醋酸对碳钢CO_2腐蚀的影响

李林辉[1,2] 龚 兵[1] 袁 勇[3] 崔 磊[1,2] 施岱艳[1,2] 姜 放[1,2] 廖 芸[1,2] 鲜 宁[1,2]

1.中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司，四川 成都 610041；

2.中国石油天然气集团公司石油管力学和环境行为重点实验室，四川 成都 610041；

3.中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院，四川 成都 610041

摘 要：综述了油气集输管道内醋酸对醋酸 CO_2 腐蚀的影响研究，阐述了油气田 CO_2 腐蚀、醋酸腐蚀、醋酸对 CO_2 腐蚀的影响、CO_2 与醋酸共存体系的腐蚀防护等。近年来的研究表明，醋酸在非常低的浓度下会对 CO_2 的腐蚀产生影响。醋酸和醋酸盐都会提高 CO_2 的腐蚀速率。原因在于醋酸与铁结合形成醋酸铁而使碳酸铁从管道表面脱离，使得碳酸铁膜变薄，腐蚀速率提高。用半球腐蚀模型展示了醋酸促进 CO_2 局部腐蚀，尤其是点蚀的发展过程。在归纳总结现有研究进展的基础上，提出了有待进一步研究的技术问题。

关键词：醋酸；CO_2 腐蚀；醋酸腐蚀

DOI：10.3969/j.issn.1006-5539.2014.03.014

0 前言

早在 1944 年，人们就在油气集输管道内发现了有机酸[1]。研究发现，在某些条件下，低分子量的有机酸（甲酸、醋酸及丙酸）是造成碳钢管线失效的主要因素之一，而醋酸在这些低分子量有机酸中所占比例最高，达到 50% ~90%[2]。

CO_2 腐蚀是油气生产中遇到的最普遍的一种浸蚀形式[3]，在使用碳钢和低碳钢的场合，它可能导致较高的腐蚀速率和严重的局部腐蚀。CO_2 腐蚀可使得管道和设备发生早期腐蚀失效，使油气井的寿命远远低于设计寿命。国内外关于 CO_2 腐蚀的研究较多，但都是在不含有机酸条件下进行的。在 CO_2 腐蚀的环境中，即使存在少量醋酸，材料的腐蚀也会变得非常复杂。

国外从 20 世纪末就开始注意到醋酸对 CO_2 腐蚀的影响，有少量的理论研究和实验研究报道[4-9]。而国内在这方面的关注还不够，相关研究极少[10-11]。为此，就醋酸对 CO_2 腐蚀的影响及 CO_2/醋酸体系的腐蚀防护研究进展进行综述。

1 CO_2 腐蚀

学界对 CO_2 的腐蚀机理及其影响因素（如分压、温度、pH 值、油水比等）进行了大量研究。CO_2 溶于水与水结合形成碳酸：

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2 \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (2)$$

碳酸在水中分解形成碳酸氢根，并可进一步分解形成碳酸根：

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

$$HCO_3^{-1} \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (4)$$

钢铁在 CO_2 水溶液中腐蚀的基本过程的阳极反应：

$$Fe + OH^- \rightarrow FeOH + e \quad (5)$$

$$FeOH \rightarrow FeOH^+ + e \quad (6)$$

$$FeOH^+ \rightarrow Fe^{2+} + OH^- \quad (7)$$

在碳钢的 CO_2腐蚀过程中，则可能发生两种阴极反应：

$$FeCO_3 + e^- \rightarrow H + HCO_3^- \quad (8)$$

收稿日期：2013-12-08

基金项目：国家重大科技专项“大型油气田及煤层气开发”（2011ZX-05059）

作者简介：李林辉（1977-），男，四川泸州人，高级工程师，博士，主要从事材料与内防腐研究。

$$H^+ + e^- \rightarrow H \quad (9)$$

式(8)的反应速率依赖于溶液体系中 CO_2 的含量，而式(9)依赖于溶液的 pH 值，两种反应都会在水溶液中产生 H_2。反应中的电子由铁的溶解提供：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (10)$$

普遍认为，在高 CO_2 分压和高 pH 值时，CO_2 的直接还原反应占据优势，而在低 CO_2 分压和低 pH 值时，氢的还原反应占优势。

在相同的 pH 值下，含 CO_2 介质的腐蚀性比强酸(如盐酸、硫酸)的腐蚀性强。当铁在 CO_2 的饱和水溶液中被腐蚀时，碳酸亚铁可能过饱和而沉淀在管壁形成具有保护性的碳酸亚铁膜。由于输送介质在管道中的流动并不均匀，腐蚀产物或其它生物膜在钢铁表面不同区域覆盖度不同。由此，不同覆盖度的区域之间形成了具有很强自催化特性的腐蚀电偶或闭塞电池。这使得 CO_2 腐蚀破坏往往是由局部腐蚀造成，其局部腐蚀现象主要包括点蚀、台地浸蚀、流动诱导局部腐蚀等[7,12]。

2　醋酸腐蚀

在油气田现场，醋酸腐蚀之所以被忽略是因为在水质分析中没有专门检测醋酸根离子，醋酸根的浓度被错误计算到了碳酸氢根的浓度中[13]。醋酸的腐蚀性在有机酸中仅次于甲酸，其离解程度比无机酸弱得多。检验油气井产出物中是否含有醋酸，可将产出物进行气相色谱分析，即可获知醋酸存在与否及其含量。对油气田醋酸腐蚀的认识来自于气田现场输气管线的顶部腐蚀研究。当输送介质中含有醋酸时，醋酸一部分进入气相，一部分溶解在水中。水溶液中的醋酸解离为醋酸根离子和氢离子：

$$HAc\ (g) \rightarrow HAc \quad (11)$$

$$HAc \rightarrow H^+ + Ac^- \quad (12)$$

醋酸与铁反应，生成醋酸铁盐，而醋酸铁高度溶于水，不易形成具有保护性的醋酸铁膜，湿气管道底部更易积水，有利于腐蚀的发展，醋酸的腐蚀首先发生在湿气管道底部。结露条件下，在管道顶部形成连续的薄液膜或单独的小液珠，气相的醋酸溶解其中易使其饱和，从而产生局部电化学腐蚀，宏观上表现为顶部腐蚀。虽然管道的内腐蚀可以使用缓蚀剂进行抑制，但缓蚀剂很难达到管道顶部，不易控制对管道顶部的腐蚀。在较高温度条件下，任何浓度的醋酸溶液均对铸铁及碳钢产生强烈的腐蚀作用，高温时腐蚀尤为剧烈。

3　醋酸对 CO_2 腐蚀的影响

在油气田开采或集输过程中即使有少量醋酸存在，含 CO_2 的管线材料腐蚀也会变得更加复杂。近来研究表明[13]，醋酸对 CO_2 碳钢腐蚀的腐蚀速率有显著影响。由于质子的还原作用，游离态或结合态的醋酸均会促进碳钢表面的阴极反应。

Crolet J L 等人[1]发现，醋酸在非常低的浓度(低至 6×10^6~60×10^6)下就会对 CO_2 的腐蚀产生影响。他们认为醋酸的存在提高了 CO_2 的腐蚀速率，这是由于碳酸氢根和醋酸根的浓度比发生了“逆转”，在这个逆转点，醋酸相对碳酸更占优势，是酸的主要来源。Hedges B 等人[4]研究发现，醋酸和醋酸盐都会提高 CO_2 的腐蚀速率，这是由于醋酸与铁结合形成醋酸铁而使碳酸铁从管道表面脱离，使得碳酸铁膜变薄，腐蚀速率提高。不同的是醋酸使溶液的 pH 值降低而醋酸盐使 pH 值升高，pH 值的降低更有利于电化学腐蚀的进行。钱进森等人[14]指出：在高温高压及醋酸环境中，N80 钢在 CO_2 腐蚀环境中腐蚀速率较高，而在含醋酸的 H_2S/CO_2 环境中腐蚀速率提高，发生局部腐蚀的倾向性增大。

刘东等人[10]研究了在 50 ℃下的 1% NaCl 溶液(充 CO_2 至饱和)中乙酸对碳钢的电化学腐蚀行为的影响。研究发现醋酸能够直接在电极表面还原，使阴极极限电流增加，而阳极反应机理未改变，但能够加速阳极溶解过程。George K 等人[9]用电化学技术和失重分析研究了在醋酸和 CO_2 共存腐蚀介质中低碳钢的腐蚀行为。电化学实验结果表明，醋酸的存在主要影响阴极反应，当浓度较高时，随温度升高乙酸的影响更为明显。低 pH 值时，未解离的醋酸是腐蚀速率上升的主要因素。由于醋酸铁盐的溶解度很高，因而很难形成具有保护性的醋酸铁盐垢。曾有学者认为有机酸的存在影响了碳酸铁膜的保护性，最近研究表明，有机酸存在时保护性膜的消失与 pH 值的降低有关[13]，相关影响还有待深入研究。

CO_2 的腐蚀破坏往往是由局部腐蚀造成，当醋酸存在时，醋酸会促进局部腐蚀尤其是点蚀的发展。CO_2 和醋酸共存的水溶液体系中，点蚀的发展见图 1。在含有 CO_2 腐蚀介质的点蚀坑中，醋酸的腐蚀存在一个临界深度(L_c)，L_c 的大小与点蚀坑的直径相关。达到 L_c 后，由于醋酸被消耗且因为分散限制而难以得到补充，腐蚀难以继续深入。此时，快速溶解区域由底部向点蚀坑侧面转移并发展到蚀坑嘴，最终形成半球形的腐蚀形貌，蚀坑嘴和蚀坑底部的电势差和浓度梯度消失，点蚀的发展失去了驱动力，腐蚀形式又表现为均匀腐蚀。

尽管上述学者开展了醋酸对 CO_2 腐蚀影响的系列研究，但仍存在很多问题亟待解决：如何快速、便捷地测试出油气田产出水中是否含有醋酸及醋酸的浓度；高温、高压下醋酸如何影响 CO_2 腐蚀的腐蚀过程；醋酸对 CO_2 腐蚀过程的主要影响因素是什么；醋酸的存在对 CO_2 腐蚀防护体系保护效果的影响；如何减小醋酸对 CO_2 腐蚀的影响，等等。研究醋酸对 CO_2 腐蚀的影响，对油气田开发的材料选

择、腐蚀预测与腐蚀控制、安全生产等有重要影响。

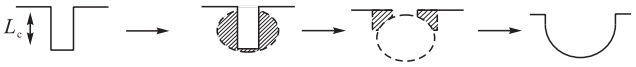

图 1 CO_2 和醋酸共存体系点蚀的半球形发展趋势

4 CO_2 与醋酸共存体系的腐蚀防护

在石油及天然气井酸化工艺中，醋酸是应用最多的有机酸。在井下高温高压的作业条件下，醋酸对碳钢有腐蚀破坏作用。在集输管线中，醋酸主要引起管线的局部腐蚀，尤其是当 CO_2 腐蚀存在时。广大学者对醋酸或者 CO_2 单一存在时的防护研究较多，相对也比较成熟。但在油气集输条件下，CO_2、醋酸共存体系的腐蚀防护研究较少。对 CO_2、醋酸共存体系，我们在考虑材料选择的同时，还要考虑常用的 CO_2 缓蚀剂是否能有效抑制醋酸、CO_2 共存时的腐蚀。

在原油集输管道内，含水量低时，含醋酸、CO_2 产出水被原油乳化，原油对管道起到了很好的保护作用，腐蚀并不明显；随含水量的升高，含醋酸、CO_2 产出水不能全被原油乳化，管道腐蚀速率提高，局部腐蚀引起腐蚀穿孔的风险增大，此时需要加强水质分析和腐蚀监测，随集输介质组成的变化及时调整防腐措施。对含有 CO_2、醋酸的天然气集输管道，需要考虑不同浓度醋酸在不同温度、压力下对 CO_2 腐蚀的影响，相应调整缓蚀剂的加量甚至改变缓蚀剂的类型，重点抑制局部腐蚀尤其是点蚀和缝隙腐蚀。

5 结论

过去几十年中，学者对油气田的 CO_2 腐蚀及其影响因素开展了大量研究，对 CO_2 的腐蚀机理、腐蚀预测与腐蚀防护等都有大量报道。但学界长期忽略了油气集输介质中有机酸尤其是醋酸的存在及对 CO_2 腐蚀的影响，这一课题最近几年才被认识并开展研究。尽管近几年在这方面的研究取得了系列成果，但仍存在许多开放性问题有待进一步研究与探讨。

参考文献：

[1] Crolet J L, Thevenot N, Dugstad A. Role of Free Acetic Acid on the CO_2 Corrosion of Steels [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 1999.

[2] Larrey D, Gunaltun Y M. Correlation of Cases of Top of Line Corrosion with Calculated Water Condensation Rates [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 2000.

[3] 鲜 宁，孙素芬，姜 放，等. CO_2 气田开发的腐蚀预测与控制措施[J]. 天然气与石油，2011，29(4)：62-66.
Xian Ning, Sun Shufen, Jiang Fang, et al. Corrosion Prediction and Control Measure for CO_2 Gas Field Development [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(4): 62-66.

[4] Hedges B, McVeigh L. The Role of Acetate in CO_2 Corrosion: The Double Whammy [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 1999.

[5] Garsany Y, Pletcher D, Hedges B. The Role of Acetate in CO_2 Corrosion of Carbon Steel: Has the Chemistry Been Forgotten? [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 2002.

[6] Sun Y, George K, Nešić S. The Effect of Cl^- and Acetic Acid on Localized CO_2 Corrosion in Wet Gas Flow [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 2003.

[7] Wang S, George K, Nešić S. High Pressure CO_2 Corrosion Electrochemistry and the Effect of Acetic Acid [A]. Corrosion [C]. Houston: NACE, 2004.

[8] George K, Wang S, Nešić S, Waard de C. Modeling of CO_2 Corrosion of Mild Steel at High Partial Pressures of CO_2 and in the Presence of Acetic Acid [A]. Corrosion [C]. Houston: NACE, 2004.

[9] George K, Nešić S, Waard de C. Electrochemical Investigation and Modeling of CO_2 Corrosion of Mild Steel in the Presence of Acetic Acid [A]. Corrosion [C]. Houston, Texas: NACE, 2004.

[10] 刘 东，邱于兵，郭兴蓬. N80 碳钢 CO_2/HAc 腐蚀电化学过程[J]. 中国腐蚀与防护学报，2009，29(1): 44-49.
Liu Dong, Qiu Yubin, Guo Xinpeng. The Electrochemistry Process for CO_2/HAc Corrosion of N80 Carbon Steel [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2009, 29 (1): 44-49.

[11] 邓海英，何晓英，王红云，等. X70 钢在饱和 CO_2 的 HAc-NaAc 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报，2007，27(4): 224-227.
Deng Haiying, He Xiaoying, Wang Hongyun, et al. Corrosion Behavior of X70 Carbon Steel in CO_2 Saturated HAc-NaAc Solution [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2007, 27(4): 224-227.

[12] 任呈强，曹然伟，郑云萍，等. 管线钢的 CO_2 腐蚀行为研究[J]. 天然气与石油，2011，29(2): 62-66.
Ren Chengqiang, Cao Ranwei, Zheng Yunping, et al. Study of CO_2 Corrosion Behavior of Pipeline Steel [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(2): 62-66.

[13] Nešić S. Key Issues Related to Modeling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines —— A Review [J]. Corrosion Science 2007, 49 : 4308 - 4338.

[14] 钱进森，陈长风，燕 铸. 高温高压及醋酸环境中 H_2S 对油钢管 CO_2 腐蚀行为的影响[J]. 焊管，2011，34(10)：9-14.
Qian Jinsen, Chen Changfeng, Yan Zhu. The Effect of H_2S on CO_2 Corrosion Behavior of Oil Steel Pipe in the Environment of High Temperature, High Pressure and Acetic Acid [J]. Welded Pipe, 2011, 34(10): 9-14.