

油田采出水中缓蚀剂与阻垢剂的配伍性研究

王素芳*,李志元,徐慧,于晓薇

(中海油天津化工研究设计院有限公司,天津300131)

摘要:考察了两性和阳离子咪唑啉缓蚀剂与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 共聚物在 1.5% 和 15% 矿化度的模拟配水水质中的浊度、中和电荷浓度、阻垢率和腐蚀速率。结果表明,两性咪唑啉缓蚀剂与阻垢剂的质量浓度比 $[C(\text{缓蚀剂})/C(\text{阻垢剂})=1:0.5\sim 1:4]$ 范围相比阳离子 $[C(\text{缓蚀剂})/C(\text{阻垢剂})=1:0.5]$ 的范围更大;配伍性主要是由于药剂之间发生电中和,中和后电性变化范围小,浊度降低,缓蚀性能和阻垢性能良好,对缓蚀剂性能还会起到协同增效作用;而电中和后电性变化大,易导致浊度增加,药剂自身的缓蚀和阻垢性能均下降,表现出不配伍。

关键词:缓蚀剂;阻垢剂;配伍性;电性中和

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.06.040

Compatibility between corrosion inhibitor and scale inhibitor in oilfield produced water

WANG Su-fang*, LI Zhi-yuan, XU Hui, YU Xiao-wei

(GenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China)

Abstract: The turbidity, neutralization charge concentration, scale inhibition rate and corrosion inhibition rate of amphoteric imidazoline corrosion inhibitor, cationic imidazoline corrosion inhibitor, ATMP scale inhibitor and AMPS scale inhibitor that respectively match into different corrosion inhibitor-scale inhibitor pairs in simulated water samples with salinities of 1.5% and 15%, respectively are investigated. It is shown that the mass concentration ratio of amphoteric imidazoline corrosion inhibitor to scale inhibitor can be changed in a range of $1:0.5\sim 1:4$, which is wider than that of cationic corrosion inhibitor to scale inhibitor, which is $1:0.5$. Good compatibility is mainly contributed by electrical neutralization between corrosion inhibitor and scale inhibitor. Electrical changes range after neutralization narrows. The lower the turbidity, the better the corrosion inhibition performance and scale inhibition performance. Good compatibility will also play a synergistic effect on the performance of the corrosion inhibitor. If electrical property changes greatly after electrical neutralization, which will easily lead to an increase in turbidity, and both the corrosion inhibition and scale inhibition performance of the agents themselves will decrease, showing incompatibility.

Key words: corrosion inhibitor; scale inhibitor; compatibility; electrical neutralization

油田采出水中存在水的结垢和腐蚀等问题^[1-4],会对设备、管线和仪表等造成腐蚀和结垢^[5-8],进而会引发垢下腐蚀,使腐蚀更为严重^[4]。加入缓蚀剂和阻垢剂是油田用来控制腐蚀结垢最为常用的重要手段,2种药剂的协同配伍作用对腐蚀和结垢的影响较大^[9]。目前的一些研究评价了缓蚀剂与阻垢剂配伍性能^[10],但没有考虑到在不同水质条件下药剂的浓度配比以及缓蚀剂与阻垢剂不配伍原因分析,因为在油田生产管理中出现腐蚀问题和结垢问题时,对药剂的调整管理和原因分析能起到参考作用。笔者参考了油田常用的两类缓蚀剂和两类阻垢剂,采用油田企业标准方法对缓蚀剂与阻

垢剂对配伍性进行研究;并对缓蚀剂与阻垢剂不配伍的原因进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

清水剂及阻垢剂氨基三甲叉磷酸(ATMP);2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酸甲酯、丙烯酸三元共聚物,以下简称AMPS,天津正达科技有限公司生产;缓蚀剂:阳离子咪唑啉2-(2-(十八-9-烯基)-4,5二氢咪唑啉-1甲基)乙二胺季铵盐^[11]、两性咪唑啉缓蚀剂,中海油天津化工研究设计院生产。测试碳钢片为A₃碳钢试片,所有产品均

收稿日期:2020-07-17;修回日期:2021-04-16

基金项目:中国海洋石油集团重大专项(CNOOC-KJ135ZDXM35TJY003-2019)

作者简介:王素芳(1971-),女,博士,教授级高工,研究方向为油田化学品开发,通讯联系人,wangsf5@cnooc.com.cn。

为工业级。实验用水模拟现场水质配水, 1.5% 和 15% 的含盐水质如表 1 和表 2 所示。

表 1 1.5% 含盐水质分析

参数	数值	参数	数值
$\rho(\text{Na}^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	7523.32	$\rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.00
$\rho(\text{K}^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	173.68	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2932.26
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	395.62	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	11401.06
$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	299.00	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	598.73
pH	7.58	浊度/NTU	0.64
电荷浓度/($\text{ueq}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	总盐度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	15442.73

表 2 15% 含盐水质分析

参数	数值	参数	数值
$\rho(\text{Na}^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	66900.46	$\rho(\text{CO}_3^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.10
$\rho(\text{K}^+)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1243.02	$\rho(\text{HCO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	334.31
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	11079.52	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	135900.00
$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1637.23	$\rho(\text{SO}_4^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	532.32
pH	7.73	浊度/NTU	0.69
电荷浓度	0	总盐度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	148265.32

仪器:UV-5200 型紫外-可见分光光度计, 哈希试剂公司生产; 颗粒电荷测试仪 PCD05Smar。

1.2 实验方法

按照一定的量将缓蚀剂和阻垢剂依次加入水中混匀, 分别测定相互混合后的浊度、电荷浓度和性能指标。

电荷含量的测定: 将样品稀释成 1%, 直接取 10 mL 进行测量, PolyDadmac 或标准阴离子滴定液, 电荷当量为 0.001 N+0.001 eq/L 电荷浓度 = $C_1 \times V_1/V_2 \times 100$ (ueq/L), C_1 阳/阴离子标液的电荷当量为 +0.001 eq/L; V_1 为消耗的体积, L; V_2 为样品体积。

缓蚀性能评价: 参照中国石油天然气行业标准 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》, 采用动态失重法对所合成产物的缓蚀效果进行评价。

(1) 向 3 L 的不锈钢压力评价装置中加入 2.5 L 的配水。

(2) 加入的缓蚀剂质量浓度为 50 mg/L, 阻垢剂质量浓度分别为 25、50、100、150、200 mg/L。

(3) 向评价装置中通 N_2 30 min, 加入压力为

0.5 MPa CO_2 和 1.0 MPa N_2 。

(4) 在 80℃ 和 150 r/min 下放置 24 h 后, 分别测 A_3 的腐蚀速率, 腐蚀速率的计算式为:

$$X_1 = 8760\Delta m/spt$$

式中: X_1 为腐蚀速率, mm/a; 8760 为与 1 年相当的小时数; ρ 为挂片的密度, g/cm^3 ; s 为挂片的表面积, m^2 ; t 为试验时间, h。

缓蚀率的计算式为:

$$\text{缓蚀率} = [(X_{\text{空白}} - X_{\text{缓蚀剂}})/X_{\text{空白}}] \times 100\%$$

阻垢剂性能评价: 室内模拟配水, 试验方法参考 SY/T 5673—2019《油田用防垢剂通用技术条件》中 CaCO_3 垢防垢率的测定, 试验前 pH 为 6.5, 温度为 80℃; 试验后 pH 为 7.63。

2 结果与讨论

分别用阳离子缓蚀剂和两性咪唑啉缓蚀剂与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 进行配伍性试验, 将 2 种药剂加入到模拟水质中, 从水质的浊度、电荷含量浓度、腐蚀速率和阻垢率等方面进行分析。

2.1 药剂的电荷数的测定

各商品药剂的电荷含量的测量结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 阳离子咪唑啉缓蚀剂的电荷含量为 2.95×10^5 ueq/L, 两性咪唑啉的电荷含量为 8.91×10^5 ueq/L, 电荷的阳离子度稍高; 阻垢剂 AMPS 和 ATMP 均为负电性, 电荷含量 AMPS 比 ATMP 的电负性高出 1 个数量级。

表 3 各药剂的电性及电荷浓度

药剂	类型	电荷浓度/($\text{ueq}\cdot\text{L}^{-1}$)
缓蚀剂	阳离子	2.95×10^5
	两性	8.91×10^5
阻垢剂	AMPS 共聚物	-4.32×10^6
	ATMP	-3.20×10^5

2.2 单药剂的性能

为了对比缓蚀剂和阻垢剂对配伍性的影响, 首先对各药剂的单剂性能进行了测试, 结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出, 未加药剂的情况下, 1.5% 和 15% 的模拟水质对 A_3 的碳钢的腐蚀率分别为 0.148 6 mm/a 和 0.153 2 mm/a, 2 种缓蚀剂对碳钢具有缓蚀作用, 但无阻垢性能; 2 种阻垢剂 ATMP 和 AMPS 单剂的阻垢率分别为 83% 和 89% 左右。

表4 各药剂的单剂性能指标测试

药剂	水质	加药质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	阻垢率/ %
空白	1.5%含盐水	—	0.68	0.1486	—
	15%含盐水	—	0.69	0.1532	—
阳离子缓蚀剂	1.5%含盐水	50	0.89	0.0807	2
	15%含盐水	50	1.44	0.0825	3
两性缓蚀剂	1.5%含盐水	50	0.68	0.0725	1
	15%含盐水	50	1.02	0.0796	1
阻垢剂 ATMP	1.5%含盐水	50	0.78	0.1235	82.3
	15%含盐水	50	0.89	0.1356	83.5
阻垢剂 AMPS	1.5%含盐水	50	0.70	0.1456	89.4
	15%含盐水	50	1.56	0.1365	89.9

2.3 缓蚀剂和阻垢剂的配伍性

油田采出水水质往往腐蚀与结垢相伴而生,咪唑啉作为一种油田常用的缓蚀剂,在油田采出水防腐中得到广泛应用,而阻垢剂工业应用最多的为阻垢剂 ATMP 或 AMPS。此外,油田不同区块的水质也是不同的,中东新疆等地区为高含盐水质体系,海上等地区为中等含盐水质体系,因此选用 1.5% 的含盐水质体系和 15% 的含盐水质体系进行咪唑啉和阻垢剂分析。

2.3.1 对浊度的影响

浊度可直接反映药剂的表观配伍性,因此对阳离子和两性咪唑啉缓蚀剂分别与磷系阻垢剂 ATMP 和 AMPS 在 1.5% 和 15% 含盐水中进行配伍性实验,结果如图 1 所示。

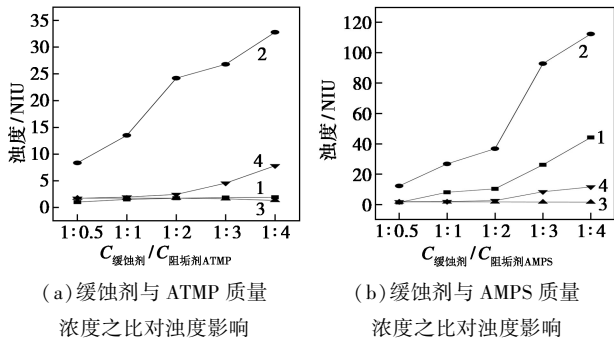


图1 缓蚀剂与阻垢剂加药质量浓度之比在 1.5% 和 15% 水质对浊度的影响 (缓蚀剂加药质量浓度为 50 mg/L)

由图 1 中可以看出,随着缓蚀剂与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 质量浓度比的减小,阳离子缓蚀剂相比两性咪唑啉缓蚀剂使得水溶液体系浊度的增幅更大,变化更为明显;在盐含量越高的水质体系中,盐度越高的水质,其离子强度越大,改变了缓蚀剂与阻垢剂在水中的溶解状态和胶束状态,使得浊度增加;ATMP 比 AMPS 对浊度影响小,这是因为 ATMP 阻垢剂分子质量偏小,在盐溶液中的溶解度大。

2.3.2 对电荷的影响

缓蚀剂和阻垢剂溶解到水质中会对水质的电荷产生影响,取决于药剂自身的电荷的正负及大小,缓蚀剂和阻垢剂是具有不同电性的溶质(如表 3 所示),当其加入到不同盐度的水质体系中,其电中和结果如图 2 所示。

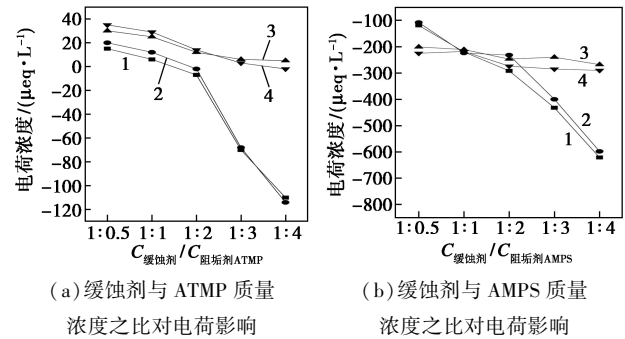


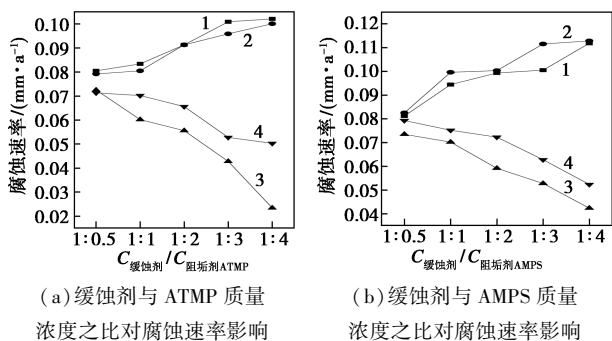
图2 缓蚀剂与阻垢剂加药质量浓度比在 1.5% 和 15% 水质中对电荷的影响 (缓蚀剂加药质量浓度为 50 mg/L)

从图 2 中可以看出,缓蚀剂和阻垢剂在不同配比时,其在 1.5% 和 15% 盐度的水质中电荷浓度不会发生变化,盐度不会影响药剂的电中和作用;随着负电荷的阻垢剂浓度在增大,两性咪唑啉相比阳离子咪唑啉电负性没有明显的降低,这是由于两性咪唑啉既能给出质子又能接受质子,所以当阻垢剂浓度增加时,能自身调节平衡,对电中和影响较小。

2.3.3 缓蚀性能的影响

对两性咪唑啉和阳离子咪唑啉缓蚀剂分别与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 在不同质量浓度比下进行动态腐蚀速率的评价,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,阳离子咪唑啉与 ATMP 质量浓度比为 1:0.5~1:1 时表现出配伍,但小于 1:1 时,使得 A3 碳钢的腐蚀速率增加,对缓蚀剂的性能



(a) 缓蚀剂与 ATMP 质量浓度之比对腐蚀速率影响

(b) 缓蚀剂与 AMPS 质量浓度之比对腐蚀速率影响

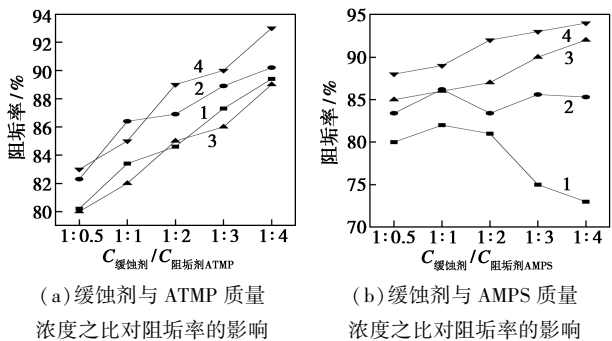
1—阳离子缓蚀剂在 1.5% 含盐水; 2—阳离子缓蚀剂在 15% 高含盐水; 3—两性缓蚀剂在 1.5% 含盐水; 4—两性缓蚀剂在 15% 高含盐水

图 3 缓蚀剂与阻垢剂加药质量浓度比在 1.5% 和 15% 水质中对腐蚀速率的影响(缓蚀剂加药质量浓度为 50 mg/L)

产生负面影响;而与 AMPS 质量浓度比小于 1:0.5 时,对缓蚀剂的性能产生负面影响;两性咪唑啉与阻垢剂随质量浓度比变小,腐蚀速率减小,药剂之间不仅配伍,还产生协同作用。

2.3.4 阻垢性能的影响

对两性咪唑啉和阳离子咪唑啉缓蚀剂分别与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 在不同质量浓度比下进行了阻垢性能的评价,结果如图 4 所示。



(a) 缓蚀剂与 ATMP 质量浓度之比对阻垢率的影响

(b) 缓蚀剂与 AMPS 质量浓度之比对阻垢率的影响

1—阳离子缓蚀剂在 1.5% 含盐水; 2—阳离子缓蚀剂在 15% 高含盐水; 3—两性缓蚀剂在 1.5% 含盐水; 4—两性缓蚀剂在 15% 高含盐水

图 4 缓蚀剂与阻垢剂加药浓度之比在 1.5% 和 15% 水质对阻垢率的影响(缓蚀剂加药质量浓度为 50 mg/L)

从图 4 可以看出,从阻垢性能来看,两性咪唑啉缓蚀剂与阻垢剂 ATMP 和 AMPS 质量浓度比从 1:0.5~1:4 均保持良好的阻垢性能,并且随着阻垢剂量的增加,阻垢率升高;阳离子咪唑啉缓蚀剂虽与 ATMP 配伍,但与 AMPS 的配伍性差,且随 AMPS 质量浓度的增加,阻垢率下降;另外,15% 盐水相比

1.5% 盐水,阻垢剂更容易获得高的阻垢率,可能与盐度有关。

3 结果

(1) 缓蚀剂与阻垢剂的配伍性主要是由于药剂之间发生电中和,中和后电性变化范围小,浊度越低,缓蚀性能和阻垢性能良好,两性咪唑啉和阻垢剂对缓蚀剂性能还会起到协同增效作用;而电中和后电性发生变化大,易导致浊度增加,药剂自身的缓蚀和阻垢性能均下降,表现出不配伍。

(2) 在 1.5% 和 15% 的盐水中,阻垢剂和缓蚀剂中和后的电荷变化不大,但使得 $C(\text{缓蚀剂})/C(\text{阻垢剂})$ 范围变小,体系更容易变浊,这与药剂的结构和溶解度有关。另外在 15% 含盐水质中可获得较高的阻垢率,这是由于盐效应造成的。

(3) 缓蚀剂与阻垢剂的配伍性表现在一定质量浓度比范围内,两性咪唑啉缓蚀剂与阻垢剂的配比 [$C(\text{缓蚀剂})/C(\text{阻垢剂}) = 1:0.5 \sim 1:4$] 范围相比阳离子 [$C(\text{缓蚀剂})/C(\text{阻垢剂}) = 1:0.5$] 的范围更大,药剂的调整空间范围大,更适合工业应用;而阳离子缓蚀剂与阻垢剂对于腐蚀和结垢共存系统的问题,药剂用量调整不当会带来腐蚀和结垢风险。

参考文献

- [1] Todd Adrian C, Yuan Mingdong, Heriot-Watt U. Barium and strontium sulfate solid solution scale formation in relation to North Sea scaling problems[J]. SPE18200, 1990, 5(3): 279-285.
- [2] 谢飞, 吴明, 陈旭, 等. 油田注水系统结垢腐蚀机理[J]. 油气储运, 2010, 29(12): 896-899.
- [3] 舒勇, 熊春明, 张建军. 高含水期油田集输系统腐蚀结垢原因及综合防治技术[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1): 67-70.
- [4] 吴清红, 王颖. 油田水结垢腐蚀机理及对策研究[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1827-1829.
- [5] Videm K, Koren A M. Corrosion, passivity, and pitting of carbon steel in aqueous solutions of bicarbonate, carbon dioxide, and chloride[J]. Corrosion, 1993, 49(9): 746-754.
- [6] Zhao L, Teng H K, Yang Y S. Corrosion inhibition approach of oil production systems in offshore oilfields [J]. Materials and Corrosion, 2004, 55(9): 684-688.
- [7] Chouparova E, L anzirotti A, Marinkovic N. Characterization of petroleum deposits formed in a producing well by synchrotron radiation based microanalyses[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(4): 1199-1212.
- [8] 郑家燊. 二氧化碳腐蚀腐蚀机理及影响[J]. 石油学报, 1995, 3(16): 134-139.
- [9] 孙玉鹏, 闫旭涛, 沈产量, 等. 油田注水管线腐蚀结垢成因的药剂控制技术[J]. 应用化工, 2019, 48(11): 2652-2656.
- [10] 沈哲, 黄志宇, 李俊, 等. 油田水处理药剂配伍性研究[J]. 油田化学, 2017, 34(4): 688-693.
- [11] 李志元, 王素芳, 林蓓, 等. 水溶性咪唑啉缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价[J]. 工业水处理, 2015, 35(2): 83-85. ■