

复合缓蚀剂在油田采出水中的缓蚀性能研究

闫旭涛^{1,2}

(1. 陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054; 2. 陕西省工业水处理工程技术研究中心, 西安 710054)

摘要: **目的** 为了解决油田采出水的腐蚀问题, 制备一种复合缓蚀剂, 并研究环境因素对缓蚀性能的影响规律, 为油田采出水的科学防腐提供理论上的依据。**方法** 采用含磷咪唑啉季铵盐和钨酸钠复配了一种绿色的油田采出水处理复合缓蚀剂, 用动态失重法对复合缓蚀剂的缓蚀性能进行了评价, 并系统地研究了介质的温度、pH 值、矿化度及流速对缓蚀性能的影响。**结果** 油田采出水的温度为 55 °C、pH 值=7.0、流速为 2.5 m/s 和矿化度为 36 g/L 时, 复合缓蚀剂的最佳投加质量浓度为 60 mg/L。该条件下 Q235 钢的腐蚀速率为 0.0269 mm/a, 能够满足油田采出水回注的标准要求。腐蚀速率随着缓蚀剂质量浓度的增加而减小, 随着采出水温度的升高而增大。采出水的矿化度为 32 g/L 时, 对腐蚀速率的影响最大。采出水的流速为 1.2~3.0 m/s 和采出水的 pH 值接近于中性时, 其对腐蚀速率的影响较小。**结论** 复合缓蚀剂是一种环境友好型油田采出水处理缓蚀剂, 缓蚀性能优良。

关键词: 缓蚀剂; 咪唑啉季铵盐; 腐蚀速率; 缓蚀性能; 油田采出水; 影响因素

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)07-0178-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.07.030

Corrosion Inhibition of Composite Corrosion Inhibitor in Oilfield Produced Water

YAN Xu-tao^{1,2}

(1. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China;

2. Shaanxi Research Center of Industrial Water Treatment Engineering and Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problem of corrosion in oilfield produced water. A composite corrosion inhibitor for oilfield produced water treatment was prepared, and the influence of environmental factors on corrosion inhibition was studied to provide theoretical basis for scientific anticorrosion of oilfield produced water. A green composite corrosion inhibitor was made from phosphonic imidazoline quaternary ammonium salts and sodium tungstate. Corrosion inhibition of the composite corrosion inhibitor was evaluated in dynamic weight-loss method, and effects of medium temperature, PH value, salinity and flow rate on corrosion resistance were systematically studied. The corrosion inhibition rate of Q235 steel was 0.0269 mm/a when optimum mass concentration of the composite corrosion inhibitor was 60 mg/L provided with water temperature of 55 °C, pH=7, flow rate of 2.5 m/s and salinity of 36 g/L, it could meet the standard requirements of oilfield produced water reinjection. The corrosion rate in oilfield produced water decreased as mass concentration of the inhibitor increased, and increased as the temperature rose. The corrosion rate was greatly affected at the salinity of 32 g/L, and slightly affected at the flow rate of 1.2~3.0 m/s or pH value of near neutral level. The composite corrosion inhibitor is a environmental friendly inhibitor for oilfield produced water treatment and is of high inhibition efficiency.

收稿日期: 2017-03-27; 修订日期: 2017-05-27

Received: 2017-03-27; Revised: 2017-05-27

作者简介: 闫旭涛 (1966—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为工业水处理技术。

Biography: YAN Xu-tao (1966—), Male, Senior engineer, Research focus: industrial water treatment.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; imidazoline quaternary ammonium salts; corrosion rate; corrosion inhibition; oilfield produced water; influencing factors

油田开发进入中、高含水期，采出水回注地层不但可以减轻污水排放对环境的污染，而且成为油田稳产、增产的重要措施^[1]。油田采出水成分复杂，矿化度高，含有 Cl⁻、SO₄²⁻等腐蚀性离子及 CO₂、H₂S 和 O₂ 等气体，具有很强的腐蚀性，极易对水处理设备及注水系统金属产生腐蚀，造成极大的经济损失，还会影响油田的正常生产^[2-3]。添加缓蚀剂投资少，见效快，且方便可行，目前油田普遍采取在腐蚀介质中投加缓蚀剂以加强设备的防护^[4-7]。缓蚀剂的缓蚀效果不但与待保护的金属本体及缓蚀剂本身有关，还与所处环境的变化有关。因此，开发高效的缓蚀剂，并系统地研究腐蚀速率的影响变化规律，充分发挥缓蚀剂的作用效果，对油田采出水处理过程中有效地控制腐蚀具有十分重要的现实意义^[8]。

咪唑啉及其衍生物具有优良的缓蚀效果，热稳定性好，毒性低，可生物降解，在石油工业中应用较广

泛^[9-11]。钨酸盐毒性小，对人和环境没有危害，属于环境友好型缓蚀剂^[12]。本文以含磷咪唑啉季铵盐为主剂，以钨酸钠为助剂复配了一种油田采出水处理的复合缓蚀剂，研究了缓蚀剂浓度和介质的温度、pH 值、流速及矿化度对腐蚀速率的影响规律。

1 实验

1.1 材料与仪器

含磷咪唑啉季铵盐（自制），钨酸钠为工业品，氯化钠、盐酸、氢氧化钠均为分析纯试剂。采用 RCC 系列旋转挂片腐蚀试验仪进行腐蚀试验，测定水质 pH 值对缓蚀性能影响时采用 PB-10 型 pH 计对 pH 值进行测定，Q235 钢试片尺寸为 50 mm×13 mm×1.5 mm。实验用水取自延长油田某联合站采油污水，水质分析结果见表 1。

表 1 采油污水水质数据^[13]
Tab.1 Oilfield wastewater quality data^[13]

项目	数据	项目	数据
$\rho(\text{Na}^+) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	12 650	$\rho(\text{SO}_4^{2-}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	273
$\rho(\text{K}^+) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	56	$\rho(\text{Cl}^-) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	19 320
$\rho(\text{Ca}^{2+}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1960	$\rho(\text{硫化物}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	5.9
$\rho(\text{Mg}^{2+}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	226	pH 值	6.6
$\rho(\text{Sr}^{2+}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	103	$\rho(\text{悬浮物}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.8
$\rho(\text{总铁}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.65	$\rho(\text{含油量}) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.6
$\rho(\text{HCO}_3^-) / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	68	矿化度 / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	36 320

1.2 缓蚀性能测定

参照 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》。采用动态失重法，通过精确称量实验前、后试片的质量差，来确定一定条件下的腐蚀速率。通过在实验介质中未添加缓蚀剂和添加缓蚀剂的腐蚀速率来确定缓蚀率。

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

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，cm²； ρ 为试片密度，g/cm³； t 为试验时间，h。

$$\eta = \frac{r_0 - r_1}{r_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中： η 为缓蚀率，%； r_0 和 r_1 分别为试片未

加缓蚀剂和加入缓蚀剂时的腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂添加量对缓蚀性能的影响

温度为 55 ℃，试验时间为 72 h，改变缓蚀剂添加量分别为 20、30、40、50、60、70、80 mg/L，考察缓蚀剂添加量对缓蚀性能的影响，结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出，随着缓蚀剂投加量的增加，腐蚀速率呈下降趋势，缓蚀率呈上升趋势。这是因为缓蚀剂的加入，在金属表面形成了一层稳定的保护膜，从而减缓了介质对金属表面的腐蚀。当缓蚀剂投加质量浓度为 60 mg/L 时，腐蚀速率为 0.0269 mm/a，继续增加缓蚀剂的质量浓度，腐蚀速率的下降幅度趋缓。这是由于含磷咪唑啉季铵盐在金属表面形成了吸

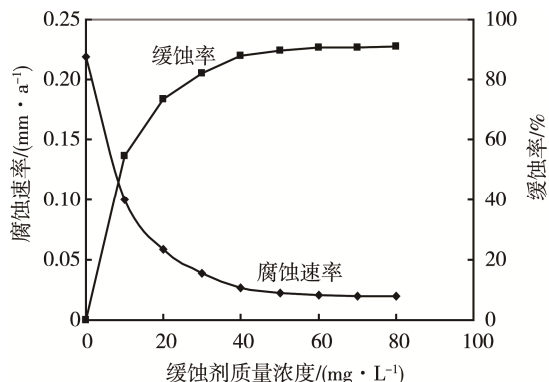


图1 腐蚀速率和缓蚀率与缓蚀剂浓度的关系

Fig.1 Relationship between corrosion rate and mass concentration

附型保护膜, 钨酸钠形成的钝化膜对吸附型膜进行了修补, 从而形成了混合型膜。当缓蚀剂投加质量浓度为 60 mg/L 时, 缓蚀剂金属表面的吸附和沉积趋于饱和, 形成的保护膜比较致密, 因此增加缓蚀剂的质量浓度对腐蚀速率的影响较小。

2.2 温度对缓蚀性能的影响

油田采出水处理过程中温度差异较大, 处理后注入到不同地层深度, 水温的变化也不尽相同, 而温度的变化会直接影响缓蚀剂的缓蚀效率。以表 1 的水质条件为腐蚀介质, 缓蚀剂的质量浓度为 60 mg/L, 试验时间为 72 h, 考察温度对缓蚀剂缓蚀性能的影响, 结果如图 2 所示。

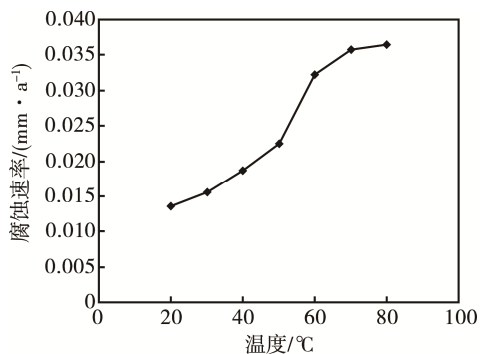


图2 温度对腐蚀速率的影响

Fig.2 Effect of temperature on corrosion rate

由图 2 可得, 温度升高, 腐蚀速率逐渐增大, 且在 30~70 °C 范围内, 随着温度的升高, 腐蚀速率增大较快, 超过 70 °C 后, 上升趋势变缓。这是由于温度升高, 腐蚀反应的速度加快, 且缓蚀剂在金属表面的吸附是一个放热过程, 温度升高使脱附速度加快, 缓蚀剂在金属表面的吸附变得比较困难, 难于形成稳定致密的保护膜, 从而导致腐蚀速率增大, 且极易产生点蚀^[14]。

2.3 pH 值对缓蚀性能的影响

油田采出水中富含大量的溶解氧、H₂S 和 CO₂

等酸性气体, 随着压力的降低及温度的变化, 气体从水中逸出, 导致采出水的 pH 值发生变化。以表 1 的水质为基础水质, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节基础水质的 pH 值, 温度为 55 °C, 试验时间为 72 h, 缓蚀剂的质量浓度为 60 mg/L, 考察 pH 值对缓蚀性能的影响, 结果如图 3 所示。

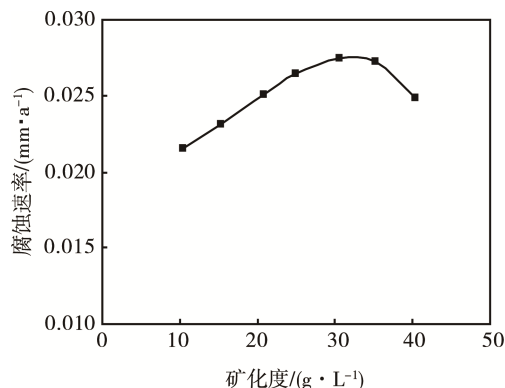
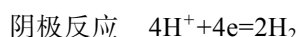


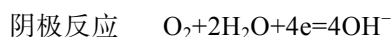
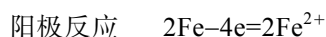
图3 pH 值对腐蚀速率的影响

Fig.3 Effect of pH on corrosion rate

由图 3 可以看出, pH < 6.0 时, 随着 pH 值的上升, 腐蚀速率下降较快; pH 值在 6.0~9.0 范围内, 随着 pH 值上升, 腐蚀速率变化不大。这是因为当 pH < 6.0 时, 由于氢的去极化作用, 表现为酸性腐蚀, pH 值降低, 腐蚀将会加剧, 其电化学反应如下:



pH 值在 6.0~9.0 范围内时, 表现为吸氧腐蚀, 其电化学反应如下:



油田采出水的 pH 值处于中性或接近于中性, 主要表现为溶解氧腐蚀, pH 值对腐蚀速率的影响很小。油田采出水系统普遍采取隔氧措施或添加除氧剂等方式, 控制采出水中的溶解氧含量, 能够很好地抑制溶解氧的腐蚀。

2.4 矿化度对缓蚀性能的影响

不同的地层区块及层位, 地层的水质差异很大, 而油田采出水的处理往往是不同区块及层位的混合水, 水质的矿化度也会有所不同, 矿化度的变化必然会影响缓蚀剂的腐蚀速率和缓蚀率。用去离子水和 2%NaCl 溶液调节表 1 基础水质的矿化度, 温度为 55 °C, 缓蚀剂的质量浓度为 60 mg/L, 时间为 72 h, 考察矿化度对缓蚀性能的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着矿化度的增加, 金属的腐蚀速率呈现先快速上升后缓慢下降的态势。这是因为随着矿化度的升高, 水中的离子含量增大, 溶液的导电性增强, 加快了电化学反应的进程, 使得金属的腐蚀速

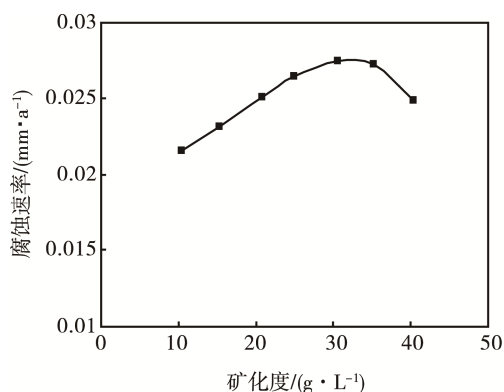


图 4 矿化度对腐蚀速率的影响

Fig.4 Effect of salinity on corrosion rate

率加快,且在油田采出水中,随着矿化度的升高,Cl⁻含量也会增大,而Cl⁻的半径较小,穿透能力极强,易破坏保护膜的形成,无法形成对金属的有效防护。另一方面,矿化度超过32 g/L后,随着矿化度的增加,溶液的离子度趋于饱和,溶液的导电性将不会继续增大,而溶液中溶解的氧气含量会迅速减小,吸氧腐蚀的程度就会降低,腐蚀速率开始下降^[15]。

2.5 流速对缓蚀性能的影响

以表1基础水质为试验介质,温度为55℃,缓蚀剂的质量浓度为60 mg/L,试验时间为72 h,考察了介质流速对缓蚀性能的影响,结果如图5所示。

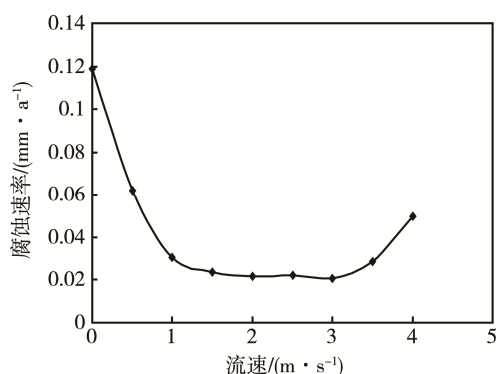


图 5 流速对腐蚀速率的影响

Fig.5 Effect of velocity on corrosion rate

由图5可以看出,水的流速<1.2 m/s时,随着流速的增大,腐蚀速率迅速降低;水的流速在1.2~3.0 m/s范围内时,对腐蚀速率没有影响;水的流速>3.0 m/s时,随着流速的增加,腐蚀速率呈上升趋势。

这是因为水的流速<1.2 m/s时,缓蚀剂与金属表面作用后,在金属表面形成一层保护膜,造成临近金属表面区域的缓蚀剂浓度降低,由于水的流速小,缓蚀剂的扩散迁移速度缓慢,不能及时对保护膜进行修补,形成的膜比较疏松,导致腐蚀速率增大;水的流速在1.2~3.0 m/s范围内时,缓蚀剂的扩散迁移速度较快,金属表面形成的保护膜能够得到附近区域迁

移来的缓蚀剂而及时被修复,形成的保护膜比较完整和致密,抗腐蚀性强;水的流速>3.0 m/s时,由于缓蚀剂在金属表面形成的是吸附型和氧化型的复合膜,流速过大,水流对金属表面的冲刷不利于金属表面物质的吸附和沉积,已形成的保护膜也可能被冲刷掉,加剧了金属表面的腐蚀倾向^[16]。

3 结论

1) 油田采出水中,缓蚀剂投加质量浓度为60 mg/L时,腐蚀速率为0.0269 mm/a。

2) 在油田采出水中,随着温度的升高,金属的腐蚀速率加快。随着矿化度的增加,腐蚀速率呈现先增大后减小的态势。低流速和高流速都会使腐蚀速率增大,pH值对腐蚀速率的影响较小。

3) 复合缓蚀剂的缓蚀性能优良,属于环境友好型缓蚀剂。

参考文献:

- [1] 罗跃, 颜谨, 刘青云, 等. 塔里木油田采出水水质分析以及改进措施研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2011, 8(1): 75—77.
LUO Yue, YAN Jin, LIU Qing-yun, et al. Analyses of Injected-water Quality and Improving Measures in Tarim Oilfield[J]. Journal of Yangtze University(Natural Science Edition), 2011, 8(1): 75—77.
- [2] 方绍燕. 油田注水系统腐蚀因素的分析[J]. 油田化学, 2015, 32(2): 277—281.
FANG Shao-yan. Corrosion Factors Analysis of Oilfield Water Injection System[J]. Oilfield Chemistry, 2015, 32(2): 277—281.
- [3] 徐宝军, 滕洪丽, 王金波, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(8): 340—344.
XU Bao-jun, TENG Hong-li, WANG Jin-bo, et al. Corrosion Inhibitor of Tetrahydroglyoxaline Ramification[J]. Corrosion & Protection, 2003, 24(8): 340—344.
- [4] 陈大钧, 陈馥. 油气田应用化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006: 377—392.
CHEN Da-jun, CHEN Fu. Chemistry Applied in Oil and Gas Field[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006: 377—392.
- [5] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀速率的影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 127—131.
KAN Wei-hai, CHEN Li-rong, JIANG Qing-hong, et al. Study on Effects of Composite Corrosion Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 127—131.
- [6] 石顺存, 方茹苕, 唐胜利. 咪唑啉膦酰酸盐在油田水中的缓蚀性能研究[J]. 油田化学, 2008, 25(1): 34—37.
SHI Shun-cun, FANG Ru-tiao, TANG Sheng-li. Study on Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline Phos-

- phonoamide Hydrochloride in Simulated Oilfield Water[J]. Oilfield Chemistry, 2008, 25(1): 34—37.
- [7] 辛爱渊, 朱晓明, 栾永幸. 复配咪唑啉型缓蚀剂体系的缓蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 317—320.
- XIN Ai-yuan, ZHU Xiao-ming, LUAN Yong-xing. Corrosion Inhibition of a Compound Imidazoline Corrosion Inhibitor for A3 Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(5): 317—320.
- [8] 张天胜, 张浩, 高红, 等. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- ZHANG Tian-sheng, ZHANG Hao, GAO Hong, et al. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [9] 于会华, 张静, 杜敏. 含咪唑啉磷酸酯的复配缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀行为研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 48—51.
- YU Hui-hua, ZHANG Jing, DU Min. Inhibition Performance of Compound Inhibitor of Imidazoline Phosphate for Q235 Steel[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 48—51.
- [10] 左秀丽, 舒建华, 王志民, 等. 高氯油田水溶液中咪唑啉类缓蚀剂的性能[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(2): 148—151.
- ZUO Xiu-li, SHU Jian-hua, WANG Zhi-min, et al. Performance of Imidazolium Inhibitors in Highly Chloride containing Oilfield Solution[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(2): 148—151.
- [11] 王霞, 吴红梅, 杜大委. 饱和 CO₂ 油田水中咪唑啉季铵盐在 N80 钢表面的吸附与其缓蚀性能关系[J]. 材料保护, 2014, 47(2): 35—38.
- WANG Xia, WU Hong-mei, DU Da-wei. Adsorption Behavior and Inhibitory Performance of Imidazoline Quaternary Ammonium Salt on N80 Steel in Simulated Oilfield Water with Saturated Carbon Dioxide[J]. Materials Protection, 2014, 47(2): 35—38.
- [12] 柳鑫华, 王红, 孙彩云. 海水中钨酸盐复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 16—18.
- LIU Xin-hua, WANG Hong, SUN Cai-yun. Inhibition Behavior and Mechanism of Tungstate Compound Inhibitor for Carbon Steel in Seawater[J]. Materials Protection, 2009, 42(8): 16—18.
- [13] SY/T 5523—2006, 油田水分析方法[S].
- SY/T 5523—2006, Analysis for Oil and Gas Field Water[S].
- [14] 刘晶姝, 李强, 龙媛媛. 胜利油田强腐蚀区块管线腐蚀影响因素研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(6): 299—302.
- LIU Jing-shu, LI Qiang, LONG Yuan-yuan. Corrosion Factors for Intensive Corrosion Area in Shengli Oil Field[J]. Corrosion & Protection, 2006, 27(6): 299—302.
- [15] 陈新萍, 高清河, 许景秋. 大庆杏北油田腐蚀因素研究[J]. 化学与黏合, 2006, 28(4): 279—281.
- CHEN Xin-ping, GAO Qing-he, XU Jing-qiu. Research on Corrosion Factors of Daqing'Xingbei Oilfields[J]. Chemistry and Adhesion, 2006, 28(4): 279—281.
- [16] 白义珍, 马文杰, 马启睿. 一种油田注水缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 应用化工, 2012, 41(8): 1484—1488.
- BAI Yi-zhen, MA Wen-jie, MA Qi-rui. Synthesis and Property Evaluation of the Corrosion Inhibitor of Oilfield Flooding[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(8): 1484—1488.