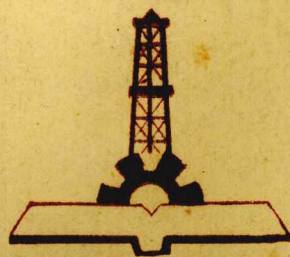


山东石油学会论文选编



1980

山东石油学会论文选编 一九八〇年 第一集

目 录

孤岛油田水质腐蚀及水处理问题的研究胜利油田 苏蔚华	(1)
油田化学防蜡的研究与认识胜利油田设计院 刘文秀	(11)
环氧树脂砂粒滤砂管 B631和D631渗滤能力的试验研究胜利油田孤岛指挥部 刘震泽	(28)
妥尔油沥青磺酸钠的研制及应用地质部德州钻探技术研究队 王汝堂	(42)
抗盐聚土泥浆在东濮油田钻井中的应用胜利油田东濮指挥部钻井泥浆站	(61)
馏分油加氢精制化学氢耗量的分类计算齐鲁石化总公司炼油厂 李毅中	(68)
工业噪声控制概论齐鲁石化总公司炼油厂 任 英	(79)
在卧铣上加工变位齿轮胜利油田东濮指挥部机厂 吴自加	(96)

孤島油田水质腐蝕及水处理问题的研究

胜利油田 苏蔚华

前 言

金属材料的腐蚀和防腐是目前尚未完全解决的问题。因为造成腐蚀的原因是多方面的。接触介质组分的腐蚀性固然是一个重要因素,但还有温度、压力、流速等外部因素引起的物理、化学腐蚀,以及设备材料本身材质、结构、焊接等方面原因引起的缝隙腐蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀等。此外,各种微生物对腐蚀也有间接影响。发生腐蚀往往是由于各种潜在因素综合作用的结果。防腐蚀的困难和复杂性即在此。

油田开发规模不断扩大,原油产量、注水量不断提高,而原油含水也不断上升,脱出污水相应增加,油田开发自始至终与水的关系密切。目前孤岛油田日产原油已上万吨,日耗水量近5万吨(注水1.8~2万吨,掺水0.4万吨,电厂0.5万吨,民用及其它余量),日排污水近万吨(其中回掺回注0.5万吨)。油田内部地面油、水管线总长度约计100万米。由于腐蚀穿孔堵塞,1979年要求更换12.2万米。井下管柱亦有腐蚀,如中4—上19井,79年5月21日上午测试前洗井,返出地面的洗井水中粉末状铁锈和沉淀物高达28%,在各油田中孤岛的注水井测试率、配注合格率之低位居前茅、直接影响注水效益的提高。

从孤岛管线腐蚀情况来看,水管多于油管,外腐蚀多于内腐蚀。历年来,孤岛所产原油含硫量在1.71~2.25%之间变化。从硫化物赋存情况分析,硫醚、噻吩、二硫化物占总量80~90%以上,这些硫化物呈中性,对金属无腐蚀,称之为“非活性硫”。只有在180~200°C以上时,开始分解成硫化氢、硫醇和元素硫后,才对金属具有腐蚀作用,在油田集输储运条件下,可认为腐蚀是轻微的。孤岛原油酸值为1.556~1.623mg KOH/g,据此推算环烷酸含量约为0.2~0.3%,环烷酸本身为弱酸性,能腐蚀金属,但孤岛地层水呈碱性而得到中和。

孤岛地区海拔平均3.2米,地下水位高,1977年9月勘查试验土壤含水率平均为33.1%,最低25%,最高49.5%,比洪水期低,比枯水期要高,埋地管线防腐层稍有破损,腐蚀随之而来,这是无疑的。

本文拟就孤岛水质带来的结垢、腐蚀、生物污垢等危害原因及目前水处理的效果进行探讨,为进一步研究对付这些危害的措施方法提供依据,限于篇幅,对于其它造成腐蚀的原因不在本文范围之内,由于人力条件所限,到目前为止,水质腐蚀问题从未列入科研项目内,零星片断做了一些试验和调查分析,既不系统又无整体考虑,难免以偏盖全

聊为引玉之砖的开始。

一、孤岛水质分析和腐蚀速度的测定

孤岛供水来源有二，一是黄河水，其中经沉淀过滤净化处理约3万吨/日，未经净化约1.5万吨/日；一是重复利用的原油脱出的污水。水质分析的平均值如下：

	黄河净化水	污水
pH值	5.5~8.0	7.0~8.15
$K^+ + Na^+$ (mg/l)	49.5	1416.4
Ca^{++} (mg/l)	45.85	19.43
Mg^{++} (mg/l)	22.2	12.0
Cl^- (mg/l)	80.63	1797.7
SO_4^{--} (mg/l)	52.4	14.0
HCO_3^- (mg/l)	177.26	731.7
CO_3^{--} (mg/l)	—	16.4
矿化度 (mg/l)	427.84	4008.3
水型	Na_2SO_4 及 $MgCl_2$ 型	$NaHCO_3$ 型

污水矿化度4008.3mg/l, $Ca^{++} + Mg^{++} = 31.43$ mg/l, $Ca^{++} : Mg^{++} = 1.62 : 1$, 黄河水矿化度427.84mg/l, $Ca^{++} + Mg^{++} = 68.05$ mg/l, $Ca^{++} : Mg^{++} = 2.07 : 1$ 污水和黄河水相比，矿化度高九倍， $Ca^{++} + Mg^{++}$ 反而减少一半以上， $Ca^{++} : Mg^{++}$ 中 Mg^{++} 相对比例高30%。世界河流平均值为 $Ca^{++} = 20.4$ mg/l, $Mg^{++} = 3.4$ mg/l, $Ca^{++} + Mg^{++} = 23.8$ mg/l, $Ca^{++} : Mg^{++} = 6 : 1$ ，即黄河水与世界河流平均值相比： $Ca^{++} + Mg^{++}$ 总量为2.85倍， Ca^{++} 为2.24倍， Mg^{++} 为6.72倍。国外用饱和指数（S·I）来判断水质腐蚀、结垢的可能性与条件，公式如下：

$$\text{饱和指数 (S·I)} = pH - pH_s$$

式中pH为25°C时原水的pH值， pH_s 为经 $CaCO_3$ 饱和后的pH值， pH_s 亦可由水分析测定值计算求得，即： $pH_s = (9.3 + A + B) - (C - D)$

〔A、B、C、D分别为与矿化度，水温，钙硬度，甲基醛碱度有关的计算系数〕。当：

(1) $pH - pH_s = 0$ 时，水中 Ca^{++} 和碱度在该温度条件下保持平衡，既不产生水垢，也不发生腐蚀。

(2) $pH - pH_s > 0$ 时，在该温度下，出现 Ca^{++} 的过饱和，有形成水垢的可能。

(3) $pH - pH_s < 0$ 时，在该温度下， Ca^{++} 不饱和，金属表面易于腐蚀但不出现水垢。

日人丰田环吉发现此公式与日本情况不符。提出稳定性指数（S）公式并经大量实测，结果是一致的，即稳定性指数（S）= $2(pH_s) - pH$

当 $S = 6.0$ 时，处于平衡状态；如在6.0以下，表示形成水垢，并有垢下腐蚀；如在7.0以上，形成少量 $CaCO_3$ 水垢保护膜；如在8.0以上则出现腐蚀。孤岛黄河水在70°C左右开始有水垢析出，用饱和指数公式计算36°C时即有结垢的可能，用稳定性指数公式计

算, 50°C 出现水垢, 分析数据误差在 5 % 范围内, 对计算影响不是很大, 说明很可能是 A、B、C、D 计算系数对孤岛水质情况不适用。因孤岛水中 Mg^{++} 含量高所致。

碳钢的传热系数为 $30\sim 40 \text{ KCOl/m}^2 \cdot \text{小时} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 水垢的传热系数小, 仅为碳钢 $1/10\sim 1/100$, 如 CaCO_3 垢为 $1.4\sim 3.1 \text{ KCOl/m}^2 \cdot \text{小时} \cdot ^{\circ}\text{C}$, 多孔性 CaSO_4 垢仅为 $0.07 \text{ KCOl/m}^2 \cdot \text{小时} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 。根据文献介绍及其他单位实测, 1 毫米厚的垢层造成的热损失 $8\%\sim 10\%$, 温度上升 150°C 左右, 易于局部过热而烧坏锅炉、加热炉, 同时, 不均匀的垢层会使金属表面出现贫氧区, 从而形成氧的浓差电池, 具有局部腐蚀、特点, 一般称之为垢下腐蚀。从以往烧坏的掺水降粘加热炉来看, 有此种情况。因之, 未经软化处理的黄河水, 不适于用作锅炉和加热炉的给水。

油田规定, 注入水水质标准为: 机械杂质小于 2 mg/l , (污水含油可小于 30 mg/l), Fe^{+++} 小于 0.5 mg/l , 含氧不超过 1 mg/l , 无菌, 不含 H_2S 及 CO_2 , 孤岛注入水含氧远远大于规定, 且无含菌、 H_2S 及 CO_2 的分析, 即以规定的含氧标准而论, 亦不能保证不发生腐蚀。

矿化度小于 10000 mg/l 的水, 主要是氧腐蚀。氧的腐蚀性比等量的二氧化碳要大 $5\sim 10$ 倍, 特别是氧与二氧化碳共存时, 其腐蚀性比同量的单一气体要强 $10\sim 40\%$ 。为防止水质腐蚀而必须除去氧的限度取决于使用温度和压力, 在 25°C 时, 水中溶解氧需降至 0.3 mg/l 以下, 才可防止腐蚀, 如超过 18 kg/cm^2 压力, 则需降至 0.03 mg/l 以下。美国注水标准即据此规定含氧量小于 0.03 mg/l 。而孤岛注入水实际含氧量, 净化水平均为 9.02 mg/l (最高 19.6 mg/l , 最低 0.6 mg/l)。回注污水平均为 1.94 mg/l ($0\sim 6 \text{ mg/l}$)。污水含氧量低的原因有:

(1) 地层水本身不含氧, 起到稀释作用。

(2) 脱水温度高达 $80\sim 95^{\circ}\text{C}$, 水中溶解氧部分逸出。

(3) 腐蚀是化学反应, 随温度上升反应速度加快, 温度上升 10°C 腐蚀加快 30% , 在脱水过程中已有加速腐蚀发生, 消耗氧亦多。从污水中 Fe^{++} 含量 (平均 1.85 mg/l) 高于净化水中 Fe^{+++} (平均 0.25 mg/l) 亦可得到间接证实。

注入水含菌量我们未作分析检定, 1977 年油田设计院取黄河水样化验, 水中铁细菌 $95\sim 130$ 个/ ml , 硫酸还原菌 7 个/ ml 。我们从孤岛供水管线取水, 静置数小时多则几天, 大多会出现肉眼可见的絮状沉淀物, 时间再久发出异臭, 容器器壁手摸发粘, 肯定有菌存在。一般说来含铁高于 0.2 mg/l 水中肯定有铁细菌, 在铁小于 0.1 mg/l 水中也曾检出过铁细菌, 铁细菌为典型水栖菌, 属裂殖菌纲 (Schizomycetos), 此种菌比较好气性, 在无氧时不存生, 生长的最佳温度 $23\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。下限为 5°C , 上限为 40°C , 菌体大量聚集时形成肉眼可见的灰白色、红褐色以至深褐色的絮状、绒毛状的菌落, 由于铁细菌的繁殖形成凝胶状团块, 而且凝聚无机质, 如碳、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 SiO_2 等固形物, 形成所谓软泥 (Slimes), 附着管壁引起钢铁管线堵塞和腐蚀。大庆油田称之为“结膜”, 这些软泥常与以无机物为主要成份的水垢相混, 孤岛垦—24 站外输泵泵内结垢, 即属此种情况, 此垢样与大庆注水泵滤网结膜分析对比, 极相似 (见附表—6), 大庆垢样每克有 1.6×10^{12} 个铁细菌。

硫细菌亦为好气性细菌，在完全无氧情况下不能生长。它是一类利用硫及硫化物氧化而获得能量进行炭素同化的细菌群，常与铁细菌共存，和铁细菌一样，由于菌落聚集形成粘质膜堵塞管路或使水产生异臭，对铁管腐蚀有影响。

硫酸盐还原菌是一种嫌气条件下，通过使硫酸盐还原成硫化物取得能量，而以有机物为营养的细菌，只能在较低的氧化还原电位下生长，上限为 $E_h + 0.2 \sim 0.1$ 伏，繁殖条件为 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ ，超过 40°C 即停止生长，pH值在7.2附近最活跃，pH值在5.0~8.6范围之外就不活动了。

为了证实水质腐蚀因素，我们通过黄河净化水和蒸馏水的静态腐蚀对比试验，并用加酸加碱调节pH值后腐蚀试验，结果蒸馏水的静腐蚀为 $1.23\text{ g/m}^2\text{ 日}$ ，净化水平均为 $1.51\text{ g/m}^2\text{ 日}$ 得知孤岛水质腐蚀主要是氧腐蚀，水的矿化度（在 10000 mg/l 以下时）对腐蚀无影响，胜利油田设计院所进行的静态腐蚀试验证明含氧增加一倍腐蚀提高三倍，如下表：

项 目	单 位	黄河净化水	孤一联污水
含 氧 量	mg/l	9.8	4.4
矿 化 度	mg/l	406	5169
静 态 腐 蚀	g/m ² .日	1.25	0.34

根据失重法，按下式求出平均腐蚀速度：

$$\text{平均腐蚀速度} = \frac{438.4 \times W}{A \cdot T} \quad \text{密耳/年}$$

式中：W = 失重（mg） A = 试片腐蚀面积（cm²） T = 腐蚀时间（小时）
其结果如下表：

项 目	静 腐 蚀 g/m ² .日	平 均 腐 蚀 速 度	
		密 耳/年	毫 米/年
净 化 水	1.32	2.411	0.061
"	1.71	3.124	0.079
"	1.51	2.758	0.070
"	1.25	2.283	0.058
污 水	0.34	0.621	0.016

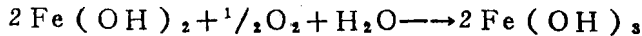
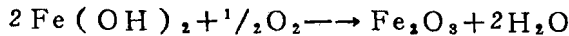
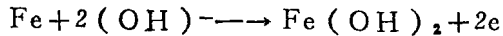
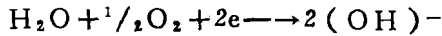
静态腐蚀速度：净化水0.06~0.08毫米/年，污水0.02毫米/年。根据现场使用的温度、流速、现场动态实际腐蚀速度应提高一个数量级，即净化水可达0.6~0.8毫米/年，污水可达0.1~0.2毫米/年。

局部腐蚀强度可采用全相显微镜聚焦法进行测定，孤岛尚无此条件。

二、水质腐蚀机理

1、溶解氧引起的腐蚀

铁的腐蚀大部分是由于水与氧共同作用的结果，其本质是电化学腐蚀反应。水是可以电离的， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}^-$ 金属与水接触，其表面的一部分与另一部分具有不同电位。与周围表面相比，阳极部分 Fe 成为 Fe^{++} 移向液体中， $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$ (阳极)。 Fe^{++} 与水反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 H^+ ， $\text{Fe}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ 。阴极部分电子与 H^+ 结合生成原子 H， $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}$ (阴极)，H 在金属表面形成氢膜，因而使铁钉止进一步离子化。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 如能在金属表面稳定下来，亦可形成碱性保护膜，阻止铁的离子化。根据质量作用定律，无论是 H 或是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的浓度降低，都将加快腐蚀的作用进程。当水中有氧存在， O_2 与新生 H 反应，产生去极作用，大大促进了腐蚀。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被 O_2 氧化成 Fe_2O_3 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，而剥除了保护膜，亦使腐蚀加速。可用以下反应式表示氧的腐蚀模式：



腐蚀作用受温度的影响， 70°C 以下腐蚀量随温度而增加， 70°C 以上则迅速减小。 100°C 与 20°C 的腐蚀情况差不多，这是因为溶解氧的含量是不同温度下的平衡数量。即温度升高腐蚀速度加快，温度升高含氧降低，腐蚀程度有所下降。如下图：

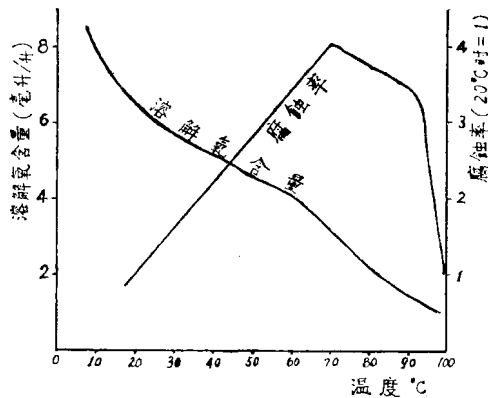


图1 溶解氧与温度关系

金属表面附有铁锈或水垢等附着物时，附着物下出现贫氧区，从而形成局部氧的浓差电池，富氧部分为阴极，缺氧部分为阳极，阳极被腐蚀，局部产生深的腐蚀孔或点蚀。水中 Cl^- 穿透性很强，在 Fe^{++} 正电荷吸引下不断进入沉积物缝隙内生成 FeCl_2 ， FeCl_2 水解又引起缝隙内的 pH 值下降而引起局部酸腐蚀。可以看到发生点蚀的地方，表面有红褐色铁锈 (Fe_2O_3) 呈圆锥状隆起，其下面有空孔，孔内埋有 Fe_3O_4 的黑

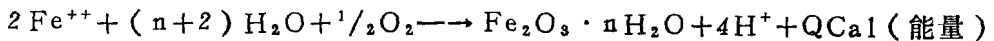
锈。

冷水加入炉内骤然接触高温，水温随之上升，冷水中溶解氧数量将会减少。成为气泡，往往附着管壁上而不动，与气泡接触的水比其它水的溶解氧要多，构成氧的浓差电池，在气泡周围管壁上发生环状腐蚀，气泡内氧被消耗后，与气泡接触的水，反过来又比其它部分水中溶解氧低了。附着气泡的金属表面又成了阳极，形成水锈，一旦形成水锈后，局部电池作用将继续存在，腐蚀继续发展。这就是防腐前必须先除锈的道理所在。

2、细菌引起的腐蚀

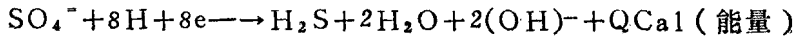
细菌是参与腐蚀作用的因素，一般认为是细菌直接侵蚀金属，其实并非如此，其根本作用在于促进电化学反应和机械作用引起腐蚀，从而加快了腐蚀速度，即细菌本身的新陈代谢或其代谢产物有增加或降低腐蚀速度的作用。在某种情况下还可能成为腐蚀的主要原因。

铁细菌具有使水中 Fe^{++} 化物氧化而以 Fe^{+++} 形式沉积下来的能力，并通过此反应获得其生长所需的能量，进而同化有机质达到生长增殖，即：

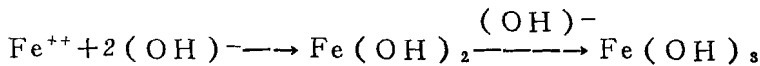
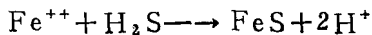


硫细菌可使硫黄硫代硫酸盐氧化和蛋白质分解取得能量生成的 H_2S 及 H_2SO_4 造成腐蚀，但它的生长发育需有一定光照，一般不会发生在地下水和输水管中。

硫酸盐还原菌具有使硫酸盐还原的能力，生成 H_2S 及 OH^- ，同时取得自身所需的能量。



当有水垢形成后，水垢内部成了嫌气性细菌良好的繁殖环境，如存在适当营养源，硫酸盐还原菌开始活跃起来，从而促进腐蚀，即



硫酸盐还原菌这些真正嫌气菌，在一定条件下可以与好气菌共生，一方面是好气菌消耗了氧，使局部的氧化还原电位降低到适合硫酸盐还原菌生长的程度，特别是在水垢中。另一方面硫酸盐还原菌可以利用铁细菌和其它好气菌代谢的有机物进行繁殖所致。

实际上，细菌的腐蚀作用比上述更为复杂的生物化学过程，由于电化学腐蚀和细菌腐蚀同时存在，又相互催化，而成为腐蚀速度很快的局部腐蚀，这是供输水系统常见的也是危害性最大的一种腐蚀类型（包括管外防腐蚀层破损处）。更由于细菌及其代谢产物如菌胶团、粘多糖等粘附铁锈、机杂等固形微粒，是造成油层堵塞使地层吸水能力下降的原因。

三、孤岛水质处理作用及效果分析

孤岛水质处理比较简单，净化站一座，能力3万吨/日，经一次沉淀加三氯化铁絮凝、砂滤，主要解决降低悬浮物、机械杂质含量和混浊度问题。真空脱氧塔四台，处理能力为 $6000 \times 4 = 24000$ 吨/日。

锅炉用水加栲胶进行防除垢处理，另有若干台磁水器散置各站未用。

1、三氯化铁絮凝

国外较多用铝盐混凝剂，较少用铁盐混凝剂，特别是三氯化铁，在使用不当时有腐蚀及污染作用，禁止用于城市用水。孤岛目前乃采用三氯化铁。

三氯化铁其标准品为 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。商品成分含量 FeCl_3 59—61%、Fe 20—21%。油田无进料检验制度，成分含量不详。

三氯化铁的特性为：

(1) 溶解度大， 10°C 时每百克水可溶81.9克，而硫酸铝仅65.3克。

(2) 生成絮体的时间短。

(3) 絮体的沉降性好。

(4) 腐蚀性强。

(5) 絮凝时要求pH值范围8.5—11.0(铝盐为6—7.8)，故絮凝前需先加烧碱、纯碱或消石灰，以调整水的碱度。

从孤岛实际情况来看，处理后所得净化水的pH值时高时低，有时高到8.0，有时只有5.5，呈酸性。说明操作不稳，加药不均衡，以致水的碱度经常波动，势将影响凝聚效果。主要是管理上的问题。三氯化铁质量不固定亦有影响。

从絮凝效果来看，三氯化铁不及聚合铝，用量可减少 $1/2 \sim 2/3$ ，且具有不大改变水pH值的优点。

聚合铝（亦称聚羟基氯化铝，碱式氯化铝）分子式为 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}]_m$ 聚合度 $m=6 \sim 8$ ，比重1.2，水不溶物小于0.7%，水溶液pH值=3—4，成份含量 Al_2O_3 44—46%， Cl^- 21—23%，孤岛南区污水处理站曾使用过，但因张店砖瓦厂的产品质量太差，成分不稳定，水不溶物高达20—30%，效果太差而停用。尚需寻求合格产品才可使用。

2、真空脱氧

脱氧塔为真空式除气装置，亦能在常温下除氧为其特征，是用单级蒸汽喷射器减压到真空度400—700mm汞柱，使原水一面下流，一面吸引向上，让水中溶解气体扩散，溶解氧与二氧化碳同时除去。除气的基本原理是根据道尔顿、亨利两定律，可用以下公式表示：

$$K = \frac{C}{P}$$

式中K—溶解度系数，温度一定时为常数。

P—气体压力。

C—溶液中溶解气体浓度，与压力成正比，即压力越低，溶解气体越少，真空度越高，溶解气越少。

此种方法除氧效率可达90—95%，如残余溶解氧量仍达不到要求时可采用加热式真空除气装置，降低K的数值，或补充用消气剂降低含氧。

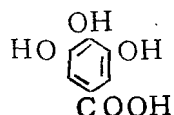
不同温度下氧在水中的饱和溶解度如下表：

温度 °C	0	5	10	15	20	25	30	35	50	70
溶解度 mg/l	69.5	61.5	53.7	47.3	43.4	38.2	35.9	32.2	26.6	18.6

黄河水经取水口汲上，含氧量一般为氧的饱和溶解度40~50%。79年1月以来净化水剩余含氧量平均9.02mg/l，最高19.6mg/l，相当25°C时饱和溶解度的一半。最低含氧量为0.6mg/l和国内、外相同设备一般可达到0.1~0.3mg/l相比，我们还有不少差距。根据78年8月22日的实测值，净化水含氧量脱氧前为9.5mg/l，脱氧后为3.5mg/l，脱氧效率只有63%，如按达到90%效率计算，剩余含氧量应在1mg/l以下，说明我们的脱氧不是真空度未达到要求，就是管线有泄漏，空气中氧再次溶解所致。

3、栲胶防腐及防除垢

栲胶主要成分为单宁（一种高分子无定型的有机酸），能成胶态溶解于水中，一般可分为水解型和凝缩型两大类，由于生产原料不同，成分组成差异较大，防垢除垢用的栲胶系水解型单宁，是没食子酸（焦栲酸）的衍生物。在温和条件下水解生成没食子酸



，由于羟基和羧基的存在，栲胶在锅炉水中有如下作用：

- （1）与水中的阳离子生成单宁酸盐沉淀。
- （2）以带负电荷的栲胶分子为核心，吸附水中不溶物和油垢形成胶状软泥。
- （3）在一定碱度下，具有吸氧能力，可减少水中氧对金属的腐蚀。
- （4）单宁酸与水汽氧化的结果。在金属表面可形成亮兰色的薄膜，起到抗腐防垢效果。

由于栲胶的化学物理作用，使水中盐类生成疏松的沉淀物而不能形成水垢，通过排污而除掉。适用于中小型锅炉。据报导福建省有100多个厂矿企业推广使用的结果，栲胶法除垢费用只有酸法煮锅的50~60%，由于提高热效率节省燃料，一台4吨/时锅炉每年节约2.5万元。

孤岛使用的情况为每吨水加50~100克栲胶合0.1~0.17元，锅炉4~5年不需大修，但掺水加热炉无排污设施故未加栲胶，一般不到3年即需大修。

不同原料所产栲胶的性能效果有相当差异。以每克纯物质的吸氧量为例，相差可达5倍。如下表：

名 称	吸氧量（克氧/克纯物质）
没食子酸（化学纯）	0.39
丹宁酸（化学纯）	0.33
从栗树提取的丹宁酸	0.29
从栎树提取的丹宁酸	0.21
从云杉提取的丹宁酸	0.06

目前在孤岛的做法，从订货到使用，根本不考虑是什么栲胶酸，有了就行，更谈不上根据栲胶质量和水质情况调整合适的用量，因之防垢、清垢、防腐蚀的效果是不稳定的。不是用量不够达不到预期效果，就是用量过大造成不必要的浪费。

4、磁性处理

磁水器的发源地是比利时，用以防止水中水垢的生成或防腐，六十年代后期七十年代初期在国外曾喧嚣一时，被誉为“简单的不用任何化学方法的奇迹般的水处理技术”。到目前为止，对其性能真假如何反映不一。

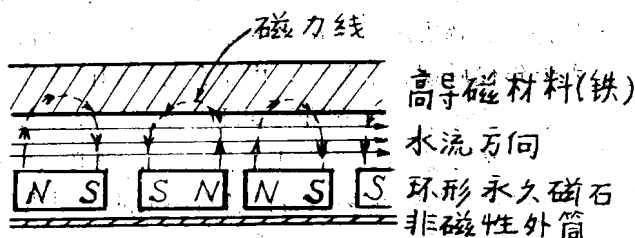


图2 磁水器作用示意图

这种装置型号虽多，但都是内装永久磁石的磁性处理装置，即非磁性圆筒中，迭置永久磁石环，排列时要同极相对组成很多磁极，中心轴向部位设置铁一类高导磁材料，使磁力线垂直地通过水流形成磁回路，如图2。其理论依据是：液体流经强磁场，其离子化程度与两极效率有关，液体通过磁场时，液中的盐类结晶成分构成和形态发生变化，在强离子化区域内分极作用消失，凝集作用减弱，这种作用等于将结晶劈开，成为非常薄的薄层，进而使其离子的排列与磁场轴向一致，对形成水垢的结晶的影响是使沉淀的结晶不形成水垢而是成为无定形的粉末，不再相互凝集，也不粘附在金属或其他物体表面上，从而用排污就能除去。

73年以来国外不单独使用磁水器，而是作为水的预处理与其他方法联合使用以期提高水处理的效果，可为我们借鉴。我们有磁水器，只须加以修复就可使用，从而减少结垢和腐蚀。

四、结 论

1、随油田开发时间的延续，腐蚀问题已提到应有的日程，对孤岛来说，外腐蚀多于内腐蚀。针对外腐蚀只有提高施工质量，搞好防腐涂层特别是焊口附近，现场施工部分。水腐蚀多于油腐蚀，由于水质造成的结垢，腐蚀堵塞，已影响到注水开发效益的提高。因之需要对油田供、注水水质定期进行普查，包括生产流程系统的挂片试验。以提供第一性水质资料。目前的水质分析数据满足不了防腐试验工作的需要，根据现有资料也无法提出比较经济的有效的防腐措施和处理方法。

2、目前孤岛的水处理存在着净化站操作不稳，脱氧塔未发挥应有作用，化学药剂质量无从控制等问题，影响水质的提高，急需从加强管理入手加以改善，这是一条比较现实易行而且有效的办法。

3、从现实水质情况出发,污水和净化水相比,温度高(注水井井口水温污水48~54°C,净化水24~32°C),含氧低(污水平均1.94mg/l,净化水9.08mg/l), $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ 含量少(污水31.43mg/l,净化水68.05mg/l),结垢腐蚀性污水低于净化水,且不适于细菌生长(温度高),又含有20~50mg/l活性剂,有利于驱油,特别是对东区稠油区块进行污水回注更为有利。但不宜于污水与净化水混注。

4、电化学腐蚀与细菌腐蚀同时存在,互相促进,这是常见的也是危害性最大的一种腐蚀类型,污水与净化水混注必然导致这种类型腐蚀更为突出。污水不利细菌生长,但有细菌赖以生长的营养物质,净化水提供菌种和适于繁殖的温度条件。

5、“水质稳定”是为了解决水系统出现的结垢腐蚀和生物污垢造成堵塞问题而提出的水质处理工艺。六十年代后期直至目前,由于公害问题的提出,进一步发展了污染少以至无污染的防腐剂、防垢剂、杀菌剂和高pH值(7.5~9.0)条件下的水处理工艺。我们孤岛,以至胜利油田应着手进行这方面工作的研究,但必须考虑到水质稳定机理的研究是个长期任务,不仅缓蚀、消垢、杀菌三方面各有不同的作用机理,即使是其中一个方面不同类型,或同一类型中的不同化合物都可能出现不同的作用机理,因之各类药剂间的协同配伍效应必须充分注意,以免顾此失彼,相互抵消作用。

从油田现实条件出发,药剂品种不宜过多,以通过活性剂的改性和复配达到一剂多用,应作为我们的方向。

参 考 文 献

- 1、Nippon Oil Co.Ltd .Rynichi Konishi, 1977年2月
“Water and Waste Water Treatment in Petroleum Refinery.”
- 2、丰田环吉 1972年
工业用水229水质管理。
- 3、“Petroleum Chemical Industry” 1977年 Vol.IV No.2
- 4、鲁南化肥厂:应用硅系复合水质稳定剂动态模拟小试报告(山东省化工学会1979年年会论文)
- 5 1977年2月 石油化工国内简讯

油田化学防蜡的研究与认识

胜利油田设计院 刘文秀

一、概 述

近十几年来,随着原油开采和集输工艺的发展,油田化学迅速发展成为一门重要学科。它包括的内容很广,化学防蜡和化学清蜡就是其中重要内容之一。

由于我国各油田的原油含蜡量比较高,因此,化学防蜡尤为人们所重视。国外一些工业发达的国家,如美国,对化学防蜡和化学清蜡研究较早,水平较高。国内各油田,目前基本上也都有专门人员和专门机构从事这方面的研究工作。但由于时间较短,基础较差,因此,化学防蜡工作也和其他工作一样,与国外先进国家相比,有一定的差距。这方面的研究工作虽然比较活跃,但是,都处在初试阶段,工作总结性的技术报告尚且不多,涉及理论性的文章就更少。

本文将在试验研究和学习国内外有关文献资料的基础上,对化学防蜡的一般概念和原理以及化学防蜡的研究方法等作一简单论述。

二、蜡、结蜡、防蜡

在原油中,一般都含有蜡,不同性质的原油含蜡量也不相同。原油中的蜡,包括石蜡与地蜡。石蜡是正构烷烃,分子量一般为300~500,分子中碳原子数一般为 $C_{17} \sim C_{35}$,熔点是 $30 \sim 70^{\circ}C$ 。而地蜡是具有多侧链和环链的烃类,其分子量一般为500~700,分子中碳原子数一般为 $C_{35} \sim C_{55}$,熔点是 $60 \sim 90^{\circ}C$ 。石蜡与地蜡的晶形也不相同,石蜡是片状(或板状)结晶,而地蜡是针状结晶。

在地下的油层中,蜡溶解于原油中,在开采原油时条件发生了变化,主要是压力和温度降低了。温度降低,蜡的溶解度也减小,如果温度降至一定程度,其溶解度低于其含量,蜡就会结晶析出。析出的蜡晶体沉积于设备表面上谓之“结蜡”。

整个结蜡过程可以分成以下几个步骤:

- ① 温度降低至析蜡点以下,溶解于原油中的蜡分子便结晶析出。
- ② 析出的蜡分子首先形成蜡分子团。
- ③ 若干个蜡分子团,聚结成蜡晶粒,形成结晶中心。

④ 其他蜡分子向结晶中心聚集，长大成蜡晶体。

⑤ 具有一定尺寸的蜡晶体，向设备表面沉积即结蜡。

当然，设备表面也可以作为结晶中心，蜡分子可以直接向设备表面上沉积，形成结蜡。

沉积于设备表面上的“结蜡”，其实并非单一的蜡，还包括一定数量的油、胶质、沥青质以及少量的泥砂和某些盐类。不同性质的原油，“结蜡”的组成也不相同，胜利油田营一28井的“结蜡”经多次测定，蜡含量都在40%以上。

“结蜡”的危害甚大，在抽油泵系统结蜡，可降低泵效，增加抽油机负荷，缩短检泵周期，严重时会发生“蜡卡”现象。在输油管线中结蜡，会减少管线的有效直径，降低输送效率，增加输送压力，严重时会发生“蜡堵”现象。所以，“结蜡”是原油生产的大敌。

事物矛盾总是对立统一的，既有“结蜡”现象存在，就必然有防蜡和清蜡技术的出现。防止结蜡有很多办法，其中最近十几年才发展起来的具有很大前途的是化学防蜡。所谓化学防蜡就是利用化学防蜡剂减轻或阻止结蜡。因为结蜡对原油生产危害甚大，故研究化学防蜡技术是十分重要的。

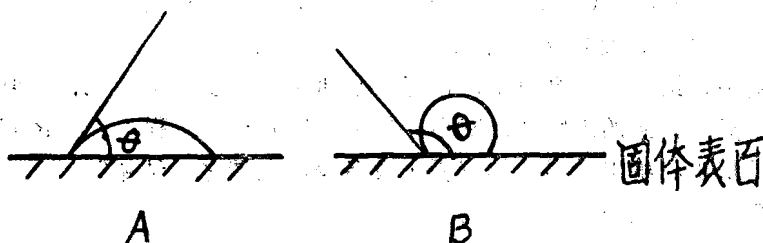
三、化学防蜡原理

虽然化学防蜡的技术已被人们重视和应用，但是，关于化学防蜡的原理却至今没有系统性的论述，尤其是对某些化学防蜡剂的具体作用机理，就更没有明确的介绍。些资料（包括一部分国外资料）在涉及防蜡原理时，往往说：“对于防蜡剂的作用机理虽不十分清楚，但是，防蜡剂的效果是肯定的”〔⁹〕。可见，化学防蜡目前仍然偏重于技术的应用，对于作用机理缺乏深入研究。

根据有关资料介绍和本人试验研究结果认为，化学防蜡大体有两种理论：一种是“水膜理论”，另一种是“蜡晶改性理论”。

1、“水膜理论”

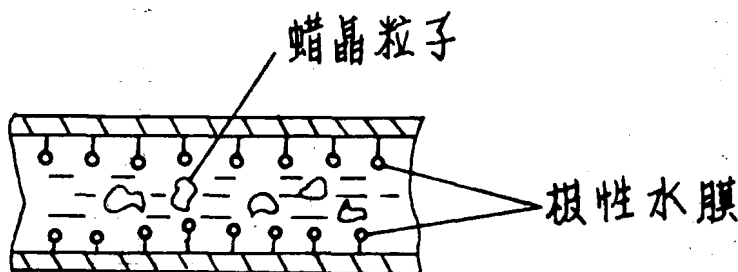
所谓水膜理论，是基于表面活性剂的作用。表面活性剂加入水中，会大大降低水的表面张力，所以表面活性剂的水溶液具有润湿作用。如图一所示：



图一 接触角的变化

A—加有表面活性剂。B—未加表面活性剂。

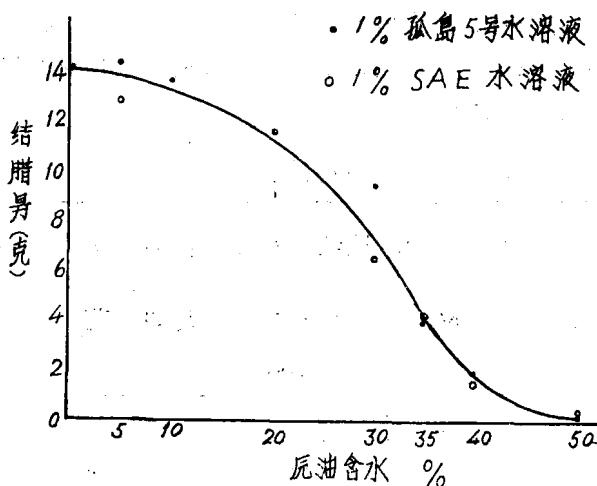
图中水滴曲面的切线与固体表面的夹角 θ 称为接触角，是衡量润湿作用的指标， $\theta < 90^\circ$ 为润湿， $\theta > 90^\circ$ 为不润湿， θ 角越小，润湿性越好。这就说明加有表面活性剂的水溶液容易润湿与之接触的固体表面，并在其表面形成一层水膜，此膜具有极性。所以，表面活性剂的水溶液接触与油接触的设备表面时，便在其表面上形成一层极性水膜，此膜可阻止或减轻蜡晶粒子向设备表面上沉积，使其悬浮于原油中被输走。从而减轻或防止了结蜡现象。如图二所示：



图二 管壁表面的极性水膜

显然，形成极性水膜必须具备两个条件，一是必须有水，二是必须有表面活性剂。这两个条件的重要性是可变的。当原油含水高时，表面活性剂的作用是次要的，当原油含水低时，表面活性剂的作用就是主要的。根据原油中含水量的高低，一般可分为高含水原油和低含水原油。严格讲，所谓含水高低，只是相对比较，而无绝对意义。但是，从能否形成比较稳定的水膜而言，应确定一界限。有关资料给出的界限值为35%〔5〕。含水量高于35%时，容易形成水膜，可称为高含水原油；含水量低于35%时，则不易形成水膜，可称为低含水原油。

为了证实这个问题，在室内利用“管式结蜡仪”考察了原油含水变化对结蜡量的影响。试验结果如图三所示：



图三 原油含水对结蜡的影响

利用DY—5A电子管电压表测量了原油含水变化对电阻值的影响。数据列于表一：

表一 含水对电阻值的影响

含水% (纯水)	电 阻 值 (油中心) MΩ	电 阻 值 (器壁处) MΩ	* 含 水 % (1%活性水)	电 阻 值 (油中心) MΩ	电 阻 值 (器壁处) MΩ
0	∞	∞	0	∞	∞
5	∞	∞	5	∞	150
10	∞	∞	10	∞	25
20	∞	1000	20	1000	17
30	1000	500	30	1000	6
35	1000	200	35	500	3
40	—	—	40	500	3
50	500	100	50	400	2

*1%活性水系指1%浓度的孤岛5号水溶液。

图三说明，原油含水量高于40%时，结蜡量显著下降，即防蜡效果良好。含水量低于10%时，结蜡量没有减少，即无防蜡效果。含水在10~40%之间时，结蜡量有不同程度的减少，即有一定的防蜡效果。

不同的防蜡效果与不同的水膜条件有关。表一中的数据可以粗略说明管壁水膜的形成情况，即原油含水高于10%时，边壁电阻略有下降，说明水膜开始形成；含水高于35%时，电阻值下降明显，说明水膜形成较好。

表一数据和图三曲线有一致性的趋势。这两种不同试验的一致性，比较有力地证明了对水膜理论的分析。并证明文献给出的界限值35%基本可取，更可靠应取40%。

根据室内试验结果，在生产现场进行了工业性试验，也收到了与室内基本一致的效果〔8〕。将有关的数据汇总于表二：

表二 部分现场试验数据

试 验 井	防 蜡 剂	浓度ppm	原油含水%	试验方法	清蜡周期延长倍数
胜3—6—231	孤岛5号	150	40~50	均匀加药	5
滨南三区	"	100	掺水40	"	新投产，无法比较 总试验天数180天。
营一28井	"	200	11	"	1~2
"	"	130	11	强化成膜	10
纯2—1井	"	200	0~1	均匀加药	0

表中数据说明同种防蜡剂效果，因含水不同而异。含水达到40%时，防蜡效果良好，对不含水的油井防蜡无效。表中数据还说明，当原油含水低至11%时，利用水膜理论防蜡，已经比较困难；当采用“强化成膜”试验时，才收到较好的效果（营28井）。

此井在试验前后，对地面集油管线的结蜡情况进行了观察。结果描述于表三：

表三 营—28井井口结蜡短节观察记录

序号	观察内容	未加药试验后	强化成膜试验后
1	结蜡厚度 mm	连续生产10天之后 20~30	连续试验118天之后 10~20
2	结蜡的性质	越靠近油管边壁越粘、硬	松软
3	与边壁的粘结情况	粘结牢固	管壁与结蜡层的边缘清晰，轻振即剥落。
4	结蜡层的外观	黑色，细腻	红棕色，粗糙
5	结蜡的含蜡量	42%	46%

现场试验中，含水高于40%的油井防蜡效果较好，强化成膜试验的成功。结蜡短节观察结果的第3次，均说明水膜理论的可靠性。

原油含水越低，形成水膜越困难，防蜡效果也越差。那么，含水低至什么程度就不能利用水膜理论防蜡呢？这个界限值对化学防蜡工作也很重要。然而，目前的文献资料并没有给出这方面的数据。根据室内和现场试验结果，含水10%可作为界限值。即含水低于10%的油井，要利用另一种原理防蜡。

2、蜡晶改性理论

所谓蜡晶改性理论，是利用药剂的作用来改变石蜡的结晶形态。前面已经提到，石蜡是片状（或板状）结晶，地蜡是针状结晶。不管是片状还是针状，都能拼集成大的网络结构致使原油的凝固点高，而且易发生结蜡现象。

有些聚合物在其分子中既有与石蜡分子相同的链节，又有与之不同的链节。这些物质加入原油中，可以改变石蜡结晶的形态。因而，这类物质叫“石蜡结晶改性剂”，改性的结果是使蜡的网络结构变小了。这样，除了不易沉积外，其稠化流动液体的能力也大大降低。所以改性的结果，不仅改善了结蜡倾向，而且还降低了原油的凝固点和表观粘度，增进了原油的流动性。所以，这类防蜡剂又叫“降凝剂”或“原油流动性改进剂”。

这类防蜡剂的作用机理可作如下分析〔²〕〔⁴〕：

① 防蜡剂分子在蜡分子析出之前，先从原油中析出，形成结晶中心。这就改变了蜡的固有的结晶形态，减轻了蜡在设备表面上的沉积。如图四所示：