

文章编号:1673-2677(2026)02-0116-09

DOI: 10.12388/j.issn.1673-2677.2026.02.012

引用:熊小琴,黄鸿,尹景慧,等.玛北高含盐采出液盐析影响因素及临界盐析模型[J].新疆石油天然气,2026,22(2):116-124.

Cite: XIONG Xiaoqin, HUANG Hong, YIN Jinghui, et al. Influencing factors and critical salt-precipitation model for high-salinity produced water of Mabei Oilfield[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2026, 22(2): 116-124.

玛北高含盐采出液盐析影响因素及 临界盐析模型

熊小琴¹,黄鸿¹,尹景慧²,周家豪²

(1.中国石油大学(北京)克拉玛依校区,新疆克拉玛依 834000;2.中国石油新疆油田分公司采油工艺研究院,新疆克拉玛依 834000)

摘要:高矿化度采出液在油气田集输过程中易发生盐析沉积,影响管道输送安全与系统稳定性。针对玛北高盐高碱油藏采出液盐析问题,基于采出液物性测试与水化学分析结果,开展盐析影响因素、单盐临界矿化度及复盐协同盐析实验研究。结果表明:玛北采出液水相矿化度约为 $(2.5\sim 3.0)\times 10^4$ mg/L,水型为重碳酸钠型,主要离子为 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 。降温约20 min后体系基本达到盐析平衡;含砂量1%~5%、含油量0%~40%对游离水相临界矿化度影响较小。 NaCl 临界矿化度随温度变化较小, Na_2CO_3 对温度最敏感,是引发盐析的重要因素。 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 复配体系临界矿化度随温度升高整体增大,且受盐类配比显著影响。进一步建立复盐协同临界盐析模型,交互修正后D~M复配体系平均绝对误差由10.68%降至6.76%,表明复盐体系临界矿化度受 Na^+ 共同离子效应、碳酸盐平衡转化和高离子强度耦合作用控制。研究结果可为玛北高盐高碱采出液集输过程中盐析风险预测与工艺优化提供理论依据。

关键词:高含盐采出液;水相组成;盐析行为;临界矿化度;盐析模型

中图分类号:TE357.6

文献标识码:A

Influencing Factors and Critical Salt-Precipitation Model for High-Salinity Produced Water of Mabei Oilfield

XIONG Xiaoqin¹, HUANG Hong¹, YIN Jinghui², ZHOU Jiahao²

(1. Karamay Campus, China University of Petroleum (Beijing), Karamay 834000, Xinjiang, China; 2. Production Technology Research Institute, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, Xinjiang, China)

Abstract: High-salinity produced water is prone to salt precipitation in the gathering and transportation process of oilfields, which affects pipeline transportation safety and system stability. To address salt precipitation in produced water from a high-salinity and high-alkali reservoir in Mabei Oilfield, this study conducted experiments on salt precipitation factors, single-salt critical salinity, and mixed-salt cooperative precipitation experiments, based on produced-water property testing and water-chemistry analysis. The results showed that the salinity of the aqueous phase from Mabei Oilfield is approximately $(2.5\sim 3.0)\times 10^4$ mg/L. The produced water is of the sodium bicarbonate type, and the main ions are Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , and Cl^- . The system basically reaches salt precipitation equilibrium after 20 min of cooling. Sand content of 1%~5% and oil content of 0%~40% have little effects on the critical salt precipitation salinity of the free water phase. The critical salinity of NaCl changes only slightly with temperature, whereas Na_2CO_3 is the most temperature-sensitive salt and is an important driver for salt precipitation. The critical salinity of the $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ mixed-salt system generally grows with increasing temperature and is significantly affected by salt proportions. A cooperative mixed-salt precipitation model

基金项目:新型油气勘探开发国家科技重大专项“准噶尔盆地页岩油藏CCUS-EOR混相驱技术与集成示范”(2025ZD1405006)。

作者简介:熊小琴(1983—),2007年毕业于西南石油大学油气储运专业,博士,副教授,主要从事油气输送工艺优化方面的研究和教学工作。(E-mail)xiongxiaoqin@cupk.edu.cn

was further established. After interactive correction, the mean absolute error for the D-M mixed-salt system decreased from 10.68% to 6.76%, indicating that the critical salt precipitation salinity of the mixed-salt system is controlled by the Na^+ common-ion effect, carbonate equilibrium transformation, and high-ionic-strength coupling. The findings of this study provide a theoretical basis for salt precipitation risk prediction and process optimization for the gathering and transportation of high-salinity and high-alkali produced water in Mabei Oilfield.

Key words: high-salinity produced water; aqueous-phase composition; salt precipitation behavior; critical salinity; salt precipitation model

随着非常规油气资源持续开发,采出液组成趋于复杂,高矿化度、高碱度采出液在井筒举升、地面集输和站场处理过程中易因温度降低、压力变化和停留时间增加而打破原有溶解-沉淀平衡,导致盐类由溶解态转变为固相析出。盐析沉积会造成管线结盐、设备堵塞、换热效率下降和集输系统运行风险升高,因此有必要明确高盐高碱采出液在不同温度和组成条件下的临界矿化度及其主要控制因素。

近年国内研究主要集中于油田水结垢预测、采出水处理、油水分离和页岩气返排液水化学特征等方面^[1-10];刘丞君等^[11]、黄贤斌等^[12]分别围绕盐离子扩散和高盐复杂地层井壁稳定材料等问题开展了相关研究,为复杂油气田流体体系中盐类迁移、离子调控和现场处理工艺提供了参考。国外研究则更多涉及结垢预测模型、采出水处理技术和无机垢热力学计算^[2-6]。这些研究为油田采出水结垢风险判别提供了重要基础,但研究对象多集中于 CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 和 SrSO_4 等难溶垢,评价指标多围绕饱和指数、离子活度、pH、流体不配伍和温压变化展开。需要说明的是, Na_2CO_3 - NaHCO_3 - NaCl - H_2O 及相关钠盐体系的基础热力学和固-液相平衡已有较充分研究。经典Pitzer模型和碳酸盐热力学研究为高离子强度条件下活度系数计算和矿物溶解度预测奠定了基础^[13-27];近年固-液相平衡研究也报道了 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaCl 及含 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等多组分钠盐体系在不同温度下的相图、共饱和线和热力学模型^[13-27]。现有相平衡研究多面向理想盐体系,尚未形成适用于现场高盐高碱采出液的临界矿化度判据,需结合实际水样开展针对性实验验证与模型修正。基于上述认识,本文以玛北高盐高碱采出液为研究对象,首先分析采出液水相离子组成和主要盐分类型,明确其重碳酸钠型水体特征;随后通过静态降温实验研究盐析平衡时间、含砂量和含油量对临界矿化度的影响;进一步开展 NaCl 、 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 单盐临界矿化度实验及 NaCl - Na_2CO_3 - NaHCO_3 复配体系实验,分析温度和盐类配比对临界盐析边界的控制作用。在此基础上,建立基于单盐实验数据的复盐协同盐析模型,将 Na^+ 共同离子效应、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 碳酸盐平衡转化和 NaCl -碳酸盐高离子强度耦合效应纳入模型修正,以期高盐高碱采出液集输过程中的盐析风险识别和运行温度控制提供实验依据。

1 实验样品

选取玛北12口单井采出水进行分析。

1.1 采出水离子组成特征

采出液水相离子组成是影响盐析行为的重要因素。不同油藏采出水在矿化度及离子组成方面存在显著差异,从而导致盐析类型及沉积机理不同。因此,在开展盐析实验研究前,有必要首先明确采出液水化学特征。

对该油区12口单井采出水样进行分析,在60℃条件下进行破乳沉降,分离水相后按照《油田水分析方法》(SY/T 5523—2025)对水相离子组成进行检测。实验结果表明,玛北采出液矿化度整体较稳定,约为 $(2.5\sim3.0)\times10^4\text{ mg/L}$,属于中高矿化度地层水体系。主要离子测试结果见表1。

表1 采出液水相离子组成测试结果
Tab. 1 Results of ionic composition analysis of the aqueous phase of produced water

序号	离子	含量范围/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
1	Na^+ 、 K^+	12 147~12 811
2	CO_3^{2-}	10 191~10 807
3	HCO_3^-	8 626~11 130
4	Cl^-	897~1 040
5	SO_4^{2-}	87~95
6	Ca^{2+}	≤ 0.84
7	Mg^{2+}	≤ 0.51

由表1可知, Na^+ 为主要阳离子,阴离子以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 为主,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量极低,说明该采出液属于典型高钠、低钙镁的重碳酸钠型水体。该水质具有较高碱度,在油水共存条件下可能增强界面膜稳定性,从而影响乳化状态。

1.2 采出水主要盐分组成

根据离子平衡计算可得采出液中主要盐分类型。实验结果表明,采出液体系中主要盐分包括:氯化钠(NaCl)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸氢钠(NaHCO_3)。其中碳酸盐体系占主导地位。

在油田采出液体系中,碳酸盐盐类溶解度对温度变化较为敏感。当温度降低时,碳酸盐溶解度下降,容易发生盐析沉积。相比之下, NaCl 溶解度随

温度变化较小。已有热力学与相平衡研究表明,Na₂CO₃/NaHCO₃体系的溶解度、稳定固相和水合盐稳定域对温度高度敏感,而NaCl在相近温区内的溶解度变化相对平缓,因此高盐高碱体系的温降盐析往往优先表现为碳酸盐控制^[13-21]。

1.3 水型特征分析

根据苏林(Sulin)水化学分类法,地层水可根据主要离子组成划分为不同水型。玛北采出液水样测试结果显示,其水型均为重碳酸钠型水体。该类型水体具有以下典型特征。

1)Na⁺含量显著高于Ca²⁺和Mg²⁺;

2)CO₃²⁻与HCO₃⁻为主要阴离子;

3)Cl⁻含量相对较低。

在该类水体中,当温度降低或水相逐渐达到过饱和时,Na⁺与CO₃²⁻、HCO₃⁻相关盐类易达到盐析条件,从而形成以碳酸盐为主的盐析沉积。

2 实验材料与实验方法

2.1 主要实验仪器与试剂

主要仪器见表2。实验所用NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃均为分析纯,溶剂为去离子水。现场原油和地层砂分别用于含油量和含砂量影响实验。

表2 主要实验仪器及用途

Tab. 2 Main experimental instruments and their functions

仪器设备	型号(生产商)	用途
台式全参数水质测定系统	ERUN-ST-MU96(西安赢润环保)	TDS与矿化度测试
精密恒温鼓风干燥箱	JHG-9053A(精宏)	48℃低温风干称量
紫外-可见分光光度计	TU-1901(普析)	水相离子分析
恒温水浴锅	HH-2(华仪)	温度控制
恒温磁力搅拌器	DF-101S(上海珂凌)	样品配制与恒温搅拌

2.2 盐析影响因素实验

本文所称“临界矿化度”指在设定温度下,含盐体系发生盐析并达到固-液平衡后,上清液中剩余溶解盐的质量浓度,单位为mg/L。

2.2.1 盐析时间影响实验

采用静态临界矿化度测试方法,通过控制不同恒温时间,考察降温过程中体系达到盐析平衡的时间特征。

实验步骤:①取上层采出水100 mL,加热至70℃并在恒温水浴中保温,将现场析出盐样经干燥、研磨并混匀后逐步加入样品中并持续搅拌,直至体系达到饱和,静置后取上层饱和清液进行实验;②将实验样品分别降至60、50、40、30、20℃,在各温度点于0、20、40、60 min测定总溶解固体(TDS)值;③当恒温至60 min后,吸取10 mL上层饱和清液,于48℃条件下低温风干24 h,称量残余盐质量;④结合风干称量结果建立TDS与矿化度换算关系,计算不同温度、不同时间下的临界析盐矿化度及盐析速率。

TDS测试值按风干称量结果进行校正,风干称量矿化度按公式(1)计算。

$$C_d = \frac{m_d}{V_s} \times 10^6 \tag{1}$$

式中:C_d为风干称量矿化度,mg/L;m_d为风干后残余盐质量,g;V_s为取样体积,mL。

温度T下的TDS修正系数按公式(2)计算。

$$K_T = \frac{C_d}{C_{TDS}} \tag{2}$$

式中:K_T为温度T下的TDS修正系数,无量纲;C_{TDS}为仪器直接测得的TDS值,mg/L。

修正后的临界矿化度按公式(3)计算。

$$C = K_T C_{TDS} \tag{3}$$

式中:C为修正后的临界矿化度,mg/L。

2.2.2 含砂量影响实验

采用不同含砂量条件下临界矿化度测试方法,考察固体颗粒对复合盐析出过程的影响。

实验步骤:①按照2.2.1节方法配制70℃饱和含盐采出水;②分别向样品中加入质量分数(W)为1%、2%、3%、4%和5%的地层砂,充分搅拌后,使砂粒均匀分散于液相中;③将各组样品依次降至60、50、40、30、20℃,各温度点恒温60 min后测定上层清液TDS值;④取10 mL上层清液于48℃条件下低温风干24 h,依据风干结盐量对TDS结果进行校正,换算不同含砂条件下的临界矿化度。

需要说明的是,本研究含砂量设置为1%~5%,该范围覆盖并略高于本批现场采出液固相含量范围。现场样品测试结果显示,玛北采出液固相含量约为1.31%~3.02%,因此5%含砂量已能够代表现场常规及偏高含砂工况。地层砂在该体系中主要作为非反应性固体颗粒存在,其作用主要体现在提供晶体成核表面和影响局部传质过程,而不直接参与Na⁺、CO₃²⁻、

HCO₃⁻和Cl⁻的水相溶解平衡。因此,本文未继续设置更高含砂量实验,而是在现场代表性范围内考察其对临界矿化度的影响。

2.2.3 含油量影响实验

采用不同含油量条件下临界矿化度测试方法,考察油相存在对水相复合盐析出行为的影响。考虑到盐类主要溶解和析出于游离水相中,油相本身不直接参与盐类溶解-沉淀平衡;同时反相点测试表明,部分采出液体系在含油量约30%~40%时已接近相态转变区间。若继续提高含油量,体系可能转变为油包水型乳状液,水相主要以分散乳化水形式存在,游离水相明显减少,不利于获得可比的水相盐析平衡数据。因此,该实验将含油量上限设为40%,用于表征接近反相点的高含油工况。

实验步骤:①按照2.2.1节方法配制70℃饱和含盐采出水;②按体积分数分别向样品中加入0%、3%、6%、10%、15%、20%、30%和40%的原油,搅拌并静置,使油相与水相充分接触;③将各组样品依次降至60、50、40、30和20℃,各温度点恒温60 min;④分离上层水相并测定TDS值,随后取10 mL水相样品于48℃条件下低温风干24 h;⑤依据风干残余盐质量和TDS校正结果,计算不同含油条件下的临界矿化度。

2.3 单一盐临界矿化度实验

为明确不同盐种对体系析盐边界的控制作用,选取NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃开展单一盐临界矿化度实验。

实验步骤:①将烧杯、磁力转子等器皿洗净并烘干备用,设定恒温水浴温度为10、20、30、40、50、60、70℃;②向烧杯中加入100.0 mL去离子水并置于目标温度下恒温搅拌;③逐步加入单一盐样品,持续搅拌60 min,当体系中出现少量固体且继续搅拌不再溶解时,判定达到固-液平衡;④记录达到饱和状态时的加盐总质量,换算该温度下单一盐临界矿化度。

2.4 复配体系实验

依据典型采出液样品水相离子组成,选取NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃构建复配体系,测定不同温度和不同配比条件下的临界矿化度。

实验步骤:①按设定质量比准确称取NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃并混合均匀;②将烧杯、磁力转子等器皿洗净并烘干备用,设定恒温水浴温度为10、20、30、40、50℃;③向烧杯中加入100.0 mL去离子水并置于目标温度下恒温搅拌;④逐步加入混合均匀的NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃复配盐样品,持续搅拌60 min,当体系中出现少量固体且继续搅拌不再溶解时,判定达到固-液平衡;⑤记录达到饱和状态时的加盐总质量,换算该温度下复配体系的临界矿化度。A~M复配

体系的质量分数设计见表3。

表3 NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃复配体系质量分数

Tab. 3 NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃ mixed-salt systems

组别	NaCl质量 分数/%	Na ₂ CO ₃ 质量 分数/%	NaHCO ₃ 质量 分数/%
A	0	0	100
B	100	0	0
C	0	100	0
D	10	80	10
E	10	10	80
F	80	10	10
G	10	45	45
H	45	45	10
I	45	10	45
J	33	33	34
K	43	43	14
L	25	61	14
M	61	25	14

2.5 基于单盐实验基准的复盐协同盐析模型

为进一步提高复配体系临界矿化度分析的理论性,本文在单盐临界矿化度实验基础上,建立NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃复盐协同盐析模型。模型的基本思路是:复盐体系达到临界盐析状态时,并非某一单盐独立达到饱和,而是NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃三种盐类共同贡献体系的过饱和程度。其临界矿化度受单盐溶解能力、盐类配比、Na⁺共同离子效应、CO₃²⁻/HCO₃⁻碳酸盐平衡转化及高离子强度下活度变化等因素共同影响。单盐临界矿化度数据取自NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃单盐实验结果,复盐配比和复盐实验临界矿化度取自D~M复配体系实验结果。

首先建立单盐基准模型,设复盐体系中各盐类对临界盐析状态的贡献具有可加性,则复盐临界矿化度可表示为

$$\frac{1}{C_{\text{mix}}} = \frac{f_{\text{NaCl}}}{C_{\text{NaCl}}} + \frac{f_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{NaHCO}_3}} + \frac{f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \quad (4)$$

式中: C_{mix} 为单盐基准模型预测的复盐临界矿化度,mg/L; f_{NaCl} 为复配盐中NaCl的质量分数,无量纲; C_{NaCl} 为该温度下NaCl单盐实验临界矿化度,mg/L; f_{NaHCO_3} 为复配盐中NaHCO₃的质量分数,无量纲; C_{NaHCO_3} 为该温度下NaHCO₃单盐实验临界矿化度,mg/L; $f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 为复配盐中Na₂CO₃的质量分数,无量纲; $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 为该温度下Na₂CO₃单盐实验临界矿化度,mg/L。

为表征复盐体系中的盐类交互作用,在单盐基准模型基础上进一步建立交互修正模型为

$$\frac{1}{C_{\text{fit}}} = \frac{1}{C_{\text{mix}}} + k_{\text{Na}} X_{\text{Na}} + k_{\text{carb}} X_{\text{carb}} + k_{\text{NaCl-carb}} X_{\text{NaCl-carb}} \quad (5)$$

式中: C_{fit} 为交互修正模型预测的复盐临界矿化度, mg/L; k_{Na} 为 Na^+ 共同离子效应系数; k_{carb} 为 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 碳酸盐平衡转化系数; $k_{\text{NaCl-carb}}$ 为 NaCl -碳酸盐高离子强度耦合系数; X_{Na} 为 Na^+ 共同离子项; X_{carb} 为碳酸盐转化项; $X_{\text{NaCl-carb}}$ 为 NaCl -碳酸盐耦合项。

公式中的 Na^+ 共同离子项为

$$X_{\text{Na}} = \left[\frac{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{NaHCO}_3} + 2n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n_{\text{NaCl}} + n_{\text{NaHCO}_3} + n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \right]^2 / C_{\text{ref}} \quad (6)$$

式中: n_{NaCl} 为复配体系中 NaCl 按质量分数和相对分子质量换算得到的摩尔贡献, mol; n_{NaHCO_3} 为复配体系中 NaHCO_3 按质量分数和相对分子质量换算得到的摩尔贡献, mol; $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ 为复配体系中 Na_2CO_3 按质量分数和相对分子质量换算得到的摩尔贡献, mol; C_{ref} 为同温度下三种单盐临界矿化度中的最小值, mg/L。

由于 NaCl 、 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 均可提供 Na^+ , 而 Na_2CO_3 每摩尔提供 2 mol Na^+ , 因此适用于表征高钠背景下共同离子效应对盐类溶解平衡的影响。

公式中碳酸盐转化项定义为

$$X_{\text{carb}} = \frac{\sqrt{f_{\text{NaHCO}_3} f_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}}{C_{\text{ref}}} \quad (7)$$

式中: X_{carb} 表征 NaHCO_3 与 Na_2CO_3 共存条件下 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 平衡转化对临界盐析边界的影响。当 NaHCO_3 与 Na_2CO_3 同时存在时, 体系中碳酸盐形态受 pH、温度和 CO_2 平衡影响, 导致复盐体系的盐析边界偏离单盐线性叠加。

公式中 NaCl -碳酸盐高离子强度耦合项定义为

$$X_{\text{NaCl-carb}} = \frac{f_{\text{NaCl}} (f_{\text{NaHCO}_3} + f_{\text{Na}_2\text{CO}_3})}{C_{\text{ref}}} \quad (8)$$

式中: $X_{\text{NaCl-carb}}$ 表征 NaCl 与碳酸盐体系共存时, 由高离子强度导致的活度系数变化及盐类竞争溶解作用。

模型参数 k_{Na} 、 k_{carb} 和 $k_{\text{NaCl-carb}}$ 采用 D~M 复盐体系 10~50 °C 实验数据进行最小二乘回归获得, 拟合目标为

$$Y = \frac{1}{C_{\text{exp}}} - \frac{1}{C_{\text{mix}}} \quad (9)$$

$$Y = k_{\text{Na}} X_{\text{Na}} + k_{\text{carb}} X_{\text{carb}} + k_{\text{NaCl-carb}} X_{\text{NaCl-carb}} \quad (10)$$

式中: C_{exp} 为复盐实验临界矿化度, mg/L; Y 为实验值与单盐基准模型之间的倒数浓度差, L/mg。

经 D~M 复盐体系数据回归, 得到公式 (11)。

$$k_{\text{Na}} = -0.0557, k_{\text{carb}} = 0.2877, k_{\text{NaCl-carb}} = 0.3033 \quad (11)$$

公式中的回归系数用于修正公式, 从而获得交互修正后的复盐临界矿化度。模型误差采用相对误差评价:

$$E = \left(\frac{C_{\text{pre}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{exp}}} \right) \times 100\% \quad (12)$$

式中: E 为模型相对误差, %; C_{pre} 为模型预测临界矿化度, mg/L, 可分别取 C_{mix} 或 C_{fit} ; C_{exp} 为实验临界矿化度, mg/L。

3 结果与讨论

3.1 盐析影响因素分析

3.1.1 时间对盐析的影响

实验结果显示, 在 70 °C 下通过添加盐分使采出液达到饱和状态后, 降温后体系的上清液矿化度随恒温时间延长逐渐降低, 并在 20 min 后变化趋缓, 说明盐析过程在较短时间内即可接近平衡。以 70 °C 降至 60 °C 降温过程为例, TDS 测试值由 0 min 的 3.34×10^5 mg/L 降至 20 min 的 3.3×10^5 mg/L, 40 min 和 60 min 分别为 3.27×10^5 mg/L 和 3.26×10^5 mg/L。与 0~20 min 阶段相比, 20 min 之后矿化度下降幅度明显减小, 表明体系主要盐析过程已基本完成。

不同温降区间均表现出相似规律, 即降温初期矿化度变化较快, 随后逐渐趋于稳定。这说明在静态实验条件下, 盐析过程主要受温度控制下的固-液平衡约束, 而非长时间动力学过程控制。因此, 后续含砂量、含油量及不同盐类体系实验均以恒温 60 min 作为平衡测试时间, 以保证上层清液矿化度能够代表该温度下的临界矿化度, 如图 1 所示。

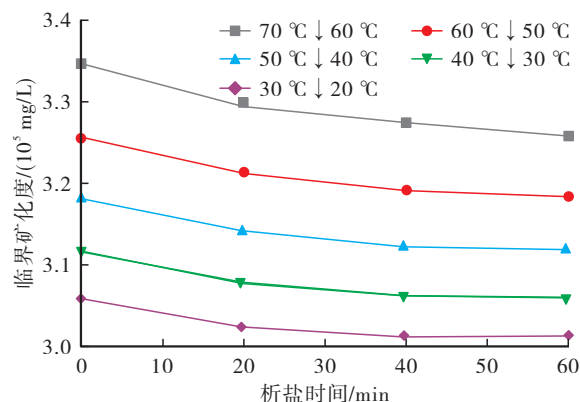


图1 温降过程平衡时间对临界矿化度的影响

Fig. 1 Effects of equilibration time on critical salt precipitation salinity during cooling

3.1.2 含砂量影响

加入地层砂(固体矿物)后, 对盐析平衡几乎无影响。实验中控制砂含量 1%~5%, 搅拌均匀并测定临界析盐矿化度。结果如图 2 所示, 5% 砂含量条件下饱和矿化度仅较 1% 时微降约 0.04%。说明砂粒主要作为结晶种子, 未明显改变溶解平衡。由此可知, 在固相含量低于 5% 时, 砂粒对溶液盐溶解度的影响可忽略不计。该现象符合盐析机制: 盐析主要受离子浓度和温度控制, 固相颗粒仅提供析晶位点, 不改变水相化学平衡。

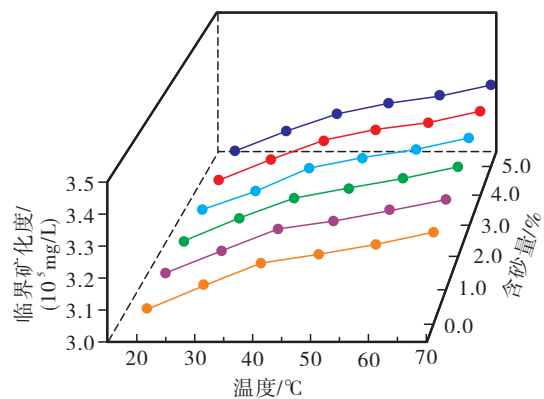


图2 温降过程含砂量对临界矿化度的影响
Fig. 2 Effects of sand content on critical salt precipitation salinity during cooling

3.1.3 含油量影响

由图3可知,当含油量由0%升高至40%时,不同温度下游离水相临界矿化度整体变化幅度较小,未表现出随含油量升高而单调增加或降低的规律。说明在充分静置分离并取游离水相测试的条件下,油相含量变化对水相盐类溶解-沉淀平衡影响有限。其原因在于NaCl、NaHCO₃和Na₂CO₃主要溶解于水相中,临界析盐矿化度主要受水相离子组成、温度和盐类活度控制;油相更多影响油水分散状态和相分离过程,而不直接改变水相中Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻和Cl⁻的平衡浓度。因此,含油量不是该体系临界矿化度的主控因素。

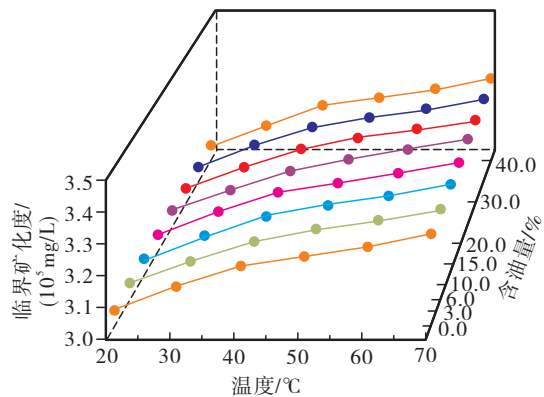


图3 温降过程含油量对临界矿化度的影响
Fig. 3 Effects of oil content on critical salt precipitation salinity during cooling

3.2 单一盐临界矿化度

在单盐体系中,各盐随温度变化的临界矿化度特征迥异,如图4所示。NaCl溶解度对温度不敏感,实验测得其临界矿化度从10 °C约3.14×10⁵ mg/L上升到70 °C约3.25×10⁵ mg/L(仅增3.2%),说明NaCl盐析能力受温度影响有限。NaHCO₃体系则呈线性增加趋势,从7.8×10⁴ mg/L增至1.78×10⁵ mg/L(10 °C升至70 °C)。Na₂CO₃体系的溶解度随温度上升先显著增加后略微下降,较高值出现在40 °C,其临界矿化度从10 °C的

1.24×10⁵ mg/L快速增至40 °C的4.30×10⁵ mg/L,70 °C时回落至4.03×10⁵ mg/L。这种“先升后降”趋势与Na₂CO₃-H₂O体系中不同稳定固相/水合盐稳定域转换及相平衡边界迁移有关^[13-21]。由此可知,单盐体系临界矿化度主要受固相类型、水合盐稳定域及溶解热力学参数控制;复盐体系中的pH变化和盐类混合效应则需结合多组分体系进一步分析。

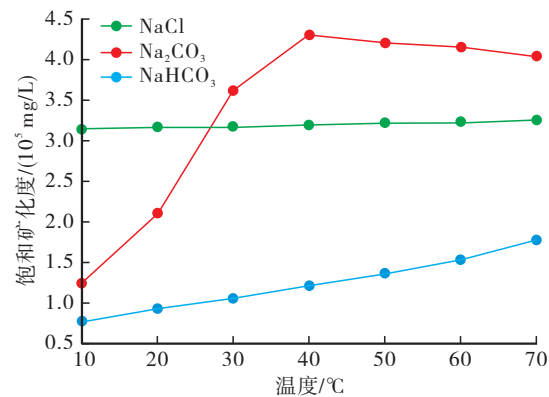


图4 单一盐种随温度变化的临界矿化度
Fig. 4 Critical salinity of each salt as a function of temperature

3.3 复合盐临界矿化度

以NaCl、Na₂CO₃和NaHCO₃为对象,构建了A~M共13组复配体系,并测定了10~50 °C下的临界矿化度(见表4)。结果表明,各比例复盐溶液的临界矿化度均随温度升高而增大,且其数值总体介于三种单盐体系之间,说明复配体系盐析边界受单盐溶解特性共同约束,但并非简单线性叠加。这一特征与多电解质水盐体系固液相平衡研究的一般认识一致^[13-22]。

表4 不同温度下的复盐临界矿化度
Tab. 4 Critical mineralization of mixed salts at different temperatures
(单位:10⁴ mg·L⁻¹)

组别	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
A	7.8	9.3	10.6	12.2	13.6
B	31.4	31.6	31.7	31.9	32.1
C	12.4	21.1	36.1	43.0	42.0
D	13.4	22.4	28.6	31.9	34.6
E	8.3	9.9	11.3	12.9	14.4
F	19.3	21.8	23.6	25.8	27.7
G	10.8	13.1	14.8	16.8	18.8
H	15.2	23.4	25.8	28.4	32.5
I	10.3	12.2	13.6	15.3	16.9
J	12.1	14.3	16.0	18.0	19.9
K	15.6	20.5	22.7	25.2	27.3
L	14.5	21.5	23.9	26.2	28.8
M	17.2	19.8	21.6	24.0	25.9

从图5三元图结果看,复配体系临界矿化度对组分比例变化较为敏感,图5中数据点见表4。10℃时,各体系临界矿化度为 $8.33\times 10^4\sim 1.93\times 10^5\text{ mg/L}$; 20℃时,在 Na_2CO_3 含量低于80%的条件下, NaHCO_3 含量成为影响复盐溶液临界矿化度的主控因素,其占比越高,临界矿化度越低;当 NaHCO_3 占比固定时,临界矿化度随 NaCl 比例升高、 Na_2CO_3 比例降低而进一步降低。其原因在于,固定 NaHCO_3 含量时, NaCl 对 Na_2CO_3 的替代改变了 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的固-液相平衡边界,使体系由碳酸盐主导的高承盐区向氯化钠/碳酸氢钠控制的盐析区迁移,从而更早达到第一盐析点,表现为临界矿化度降低^[13-21]。

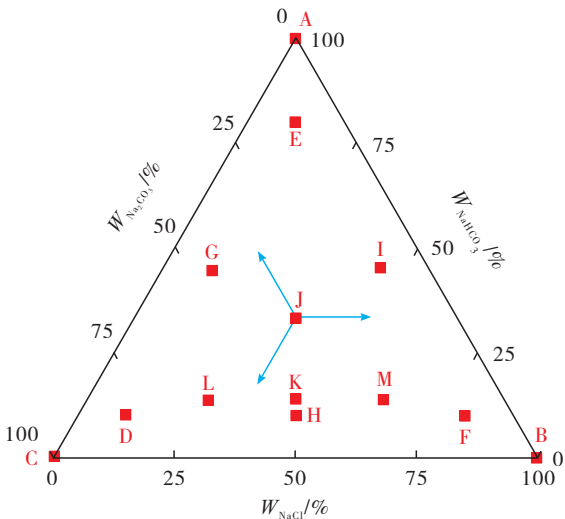


图5 10~50℃各比例复盐临界矿化度三元图
Fig. 5 Ternary diagrams of critical salt precipitation salinity for mixed salts at 10~50℃

30℃、40℃和50℃下仍呈现相同趋势,即碳酸氢钠含量升高不利于体系维持较高的临界矿化度,而在固定碳酸氢钠占比时,提高碳酸钠比例则有助于增加临界矿化度。

3.4 基于单盐实验基准的复盐协同盐析模型

为验证复盐协同析盐模型的适用性,采用D~M复配体系10~50℃实验临界矿化度对单盐基准模型和交互修正模型进行对比。模型误差采用相对误差和平均绝对误差进行评价,相对误差按公式(12)计算,平均绝对误差取绝对值均值。模型整体误差结果见表5。

表5 复盐体系模型误差对比

Tab. 5 Error comparison of mixed-salt prediction models

模型	平均相对误差/%	平均绝对误差/%	最大绝对误差/%
单盐基准模型	+8.21	10.68	24.10
交互修正模型	+1.99	6.76	23.72

由表5可知,单盐基准模型能够反映复盐体系临界矿化度的总体变化趋势,但整体存在一定正偏差,平均绝对误差为10.68%。引入 Na^+ 共同离子效应、 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 碳酸盐平衡转化项和 NaCl -碳酸盐高离子强度耦合项后,交互修正模型的平均绝对误差降至6.76%,平均相对误差由+8.21%降至+1.99%,说明复盐体系的临界矿化度并非三种单盐溶解能力的简单叠加,而是受多盐协同作用共同控制。

不同温度下模型误差变化见表6。交互修正模型在20~50℃范围内均表现出更低的平均绝对误差,尤其在50℃时由9.48%降至5.36%,改善较明显。10℃下两种模型误差接近,可能与低温条件下 Na_2CO_3 相关水合盐相稳定性变化有关。

表6 不同温度下复盐体系模型平均绝对误差

Tab. 6 Mean absolute errors of mixed-salt models at different temperatures

温度/℃	单盐基准模型 平均绝对误差/%	交互修正模型 平均绝对误差/%
10	7.00	7.25
20	10.22	6.66
30	13.51	7.23
40	13.17	7.29
50	9.48	5.36

模型预测值与实验值的整体关系如图6所示。由图6可知,单盐基准模型预测值整体略高于实验值,而交互修正模型的散点更接近1:1参考线,表明交互修正后模型预测精度提高。

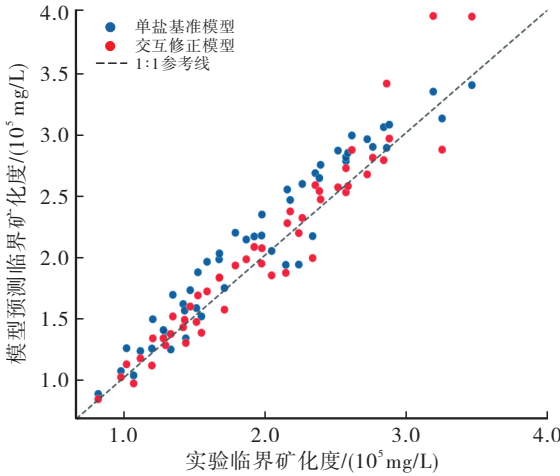


图6 复盐体系临界矿化度实验值与模型预测值对比

Fig. 6 Comparison between experimental and predicted critical salinity of the mixed-salt system

模型相对误差分布如图7所示。由图7可知,交互修正模型降低了多数复盐体系的误差幅度,说明 Na^+ 共同离子效应、碳酸盐平衡转化和高离子强度耦合作用是影响复盐体系临界矿化度的重要因素。

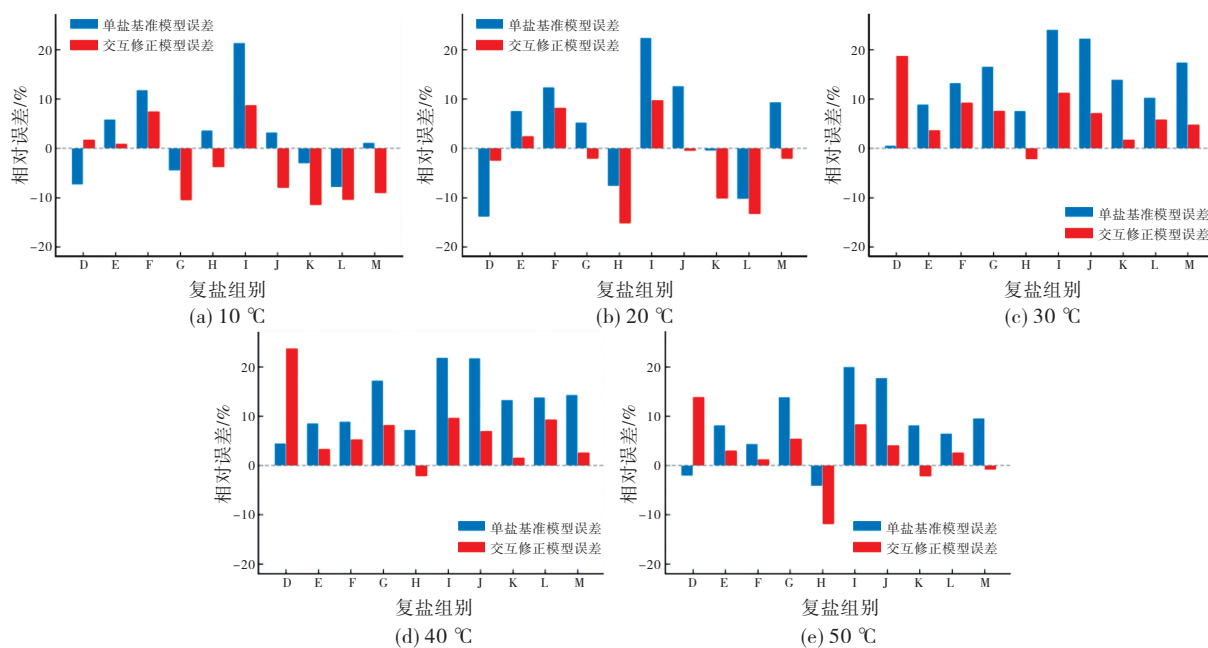


图7 复盐体系模型相对误差对比

Fig. 7 Comparison of relative errors of mixed-salt prediction models

综合来看,交互修正模型在单盐实验数据基础上进一步考虑了复盐体系中的非理想溶液效应,使D~M复配体系的平均绝对误差由10.68%降至6.76%。该结果表明,NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃复盐体系临界盐析行为具有明显的协同控制特征,不能仅用单盐溶解度进行简单解释。

4 结论

1)玛北采出液水相矿化度约为 $(2.5\sim 3.0)\times 10^4$ mg/L,水型为重碳酸钠型,主要离子为Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻和Cl⁻,Ca²⁺和Mg²⁺含量较低。该水化学特征决定了其盐析行为不同于常规钙镁型结垢体系,碳酸盐组分是影响盐析边界的重要因素。

2)静态降温实验表明,体系在降温后约20 min即可基本达到盐析平衡,含砂量1%~5%条件下临界矿化度变化较小,说明现场常规含砂范围内地层砂不是控制盐析平衡的主控因素。含油量由0%升高至40%时,游离水相临界矿化度未出现明显单调变化,说明油相不是水相盐类溶解-沉淀平衡的主控因素。

3)单盐实验表明,NaCl临界矿化度随温度变化较小,NaHCO₃临界矿化度随温度升高而增加,Na₂CO₃对温度最敏感,在40 °C附近达到较高临界矿化度。复配体系实验表明,NaCl-Na₂CO₃-NaHCO₃体系临界矿化度随温度升高整体增大,并随盐类配比变化发生明显迁移,说明复盐体系盐析边界受温度和碳酸盐组分共同控制。

4)基于单盐实验数据建立的复盐协同盐析模型能够较好表征复配体系临界盐析行为。单盐基准模型平均绝对误差为10.68%,引入Na⁺共同离子效应、CO₃²⁻/HCO₃⁻碳酸盐平衡转化和NaCl-碳酸盐高离子强度耦合项后,交互修正模型平均绝对误差降至6.76%。结果表明,复盐体系临界矿化度并非单盐溶解度简单叠加,而是受多盐协同作用和非理想溶液效应共同控制。

参考文献

- [1]刘倩,彭素芹,梁昌晶,等.油田水结垢预测技术研究进展[J].石油管材与仪器,2020(3):1-5.
LIU Qian, PENG Suqin, LIANG Changjing, et al. Progress on prediction model of oil field water scaling[J]. Petroleum Tubular Goods & Instruments, 2020(3): 1-5.
- [2]YAN Y, YU T, SONG J, et al. A review of prediction methods for oilfield produced water scaling[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, 2021, 651(3):032052.
- [3]HU Y, LV M. Research on prediction model of scaling in ASP flooding based on data mining[J]. Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering, 2023, 23(6): 3037-3054.
- [4]GHALIB H B, AL-HAWASH A B, MUTTASHAR W R, et al. Determining the effect of mineral scaling formation under different injection water sources on the performance of Mishrif carbonate reservoir in Halfaya Oilfield, Southern Iraq[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2023, 13(5): 1265-1282.

- [5] GRUSZKA M, NAGY S. Precipitation of barium sulphate during the waterflooding process in Polish offshore oilfields: Case analysis[J]. *Energies*, 2023, 16(8): 3345.
- [6] AMAKIRI K T, CANON A R, MOLINARI M, et al. Review of oilfield produced water treatment technologies [J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134064.
- [7] 张敏霞, 刘涛, 安明明, 等. 油田采出水中油滴的聚结技术与设备[J]. *工业水处理*, 2022, 42(3): 33–40.
ZHANG Minxia, LIU Tao, AN Mingming, et al. Coalescence technology and equipment of oil droplets in oil field produced water[J]. *Industrial Water Treatment*, 2022, 42(3): 33–40.
- [8] WANG B, XIONG M Y, WANG P, et al. Chemical characterization in hydraulic fracturing flowback and produced water of shale gas in Sichuan of China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(21): 26532–26542.
- [9] GAO J, ZOU C, LI W, et al. Hydrochemistry of flowback water from Changning shale gas field and associated shallow groundwater in Southern Sichuan Basin, China: implications for the possible impact of shale gas development on groundwater quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136591.
- [10] ZHANG Y, YANG K, DONG Y, et al. Chemical characterization of non-volatile dissolved organic matter from oilfield-produced brines in the Nanyishan area of the western Qaidam Basin, China[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 128804.
- [11] 刘拯君, 张衍君, 廖婉蓉, 等. 页岩储层盐离子扩散规律及其在压裂缝网诊断中的应用[J]. *新疆石油天然气*, 2025, 21(1): 41–49.
LIU Zhengjun, ZHANG Yanjun, LIAO Wanrong, et al. The diffusion law of salt ions in shale reservoirs and its application in hydraulic fracture network diagnostics [J]. *Xinjiang Oil & Gas*, 2025, 21(1): 41–49.
- [12] 黄贤斌, 张学皓, 袁侦航, 等. 复杂泥页岩地层井壁稳定钻井液材料研究现状[J]. *新疆石油天然气*, 2024, 20(3): 46–53.
HUANG Xianbin, ZHANG Xuehao, YUAN Zhenhang, et al. Research status of wellbore stabilization drilling fluid materials in complex shale formations [J]. *Xinjiang Oil & Gas*, 2024, 20(3): 46–53.
- [13] YE H, CHEN L, KOU Y, et al. Influences of coagulation pretreatment on the characteristics of crude oil electric desalting wastewaters[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128531.
- [14] AHMAD F, MORRIS K, LAW G T W, et al. Fate of radium on the discharge of oil and gas produced water to the marine environment[J]. *Chemosphere*, 2021, 273: 129550.
- [15] KLEMMZ A C, WESCHENFELDER S E, DE CARVALHO NETO S L, et al. Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: a review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 199: 108282.
- [16] MOHAMMED I, SVENNINGSEN S W, KAMOUNAH F S, et al. Calcium sulfate scale: a review of state-of-the-art [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 242: 213228.
- [17] PEIPER J C, PITZER K S. Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate, and chloride[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1982, 14: 613–638.
- [18] HARVIE C E, MØLLER N, WEARE J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na–K–Mg–Ca–H–Cl–SO₄–OH–HCO₃–CO₃–CO₂–H₂O system to high ionic strengths at 25 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 723–751.
- [19] JAWORSKI Z, CZERNUSZEWICZ M. Liquid–solid equilibrium for the NaCl–NaHCO₃–Na₂CO₃–H₂O system at 45 °C: Validation of mixed solvent electrolyte model [J]. *Chemical Papers*, 2013, 67(9): 1181–1187.
- [20] ZHANG X, LI Z. Solubility and modeling for NaHCO₃ and NH₄HCO₃ crystals in the system Na⁺–NH₄⁺–SO₄²⁻–Cl⁻–H₂O from 283.15 to 323.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2020, 65(2): 664–677.
- [21] CAO J, REN Y, YU B, et al. Solid–liquid phase equilibria of quaternary systems Na⁺/Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻–H₂O and Na⁺/Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻–H₂O at T=313.15 K [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 142: 106028.
- [22] GE S Y, ZHU L, MA Y L, et al. Solid–liquid stable phase equilibria of the quaternary system Na⁺/Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻–H₂O and its subsystems at 353.15 K [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 143: 106015.
- [23] SONG X, MA J, MENG L, et al. Solubility determination and thermodynamic modeling of solid–liquid equilibria in the quaternary system NaCl–Na₂SO₄–NaHCO₃–H₂O at 323.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2022, 67(10): 3290–3298.
- [24] WU J, WU Z, LIU J. Solid–liquid phase equilibria in the quinary system NaCl+NaOH+Na₂CO₃+Na₂SO₄+H₂O at 363.15 K [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(17): 10133–10144.
- [25] TURSUNBADALOV S, SILLANPAA M. Phase relations in the Na, K/Cl, SO₄, CO₃–H₂O quinary system at 35 °C [J]. *ACS Omega*, 2021, 6(51): 35718–35726.
- [26] CAO J, REN Y, YU B, et al. Solid–liquid equilibrium for the ternary systems Na₂CO₃+NaCl+H₂O and Na₂CO₃+Na₂SO₄+H₂O at 313.15 K and atmospheric pressure [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2019, 133: 181–193.
- [27] CAO J, DING M, REN Y. Solid–liquid equilibria for NaNO₃+NaCl+H₂O and NaNO₃+Na₂CO₃+H₂O systems at 313.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(3): 884–894.

(修改回稿日期: 2026-05-13 编辑: 栗刘)