

油田回注水质的腐蚀性模拟试验研究

张 强¹, 詹 咏¹, 董 滨², 吕炜杰¹, 李 响¹, 杜小天¹

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 宁波理工学院 土木建筑工程学院, 宁波 315100)

摘要: 针对油田回注水质恶化的问题, 用室内试验对现场管线注水的全过程进行模拟, 试验管线装置与现场注水管线比例相等. 试验分别获取了不同材质管线的水样, 测定了各水样的相关水质指标和水中悬浮物的元素组成, 并探讨了回注水质对注水管线的腐蚀和水质逐渐变差的原因. 结果表明, 管线的腐蚀对于回注水质中含油量和总悬浮固体含量的影响较大, 通过对悬浮固体进行EDS能谱分析可得出管线腐蚀的产物对于回注水质恶化的影响作用, 最终得出管线的腐蚀是引起回注水质恶化的主要原因.

关键词: 回注水质; 管线腐蚀; 悬浮物; 水质分析

中图分类号: X 5 **文献标志码:** A

Experimental Simulation on the Effect of Corrosion on Oilfield Reinjection Water Quality

ZHANG Qiang¹, ZHAN Yong¹, DONG Bin², LV Weijie¹, LI Xiang¹, DU Xiaotian¹

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of CMI Engineering and Architecture, Ningbo Institute of Technology, Ningbo 315100, China)

Abstract: Aiming at the problem of oilfield reinjection water quality deterioration, the water injection process in field pipeline was simulated as an injection process in an experimental pipeline in the lab. The simulative experimental facility was designed in strict proportion to the field water injection pipeline. Water samples in different material pipelines were collected in the experiment, the relevant water quality indexes were determined and the elements of suspended solids in water samples were analyzed. The reasons of why reinjection water results in the corrosion of water injection pipelines and poor water quality were probed. The results show that pipeline corrosion influences greatly the amount of oil and total suspended solid containments in reinjection water. Through the EDS analyses of suspended solids, the effect of pipeline corrosion products on reinjection water quality deterioration was discussed. It is concluded that pipeline corrosion is the main cause of reinjection water quality deterioration.

Key words: reinjection water quality; pipeline corrosion; suspended solids; water quality analysis

收稿日期: 2014-01-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51279108); 上海市教委基础研究重大项目(13DJ1400105); 上海市大学生创新创业训练计划(SH2013109, SH2014122); 宁波市社会发展科技项目(2012C50038)

第一作者: 张 强(1983-), 男, 本科生. 研究方向: 水污染控制工程. E-mail: 1010272680@qq.com

通信作者: 詹 咏(1971-), 女, 副教授. 研究方向: 水污染控制工程. E-mail: jannet6@163.com

近年来,油田注水驱油技术已得到了广泛的应用^[1-3],油田污水作为注水水源回注地层,既有利于保护环境,又具有比其它水源更好的驱油效果,因而被广泛采用.但是油田污水中含有较高的悬浮固体^[4]、乳化油^[5]、细菌^[6]及有害离子^[7]等.大量的油田开发实践表明,注水水质是影响注水工艺和效果的主要因素之一^[8-10].因此,对注水水质的研究具有十分重要的现实意义.

目前,油气田腐蚀的研究主要集中在引起腐蚀的气体^[11-13]、离子^[14]、微生物^[15],对腐蚀过程及产物的影响^[16],模型的建立^[17]以及对过程的控制上^[18-19].研究注水水质的问题尤显重要,水质中含油量和悬浮固体含量的增加会严重堵塞微细注水孔,直接影响注水压力,注水难度增大,因此,含油量和悬浮固体含量也常常作为水质是否恶化的标志^[16].从国内外的油田污水回注资料^[20-22]来看,各国对水质的具体要求各不一样,油田的注水水质标准各不相同,因此对回注水水质恶化的原因研究较少.

本文针对当前油田回注水水质恶化的问题进行了研究,所研究的水质主要来源于辽河油田,随着回注注水的深入,管线中回注水质中的含油量和总悬浮物含量严重超出了石油天然气行业标准 SY/T5329—94 中碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法中的 B1 级标准^[21].为了科学地解释水质恶化的原因和现象,利用室内试验模拟现场注水流程中管线注水的过程,研究了回注水质对 15CrMo 合金钢的腐蚀作用,验证了管线的腐蚀对回注水质中含

油量和总悬浮固体含量的影响,探讨了管线的腐蚀对回注水质的恶化作用以及解决方法.

1 试验部分

1.1 试验材料

模拟试验的原水采用低温($<4\text{ }^{\circ}\text{C}$)保存,从辽河油田采油厂运回.管线选取 2 种材料,一种是有机玻璃;一种是与现场相同的管材 15CrMo 合金钢.注水动力方面采用蠕动泵,整个注水管线经蠕动泵的部分采用软管,而其它部分采用不同材质的管线.模拟试验连续进行 60 天,在此期间保持装置的连续稳定运行.为了方便对上述 2 种不同管材的对比,对其分别命名,用有机玻璃做成的装置命名为 P[#],用 15CrMo 合金钢做成的装置命名为 S[#].

1.2 水质分析和悬浮固体测定方法

采用哈希仪器 DR2800 和 ICP-IC 分析测定回注水中的阴、阳离子;硅钼蓝分光光度法测定含硅量;红外测油仪 MAI-50G 测定含油量;采用马尔文 MS-2000 激光粒度分布仪来测定油滴粒径中值.悬浮固体分析测定采用 EDS-SEM 能谱分析对其元素进行测定,型号 Hitachi S-4800.

2 结果分析与讨论

2.1 试验的水质变化结果及分析

连续运行 60 天后,将原水与经过 P[#] 和 S[#] 的水质进行相关指标的检测测定,其结果如表 1 所示.

表 1 模拟试验各水质相关指标测定

Tab.1 List of measured water quality indexes in simulation experiment

水质名称	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							油滴粒径中值/ μm
	总铁	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	S^{2-}	油	TSS	硅
原水	0.590	0.113	2.216	1.875	0.097	1.71	6	98.20
P [#] 水质	0.610	0.092	2.214	1.651	0.071	1.80	8	95.13
S [#] 水质	1.308	0.085	2.102	1.536	0.069	5.37	30	87.04

由表 1 的分析结果可知,采用合金钢制作的注水管线中总铁的含量明显增大,是原水的 2 倍多,表明水质的腐蚀性较强.采用合金钢制作的注水管线中,含油量、总悬浮固体(TSS)含量和油滴粒径中值都明显大于原水含量,表明水质已经恶化.采用有机玻璃制作的注水管线中总铁含量基本不变,含油量、总悬浮固体含量和油滴粒径中值也与原水的含量基本一致,说明水质并没有恶化.试验表明,含油量、总

悬浮固体含量和油滴粒径中值的增大与水质中总铁含量具有正相关性,总铁含量的增大直接影响了水质的恶化,这是由于铁离子能够破坏乳化油滴的稳定性,导致乳化油滴破乳.

2.2 试验产生的悬浮物元素成分及结果分析

将模拟试验中产生的悬浮固体利用能谱分析仪(EDS)进行元素成分分析,其测定结果如图 1—3 所示.

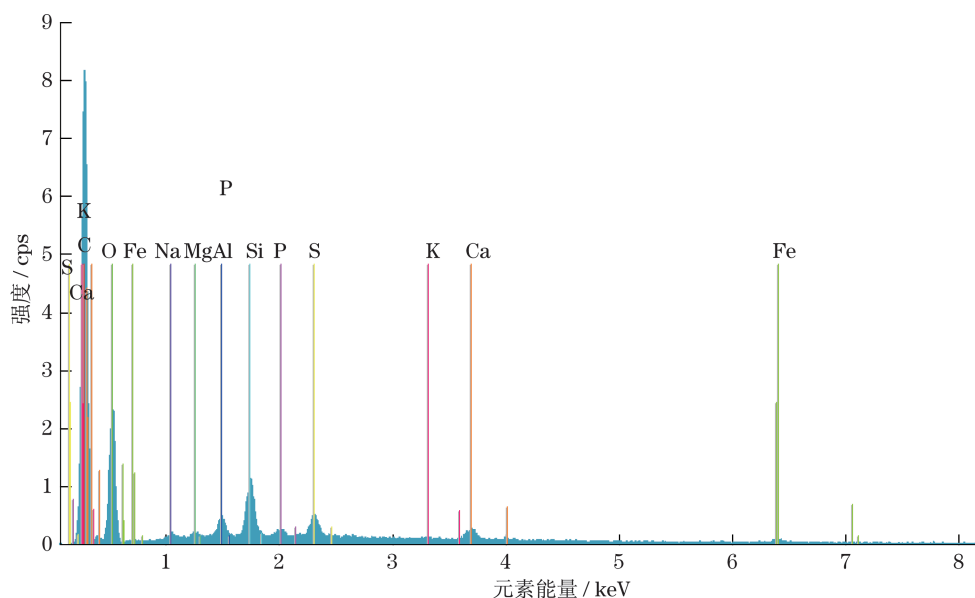
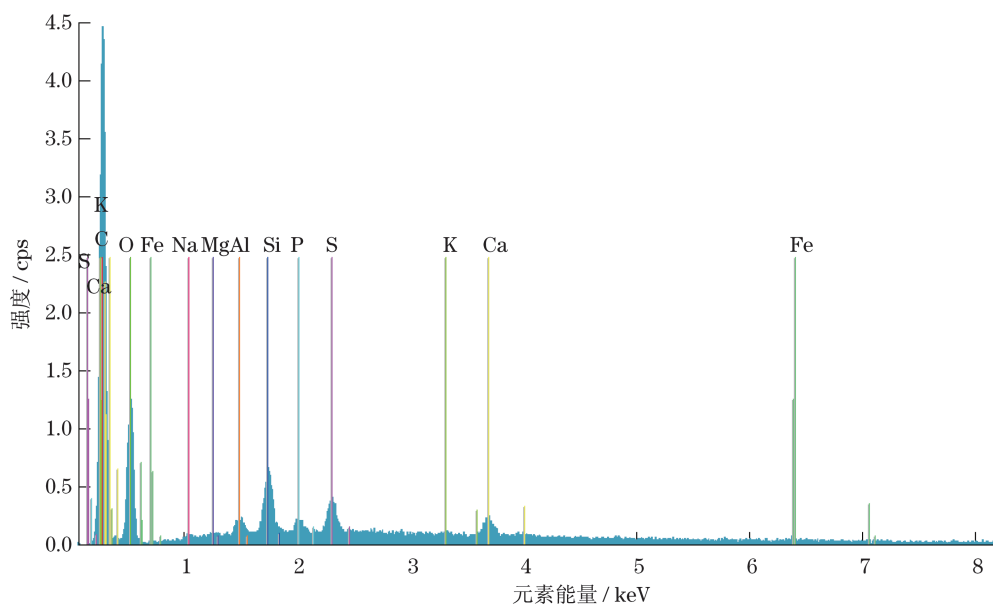


图 1 原水微量悬浮固体 EDS 分析

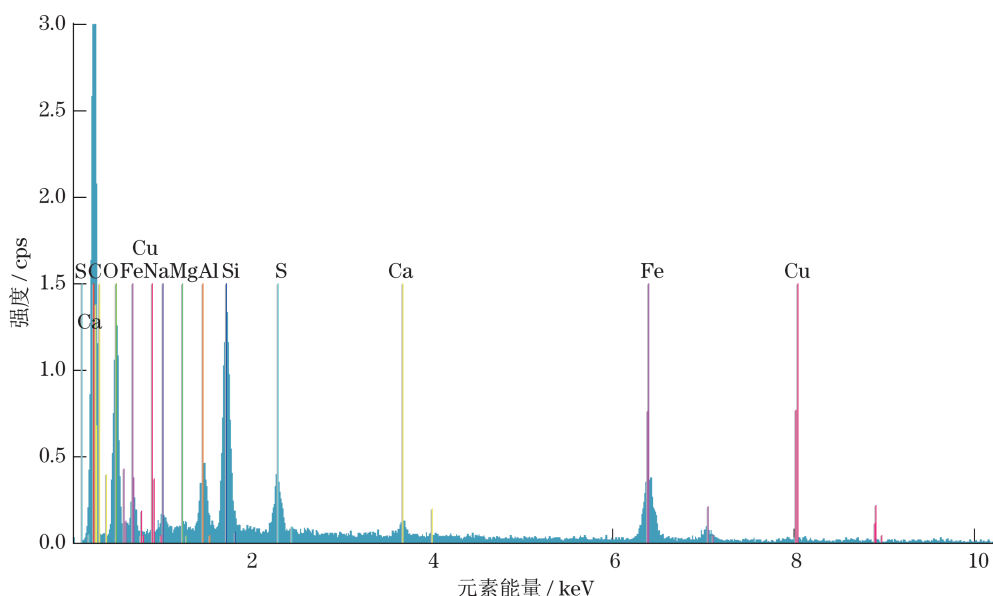
Fig.1 EDS analysis of the suspended solids in raw water

图 2 P[#] 装置出水中总悬浮固体 EDS 分析Fig.2 EDS analysis of the total suspended solids in P[#] effluent

根据上述能谱测定的元素成分结果,分别对原水、P[#]水质和 S[#]水质的悬浮物进行元素和化合物分类分析,并选取摩尔含量最多的 9 种元素进行对比,结果如表 2 所示.

表 2 原水、P[#]水质和 S[#]水质悬浮固体的 EDS 分析结果Tab.2 EDS analysis of the suspended solids in raw water, water of P[#] and S[#]

水质名称	元素摩尔比/(at%)								
	C	O	S	Si	Fe	Na	Ca	Mg	Al
原水	60.58	34.64	0.76	1.83	0.43	0.16	0.69	0.04	0.57
P [#] 水质	60.84	34.42	1.02	1.76	0.40	0.00	0.96	0.00	0.25
S [#] 水质	58.11	28.37	1.31	3.09	6.52	0.52	0.47	0.08	1.11

图 3 S[#] 装置出水中总悬浮固体 EDS 分析Fig.3 EDS analysis of the total suspended solids in S[#] effluent

从表中可以看出, C 含量最大, 说明悬浮物的组成物质中有机物的含量最高, 从而也证明了悬浮物的大部分是由油滴颗粒参与形成. O 含量仅次于 C, 并且具有大量的金属元素, 说明悬浮物的组成中必然有大量的金属氧化物或氢氧化物; 由于金属元素中, Fe 含量较多, 故绝大部分为铁的氧化物或氢氧化物, 即金属中的主要组成是由腐蚀引起的. 此外, Al 含量也较多, 说明悬浮物的形成与铝离子及其氢氧化物的絮凝聚合有关. 在悬浮物元素组成中, 还存在一定量的 Ca, Mg, Si 等物质, 说明悬浮物质中存在结垢物质. 再将上述列表中的元素组成进行分析, 如图 4 所示.

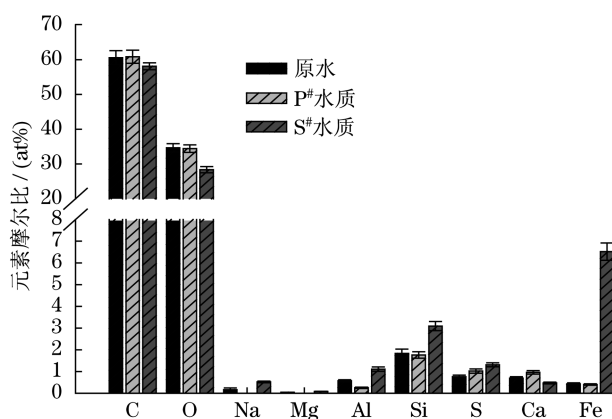


图 4 不同水质中总悬浮固体的元素百分含量对比图

Fig.4 Comparison chart of the total suspended solids contents in different water quality

由图 4 可知, 3 种不同水质产生的总悬浮固体

的元素含量中, Fe 含量变化最为明显, 其它元素所占的比例相当, 并且没有明显变化. 其中, 原水和 P[#] 水质形成的悬浮固体中的 C, O, Ca, Fe 等的百分含量相当, S[#] 水质中的 Fe 含量明显高于原水和 P[#] 水质. 这说明由于水质对于 15CrMo 合金钢的腐蚀作用明显, 使得产生的部分腐蚀产物与乳化油滴发生了某种反应而形成了悬浮固体.

3 结 论

注水水质对 15CrMo 合金钢管线产生了腐蚀, 在管线中产生了一定量的腐蚀产物, 所产生的腐蚀产物对于注水水质的恶化具有最主要的作用. 回注水中含有的细菌(如硫酸盐还原菌、铁细菌)、溶解性有害离子(如 Cl^- , HCO_3^-)、溶解性气体(如 CO_2 , O_2 , H_2S), 都会导致注水管线的腐蚀.

部分腐蚀产物对于注水水质中的乳化油滴具有脱稳作用, 促使油滴粒径增大, 可测的含油量数值增大, 并且与油滴发生反应而形成大量的悬浮物. 可见部分悬浮物的形成是由于破乳后的油与结垢物质发生聚集作用, 建议对含油量的控制执行 B1 级以上标准.

减小管线的腐蚀程度, 对于保障回注水质具有重要意义. 注水管线的腐蚀会进一步引起溶解性油含量和悬浮固体增加, 即腐蚀是引起水质恶化的主要原因, 为解决当前油田回注水水质恶化的问题, 建议控制管线腐蚀.

参考文献:

- [1] Herrera L K, Videla H A. Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009, 63(7): 891 - 895.
- [2] 吴红军, 张铁镭, 王宝辉, 等. 油田回注水水质劣化原因及机理分析[J]. 油气田地面工程, 2005, 24(1): 25 - 27.
- [3] Muthukumar N. Petroleum products transporting pipeline corrosion—a review [M]//Fanun M. The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. Amsterdam: Elsevier, 2014: 325 - 334.
- [4] Nesic S. Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—a review [J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4308 - 4338.
- [5] Hilleary J, DeWitt J. Corrosion rate monitoring in pipeline casings [J]. Materials Performance, 2014, 53(3): 28 - 33.
- [6] 万泰力, 刘金可, 门秀华. 大庆油田采油污水腐蚀因素分析[J]. 油气田地面工程, 2008, 27(2): 29 - 30.
- [7] 周海刚. 胜利油田回注水沿程水质变化因素分析及对策措施[J]. 中国科技信息, 2012(20): 73.
- [8] Ma Y T, Li Y, Wang F H. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 997 - 1006.
- [9] Santosh P S, Etsushi T, Yoshitaka A, et al. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte—understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation [J]. Corrosion Science, 2012, 55: 90 - 96.
- [10] Zhang G A, Lu M X, Chai C W, et al. Effect of HCO_3^- concentration on CO_2 corrosion in oil and gas fields [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(1): 44 - 49.
- [11] Gao M, Pang X, Gao K. The growth mechanism of CO_2 corrosion product films [J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 557 - 568.
- [12] Zhang Y C, Pang X L, Qu S P, et al. Discussion of the CO_2 corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition [J]. Corrosion science, 2012, 59: 186 - 197.
- [13] Dong B, Xu Y, Deng H, et al. Effects of pipeline corrosion on the injection water quality of low permeability in oilfield [J]. Desalination, 2013, 326: 141 - 147.
- [14] 周国信, 雷宝艳. 油田采出水对注水系统腐蚀机理的探讨[J]. 辽宁化工, 2011, 40(3): 304 - 306.
- [15] Mao B. A systematic and comprehensive approach in analyzing produced water re-injection [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011, 80: 14 - 15.
- [16] Wang T, Yang S L, Zhu W H. Law and countermeasures for the casing damage of oil production wells and water injection wells in Tarim Oilfield [J]. Petroleum Exploration and Development, 2011, 38(3): 352 - 361.
- [17] Liu D, Liu H Q, Li L, et al. Corrosion of water injection system in Shengli Oilfield [J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2013, 60(4): 185 - 191.
- [18] Bader M S H. Innovative technologies to solve oil-fields injection sulfate problems. Desalination, 2006, 201: 121 - 129.
- [19] Ketrane R, Leleyter L, Baraud F, et al. Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation [J]. Desalination, 2010, 262(1/2/3): 21 - 30.
- [20] Bala N, Singh H. Accelerated hot corrosion studies of cold spray Ni - 50Cr coating on boiler steels [J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 244 - 253.
- [21] Fry A, Adams B. An investigation into the likely impact of oxy-coal retrofit on fire-side corrosion behavior in utility boilers [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5: 179 - 185.
- [22] Revie W R, Uhlig H H. Corrosion and Corrosion Control [M]. 4th ed. Canada: Wiley-Interscience, 2008.

(编辑:董伟)