

文章编号:2095-0411(2016)03-0060-05

几种不同管道腐蚀形态及其缓蚀剂研究进展^①

沈雅欣¹, 赵会军², 彭浩平², 张伟刚¹, 程雅雯¹

(1. 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213016; 2. 江苏省油气储运技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213016)

摘要:目前管道腐蚀在石油天然气行业不断受到研究者重视,而控制管道腐蚀最直接有效的方法是添加缓蚀剂。因此在微生物腐蚀、垢下腐蚀和管道顶部腐蚀机理的基础上分析有效缓解这 3 种腐蚀形态的缓蚀剂,得出添加的缓蚀剂在接近临界胶束浓度(CMC)时,缓蚀效果最佳。最后,提出未来新型缓蚀剂低毒、高效、适用范围广的发展方向。

关键词:微生物腐蚀;垢下腐蚀;顶部腐蚀;缓蚀剂;缓蚀机理

中图分类号:TE 988. 2

文献标志码:A

doi:10. 3969/j. issn. 2095-0411. 2016. 03. 012

Research of Several Different Pipeline Corrosion and Study Progress of Its Corrosion Inhibitor

SHEN Yaxin¹, ZHAO Huijun², PENG Haoping², ZHANG Weigang¹, CHENG Yawen¹

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: At present, the pipeline corrosion in the oil and gas industry has attracted more attention, and the most effective and direct way to control pipeline corrosion is to add corrosion inhibitor. Therefore, based on the mechanism of microbial corrosion, under-deposit corrosion and top of the line corrosion, an analysis was made on 3 forms of the most effective mitigation of the inhibitor. The conclusion is drawn that when the added inhibitor is close to the critical micelle concentration(CMC), the effect of the inhibitor is better. Finally, the development trend of new type corrosion inhibitor with low toxicity, high efficiency and wide application range is proposed.

Key words: microbial corrosion; under-deposit corrosion; top of the line corrosion; inhibitors; mechanism

腐蚀一直是引起石油、天然气行业管道破坏和失效的首要原因。近年来,微生物腐蚀、垢下腐蚀以及管道顶部腐蚀越来越受到研究者的重视,特别是其腐蚀机理和缓蚀措施方面的研究。目前,控制管道内腐蚀最直接有效的方法就是添加缓蚀剂。缓蚀剂的使用具有投资少、易操作、见效快等特点,不仅

可以对管内的全面腐蚀进行防护,又可对局部及管线连接处等结构复杂部位进行有效的防腐,缓蚀效果的好坏与很多因素有关:物理结构、化学性质、加注措施和环境等^[1]。因此,正确认识和理解不同腐蚀类型下的腐蚀机理和缓蚀剂应用方法,对管道防腐乃至整个石油天然气行业都有现实意义。

① 收稿日期:2015-06-16。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51301028)。

作者简介:沈雅欣(1993—),女,山东德州人,硕士生。通讯联系人:赵会军(1965—),E-mail:zhj@cczu.edu.cn

1 管道腐蚀及缓蚀剂

1.1 微生物腐蚀

微生物腐蚀(MIC)主要发生在海洋输油管道和地下埋地管道,特别是温度适中、富氧的浅海地区,以及长期开放式工作在海水里的海洋石油平台部件,如导管架、平台桩等^[2],而埋地管道则通常发生在管道穿越地形复杂、土壤结构多样化的地段。

1.1.1 微生物腐蚀机理

微生物腐蚀是因为微生物代谢产物与金属离子相互作用发生化学反应而产生的一种腐蚀现象^[3]。研究者普遍认为 MIC 不是由于单个有机体造成的,而是不同微生物菌落通过复杂的化学反应形成的。相对于发生在金属表面的均匀腐蚀, MIC 是一个局部化的腐蚀,通常先形成一个小的结节,然后会在结节下形成坑下腐蚀,结节内不同微生物会形成不同的生物膜,产生不同的化学反应,石油行业一般将硫酸盐还原菌(SRB)作为形成 MIC 的罪魁祸首^[4-5]。

微生物种类具有多样性,所产生的腐蚀机理也不尽相同,主要有以下 3 类:①菌落呼吸、发酵作用形成氧浓差电池;②产酸菌代谢产生的酸性物质引起的腐蚀;③生物矿化作用^[6]。

1.1.2 缓蚀剂

许多研究发现:在微生物腐蚀过程中单纯的添加一种或几种缓蚀剂并没有起到很好的缓蚀效果^[7]。许多缓蚀剂都含有表面活性剂,可在金属表面生成一层保护膜,以此来破坏生物膜的生长和发展,但研究表明,其对微生物数量和新陈代谢快慢的影响很小。因此,研究者发现一种复合型缓蚀剂,即将某种不污染管道腐蚀产物和管内流体的杀菌剂与缓蚀剂混合。油田中常用的杀菌剂可分为两类^[8]:阳离子类和非离子类,其中阳离子类包括季胺和季胺盐杀菌剂,常用的季胺盐杀菌剂有烷基二甲基苄基氯化铵(ADBAC)、二烷基二甲基氯化铵(DDAC),常用的非离子类有丙烯醛、甲醛和戊二醛;或是在缓蚀剂里添加活性较强、对 MIC 无影响且较易杀灭的嗜氧菌或其他菌类,以此来与 SRB 等有害菌类竞争生存,避免菌落大量产生。

Anca Diaconu 等^[8]开发了一种复合型缓蚀剂 CCl-2,在 CO₂ 和 H₂S 含量较高的天然气管道内,采用批处理加注此缓蚀剂,可明显降低腐蚀速率且能有效杀死酸性环境里的细菌。Gu 等^[9]研究含硫量较低的失效管道时发现,产酸菌(APB)能够很快使

管道产生 MIC 的点蚀,其严重威胁着注水管道和含亲水基较多的原油输送管道。Smith 等^[10]发现二巯基二甲基碳酸氢铵和碳酸盐可有效杀死低速输送的天然气管道中的 APB、SRB 等厌氧菌。

随着科学技术的飞速发展,仅限于实验室的模拟微生物腐蚀已远不能达到科研的准确性和研究价值,应加强开发新的实验室与现场相结合的腐蚀研究及评价方法;利用先进的微生物技术和前沿的设备(光纤探针、DNA 探针、原子力显微镜等)在生物分子膜方面进行突破性的研究。

1.2 垢下腐蚀

垢下腐蚀常发生于油田开发钻井的钻具和注水系统的管道内,其严重威胁着管线的正常运行,主要危害有:造成管线穿孔、垢结阻塞所输介质的流动,增加了能耗、部分垢结剥落污染介质和促进微生物的滋生^[11]。

1.2.1 垢下腐蚀机理

由于油田采出水回注时,水质较差,杂质和微生物较多,易造成管线内腐蚀,若部分腐蚀产物和固体颗粒聚集、沉积,在管内生成不均匀分布的垢层,从而造成更为严重的垢下腐蚀。垢层沉积物有 3 类:第 1 类为无机盐垢结,主要以 CaCO₃ 为主;第 2 类为腐蚀产物,主要是铁的化合物,如 FeO、Fe₂O₃ 等;第 3 类为微生物代谢所产生的沉积物^[12]。在油田回注过程中,水中含有的 Cl⁻ 被认为是造成垢下腐蚀的主要原因。垢下腐蚀发生的主要机理是由于形成了闭塞电池:即在垢层和金属之间发生的局部腐蚀,会引起垢层裂缝和锈蚀孔变得疏松,导致垢下缝内与外部流体的交互受到了阻碍,形成了一定的“闭塞区”,随着腐蚀反应的不断进行,在垢层外部形成了氧浓差电池^[13]。同时,闭塞区产生的阳离子过剩,在电场的作用下,吸引阴离子 Cl⁻ 内迁,形成局部酸化,周而复始就构成了一个自催化过程。另外,硫化物还原菌可将硫酸盐作为有机物异化时的电子受体,而且在代谢中产生浓度较高的 H₂S、FeS 等酸性物质,加剧了管道的腐蚀^[14-15]。

1.2.2 缓蚀剂

根据垢下腐蚀的腐蚀机理,目前,常采用的缓蚀剂有两类,一类是阴离子为主的吸附型缓蚀剂,典型的的就是无机类缓蚀剂 MoO₄²⁻,它具有低毒、缓蚀效果好等优点,主要作用机理是 MoO₄²⁻ 可与闭塞区的 Cl⁻ 相互竞争吸附,削弱 Cl⁻ 在金属表面的吸附力和侵蚀活性,减少了 Cl⁻ 在闭塞区的富集,阻断了自催

化过程,从而减缓垢下闭塞电池的腐蚀速率。吸附型缓蚀剂分子一般为非极性结构,极性基对水有一定的亲和性,可有效润湿固体表面,使其较易吸附在金属表面,非极性基则表现出疏水性^[16]。缓蚀剂分子的表面吸附可使金属界面的电荷状态和性质发生变化,致使其上的化学能趋于稳态,加大了反应过程中的活化能,减低腐蚀速率。同时,非极性基具有的阻隔作用能将腐蚀介质与金属隔开,阻断了电化学反应所需的电荷及物质的迁移,从而有效减缓腐蚀的进行^[17];另一类是复合型缓蚀剂,利用量子化学理论、分子设计原理等先进的技术手段,合成低毒高效、绿色环保的新型缓蚀剂。通常是将几种缓蚀性能较好的缓蚀剂的典型官能团嫁接到一个化合物中,以此来提高缓蚀性能。但这种方法的技术手段相对复杂,研发新型缓蚀剂所需的周期长,资金投入大,所以在油田的生产过程中,常见的垢下腐蚀防腐措施就是将阻垢剂与缓蚀剂混合使用,阻垢剂可阻止水垢晶体的生成和发展,防止水垢离子从溶液中沉淀并形成沉积层,当注水系统中含有高钙和镁离子时,阻垢剂抵抗硬度的强弱是有效防止水垢生成的关键^[18-19]。

Sridhar Arumugam 等^[20]通过对腐蚀产物铁硫化物晶体的成核和生长进行建模,发现在酸性环境中腐蚀产物的不同生长机制对结垢和腐蚀速率影响很大。铁硫化物晶体在钢表面异相成核率与过饱和的铁硫化物、硫化氢浓度及气体分压有关,较高的成核率可生成厚且多孔的保护性膜,从而减小腐蚀速率。崔伟等^[21]利用高温高压灭菌炉对内部含有砂沉积层的 X65 钢管道进行电化学测试,研究发现:在砂沉积层下,微区电流的存在可促进垢下局部腐蚀,砂层的厚度和密度对缓蚀剂的电化学行为影响很大,从而会影响其缓蚀效果。

垢下腐蚀是油田注水系统最为严重的一个,垢层(大多为 CaCO_3 层)对管内油层的流速、流态影响较大,所以应加大对垢层的结构、结垢量以及与油层的渗透率大小方面的研究。油井注水初期,应提高回注水的水质,减小杂质对所输油品和添加的缓蚀剂的影响。

1.3 顶部腐蚀

管道顶部腐蚀常发生在地形起伏较大的湿气穿越管线;与井口或泵站间隔几千米,进口温度较高的湿气管道;以及管道内外存在较大温差、保温层破坏等发生剧烈热交换的管段^[22]。

1.3.1 顶部腐蚀机理

管道的顶部腐蚀(TLC)是由于在湿气管线生产和输送中,水蒸气在经过内外发生剧烈热交换的管线时,会在管道顶部形成凝析水;或是管内多相流紊流造成的流速不稳、流态交替变化等原因致使底部液滴不断飞溅,在管道内壁和顶部形成一层较薄的液膜。此时,若管线中存在的酸性气体(H_2S 、 CO_2)或挥发性的腐蚀介质(甲酸、乙酸)融于凝析水中,并在管道顶部聚集,就会形成一种较为严重的腐蚀^[23]。

原油及天然气储层中含有的有机酸、 CO_2 、 H_2S 等自然存在的污染物被认为是影响 TLC 的关键因素,它们都具有较高的蒸汽压,易溶于冷凝水中^[24]。腐蚀过程主要依赖于冷凝液中溶解离子的电导率、pH 等因素,在冷凝初期,冷凝水的 pH 很低,但随着碳酸亚铁膜的生成,pH 会迅速增大,膜的存在能够阻挡溶解的离子迁移到金属表面,从而降低腐蚀速率。但当冷凝率过大时,管线内饱和的腐蚀产物溶液较少,难以形成保护性的碳酸亚铁膜^[25-26]。

1.3.2 缓蚀剂

顶部腐蚀较难控制的主要原因就是一般的缓蚀剂难以到达管道顶部起到缓蚀效果。所以,实际工程中常添加挥发性的气相缓蚀剂,特别是缓蚀效果更好的有机类缓蚀剂,其具有一定的蒸汽压和水溶性,特别适用于结构复杂的构件和管段的非涂装性保护^[27]。

预防 TLC 常见的有机缓蚀剂包括混合的挥发性胺和咪唑啉、pH 稳定的甲基乙醇胺(MDEA)、辛胺、巯基苯并噻唑钠等。油田现场和实验室的研究均表明使用基于胺类等的有机缓蚀剂可在含有 CO_2 的管道内实现很好的防腐效果,其原因在于此类缓蚀剂通常为含有 N、S、O 原子的有机杂环化合物,具有较大的电子密度,使其可以作为吸附反应中心,在金属表面具有很好的吸附力,从而取代水分子在金属表面的聚集,降低腐蚀性离子的活性^[28]。在含有乙酸的酸性环境中,溶液及冷凝水的 pH 较低,腐蚀生成的碳酸亚铁膜较为疏松,此时腐蚀速率较大,甲基乙醇胺缓蚀剂的添加可中和乙酸,增加溶液的 pH,降低腐蚀速率。在油气田防腐系统中,减轻 TLC 的一个常用技术就是连续性化学批处理技术,将缓蚀剂液体微团加在两个清管器之间,随着管内流体流动,在整个管道内表面涂覆一层保护性的缓蚀膜^[29]。

Sunder Ramachandran 等^[30]利用石英晶体微

天平、线性极化电阻等仪器研制出了一种挥发性的胺类缓蚀剂,采用连续化学加注方法,可有效减缓含CO₂湿气管线的顶部腐蚀速率。Fredric Ajayi 等^[31]在含乙酸的酸性溶液中加入甲基乙二醇(MDEA)和乙二醇(MEG)来模拟酸性湿管线顶部腐蚀,通过观察和研究电化学阻抗谱和波特图发现:MDEA 可中和乙酸,提高溶液的 pH,降低腐蚀速率,而 MEG 对顶部腐蚀没有造成明显的影响。

管道顶部腐蚀较底部腐蚀复杂,影响因素多,需在机理方面多加研究,特别是管内多相流、不同流态下的腐蚀机理,其中段塞流较易形成顶部腐蚀;加强对酸性环境下的 TLC 研究,特别是高压含 H₂S 的环境中顶部腐蚀的机理研究;致力于绿色、高效的气相缓蚀剂以及多效复合型缓蚀剂的开发。

2 临界胶束浓度(CMC)

缓蚀剂分子中均含有由亲水和疏水两部分组成的表面活性剂或两性分子,这类分子结构同时含有正、负电荷,且能在溶液表面定向排列,可作为缓蚀剂的基质。随着表面活性剂浓度的增加,缓蚀剂分子在金属表面或界面处的吸附达到饱和,达到了单体聚合成胶束的浓度。此时,缓蚀剂缓蚀效果最佳,此浓度称为临界胶束浓度(CMC)^[8-9]。CMC 是衡量活性剂表面活性强度的一个重要参数,当浓度达到 CMC 时,溶液的性质将发生显著的变化;较小的临界胶束浓度会改变体系表面的活性,起到润湿、乳化、发泡等作用。日常生活中,在生物催化、食品发酵等领域,CMC 可决定表面活性剂的安全性、温和性以及保证一定的生物降解,起到绿色环保的效果;在工业应用中,CMC 可影响表面活性剂的结构、性能及用途,从而影响其复配或携带的缓蚀剂、菌落抑制剂等的作用效果。在腐蚀环境中存在缓蚀剂的情况下,CMC 是保证最大防腐效果的关键,确保缓蚀剂的注入量,过多时只是增加了更多的微粒和微乳液,不能得到更好的缓蚀效果。

刘宏伟,刘星等^[32]利用电导率仪、环境扫描电镜等先进仪器,研究了一种改性的咪唑啉缓蚀剂的阻垢性能,研究发现当溶液内缓蚀剂浓度达到 CMC 时,缓蚀剂阻垢率的变化趋于平缓,且浓度在 CMC 附近时,缓蚀效果和阻垢性最佳。

3 结 论

随着石油天然气行业及科学技术的不断进步,管道防腐将更会是企业和科研人员关注的焦点,其

中,缓蚀剂技术也会得到更大的关注和发展。一些新的技术手段和仪器,如:石英晶体微天平、原子力显微镜、分子结构优化及官能团嫁接等,将会大力促进新型、低毒、高效的缓蚀剂的产生。最后,作者认为未来缓蚀剂的研究将会在以下几点展开:

1)进一步加强气相和有机类缓蚀剂的开发和研究,特别是其挥发性和与金属界面的吸附机理方面的研究;2)利用先进的科学技术致力于缓蚀剂分子膜结构、微生物腐蚀中的生物膜与水界面位置的确定以及膜内氧浓差分布情况等方面的研究,研发和复配出更加有效且适用范围广的复合型缓蚀剂;3)注重环保意识,研究出经济、低毒的环境友好型的绿色缓蚀剂,并致力于扩大其使用范围。

参考文献:

- [1]潘一,孙林,杨双春,等.国内外管道腐蚀与防护研究进展[J]. 腐蚀防护与科学技术,2014,26(1):77-80.
- [2]刘巍,罗松.海洋平台导管架的生物危害和防治技术分析[J]. 石油矿场机械,2014,43(10):61-64.
- [3]李雨,王立达,刘贵昌,等.微生物膜对 304 不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 海洋环境科学,2013,32(5):721-724.
- [4]牛涛,杨建伟,王林,等.硫酸盐还原菌作用下 X60 管线钢的腐蚀穿孔机制[J]. 腐蚀与防护,2014,35(10):1060-1064.
- [5]ZHANG Y R, MOLONEY J. Corrosion monitoring under iron sulfide deposit testing method development[C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014:4159.
- [6]RENATO M, PAULA D, VICTOR V, et al. On-site evaluation of microbiologically induced corrosion and the effects of continuous low dosage corrosion Inhibitor application [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014:4180.
- [7]张成秋.埋地管道微生物腐蚀机理及防护措施[J]. 中国机械,2013(4):175-176.
- [8]DIACONU A, SODERBERG J. Development, evaluation, and field performance of combined corrosion inhibitor [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2013:2233.
- [9]GU T. Can acid producing bacteria be responsible for very fast MIC pitting[C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2012:1214.
- [10]SMITH C, LI C, BEDARD T C, et al. A new MIC control strategy in low velocity gas gathering pipeline [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2009:9402.
- [11]赵彦东.镇原油田注水系统结垢与腐蚀机理探讨[J]. 西部探矿工程,2013,25(12):60-63.

- [12]朱元良. 碳钢垢下腐蚀行为与缓蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [13]周静, 柏任流. N80 钢在中性介质中垢下腐蚀机理的研究[J]. 黔南民族师范学院学报, 2007, 27(6): 60-64.
- [14]GUO B, DAVIDE N. Study of low corrosion/scale inhibitor and field application in cooling water treatment [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 3735.
- [15]杨龙龙, 王志龙, 石锐. 塔里木油田常用钻井液垢下腐蚀性 & 缓蚀措施研究[J]. 化学与生物工程, 2013, 30(6): 84-86.
- [16]PRETHALER A, VOGL T, MORI G, et al. Evaluation of performance of gas and gas condensate inhibitors with a laboratory two phase flow[C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 4045.
- [17]SHAW S S, SORBIE K S. Synergistic properties of phosphonate and polymeric scale inhibitor blends for barium sulphate scale inhibition[C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 3867.
- [18]赵常龙, 陈杰, 李永强, 等. 油田复杂污水缓蚀剂[J]. 石油科技论坛, 2013, 32(5): 61-63.
- [19]程鹏, 黄先球, 张万灵, 等. 绿色缓蚀剂研究进展[J]. 钢铁技术, 2014 (4): 51-54.
- [20]SRIDHAR A, NIMA T. Modeling the nucleation and growth of corrosion scales in sour petroleum pipelines [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 4326.
- [21]CUI W, ZHANG L. CO₂ Corrosion and the inhibitor effectiveness under sand deposits in offshore pipeline [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 4183.
- [22]蒋秀, 屈定荣, 刘小辉. 湿气管线的顶部腐蚀研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 86-90.
- [23]柴成文, 路民旭, 张国安. 湿气管线的顶部腐蚀与防护对策[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 167-170.
- [24]周杰生, 郭学辉, 杜素珍, 等. 油井酸化缓蚀剂的开发研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(5): 496-473.
- [25]李文娟, 周娟, 许人军, 等. 油田用缓蚀剂的现状及发展趋势[J]. 辽宁化工, 2014, 43(8): 1024-1027.
- [26]殷丽秋, 吴明, 修连强, 等. 油气管道的腐蚀行为与防护技术[J]. 当代化工, 2013 (6): 832-835.
- [27]黄玲. 薄层液膜下气相缓蚀剂对金属的作用行为及缓蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [28]王勇, 龚金海, 鲍如兵, 等. 复合型缓蚀剂的研究[J]. 钻采工艺, 2010, 33(2): 105-107.
- [29]任文祥, 郭小强. 气相缓蚀剂的影响因素及发展趋势[J]. 中国化工贸易, 2013, 5(10): 196-197.
- [30]SUNDER R. A new top-of-the-Line corrosion inhibitor to mitigate carbon dioxide corrosion in wet gas systems [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2013: 2274.
- [31]FREDRIC A, STUART L. Efficiency of volatile corrosion inhibitors in wet gas pipelines [C]//Corrosion. Houston, Texas: NACE, 2014: 436.
- [32]刘宏伟, 刘星, 吴林勇, 等. 改性咪唑啉缓蚀剂 HGY-9BS 阻垢性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35: 239-244.

(责任编辑: 殷丽莉)