

文章编号:1000-4092(2022)02-355-05

# 多乙烯多胺类聚醚清水剂在渤海某油田的研究及应用\*

王 晶,徐 超,呼文财,魏 强,程 艳

(中海油(天津)油田化工有限公司,天津 300452)

**摘要:**通过实验研究了用四乙烯五胺交联直链环氧乙烷、环氧丙烷生成的多乙烯多胺类清水剂效果的影响因素。研究表明:该类型清水剂清水过程为破乳过程,温度高于一定值后,相对分子质量为10000左右的该类清水剂的清水效果主要受药剂自身浊点的影响,当温度高于浊点温度时,清水效果显著变差;药剂浊点温度主要受环氧乙烷与环氧丙烷物质的量比的影响,药剂浊点温度随环氧乙烷与环氧丙烷物质的量比的增加而升高,因此可通过增加环氧乙烷与环氧丙烷物质的量比而扩大该类药剂的适用温度范围;通过降低药剂的有效含量,也可提高药剂的浊点温度,从而扩大药剂的适用温度范围。在油田现场开展了环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比为(5:2)的清水剂Q-03与Q-03(有效含量11%)的加注试验,加注浓度均为200 mg/L时Q-03(11%)的清水剂效果明显优于Q-03,大幅改善了油田现场的污水处理效果。

**关键词:**非离子型清水剂;浊点;溶解性;分散性;稀释

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.028

中图分类号:TE39

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## 0 前言

随着油田的持续开发,采出液的含水率逐渐升高,需在原油系统加注一定量的清水剂以减少原油脱出水的含油量,降低污水处理系统的处理压力;同时也需在脱出污水中加注一定量的清水剂,使处理后的污水含油值达到回注要求。阳离子型清水剂虽对油田污水有良好的处理效果,但其加注后会使得污油黏度增大、流动性变差,易造成泵滤网及过滤器堵塞,阳离子型清水剂在原油系统的加注往往会对原油脱水效果产生负面影响<sup>[1-5]</sup>。因此,近年来非离子型清水剂在油田的应用越来越受到重视<sup>[6-9]</sup>。肖清燕等<sup>[10]</sup>评价了非离子型清水药剂BHQ-402的处理效果,但并未深层次分析作用效果的影响机理。翟磊等<sup>[11]</sup>研究了不同类型清水剂处理含聚合物污水的效果,指出非离子型清水剂NQS-01存在明显的温度拐点,处理温度低于拐点温度时,除油

效果较差,处理温度高于拐点温度时,除油效果明显改善的现象,但并未针对该现象开展进一步的深入研究。

渤海某油田原油系统脱出污水的含油量高达20 g/L,较高的污水含油量给污水处理系统带来巨大的处理压力。常规的阳离子型清水剂在水系统应用后产生的污油黏度明显增加,导致各级污水处理设备的清罐频次增多,过滤设备滤料更换周期明显缩短,已不能满足现场的生产需求。针对该油田污水,本文研究了多乙烯多胺类聚醚清水剂的清水机理及其清水效果影响因素,并报道了现场应用情况。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

不同环氧乙烷、环氧丙烷比的直链聚醚与四乙烯五胺交联后的非离子清水剂Q-01、Q-02、Q-03、

\* 收稿日期:2021-05-17;修回日期:2021-12-16。

作者简介:王晶(1986—),男,高级工程师,西安石油大学应用化学专业学士(2009),从事油田化学药剂的开发及应用工作,通讯地址:300452 天津市塘沽区厦门路与云山道交口融科贻锦台28-2403室, E-mail:wang\_icesky@163.com。

Q-04、Q-05、Q-06,中海油(天津)油田化工有限公司;油田在用破乳剂P-09,中海油(天津)油田化工有限公司;油田在用阳离子型清水剂Q-15,中海油(天津)油田化工有限公司;正己烷,分析纯,市售;甲醇,99%,工业级,市售;芳烃,工业级,市售;渤海某油田综合污水,含油量约20.5 g/L,矿化度8030 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L): $\text{Na}^+$  2495.09、 $\text{K}^+$  65.98、 $\text{Mg}^{2+}$  53.97、 $\text{Ca}^{2+}$  166.13、 $\text{Cl}^-$  3874.43、 $\text{SO}_4^{2-}$  8.61、 $\text{HCO}_3^-$  900.45,pH值7.1。

872Af型罗宾逊离心机配套离心管,美国罗宾逊Robinson公司;InfraCal 2 ATR-SP型便携式红外水中油分析仪,美国Wilks公司;Transferpettor型微量移液器,德国Brand公司;DV-III型黏度计,美国Brookfield公司;12孔木质震荡架,中海油(天津)油田化工有限公司。

## 1.2 实验方法

(1)环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比对清水剂浊点的影响

参照国家标准GB/T 5559—1993《环氧乙烷型及环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合型非离子表面活性剂浊点的测定》,测定不同环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比的聚醚与四乙烯五胺交联后清水剂的浊点,考察环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比对该类清水剂浊点的影响。

(2)稀释对清水剂浊点的影响

用芳烃对Q-01、Q-04、Q-05、Q-06按一定比例进行稀释,用甲醇对Q-02、Q-03按一定比例进行稀释,然后参照国家标准GB/T 5559—1993《环氧乙烷型及环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合型非离子表面活性剂浊点的测定》,测定稀释后清水剂的浊点,考察稀释对清水剂浊点的影响。

(3)温度对清水剂效果的影响

分别在30、40、50、60、70℃下,考察温度对清水剂效果的影响。将离心管中的待处理水样放置于水浴中预热10 min,然后用微量移液器向水样中加入200 mg/L(按照未经稀释的药剂量进行计算)的清水剂,继续将样品加热5 min。将盛放样品用木质震荡架人工震荡50次,再将样品放置水浴中3 min后用注射器抽取下层水样,然后用正己烷进行萃取,检测处理后水的含油量。

(4)稀释对清水剂效果的影响实验

用芳烃对清水剂Q-01、Q-04、Q-05、Q-06按一

定比例进行稀释,用甲醇对Q-02、Q-03按一定比例进行稀释,参照实验方法(3),用微量移液器向水样中加入200 mg/L(按药剂稀释前加注量计算)的清水剂,分别在30、40、50、60、70℃下,进行不同稀释比下清水剂清水效果实验,考察稀释对清水剂效果的影响。

(5)油污黏度测试

分别在30、40、50、60、70℃下,向污水水样中加入200 mg/L(按照未经稀释的药剂量进行计算)的清水剂开展清水实验,然后检测上层油污的黏度,考察清水剂对产生油污黏度的影响。

(6)油污对原油脱水效果的影响

参照中国石油天然气行业标准SY/T 5281—2000《原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》,在70℃下考察清水剂对原油的脱水效果。

(7)现场试验

在油田现场开展清水剂Q-03、Q-03(有效含量11%)的加注试验,浓度为200 mg/L,分别测试试验期间污水系统中污水的含油量和原油系统中原油的含水率。

## 2 结果与讨论

2.1 环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比对清水剂浊点的影响

不同环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比的直链聚醚与四乙烯五胺交联后的非离子清水剂Q-01、Q-02、Q-03、Q-04、Q-05、Q-06的浊点见表1。从表1可知,在相对分子质量基本相当时,多乙烯多胺类聚醚清水剂的浊点主要与环氧乙烷、环氧丙烷的比例有关,由于环氧乙烷中极性氧原子含量较环氧丙烷高,所以随着环氧乙烷、环氧丙烷物质的量比的

表1 多乙烯多胺类清水剂的浊点

清水剂	环氧乙烷与环氧丙烷物质的量比	有效含量/%	相对分子质量	溶剂	浊点/℃
Q-01	5:4	55	9800	芳烃	42
Q-02	5:3	55	9500	甲醇	53
Q-03	5:2	54	9600	甲醇	65
Q-04	4:5	55	10 000	芳烃	40
Q-05	3:5	57	9800	芳烃	37
Q-06	2:5	56	9700	芳烃	34

增加,清水剂的亲水性增强,导致其浊点升高。

## 2.2 稀释对清水剂浊点的影响

用芳烃对清水剂 Q-01、Q-04、Q-05、Q-06 按一定比例进行稀释,用甲醇对 Q-02、Q-03 按一定比例进行稀释,稀释后清水剂的浊点见表 2。从表 2 可知,用芳烃对 Q-01、Q-04、Q-05、Q-06 进行稀释后,清水剂的浊点温度随着其有效含量的降低而升高;用甲醇对 Q-02、Q-03 进行稀释,也可得出类似的结论。由于对清水剂进行了稀释,导致其在同样条件下测定浊点时,实际有效组分较未稀释的清水剂低,所以稀释后药剂的浊点高于未经稀释的药剂。

表 2 稀释对清水剂浊点的影响

清水剂	稀释溶剂	有效含量/%	浊点/℃
Q-01	芳烃	55	42
		22	47
		11	55
Q-02	甲醇	55	53
		22	58
		11	63
Q-03	甲醇	54	65
		22	68
		11	73
Q-04	芳烃	55	40
		22	46
		11	53
Q-05	芳烃	57	37
		22	45
		11	52
Q-06	芳烃	56	34
		22	39
		11	46

## 2.3 加注温度对清水剂作用效果的影响

分别在 30、40、50、60、70 ℃ 下考察清水剂的清水效果,结果见图 1。从图 1 可知,由于非离子清水剂的清水过程为破乳过程,在低温(30 ℃)下,清水剂的清水效果均较差;当温度升至 40 ℃ 时,清水剂 Q-01—Q-06 的清水效果均得到大幅改善,但随着温度升高到一定值后,6 种清水剂的清水效果均明显变差。

结合表 1 可以得出,由于非离子清水剂清水过程属于破乳过程,温度过低时,清水剂分子的运动、扩散及水包油型乳化原油界面膜的破裂过程受阻;温度的升高有利于清水剂分子的扩散和水包油型乳化液界面膜的破裂,故当实验温度低于药剂浊点时,清水剂清水效果随温度的升高而改善;当实验温度高于清水剂的浊点温度时,清水剂在水包油型乳状液中的分散性和溶解度受限,清水效果明显变差。

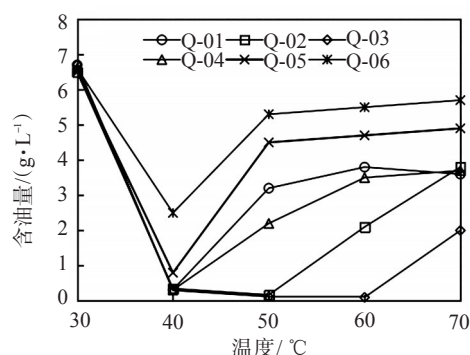


图 1 加注温度对非离子型清水剂作用效果的影响

## 2.4 稀释对清水剂作用效果的影响

用芳烃将清水剂 Q-01、Q-04、Q-05、Q-06 稀释至有效含量为 11%;用甲醇将 Q-02、Q-03 稀释至有效含量为 11%,稀释对清水剂清水效果的影响见图 2 和图 3。从图 2、图 3 可以看出,清水剂被稀释后,最佳加注温度范围得到明显扩大。结合表 1 可知,稀释后的清水剂的最佳使用温度范围也在其浊点范围以内。由于清水剂经稀释后可以有效升高其浊点,所以通过稀释可明显扩大清水剂的最佳使用温度范围。在 40~70 ℃ 范围内,未经稀释时, Q-03 清水效果最佳;经稀释后 Q-03 (11%) 清水效果最佳。

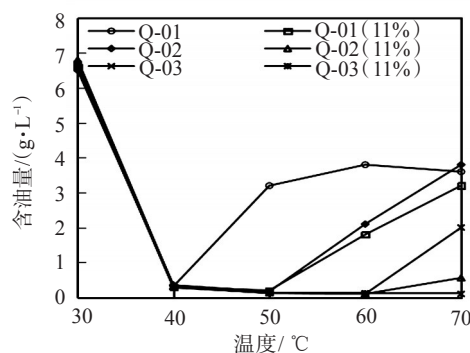


图 2 稀释对清水剂 Q-01、Q-02、Q-03 作用效果的影响

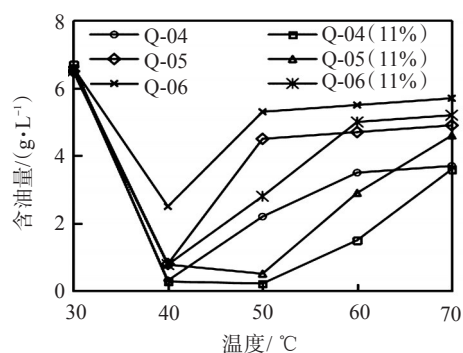


图3 稀释对清水剂Q-04、Q-05、Q-06作用效果的影响

## 2.5 清水剂对污油黏度的影响

清水剂Q-01—Q-06处理污水产生污油的黏度见表3。从表3可知,这6种清水剂处理污水后产生的污油黏度基本与正常原油相当,也从侧面验证,非离子型清水剂Q-01—Q-06作用机理为破乳机理。这是因为阳离子型清水剂的作用机理为絮凝<sup>[12-15]</sup>,其产生的污油黏度明显高于正常原油的黏度;而非离子型清水剂作用机理为破乳,是通过非离子清水剂分子对油水界面膜的破坏、促进油滴的聚并,从而实现清水效果<sup>[16-17]</sup>,所以其产生的污油黏度基本与正常原油相当。

表3 清水剂对原油黏度的影响

温度/ °C	不同清水剂产生污油的黏度/(mPa·s)						
	空白	Q-01	Q-02	Q-03	Q-04	Q-05	Q-06
30	1637	1598	1672	1602	1590	1632	1620
40	1378	1322	1409	1385	1375	1289	1350
50	962	978	956	983	962	955	973
60	532	615	579	595	587	590	582
70	398	386	381	395	396	380	389

## 2.6 清水剂对原油脱水效果的影响

由于渤海某油田原油一级分离器运行温度为70 °C,故在该温度下针对某油田含水率为20%的乳化原油开展了原油脱水实验,总含水量为16 mL。从表4可知,清水剂Q-01—Q-06的加注对原油脱水效果有一定促进作用,对原油脱出水水质有一定的改善作用。由于非离子清水剂清水机理为破乳,可以促进水包油型乳液的破裂,而在乳化原油中可能存在W/O/W的多重乳化现象,非离子清水剂的加注可促进其中水包油乳液的破裂,所以该类清水剂往

往具备促进原油脱水的作用。

表4 清水剂对原油脱水效果的影响

药剂	质量 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	不同时间(min)下的 脱水体积/mL							界面	水色
		10	20	30	40	50	60	70		
P-09	100	0.5	0.8	1.8	4.0	5.0	6.2	7.5	A	C
P-09+Q-01	100+50	0.6	0.8	1.9	4.3	5.6	7.0	8.0	A	C
P-09+Q-01(11%)	100+50	0.7	1.0	2.4	5.0	7.0	8.5	9.5	A	B
P-09+Q-02	100+50	0.5	0.9	2.0	4.3	5.5	7.1	8.0	A	B
P-09+Q-02(11%)	100+50	0.7	1.2	2.6	5.0	7.5	9.2	10.3	A	B
P-09+Q-03	100+50	0.6	0.9	1.9	4.1	5.3	6.7	8.0	A	B
P-09+Q-03(11%)	100+50	0.7	1.2	2.5	5.2	6.5	8.6	9.5	A	B
P-09+Q-04	100+50	0.5	1.1	1.8	4.3	5.1	6.5	7.6	A	B
P-09+Q-04(11%)	100+50	0.7	1.3	2.2	4.7	5.5	7.5	8.7	A	B
P-09+Q-05	100+50	0.4	1.2	2	4.3	5.6	6.9	8.2	A	B
P-09+Q-05(11%)	100+50	0.6	1.7	2.5	5.1	6.3	8.0	9.3	A	B
P-09+Q-06	100+50	0.6	1.1	2.5	4.9	6.0	7.5	9.2	A	B
P-09+Q-06(11%)	100+50	0.8	1.5	3.2	5.5	6.8	8.7	10.0	A	B

注:界面A—界面齐;水质B—浅黄色;水质C—浅棕色。

## 2.7 清水剂Q-03油田现场加注试验

渤海某油田污水处理系统分别由斜板除油器、气浮选器、核桃壳过滤器组成,污水系统收集的污油返回至原油系统与正常原油混合后进行脱水处理。污水处理系统运行温度为70 °C,而在该温度下加注浓度为200 mg/L(按照未经稀释的药剂量进行计算)时,在未经稀释的清水剂中Q-03清水效果最佳,在稀释后的清水剂中Q-03(11%)清水效果最佳。因此针对Q-03与Q-03(11%)分别开展了其在斜板除油器入口的加注实验,结果见表5和表6,加量为200 mg/L。结果表明:Q-03(11%)的清水效果明显优于Q-03,且当污油返回原油流程后,原油系统脱水效果有一定改善。

表5 清水剂Q-03、Q-03(11%)试验期间  
污水系统中的污水含油量

清水剂	不同位置取样的含油量/(mg·L <sup>-1</sup> )				
	斜板 入口	斜板A 出口	斜板B 出口	斜板C 出口	斜板综合 出口
在用阳离子型 清水剂Q-15	19 380	812	765	781	791
Q-03	19 872	578	672	593	625
Q-03(11%)	19 995	125	137	95	121



表 6 清水剂 Q-03、Q-03(11%)试验期间  
原油系统中原油的含水量

清水剂	不同位置取样的含水量/%		
	一级分离器出口	二级分离器出口	电脱出口
在用阳离子型清水剂 Q-15	51	33	3.1
Q-03	48	31	2.3
Q-03(11%)	41	28	1.2

### 3 结论

针对渤海某油田污水,在分子量相当时,用四乙烯五胺交联的不同物质的量比的环氧乙烷、环氧丙烷非离子聚醚清水剂最佳清水效果均有一定的适用温度范围,当温度高于药剂浊点温度时,清水剂效果明显变差;适当提高环氧乙烷的比例,可提高药剂的浊点温度,扩大其最佳效果适用温度范围;当对药剂进行一定稀释,也可提高稀释后药剂的浊点温度,从而扩大该类药剂适用温度范围;由于该类型清水剂的清水机理为破乳,所以其产生的污油较正常原油变化不大,且污油返回原油流程后,对原油的脱水效果有一定改善作用。

建议在对该类清水剂进行室内评价时,可用稀释后的药剂进行评价,避免因浊点问题导致其清水剂效果不佳问题产生;药剂性能确认后,可根据实际情况通过改变环氧乙烷与环氧丙烷物质的量比或调整药剂有效含量的方式对药剂浊点进行调整,以适应油田的实际工况。

#### 参考文献:

[1] 卢磊. 油田聚合物驱采油务处理药剂及工艺研究[D]. 山东:

山东大学, 2008.

- [2] 段明,王虎,张健,等. 旅大 10-1 平台污水处理效果影响因素分析[J]. 中国海上油气, 2010, 22(6): 420-423.
- [3] 刘国荣,徐群,左海强,等. 油田含聚污水絮凝技术研究[J]. 流体机械, 2005, 33(10): 8-10.
- [4] 张育新,康永. 絮凝剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2002, 21(11): 799-803.
- [5] 李义刚,靳晓霞,邹剑,等. 非离子型多支化清水剂的合成及清水性能研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 90-92.
- [6] 王永军,方申文,郭海军,等. 非离子型聚丙烯酰胺的制备及其絮凝性能[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 358-362.
- [7] 靖波,翟磊,张健,等. 海上聚合物驱油田污水处理剂的开发利用[J]. 石油科技论坛, 2014, 33(3): 9-11.
- [8] 吴迪. 化学药剂采出水清水剂的研究和应用进展[J]. 应用科技, 2009, 17(21): 13-17.
- [9] 吴迪,任海燕. 化学驱采出水特性和清水剂研究进展[J]. 油田化学, 2009, 26(2): 228-234.
- [10] 肖清燕,尹先清,孙培京,等. 含聚含油污水处理剂 BHQ-402 的评价[J]. 油田化学, 2013, 30(4): 597-599.
- [11] 翟磊,王秀军,靖波,等. 不同类型清水剂处理油田含聚污水的效果对比[J]. 化工环保, 2016, 36(2): 124-129.
- [12] 山金城. 含聚产出水处理成黏性絮体的影响因素及机理[J]. 工业水处理, 2019, 39(11): 89-92.
- [13] 甘二勇,段明,陈晨,等. 阳离子表面活性剂处理油田含聚合物废水[J]. 化工环保, 2012, 32(5): 401-404.
- [14] 吴迪,任海燕. 化学驱采出水特性和清水剂研究进展[J]. 油田化学, 2009, 26(2): 227-232.
- [15] 方申文,段明,王虎,等. 阳离子聚合物型絮凝剂处理含聚污水的研究[J]. 油田化工, 2011, 40(12): 1355-1359.
- [16] 王曼琳,方申文,王飞,等. 不同类型清水剂对不同原油组界面稳定性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2018, 34(6): 1143-1148.
- [17] 翟磊,王秀军,靖波,等. 不同类型清水剂处理油田含聚污水的效果对比[J]. 化工环保, 2016, 36(2): 124-129.

### Study and Application of Polyethylenepolyamine Polyether in Bohai Oilfield

WANG Jing, XU Chao, HU Wencai, WEI Qiang, CHENG Yan  
(CNOOC EnerTech-Drilling & Production Company, Tianjin 300452, P R of China)

**Abstract:** The factors affecting the effect of polyethylenepolyamine water clarifier produced by crosslinking linear ethylene oxide and propylene oxide with tetraethylene pentamine were studied experimentally. The results showed that the clear water process of this type of water clarifier was a demulsification process. When the temperature was higher than a certain value, the clear water effect of the water clarifier with relative molecular weight of about 10000 was mainly relative to the cloud point of the agent. When the temperature was higher than the cloud point temperature, the clear water effect became significantly worse. The cloud point temperature of the agent was mainly affected by the ratio of ethylene oxide to propylene oxide. The cloud point temperature of the agent increased with the increase of the ratio of ethylene oxide to propylene oxide. Therefore, the applicable temperature range of the water clarifier could be expanded by increasing the ratio of ethylene oxide to propylene oxide. By reducing the effective content of the water clarifier, the cloud point temperature could also be increased, so as to expand the applicable temperature range of the reagent. The injection test of water clarifier Q-03 and Q-03 (diluted by 11%) with the ratio of ethylene oxide to propylene oxide of 5:2 was carried out in the oil field. When the injection concentration was 200 mg/L, the effect of Q-03 (11%) was significantly better than Q-03, which greatly improved the sewage treatment effect in the oil field.

**Keywords:** nonionic water clarifier; cloud point; solubility; dispersal; dilute