

油田金属腐蚀及防护

张新春（长庆油田第十一采油厂，甘肃 庆阳 745000）

摘要：原油生产是以金属材料为载体，通过设备制备、工艺设计组建生产配套设施，以电能转换为机械能提供动力、将原油从地下采集到地面的工艺，经集油站加温、加压连续接管线长距离输送至炼化企业。金属材料作为原油生产的载体与介质接触、存在多种形式腐蚀形态，腐蚀使材料结构发生变化、应力形态改变，导致材料坑蚀泄露，给油井生产、环境造成危害。

关键词：金属腐蚀；化学；电化学腐蚀；生物腐蚀；硫化氢腐蚀

1 金属腐蚀几种类型

油井注水井分布是依据地下油藏地质构造形态所定，单井或井组工艺设备部署决定油田开发方式。油水井、井位的确立是以地理坐标及油区勘探等高线为基准向外扩展。对比暴露在野外状态下的金属设备除了接受自然风化造成腐蚀外，还对埋入地下的金属输油管线进行着温度、湿度、土壤环境、地表降水、生物等诸多腐蚀因素的影响，采油井的原油在通过井下工具、井筒、管线时，加剧金属内表面腐蚀变化。

油井生产基础是地面抽油设备和井下工具，它是由电能转换成机械能，将地下（油层）的原油抽吸到地面井口的设备，井口装置与埋入地下的输油管线相连、把原油汇集到集油站，经加温、加压接续输往下游站、直至炼化企业。这一连续工艺流程都与金属材料密切接触，使得金属产生内在和外在腐蚀。原油成份中碳氢化合物、硫、氮、氧及微量元素对金属材料产生的腐蚀，即包含电化学腐蚀浸蚀、溶解气、烃类、氢渗等破坏，也包括物理温度、压力、密度的变化影响。随着采油时率延续、腐蚀使得金属材料的应力结构和强度发生改变，局部缺陷逐步蔓延、扩大，金属变脆产生孔蚀，孔蚀导致金属属性破坏，油气泄漏人员中毒，火灾爆炸等重大安全事故隐患。

油田金属腐蚀过程大致可区分为以下几种：即化学和电化学腐蚀、微生物腐蚀、硫化氢腐蚀，其中硫化氢腐蚀对油田生产影响较大。化学腐蚀又称自然氧化还原腐蚀，金属在氧化环境中产生的非电解质溶液化学反应，初始表面发生轻微坑蚀，直至腐蚀穿孔油气泄漏污染环境。

电化学腐蚀就是指金属元素与电解质接触产生的化合反应，其作用机理类似于形成两个极性电极，等同于电源电路正负回路，金属元素在得到或失去电子时，会产生电位差。失去电子的金属表面呈现不同直径的小鼓包，腐蚀层次呈黑色粉状腐蚀坑陷。电化学腐蚀反应形成过程十分复杂，由于腐蚀成因各不尽相同，油田金属防腐不能只单纯追求一种措施方法，需多角度认识，兼顾重点。金属腐蚀通常采用的解决方式有，覆盖层保护、缓蚀剂保护、电化学保护，新材料、工程模块。

生物腐蚀是指自然环境和油田采出液中、各种微生

物细菌活动产生的腐蚀，它造成的机械破坏包括生物啃蚀穿孔和化学腐蚀。微生物细菌将金属基质作为营养基，生物排泄酸性物引起的腐蚀、霉变、变质导致的金属结构破坏。

油井产出液，究其物质属性不同，形态、密度存在差异，产出液中含有油气水，在进行分离时，就是利用密度差属性，较轻的气体在原油中挥发向上逸出，油相对水轻，水密度大，一般处于容器底部。分离后的油气水各自进入归属通道。脱水后的原油进入炼化工序，气作为清洁能源回收利用，水经过水系统回注油层，用以补充地下采出亏空。原油中分离出的水又称采出水，相对含硫油田而言、采出水含有硫化氢成份，易与金属产生电化学腐蚀。但对于回注地层有三个好处：

其一，经过滤、阻垢、除硫、杀菌处理，可循环利用节约生产成本。

其二，采出水不与地下油层发生物理、化学反应堵塞油流渗流通道。

其三，避免污水排放，造成环境污染。

相对金属腐蚀而言，采出水对地面和井下各环节储罐、辅助设备注水泵、金属管线所造成的腐蚀较为严重。当采出水含硫化氢水溶液呈弱酸性时，金属产生电化学失重腐蚀，又称氢脆破坏，它导致金属应力腐蚀开裂。在有井下和井口非金属密封材料的橡胶、浸油石墨与硫化氢水溶液接触一段时间后，橡胶材料就会鼓泡胀大、失去弹性，浸油密封材料油被溶解，造成密封失效。

2 硫化氢的电化学腐蚀过程

硫化氢的电化学腐蚀始终伴随整个原油生产过程，且腐蚀最严重，它导致金属材料强度、塑性、韧性力学性能、几何形状的腐蚀破坏。原油生产离不开金属材料做载体，原油中的碳元素占83%~87%，氢占11%~14%，两元素平均占比原油97.5%。其他元素还有氧、氮、硫及微量元素的总量一般只有1%~4%。利用发射光谱法和中子活化分析从原油灰分中还发现59种元素，近似于自然界有机物组成。金属与能够接触到地下采出原油，所含多种微量元素产生的电化学反应，是一个相对弱相腐蚀过程，也说明了多元素共同作用的复杂性，其腐蚀成因可窥见一斑。硫化氢水溶液电化学腐蚀是造成金属氢脆和氧化腐蚀的主要原因，硫化铁与金属材料

接触失去阳极、硫化铁是阴极，金属表面产生弱电位差，形成斑点、坑蚀、大面积脱落，逐渐使金属强度减弱穿孔破裂。

硫化氢分子量为 34.08，密度为 1.539mg/m^3 ，油井除了早期无水采油期，硫化氢腐蚀相对较轻外，随着油井含水逐渐上升。硫化氢水溶液腐蚀也会增加，当达到一个定值时就不再增加。

硫化氢在水中具有溶解、腐蚀、挥发的特性，实验证明水在 0°C 时，硫化氢的水溶比为 1:2.6，在 $760\text{mm} \cdot \text{Hg}$ ， 30°C 时，硫化氢在水中的饱和浓度可达 3580mg/L 。硫化氢水溶液随着水的温度升高而降低。而干燥环境的硫化氢对金属材料无腐蚀破坏作用，但原油采出液中的湿相硫化氢具有强腐蚀性与二氧化碳和氧相比，硫化氢在采出水中的溶解度最高。根据水解硫化氢这一特性，控制调节采出水温度及硫化氢物理蒸发量，使其保持对金属材料腐蚀最小值。

油田采出水硫化氢水溶液游离氢释放出的氢离子是强去极化剂，容易在阴极夺取电子，促进阳极铁溶解反应，导致金属工艺设备的全面腐蚀。其腐蚀的产物有： Fe_9S_8 ， Fe_3S_4 ， FeS_2 ， FeS 。它们的生成是随着 pH 值，硫化氢浓度参数而变化。电化学腐蚀产生的氢。被金属吸收破坏其基本的连续性，导致氢损伤。在含硫化氢油气田上，氢损伤通常表现为硫化物应力开裂，氢诱发裂纹和氢鼓泡等形式的破坏。

3 金属腐蚀的诱因

当硫化氢含量在 $200\text{--}400\text{mg/L}$ 时，腐蚀达到最大，超过这一浓度后反而降低，如采出液中还含有其他腐蚀性组分二氧化碳、氯离子、残酸时，硫化氢对金属材料的腐蚀速率大幅度增高。油井采出液中的含硫化氢水溶液，其 pH 值将直接影响着金属材料的腐蚀速率。中性的 pH 值为 6 时是一个临界点，当 pH 值 < 6 时呈酸性，金属材料的腐蚀率高，腐蚀液呈黑色且混浊。

温度对金属材料腐蚀的影响较复杂。油井采出水含硫化氢对金属材料的腐蚀随环境温度变化起伏波动。腐蚀速率发生变化。采出水硫化氢水溶液与金属材料初始接触腐蚀速率很大，但随着接触暴露时间的增长，金属的腐蚀速率会逐渐下降，这是由于随着接触时间的增长，金属硫化铁腐蚀物会在金属表面形成沉积，具有减缓腐蚀作用的保护膜。

油井采出水中的无机盐类氯根离子，相对极性带负电荷，基于电化学电价平衡，在金属材料内表面形成沉积吸附，氯离子阻碍硫化铁在金属材料表面的形成保护膜。它可以通过金属材料表面硫化铁膜的微孔或金属杂质缺陷渗入其中，使金属材料表面发生微开裂，形成坑蚀次层递进脱落。由于无机盐类连续侵入，导致宏观意义上的闭环电源回路，即由原电池组成的正、负两个电极，加速金属材料的电解质孔蚀破坏效应。含硫原油的采出液在与金属油套管接触后腐蚀加剧，穿孔速率快，与无机盐类氯离子的参与接触有着密切的作用关系。

4 防金属腐蚀保护方法

4.1 金属覆盖层保护

是指在金属表面喷涂防护材料，即金属涂层和非金属涂层，金属涂层是将一种金属模镀在被保护金属表面形成保护层，如电镀、化学镀、真空镀、热浸镀、热喷镀，镀铝、镀锌增加保护膜，隔绝腐蚀介质直接接触产生的腐蚀，延长金属使用寿命。非金属涂层主要是衬里和涂料，衬里玻璃钢。涂料有丙烯酸涂料、聚氨酯涂料、富锌涂料、环氧涂料。

4.2 缓蚀剂保护

是指在金属腐蚀过程中，根据其腐蚀成因，加入一定剂量的缓蚀剂，降解或减缓其腐蚀物的含量，破坏腐蚀构成要件，其产生的直接经济效果是使用剂量少、见效快、成本低、灵活方便。缺点是若将缓蚀剂用在油田金属容器、输油管线内与原油混合将对后期原油加工处理带来成本费用和难以处理。

4.3 电化学保护

按照金属电位变动趋向，分为阴极保护和阳极保护，阴极保护就是降低金属电位达到保护金属的目的。即可外加电流通过电解质构成电流回路，也可采用牺牲阳极改变极性或电位钝态，依靠电位的负于保护对象金属，消耗自身提供保护电流。

4.4 工艺保护

根据油田生产产能需要，增加必要的防腐工艺设备设施，考虑油田生产所需，对所能接触各种化学腐蚀对象、特殊关键部位金属伤害的保护或添加化学药品。在金属材料方面增进金属材料提纯度。选用耐酸碱、耐腐蚀、新材料炭纳米、金属陶瓷，复合材料、玻璃钢、耐高压高压屈服钢替代普通金属材料，也可采用疏水剂或疏油剂降低因金属腐蚀导致泄漏，引发各类生产事故。

通过增加工业模块、对油田硫化氢溶液浓度智能感知认识，大数据样本学习算法量化数据调控温度湿度分析变化，合理控制硫化氢溶液对金属腐蚀因素进行干预。对自然腐蚀成因和采出液适用温度进行合理调节，最大限度提高硫化氢蒸发量，在容器内滞留交换时间，循环置换量控制采出水中硫化氢溶液浓度、达到合理的峰值变化，淡化对金属材料腐蚀速率。工业模块硫化氢水溶液遇热蒸发热处理，是根据水热辐射效应，激励分子间热力质量交换。

智能控制生产系统通过网络对采出水回注温度时时监测，使硫化氢水溶液获得最佳调控比。由于油田生产油井介质对金属材料腐蚀多样性和复杂性，首先要解决的是主要矛盾，确保安全生产其次降成本，高或清除采出水硫化氢的目的。也可采取连续氯化处理，产生不溶性固体硫。另外的处理方法是将氧气通入水中，与硫化氢反应产生无味的硫酸盐。亦或加入除硫剂降低硫化氢。

参考文献：

- [1] 赵慧萍, 赵文娟, 张晓芳. 金属电化学腐蚀与防腐浅析 [J]. 化学工程与装备, 2013(10):135-136.