

X65 碳钢在模拟油田采出水中的阴极保护研究

邱景¹, 杜敏^{1*}, 陆原², 张颖², 郭海军², 李成杰¹

(1.中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100; 2.中海油能源发展采油技术服务分公司, 天津 300452)

摘要: 采用极化曲线、恒电位阴极极化和失重法, 并结合 SEM, EDS 和 XRD 分析产物的形貌、成分和结构, 研究了不同保护电位下 X65 碳钢的保护效果和机制。结果表明: 该环境中, 自腐蚀条件下的 X65 碳钢发生严重腐蚀, 失重速率大, 坑蚀严重; -800~-1000mV 的保护电位对 X65 碳钢的腐蚀均有明显抑制效果; -800mV 阴极保护电位下 X65 碳钢表面无良好的钙质沉积层形成, -900mV 下表面能生成牢固致密的钙质沉积层, 有效降低保护电流密度, -1000mV 下沉积层容易因析氢反应而鼓泡脱落; 相比于海洋环境, X65 碳钢在油田采出水中的析氢电位偏正, 沉积层中不含 Mg(OH)₂。

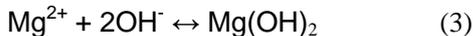
关键字: X65 碳钢; 模拟油田采出水; 阴极保护; 钙质沉积层

中图分类号: TG174.3+6 文献标识码: A 文章编号: 1005-4357(2013)xx-0000-00

1 前言

随着石油开采行业不断发展, 油田采出水对金属管道设备的腐蚀问题倍受关注。油田采出水成分复杂, 并具有高矿化度和高温等特性, 因含大量 CO₂ 等气体呈酸性, 对油田金属设备有强腐蚀性^[1-3]。目前, 对该问题的解决方法除了直接使用高耐蚀性材料^[4]以外, 主要集中在处理油田采出水上, 通过过滤、吸附、膜分离等物理技术去除介质中的悬浮颗粒物、原油等杂质。但此类方法处理后的采出水并未改变高矿化度等基本特性, 除非提高工艺成本, 采用更复杂的水处理技术才能降低矿化度, 去除 Cl⁻ 等有害离子以及 CO₂ 等溶解性气体^[5-7]。另外, 也有研究^[8-10]报道采用相应的缓蚀剂进行保护, 但油田采出水成分复杂, 因地域或者时间的不同有很大差异, 该方法不一定都能有效解决腐蚀问题。

阴极保护作为一项成熟的防腐技术已在同样具有高矿化度的海洋环境中广泛使用^[11], 而对其在油田采出水中的适用性研究甚少。该技术一方面为被保护金属提供额外电子使之不被夺走电子而氧化, 另一方面介质中的 O₂ 在金属表面得到电子生成 OH⁻, 当介质中存在 HCO₃²⁻, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等离子时, 下列平衡向右移动, 生成 CaCO₃ 和 Mg(OH)₂ 晶体, 附着在金属表面形成沉积层。



良好的沉积层能有效降低所需保护电流密度, 提高保护效果^[12-14]。沉积层的形成直接受矿物质成分和酸碱度影响, 然而油田采出水与海水存在主要成分、温度和 pH 值不同的本质差异。另外, 随介质中的 H⁺ 含量增高, 钢材的析氢电位会发生正移^[15], 因此不能简单将海洋环境下已有的阴极保护技术运用到油田采出水, 需要进一步研究该技术的适用性。

Nazari 等^[16]研究了温度对碳钢 CO₂ 腐蚀行为的影响, 发现 55℃ 时碳钢表面无明显的腐蚀产物附着, 65℃ 时碳钢表面有不紧凑的 FeCO₃ 生成阻滞腐蚀发展。因此, 本文选择 CO₂ 腐蚀最严重的中间温度(60℃), 采用某油田采出水成分进行模拟实验, 研究阴极保护技术对

定稿日期:

作者简介: 邱景(1989-), 女, 在读硕士, 研究方向金属腐蚀与防护。

X65 碳钢的保护效果, 以及最佳参数的选择, 为解决油田采出水的腐蚀问题提供参考依据。

2 实验方法

实验介质为 60℃ 的模拟油田采出水, 24h 定时通 CO₂ 至饱和(pH 值不再变化, 为 6~6.5)。模拟油田采出水配方为 1L 蒸馏水含: Na₂CO₃ 0.0322g, NaHCO₃ 3.0638g, Na₂SO₄ 1.1097g, CaCl₂ 0.5053g, MgCl₂ 1.6603g, KCl 0.3553g, NaCl 16.6172g, HAc 1mL。

图 1 为自行设计的电解池截面示意图。失重实验和电化学实验均在其中进行。整个装置实验过程中进行密封处理。实验中采用经典三电极体系, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 以 Ti 为基底的金属氧化物电极(MMO)作为辅助电极。

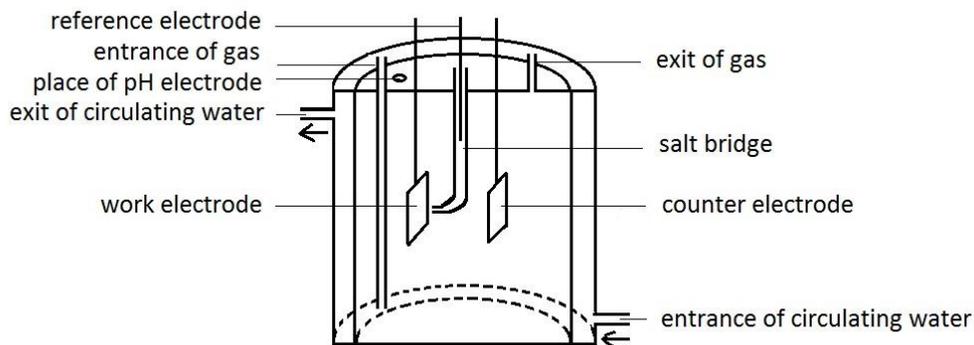


图 1 电解池截面示意图

Fig.1 Schematic cross-section of the electrolytic cell

试样材料为 X65 碳钢, 化学成分(质量百分数)为: C 0.08, Nb 0.009, Mo 0.009, Si 0.30, Mn 1.17, S 0.004, P 0.026, Fe Bal。进行极化曲线测试和产物形貌成分分析的电极预留工作面积均为 10mm×10mm, 失重测试的电极尺寸为 50mm×25mm×2mm, 预留工作面积为 25mm×40mm, 平行样为 3 个。实验前使用 400, 800, 1500 和 2000 号砂纸对材料进行逐级打磨, 依次用蒸馏水和乙醇冲洗, 风干待用。

实验采用 IM6e 电化学工作站测量 X65 碳钢的阴极极化曲线, 扫描范围为自腐蚀电位 (E_{corr}) ~ -1.2V, 扫描速率均为 1mV/s。用 HWL-1 型恒电位仪分别对 X65 碳钢进行不同电位(-800, -900 和 -1000mV, vs SCE)下 30d 的阴极极化, 同时测量钢材自腐蚀电位变化。实验结束后去除腐蚀产物, 测量失重速率, 观察腐蚀形貌。另外, 用以上电位对 X65 碳钢进行为期 7d 的恒电位阴极极化, 监测保护电流密度变化, 并用 Jsm-6700F Jeol Fied Emission 型扫描电镜(SEM)对腐蚀产物微观形貌进行观察和其自配的 X 射线能谱仪(EDS)进行产物成分分析, 用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物相组成。

3 结果与讨论

3.1 阴极保护电位选择

为选择适宜的电位进行阴极保护效果研究, 监测了 30d 内 X65 碳钢在模拟油田采出水中自腐蚀电位随时间的变化(图 2), 并测量了阴极极化曲线(图 3)。

由图 2 可见, X65 碳钢刚浸入腐蚀介质时的自腐蚀电位为 -510mV, 随后自腐蚀电位迅速降低至约 -750mV, 7d 后, 由于腐蚀产物大量附着, 阻滞了传质步骤, 自腐蚀电位正移并逐渐稳定在约 -600V。另外从阴极极化曲线可见, -1000mV 时阴极电流密度绝对值相对于 -800 和 -900mV 的已有明显增大, 电位负于 -1000mV 后阴极电流密度迅速增大, 说明碳钢表面发生了严重的析氢反应, 易导致钢材发生氢脆。工程应用中要求选择的阴极保护电位比稳定的自腐蚀电位至少负移 200mV, 同时参考海洋工程中选择的阴极保护电位, 本文选择 -800, -900

和-1000mV 对 X65 碳钢在 60℃ 模拟油田采出水中进行阴极保护效果和机制研究。

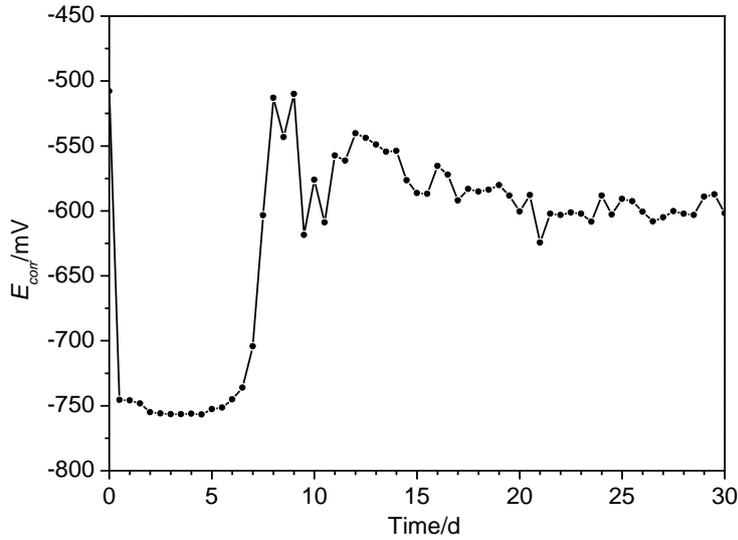


图 2 X65 碳钢在模拟油田采出水中的自腐蚀电位随时间的变化曲线
Fig.2 E_{corr} -Time curve of X65 carbon steel in simulated oilfield produced water

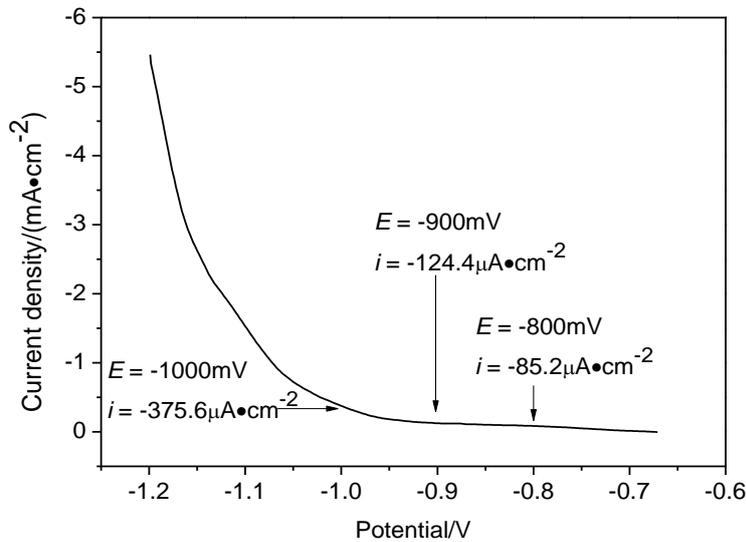


图 3 X65 碳钢在模拟油田采出水中的阴极极化曲线
Fig.3 Cathodic polarization curve of X65 carbon steel in simulated oilfield produced water

3.2 阴极保护效果研究

为初步评价阴极保护对全面腐蚀的抑制效果,实验测量计算了碳钢在不同极化条件下浸泡 30d 的失重速率。自腐蚀条件下, X65 碳钢的全面腐蚀速率高达 0.0365 mm a^{-1} 。-800, -900 和 -1000mV 极化电位下, X65 的腐蚀速率分别为 0.0152 , 0.0162 和 0.0165 mm a^{-1} 。说明从 -800 ~ -1000mV 的阴极电位对其全面腐蚀均有明显的控制效果。

实验监测了碳钢在不同阴极保护电位下极化 7d 的阴极保护电流密度随时间的变化曲线(图 4)。由图可知,各阴极电位下的初始阶段碳钢表面处于活化溶解状态,需要提供较大的

电流密度才能维持相应的极化电位。约 24h 后, -800mV 极化电位下的电流密度值迅速降低, 并稳定在约 $12\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; -900mV 极化电位下的电流密度值先迅速降低, 稳定在约 $230\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 60h 后又逐渐降低至约 $20\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; -1000mV 极化电位下的电流密度值迅速降低至约 $300\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

分析可知, -800mV 下的电流密度一直稳定在一个很小的值, 对碳钢有一定的保护效果, 但是该电流密度下产生的 OH 不足以使碳钢表面在短时间内形成致密的钙质沉积层, 这在后续的微观形貌和 EDS 成分分析结果中得到了充分证实。-900mV 下电流密度出现了稳定、降低、再稳定的过程, 并且最终稳定后的电流密度值($20\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)明显低于由极化曲线所得的 ($124\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。分析其原因是足够大的初始电流密度下, X65 碳钢表面逐渐形成致密稳定的钙质沉积层, 最终导致所需电流密度逐渐降低并稳定。-1000mV 下, 由于初始保护电流密度极大, 介质中的溶解氧在碳钢表面快速反应生成大量 OH 改变式(1)和(2)的平衡状态, 生成钙质沉积层, 电流密度快速降低, 但由于需要维持的电位较负, 并且该电位下发生了剧烈析氢反应, 因此所需电流密度维持在一个相对较大的值。

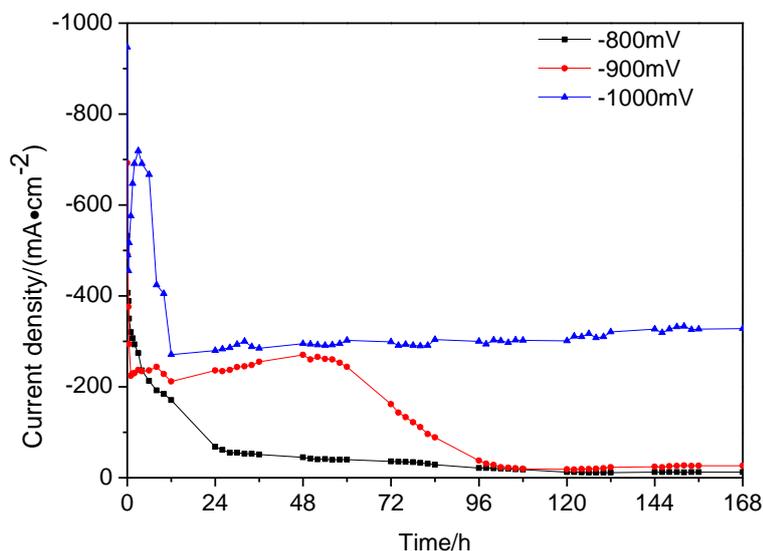


图 4 X65 碳钢在模拟油田采出水中阴极保护 7d 后电流密度随时间的变化曲线

Fig.4 Current density-Time curves of X65 carbon steel at different cathodic potentials in simulated oilfield produced water for 7d

3.3 腐蚀形貌与产物成分

为进一步研究腐蚀情况和阴极保护效果, 观察了失重实验结束后去除腐蚀产物的碳钢表面形貌, 见图 5。图 6 为 X65 碳钢在不同阴极保护电位下极化 7d 后电极的表面形貌。图 7 为 SEM 放大的微观形貌。表 1 为电极表面化学组成的 EDS 分析结果。图 8 为腐蚀产物的 XRD 谱。

由图 5 可见, 自腐蚀电位下, X65 碳钢发生了严重坑蚀, 并且产物分析过程中发现碳钢表面有疏松的钙质沉积层和铁锈覆盖(图 7 a)。从 EDS 分析结果得知, 碳钢表面的产物确实含有 Ca。分析其原因是碳钢表面在油田采出水中局部作为阳极发生剧烈氧化, 局部接受阳极产生的电子成为阴极被保护, 当腐蚀电流足够大时, 碳钢表面阴极迅速形成钙质沉积层加强了对阴极局部的保护, 而阳极反应生成的铁锈吸附在 CaCO_3 晶体上, 使覆盖层较为疏松, 介质可通过之间的缝隙与碳钢基体接触, 此部位继续作为阳极被剧烈腐蚀, 最终导致严重坑蚀。该结果与 Moller 的研究^[17]吻合。

在各阴极保护电位，尤其是-900mV下，坑蚀被明显抑制。但从图6可见，-800mV下碳钢表面无明显产物覆盖；-900mV下碳钢表面有牢固致密的覆盖层；-1000mV下碳钢表面的覆盖层发生析氢鼓泡。

结合产物的微观形貌、化学成分和构成分析可知，-800mV极化电位下，由于阴极保护电流密度较小，无良好的钙质沉积层形成以进一步保护碳钢基体。-900mV下电极表面逐渐生成 CaCO_3 并沉积，最终形成致密的覆盖层。由图8可以看出， CaCO_3 以文石形态存在，并与电极表面牢固结合，一方面大大降低保护电流密度，一方面能长期有效阻止电子转移，保证阴极保护效果。-1000mV下由于初始电流密度极大，反应生成 CaCO_3 的速度快，大量 CaCO_3 结合成片状覆盖(图7d)，当大量 CaCO_3 分子“拥挤”着向碳钢表面沉积时，覆盖层不能与电极表面牢固结合。另外-1000mV下电极表面发生了析氢反应， H^+ 得到电子生成的 H 可到达沉积层-碳钢界面再结合生成 H_2 ，也会降低钙质沉积层与碳钢表面的结合力，同时导致电极表面的沉积层产生明显氢鼓泡，只用很小的机械作用力就能导致该处沉积层脱离，从而影响阴极保护效果。

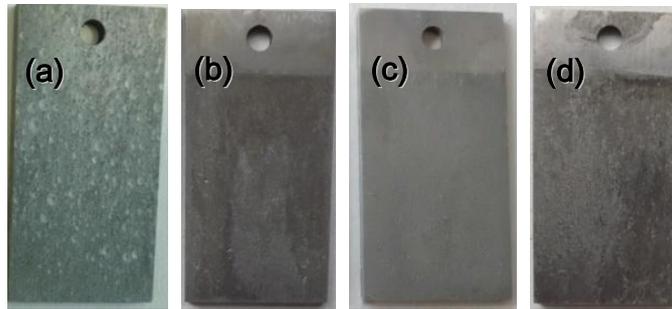


图5 X65 碳钢在模拟油田采出水中各电位下浸泡 30d 并去除腐蚀产物后的形貌

Fig.5 Corrosion appearances of X65 carbon steel after removing of corrosion products formed in simulated oilfield produced water for 30d at different cathodic potentials: (a) E_{corr} ; (b) -800mV; (c) -900mV; (d) -1000mV

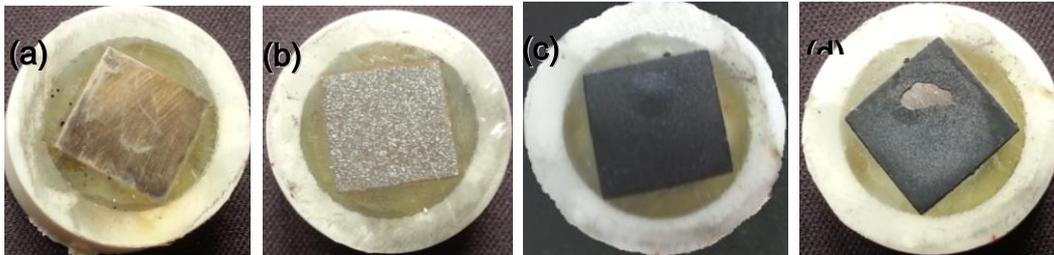


图6 X65 碳钢在模拟油田采出水中各阴极电位下保护 7d 后的表面形貌

Fig.6 Surface appearances of X65 carbon steel in simulated oilfield produced water for 7d at different cathodic potentials: (a) -800m; (b) -900mV; (c) -1000mV; (d) -1000mV (the corrosion film spalled locally)

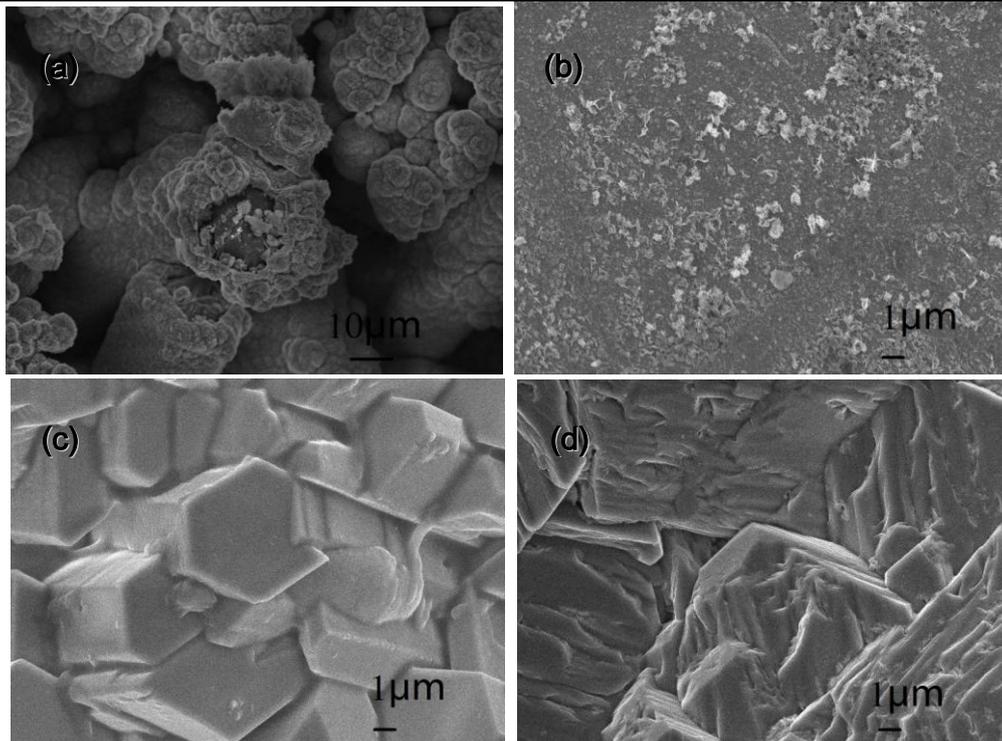


图 7 X65 碳钢在模拟油田采出水中各电位下浸泡 7d 后电极表面的 SEM 像

Fig.7 SEM images of X65 carbon steel immersed in simulated oilfield produced water for 7d at different potentials: (a) E_{corr} ; (b) -800mV; (c) -900mV; (d) -1000mV

表 1 X65 碳钢在模拟油田采出水中各电位下浸泡 7d 后表面的 EDS 结果

Table 1 EDS chemical compositions of the surface of X65 carbon steel immersed in simulated oilfield produced water for 7d at different potentials

Potential/ mV	(mass fraction/ %)			
	C	O	Ca	Fe
E_{corr}	8.13	48.57	18.57	24.73
-800	25.87	18.21	0.08	55.84
-900	12.19	49.39	38.08	0.34
-1000	11.28	52.35	36.32	0.04

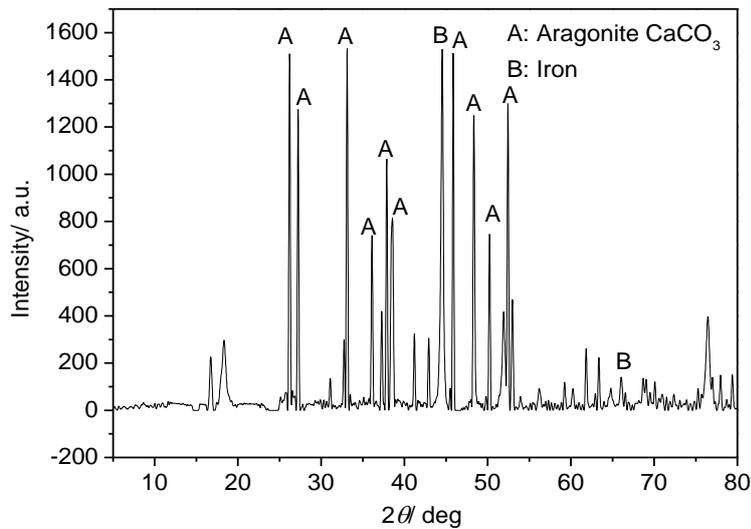


图 8 X65 碳钢在模拟油田采出水中-900mV 下极化 7d 后电极表面的 XRD 谱
Fig.8 XRD pattern of X65 carbon steel after polarization in simulated oilfield produced water at -900mV for 7d

总的来说, -800mV 极化条件下, 碳钢表面在模拟油田采出水中不能形成良好的沉积层, -900mV 下能形成致密牢固的钙质沉积层, -1000mV 下碳钢表面的钙质沉积层产生明显的析氢鼓泡。油田采出水与海洋环境对比, 有 3 个根本区别: 矿物质主要成分比例不同、偏酸性、高温。在海水中的研究表明^[18], -800mV 下同样不能形成良好的沉积层, 但-900 和-1000mV 下均能形成良好的钙镁沉积层。研究过程中根据对比海水静态和动态条件下的阴极保护电流密度推断, -1000mV 下碳钢表面也发生析氢反应, 但同样的极化时间内并未观测到明显的氢鼓泡现象。分析认为, 这是由于介质中含 H^+ 浓度不同。油田采出水是酸性介质, 析氢反应较碱性的海水更容易发生, 因此析氢电位比海水中的偏正。

另外, $Mg(OH)_2$ 也可能在阴极保护中产生并伴随 $CaCO_3$ 发生沉积, 由于其晶粒较小, 对碳钢的进一步保护效果不如 $CaCO_3$ 好。在海水中, -900 和-1000mV 极化电位下碳钢表面均形成钙镁沉积层, 钙镁比值分别为 63.15 和 33.86, 晶粒细小, 沉积层的覆盖较疏松^[18]。而油田采出水中阴极保护后的碳钢表面并未检测到 Mg。分析其原因, 一方面是, 碳钢表面 pH 值达到 9.3 以上才能生成 $Mg(OH)_2$ 沉积层^[19], 海水中碳钢表面局部腐蚀产生 OH^- 来不及扩散时才可能导致 pH 值急剧上升, 而油田采出水中有大量 H^+ 可迁移到碳钢表面与之中和; 另一方面, 油田采出水中 CO_2 含量往往是饱和甚至过饱和, HCO_3^- 含量大, 因此式(1)和(2)生成 $CaCO_3$ 的平衡右移增大, 导致参与形成 $Mg(OH)_2$ 的 OH^- 减少, 式(3)的平衡左移。所以, 与海洋环境相比之下, 油田采出水中 $CaCO_3$ 比 $Mg(OH)_2$ 更容易生成并致密覆盖在阴极保护条件下的碳钢表面。

4 结论

(1) 在模拟油田采出水中, X65 碳钢表面自腐蚀条件下局部作为阳极被剧烈氧化, 局部作为阴极生成钙质沉积层而被保护, 阳极最终发展成坑蚀。

(2) -800mV 阴极保护电位下, 坑蚀被有效抑制, 不能生成良好的钙质沉积层。-900mV 下, 碳钢表面生成致密牢固的钙质沉积层, 能有效降低保护电流密度, 同时确保阴极保护效果。-1000mV 下, 碳钢表面生成的钙质沉积层因析氢鼓泡而容易脱落。

(3) 与海洋环境比较, 由于油田采出水中含 H^+ 较多, X65 碳钢的析氢电位偏正; 沉积层

中不含 $Mg(OH)_2$ 。

参考文献:

- [1] Qu H, Ma Z H, Guan S F, et al. Corrosion and protection of dissolved gases in produced water from oil field [J]. Environ. Sci. Technol., 2011, 24(2): 65-69
(曲虎, 马梓涵, 管善峰等. 油田采出水中溶解性气体的腐蚀与防护 [J]. 环境科学, 2011, 24(2): 65-69)
- [2] Yin Z F, Liu L, Zhang Y Q, et al. Characteristics and Mechanism of Corrosion Film Formation on Antisulphur Steels in CO_2/H_2S Environments [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2012, 47(2): 138-144
- [3] Ren C Q, Wang X, Liu L, et al. Lab and Field Investigations on Localized Corrosion of Casing [J]. Mater. Corros., 2012, 63(2): 168-172
- [4] Zhang X J, Ji W, Wang B H, et al. Study on the Treatment Technology of Oilfield Produced Water [J]. Ind. Safety Environ. Prot., 2007, 33(4):13-16
(张学佳, 纪巍, 王宝辉, 等. 油田采出水处理技术进展 [J]. 工业安全与环保, 2007, 33(4):13-16)
- [5] Cheng L H, Bi X J, Ni Y T. Oilfield Produced Water Treatment by Ozone-enhanced Flocculation [J]. Energy Educ. Sci. Technol., 2012, 29(1)A: 91-98
- [6] Wei D, Wang H Y, Zhu S D, et al. Corrosion Behavior of Low-nickel Alloy Steels in A Simulated Oilfield Environment Containing Carbon Dioxide [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture, 2012, 266(A11): 1891-1899
- [7] Han J. Research of the Treatment Technology of Oilfield Produced Water [J]. China Chem. Trade, 2012, (4): 278,336
(韩剑. 油田采出水处理技术方法研究 [J]. 中国化工贸易, 2012, (4): 278,336)
- [8] Horsup D I, Clark J C, Binks B P, et al. The Fate of Oilfield Corrosion Inhibitors in Multiphase Systems [J]. Corrosion, 2010, 66(3)
- [9] Mohammed K Z, Hamdy A, Abdel-Wahab A, Farid N A. Temperature Effect on Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Formation Water by Non-ionic Inhibitor and Synergistic Influence of Halide Ions [J]. Life Sci. J., 2012, 9(2):424-434
- [10] Alikin I N, Malkov Y K, Khan S V. Corrosion Inhibitor in Mineralised Hydrogen Sulphide-containing Oilfield Media [P]. Russia: RU2454488-C1, 2012
- [11] Hartt W H. 2012 Frank Newman Speller Award: Cathodic Protection of Offshore Structures-History and Current Status [J]. Corrosion, 2012, 68(12): 1063-1075
- [12] Neville A, Morizot A P. Calcareous Scales Formed by Cathodic Protection-An Assessment of Characteristics and Kinetics [J]. Cryst. Growth, 2002, 234: 490-502
- [13] Yan J F, Nyuyen T V, White R E, et al. Mathematical Modeling of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater [J]. Electrochem. Soc., 1993, 140(3): 733-744
- [14] Lajevardi S A, Tafreshi H, Shahrabi T. Investigation of Calcareous Deposits Formation on 5052 Aluminium Alloy under Cathodic Polarisation in Natural and Artificial Sea Water [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2011, 46(3): 249-255
- [15] Cabrini M, Lorenzi S, Marcassoli P, Pastore T. Effect of Hydrogen Diffusion on

Environmental Assisted Cracking of Pipeline Steels under Cathodic Protection [J]. Metall. Ital., 2008, (2): 15-22

[16] Honarvar Nazari M, Allahkaram SR, Kermani MB. The Effects of Temperature and pH on the Characteristics of Corrosion Product in CO₂ Corrosion of Grade X70 Steel [J]. Mater. Design, 2010, 31: 3559-3563

[17] H Möller. The Influence of Mg²⁺ on the Formation of Calcareous Deposits on a Freely Corroding Low Carbon Steel in Seawater [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 1992-2001

[18] Li C J, Du M, Li Y, et al. The Influences of Protection Potentials on the Formation of Calcareous Deposits in Dynamic Seawater [J]. Periodical Ocean Univ. China, 2011, 41(7/8): 149-153

(李成杰, 杜敏, 李妍, 等. 动态海水中保护电位对钙质沉积层形成的影响 [J]. 中国海洋大学学报, 2011, 41(7/8): 149-153)

[19] Li C J, Du M. Research and development of cathodic protection for steel materials in deep seawater [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2012, 33(1): 10-15

(李成杰, 杜敏. 深海钢铁材料的阴极保护技术研究及发展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 33(1): 10-15)

Cathodic Protection of X65 Carbon Steel in a Simulated Oilfield Produced Water

QIU Jing¹, DU Min^{1*}, LU Yuan², ZHANG Ying², GUO Hai-Jun², LI Cheng-Jie¹

(1.The Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.CNOOC-ETS-Oilfield Technology Services Co., Tianjin 300452, China)

Abstract: The effectiveness of cathodic protection for X65 carbon steel in a simulated oilfield produced water was examined by means of measurements of polarization curve, constant potential cathodic polarization and weight loss. Then the morphology, composition and constituent of the corrosion products were characterized by SEM, EDS and XRD. The result indicates: in the simulated oilfield produced water, X65 carbon steel suffered from serious pitting corrosion with a great weight loss rate; the cathodic protection potential in a range -800mV to -1000mV exhibits obvious inhibition effect on corrosion of X65 in the environment; a sound scale of calcareous deposits can't formed on the surface of carbon steel by the potential of -800mV; a dense and good adhesive scale of deposits may formed by -900mV on the steel surface, resulting effectively in reduction of the cathodic protection current density. The deposits blister and easily spall off due to hydrogen evolution by potential -1000mV; In comparison with the circumstance in seawater, hydrogen evolution potential of X65 carbon steel is much positive in the simulated oilfield produced water and the deposits don't contain magnesium hydroxide.

Key words: X65 carbon steel; Simulated oilfield produced water; Cathodic protection; Calcareous deposits