

缓蚀剂的选择及投加方法

王日礼

(四川石油管理局天然气研究所)

随着工业的高度发展,金属使用量增加,腐蚀问题也相应突出。特别在石油工业中采用缓蚀剂来减缓或防止金属的腐蚀,达到设备长期安全运转,已取得了显著成绩。

各国对缓蚀剂的研制与生产迅速发展,品种和牌号不少于千种,使用范围几乎遍及各个领域。品种繁多使防腐工作者有更多的挑选余地,但也造成选择缓蚀剂头绪纷纭的困难。尽管大量产品都附有使用说明书及实验数据,但往往在具体腐蚀系统中产生无效或低效的后果,使设备没有得到预期防护,影响生产正常进行,笔者认为主要原因是防腐工作者在选用缓蚀剂时,忽视了全面地分析各种因素,或在使用中忽视了适宜的投加方法而造成。当然也有可能由于某些产品提供

的数据和性能指标言过其实造成的。

缓蚀剂的选择

选择缓蚀剂的方法,至今尚没有一个完整的理论可循,结合前人经验和笔者的一些实践体会提出如下几点供参考。

(一) 腐蚀状态差异

首先要对具体腐蚀环境作全面调查,例如:观察设备的腐蚀状况,监察腐蚀速率,分析腐蚀介质及腐蚀产物,通过现有测试手段进行室内模拟试验。经过综合分析找出腐蚀介质中主要腐蚀组分及主要腐蚀状态。根据组分和状态初步选择出缓蚀剂的种类。若腐蚀状态为均匀腐蚀,可以选用一般的无机或有机缓蚀剂;若腐蚀状态中有坑蚀,则尽

(3) 建立仪表调校制度

原来调校好的仪表,经过一段使用时间之后,其技术参数有可能发生变化。这是由于仪表的机械结构部分因长期负荷或误操作,有可能发生位移、疲劳变形,电气元件则有可能由于环境的影响和其他因素而发生老化、损坏等,因而使仪表不能正常工作,致使流量发生较大误差。必须定期对所有流量仪表进行技术调校,使之达到技术要求或更换新的仪表。

(4) 健全设备与仪表的资料档案制度。

为了掌握每个站场的设备、仪表运行情况,有必要建立一套完整的资料档案制度。每种设备和仪表都应设立相应的工作资料

卡。资料卡中应包括站场设计的有关技术资料;气分析资料并绘制成相应的曲线;设备和仪表的原始技术参数,使用、检定、调校和维修记录;计量事故及其原因分析等资料。

综上所述,搞好上述各项计量管理工作,就能把计量事故防患于未然,并保证设备、仪表长期处于正常运转状态,从而确保流量测量的精度。

天然气是国家的重要能源之一。作好节能工作是我们的一项光荣任务。怎样节能,节能多少,只有通过正确计量才能反映出来。因此,做好天然气流量测量中的计量管理工作,才能使流量的精确测量得到保证,节能工作也才有可靠的根据。

量避免选用含卤素离子的化合物，因卤素离子是引起坑蚀的主要原因之一；若腐蚀介质中有硫化氢存在时，可以不必考虑硫脲类化合物，因硫化氢不但引起电化学腐蚀，还引起氢腐蚀，硫脲类化合物只能抑制电化学腐蚀，不但不能抑制氢腐蚀，反而促进氢的渗透；乌洛托品虽有抑制氢渗透作用，但须与其他缓蚀剂配用才起效果。金属腐蚀破坏类型（见表1）。

金属腐蚀破坏类型 表 1

名 称	金属破坏外形	说 明
全面腐蚀	均匀腐蚀	 腐蚀均匀地发生在金属表面
	不均匀腐蚀	 金属表面上各部分腐蚀程度不一样
局部腐蚀	坑点腐蚀	 腐蚀集中在金属的个别点上，腐蚀深度大时，可导致穿孔
	溃疡腐蚀	 在有限面积上，集中了比较深和大的损坏部分
选择性腐蚀	选择性腐蚀	 优先腐蚀掉了合金的某一组分，而其余金属在金属表面多起来，使金属表面产生孔隙，造成金属机械性能变差
	晶间腐蚀	 腐蚀沿着晶粒的边界进行，这时，金属外形变化可能不大，而其机械性能严重降低
腐蚀	腐蚀开裂 (腐蚀裂纹)	 金属腐蚀产生裂缝，裂缝可沿着晶粒的边界进行，也可穿过晶粒的本体
	氢鼓泡 和 氢脆	 氢鼓泡是金属腐蚀后，产生空泡（直径从几到几十毫米），有时金属表面龟裂。金属腐蚀后外观变化不大，但塑性丧失，金属变脆

（二）缓蚀剂的溶解度：

溶解度十分重要，有些缓蚀剂在本质上有价值，但因溶解问题，实用时对却无效。这是因为缓蚀剂的缓蚀效率的百分数，是与缓蚀剂遮盖金属表面积百分率呈线性关系。所以缓蚀剂在介质中的溶解度要适当。目前使用的缓蚀剂，大多是成膜型缓蚀剂，化合物中某基团与金属表面亲合力应大于另一基团与液体的亲合力，这样才能够在金属表面形成牢固而持久的保护膜。缓蚀剂的基本类型分为：

1. 油溶性缓蚀剂。这种缓蚀剂是从油相中成膜来防止腐蚀，油实际上成了保护膜的一个部份，其膜的寿命长短由配方确定。

2. 水溶性缓蚀剂。通常溶解在淡水或低盐的水中，高盐水会引起溶解度降低。水溶性缓蚀剂是依靠化合物中的极性基团吸附作用而成膜的，膜的寿命不如油溶性缓蚀剂长，它主要用于含水量较少的井。

3. 油溶性水分散性缓蚀剂。这种缓蚀剂提供了寿命最长的保护膜，因它具有极好的油溶性和高水分散性，既能从油相也能从水相成膜，因此适用于一切油、气井和给水井。以上三种类型缓蚀剂的溶解度与缓蚀率关系如表 2^[1]

各种类型缓蚀剂溶解度与缓蚀率关系 表 2

缓蚀剂浓度	10000ppm	50000ppm	50000ppm	50000ppm	100000ppm
油:水					
1:1	1:1	1:1	2:1	1:2	1:1
水溶性	30	50	90	10	
油溶性	10	50	30	90	70
油溶性水分散性	85	90	90	90	90

由上表看出：油溶性缓蚀剂在油水比高时缓蚀效率低；水溶性缓蚀剂在油水比低时缓蚀率低；在油和水相中有限溶解的缓蚀剂在任何油水比下缓蚀率都高。

（三）缓蚀剂与腐蚀环境性质差异

对于腐蚀介质组成复杂，或腐蚀机理特殊环境，缓蚀剂选择要注意不污染产品，不与产品和腐蚀介质中的任何组份形成沉淀、发泡、乳化变质等现象。例如在硫化氢气体腐蚀的环境中，宜于采用咪唑啉类、酰胺类缓蚀剂，这样有利于在金属表面形成保护膜，而不能采用中和型的缓蚀剂，否则产生沉淀物。如遇有机酸（环烷酸）类腐蚀溶液，宜用吡啶及其衍生物类缓蚀剂，而不能用咪唑啉，否则会产生泡沫。

（四）缓蚀剂与流体流速差异

流体流速对缓蚀剂的选择性，一般考虑有利于缓蚀剂膜的吸附牢固持久，有利缓蚀

剂膜的连续性, 尽量避免缓蚀剂被冲刷流失, 一般低流速湿气体可选用为醇类稀释的水溶性缓蚀剂。高流速“干”气体可选用为烃类稀释的油溶性缓蚀剂。

低流速液体可选用油溶性或水分散性缓蚀剂, 用烃或醇作溶剂。高流速液体可选用油溶性水分散性缓蚀剂, 用烃、醇或分散剂按所要求的溶解度来配制成不同油溶性水分散性缓蚀剂。

经过以上几方面的因素综合考虑后, 再行参考各种牌号缓蚀剂说明书, 就可初步选取一批缓蚀剂。

缓蚀剂的评价

在选取的一批缓蚀剂中, 尚要确定四到五种评价手段。目前采用的评价方法有极化电流法、静态失重法、电阻法、氢渗透法、氢腐蚀弯折法、溶出金属离子法、超声波测厚法等等。普遍模拟现场条件进行筛选, 若为节省时间和稳妥筛选, 还可在强化的腐蚀条件下评价。

通过两种以上的评价方法, 比较和鉴别各化合物在腐蚀介质中的缓蚀率和腐蚀速度, 并找出腐蚀速度与缓蚀剂加量的关系, 以求得到用量少而获得设备允许的腐蚀速度。最后选定两种可用缓蚀剂。

经以上各步骤严格筛选出的缓蚀剂, 一般经验认为在现场使用中都能获得良好的保护效果。为慎重选用, 可将选出的缓蚀剂先在现场装置上试用一段时间, 根据使用效果最后作出结论。

缓蚀剂投加方法

缓蚀剂的使用方法是设备防腐好坏的另一关键所在。保护膜层应该尽可能快地产生在金属表面上, 否则将有大量的腐蚀产物可能生成, 它将干扰后膜的生成; 如果表面某部分未被保护, 腐蚀可能加强, 并产生坑蚀。

在选择较理想的缓蚀剂后, 往往由于投加方法不当, 造成防腐效果不佳的情况。投加方法的重要性在于它能充分发挥缓蚀剂效果, 减少经济损失的有效措施。此处就气井和集输管道的投加方法作一介绍。

(一) 气井缓蚀剂投加方法

1. 封隔器滴加法。将缓蚀剂一次注入油, 套管环形空间封隔器之上, 然后再慢慢滴加到井中, 使缓蚀剂随气流沿油管流出, 吸附在沿途管壁上形成保护膜, 直接保护油、套管。缓蚀剂只要具有高效液相效果便可, 对气相效果毋须苛求。此法方便, 间隔周期长, 法国拉克气田普遍采用此法保护油、套管。

2. 平衡罐滴加法。将缓蚀剂储罐和井内接通, 使罐内压力和气井压力平衡后, 靠储罐与井口位差和缓蚀剂的自重, 从油、套管环形空间流入井底, 随气流沿油管内壁返出地面。此法简单易行, 但要求缓蚀剂具有良好气、液相防腐效果。即具有较高的蒸汽压, 否则对环形空间保护效果不佳。

3. 挤压法。将加有增重剂的液体或固体缓蚀剂, 一次或多次成批压入井下地层, 使缓蚀剂慢慢地随着上窜的油、气、水而解吸, 这种方法能够在三月到一年之内, 使井下管串、工具和井口设备各部位都得到保护, 缓蚀膜能不断得到补充。此法防腐周期长, 省时、省力、效果明显。但对缓蚀剂化合物的溶解度和挥发性有一定要求, 而且要求压入地层的缓蚀剂在井底不会堵塞油、气层的孔道。

4. 微丸法^[2]。微丸法使用的缓蚀剂内部是一种液态胺, 外包一层份量重的水溶性层。丸子体积微小, 比粒状或棒状缓蚀剂要小得多, 因此不会阻塞油、气层孔道。

以上几种投加方法, 视现场条件、缓蚀剂的性质和效果而分别采用, 也可综合采用。如缓蚀剂气相效果较差时, 可采用油管、

套管交替采油、气来弥补。也可采用缓蚀剂先注在井内循环一定时间后再开始采油气。

(二) 集输管道投加法

1. 注入式投加法。将缓蚀剂配成所需浓度, 用平衡罐法使缓蚀剂流入管道内, 并依靠气流速度将缓蚀剂带走。此法投加工工艺简便, 然而缓蚀剂的效率发挥和管道保护距离将随气流速度大小、管道敷设的地势陡缓而变化。此法要求缓蚀剂气相效果要高, 使用量相应地增加。

2. 喷射式投加法。用泵或旁通高压气将缓蚀剂以雾状喷入管道内, 使缓蚀剂雾滴均匀分散于管道气流中, 被气流带走, 吸附于管道内壁上, 喷雾嘴安装于气体管道中心, 使喷管按气体流动方向喷雾, 其中用泵直接加压喷雾, 或在紧靠喷嘴的管道前部安装一套节流孔板, 压力降在 0.7 公斤/厘米²~ 1.4 公斤/厘米², 气由高压孔板一侧流出, 经过滤器到缓蚀罐顶部, 然后进行喷雾。此法使缓蚀剂喷成雾滴, 增多接触面积, 促进了缓蚀剂在金属面上吸附。雾滴的重量比液滴更轻, 更易被气流带走, 它特别宜于腐蚀沿管道周围进行的情况。有人对以上两种方法作过实验, 在同一条管道上, 用同一种缓蚀剂, 采用不同的投加方法, 实验结果表明直接注入法试片腐蚀速率 $1.6 \sim 3.8$ 毫米/年, 而喷雾法试片腐蚀速率是 $0.3 \sim 0.4$ 毫米/年, 比直接注入法缓蚀效果显著。

3. 清管器投加法^[3]

用清管器投加缓蚀剂方法, 目前在伊朗用得十分成功。它从马斯杰德苏莱曼的脱水装置到夏普联合化工厂 174 公里长的管道, 就应用此法投加缓蚀剂。方法如图 1。

当第一号清管器通过管线时, 将管线内残存的脏物大部分推走, 然后第二号清管器推动清洗液, 洗下并带走管壁上的脏物, 主要是上次留下的缓蚀剂、重烃、铁锈和污积物, 最后由第三号清管器推动缓蚀剂, 使其

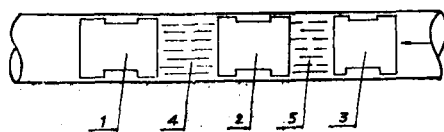


图 1

1、2、3、清管器 4.清洗液 5.缓蚀剂

均匀地粘附在被清洗过的管壁上。对 $\phi 720$ 毫米管道来说, 只要清管器前后压差在 2.0 公斤/厘米² 时就能产生 7.3 吨的推力。此法更简便易行, 一次就能达到清管、洗管、防腐的目的。而且缓蚀剂涂层均匀成膜效果显著, 每年只须通管 $2 \sim 3$ 次便可。

集输管道用缓蚀剂的投加量, 可按下列式计算^[4]

$$V = 2.4 L D$$

式中 V : 缓蚀剂溶液体积, 升; L : 管道长, 公里; D : 管道内径, 厘米

假若是均匀吸附, 这样的溶液量能在管道内壁生成厚达 76 微米的保护膜。

目前世界上对缓蚀剂的选用和投加方法给予极大重视。虽然没有完整理论可循, 但它对现有缓蚀剂能否扩大使用范围, 充分发挥缓蚀效果, 提高设备使用寿命, 增加经济效益等方面比新研制一种缓蚀剂来说要快得多, 省得多, 这也是我国防腐工作者面临的一个重要的研究课题。

参考文献

[1] 石油化工研究院《与美国纳可公司技术座谈小结》1979.2.

[2] 兰化公司化工机械研究所《石油工业的缓蚀剂》1973.5.

[3] 《赴伊朗天然气净化技术考察报告》1970

[4] 《油气杂志》(英文) 74 卷 No. 37 1976.9.13.