

油田抗氧缓蚀剂的复配及研究^{*}

马显刚 宋绍富

(西安石油大学化学化工学院)

摘 要 以油酸基咪唑啉与除氧剂联氨进行复配形成新的复配缓蚀体系。使用静态挂片法及电化学分析法评价其对 P110 钢的缓蚀性能,实验结果表明,当缓蚀剂与除氧剂用量比为 1:1,浓度为 300 mg/L 时缓蚀率可达到 87.24%。同时通过预膜处理的方法对该缓蚀体系的缓蚀性能进行评价,预膜油溶助剂以 5 倍常规加注量为宜,缓蚀剂以 10 倍常规加注量为最好,缓蚀率可达到 87.77%。

关键词 咪唑啉; 氧腐蚀; 电化学分析; 预膜处理

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.01.006

文章编号:1005-3158(2020)01-0017-04

0 引 言

随着世界范围内部分油气资源开发进入中后期,为了提高石油采收率,世界各国研究出了各种提高采收率的工艺,其中注气驱油被世界发达国家广泛应用^[1]。但伴随着石油开采过程中注气技术的应用,随之而来的腐蚀问题也日益凸显,由于井下的腐蚀环境复杂,在注气焖井过程中,若未及时采取相应的防腐措施,可能会造成油管腐蚀事故^[2],同时由于油管腐蚀可能造成泄漏而引发其他环境问题。此外,土壤中的石油也会对环境造成不良影响^[3]。所以针对注气技术带来的油气田氧腐蚀防护和环境保护工作变得刻不容缓。

目前,国内油气田针对氧腐蚀主要采取的防腐措施有:缓蚀剂^[4]、除氧剂、阴极保护、镀层保护、氮化防护及采用玻璃钢管材等。其中阴极保护、镀层保护、氮化防护以及玻璃钢管材使用强度高、安全性较好,但操作难度较大,适应性较差,成本较高,不适用于油管及长输管线使用。本实验采用除氧剂和缓蚀剂复配的方法,可以降低溶解氧腐蚀风险,具有经济性好、适应性强、效率高、操作简单、安全性好等优点,受到广泛关注。由于目前抗溶解氧腐蚀的缓蚀剂研究仍处于实验探索阶段^[5],开展抗氧缓蚀剂的研究和工业应用,意义重大。

本文对油酸基咪唑啉类缓蚀剂与除氧剂联氨在实验室的有效复配进行研究,同时利用静态挂片法及电化学分析方法对常规加注与预膜处理的复配体系进行评价。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

药品:丙酮肟、异抗坏血酸、联氨、亚硫酸钠、乙醇、丙酮、柴油。

仪器:CS2350 电化学测试系统(武汉科思特仪器科技有限公司)、DZ-2BC 电热恒温干燥箱、KQ2200E 超声波清洗器、BSA224S 电子天平、PG-2 试样抛光机。

1.2 材料

本实验挂片选取 P110 材质为实验材料,规格为 50 mm×10 mm×3 mm。模拟水样来自塔河油田,分析结果见表 1。

表 1 塔河油田污水模拟水样部分组分浓度 g/L

项目	浓度
MgCl ₂	11.83
CaCl ₂	30.03
Na ₂ SO ₄	1.08
NaCl	126.22
KCl	70.23

1.3 方法

1) 静态挂片法

塔河油田污水模拟样,溶解氧含量 10.35 mg/L,将处理过的挂片浸没于模拟液中,分别加入 300 mg/L 除氧剂和油酸基咪唑啉缓蚀剂,实验时间 48 h,实验温度 60℃。实验结束后取出试样,用清水清洗试样

^{*} 基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTCG01-11)。

马显刚,西安石油大学化学工程专业 2016 级在读硕士,研究方向:油气田环境保护。通信地址:陕西省西安市雁塔区电子二路 18 号西安石油大学化学化工学院 308 室,710065。E-mail:719906103@qq.com。

表面,再用无水乙醇和丙酮清洗干净,放入干燥器干燥 1 h 后准确称量挂片质量,用公式(1)、(2)分别计算腐蚀速率 r 和缓蚀率 η 。

$$r = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_1)}{S \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中: r 为均匀腐蚀速率, mm/a; m 为实验前试片质量, g; m_1 为实验后试片质量, g; S 为试片表面积, cm^2 ; t 为实验周期, h; ρ 为试片材料密度, g/cm^3 。

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

式中: η 为缓蚀率, %; Δm_0 为空白溶液中腐蚀试样失重量, g; Δm_1 为加药溶液中腐蚀试样失重量, g。

2) 电化学测试法

化学缓蚀率可由动电位极化曲线和电化学阻抗测得,利用动电位扫描测试腐蚀电流密度^[5]。通过电化学阻抗高频区容抗弧半径判断缓蚀效果^[6-8]。使用 CS2350 电化学测试仪器,实验采用三电极体系,以氯化银为参比电极, Pt 或石墨棒为辅助电极,其中扫描范围相对自腐蚀电位为 ± 150 mV,扫描速度为 0.5 mV。测试时需等开路电路稳定后再进行后续测试,实验温度 60℃,电化学数据通过 Cview2 软件进行分析,拟合出极化电位与极化电流密度之间的关系曲线,从而计算缓释效率 η 。电化学阻抗测试频率范围 105 ~ 0.01 Hz,激励正弦波信号幅值为 5 mV,实验温度 60℃。测试结果通过数据拟合于 Nyquist 图。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀体系的选取与评价

2.1.1 静态挂片法腐蚀研究结果

不同除氧剂对挂片缓蚀率的影响见表 2。

表 2 不同除氧剂对挂片缓蚀率的影响

除氧剂	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均失 重/g	腐蚀速率/ ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	缓蚀 率/%
空白		0.013 1	0.258 3	—
联氨	300	0.004 7	0.080 7	68.76
丙酮肟	300	0.006 4	0.110 4	57.23
异抗坏血酸	300	0.009 3	0.16	38.03
亚硫酸钠	300	0.005 9	0.101 0	60.86

表 2 结果表明,氧气对腐蚀有显著影响,除氧剂可有效去除溶液中的氧,达到缓蚀的目的。联氨比丙酮肟、异抗坏血酸、亚硫酸钠能够更有效地防止 P110 试样腐蚀,表现出更高的除氧缓蚀效率。

同时,将除氧剂用量恒定为 300 mg/L,研究缓蚀

剂用量对 P110 试样缓蚀效果的影响,结果见表 3。

表 3 缓蚀剂的用量对缓蚀率的影响

除氧剂	缓蚀剂浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均失 重/g	腐蚀速率/ ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	缓蚀 率/%
咪唑啉类	0	0.013 1	0.258 3	—
	100	0.005 3	0.101 9	66.29
	200	0.004 0	0.065 5	74.65
	300	0.002 0	0.032 9	87.24
	500	0.001 9	0.029 6	88.55

由表 3 可知,当除氧剂用量恒定时,增加缓蚀剂用量,缓蚀效果逐渐增强,当缓蚀剂用量为 300 mg/L 时缓蚀率达到 87.24%,此后再增大缓蚀剂用量,缓蚀率提高并不明显,所以,缓蚀剂与除氧剂用量均为 300 mg/L 时缓蚀效果最佳。

2.1.2 动电位极化曲线研究结果

通过动电位扫描技术测试不同溶液环境的腐蚀电位变化,分别添加浓度为 300 mg/L 的联氨(A)、300 mg/L 的咪唑啉类缓蚀剂(B)、300 mg/L 联氨+300 mg/L 咪唑啉类缓蚀剂混合溶液的极化曲线,实验温度 60℃,利用 CView2 软件进行拟合,拟合曲线见图 1,拟合结果见表 4。

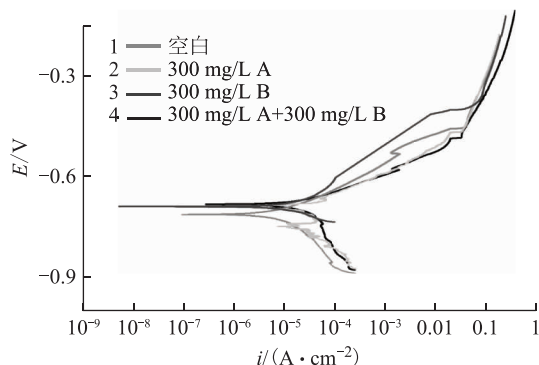


图 1 分别添加除氧剂和缓蚀剂及复配后的极化曲线

由图 1 和表 4 结果可知,在空白模拟液中 P110 挂片的腐蚀电流密度为 $86.31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,而分别加入除氧剂或缓蚀剂后,腐蚀电流密度明显降低,分别降至 $20.63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $23.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。将除氧剂与缓蚀剂复配使用后,腐蚀电流密度进一步降至 $10.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀速率由 $0.410 7 \text{ mm/a}$ 降至 $0.089 41 \text{ mm/a}$,缓蚀率接近 80%。说明新型复配缓蚀剂对氧腐蚀有更好的抑制作用,同时从表 4 中 Tafel 曲线拟合参数变化可知,阴极和阳极过程均受到抑制,说明复配缓蚀剂属于混合抑制型缓蚀剂。

表 4 分别添加除氧剂、缓蚀剂复配后的极化曲线拟合参数

浓度 $C/(\text{mg/L})$	开路电位 E_0/mV	阳极斜率 B_a/mV	阴极斜率 B_c/mV	腐蚀电流密度/ $(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	缓蚀率 $\eta/\%$
空白	-779	163.92	301.87	86.31	0.410 7	—
300 mg/L A	-709	77.83	158.47	20.63	0.138 56	66.26
300 mg/L B	-686	91.23	181.735	23.84	0.241 98	41.08
300 mg/L A+300 mg/L B	-638	53.14	121.31	10.98	0.089 41	78.23

2.1.3 电化学阻抗谱研究结果

通过电化学阻抗技术测试不同溶液环境的腐蚀阻抗变化,分别添加浓度为 300 mg/L 的联氨(A)、300 mg/L 的咪唑啉类缓蚀剂(B)、300 mg/L 联氨+300 mg/L 咪唑啉类缓蚀剂后的阻抗谱图,实验温度 60℃。分别添加除氧剂和缓蚀剂及复配后电化学阻抗谱见图 2。

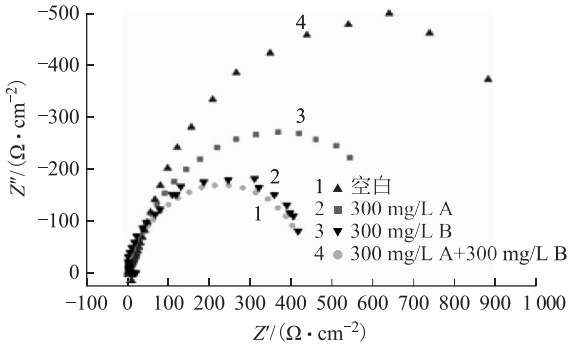


图 2 分别添加除氧剂和缓蚀剂及复配后电化学阻抗谱

由图 2 电化学阻抗谱检测结果可知,加入除氧剂或缓蚀剂体系后,高频区容抗弧半径比空白体系的高频区容抗弧均有不同程度的增大,这与前述极化曲线反映结果一致,表明这两者均可对腐蚀体系产生抑制作用,由容抗弧半径可知缓蚀性能从高到低分别为联氨+咪唑啉类缓蚀剂>联氨>咪唑啉类缓蚀剂。针对氧腐蚀体系,除氧剂与缓蚀剂均具有一定缓蚀效果,但复配使用的缓蚀效果明显优于任何单独使用的效果。

2.2 预膜处理与正常加注的性能评价

预膜处理前,以模拟水为基准,按常规缓蚀剂用量 10 倍(3 000 mg/L A+3 000 mg/L B)称取相应缓蚀剂与除氧剂,溶入油性助剂柴油中,柴油用量为 10 倍缓蚀剂,使缓蚀体系与挂片充分浸泡形成稳定均匀的缓蚀保护膜,再进行常规腐蚀实验,同时与正常加注情况对比。

2.2.1 静态挂片法腐蚀研究结果

以选取的咪唑啉缓蚀剂加联氨体系为实验对象,

模拟现场工况进行实验。模拟现场水样,温度 60℃,溶解氧含量 10.35 mg/L,将准备好的预膜缓蚀剂对挂片做预处理,处理风干后放入模拟液中静态腐蚀 48 h。静态腐蚀实验数据见表 5。

表 5 缓蚀剂不同加注方式的静态腐蚀数据

复配种类	平均失重/g	腐蚀速率/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$	缓蚀率/ %
空白	0.013 10	0.258 3	—
300 mg/L A+300 mg/L B	0.002 00	0.032 9	87.24
预膜处理(Pre)	0.001 84	0.031 6	87.77

通过对比发现,在使用预膜缓蚀剂的条件下同样可以达到缓蚀的目的,在静态腐蚀方面两者均表现出较好的缓蚀性能,但常规加注需要少量多次加注,而预膜缓蚀剂只需要一次性提前预膜处理即可,预膜处理比常规加注缓蚀剂节省了加药成本。

2.2.2 动电位极化曲线研究结果

通过动电位扫描技术测试不同溶液环境的腐蚀电位变化,分别针对空白实验、300 mg/L 联氨+300 mg/L 咪唑啉类缓蚀剂及预膜处理后的极化曲线,实验温度 60℃,利用 CView2 软件进行拟合,拟合曲线见图 3,拟合数据见表 6。

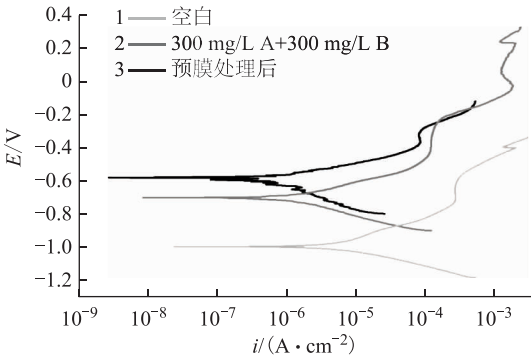


图 3 缓蚀剂不同加注方式的极化曲线

表6 缓蚀剂不同加注方式的极化曲线拟合参数

浓度 $C/(mg/L)$	开路电位 E_0/mV	阳极斜率 B_a/mV	阴极斜率 B_c/mV	腐蚀电流密度/ $(\mu A \cdot cm^{-2})$	腐蚀速率 $(mm \cdot a^{-1})$	缓蚀率 $\eta/\%$
空白	-118.0	96.85	285.37	98.34	0.532 7	
300 mg/L A+300 mg/L B	-713	47.64	112.69	35.43	0.106 9	79.93
预膜处理(Pre)	-588	39.6	107.13	21.55	0.086 3	83.8

由图3和表6拟合数据可知,在未添加缓蚀剂和除氧剂的模拟液中 P110 挂片的腐蚀电流密度为 $98.34 \mu A/cm^2$,而分别加入复配缓蚀剂和进行了预膜处理后腐蚀电流密度均有明显降低,分别降至 $35.43 \mu A/cm^2$ 和 $21.55 \mu A/cm^2$ 。同时腐蚀速率也从 $0.532 7 mm/a$ 分别降至 $0.106 9 mm/a$ 和 $0.086 3 mm/a$ 。依据 NACE 标准 RP-0775-2015 对腐蚀程度的规定,属于轻微腐蚀,同时符合 SY 0007—1999《钢质管道及储罐腐蚀控制工程设计规范》。相对常规复配,加入预膜缓蚀剂在电化学腐蚀情况下表现出了较好的缓蚀效果。

2.2.3 电化学阻抗谱研究结果

缓蚀剂不同加注方式的电化学阻抗谱见图4。

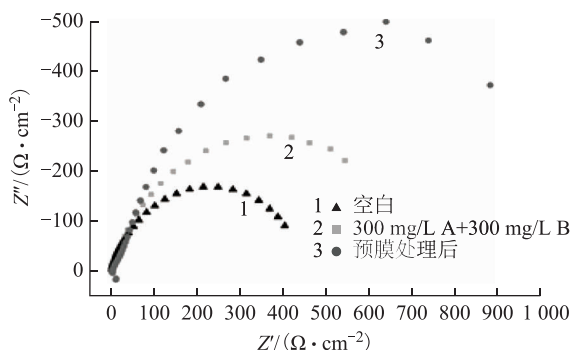


图4 缓蚀剂不同加注方式的电化学阻抗谱

由图4电化学阻抗谱可知,在分别加入复配缓蚀剂和进行了预膜处理后,体系高频区容抗弧半径与空白体系相比,高频区容抗弧半径均有不同程度的增大,这与前述极化曲线反映结果一致,表明这两者均可对腐蚀体系产生抑制作用,由容抗弧半径可知,缓蚀性能从高到低分别为预膜处理>联氨+咪唑啉类缓蚀剂>空白。所以针对氧腐蚀体系预膜处理和常规缓蚀剂与除氧剂复配均可达到缓蚀效果,同时在电化学条件下预膜处理后的缓蚀效果要优于常规加注。

经塔河油田现场测算^[9],采油一厂采取缓蚀措施比未采取缓蚀措施的厂区原油泄漏量减少 150 t/a。

3 结 论

1) 4种除氧剂联氨、异抗坏血酸、丙酮肟、亚硫酸钠对除氧均有一定作用,其中联氨的缓蚀性能最佳。

2) 通过静态腐蚀以及电化学测试,当缓蚀剂与除氧剂用量比为 1:1,使用量为 300 mg/L 时,针对塔河油田含氧模拟液环境下,该缓蚀体系能对 P110 材质进行有效的缓蚀保护,缓蚀效果最好,缓蚀率达到 87.24%。

3) 预膜处理时,以预膜缓蚀剂用量为常规使用量 10 倍时效果最佳,油溶性助剂柴油用量以 10 倍缓蚀剂用量为宜,缓蚀率达到 87.77%。

选用本缓蚀体系对减少注气采油管道腐蚀问题及长输管道腐蚀引起的泄漏问题均有借鉴意义。

参 考 文 献

- [1] 黄建东,孙守港,陈宗义.低渗透油田注空气提高采收率技术[J].油气地质与采收率,2001,8(3):79-81.
- [2] 周鹏,袁宗明,谢英,等.塔河油田集输系统污水腐蚀因素分析[J].油气储运,2008,27(5):45-47.
- [3] 安玉姿.土壤石油污染的危害与修复[J].中国资源综合利用,2017(5):72-73.
- [4] 张学元,邸超,雷良才.二氧化碳腐蚀与控制[M].北京:化学工业出版社,2000:1-60.
- [5] 米力田,黄和,黄汝桥,等.缓蚀剂加注工艺系统研究[J].天然气与石油,1998,16(3):20-29.
- [6] 柏舸,闫莹,周浩,等.带锈青铜文物材料在环境模拟介质中的电化学腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2019,40(2):79-86.
- [7] 高岩,刘鹤鸣.电化学阻抗谱在缓蚀剂研究中的应用进展[J].石油化工腐蚀与防护,2008,25(1):6-9.
- [8] L MADIANOS, G TSEKENIS, E SKOTADIS, et al. A highly sensitive impedimetric aptasensor for the selective detection of acetamiprid and atrazine based on microwires formed by platinum nanoparticles [J]. Biosensors and bioelectronics, 2017(10):268-274.
- [9] 卢智慧,何雪芹,何昶.塔河油田集输管道腐蚀因素及防腐措施[J].油气田地面工程,2015(7):18-20.

(收稿日期 2019-06-04)

(编辑 王薇)