

温度对油田注水管道内电化学腐蚀的影响

徐士祺

(西安石油大学, 西安 710065)

摘要: 采用电化学腐蚀试验, X-射线衍射和 X-射线能谱仪等方法对 20 号管线钢在不同温度中延长油田注水水质进行腐蚀模拟试验。结果表明, 随着注水温度的升高, 20 号管线钢延长油田注水水质中的腐蚀速率先增加后减小; 腐蚀过程趋于以氧扩散过程控制; 20 号管线钢表面腐蚀产物成分主要是 FeCO_3 和 Fe_2O_3 , 腐蚀产物中含有大量的垢样, 结垢的主要成分为 CaCO_3 , 注水管道存在垢下腐蚀, 通过腐蚀模拟试验确定延长油田注水管道在 55 °C 时腐蚀速率最大。

关键词: 20 号管线钢; 腐蚀电化学; 注水管道; 腐蚀机理

中图分类号: TG172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-748X(2015)03-0226-04

Effect of Temperature on Electrochemical Corrosion of Internal Injection Pipe in an Oil Field

XU Shi-qi

(Petroleum Engineering College of Xi'an Petroleum University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The corrosion simulation test of 20 steel pipelines with injection water of an oilfield was carried out at different temperatures adopting the methods of electrochemical test, X-ray diffraction and X-ray energy dispersive spectrometer. The results showed that with the increase of temperature of injection water, the corrosion rate of 20 steel increased firstly and then decreased, the corrosion process tended to be controlled by oxygen diffusion. The composition of the corrosion products on the surface of 20 steel were mainly FeCO_3 and Fe_2O_3 . The corrosion products contained a large number of scale and the main component of the scale was CaCO_3 . There was corrosion under the scale of water injection pipeline. The simulation experiment showed that the maximum corrosion rate of Yanchang oil field water injection pipe was at 55 °C.

Key words: 20 steel pipeline steel; electrochemical corrosion; water injection pipeline; corrosion mechanism

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, 为当地原油的正常生产做出了极大贡献^[1]。根据近年来的现场调查, 油田产出水具有矿化度偏高、pH 偏碱性, 因此油田注水管线的腐蚀状况极为严重^[2]。随着油田产出液含水的逐步上升、注水开发规模的加大以及注水管网使用年限的增加, 近几年内注水管网系统的腐蚀问题呈现出急剧加重趋势, 油田注水管道的腐蚀防治问题已刻不容缓。

本工作结合我国延长油田注水的水质特点, 采用电化学方法分析了注水水质发生腐蚀的阴极及阳极过程, 通过 X-射线衍射和 X-射线能谱仪方法分析

了腐蚀产物, 进而分析延长油田注水管线腐蚀的机理。

1 试验

1.1 试样制备

试片采用延长油田注水管线钢, 材质为 20 号管线钢, 其化学成分(质量分数/%)为: C 0.20, Mn 0.45, Si 0.18, P 0.03, S 0.025, Ni 0.2, Cr 0.20, Cu 0.23, 余量为铁。其金相组织见图 1, 为珠光体+铁素体。

试片尺寸分别为 25 mm×10 mm×2 mm(用于腐蚀形貌观察)和 10 mm×10 mm×2 mm(用于电化学测量)。将试片用有机溶剂除油, 用砂纸逐级打磨至 1 200 号后, 依次用丙酮和乙醇清洗试样, 吹风机吹干后将试样放入干燥皿中待用。

1.2 试验介质

试验采用延长油田处理后的采出水, 在标准取

收稿日期: 2014-07-15

基金项目: 西安石油大学青年科技创新(YS28032501)

通信作者: 徐士祺(1979—), 讲师, 博士, 从事油气设施的腐蚀与防护研究, 13659230463, cdlgong2000@163.com

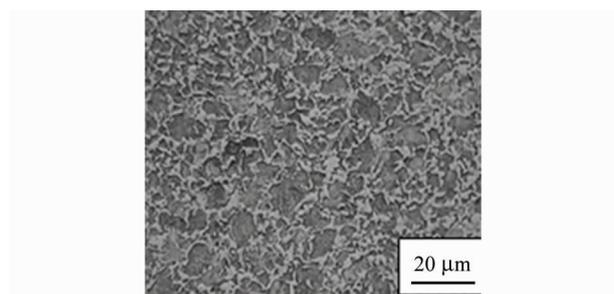


图1 试验用20号钢金相组织

Fig. 1 Metallographic structure of 20# pipeline steel

样点进行取样,进行离子浓度化验,其中各种离子含量(mg/L)如下: $K^+ + Na^+$ 181.6, Ca^{2+} 32.1, Cl^- 70.9, Sr^{2+} 0.57, SO_4^{2-} 153.7, Ba^{2+} 0.039, Mg^{2+} 24.3, HCO_3^- 360.0, NH_4^+ 0.06, CO_3^{2-} 12.0。溶液 pH 为 8.71,总矿化度为 834.7 mg/L。

1.3 电化学试验

电化学试验在 M2273 电化学工作中完成。采用 3 电极体系,工作电极为 20 号管线钢试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片,对不同温度下的 20 号管线钢进行极化曲线测试,0.5 mV/s 的扫描速率,据外推法比较自腐蚀电流密度 J_{corr} ,观察其变化规律。电化学阻抗试验采用采用幅值为 10 mV 的正弦波,扫描频率为 5 mHz~100 kHz 对电化学阻抗谱分析采用的是 Zsimpwin 软件。

1.4 腐蚀形貌观察

20 号管线钢试件腐蚀一定时间后取出,采用特定的离子水洗去试件表面的残留物质,同时确保锈层的完整。对于表面的腐蚀形貌采用 X-射线衍射图进行观测,并用美国 KEVEX 公司 8000 型 X-射线能谱仪分析腐蚀产物。

2 结果与讨论

2.1 电化学试验

图 2 为试片在延长油田采出水中不同温度下的动电位极化曲线。由图 2 可见,在不同温度下 20 号管线钢的阳极极化曲线均显示很平滑,可见在试验期间,20 号管线钢一直处于活化状态^[3]。

表 1 为 20 号管线钢在不同温度下极化曲线的拟合参数值。由表 1 可见,随着温度的升高,阴极极化曲线 Tafel 斜率变化比较大,而阳极极化曲线 Tafel 斜率变化不大,说明随着温度的变化,延长油田注水管线钢腐蚀阴极反应机理有所变化,而阳极反应基本没有改变, $\beta_c > \beta_a$,说明反应受阴极控制^[4]。

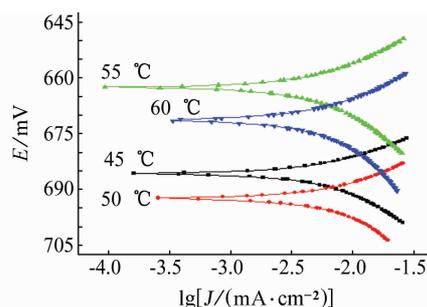


图2 不同温度下20号钢在油田采出水中的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of 20# steel at different temperatures in oil field solution

在 45~60 °C 范围内,腐蚀电流密度先增加后减小,根据 Farady 第二定律,腐蚀速率与腐蚀电流密度成正比关系,随着温度的升高腐蚀速率先升高后降低,当温度为 55 °C 附近时,腐蚀速率最大。

表 1 不同温度下试片在油田采出水中的极化曲线相关电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of polarization curve for specimen in oil field solution

温度 / °C	腐蚀电位 / mV	腐蚀电流 / μ A	β_c / (mV · dec ⁻¹)	β_a / (mV · dec ⁻¹)
45	-692.5	7.9	24.8	15.8
50	-685.8	8.1	34.1	23.2
55	-662.6	22.4	93.9	32.9
60	-671.4	11.5	55.2	26.7

图 3 为 20 号管线钢试样在不同温度延长油田采出水中的电化学阻抗谱,图 4 为其等效电路拟合,图中 R_s 为溶液电阻; R_a 为极化电阻; R_t 为电荷传递电阻; R_w 为扩散电阻, C 为双电层电容; Q_{dl} 代表发生弥散效应的研究电极与溶液之间的双电层电容, Q_c 为腐蚀产物膜的电容, R 单位为 $\Omega \cdot cm^2$, Q 单位为 F/cm^2 。由图 3 可见,阻抗图呈现出两个时

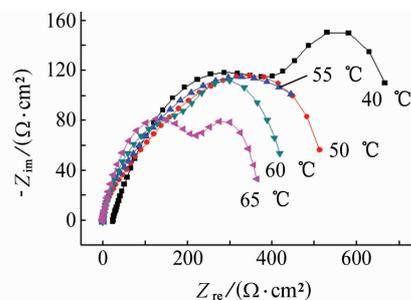


图 3 在 40 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C 时的拟合后的 Nyquist 组合图

Fig. 3 The Nyquist composite plot after fitting at the temperatures 40 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C

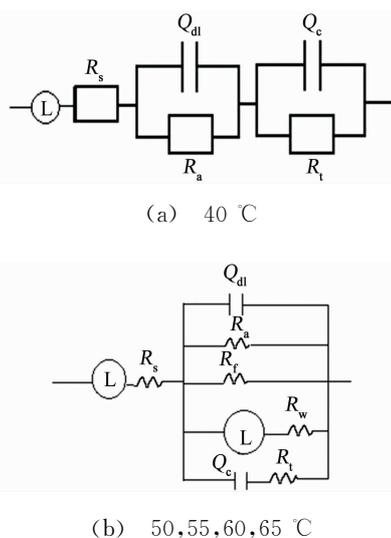


图4 不同温度下阻抗谱拟合数据的等效电路图
Fig. 4 The equivalent circuit diagram of impedance spectrum fitting data at different temperatures

间常数,分别对应于高频容抗弧和低频容抗弧,其中高频容抗弧与双电层界面电容和溶液电阻有关,表示化学反应^[5],低频容抗弧则可能与吸附中间产物有关,代表界面性质^[5],可知在40 °C下与其他温度下的中间产物的吸附方式不同。试样在不同温度延长油田水质中的阻抗谱拟合数据见表2。由表2可见,随着温度的升高,溶液电阻 R_s 和电荷传递电阻 R_t 都先降低后升高,在55 °C时溶液电阻 R_s 和电荷传递电阻 R_t 最小,从而阻碍电荷的能力减小,使得腐蚀电流增大,腐蚀反应加剧。

2.2 腐蚀形貌观察

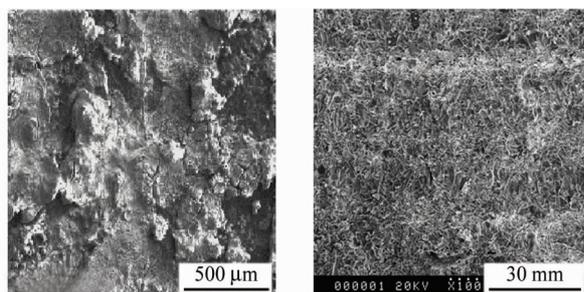
图5为20号管线钢采用在60 °C延长油田水质中96 h后的表面和断口形貌。

由图5(a)可见,试验后试样表面形貌呈较疏松状的山丘花样,分布着许多突起和微坑,交汇处有部分断裂的条纹,裂纹扩展沿表面进行,呈不规则排

表2 试样在不同温度延长油田水质中的阻抗谱拟合参数

Tab. 2 EIS fitting parameters of 20# steel in injection water at different temperatures

温度/°C	40	50	55	60	65
$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	3.048×10^{-6}	2.354×10^{-6}	3.02×10^{-6}	2.507×10^{-6}	1.467×10^{-6}
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	24.25	0.515 1	0.043 01	0.032 73	0.110 1
$C/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	—	2.438×10^{-5}	1.016×10^{-10}	0.001 997	0.001 28
$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.001 118	769.5	9.69×10^{-10}	0.558 4	0.681 5
$Q_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	0.556 1	0.002 813	0.003 438	463.7	377.7
n	0.481 6	0.386 2	0.429 5	6.714×10^{-5}	3.456×10^{-5}
$R_a/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	5.371	3.544	0.374 3	0.317 6
$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	0.063 81	1.508×10^{-5}	14.98	7.479×10^{-15}	1.755×10^{-20}
$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	223.5	479.2	652.6	3.209×10^{-9}	2.476×10^{-12}
$Q_c/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	—	1.081×10^{-5}	1.018×10^{-7}	2.386×10^{-6}	4.477×10^{-6}
$R_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	—	44.16	0.172	991.8	889.5



(a) 表面 (b) 断口

图5 96 h挂片试验后试样表面和断口的形貌

Fig. 5 Surface (a) and fracture (b) morphology of specimen after 96 h coupon test

列。由图5(b)可见,断面中间有一单层与断面其他部分有差异,形成台阶状;断口区存在一系列排列大

致平行的弯曲条纹,夹杂在垢样之中;大量棱状物质,即为碳酸钙型垢形貌特点。对腐蚀产物的微观形貌进行分析,腐蚀产物成片层状堆积在样品表面,高倍数的电镜扫描结果表明,腐蚀产物结构分布较紧密,表面有部分孔隙,这可能与介质环境中的 Cl^- 浓度有关^[6], Cl^- 具有较小的体积和较强的穿透性,在腐蚀过程中, Cl^- 可以穿透腐蚀产物膜。

表3为挂片试验后试样表面垢样的能谱分析结果。

由表3可见:垢样中含有的主要化学元素有碳、氧、钙、氯和铁,说明此垢样的主要成分为的碳酸钙,同时含有少量的氯化物、碳酸亚铁、硫化物等腐蚀产物。

表3 注水管线垢样的能谱分析数据

Tab. 3 Energy spectrum analysis data of scaling samples on the surface after coupon test %

C	Ca	Na	Fe	S	Cl	O	Ba
21.64	18.42	0.77	7.05	1.44	15.16	31.43	4.06

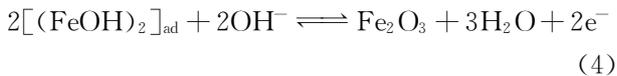
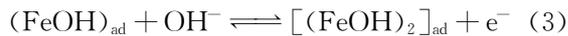
2.3 腐蚀机理分析

延长油田注水管线在钙离子和碳酸氢根离子含量较高的高矿化度水作用下,产生了内腐蚀,且通过X射线能谱分析可知内腐蚀的腐蚀产物主要是 FeCO_3 和 Fe_2O_3 ,腐蚀产物中含有大量的垢样,结垢的主要成分为 CaCO_3 。这是因为试验水质的pH为8.71,呈弱碱性,碳钢在试验水质中具有一定的钝性,进行的阳极过程包括铁的溶解及 Fe^{2+} 与 OH^- 及 CO_3^{2-} 结合直接形成腐蚀产物膜,反应的机理为:

阳极溶解机理:



当发生钝化时:



阴极发生的吸氧腐蚀:



对腐蚀微观形貌分析显示,延长油田注水管线钢腐蚀后形貌为碳酸钙型垢形貌特点。对腐蚀产物的微观形貌进行分析,表面有部分孔隙,这与介质环境中的 Cl^- 浓度有关并伴有盐类离子(尤其是氯离子)腐蚀产生的点蚀现象^[7],其内腐蚀机理主要是二氧化碳和盐类综合作用结果。当金属表面有腐蚀垢覆盖时,垢下形成相对闭塞的微环境,在局部腐蚀中被称为“闭塞区”^[8],是腐蚀反应的阳极区。由于垢

层的阻塞作用,靠近金属基体区域溶解氧很少,甚至很快被铁、 Fe^{2+} 的氧化所耗尽,而靠近垢/水界面或没有垢层覆盖的区域供氧充足,是腐蚀反应的阴极区^[9],所以整个反应受阴极的氧扩散过程控制。

3 结论

(1) 延长油田注水管道的腐蚀速率随注水温度的变化规律是随着温度升高先增大后减小的,在55℃时腐蚀速率最大。

(2) 延长油田注水管道腐蚀存在垢下腐蚀,整个反应受氧扩散过程的控制。

参考文献:

- [1] 李荣强. 胜利油田注水管柱腐蚀机理与防治技术[J]. 石油钻探技术, 2008, 36(4): 64-66.
- [2] 于良民, 赵海洲, 刘璐. 油田注水管道的腐蚀现状及防腐措施[J]. 中国涂料, 2006, 21(1): 43-45.
- [3] 薛玉, 雒设计, 刘明, 等. CT80连续油管钢的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 23-28.
- [4] 刘良, 缪磊, 汉继程. 20号钢在 $\text{HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ 溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6): 417-500.
- [5] 刘栓, 孙虎元, 孙立娟. pH值和温度对镀锌钢在模拟锈层溶液中电化学腐蚀行为的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 858-861.
- [6] 任呈强, 李丽, 王煦, 等. 管线钢在干湿交替环境下的腐蚀[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(4): 272-275.
- [7] 孙彦吉. 海拉尔油田注水管道内腐蚀原因分析及对策[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(2): 180-182.
- [8] 张亚明, 藏哈宇, 董爱华, 等. 13Cr钢管腐蚀原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 499-501.
- [9] BI Z Y, WANG R, JING X T. Grooving corrosion of oil coiled tubes manufactured by electrical resistance welding[J]. Corros Sci, 2012, 57(4): 67-68.

(上接第217页)

- [16] NIELSEN L V, NIELSEN K V, BAUMGARTEN B. AC induced corrosion in pipelines: detection, characterization and mitigation[C]//NACE 2004, Louisiana: [s. n.], 2004: 211.

- [17] NIELSEN L V. Role of alkalization in AC induced corrosion of pipelines and consequences hereof in relation to CP requirements[C]//NACE 2005, Texas: [s. n.], 2005: 188.