

低比例甲醇汽油对金属的腐蚀研究

张娟利, 黄勇, 张新庄, 王仙仙, 杨天华

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075)

摘要: 目的 减轻甲醇汽油的腐蚀性。方法 以汽车油路系统常用的紫铜、黄铜、钢、铁、铝等金属材质为研究对象, 采用金属试片的腐蚀度和颜色变化相结合的方法, 分析判断甲醇汽油的腐蚀性, 通过考察不同金属试片在不同含量甲醇汽油、含水甲醇汽油以及添加缓蚀剂甲醇汽油中的腐蚀情况, 分析甲醇汽油腐蚀的主要原因, 并根据缓蚀机理筛选缓蚀剂。结果 低比例甲醇汽油对不同金属材质都有明显的腐蚀作用, 与 93[#]汽油相比, 加入 5% (体积分数) 的甲醇就能使紫铜、黄铜、钢、铝的腐蚀度增加一倍以上。少量水分可加剧甲醇汽油的腐蚀, 但当水含量达到一定程度时, 腐蚀度减小。缓蚀剂 B 对铜系金属材质的腐蚀有较好的抑制作用, 缓蚀剂 C 对铁片腐蚀有较好的抑制作用, 复配缓蚀剂 H 对所选金属材质都有良好的缓蚀效果, 可使紫铜、黄铜、铁和铝的缓蚀率分别减小 82.1%、81.5%、85.3% 和 89.5%。结论 复配的缓蚀剂能够有效地减缓甲醇汽油对金属的腐蚀。

关键词: 甲醇汽油; 金属腐蚀; 腐蚀机理; 腐蚀度; 缓蚀剂

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)08-0034-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.006

Corrosion of Low Proportional Methanol Gasoline on Metal

ZHANG Juan-li, HUANG Yong, ZHANG Xin-zhuang, WANG Xian-xian, YANG Tian-hua

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to mitigate the corrosion of methanol gasoline. **Methods** Commonly used metal materials such as copper, brass, iron, steel and aluminum in the automotive oil system were studied as the objects. A method combining degree of metal corrosion and color change was developed to determine corrosion performance of methanol gasoline. The corrosion effects of metal slice immersed in methanol gasoline with different contents, water-added methanol gasoline and inhibitor-added methanol gasoline were investigated. Main reasons for corrosion in methanol gasoline were analyzed. Corrosion inhibitor was screened according to corrosion mechanism. **Results** Low proportional methanol gasoline had obvious corrosion effect on all kinds of metal materials. Compared with 93[#] gasoline, addition of 5% methanol would double the degree of corrosion for copper, brass, iron, steel and aluminum. Adding small amounts of water would exacerbate corrosion of methanol gasoline. But when the water content reached a certain level, the degree of corrosion became less. Inhibitor B had a good corrosion inhibition effect on copper-based metal material, while inhibitor C had a good corrosion inhibition effect on iron-based metal material. Combined inhibitor H had a good corrosion inhibition effect on all selected metal materials, which could reduce the corrosion

收稿日期: 2016-04-22; 修订日期: 2016-06-17

Received: 2016-04-22; Revised: 2016-06-17

基金项目: 陕西延长石油(集团)有限责任公司项目(ycsy2015ky-B-20)

Fund: Supported by the Program of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd (ycsy2015ky-B-20)

作者简介: 张娟利(1972—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为清洁燃料技术研究。

Biography: ZHANG Juan-li (1972—), Female, Senior engineer, Research focus: clean fuel technology.

rates of copper, brass, iron and aluminum by 82.1%, 81.5%, 85.3% and 89.5% respectively. **Conclusion** Combined inhibitor can effectively reduce the corrosion of methanol gasoline on metal materials.

KEY WORDS: methanol gasoline; corrosion of metals; corrosion mechanism; degree of corrosion; corrosion inhibitors

随着我国汽车保有量的逐年增加,对车用燃料的需求也相应增加。目前,甲醇作为一种产能过剩的低值燃料,可以与汽油混合进行掺烧。近年来,甲醇汽油作为一种新型清洁能源,在国内受到了广泛的关注,并掀起了甲醇汽油研究的热潮。

甲醇具有较强的极性,化学性质活泼^[1],能使汽油的物理化学性质发生较大的变化,对汽车油路系统金属的腐蚀产生显著的影响^[2-3]。目前,甲醇汽油对发动机燃油系统的金属造成的腐蚀问题,是制约甲醇燃料发展的关键问题之一^[4-5],因此研究甲醇汽油腐蚀性的意义重大。

防止甲醇汽油产生腐蚀的途径主要有两个:一是改变发动机金属材质,使用耐腐蚀材料制造发动机;二是在燃料中加入缓蚀剂^[6]。其中,加缓蚀剂的方法简单,成本低。根据甲醇的性质以及甲醇汽油生产、运输、贮存的条件,以甲醇汽油储运及使用过程中接触的紫铜、黄铜、钢、铁、铝等典型易腐蚀金属材料为研究对象,通过考察其在不同条件下的腐蚀程度,探究甲醇汽油腐蚀金属的主要原因,并以此指导缓蚀剂的选用。

1 试验^[7-10]

1.1 试剂及材料

原料为 H62 黄铜片、T2 紫铜片、45[#]钢片、铸铁片和铸铝片(2024 变形铝合金),以上金属腐蚀试片的尺寸均为 50 mm×25 mm×2 mm。

所用试剂包括市售 93[#]汽油、工业甲醇(合格品)、丙酮(分析纯)、盐酸(36%~38%)、浓

硝酸(69.8%)、正丁醇(分析纯)、苯并三唑(分析纯)、甲基苯并三唑(分析纯)、十二烷基磺酸钠(分析纯)。

1.2 方法

- 先用 180 目砂纸粗磨,再用 320 目砂纸细磨,然后用细毛刷清洁试件表面,最后用镊子夹取在丙酮中洗涤后,空气中晾干备用。腐蚀试验步骤如下:
- 1) 将不同金属试片放入表 1 所示的去膜剂中进行去膜处理,处理完的试片依次进行洗涤、干燥、称量,并记录颜色。
 - 2) 在试管中分别注入 50 mL 配制好的甲醇汽油,用尼龙线将已称量的金属片悬挂于试管中,塞上软木塞后再密封。
 - 3) 在 50 ℃下,连续试验 15 d(360 h),用恒温水浴控温(50±0.2) ℃。
 - 4) 试验完后,取出试件,在丙酮中洗涤,空气中晾干,干燥器中干燥(30 min)后,取出称量,并记录试片的颜色。用放大镜观察和记录试片表面现象以及有无点蚀情况。
 - 5) 将腐蚀试片放入相应的去膜剂中,按表 1 条件去除试片表面的腐蚀产物至恒重。
 - 6) 用式(1)计算金属试片的质量变化情况。

$$v^{-}=\frac{m_0-m_1}{S}$$

(1)

式中: v^{-} 为金属的腐蚀度(g/m^2); m_0 为试件腐蚀前的质量(g); m_1 为腐蚀并经除去腐蚀产物后试件的质量(g); S 为试件暴露在腐蚀环境中的表面积(m^2)。

表 1 不同金属试片的去膜剂和去膜条件
Table 1 Removers of various metals and removal conditions

Specimen material	Remover	Conditions of film removal	Loss of blank film removal/g
Copper, Brass	20%Hydrochloric acid solution	Room temperature,3 min	≤0.0002
Aluminum	70%Nitric acid solution	Room temperature,3 min	≤0.0002
Iron, Steel	20% Hydrochloric acid solu-tion+preservative T	Room temperature,3 min	≤0.0002
Stainless steel	10%Nitric acid solution	60 ℃, to wash up	≤0.0002

2 结果及讨论

2.1 甲醇含量对甲醇汽油中金属腐蚀的影响

向 93#汽油中加入体积分数分别为 5%、10%、15%、20%、25%的甲醇（依次称作 M5、M10、M15、M20、M25 甲醇汽油），混均后，进行腐蚀试验，考察金属试片的颜色变化及腐蚀度。图 1 为不同甲醇含量的甲醇汽油对金属的腐蚀度，图 2 为不同甲醇含量的甲醇汽油对紫铜的腐蚀结果，图 3 为 M15 甲醇汽油对不同金属片的腐蚀结果。

由图 1 可以看出：甲醇对所选金属都有腐蚀作用，在汽油中加入 5%的甲醇可以明显地增加其腐蚀性；甲醇汽油对不同金属的腐蚀程度不同，其中，铜片的腐蚀度最大，钢片次之，铁片较小，铝片最小；随着汽油中甲醇含量的增加，不同金属的腐蚀度均有不同程度的增加，其中，铜片的增加幅度最

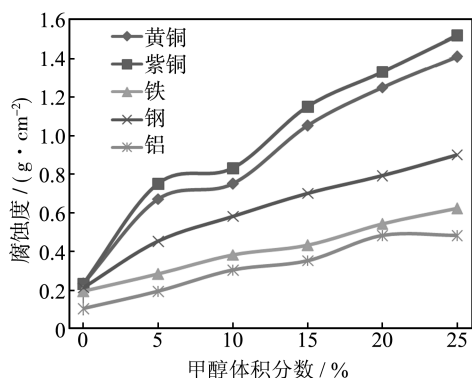


图 1 甲醇含量对金属腐蚀的影响

Fig.1 Effect of methanol content on corrosion of metals

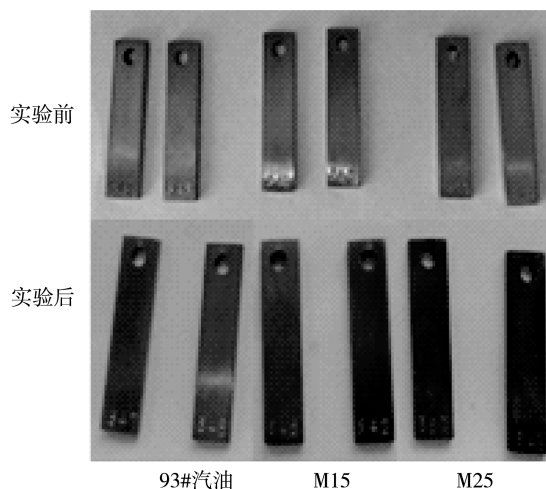


图 2 不同甲醇含量的甲醇汽油对紫铜的腐蚀结果

Fig.2 Corrosion results of methanol content of methanol gasoline on copper

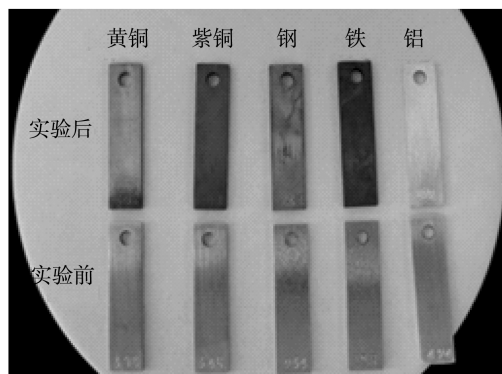


图 3 M15 甲醇汽油对金属片的腐蚀结果

Fig.3 Corrosion results of M15 methanol gasoline on metal specimen

大，钢片次之，铝片最小。由图 2 可以看出，实验前后，紫铜片的颜色发生明显变化，且随着甲醇含量的增加，颜色逐渐加深，可见不同比例甲醇汽油对铜片都有明显的腐蚀作用，且随着甲醇含量的增加，腐蚀程度加大。由图 3 可以看出，M15 甲醇汽油使不同金属片失去了原有光泽，其中，黄铜上出现了黑色的痕迹，紫铜表面颜色加深，呈砖红色，钢片上出现了褐色的斑点，铁片的颜色加深，并有褐色斑点，而铝片的颜色变化不大。分析其原因，这主要是因为工业甲醇中含有一定量的杂质，主要为酸、醛、胺、硫化物和金属等^[1,10]。另外，甲醇易吸收周围环境的水分、二氧化碳和其他物质，从而为金属的电化学腐蚀提供了条件，增大了甲醇汽油的腐蚀性。随着甲醇含量的增加，油品中的腐蚀性杂质的含量增多，腐蚀性增强。

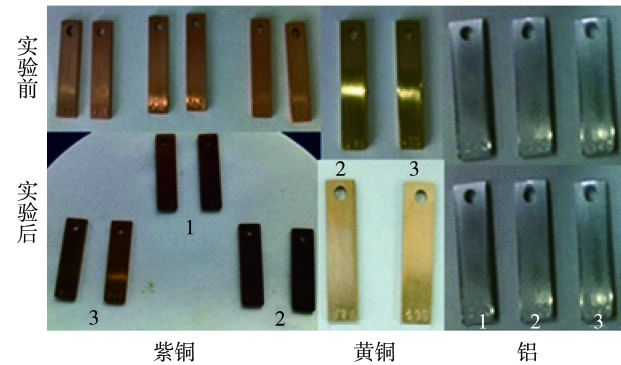
2.2 水含量对甲醇汽油金属腐蚀的影响

选择腐蚀作用明显的黄铜、紫铜以及铝片进行含水量对甲醇汽油腐蚀性的影响实验。分别向 M15 甲醇汽油中加入体积分数为 0%、0.4%、0.8%的空气饱和后的蒸馏水，考察其对金属的腐蚀作用，结果见表 2 和图 4。

表 2 水含量对甲醇汽油腐蚀性的影响

Table 2 Effect of water content on the corrosion of methanol gasoline

Material	Water content/%	Corrosion degree/(g·m ⁻²)
Copper	0	1.004
	0.4	1.061
	0.8	0.782
Brass	0	0.846
	0.4	0.861
	0.8	0.858
Aluminum	0	0.337
	0.4	0.344
	0.8	0.270



注：图中 1、2、3 分别表示金属在含水量为 0%、0.4%、0.8% 的甲醇汽油中的腐蚀结果。

图 4 含水甲醇汽油对金属的腐蚀结果

Fig.4 Metal corrosion results of water-added methanol gasoline

由表 2 可以看出：相同含水量的甲醇汽油，对紫铜的腐蚀相对较大；对同一金属材质而言，随着甲醇汽油中含水量的增加，金属的腐蚀度先增加后减小。在含水甲醇汽油中，同时存在化学腐蚀和电化学腐蚀。一方面，水中的溶解氧使金属发生氧去极化的电化学腐蚀^[10]（即金属发生原位氧化反应），在金属表面生成了一层不溶于水的、致密金属氧化物薄膜，将金属与介质隔离开来，有效减缓了介质对金属的进一步腐蚀，在此类腐蚀中，氧含量是影响腐蚀程度的主要因素。另一方面，工业甲醇中含有的微量胺、醛、酸、硫化物和金属等杂质，在水存在的环境下，又使金属发生化学腐蚀反应。当水的加入量较少时，水中的含氧量有限，所生成的金属氧化物薄膜比较薄或还不足以完全覆盖金属的外表面，金属的化学腐蚀可以持续进行，同时，水的存在使腐蚀速度加快，所以金属的腐蚀度较大。随着加水量的增多，甲醇汽油中的含氧量增多，金属的氧化腐蚀逐渐占据主导地位，当金属氧化物锈层达到一定厚度并均匀地覆盖在金属表面时，会影响氧和腐蚀介质的扩散，并阻止金属的电化学反应，使金属的腐蚀度大幅度减小。

由图 4 可以看出，在 50℃ 的含水甲醇汽油中放置 15 d 后，紫铜的颜色变化最大，黄铜次之，而铝片几乎没有变化。当甲醇汽油中的水含量从 0%、0.4% 增加到 0.8% 时，紫铜的颜色先变深后变浅，比色板色度从 3 a 变化到 2 a。与不含水甲醇汽油中的腐蚀现象相比，铜片表面颜色加深，但失重变小。铜在水存在的条件下加热，首先与水中的氧气反应生成砖红色的氧化亚铜，氧化亚铜极难溶于水，覆盖在铜片的表面形成了一层氧化保护膜，

有效地阻止了铜片的进一步腐蚀。随着含水量的增加，水中剩余的氧缓慢地与甲醇发生氧化反应生成甲酸，甲酸再与铜片表面的氧化膜反应，使氧化亚铜溶解，从而使铜片表面的颜色变浅。黄铜为铜锌合金，锌较铜活泼，首先发生氧化反应，生成黑色的氧化锌，使黄铜表面出现黑色痕迹。铝是一种活泼金属，极易和氧反应生成氧化铝，并在金属表面形成一层灰色致密的薄膜，这层薄膜十分坚固，将金属和外界完全隔开，从而保护内部的铝不再受到氧的侵蚀^[10]。可见，在不含水甲醇汽油中，金属主要发生了缓慢的酸腐蚀和金属氧化腐蚀，而含水甲醇汽油中发生的是快速的金属氧化和缓慢的酸腐蚀。

为确定低比例甲醇汽油中酸腐蚀对金属片腐蚀度的贡献大小，考察了甲醇氧化对甲醇汽油 pH 值的影响，结果见表 3。

表 3 甲醇汽油中的含水量与 pH 值的关系

Table 3 Relationship between water content and pH value of methanol gasoline

Methanol content (vt)/%	Add water (vt)/%	pH value (after15 d)
0	0.04	7
15	0.12	6.6
30	0.24	6.0
100	0.8	4.6

甲醇中的腐蚀性物质主要来源于甲醇生产过程中含有的杂质，储存过程中吸收的少量水分和二氧化碳，被空气缓慢氧化生成的甲酸，被细菌发酵产生的少量有机酸以及甲醇燃烧产生的甲醛、甲酸等，这些都会对金属产生较为严重的腐蚀。甲酸是有机酸中的最强酸，具有较强的腐蚀性。所以，在甲醇汽油的调制过程中，加入碱性或弱碱性的添加剂将更有利于甲醇汽油中金属的防腐^[11-12]。

2.3 缓蚀剂的作用机理及筛选

2.3.1 缓蚀剂的缓蚀机理

有机缓蚀剂分子通常同时具有极性基团与非极性基团^[13-14]。极性基团中含有氮、氧、磷、硫等元素，这些元素均含有孤对电子，而且电负性大。有机缓蚀剂通过极性基团牢固地吸附在金属表面，而非极性基团排列在介质中，一方面有效地隔离金属与腐蚀介质的接触，阻碍腐蚀反应产物的扩散，另一方面改变了双电层结构，提高腐蚀反应的活化能，最终减缓金属的腐蚀。

2.3.2 缓蚀剂的筛选

在众多缓蚀剂中,含有金属离子的添加剂会增加汽油的灰分,同时增加尾气中金属氧化物颗粒的排放^[15],所以不予考虑。高分子酯类的沸程偏高,添加量偏大,不仅增加汽油蒸馏的残留量,而且增

加汽油实际胶质含量^[16],不是理想的选择。B 和 C 是相对理想的甲醇汽油添加剂,同时 A 作为助溶剂对抑制金属腐蚀有一定的作用。文中分别考察 A、B、C 及复配缓蚀剂 H 对金属片腐蚀的抑制作用,结果见表 4。

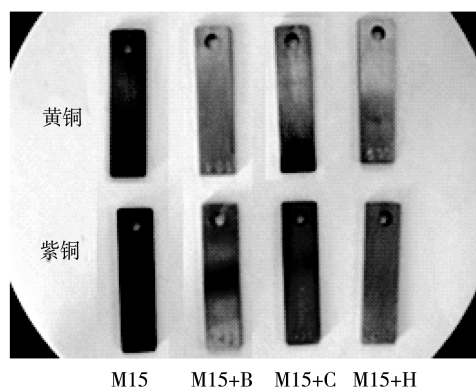
表 4 缓蚀剂的缓蚀效果
Table 4 Inhibition effect of corrosion inhibitors

Material	Corrosion degree/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)					Inhibition efficiency/%			
	Blank	A	B	C	H	A	B	C	H
Copper	1.051	0.657	0.194	0.575	0.188	37.5	81.5	45.3	82.1
Brass	1.156	0.734	0.228	0.649	0.214	36.5	80.3	43.9	81.5
Iron	0.483	0.257	0.104	0.111	0.071	46.7	78.4	77.1	85.3
Aluminum	0.192	0.091	0.091		0.020	52.6	52.6		89.5

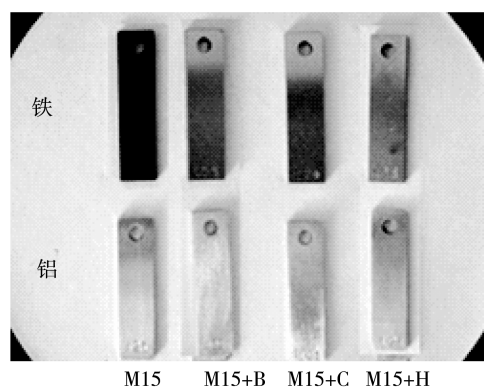
由表 4 可以看出:A 作为相稳定添加剂,对甲醇汽油的金属腐蚀有一定的抑制作用,其对紫铜、黄铜、钢和铝片的缓蚀率分别为 37.5%、36.5%、46.7%和 52.6%;B 对铜片腐蚀具有较好的抑制作用,在相稳定剂的基础上,可使紫铜的腐蚀失重再减 45.6%,但对铁片的抑制效果相对较差,对铝片

则无缓蚀作用;C 对铁片的缓蚀效果明显,但对铜片的效果较差;复配缓蚀剂对四种金属片的腐蚀都有很好的抑制作用,可使紫铜、黄铜、铁和铝片的缓蚀率分别达到 82.1%、81.5%、85.3%和 89.5%。

图 5 为不同缓蚀剂对金属片的缓蚀效果对比,图 6 为四种介质对黄铜和紫铜的腐蚀程度对比。



a 对黄铜片和紫铜片腐蚀的抑制效果



b 对铁片和铝片腐蚀的抑制效果

图 5 添加剂对不同金属片腐蚀的抑制效果对比

Fig.5 Comparison of the inhibition effect of different additives on metal: a) the corrosion inhibition effect on copper and brass; b) the corrosion inhibition effect on iron and aluminium

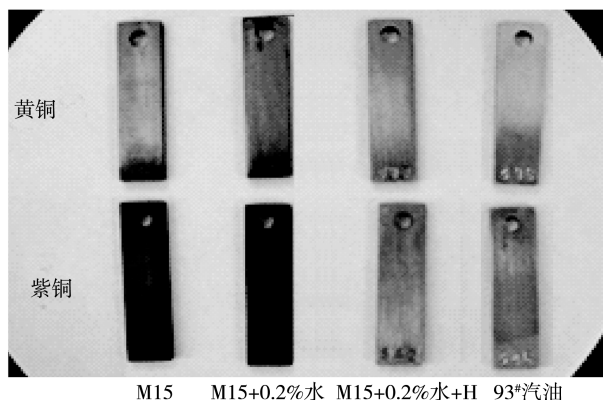


图 6 四种介质对黄铜和紫铜的腐蚀程度对比

Fig.6 Comparison of corrosion degree on copper and brass in four kinds of medium

由图 5 可以看出,在含有缓蚀剂 B、C、H 的甲醇汽油中,黄铜、紫铜、铁和铝片的腐蚀程度较在空白 M15 甲醇汽油中均有所降低。其中在加入 B 的 M15 甲醇汽油中,黄铜、紫铜和铁片的腐蚀程度改善明显,而铝片的颜色变化不大。缓蚀剂 H 对试验的四种金属片的腐蚀都有较好的抑制作用。

对比图 6 腐蚀介质为 M15 和 M15+0.2%水的试片的腐蚀结果,可以看出,加入 0.2%的水可明显增加 M15 甲醇汽油的腐蚀性,与在空白 M15 甲醇汽油中相比,黄铜、紫铜的颜色加深。对比后三组试片的颜色可以看出,缓蚀剂 H 对含水甲醇汽油

中紫铜、黄铜的缓蚀效果显著，含 H 的含水甲醇汽油的腐蚀性与其 93[#]汽油的腐蚀性相当。

3 结论

1) 甲醇是引起低比例甲醇汽油中金属腐蚀的主要因素，随着油品中甲醇含量的增加，金属的腐蚀程度加大。

2) 甲醇汽油对不同金属的腐蚀程度不同，其中紫铜和黄铜更易受到腐蚀。

3) 相同含水量的甲醇汽油对紫铜的腐蚀相对较大，随着甲醇汽油中含水量的增加，金属的腐蚀度先增大后减小。

4) 相稳定添加剂 A 对甲醇汽油中金属的腐蚀有一定的抑制作用，复配缓蚀剂对甲醇汽油及含水甲醇汽油中的金属腐蚀都有良好的抑制作用。

参考文献

- [1] 赵建军. 甲醇生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
ZHAO Jian-jun. Methanol Production Process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.
- [2] 贾伟艺. 甲醇汽油对金属的腐蚀研究[J]. 现代化工, 2014, 34(6): 52—54.
JIA Wei-yi. Study of Metal Corrosion by Methanol Gasoline[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(6): 52—54.
- [3] 王志强, 吴黎明, 张晴, 等. 甲醇汽油对汽车发动机金属材料腐蚀的测定[J]. 石油化工应用, 2011, 30(5): 30—32.
WANG Zhi-qiang, WU Li-ming, ZHANG Qing, et al. The Laboratory Determination Method of Corrosion Rate for Metallic Materials in Automobile[J]. Petrochemical Industry Application, 2011, 30(5): 30—32.
- [4] 李文乐. 甲醇汽油在国内外应用情况及分析[J]. 化工进展, 2010, 29(3): 457—464.
LI Wen-le. Methanol Gasoline and Its Application Analysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(3): 457—464.
- [5] 张晓勇, 司利增, 戴广超. 甲醇汽油推广应用遇到的问题及对策[J]. 公路与汽运, 2010(5): 22—24.
ZHANG Xiao-yong, SI Li-zeng, DAI Guang-chao. The Problems and Countermeasures in the Application of Methanol Gasoline[J]. Highways & Automotive Applications, 2010(5): 22—24.
- [6] 吴耀曲, 郭四虎. 甲醇汽油金属腐蚀抑制剂的应用研究[J]. 内燃机, 2008(2): 52—54.
WU Yao-qu, GUO Si-hu. A Study on the Corrosion Inhibitors for Methanol-based Gasoline[J]. Internal Combustion Engines, 2008(2): 52—54.
- [7] GB/T 391-77—1988, 发动机润滑油腐蚀度测定法[S].
GB/T 391-77—1988, Determination of Corrosion of Engine Oil[S].
- [8] GB/T 378-92—1990, 发动机燃料铜片腐蚀试验法[S].
GB/T 378-92—1990, Engine Fuel Copper Corrosion Test Method[S].
- [9] SH/T 0195-92—2000, 润滑油腐蚀试验法[S].
SH/T 0195-92—2000, Lubricants Corrosion Test Method[S].
- [10] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
WEI Bao-ming. Metal Corrosion Theory and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [11] 王建辉. 浅析低温甲醇洗装置中的腐蚀及预防措施[J]. 大氮肥, 2010, 33(3): 155—157.
WANG Jian-hui. Discussion on the Corrosion in Rectisol Unit and Precautions[J]. Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry, 2010, 33(3): 155—157.
- [12] 周建成, 张永先. 粗甲醇对设备的腐蚀[J]. 山东工业技术, 2012(3): 20.
ZHOU Jian-cheng, ZHANG Yong-xian. Crude Methanol Equipment Corrosion[J]. Shandong Industrial Technology, 2012(3): 20.
- [13] 陈振宇. 缓蚀剂开发与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
CHEN Zhen-yu. Development and Application of Corrosion Inhibitor[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [14] 天华化工机械及自动化研究设计院. 腐蚀与防护手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Tianhua Institute of Chemical Machinery and Automation. Corrosion and Protection Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [15] 刘俊华, 曹祖宾, 赵德智, 等. 汽油抗爆剂的研究进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2004, 24(3): 48—52.
LIU Jun-hua, CAO Zu-bin, ZHAO De-zhi, et al. Research Progress of Gasoline Antiknock Additives[J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2004, 24(3): 48—52.
- [16] 张新庄, 张娟利, 黄勇. 车用低比例甲醇汽油的胶质实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(6): 543—546.
ZHANG Xin-zhuang, ZHANG Juan-li, HUANG Yong. Experimental Study on the Gum in Low Proportion Methanol Gasoline for Vehicle[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2012, 41(6): 543—546.