
YANG H, LUO Y, YUAN H Y, *et al.* Fouling kinetics model of flowing fluid in oil gathering pipeline[J]. Oilfield Chemistry, 2016, **33**(2): 351-356.
- [17] JIN H B, YANG B, YANG S H, *et al.* An experimental and modeling study of barite deposition in one-dimensional tubes[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, **125**: 107-116.
- [18] BEDRIKOVETSKY P G, LOPES JR R P, ROSARIO F F, *et al.* Oilfield scaling(I): Mathematical and laboratory modelling[R]. SPE 81127, 2003.
- [19] BEDRIKOVETSKY P G, GLADSTONE P M, LOPES JR R P, *et al.* Oilfield scaling(II): Productivity index theory[R]. SPE 81128, 2003.
- [20] BEDRIKOVETSKY P G, LOPES JR R P, GLADSTONE P M, *et al.* Barium sulphate oilfield scaling: mathematical and laboratory modeling [R]. SPE 87457, 2004.
- [21] 李洪建, 余先政, 周文静, 等. 硫酸钡结垢动力学瞬态模型研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2017, **39**(5): 178-184.
LI H J, YU X Z, ZHOU W J, *et al.* Study on transient dynamic model of barium sulfate scale formation[J]. Journal of Southwest Petroleum University(Science & Technology Edition), 2017, **39**(5): 178-184.
- [22] KIM T, BAI C, CHO Y. A study of CaCO₃ fouling with a microscopic imaging technique[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, **45**(3): 597-607.
- [23] 张博丽. 火焰原子吸收光谱法测定硫酸钡中的游离钡[J]. 无机盐工业, 2012, **44**(2): 60-61.
ZHANG B L. Determination of free barium in barium sulphate by atomic absorption spectrometry[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, **44**(2): 60-61.
- [24] 杨贝, 赵月龙, 焦玉海, 等. 富氧天然气火焰原子吸收光谱法测定油田水中的钡含量[J]. 石油化工, 2013, **42**(12): 1393-1397.
YANG B, ZHAO Y L, JIAO Y H, *et al.* Measuring barium content in oil field water by oxygen-enriched gas flame atomic absorption spectrometry[J]. Petrochemical Technology, 2013, **42**(12): 1393-1397.
- [25] BOAK L S, AL-MAHROUQI H, MACKAY E J. What level of sulfate reduction is required to eliminate the need for scale-inhibitor squeezing[R]. SPE 95089, 2005.
- [26] BOAK L. S, SORBIE K S. The kinetics of sulfate deposition in seeded and unseeded tests[R]. SPE 100513, 2006.
- [27] BEDRIKOVETSKY P G, MACKAY E, MONTEIRO R P, *et al.* Injectivity impairment due to sulfate scaling during PWRI: analytical model[R]. SPE 100512, 2006.
- [28] CARAGEORGOS T, MAROTTI M, BREDRIKOVETSKY P G. A new method to characterize scaling damage from pressure measurements[R]. SPE 112500, 2008.
- [29] YU J G, LIU S W, CHENG B. Effects of PSMA additive on morphology of barite particles[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **275**: 572-579.
- [30] 李雪娇. 硫酸钡结垢影响因素及化学阻垢实验研究[D]. 南充:西南石油大学, 2015: 37-39.
LI X J. The factors affecting barium sulfate scaling and the experimental research on chemical inhibitors[D]. Nanchong:Southwest Petroleum University, 2015: 37-39.
- [31] BLOUNT C W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars[J]. American Mineralogist, 1977, **62**: 942-957.
- [32] 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**: 4751-4758.
- [33] 钱惠娟, 朱明亮, 罗忠贵, 等. 油田硫酸钡结垢过程影响因素研究[J]. 油气田环境保护, 2017, **36**(8): 89-92.
QIAN H J, ZHU M L, LUO Z G, *et al.* Research on the influence factors of barium sulfate scaling process in oilfield[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2017, **36**(8): 89-92.