

# 35CrMo 钢在 $O_2$ 、 $H_2S$ 和 $CO_2$ 共存体系中的腐蚀行为研究

宋晓琴<sup>1</sup> 王彦然<sup>1</sup> 梁建军<sup>2</sup> 陈 龙<sup>2</sup> 周飞龙<sup>1</sup> 王喜悦<sup>1</sup> 刘 玲<sup>1</sup>

1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500;

2. 新疆油田工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000

**摘 要:**新疆油田的火驱尾气中含有  $O_2$ 、 $H_2S$  和  $CO_2$  三种腐蚀性气体。以 35CrMo 钢为实验材料,基于新疆油田火驱尾气的现场工况,设计正交实验条件;采用失重法测试 35CrMo 钢的腐蚀速率;结合 SEM 等手段对典型工况的腐蚀产物进行测试分析。结果表明:35CrMo 钢在实验条件下发生均匀腐蚀,气质组成对腐蚀速率的影响最大,其次是温度和总压;产物形态以粒状为主,在含氧条件下有片状产物,较高温度和含氧条件下产物膜厚度较大,产物中有 Fe、C、O、S 四种元素,并含有 Cr 元素,既有 Fe 的硫化物,也有 Fe 和 Cr 的氧化物; $O_2$  除了参与吸氧反应,还会氧化  $Fe^{2+}$  等,也会与  $H_2S$  发生交互作用生成单质 S,与  $CO_2$  交互作用抑制  $FeCO_3$  生成。该研究结果为金属材料在  $O_2$ 、 $H_2S$  和  $CO_2$  混合体系中的腐蚀机理和防护研究提供了理论基础。

**关键词:**火驱尾气;35CrMo 钢;腐蚀产物; $O_2$  / $H_2S$  / $CO_2$  的交互作用

DOI:10.3969 /j. issn. 1006 - 5539. 2018. 06. 015

## Corrosion Behavior of 35CrMo Steel Under $O_2$ , $H_2S$ and $CO_2$ Mixed System

Song Xiaoqin<sup>1</sup>, Wang Yanran<sup>1</sup>, Liang Jianjun<sup>2</sup>, Chen Long<sup>2</sup>, Zhou Feilong<sup>1</sup>, Wang Xiyue<sup>1</sup>, Liu Ling<sup>1</sup>

1. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China;

2. Xinjiang Oilfield Engineering Technology Research Institute, Karamay, Xinjiang, 834000, China

**Abstract:** The fire drive off-gas in Xinjiang oilfield contains three types of corrosive gases, namely  $O_2$ ,  $H_2S$  and  $CO_2$ . 35CrMo steel is selected as experimental material. Orthogonal experiment is designed based on field working conditions and the corrosion rate is studied by weight loss method. Aimed at typical conditions, corrosion product films are studied by SEM and the like. The findings reveal that general corrosion occurs on the 35CrMo steel under experimental conditions and the composition of gases exerts the greatest impact on corrosion rate, followed by temperature and total pressure in turn. Corrosion product is mainly granular, mixed with platelet when  $O_2$  is contained. As partial pressure of  $O_2$  and temperature increasing, corrosion rate become much higher, product film becomes thicker. There are four elements of Fe, C, O, S in corrosion product mainly, Cr was detected as well. Corrosion product consisted of sulfide of Fe and oxide of Fe and Cr. The reason is that besides precipitating in oxygen

收稿日期:2018-10-17

基金项目:国家自然科学基金“天然气集输管道弯头磨损腐蚀机理研究”(51474183)

作者简介:宋晓琴(1966-),女,四川都江堰人,教授,硕士,主要从事油气储运安全理论与技术方面研究。

absorption reaction,  $O_2$  also oxidizes some product such as  $Fe^{2+}$ . Moreover,  $O_2$  interacts with  $H_2S$ , generating S, and with  $CO_2$ , restraining formation of  $FeCO_3$ . The findings provides research on corrosion mechanism and protection of metallic materials with theoretical basis under  $O_2$ ,  $H_2S$  and  $CO_2$  mixed system.

**Keywords:** Fire drive off-gas; 35CrMo steel; Corrosion product; Interaction of  $O_2$  / $H_2S$  / $CO_2$

## 0 前言

火驱技术作为一种高效多产的采油技术,在油田逐渐被推广应用<sup>[1]</sup>,但火驱尾气常常含有多种腐蚀性气体<sup>[2]</sup>,它们既会直接腐蚀金属,也会通过交互作用影响腐蚀过程,造成金属材料的破坏。辽河油田通过脱硫技术,回收了污染物质,取得了一定的防腐效果<sup>[3]</sup>。新疆油田的火驱尾气中主要有  $O_2$ 、 $H_2S$  和  $CO_2$  三种腐蚀性气体,国内外许多学者已对单一气体和两种腐蚀性气体共存体系的腐蚀机理有了比较深入的研究,普遍认为  $CO_2$  的腐蚀产物主要是  $FeCO_3$ <sup>[4-5]</sup>,并研究了不同腐蚀时间段内产物膜的结构<sup>[6]</sup>。同时,还提出了许多金属材料在  $O_2$  和  $CO_2$  共存体系<sup>[7]</sup>、 $H_2S$  和  $CO_2$  共存体系下的腐蚀行为和机理<sup>[8-9]</sup>,以及温度、 $Cl^-$  等外部环境条件对腐蚀产物类型结构的影响<sup>[10-11]</sup>。但是,对于三种腐蚀性气体共存的腐蚀机理研究还处于起步阶段,三者腐蚀过程中的交互作用尚不明确。

本文以 35 CrMo 钢为材料,以现场的典型工况为实验条件,研究 35 CrMo 钢在  $O_2$ 、 $H_2S$  和  $CO_2$  三种腐蚀性气体作用下的腐蚀行为,分析其腐蚀机理。

## 1 实验方案

### 1.1 实验材料

实验材料选用 35CrMo 钢,其化学成分为( $\omega$ )0.35 % C、0.18 % Si、0.53 % Mn、1.02 % Cr、0.19 % Mo、0.02 % 杂质和余量 Fe。

将材料加工成两种规格的试片,尺寸分别为 50 mm × 10 mm × 3 mm 和 15 mm × 10 mm × 5 mm,前者用于失重实验(每组设 3 个平行试样)和腐蚀产物成分测试,后者用于腐蚀产物形貌观察和元素能谱测试。

### 1.2 实验条件

根据新疆油田火驱尾气的气质组成,选取现场工况作为实验条件,实验变量包括总压、温度、腐蚀性气体的气质组成。由于研究因素较多,所以采用“拟水平法”设计正交实验条件,见表 1。

根据不同的总压、温度和气质组成,选择第 2 组、第 6 组和第 7 组作为典型工况进行腐蚀行为分析。

表 1 实验条件

| 序号 | 温度 /<br>℃ | 总压 /<br>MPa | 气体组成                                               |
|----|-----------|-------------|----------------------------------------------------|
| 1  | 20        | 20          | $1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$           |
| 2  | 20        | 15          | $1.37\% O_2 + 600 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$ |
| 3  | 20        | 15          | $3\% O_2 + 1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 10\% CO_2$ |
| 4  | 40        | 20          | $1.37\% O_2 + 600 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$ |
| 5  | 40        | 15          | $3\% O_2 + 1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 10\% CO_2$ |
| 6  | 40        | 15          | $1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$           |
| 7  | 60        | 20          | $3\% O_2 + 1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 10\% CO_2$ |
| 8  | 60        | 15          | $1\ 000 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$           |
| 9  | 60        | 15          | $1.37\% O_2 + 600 \times 10^{-6} H_2S + 15\% CO_2$ |

实验介质按照现场地层水的离子组成配置,材料浸泡在地层水中反应,介质的离子组成为 124.87 mg/L  $Ca^{2+}$ 、34.79 mg/L  $Mg^{2+}$ 、3 940.05 mg/L  $Cl^-$ 、0.00 mg/L  $CO_3^{2-}$ 、1 894.37 mg/L  $HCO_3^-$ 、134.40 mg/L  $SO_4^{2-}$ 、3 125.56 mg/L  $Na^+ + K^+$ ,矿化度约 9 254.04 mg/L。

### 1.3 实验方法

实验前,将试片用金相砂纸逐级打磨至 1 200#,再用石油醚清洗试片表面的油污,用乙醇除石油醚,冷风风干,置于干燥器中干燥,干燥 2 h 后用精度为 0.1 mg 的电子天平和游标卡尺分别测量腐蚀前各试片的质量和尺寸。

腐蚀实验在 6 L 的高温高压釜(PARR 4584)中进行。首先用  $N_2$  对模拟地层水进行除氧,时间为 24 h。然后对体系加热,达到实验条件的温度后,向釜中依次通入  $O_2$ 、 $H_2S$  和  $CO_2$  至规定条件的分压,利用单向阀控制气体的注入量,实验所用压力表的精度为 0.001 MPa,再用  $N_2$  增压到相应总压。反应 7 d 后取出,根据 GB/T 16545-2015《金属和合金的腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的去膜方法对试片酸洗,再用同样的电子天平对酸洗去膜后的试片称重,按式(1)计算腐蚀速率:

$$v = \frac{87\ 600(m_1 - m_2)}{\rho S t} \quad (1)$$

式中: $v$  为腐蚀速率,mm/a; $m_1$ 、 $m_2$  分别为试片腐蚀前后的质量,g; $\rho$  为试片密度,g/cm<sup>3</sup>;S 为试片表面积,cm<sup>2</sup>;t 为腐蚀时间,h。

对三个平行试样的腐蚀速率取平均值,得到均匀腐蚀速率。再根据所选的典型工况,对去膜后的试片用“Bruker ContourGT-InMotion GTK-16-0314”3 D 显微镜检测点蚀深度。其余试片分别用“Quanta 450”环境扫描电镜分析腐蚀产物微观形貌、采用“EDAX XM 2 LX”能谱仪分析腐蚀产物的元素能谱,应用“X’Pert Pro”X 射线衍射仪分析腐蚀产物的化学物质组成。

表 2 均匀腐蚀速率测试结果

| 序号 | 温度 /℃ | 总压 /MPa | 气质组成                                                                                   | 均匀腐蚀速率 / (mm · a <sup>-1</sup> ) |
|----|-------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| 1  | 20    | 20      | 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub>                       | 0.052                            |
| 2  | 20    | 15      | 1.37 % O <sub>2</sub> + 600 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub> | 0.310                            |
| 3  | 20    | 15      | 3 % O <sub>2</sub> + 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 10 % CO <sub>2</sub>  | 1.121                            |
| 4  | 40    | 20      | 1.37 % O <sub>2</sub> + 600 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub> | 0.447                            |
| 5  | 40    | 15      | 3 % O <sub>2</sub> + 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 10 % CO <sub>2</sub>  | 1.273                            |
| 6  | 40    | 15      | 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub>                       | 0.259                            |
| 7  | 60    | 20      | 3 % O <sub>2</sub> + 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 10 % CO <sub>2</sub>  | 1.741                            |
| 8  | 60    | 15      | 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub>                       | 0.376                            |
| 9  | 60    | 15      | 1.37 % O <sub>2</sub> + 600 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub> | 0.599                            |

表 3 极差分析结果

| 变量      | 参数值                                                                                    | K     | k     | 极差    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 温度 /℃   | 20                                                                                     | 1.483 | 0.494 | 0.426 |
|         | 40                                                                                     | 1.979 | 0.660 |       |
|         | 60                                                                                     | 2.761 | 0.920 |       |
| 总压 /MPa | 15                                                                                     | 3.938 | 0.656 | 0.091 |
|         | 20                                                                                     | 2.240 | 0.747 |       |
| 气质组成    | 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub>                       | 0.687 | 0.229 | 1.149 |
|         | 1.37 % O <sub>2</sub> + 600 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 15 % CO <sub>2</sub> | 1.356 | 0.452 |       |
|         | 3 % O <sub>2</sub> + 1 000 × 10 <sup>-6</sup> H <sub>2</sub> S + 10 % CO <sub>2</sub>  | 4.135 | 1.378 |       |

通过极差分析可见,各因素对腐蚀速率的影响程度从大到小依次为:气质组成>温度>总压。35CrMo 钢在三种腐蚀性气体的作用下,含氧量 3 % 的三组平均腐蚀速率较高,无氧的三组平均腐蚀速率较低;温度的影响较为显著,总压和气质组成相同时,腐蚀速率随着温度的升高而增大。

2.1.2 局部腐蚀速率和腐蚀形态

如图 1-a) 所示,在第 2 组 (15 MPa, 20℃, 1.37 % O<sub>2</sub> + 600 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>) 实验条件下,最大蚀孔深度为 11.858 μm,对应局部腐蚀速率为 0.618 3 mm/a,除了一小区段的深度较大外,大部分区段都很均匀。如图 1-b) 所示,在第 6 组 (15 MPa, 40℃, 1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>) 实验条件下,最大蚀孔深度为 6.450 μm,

2 结果与讨论

2.1 腐蚀速率对比和腐蚀形态

2.1.1 均匀腐蚀速率

35CrMo 钢在 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 三种腐蚀性气体的作用下,浸泡 7 d 后,测得各组的均匀腐蚀速率,并进行极差分析,结果见表 2~3。

对应局部腐蚀速率为 0.336 3 mm/a,深度曲线大部分区段比较平稳,深度接近。如图 1-c) 所示,在第 7 组 (20 MPa, 60℃, 3 % O<sub>2</sub> + 1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 10 % CO<sub>2</sub>) 实验条件下,温度和含氧量最高,最大蚀孔深度为 14.138 7 μm,对应的局部腐蚀速率达到 0.737 mm/a,深度曲线的部分区段存在凹陷,曲线整体也有更明显的波动。

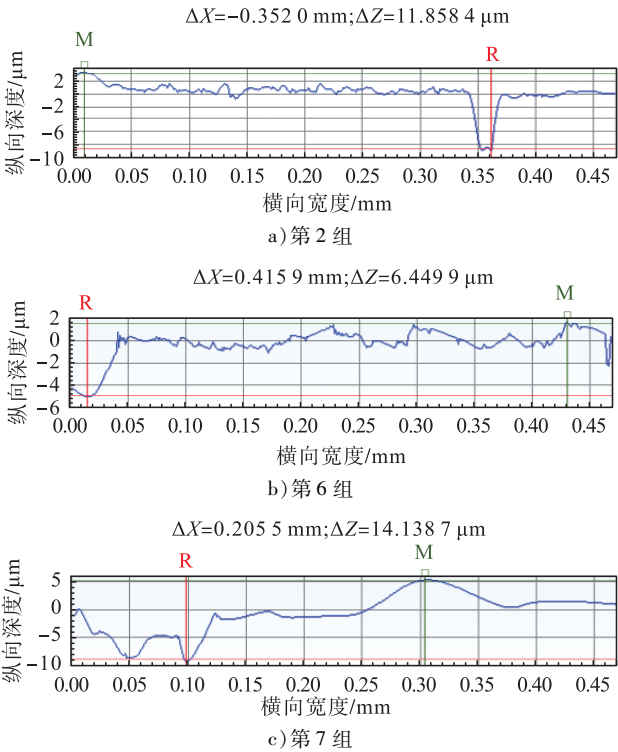


图 1 点蚀深度测试图

2.2 腐蚀产物形貌

2.2.1 腐蚀产物表面微观形貌

第 2 组(15 MPa,20℃,1.37 % O<sub>2</sub> + 600 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,腐蚀产物的微观形貌见图 2 - a)。试片表面有完整覆的产物膜,表层膜呈丝状,有较高的致密度,脱水作用产生的裂纹较少。

第 6 组(15 MPa,40℃,1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,腐蚀产物的微观形貌见图 2 - b)。在低倍率下,观察到腐蚀产物均匀地沉积在试片表面;在高倍率下,观察到腐蚀产物基本呈细小颗粒,聚集成团,表层较多细小的毛细孔,成为物质交换的通道。溶液中的矿物离子对气体的溶解和电离具有抑制作用,液相中形成的产物膜晶粒细<sup>[12]</sup>。

第 7 组(20 MPa,60℃,3 % O<sub>2</sub> + 1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 10 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,腐蚀产物的微观形貌见图 2 - c)。在低倍率下,观察到腐蚀产物在试片表面完整均匀覆盖,有因脱水产生的裂纹,暴露出了小部分内层膜;在高倍率下,观察到外层膜的腐蚀产物呈片状,纵向堆垛后有较多的细小孔洞。内层膜的致密度相对较高。

2.2.2 腐蚀产物横截面微观形貌

第 2 组(15 MPa,20℃,1.37 % O<sub>2</sub> + 600 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,实验结果见图 3 - a)。腐蚀产物膜较薄,平均厚度约为 6.67 μm,无明显的分层,整体结构完整。第 6 组(15 MPa,40℃,1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,实验结果见图 3 - b)。腐蚀产物膜连续覆盖在试片表面,平均厚度约为 5.17 μm,也无明显分层。膜中有微小毛细孔结构存在。第 7 组(20 MPa,60℃,3 % O<sub>2</sub> + 1 000 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 10 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,实验结果见图 3 - c)。腐蚀产物膜具有双层膜的结构特征,外层膜较厚,厚度约为 18.42 μm,内层膜平均厚度仅为10.53 μm,总的厚度约为 28.95 μm。第 7 组的温度和 O<sub>2</sub> 含量都最高,阴阳极反应速率快,离子浓度高,有利于产物沉积,所以产物膜更厚;内外层膜间的结合程度不高,有脱离。

构特征,外层膜较厚,厚度约为 18.42 μm,内层膜平均厚度仅为10.53 μm,总的厚度约为 28.95 μm。第 7 组的温度和 O<sub>2</sub> 含量都最高,阴阳极反应速率快,离子浓度高,有利于产物沉积,所以产物膜更厚;内外层膜间的结合程度不高,有脱离。

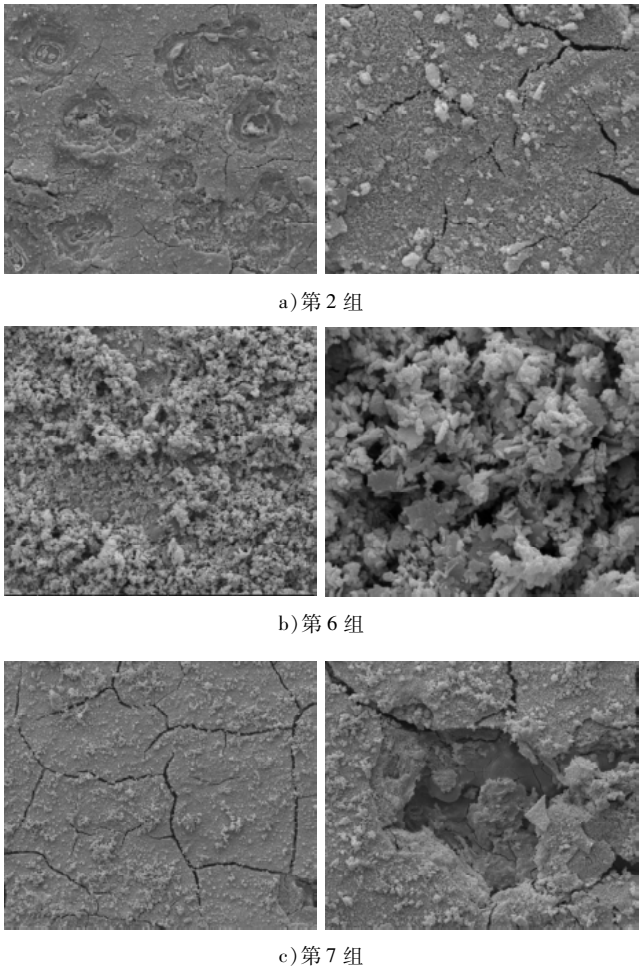


图 2 35CrMo 钢腐蚀产物的微观形貌图

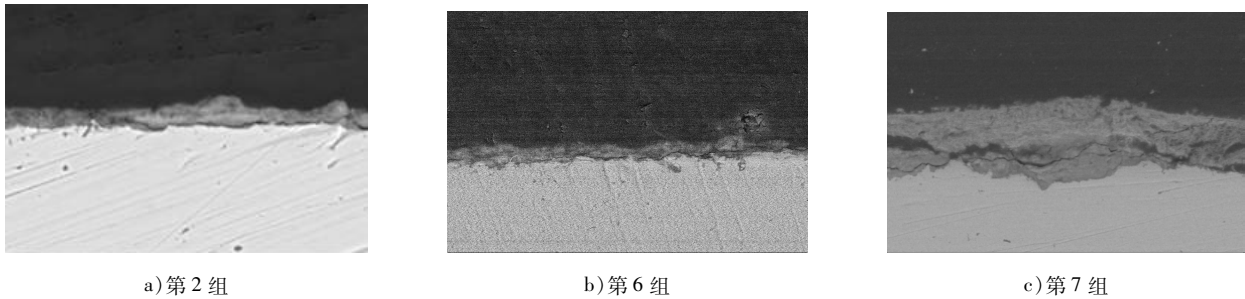


图 3 横截面形貌图

2.3 腐蚀产物成分

2.3.1 腐蚀产物元素能谱

如图 4 - a)和表 4 所示,第 2 组(15 MPa,20℃,1.37 % O<sub>2</sub> + 600 × 10<sup>-6</sup> H<sub>2</sub>S + 15 % CO<sub>2</sub>)实验条件下,S 元素比例较小,腐蚀产物主要应为氧化物。部分 C 元素的信息来自基体。还有一定量 Cr 的沉积,有利于提高产物膜的

致密度,从而提高抗均匀腐蚀性能<sup>[13]</sup>。

表 4 第 2 组腐蚀产物元素组成

| 元素        | Fe    | Cr   | S    | O     | C     |
|-----------|-------|------|------|-------|-------|
| 质量比例 /(%) | 68.94 | 1.85 | 5.89 | 11.57 | 11.77 |
| 原子比例 /(%) | 39.11 | 1.13 | 5.81 | 22.90 | 30.95 |

如图 4 - b) 和表 5 所示,第 6 组 (15 MPa,40℃,  $1\,000\times10^{-6}\text{H}_2\text{S}+15\,\%\text{CO}_2$ ) 实验条件下,腐蚀产物中 S 元素和 C 元素的含量都较高,因此两种气体都直接参与腐蚀过程,产物膜应以硫化物为主,根据 O 元素比例,有少量的  $\text{FeCO}_3$ ,C 元素的部分信息来自基体。

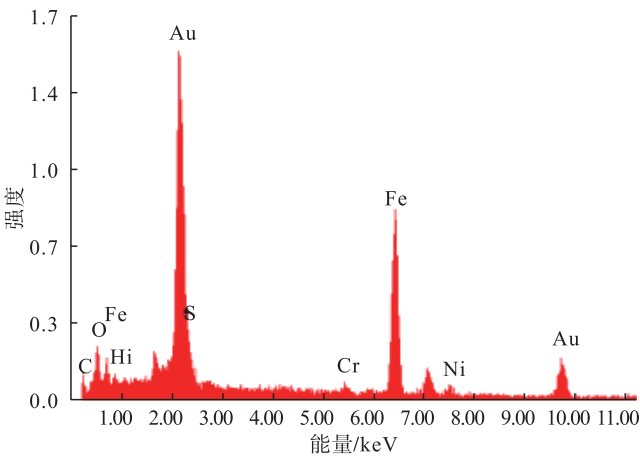
表 5 第 6 组腐蚀产物元素组成

| 元素        | Fe    | Cr   | S     | O     | C     |
|-----------|-------|------|-------|-------|-------|
| 质量比例 /(%) | 69.76 | 2.03 | 12.16 | 5.74  | 10.31 |
| 原子比例 /(%) | 43.30 | 1.35 | 13.14 | 12.43 | 29.77 |

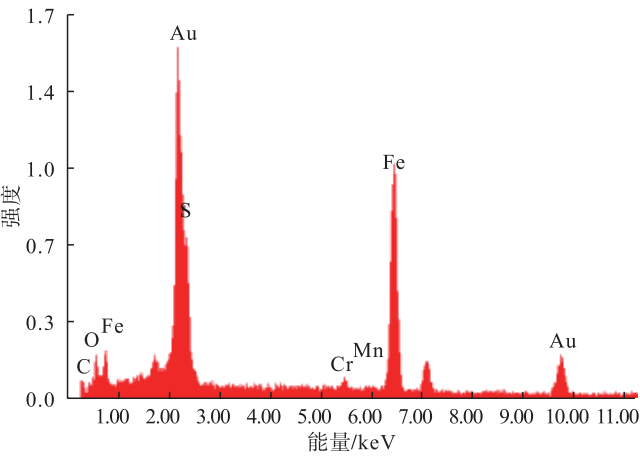
如图 4 - c) 和表 6 所示,第 7 组 (20 MPa,60℃,3 %  $\text{O}_2+10^{-3}\text{H}_2\text{S}+10\,\%\text{CO}_2$ ) 实验条件下,外层膜中除 Fe 元素外,C 元素较多,O、S 和 Cr 也占一定比例,则产物膜中应有多种气体的腐蚀产物共存,可能还有单质 S。

表 6 第 7 组腐蚀产物元素组成

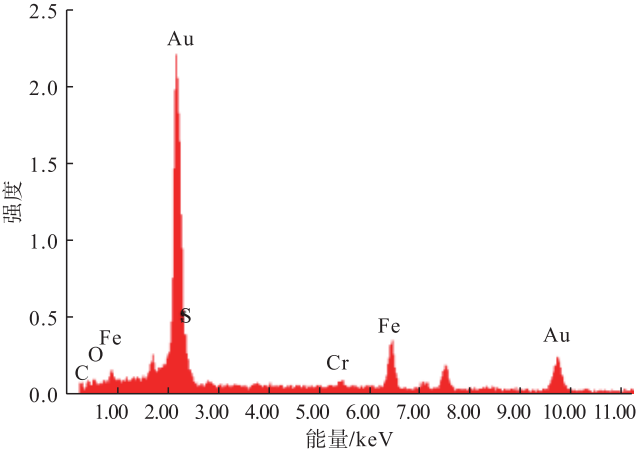
| 元素        | Fe    | Cr   | S     | O    | C     |
|-----------|-------|------|-------|------|-------|
| 质量比例 /(%) | 54.57 | 5.95 | 13.33 | 5.17 | 20.97 |
| 原子比例 /(%) | 27.32 | 3.20 | 11.63 | 9.04 | 48.81 |



a)第2组



b)第6组

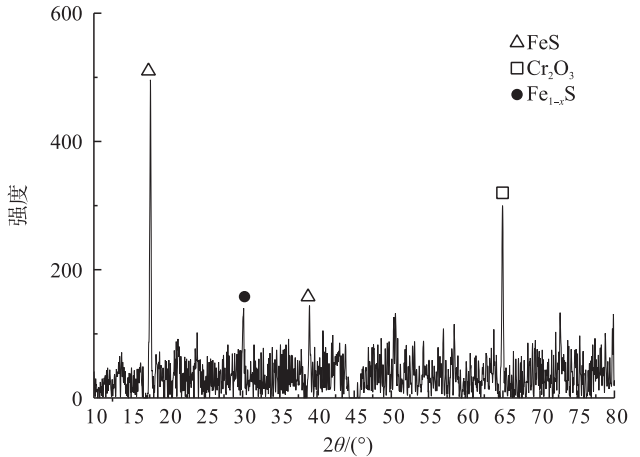


c)第7组

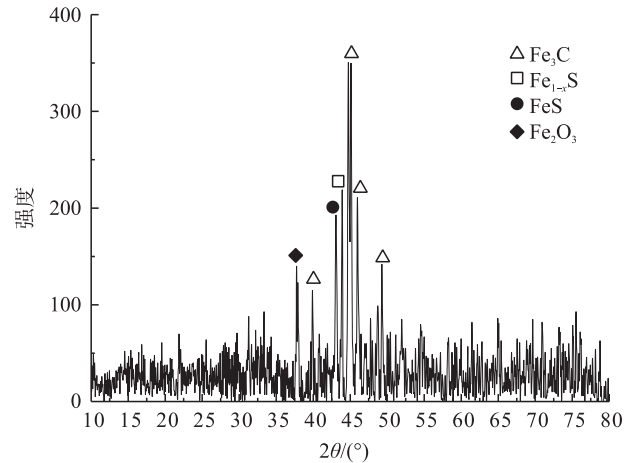
图 4 腐蚀产物的 X 射线能谱

2.3.2 腐蚀产物物相组成

第 6 组 (15 MPa,40℃,  $1\,000\times10^{-6}\text{H}_2\text{S}+15\,\%\text{CO}_2$ ) 实验条件下,X 射线衍射图谱见图 5 - a)。腐蚀产物主要是  $\text{FeS}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  两种硫化物,同时还有  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。该条件下以  $\text{H}_2\text{S}$  的腐蚀反应为主,发生析氢反应,生成  $\text{FeS}$  和



a)第6组



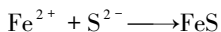
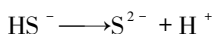
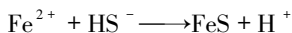
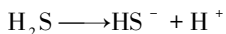
b)第7组

图 5 腐蚀产物的 X 射线衍射谱

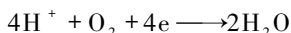
$\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 。第7组(20 MPa, 60℃, 3 %  $\text{O}_2$  + 1 000  $\times 10^{-6}$   $\text{H}_2\text{S}$  + 10 %  $\text{CO}_2$ )条件下, X射线衍射图谱见图5-b)。腐蚀产物中有Fe的氧化物、硫化物和 $\text{Fe}_3\text{C}$ 。高含氧条件下, $\text{O}_2$ 的反应更明显,生成一定量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。随着腐蚀产物的堆积, $\text{Fe}_3\text{C}$ 是材料中的铁素体选择性溶解后的残留物,它具有较低的氢过电压,是一种良好的金属导体,会加速腐蚀<sup>[14]</sup>。因材料中有一定的Cr元素,它的活性高,会被氧化,形成Cr的化合物。

### 3 机理讨论

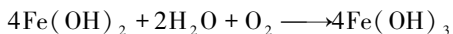
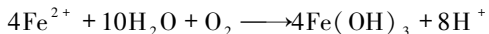
无氧条件下, $\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀在过程中占主导,腐蚀产物主要为Fe的硫化物,通常在 $\text{H}_2\text{S}$ 的分压极低和较高的情况下,腐蚀产物膜比较致密,保护效果好<sup>[15]</sup>。 $\text{CO}_2$ 溶于电解质中生成 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 电离,促进析氢反应。腐蚀产物主要是FeS,并有部分产物转变为六方晶系 $\beta$ -FeS。FeS由 $\text{H}_2\text{S}$ 反应得到:



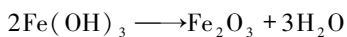
$\text{O}_2$ 参与反应时,反应情况更复杂。Sun Chong等人<sup>[16]</sup>认为 $\text{O}_2$ 在腐蚀过程中的作用主要体现在三个方面:作为阴极去极化剂,参与电化学反应;氧化阳极产物;与其它腐蚀性气体发生交互作用。 $\text{O}_2$ 作为一种极强的阴极去极化剂,溶氧的还原电位比氢的还原电位更低,所以吸氧反应比析氢反应更容易发生<sup>[17]</sup>。实验条件下,因为酸性气体的溶解,电解质溶液呈酸性,发生的吸氧反应为:



由2.3.2中的结果可知,40℃、无氧条件下只检测到 $\text{Fe}^{2+}$ 的产物,但60℃、并有3 %  $\text{O}_2$ 参与反应时,都检测到一定量 $\text{Fe}^{3+}$ 的化合物,所以 $\text{O}_2$ 会氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 。同时,因为 $\text{O}_2$ 的强氧化性,除了直接参与阴极反应,它还会进一步氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,所以 $\text{Fe}^{2+}$ 在含氧量高的环境中难以稳定存在,发生的反应主要是:



$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱水的产物:



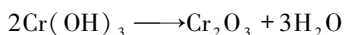
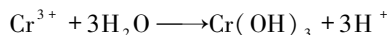
$\text{H}_2\text{S}$ 存在的条件下, $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 会发生交互作用,两者直接反应生成单质S<sup>[18]</sup>:



液相中,气体溶解度不高,所以生成的单质S不多。同时,与 $\text{CO}_2$ 发生交互作用,通过氧化 $\text{Fe}^{2+}$ ,抑制 $\text{FeCO}_3$

的沉积,导致难以形成致密的 $\text{FeCO}_3$ 膜。

Cr的沉积有利于提高材料的抗腐蚀性能,也会提高腐蚀产物膜的离子选择性,抑制 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等腐蚀性阴离子的扩散作用<sup>[19]</sup>。Cr元素能够被氧化为 $\text{Cr}^{3+}$ ,最终以氧化物或氢氧化物的形式沉积:



有 $\text{O}_2$ 参与反应时,会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积远低于 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}$ 为 $4.0 \times 10^{-38}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为 $6.3 \times 10^{-31}$ ),更容易沉淀,所以对 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的沉积有抑制作用,导致金属材料的抗腐蚀性减弱<sup>[20]</sup>,故第7组实验条件下35CrMo钢的腐蚀速率仍较高。

### 4 结论

1) 腐蚀性气体的气质组成对35CrMo钢的腐蚀速率影响最显著,其次是温度,总压影响相对较小;温度和 $\text{O}_2$ 含量较高的条件下,均匀腐蚀速率和局部腐蚀速率都较大。

2) 无氧条件的腐蚀产物主要呈颗粒状,有氧条件的腐蚀产物主要呈片状;温度和 $\text{O}_2$ 含量较高的条件下,产物膜厚度增大,有明显的双层膜结构。

3) 腐蚀产物主要由Fe、C、O、S四种元素组成;无氧条件下,35CrMo钢的产物以Fe的硫化物为主; $\text{O}_2$ 参与反应时, $\text{O}_2$ 不仅直接参与阴极的吸氧反应,还会氧化 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,脱水后生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等高价Fe的化合物;产物中都有Cr的氧化物沉积,具有抑制局部腐蚀的作用。

4) 三种腐蚀性气体的交互作用为: $\text{O}_2$ 通过氧化 $\text{Fe}^{2+}$ ,抑制 $\text{FeCO}_3$ 的形成,同时与 $\text{H}_2\text{S}$ 发生反应生成单质S。

#### 参考文献:

- [1] 秦洪岩. 影响稠油火驱开发因素分析及对策[J]. 天然气与石油, 2018, 36(2): 79-82.  
Qin Hongyan. Analysis and Countermeasures of Factors Influencing Heavy Oil Fire Flooding Development [J]. Natural Gas and Oil, 2018, 36(2): 79-82.
- [2] 吴忠维, 范洪富, 崔传智, 等. 高温下火驱尾气对N80型套管腐蚀规律研究[J]. 石油机械, 2016, 44(5): 98-101.  
Wu Zhongwei, Fan Hongfu, Cui Chuanzhi, et al. Study on High Temperature Corrosion of N80 Casing Caused by the Emissions from ISC Well [J]. China Petroleum Machinery, 2016, 44(5): 98-101.
- [3] 李增波. 火驱尾气处理技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2016.  
Li Zengbo. Research on Off-Gas Processing Technology for Combustion Drive [D]. Daqing: Northeast Petroleum

- University, 2016.
- [4] 张家林,李春福,张雷,等. 介质温度对 35 CrMo 钢在  $\text{CO}_2$  环境下腐蚀的影响及其机理[J]. 金属热处理, 2015, 40(2): 195-200.
- Zhang Jialin, Li Chunfu, Zhang Lei, et al. Influence of Medium Temperature on Mechanism of 35CrMo Steel Corrosion in  $\text{CO}_2$  Environment [J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40 (2): 195-200.
- [5] 张国安,路民旭,吴荫顺.  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜的微观形貌和结构特征[J]. 材料研究学报, 2005, 19(5): 537-548.
- Zhang Guoan, Lu Minxu, Wu Yinshun. Morphology and Microstructure of  $\text{CO}_2$  Corrosion Scales [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2005, 19 (5): 537-548.
- [6] Liu Zhenguang, Gao Xiuhua, Du Linxiu, et al. Corrosion Behavior of Low-alloy Steel with Martensite/Ferrite Microstructure at Vapor-saturated  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$ -saturated Brine Conditions [J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 610-623.
- [7] 林学强. 碳钢和低合金钢在含  $\text{O}_2$  高温高压  $\text{CO}_2$  油气田环境中腐蚀行为研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2015.
- Lin Xueqiang. Corrosion Behavior of Carbon Steel and Low Alloy Steel in  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  High Temperature and High Pressure Environment of Oil and Gas Fields [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [8] 武玉梁,张金源,袁琳,等. 微量  $\text{H}_2\text{S}$  对 X 65 管线钢  $\text{CO}_2$  腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(8): 792-796.
- Wu Yuliang, Zhang Jinyuan, Yuan Lin, et al. Effect of Trace Amount of  $\text{H}_2\text{S}$  on  $\text{CO}_2$  Corrosion Behavior of X65 Pipeline Steel [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35 (8): 792-796.
- [9] 吕祥鸿,赵国仙,张建兵,等. 低 Cr 钢在  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2009, (10): 20-25.
- Lv Xianghong, Zhao Guoxian, Zhang Jianbing, et al. Corrosion Behavior of Low Cr Steel at the Simulated  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Environments [J]. Journal of Materials Engineering, 2009, (10): 20-25.
- [10] 林学强,李效波,张海龙,等. 温度对 N 80 钢在  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  共存环境中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35 (1): 56-59.
- Lin Xueqiang, Li Xiaobo, Zhang Hailong, et al. Influence of Temperature on Corrosion Behavior of N80 Steel in  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  Co-existing Environment [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35 (1): 56-59.
- [11] 郭杰,赵永峰. 温度和  $\text{Cl}^-$  对 Cr 13 钢在  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$  体系中腐蚀影响[J]. 金属制品, 2014, 40(4): 19-24.
- Guo Jie, Zhao Yongfeng. Effect of Temperature and  $\text{Cl}^-$  on Corrosion of Cr13 Steel in  $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$  System [J]. Metal Products, 2014, 40 (4): 19-24.
- [12] Liu Zhenguang, Gao Xinhua, Du Linxiu, et al. Comparison of Corrosion Behaviour of Low-alloy Pipeline Steel Exposed to  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -saturated Brine and Vapour-saturated  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Environments [J]. Electrochimica Acta, 2017, 232: 528-541.
- [13] 徐东林,刘烈炜,张振飞,等. 几种合金元素对油套管钢  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  腐蚀的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(1): 20-23.
- Xu Donglin, Liu Liewei, Zhang Zhenfei, et al. Impact of Alloy Elements on  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  Corrosion of Steel Oil Well Casing [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2008, 25 (1): 20-23.
- [14] Wei Liang, Pang Xiaolu, Gao Kewei. Effect of Small Amount of  $\text{H}_2\text{S}$  on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Dynamic Supercritical  $\text{CO}_2$  Environments [J]. Corrosion Science, 2016, 103: 132-144.
- [15] 朱世东,刘会,白真权,等. 模拟油田  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中 P 110 钢的动态腐蚀行为[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(1): 65-68.
- Zhu Shidong, Liu Hui, Bai Zhenquan, et al. Dynamic Corrosion Behavior of P110 Steel in Simulated Oil Field  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  Environment [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2009, 38 (1): 65-68.
- [16] Sun Chong, Sun Jiabo, Wang Yong, et al. Effect of Impurity Interaction on the Corrosion Film Characteristics and Corrosion Morphology Evolution of X65 Steel in Water-saturated Supercritical  $\text{CO}_2$  System [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 65: 117-127.
- [17] 林玉珍,杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 101-102.
- Lin Yuzhen, Yang Dejun. Corrosion and Corrosion Control Principles [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 101-102.
- [18] Sun Chong, Sun Jiabo, Wang Yong, et al. Synergistic Effect of  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{SO}_2$ , Impurities on the Corrosion Behavior of X65 Steel in Water-saturated Supercritical  $\text{CO}_2$  System [J]. Corrosion Science, 2016, 107: 193-203.
- [19] Li Wwei, Xu Lining, Qiao Lijie, et al. Effect of Free Cr Content on Corrosion Behavior of 3Cr Steels in a  $\text{CO}_2$  Environment [J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 32-45.
- [20] Lin Xueqiang, Liu Wei, Wu Fei, et al. Effect of  $\text{O}_2$  on Corrosion of 3Cr Steel in High Temperature and High Pressure  $\text{CO}_2-\text{O}_2$  Environment [J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 104-115.