

页岩气压裂返排液处理过程中的腐蚀防护技术

王娟^{1,2,3}, 燕永利¹, 杨志刚^{2,3}

(1.西安石油大学 化学化工学院, 西安 710065; 2.陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710075; 3.陕西省陆相页岩气成藏与开发重点实验室(筹), 西安 710075)

摘要: **目的** 为页岩气压裂返排液处理过程中的腐蚀防护问题提供技术支持。**方法** 首先分析压裂返排液的特点, 在此基础上详细分析页岩气压裂返排液处理过程中的腐蚀防护技术, 即合理选用材料、缓蚀剂技术、涂层技术和阴极保护技术, 并分析各种技术的优缺点。**结果** 页岩气压裂返排液处理过程中应多选用非金属材料; 应尽量选择具有良好可溶性和水中分散性、毒性小的缓蚀剂; 涂层往往需要与其他技术联合使用; 阴极保护技术目前应用较少, 应加大推广力度。**结论** 对于具体的页岩气压裂返排液处理工程, 需要根据腐蚀环境、成本及现场工人操作水平等进行综合评估, 选取合适的防护方法。实际运用时, 需在结合以往经验的同时评价筛选最新的技术, 尽量采用最新技术, 同时需要多种技术联合使用, 才能确保设备安全。

关键词: 页岩气; 压裂返排液; 涂层; 缓蚀剂; 阴极保护; 腐蚀

中图分类号: TE39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)08-0063-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.011

Corrosion Protection Technology in the Treatment of Fracturing Flow-back Fluid of Shale Gas

WANG Juan^{1,2,3}, YAN Yong-li¹, YANG Zhi-gang^{2,3}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd, Xi'an 710075, China; 3. Shaanxi Key Laboratory of Lacustrine Shale Gas Accumulation and Exploitation (under Planning), Xi'an 710075, China)

ABSTRACT: **Objective** To provide technical support for corrosion protection in the treatment of fracturing flow-back fluid of shale gas. **Methods** Characteristics of fracturing fluid return fluid were introduced firstly, and then corrosion protection technology was introduced in details, such as reasonable selection of materials, corrosion inhibitor technology, coating technology, cathodic protection technology and the advantages and disadvantages of all technologies. **Results** Non metallic materials should be used in the treatment of fracturing flow-back fluid of shale gas. Corrosion inhibitor should be as far as possible with good solubility, water dispersion and small toxicity. Coatings were often used in combination with other technologies. Cathodic protection technology has not been widely used, thus it should be promoted. **Conclusion** For a specific treatment of fracturing flow-back fluid of shale gas, proper protection methods should be selected based on the comprehensive assessment on corrosion environment, cost and the operation level of the field workers. In practical use, new technologies should be assessed and selected

收稿日期: 2016-04-12; 修订日期: 2016-06-30

Received: 2016-04-12; Revised: 2016-06-30

作者简介: 王娟(1980—), 女, 工程师, 主要从事油气田水处理相关研究工作。

Biography: WANG Juan (1980—), Female, Engineer, Research focus: oil and gas field water treatment.

based on past experiences. New technology should be adopted as far as possible. Meanwhile several technologies should be combined so as to guarantee equipment safety.

KEY WORDS: shale gas; fracturing flow-back fluid; coating; corrosion inhibitor; cathodic protection; corrosion

页岩气在开采过程中常需压裂水平井。压裂返排液具有液量大、成分复杂、污染物浓度高的特点,若不加处理直接排放,会造成严重的环境污染和水资源浪费^[1-3]。目前,国内外对压裂返排液处理技术的研究较多,常用的处理方法有化学絮凝沉降法、生物及生物化学法、高级氧化法和 Fe/C 微电解法等^[4-5]。通过这些方法处理后,水中的悬浮物和细菌含量难以达标,处理过程中存在严重的腐蚀问题,但目前少有人关注。因此,页岩气压裂返排液处理过程中处理设施的腐蚀问题值得研究。

1 页岩气压裂返排液的特点

配液水质、压裂液配方、地层水质、施工条件、地层微生物、返排时间等都会影响压裂返排液性质。页岩气压裂液体系中一般含有杀菌剂、交联剂、破乳剂、降阻剂等多种添加剂,本身成分就极其复杂,压入地层后与地层水、储层岩石等发生化学反应,同时受地层微生物影响,返排后还会带出大量烃类、重金属等污染物,因此压裂返排液具有成分复杂、污染物浓度高、处理难度高的特点。此外,由于不同区块地质条件不同,采用的压裂液体系不同,加之不同区块地层的水性质、微生物不同,因此压裂返排液性质差别很大。

2 腐蚀防护技术

页岩气压裂返排液处理过程中处理设施的腐蚀原因众多,但防止材料腐蚀都可以从材料本身、环境和界面这三方面考虑。目前,处理设施的具体腐蚀防护方法很多,但多数方法可以归为以下四类,即合理选材、缓蚀剂、涂层和阴极保护。

2.1 合理选材

目前处理页岩气压裂返排液的设备可选材料种类繁多,但任何材料都是在特定的工况条件下才具有耐腐蚀性能。合理选材是一个既要考虑技术问

题,又要考虑经济成本的复杂过程,是整个腐蚀防护工程中最关键的环节。合理选材首先要做到材料的耐蚀性能满足使用工况条件;其次是材料的加工工艺性能、施工条件要满足现场安装工艺要求;最后是选材时力争在满足技术要求的前提下,做到成本最低。

目前页岩气压裂返排液处理设施中常用钢材有 20[#]、304、316 不锈钢等,通常较少单独使用钢铁材料,多数都是钢铁材料+涂层或衬里。此外,近年来非金属设备的应用越来越多,尤其是非金属管件。目前市面上的非金属管主要有高压玻璃纤维管、橡胶软管、钢骨架聚乙烯塑料复合管、热塑性增强塑料复合管、柔性复合高压输送管、塑料合金复合管、钢骨架增强热塑性树脂复合连续管、热塑性塑料管等 8 种。这 8 种非金属管都有或多或少的应用,从数量上看,玻璃钢管、橡胶软管用量最多,其他管线应用较少,但缺乏准确的统计数据。非金属管材的应用有效地解决了管件的腐蚀问题,降低了维修费用,应加大推广力度。不过,非金属管在设计、施工以及维护等方面还存在一些问题,如应用中接头易出现渗漏、破损、穿孔及断裂等问题。

2.2 缓蚀剂

缓蚀剂也是页岩气压裂返排液处理设施常用的腐蚀防护技术。添加缓蚀剂进行防腐方便快捷,而且投资少、效果好,因此缓蚀剂在油田水处理领域得到了广泛的应用。水处理缓蚀剂经过数十年的发展,形成了铬酸盐、锌盐、硼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、全有机磷系、钼酸盐、钨酸盐及有机羧酸、有机胺等系列,这些缓蚀剂按成膜类型又可分为钝化膜型、沉淀膜型和吸附膜型三类^[6]。

缓蚀剂的选用应遵循一定的原则,具体选择方式大致可分为如下几类:

1) 依据环境介质来选择。环境介质对缓蚀剂的性能影响很大,选用时应着重考虑。一般中性介质中选用“相界型”无机缓蚀剂,酸性介质中选用

“界面型”有机缓蚀剂^[7-11]。实际工业应用时,使用单一缓蚀剂往往效果不佳,需要复配使用。中性介质中常复配有机缓蚀剂,酸性介质中常复配无机缓蚀剂。有机缓蚀剂和无机缓蚀剂复配也经常采用。另外在使用缓蚀剂时,常加入表面活性物质以改善缓蚀剂的分散性和润湿性。

2) 依据金属材料来选择。不同金属材料的物理化学性质差别很大,在相同的环境介质中,缓蚀剂与不同的金属材料有着截然不同的吸附和成膜性能。因此,针对不同的金属材料需选用不同的缓蚀剂。针对单一的金属材料往往能筛选出高效缓蚀剂,但对于页岩气压裂返排液处理设施这种由多种金属材料构成的系统,采用单一的缓蚀剂往往效果不佳,需要考虑多种缓蚀剂复配或缓蚀剂与其他能改善缓蚀效果的组分复配使用。

3) 考虑缓蚀剂的毒性。以往许多缓蚀剂都存在毒性问题,无机缓蚀剂毒性通常较大,有机缓蚀剂毒性较小,但也存在毒性,若操作不当,会危害操作人员健康。此外,缓蚀剂在存储运输过程中存在环境污染风险。因此,选用时应优先选用高效低毒和无毒缓蚀剂来代替高毒性缓蚀剂。

总的来说,缓蚀剂应尽量选择水中分散性好,并可在金属表面形成附着力较强的薄膜的缓蚀剂,这样形成的保护膜效果较好,同时应优先选用毒性小的缓蚀剂。此外缓蚀剂技术受人为因素影响较大,如管理不当、添加不规范等,都会导致腐蚀防护效果不理想。

2.3 涂层

页岩气压裂返排液处理设施中采用涂层,是最基本和常用的腐蚀防护控制措施。涂层可隔绝水、氧、细菌、盐、酸等腐蚀介质,能有效降低金属的腐蚀速率,延长使用寿命。涂层的防腐机理主要包括屏蔽作用、钝化作用、抑制作用和阴极保护作用。涂层涂料多为有机涂料,常用的有环氧树脂涂料、酚醛树脂涂料及由两种树脂复合形成的改性涂料,有液体涂料和粉末涂料两种形态。

环氧树脂防腐涂料具有优异的热稳定性、机械强度、电绝缘性、耐水性和耐酸碱性。酚醛树脂涂料涂膜具有坚硬、耐磨、耐水、耐潮、耐化学腐蚀、绝缘和快速干燥等特点。近些年来,改性有机涂层发展迅速,随着小口径管道现场喷涂和补扣技术日

趋成熟,应用越来越多^[13-15],但涂层的保护作用很难达到百分之百。涂层在涂覆过程中可能产生各种物理缺陷,运输过程中可能产生机械损伤,设备运行期间可能产生损坏,这些缺陷往往是涂层失效的起源。另外涂层本身受环境中腐蚀介质长期作用时,会发生改变、老化直至失效,因而在页岩气压裂返排液处理设施中,涂层技术往往与其他技术联合使用。

2.4 阴极保护

阴极保护技术分为牺牲阳极阴极保护技术和外加电流阴极保护技术两种。牺牲阳极阴极保护是把某种电极电位比较负的金属材料与电极电位比较正的被保护金属物相连接,使被保护金属物成为腐蚀电池中的阴极而实现保护的方法。外加电流阴极保护又称强制电流阴极保护,是用外部直流电源作阴极保护的极化电源,将电源的负极接被保护金属,从而实现保护的方法^[16-17]。外加电流阴极保护使用方便,适用范围广,多数水处理工业场合都适用,已成为水处理工业中的常规技术^[18-19],但在页岩气压裂返排液处理设施中应用较少。

牺牲阳极阴极保护技术可在站内大罐、站内管线中应用。牺牲阳极法一般保护大罐内壁,特别是大罐地板及油水分界线以下约 1~2 m 的内壁,典型的牺牲阳极保护如图 1 所示。

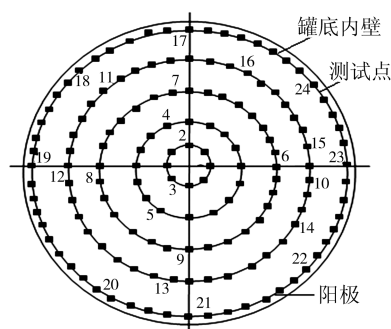


图 1 罐底内壁牺牲阳极保护

Fig.1 Sacrificial anode protection for the bottom of the tank wall

埋地钢质管线可采用牺牲阳极、外加电流两种方法进行保护,具体采用哪种方法,要视现场情况而定。典型的管线牺牲阳极保护如图 2 所示。

外加电流阴极保护技术推荐实行区域性应用。国内外工程实践证明,采用区域性阴极保护往往更加安全,同时比涂层+牺牲阳极保护成本更低,国外区域性阴极保护已经走上强制实施的法制轨道。

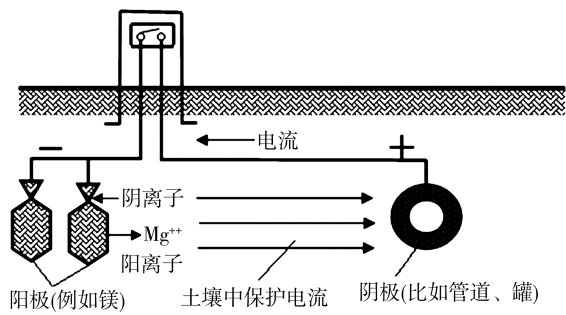


图 2 管线牺牲阳极阴极保护
Fig.2 Sacrificial anode protection for pipeline

3 举例分析

延长油田地处鄂尔多斯盆地，典型的鄂尔多斯盆地压裂返排液性质见表 1^[5]。表 1 中，压裂返排液的 pH 值为 7.00~8.00，不含硫化物，矿化度为 $(2\sim3)\times 10^4$ mg/L，悬浮物颗粒粒径中值为 10 μm 左右，含油量为 20 mg/L 左右。其显著特征是总铁含量高 (30~50 mg/L)，黏度高 (2.8~3.2 mPa·s)，悬浮物含量高 (>300 mg/L)，细菌含量高，腐蚀速率较大。

表 1 页岩气压裂返排液水质特性
Table 1 Characteristics of fracturing flow-back fluid for shale gas

项 目	A 井			B 井		
	前期	中期	后期	前期	中期	后期
pH 值	7.87	7.69	7.31	7.05	7.16	7.24
总铁/(mg·L ⁻¹)	38.0	43.5	33.5	40.0	50.0	35.5
黏度(20℃)/(mPa·s)	3.15	2.84	2.95	2.98	3.04	2.83
硫化物含量/(mg·L ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND
矿化度/(mg·L ⁻¹)	20 263	21 597	24 927	22 286	24 561	28 973
悬浮物含量/(mg·L ⁻¹)	305	646	486	454	715	536
悬浮物颗粒粒径中值/ μm	9.9	12.8	10.1	8.7	10.5	9.0
含油量/(mg·L ⁻¹)	0	12	23	0	16	25
平均腐蚀率/(mm·a ⁻¹)	1.12	1.23	1.35	1.51	1.77	1.85
细菌/(个·mL ⁻¹)	SRB	10^5	10^5	$\geq 10^6$	10^5	$\geq 10^6$
	TGB	10^5	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$	$\geq 10^6$
	FB	10^4	10^5	10^5	10^5	10^5

注：ND 表示未检出。

延长油田页岩气开发中大量的压裂返排液必须处理，针对此问题，延长油田近年来正着手开展页岩气压裂返排液处理技术的研究，其中处理设施的腐蚀防护问题尤为关键。就目前延长油田工况而言，考虑到延长油田页岩气尚未集中大规模开发，压裂返排液不适合采用集中处理的方式，因此阴极保护技术不适用。同时延长油田页岩气压裂返排液处理技术还处于探索阶段，本身经验就相对欠缺，且缺少相关作业规程，不宜采用受管理、人为操作影响较大的方法，如缓蚀剂技术。因此，结合前文对各种防腐技术的分析情况，建议延长油田页岩气压裂返排液处理设施中合理选择材料，并采用涂层防护技术，同时尽量采用最新的技术产品。

4 结论

1) 页岩气压裂返排液处理设施中应多选用非

金属材料；应尽量选择具有良好可溶性和水中分散性、毒性小的缓蚀剂；涂层往往需要与其他技术联合使用；阴极保护技术目前应用较少，应加大推广力度。

2) 页岩气压裂返排液成分复杂，腐蚀性强，对于具体处理设施，需要根据腐蚀环境、成本及现场工人操作水平等进行综合评估，选取合适的防护方法。

3) 腐蚀防护技术往往需要多种技术联合使用才能确保设备安全。此外，腐蚀防护新技术层出不穷，如新型涂层、新型阳极、包覆技术、自修复材料等，实际运用时需在结合以往经验的同时，评价筛选最新的技术，尽量采用最新的技术产品。

参考文献

[1] THEODORI G L, LULOFF A E, WILLITS F K, et al. Hy-

- draulic Fracturing and the Management, Disposal, and Reuse of Frac Flowback Waters: Views from the Public in the Marcellus Shale[J]. Energy Research & Social Science, 2014(2): 66—74.
- [2] GORDALLA B C, EWERS U, FRIMMEL F H. Hydraulic Fracturing: A Toxicological Threat for Groundwater and Drinking Water[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 70(8): 3875—3893.
- [3] HATZENBUHLER H, CENTNER T J. Regulation of Water Pollution from Hydraulic Fracturing in Horizontally Drilled Wells in the Marcellus Shale Region, USA[J]. Water, 2012, 4(4): 983—994.
- [4] 刘文士, 廖仕孟, 向启贵, 等. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业, 2013, 33(12): 158—162.
- LIU Wen-shi, LIAO Shi-meng, XIANG Qi-gui, et al. Status Quo of Fracturing Flow Back Fluids Treatment Technologies of US Shale Gas Wells and Its Enlightenment for China[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(12): 158—162.
- [5] 杨志刚, 魏彦林, 吕雷, 等. 页岩气压裂返排液回用处理技术研究与应用[J]. 天然气工业, 2015(5): 131—137.
- YANG Zhi-gang, WEI Yan-lin, LYU Lei, et al. Research and Application on the Recycling Technology for the Fracturing Flow-back Fluid of Shale Gas[J]. Natural Gas Industry, 2015(5): 131—137.
- [6] 郑逸云. 水处理缓蚀剂应用现状与发展[J]. 净水技术, 2003, 22(6): 101—104.
- ZHENG Yi-yun. Present Status and Development of Corrosion for Water Treatment[J]. Water Purification Technology, 2003, 22(6): 101—104.
- [7] HONG T, SUN Y H, JEPSON W P. Study on Corrosion Inhibitor in Large Pipelines under Multiphase Flow Using EIS[J]. Corrosion Science, 2002, 44: 101—112.
- [8] MARTIN J A, VALONE F W. The Existence of Imidazoline Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion, 1985, 41(5): 281—287.
- [9] 梅平, 艾俊哲, 陈武, 等. 抑制二氧化碳腐蚀的缓蚀剂及其缓蚀机理研究[J]. 石油学报, 2004, 25(5): 104—107.
- MEI Ping, AI Jun-zhe, CHEN Wu, et al. Corrosion Inhibitor Resistant to Carbon Dioxide and Its Inhibiting Mechanism[J]. Acta Petrolei Sinica, 2004, 25(5): 104—107.
- [10] 宗鹏. 季铵盐型酸化缓蚀剂的合成及其缓蚀机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008.
- ZONG Peng. Synthetise and Corrosion Inhibition Mechanism Investigation of Quaternary Ammonium Corrosion Inhibitors for Acidification[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2008.
- [11] 蒋平, 赵力云, 万朝晖, 等. 喹啉型季铵盐缓蚀性能评价[J]. 油田化学, 2011, 28(2): 219—223.
- JIANG Ping, ZHAO Li-yun, WAN Zhao-hui, et al. Researches on Inhibiting Action of Quinolinic Quaternary Ammonium salts[J]. Oilfield Chemistry, 2011, 28(2): 219—223.
- [12] 李恒娟. 高温盐酸缓蚀剂合成及应用研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2011.
- LI Heng-juan. Synthesis and Applied Research of High Temperature Hydrochloric Acid Corrosion Inhibitor[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2011.
- [13] 朱志英, 杨刚. 雅克拉污水处理站污水储罐腐蚀及腐蚀治理措施[J]. 石油化工应用, 2011, 30(3): 108—111.
- ZHU Zhi-ying, YANG Gang. Sewage Tank Corrosion and Corrosion Control Measures in Yakela Sewage Treatment Station[J]. Petrochemical Industry Application, 2011, 30(3): 108—111.
- [14] 邵青, 靳继先, 杨魁, 等. 采用涂层技术抑制凝汽器中生物黏泥的实验研究[J]. 工业水处理, 2009, 29(8): 39—41.
- SHAO Qing, JIN Ji-xian, YANG Kui, et al. Experimental Researches on the Application of Coating Technique to Inhibiting the Biological Slime in Steam Condensers[J]. Industrial Water Treatment, 2009, 29(8): 39—41.
- [15] 朱承飞, 张凯, 欧莉. 胜利油田污水储罐腐蚀防护方法评价[J]. 油田化学, 2006, 23(2): 177—179.
- ZHU Cheng-fei, ZHANG Kai, OU Li. Evaluation of Corrosion Protection of Produced Water Tanks in Shengli Oil Fields[J]. Oilfield Chemistry, 2006, 23(2): 177—179.
- [16] 杜艳霞, 张国忠, 刘刚, 等. 金属储罐底板外侧阴极保护电位分布的数值模拟[J]. 金属学报, 2007, 43(3): 297—302.
- DU Yan-xia, ZHANG Guo-zhong, LIU Gang, et al. Simulation of Cathodic Protection Potential Distribution on the Exterior of Storage Tank Bottom[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(3): 297—302.
- [17] PARSA M H, ALLAHKARAM S R, GHOBADI A H. Simulation of Cathodic Protection Potential Distributions on Oil Well Casings[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2010, 72(3/4): 215—219.
- [18] MILTIADOU P, WROBEL L C. Optimization of Cathodic Protection Systems Using Boundary Elements and Genetic Algorithms[J]. Corrosion, 2002, 58(11): 912—921.
- [19] 董亮, 杜艳霞, 路民旭, 等. 油气输送站场内外阴极保护系统干扰数值模拟[J]. 石油学报, 2013, 34(2): 393—400.
- DONG Liang, DU Yan-xia, LU Min-xu, et al. Numerical Simulation of Interference between Cathodic Protection Systems inside and outside Oil/Gas Stations[J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(2): 393—400.