气田生产中的腐蚀和 HJF-B 气液两相缓蚀剂的研制

谢璇　管保山　王俊旭　杜彪　邓卫珍　苗林　吕莉
（长庆石油勘探局井下技术作业处，庆阳，745113）

摘　要: 陕甘宁盆地中部气田存在着硫化氢、二氧化碳和矿物质腐蚀。且由于气田产水，因而，井中存在着气液两项腐蚀，尤其液项的腐蚀更为严重，为此我们开发了 HJF-B 气液两相缓蚀剂，经实验评价，气、液两相缓蚀率均在 90%以上，现场应用表明其是陕甘宁盆地中部气田生产的一种较为理想的缓蚀剂。

关键词：气田，腐蚀，缓蚀剂，研制

陕甘宁盆地中部气田天然气中普遍含有硫化氢和二氧化碳，且由于地层水中含有较高含量的矿物质，这些物质的存在将会对采气设施和输气管道造成严重的腐蚀。曾在试气、测试过程中发生过多次油管脱落和钢丝绳折断的事故，在处理油管落井事故过程中，从井中返出的液体为黑色，并含有臭鸡蛋气味，打捞出的油管内外壁均有黑色的锈，断裂处有大量不同形状的孔洞或大量孔洞重叠，局部减薄。为此，我们从气田本身的性质出发，综合分析了气田主要存在的腐蚀，并针对性地开发了适合于气田防腐蚀的 HJF-B 气相两相缓蚀剂，气、液相缓蚀率均在 90%以上。

1　陕甘宁中部气田生产中存在的主要腐蚀

1.1　硫化氢腐蚀

陕甘宁中部气田产出的天然气中，H_2S含量为 0.0003%～1.92%(体积分数)。硫化氢水溶液具有弱酸性，在硫化氢水溶液中，含有H^+、HS^-、S^{2-}和H_2S分子，它们对金属的腐蚀是氢去极化过程，反应式如下：

阳极反应：$Fe-2e\rightarrow Fe^{2+}$　　阴极反应：$2H^++2e\rightarrow H+H\rightarrow H_2$。

Fe^{2+}和溶液中的H_2S反应：　　$xFe^{2+}+yH_2S\rightarrow FexSy+2yH^+$

吸附在钢铁表面上的HS^-促使阴极放氢加速，同时HS^-和H_2S能阻止原子氢结合成分子氢。因此，氢原子被促使聚集在钢材表面，加速了氢渗入钢内部的速度。HS^-可使氢向钢内扩散速度增加 10～20 倍，引起钢材的氢脆和硫化物应力腐蚀破裂。

谢璇：男，工程师，1992 年毕业于西石油学院油田化学专业，一直从事压裂酸化液体研究工作，
电话：0934-8383543。

硫化氢离解产生S^{2-}和HS^-离子，对金属腐蚀有加速作用。S^{2-}和HS^-吸附在金属表面，形成加速电化学腐蚀的$Fe(HS)^+$复合离子。吸附的HS^-使金属电位移向负值，促使阴极反应加速，同时可以使铁原子间的键强度减弱，使铁原子更易进入溶液，加速了阳极过程。因此，使金属电化学腐蚀加快。

1.2 二氧化碳腐蚀

陕甘宁中部气田产出的天然气中，CO_2含量为 0.15%～7.5%(体积分数)。大量的研究结果表明，在常温无氧的二氧化碳溶液中，钢的腐蚀速率是受析氢动力学所控制，CO_2在水中的溶解度很高，一旦溶于水便形成碳酸，释放出氢离子，氢离子是强去极化剂，极易夺取电子还原，促进阳极铁溶解而导致腐蚀。这个电化学腐蚀过程人们习惯用如下的简单的反应式表示：

阳极反应：$Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e$

阴极反应：$H_2O+CO_2 \rightarrow 2H^++CO_3^{2-}$

$2H^++2e \rightarrow H_2$

阴极产物：$Fe+H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3+H_2$

上述腐蚀机理是对裸露的金属表面而言。而实际，在含CO_2油气环境中，钢铁表面在腐蚀初期可视为裸露表面，随后将被碳酸盐腐蚀产物膜所覆盖。所以，CO_2水溶液对钢铁腐蚀，除了受氢阴极去极化反应速度的控制，还与腐蚀产物是否在钢铁表面成膜，膜的结构和稳定性有着十分重要的关系。

在含CO_2油气田上观察到的腐蚀破坏，主要由腐蚀产物膜局部破坏处的点蚀，引发环状或台面的蚀坑或蚀孔。这种局部腐蚀由于阳极面积小，钢往往穿孔的速度很高。有研究表明在CO_2-H_2O体系中，发现有阳极型的应力腐蚀开裂。

1.3 矿物质腐蚀

陕甘宁中部气田在生产中，大多数井有 $1m^3/d$以上的产水量，个别井可达 $50m^3/d$以上的产水量，这说明气田地层中或多或少存在着水，而这些水中有较大的矿物质含量，尤其含有较多的Cl^-（见表 1）。带负电荷的Cl^-会抢先向油管阳极溶解区迁移，生成可溶性的$FeCl_2$, $FeCl_2$是强去极化剂，在水中水解的产物H^+使油管局部阳极闭塞区（坑或缝隙）的pH下降，从而加速这些局部区的孔蚀或缝隙腐蚀。金属和矿物质溶液接触时，由于金属表面不均匀，如金属、金属组织、结晶方向、内应力、表面光洁度、表面处理度等的差别，或由于与金属不同部位接触的矿物质的种类、浓度、温度、流速等有差别，在金属表面出现阴极区和阳极区。阴极区和阳极区通过金属本身互相闭合而形成腐蚀电池。金属电化学腐蚀就是通过阳极和阴极反应过程进行的。

另外，在开采气田的过程中，需对地层进行酸化处理，残留井下的无机酸，使产出液的Cl^-很高且pH很低；某些特定的部位，由于微生物活动，特别是硫酸盐还原菌，会使金属产生点蚀；修井、添加化学药剂等作业均可能把氧气带入井下，这些因素无疑地会促进酸性

气田的腐蚀进程。

上述的几种腐蚀不是孤立存在的，在中部气田中，几种腐蚀形成的是一个腐蚀体系系统，即H_2S─CO_2─矿物质系统，腐蚀率比单个腐蚀介质的腐蚀率大幅度增加。研究和实践均表明，对于处于气井液面上的H_2S─CO_2腐蚀较弱，一般缓蚀剂均易实现，而对于液面下，特别是对处于气─液界面上的腐蚀是气井腐蚀最为严重的位置。因此，开发一种既能防止气相腐蚀，更能防止液相腐蚀的气液两相缓蚀剂对于气田腐蚀的防护具有十分重要的意义。

表 1 长庆气田下古地层天然气中H_2S和CO_2含量及地层水中矿物质含量

所含物质		含量	备注
天然气中H_2S和CO_2含量(%)	H_2S	0.0003～1.92	
	CO_2	0.15～7.5	
地层水中矿物质含量(mg/L)	Cl^-	80000～150000	地层水的 pH 值为 5.0～6.0
	HCO_3^-	200～500	
	Ca^{2+}	24000～51000	
	Mg^{2+}	2500～6000	
	Na^+	18000～32000	

2 HJF-B 气液两相缓蚀剂的实验室研究

2.1 合成思路

咪唑啉化合物（或环烷酸酰胺）对H_2S─CO_2─矿物质环境对设备的腐蚀，有良好的缓蚀效果，因此我们选择了以有机酸和聚胺反应制备主剂，再将其与 缓蚀助剂以复配得到我们需要的缓蚀剂。

2.2 缓蚀主剂的实验室合成

将有机酸和聚胺及催化剂按一定比例加入在油浴中加热□、有冷凝回流和搅拌的三颈瓶中，恒温于 170℃～180℃反应 3～4 小时，脱水成环而得。

2.3 复配

通过室内评价，缓蚀主剂的气相缓蚀率可达 90%以上，而液相缓蚀率只有 33.3%，为了提高缓蚀剂的液相缓蚀率，我们精选了几种对液相缓蚀效果较好的缓蚀助剂进行了复配（见表 2、3）。

2.3.1 复配的配方

见表 2。

表 2 复配的配方

样品号	下列材料质量分数		
	A	B	C
1#	50	50	-
2#	50	-	50
3#	80	20	-
4#	80	-	20
5#	80	10	10
6#	90	7	3

注：A 为缓蚀主剂，B、C 分别为缓蚀助剂（其加量是相对于缓蚀主剂 A 的加量，下同）。

2.3.2 复配物缓蚀性评价

见表 3

表 3 几种缓蚀助剂对缓蚀率的影响

样品号	气相缓蚀率%（80℃）	液相缓蚀率%（80℃）	备注
1#	63.6	98.3	
2#	63.8	63.7	
3#	83.5	91.2	
4#	83.3	66.5	
5#	85.6	97.6	
6#	96.6	96.3	

通过以上筛选，我们认为 HJF-B 气液两相缓蚀剂的组成为 90%A+7%B+3%C 是最为经济有效的。

2.4 HJF-B 气液两相缓蚀剂的技术指标

HJF-B 气液两相缓蚀剂的技术指标为：外观为黄红至红褐色均相液体，30℃时密度 0.80～0.90g/cm3，凝固点-12℃，气相缓蚀率（80℃）和液相缓蚀率（80℃）均大于 90%。

3 HJF-B 气液两相缓蚀剂的应用

2002 年 3 月，HJF-B 气液两相缓蚀剂在榆林气田首先进行了应用。目前，靖边气田、乌审旗气田和苏里格气田均已使用。

榆林气田的基本情况见表 4。

表 4 榆林气田的基本情况

气层深度□(m)	气层温度(℃)	气质分析		水质分析	
		H_2S含量(%)	CO_2含量(%)	Cl^-(mg/L)	pH
3100～3700	80～90	0.0003～0.7	0.17～7.0	80000～150000	5.0～6.0

HJF-B 气液两相缓蚀剂使用前，气田生产时排出的水为黑色液体，说明气田腐蚀严重。随着 HJF-B 气液两相缓蚀剂使用，井中排出的水逐渐由黑色变成淡黄色，说明腐蚀得到了控制。目前已使用两年，在使用的井中未出现因腐蚀而发生的事故。

在室内采用静态失重法，模拟地层的环境条件，对 HJF-B 气液两相缓蚀剂的性能进行评价，评价结果见表 5 所示。

表 5 HJF-B 气液两相缓蚀剂性能评价表

	温度	压力	试片材质	腐蚀时间	腐蚀介质		
					NaCl	H_2S	CO_2
测试条件	80℃	常压	N80	72h	5%	1000mg/L	饱和溶液稀释一半
测试依据	SY/T5273-2000《油田采出水用缓蚀剂评价方法和委托测试要求》						
测试结果	样品外观为红褐色均匀液体。 HJF-B 缓蚀剂加量为 500mg/L，气相缓蚀率为 93.2%，液相缓蚀率为 93.7%。 试后试片表面光亮，无点蚀、坑蚀现象。						

从表中可以看出，HJF-B 气液两相缓蚀剂的缓蚀效果良好，气、液两相缓蚀率均在 90%以上。

4 结论

(1)陕甘宁盆地中部气田存在的腐蚀主要为硫化氢腐蚀、二氧化碳腐蚀和矿物质腐蚀。

(2)针对气田存在的主要腐蚀，开发了 HJF-B 气液两相缓蚀剂，经实验评价，气、液两相缓蚀率均在 90%以上，是陕甘宁盆地中部气田生产的一种较为理想的缓蚀剂。