

输气管道缓蚀剂室内筛选研究

张志清 勾承武
(石油管道局) (四川输气公司)

1994 年 9 月 北京

PDG

输气管道缓蚀剂室内筛选研究

摘 要

通过理论分析及实验说明了缓蚀剂对抑制 H_2S 引起的天然气管道内腐蚀有很好的效果,但实验是在静态条件下进行,且腐蚀液、腐蚀物质单一,因此应进行现场模拟实验验证后,可望在生产中使用缓蚀剂。

引 言

金属材料受周围环境的作用而引起腐蚀破坏,据估计全世界每年因钢铁设备腐蚀破坏的钢相当于年产量的 10% 完全损失掉了^[1]。

在石油工业中,每年都发生许多因金属设备腐蚀而造成的爆管、漏油等事故,其中大部分是内腐蚀造成的。例如:四川气田南干线自 1970 年至 1991 年,共发生事故 90 余起,平均每次事故中断输气 45 h,损失天然气 40 余万 m^3 ,直接经济损失 10 余万元,事故后调查发现内腐蚀造成的事故占总数的 77% 以上^[2]。

目前,由于控制腐蚀介质含量及采用内涂层保护都比较复杂而且耗费资金大,而采用缓蚀剂防腐具有操作简便、保护效果好、经济效果显著等优点,因而现阶段最好采用缓蚀剂进行内防腐。

缓蚀剂情况介绍

1. 缓蚀剂定义与特点

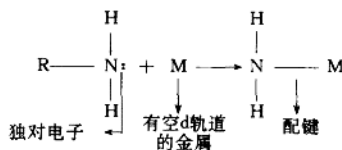
据美国试验与材料协会所发表的《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》(ASTM-G15-76)把缓蚀剂定义为“缓蚀剂是一种当它以适当的浓度和形式存在于环境时,可以防止或减缓腐蚀的化学物质或复合物”。一般指那些加入量少,价格便宜而又能明显地降低腐蚀速度的物质。它与其它金属防护方法对比有如下特点:①可以不变金属材料或制品的本性,也无需改变金属的外表;②加入量少,不改变介质性质,经济效益好;③使用缓蚀剂一般无需特殊的附加设施^[3]。

2. 缓蚀剂的作用机理

许多资料表明,缓蚀剂作用机理主要是由于在金属表面形成了保护膜,它阻碍腐蚀介质向金属表面渗透以及对金属离子向介质溶解形成障碍,这种保护膜有三种类型。

(1) 吸附型缓蚀剂保护原理

这类缓蚀剂是由其介质分子中电负性大的元素(有独对电子)与金属表面之间形成由静电引力或范德华力引起的物理吸附。如, $RNH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+$, RNH_3^+ 吸附在阴极区,或缓蚀剂中心原子的电子对与金属形成配价键的化学吸附,即



缓蚀剂的非极性基部分可能紧密地排列在金属表面,形成一层保护膜,阻止金属腐蚀。

(2) 钝化型缓蚀剂作用原理

这类缓蚀剂是与金属表面形成了钝化膜。如, $Na_2CrO_4 + Fe + H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + Fe_2O_3 + NaOH$ 钝化膜一般比较牢固。它覆盖于金属表面,保护了金属。

(3) 沉淀型缓蚀剂作用原理

缓蚀剂与介质中之活性离子(例如溶解的金属离子)作用产生沉淀。例如, $Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- = CaCO_3 \downarrow + H_2O$, 如果沉淀膜比较致密、附着性好,则可阻挡腐蚀物质达到金属表面,保护了金属^[4]。

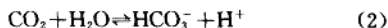
输气管道 H_2S 的内腐蚀

1. 管道金属内腐蚀机理

天然气管道内一般含有腐蚀性的 H_2S 、 CO_2 、 H_2O 及 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,引起管道产生四种腐蚀:均匀腐蚀、坑蚀、应力腐蚀和冲刷腐蚀。

(1) 均匀腐蚀

在水相,当天然气中水气凝结在管面形成水膜时, H_2S 和 CO_2 溶解并极易达到管面,使金属发生氢去极化腐蚀。即有



在积液相,水凝结后,停留在管道低洼处,形成水线腐蚀和液相腐蚀,由于气相 H_2S 、 CO_2 浓度高于水中浓度,故在水线处形成容差腐蚀电池,造成水线附近金属腐蚀速度高于液相腐蚀速度。

(2) 坑蚀

当材料有缺陷,表面不均一时,易发生坑蚀。腐蚀产物与钢形成电位差达 0.2~0.4V 的电偶,加剧了钢腐蚀;腐蚀产物阻碍坑蚀内外溶液间的物质迁移,使坑内溶液 PH 值下降,最后导致穿孔泄漏事故。

(3) 应力腐蚀

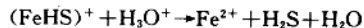
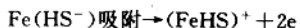
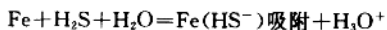
由于 H_2S 及硫化物引起钢腐蚀,在阴极产生氢原子,而 S^{2-} 、 HS^- 阻止氢脱附,使 H^+ 向金属内部扩散,并向应力集中的区域迁移、聚集,从而导致材料韧性下降、脆性增加,在应力远低于材料屈服强度的情况下,发生滞后断裂。

(4) 冲刷腐蚀

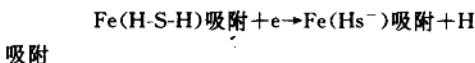
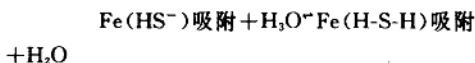
由于高速气流冲刷,使腐蚀产物被带走,新金属面不断裸露,气流中粉尘的机械作用,使金属腐蚀加速^[2]。

2. H_2S 腐蚀机理

目前认为: H_2S 腐蚀是在金属表面形成了起表面催化剂作用的中间化合物,加速了铁的阳极电离过程,反应如下



形成络合物分解, H_2S 被还原,继续加速钢的腐蚀。而二价铁离子与硫氢离子按反应式 $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$ 进行,此时铁的电极电位向负方向转移,加速阳极腐蚀过程。而 H_2S 对阴极反应作用机理有以下反应



H_2S 成了加速氢离子放电的催化剂,还原的氢原子一部分再化合,另一部分扩散到金属内引起氢脆,产物硫化物与钢形成强电偶,导致油气田设备产生很深的溃烂而很快被破坏^[5]。

应用缓蚀剂防止 H_2S 腐蚀的研究

通过对 H_2S 腐蚀机理的分析及实际情况表明, H_2S 是引起天然气管道内腐蚀最严重的酸性介质,并且它溶于水比在气相中对钢腐蚀严重得多。而通过对缓蚀剂机理的分析说明,缓蚀剂可用来抑制由于 H_2S 所引起的管道内腐蚀。

1. 实验设计

(1) 实验目的

本文将通过缓蚀剂防止 H_2S 腐蚀的实验达到寻找防止 H_2S 腐蚀输气管道最好的缓蚀剂的目的。

(2) 实验条件

本实验条件为:常温常压,静态条件下向 400mL 水中连续通入 H_2S 气体,使其浓度饱和(0.1 M),采用失重法测量试片(规格 2 cm × 5 cm × 0.8 cm)腐蚀速度和缓蚀剂的缓蚀效率。

(3) 实验原理

用失重法评定不同缓蚀剂的缓蚀效率。失重法是根据腐蚀前后金属试件重量减少来测定金属的腐蚀速度,把做成一定几何形状和大小的试件放置在腐蚀环境中,按拟定的实验条件(腐蚀介质种类、浓度、温度;缓蚀剂种类、浓度等),经过一定时间,取出试片,比较其实验前后重量变化,求出腐蚀速度 v ,缓蚀率 z 。

求腐蚀速度公式

$$v = \frac{g_0 - g}{st}$$

式中; v 为以失重表示的腐蚀速度, $(\text{g}/\text{m}^2) \cdot \text{h}$; g_0 为试样腐蚀前的重量, g ; g 为试样腐蚀后的重量, g ; s 为试样表面积, m^2 ; t 为腐蚀时间, h 。

设未加缓蚀剂的腐蚀速度为 v_0 ,加缓蚀剂的腐蚀速度为 v 。求缓蚀率公式

$$z = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\%$$

根据同一金属在同一腐蚀环境中加入缓蚀剂不同,缓蚀效率不同,评定缓蚀剂的优劣。

(4)实验所用主要仪器和药品

分析天平 一台 (精确到千分之一)上海分析仪器厂

药物天平 一台 北京仪器厂
砂纸 150# 350# 400#
千分尺 一把 北京量具刃具厂
毛刷 一把
启普发生器 一台 北京玻璃仪器厂
玻璃仪器若干 (锥形瓶、烧杯等)
量筒 2个 500mL
干燥器 1个

A₃ 油管钢挂片 若干片

石油醚 (分析纯)

无水乙醇 (分析纯)

丙酮 (分析纯)

FeS (化学纯)

盐酸 37%

缓蚀剂 7461-102

缓蚀剂 IS-129

缓蚀剂 7701

缓蚀剂 川天 1-2 等等

(5)实验程序及操作方法

1)试片准备和处理

试片的表面打磨:试片分别用粗砂纸、细砂纸依次打磨,光洁度要求达到▽7。

试片洗净、干燥和称重:洗涤用镊子夹持进行,先用石油醚洗,然后用无水乙醇(或丙酮)洗,以除去油、杂质和水气,再用冷风吹干,置于干燥器中干燥约 20 min 后称重。精确到 0.5 mg。

试片的后处理:根据本实验腐蚀产物不是牢固的氧化膜可用机械法^[1]处理,取出试片后可用毛刷清水刷洗干净,再用石油醚、无水乙醇依次清洗,冷风吹干,在干燥器放约 20 min 后称重。

2)试验程序及操作方法

试片经过一系列表面处理后测出表面积,然后挂入不断通以 H₂S 的 400 mL 水中(H₂S 浓度为 0.1 M,加有不同缓蚀剂)记录腐蚀时间,当达到 24 h 时,取出挂片,进行后处理,然后称重,再根据实验原理所述公式进行计算,求出在不同的缓蚀剂中 A₃ 油管钢的腐蚀速率和缓蚀率,然后进行缓蚀剂的筛选。

2. 抑制 H₂S 腐蚀的缓蚀剂的筛选

用失重法测得几种缓蚀剂的缓蚀效率及腐蚀速度与浓度的关系曲线。

根据所查资料及现有条件,选择了几种对抑制 H₂S 腐蚀较好的缓蚀剂。

(1)7461-102 高温缓蚀剂

是由煤焦油吡啶渣残、工业酒精和匀染剂 102 制成的有机物,其腐蚀速度及缓蚀率与缓蚀剂浓度关系如图 1、2 所示。

(2)IS-129

是咪唑啉类缓蚀剂,其主要成分是由油酸、N-烷基乙二胺与二甲苯混合加热蒸除溶剂制成的有机物,其腐蚀速度及缓蚀率与缓蚀剂浓度关系如图 3、4 所示。

(3)7701

其主要成分是:苄基吡啶季胺盐、平平加,其腐蚀速度及缓蚀率与缓蚀剂浓度关系如图 5、6 所示。

(4)川天 1-2

川天 1-2 是由环己酮、苯胺、甲醛、丙炔醇和甲酰胺等制成的高温浓盐酸酸化缓蚀剂,抗硫化氢腐蚀性能好,是一种优良的高温酸化缓蚀剂。其腐蚀速度和缓蚀效率与缓蚀剂浓度曲线关系如图 7、8 所示。

通过表 1 比较,发现相同条件及相同浓度下,川天 1-2 缓蚀剂抑制 H₂S 腐蚀效果最好。

表 1 几种缓蚀剂在 H₂S 溶液中缓蚀效果的比较

缓蚀剂浓度 体积%	缓蚀剂名称	腐蚀速度 (g/m ²)·h	缓蚀率 %
0.0625	7461-102	3.81	62.7
	IS-129	1.91	81.3
	7701	2.75	73.1
	川天 1-2	1.43	86.0
0.1250	7461-102	2.43	76.4
	IS-129	0.99	90.3
	7701	1.84	82.0
	川天 1-2	0.74	92.8
0.1825	7461-102	1.96	80.8
	IS-129	0.53	94.8
	7701	0.92	91.0
	川天 1-2	0.47	95.4
0.2500	7461-102	3.64	83.9
	IS-129	1.05	89.7
	7701	0.47	95.4
	川天 1-2	0.23	97.7

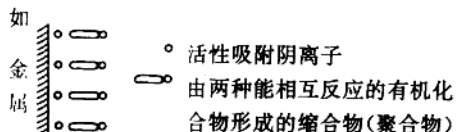
缓蚀剂内防腐的发展前途

1. 缓蚀剂缓蚀机理研究

为提高缓蚀剂的缓蚀能力应对缓蚀剂缓蚀机理进行研究,发展新的缓蚀剂,例如川天 1-2 缓蚀剂就是由于形成的结构特殊,所以缓蚀效果好。这有几个方面的原因:首先在川天 1-2 中,其环己酮、甲醛、丙炔醇上的氧元素及胺中的氮元素上有独对电子与有空 d 轨道的金属形成配键构成牢固的覆盖层;其次川天 1-2 由多种成分组成,其官能团多、排列紧密,炔醇上有三键,所形成的保护膜比较紧密。所以,应发展有这样好的结构的缓蚀剂提高其缓蚀能力。

2. 复合缓蚀剂的研究

现阶段,有人为复配缓蚀剂建立了一个模型,



我们认为:如果能找出两种或两种以上的缓蚀剂通过这一模型式的复配,其阴离子吸附能力很强,所形成的缩合物排列紧密,则其缓蚀效果将

有很大提高^[6]。

存在的问题

虽然通过理论分析及实验说明了缓蚀剂对抑制 H_2S 引起的天然气管道内腐蚀有很好的效果,但还存在一些问题。

(1)本实验是在静态条件下进行,而实际生产中是在动态条件下产生腐蚀的。

(2)本实验的腐蚀液、腐蚀物质单一,而生产中管道内的腐蚀介质是由许多种构成的。

因此,须进行现场模拟实验证实后,才能在生产中使用缓蚀剂。

参考文献

- 1 缓蚀剂及其应用,华中工学院出版社,1987. 11
- 2 四川气田输气干线内腐蚀及其控制. 油气储运,1992. 6
- 3 中国腐蚀与防护学会主编. 缓蚀剂,化学工业出版社,1989. 10
- 4 美国腐蚀工程师协会编. 腐蚀与防护技术基础,冶金工业出版社出版,1987. 2
- 5 [苏]萨阿基扬. 油气田设备防腐蚀
- 6 化工出版社—化工部化工机械研究院主编. 耐蚀金属材料及防护技术. 腐蚀与防护手册,化学工业出版社,1990. 8

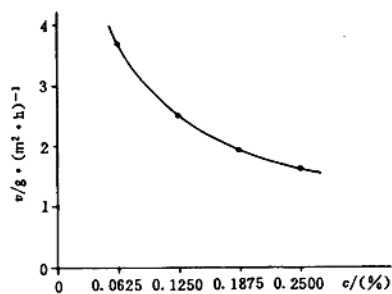


图 1 7461-102 浓度与腐蚀速度关系曲线

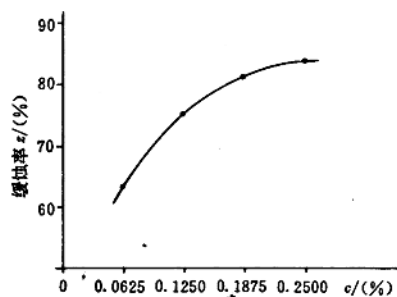


图 2 7461-102 浓度与缓蚀率关系曲线

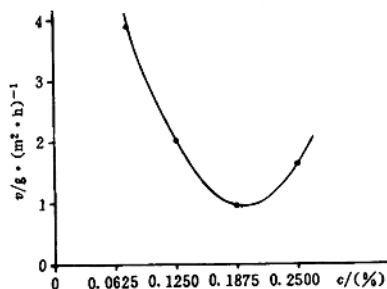


图 3 IS-129 浓度与腐蚀速度关系曲线

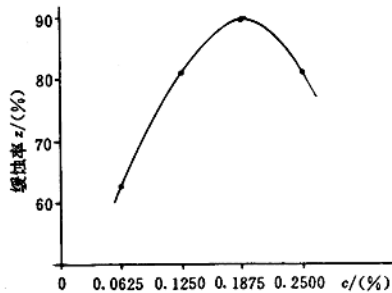


图 4 IS-129 浓度与缓蚀率关系曲线

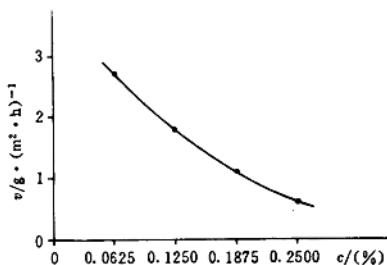


图 5 7701 浓度与腐蚀速度关系曲线

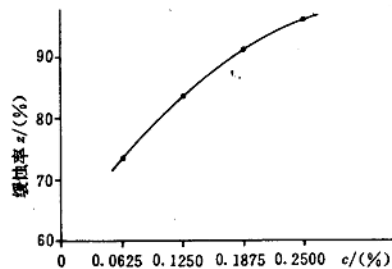


图 6 7701 浓度与缓蚀率关系曲线

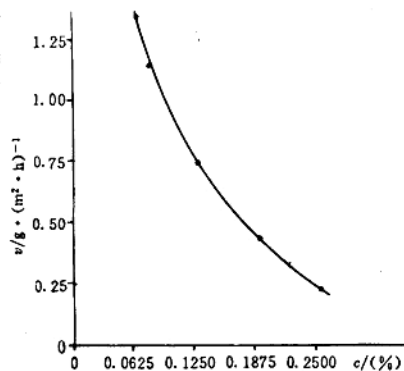


图 7 川天 1-2 浓度与腐蚀速度关系曲线

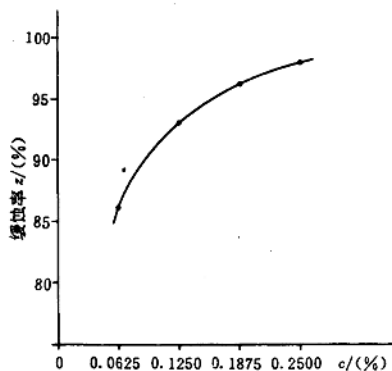


图 8 川天 1-2 浓度与缓蚀率关系曲线

石油物探局制图印刷厂
照排印刷