

# 两种新型石油管道防腐技术实验

马立华 新疆油田公司工程技术研究院

**摘要:** 油气田中采用的钻采集输设备材质主要为钢铁, 而钢铁材料抗  $H_2S$  和  $Cl$  离子腐蚀的性能较差, 这使油气管道和设备暴露在  $H_2S$  和  $Cl$  的介质中而受到腐蚀, 除发生全面腐蚀外, 还会发生严重的局部腐蚀。介绍两种新型的石油管道防腐技术, 分别为添加咪唑啉缓蚀剂及 QPQ 技术。实验结果表明: 咪唑啉缓蚀剂在 6%  $NaCl$ +0.6%  $CH_3COOH$  饱和硫化氢溶液中最适宜的添加浓度应为 0.31%~0.41%。经 QPQ 技术处理的实验样本在特定的情况下其抗腐蚀能力是最好的, 经 QPQ 技术处理的管道设备可以长时间在空气中放置, 而且不会生锈、不会变色。

**关键词:** 石油管道; 防腐; 咪唑啉缓蚀剂; QPQ 技术

doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2015.5.008

油田开发中使用注水技术以及采用盐酸进行油井的酸化裂化使油气中  $Cl$  离子的浓度急剧增加。目前, 油气田中采用的钻采集输设备材质主要为钢铁, 而钢铁材料抗  $H_2S$  和  $Cl$  离子腐蚀的性能较差, 这使管道和设备被暴露在  $H_2S$  和  $Cl$  的介质中而受到腐蚀, 除发生全面腐蚀外, 还会发生严重的局部腐蚀<sup>[1-2]</sup>。本文将介绍两种新型的管道防腐技术。

## 1 添加咪唑啉缓蚀剂抑止腐蚀

针对  $H_2S$  造成的腐蚀, 运用添加缓蚀剂的方式进行管道和设备防腐是最为实用的管道保护手段之一。缓蚀剂可分为有机缓蚀剂和无机缓蚀剂, 国内外学者对有机缓蚀剂的作用机理进行了深入的研究, 已基本掌握有机缓蚀剂与金属表面产生化学反应的过程。在有机缓释剂中咪唑啉衍生物具有低毒、无害、高效等优点, 它能够利用自身的化学吸附作用稳定地吸附到金属的表面, 从而有效抑制酸性条件下金属设备的均匀腐蚀<sup>[3]</sup>。将咪唑啉缓蚀剂应用于 N80 专用管, 进行咪唑啉缓蚀剂在  $H_2S$  介质中对油井专用管 N80 钢的缓蚀效率测试实验。

56 °C 温度下在添加了  $1.07 \times 10^{-3}$ 、 $2.15 \times 10^{-3}$ 、 $4.42 \times 10^{-3}$ 、 $5.5 \times 10^{-3}$ 、 $6.58 \times 10^{-3}$ 、 $8.54 \times 10^{-3}$  mol/L 和没有添加咪唑啉缓蚀剂的 6%  $NaCl$ +0.6%  $CH_3COOH$  饱和硫化氢溶液中分别对油井专用管 N80 钢进行实验测试, 通过公式  $p = (y_0 - y_1)/(m \times t)$  与公式  $L = 8.46 P/V$  计算出腐蚀速率。其中  $p$  为失重时的腐蚀速率 ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ),  $y_0$  为金属的初始重量 (g);  $y_1$  为清除了腐蚀产物后金属的重量 (g);  $m$  为金属的表面积 ( $m^2$ );  $t$  为腐蚀进行的时间 (h);  $L$  为腐蚀深度 ( $mm \cdot a^{-1}$ ),  $V$  为金属的密度

( $g \cdot cm^{-3}$ )。再通过公式  $\mu = (S_k - S_i)/S_k$  ( $\mu$  为腐蚀率,  $S_i$  为不加缓蚀剂条件下碳钢的腐蚀速率 ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ );  $S_k$  为加入缓蚀剂条件下碳钢的腐蚀速率 ( $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ )). 计算出腐蚀率, 如表 1 所示。

表 1 添加咪唑啉缓蚀剂后设备腐蚀速率

温度/ °C	添加浓度/ mol · L <sup>-1</sup>	缓蚀剂浓度/ %	缓蚀效率/ %	腐蚀速率/ mm · a <sup>-1</sup>
56	空白	空白		2.257 3
	$1.07 \times 10^{-3}$	0.06	81.9	0.402 4
	$2.15 \times 10^{-3}$	0.11	92.06	0.273 2
	$4.42 \times 10^{-3}$	0.21	94.09	0.233 9
	$5.5 \times 10^{-3}$	0.26	95.02	0.211 5
	$6.58 \times 10^{-3}$	0.31	98.75	0.030 1
	$8.54 \times 10^{-3}$	0.41	99.50	0.012 6

从表 1 可以看出, 在添加了合成的咪唑啉缓蚀剂后, N80 钢的腐蚀速率出现了明显的降低, 而且伴随咪唑啉缓蚀剂浓度的加大, N80 钢的腐蚀速率又出现降低。当缓蚀剂添加量为  $8.54 \times 10^{-3}$  mol/L 时, 油井专用管道钢的腐蚀速率由 2.257 3 mm/a 下降至 0.012 6 mm/a, N80 钢腐蚀速率降低了约 180 倍, 这时的钢材基本变成了耐腐蚀性材料。当继续添加缓蚀剂并达到一定的饱和浓度后, 钢材腐蚀速率减小的程度比刚开始缓慢, 之所以出现这样的情况是因为如果缓蚀剂浓度不断的增大, 缓蚀剂在被试样本表面的吸附量就会增大, 从而使腐蚀的速度减小。如果缓蚀剂已经超过了准确用量时, 缓蚀剂在钢材的表面吸附程度变化不会太大, 所以才出现缓蚀剂用量增大而腐蚀速率变化不大的情况。从表 1 还可以看出, 在腐蚀介质中添加  $6.58 \times 10^{-3}$  mol/L 的咪唑啉缓蚀剂后, 缓蚀效率达到 98.75%, 将咪唑啉缓蚀剂的浓度继续增加, 添加到  $8.54 \times 10^{-3}$  mol/L 时



缓蚀效率就变为了99.50%，这可以说明咪唑啉缓蚀剂在6%NaCl+0.6%CH<sub>3</sub>COOH饱和硫化氢溶液中的最适宜添加浓度应为 $6.58 \times 10^{-3} \sim 8.54 \times 10^{-3}$  mol/L。

## 2 QPQ防腐技术

QPQ (Quench-Polish-Quench) 技术其实质是低温盐浴渗氮+盐浴氧化或低温盐浴氮碳共渗+盐浴氧化<sup>[4]</sup>过程,它具有高耐磨、高抗蚀、微畸变等优点,是一种新的对金属零件表面改性技术。QPQ技术处理的设备表面为四氧化三铁氧化膜,它的抗腐蚀性能要远高于镀铬与镀镍等防护技术,而且QPQ技术工艺还可以代替磷化和发黑与镀镍等比较传统的抗腐蚀工艺。下面结合实验来研究使用QPQ技术后油井专用管N80钢的抗腐蚀性。

将未处理油井专用管N80钢材试样锻造为31 mm × 14 mm × 5 mm的矩形。

首先运用QPQ工艺将31 mm × 14 mm × 5 mm的矩形试样进行清洗,然后将其放入空气炉中,将空气炉加热直到温度达到350℃,并保温30 min左右;然后将其放入加热到570℃的盐浴渗氮炉中进行渗氮处理2 h;2 h后将其从盐浴渗氮炉中取出,直接放入到温度为345℃的盐浴氧化炉中进行氧化,氧化时间为30 min;最后将其取出放入到温度为80℃的热水中进行清洗(试验中所使用的盐浴氧化用盐为QPQ技术专用盐,试验过程中所使用的氰酸根其含量应为36.2%)。

准备3个试样,分别为经QPQ处理试样、未做任何处理试样、已经过渗氮处理的试样,将它们分别放在温度为45℃的11%NaCl+0.2%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>蒸馏水溶液中进行浸泡;然后使用精度为10<sup>-4</sup>g的电子天平进行测量,查看试样浸泡前和浸泡后的质量并进行对比,计算出腐蚀后质量的变化,将每一个工艺的3~4个实验样本腐蚀后所产生的质量损失平均值作为这一项工艺腐蚀产生的质量损失。最后根据实验样本的钢铁密度(以7.8 g/cm<sup>3</sup>为准计算)、腐蚀表面积及产生的腐蚀质量损失平均值,计算出腐蚀速率。

在11%NaCl+0.2%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>蒸馏水溶液中进行实验的样本,经QPQ处理后样本腐蚀速率为10.20 mm/a,未经处理的实验样本其腐蚀速率为31.20 mm/a,经过渗氮处理的实验样本其腐蚀速率为17.70 mm/a。为更清晰表明实验结果,将经过腐蚀试验后的实验样本的截面形貌分别进行了X射线的衍射分析和观察,3个实验样本在蒸馏水溶液中经过腐蚀后的截面形貌如图1所示。

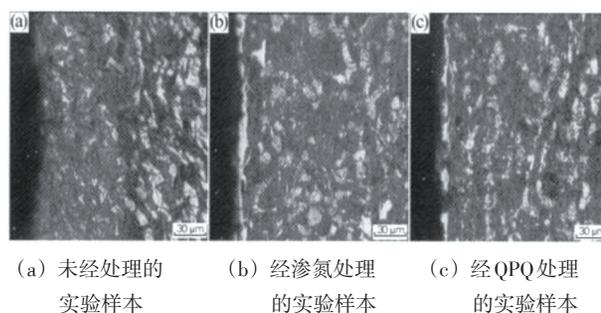


图1 试验样本腐蚀后的截面形貌

从以上实验结果可以看出,经过渗氮处理的实验样本的腐蚀速率是未经处理的实验样本的腐蚀速率的57%,经QPQ技术处理的样本腐蚀速率是未经处理的实验样本的腐蚀速率的32%,是经过渗氮处理实验样本腐蚀速率的58%。因此可以证明,经QPQ技术处理的实验样本在特定的情况下其抗腐蚀能力是最好的,经QPQ技术处理的管道设备可以长时间的在空气中放置,而且不会生锈、不会变色。

在油气田生产中,有很多石油管道下井之前就已经产生化学反应,变得锈迹斑斑。经过QPQ技术处理的石油管道在下井之前暴露在空气中的这一段时间,其抗腐蚀性能要远远高于经过渗氮处理的试样和未经处理的原材料实验样本。要想降低油气管道在下井之前的腐蚀速率可以使用QPQ技术。对于在井下的含氧性腐蚀介质,经QPQ技术处理的实验样本其抗蚀性也将远远高于未经处理的实验样本和经过渗氮处理的实验样本。

## 3 结语

石油管道防腐蚀已成为石油化工企业特别关注的问题,如何利用最佳技术实现效益最大化一直都是研究的热点。本文结合实验得出结论,添加缓蚀剂和运用QPQ技术对于管道防腐具有一定的应用价值。

### 参考文献

- [1] 宋佳佳,裴峻峰,邓学风,等. 海洋油气井的硫化氢腐蚀与防护进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33 (8): 648-651.
- [2] 黄本生,卢曦,刘清友. 石油钻杆H<sub>2</sub>S腐蚀研究进展及其综合防腐[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23 (3): 205-208.
- [3] 刘瑕,郑玉贵. 流动条件下两种不同亲水基团咪唑啉型缓蚀剂的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25 (4): 713-718.
- [4] 王亚昆. 潜油泵机组防硫化氢腐蚀方案探讨[J]. 油气田地面工程, 2009, 28 (10): 75-76.

(栏目主持 杨 军)

