

油气田开发中 CO₂ 腐蚀机理及防腐方法研究进展

袁青 刘音 毕研霞 牛增前 王云云 何志勇 贾红战

中国石油集团渤海钻探工程技术研究院, 天津 300457

摘要:为降低油气田开采过程中 CO₂ 的腐蚀危害,有必要对 CO₂ 的腐蚀机理、腐蚀类型、诱发机制、影响因素和防腐方法进行研究。通过腐蚀机理调研发现,CO₂ 先生成碳酸,进而产生电化学反应,造成钢材腐蚀;CO₂ 腐蚀类型分为均匀腐蚀、冲刷腐蚀和坑点腐蚀(坑蚀),其中以坑蚀最常见且危害最大;影响 CO₂ 腐蚀速率的因素包括:pH 值、CO₂ 分压、温度、流速、含水量等。目前油气田开发中防 CO₂ 腐蚀的措施很多,其中优选抗蚀金属管材是防腐的基本方法;加注缓蚀剂的方法则具有防护效果好、方法简便、成本低、适用性强等特点,使用性高。通过对目前油气田开发过程中防腐方法的调研,提出了防腐方法的选择依据和缓蚀剂的研究建议。

关键词:CO₂; 腐蚀; 腐蚀机理; 防腐方法

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2015.02.017

0 前言

在油气田开采过程中,随着超临界 CO₂ 钻井及注 CO₂ 强化采油等新技术的采用,油气田中 CO₂ 含量逐渐增加并对油套管造成了巨大破坏,腐蚀问题已引起石油行业的普遍关注^[1]。

CO₂ 腐蚀属管道内腐蚀,主要包含三类:均匀腐蚀,即在一定条件下,水气在管道表面凝结形成水膜,CO₂ 与水反应形成碳酸,使金属发生腐蚀,材料表面受到均匀破坏;冲刷腐蚀,腐蚀产物膜会被气流带走,不断使金属表面裸露,加剧腐蚀,有研究表明^[2],如果气体流速增加 3.7 倍,腐蚀速度则会增加 5 倍,腐蚀主要发生在井口设备与油管内;坑点腐蚀(坑蚀),大量实验证明,CO₂ 腐蚀最典型的特征是呈局部性的坑蚀,这种腐蚀穿透率很高,每年可达到数毫米。

CO₂ 腐蚀会破坏大量有用材料,使设备失效,甚至引发灾难性后果。例如,Little creek 油田在不采取任何防 CO₂ 腐蚀措施的情况下,设备腐蚀速率高达 12.7 mm/a;苏联拉斯诺尔边疆地区 CO₂ 油气田的设备内表面腐蚀速率达 5~8 mm/a^[2]。在实际工作中,通过研究 CO₂ 的腐蚀机理和影响因素,掌握 CO₂ 腐蚀特点,通过采取合适的防腐措施,可以减轻和控制 CO₂ 腐蚀,同时也会降低维

护和采购费用。介绍了 CO₂ 的腐蚀机理、诱导机制、影响因素和主要防腐措施,提出油气田开发中防腐措施的选择标准。

1 CO₂ 的腐蚀机理及诱发机制

CO₂ 的腐蚀机理一直是研究人员最关注的问题。姚晓等人^[3]指出 CO₂ 自身并不腐蚀金属,CO₂ 溶解于水中生成碳酸后才会引起腐蚀。由于 H₂CO₃ 的 pH 值较高,加快了管材的腐蚀速度,在金属表面上吸附的 H₂CO₃ 中未离解的分子可直接被还原成 H₂ 分子。从电解质溶液扩散到金属表面的 H⁺ 可以与 HCO₃⁻ 化合,并重新形成 H₂CO₃。由此表明,碳酸的腐蚀性比完全电离的酸(相同 pH 值)更高。许多研究者认为,碳钢的 CO₂ 腐蚀是因为材料表面的腐蚀产物与基体之间构成电偶腐蚀,从而加快腐蚀碳钢。Xia Z 等人^[4]研究了碳钢在含 CO₂ 溶液中的腐蚀,指出覆盖和没有覆盖 FeCO₃ 的区域之间构成了电偶腐蚀。Rlesenfeld F C 等人^[5]认为在 CO₂ 腐蚀过程中,FeCO₃ 和水合氧化物等腐蚀产物膜能够与碳钢形成电偶腐蚀。

腐蚀科学家认为,坑蚀的诱发机制主要有台地腐蚀机制、流动诱导机制、内应力致裂机制以及基体变形导致膜破损机制等。

收稿日期:2014-10-12

作者简介:袁青(1983-),男,山东青岛人,高级工程师,博士,主要从事油田化学方面的研究工作。

Nyborg R 等人^[6]通过原位拍摄法研究了腐蚀产物膜的生成和发展过程,提出了台地腐蚀机制:坑蚀最早发生在几个点,当点继续发展会变成一片,当小孔被腐蚀介质覆盖后会破坏腐蚀产物膜,造成台地腐蚀。赵国仙等人^[7]认为疏松腐蚀产物膜会使坑蚀加剧。

流动诱导机制理论认为:由管道内微湍流引起的剪切应力使腐蚀产物膜变薄,或者产生疏松孔道,孔道下面的基底处相当于小阳极,从而产生坑蚀。Schmitt G 等人^[8-9]认为管道内的微湍流会诱导产生坑蚀;剪切应力达到 0.2 Pa 时,就能引起流动并诱导坑蚀破坏,破坏程度随流速增高而变大。Gopal M 等人^[10]认为腐蚀产物膜会被湍流强度和气泡空化作用破坏,引起局部坑蚀。Han Jiabin 等人^[11]指出钢材的 CO₂ 坑蚀总是与钢材的 FeCO₃ 腐蚀产物膜损坏有关,而流动会损害局部产物膜。

内应力致裂机制认为^[12]:管道内微湍流不能破坏基体与膜的附着性,坑蚀主要是由于膜厚度增加后,内应力过大使膜破裂,从而形成了电偶腐蚀。

基体变形导致膜破损机制认为:由于塑性基体金属与脆性 FeCO₃ 腐蚀产物膜的变形能力不同,当环向压力作用于金属基体时,腐蚀产物膜会被破坏,进而造成电偶腐蚀^[13]。

2 CO₂ 腐蚀影响因素

CO₂ 腐蚀是一种复杂的电化学过程,影响因素主要有 pH 值、CO₂ 分压、温度、流速、含水量等。

2.1 pH 值

溶液的 pH 值直接影响 H₂CO₃ 在水中的存在形式,当 pH < 4 时,主要以 H₂CO₃ 形式存在;当 4 ≤ pH ≤ 10 时,主要以 HCO₃⁻ 形式存在;当 pH > 10 时,主要以 CO₃²⁻ 存在。pH 值越大, H⁺ 含量越少,碳钢的腐蚀速率越低。FeCO₃ 的溶解度随 pH 值增大而降低,有利于 FeCO₃ 腐蚀产物膜的形成,可减慢腐蚀速率^[3]。

2.2 CO₂ 分压

CO₂ 分压 (P_{CO_2}) 是影响腐蚀的重要因素之一,根据美国防腐工程师协会 (NACE) 相关标准,可按 CO₂ 分压来划分 CO₂ 的腐蚀环境。 $P_{CO_2} < 0.021$ MPa, 属于无腐蚀或极轻微腐蚀,不需要采取防腐措施; $0.021 \text{ MPa} \leq P_{CO_2} \leq 0.21$ MPa, 属于中等腐蚀,应考虑采取防腐措施; $P_{CO_2} > 0.21$ MPa, 属于严重腐蚀,需采用防腐管材^[2,14]。

2.3 温度

高温会促进电化学反应速率,使腐蚀加速,同时 FeCO₃ 的沉淀速度随温度升高也增大,腐蚀产物膜的形成速度也会升高,从而使腐蚀速率降低。实验结果表明: $T < 60$ °C, FeCO₃ 很难在钢铁表面沉积形成保护膜,此时的腐蚀产物膜量少且附着力小,易发生均匀腐蚀; $T = 100$ °C, 此

时形成厚而松的腐蚀产物膜,可发生均匀腐蚀和坑蚀; $T > 150$ °C, 形成细致、紧密、附着力强的腐蚀产物膜,此时腐蚀速率会降低^[3,15]。

2.4 流速

高流速既能使腐蚀介质到达金属表面的速度增加,也能破坏已经形成的腐蚀产物膜,加快腐蚀速率。

2.5 含水量

不管 CO₂ 腐蚀发生在液相还是气相,都需要水首先润湿钢铁表面。在干燥 CO₂ 中,碳钢的腐蚀速率非常低。Zhang YC 等人^[16]发现 C 75 和 X 65 两种碳钢在 80 °C、13.5 MPa 的干燥 CO₂ 中放置 96 h 未发生腐蚀。Russick E M 等人^[17]发现 C 1018 碳钢在 50 °C、24 MPa 时暴露在干燥 CO₂ 中 24 h 未见腐蚀痕迹。Schremp F W 等人^[18]研究证明,短期暴露在干燥 CO₂ 中,碳钢的腐蚀速率基本为 0。当 CO₂ 中的水含量增加时,碳钢的腐蚀速率明显加快,说明含水量是影响 CO₂ 腐蚀的重要因素。

3 CO₂ 的防腐方法

目前国内外防 CO₂ 腐蚀的方法主要包括:优选抗蚀金属管材、管壁涂层保护、增加 pH 值、加注缓蚀剂等。

3.1 优选抗蚀金属管材

在湿 CO₂ 环境中,含 Cr 的不锈钢具有很好的抗腐蚀性能。在低温条件下,随着 Cr 含量增加,抗蚀性能增大;随着温度升高,抗蚀性能快速下降。

3.2 管壁涂层保护

采用涂层对管壁进行保护,是防腐的常用方法,在压力较高的油气井中尤其重要。国外主要采用酚醛、改性环氧酚醛树脂类涂料提高抗腐蚀能力,涂层厚度为 0.12~0.2 mm^[14]。

3.3 增加 pH 值

当 $6 < \text{pH} < 7$ 时,由于 Fe²⁺ 溶解度较低 (≤ 1 mg/L), 容易形成 FeCO₃ 腐蚀产物膜,同时也会使保护膜不易被溶解,因此,增加 pH 值是防止腐蚀的有效方法。添加 pH 稳定剂已实际应用在挪威北海里弗哥油田和 Eli Aquitaine 公司,可达到防腐要求^[3]。

3.4 加注缓蚀剂

加注缓蚀剂是防护效果好、成本低、适用性最强的一种方法^[19]。缓蚀剂可以分为有机胺类缓蚀剂和表面活性剂类缓蚀剂等。目前对咪唑啉类缓蚀剂的研究较多,因其具有较好的缓蚀效果,是缓蚀剂的重要研究方向之一。

有机胺类缓蚀剂是通过分子中心 N 原子所含的孤对电子与金属原子的 d 电子空轨道配位,可以吸附于金属表面而起到缓蚀作用。美国哈里伯顿公司^[20]开发出 HIT-500 增效剂+HAI-75 缓蚀剂,使用温度达到 204 °C;缓蚀剂产品 HAI+HII 可以在 135 °C 条件下使用,在 80 °C、15% HCl 条件下可以防腐达 40 h,而在 120 °C、28% HCl 条件

下 HAI-81 缓蚀剂可防腐达 40 h。Kumar T 等人^[21]研究了一种高效缓蚀剂,可以保证在常规土酸溶液中 36 h 内的缓蚀效果。炔醇类化合物与有机含氮化合物复配,可以在 100 ℃以上的高温环境中使用^[22],因为炔基化合物的叁键与金属具有较强的结合力,聚合后产生多层聚合膜,与长链含氮化合物的屏蔽功能同时作用,加强了防腐效果,但炔醇缓蚀剂的主要缺点是毒性大^[23]。

使用表面活性剂类缓蚀剂能达到一定的缓蚀性,表面活性的作用类型可分为三类:吸附在碳钢表面,改变碳钢表面的润湿性,聚集在油水界面并改变油水界面的界面张力。Petrolit 公司针对 CO₂ 腐蚀问题,评价了磷脂与烷基胺、咪唑啉、多胺类、复合胺类、新型多胺等几种商用缓蚀剂的缓蚀效果,发现上述缓蚀剂的缓蚀效率均在 85%以上^[3]。Farelas F 等人^[24]研究了咪唑啉和双咪唑啉在 CO₂ 腐蚀中的应用效果,发现双咪唑啉分子能够形成更紧凑的抑制剂层。杨雪^[25]采用油酸、二乙烯三胺、氯化苄和硫脲为原料,制备了可以抗 CO₂ 腐蚀的咪唑啉季铵盐缓蚀剂,并通过静态失重法研究其在地层水环境中的缓蚀性能,结果表明,在 $P_{\text{CO}_2}=4.64 \text{ MPa}$ 时的 CO₂ 腐蚀介质中,当温度为 90 ℃、缓蚀剂用量为 0.025% 时,其缓蚀率可以达到 88%;当温度升高、腐蚀时间延长且矿化度增加时,缓蚀率均呈下降趋势。Liu X 等人^[26]研究了四种具有不同亲水基团的咪唑啉抑制剂的缓蚀效果,研究发现,亲水基团能够改善抑制剂的抑制效果,而 Jovancevic V 等人^[27]研究了疏水基团对抑制效果的影响,发现疏水基团的长度对咪唑啉的抑制效果影响很大。Kuznetsov I Y 等人^[28]研究了脂肪族羧酸在气态和液态碳酸盐介质中对钢材腐蚀的影响,发现随着疏水基团的生长,羧酸的抑制效果增加,并且羧酸具有很强的吸附力,可以同时抑制阴极和阳极反应。月桂酸在脂肪族羧酸中具有良好的抑制 CO₂ 腐蚀的效果,但随疏水基团的生长,对环境的危害性也增加^[29]。

4 结论

通过对 CO₂ 的腐蚀机理、诱发机制、腐蚀影响因素和防腐方法的研究,在油气田开发中 CO₂ 防腐方法的选择上应遵循以下原则:

1)在经济允许的情况下,选用含 Cr 抗蚀金属管材是防止 CO₂ 腐蚀最有效的方法,而加注缓蚀剂是有效的保障手段。

2)在考虑经济性的情况下,假设管材能够承受的腐蚀速率为 R_0 ,而现场条件下的实际腐蚀速率为 R ,当 $R \leq R_0$ 时,即现场 CO₂ 的腐蚀速率低于管材能够承受的腐蚀速率,宜采用普通碳钢的管材;当 $R_0 < R \leq 1/(1-x)R_0$ 时,即现场的腐蚀速率低于 $1/(1-x)$ 倍管材能够承受的腐蚀速率

时,则可以选择普通碳钢管材+加注缓蚀剂相结合的方法(x 为缓蚀率);当 $R \geq 1/(1-x)R_0$ 时,即加注缓蚀剂不能将腐蚀减小到可承受范围,则需要选用抗腐蚀合金管材。

目前,缓蚀剂的研究虽取得了一定进步,但总体上还很薄弱,新型缓蚀剂的研究工作仍然建立在假设和大量探索性试验的基础上,成本高、周期长,而且带有很大的盲目性,需要进一步研究缓蚀机理来指导新型缓蚀剂的研发。另外,计算机分子模拟方法已应用于缓蚀剂的分子设计工作,给缓蚀剂的分子设计带来很大便利,是今后缓蚀剂分子设计及缓蚀机理研究的重要工具。

参考文献:

- [1] 张国安,陈长风,路民旭,等.油气田中 CO₂ 腐蚀的预测模型[J].中国腐蚀与防护学报,2000,25(2):119-123.
Zhang Guo'an, Chen Changfeng, Lu Minxu, et al. Prediction Models for CO₂ Corrosion of Oil and Gas Fields[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 25(2): 119-123.
- [2] 杨涛,杨桦,王凤江,等.含 CO₂ 气井防腐工艺技术[J].天然气工业,2007,27(11):116-118.
Yang Tao, Yang Hua, Wang Fengjiang, et al. The Anti-corrosion Technology for CO₂ Containing Gas Well [J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(11): 116-118.
- [3] 姚晓,冯玉军.气田开发中 CO₂ 对井内管线的腐蚀及预防[J].钻采工艺,1996,19(6):31-37.
Yao Xiao, Feng Yujun. Corrosion and Prevention of CO₂ to the Borehole Pipe During the Development of Gas Field [J]. Drilling & Production Technology, 1996, 19(6): 31-37.
- [4] Xia Z, Chou K C, Szklarska Z. Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Corrosion NaCl Brine [J]. Corrosion, 1989, 45(8): 636-642.
- [5] Rlesenfeld F C, Blohm C L. Corrosion Problem in Gas Purification Units Employing MEA Solution [J]. Petroleum Refiner, 1950, 29(4): 141-150.
- [6] Nyborg R, Dugstad A. Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5% Chromium Steel [C] // Paper 98029 Presented at the NACE International-Corrosion 1998 Conference and Expo, 22-27 March 1998, San Diego, California, USA. Houston: NACE International, 1998.
- [7] 赵国仙,陈长风,路民旭,等. CO₂ 腐蚀产物膜及膜中物质交换通道的形成 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 363-366.
Zhao Guoxian, Chen Changfeng, Lu Minxu, et al. The Formation of Product Scale and Mass Transfer Channels During CO₂ Corrosion [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 2002, 22(6): 363-366.
- [8] Schmitt G, Bosch C, Pankake U. Evaluation of Critical Flow

- Intersites for File in Sour Gas Production [C]//Paper 98046 Presented at the NACE International-Corrosion 1998 Conference and Expo, 22-27 March 1998, San Diego, California, USA. Houston: NACE International, 1998.
- [9] Schmitt G, Mueller M. Critical Wall Shear Stresses in CO₂-Corrosion of Carbon Steel [C]//Paper 99044 Presented at the NACE International-Corrosion 1999 Conference and Expo, 25-30 April 1999, San Antonio, Texas, USA. Houston: NACE International, 1999.
- [10] Gopal M, Rajappa S. Effect of Multi-phase Slug Flow on the Stability of Corrosion Product Layer [C]//Paper 99046 Presented at the NACE International-Corrosion 1999 Conference and Expo, 25-30 April 1999, San Antonio, Texas, USA. Houston: NACE International, 1999.
- [11] Han Jiabin, Yang Y, Brown B, et al. Electrochemical Investigation of Localized CO₂ Corrosion on Mild Steel [C]//Paper 07323 Presented at the International-Corrosion 2007 Conference and Expo, 11-15 March 2007, Nashville, Tennessee, USA. Houston: NACE International, 2007.
- [12] Schmitt G, Muller M, Papenfuss M, et al. Understanding Localized CO₂ Corrosion of Carbon Steel from Physical Properties of iron Carbonate Scales [C]//Paper 38 Presented at the NACE International-Corrosion 1999 Conference and Expo, 25-30 April 1999, San Antonio, Texas, USA. Houston: NACE International, 1999.
- [13] Ramachandran S, Eampbell S, Ward M B. The Interactions and Properties of Corrosion Inhibitors with Byproduct Layers [C]//Paper 00025 Presented at the NACE International-Corrosion 2000 Conference and Expo, 26-31 March 2000, Orlando, Florida, USA. Houston: NACE International, 2000.
- [14] 胡文才. CO₂对气井油管腐蚀机理及防腐措施[J]. 试采技术, 1997, 18(2): 67-70.
Hu Wencai. CO₂ Corrosion Mechanism and Anti-corrosion Method in the Oil Pipe Of Gas Field [J]. Well Testing and Production Technology, 1997, 18(2): 67-70.
- [15] 张学元, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 15.
Zhang Xueyuan, Lei Liangcai. CO₂ Corrosion and Prevention [M]. Beijing, Chemical Industry Press (CIP), 2005: 15.
- [16] Zhang Y C, Gao K W, Schmitt G. Water Effect on Steel Corrosion under Supercritical CO₂ Conditions [C]//Corrosion, 2011, March 13-17, 2011, Houston, Texas, Paper No.11378.
- [17] Russick E M, Poulter G A, Adkins C L J, et al. Corrosive Effects of Supercritical Carbon Dioxide and Cosolvents on Metals [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1996, 9(1): 43-50.
- [18] Schremp F W, Roberson G R. Effect of Supercritical Carbon Dioxide (CO₂) on Construction Materials [J]. Journal Society of Petroleum Engineers, 1975, 15(3): 227-233.
- [19] 刘 卉, 吴振玉, 姜 霞, 等. 金属缓蚀剂协同作用的研究进展 [J]. 安徽化工, 2012, 38(2): 1-10.
Liu Hui, Wu Zhenyu, Jiang Xia, et al. Research Progress on Synergistic Effect of Metal Corrosion Inhibitor [J]. Anhui Chemical Industry, 2012, 38(2): 1-10.
- [20] 杨永飞. 高温酸化缓蚀剂研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
Yang Yongfei. Study on Corrosion Inhibitor for High-Temperature Acidification [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2007.
- [21] Kumar T, Vishwanatham S, Talukdar B N. Nitrogen Containing Organic Compounds as Corrosion Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Oilfield Acids [C]//Paper 39534 Presented at the SPE India oil and gas conference, 17-19 February, 1998, New Delhi, India. New York: SPE, 1998.
- [22] 孙克忠. 油井高温酸化腐蚀和缓蚀剂 [J]. 腐蚀与防护, 1982, 3(4): 42.
Sun Kezhong. The Corrosion and Corrosion Inhibitor of High Temperature Acidification in the Oil Well [J]. Corrosion & Protection, 1982, 3(4): 42.
- [23] 蒋 秀, 郑玉贵. 油气井缓蚀剂研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 164-168.
Jiang Xiu, Zhen Yugu. Research Progress of Inhibitor for Oil and Gas Well [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(3): 164-168.
- [24] Farelis F, Ramirez A. Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steel through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS [J]. Int. J. Electrochem. Sci., 2010, 5: 797-814.
- [25] 杨 雪. 一种抗 CO₂ 腐蚀缓蚀剂的制备及缓蚀性能研究 [J]. 内蒙古石油化工, 2011, 37(9): 30-31.
Yang Xue. Research on Preparation and Corrosion Inhibitive of a Corrosion Inhibitor Preventing CO₂ Corrosion [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011, 37(9): 30-31.
- [26] Liu X, Zheng Y G. Effect of Hydrophilic Group on Inhibition Behaviour of Imidazoline for CO₂ Corrosion of N80 in 3% NaCl Solution [J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2008, 43(1): 87-92.
- [27] Jovancicevic V, Ramachandran S, Prince P. Inhibitor of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel by Imidazolines and Their Precursors [J]. Corrosion, 1999, 55(5): 449-455.
- [28] Kuznetsov I Y, Ibatullin K A. On the Inhibition of the Carbon Dioxide Corrosion of Steel by Carboxylic Acids [J]. Protection of Metals, 2002, 38(5): 439-443.
- [29] Frenier W W. Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous System [C]//Paper Presented at the Proceedings of 9th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, 2000, Ferrara, Ann, Univ, Ferrara, 2000, P.24.