

一种 HAP 型高效缓蚀阻垢剂的研制及应用

高庆华^{1,2}

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075;
2.延长油田股份有限公司 勘探开发技术研究中心, 陕西 延安 716000)

摘要: **目的** 通过对延长油田 JX 区块腐蚀结垢情况分析, 针对性地研制并筛选缓蚀阻垢剂配方, 获得阻垢、缓蚀效果最佳的 HAP 缓蚀阻垢剂。**方法** 采用 EDTA 滴定法、称重法和腐蚀挂片分析技术, 在温度为 90 °C 时, 对缓蚀阻垢剂的缓蚀效果和阻垢性能进行评价, 通过反复对比分析, 筛选配方, 并进行了现场试验。**结果** 与未添加缓蚀阻垢剂时相比, 油井产出液分离水的腐蚀速率由 0.125~0.161 mm/a 下降到 0.023~0.034 mm/a, 缓蚀率达到了 80% 以上; 混合结垢量由 130~290 mg/L 下降到 7~15 mg/L, 阻垢率达到了 91% 以上。**结论** 应用 EDTA 滴定法、称重法和腐蚀挂片分析技术优选了缓蚀阻垢剂配方, 在高温环境下, 缓蚀阻垢剂综合性能优良, 现场试验中的缓蚀阻垢效果显著。

关键词: 油井; 腐蚀; 结垢; 碳酸钙; 缓蚀阻垢剂

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0149-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.023

Development and Application of a HAP Type Efficient Corrosion and Scale Inhibitor

GAO Qing-Hua^{1,2}

(1.Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd, Xi'an 710075, China;
2.Exploration and Development Technology Research Center, Yanchang Oil Field Co. Ltd, Yan'an 716000, China)

ABSTRACT: The work aims to acquire HAP corrosion and scale inhibitor exhibiting the best corrosion and scale inhibition effects by analyzing corrosion and scaling in Block JX of Yanchang Oilfield, developing and screening formulas of corrosion and scale inhibitor specifically. The corrosion and scale inhibition performance of corrosion and scale inhibitor was evaluated at 90 °C in EDTA titration method, weighing method corrosion coupon analytical technique. Through repeated comparative analysis, the formulas were screened and field tests were carried out. Compared with that without corrosion and scale inhibitor, corrosion rate of water separated from oil well-produced liquid decreased from 0.125~0.161 mm/a to 0.023~0.034 mm/a, the corrosion efficiency reached over 80%. The amount of mixed scale reduced from 130~290 mg/L to 7~15 mg/L, the scaling inhibiting efficiency reached over 91%. Formulas of corrosion and scale inhibitor are screened in EDTA titration method, weighing method and corrosion coupon analysis technique. The corrosion and scale inhibitor exhibits excellent comprehensive performance. The corrosion and scale inhibition effect is remarkable in field tests at high temperature.

收稿日期: 2017-07-18; 修订日期: 2017-10-20

Received: 2017-07-18; Revised: 2017-10-20

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAC2B00)

Fund: Supported by National Science and Technology Support Program (2012BAC2B00)

作者简介: 高庆华 (1982—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为油田采油工艺技术及低渗透油气田开发技术。

Biography: GAO Qing-Hua (1982—), Male, Master, Engineer, Research focus: oil field production technology and low permeability oil and gas field development technology research.

KEY WORDS: oil well; corrosion; scaling; calcium carbonate; corrosion and scale inhibitor

各行业中的腐蚀都会造成严重损失,在石油石化行业中因腐蚀造成的损失约为国民经济生产总值的6%。如果能够充分应用防腐蚀技术,可以挽回30%~40%的腐蚀损失^[1-5]。延长油田JX区块共有油井500余口,年检泵作业1000余井次。从检泵统计结果看,存在腐蚀结垢的油井约有350口,占开井总数的70%,这些井的平均泵深为1600 m,腐蚀结垢严重部位多发生在1000~1600 m之间,平均检泵周期为174 d。频繁检泵,既增加作业费用,又影响油井正常生产。

为解决生产实际问题,在大量技术调研和文献查阅的基础上^[6-18],研究人员采取了有针对性的化学防腐阻垢技术。根据现场腐蚀、结垢特点,通过配方筛选和实验评价,优选了一种高效的缓蚀阻垢剂,其在现场油井应用后取得了很好的缓蚀阻垢效果,大大延长了油井的检泵周期。

1 实验部分

1.1 水质分析及缓蚀阻垢剂评价

依据SY/T 5523—2006《油田水分析方法》、SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》、SY/T 5673—1993《油田用防垢剂性能评定方法》、SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》对加药前后的油井产出水进行分析,进而评价缓蚀阻垢剂性能。

1.2 腐蚀性能评价实验

首先,将油井产出液分离水用脱脂棉过滤,以去除污水中的油。然后,取分离水500 mL置于500 mL的不锈钢瓶中,在90℃下进行挂片实验168 h。挂片试样为3片76 mm×13 mm×1.5 mm的Q235钢。实验结束后,测量挂片质量,按照式(1—2)计算腐蚀速率和缓蚀率:

$$r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_t)}{S_1 \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

$$\eta_1 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{\Delta m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(1)中: r_{corr} 为均匀腐蚀速率,mm/a; m 为实验前挂片质量,g; m_t 为试验后挂片质量,g; S_1 为挂片总面积,cm²; ρ 为挂片材料的密度,g/cm³; t 为实验时间,h。式(2)中: η_1 为缓蚀率,%; Δm_0 为空白实验中挂片的质量损失,g; Δm_1 为加药实验

中挂片的质量损失,g。

1.3 结垢性能评价实验

根据取样油井井深,设计实验评价温度为90℃。

通过自然沉降分离油井产出液的自由水,将分离水从底部用吸管导出,并用0.1 μm的薄膜过滤纸过滤去除分离水中的颗粒性物质。然后取一定量的分离水倒入带有冷凝管的锥形瓶中,并置于90℃的水浴锅中,进行回流反应48 h,反应后再用0.1 μm的薄膜过滤纸过滤。

实验中称量部分均已恒质处理。先用45 mL丙酮乙醇溶液(体积比1:1)洗涤滤纸3次,再用45 mL蒸馏水洗涤滤纸3次,并测定滤膜的质量。然后,再用盐酸洗涤滤膜,并测定酸洗后滤膜的质量。

混合结垢量、碳酸盐结垢量和硫酸盐结垢量的计算公式见式(3—5):

$$C_0 = (m_2 - m_1) \times 1000 / V \quad (3)$$

$$C_C = (m_2 - m_3) \times 1000 / V \quad (4)$$

$$C_S = (m_3 - m_1) \times 1000 / V \quad (5)$$

式中: C_0 为混合结垢量,mg/L; m_1 为实验前滤膜质量,mg; m_2 为第1次过滤滤膜质量,mg; m_3 为酸洗后第2次过滤滤膜质量,mg; V 为所取分离水体积,mL。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀结垢性能

2.1.1 水质

加药试验前,选取区内6口油井进行产出液取样,产出水分析结果见表1。可见产出水矿化度高,成垢离子浓度高,具有潜在的腐蚀结垢因素,如果条件合适,即可发生腐蚀和结垢。

2.1.2 结垢性能

通过产出液分离水结垢性能评价试验,可知在产出液分离水的生产过程中,抽油机运行温度的升高会导致产生碳酸盐与少量硫酸盐结垢。不同油井的结垢趋势不同,分离水碳酸盐的平均结垢量为176.38 mg/L,硫酸盐的平均结垢量为19.62 mg/L,平均混合结垢量为196 mg/L。由油井产出液分离水的结垢百分比分布图(图1)可知,分离水碳酸盐的结垢占89.99%,硫酸盐的结垢占10%,说明结垢主要为碳酸盐垢。

表 1 油井产出水分析
Tab.1 Oil wells produce water analysis

样品	含量/(mg·L ⁻¹)								pH
	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ΣFe	
1	109 47.5	214 88.1	130.9	1383	621 25	214.9	24.2	15.02	6.05
2	139 87.7	230 81.4	283.5	1855	689 85	170.3	31.2	14.38	5
3	8654.7	168 71.6	95.1	1086	506 40	159.7	32.9	8.61	5.7
4	138 46	252 37.4	168.8	2074	685 10	215.3	17.3	7.94	6.92
5	207 37.2	367 94.7	246.3	2972	106 500	185.2	20.7	7.43	5.38
6	195 76.5	361 28.1	200.5	2981	101 700	233.9	15.2	6.84	5.86
均值	146 24.9	266 00.2	187.52	2058.50	764 10	196.55	23.58	10.04	5.82

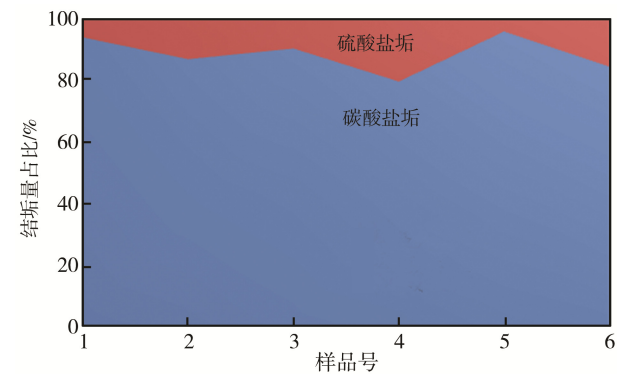


图 1 油井产出液分离水各结垢类型占比
Fig.1 Proportion of scaling types of water separated from oil well-produced liquid

2.1.3 腐蚀性

对产出液分离水的腐蚀速率分布图（见图 2）分析可知，产出液分离水的腐蚀速率为 0.15~0.2 mm/a，平均腐蚀速率为 0.171 mm/a，均大于 0.076 mm/a 的标准要求。其中，部分油井产出液分离水的腐蚀速率超过了标准要求的 2 倍，存在较严重的腐蚀。

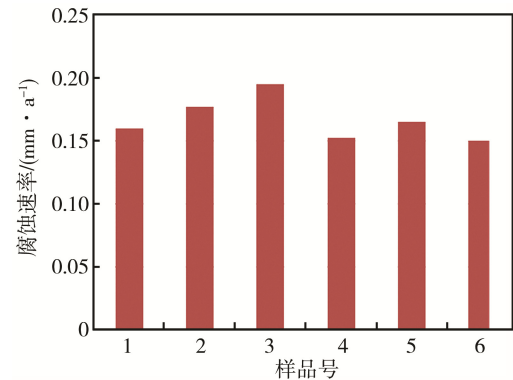


图 2 油井产出液分离水的腐蚀速率分布
Fig.2 Corrosion rate distribution of water separated from oil well-produced liquid

根据以上分析可知，该区块腐蚀是由于矿化度高（775 40~172 250.9 mg/L）、pH 值低（均值 5.8）、Cl⁻含量较高（506 40~109 800 mg/L）等引起的电化学腐蚀。而钙离子、镁离子、硫酸根离子和碳酸氢根

离子浓度较高，导致碳酸盐结垢和硫酸盐结垢的产生，其中，以碳酸盐结垢为主。

2.2 缓蚀阻垢剂优选

2.2.1 缓蚀阻垢剂的研制

针对产出液的腐蚀结垢特征，采用羟基亚乙级二磷酸和丙烯酸作为缓蚀阻垢剂的主要成分，以聚丙烯酸钠和具有膦酸、羧酸结构特性的 2-磷酸基丁烷-1,2,4-三羧酸为重要原料，与苯并三氮唑进行复配，以达到最佳的防腐阻垢效果。

经过缓蚀阻垢剂的初选，确定了 4 种配方的药剂，见表 2。

表 2 缓蚀阻垢剂各配方体系
Tab.2 Various formula systems of corrosion and scale inhibitor

配方	摩尔分数/%					去离子水
	羟基亚乙级二磷酸	丙烯酸	聚丙烯酸钠	2-磷酸基丁烷-1, 2, 4-三羧酸	苯并三氮唑	
Z01	15~25	10~12	5~6	10~12	1~1.5	30~50
Z02	20~28	12~15	6~8	11~15	1.5~2	25~45
Z03	25	12	6	15	1.5	40
Z04	25	15	8	15	1.5	35.5

2.2.2 缓蚀性评价

采用静态挂片法对 Z01、Z02、Z03、Z04 四种配方进行评价，结果见图 3。由图可知，配方 Z04 具有更好的缓蚀作用。由该配方复配而成的药剂缓蚀效果明显，防腐稳定性较好，不易分解、失效，可以达到保护设备、延长其使用寿命的效果，将此配方命名为 HAP 型缓蚀阻垢剂。

2.2.3 阻垢性能测定

用 EDTA 滴定法测定 Z04 缓蚀阻垢剂的阻垢率，温度 90 ℃。加药量分别为 15、40、60、100 mg/L 时，HAP 缓蚀阻垢剂的阻垢率见表 3。由表可见，当加药量大于 15 mg/L 时，阻垢率均高于 80%，其阻垢性能良好。

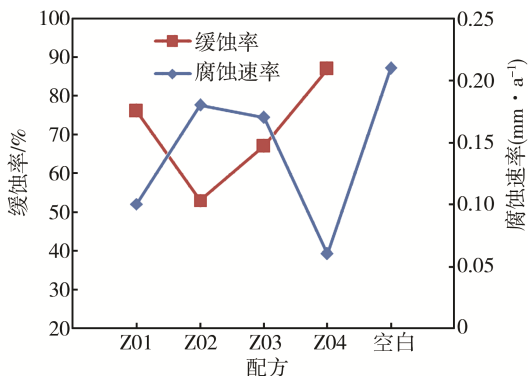


图 3 各配方缓蚀阻垢剂缓蚀效果

Fig.3 Corrosion inhibition effect of corrosion inhibitors in various formulas

表 3 HAP 阻垢性能评价结果

Tab.3 Evaluation results of scale inhibition performance of HAP scale inhibitor

加药量/(mg·L ⁻¹)	15	40	60	100
阻垢率/%	81.2	90.31	95.25	99.14

由缓蚀性评价和阻垢性能测定结果可知，HAP 缓蚀阻垢剂具有良好的缓蚀性能和阻垢性能。

3 现场应用

在延长油田两个试验区块选取试验井 160 口。加药前，油井的平均检泵周期为 172.85 d，腐蚀结垢情况较严重。缓蚀阻垢剂的加药方案根据油井产液量、含水、加药周期、药剂浓度及经验系数进行确定。应用 HAP 型缓蚀阻垢剂 1 年后，160 口油井的平均免修期为 306.66 d，油井的免修期平均延长了 133.81 d。

3.1 加药油井产出液分离水的结垢性评价

加药 1 年后，对试验井取样进行常规水分析和试验前水分析对比，水质无明显变化。然后，再进行油井产出液分离水的腐蚀结垢性评价实验，结果见表 4。由表可见，加药前油井产出液分离水的混合结垢量为 130~207 mg/L，加药后油井产出液分离水的混合结垢量为 7~15 mg/L，阻垢率达到了 91%以上。而且，产出液分离水中碳酸盐结垢量非常少，硫酸盐结垢量也很少，说明油井的结垢得到了有效控制。

表 4 油井产出液分离水结垢测试结果

Tab.4 Scale test results of water separated from oil well-produced liquid

样品	m ₁ /mg	m ₂ /mg	m ₃ /mg	结垢量/(mg·L ⁻¹)		混合结垢量/(mg·L ⁻¹)		阻垢率/%
				碳酸盐垢	硫酸盐垢	加药后	加药前	
1	6475.1	6480.3	6480.2	0.2	10.4	10.6	175.6	94.0
2	6498	6501.4	6501.4	0	6.8	6.8	196.2	96.5
3	6429.6	6433.2	6433.1	0.2	7.2	7.4	130.2	94.3
4	6583.1	6587.5	6587.4	0	8.8	8.8	179.2	95.1
5	6397.2	6404.4	6404.2	0.4	14.4	14.8	165.6	91.1
6	6403.6	6408.4	6408.4	0	9.6	9.6	207	95.4

3.2 加药油井产出液分离水的腐蚀性评价

加药油井产出液分离水的腐蚀性评价结果见表 5。由表可见，加药前油井产出液分离水的平均腐蚀速率为 0.125~0.161 mm/a，加药后油井产出液分离水的平均腐蚀速率为 0.023~0.034 mm/a，缓蚀率达到了 80%以上。而且，产出液分离水的平均腐蚀速率均小于 0.076 mm/a 的标准要求，部分油井产出液分离水的腐蚀速率低于标准要求的 1/2，说明油井的腐蚀得到了有效控制。

表 5 油井产出液分离水腐蚀性评价结果

Tab.5 Corrosivity evaluation results of water separated from oil well-produced liquid

样品	挂片质量/mg		质量差/mg	平均质量差/mg	平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)		缓蚀率/%
	实验前	实验后			加药后	加药前	
1	6763.6	6758.9	4.7				
	6658.3	6650.2	8.1	6.3	0.029	0.148	83.6
	6588.7	6582.6	6.1				
2	6706.5	6697.4	9.1				
	6726.3	6719.4	6.9	7.3	0.034	0.161	82.6
	6668.7	6662.7	6				
3	6668.5	6660.4	8.1				
	6741.8	6738	3.8	5.7	0.027	0.125	82.2
	6746.7	6741.6	5.1				
4	6710.8	6702.5	8.3				
	6716.2	6710.4	5.8	6.8	0.032	0.133	80.6
	6722.9	6716.5	6.4				
5	6868	6863.4	4.6				
	6619	6614.9	4.1	5	0.023	0.127	84.7
	6687.1	6680.8	6.3				
6	6720.3	6715.4	14.27				
	6768.4	6761	14.27	7.2	0.034	0.156	82.1
	6496.4	6487	14.27				

4 结论

1) 与原油井产出液分离水的腐蚀速率相比，加药后油井产出液分离水的腐蚀速率明显降低，药剂的缓蚀效果显著。

2) 与原油井产出液分离水的混合结垢量相比，加药后油井产出液分离水的混合结垢量显著下降，药剂的阻垢效果较好。

3) 现场应用缓蚀阻垢剂后，因腐蚀结垢造成的频繁检泵现象明显减少，油井检泵周期得到延长。

4) 缓蚀阻垢剂通过环空添加，有效缓解了杆管的腐蚀结垢现象，能够满足试验区块的缓蚀阻垢要求，试验效果显著。

参考文献:

[1] 刘道新. 材料的腐蚀与防护[M]. 西安: 西北工业大

- 学出版社, 2005.
- LIU Dao-xin. Corrosion and Protection of Materials [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnic University Press, 2005.
- [2] 杜清珍, 谢刚, 姜伟祺, 等. 采油用高温缓蚀阻垢剂的研究及应用[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 56-61.
- DU Qing-zhen, XIE Gang, JIANG Wei-qi, et al. Research and Application of High-temperature Corrosion and Scale Inhibitors for Oil Recovery[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 56-61.
- [3] 张金源, 秦晶晶, 宋天旭. 管线钢腐蚀缺陷评价方法研究与应用[J]. 材料导报, 2016(S2): 621-625.
- ZHANG Jin-yuan, QIN Jing-jing, SONG Tian-xu. Research and Application of Evaluation Method for Corrosion of Pipeline Steel[J]. Materials Review, 2016 (S2): 621-625.
- [4] POULSON B. Advances in Understanding Hydrodynamic Effects on Corrosion[J]. Corrosion Science, 1993, 35(1): 655.
- [5] 董晓明, 陈业新, 张忠铎. V、N 含量和热处理对抗腐蚀油套管组织和性能的影响[J]. 功能材料, 2016(9): 9057-9062.
- DONG Xiao-ming, CHEN Ye-xin, ZHANG Zhong-hua. Influence of V, N Content and Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Corrosion Resistant Pipe[J]. Journal of Functional Materials, 2016(9): 9057-9062.
- [6] 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会. 油气田腐蚀与防护技术手册[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- The Editorial Board of "Manual for Corrosion and Protection of Oil and Gas Fields". Manual for Corrosion and Protection of Oil and Gas Fields[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1999.
- [7] 高庆华, 李天太, 赵亚杰, 等. 井筒气液两相流流动特性模拟实验研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2014(14): 84-87.
- GAO Qing-hua, LI Tian-tai, ZHAO Ya-jie, et al. Simulated Experiment Research of Flow Characteristics with Gas-Liquid Two-phase Flow in Well-Bore[J]. Periodical Agency of Yangtze University (Natural Science Edition), 2014(14): 84-87.
- [8] 刘通, 赵亚杰, 王卫刚, 等. 一种抗 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 缓蚀剂的研制与应用[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(23): 191-195.
- LIU Tong, ZHAO Ya-jie, WANG Wei-gang, et al. Development and Application of a Corrosion Resistant $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ [J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(23): 191-195.
- [9] 杜清珍, 谢刚, 杨梅红, 等. 华北油田油井腐蚀原因分析[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2013, 35(3): 142-148.
- DU Qing-zhen, XIE Gang, YANG Mei-hong, et al. The Technology Research about Reason and Mechanism of Corrosion in Huabei Oilfield[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2013, 35(3): 142-148.
- [10] REVIE R W. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- REVIE R W. Uhlig's Corrosion Handbook[M]. YANG Wu, Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [11] 高庆华. 低渗透油藏有杆泵采油系统优化设计及研究[J]. 科技创新导报, 2011(20): 12.
- GAO Qing-hua. The Optimal Design and Research of the Pumping System in Low Permeability Reservoir[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2011(20): 12.
- [12] 李俊, 赵景茂. Gemini 表面活性剂作为金属缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(7): 543-547.
- LI Jun, ZHAO Jing-mao. Progress in Research of Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Metals[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(7): 543-547.
- [13] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25-29.
- HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25-29.
- [14] 徐孝轩. 一种新型的“绿色”缓蚀剂: 开发与应用[J]. 国外油田工程, 2007, 23(4): 29-36.
- XU Xiao-xuan. A New Type of "Green" Corrosion Inhibitor: Development and Application[J]. Foreign Oil-field Project, 2007, 23(4): 29-36.
- [15] 杜清珍, 王胜利, 张伟, 等. HZ 油井缓蚀阻垢剂在华北油田的应用[J]. 石油钻采工艺, 2006, 28(s1): 39-41.
- DU Qing-zhen, WANG Sheng-li, ZHANG Wei, et al. Application of HZ Scale and Corrosion Inhibitor in Huabei Oilfield[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2006, 28(s1): 39-41.
- [16] 张欢, 余静, 徐燕飞, 等. 4 种环境友好型缓蚀剂对 304 不锈钢在氯化钠介质中点蚀的抑制作用[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 72-74.
- ZHANG Huan, YU Jing, XU Yan-fei, et al. Inhibition of Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel in Sodium Chloride Medium by 4 Kinds of Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors[J]. Material Protection, 2007, 40(4): 72-74.
- [17] 赵景茂, 陈国浩. 咪唑啉与硫脲在 CO_2 腐蚀体系中的缓蚀协同作用机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 226-230.
- ZHAO Jing-mao, CHEN Guo-hao. Synergistic Inhibition Mechanism of Imidazoline and Thiourea in CO_2 Corrosive System[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(3): 226-230.
- [18] KERMANI M B, MORSHED A B. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium [J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.