

二、油田采出水用缓蚀剂性能评价方法

标准编号: SY/T 5273-2000

标准状态: 现行

替代情况: SY 5273-1991

实施日期: 2000-10-

1

颁布部门: 国家石油和化学工业局

1 范围

本标准规定了油田采出水用缓蚀剂性能的评价方法。

本标准适用于油田采出水和油田注入水用缓蚀剂的筛选与评价。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 2481,2-1998 固结磨具用磨料 粒度组成的检测和标记第一部分:粗磨料 f4-f220

GB/T 6324.1-1986 有机化工产品水溶性试验方法(ncq ISO 6353-1: 1980)

GB/T 6682-1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696: 1987)

GB/T 8170-1987 数值修约规则

JB/T 7901-1995 金属材料实验室匀腐蚀全浸试验方法

SY/T 5329-94 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法

SY/T 5405-1996 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标

SY 5523-92 油田水分析方法

SY/T 5673-93 油田用防垢剂性能评定方法

SY/T 5890-93 杀菌剂性能评价方法

3 常压静态腐蚀速率及缓蚀率测定方法

3.1 方法提要

将已称量的金属试片分别挂入已加和未加缓蚀剂的试验介质中,在规定条件下浸泡到一定的时间,然后取出试片,经清洗干燥处理后称量,根据试片的质量损失分别计算出平均腐蚀速率和缓蚀率。同时测出最深的点蚀深度,计算点蚀速率。

3.2 试剂

a)氯化钠(分析纯); b)氯化镁(分析纯); c)氯化钾(分析纯); d)硫酸钠(分析纯); e)氯化钙(分析纯); f)碳酸氢钠(分析纯); g)硫化钠(分析纯); h)氢氧化钠(分析纯); i)硫酸(分析纯); j)盐酸(分析纯); k)无水乙醇(分析纯); l)丙酮(分析纯); m)石油醚: 沸程 60—90℃; n)高纯氮: 纯度不小于 99.99%; o)二氧化碳: 纯度不小于 99.95%。

3.3 仪器

a)恒温箱：控温精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ；b)分析天平：感量为0.1mg；c)点蚀测深仪：精度为0.02mm；d)游标卡尺：精度为0.02mm；e)启普发生器；f)电吹风机；g)下口瓶：容量10L，20L。上下口用带管的橡胶塞封堵密封。

3.4 试验条件

3.4.1 试验温度按现场实际温度确定，一般选择 50°C 。

3.4.2 试验时间按 JB/T 7901 的规定执行，一般选择 7-14d 为一周期。

3.4.3 试验容器应符合 JB/T 7901-1995 中 4.1 的规定，一般采用橡胶塞密封的广口玻璃瓶。支持系统应符合 JB 7901-1995 中 4.3 的规定，一般采用塑料挂具。

3.4.4 试验介质采用油田采出水或人工自配模拟水。试验介质的用量为每 1cm^2 试片表面积不少于 20mL。

3.5 试片

3.5.1 试片的材质应与现场实际应用的钢材相同，一般使用 A3 钢。

3.5.2 试片的制备应符合 JB/T 7901-1995 中 3.2 的规定。试片的形状推荐采用长方体，外型尺寸为 $76\text{mm}\times 13\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 或 $50\text{mm}\times 13\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 。在一端距边线 10mm 处钻一直径为 4mm 的小孔，并打号。同批试验目的的试片，其形状及规格应相同。

3.6 试验步骤

3.6.1 按试验要求用容量瓶配制缓蚀剂溶液。该溶液应在试验当天或前一天配制。

3.6.2 将试片先用滤纸擦净，然后放入盛有沸程为 $60-90^{\circ}\text{C}$ 的石油醚或丙酮的器皿中，用脱脂棉除去试片表面油脂后，再放入无水乙醇中浸泡约 5min，进一步脱脂和脱水。取出试片放在滤纸上，用冷风吹干后再用滤纸将试片包好，贮于干燥器中，放置 2h 后再测量尺寸和称量，精确至 0.1mg。

3.6.3 试验介质采用油田采出水时，先用氮气吹扫取样用下口瓶，排除其中的空气后，采用排气取样法采集水样，严防进入空气。其他按 SY/T 5329-94 中的 5.1 的规定进行。现场取样后密封，24h 内使用。按 SY 5523 和 SY/T 5329 分别测定主要离子成分和溶解氧、硫化氢、侵蚀性二氧化碳、pH 值、SRB、TGB、含油量、悬浮物含量等。

3.6.4 试验介质采用自配模拟水时，可根据现场实际水质和主要离子成分用符合要求的试剂和符合 GB/T 6682 的三级水配制。用氮气驱氧 2-4h。当水中含氧符合要求时，再用气瓶导入二氧化碳气或用启普发生器导入硫化氢，使自配模拟水能最大限度地模拟现场采出水。

3.6.5 将配制好的缓蚀剂溶液按设计质量浓度值用移液管分别加入试验容器中。

3.6.6 用氮气吹扫试验容器，排除其中的空气，再用橡胶管将试验介质分别导入试验容器中。导入时橡胶管应插入液面以下并紧贴瓶壁，以防进入空气。然后随液面的上升逐步提高橡胶管，液面到瓶颈时挂入试片，用橡胶瓶塞密封。同时做不加缓蚀剂的空白试验。

3.6.7 每组试验至少做三个平行试验，每个平行试验容器中挂三片试片。试片不允许与容器壁接触，试片间距应在 1cm 以上，试片上端距液面应在 3cm 以上。

3.6.8 将试验装置放入恒温箱中，在设定温度下恒温放置一个试验周期。

3.6.9 将已达到试验周期的试片取出, 观察、记录表面腐蚀状态及腐蚀产物粘附情况后, 立即用清水冲洗掉试验介质, 并用滤纸擦干。

3.6.10 将试片放入沸程为 60-90℃ 的石油醚或丙酮的器皿中, 用脱脂棉除去试片表面油污后, 再放入无水乙醇中浸泡 5min, 进一步脱脂和脱水。将试片取出放入按附录 A(标准的附录)配制的酸清洗液中浸泡 5min, 同时用镊子夹少量脱脂棉轻拭试片表面的腐蚀产物。从清洗液中取出试片, 用自来水冲去表面残酸后, 立即将试片浸入氢氧化钠溶液(60g/L)中。30s 后再用自来水冲洗, 然后放入无水乙醇中浸泡约 5min, 清洗脱水两次。取出试片放在滤纸上, 用冷风吹干, 然后用滤纸将试片包好, 贮于干燥器中, 放置 1h 后称量, 精确至 0.1mg。

3.6.11 观察并记录试片表面的腐蚀状况, 若有点蚀, 记录单位面积的点蚀个数, 并用点蚀测深仪测量出最深的点蚀深度。

3.7 试验结果的表示和计算

3.7.1 称量、计算的数值需要修约时, 按 GB/T 8170 的有关规定执行。

3.7.2 均匀腐蚀速率 r_{corr} 按式(1)计算:
$$r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_t)}{S_1 \cdot t \cdot \rho} \dots\dots (1)$$

式中: r_{corr} —均匀腐蚀速率, mm/年; m —试验前的试片质量, g; m_t —试验后的试片质量, g; S_1 —试片的总面积, m^2 ; ρ —试片材料的密度, g/cm^3 ; t —试验时间, h。

3.7.3 缓蚀率 η_1 按式(2)计算:
$$\eta_1 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{\Delta m_0} \times 100 \dots\dots (2)$$

式中: η_1 —缓蚀率, %; Δm_0 —空白试验中试片的质量损失, g; Δm_1 —加药试验中试片的质量损失, g。

3.7.4 点蚀速率 r_t 。按式(3)计算:
$$r_t = \frac{8.76 \times 10^3 \times h_t}{t} \dots\dots (3)$$

式中: r_t —点蚀速率, mm/年; h_t —试验后试片表面最深点蚀深度, mm; t —试验时间, h。

3.8 精密度

取三个平行试验九片试片平行测定结果的算术平均值作为测定结果, 平行测定结果的相对偏差不应超过 $\pm 10\%$ 。

4 室内动态腐蚀速率及缓蚀率测定方法(旋转挂片法)

4.1 方法提要

将金属试片分别挂入已加和未加缓蚀剂的试验介质中, 在规定的温度和线速度下旋转一定的时间, 然后取出试片, 经清洗干燥处理后称量, 由试片的质量损失计算出均匀腐蚀速率和缓蚀率。同时测出最深的点蚀深度, 计算出点蚀速率。

4.2 试验装置

试验装置必须符合以下要求:

a)水温控制精度 $\pm 1^\circ\text{C}$; b)旋转轴转速 40~150r/min, 试片线速度 0.20-0.60m/s, 精度 $\pm 3\%$; c)旋转轴、试片固定装置和试杯需用电绝缘材料制作; d)试杯必须能密

封、隔氧，试杯盖应有固定的进、出气口；e)每组试片固定装置可安装 2-3 片试片。

4.3 试验条件

4.3.1 试验介质、试验温度与 3.4 的规定相同，试片与 3.5 的规定相同。

4.3.2 试片线速度根据实际需要可选用 0.30~0.50m/s。

4.3.3 对每个试验条件，至少做两组平行试验。

4.3.4 试验周期可为 48h，也可根据实际需要适当延长。

4.4 实验步骤

4.4.1 按试验要求用容量瓶配制缓蚀剂溶液。该溶液应在试验当天或前一天配制。

4.4.2 试片处理按 3.6.2 进行。

4.4.3 按试验要求准备好试验介质。具体操作按 3.6.3 或 3.6.4 进行。

4.4.4 将配制好的缓蚀剂溶液按设计质量浓度值用移液管加入试杯中。

4.4.5 将经过处理、称量的试片安装在试验装置的试片固定装置上，装上已加缓蚀剂的试杯，用氮气驱替空气后，在氮气深护下通过进液管压入试验介质至充满：

4.4.6 将试杯放入恒温水浴中，调整转速，在氮气和水密封下恒温运转 48h。同时做不加缓蚀剂的空白试验。

4.4.7 当运转时间达到指定值时停止转动，取出试片并进行观察，记录表面腐蚀及腐蚀产物粘附情况后，立即用清水冲洗掉试验介质并用滤纸擦干。

4.4.8 试片的酸去膜、清洗、干燥及称量按 3.6.10 规定进行。

4.4.9 观察并记录试片表面的腐蚀状况，若有点蚀，记录单位面积的点蚀个数，并用点蚀测深仪测出最深的点蚀深度。

4.5 试验结果的表示和计算：按 3.7 执行。

4.6 精密度

取两组平行试验四片以上试片(含四片)平行测定结果的算术平均值作为测定结果，平行测定结果的相对偏差不应超过 $\pm 10\%$ 。

5 成膜性能测定方法

5.1 方法原理

铁在硫酸铜溶液中与铜离子发生氧化还原反应，铜离子被还原附着在试片表面上形成铜镀层。试片表面在缓蚀剂溶液中形成的保护膜越好，试片表面附着的铜镀层越少。依据试片表面附着的铜镀层面积的大小，可得到各种缓蚀剂的最佳成膜浓度，从而比较其缓蚀剂成膜性能的优劣。该试验方法可以快速地评价缓蚀剂的成膜性，预测缓蚀剂性能的优劣，减少定量评价的工作量。

5.2 仪器和材料

a)恒温箱或恒温水浴：控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；b)酸度计：pH 值测量范围为 0-14，精度为 ± 0.02 ；c)秒表；d)试片：与 3.5 的规定相同；e)容量瓶：500，1000mL；f)广口瓶：250mL；g)试验介质：油田采出水或人工自配模拟水；h)盐酸(分析纯)；i)硫酸铜(分析纯)。

5.3 试验步骤

5.3.1 按试验要求用容量瓶配制缓蚀剂溶液。该溶液应在试验当天或前一天配制。

5.3.2 将试片按 3.6.2 处理。按 3.6.3 和 3.6.4 准备试验介质。

5.3.3 用水和盐酸配制 pH 值为 2~3 的盐酸溶液 1000mL。

5.3.4 用水和硫酸铜配制饱和硫酸铜溶液。

5.3.5 将配制好的缓蚀剂溶液按设计质量浓度值(一般为 100~1000mg/L)用移液管加入 250mL 广口瓶中，然后加入试验介质。将处理后的试片用细尼龙线分别悬挂于含缓蚀剂的试验介质中，加盖密封。在现场温度或 50℃下恒温预膜 1h。

5.3.6 取出试片放入盛有饱和硫酸铜溶液的小烧杯中，计时，浸泡 10s 后，立即放入盛有 pH 值为 2~3 的盐酸溶液烧杯中，观察试片上的铜镀层。

5.4 试验结果评价

以试验所观察到的现象按表 1 评价缓蚀剂的成膜性能。

表 1 缓蚀剂成膜性能评价

现象	评价结果
试片表面全铜镀层	该缓蚀剂在该质量浓度下成膜性不好
试片表面 1/2 铜镀层	该缓蚀剂在该质量浓度下成膜性一般
试片表面 1/3 铜镀层	该缓蚀剂在该质量浓度下成膜性较好
试片表面无铜镀层	该缓蚀剂在该质量浓度下成膜性好

6 缓蚀性能的动电位极化评价方法。略

7 水溶性测定方法

7.1 方法提要

本方法参照 GB/T 6324.1，以水或自来水为溶剂，将缓蚀剂配成体积分数为 10%的溶液，观察缓蚀剂溶液的分散情况，作为评价缓蚀剂水溶性的依据。

7.2 仪器

a)玻璃恒温水浴：控温精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ；b)具塞比色管：容量为 100mL；c)量筒：100mL；d)注射器或移液管：1，10mL；e)计时钟。

7.3 溶剂：溶剂可用水或自来水。要求无色、澄清、无悬浮物及固体沉渣。

7.4 试验步骤

7.4.1 接通恒温水浴电源，升温至测定温度(一般为 30℃)。

7.4.2 用量筒量取 90ml 溶剂，加入 100mL 具塞比色管中，用注射器或移液管向具塞比色管中加入 10mL 的缓蚀剂样品，盖上瓶塞，摇动 5min，使其混合均匀。

7.4.3 将已混合均匀含缓蚀剂水溶液的具塞比色管放入已恒温的水浴中。

7.4.4 分别观察并记录恒温后 30min 和 24h 的现象。

7.5 试验结果评价：以试验所观察到的现象按表 2 评价缓蚀剂的水溶性。

表 2 缓蚀剂水溶性评价

外观现象		评价结果
恒温 30min	恒温 24h	
溶液呈均相，透明	溶液呈均相，透明	溶解性好
溶液呈均相，不透明	溶液呈均相，不透明	分散性好
有不均匀液珠或颗粒分布	分层，有沉淀	溶解、分散性不好

8 乳化倾向测定方法

8.1 方法提要

将含有一定质量浓度缓蚀剂的油水混合液上下振动,使其乳化,以乳化液的稳定程度来评价缓蚀剂的乳化倾向。若分层快,出水多,乳状液越不稳定,缓蚀剂的乳化倾向就越小。

8.2 仪器:与 7.2 的规定相同。

8.3 溶剂

a)油田采出水或自配模拟水,与 3.6.3 或 3.6.4 的规定相同;b)现场原油或 10 号柴油。

8.4 试验步骤

8.4.1 用采出水或自配模拟水配制 1000mg/L 的缓蚀剂溶液。该溶液应在试验当天或前一天配制。

8.4.2 接通恒温水浴电源,升温至 50℃或现场温度。

8.4.3 向 100mL 具塞比色管中分别加入含 1000mg/L 缓蚀剂的采出水或自配模拟水 50mL,原油或柴油 50mL,盖上瓶塞。

8.4.4 将具塞比色管放入已恒温的水浴中,恒温 30min 后,将盛有混合液的比色管上下振动 200 次后再放入水浴中。

8.4.5 记录静置 10min 时的油水界面分层情况,观察油相、水相乳化程度,并记录 60min 时的出水量。

8.4.6 在另一支 100mL 具塞比色管中做不加缓蚀剂的空白对比试验。

8.5 试验结果评价

比较加缓蚀剂与空白试验的油水界面分层情况及出水量,以静置 10min 时油水界面清晰、静置 60min 时出水量大于或等于空白试验、乳化层厚度小于或等于空白试验来判定缓蚀剂无乳化倾向。

9 与其他水处理剂的配伍性试验方法

9.1 方法提要

将缓蚀剂、杀菌剂、防垢剂等水处理剂按现场使用的质量浓度互相混合后考察其配伍性,分别评价缓蚀剂与杀菌剂、防垢剂单独或混合情况下的缓蚀性能、杀菌性能、防垢性能,以确定缓蚀剂有无减弱或增强各水处理剂性能的作用,各处理剂有无减弱或增强缓蚀剂缓蚀性能的作用,作为评价缓蚀剂配伍性好坏的依据。

9.2 配伍性试验

9.2.1 缓蚀性能评定按第 3 章的规定进行。

9.2.2 杀菌性能评定按 SY/T 5890 的规定进行。

9.2.3 防垢性能评定按 SY/T 5673 的规定进行。

I0 对岩心渗透率损害评定方法:按 SY/T 5405-1996 中第 7 章的规定进行。

I1 缓蚀性能现场试验评定方法

I1.1 方法提要

在油田采水处理站及回注系统选择合适的部位,以不同方式投加缓蚀剂、杀菌剂、防垢剂、净化剂等水处理剂,对比未投加与投加缓蚀剂前后腐蚀速率、点蚀速率及水质的变化,可在现场直接评价缓蚀剂的缓蚀效果。

I1.2 准备工作

I1.2.1 一般选择腐蚀速度不小于 0.125mm/年的油田采出水处理站作为评价缓蚀剂缓蚀性能的试验地点。

I1.2.2 在油田采出水处理及回注系统流程的来水、过滤器前、过滤器后或井口均可安装监测腐蚀的现场挂片装置。具体安装及操作按 SY/T 5329-94 中 5.5.6 的有关规定执行。

I1.2.3 试片试验前、后的处理分别按 3.6.2 和 3.6.10 的规定进行。

I1.3 试验程序

I1.3.1 未投加缓蚀剂前, 应调查水质情况, 按 SY/T 5329 测定采出水中溶解氧、硫化氢、侵蚀性二氧化碳、SRB 和 TGB 含量、含铁量、悬浮固体含量、含油量等。

I1.3.2 未投加缓蚀剂前(必要时可先投加其他水处理剂)进行空白挂片试验, 周期为 7-4d, 必要时可延长到 30-60d。至少测三批数据, 每批装两片试片。

I1.3.3 在正常投加缓蚀剂前, 应清洗整个系统, 然后再投加较大量的缓蚀剂, 一般按正常投加质量浓度的 2-5 倍, 连续投加 24h, 进行系统预膜处理。

I1.3.4 将配制好的缓蚀剂溶液按使用质量浓度用泵连续投加在合适部位, 并采用现场挂片装置测试腐蚀, 按 I1.3.2 的试验周期检测。至少测三批数据, 每批装两片试片。

I1.4 试验结果评价

I1.4.1 试验到期后, 按 SY/T 5329-94 中的 5.5.6 取出试片, 按 3.6.10 的规定处理试片。

I1.4.2 观察并描述试片表面有无点蚀、边缘腐蚀以及腐蚀产物的颜色和粘附等情况。

I1.4.3 腐蚀速率、缓蚀率及点蚀速率的计算按 3.7 的规定进行。

I2 评价报告

缓蚀剂性能评价报告应包括下列内容:

a)试验介质中的各种离子含量及腐蚀性气体含量; b)缓蚀剂及其他水处理剂的配方与质量浓度; c)试片的材质、尺寸、形状和表面积; d)试片试验前、试验后的处理方法和结果; e)试验方法、试验条件、试验温度、试验周期及试验日期; f)试片腐蚀状态的描述、点蚀密度; g)计算得到的腐蚀速率、缓蚀率及点蚀速率; h)缓蚀剂的类型、成膜性、溶解性、乳化倾向、配伍性等; i)其他性能; j)需要注明情况的备注; k)试验和审核人员的署名; l)报告日期。

附录 A

酸清洗液的配制及使用

A1 基本要求

A1.1 应能全部除去试片上的腐蚀产物沉积物。原则上是既能迅速、顺利地去去除试片上的沉积物, 又能基本上不侵蚀金属本体。

A1.2 酸清洗在室温下进行, 时间为小于 5min。

A1.3 处理前必须进行空白试验, 空白试片本身被腐蚀的质量损失应小于 1.0mg。

A2 酸清洗液的配制(用于清洗钢和铁)

A2.1 用盐酸配制

盐酸(分析纯) 100mL; 六亚甲基四胺(分析纯)5-10g; 水 加水到 1000ml

A2.2 用硫酸配制

硫酸(分析纯) 100mL; 有机缓蚀剂 5-25g; 水 加水到 1000mL

A2.3 用硝酸配制

硝酸(分析纯) 105mL; 苯胺(分析纯) 2.0g; 六亚甲基四胺(分析纯) 2.0g; 硫氰酸钾(分析纯) 2.0g; 水 加水到 1000mL

A3 空白试验

A3.1 取三片材质、状态、尺寸等均与腐蚀试验相同的试片，按与被腐蚀试验的试片完全相同的程序（表面处理、清洗、称量等）处理后，在未受腐蚀的状态下，用酸清洗液进行化学清洗 5min。

A3.2 将清洗后的试片洗净、干燥、称量，计算出三片试片的平均质量损失。