文章编号:1009-9603(2018)05-0122-05

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2018.05.018

# 烟道气驱油过程中N80钢的腐蚀规律实验研究

### 周迎梅

(中国石油大学胜利学院化学工程学院,山东东营 257601)

摘要:随着注烟道气驱油技术应用的增多,烟道气对油井管柱的腐蚀问题日益突出。利用烟道气腐蚀测试装置模拟高温高压条件进行N80钢腐蚀实验,通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱分析仪,分析腐蚀产物的成分和 微观形貌,并研究温度、压力、流速、O<sub>2</sub>和SO<sub>2</sub>含量等对N80钢腐蚀速率的影响。结果表明:在模拟高温高压烟道气 动态腐蚀环境下,随着时间的延长,腐蚀速率快速下降,72h后趋于平缓;N80钢腐蚀产物成分主要为FeCO<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,腐蚀产物覆盖不完整,形态呈环形,排列无序。温度小于60℃时随着温度升高腐蚀速率变大,60℃时达到 最大值,随后开始减小;压力增大,溶液中的碳酸浓度升高,腐蚀速率增大;流速和O<sub>2</sub>体积分数增加,腐蚀速率增加; 随着SO<sub>2</sub>含量的增加,腐蚀速率呈先下降后增大的趋势。

关键词:烟道气驱油 N80钢 腐蚀产物 腐蚀规律

中图分类号:TE357.45 文献标识码:A

# Experimental study on the corrosion law of N80 steel during the process of flue gas flooding

#### ZHOU Yingmei

(School of Chemical Engineering, Shengli College China University of Petroleum, Dongying City, Shandong Province, 257601, China)

**Abstract:** As the technology of flue gas flooding is increasingly used, the severe corrosion of the flue gas on the wellbore arises becomes more important. Corrosion experiment on N80 steel was conducted at simulated high temperature and high pressure using the flue gas corrosion testing device. The composition and morphology of the corrosion product were analyzed by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and energy spectrometer. The effect of temperature, pressure, flow velocity and  $O_2$  and  $SO_2$  content on the corrosion rate of N80 steel was studied. The results show that the corrosion rate decreases fast with the increase of time and gradually reaches to a stable state after 72 h under the simulated dynamic corrosion environment of flue gas at high temperature and pressure. The corrosion product of N80 steel is mainly composed of FeCO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The corrosion product was arranged disorderly with incomplete coverage and annular distribution. The corrosion rate increases with temperature when the temperature is lower than 60 °C and reaches to the maximum at 60 °C. When the pressure and the concentration of carbonic acid increase, the corrosion rate increases. With the increase of flow rate and oxygen content, the corrosion rate increases. With the increase of SO<sub>2</sub> content, the corrosion rate shows a trend of decreasing first and then rising.

Key words: flue gas flooding; N80 steel; corrosion product; corrosion law

随着气驱提高采收率技术的发展以及天然气 价格的上涨,注烟道气驱油技术有了很大的发展空 间。特别是近年来,温室气体减排成为国家层面重 大问题后,注烟道气驱油得到了空前的重视。烟道 气主要成分为N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>,同时还含有一定量的O<sub>2</sub>,因 此驱油机理兼具CO2驱和N2驱。目前应用的烟道气 采油工艺主要有烟道气吞吐、烟道气与含油污水交 替注入、烟道气辅助蒸汽吞吐和烟道气辅助SAGD (蒸汽辅助重力泄油技术)等<sup>[1-3]</sup>。尽管注烟道气驱 油技术已经取得了一定的发展,但其面临的严重问

收稿日期:2018-05-15。

作者简介:周迎梅(1982—),女,山东临清人,讲师,从事应用化学专业及油田化学方面的研究。联系电话:13561040667, E-mail: zhouying-mei\_2000@163.com。

题是烟道气具有很强的腐蚀性,会对烟道气处理设备、输气管线、油气井管柱等造成严重腐蚀。烟道 气处理设备及输气管线可以采用防腐材质,但出于 经济方面考虑,油井管柱仍以碳钢为主。目前,对 油井管柱腐蚀的研究主要集中在 CO<sub>2</sub>腐蚀方面,而 对于烟道气这种混合气体腐蚀的研究较少<sup>[4-9]</sup>。笔 者利用烟道气腐蚀特性测试装置,模拟高温高压条 件下烟道气对油井管柱常用钢材 N80 钢的腐蚀,借 助 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 能谱分析仪(EDS)分析腐蚀产物成分和微观形貌, 并研究温度、压力、流速、O<sub>2</sub>和 SO<sub>2</sub>含量等对 N80 钢 腐蚀速率的影响,以期为注烟道气驱油技术提供一 定的理论依据。

# 1 实验准备

实验用N80钢的C,Si,Mn,P,S,Cr,V和Fe元素 含量分别为0.350%,0.300%,1.450%,0.020%, 0.015%,0.120%,0.110%和97.635%。按标准加工 成50 mm×10 mm×3 mm的挂片,并留有直径为6 mm 的孔以便固定在挂片架上。

采用JB/T 7901—1999<sup>[10]</sup>规定的方法进行腐蚀 实验。实验仪器主要包括烟道气腐蚀特性测试装 置(P20-T150,海安石油科技有限公司)、扫描电子 显微镜(S-4800,日本 Hitachi)、X 射线衍射仪(X) Pert PRO MPD,荷兰PANalytical)和X射线能谱分析 仪(XM2-60S,美国Edax)。烟道气腐蚀特性测试装 置具有控温和旋转动态模拟功能,可以根据实验条 件设定。腐蚀实验烟道气压力为1 MPa,其中烟道 气中 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>和 O<sub>2</sub>体积分数分别为 80%, 15% 和 5%。每组实验设置平行试样,一组用于称量酸洗去 除腐蚀产物膜后试样质量,计算腐蚀速率;另一组 用于进行腐蚀产物分析。实验步骤包括:①试样处 理,将试样按脱脂去污、打磨、脱水、干燥的步骤进 行预处理,同时对试样称重。②制备腐蚀介质,并 按照设定的实验条件,计算所需各组分的量,进行 配气。③进行周期腐蚀实验。④腐蚀后试样处理, 对腐蚀后的试样清洗,并按照GB/T 16545—2015<sup>[11]</sup> 规定的方法去除腐蚀产物,对试样干燥处理后称 重。腐蚀速率计算公式为

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (m_0 - m_1)}{st\rho}$$
(1)

式中: R 为腐蚀速率, mm/a;  $m_0$  为实验前试样 质量, g;  $m_1$  为实验后试样质量, g; s 为试样的总面 积, cm<sup>2</sup>; t 为实验时间, h;  $\rho$  为材料的密度, kg/m<sup>3</sup>。

# 2 实验结果与分析

#### 2.1 腐蚀速率与时间的关系

在实验温度为90℃、转速为200 r/min的条件下,腐蚀速率随腐蚀时间的变化(图1)表明,N80钢 在起始阶段腐蚀速率较高,随着时间的延长,腐蚀 速率快速下降,腐蚀时间为72 h时,腐蚀速率维持 在3 mm/a,基本趋于平缓。这是因为,腐蚀后期, N80钢挂片表面形成了腐蚀产物,对基体起到一定 的保护作用,并且起腐蚀作用的离子及气体密度降 低,使腐蚀速率减小。因此腐蚀时间可以选为72 h。



#### Fig.1 Variation of corrosion rate of N80 steel with the time

#### 2.2 腐蚀产物

在温度为90℃、转速为200 r/min的条件下进行 72 h腐蚀实验,对腐蚀后的N80钢表面进行XRD分析。通过分析衍射图谱(图2)可以得到N80钢被烟 道气腐蚀后挂片表面腐蚀产物的成分,可以看出, 除了原有的Fe,腐蚀产物主要由FeCO<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,质量分数分别为53%,37%和10%。大 量的Fe来自N80钢挂片,这是因为腐蚀产物形成的 结构膜较薄、X射线衍射到N80钢挂片上所致。



由 N80 钢被烟道气腐蚀后挂片表面微观形貌

(图3)可见,样品表面存在一层腐蚀产物形成的结构膜,金属表面不再光亮,腐蚀产物覆盖不完整,形态多呈环形且分布不均匀,有的相互堆叠在一起,大部分环形较为完整,少部分遭到破坏,呈剥落形态。这是由于动态实验中腐蚀介质对样品表面有冲刷作用,部分腐蚀产物在形成过程中会脱落,这也说明腐蚀产物附着力小、腐蚀产物膜较脆<sup>[12-14]</sup>。微观形貌分析结果验证了XRD分析结果中大量的Fe是因为腐蚀产物没有完整的覆盖N80钢挂片表面。通过化学方法除去N80钢挂片表面的腐蚀产物后的微观形貌(图4)可以看出,腐蚀后的N80钢挂片表面存在较多大小、深浅不一的凹坑。说明N80钢在烟道气腐蚀下容易发生局部腐蚀。



图 3 N80 钢挂片被烟道气腐蚀后表面微观形貌 Fig.3 Surface morphology of N80 steel after flue gas corrosion



图4 除去表面的腐蚀产物后N80钢挂片的表面微观形貌 Fig.4 Surface morphology of N80 steel after removing the corrosion product

选取图5中所标出的区域对环形腐蚀产物进行 EDS分析,所选区域的主要元素组成为C,O和Fe,



质量分数分别为8.27%,35.31%和56.08%。结合前面XRD分析结果,计算得到C,H和O元素的质量分数与EDS分析所得结果基本相同。

N80钢挂片被烟道气腐蚀后局部腐蚀产物的成分和挂片表面整体平均结果相同,这说明挂片表面 形成的有洞环形腐蚀产物成分基本相同,组成为 FeCO<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且这种结构的腐蚀产物对 样品表面没有保护性,不能抑制N80钢的进一步腐 蚀,并且会使腐蚀加重<sup>[15-16]</sup>。

#### 2.3 腐蚀速率影响因素

#### 2.3.1 温度

保持其他参数不变,由不同温度下的静态腐蚀 实验结果(图6)可见,在温度低于60℃时,随着温度 的升高N80钢腐蚀速率增大,在温度达到60℃时腐 蚀速率最大,温度继续升高,腐蚀速率开始急剧减 小。温度影响腐蚀化学反应的速度和腐蚀产物的 性质,进而影响腐蚀速率。当温度低于60℃时,腐 蚀产物很难在N80钢挂片表面成膜,腐蚀速率主要 受化学反应动力学影响,表现为均匀腐蚀<sup>[17-18]</sup>,因 此,在温度低于60℃时,随着温度升高,化学反应速 度加快,腐蚀速率增大,不存在腐蚀产物膜的抑制 作用。当温度高于临界温度时,N80钢挂片表面会 生成附着力较强的FeCO<sub>3</sub>腐蚀产物膜,对挂片的进 一步腐蚀具有较好的抑制作用,一般温度越高,生 成的晶粒越致密,保护性越强,腐蚀速率也越小,因 此60℃以后,随着温度升高,腐蚀速率开始下降。





#### 2.3.2 压力

其他影响参数不变,由不同烟道气压力下静态 腐蚀实验结果(图7)可见,不同温度下N80钢的腐 蚀速率均随压力升高呈线性增加。这是因为,烟道 气压力升高,烟道气中CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的分压随之增大,溶 液中的碳酸浓度升高,促进碳酸水解,氢离子浓度 升高,化学反应速度加快,腐蚀速率增大。



#### 2.3.3 介质流速

由不同温度下腐蚀速率随介质流速的变化(图 8)可见,随着介质流速的增加,腐蚀速率增大。这 是因为,介质流速增大,提高了腐蚀介质与N80钢表 面的传质速度,增加了烟道气中的CO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>与N80 钢挂片表面接触的机会,从而提高了腐蚀速率<sup>[19]</sup>。 另外,随着温度的升高,腐蚀速率增幅变小。这是 因为N80钢挂片表面形成了腐蚀产物膜,但实验选 定的流速又不能对腐蚀产物膜起到破坏作用,因此 随着温度升高,流速对腐蚀的促进作用变小。



N80 steel at different temperatures

#### 2.3.4 02体积分数

选取烟道气组分中CO<sub>2</sub>体积分数为15%,O<sub>2</sub>体 积分数分别为0,1%,2%,3%,4%和5%,N<sub>2</sub>体积分数 相对应的为85%,84%,83%,82%,81%和80%,进行 静态腐蚀实验。由不同温度下腐蚀速率随O<sub>2</sub>体积 分数的变化(图9)可见,随着O<sub>2</sub>体积分数的增大, N80钢的腐蚀速率增大。O<sub>2</sub>对钢材具有腐蚀作用, 是钢腐蚀反应的一种去极化剂,同时,氧腐蚀的存 在会破坏二氧化碳腐蚀形成的腐蚀产物膜,其破坏 机制主要有2种:一是挂片表面O<sub>2</sub>腐蚀形成的氧化 物阻碍了致密FeCO<sub>3</sub>腐蚀产物膜的形成;二是FeCO<sub>3</sub>



Fig.9 Effect of O<sub>2</sub> content on corrosion rate of N80 steel at different temperatures

会被 O<sub>2</sub>氧化,生成的 FeCO<sub>3</sub>腐蚀产物膜也会遭到一 定程度的破坏<sup>[20]</sup>。

2.3.5 SO<sub>2</sub>含量

选取烟道气中SO<sub>2</sub>含量分别为0,10×10<sup>-6</sup>,30× 10<sup>-6</sup>,50×10<sup>-6</sup>,70×10<sup>-6</sup>和90×10<sup>-6</sup>,进行静态腐蚀实 验。由不同温度下SO<sub>2</sub>含量对腐蚀速率的影响(图 10)可见,随着SO<sub>2</sub>含量的增大,腐蚀速率先出现一 定程度的下降,但随着SO<sub>2</sub>含量的进一步增大,腐蚀 速率快速增大。这是因为随着SO<sub>2</sub>含量增大,N80钢 表面形成钝化膜,但随着SO<sub>2</sub>含量的进一步增大,钝 化膜被破坏<sup>[4]</sup>,腐蚀速率增幅加剧。



Fig.10 Effect of SO<sub>2</sub> content on corrosion rate of N80 steel at different temperatures

## 3 结论

在模拟高温高压烟道气动态条件下,N80钢腐 蚀速率随着时间的延长快速下降,在时间达到72 h 时腐蚀速率趋于平缓,腐蚀速率保持在3 mm/a。 N80钢腐蚀产物主要是FeCO<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,腐蚀 产物覆盖不完整,形态呈环形,中间有小孔,排列无 序,有的相互堆叠在一起。N80钢在高温高压烟道 气下的腐蚀速率先随温度的升高而增大,在温度为 60℃时,腐蚀速率达到最大,之后随着温度继续升 高,腐蚀速率开始减小;随着压力的升高,腐蚀速率 呈线性增加;随着介质流速和O<sub>2</sub>体积分数的增加, 腐蚀速率加快;随着SO<sub>2</sub>含量的增加,腐蚀速率呈现 先下降后增大的趋势。

在烟道气注入井筒前,建议进行烟道气脱水脱 硫工艺处理,可以大大降低腐蚀速率,适当提高烟 道气温度,避免烟道气在井筒中冷却至60℃。

#### 参考文献:

[1] 李金权.烟道气回注油藏可行性研究[D].大庆:东北石油大学, 2012.

LI Jinquan.Feasibility study of the flu gas reinjection in oil reservoir[D].Daqing:Northeast Petroleum University,2012.

- [2] 赵凤兰,屈鸣,吴颉衡,等.缝洞型碳酸盐岩油藏氮气驱效果影响因素[J].油气地质与采收率,2017,24(1):69-74.
  ZHAO Fenglan, QU Ming, WU Jieheng, et al.Influencing factors of the effect of nitrogen gas drive in fractured-vuggy carbonate reservoir [J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(1):69-74.
- [3] 明玉坤.烟道气强化蒸汽驱提高稠油油藏采收率实验[J].大庆 石油地质与开发,2017,36(3):100-105.
   MING Yukun.EOR experiment of the heavy oil reservoir by the tunnel gas enhanced steam flooding[J].Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing,2017,36(3):100-105.
- [4] XIANG Yong, WANG Zhe, XU Chao, et al.Impact of SO<sub>2</sub> concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> mixed with SO<sub>2</sub>[J].The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58(2):286–294.
- [5] XIANG Yong, WANG Zhe, XU Minghe, et al.A mechanistic model for pipeline steel corrosion in supercritical CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O environments [J].The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 82 (10):1-12.
- [6] 王琛,李天太,高辉,等.CO2驱沥青质沉积量对致密砂岩油藏 采收率的影响机理[J].油气地质与采收率,2018,25(3):107-111.

WANG Chen, LI Tiantai, GAO Hui, et al.Potential evaluation of different thermal-recovery technologies for heavy oil [J].Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(3):107-111.

[7] 张海宝.油套管二氧化碳腐蚀研究[D].青岛:中国石油大学(华 东).2008.

ZHANG Haibao.Research on carbon dioxide corrosion of tube and casing[D].Qingdao:China University of Petroleum(East China),2008.

[8] 周权.注空气驱油过程中的管柱腐蚀与防腐工艺研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2009.

ZHOU Quan.Corrosion and anti-corrosion techniques for air injection EOR process[D].Qingdao:China University of Petroleum (East China),2009.

- [9] KLADKAEW Nattawan, IDEM Raphael, TONTIWACHWUTHI-KUL Paitoon, et al.Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gases containing CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> [J].Energy Procedia, 2011, 4 (22):1761-1768.
- [10] 吴晓光,段国华,李慧玲.金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法:JB/T 7901—1999[S].北京:机械工业仪器仪表综合技术经济研究所,2000.

WU Xiaoguang, DUAN Guohua, LI Huiling.Metals materials-uniform corrosion- methods of laboratory immersion testing: JB/T 7901-1999 [S].Beijing: Instrumentation Technology and Economy Institute, 2000.

[11] 谢建平,张强,侯捷,等.金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除:GB/T 16545—2015[S].北京:中国标准出版社, 2016.

XIE Jianping, ZHANG Qiang, HOU Jie, et al.Corrosion of metals and alloys- Removal of corrosion products from corrosion test specimens: GB/T 16545-2015 [S].Beijing: Standards Press of China, 2016.

- [12] KLADKAEW Nattawan, IDEM Raphael, TONTIWACHWUTHI-KUL Paitoon, et al.Corrosion behavior of carbon steel in the monoethanolamine-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> system [J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(19):8 913-8 919.
- [13] KRANZMANN A, NEDDEMEYER T, RUHL A S, et al. The challenge in understanding the corrosion mechanisms under oxyfuel combustion conditions [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(5):S168–S178.
- [14] NESIC S.Effects of multiphase flow on internal CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel pipelines [J].Energy & Fuels, 2012, 26 (7): 4 098– 4 111.
- [15] ZHANG Jian, WANG Zenglin, WANG Ziming, et al.Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulated CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery brines[J].Corrosion Science, 2012, 65(12):397-404.
- [16] LI D G, FENG Y Q, BAI Z Q, et al.Characteristics of CO<sub>2</sub> corrosion scale formed on N80 steel in stratum water with saturated CO<sub>2</sub>
  [J].Applied Surface Science, 2007, 253(20):8 371–8 376.
- [17] LINTER B R, BURSTEIN G T.Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions [J].Corrosion Science, 1999, 41 (1) : 117– 139.
- [18] ZHANG G A, ZENG Y, GUO X P, et al.Electrochemical corrosion behavior of carbon steel under dynamic high pressure H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environment[J].Corrosion Science, 2012, 65(12): 37–47.
- [19] YIN Z F, ZHAO W Z, BAI Z Q, et al.Corrosion behavior of SM80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>
   [J].Electrochimica Acta, 2008, 53(10): 3 690–3 700.

编辑 经雅丽