

# 油气田金属设备硫化氢腐蚀行为研究

程姗姗 王金刚 王治国

(西安石油大学 机械工程学院, 陕西 西安 710065)

**摘 要:**随着含硫化氢腐蚀介质油气田相继被发现开发,硫化氢对油气田金属设备的腐蚀问题也日益严重。为了防止和控制硫化氢对油田金属设备的腐蚀,选取油田常用的 20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢和 TA2 钢,采用浸泡试验分析了 4 种常用钢在硫化氢环境下的均匀腐蚀行为,采用电化学试验分析了 4 种常用钢在硫化氢环境下的点蚀行为。综合分析两种试验结果发现:4 种常用钢在饱和硫化氢溶液中的耐腐蚀能力由 20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢和 TA2 钢依次增强,其中 1Cr18Ni9Ti 钢在饱和硫化氢溶液中表现出明显的钝化趋势,采取相关的阳极极化措施可达到很好的防腐效果;316L 钢和 20<sup>#</sup> 钢在饱和硫化氢溶液中的阴极极化率较大,采用阴极保护措施可以达到防腐的目的。

**关键词:**油气田;金属设备;硫化氢腐蚀;防腐浸泡试验;电化学试验

**中图分类号:**TE983 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0890(2011)01-0032-04

## Hydrogen Sulfide Corrosion of Metal Equipment in Oil and Gas Field

Cheng Shanshan Wang Jingang Wang Zhiguo

(School of Mechanical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi, 710065, China)

**Abstract:** With the increase of exploration and development of oil and gas fields containing hydrogen sulfide, the problem of hydrogen sulfide corrosion to metal equipment is becoming progressively serious. In order to prevent and control the hydrogen sulfide corrosion in oilfield, the uniform corrosion behavior of commonly used AISI 1020, 1Cr18Ni9Ti, 316L, and TA2 steel were investigated under H<sub>2</sub>S with immersion test. The electrochemical experimental method was used to analyze the spot corrosion behavior. Experimental results indicate that the corrosion resistance of the four selected materials in increasing order is AISI 1020 steel, 1Cr18Ni9Ti, 316L and TA2 steel. 1Cr18Ni9Ti showed an obvious passivation trend. Good corrosion resistance performance should be expected after using anodic polarization. In contrast, cathodic protection can achieve the purpose of corrosion protection since the cathodic polarization rate of 316L and AISI 1020 steel in saturated hydrogen sulfide solution is very high.

**Key words:** oil and gas field; metal equipment; hydrogen sulfide corrosion; soaking experiment; electrochemical test

随着石油与天然气勘探开发的不断深入,含 H<sub>2</sub>S 腐蚀介质的油气田被相继发现。在这些油气田的开发过程中,钻井、采油、采气、集输工程使用的金属设备都伴随着 H<sub>2</sub>S 的腐蚀<sup>[1-5]</sup>。H<sub>2</sub>S 不仅会造成严重的全面腐蚀,还会发生氢致开裂(HIC)和应力腐蚀开裂(SCC)等局部腐蚀形式,湿 H<sub>2</sub>S 应力腐蚀开裂所引起的事故往往是突发的,并且是灾难性的<sup>[6-7]</sup>。20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢、TA2 钢都是油田设备常用钢,因此,开展相关的 H<sub>2</sub>S 应力腐蚀行为研究,对今后在实践中采取相应的防腐措施,对于减少和避免灾害性事故的发生具有重要的现实意义。笔者应用

饱和 H<sub>2</sub>S 溶液浸泡试验和电化学试验方法对以上 4 种常用钢的 H<sub>2</sub>S 腐蚀行为进行了综合评价。

### 1 4 种常用钢的化学成分

20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢和 316L 钢的化学成分见表

收稿日期:2010-11-28;改回日期:2010-12-28

作者简介:程姗姗(1985—),女,山东菏泽人,2009 年毕业于西安石油大学过程装备与控制工程专业,化工机械专业在读硕士研究生。

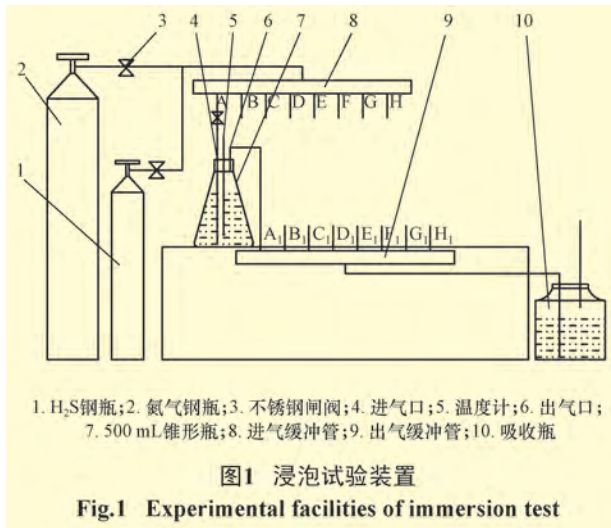
联系方式:(029)88382609,css.1944@163.com

1. TA2 钢的化学成分为:Ti 99.435%,Fe 0.250%, C 0.020%,N 0.030%,O 0.250%,H 0.015%。

表 1 20# 钢、1Cr18Ni9Ti 钢和 316L 钢的化学成分									
Table 1 Chemical composition of experimental materials									%
钢的种类	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
20#	99.090 7	0.187	0.190	0.487	0.013 3	0.032 0			
316L	66.565 7	0.014	0.600	0.800	0.013 0	0.007 3	17.14	12.58	2.28
1Cr18Ni9Ti	70.057 0	0.080	0.870	0.770		0.013 0	17.27	10.34	0.60

2 浸泡试验

参照文献[8]中的方法进行浸泡试验,试验装置如图 1 所示。



2.1 试验步骤

**试样制备** 将奥氏体不锈钢 316L、1Cr18Ni9Ti 和 TA2 加工成  $\phi 8.0\text{ mm}\times 30.0\text{ mm}$  的圆柱体, 20# 钢加工成  $\phi 20.0\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}\times 30.0\text{ mm}$  圆弧钢管的四分之一,并用金相砂纸逐级打磨至 800 号,然后用无水乙醇丙酮混合溶液清洗,干燥待用。

**试验标准溶液制备** 采用美国腐蚀工程师协会标准 NACE TM0177—2005 中的腐蚀溶液(A 溶液):用蒸馏水配置含有 5.0%NaCl 和 0.5%冰乙酸的溶液,试验时溶液中先通入氮气将溶液中的氧气排尽后再持续通入硫化氢气体。

**试验方法** 采用失重方法测量和评价腐蚀速度,所用测量仪器为高精度电子分析天平( $<0.1\text{ mg}$ );采用化学清洗+机械清洗法去除腐蚀试样表面的腐蚀产物,这样可以避免基体发生腐蚀,以确保腐蚀数据的可靠性;采用外热式加热方法,用数

字显示的恒温水浴锅控制介质温度为室温。其余各项内容和操作均按腐蚀失重法试验标准执行,分别测试试样浸泡 24、48、60、96 h 后的失重,最终绘制出 4 种常用钢材在模拟试验条件下的腐蚀失重曲线。

2.2 浸泡试验结果分析

图 2 为常温下 4 种钢在饱和硫化氢溶液中的腐蚀失重曲线。

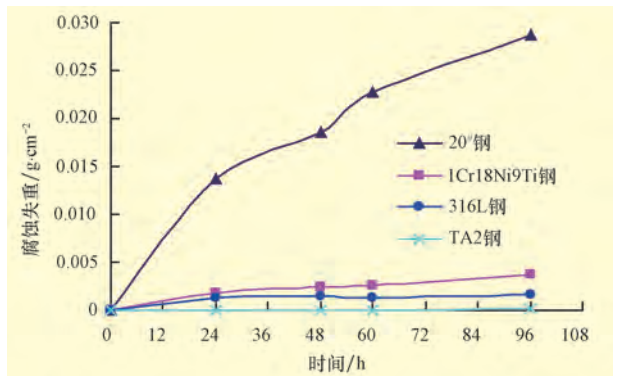


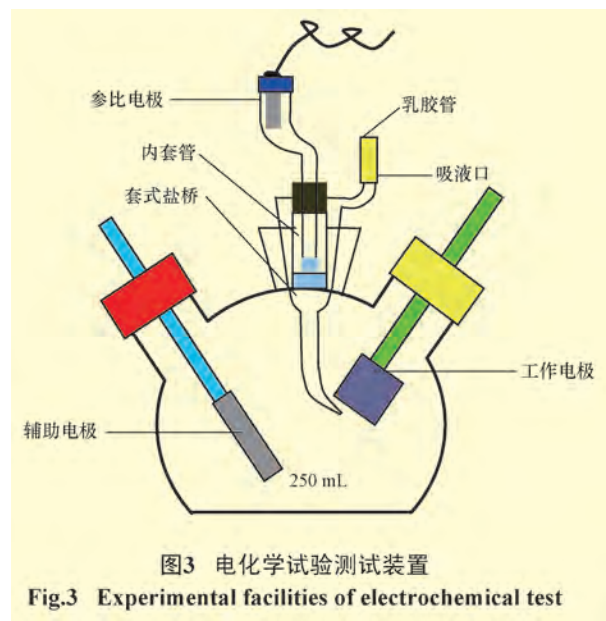
图2 常温下4种钢在饱和硫化氢溶液中的腐蚀失重-时间曲线

Fig.2 Weight loss-time curve of experimental materials at room temperature in saturated hydrogen sulfide solution

从图 2 可以看出,4 种钢的抗硫化氢腐蚀性能从 20# 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢到 TA2 钢依次增强。20# 钢抗硫化氢腐蚀能力最差,而 1Cr18Ni9Ti 钢和 316L 钢由于添加了合金元素,改善了钢的金相组织,避免了粗大碳化物的形成,细化了晶粒的作用。其中 Ni 促使合金钢形成稳定奥氏体组织,Cr 可以提高钢的强度、硬度、高温力学性能,使钢具有良好的抗腐蚀性和抗氧化性,Mo 的加入可以提高钢的淬透性、抗氢蚀性和在水中的耐蚀性;另外 Mo、Cr 还会降低 C 的扩散速度,改变表面电极电位或在 H<sub>2</sub>S 溶液中形成致密的钝化膜,从而阻碍 H 的扩散进入<sup>[9]</sup>,使 1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢的抗腐蚀能力明显提高,TA2 钢以 Ti 作为基体,只有轻微的腐蚀,抗硫化氢腐蚀能力最强。

3 电化学试验

采用 CS300 型电化学测试系统进行极化曲线测量<sup>[10]</sup>,采用 CorrTest 软件进行测量控制和数据分析,温度由恒温水浴控制为常温。测试采用三电极系统,将工作电极安装在装有 250 mL 介质的四口烧瓶上,与 Pt 辅助电极、饱和甘汞电极组成三电极体系。



3.1 试验步骤

**试样制备** 将奥氏体不锈钢 316L、1Cr18Ni9Ti、TA2 切割加工成  $\phi 8.0\text{ mm} \times 30.0\text{ mm}$  的圆柱体,20# 钢切割加工成  $\phi 20.0\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 30.0\text{ mm}$  的圆弧钢管的四分之一,并用金相砂纸逐级打磨至 800 号,然后用无水乙醇丙酮混合溶液清洗,用电吹风吹干待用。在试件的非试验端面上锡焊一根铜导线,放在  $\phi 15.0\text{ mm} \times 1.0\text{ mm} \times 30.0\text{ mm}$  的硬塑料管中,然后用环氧树脂和固化剂(环氧树脂和固化剂的比例为 100 : 25~30)进行镶嵌,镶嵌时暴露出试样端面,并保证端面与镶嵌材料之间没有缝隙。暴露端面用金相砂纸逐级打磨,然后用无水乙醇和丙酮溶液清洗去脂,再用去离子水冲洗,放入干燥器内待用。

盐桥的连通过程为:1)先通过洗耳球从乳胶管口将饱和硫化氢溶液吸入到盐桥内,并将其充满;2)取约 3 mL 溶液到内套管内;3)将参比电极先插入有孔橡皮塞或乳胶管中,然后一起塞入内玻璃套管,通过负压使内孔溶液不致通过多孔砂芯泄漏;约 1~3 min 后,内外溶液经多孔陶瓷连通,并形成电

回路。

**详细步骤** 将试样工作表面全浸入试验溶液,浸泡 15~50 min,电极插头的黑色护套夹与工作电极相连,红色护套夹与辅助电极相连,黄色护套夹与参比电极相连,电位测量选择开关置于“参比”位置,数字表显示即为参比电极相对于工作电极的开路电位,待电位稳定后进行测量。先测试试样的腐蚀电位,时间为 1 000 s,待电位稳定后,从自然电位开始,进行动电位扫描,扫描速率为 0.5 mV/s,初始电位为 -100 mV,终止电位为 100 mV(均相对开路电位)。当极化电流密度大于 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 后,或者小于 -0.1 mA/cm<sup>2</sup> 时,扫描会自动终止。

3.2 结果分析

图 4 为常温下 4 种钢在饱和硫化氢溶液中的极化曲线。表 2 为常温下 4 种钢在饱和硫化氢溶液中的极化参数。

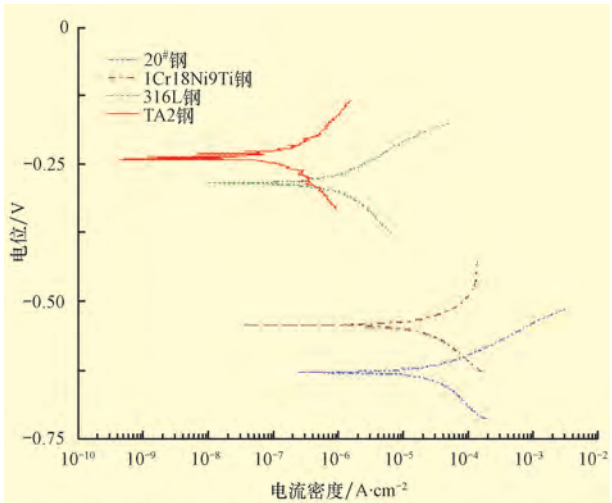


图4 常温下4种钢在饱和硫化氢溶液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of experimental materials at room temperature in saturated hydrogen sulfide solution

表 2 常温下 4 种材料在饱和硫化氢溶液中的极化参数  
Table 2 Polarization parameters of experimental materials at room temperature in saturated hydrogen sulfide solution

钢的种类	拟合精度	Tafel $b_a$ /mV	Tafel $b_c$ /mV	腐蚀电流密度/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
20#	1.00	57.65	124.48	0.036 50	0.425 1
1Cr18Ni9Ti	0.99	69.54	90.91	0.028 80	0.333 9
316L	0.98	65.04	99.95	0.001 02	0.011 7
TA2	0.80	47.10	240.90	0.000 19	0.002 2

注: Tafel  $b_a$ 、Tafel  $b_c$  分别为用常用对数表示的阴极和阳极的 Tafel 斜率。

从表 2 和图 4 可以看出,常温下 4 种钢在饱和硫化氢溶液中的腐蚀电流密度从 20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢到 TA2 钢依次降低,即抗硫化氢腐蚀能力依次增强。TA2 钢的抗硫化氢腐蚀能力最强,表现出一定的钝化趋势,但因其价格较其他材料高出很多,应用受到限制。其中 1Cr18Ni9Ti 钢的阳极极化率急剧增大,表现出明显的钝化现象,虽然其腐蚀电流密度较 316L 钢和 TA2 钢大,但是若采取适当的阳极极化措施也可以达到很好的防腐效果。316L 钢、20<sup>#</sup> 钢则是阴极极化率较大,即腐蚀介质对腐蚀速率影响较大,故可采用阴极保护措施,如添加缓蚀剂等。

## 4 结 论

1) 常温下 4 种钢在饱和硫化氢溶液中的耐腐蚀能力从 20<sup>#</sup> 钢、1Cr18Ni9Ti 钢、316L 钢到 TA2 钢依次增强。

2) 1Cr18Ni9Ti 钢在饱和硫化氢溶液中的阳极极化率急剧增大,表现出明显的钝化趋势,若采取适当的阳极极化措施可以达到很好的防腐效果。

3) 316L 钢和 20<sup>#</sup> 钢在饱和硫化氢溶液中阴极极化率较大,即腐蚀介质如硫化氢浓度、pH 值等对腐蚀速率影响较大,故可采用阴极保护措施,如添加缓蚀剂等。

## 参 考 文 献

[1] 刘伟,蒲晓林,白小东,等.油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J].石油钻探技术,2008,36(1):83-86.  
Liu Wei, Pu Xiaolin, Bai Xiaodong, et al. Development of hydrogen sulfide corrosion and prevention[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2008, 36(1): 83-86.

[2] 李东霞,王克锋,苏玉亮.油气田开采过程中 H<sub>2</sub>S 腐蚀影响因素研究[J].石油钻探技术,2010,38(1):93-96.  
Li Dongxia, Wang Kefeng, Su Yuliang. Factors affecting H<sub>2</sub>S corrosion in the process of oil and gas exploitation[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2010, 38(1): 93-96.

[3] 侯立中,吴俊霞.腐蚀引起钻柱刺漏的机理分析及预防措施[J].石油钻探技术,2006,34(2):26-28.  
Hou Lizhong, Wu Junxia. Mechanism analysis and preventive measures of drill string washout cause by crossion[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2006, 34(2): 26-28.

[4] 张星,李兆敏,马新忠,等.深井油管 H<sub>2</sub>S 应力腐蚀实验研究[J].石油勘探与开发,2004,31(6):95-97.  
Zhang Xing, Li Zhaomin, Ma Xinzhong, et al. Experiment on stress corrosion of tube in deep well[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(6): 95-97.

[5] 戴金星,胡见义,贾承造,等.科学安全勘探开发高含硫化氢天然气田的建议[J].石油勘探与开发,2004,31(2):1-4.  
Dai Jinxing, Hu Jianyi, Jia Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safely exploring an developing high H<sub>2</sub>S gas field[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4.

[6] 王正则.炼油设备中的湿硫化氢腐蚀(2)[J].炼油设计,1995,21(1):36-39,41.  
Wang Zhengze. Corrosion caused by wet H<sub>2</sub>S in refining equipment(2)[J]. Petroleum Refinery Engineering, 1995, 21(1): 36-39,41.

[7] 王维宗,贾鹏林,许适群.湿硫化氢环境中腐蚀失效实例及对策[J].石油化工腐蚀与防护,2001,18(2):7-13.  
Wang Weizong, Jia Penglin, Xu Shiqun. Case of corrosion failure in wet hydrogen sulfide environment and countermeasures[J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2001, 18(2): 7-13.

[8] GB 10124—1988 金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验方法[S].  
GB 10124—1988 Metals materials-uniform corrosion-methods of laboratory immersion testing[S].

[9] 左禹,张树霞.1Cr18Ni9Ti 不锈钢在硫化氢水溶液中的台阶状应力腐蚀破裂[J].北京化工学院学报:自然科学版,1994,21(4):58-64.  
Zuo Yu, Zhang Shuxia. Stepwise stress corrosion cracking of 1Cr18Ni9Ti stainless steel in aqueous H<sub>2</sub>S solution[J]. Journal of Beijing Institute of Chemical Technology: Natural Science, 1994, 21(4): 58-64.

[10] 刘永辉.电化学测试技术[M].航空工业出版社,1992:122-130.  
Liu Yonghui. Electrochemical testing technology[M]. Aviation Industry Press, 1992:122-130.

## 吉深 1 井直井分层压裂取得成功

吉深 1 井是一口风险探井,部署在吐哈盆地台北凹陷丘东洼陷温吉桑构造带,属于致密砂岩油藏,其钻探目的是探索、开展大型压裂技术攻关,以实现台北凹陷南部斜坡区致密砂岩气商业突破与天然气储量规模增长。该井从开钻到完钻,历时近 3 个月,完钻井深 4 170 m,钻探过程中油气显示良好。吐哈油田对吉深 1 井测井解释气层段实施了四级压裂、合层开采技术攻关,压裂后采用  $\phi 6.0$  mm 油嘴求产,日产油  $3.03\text{ m}^3$ 、天然气  $1.00 \times 10^4\text{ m}^3$ 。吉深 1 井压裂求产获得成功,标志着吐哈油田在致密砂岩气的勘探取得了突破。