

油田采出水处理复合阻垢缓蚀剂的研究

闫旭涛, 刘志刚

(陕西省石油化工研究设计院 陕西省工业水处理工程技术研究中心, 西安 710054)

摘要: **目的** 制备一种高效、复合型的油田采出水处理阻垢缓蚀剂。**方法** 以二乙烯三胺五亚甲基膦酸、磺酸基共聚物和钨酸钠为原料复配成复合阻垢缓蚀剂,通过静态阻垢试验和动态腐蚀试验,研究复合阻垢缓蚀剂的防垢和缓蚀效果与其质量浓度的关系,考察絮凝剂、杀菌剂及缓蚀剂等水处理剂对防垢效果的影响。**结果** 在油田采出水处理中,阻垢缓蚀剂最佳质量浓度为 30 mg/L,此时的阻垢率>95%,腐蚀速率为 0.0696 mm/a。油田采出水中过量的絮凝剂及季铵盐 1227 杀菌剂会造成阻垢率降低,咪唑啉缓蚀剂对阻垢率有增效作用,异噻唑啉酮杀菌剂对阻垢率影响较小。**结论** 该复合阻垢缓蚀剂生产制备简单,阻垢和缓蚀性能优良。

关键词: 阻垢缓蚀剂; 阻垢率; 油田采出水

中图分类号: TQ085

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0116-05

Research of Composite Scale and Corrosion Inhibitor for Oilfield Produced Water Treatment

YAN Xu-tao, LIU Zhi-gang

(Shaanxi Research Center of Industrial Water Treatment Engineering and Technology,
Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: **Objective** To develop a new type of highly efficient composite scale and corrosion inhibitor for oilfield produced water treatment. **Methods** A composite scale and corrosion inhibitor was prepared using bis(hexamethylene triamine penta(methylene phosphonic acid)), sulfonic acid copolymer and sodium tungstate as raw materials. By the static scale inhibition test and dynamic corrosion test, the scale and corrosion inhibition performance were investigated at different mass concentrations of the composite scale and corrosion inhibitor. The influences of flocculant, corrosion inhibitors and bactericide on scale inhibition were studied. **Results** The scale inhibition rate was over 95% and the corrosion inhibition rate was 0.0696 mm/a in the oilfield produced water treatment when the optimal mass concentration of the scale and corrosion inhibitor was 30 mg/L. The excess of flocculant and quaternary-ammonium-salt 1227 bactericide in oilfield produced water caused decrease in the scale inhibition rate. Imidazoline corrosion inhibitor had synergistic effect on the scale inhibition rate, while bactericide isothiazolone had little effect on the rate of scale inhibition. **Conclusion** The composite scale and corrosion inhibitor had the advantages of simple preparation process as well as excellent scale and corrosion inhibition performance.

KEY WORDS: scale and corrosion inhibitor; scale inhibition rate; oilfield produced water

收稿日期: 2014-06-26; 修订日期: 2014-07-29

Received: 2014-06-26; Revised: 2014-07-29

作者简介: 闫旭涛(1966—),男,陕西户县人,高级工程师,主要研究方向为工业水处理技术。

Biography: YAN Xu-tao (1966—), Male, from huxian, shaanxi, Senior engineer, Research focus: industrial water treatment.

注水开发是油田保持地层能量,提高采收率的常用开采方式。随着油田开发深度不断增加,注入水量也日趋增大。油田注入水主要来源于油田采出水,其矿化度高,含有大量钙、镁、钡、锶等成垢离子,并溶解了较高含量的氧、二氧化碳和硫化氢等腐蚀性气体。这些离子在温度升高,压力骤变及与不相容水混溶时极易在设备、管道内壁结垢析出,造成注水压力升高,影响水处理设备的正常运转,导致注水效率下降和垢下腐蚀。此外,水中的腐蚀性离子和溶解气体极易造成设备及管线的腐蚀。这些问题随着油田采注量的增加而变得更加突出^[1-2]。控制油田采出水结垢的方法主要是通过投加阻垢剂来稳定成垢离子的存在状态,抑制垢的形成过程。投加缓蚀剂则是减缓金属腐蚀的有效方法^[3-4]。

目前,水处理剂正由功能单一型向多功能复合型发展^[5-10]。文中针对延长油田一污水处理站的水质特点,为防止采出水在处理和集输过程中的结垢和腐蚀问题,避免结垢和腐蚀产物对地层造成堵塞,研制了适合该水质的油田采出水处理复合阻垢缓蚀剂,并对水处理过程中所使用的其他水处理剂对阻垢性能的影响进行了研究。

1 试验

1.1 试剂

ATMP(氨基三甲叉膦酸)、DTPMPA(二乙烯三胺五甲叉膦酸)、PBTCA(2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸)、HPMA(水解聚马来酸酐)、PESA(聚环氧琥珀酸)、PAC(聚合氯化铝)、二己烯三胺五亚甲基膦酸、磺酸基共聚物、Na₂WO₄·2H₂O、1227 杀菌剂、异噻唑啉酮杀菌剂、咪唑啉季铵盐缓蚀剂等,均为国产工业品。

腐蚀试验介质取自延长油田某联合站采油污水,采油污水中 Na⁺/Cl⁻<1,(Na⁺-Cl⁻)/2SO₄²⁻<0,(Cl⁻-Na⁺)/2Mg²⁺>1,水质属于典型的 CaCl₂ 水型,pH 值为 7.1,成分分析结果见表 1。

表 1 采油污水水质数据^[11]

Tab.1 Quality data of oilfield wastewater

成分	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	成分	$\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
Na ⁺	17900	HCO ₃ ⁻	442
K ⁺	143.5	SO ₄ ²⁻	720
Ca ²⁺	2210	Cl ⁻	32116
Mg ²⁺	535	硫化物	0.4
Sr ²⁺	520	悬浮物	0.7
总铁	1.5	含油量	3.5

1.2 阻垢缓蚀剂的制备

将一定量的缓蚀成分钨酸钠加入到去离子水中,待其完全溶解后,依次按照配比量加入阻垢分散成分二己烯三胺五亚甲基膦酸和磺酸基共聚物,在室温下混合搅拌约 20 min,得到均一透明液体即为复合阻垢缓蚀剂。

1.3 阻垢性能的测定

参照 SY/T 5673—93《油田用防垢剂性能评定方法》,测定阻垢缓蚀剂对碳酸钙垢的阻垢率。

1.4 缓蚀性能的测定

参照 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》。采用 50 mm×13 mm×1.5 mm 的 Q235 钢标准试片,试验压力为常压,试验温度为 50 ℃,试验时间为 120 h,用 85-2 数显恒温磁力搅拌器让试验介质处于流动状态,转速为 1500 r/min,腐蚀速率为动态腐蚀速率。

腐蚀速率按式(1)计算:

$$v=\frac{8.76\times10^4\times(m_2-m_1)}{S\cdot t\cdot\rho}$$
(1)

式中: v 为试片平均腐蚀速率,mm/a; m_2 为试验前试片质量,g; m_1 为试验后试片质量,g; S 为试片总面积,cm²; ρ 为试片密度,g/cm³; t 为试验时间,h。

缓蚀率按式(2)计算:

$$\eta=\frac{\Delta m_0-\Delta m_1}{\Delta m_0}\times100\%$$
(2)

式中: η 为缓蚀率,%; Δm_0 为空白试验中试片的质量损失,g; Δm_1 为加药试验中试片的质量损失,g。

2 结果与讨论

2.1 阻垢缓蚀剂质量浓度对阻垢性能的影响

改变阻垢缓蚀剂添加量,考察阻垢缓蚀剂质量浓度对阻垢性能的影响,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,当阻垢缓蚀剂质量浓度低于 30 mg/L 时,其阻垢率随质量浓度的增大呈现较快上升趋势;当阻垢缓蚀剂质量浓度为 30 mg/L 时,阻垢率达到 95.8%;当质量浓度高于 30 mg/L 时,阻垢率随质量浓度的增大上升趋缓。这说明阻垢缓蚀剂具有明显的“溶限效应”,其最佳质量浓度为 30 mg/L。

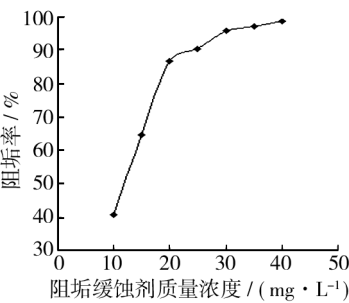


图 1 阻垢缓蚀剂阻垢率与质量浓度的关系
Fig.1 Relationship between scale inhibition rate and mass concentration of the scale and corrosion inhibitor

2.2 与同类水处理单剂比对试验

为了全面考察复合阻垢缓蚀剂的阻垢性能,将其与 ATMP、DTPMPA、PBTCA 等有机磷酸盐,HPMA、磺酸基共聚物、PESA 等聚合物进行了比对试验,结果见表 2。

表 2 不同阻垢剂的阻垢性能对比
Tab.2 Performance comparison of several inhibitors for scale inhibition

药剂名称	不同质量浓度下的阻垢率/%		
	20 mg/L	30 mg/L	40 mg/L
复合阻垢缓蚀剂	83.0	96.2	97.5
ATMP	71.8	87.9	92.3
DTPMPA	54.5	73.8	84.6
PBTCA	81.3	90.1	96.2
HPMA	39.8	66.3	79.1
磺酸基共聚物	56.5	83.7	90.7
PESA	31.0	58.6	68.9

由表 2 可知:复合阻垢缓蚀剂的阻垢效果最好,有机磷酸盐的阻垢效果次之,而聚合物的阻垢效果最差。

2.3 其他水处理剂对阻垢缓蚀剂阻垢率的影响

在油田污水处理中,影响阻垢率的因素除了阻垢缓蚀剂本身之外,还与采出水的矿化度、温度、压力、pH 值及所采用的其他药剂有关,但对于给定的油田采出水,水的矿化度、温度及压力等因素对阻垢缓蚀剂阻垢率的影响是确定的,而降低水的 pH 值有利于防止结垢,但会增加系统的腐蚀倾向。因此,我们主要研究了油田水处理过程中使用的絮凝剂、杀菌剂和缓蚀剂三种药剂对阻垢缓蚀剂阻垢率的影响^[12-15]。

2.3.1 絮凝剂对阻垢率的影响

选择广泛使用的絮凝剂聚合氯化铝(PAC),在阻垢缓蚀剂质量浓度为 30 mg/L 时,考察其对阻垢缓蚀剂阻垢效果的影响,结果见图 2。

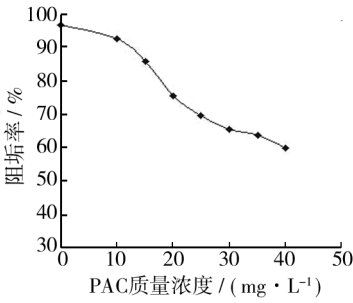


图 2 PAC 对复合阻垢缓蚀剂阻垢率的影响
Fig.2 Effect of PAC dosage on the scale inhibition rate of the composite scale and corrosion inhibitor

由图 2 可见,随着待处理水中聚合氯化铝残留量的增加,阻垢缓蚀剂阻垢率呈现下降趋势。这是由于阻垢缓蚀剂具有阻止成垢粒子相互接触的分散作用,当其受到了絮凝剂对水中微粒聚集沉降作用的抵触时,会导致阻垢率下降。因此,在水处理过程中要严格控制絮凝剂的用量,避免絮凝沉降处理后的水中残留过多絮凝剂。

2.3.2 杀菌剂对阻垢率的影响

选择目前油田广泛使用的季胺盐 1227 和异噻唑啉酮杀菌剂,在阻垢缓蚀剂质量浓度为 30 mg/L 时,考察其对阻垢缓蚀剂阻垢率的影响,结果见图 3。

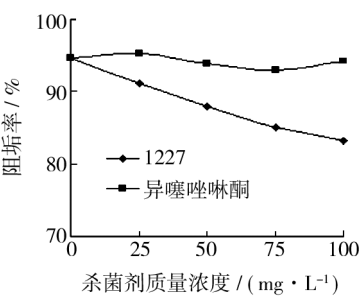


图 3 杀菌剂对复合阻垢缓蚀剂阻垢率的影响
Fig.3 Effect of bactericide dosage on the scale inhibition rate of the composite scale and corrosion inhibitor

由图 3 可见,异噻唑啉酮杀菌剂对阻垢缓蚀剂阻垢率影响较小,而随着季胺盐 1227 杀菌剂质量浓度的增加,阻垢缓蚀剂阻垢率不断下降。这是因为季胺盐 1227 杀菌剂为阳离子表面活性剂,呈正电性,二己烯三胺五亚甲基膦酸为阴离子型物质,呈负电性,它们在溶液中由于电性的吸引,降低了二己烯三胺五亚

甲基膦酸作为阻垢剂的表面活性,导致了阻垢率的下降。因此季胺盐 1227 杀菌剂与阻垢缓蚀剂在加药位置上应该分开。

2.3.3 缓蚀剂对阻垢率的影响

选择油田正在使用的咪唑啉季铵盐缓蚀剂,在阻垢缓蚀剂质量浓度为 30 mg/L 下,考察其与阻垢缓蚀剂同时投加时对阻垢率的影响,结果见图 4。

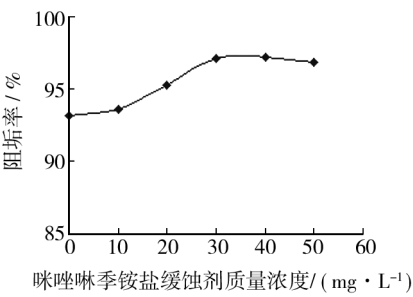


图 4 咪唑啉季铵盐缓蚀剂对复合阻垢缓蚀剂阻垢率的影响
Fig.4 Effect of imidazoline quaternary-ammonium-salt corrosion inhibitors dosage on the scale inhibition rate of the composite scale and corrosion inhibitor

由图 4 可知,随着咪唑啉季铵盐缓蚀剂的加入,阻垢缓蚀剂的阻垢率存在一定程度提高,说明咪唑啉季铵盐缓蚀剂与复合阻垢缓蚀剂的配伍性较好,且具有协同增效作用。

2.4 阻垢缓蚀剂的缓蚀性能

以表 1 的水质为试验介质,按照 1.4 小节的方法对阻垢缓蚀剂在不同质量浓度下的缓蚀性能进行测定,结果见表 3。

表 3 复合阻垢缓蚀剂的缓蚀性能
Tab.3 The corrosion-inhibiting performance of the composite scale and corrosion inhibitor

质量浓度/(mg · L ⁻¹)	腐蚀速率/(mm · a ⁻¹)	缓蚀率/%
0	0.238	0
10	0.176	26.05
20	0.107	55.04
30	0.0696	70.76
40	0.0645	72.90
50	0.0617	74.08
60	0.0569	76.09

由表 3 可知,随着阻垢缓蚀剂质量浓度的增大,腐蚀速率呈下降趋势,当质量浓度为 30 mg/L 时,腐蚀速率为 0.0696 mm/a,满足油田注水<0.076 mm/a

的标准要求。这是由于复合阻垢缓蚀剂能够在金属表面形成一层较致密的保护膜,阻止腐蚀介质与金属的接触,从而有效地抑制腐蚀介质对金属的腐蚀。

3 结论

- 1) 在油田采出水处理中,复合阻垢缓蚀剂最佳质量浓度为 30 mg/L,此时的阻垢率>95%,腐蚀速率为 0.0696 mm/a。
- 2) 经过絮凝沉降处理后的油田采出水中,絮凝剂和季铵盐 1227 杀菌剂会造成阻垢缓蚀剂阻垢率的下降,咪唑啉季铵盐缓蚀剂对阻垢率有增效作用,异噻唑啉酮杀菌剂对阻垢率影响较小。

参考文献

[1] 陆柱,郑士忠,钱滇子,等. 油田水处理技术[M]. 北京:石油工业出版社,1990.
LU Zhu, ZHENG Shi-zhong, QIAN Dian-zi, et al. Oilfield Water Treatment Technology[M]. Beijing:Petroleum Industry Press, 1990.

[2] 李可彬,颜杰,武玉飞. 一种新型复合金属表面缓蚀阻垢剂的研制[J]. 表面技术,2002,31(4):8—14.
LI Ke-bin, YAN Jie, WU Yu-fei. An New Compound Corrosion Inhibitor and Dirt Resisting to Metal Surface[J]. Surface Technology, 2002, 31(4): 8—14.

[3] 陈大钧,陈馥. 油气田应用化学[M]. 北京:石油工业出版社,2006:377—392.
CHEN Da-jun, CHEN Fu. Chemistry Applied in Oil and Gas Field[M]. Beijing:Petroleum Industry Press, 2006:377—392.

[4] 张天胜,张浩,高红,等. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
ZHANG Tian-sheng, ZHANG Hao, GAO Hong, et al. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.

[5] 王雪,牟庆平,栾波. 高效低磷复合型缓蚀阻垢剂的研制[J]. 表面技术,2012,41(6):88—90.
WANG Xue, MU Qing-ping, LUAN Bo. The Preparation of Composite Corrosion and Scal Inhibitor With High Efficient and Low Phosphoric[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 88—90.

[6] 曲虎,刘静,马梓涵,等. 油田采出水处理系统用药剂进展[J]. 油气田环境保护,2012,22(2):14—18.
QU Hu, LIU Jing, MA Zi-han, et al. Progress in Chemicals for Oilfield Produced Treatment System[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2012, 22(2): 14—18.

[7] 周晓东,王卫,王凤英. 工业缓蚀阻垢剂的应用研究进展

- [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(4): 152—156.
- ZHOU Xiao-dong, WANG Wei, WANG Feng-ying. Progress in Application and Research of Industrial Corrosion & Scale Inhibitors[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(4): 152—156.
- [8] 王霞, 侯铎, 陈玉祥. 油田污水处理用复合型阻垢缓蚀剂[J]. 材料保护, 2009, 42(11): 58—60.
- WANG Xia, HOU Duo, CHEN Yu-xiang. Composite Scale and Corrosion Inhibitor for Treatment of Oilfield Sewage[J]. Materials Protection, 2009, 42(11): 58—60.
- [9] 郑延成, 李克华, 周爱莲, 等. 适用于高矿化度环境的含磷缓蚀阻垢剂[J]. 工业水处理, 2003, 23(8): 19—22.
- ZHENG Yan-cheng, LI Ke-hua, ZHOU Ai-lian, et al. Phosphor-containing Scale and Corrosion Inhibitors Used in Highly Mineralized Water Treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2003, 23(8): 19—22.
- [10] 曾德芳, 张伟, 胡丹, 等. 一种无磷缓蚀阻垢剂的研制及其性能研究[J]. 当代化工, 2011, 40(10): 997—1000.
- ZENG De-fang, ZHANG Wei, HU Dan, et al. Preparation and Performance Study of the Phosphate-free Corrosion and Scale Inhibitor[J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(10): 997—1000.
- [11] SY/T 5523—2006, 油田水分析方法[S].
- SY/T 5523—2006, Analysis for Oil and Gas Field Water [S].
- [12] 罗跃, 刘清云, 郑力军. 马来酸酐-丙烯酸含磷共聚物阻垢剂的合成与性能评价[J]. 石油天然气学报, 2008, 30(1): 124—127.
- LUO Yue, LIU Qing-yun, ZHENG Li-jun. Synthesis and Evaluation of Phosphono-containing Maleic Anhydride-Acrylic Acid Copolymer Scale Inhibitor[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2008, 30(1): 124—127.
- [13] 张琴, 颜家保, 兰秀丽. 阻垢剂协同效应及影响因素的研究[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(6): 66—69.
- ZHANG Qin, YAN Jia-bao, LAN Xiu-li. Research for Influence Factors and Synergies on Scale Inhibitor[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2007, 38(6): 66—69.
- [14] 郑云萍, 艾绍平, 梁发书, 等. 涪尔油田结垢、阻垢的影响因素[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(4): 390—393.
- ZHENG Yun-ping, AI Shao-ping, LIANG Fa-shu, et al. Influencing Factors on Naoer Oilfield Scaling and Scale Inhibition[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2011, 40(4): 390—393.
- [15] 徐素鹏, 苏小莉, 黄翼, 等. 油田注水结垢影响因素研究[J]. 新乡学院学报, 2012, 29(2): 123—127.
- XU Su-peng, SU Xiao-li, HUANG Yi, et al. Influencing Factors on Oilfield Injection Scaling[J]. Journal of Xinxiang University, 2012, 29(2): 123—127.