

陕北油田集输管线腐蚀原因分析及 腐蚀防护技术研究

沈哲¹, 康留香², 李丛妮³

(1.西安航空学院 能源与建筑学院, 西安 710077; 2.长庆油田第十一采油厂采油工艺研究所, 甘肃 庆阳 745000; 3.陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054)

摘要:目的 通过分析陕北延长油田某联合站集输系统管线的腐蚀行为, 找出该区块集输系统的腐蚀原因, 进而提出控制腐蚀的有效方法。方法 基于灰关联分析理论, 分析了集输系统采出液腐蚀的主要影响因素及其对管线设备腐蚀的影响程度。应用 EDX 能谱仪和 DXS-500 全自动三维成像显微镜, 对集输管线内腐蚀产物和 Q235 钢进行表征。采用正交试验方法, 合成适用于该集输管线的缓蚀剂, 通过极化曲线和缓蚀性能评价对缓蚀剂进行定性和定量分析。结果 管线腐蚀的主要影响因素为 pH 值、 S^{2-} 、SRB、 CO_2 、 Cl^- 等, 能谱分析得出腐蚀产物主要组成有 Fe、O、C、S 元素。采用投加 50 mg/L 氧化性高效脱硫杀菌剂和 50 mg/L 缓蚀剂的措施后, 挂片表面光滑且呈红色和黄色, 坑的数量大幅度减少, 坑的深度大幅度减小, 最大腐蚀深度由 80.937 μm 减少到 16.25 μm , 腐蚀速率降低到 0.0324 mm/a, 缓蚀率达到 90%以上。结论 Cl^- 破坏金属表面钝化膜、 CO_2 和 H_2S 协同作用共同影响着金属的腐蚀速率。采用氧化性高效脱硫杀菌剂配合所合成的缓蚀剂来控制腐蚀完全可行, 可有效解决集输管线的腐蚀问题。

关键词: 灰关联分析法; 腐蚀; 极化曲线; 缓蚀剂; 缓蚀速率

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0253-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.028

The Corrosion Analysis and Research of Corrosion Protection Technology of Gathering and Transportation Pipeline in Shanbei Oilfield

SHEN Zhe¹, KANG Liu-xiang², LI Cong-ni³

(1.The Institute of Energy and Architecture, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China;

2.Research Institute of Production Technology, The 11th Oil Production Plant of Changqing Oilfield, Qingyang 745000, China;

3.Shaanxi Provincial Petroleum and Chemical Research and Design Institute, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: By analyzing the pipeline corrosion behavior of the gathering and transportation system in Yanchang oilfield in northern Shaanxi province, the corrosion reasons of the gathering and transportation system in this block were found out, and the effective methods for controlling the corrosion were put forward. Based on the grey correlation analysis theory, the main factors

收稿日期: 2020-03-01; 修订日期: 2020-07-16

Received: 2020-03-01; Revised: 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376189); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (20JK0694)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (21376189), the Special Scientific Research Project of Shaanxi Provincial Department of Education (20JK0694)

作者简介: 沈哲 (1984—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为工业水环境化学污染与控制技术。邮箱: shenzhe1006@163.com

Biography: SHEN Zhe (1984—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: industrial water environment chemical pollution and control technology. E-mail: shenzhe1006@163.com

引文格式: 沈哲, 康留香, 李丛妮. 陕北油田集输管线腐蚀原因分析及腐蚀防护技术研究[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 253-260.

SHEN Zhe, KANG Liu-xiang, LI Cong-ni. The corrosion analysis and research of corrosion protection technology of gathering and transportation pipeline in Shanbei oilfield [J]. Surface technology, 2021, 50(5): 253-260.

of corrosion of the produced liquid in gathering and transportation system and the influence degree of corrosion on pipeline equipment were analyzed. The internal corrosion products and Q235 steel in the gathering and transportation pipeline were characterized by EDX energy spectrometer and DXS-500 automatic three-dimensional imaging microscope. The corrosion inhibitors suitable for the gathering and transportation pipeline were synthesized by orthogonal test method. The corrosion inhibitors were qualitatively and quantitatively analyzed by polarization curve and corrosion inhibition performance evaluation. The results showed that the main factors of pipeline corrosion were pH value, the content of S^{2-} , SRB, CO_2 , Cl^- and so on. The energy spectrum analysis showed that the main components of the corrosion products were the elements of Fe, O, C, and S. The surface of the hanging sheet was smooth and appeared red and yellow, the number and depth of the pits significantly reduced, the maximum corrosion depth was decreased from 80.94 μm to 16.25 μm , the corrosion rate was reduced to 0.0324 mm/a, and the corrosion inhibition rate reached more than 90% after addition of 50 mg/L oxidizing high-efficiency desulfurization fungicide and 50 mg/L corrosion inhibitor. The results showed that Cl^- destroy the passivation film on the metal surface and the synergy CO_2 and H_2S synergistic effect the corrosion rate of the metal. The combination of the oxidizing high-efficiency desulfurization fungicides and the new corrosion inhibitors could control corrosion and get better effects, which help to solve the corrosion problem of gathering pipelines.

KEY WORDS: grey correlation analysis; corrosion; polarization curve; corrosion inhibitor; corrosion inhibition rate

油田集输系统在油气生产和运输中发挥着关键的作用,集输设备的腐蚀是长期困扰集输系统安全高效运行的棘手问题。集输设备的腐蚀过程较为复杂,其影响因素较多,单一讨论 CO_2 、 H_2S 、矿化度、温度等因素对腐蚀的影响机理的研究已趋完善^[1-3],但对于油田集输系统目前所面临的腐蚀环境而言,同时含 CO_2 和 H_2S 等的强腐蚀环境越来越多,这不仅导致集输管线、污水处理设备、注水管线及其他金属材料的腐蚀现象愈加严重,且会造成更大的经济损失^[4-5]。为了解决含 CO_2 和 H_2S 的集输系统的腐蚀问题,国内外学者已开展了大量研究,其研究的重点主要集中在腐蚀机理、缓蚀剂合成与表征等方面^[6-7]。缓蚀剂虽是解决腐蚀问题的有效方法,但仅依靠缓蚀剂并不一定能取得很好的防腐效果。我国陕北油田部分区块现已形成了“高乳化、高含盐、高细菌含量、高含硫、高腐蚀”的乳化稳定复杂体系,单独使用缓蚀剂仅能取得一定的缓蚀效果,但仍不能完全解决腐蚀问题。对于该复杂体系而言,除了应用缓蚀剂外,若能确定影响腐蚀行为的主控因素,并重点控制,将是控制集输系统腐蚀行为的有效方法。

基于上述分析,本文以陕北油田集输管线的腐蚀为研究对象,基于灰色关联分析方法,在分析腐蚀产物主要成分的基础上,确定了影响管线腐蚀行为的主控因素,剖析了除硫杀菌和投加缓蚀剂措施进行腐蚀防护的有效性,其研究成果可为该区块集输管线的腐蚀防护提供有益借鉴。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料包括:氧化性脱硫杀菌剂、1号缓蚀剂(油酸咪唑啉缓蚀剂)、2号缓蚀剂(山梨醇磷酸酯

缓蚀剂)、咪唑啉季铵盐(自制)等工业品;硝酸银、无水乙醇、氯化钠、盐酸、氢氧化钠等,均为分析纯试剂。

主要仪器包括:EDX能谱仪(美国伊达克斯有限公司);DXS-500全自动三维成像显微镜(上海津涵机电科技有限公司);HH-6型电热恒温水浴锅(上海汗诺仪器有限公司);天平DJ-20002(感量0.01 mg,上海精密仪器厂);PHS-3C型pH酸度计(上海精密仪器厂);84-1A型数显磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);Reference 3000型电化学工作站(美国Gamry电化学仪器公司)。

1.2 缓蚀性能评价试验

参照SY/T5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》,采用动态失重法,通过精确称量,并计算实验前后试片的质量差,进而确定一定条件下的腐蚀速率(式(1))。在获得腐蚀速率后,根据式(2)可计算出添加缓蚀剂后的缓蚀率。

$$r = \frac{8.76 \times 10^{-4} \times (m_1 - m_2)}{S \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中: r 为试片的均匀腐蚀速率(mm/a); m_1 和 m_2 分别为试验前后试片的质量(g); S 为试片表面积(cm^2); ρ 为试片密度(g/cm^3); t 为试验时间(h)。

$$\eta = \frac{r_0 - r_1}{r_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为缓蚀率(%); r_0 和 r_1 分别为未加缓蚀剂和加入缓蚀剂后的挂片腐蚀速率。其中,所用挂片材质为50 mm×13 mm×1.5 mm的Q235钢,试验介质为陕北某集输站采出液,试验温度为(50±1)℃,投加药量为0~80 mg/L。

使用Reference-3000电化学工作站完成电化学性能测试,获得相应的极化曲线。采用碳棒为辅助电极,

饱和甘汞电极为参比电极。

利用 DXS-500 全自动三维成像显微镜对腐蚀挂片表面进行成像,利用不同颜色来区分挂片表面腐蚀坑的深度范围。坑深具体数值按照各颜色面积所占比例进行加权计算,其数据呈正态分布。腐蚀坑深具体数值能够反映腐蚀情况的严重性,最终可对比所合成缓蚀剂与现用缓蚀剂的作用效果。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率影响因素分析

2.1.1 灰关联分析

油田采出液中的 pH 值、CO₂ 含量、S²⁻含量、矿

化度、硫酸盐还原菌 (SRB)、腐生菌 (TGB) 等因素均会对腐蚀速率产生影响,且各因素之间也会相互影响^[8-9]。以陕北油田某联合站 2016 年 3 月至 2019 年 3 月集输系统采出液分析及腐蚀监测数据为例(表 1 所示),利用灰关联分析方法^[10-11]对各影响因素进行灰关联分析,得到各因素与腐蚀速率的关联度如表 2 所示。

由表 2 可知,各因素对管线腐蚀速率存在不同程度的影响。将关联度按照大小顺序排列,得到各因素影响程度由大到小依次为: pH 值>S²⁻>SRB>CO₂>Cl⁻>SO₄²⁻>TGB。除了 pH 值、S²⁻、SRB 这三个主要影响因素外,侵蚀性 CO₂、TGB 和 Cl⁻含量对腐蚀速率的影响同样不容忽视。

表 1 联合站集输系统采出液水质分析与腐蚀监测数据
Tab.1 The water quality analysis and corrosion monitoring data of the produced water at the

| Index | 2013-03 | 2013-08 | 2013-11 | 2014-03 | 2014-06 | 2014-11 | 2015-05 | 2015-08 | 2016-03 |
|--|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|
| Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹) | 31 540.2 | 38 486 | 40 483.7 | 38 479 | 39 981 | 40 483.7 | 32 434.6 | 33 986.5 | 34 008 |
| HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹) | 162.5 | 407.4 | 341.7 | 479.1 | 427.3 | 270.1 | 309.1 | 408.6 | 339.8 |
| S ²⁻ /(mg·L ⁻¹) | 42.6 | 43.2 | 46.3 | 48.8 | 52.6 | 50.8 | 53.6 | 53.9 | 55.3 |
| SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹) | 411.5 | 414.5 | 459.7 | 441.1 | 367.4 | 598.7 | 333.7 | 345.8 | 404.6 |
| Mineralization degree/(mg·L ⁻¹) | 50 920 | 62 818.3 | 66 587.4 | 64 246.3 | 65 485 | 65 875.3 | 54 287.2 | 58 002.4 | 58 616.9 |
| pH | 6.0 | 6.3 | 6.0 | 6.5 | 6.6 | 6.3 | 6.5 | 6.4 | 6.0 |
| SRB/(Piece·mL ⁻¹) | 6000 | 6000 | 2500 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 | 6000 |
| TGB/(Piece·mL ⁻¹) | 6000 | 6000 | 2500 | 2500 | 1300 | 6000 | 2500 | 6000 | 6000 |
| Erosivity CO ₂ /(mg·L ⁻¹) | 6.4 | 3.2 | 0.4 | 0.3 | 5.5 | 4.4 | 2.2 | 0.8 | 0.2 |
| Dissolved oxygen/(mg·L ⁻¹) | 0.24 | 0.32 | 0.56 | 0.48 | 0.44 | 0.44 | 0.35 | 0.38 | 0.32 |
| Corrosion rate/(mg·a ⁻¹) | 0.1379 | 0.1494 | 0.1851 | 0.1658 | 0.1548 | 0.1519 | 0.1306 | 0.1468 | 0.1373 |

表 2 灰关联分析结果
Tab.2 The gray correlation analysis results

| Influence factor | Correlation degree | Sort results | Influence factor | Correlation degree | Sort results |
|------------------|--------------------|--------------|-------------------------------|--------------------|--------------|
| pH | 0.7132 | 1 | SO ₄ ²⁻ | 0.6663 | 6 |
| S ²⁻ | 0.7102 | 2 | TGB | 0.6530 | 7 |
| SRB | 0.7068 | 3 | Mineralization degree | 0.6491 | 8 |
| CO ₂ | 0.6878 | 4 | Dissolved oxygen | 0.6499 | 9 |
| Cl ⁻ | 0.6759 | 5 | Ca ²⁺ | 0.6450 | 10 |

2.1.2 腐蚀产物分析

将 Q235 钢挂片在现场集输系统中放置 6 个月,采用 1.2 小节中的方法可得到挂片的腐蚀速率为 0.116 mm/a。进一步收集挂片表面的腐蚀产物,烘干后进行能谱元素分析,结果如图 1 和表 3 所示。

由表 1 和图 3 可知,腐蚀产物主要含 Fe、O、C、S 元素,据此推断腐蚀产物主要由铁的氧化物和硫化物组成,主要原因是水中 S²⁻、SRB 和 CO₂ 含量比较高,易发生氧化还原反应,FeCO₃ 腐蚀产物混合^[12-14]。同时,采出污水中含有钙、镁等成垢离子,易造成管线结垢和垢下腐蚀产物混合在一起。结合灰关联分析结果及部分文献分析可以推断,腐蚀主要原因是矿化度、H₂S、CO₂ 综合作用的结果^[15-16]。

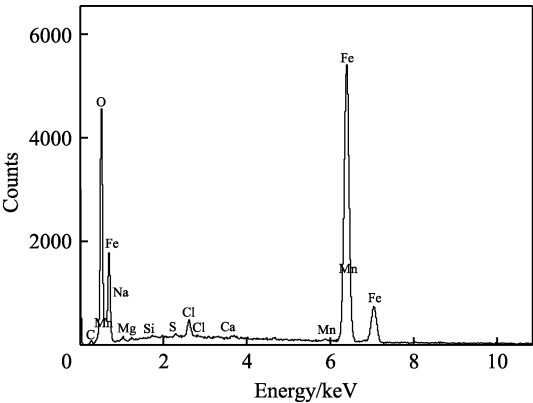


图 1 腐蚀产物能谱
Fig.1 Energy spectrum of corrosion products

表 3 腐蚀产物能谱分析数据

Tab.3 The data of analysis of corrosion products energy spectrum

| Element | Content/% | Atomic/% |
|---------|-----------|----------|
| C | 3.93 | 10.68 |
| O | 21.23 | 43.32 |
| Na | 1.13 | 1.61 |
| Mg | 0.42 | 0.56 |
| Si | 0.20 | 0.24 |
| S | 0.30 | 0.31 |
| Cl | 1.92 | 1.77 |
| Ca | 0.35 | 0.28 |
| Mn | 0.28 | 0.17 |
| Fe | 70.23 | 41.06 |
| Total | 100.00 | 100.00 |

2.2 防腐控制措施

2.2.1 高效杀菌脱硫方法

通过以上分析可知, S^{2-} 和 SRB 含量这两个因素对腐蚀速率影响很大, 因此在制定防腐措施时, 必须对其严加控制。本文采用氧化脱硫杀菌剂将部分硫化物和硫酸盐还原菌脱除, SRB 杀菌率和硫化物去除率随氧化脱硫杀菌剂投加量的变化曲线如图 2 所示。

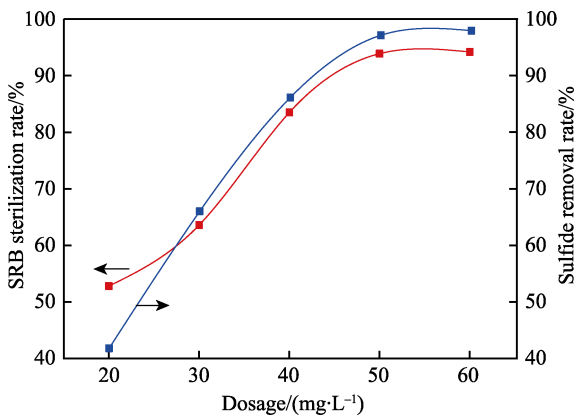


图 2 氧化脱硫杀菌剂投加量对杀菌脱硫效果的影响
Fig.2 The influence of the dosage of oxidized desulfurization bactericide on the effect of sterilization and desulfurization

由图可知, 随着该氧化性杀菌脱硫剂添加量的增加, 杀菌率和硫化物去除率均大幅提高。这主要是由于氧化性药剂能将硫化物氧化成硫单质沉淀, 也能通过破坏细胞壁杀死细菌^[17]。当投加量为 50 mg/L 时, 杀菌率和硫化物去除率可达到 90% 以上, 满足杀菌除硫需要。

2.2.2 缓蚀剂防腐控制措施

2.2.2.1 缓蚀剂的合成

目前吸附型有机缓蚀剂应用较多, 其中咪唑啉及其季铵盐类应用效果较好^[18-19]。咪唑啉与季铵盐吸附离子在金属表面能够形成一种表面膜, 该膜层具有脱

附速度缓慢的性质, 因此优化季胺化合物与咪唑啉的比例以及合成条件, 可进一步提高其缓蚀性能。

合成方法为: 使用长链脂肪酸与多胺类化合物为原料, 以二甲苯为携水剂, 经酰胺化缩合成咪唑啉, 在一定温度下与磷酸酯、氯化苄、硫酸甲酯等季胺化试剂反应。考虑物料配比、酰胺化温度、环化温度、季胺化温度四个因素, 设计 $L_9(3^4)$ 正交试验表见表 4, 实验结果见表 5。

表 4 缓蚀剂合成正交实验设计方案

Tab.4 Design scheme of orthogonal experiment for corrosion inhibitor synthesis

| Factor level | A | B | C | D |
|--------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| | Acid: amine (Mole ratio) | Amidation temperature /°C | Cyclization temperature /°C | Quaternary amination temperature/°C |
| 1 | 1 : 1 | 160 | 210 | 80 |
| 2 | 1 : 1.5 | 170 | 220 | 90 |
| 3 | 1 : 2 | 180 | 230 | 100 |

表 5 缓蚀剂合成正交实验结果与分析

Tab.5 Orthogonal experiment result and analysis of corrosion inhibitor synthesis

| No. | Level | | | | Corrosion rate/(mm·a ⁻¹) |
|-----|----------|----------|----------|----------|--------------------------------------|
| | A | B | C | D | |
| 1 | 1 | 1 | 3 | 2 | 0.058 52 |
| 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0.065 48 |
| 3 | 3 | 1 | 2 | 3 | 0.068 75 |
| 4 | 1 | 2 | 2 | 1 | 0.057 70 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 3 | 0.068 75 |
| 6 | 3 | 2 | 1 | 2 | 0.047 47 |
| 7 | 1 | 3 | 1 | 3 | 0.066 70 |
| 8 | 2 | 3 | 2 | 2 | 0.035 19 |
| 9 | 3 | 3 | 3 | 1 | 0.067 52 |
| I | 0.060 97 | 0.063 92 | 0.059 88 | 0.063 57 | |
| II | 0.056 47 | 0.057 97 | 0.053 55 | 0.047 08 | |
| III | 0.060 91 | 0.056 47 | 0.066 57 | 0.067 73 | |
| R | 0.0045 | 0.0745 | 0.013 02 | 0.020 65 | |

由表 4 和表 5 可知, 季胺化的温度对缓蚀率的影响最大, 其次是环化温度、酰胺化温度和原料配比。合成缓蚀剂的最佳工艺条件是 $A_2B_3C_2D_2$, 即: 酸: 胺摩尔比 1 : 1.5, 酰胺化温度 180 °C, 环化温度 220 °C, 季胺化温度 90 °C。

2.2.2.2 缓蚀性能评价

按照缓蚀剂性能评价方法, 分析所合成缓蚀剂投加量对其在集输系统采出液中缓蚀性能的影响(试验时间为 72 h), 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 当缓蚀剂投加量为 20 mg/L 以内时, 缓蚀速率随合成缓蚀剂投加量的增加而迅速提高; 当投加量为 20~50 mg/L 时, 缓蚀速率随投加量的增加

而变缓,当投加量超过 50 mg/L 时,缓蚀速率变化较小。缓蚀剂开始加入时,会迅速在金属表面形成一层稳定的钝化保护膜,随着投加量增加,金属表面的吸附和沉积逐渐趋于饱和,此时形成的保护膜比较致密,当投加量大于 50 mg/L 时,缓蚀速率曲线变缓^[20]。因此,合成缓蚀剂投加量控制在 50 mg/L 较为合适,此时的缓蚀效率高达 90%,且 Q235 钢的腐蚀速率仅为 0.0324 mm/a。

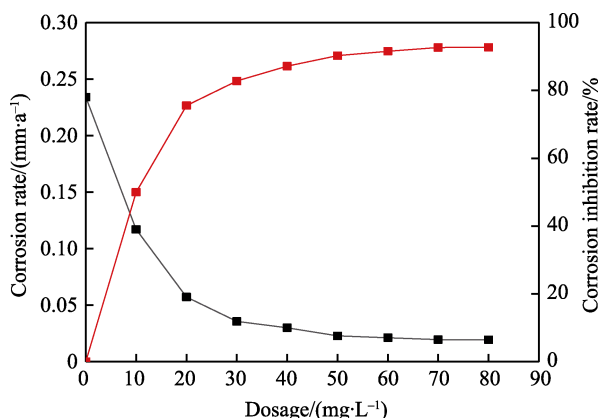


图 3 缓蚀剂投加量与腐蚀速率的关系

Fig.3 Relationship between the dosage of corrosion inhibitor and the corrosion rate

为了进一步定性表征所合成缓蚀剂的缓蚀效果,使用 Reference-3000 电化学工作站,测试投加缓蚀剂 (50 mg/L) 前后, Q235 钢在采出液中的腐蚀电位,并获得相应的极化曲线,如图 4 和图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知,投加缓蚀剂后, Q235 钢的自腐蚀电位均显著正移,金属阳极的溶解反应被抑制;随着缓蚀剂作用时间延长,自腐蚀电位漂移幅度均减小,并趋于稳定,且体系自腐蚀电流密度减小,对金属的阳极溶解和阴极析氢均具有阻碍作用^[21]。说明该缓蚀剂是一种以抑制阳极反应为主的缓蚀剂,且缓蚀作用明显。

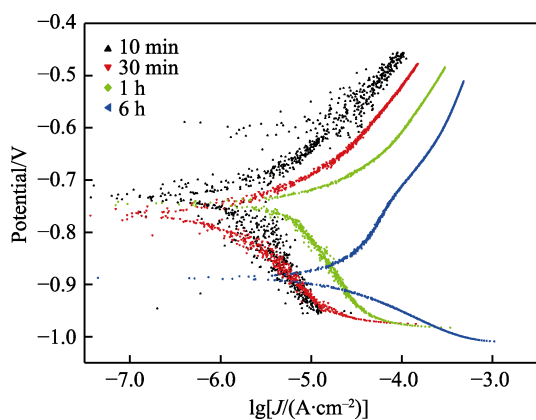


图 4 Q235 钢在集输系统采出液中浸泡不同时间的极化曲线 (未添加缓蚀剂)

Fig.4 Polarization curves of Q235 steel immersed in the produced fluid of the gathering and transportation system at different times (without adding corrosion inhibitor)

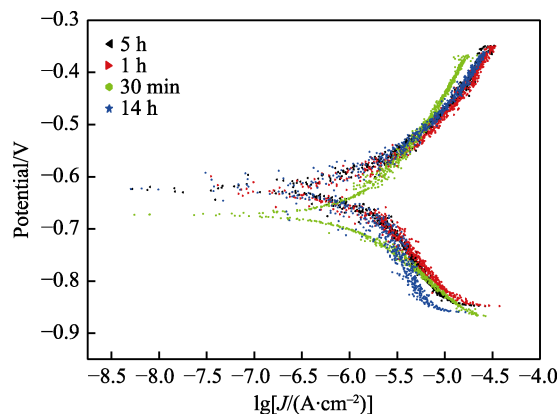


图 5 Q235 钢在集输系统采出液中浸泡不同时间的极化曲线 (添加 50 mg/L 缓蚀剂)

Fig.5 Polarization curves of Q235 steel immersed in the produced fluid of the gathering and transportation system at different times (add 50 mg/L corrosion inhibitor)

2.2.2.3 合成缓蚀剂与现用缓蚀剂效果对比

利用 DXS-500 全自动三维成像显微镜对腐蚀挂片表面进行成像,并测定相应的腐蚀速率,进而对比所合成缓蚀剂与现用缓蚀剂的作用效果。

XS-500 全自动三维成像显微镜测试原理按照 1.2 小节中的实验方法进行,紫色部分坑最深,腐蚀最严重,红色部分坑最浅,腐蚀最轻,并通过体数值来反映腐蚀情况的严重性^[22]。

获得未投加缓蚀剂和投加不同缓蚀剂时挂片表面放大成像图,具体结果如图 6—图 9 所示,腐蚀坑深具体数据如表 6 所示。

对比图 6—图 9,并结合表 6 数据可知,投加缓蚀剂后,挂片颜色由之前的紫色、蓝色逐步转为红色和橙色,坑深正态分布所占比例也依次向红色和橙色变化,因此投加缓蚀剂后,均能起到防腐效果。就缓蚀效果而言,未投加缓蚀剂时,表面最大腐蚀坑深度为 80.937 μm ;投加 1 号缓蚀剂,最大腐蚀坑深度为 43.582 μm ;投加 2 号缓蚀剂最大腐蚀坑深度为 23.638 μm ;投加合成缓蚀剂,最大腐蚀坑深度减少到 16.25 μm ,且挂片表面光滑,坑的数量以及坑的深度大幅度减少。因此,合成缓蚀剂缓蚀效果最好。从投加各缓蚀剂后挂片的腐蚀速率测试结果可知,合成缓蚀剂添加后,挂片的腐蚀速率依然最低 (仅为 0.0324 mm/a),与显微镜成像分析结果一致。这也从另外的角度验证了本文所用成像测试方法的有效性。

2.3 防腐措施现场应用效果

采用上述防腐措施,投加 50 mg/L 氧化性高效脱硫杀菌剂和 50 mg/L 合成缓蚀剂,监测使用防腐措施后采出液中总铁含量的变化情况,其结果如图 10 所示。

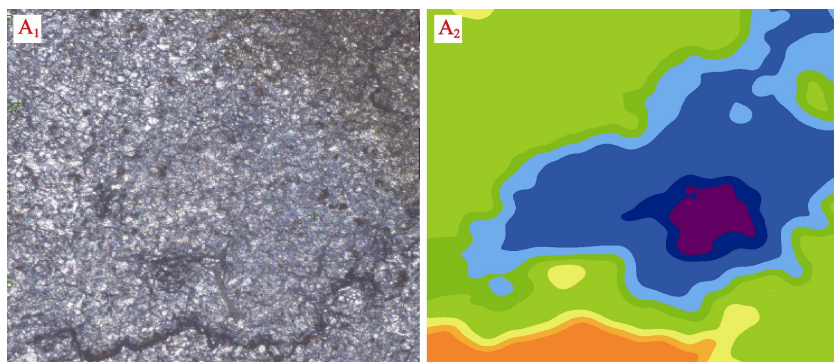


图 6 未投加缓蚀剂时 Q235 挂片表面腐蚀深度分析

Fig.6 Analysis of surface corrosion depth of Q235 coupons without adding corrosion inhibitor

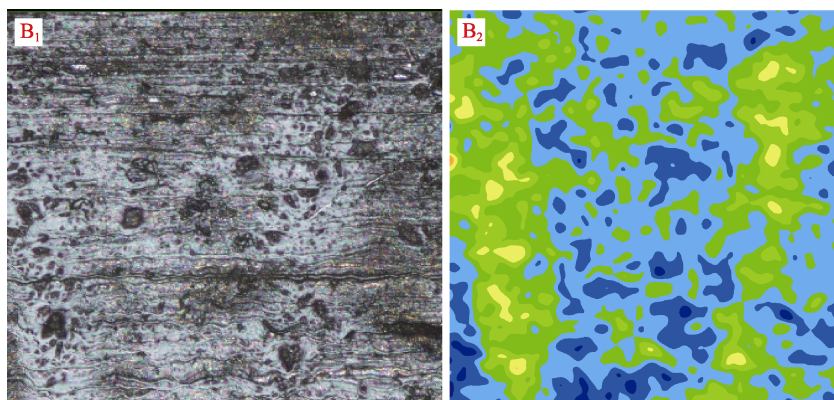


图 7 投加 1 号缓蚀剂时 Q235 挂片表面腐蚀深度分析

Fig.7 Analysis of the surface corrosion depth of Q235 coupons when No.1 corrosion inhibitor is added

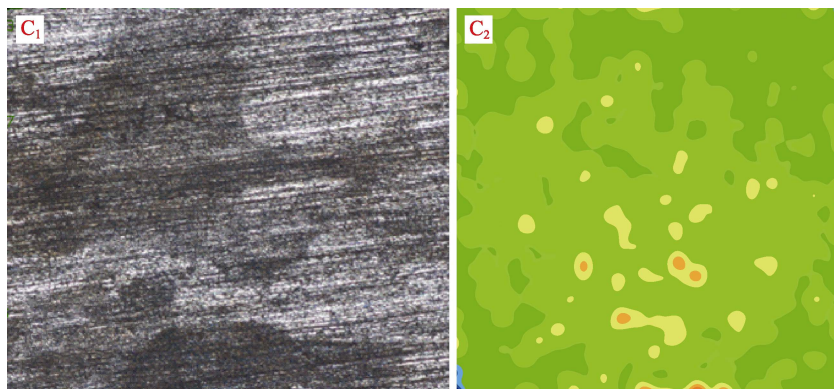


图 8 投加 2 号缓蚀剂时 Q235 挂片表面腐蚀深度分析

Fig.8 Analysis of the surface corrosion depth of Q235 coupons when No.2 corrosion inhibitor is added

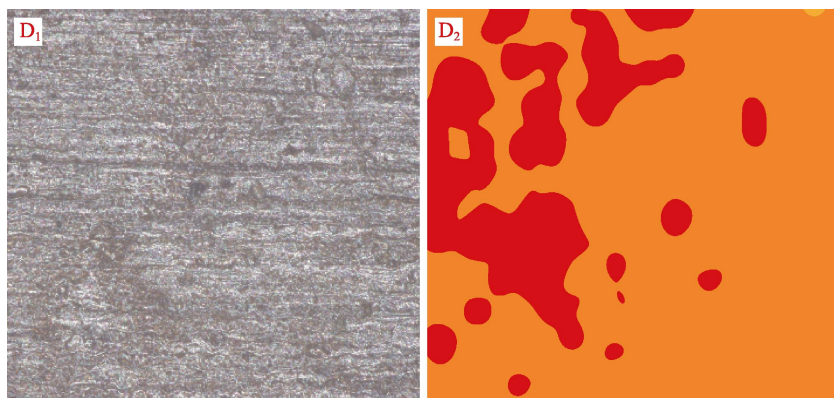


图 9 投加合成缓蚀剂时 Q235 挂片表面腐蚀深度分析

Fig.9 Analysis of surface corrosion depth of Q235 coupons when synthetic corrosion inhibitor is added

表 6 陕北某集输系统采出液缓蚀剂筛选腐蚀评价对比

Tab.6 Corrosion evaluation comparison of inhibitor screening of produced fluid in a gathering and transportation system in northern Shaanxi

| Name of corrosion inhibitor | Experiment number | Color depth/ μm | | | | | | | | | | Maximum depth of corrosion pit/ μm | Corrosion rate/ $(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$ |
|-----------------------------|-------------------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---|---|
| | | 0~20 | 20~40 | 40~60 | 60~80 | 80~100 | 100~120 | 120~140 | 140~160 | 160~180 | 180~200 | | |
| Without | A | 0.1 | 1.7 | 1.6 | 1.5 | 3.6 | 7 | 11.8 | 38.7 | 25.6 | 8.4 | 80.937 | 0.116 |
| No.1 | B | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 2.5 | 27.8 | 37.6 | 26.9 | 4.3 | 0.2 | 43.582 | 0.1076 |
| No.2 | C | 0.1 | 3 | 2.9 | 9.7 | 29.4 | 38.3 | 16.1 | 0.3 | 0.1 | 0.1 | 23.638 | 0.0623 |
| Synthetic | D | 20.1 | 69.4 | 5.1 | 2 | 1.2 | 1.8 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 16.25 | 0.0324 |

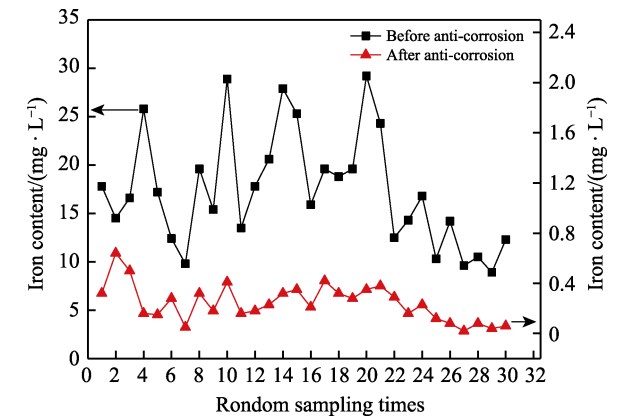


图 10 集输系统采取防腐控制措施前后采出液中铁含量变化
Fig.10 Changes of iron content in produced fluid before and after anti-corrosion measures of gathering and transportation system

由图 10 可知，使用防腐措施后，现场采出液中总铁含量明显降低，可降至 0.4 mg/L 以下，因此使用该防腐措施可延长管道和设备寿命，能够达到防腐目的。

3 结论

1)陕北油田部分区块集输系统采出液是一种“高乳化、高含盐、高细菌含量、高含硫、高腐蚀”的复杂体系，其腐蚀产物主要含 Fe、O、C、S 元素，主要由铁的氧化物和硫化物组成；腐蚀影响因素较多，其中 pH 值、S²⁻、SRB 对腐蚀速率影响较大，侵蚀性 CO₂、TGB 和 Cl⁻含量对腐蚀速率的影响也比较突出。

2)基于正交实验分析方法，探究了物料配比、酰胺化温度等因素对腐蚀速率的影响。结果表明，季胺化的温度对腐蚀速率的影响最大，其次是环化温度、酰胺化温度和原料配比。当投加此合成缓蚀剂后，腐蚀得到抑制，投加量在 50 mg/L 时，缓蚀率可高达 90%。

3)利用 DXS-500 全自动三维成像显微镜对腐蚀挂片表面进行成像分析，并测定其腐蚀速率，三种缓蚀剂均可起到防腐效果，其中合成缓蚀剂缓蚀效果最

好，最大腐蚀坑深度可减少到 16.25 μm ，且挂片表面光滑，坑的数量大幅度减少，深度大幅度减小。

4)使用防腐措施后，现场采出液中总铁含量明显降低（可降至 0.4 mg/L 以下），因此所提出的防腐控制措施完全可行，能够达到较好的防腐效果。

参考文献：

[1] GAURAV R J, KARYN C, ZHONG X L, et al. Temporal evolution of sweet oilfield corrosion scale: Phases, morphologies, habits, and protection[J]. Corrosion science, 2018, 142(9): 110-118.

[2] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. Influence of corrosion products on the inhibition effect of pyrimidine derivative for the corrosion of carbon steel under supercritical CO₂ conditions[J]. Corrosion science, 2020, 166(4): 428-442.

[3] 闫旭涛. 复合缓蚀剂在油田采出水中的缓蚀性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 178-182.

YAN Xu-tao. Corrosion inhibition of composite corrosion inhibitor in oilfield produced water[J]. Surface technology, 2017, 46(7): 178-182.

[4] 高秋英, 张江江, 杨祖国, 等. 20#碳钢管道内沉积物对腐蚀行为的影响[J]. 科技导报, 2014, 32(24): 35-39.

GAO Qiu-ying, ZHANG Jiang-jiang, YANG Zu-guo, et al. Effects of sediments on the corrosion behavior of 20# carbon steel pipe[J]. Science and technology review, 2014, 32(24): 35-39.

[5] 吴清红, 王颖. 油田水结垢腐蚀机理及对策研究[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1827-1830.

WU Qing-hong, WANG Ying. Study on scaling corrosion mechanism of oilfield water and counter measures[J]. Contemporary chemical industry, 2016, 45(8): 1827-1830.

[6] 李芳, 郝义磊, 羊东明, 等. 塔河油田单井注采交替缓蚀剂的筛选与复配研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 217-223.

LI Fang, HAO Yi-lei, YANG Dong-ming, et al. Corrosion inhibitor selection and compounding for single-well injection-production of Tahe oilfield[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 217-223.

- [7] 蔡 洵. 油田注水管网中新生污染物的成因研究[J]. 油气田地面工程, 2016, 35(8): 25-27.
CAI Xun. Study on the causes of new pollutants in oilfield water injection pipe networks[J]. Oil-gasfield surface engineering, 2016, 35(8): 25-27.
- [8] 于 勇. 油田地面集输管道腐蚀穿孔风险探析[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(12): 78-79.
YU Yong. Risk analysis of corrosion and perforation of oilfield surface gathering pipelines[J]. Total corrosion control, 2019, 33(12): 78-79.
- [9] 羊东明, 葛鹏莉, 朱原原. 塔河油田苛刻环境下集输管线腐蚀防治技术应用[J]. 表面技术, 2016, 45(2): 57-64.
YANG Dong-ming, GE Peng-li, ZHU Yuan-yuan. Corrosion prevention and control technology application of gathering and transportation pipelines in Tahe oilfield[J]. Surface technology, 2016, 45(2): 57-64.
- [10] 郑云萍, 舒洁, 李蕾. 陆梁油田生产系统腐蚀影响因素的灰关联分析[J]. 油气储运, 2010, 29(10): 774-775.
ZHENG Yun-ping, SHU Jie, LI Lei. Grey correlation analysis of factors influencing corrosion of production system in Luliang oilfield[J]. Oil & gas storage and transportation, 2010, 29(10): 774-775.
- [11] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25-29.
HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion inhibition performances of sodiumtungstate and its composite for carbon steel in simulated seawater[J]. Surface technology, 2014, 43(1): 25-29.
- [12] 黄孟, 石华前. 南海东部海上油田堵塞物分析研究[J]. 山东化工, 2018, 47(6): 127-128.
HUANG Meng, SHI Hua-qian. Analysis of plugs in offshore oil fields in the eastern south China sea[J]. Shandong chemical industry, 2018, 47(6): 127-128.
- [13] 苗万春, 赵梦苏, 杨文静, 等. 双咪唑啉缓蚀剂抑制油田 CO₂ 腐蚀的性能研究[J]. 云南化工, 2019, 46(7): 19-20.
MIAO Wan-chun, ZHAO Meng-su, YANG Wen-jing, et al. Study on the performance of biimidazoline corrosion inhibitor to inhibit CO₂ corrosion in oil fields[J]. Yunnan chemical technology, 2019, 46(7): 19-20.
- [14] 张 万. 靖边气田井筒腐蚀规律灰关联分析[J]. 石化技术, 2017, 24(10): 110-117.
ZHANG Wan. Grey correlation analysis of wellbore corrosion in Jingbian gas field[J]. Petrochemical industry technology, 2017, 24(10): 110-117.
- [15] 刘春平, 韩霞. CO₂ 油田采出水中 S²⁻对碳钢腐蚀行为的影响[J]. 工业水处理, 2019, 39(5): 57-60.
LIU Chun-ping, HAN Xia. Effect of S²⁻ on the corrosion behavior of carbon steel in CO₂ oilfield produced water[J]. Industrial water treatment, 2019, 39(5): 57-60.
- [16] OKAFOR P C, LIU C B, LIU X, et al. Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO₂ saturated solutions and its synergism with thiourea[J]. The journal of solid state electrochemistry, 2010, 14(8): 1367-1376.
- [17] RIVERA-GRAUL M, CASALES M, REGLA I, et al. Corrosion inhibition by a boconut oil modified imidazoline for carbon steel under the combined effect of CO₂ and H₂S[J]. International journal of electrochemical science, 2012, 7(3): 12610-12620.
- [18] ZHANG G A, CHENG Y F. Localized corrosion of carbon steel in a CO₂-saturated oilfield formation water[J]. Electronic acta, 2011, 56: 1676-1685.
- [19] 艾志久, 范钰伟, 赵乾坤. H₂S 对油气管材腐蚀及防护研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 108-112.
AI Zhi-jiu, FAN Yu-wei, ZHAO Qian-kun. Review on H₂S corrosion of oil gas tubing and its protection[J]. Surface technology, 2015, 44(9): 108-112.
- [20] 蔡明建, 王秀阁, 赵贵, 等. 新型离子液体缓蚀剂在油田采出水中的应用研究[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25-29.
CAI Ming-jian, WANG Xiu-ge, ZHAO Gui, et al. Application of novel ionic liquid corrosion inhibitors to oilfield produced water[J]. Surface technology, 2014, 43(1): 25-29.
- [21] 刘利波, 聂卫, 高晓明, 等. 咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成及性能研究[J]. 管道技术与设备, 2019(1): 35-39.
LIU Li-bo, NIE Wei, GAO Xiao-ming, et al. Synthesis and properties research of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor[J]. Pipeline technique and equipment, 2019(1): 35-39.
- [22] BAI Hai-tao, WANG Yong-qing, MA Yun, et al. Effect of CO₂ partial pressure on the corrosion behavior of J55 carbon steel in 30% crude oil/brine mixture[J]. Materials, 2018, 11(9): 1765-1780.