

N80油套管钢腐蚀规律的实验研究及分析

孙 啸

(中国石油大学, 北京 102249)

摘 要: 针对某油田比较严重的 N80 油套管 腐蚀现象, 采用 动态 腐蚀挂片法 研究了 不同腐 蚀影响 因素对 腐蚀速率 的影响, 定性 研究了 各腐蚀 影响因素 的腐蚀 影响规律。

关键词: N80 钢; 腐蚀; 挂片

文章编号: 1006-5539(2008)04-0027-03

文献标识码: A

新疆某油田是最近几年投入开发的沙漠高产整装油田, 该油田油藏地质储量为 1.2×10^8 t, 油层埋藏深度为 1 000 ~ 2 000 m, 井底流压为 5 ~ 18 MPa, 井底温度为 60 ~ 90℃, 典型油井产出水中 Cl^- 离子的最高含量为 8 200 mg/L, 因此该油田的腐蚀环境比较恶劣, 造成了油套管等油气田生产设备比较严重的腐蚀现象。具体研究该油田生产系统中油套管在其特定腐蚀环境下的腐蚀行为、腐蚀影响因素和

腐蚀规律具有重要的现实意义和理论意义^[1~2]。

1 实验方法^[3~4]

1.1 腐蚀试件选择

腐蚀挂片材质选用油田现场使用的 API N80 钢, 其化学成分见表 1。

表 1 N80 钢化学成分

组成	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
含量	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	0.019

1.2 试件加工图

根据 GB 10124—88《金属材料均匀腐蚀全浸试验方法》设计挂片失重试验所用试件规格为 $30 \times 15 \times 2$ mm。

1.3 实验介质

实验介质为模拟油田现场的典型产出水, 其成分见表 2。按照油田现场情况, 将产出水的 pH 值调整为 7.5。

表 2 模拟油田产出水成分

mg/L							
Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	HCO_3^-	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	pH	
420	8 200	160	40	650	8 000	7.5	

金属挂片的广口瓶中, 每组实验腐蚀液用量皆为 750 mL, N80 钢制挂片 3 个, 电机转速为 150 r/min。将其密封后置于 65℃ 的恒温水浴中, 按每隔 12 h 的时间顺序, 依次取出挂片, 进行失重测量, 确定腐蚀速率与腐蚀时间之间的关系, 测量结果见图 1。

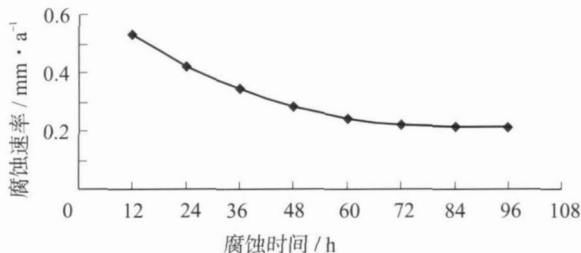


图 1 动态腐蚀速率与腐蚀时间的关系

2 实验结果分析

2.1 腐蚀时间的影响

将配制好的模拟产出水装入 8 个带有 N80 钢

从图 1 发现, 腐蚀的前一阶段腐蚀速率较高, 随着时间的增长, 腐蚀速率迅速下降, 后一阶段腐蚀速率下降趋势减缓, 在经过一定的腐蚀时间后, 腐蚀速

收稿日期: 2008-02-17

作者简介: 孙 啸 (1987-), 男, 四川洪雅人, 现就读于中国石油大学 (北京) 石油工程学院。电话: 13880551831。

率基本趋于某一定值。可以认为,在腐蚀刚开始时,腐蚀介质中富含大量促进金属腐蚀的去极化物质(O_2 , CO_2 及多种离子),此时保护膜尚未形成,在全面腐蚀和局部腐蚀的共同作用下,腐蚀速率较大;随腐蚀过程中增多增厚的保护膜减缓了金属的溶解速度,因此金属的腐蚀就慢慢趋向于平衡。腐蚀时间超过 72 h 后,腐蚀速率就基本不再变化,故在实验中确定腐蚀反应时间为 72 h

2.2 温度对腐蚀速率的影响

在模拟油田采出水的腐蚀条件下,分别测试了不同温度条件下 N80 钢动态腐蚀速度。图 2 为温度与腐蚀速率的对应关系。

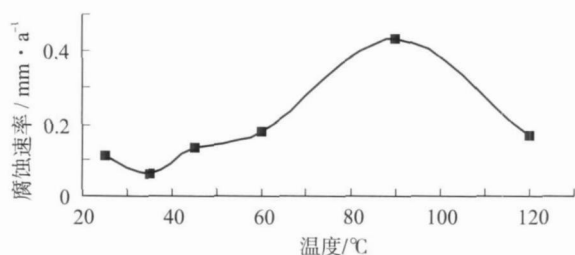


图 2 温度对 N80 钢腐蚀速率的影响

由图 2 可知, N80 钢制试片在温度较低的情况下,腐蚀速度随温度的升高而增大,而在较高的温度下随温度的升高而降低,这是因为随着温度升高较高的温度可能破坏钝化膜而加快腐蚀,但当温度升高到一定程度,又可在钢片表面形成一层比较致密的腐蚀产物膜,进而产生腐蚀速度随温度升高而降低的现象。N80 油套管钢在 90°C 附近具有最高的腐蚀速率。

2.3 Cl^- 离子含量对腐蚀速率的影响

在油田产出水中的溶解盐类对油井的腐蚀有显著的影响,其中 Cl^- 离子是对碳钢腐蚀影响最大的阴离子,其次 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子的存在会增大溶液的矿化度和离子强度。介质中的 Cl^- 离子会促进碳钢、不锈钢等金属或合金的局部腐蚀,当 Cl^- 含量较高时,在阳极区,导致一般坑蚀的蔓延,另一方面,由于 Cl^- 半径较小(其离子半径为 1.81×10^{-10} m),易穿透保护膜,使腐蚀加剧,产生局部腐蚀。由于 Cl^- 含量对金属腐蚀的影响较大,有必要对其进行腐蚀

实验。

2.4 Ca^{2+} 离子含量对腐蚀速率的影响

油田环境介质对 N80 钢的腐蚀速率有很大的影响,除了温度、 Cl^- 离子外,溶液中的其它离子如 Ca^{2+} , HCO_3^- 等对腐蚀也有一定的影响。已有报道表明,实验室测定的腐蚀速率往往比现场测定值大,很可能是因为实验室中使用的是纯化学试剂如 NaCl 等,而实际油田产出液中的组分如 Ca^{2+} , HCO_3^- 等在实验室中没有加以考虑。另有报道,当添加的 Ca^{2+} , HCO_3^- 浓度等于产出液中的浓度时,腐蚀速率会降低。这种行为可能与保护膜的形成为关,这种膜主要为富 Ca^{2+} 型的 $FeCO_3$ 。

本实验中,研究了不同 Ca^{2+} 离子浓度对 N80 油套钢管的腐蚀速率的影响情况,实验结果如图 3。

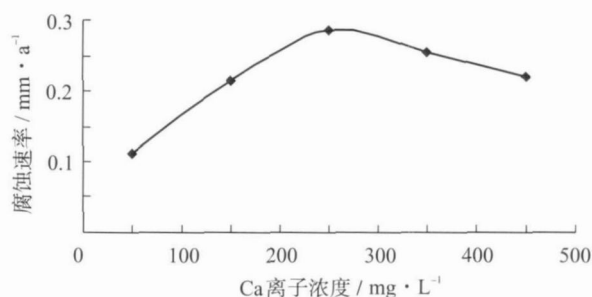


图 3 N80 油套管钢腐蚀速率与钙离子浓度的关系

Ca^{2+} 离子对试样的腐蚀行为是由下述原因决定的:一方面, Ca^{2+} 离子的存在,增大了水溶液的硬度,使离子强度增大, CO_2 溶解在水中的亨利常数增大,在其它条件不变的情况下, Ca^{2+} 离子含量的增加,使溶液中的 CO_2 含量减少;另一方面, Ca^{2+} 离子含量的增加会使溶液中结垢倾向增大,由此会加速垢下腐蚀,以及腐蚀产物膜与缺陷下暴露基体金属间的电偶腐蚀,上述两方面的影响作用,使得全面腐蚀速率随介质中 Ca^{2+} 含量的增加而增加,并加大了局部腐蚀的严重性。但当生成的含 $CaCO_3$ 的腐蚀产物比较均匀的覆盖在石油管材表面时,对金属管材有一定的保护作用,腐蚀速率随 Ca^{2+} 的增加而降低。

2.5 HCO_3^- 离子含量对腐蚀速率的影响

本实验中研究了不同 HCO_3^- 离子浓度对 N80 钢腐蚀速率的影响,实验结果见图 4。

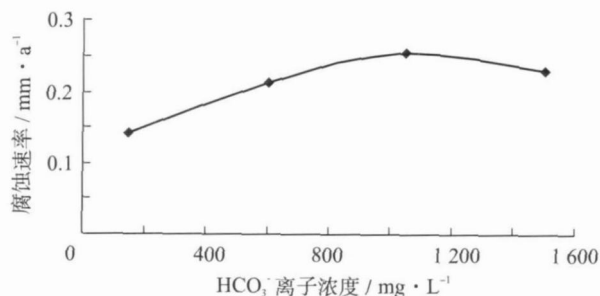
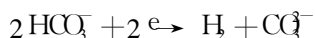


图 4 N80 钢腐蚀速率与碳酸氢根离子浓度的关系

N80 钢的腐蚀速率与碳酸氢根浓度的关系基本上呈现出先升后降的趋势, 在碳酸氢根离子浓度为 1 050 mg/L 时, 腐蚀速率最高。N80 之所以呈现出如此复杂的变化规律, 是因为 HCO_3^- 在浓度低时, 它可以象 O_2 和 H^+ 离子一样作为阴极的去极化剂, 加速了碳钢腐蚀的阴极反应过程, 使碳钢腐蚀速度增大, 其反应式为:



在 HCO_3^- 浓度较高时, 则可减缓腐蚀, 其原因在于高浓度的 HCO_3^- 可在金属表面与 Fe 反应形成一层钝化膜, 使钢铁处于钝化状态, 从而降低了腐蚀速率。

但是当有 Cl^- 存在时, 由于 Cl^- 的强侵蚀性, 使 HCO_3^- 形成的钝化膜易造成局部破坏而产生点蚀; 被破坏的区域与钝化区域形成大阴极小阳极的腐蚀电池, 使被破坏的区域点蚀速度加快。

2.6 pH 值对腐蚀速率的影响

油田产出水的腐蚀性随其 pH 值的升高而降低, 为此必须考察 N80 钢的腐蚀速率与油田产出水 pH 值的关系, 用不同浓度的 NaOH 溶液和醋酸溶液调节油田产出液的 pH 值, 以测试在 pH=5 7 9 10 的条件下的油田产出水对低碳钢的腐蚀性, 相应的腐蚀速率 $\text{CR}=1.361\ 9\ 0.708\ 8\ 0.184\ 3\ 0.082\ 7\ \text{mm/a}$, 实验结果见图 5。

由图 5 可知, 在酸性油气田产出水环境中, N80 钢腐蚀极为严重, 酸性越强, 腐蚀越明显, 尤其在 pH

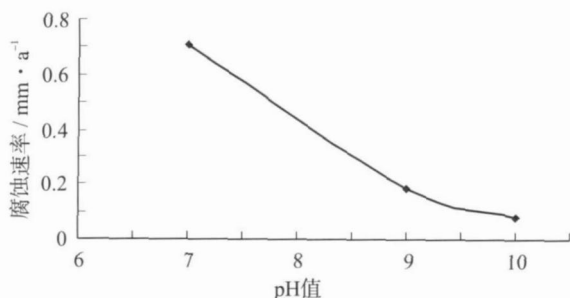


图 5 N80 钢腐蚀速率与 pH 值的关系

=3 的强酸性环境中, 钢片表面出现大面积黑色腐蚀产物, pH 值对腐蚀速率的影响有两个方面, 一是高 pH 值易引起地层水无机离子的沉积和结垢, 而引起较为严重的垢下局部腐蚀, 最终导致管线腐蚀穿孔; 二是氢离子是有效的阴极去极化剂, pH 值越低, 氢离子浓度越大, 腐蚀速率越高, 图 5 显现出 N80 钢的腐蚀速率随 pH 值的增大而减小, 因此碱性的油气田产出液环境有利于防止腐蚀的发生, 所以为有效预防油套管及集输管线等油气田生产系统腐蚀事故的发生, 应设法提高产出水的 pH 值到中性。

在该油田产出水环境当中, N80 油套管钢的腐蚀速率随时间、pH 值的增加而降低, 随温度、氯离子、碳酸氢根离子、钙离子等含量的增加先升后降, 在温度为 90°、碳酸氢根离子含量为 1 050 mg/L、氯离子含量为 10 000 mg/L、钙离子含量为 250 mg/L 时腐蚀速率分别达到最大值, 这就为我们采取相应的防腐措施提供了一定的实验基础。

参考文献:

- [1] 陆 柱, 郑士忠. 油田水处理技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990
- [2] 李鹤林. 油田腐蚀类型、特点和几个重要研究领域[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [3] 油气田腐蚀与防护手册(上册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999
- [4] 油气田腐蚀与防护手册(下册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999