

防腐保温

原油管道用植酸缓蚀剂性能的评价

王 强* 邓书平 时维振 罗根祥
(辽宁石油化工大学职业技术学院化工系) (辽宁石油化工大学石化学院)

王 强 邓书平等:原油管道用植酸缓蚀剂性能的评价,油气储运,2007,26(11) 55~58。

摘 要 采用失重法评价了植酸(IP₆)对 16Mn 钢的缓蚀性能,并对植酸作为原油管道缓蚀剂的可行性进行了研究。试验表明,作为一种吸附型缓蚀剂,植酸具有较强的缓蚀作用,对 16Mn 钢管道具有良好的缓蚀效应,是一种适合于原油管道应用的缓蚀剂。

关键词 原油管道 植酸 缓蚀剂 性能 评价

原油管道的内腐蚀主要由原油的沉积水所致,我国原油综合含水率日益升高,已经达到了 80%~90%^[1],水质特性日趋复杂,有时甚至伴有高浓度的 CO₂、H₂S 等物质,致使管道发生严重腐蚀。在这种情况下,选用高效缓蚀剂来解决管道的腐蚀问题是一个有效途径。应用于原油管道的缓蚀剂,应该具有较好的缓蚀性能,同时又不污染环境,为此,通过试验方式对植酸(无毒型有机物)作为原油管道缓蚀剂应用的可行性进行了评价,研究其缓蚀机理,并分析各种因素对缓蚀率的影响。

一、植酸缓蚀剂试验方法

试验采用静态挂片失重法对植酸缓蚀剂进行性能评价。试验所用挂片为 16Mn 钢试样,其化学组成见表 1。

试验用原油来自抚顺石油二厂,用 NaCl 和蒸馏水配制成 NaCl 溶液;原油试验温度保持在 50 左右,静置 24 h;试样的腐蚀速率通过挂片的失重率来计算,每次为 3 个试样,取平均值。试样的腐蚀

速率计算式为:

$$V = \frac{m}{A \cdot t}$$

式中 V ——腐蚀速率, g/(m²·h);

m ——挂片失重, g;

T ——腐蚀时间, h;

A ——挂片表面积, m²。

缓蚀率计算公式为:

$$\text{缓蚀率} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\%$$

式中 V_1 ——不加缓蚀剂时的腐蚀速率, g/(m²·h);

V_2 ——加缓蚀剂时的腐蚀速率, g/(m²·h)。

表 1 16Mn 钢的化学组成

成分	含量 %	成分	含量 %
碳	0.12	硅	0.43
硫	0.02	铬	0.12
磷	0.03	锰	1.20~1.60

2, 韩洪升 魏兆胜等:石油工程非牛顿流体力学,哈尔滨工业大学出版社(哈尔滨),1993。

3, 陈家琅 唐江宁(译):水平管中油-水流动现象的分析,国外油气储运,1991,9(4)。

4, 江延明 李传宪:W/O 乳液的流变性研究,油气储运,2000,19(1)。

5, 韩洪升:庆萨南油田低温高含水原油流变性研究,油气储运,1993,12(3)。

(收稿日期:2006-06-01)

编辑:孟凡强

*113001,辽宁省抚顺市;电话:13591556809。

二、试验结果与讨论

1、植酸用量对缓蚀率的影响

在试验温度下,原油介质中添加不同浓度的植酸,反应时间均为 24 h,试验结果见表 2。

由表 2 可知,加入缓蚀剂的量越大,缓蚀效果越好,但加入量超过某一临界值后,缓蚀率无大变化,甚至还有下降的趋势,缓蚀剂用量为 100 mg/kg 时的缓蚀效果最好。

表 2 不同植酸用量下的缓蚀率

植酸盐用量 (mg/kg)	缓蚀率 %	植酸盐用量 (mg/kg)	缓蚀率 %
50	44.8	100	90.6
70	50.3	110	76.5
80	61.8	150	61.6
90	78.5	200	64.3

植酸是一种金属螯合剂^[2],与金属络合后会形成多个螯合环,所形成的络合物稳定性极强。植酸根离子对钢有较强的络合能力,形成的络合物在钢的表面形成保护膜,从而抑制了金属的腐蚀。在介质中,植酸通过螯合物离解平衡而缓慢释放有效的缓蚀成分^[3]。另外,由于极性基团数目较多,更易提供电子,使得化学吸附性增强,缓蚀效果提高。当缓蚀剂加入量为 50~90 mg/kg 时,缓蚀率较低,因为金属表面的缓蚀剂分子量较少,没有形成防止腐蚀的络合物保护膜,即缓蚀剂不能提供较多的减少介质与金属接触的能量障碍和移动障碍;当缓蚀剂加入量为 100 mg/kg 时,缓蚀率最高,说明金属表面被络合物完全覆盖,并且螯合物通过离解平衡缓慢释放有效的缓蚀成分,从而有效地抑制了腐蚀。在继续增加缓蚀剂量后,缓蚀率稍有下降并趋于平缓,这是由于缓蚀剂浓度过大时,络合物分子之间的排斥力和支链基团的空间障碍影响了保护膜的致密性。同时,螯合物释放的有效缓蚀成分也在减少,金属表面的电荷状态和界面性质也受到了影响,从而使得缓蚀率呈下降趋势^[4]。

2、动态转子法与静态腐蚀挂片对缓蚀剂性能的影响

动态转子法就是在盛装腐蚀介质的器皿中加入转子,转子转动使介质产生流动,再将器皿置于

SHT 型搅拌数显恒温电热套中进行试验,使介质处于流动状态,试验结果见图 1。

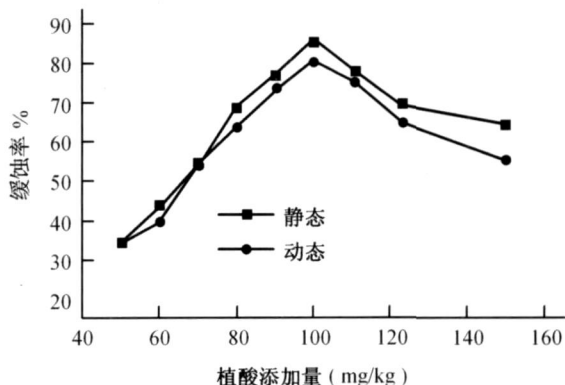


图 1 不同植酸加入量在动、静态下的缓蚀率

由图 1 可以看出,无论动态和静态,缓蚀率都随着植酸加入量的增加而增加,但当加入量增加到 100 mg/kg 时,缓蚀率达到极值,在超过这一加入量时,两者的缓蚀率将发生细微变化。原油管道使用的缓蚀剂应在动、静态介质中都有较好的缓蚀性,植酸缓蚀剂则能满足这种要求。

3、原油含水率对缓蚀率的影响

水在原油中不同的存在形式会导致腐蚀速率发生巨大改变。水在原油中存在的形式主要有油包水和水包油,这两种形式与流体的流速密切相关。一般而言,当水的体积分数超过 30%~40% 的范围时,油包水会转化为水包油的形式,腐蚀速率将发生骤变。试验用水的体积分数为 30%、70% 和 100%。可以看出,随着试验介质中水含量的提高,腐蚀速率直线上升,可见油水比对管内壁腐蚀速率影响很大。图 2 为原油含水率对缓蚀率的影响曲线,由图 2 可以看出,原油含水率越高,挂片的腐蚀率也越高,但对缓蚀剂(植酸)的缓蚀率影响不大,这说明此种缓蚀剂对原油含水率的影响不是很敏感,其良好的水溶性适合于含水原油管道的防腐。因此,虽然过高的原油含水率对缓蚀剂的要求也更高,但这种缓蚀剂具有较好的缓蚀效果。

4、Cl⁻ 浓度对缓蚀率的影响

在温度为 50 的原油中分别加入不同浓度的 NaCl 溶液,以测试 Cl⁻ 浓度对腐蚀速率和缓蚀率的影响。在试验中发现,当 Cl⁻ 浓度为 40 g/L 时,16Mn 钢的腐蚀速率最高。随着 Cl⁻ 浓度的升高,对 16Mn 钢的破坏性增强,局部腐蚀速率升高。但当 Cl⁻ 浓度达到一定程度时,它将影响溶液中氢离

子的活化程度,从而降低了腐蚀速率。 Cl^- 的半径较小,穿透性很强,所以更容易进入腐蚀产物形成的保护层,吸附在金属表面,此处便成为电偶电池的阳极,而其它部分则成为阴极。电偶电池作用的结果是在金属表面形成点蚀核,由于 Cl^- 的催化作用,点蚀核形成后便不断发展,因此, Cl^- 对腐蚀速率尤其是局部腐蚀的影响很大。随着 Cl^- 浓度的增加,缓蚀率下降,但下降幅度不大,说明这种缓蚀剂有效地抑制了 Cl^- 产生的局部腐蚀。 Cl^- 浓度对缓蚀性的影响见图 3。

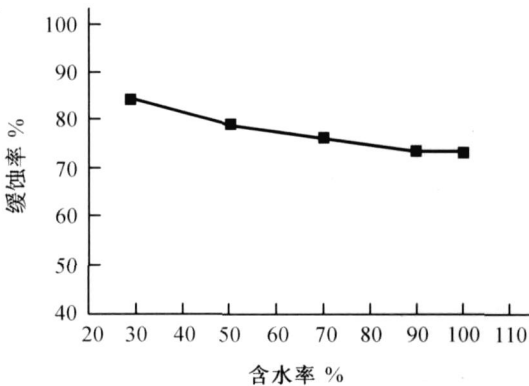


图 2 原油含水率对缓蚀率的影响

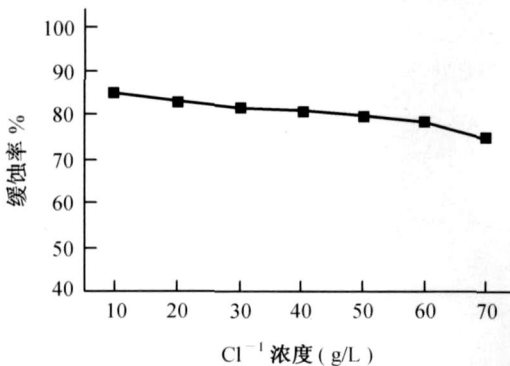


图 3 Cl^- 浓度对缓蚀率的影响

5、缓蚀剂在水、油中的分配比

对缓蚀剂在水/原油体系中的分配比进行了测定。测定方法为,在一定体积水中溶解一定浓度的缓蚀剂,再加入等体积的原油,充分混合后,在 50 下恒温静置 24 h,使缓蚀剂在油、水中的溶解达到平衡,然后测定水相中缓蚀剂的浓度,并以此计算缓蚀剂在水/油中的分配比例:

$$= C_w / C_o \times 100 \%$$

$$R_{w/o} = C_w / C_o$$

式中 C_o ——水中缓蚀剂的配制浓度;
 C_w ——用油处理后水相中缓蚀剂浓度;

C_o ——用油处理后油相中缓蚀剂的浓度;

H ——水相中缓蚀剂保持率;

$R_{w/o}$ ——缓蚀剂在水中和油中的分配比。

该计算式表明,不同的缓蚀剂在水和油中的分配差别较大。显然,如果缓蚀剂在油相中分散太好,即 $R_{w/o}$ 太小,则该缓蚀剂不宜作为原油管道使用。对于原油管道用缓蚀剂,其 $R_{w/o}$ 应越大越好,植酸的 $R_{w/o}$ 为 1.8273,比同类型缓蚀剂大,因此适用于原油管道。

6、植酸缓蚀机理

植酸由于特殊的分子结构,其缓蚀机理应属化学吸附过程。按照 Antropov 的研究^[5],吸附型缓蚀剂对铁的酸腐蚀的抑制系数 r ($r = \rho / \rho_0$) 与缓蚀剂浓度之间存在着简单的函数关系,即 $\lg r = a + \lg c$, 和 a 决定于缓蚀剂的结构和性质,常数越大,对金属的腐蚀抑制能力越强。在原油介质中,以植酸作为缓蚀剂,对它与 16Mn 钢腐蚀系数和缓蚀剂浓度之间的关系进行研究。16Mn 钢片试样表面经过处理,在介质中静止浸泡 24 h,通过试样的失重率来计算腐蚀速率。每个数据重复测量 3~6 次,取平均值(见图 4)。

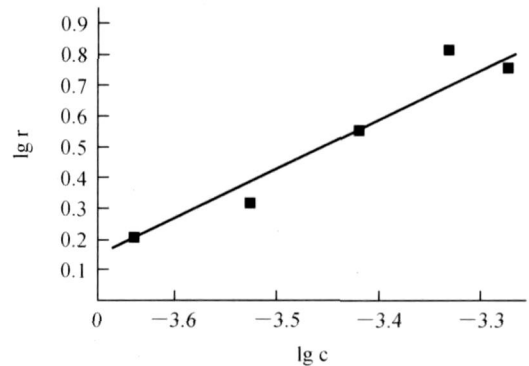


图 4 植酸加入量与抑制系数的关系曲线

在坐标图上任取两点,代入关系式 $\lg r = a + \lg c$,得到 $\lg r = 5.691 + 1.5051 \lg c$ 。该函数关系表明,植酸属于吸附型缓蚀剂,比其它缓蚀剂具有更强的阻化能力。

7、植酸热稳定性分析

用 SDT 2960 差热 - 热重联用分析仪 (TA Instruments) 对植酸 (70%) 缓蚀剂进行差热 - 热重分析,氮气氛围,氧化铝参比,从室温升高到 300 ,分析仪升温速率为 10 /min,结果见图 5。从热重曲线可以看出,在 50 以前几乎没有失重(缓蚀

试验在恒温 50 开始),在 55 开始有明显失重,这是因为植酸纯度为 70%,可能含有一些低沸点组分和水分。低沸点物质在升温过程中慢慢失重,在 70 左右有个最大值,此点为水的失重率。从热微分曲线可以看出,样品在 40 左右开始有反应,但失重率不大,在 70 左右出现一个失重率最大值。因为样品含有一定量的水分和其它杂质,70 左右的失重率最大值可以认为是水的失重率,超过 80 时样品继续失重,到达 200 又出现一个失重率最大值,这个过程是植酸的反应失重率。由此可见,植酸在 50 的试验温度下是稳定的,超过了 80 植酸才有较低的反应失重率。

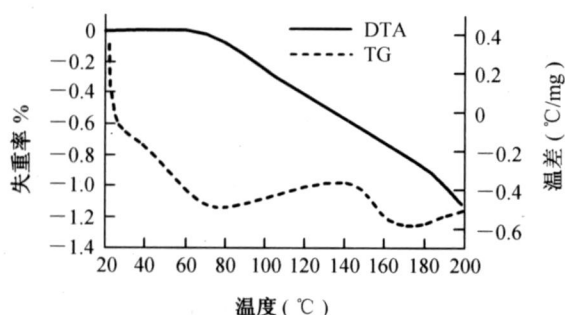


图 5 植酸缓蚀剂的差热 - 热重分析图

三、结 论

(1) 随着缓蚀剂的加入量增大,缓蚀率不断提高。缓蚀剂的最佳加入量为 100 mg/kg,缓蚀率超

过 90%。

(2) 模拟腐蚀工况,无论是静态还是动态,试片的腐蚀速率和缓蚀剂的缓蚀率都有变化。在缓蚀剂等量情况下,静态腐蚀环境的缓蚀率略高于动态腐蚀环境。植酸作为原油管道用缓蚀剂,在任何状态的介质中都表现出较好的缓蚀性。

(3) 随着原油含水率的增加,缓蚀率略有下降,但趋于平稳,说明植酸缓蚀剂对原油含水率的影响不敏感,其良好的水溶性满足含水原油管道的防腐要求,可以有效防止沉积水对原油管道形成的腐蚀。

(4) 随着 Cl^- 的增加,缓蚀率下降,但下降幅度不大,表明植酸缓蚀剂有效地抑制了 Cl^- 产生的局部腐蚀。

(5) 植酸缓蚀剂在水和油中的分配比为 1:827.3,优于同类型缓蚀剂的分配比。

(6) 植酸 50 左右的热稳定性较好。

参 考 文 献

1. 刘小武 彭芳明等:输油管道缓蚀剂的研究,材料保护,2000,33(8)。
2. 大山:植酸的生产 and 应用,精细化工原料及中间体,2000,(8)。
3. 任呈强 周计明等:油田缓蚀剂研究现状与发展趋势,精细石油化工进展,2002,(10)。
4. 张洪生:无毒植酸在金属防护中的应用,应用技术,2000,(10)。
5. 邹津耘 杨宝和等:吸附型缓蚀剂的抑制系数,应用化学,1992,9(3)。

(收稿日期:2006-09-15)

编辑:吕彦

(上接第 40 页)

五、结 论

(1) 当置换速度低于重力波速度时,管道中流体出现分层流,使得混合长度骤增;当置换速度高于重力波速度时,重力波的发展被抑制;湍流可以促进气体混合,从而削弱了重力波驱动力。所以,置换流速必须高于重力波速度,同时保证处于湍流置换状态。

(2) 置换过程中管内浓度等值面呈子弹头状,层流时后行气体呈圆锥形突入前行气体中,大大增加了混合长度;湍流时主流速度分布较为平坦,分散作用不显著,使得湍流时的混合长度大大少于层流,同时可减少置换时间,但是进入湍流状态后,提高流速对减少混合长度的作用逐渐减弱。

参 考 文 献

1. Taylor G I: The dispersion of matter in turbulent flow through a pipe, Proc. Roy. Soc. A, 1954, 223.
2. 邓松圣 蒲家宁:成品油顺序输送二维和一维混油模型比较,油气储运,1997,16(1)。
3. Ekambara K et al: Axial mixing in pipe flows: turbulent and transition regions, Chemical Engineering Science, 2003, (58)。
4. Johunson J E, Svedeman S J, Kuhl C A: Pipeline purging principles and practices research, Final Report, Southwest Research Inst, San Antonio, TX, 1997.
5. Johunson J E: Pipeline purging principles and practice, Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 120, 1998.
6. 康正凌 宫敬:管道顺序输送的混油研究,油气储运,2002,21(5)。
7. 陶文铨:数值传热学(第二版),西安交通大学出版社(西安),2001。

(收稿日期:2006-06-26)

编辑:孟凡强

作 者 介 绍

- 赵建奎** 1977年生,2001年毕业于西南石油学院油气储运专业,现为中国石油大学(北京)油气储运工程专业在读博士,主要从事多相流研究工作。
- 赵建平** 教授,博士,1971年生,1992年毕业于南京化工学院化工机械专业,1992~1997年硕博连读,1997年毕业于南京化工大学化工机械专业,获工学博士学位,主要从事压力容器及管道可靠性分析、石化装置风险评价工作。
- 何崇伟** 工程师,1970年生,1994年毕业于大连大学有机化工专业,现在中国石油天然气管道局管道科学研究院工作。
- 崔艳雨** 讲师,1973年生,1996年毕业于天津大学船舶工程专业,2002年硕士毕业于辽宁石油化工大学油气储运工程专业,现在中国民航大学交通工程学院从事教学与科研工作,中国石油大学(华东)在读博士生。
- 梁金国** 教授,1963年生,1987年毕业于华东石油学院北京研究生部油气田开发专业,获硕士学位,现在石油大学(华东)储运与建筑工程学院从事热能与动力工程教学及油气集输、热力采油、热力过程优化与系统节能、清洁能源开发与利用等研究工作。
- 雍歧卫** 教授,1967年生,1992年硕士毕业于中国人民解放军后勤工程学院油气储运工程专业,现在中国人民解放军后勤工程学院从事管输理论、技术与装备等研究工作。
- 韩方勇** 高级工程师,1967年生,1990年毕业于石油大学(华东)石油储运专业,现在中国石油天然气股份有限公司规划总院从事油气田地面工程的规划和研究工作。
- 赵会军** 1965年生,1988年硕士毕业于石油大学(北京)石油机械专业,现在江苏工业学院从事教学与科研工作,中国石油大学(华东)在读博士生。
- 董正远** 副教授,1959年生,1987年硕士毕业于西北工业大学流体力学专业,现在西安石油大学从事流体流动与换热、储运节能与优化方面的教学与科研工作。
- 杨毅** 博士,1977年生,2006年毕业于西南石油大学油气储运工程专业,获工学博士学位,现为中国石油西南油气田公司博士后,主要从事油气储运及经济评价研究工作。
- 张鹏云** 高级工程师,1963年生,1991年毕业于西南石油学院矿业机械专业,1999年获西南石油学院油气储运专业硕士学位,现任长庆石油勘探局第三采油处副处长兼总工程师。
- 邵铁民** 工程师,1972年生,1994年毕业于西北工业大学设备工程与管理专业,现在中国石油天然气股份有限公司北京油气调控中心技术处工作。
- 税碧垣** 高级工程师,1973年生,1997年毕业于西南石油学院应用化学系,获工学硕士学位,现在中国石油管道科技研究中心完整性所从事管道完整性研究工作。
- 王树立** 教授,1957年生,2002年毕业于大连理工大学动力机械专业,获博士学位,现在江苏工业学院科技处从事教学管理工作。
- 李恩田** 讲师,1977年生,2004年毕业于辽宁石油化工大学油气储运专业,现在江苏工业学院机械系储运教研室从事教学工作。
- 王强** 助教,1979年生,2006年毕业于辽宁石油化工大学石油化学学院,现在辽宁石油化工大学职业技术学院从事石油化学专业教学以及原油管道缓蚀剂的研究开发工作。
- 田云祥** 工程师,1974年生,1997年毕业于沈阳工业大学机械电子工程专业,现在陕西省天然气股份有限公司管道安全保卫部从事安全技术、环境保护工作。

Ambient Temperature Variation, *OGST*, 2007, 26 (11) 49~51.

A heat conduction mathematical model of soil is set up according to the assumption of ambient temperature periodic variation and semi-infinite soil and Phoenix 3.6 software is used to obtain the effect of different temperatures on soil's heat conduction area. Soil's heat response characteristic at different depth is explored with different frequency, thermal wave in different amplitudes, and different material parameters. The research method can be applied for study on unsteady state temperature field of cold-hot oil batching transportation.

Subject Headings: soil temperature field, unsteady state circumstance, constant temperature layer, thermal fluctuation, characteristics, study

LI Entian, WANG Shuli *et al*: **Experimental Study on Apparent Viscosity of Water Cut Super-heavy Oils**, *OGST*, 2007, 26 (11) 52~55.

A test on Liaohe Oilfield's water cut super-heavy oils with HAAKE RS600 rheometer is introduced in this paper. By analyzing the test result some conclusions about how water cut ratio, temperature and shear rate affect apparent viscosity of water cut super-heavy oils are obtained. Furthermore a calculation model applicable for calculating apparent viscosity is brought forward.

Subject Headings: water cut oil, super-heavy crude, apparent viscosity, calculation model, experimental study

• CORROSION CONTROL & INSULATION •

WANG Qiang, DENG Shuping *et al*: **Performance Evaluation on the Phytic Acid Inhibitor for Oil Pipeline**, *OGST*, 2007, 26 (11) 55~58.

The performance of phytic acid (IP6) inhibitor on 16Mn steel is investigated with weightlessness method, and the feasibility of using phytic acid as oil pipeline inhibitor is also studied. Experimental result shows that as an adsorptive inhibitor, the phytic acid has a rather strong corrosive effect on the oil pipeline made of 16 Mn steel, and its an available inhibitor suitable for oil pipelines.

Subject Headings: oil pipeline, phytic acid, inhibitor, performance, evaluation

• ENERGY SAVING & ENVIRONMENTAL PROTECTION •

TIAN Yunxiang, LV Li *et al*: **Factors Analysis on the Influence of Environment along Jingbian-Xi'an Natural Gas Transmission Pipeline**, *OGST*, 2007, 26 (11) 59~61.

The article covers the general situation of Jingbian-Xi'an Natural Gas Transmission Pipeline and analysis is conducted on pipelines's major environment factors and that of process plants. It is considered that through the effective measures taken in recent years, the industrial emission and noise pollution at all stations along the pipeline meet the requirements of relative national standards. The authors bring forward that it is necessary to set up environment management system to prevent environment pollution aiming at improving environmental status over the pipeline route and ensure all environmental indexes meeting national regulations and relative industrial technological standards.

Subject Headings: Gas Transmission Pipeline, process plant, environmental factor, analysis, environmental protection