

# 45 碳钢在 HPAM/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 复合驱油系中的腐蚀行为

董泽华 范汉香 许立铭 郭稚弧 孟凡玲\*

(华中理工大学化学系 武汉 430074) (\* 辽河石油勘探局研究院 盘锦 121200)

**摘要** 研究了 45 碳钢在部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)-碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )二元复合驱油系中的腐蚀形态.应用动电位扫描法和交流阻抗研究了其均匀腐蚀、点蚀和钝化行为,并以 X 衍射分析腐蚀产物主要成分.结果表明,45 碳钢在 HPAM 溶液中属活性溶解过程,在 HPAM/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  复合溶液中随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度增加,表面逐渐形成致密  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  氧化膜,腐蚀由活化转入钝化,但低浓度  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可能导致点蚀.

**关键词** 45 碳钢 二元复合驱油 钝化膜 点蚀

**学科分类号** TG174.4

随着我国大多数油田进入高含水采油期,以 HPAM 聚合物驱油为代表的三次采油技术在东部油田已进入了大范围的工业化矿场试验阶段,有关 HPAM/碱复合驱的研究着重于提高 HPAM 粘度和驱油效率,而关于其腐蚀性的研究尚未见报道<sup>[1]</sup>.辽河油田兴-28 区块的 HPAM/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  二元复合驱油工业现场试验装置,为防止因碳钢腐蚀产生的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等对 HPAM 的降解作用,注入泵前的配制罐和管线采用了 0Cr18Ni9 钢,先期投资大,另外注入泵后的管线以及油套管仍为 45 碳钢,它们的腐蚀也会造成 HPAM 粘度损失.本工作着眼于研究碳钢在 HPAM/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  复合驱油中的腐蚀行为.

## 1 试验方法

试验采用 45 碳钢,其化学成分为(wt%):C 0.33, Mn 0.53, P 0.009, Si 0.063, S 0.031. 动电位扫描中工作电极为 PTFE 镶嵌的 45 碳钢电极,面积为  $0.5\text{ cm}^2$ ,参比电极为 SCE,辅助电极为 Pt,扫描速度为  $0.5\text{ mV/s}$ .工作电极以金相砂纸逐级打磨至镜面,丙酮除油.试验采用 AUTEST 软件控制的 HA-501 恒电位仪进行<sup>[2]</sup>,并置于  $30^\circ\text{C}$  恒温水浴中,试验介质为 HPAM 及 HPAM+ $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的配制水溶液(成分见表 1),试验前未除氧.对于钝性体系,设置回扫电流密度  $1.0\text{ mA/cm}^2$ ,极化曲线的弱极化区采用三参数( $I_{\text{corr}}$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ )法进行拟合<sup>[3]</sup>.

交流阻抗测试采用英国 Salortron 1250FRA 频率响应分析仪、Solartron 1286ECI 电化学接口和 PC 机进行,激励正弦波幅值  $8.5\text{ mV}$ ,在腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  下测试,频率扫描范围  $10\text{ kHz}\sim 5\text{ mHz}$ ,对数扫频,每倍频程三步.

Table 1 The components of makeup water in Liaohe oil field (mg/L)

Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>2+</sup> +K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH	General salts
50	100	400	160.7	50	6.8	760.7

将失重试验后的 45 碳钢试片放入真空干燥箱内,于 40℃ 2 666 Pa 下干燥 2 h,取出试片迅速置入充 N<sub>2</sub> 的广口瓶内密封待用,用 D/MAX 衍射仪和 SX-40 电镜进行腐蚀产物分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 45 碳钢在 HPAM/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 体系中极化行为

45 碳钢在不同浓度 HPAM 配制水溶液中极化曲线如图 1,其阳极过程均为活性溶解,对碳钢的缓蚀作用主要表现为抑制阴极过程.用三参数法对各曲线进行拟合,结果见表 2.

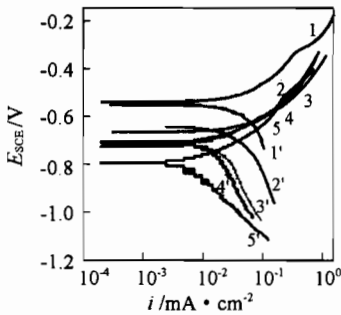


Fig. 1 Polarization curve of type 45 carbon steel in HPAM solution

1, 1' make-up water, 2, 2' 250 mg/L HPAM, 3, 3' 500 mg/L HPAM, 4, 4' 1000 mg/L HPAM, 5, 5' 2500mg/L HPAM

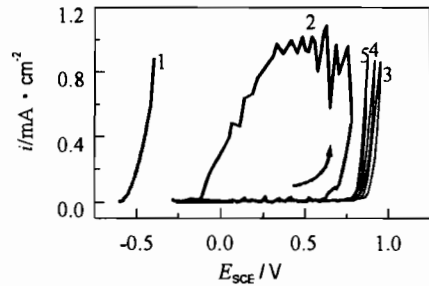


Fig. 2 Anodic polarization curve of type 45 carbon steel in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HPAM solution

1 make-up water, 2 0.5%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+250 mg/L HPAM, 3 1.0%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+500 mg/L HPAM, 4 2.0%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+1000 mg/L HPAM, 5 5.0% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2500 mg/L HPAM

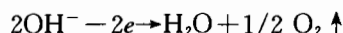
表 2 中随 HPAM 浓度增加,阳极塔菲尔斜率  $\beta_a$  基本不变,而阴极塔菲尔斜率  $\beta_c$  值则呈上升趋势,这表明 HPAM 是阴极型缓蚀剂,随 HPAM 浓度上升, $I_{corr}$  减小,在 2500 mg/L 时,极化曲线所算出的缓蚀率为 48.8%,与静态失重试验结果基本一致.

Table 2 Parametric estimation of weak polarization band

C <sub>HPAM</sub> /mg · L <sup>-1</sup>	0	250	500	1000	2500
$I_{corr}$ /mA · cm <sup>-2</sup>	0.0119	0.0092	0.0102	0.0078	0.0061
$\beta_a$ /mV	50.8	51.4	50.6	53.2	52.7
$\beta_c$ /mV	73.5	87.6	84.4	94.9	89.3

根据现场复合驱注采工艺,选定了一系列不同浓度、不同配比的 HPAM/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 复合溶液,测试了 45 钢的阳极极化曲线(图 2).在没有加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HPAM 的空白配制水中,其阳极

过程为活性溶解(曲线 1),当  $\text{Na}_2\text{CO}_3=0.5 \text{ wt}\%$ ,  $\text{HPAM}=250 \text{ mg/L}$  时(曲线 2),阳极极化曲线上无活性溶解区,表现为典型的钝化-膜破裂-膜修复过程,其破裂电位  $\varphi_b=0.634 \text{ V}$ ,保护电位  $\varphi_p=-0.112 \text{ V}$ ,这表明碳钢表面的钝化膜很难修复,取出电极观察,可见明显的 4 个点蚀坑.当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度超过  $1.0 \text{ wt}\%$  后,极化电位接近  $1000 \text{ mV}$  左右时,电流急剧增加,如曲线 3、4、5,但回扫曲线中并没有钝化膜修复所形成的滞后环.取出电极观察,表面光洁且无坑蚀.考虑到本电极反应是在强碱性溶液中进行的,45 钢表面此时阳极反应可能是析氧反应,即



根据溶液 pH 值( $=12$ )和氧分压,由能斯特方程可算出放电电位  $\varphi_{\text{OH}^-}=0.86 \text{ V(SCE)}$ <sup>[4]</sup>.而图 2 中电流急增时电位均达到  $0.88 \text{ V(SCE)}$ ,超过了  $\varphi_{\text{OH}^-}$ ,表明此时电极反应应为  $\text{OH}^-$  放电,而不是钝化膜击穿后 Fe 溶解所致.由此推断 45 钢在大于  $1.0 \text{ wt}\%$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  静止溶液中钝化膜是致密的,难以发生点蚀.

当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度为  $0.5 \text{ wt}\%$  时,在电位回扫过程中出现较强的电流振荡峰,这表明在蚀孔内发生了多次钝化膜的破裂与修复过程.当  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度大于  $1.0 \text{ wt}\%$  后,溶液的 pH 值升高,形成的钝化膜更致密,所以回扫曲线上已没有明显的滞后环.从图 2 还可见,随  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度增加,电流急增时的电位逐渐下降,这是因为随碱性增强,pH 上升, $\varphi_{\text{OH}^-}$  下降,因此, $\text{OH}^-$  放电曲线左移.

## 2.2 交流阻抗试验结果

45 钢在配制水、 $1000 \text{ mg/L}$  HPAM 及  $1000 \text{ mg/L}$  HPAM +  $2\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的奈奎斯特(Nyquist)阻抗图如图 3、4 所示.

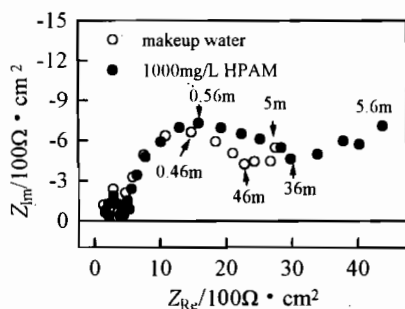


Fig. 3 Nyquist plot of type 45 carbon steel in makeup water and HPAM

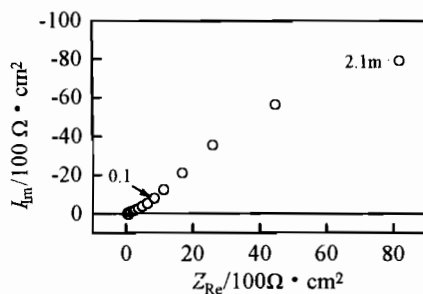


Fig. 4 Nyquist plot of type 45 carbon steel in  $1000 \text{ mg/LHPAM} + 2\% \text{Na}_2\text{CO}_3$  solution

图 3 中 45 钢在配制水和  $1000 \text{ mg/L}$  HPAM 溶液中阻抗图均为单容抗弧,并在低频部分出现 Warburg 阻抗,它们的等效电路如图 5<sup>[5]</sup>,阻抗拟合值见表 3.当溶液中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  后(图 4),高频弧已退化,阻抗图呈现浓度极化引起的斜线,体系表现为纯粹扩散控制.与配制水溶液阻抗图相比,由于带负电的 HPAM 高分子链在碳钢电极表面的吸附,其界面电容  $C_d$  下降,传递电阻  $R_t$  增加,同时使  $\text{O}_2$  扩散受到抑制,低频段呈现浓差极化特征.在  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HPAM}$  复合溶液中,由于溶液的强碱性,在碳钢表面形成了致密的氢氧化物膜,使  $\text{O}_2$  的扩散传质过程受到极大抑制,腐蚀过程由电化学控制变为扩散控制.

Table 3 Parameter estimation for Fig. 2

Medium	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_d/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
Makeup water	150	1300	140
1000 mg/L HPAM	130	1700	93

### 2.3 腐蚀产物分析

碳钢试片在三种介质中表面腐蚀产物形貌见图 6,在图 6(a)和图 6(b)可见到大量无定形腐蚀产物,而在图 6(c)中仅存在一些针状晶体(CaCO<sub>3</sub> 微晶). X 衍射表明,图 6(a)中主要腐蚀产物为疏松的 Fe(OH)<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合物,图 6(b)为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和较松散的  $\alpha$ -FeO(OH),而在图 6(c)中腐蚀产物成分为  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和微量 Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 图 6(b)和图 6(c)中没有检测出 N 存在,表明腐蚀产物中不含 HPAM,结合阻抗与电位扫描结果,表明 HPAM 在碳钢表面不能形成较强的化学吸附膜,而通过静电形成的物理吸附膜远不如在 HPAM/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 复合溶液中所形成的氧化膜结合紧密.

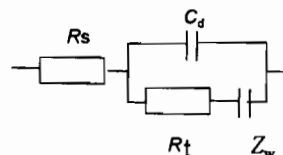


Fig. 5 Equivalent circuit of impedance diagrams

$R_s$ : solution resistance,  $R_t$ : transfer resistance,

$C_d$ : interface capacity,  $Z_w$ : warburg impedance

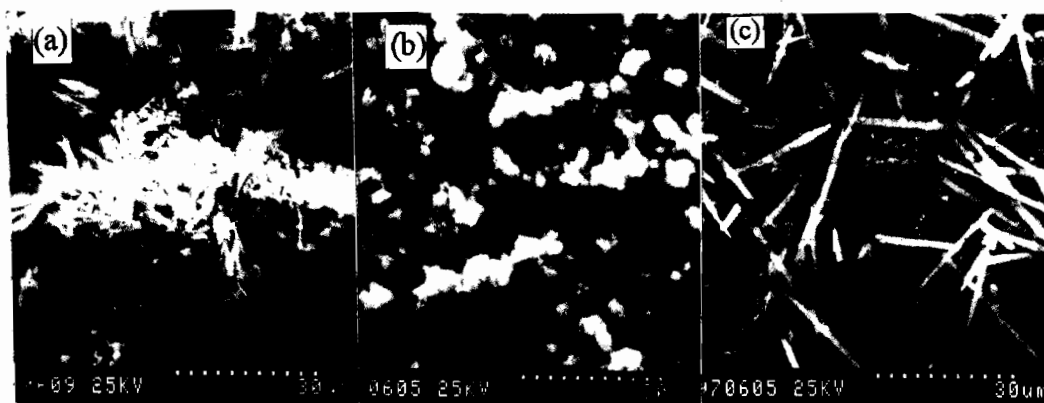


Fig. 6 SEM morphologies of type 45 carbon steel in (a) makeup water (b) 1000 mg/L HPAM, (c) 1000 mg/L HPAM+2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution

## 3 结 论

碳钢在 HPAM 溶液中腐蚀属于活性溶解过程,腐蚀速率较大,但高浓度 HPAM 具有一定抑制腐蚀作用,在 1000 mg/L HPAM+2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 复合介质中的由于形成致密的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,使腐蚀速率急剧下降,但 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 浓度低于 0.5% 时,45 钢可能发生点蚀.

## 参考文献

- 1 张振华, 陈杰成, 等. 聚合物驱油现场先导性试验技术. 北京: 石油工业出版社, 1996, 20
- 2 许立铭, 董泽华, 等. 计算机与应用化学, 1996, 13(1): 61
- 3 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1985, 5(3): 156
- 4 Nescic S, Postlethwaite J, et al. Corrosion, 1996, 52(4): 282
- 5 Berthier F, Diard J P, et al. Corrosion, 1995, 51(2): 108

## CORROSION OF TYPE 45 CARBON STEEL IN HPAM AND ALKALINE MIXED FLOODING

DONG Zehua, FAN Hanxiang, XU Liming, GUO Zhihu, MENG Fanling\*

(*Chemistry Department, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074*)

(\* *Research Institute Liaohe Of Petroleum Exploration, Panjin 121200*)

**ABSTRACT** The corrosion behavior of type 45 carbon steel in polymer oil recovering system has been investigated by a simulated experiment set. The uniform corrosion, pitting and passivation of type 45 steel in HPAM and alkaline ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) mixed flooding medium were studied by potentiodynamic scanning and EIS method. The result showed that type 45 steel showed an active dissolution in HPAM solution. However, it would be changed into passivation if the concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  increased up to 2.0wt% in HPAM +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mixed medium due to forming a compact  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxide film on metal surface, but pitting emerged in lower concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (<0.5wt%).

**KEY WORDS** type 45 carbon steel, polymer & alkaline complex, flood, passivation film pitting