水溶性高效缓蚀剂研究与应用

李振智[1] 王海[1] 陈普信[1] 张连明[1] 黄雪松[2] 郭学辉[2]

（1. 中原油田分公司采油一厂，河南省濮阳县，457172;

2. 中原油田分公司采油工程技术研究院，河南省濮阳市，457002）

摘 要: 油田在用缓蚀剂存在油中溶解度大影响缓蚀效果的现象，采用密闭搅拌法研究了油水均匀混合后腐蚀性，进行了乳化性实验及水溶性实验与缓蚀剂效果评价和优选实验，结果表明，咪啉啉：环氧乙烷为 10：15 左右时，在油中溶解性相对虽然较低，乳化性也差，缓蚀率相对较高。应用表明油井及端点投加水溶性高效缓蚀剂后，总铁及腐蚀速率均有明显降低，开发的水溶性高效缓蚀剂具有良好的推广应用价值。

主题词：缓蚀剂，水溶性高效缓蚀剂，研究，实验，腐蚀速率，缓蚀率

1 前言

有关研究指出，油田用于油井及干线端点的缓蚀剂在油中的溶解度比在水中的溶解度大 70-80%，存在油中溶解度大影响缓蚀效果的现象。由于中原油田产出液含水较高，在 80%以上，造成腐蚀的原因主要是游离水介质，因此缓蚀剂在油中的溶解度过高则会降低缓蚀剂的效果。

2 缓蚀剂水溶性实验及缓蚀剂效果关系实验

研究水溶性高效缓蚀剂，首先要清楚缓蚀剂在油水介质中受油的影响情况而产生的缓蚀效果变化，采用密闭搅拌法研究油水均匀混合后腐蚀性。

原理：设计一个密闭容器，内置 8 个进行缓蚀剂评价的容器，容器内设计可搅拌挂片挂棒装置一套，8 个容器是在同一个环境同一搅拌速率、同一温度环境下实验，评价温度小于 95℃。

对市场上收集到的缓蚀剂进行归类，评价其在水中的溶解性情况及缓蚀剂效果，从其中的变化规律找到水溶性与缓蚀率及结构、基团之间的关系与规律。共收集了 36 种缓蚀剂，其中属咪唑啉类的有 9 种，编号为 1、2、3、4、5、6、7、8、9；属酰胺类的有 7 种 10、11、12、13、14、15、16；属吡啶类有 4 种，编号为 17、18、19、20；属含硫醚基类的有 2 种，编号为 21、22；属阳离子类的有 4 种，编号为 23、24、25、26；属喹啉类的有 2 种，编号

为 27、28；属炔氧基类的有 4 种，分别编号为 29、30、31、32；属酮胺醛混合物的有 4 种，编号为 33、34、35、36。

2.1 缓蚀剂乳化性实验

由于每种缓蚀剂都是由一种主要成分及多种表面活性剂组配而成，样品厂家都没有低浓度下的成份测定，目前无法直接测定水中缓蚀剂浓度，一般认为，乳化层小则缓蚀率相对要高。

乳化性实验方法是取水 70ml，柴油 30ml，加缓蚀剂 1%于 100ml 比色管中，匀速上下摇动 100 次，混合均匀后，放置观察油水界面及油相、水相可能发生的现象，测试结果见表 1。

表 1 乳化性实验数据

类型	1	2	3	4	5	6	7	8	9
乳化层描述mm	3	5	1	0.5	7	12	1.5	4.5	14
现象描述	清	清	水层清	水层略发白	水层清	油水层清	水略发白	油层发暗水层清	水层清
类型	10	11	12	13	14	15	16	17	18
乳化层描述mm	1.5	0.5	15	18	2.5	6	11	略有	2.5
现象描述	油水清	油水清	油水清	油水清	油水清	油水清	油水清	水层发白	水层发白
类型	19	20	21	22	23	24	25	26	27
乳化层描述mm	5	17.5	14	17	5	8.5	10.5	3	4
现象描述	水层发白	水层发白	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清
类型	28	29	30	31	32	33	34	35	36
乳化层描述mm	6.5	2.5	4.5	1.5	略	11	8.5	16	23
现象描述	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清	油水层清

从表面活性剂数据反映：乳化层小于 3mm 的缓蚀剂仅 10 个，大部分缓蚀剂有较强的乳化性。

2.2 缓蚀剂水溶解性实验

为了观察上述缓蚀剂在污水中的溶解性，实验采取现场污水过滤去油，然后各取 90ml 污水于比色管中，加 10ml 缓蚀剂，摇匀后静止，观察现象。

表 2 水中溶解性实验结果情况表

种类	1	2	3	4	5	6	7	8	9
水溶性描述	有约 2ml 分层	发浊	略发浊	水为乳白	全溶	全溶	水为乳白	有约 3ml 分层	全溶
种类	10	11	12	13	14	15	16	17	18
水溶性描述	全溶	全溶	发浊	全溶	全溶	全溶	发浊	4.5ml 分层	2ml 分层
种类	19	20	21	22	23	24	25	26	27
水溶性描述	3ml 分层、发白浊	7ml 分层、发白浊	全溶	全溶	全溶	全溶	全溶	全溶	3.5ml 分层
种类	28	29	30	31	32	33	34	35	36
水溶性描述	4ml 分层	3ml 分层	1.5ml 分层	清	清	略发浊	略发浊	略发浊	略发浊

从表中现象分析，除吡啶类、喹啉类水溶性差一些，其他都相对较好，尤以阳离子及酰胺类溶解性最好。

2.3 缓蚀剂动态缓蚀率评价

为了区别各种缓蚀剂与浓度关系，实验方法是取现场污水过滤，进行不同浓度的缓蚀效果评价，有关数据见表 3。

表 3 缓蚀剂的缓蚀效果评价表（70℃）

序号	缓蚀率	油水比 1：9		油水比 2：8		油水比 3：7	
		50mg/l	100mg/l	50mg/l	100mg/l	50mg/l	100mg/l
1		57	59	56	60	52	56
2		54	55	55	62	50	57
3		62	66	60	66	59	64
4		67	67	64	65	54	51
5		60	63	61	67	56	53
6		55	59	56	57	50	54
7		65	68	62	71	60	62
8		52	53	50	56	48	52
9		46	45	43	46	42	48
10		52	54	54	48	48	55
11		57	61	65	52	52	58
12		44	48	51	44	44	47
13		47	52	54	47	47	52

14	61	64	66	56	56	59
15	50	57	57	51	51	53
16	53	56	55	49	49	48
17	56	59	57	65	56	63
18	47	51	54	57	51	55
19	51	60	52	56	48	54
20	62	68	59	67	52	58
21	45	55	47	58	48	57
22	47	52	44	50	46	53
23	44	56	42	57	40	55
24	42	47	41	46	41	44
25	42	45	43	43	42	45
26	47	58	43	56	44	58
27	54	58	50	55	51	54
28	51	54	46	52	45	53
29	46	48	45	49	42	46
30	43	46	44	51	43	48
31	48	59	46	58	44	56
32	48	63	45	64	45	60
33	47	52	44	51	34	46
34	48	57	49	58	33	47
35	43	44	42	45	34	41
36	39	42	37	43	29	38

2.4 小结

乳化性实验及水溶性实验与缓蚀剂效果评价三者统一分析，吡啶类缓蚀剂反映其缓蚀剂水溶性好的缓蚀效果好，水溶性差的缓蚀剂的缓蚀效果也好，可能是好的水溶性缓蚀剂在油中溶解度相对低，而差的水溶性缓蚀剂在油中及水中溶解度都低。咪唑啉类缓蚀剂 3 号、4 号、7 号缓蚀率相对较高，水中溶解性好，相应乳化层也较少。酰胺类缓蚀剂 11 号、14 号缓期蚀率相对较高，相应乳化层也较少，炔氧基类缓蚀剂以水溶性好、乳化层少的缓蚀效果好，酰胺类缓蚀剂 33 号、34 号比 35、36 号缓蚀率高，水中溶解性差不多，但前者乳化层少。总的规律反映水溶性好一些的缓蚀剂，如果乳化层又小则缓蚀率相对要高，由于这些缓蚀剂都不能测试浓度，虽然无法直接反映水中溶解度及油中溶解度与缓蚀率的关系，但可为后述研究提供一些参考。

3 高效水溶性缓蚀剂的合成及技术指标

由于不完全清楚每种缓蚀的具体分子结构及辅助添加剂的成份，不能把水溶性性质与缓蚀剂缓蚀率有机的结合起来，但从研究中反映，由于只有咪唑啉类基团的化合物能够采取显色法进行有效的测试，其它的基团大多无法测试。因此，合成中我们拟选择以咪唑啉基团为主进行有机酸基因的选择、环氧化工艺的选择、官能团接枝的选择等，以达到提高水溶性，降低油溶性，探索缓蚀剂结构与水溶性关系及缓蚀效果之间的规律。

3.1 环氧接枝技术的优选评价实验

有机酸咪唑啉是不溶于水的，而通过接枝环氧乙烷可改变其水溶性。

实验中选用油酸与二乙烯三胺反应合成咪唑啉，然后分别加入不同重量比的环氧乙烷进行接枝，然后进行水溶性、乳化性及油水中浓度测定与缓蚀效果进行比较，有关实验数据见表 4。

表 4 环氧乙烷接枝量与缓蚀率关系

序号	咪唑啉 比环氧乙	水溶性	油水比 3：7 中效果分析			
			乳化性	加入浓度 mg/l	测试浓度 mg/l	缓蚀率 %
A_1	10：5	分层 12%	1.5	100	20	60
A_2	10：8	分层 12%	2.0	100	20	63
A_3	10：10	分层 10.5%	2.5	100	25	61
A_4	10：11	分层 9%	3	100	40	60
A_5	10：11.5	分层 8%	5	100	45	62
A_6	10：12	分层 6%	7	100	45	65
A_7	10：12.5	分层 3%	12	100	60	64
A_8	10：13	分层 1.5%	17	100	710	65
A_9	10：13.5	不分层、浊	9	100	75	68
A_{10}	10：14	不分层、浊	4	100	80	71
A_{11}	10：14.5	不分层、透明	3	100	90	70
A_{12}	10：15	不分层、透明	2.5	100	95	73.5
A_{13}	10：15.5	不分层、透明	2	100	92	72
A_{14}	10：16	不分层、透明	1	100	90	72
A_{15}	10：17	不分层、透明	2	100	80	66
A_{16}	10：18	不分层、透明	4	100	75	57
A_{17}	10：19	不分层、透明	10	100	60	55
A_{18}	10：20	不分层、透明	15	100	48	45

其中水溶性的的测定是 100ml 污水中加 10g 缓蚀剂样品，观察溶解性，乳化性测定是加入 1%浓度观察乳化层厚度，水中浓度用显色剂法测定，缓蚀率是在 70℃搅拌法测定，时间 4h。

从表中数据反映，加入浓度为 100mg/l，水中最大溶解仅为 95mg/l，比油中少，也就是说，仅环氧乙烷接枝的咪唑啉，油中溶解浓度比水中大，但从缓蚀率的规律又反映，水溶性特好的缓蚀剂，其缓蚀率反而比水溶性差一些的缓蚀率要低，分析原因是一方面环氧乙烷基过长影响咪唑啉吸附效果，另一方面，环氧乙烷基过长，搅动中缓蚀剂分子与油水乳化程度高，束缚了自由性，实验结果表明咪啉啉：环氧乙烷为 10：15 左右时，在油中溶解性相对虽然较低，乳化性也差，缓蚀率相对较高。

3.2 磷化比的优选

无机磷酸盐是难溶于油而又能增加咪唑啉环氧化衍生物的水溶性，实验研究中，选择上述合成的环氧乙烷咪唑啉进行磷化，磷化实验方法是先加亚磷酸再加P_2O_5，在不同比例上进行磷化，然后同上述一样测试水溶性，水中浓度及缓蚀率，结果见表 5。

表 5 磷化实验结果

咪唑啉 环氧乙烷	A：B：C	水溶性	油水比为 3：7 中效果分析		
			加入浓度 mg/l	水中测试浓度 mg/l	缓蚀率 %
A_7	150：0.1：3	2%分层	100	65	67
	150：0.2：4	无分层	100	75	68
	150：0.3：5	无分层	100	85	70
	150：0.3：6	无分层	100	85	71
A_8	150：0.1：3	无分层、浊	100	80	68
	150：0.2：4	无分层、浊	100	85	70
	150：0.3：5	无分层、浊	100	85	70
	150：0.3：6	无分层、浊	100	90	72
A_9	150：0.1：3	无分层、浊	100	85	66
	150：0.2：4	无分层、浊	100	80	70
	150：0.3：5	无分层、浊	100	95	70
	150：0.3：6	无分层、浊	100	95	73
A_{10}	150：0.1：3	无分层、浊	100	90	67
	150：0.2：4	无分层、浊	100	95	72
	150：0.3：5	无分层、浊	100	105	75
	150：0.3：6	无分层、浊	100	105	72

A_{11}	150：0.1：3	无分层、浊	100	95	68
	150：0.2：4	无分层、浊	100	105	72
	150：0.3：5	无分层、浊	100	105	78
	150：0.3：6	无分层、浊	100	115	73
A_{12}	150：0.1：3	无分层、浊	100	105	70
	150：0.2：4	无分层、浊	100	110	70
	150：0.3：5	无分层、浊	100	115	76
	150：0.3：6	无分层、浊	100	120	76
A_{13}	150：0.1：3	无分层、浊	100	110	72
	150：0.2：4	无分层、浊	100	110	76
	150：0.3：5	无分层、浊	100	125	81
	150：0.3：6	无分层、浊	100	130	75
A_{14}	150：0.1：3	无分层、浊	100	120	70
	150：0.2：4	无分层、浊	100	120	70
	150：0.3：5	无分层、浊	100	130	74
	150：0.3：6	无分层、浊	100	130	70
A_{15}	150：0.1：3	无分层、浊	100	125	62
	150：0.2：4	无分层、浊	100	130	65
	150：0.3：5	无分层、浊	100	130	68
	150：0.3：6	无分层、浊	100	135	62
A_{16}	150：0.1：3	无分层、浊	100	130	60
	150：0.2：4	无分层、浊	100	130	62
	150：0.3：5	无分层、浊	100	130	66
	150：0.3：6	无分层、浊	100	135	60

表 5 中A为咪唑啉环氧乙烷化合实物，B为磷酸，C为P_2O_5。

从表中数据反映，磷化后，缓蚀剂在水中溶解度增加，从 A10 开始水中溶解度大于油，A13 中水中溶解度比油中高出了 3 倍多，其中 A11、A12、A13 磷化后缓蚀效果好，值得注意的是 A11，A13 比 A12 效果好。

3.3 引入油溶性小的基因

从有机官能团化合物的物理性质查阅发现具有下述结构基团的化合物在水中溶解度高，而在有机溶剂的溶解度都很低，如NH_2、NHCO、NH_2类化合物溶于水而不溶于无水乙醇及乙醚中。H_2NC（NH）NHCN不溶于醚、苯，而易溶于水。HNC（NH_2）$_2$不溶于乙醚、苯及丙酮中，易溶于小CH_3C（NH）NH_2，不溶于丙酮及乙醚中，而易溶于水。实验中利用上述官能团的特性，将其通过合成方法导入咪唑啉基团中，实验中我们选择A_7至A_{16}分别进行导入实验，有关结果见表 6，表中D表示$NH_2NHCONH_2$基团，E表示H_2NC（NH）CN基团，F

表示HNC（NH_2）$_2$基团，G表示CH_3C（NH）NH_2基团。

表 6　油不溶官能团的引入效果评价实验

	基因导入	水溶性	油水比 3：7 中的效果测试		
			加入浓度 mg/l	水中浓度测试 mg/l	缓蚀率%
A_7	D	无分层、透明	100	130	70
	E	无分层、透明	100	125	72
	F	无分层、透明	100	130	73
	G	无分层、透明	100	135	70
A_8	D	无分层、透明	100	130	74
	E	无分层、透明	100	130	75
	F	无分层、透明	100	135	70
	G	无分层、透明	100	135	72
A_9	D	无分层、透明	100	130	73
	E	无分层、透明	100	130	69
	F	无分层、透明	100	135	82
	G	无分层、透明	100	135	80
A_{10}	D	无分层、透明	100	135	75
	E	无分层、透明	100	135	72
	F	无分层、透明	100	135	84
	G	无分层、透明	100	135	86
A_{11}	D	无分层、透明	100	135	75
	E	无分层、透明	100	135	73
	F	无分层、透明	100	135	85
	G	无分层、透明	100	135	86
A_{12}	D	无分层、透明	100	135	77
	E	无分层、透明	100	135	78
	F	无分层、透明	100	135	84
	G	无分层、透明	100	135	87
A_{13}	D	无分层、透明	100	135	77
	E	无分层、透明	100	135	79
	F	无分层、透明	100	135	82
	G	无分层、透明	100	135	86

A_{14}	D	无分层、透明	100	135	75
	E	无分层、透明	100	135	74
	F	无分层、透明	100	135	77
	G	无分层、透明	100	135	72
A_{15}	D	无分层、透明	100	135	75
	E	无分层、透明	100	135	76
	F	无分层、透明	100	135	75
	G	无分层、透明	100	135	74
A_{16}	D	无分层、透明	100	135	72
	E	无分层、透明	100	135	70
	F	无分层、透明	100	135	76
	G	无分层、透明	100	135	72

从表中数据反映，A_{10}~A_{13}与F、G两基团的化合物不但油中溶解度极低，而且缓蚀效果相对较好，缓蚀率都超过了 80%。

3.4 缓蚀剂浓度测试方法介绍

缓蚀剂浓度的检测采 1 用 721 分光光度计，利用显色剂 D 与咪唑啉反应，吸收峰最大值时的波长为 600nm，测量时，每种咪唑啉类缓蚀剂都做成标准浓度曲线，然后进行测量，利用标准曲线曲率值进行计算，即可得出污水中的缓蚀剂浓度。

3.5 中试放大

综合考试生产工艺的复杂性及成本，选定 A13 作为工业放样产品，引入 G 基团调节水溶性，进行了工艺调试，从温度、供料速率、反应时间进行的优选，最后得出了工业生产工艺技术如下：

有机酸（油酸）+二乙烯三胺$\xrightarrow[\text{减}]{\text{用二甲蒂稀释一定温度}}$脱水一定时间$\longrightarrow$

中间体咪唑啉→加环氧乙烷（滴加）$\dfrac{\text{一定温度}}{\text{一定速度}}$ $\dfrac{\text{一定时间}}{\text{一定量}}\longrightarrow$环氧咪唑啉→磷化（亚磷

酸、P_2O_5、温度）$\xrightarrow[\text{一定量}]{\text{引入}G\text{基团}}\dfrac{\text{一定温度}}{\text{一定时间}}$产品$\dfrac{\text{冷却}}{\text{一定温度}}$

4 现场试验及应用

4.1 试验前介质分析及现场腐蚀评价

在采油一厂采油六区、采油七区进行现场试验。为掌握试验区块及各井的腐蚀情况，在试验前对区内各井介质作了全面分析，介质分析内容包括：H_2S、CO_2、PH、SRB、TGB、含水、总铁及腐蚀速率。

采油一厂采油六区、采油七区共有油井 49 口，对其中 33 口含水大于 50%的油井进行介质分析、腐蚀性评价，分析结果见表 7。

表 7 采油一厂部分油井介质分析数据表

井号	H_2S mg/l	CO_2 mg/l	pH 值	SRB 个/ml	TGB 个/ml	含水 %	总铁 mg/l	腐蚀速率 mm/a
16-22	0.9	132.4	6.2	10^2	10	80.0	84.26	0.0675
16-25	0.7	115.32	6.5	10^2	10	87.6	155.42	0.0641
13-12	0.8	125.97	6.5	10^2	10^2	97.0	152.63	0.0782
13-18	0.3	55.96	6.5	10	10	96.0	100.23	0.0464
13-603	0.2	55.83	6.5	10	10	50.5	61.20	0.0368
13-604	0.6	45.23	6.7	10^2	10	61.0	56.43	0.0435
13-605	0.4	88.32	6.5	10^2	10^2	82.0	78.36	0.0432
C92-12	0.5	96.50	6.5	10^2	10^2	51.0	82.31	0.0486

上表分析表明：采油六区、采油七区产出液属含硫、二氧化碳、SRB、TGB 的弱酸性介质，且随二氧化碳、SRB、含水率的增加，介质的腐蚀性较强。

4.2 试验方案

采油一厂六区、采油七区所属井及 66#、25#、73#端点站实施加药试验，具体见表 8、表 9、表 10。

表 8 采油一厂部分单井加药方案

井号	周期（天）	加药量（Kg）	每月加药量（Kg）	原每月加药量（Kg）
13－603	30	75	75	90
13－604	15	50	100	130
C92－12	30	25	25	30
13－12	15	100	200	220
13－18	30	50	50	60
13－602	30	50	50	60
13－605	30	50	50	55
13－606	30	50	50	55

表 9 采油一厂六区、七区端点加药方案

采油区	端点站号	综合含水(%)	腐蚀状况	加药量（Kg/天）	每月加药量（Kg）	原每月加药量（Kg）
六区	66 号站	76.8	一般	40	1200	1500
七区	25 号站	86.0	一般	30	900	1000
七区	73 号站	84.0	一般	25	750	1000
合计					2850	3500

4.3 现场试验效果评定

试验过程检测产出液介质含铁、腐蚀速率。油井进行总铁及平均腐蚀速率的跟踪测测试，测试 变化趋势见图 1、图 2；集输干线进行总铁及平均腐蚀速率的跟踪测测试，测试变化趋势见图 3、图 4。

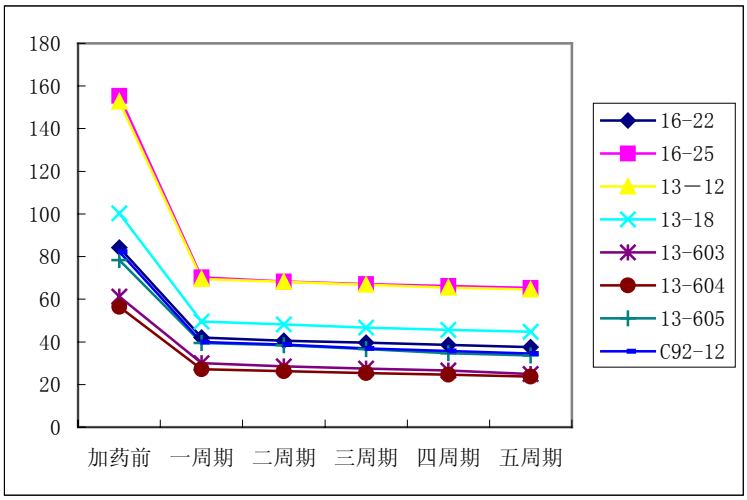


图 1 总铁变化图

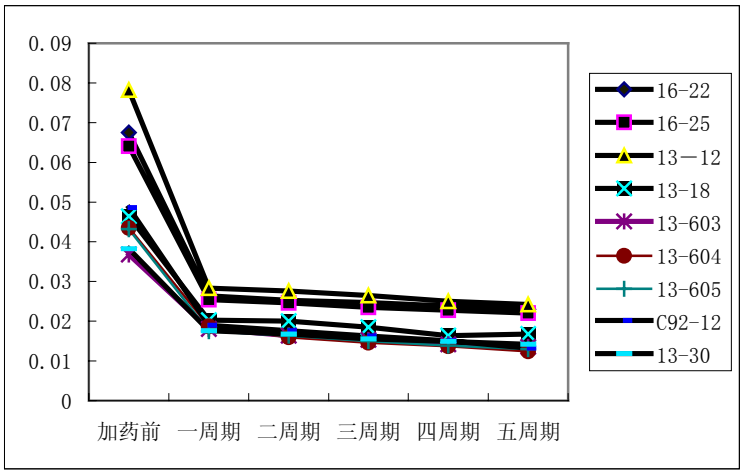


图 2 腐蚀速率变化图

表 10　一厂六区、七区分离器放水总铁含量、腐蚀速率对比表

分离器			1#（六区）	4#（七区）	**平均**
加药前	总铁		94.25	103.32	**98.79**
	腐蚀速率		0.0353	0.0521	**0.0437**
加药后	一个月	总铁	48.10	55.10	
		腐蚀速率	0.0230	0.0310	
	二个月	总铁	47.55	53.40	
		腐蚀速率	0.0228	0.0305	
	三个月	总铁	47.15	51.90	
		腐蚀速率	0.0215	0.0290	
	四个月	总铁	46.70	50.06	
		腐蚀速率	0.0200	0.0285	
	五个月	总铁	45.80	49.50	
		腐蚀速率	0.0190	0.0280	
	平均	总铁	47.06	51.99	**49.53**
		腐蚀速率	0.0213	0.0294	**0.0253**
降低率 %	总铁		50.1	49.7	**49.9**
	腐蚀速率		39.7	43.6	**41.7**

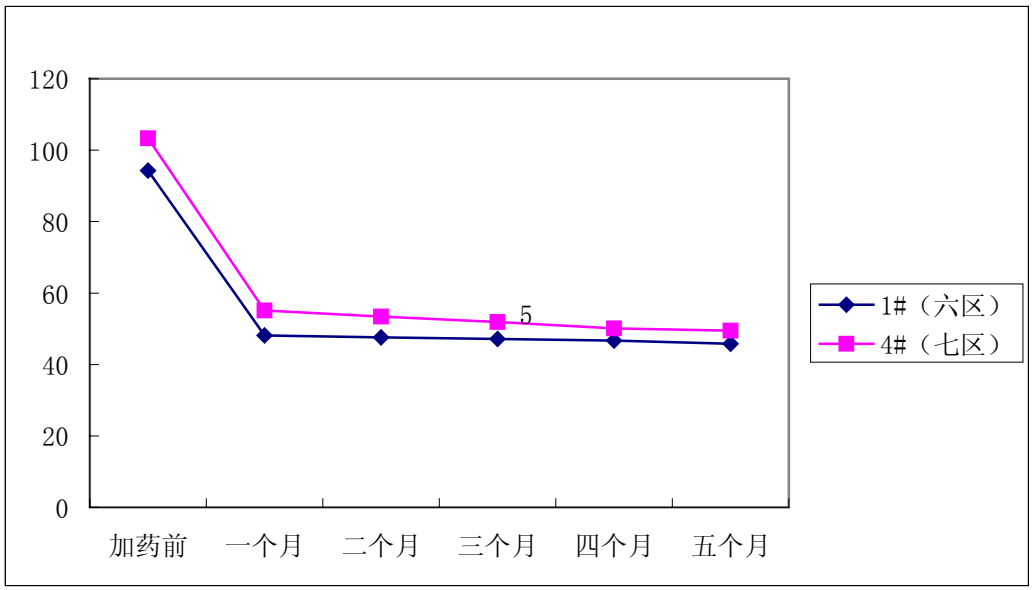


图 3　总铁变化图

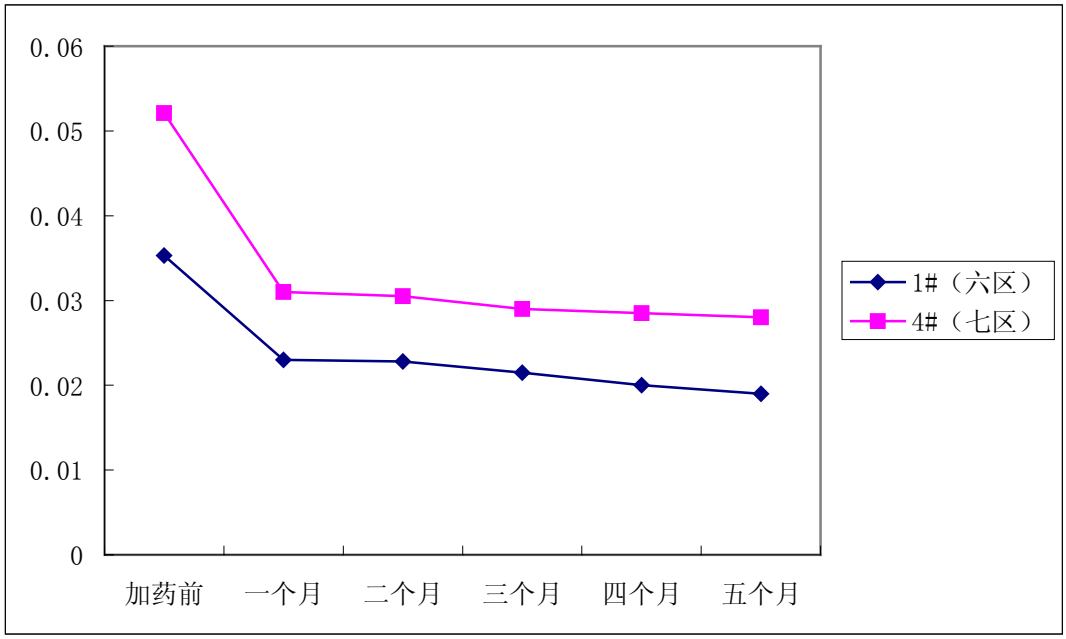


图 4 腐蚀速率变化图

从测试结果表明：油井投加水溶性高效缓蚀剂后，总铁平均值由 93.17mg/l 降至 41.74mg/l，降低 55.2%，平均腐蚀速率由 0.0553mm/a 降至 0.0203mm/a，降低 63.3%；端点投加水溶性高效缓蚀剂后，总铁平均值由 98.79mg/l 降至 49.53mg/l，降低 49.9%，平均腐蚀速率由 0.0437mm/a 降至 0.0253mm/a，降低 41.7%。

截止 2003 年 5 月份的统计，这二个区块的作业井数相比减少 5 井次，支线、井口管线的穿孔同期相比下降 8%。从实验期间的各方面的效果反映，开发的水溶性高效缓蚀剂其各项应用指标均优于以前应用的缓蚀剂，加药量减少，该水溶性缓蚀剂具有很好的推广应用价值。

5 结论

(1)乳化性实验及水溶性实验与缓蚀剂效果评价，可为水溶性高效缓蚀剂研究提供参考。

(2)实验结果表明咪啉啉：环氧乙烷为 10：15 左右时，在油中溶解性相对虽然较低，乳化性也差，缓蚀率相对较高。

(3)油井投加水溶性高效缓蚀剂后，总铁降低 55.2%，平均腐蚀速率降低 63.3%；端点投加水溶性高效缓蚀剂后，总铁平均降低 49.9%，平均腐蚀速率降低 41.7%。

(4)应用表明开发的水溶性高效缓蚀剂具有良好的推广应用价值。