

油田采出水缓蚀剂合成筛选研究

上官昌淮^{1,2} 李天雷^{1,2} 曹晓燕^{1,2} 李科^{1,2} 杜磊^{1,2}

1. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610017

2. 中国石油天然气集团公司石油管力学和环境行为重点实验室四川研究室, 四川 成都 610017

摘要:

腐蚀一直是石油天然气工业安全生产的主要问题。为提高油气生产效率, 针对某油田采出水的腐蚀特点, 以油酸和三乙烯四胺为原料合成了咪唑啉中间体, 用醋酸和氯化苄改性, 用红外光谱进行结构表征, 用静态腐蚀失重法和电化学方法研究了缓蚀性能。红外光谱表明合成产物为所需的目标产物; 静态失重法表明经过氯化苄改性后的产物缓蚀性高于中间体和醋酸改性的产物, 即筛选产物为氯化苄改性的缓蚀剂; 极化曲线表明氯化苄改性产物和中间体都抑制了阳极反应, 属于阳极型缓蚀剂。

关键词:

采出水; 缓蚀剂; 合成; 筛选; 咪唑啉

文献标识码: A

文章编号: 1006-5539(2011)06-0070-03

0 前言

目前国内大部分油气田经过注水开发后, 采出油水中常含有大量的水, 而这些采出水伴随有盐类、 H_2S 、 CO_2 、微生物、固体颗粒等介质, 这些介质在油气开采、输送过程中严重威胁着钻采设备、井下管柱、注采系统及集输管线等安全, 常导致设备失效、管线腐蚀穿孔等, 不仅影响到生产的正常进行, 而且造成了巨大的经济损失^[1-2]。在管线中注入缓蚀剂是一种行之有效的防腐措施, 但是近年来高含 H_2S 和 CO_2 油气田的开发, 传统缓蚀剂已不能满足生产要求, 因此采出水用高效缓蚀剂的研发成为了油气田防腐的一个重要方向^[3-5]。本文根据某油田采出水的腐蚀特点, 合成系列咪唑啉改性缓蚀剂并筛选了 1 种环保、低毒、能有效降低采出水对设备、管线等腐蚀速率的缓蚀剂, 从而延长设备使用寿命, 保证油气田安全正常运行。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

药品或材料: 油酸、三乙烯四胺、二甲苯、醋酸、氯化苄、氯化钙、氯化镁、浓盐酸、氢氧化钠、1320C 阻垢剂、某油田采出水、N80 钢片 (20 mm×15 mm×2 mm);

实验仪器: 三口瓶、冷凝管、电动搅拌器、旋转蒸发仪 (RE52-99)、红外分光光度计 (Paragon 1000)、电化学工作站 (荷兰 Ivium 公司)、扫描电镜 (Philips XL30)。

1.2 缓蚀剂的合成

将一定比例的油酸与三乙烯四胺、二甲苯依次加入到装有温度计、搅拌器、 N_2 通管和分水器 (上接冷凝管) 的四口瓶中进行回流恒温 4~5 h 缩合脱水, 接着升温至 200 °C 完成酰胺化、环化反应 4.5 h, 生成黄色粘稠状的咪唑啉中间体, 然后将中间体置于装有冷凝

收稿日期:

2011-09-01

基金项目:

国家“十二五”重大示范工程项目阿姆河右岸中区天然气开发示范工程资助项目 (2011ZX05059); 中国石油集团工程建设分公司统筹科技计划项目 (2011GJTC-09-01)

作者简介:

上官昌淮 (1984-), 男, 福建长汀人, 助理工程师, 硕士, 主要从事油气田材料腐蚀与防护工作。

管、温度计和搅拌器的三口烧瓶中,加热熔融,然后加入一定量不同类型的改性剂在 130 ℃条件下恒温 2 h,冷却得到棕黄色的缓蚀剂产物^[6-8]。采用 Paragon 1000 红外分光光度计对中间体及最终产物进行结构表征。

1.3 缓蚀剂性能评价

1.3.1 静态挂片失重法

参照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》和 SY/T 0026-1999《水腐蚀性测试方法》的规定,经打磨光滑、除油、干燥处理并称重的 N80 试片,在 50 ℃、常压下进行静态挂片失重实验,实验结束后取出试片经 SY/T 5273-2000 标准配置清洗液、自来水、丙酮、无水乙醇清洗,后用滤纸包好放在干燥器中干燥后称重,比较并评价不同改性缓蚀剂的缓蚀效率。腐蚀介质为某油田采出水,采出水成分见表 1,pH 值为 6.5。

表1 油田采出水成分

离子	Na ⁺ +K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
浓度 / (mg·L ⁻¹)	18 735.80	319.19	3 081.35	30 175.71	149.85	701.73

腐蚀速率、缓蚀效率按下式计算:

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 \Delta m}{s t \rho} \tag{1}$$

$$\eta = \frac{v_1 - v_2}{v_1} \tag{2}$$

式中 η ——缓蚀效率,%;
 v ——腐蚀速率,mm/a;
 Δm ——质量变化量,g;
 s ——试片总面积,cm²;
 t ——腐蚀时间,h;
 ρ ——试片密度,g/cm³。

1.3.2 电化学测试

在常温下采用电化学法测试未加缓蚀剂与添加 100 mg/L 缓蚀剂在某油田采出水(成分见表 1)溶液中

的极化曲线,其中 N80 钢为工作电极(1.0 cm²),饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,极化曲线电位的扫描速率为 2 mV/s,由阴极-500 mV 向阳极 500 mV 进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 合成缓蚀剂红外光谱分析

由图 1 可知,经过分离的中间产物和改性产物在 1 548.00 cm⁻¹ 附近出现酰胺氮氢的弯曲振动吸收峰,在 3 294.93 cm⁻¹ 附近出现了微小的酰胺氮氢键的伸缩振动吸收峰,表明存在酰胺结构;在 1 645.00 cm⁻¹ 附近出现咪唑啉碳氮双键的伸缩振动特征吸收峰,表明存在咪唑啉环;在 720.00 cm⁻¹ 附近出现振动双峰^[9],表明合成的最终产物中有季铵盐结构存在,说明合成产物为所需目标产物。

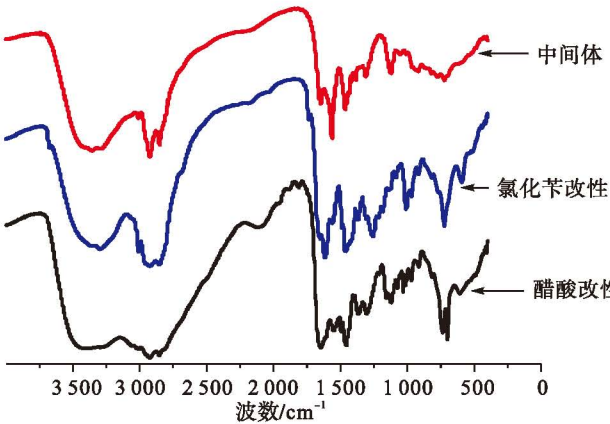


图1 合成产物红外光谱图

2.2 配伍性研究

针对来源广、价格低廉油酸和三乙烯四胺进行合成中间体及改性产物分别于吗啉类衍生物、醇类、硫类、表面活性剂类、1320C 阻垢剂、酸、碱和盐类进行了配伍性实验研究,实验结果见表 2。

从表 2 可知,改性前后的缓蚀剂静置存放 48 h 没

表2 咪唑啉中间体和改性剂的配伍性结果

复配并静置48 h	咪唑啉中间体	改性后咪唑啉缓蚀剂
—	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
吗啉衍生物	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
丙炔醇	均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
硫脲	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
十二烷基苯磺酸钠	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
1320C 阻垢剂	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
HCl	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
NaOH	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定
CaCl ₂ 、MgCl ₂	较为均匀的微乳液	透明均匀、无絮凝的溶液,较为稳定

有絮状沉淀物产生,并且与其它助剂,如吗啉类衍生物、醇类、硫类、表面活性剂类、1320C 阻垢剂、酸、碱和盐类等不会发生反应;与中间体配伍时保持一种较为均匀的微乳液,这可能是由于咪唑啉中间体水溶性差,在溶液中形成了胶束或水包油形式悬浮于溶液中;而改性咪唑啉不管是静置还是与其它化学剂配伍时都保持一种透明均匀的溶液,并且静置 48 h 不会产生絮凝,配伍形成的溶液能在一定程度上相溶并且保持相对稳定性,表明改性的咪唑啉缓蚀剂与相关流体的配伍性较好。

2.3 缓蚀性能评价

2.3.1 静态失重法研究

本实验在空白时和添加 200 mg/L 优选合成缓蚀剂时研究试片的腐蚀速率及缓蚀效率,实验结果见表3。由表 3 和 GB/T 23258-2009《钢质管道内腐蚀控制规范》可知,未添加缓蚀剂时腐蚀速率高达 0.775 2 mm/a,远大于 0.25 mm/a 属于“严重”腐蚀级别;在加注中间体缓蚀剂后腐蚀速率为 0.156 8 mm/a,归属“较重”级别;而加注改性缓蚀剂后腐蚀速率下降至 0.012~0.12 mm/a 之间,属于“中”度腐蚀级别;同时从表 3 还可知道,加入合成中间体缓蚀剂和改性缓蚀剂后,腐蚀速率极大地降低,缓蚀效率都高于 85.0%,但在同等加量时,经过氯化苄改性后产物的缓蚀效率最高,达到 93.30%,腐蚀速率控制在 0.076 mm/a 以下。中间体缓蚀性能相对较差,可能是由于中间体水溶性较差,降低了缓蚀剂的分散度,从而限制了其在金属基体表面的吸附,缓蚀效率小;改性后各缓蚀剂转变成水溶性缓蚀剂从而提高了分散度,扩大了金属基体的吸附面积,提高了缓蚀性能。

表3 改性后缓蚀剂腐蚀速率与缓蚀效率

缓蚀剂	空白	中间体	醋酸改性	氯化苄改性	氯乙酸改性
腐蚀速率 / (mm·a ⁻¹)	0.775 2	0.156 8	0.085 6	0.051 9	0.070 4
缓蚀效率 / (%)	—	79.77	88.96	93.30	90.92

2.3.2 电化学测试

由图 2 可知,与空白相比,加入缓蚀剂后腐蚀电位都向正移动,腐蚀电流密度减小,说明在油田采出液中合成的咪唑啉缓蚀剂抑制阳极电极反应,从而达到防腐目的,因此该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂。当中间体改性后,自腐蚀电位进一步正移,腐蚀电流密度更小,说明中间体改性后抑制阳极更明显,缓蚀性能更好,因此能更好隔离油田采出液与试样的接触,保护了金属基体。

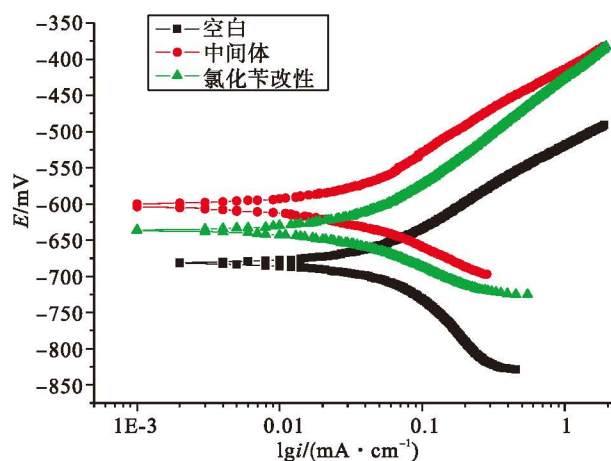


图2 中间体改性前后的极化曲线

3 结论

- 由红外光谱分析可知合成中间体和终产物为所需咪唑啉型缓蚀剂。
- 经过配伍性研究表明合成终产物长时间在溶液中无絮凝沉淀,配伍性良好。
- 空白时腐蚀速率为 0.775 2 mm/a,属于严重腐蚀,中间体经过氯化苄改性后其缓蚀效率最好达到 93.30%。
- 电化学曲线表明缓蚀剂是阳极型缓蚀剂,改性后自腐蚀电位正移,抑制阳极更为明显。

参考文献:

- [1] 上官昌淮,杜旭东,邹传黎. CO₂/H₂S 介质下的缓蚀剂研究现状[J]. 石油化工腐蚀与防护,2009,26(6):8-10.
- [2] 杨晓秋,李林辉,李浩,等. CPI-5 缓蚀剂在酸性气田的现场应用[J]. 天然气与石油,2011,29(4):65-67.
- [3] 肖利亚,乔卫红. 咪唑啉类缓蚀剂研究和应用的进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(4):397-340.
- [4] 关建宁,宋娜,张金俊,等. 咪唑啉型缓蚀剂合成方法的研究进展[J]. 工业水处理,2009,29(4):9-12.
- [5] 鲜宁,孙素芬,姜放,等. CO₂ 气田开发的腐蚀预测与控制措施[J]. 天然气与石油,2011,29(2):62-66.
- [6] 马涛,张贵才,葛际江,等. 不同腐蚀介质中改性咪唑啉的缓蚀性能[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2008,30(1):137-140.
- [7] 张艺钟,郭睿,姚占静,等. 一种油田型缓蚀剂的合成与性能测试[J]. 腐蚀与防护,2009,30(4):270-272.
- [8] 王霞,上官昌淮,胡志强. 2-氨基乙基十七烯基咪唑啉缓蚀剂性能评价[J]. 精细石油化工,2010,27(1):39-42.
- [9] 张美珍. 聚合物研究方法[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005. 6-27.