

N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐 环境中的腐蚀行为研究

张运军¹, 吕乃欣², 沈德煌¹, 席长丰¹, 付安庆², 罗建华¹

(1. 中国石油勘探开发研究院 提高油气采收率全国重点实验室, 北京 100083;
2. 中国石油集团工程材料研究院有限公司, 西安 710077)

摘要: **目的** 为解决油田现场尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中使用的 N80 钢油套管管柱的尿素腐蚀问题。**方法** 采用动态高压釜模拟尿素辅助蒸汽吞吐采出井的井筒工况环境, 借助扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子谱仪 (XPS) 表征技术, 研究了 N80 钢在不同浓度尿素溶液中的腐蚀特性。**结果** 结果表明, 高温蒸汽环境中尿素溶液对 N80 钢的腐蚀是活化腐蚀、均匀腐蚀, 表面腐蚀产物主要组分为 FeCO_3 , 且随着尿素溶液浓度的增大, 腐蚀产物膜厚度增加, 膜厚增长速率减小, 对 N80 钢的腐蚀愈严重。对尿素辅助稠油蒸汽吞吐采出井井筒而言, 在有原油存在下 30% 浓度尿素溶液中, 由于原油起到了缓蚀剂作用, 不会形成严重腐蚀, 且随着原油量的增加, 对 N80 钢的平均腐蚀速率降低。对于尿素辅助蒸汽吞吐提高采收率技术而言, 在满足井筒腐蚀控制要求的前提下, 现场试验方案的尿素溶液浓度可以高达 30%。**结论** N80 钢能够满足尿素辅助稠油蒸汽吞吐采出井井筒腐蚀控制要求, 可以安全使用。

关键词: N80 钢; 尿素腐蚀; 腐蚀产物; 腐蚀机理; 稠油油藏; 尿素辅助蒸汽吞吐

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0269-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.021

Corrosion Behavior of N80 Steel in Urea Assisted Heavy Oil Steam Huff and Puff Environment

ZHANG Yun-jun¹, LYU Nai-xin², SHEN De-huang¹, XI Chang-feng¹, FU An-qing², LUO Jian-hua¹

(1. State Key Laboratory of Enhanced Oil & Gas Recovery, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 2. Tubular Goods Research Institute, CNPC, Xi'an 710077, China)

ABSTRACT: In order to solve the urea corrosion problem of N80 steel oil casing string used in urea assisted heavy oil steam huff and puff environment in oilfield, the urea corrosion experiment was carried out by high temperature and high pressure dynamic corrosion kettle experiment system to simulate the wellbore working environment of urea assisted steam huff and puff production wells. Before the experiment, 1 L of urea solution of different concentrations was predeoxygenated by N_2 at room temperature for 4 h. A set of 3 pieces of 50 mm×10 mm×3 mm hanging sheet samples processed from N80 steel was put into the high temperature autoclave, and the pre-deoxygenated solution and crude oil

收稿日期: 2022-09-23; 修订日期: 2023-04-07

Received: 2022-09-23; Revised: 2023-04-07

基金项目: 国家科技重大专项资助 (2016ZX05012-001)

Fund: National Science and Technology Special Funds of China (2016ZX05012-001)

引文格式: 张运军, 吕乃欣, 沈德煌, 等. N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 269-279.

ZHANG Yun-jun, LYU Nai-xin, SHEN De-huang, et al. Corrosion Behavior of N80 Steel in Urea Assisted Heavy Oil Steam Huff and Puff Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 269-279.

were imported into the kettle. The deoxygenation continued for 2 h before all valves were closed. The stirring speed was set to 1 000 r/min to start the experiment. During the experiment, the kettle was heated up as it was stirred, and the temperature was heated up to 150 °C to keep warm until the pressure gauge reading did not change. After the urea in the solution was completely decomposed, the temperature was then reduced to the experimental temperature (50 °C and 80 °C). When the temperature reached the experimental temperature, the experimental time was recorded, and the experimental period was 240 h.

After the experiment, macro photos were taken of the three samples, of which the average corrosion rate of two samples was calculated by the method of weight loss of hanging sheet, and the corrosion microscopic morphology of one sample was observed and the components of corrosion products were analyzed (SEM+EDS+XRD+XPS). The corrosion morphology and surface element content were observed by scanning electron microscope, the surface element content of corrosion product film was analyzed by OXFORD ISIS type X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) attached to electron microscope, and the phase composition of corrosion product film was analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the composition of corrosion product film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The corrosion characteristics of N80 steel at different temperature (50 °C, 80 °C) and different concentrations (5%, 10%, 20%, 30%) of urea solution were studied. The corrosion mechanism and film formation mechanism of N80 steel in high temperature urea solution were revealed. It provided theoretical guidance for evaluating the service reliability of N80 steel under the condition of urea assisted steam huff and puff of heavy oil thermal recovery.

The corrosion of N80 steel by urea solution in high temperature steam environment is activated corrosion and uniform corrosion. The film formation mechanism of corrosion products is mainly the reaction in solution, the reaction at the metal/film interface and the reaction at the membrane/solution interface. The main component of surface corrosion product is FeCO_3 . With the increase of urea solution concentration, the average corrosion rate increases, the thickness of corrosion product film increases, the growth rate of film thickness decreases, and the corrosion to N80 steel becomes more serious. For the production wellbore of urea assisted heavy oil steam huff and puff, the 30% urea solution with crude oil will not cause serious corrosion because crude oil acts as a corrosion inhibitor, and the average corrosion rate of N80 steel decreases with the increase of crude oil content. For urea assisted steam huff and puff enhanced oil recovery technology, the concentration of urea solution can be as high as 30% when field tests are designed to meet wellbore corrosion control requirements. Therefore, N80 steel can meet the wellbore corrosion control requirements in production wells of urea assisted heavy oil steam huff and puff, and can be used safely.

KEY WORDS: N80 steel; urea corrosion; corrosion products; corrosion mechanism; heavy oil reservoir; urea assisted steam huff and puff

尿素辅助蒸汽吞吐作为新型的稠油开发方式,其注入工艺是先将配制好的尿素溶液通过注入井筒段塞式的注入地层,然后再注入蒸汽,焖井反应一段时间后,注入井井筒转为采出井井筒,开始采出作业^[1-3]。焖井期间,尿素溶液在高于 150 °C 的高温蒸汽中分解产生 NH_3 和 CO_2 对地层中的稠油起到碱驱及溶解乳化降粘的作用,从而实现了气体辅助稠油提高采收率的效果^[4-5]。采出井筒采出期间,覆盖有水膜的井筒内壁接触尿素高温分解产生的腐蚀性介质 CO_2 ^[6-13]和 NH_3 ^[14-16],可能会导致严重的腐蚀问题。

关于尿素腐蚀问题,学者们开展了一些研究工作。田龙标等^[17]研究了尿素在高温条件下对水冷壁管 15CrMo 钢的腐蚀特性,结果表明 15CrMo 钢的腐蚀速率随尿素浓度的增大而加快,最大腐蚀速率达 0.593 mm/a。黄安然等^[18]通过尿素结晶腐蚀试验研究了铁素体不锈钢(436L、439M、441)中合金成分及

夹杂物对不锈钢耐高温尿素腐蚀的影响,结果表明由于 436L 和 441 不锈钢含有较高的 Mo 和 Nb,其耐高温尿素腐蚀能力显著优于 439M。Ekholm 等^[19]研究了锅炉管道失效原因,发现锅炉管喷嘴(15MO3 钢)和过热器管道(X20CrMoV12-1)发生尿素腐蚀,管道表面与尿素溶液液滴长时间接触而导致了高壁面损失率的特征腐蚀,腐蚀区呈现出凹坑和较强的局部腐蚀现象。目前金属材料在尿素环境中的腐蚀行为得到关注,但是对于油套管管柱用钢在尿素辅助蒸汽吞吐服役环境中的腐蚀规律和机理却未有报道,需要进一步研究探讨。

本文以油套管管柱常用 N80 钢为实验材料,采用高温高压反应釜动态模拟尿素辅助蒸汽吞吐服役环境,研究了温度和尿素浓度变化对 N80 钢材的腐蚀影响规律,辅以 SEM、EDS、XRD、XPS 表征手段对模拟工况下的腐蚀产物进行分析,揭示了高温

尿素溶液环境下 N80 钢的腐蚀机理、腐蚀产物成膜机理, 为评估 N80 钢在尿素辅助蒸汽吞吐稠油热采工况下的服役可靠性提供理论指导。

1 实验

1.1 材料及溶液

本实验采用美国 Coretest 公司生产的高温高压动态腐蚀釜实验系统 (HAST.C2010-7035-472-1109),

所用材料为油套管管柱常用材料 N80 碳钢。实验材料取自现场所取管样, 试样尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm, 工作面依次用 240#、400#、600#、800#水砂纸仔细打磨, 用丙酮清洗除油、冷风吹干置于干燥器中, 24 h 后取出称量。采用电子天平精确称量试片质量, 精确度为 0.1 mg, 采用电子数显游标卡尺精确测量试样几何尺寸, 计算工作面积, 精确度为 0.01 mm。N80 钢的化学成分见表 1, 微观组织见图 1。实验溶液是尿素质量分数为 5%、10%、20%、30%的溶液。

表 1 实验用 N80 钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of N80 steel

											wt. %
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb	V	Ti	Cu
0.340	0.270	1.520	0.011	0.009	0.037	0.006	0.009 7	0.004 2	0.005 8	0.029	0.048

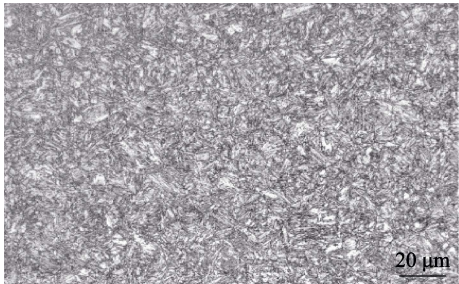


图 1 实验用 N80 钢微观组织
Fig.1 Microstructure of N80 steel for experiment

1.2 方法

采用容量为 3 L 的高温高压反应釜进行模拟尿素辅助蒸汽吞吐工况实验, 实验条件见表 2。实验前分别将不同浓度的尿素溶液各 1 L 常温下通 N₂ 预除氧

4 h。在高温高压釜中放入 1 组 3 件试样, 并将预除氧溶液导入釜内, 继续除氧 2 h 后关闭所有阀门。为模拟尿素辅助蒸汽吞吐关井工况, 将实验溶液升温至 150 ℃进行保温, 直至压力表读数不发生变化, 保证溶液中的尿素分解完全后将温度再降低至实验温度。当温度降低到实验温度时开始记录实验时间, 实验周期为 240 h, 实验结束后测定溶液 pH 值并取出试样。不同浓度尿素溶液在 150 ℃分解的最终压力、实验温度时的实验压力及溶液 pH 值数据见表 2。取出的 3 个试样拍摄宏观照片, 2 个试样依次采用去膜液、蒸馏水、酒精清洗干燥后称重。剩余 1 个试样留作进行腐蚀微观形貌观察及腐蚀产物组分分析 (SEM+EDS+XRD+XPS)。按照公式 (1) 计算平均腐蚀速率, 并根据平均腐蚀速率结果, 依照 NACE RP-0775^[20]判定材料的腐蚀程度, 评判标准见表 3。

表 2 实验条件
Tab.2 Experimental conditions

Number	Urea content/%	Temperature/℃	Decomposition pressure/MPa	Test pressure/MPa	Time/h	pH
1	5	50	1.72	0.11	240	9.4
2	10	50	2.54	0.11	240	9.5
3	20	50	3.37	0.12	240	9.9
4	30	50	4.62	0.14	240	10.4
5	5	80	1.72	0.18	240	9.4
6	10	80	2.54	0.19	240	9.5
7	20	80	3.37	0.21	240	9.9
8	30	80	4.62	0.23	240	10.4

表 3 NACE RP 0775 对均匀腐蚀速率程度的评判^[20]
Tab.3 NACE RP 0775 standard for judging the degree of uniform corrosion rate^[20]

Corrosion rate/(mm·a ⁻¹)	Degree of corrosion
<0.025	Mild corrosion
0.025-0.127	Moderate corrosion
0.127-0.254	Severe corrosion
>0.254	Very severe corrosion

$$V=87\ 600(m_1-m_2)/(\rho St) \tag{1}$$
式中: V 为平均腐蚀速率 (mm/a); m_1 为腐蚀试样去膜后质量 (g); m_2 为实验前试样质量 (g); ρ 为 N80 钢材试样密度 (g/cm³); S 为试样表面积 (cm²); t 为实验时间 (h)。

采用扫描电子显微镜 (捷克 TESCAN VEGA II) 及附带的 X 射线能谱仪 (英国 OXFORD ISIS) 观察腐蚀产物表截面微观形貌 (SEM) 及元素能谱分

析 (EDS)。采用 X 射线衍射仪 (XRD) (日本 XRD-7000S/L) 分析试样表面腐蚀产物膜的构成; 采用 X 射线光电子谱仪 (XPS) (美国 ESCALAB250) 分析试样表面腐蚀产物膜化学组分。

2 结果与分析

2.1 尿素辅助稠油蒸汽吞吐采出井筒(纯尿素溶液)腐蚀特性分析

2.1.1 宏观腐蚀形貌分析

从不同温度条件下, N80 钢试样在不同浓度尿素溶液环境中腐蚀 240 h 后的宏观腐蚀形貌 (图 2) 可以看出, 当尿素质量分数为 5% 时, 50 °C 和 80 °C 条件下, N80 钢试样表面仍呈现金属光泽, 未形成腐蚀产物膜, 腐蚀较为轻微。当尿素质量分数大于 5% 时, 50 °C 和 80 °C 条件下, N80 钢试样表面被深褐色腐蚀产物膜均匀覆盖, 将腐蚀产物膜去除后, 试样表面平整, 腐蚀形貌为全面腐蚀, 未见明显点蚀痕迹, 说明在 50 °C 和 80 °C 尿素溶液中, N80 钢的腐蚀以均匀腐蚀为主。当油管用钢组织不均匀, 存在带状偏析时, 会降低材料的局部耐腐蚀性能^[21]。由图 1 可知实验用 N80 钢的微观组织主要为回火索氏体, 且组织均匀, 未见有明显的带状偏析的存在, 故从材质耐腐

蚀性而言, N80 钢整体耐腐蚀性较为均一。

2.1.2 腐蚀速率分析

从不同温度条件下, N80 钢试样在不同浓度尿素溶液环境中腐蚀 240 h 后的平均腐蚀速率结果 (图 3) 可以看出, 随着尿素浓度增加, N80 钢平均腐蚀速率增大。这是由于随着尿素浓度增加, 150 °C 尿素分解后的压力升高, 即分解产生的腐蚀性介质 NH_3 和 CO_2 含量增加, 加速了对 N80 钢的腐蚀。依据 NACE RP0775 评判, 当温度为 50 °C 时, N80 钢在 5% 尿素溶液环境中属于轻度腐蚀, 10%~20% 尿素溶液环境中属于中度腐蚀, 30% 尿素溶液环境中属于极严重腐蚀; 当温度为 80 °C 时, N80 钢在 5% 尿素溶液环境中属于轻度腐蚀, 10% 尿素溶液环境中属于中度腐蚀, 20% 尿素溶液环境中属于严重腐蚀, 30% 尿素溶液环境中属于极严重腐蚀。相同浓度尿素溶液环境中, N80 钢在 80 °C 条件下比 50 °C 条件下平均腐蚀速率增大。这是因为温度的升高促进了与腐蚀过程相关的阴阳极电化学反应、化学反应以及传质过程的进行^[22]。但是该结果与李岩岩等^[23]、明男希等^[24]在 50 °C 和 80 °C 条件下碳钢类材质在纯 CO_2 腐蚀环境中的研究结果不相符。这可能是由于相同温度条件下, 不同的腐蚀性介质 (NH_3/CO_2 共存环境与纯 CO_2 环境) 导致碳钢类材质表面腐蚀产物膜特性不同造成的。

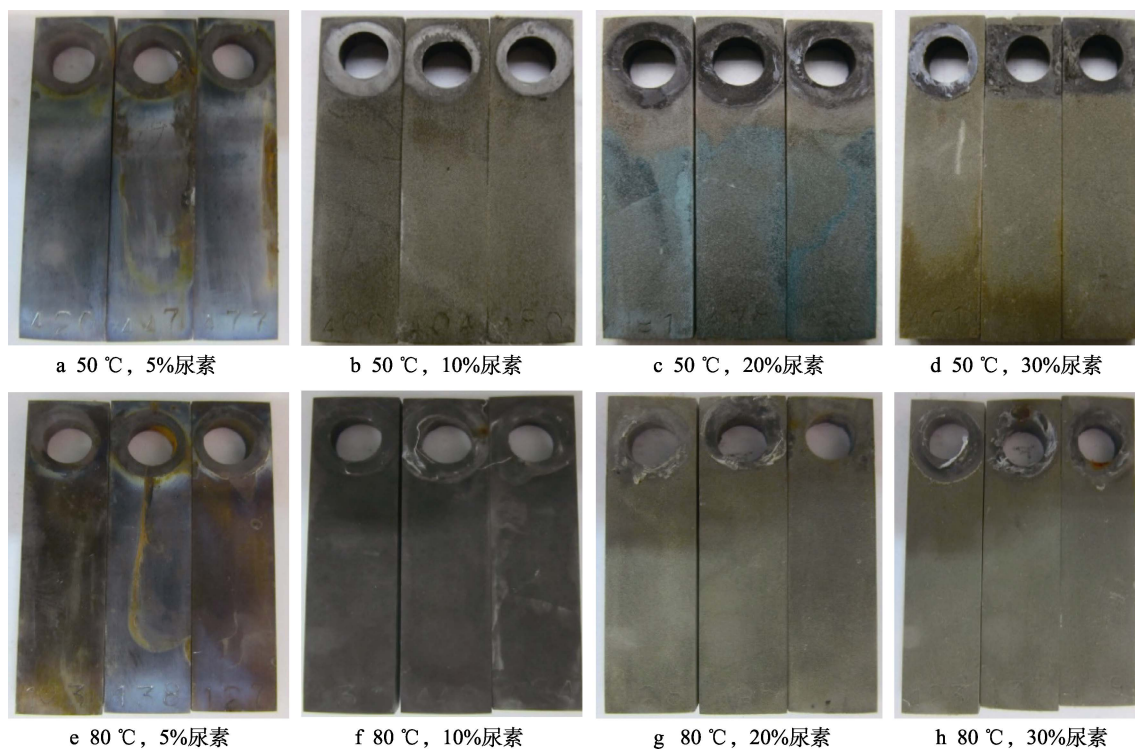


图 2 不同温度下 N80 钢在不同浓度尿素溶液中宏观腐蚀形貌

Fig.2 Macroscopic corrosion morphology of N80 steel in different concentrations of urea solution under different temperature: a) 50 °C, 5% urea solution; b) 50 °C, 10% urea solution; c) 50 °C, 20% urea solution; d) 50 °C, 30% urea solution; e) 80 °C, 5% urea solution; f) 80 °C, 10% urea solution; g) 80 °C, 20% urea solution; h) 80 °C, 30% urea solution

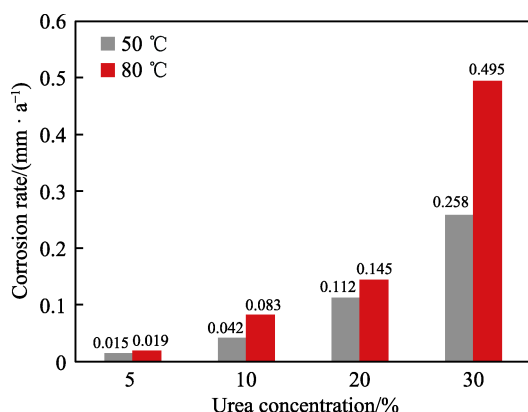


图 3 N80 钢在不同温度和不同浓度尿素溶液中腐蚀速率

Fig.3 Corrosion rates of N80 steel in different temperature and different concentrations of urea solution

2.1.3 微观腐蚀形貌表征

2.1.3.1 表面微观腐蚀形貌

从不同温度条件下, N80 钢试样在不同浓度尿素溶液环境中腐蚀 240 h 后形成腐蚀产物的表面微观腐蚀形貌 (图 4) 可以看出, 不同浓度尿素溶液环境中, N80 钢在 50 °C 和 80 °C 条件下表面微观腐蚀形貌相似。在 5% 尿素溶液环境中, N80 钢表面存在一定量的无定形腐蚀产物, 且未被腐蚀产物完全覆盖。这是由于尿素溶液浓度较低, 150 °C 条件下分解产生的腐蚀性介质 NH_3 和 CO_2 较少, 对 N80 钢腐蚀较为轻微, 溶液中 Fe^{2+} 和 CO_2 含量较少, 未达到形成腐蚀产物晶粒的临界条件。在 10% 尿素溶液环境中, N80 钢表面被无定形腐蚀产物与颗粒状或者柱状腐蚀产物晶粒

完全覆盖, 虽然溶液中 Fe^{2+} 含量增加, 达到了腐蚀产物晶粒形成的临界条件, 但是晶粒形核率低, 因此腐蚀产物膜的生长主要以晶粒长大为主。在 20% 和 30% 尿素溶液环境中, N80 钢表面已被腐蚀产物晶粒完全覆盖, 溶液中 Fe^{2+} 含量较高, 晶粒形核率提高, 新沉积的晶粒只能在已有晶粒上形核, 腐蚀产物膜的生长不再以晶粒长大为主要形式, 而是以大量晶粒累积堆垛为主, 因此呈现出晶粒螺旋堆砌的腐蚀形貌。这与张国安等^[25]的研究结果相似。

2.1.3.2 截面微观腐蚀形貌

从不同温度条件下, N80 钢试样在 10%、20%、30% 浓度尿素溶液环境中腐蚀 240 h 后形成腐蚀产物的截面微观腐蚀形貌 (图 5) 可以看出, 在 50 °C 和 80 °C 条件下, N80 钢基体表面被具有单层结构的致密腐蚀产物膜覆盖。对比 50 °C 条件下, 80 °C 条件下的腐蚀产物膜与金属基体之间的局部区域附着力较弱, 金属基体未被充分附着。在这些区域, 金属基体与腐蚀产物膜内存在的离子通道相互连通, 促进腐蚀性离子传质过程, 加速腐蚀进程^[26-27], 故相同尿素浓度下, 温度升高, N80 钢腐蚀速率增大。随着尿素浓度升高, 腐蚀产物膜厚度增加, 但是膜厚增长速率减小。同时可看到, 腐蚀后的试样表面较为平整, 呈现出均匀腐蚀特性。

2.1.4 腐蚀产物成分分析

2.1.4.1 XRD 分析

图 6 为不同温度下, N80 钢试样在 10%、20%、30% 尿素溶液环境中形成腐蚀产物的表面 XRD 分析

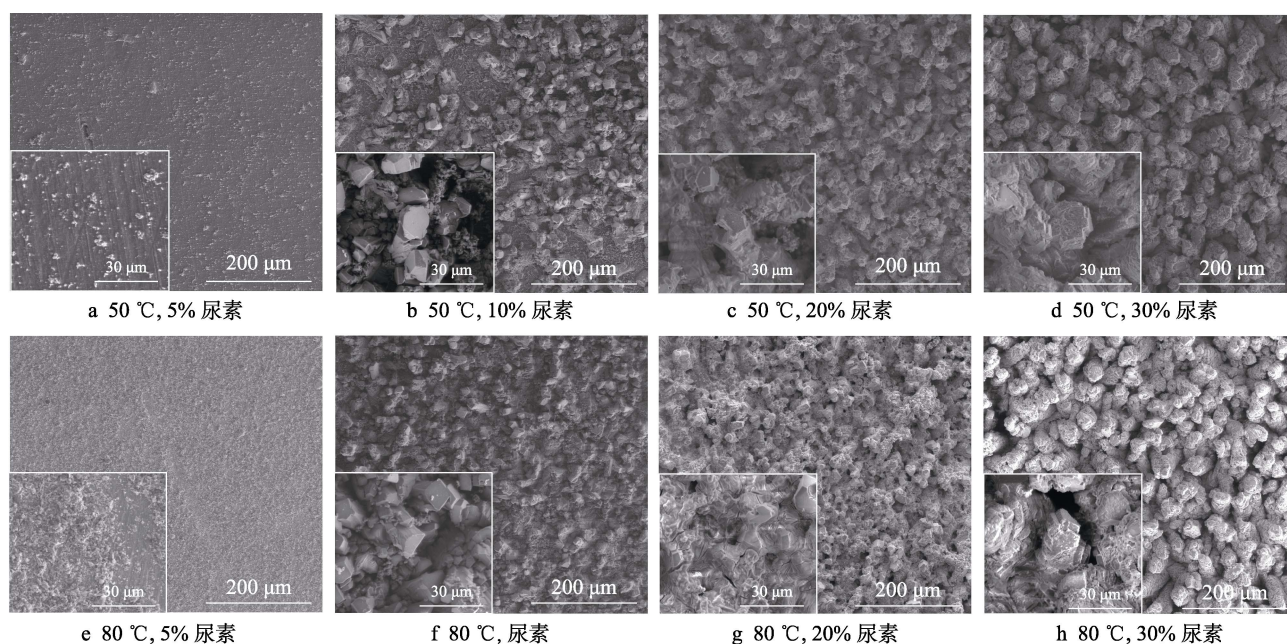


图 4 不同温度下 N80 钢在不同浓度尿素溶液中腐蚀产物表面微观形貌

Fig.4 Surface microscopic morphology of corrosion products of N80 steel in different concentrations of urea solution under different temperature: a) 50 °C, 5% urea solution; b) 50 °C, 10% urea solution; c) 50 °C, 20% urea solution; d) 50 °C, 30% urea solution; e) 80 °C, 5% urea solution; f) 80 °C, 10% urea solution; g) 80 °C, 20% urea solution; h) 80 °C, 30% urea solution

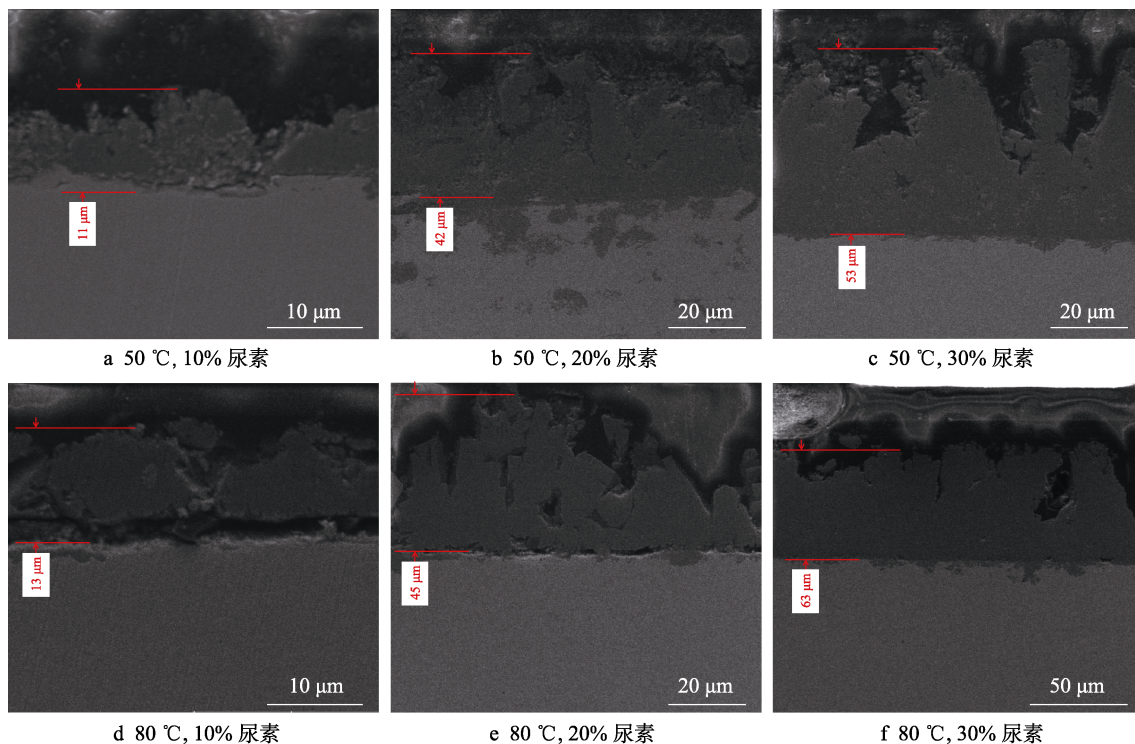


图 5 不同温度下 N80 钢在不同浓度尿素溶液中腐蚀产物截面微观形貌

Fig.5 Cross-sectional microscopic morphology of corrosion products of N80 steel in different concentrations of urea solution under different temperature: a) 50 °C, 10% urea solution; b) 50 °C, 20% urea solution; c) 50 °C, 30% urea solution; d) 80 °C, 10% urea solution; e) 80 °C, 20% urea solution; f) 80 °C, 30% urea solution

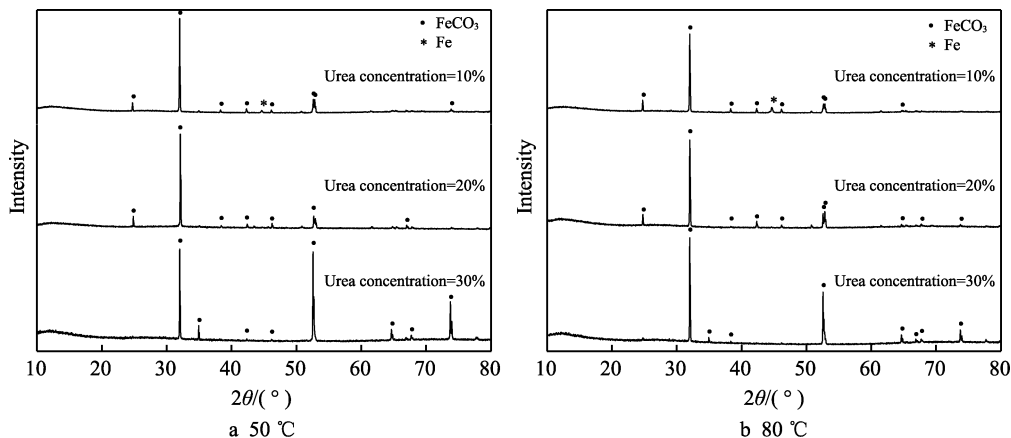


图 6 不同温度下 N80 钢在不同浓度尿素溶液中腐蚀产物 XRD 分析图谱

Fig.6 XRD analysis map of corrosion products of N80 steel in different concentrations of urea solution under different temperature

结果。从图中可以看出,当尿素质量分数为 10%时,腐蚀产物膜成分主要为 FeCO_3 ,并且存在 Fe;尿素质量分数大于 20%时,腐蚀产物膜成分为 FeCO_3 ;当尿素质量分数为 30%时, FeCO_3 衍射峰强度升高,说明 FeCO_3 结晶度提高^[28]。

2.1.4.2 XPS 分析

为进一步明确尿素溶液环境中 N80 钢表面腐蚀产物成分,选取在典型尿素溶液环境(温度为 50 °C、尿素质量分数为 20%)腐蚀 240 h 后的 N80 钢试样表面进行 X 射线光电子能谱分析(图 7),从图中可以

看出,N80 钢表面腐蚀产物曲线 Fe 2p_{3/2} 中,峰位为 709.5 eV 和 711.6 eV,分别对应于 Fe^{2+} 和 Fe_2O_3 ^[29]。O 1s 的拟合曲线表明,腐蚀产物对应为氧化物和 CO_3^{2-} ,其峰值分别对应于 530.5 eV 和 532.5 eV^[30]。N 1s 曲线中位于 399.3 eV 的峰位,对应为尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)^[31]。因此,在尿素溶液环境中,N80 钢表面腐蚀产物为 FeCO_3 、 Fe_2O_3 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 。 Fe_2O_3 的存在,可能是实验后在放置过程中,样品表面 Fe^{2+} 被空气氧化的结果^[32]。 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 的存在可能是 150 °C 条件下 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 未完全分解而在试样表面沉积的结果^[33]。

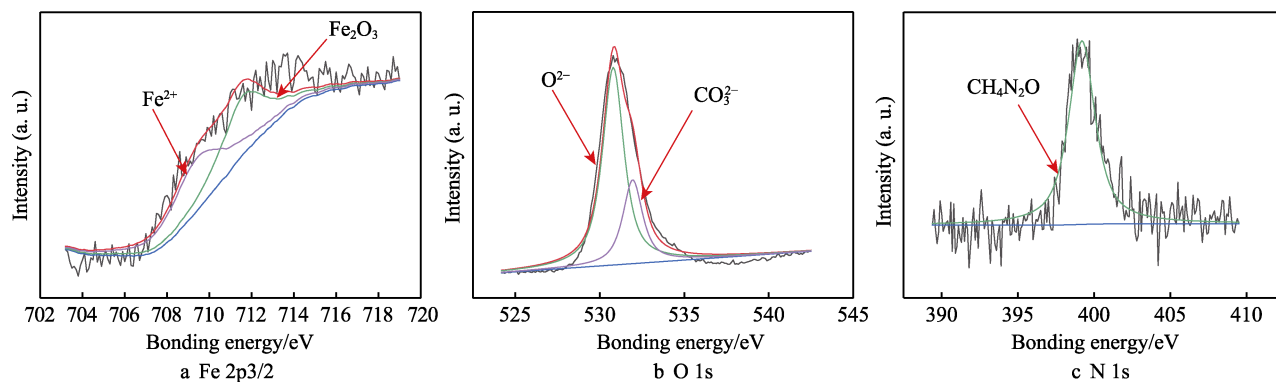


图 7 50 °C 下 N80 钢在 20% 尿素溶液环境中腐蚀产物的 XPS 分析图谱

Fig.7 XPS analysis spectra of corrosion products of N80 steel in 20% concentration of urea solution environment at 50 °C

2.2 尿素辅助稠油蒸汽吞吐采出井筒 (原油与尿素溶液交互作用下) 腐蚀特性分析

2.2.1 宏观腐蚀形貌分析

图 8~9 分别为 50 °C 和 80 °C 下, 不同比例原油与 30% 尿素溶液中 N80 钢去膜前宏观腐蚀形貌。由图可知, 试样表面皆被原油所覆盖。进一步观察可知, 试样表面并未生成大量的腐蚀产物, 说明腐蚀并不严重。

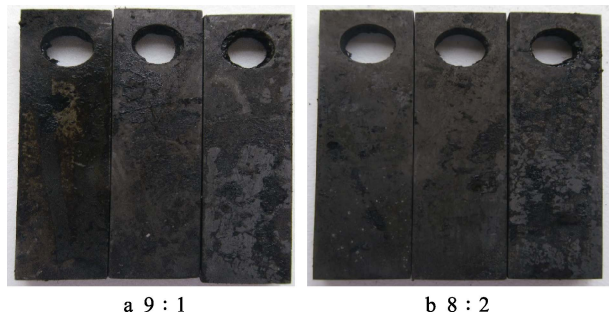


图 8 50 °C 下不同比例原油与 30% 尿素溶液中 N80 钢宏观腐蚀形貌

Fig.8 Macro corrosion morphology of N80 steel in different proportions of crude oil and 30% concentration of urea solution at 50 °C

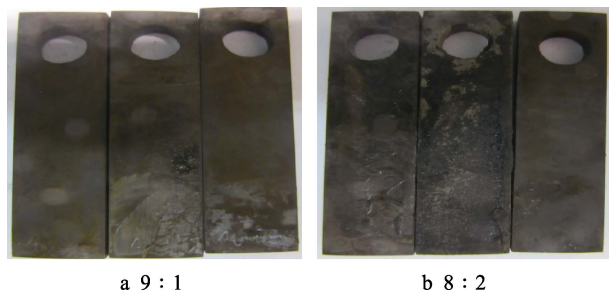


图 9 80 °C 下不同比例原油与 30% 尿素溶液中 N80 钢宏观腐蚀形貌

Fig.9 Macro corrosion morphology of N80 steel in different proportions of crude oil and 30% concentration of urea solution at 80 °C

2.2.2 腐蚀速率分析

图 10 为 N80 钢在不同比例原油与 30% 尿素溶液中腐蚀速率结果。由图可知, 在原油与 30% 尿素溶液比例为 9 : 1 条件下, 当温度为 80 °C 时, N80 钢的平均腐蚀速率为 0.049 mm/a; 当温度降低到 50 °C 时, N80 钢的平均腐蚀速率为 0.036 mm/a。腐蚀速率均小于油田腐蚀控制指标 0.076 mm/a^[34], 满足尿素辅助蒸汽吞吐采出井筒腐蚀控制要求。在原油与 30% 尿素溶液比例为 8 : 2 条件下, 当温度为 80 °C 时, N80 钢的平均腐蚀速率为 0.057 mm/a; 当温度降低到 50 °C 时, N80 钢的平均腐蚀速率为 0.043 mm/a。腐蚀速率均小于油田腐蚀控制指标 0.076 mm/a, 满足尿素辅助蒸汽吞吐采出井筒腐蚀控制要求。同纯 30% 尿素溶液相比, 当加入原油后, N80 钢的平均腐蚀速率皆有下降, 说明原油的掺入具有一定的缓蚀剂作用, 且随着原油加入量的增加 (由 8 : 2 变为 9 : 1), N80 钢的平均腐蚀速率降低。在相同浓度尿素溶液原油环境中, N80 钢在 80 °C 条件下比 50 °C 条件下平均腐蚀速率增大。

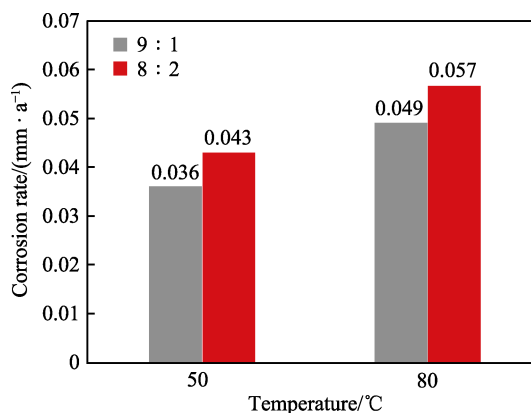


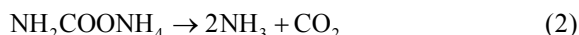
图 10 N80 钢在不同比例原油与 30% 尿素溶液中腐蚀速率

Fig.10 Corrosion rate of N80 steel in different proportions of crude oil and 30% concentration of urea solution

3 机理讨论

3.1 N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀机理

N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀机理如图 11 所示。从图中可以看出, 在 150 °C 高温条件下, 尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) 水解产生中间产物氨基甲酸铵 ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$) (式 (1)), $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 进一步分解产生 NH_3 和 CO_2 (式 (2))^[35]。当温度降低至 50 °C 或者 80 °C 时, NH_3 和 CO_2 发生逆反应生成 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ (式 (3)), $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 易溶于水, 水中的 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 电离生成 NH_2COO^- 和 NH_4^+ (式 (4))^[36]。另一方面, 溶解于水中的 NH_3 和 CO_2 发生电离, 并最终形成含有 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 NH_2COO^- 的尿素-甲铵 (氨基甲酸铵) 溶液, 不同于纯 CO_2 环境下水溶液中只有 CO_2 发生水解呈现酸性。由式 2 可知, 尿素水解所得最终产物 NH_3 量大于 CO_2 量, 且 NH_3 在水中的溶解度大于 CO_2 溶解度, 故尿素-甲铵溶液呈现弱碱性, 这与实验实际测得溶液 pH 值结果相符。



在氨水 (含 OH^-) 等碱性体系中, 溶液中的 OH^- 对碳钢类材料表面起钝化作用, 并在试样表面形成 OH-Fe-OH 形态的钝化膜^[37], 试样表面呈现出钝化特征, 故腐蚀速率较低。但是在碱性的尿素-甲铵溶液中, 强还原性离子 NH_2COO^- 吸附在 N80 钢表面, 排挤掉钝化膜中的 OH^- , 破坏了 N80 钢表面钝化膜的形成, 使其由钝化态转为活化态, 腐蚀速率提高^[17]。当尿素质量分数为 5% 时, 溶液中尿素含量较低, 尿素-甲铵溶液中 NH_2COO^- 含量较少, N80 钢表面钝化膜未被破坏, 故实验后试样仍呈现金属光泽, 腐蚀轻微, 为轻度腐蚀。随着尿素溶液浓度的升高, 尿素-甲铵溶液中 NH_2COO^- 含量增多, 破坏了 N80 钢表面钝化膜的形成, 从而转为活化腐蚀, 腐蚀程度增加。

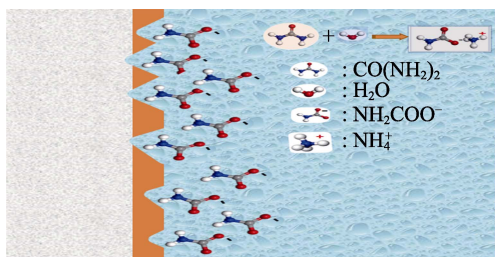


图 11 N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of corrosion mechanism of N80 steel in urea assisted heavy oil steam huff and puff environment

3.2 N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀产物成膜机理

N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀产物膜成膜机理如图 12 所示。从图中可以看出, 随着腐蚀的持续进行, 溶液中的 Fe^{2+} 增大, 在含 CO_2 的环境中 N80 钢表面将生成腐蚀产物膜, 其成膜机理主要包括: (1) 溶液中的反应; (2) 金属/膜界面的反应; (3) 膜/溶液界面的反应。其中, 溶液中反应主要为尿素的水解反应、 NH_3 和 CO_2 的电离反应; 金属/膜界面的反应主要包括 N80 钢的阳极反应, 生成 Fe^{2+} (式 (5)); 膜/溶液界面反应主要为腐蚀产物膜 FeCO_3 的沉积反应 (式 (6))^[22]。



$$S = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{sp}}} \quad (7)$$

式中: S 为过饱和度; $[\text{Fe}^{2+}]$ 为溶液中的瞬时浓度 (mol/L); $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为溶液中的瞬时浓度 (mol/L); K_{sp} 为 FeCO_3 的溶度积 (mol^2/L^2)。

FeCO_3 主要通过膜/溶解界面上的沉积反应 (式 (6)) 生成, 溶液中的过饱和度 (S) (式 (7)) 和临界过饱和度 (S_c) 是判定 FeCO_3 沉积与否的重要参数。当 $S > S_c$ 时, N80 钢表面会出现 FeCO_3 沉积, 且 $S \gg S_c$ 时, FeCO_3 的沉积速率越大^[38]。 S_c 的大小与溶液的 pH 值密切相关, 当溶液 pH 值增大时, S_c 减小, 有利于 FeCO_3 沉积^[39]。当溶液的 pH 值增大 1 个量级, FeCO_3 沉积所需要的 Fe^{2+} 的浓度减少了 99%^[40]。与纯 CO_2 腐蚀环境溶液呈酸性不同, 尿素溶液呈碱性, pH 值较大, 且随着溶液中尿素浓度增大, 溶液 pH 值升高 (表 2), 故 S_c 减小。另一方面, pH 值升高, 溶液中 HCO_3^- 的电离作用增强, CO_3^{2-} 含量增加, 且随着尿素溶液浓度的增大, 尿素-甲铵溶液对 N80 钢的腐蚀性增强, 故 Fe^{2+} 含量升高。因此, 随着尿素溶液

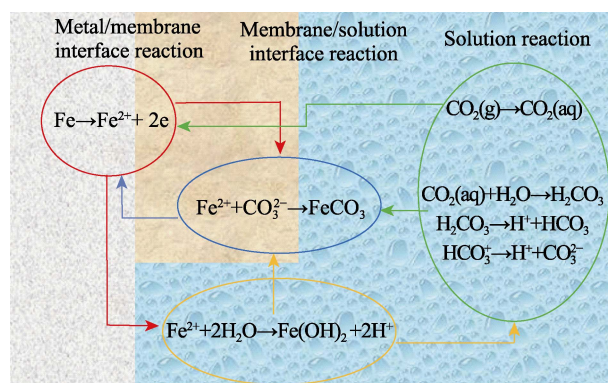


图 12 N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中腐蚀产物成膜机理示意图

Fig.12 Schematic diagram of film formation mechanism of corrosion products of N80 steel in urea assisted heavy oil steam huff and puff environment

浓度增加, 临界过饱和度(S_c)减小, 同时 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 含量增加, 过饱和度(S)增加, 两方面共同作用使得 FeCO_3 的沉积速率越大, 腐蚀产物膜越厚。 FeCO_3 腐蚀产物膜的生长速率为沉积速率与溶解速率的差值, 两者越接近, 生长速率越小, 直至达到平衡, 不再生长。 FeCO_3 腐蚀产物膜具有阴离子选择透过性^[41], 即可阻碍阳离子 Fe^{2+} 穿过膜层到达膜/溶液界面。 FeCO_3 腐蚀产物膜越厚, Fe^{2+} 到达膜/溶液界面的阻力越大, 界面处的 Fe^{2+} 浓度越低, 溶液中的过饱和度(S)趋于减小, 沉积速率减缓, 直到建立沉积-溶解平衡, 停止生长。因此, 随着尿素溶液浓度升高, 腐蚀产物膜厚度增加, 但是膜厚增长速率减小。

4 结论

1) 在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中, N80 钢在尿素溶液中呈现出均匀腐蚀特征, 且随着尿素溶液浓度增加和温度的升高, 平均腐蚀速率增大。N80 钢在尿素溶液中的表面腐蚀产物主要组份为 FeCO_3 , 且随着尿素溶液浓度的增大, 腐蚀产物膜厚度增加, 膜厚增长速率减小。

2) N80 钢在尿素辅助稠油蒸汽吞吐环境中的腐蚀机理主要为尿素-甲铵溶液引起的活化腐蚀。腐蚀产物成膜机理主要为溶液中的反应、金属/膜界面的反应以及膜/溶液界面的反应。

3) 对于尿素辅助稠油蒸汽吞吐采出井井筒而言, 在有原油存在下 30% 尿素溶液中 N80 钢的腐蚀速率低于 0.076 mm/a, 可满足采出井井筒腐蚀控制要求, 其原因是原油起到了一定的缓释剂作用, 且随着原油量的增加, 对 N80 钢的平均腐蚀速率降低。

4) 对于尿素辅助蒸汽吞吐提高采收率技术, 在满足井筒腐蚀控制要求的前提下, 现场试验方案的尿素质量分数可以高达 30%。

参考文献:

- [1] 于庆森, 木合塔尔, 董宏, 等. 新疆油田稠油油藏基于正交设计的尿素辅助蒸汽吞吐研究[J]. 石油地质与工程, 2019, 33(6): 77-80.
YU Qing-sen, MU H, DONG Hong, et al. Urea-Assisted Steam Stimulation Based on Orthogonal Design of Heavy Oil Reservoir in Xinjiang Oilfield[J]. Petroleum Geology and Engineering, 2019, 33(6): 77-80.
- [2] 李文会, 刘鹏程, 沈德煌, 等. 稠油油藏尿素泡沫辅助蒸汽驱三维物理模拟实验[J]. 油气地质与采收率, 2015, 22(4): 118-122.
LI Wen-hui, LIU Peng-cheng, SHEN De-huang, et al. Three-Dimension Physical Simulation Experiment of Urea-Foam Assisted Steam Flooding in Heavy Oil Reservoir[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015, 22(4): 118-122.
- [3] 连宇博, 翁华涛, 刘贵宾, 等. 注空气驱油过程中 N80 钢的腐蚀规律研究[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 112-117.
LIAN Yu-bo, WENG Hua-tao, LIU Gui-bin, et al. Corrosion Rule of N80 Carbon Steel during Air Injection Enhanced Oil Recovery[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 112-117.
- [4] 牛保伦, 林伟民, 邓瑞健, 等. 稠油油藏尿素辅助蒸汽驱特征研究[J]. 特种油气藏, 2014, 21(3): 83-86, 154.
NIU Bao-lun, LIN Wei-min, DENG Rui-jian, et al. Research on Characteristics of Urea Assisted Steam Flooding in Heavy Oil Reservoirs[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2014, 21(3): 83-86, 154.
- [5] 李文会, 刘鹏程, 沈德煌, 等. 稠油油藏尿素泡沫蒸汽驱油藏适应性试验[J]. 中国科技论文, 2015, 10(11): 1273-1277.
LI Wen-hui, LIU Peng-cheng, SHEN De-huang, et al. Experimental Evaluation of Reservoir Applicability of Carbamide and Foaming Agent Assisted Steam Flooding in Heavy Oil Reservoirs[J]. China Sciencepaper, 2015, 10(11): 1273-1277.
- [6] 张智, 丁剑, 李炎军, 等. CO_2 注采井油管柱服役安全状态评价方法[J]. 石油学报, 2020, 41(8): 991-1000.
ZHANG Zhi, DING Jian, LI Yan-jun, et al. Safety Evaluation Method for Service State of Tubing String in CO_2 Injection-Production Well[J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(8): 991-1000.
- [7] LI Y Z, XU N, LIU G R, et al. Crevice Corrosion of N80 Carbon Steel in CO_2 -Saturated Environment Containing Acetic Acid[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 426-437.
- [8] LI Jian-kuan, SUN Chong, ROOSTAEI M, et al. Role of Ca^{2+} in the CO_2 Corrosion Behavior and Film Characteristics of N80 Steel and Electroless Ni-P Coating at High Temperature and High Pressure[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267: 124618.
- [9] 石善志, 董宝军, 曾德智, 等. CO_2 辅助蒸汽驱对四种钢的腐蚀性能影响模拟[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2018, 40(4): 162-168.
SHI Shan-zhi, DONG Bao-jun, ZENG De-zhi, et al. Simulation of the Effect of Corrosion Performance of Four Types under CO_2 -Assisted Steam Flooding Conditions[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2018, 40(4): 162-168.
- [10] ZENG De-zhi, HUANG Zhi-yao, YU Zhi-ming, et al. Effects of CO_2 Gassy-Supercritical Phase Transition on Corrosion Behaviors of Carbon Steels in Saturated Vapor En-

- vironment[J]. Journal of Central South University, 2021, 28(2): 325-337.
- [11] 张星, 赵琳, 刘安庆, 等. 高温高压 CO₂ 驱采出液中 N80 碳钢局部腐蚀诱发机理[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(4): 36-42.
ZHANG Xing, ZHAO Lin, LIU An-qing, et al. Initiation of Localized Corrosion on N80 Carbon Steel in High-Pressure and High-Temperature CO₂ Enhanced Oil Recovery Production Fluids[J]. Corrosion & Protection, 2021, 42(4): 36-42.
- [12] 赵雪会, 黄伟, 张华礼, 等. 模拟油田 CO₂ 驱采出环境下管柱腐蚀规律研究[J]. 表面技术, 2019, 48(5): 1-8.
ZHAO Xue-hui, HUANG Wei, ZHANG Hua-li, et al. Corrosion Behavior of Tubing String in CO₂ Flooding Environment of Simulated Oil Field[J]. Surface Technology, 2019, 48(5): 1-8.
- [13] 李佳航, 王丹, 谢飞, 等. 油气管道的 CO₂ 腐蚀及防护研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 172-183.
LI Jia-hang, WANG Dan, XIE Fei, et al. Research Progress on CO₂ Corrosion and Protection of Oil and Gas Pipelines[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 172-183.
- [14] 周威, 花飞, 龚朝兵, 等. 污水汽提装置富氨气系统腐蚀原因及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2013, 30(1): 40-43.
ZHOU Wei, HUA Fei, GONG Chao-bing, et al. Cause Analysis of Corrosion in Rich Ammonia System of Sour Water Stripper and Countermeasures[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2013, 30(1): 40-43.
- [15] 朱伟, 陈强. 常压塔顶 NH₃ 和 HCl 气体的流动反应多物理场耦合研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2020, 37(3): 6-12.
ZHU Wei, CHEN Qiang. Investigation on Coupling of Multi-Physics in Flow Reaction between NH₃(g) and HCl(g) in Atmospheric Tower Overhead[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2020, 37(3): 6-12.
- [16] 张平柱, 陈童, 严峰鹤, 等. Inconel690 在 ETA/NH₃ 水化学环境中的均匀腐蚀行为研究[J]. 原子能科学技术, 2015, 49(3): 518-522.
ZHANG Ping-zhu, CHEN Tong, YAN Feng-he, et al. Study on General Corrosion Behaviors of Inconel690 in Simulation Environment with ETA/NH₃[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2015, 49(3): 518-522.
- [17] 田龙标, 朱志平, 张春雷, 等. 尿素对燃煤电厂水冷壁管 15CrMo 钢腐蚀特性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(2): 114-122.
TIAN Long-biao, ZHU Zhi-ping, ZHANG Chun-lei, et al. Urea Induced Corrosion of 15CrMo Steel for Water Cooled Wall Tubes in Coal-Fired Power Plants[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(2): 114-122.
- [18] 黄安然, 张伟, 王学林, 等. 铁素体不锈钢在高温尿素环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料研究学报, 2020, 34(9): 712-720.
HUANG An-ran, ZHANG Wei, WANG Xue-lin, et al. Corrosion Behavior of Ferritic Stainless Steel in High Temperature Urea Environment[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(9): 712-720.
- [19] EKHOLM K, TUURNA S, YLI-OLLI S. Boiler Tube Corrosion Caused by Urea Injection of SNCR System[J]. VTTs Research Information Portal, 2019, 6(3): 57-62.
- [20] 黄强. 地面集输管道在 CO₂/H₂S/O₂ 体系下的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 351-360.
HUANG Qiang. Research on Corrosion Behavior of Ground Gathering Pipeline under CO₂/H₂S/O₂ System[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 351-360.
- [21] 吴贵阳, 余华利, 闫静, 等. 井下油管腐蚀失效分析[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(2): 50-54.
WU Gui-yang, YU Hua-li, YAN Jing, et al. Corrosion Failure Analysis of Downhole Oil Tube[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2016, 45(2): 50-54.
- [22] NEŠIĆ S. Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines-a Review[J]. Corrosion Science, 2007, 49(12): 4308-4338.
- [23] 李岩岩, 刘丹, 朱光宇, 等. 超临界 CO₂ 环境中温度和流速对 N80 碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 35-41.
LI Yan-yan, LIU Dan, ZHU Guang-yu, et al. Effects of Temperature and Flow Velocity on the Corrosion Behavior of N80 Carbon Steel in Supercritical CO₂ Environment[J]. Surface Technology, 2020, 49(3): 35-41.
- [24] 明男希, 王岐山, 何川, 等. 温度对 X70 钢在含 CO₂ 地层水中腐蚀行为影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(2): 233-240.
MING Nan-xi, WANG Qi-shan, HE Chuan, et al. Effect of Temperature on Corrosion Behavior of X70 Steel in an Artificial CO₂-Containing Formation Water[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(2): 233-240.
- [25] 张国安, 路民旭, 吴荫顺. 碳钢高温高压 CO₂ 腐蚀产物膜的形成机制[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(12): 1216-1221.
ZHANG Guo-an, LU Min-xu, WU Yin-shun. Formation Mechanism of Corrosion Scales of Carbon Steel by CO₂ Corrosion under High Temperature and High Pressure[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(12): 1216-1221.

- [26] 白海涛, 王鹏涛, 姜博宇, 等. 超临界 CO_2 /原油/盐水环境中 J55 碳钢腐蚀机制研究[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 348-355.
BAI Hai-tao, WANG Peng-tao, JIANG Bo-yu, et al. Corrosion Mechanism of J55 Carbon Steel in Supercritical CO_2 /Crude Oil/Brine Environment[J]. Surface Technology, 2021, 50(12): 348-355.
- [27] 张雷, 霍飞飞, 国大鹏, 等. 碳钢 CO_2 腐蚀产物膜生长行为研究[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(15): 4089-4094.
ZHANG Lei, HUO Fei-fei, GUO Da-peng, et al. Growth Behavior of CO_2 Corrosion Scale on 16Mn Steel[J]. Science Technology and Engineering, 2008, 8(15): 4089-4094.
- [28] HONARVAR NAZARI M, ALLAHKARAM S R, KERMANI M B. The Effects of Temperature and pH on the Characteristics of Corrosion Product in CO_2 Corrosion of Grade X70 Steel[J]. Materials & Design, 2010, 31(7): 3559-3563.
- [29] DAI Zhen-xue, VISWANATHAN H, MIDDLETON R, et al. CO_2 Accounting and Risk Analysis for CO_2 Sequestration at Enhanced Oil Recovery Sites[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7546-7554.
- [30] RADZIUK D, MIKHALEVETS L, VOROKHTA M, et al. Sonochemical Formation of Copper/Iron-Modified Graphene Oxide Nanocomposites for Ketorolac Delivery[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(24): 6233-6245.
- [31] LEE T H, RABALAIS J W. X-Ray Photoelectron Spectra and Electronic Structure of some Diamine Compounds[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1977, 11(1): 123-127.
- [32] GUO Shao-qiang, XU Li-ning, ZHANG Lei, et al. Characterization of Corrosion Scale Formed on 3Cr Steel in CO_2 -Saturated Formation Water[J]. Corrosion Science, 2016, 110: 123-133.
- [33] 陈侠, 白凤霞, 庞腾, 等. ADC 废水中尿素的水解动力学研究[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(1): 38-42, 58.
CHEN Xia, BAI Feng-xia, PANG Teng, et al. Hydrolysis Kinetics of Urea in ADC Waste Water[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2019, 34(1): 38-42, 58.
- [34] SY/T 5329—2012, 碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法[S].
SY/T 5329—2012, Water Quality Standard and Practice for Analysis of Oilfield Injecting Waters in Clastic Reservoirs[S].
- [35] MAHALIK K, SAHU J N, PATWARDHAN A V, et al. Statistical Modelling and Optimization of Hydrolysis of Urea to Generate Ammonia for Flue Gas Conditioning[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 603-610.
- [36] 张波, 张向宇, 李明浩, 等. 火电厂尿素水解产品气输送问题分析[J]. 热力发电, 2015, 44(11): 114-117.
ZHANG Bo, ZHANG Xiang-yu, LI Ming-hao, et al. Problem Analysis for Transportation of Urea Hydrolysis Production Gas for Thermal Power Plants[J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(11): 114-117.
- [37] 王锐. 氨水介质中传热面对碳钢和不锈钢腐蚀行为的影响研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
WANG Rui. Study on the Effect of Heat Transfer Surface on Corrosion Behavior of Carbon Steel and Stainless Steel in Ammonia Medium[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [38] NESIC S. Effects of Multiphase Flow on Internal CO_2 Corrosion of Mild Steel Pipelines[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(7): 4098-4111.
- [39] WEI Liang, PANG Xiao-lu, LIU Chao, et al. Formation Mechanism and Protective Property of Corrosion Product Scale on X70 Steel under Supercritical CO_2 Environment[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 404-420.
- [40] DUGSTAD A, HEMMER H, SEIERSTEN M. Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation[J]. Corrosion, 2001, 57(4): 369-378.
- [41] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油套管钢 CO_2 腐蚀产物膜的力学性能[J]. 金属学报, 2003, 39(2): 175-181.
CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Mechanical Properties of CO_2 Corrosion Scale on N80 Well Tube Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(2): 175-181.

责任编辑: 万长清