

流速对垢下腐蚀的影响及其腐蚀机理

范金福, 刘 猛, 张晓辰, 雷芸娜, 曲文娟, 李少香

(青岛科技大学 环境与安全工程学院, 青岛 266042)

摘 要: 采用宏、微观形貌观察, 化学成分分析等方法对输油管线穿孔原因进行了分析, 并通过室内失重试验和 FLUENT 软件模拟研究了腐蚀机理。结果表明: 管道穿孔主要是冲刷和垢下腐蚀共同作用的结果; 当介质流速从 0 增加到 2.5 m/s 时, 试样表面的垢层沉积率先增大后趋于平缓; 流体的切应力导致垢层堆积不均, 穿孔严重, 这是由 Cl^- 和氧气在环境中引起的。通过 FLUENT 软件模拟找到实际生产中较易发生垢下腐蚀的区域——在管道弯曲处及管径减小处, 这是因为在这些区域, 已形成的腐蚀垢层被较高的剪切力剥离并被流体带走, 介质更容易透过疏松的产物层与基体反应, 因此垢下腐蚀严重, 此外, 在管道出口处, 内弧侧发生明显细湍流, 容易造成水垢堆积, 使垢层覆盖不均, 构成浓差电池, 加剧腐蚀。

关键词: 流速; 垢下腐蚀; 垢层形貌; 点蚀

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2019)11-0810-06

Effect of Velocity on the Under-Deposit Corrosion and Its Corrosion Mechanism

FAN Jinfu, LIU Meng, ZHANG Xiaochen, Lei Yunna, QU Wenjuan, LI Shaoxiang

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The causes of perforation of an oil pipeline were analyzed by macro and micro morphology observation, chemical composition analysis, and the corrosion mechanism was also studied by indoor weight loss test and FLUENT software simulation. The results show that the perforation of pipeline was mainly the result of the combination of erosion and under-scale corrosion. When the flow rate of the medium was increased from 0 to 2.5 m/s, the deposition rate of the scale layer on the surface of samples first increased and then tended to be gentle. The shear stress of the fluid caused uneven accumulation of scale layers and severe perforation, which was caused by Cl^- and oxygen in the environment. The FLUENT software simulation results show that the areas where the scale corrosion was more likely to occur in actual production were the areas where the pipe was bent and where the pipe diameter was reduced. This was because in these areas, the formed scale layer was peeled off by relatively high shear force and carried away by the fluid, and the medium was more likely to react with the matrix through the loose product layer, so the corrosion under the scale was severe. In addition, at the exit position of the pipe, a fine turbulent flow occurred on the inner arc side, which tended to cause the accumulation and uneven coverage of scale layers, and uneven scales could form a concentration cell and increased corrosion.

Key words: flow rate; under-deposit corrosion; scale layer morphology; pitting

注水可以充分地补充地层自身能量, 提高原油产量及采收率, 为原油的正常生产做出极大的贡献, 然而, 腐蚀问题是影响注水管道系统安全性及使用寿命最关键的因素之一^[1-2]。腐蚀与结垢密切相关,

金属表面一旦有垢层形成, 垢层的堆积和分布不均匀就会造成严重的垢下腐蚀, 危害安全。油田结垢造成的危害主要体现在两个方面: 降低流体的流通截面; 对管道造成腐蚀^[3-4]。

目前的研究鲜少将结垢和腐蚀联在一起, 系统研究结垢对腐蚀的影响^[2-3]。本工作通过对油田注水水质进行分析, 对穿孔管道进行分析, 找出管道穿孔的主要原因, 并在室内进行动态失重试验及 FLUENT 软件模拟, 探讨了垢下腐蚀的危害, 以期后续腐蚀防护工作提供技术支撑。

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2016EMB20); 山东省重点研究计划产业关键技术 (2016CYJS09B01)

通信作者: 李少香, 教授, 博士, 从事海洋工程腐蚀与防护的研究工作, 13808988655, leeshaoxing@126.com

1 试验

1.1 试样及溶液

试样采用标准腐蚀试片(产自上海冻崧电设备有限公司),试片材料为 Q235B 钢,化学成分如下: $w_C \leq 0.22\%$ 、 $w_{Si} 0.12\% \sim 0.30\%$ 、 $w_{Mn} 0.03\% \sim 0.65\%$ 、 $w_S 0.045\%$ 、 $w_P 0.045\%$ 。尺寸为 $76.0\text{ mm} \times 13.0\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$,在一端距边线 10 mm 处有一直径为 8 mm 的小孔。

试验用石油醚、二甲基硅油、盐酸(HCl 的质量分数为 $36\% \sim 38\%$),均为分析纯试剂,产自莱阳经济技术开发区精细化工厂。硫酸盐还原菌(SRB)测试瓶、铁细菌(IB)测试瓶、腐生菌(TGB)测试瓶、测硫管、总铁测试管产自北京中西远大科技有限公司。RP 柱产自北京安捷飞科技有限公司,膜过滤器, $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜产自上海市新亚净化器件厂。

1.2 试验方法

1.2.1 水质测试

油田注水水质检测与分析方法参照 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》标准进行。其中 O_2 含量采用 HQ 30 d 便携式测定仪在现场条件下测得,硫化物、总铁含量分别采用测硫管、测铁管现场测得。采用 PHS-3C 型 pH 计测量油田注水的 pH。油田注水的含油量、固体悬浮物在实验室根据标准测定。

1.2.2 腐蚀试验

参照 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》进行腐蚀挂片试验。试验溶液为油田注水,温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$,试样按标准要求进行加工后,在 3L C276 磁力驱动反应釜中,以不同流速进行试验,10 d 后取出试片,对试片进行腐蚀失重计算和腐蚀形貌观察。通过调节不同的转速,改变其流速,其中转速 9,18,27,36,45 r/s 分别对应流速 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5\text{ m/s}$ 。

1.2.3 腐蚀产物表征

将输油管道中的腐蚀产物取下,将上层产物与下层产物区分开,采用扫描电镜(SEM)观察结垢金属的表面形貌,采用 X 射线能谱分析仪(EDS)测试结垢表面成分和结垢金属的物相。

1.2.4 FLUENT 软件模拟

采用 FLUENT 软件模拟油水混输管道内介质的流动状况,通过模拟油水混合物在不同形状管道内的速度分布,探究其对垢层形貌及其垢下腐蚀的

影响。模拟条件如下:油的密度为 0.9 kg/L ,水的密度为 1 kg/L ,流速为 2 m/s ,压力为 1 MPa ,管径 500 mm ,油水比(质量比)为 $1:1$ 。

2 结果与讨论

2.1 油田注水的水质

由表 1 可见:注水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 的含量较高,这会增加输水管道内壁的结垢倾向^[5-6]。注水的矿化度为 $9\,705.0\text{ mg/L}$,这表明注水中的溶解盐含量高,导电性大,这会增加电化学腐蚀速率,降低电化学反应的活化能,使垢下腐蚀加剧。注水中的 Cl^- 含量较高,约为 $7\,000\text{ mg/L}$ ^[7], Cl^- 具有较高的极性和穿透性,可优先附着在金属表面从而使得金属表面形成钝化膜的几率降低,引起金属的电化学腐蚀,且以均匀点蚀为主。回注水中含有 $1.181\,4\text{ mg/L}$ 硫化物, S^{2-} 与溶解的铁离子若形成保护性能差的硫铁化合物,会加剧电化学腐蚀^[8]。注水 pH 偏中性,同时腐生菌、铁细菌、硫酸盐还原菌含量较少,这对金属腐蚀及垢下腐蚀影响较小。溶解氧有着很强的去极化作用且易导致浓差电池,而注水中的溶解氧含量较高,为 3.16 mg/L ,腐蚀不可忽视。 CO_2 溶于水后会形成弱酸 H_2CO_3 , CO_2 与 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 可构成酸碱平衡体系^[9],与铁作用产生阴极去极化腐蚀,同时会形成锈垢,加剧垢下腐蚀。此外,环境因素如温度、流速等也会对垢下腐蚀产生直接影响。

表 1 油田注水的成分

Tab. 1 Composition of oilfield injection water

项目	浓度	项目	浓度
侵蚀 $CO_2/(mg \cdot L^{-1})$	123.2	SRB/(个 $\cdot mL^{-1}$)	13
溶解氧/($mg \cdot L^{-1}$)	3.16	TGB/(个 $\cdot mL^{-1}$)	20
悬浮物/($mg \cdot L^{-1}$)	27.3	IB/(个 $\cdot mL^{-1}$)	0
含油量/($mg \cdot L^{-1}$)	325	$Cl^-/(mg \cdot L^{-1})$	7 332.9
硫化物/($mg \cdot L^{-1}$)	1.181 4	$HCO_3^-/(mg \cdot L^{-1})$	521.4
总铁/($mg \cdot L^{-1}$)	1.5	$Mg^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	62.427 8
pH	7.75	$Ca^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	133.998 4
总矿化度/($mg \cdot L^{-1}$)	9 705.0	$Ba^{2+}/(mg \cdot L^{-1})$	12.119 4

2.2 管道穿孔原因分析

2.2.1 管道的宏观腐蚀形貌

由图 1 可见:管道内壁覆盖有一层厚厚的腐蚀产物;腐蚀产物与基体结合紧密,底层产物为黑色,表层产物含有砖红色或土黄色物质;管道进口处,垢层分布较均匀,管道出口处,管道弯曲内壁,垢层堆积严重,发生大量沉积。去除管道内弧侧和外弧侧

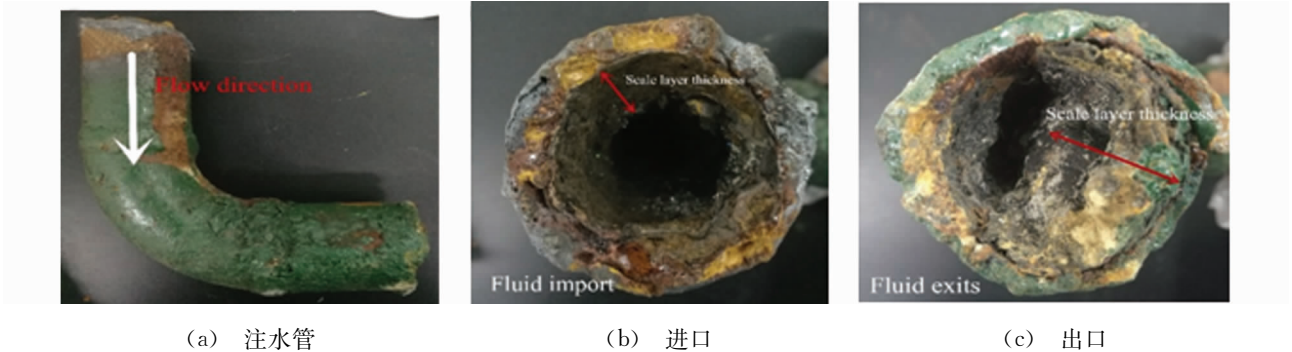


图 1 注水管道的宏观腐蚀形貌

Fig. 1 Macro corrosion morphology of injection water pipeline: (a) water injection pipe; (b) inlet; (c) outlet

的腐蚀产物,可见内弧侧和外弧侧出现多处穿孔,说明穿孔是由内部腐蚀引起的,内部腐蚀不断向纵深发展,最终导致穿孔。这主要是因为管道弯曲处流速的改变会导致垢层分布不均,造成严重的垢下腐蚀,导致管壁穿孔严重。

2.2.2 垢层中的固体物质形貌

取管道的内壁腐蚀产物进行形貌观察和能谱分析,结果见图 2。由图 2 可见:垢层下的腐蚀产物呈片状,紧紧叠在一起,起到吸附在金属表面的作用;而垢层表面的物质,主要是红褐色、黄褐色和黑色的混合物,结构疏松,这为离子进入提供条件。EDS 分析结果表明:不管是垢层表面还是底部,都是包含

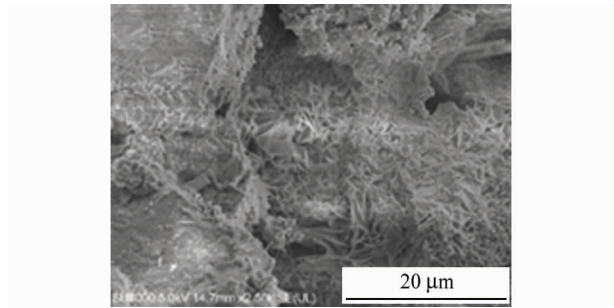
腐蚀产物垢与无机盐垢的混合物,只是占比不同。

由表 2 可见:垢层中主要含有 Ca、Mg、Si、Na 等元素,且这些元素在垢层表面的含量远远大于在垢层底部的,这表明垢层表面主要为无机盐垢,而底部主要为腐蚀产物。由图 3 可见:垢层底部的物质主要是 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeCO_3 、 FeS 、 Fe_9S_{10} 、 Fe_2C 等(铁氧化物的质量分数约为 50%,碳酸亚铁的质量分数约为 35%), CaCO_3 等无机盐垢含量较少(质量分数约为 1%);而垢层表面位置主要为 CaCO_3 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_7\text{O}_{11}$ 、 $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ 等,其中 Si 主要以 SiO_2 的形式存在,是地层沙的主要形式, CaCO_3 、 $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ 、 SiO_2 等物质的质量分数分别约为 4%、1.5%、14%,含量远远高于垢层底部的,铁氧化物的质量分数约为 11%,碳酸亚铁的质量分数约为 45%。

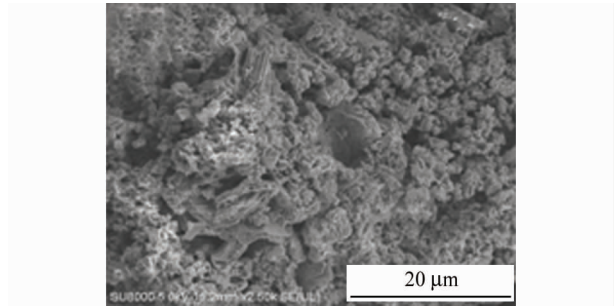
表 2 垢层的 EDS 分析结果

Tab. 2 EDS analysis results of scale %

项目	wC	wO	wNa	wSi	wS	wCl	wCa	wFe	wMg
垢层底部	3.716	26.845	0.118	0.399	2.280	3.182	0.370	63.090	0
垢层表面	1.920	28.527	0.546	6.358	0.187	0.385	1.476	60.150	0.450



(a) 垢层底部



(b) 垢层表面

图 2 垢层底部和垢层表面物质的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of the products at the bottom (a) and surface (b) of scale

2.3 流速对垢下腐蚀的影响

2.3.1 流速对垢层形貌的影响

由图 4 可见:在 60 ℃ 油田注水中,流速会对试样表面的垢层形貌产生直接影响,且不同的垢层形貌也将直接影响垢下腐蚀。在静态油田注水中,碳钢表面形成了均匀的垢层,四周致密,中间疏松,去除表面垢层后可见金属表面较光滑,试样的腐蚀较轻;增加流速,碳钢表面垢层变厚,对比去除试样表面垢层前后的形貌可知,垢层堆积处,往往对应金属的凹陷处,腐蚀严重,因此垢层形貌对垢下腐蚀有直接影响。根据流速方向,在顺流末端会造成阻垢沉积,加剧腐蚀,这是因为金属表面覆盖的垢层使得垢

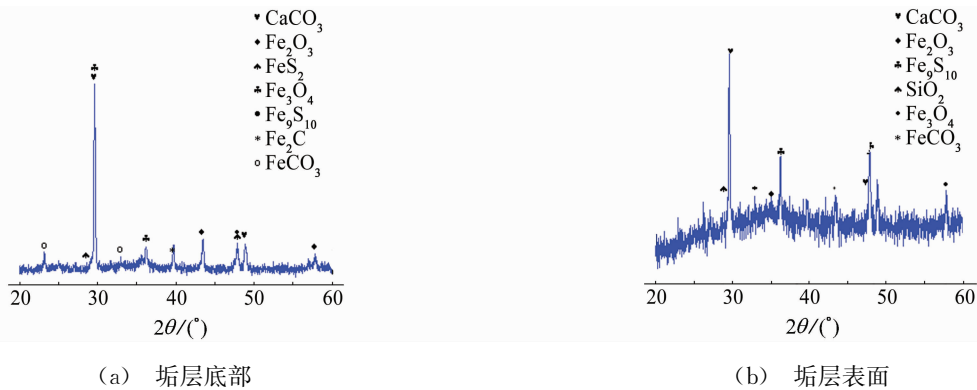


图 3 垢层底部和垢层表面物质的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the products at the bottom (a) and surface (b) of scale

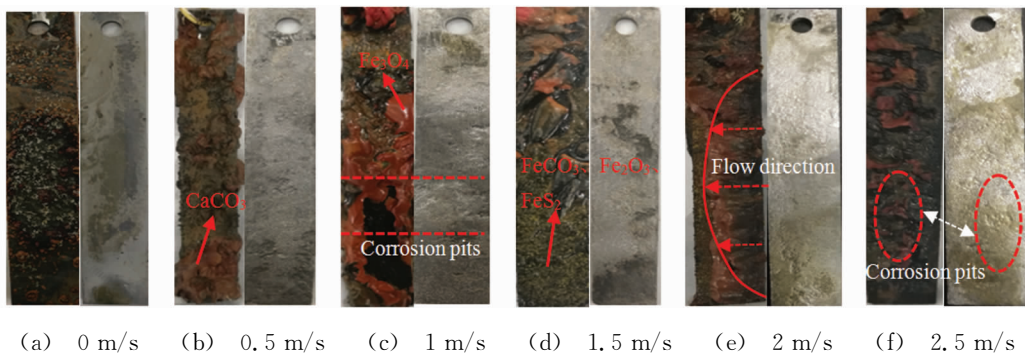


图 4 不同流速条件下,试样经 10 d 腐蚀试验后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of samples after 10 d corrosion test under different flow rate conditions

层内外形成相对闭塞的微环境,由于垢层阻挡使氧气无法顺利进入垢层内,使其变为缺氧区,与垢层外部形成氧浓度差电池,加剧腐蚀;当流速为 0~1.5 m/s 时,随着流速增加,垢层形成加速,这是由于流速加剧了分子间的运动,使水中离子平衡发生变化,成垢组分相互碰撞,结晶析出。但由于流速较低,垢层覆盖比较均匀,以均匀腐蚀为主;当流速为 1.5~2.5 m/s 时,试样所受的剪切力增大,水中的悬浮物和易成垢离子还来不及到管壁表面聚集成垢,而已结垢物质也因为剪切力的作用向一边堆积,导致垢层表面分布不均,以局部腐蚀为主。

2.3.2 流速对垢下腐蚀的影响机理及危害

由图 5 可见:随着流速的增加,垢下腐蚀对金属腐蚀速率的影响先增加后降低。当流速为 1.5 m/s 时,试样的腐蚀速率达到最大值,这与试样表面垢层质量是相对应的。本工作结果表明:溶液的流体动力学在水垢沉积过程中起着重要作用。由于溶液搅动而产生的湍流混合是促进水垢形成的主要因素。相对静止流体,水垢质量显著增加,这表明流速对水垢的形成具有明显的促进作用。并且水垢生成量与

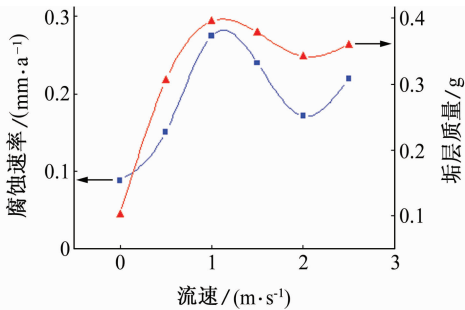


图 5 流速对金属垢下腐蚀速率及金属表面垢层质量的影响

Fig. 5 Effect of flow velocity on corrosion rate of metal under scale and mass of scale on the surface of metal

试样的腐蚀速率呈正比关系,在一定流速下,垢层会加速垢下腐蚀。

由图 6 可见:在静态溶液中经 10 d 腐蚀后,试样去除腐蚀产物,表面依然具有金属光泽;当流速为 0.5 m/s 时,去除垢层后,试样表面可见高低不平的凹凸,这是由于水流冲刷会使垢层分布不均且疏松多孔,一部分垢层加剧堆积,使垢层内部 Fe²⁺ 积累,造成正电荷过剩。表 2 中的能谱分析结果也表明,垢层底部含有大量 Cl⁻,为了保持电荷平衡,Cl⁻ 不

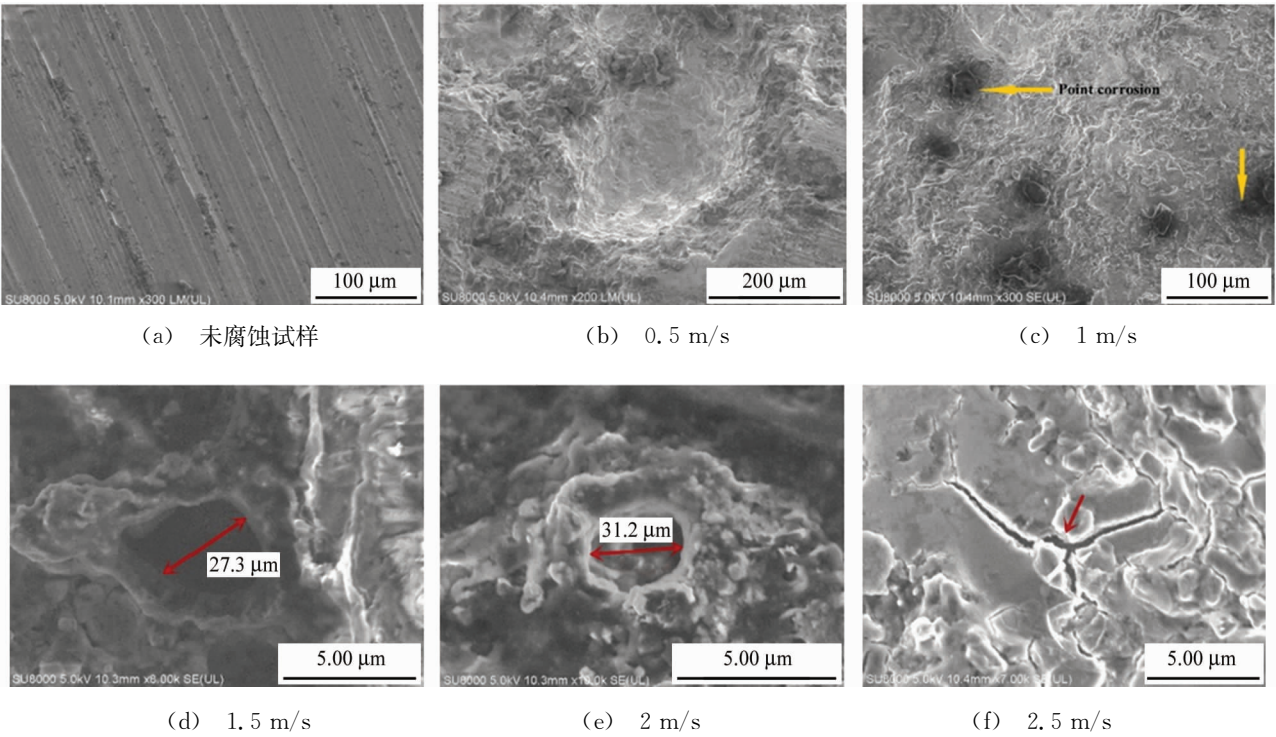


图6 不同流速条件下,试样经10 d腐蚀试验后的表面SEM形貌(去除表面垢层)

Fig. 6 SEM morphology of samples after 10 d corrosion test under different flow rate conditions (removal of surface scale)

断迁入,使得溶液中 pH 不断下降,呈现酸化现象,这会造成垢下腐蚀进一步加剧。动态注水的切应力会破坏试样表面的氧化膜,在氧化膜破损区域,试样氧化成为阳极,未遭到破坏的区域成为阴极,这会组成“大阴极小阳极”,加速试样发生点蚀;CO₂、H₂S 也会加速闭塞腐蚀微电池内的环境恶化,加速穿孔。由图 6 还可见:在较高流速条件下,试样去除垢层后可见直径为 15~20 μm 的腐蚀坑,这表明试样发生严重腐蚀;且当流速为 2.5 m/s 时,试样表面产生了大量裂纹,此时试样受到严重破坏。综上所述,垢下腐蚀会对金属造成严重的腐蚀破坏,高流速(1.5~2.5 m/s)条件会加剧垢下腐蚀。

2.3.3 FLUENT 软件模拟

由图 7(a)和(b)可见:在弯曲管道中,进口主要为渐变流,流速较平稳,垢层覆盖比较均匀;弯曲处主要为急变流,外侧弧的流速大于内侧弧的。这是由于在弯管处,由于流场发生突变,流体的流向被强制改变,对弯管造成强烈的冲击作用,附加流体对金属表面产生剪切力,较高的剪切力能把已形成的腐蚀垢层剥离并被流体带走^[10],使腐蚀产物层减薄,介质更容易透过疏松的产物层与基体反应,促进了垢下腐蚀,在冲蚀和垢下腐蚀共同作用下导致了穿孔。在管道出口处,内弧侧流速降低并发生明细湍

流,流体对垢层的冲刷较小,会造成无机盐垢沉降,造成油田管线堵塞,导致油田产量减低、能耗加重、使油田生产不能继续进行,以致生产停止。

由图 7(c)和(d)可见:在管径变化管道中,流体由粗管径到细管径,经历了由渐变流到急变流的变化,流速急剧增大,从而伴随着较高的切应力,使细管径内的垢层变薄,加速金属腐蚀;管径由细到粗,流速中心高四周低,在管径周围发生明显的湍流现象,使管道中心到四周的流速逐渐降低,无机盐垢发生沉降,从而使管道内产生垢层,发生严重的垢下腐蚀。

3 结论

(1) 油田注水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量较高,矿化度为 9 705.0 mg/L,这加剧了垢层的形成;水中溶解氧、CO₂ 含量较高,Cl⁻ 含量较高,约为 7 000 mg/L,这些为金属的点蚀、垢下腐蚀创造了条件。输油管线穿孔主要是垢下腐蚀和冲刷共同作用的结果。

(2) 当介质流速为 0~1 m/s 时,试样表面垢层随流速的增加而增多;当介质流速为 1~2.5 m/s 时,由于冲刷力增大,垢层生成量先降低后趋于平缓。流速对垢层形貌产生影响,同时垢层形貌又直接影响着垢下腐蚀。动态介质对垢层冲刷使其覆盖

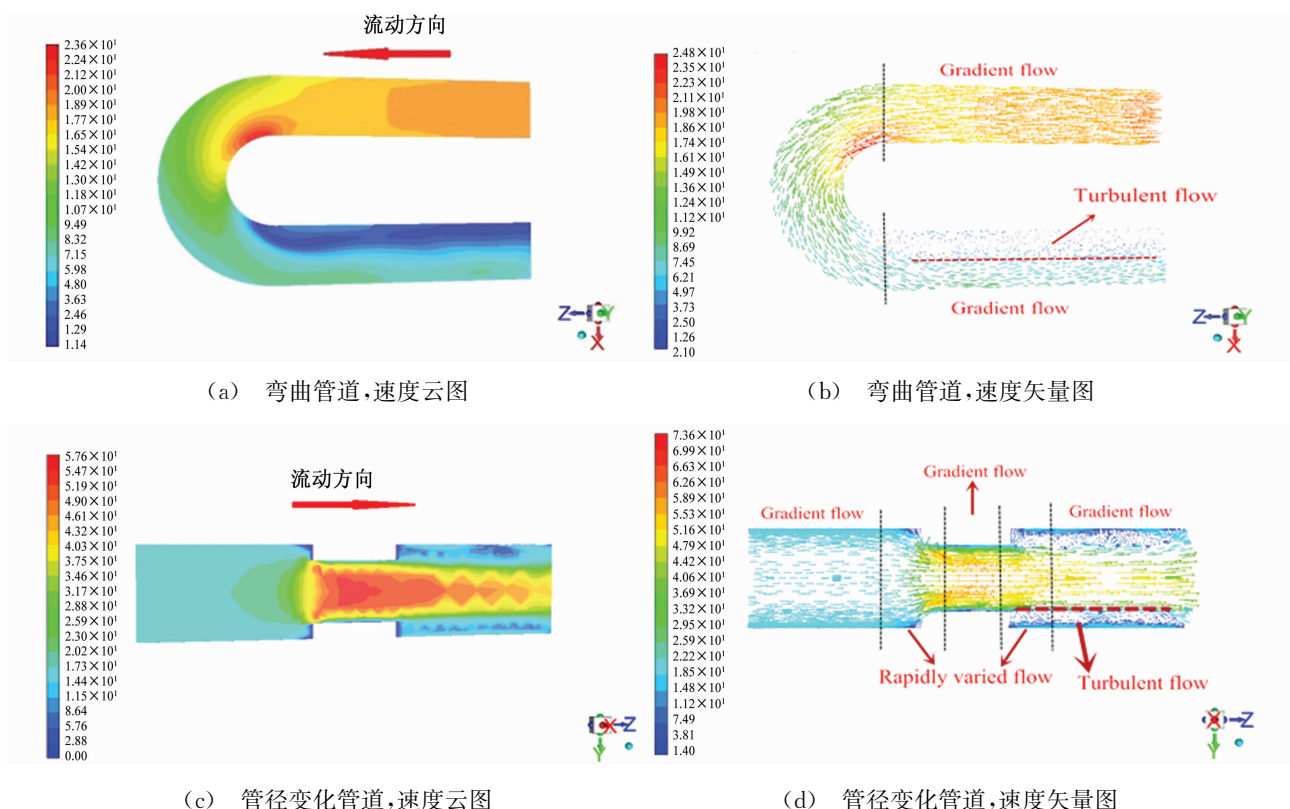


图 7 不同流向条件下,管道内介质的速度云图和速度矢量图

Fig. 7 Speed cloud map (a,c) and speed vector illustration (b,d) of media in the pipeline under different flow direction conditions

不均匀,从而加速 Cl^- 等进入垢下,加剧点蚀。垢层底部生成的 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等腐蚀产物说明发生氧腐蚀。

(3) FLUENT 软件模拟结果表明:弯曲管道的外侧弧更容易在冲蚀和垢下腐蚀共同作用下发生穿孔,在管道出口处,内弧侧易造成垢层堆积,发生氧浓差腐蚀;对于管径变化管道,管径由粗到细变化处,流速增加,切应力变大,易造成腐蚀危害。

参考文献:

- [1] MUNDHENK N, HUTTENLOCH P, SANJUAN B, et al. Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 17-28.
- [2] SUBRAMANIAN G, PALANICHAMY S. Influence of fouling assemblage on the corrosion behaviour of mild steel in the coastal waters of the Gulf of Mannar, India[J]. Journal of Marine Science and Application, 2013, 12(4): 500-509.
- [3] SETTA F A, NEVILLE A. Efficiency assessment of inhibitors on CaCO_3 precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316L)[J]. Desalination, 2011, 281: 340-347.

- [4] 谢飞, 吴明, 陈旭, 等. 油田注水系统结垢腐蚀机理[J]. 油气储运, 2010, 29(12): 896-1537.
- [5] XIN S S, LI M C. Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 81: 96-101.
- [6] VIDEM K. The anodic behavior of iron and steel in aqueous solutions with CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and Cl^- [J]. Comptes Rendus Geosciences, 2000, 334(3): 155-161.
- [7] 朱元良. 碳钢垢下腐蚀行为与缓蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [8] ZHANG G A, YU N, YANG L Y, et al. Galvanic corrosion behavior of deposit-covered and uncovered carbon steel[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 202-212.
- [9] HAN J, BROWN B N, NEŠIC S. Investigation of the galvanic mechanism for localized carbon dioxide corrosion propagation using the artificial pit technique[J]. Corrosion, 2010, 66(9): 095003-095003-12.
- [10] WANG X, MELCHERS R E. Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions[J]. J Loss Prev Process Ind, 2017, 45: 29-42.