

论文题目: 含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中油管钢的腐蚀行为及预测

专 业: 材料加工工程

硕 士 生: 王 静(签名) 王静

指导教师: 李鹤林 白真权(签名) 李鹤林 白真权

## 摘要

以长庆气田为应用背景, 利用动静态高温高压釜装置并辅以 SEM、EDS 和 XRD 等分析手段以及电化学方法, 研究了温度和压力等环境参数对 N80 和 P110 油管钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为的影响, 探讨了  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀反应的阴、阳极过程以及温度对腐蚀电化学反应行为的影响, 并在上述实验基础上, 运用 BP 人工神经网络建立了用于高温高压复杂腐蚀环境中油管钢腐蚀速率预测模型, 测试评价了抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀油管及缓蚀剂的腐蚀行为。

研究发现: N80 钢在所试验的环境中, 其腐蚀类型以均匀腐蚀为主, P110 钢则呈现明显的局部腐蚀特征, 不同温度下的腐蚀产物膜成分均为  $\text{FeS}$  和/或  $\text{FeS}_{0.9}$ , 但两种硫化物成分所占的比例与温度密切相关。温度的影响表现在: 首先影响腐蚀产物膜的形成机制, 继而因腐蚀产物膜的保护性不同而影响腐蚀速率; 随着温度的增加, 两种材料的腐蚀速率均呈现先增后降趋势, 且都在  $90^\circ\text{C}$  时取得最大值。而  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$  分压比的影响则表现为随着分压比增大, 两种钢的腐蚀速率呈多重抛物线变化关系, 且随着时间延长腐蚀速率的这种抛物线变化周期也越来越长。在所研究的几种主要因素中,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分压是两种影响  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率的最主要因素, 其作用依具体实验条件而不同, 二者的关系类似于一种竞争机制, 均有可能成为决定因素。

研究还发现, 在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀环境中, N80 和 P110 材料的阳极过程, 初期呈现双容抗的特征, 有膜时出现表征局部腐蚀的容抗和扩散控制的 Warburg 阻抗; 而阴极过程则只有  $\text{H}_2\text{S}$  参与阴极还原; 温度对腐蚀的影响主要体现在阴极行为上, 随着温度的升高, 阻抗图中会出现 Warburg 阻抗, 并且 Warburg 阻抗有随着温度升高而增大的趋势。

基于本文实验所累积的大量试验数据, 运用 BP 人工神经网络, 建立了用于高温高压复杂腐蚀环境中油管钢腐蚀速率的预测模型, 找出了腐蚀速率与各主要因素之间的复杂关系, 但是由于诸多因素的影响, 其预测效果还有待于进一步提高。

此外, 含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中, 本文所评价的缓蚀剂对液相腐蚀缓蚀性能良好, 而对气相腐蚀缓蚀作用有限, 电化学研究表明该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂, 其缓蚀机理为“负催化效应”。

关键词: N80 P110  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀 缓蚀剂 电化学 预测 BP 神经网络

论文类型: 应用研究

**Subject :** A Study on corrosion behavior and prediction of tube steels in environment containing CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

**Speciality:** Material Processing Engineering

**Name :** Wang Jing (signature) Wang Jing

**Instructor:** Li Helin Bai Zhenquan (signature) Li Helin Bai Zhenquan

## ABSTRACT

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion environment of Changqing Gas Field was simulated, autoclave tester, SEM,EDS,XRD and electrochemical techniques were employed to study the effects of temperature and pressure on the corrosion behavior of N80 and P110 steels under the conditions of high temperature and high pressure; the anodic and cathodic reactions of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion and the effect on corrosion reaction of temperature were discussed; and then a prediction model of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion rate used in high temperature and high pressure environment was set up by BP artificial neural network according to the corrosion data collected by the experiments of the study; lastly, the inhibitor resisting CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion and its effect on corrosion behavior of tube steel were investigated and evaluated.

The study showed that N80 steel was uniform corrosion while P110 steel was localised corrosion; the compositions of corrosion film were all FeS and /or FeS<sub>0.9</sub>; the proportion of the two kinds of sulfide was related to the temperatures. The effect of temperatures on the steels can be summarized as following: it firstly affects the forming mechanism of corrosion film, and then effected the corrosion rate(CR) because of the protection ability of the film; the CR increases firstly and then decreases with the increasing of temperature, reaches the maxim at 90°C. With the increasing of  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$ , the CR exhibits continuous parabolas, the period of each parabola that CR completed is longer and longer. In the several main factors studied in this paper, the partial pressure of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are the most important factors varying the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion rate, their effects are different with different experiment condition, they all can be the crucial factor, and the relation between them is similar to competition mechanism.

The study still showed that in the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion environment, the anodic EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) curves showed double capacitive arc at initial stages, then displayed capacitive arc expressing localised corrosion and Warburg impedance arc expressing transporting-controlled process when the scale was covered the electrode surface; there is only H<sub>2</sub>S participated in the cathodic reactions; temperature mainly effected the cathodic reactions, the EIS curves of the cathodic process exhibited Warburg impedance

arc with the temperature increasing, and the Warburg impedance arc extend with the temperature increasing in the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion environment.

Based on the experiment data collected by the study, the CR(corrosion rate) prediction model of tube steels in complex corrosion environment with HTHP(high temperature, high pressure) has been set up by BP artificial neural network, and the complex relation between CR and many factors effecting corrosion process are found. However, the model needs to be further improved, because the corrosion process is affected from many factors.

In addition, inhibition efficiency evaluated in this paper was well in liquid phase corrosion while limited in gas phase corrosion. The inhibition mechanism belongs to “anode-control” type, and has “negative catalysis effect”.

**Keywords:** N80, P110, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Corrosion, Inhibitor, electrochemical prediction, BP artificial neural network

**Thesis:** Application Study

## 主要符号表

$\theta_1$	反应中间体覆盖度
$\theta_2$	腐蚀产物膜覆盖度
E	电极电位
SS	定态
$k_{+1}$	正反应常数
$k_{-1}$	逆反应常数
$I_{+1}$	正反应电流密度
$I_{-1}$	逆反应电流密度
K	换算系数
A	对称系数
$\eta$	缓蚀效率

## 学位论文创新性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果；也不包含为获得西安石油大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名：王静

日期：2006年5月15日

## 学位论文使用授权的说明

本人完全了解西安石油大学有关保留和使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属西安石油大学。学校享有以任何方法发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利。本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为西安石油大学。

论文作者签名：王静

日期：2006年5月15日

导师签名：李新梅

日期：06.05.15

## 第一章 绪论

### 1.1 研究背景及意义

石油天然气作为重要能源被世界所关注。在石油天然气的开采过程中,往往会产生各种伴生气体,其中  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  是主要的腐蚀性气体,它们的作用会导致油田设备和管材的腐蚀。

在油气井中,  $\text{CO}_2$  主要有两个来源:一是蕴藏在地质结构中的天然的  $\text{CO}_2$  气体,我国在油气田勘探开发过程中,已在众多油田发现了天然  $\text{CO}_2$  资源,如河北任丘、天津大港、长庆气田、中原油田等。当石油、天然气被开采时,  $\text{CO}_2$  作为伴生气而产生;二是在石油开采过程中采用  $\text{CO}_2$  多级混相驱油技术带来的  $\text{CO}_2$ 。此技术是把  $\text{CO}_2$  加压注入油井,  $\text{CO}_2$  与原油混溶可以使原油发生溶胀,显著降低原油的粘度并增强原油的流动性,以提高油气开采效率,该措施通常比注入淡水的效率提高 15~20%<sup>[1]</sup>。

$\text{H}_2\text{S}$  则来源于酸性油层、含有硫酸盐还原菌的地下水以及钻井液的热分解过程。 $\text{H}_2\text{S}$  的存在,不仅会带来严重的全面腐蚀,还会发生氢致开裂(HIC)和应力腐蚀开裂(SCC)等局部腐蚀,而且硫化氢的毒性也威胁着人身安全。我国大部分油气田都存在  $\text{H}_2\text{S}$  的污染和危害。

有关  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的报导不胜枚举。例如,1988年英国阿尔法海洋平台因腐蚀破坏而发生爆炸,造成 166 人死亡,导致北海油田年减产 12%;1971年 5 月成威天然气管线腐蚀破裂导致爆炸燃烧,直接经济损失 7000 万元;1984年 10 月 26 日,俄罗斯北部 Usinsk 多处地下输油管线腐蚀破裂,造成大量原油泄露,导致环境严重污染;2003年 12 月发生的罗家寨 16H 井井喷事故,气井中含高浓度  $\text{H}_2\text{S}$  气体的泄露造成 243 人死亡。塔里木、四川、长庆等油田也曾多次因井下管柱腐蚀而导致油气井报废<sup>[2]</sup>。我国每年用于石油管材的费用上百亿元,其中大部分因腐蚀而报废<sup>[3]</sup>。如图 1-1 是因  $\text{CO}_2$  引起油井管腐蚀后的形貌,图 1-2 是不锈钢材料在  $\text{Cl}^-$  和  $\text{H}_2\text{S}$  环境发生孔蚀和硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)。可见油管因腐蚀造成的损失巨大,并且常常会导致灾难性事故的发生和环境污染,它严重影响着油气工业的安全生产和经济效益。据国外权威机构估计,如果防腐技术使用得当,可以挽回腐蚀损失的 30~40%,所以加强腐蚀与防护研究可为石油工业带来巨大的经济效益。

油气田的腐蚀,除单纯含  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  的环境,还有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  共存的环境。在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  共存条件下,井下油管的腐蚀现象十分严重,并且过程也非常复杂。从目前所查阅的大量文献资料来看,关于  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  单独存在条件下的腐蚀机理研究相对较多,而  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  共存条件下的腐蚀与防护研究相对较少。其原因之一是模拟  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀试验难度大、风险大、成本高,较难取得大量的实验数据。因此,开展高温高压下的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$

腐蚀研究不仅具有理论意义，而且具有重要的经济意义和社会意义。



图 1-1 某井油管  $\text{CO}_2$  腐蚀形貌图

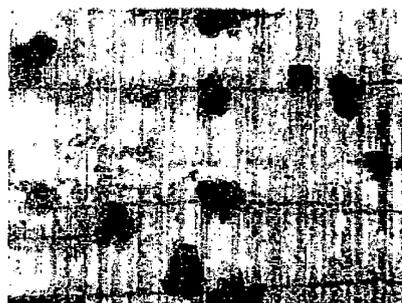


图 1-2  $\text{H}_2\text{S}$  环境中发生孔蚀和 SSCC

## 1.2 课题来源

本课题所研究内容来源于国家 973 项目 G1999065004 《材料的环境行为和失效机理》。

## 1.3 文献综述

### 1.3.1 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 环境中的腐蚀类型

在油气田的腐蚀类型中，有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  相互伴随的腐蚀，也有  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  的单独存在的腐蚀类型。

$\text{CO}_2$  腐蚀主要有均匀腐蚀和局部腐蚀。形成均匀腐蚀时，金属的全部或大面积上均匀地受到破坏，导致油管强度降低，发生掉井事故。均匀腐蚀速率受金属表面形成的腐蚀产物膜控制，同时也和温度、流速、 $\text{CO}_2$  分压、介质成分、合金元素有关。局部腐蚀包括点蚀、台面状腐蚀，会导致油管刺穿，是油管主要的失效形式。局部腐蚀的产生同样与油套管钢在  $\text{CO}_2$  腐蚀环境下生成的腐蚀产物膜密切相关，流体会对局部腐蚀产生重要的影响，同时与材料成分也有密切关系。但是目前对局部腐蚀的研究还很不够，还不能对局部腐蚀准确预测。

对含  $\text{H}_2\text{S}$  的环境中，腐蚀类型通常可以分为两种，一类为电化学反应过程中阳极铁溶解导致的全面腐蚀、局部腐蚀，表现为金属设施的壁厚减薄，点蚀穿孔等局部腐蚀破坏；另一类为电化学反应过程中阴极析出的氢原子，由于  $\text{H}_2\text{S}$  的存在，阻止其结合生成氢分子逸出，而进入钢中，导致钢材  $\text{H}_2\text{S}$  环境开裂。 $\text{H}_2\text{S}$  环境开裂主要表现有硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)，氢致开裂(HIC)，氢鼓泡(HB)和应力导向氢致开裂(SOHIC)。其中，SSCC 是指由  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀阴极反应所析出的氢原子在  $\text{HS}^-$  的催化作用下进入钢中后，在拉伸应力（外加的或 / 和残余的）作用下，通过扩散，在冶金缺陷提供的三向拉伸应力区富集而导致的开裂，开裂垂直于拉伸应力方向；HIC 和 HB 是指由  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀阴极反

应所析出的氢原子积聚在钢材硫化物夹杂处还原成氢气,在没有外加应力作用下而使钢材产生的平行于轧制板面的内部开裂或者表面鼓泡。

对于  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  共存的体系中,两种气体存在交互作用<sup>[4]</sup>。一般认为<sup>[4]</sup>“根据二者分压及其所占比例的不同,整个体系以一种气体的腐蚀为主,另一种气体只起影响作用”。

### 1.3.2 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀研究现状

$\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  是油气工业中最常见和最有害的两种腐蚀介质,近年来一直是国际上腐蚀研究的热点领域。对单含  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  时油管的高温高压腐蚀机理和规律的研究,国内外均开展了大量工作,且已取得许多有应用价值的研究成果。随着对单含  $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$  时油管的腐蚀机理逐渐有了清楚的认识以及工程上许多腐蚀问题逐步得到解决,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  共存条件下的腐蚀已变得相当突出,成为近年来国际上腐蚀研究的热点领域。从近几年的各种大型国际腐蚀学术会议及各种腐蚀期刊杂志的报道情况来看,含  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  气体的高温高压多相流动介质中的腐蚀行为研究,呈加强趋势,尤其是 2000 年以后的 NACE 腐蚀国际会议上,有关的研究论文数量占有很高的比例,涉及的机构也非常多。如美国 TULSA 大学和西南路易斯安那大学腐蚀研究中心,利用自行建立的实验环路,开展了有关  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的腐蚀机理以及规律的研究<sup>[5,6]</sup>; 美国 Intercorr-CLI 国际公司和西南研究院应用技术研究所  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  油气烃水等多相环境中的腐蚀机理、规律以及腐蚀速率的预测方面开展了一些工作。有关  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  共存条件下的腐蚀的研究工作,目前其主要的热点研究领域集中在  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  体系中不同影响因素作用下腐蚀产物膜对碳钢的  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为的影响<sup>[5-14]</sup>和不同环境条件下  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率预测<sup>[5,15,16]</sup>。但是此类腐蚀环境中,由于  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的交互作用,使得高温高压流动状态下油一气一水等多相介质的腐蚀研究十分复杂,其研究过程不仅涉及到多相流体力学、腐蚀动力学、高温高压电化学及其交互作用,而且因为  $\text{H}_2\text{S}$  气体剧毒,使试验条件变得十分苛刻。因此研究受到一定限制,仍然有许多重要的基础理论问题没有得到解决,需要进行进一步研究。

国内在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀及防护措施的研究起步较晚,80 年代开始,由大庆油田设计院,四川天然气研究所、中科院腐蚀所,中石油西安管材研究所等单位就  $\text{CO}_2$  腐蚀相关问题陆续开展了一些工作。由于近几年我国对此项研究工作的重视,研究机构中购买了较先进的实验和测试设备,使得模拟油田现场高温高压条件下的  $\text{CO}_2$  腐蚀以及  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  共存条件下的腐蚀研究工作得以开展,并取得了一定成果。

在这方面,我国西安石油管材研究所李鹤林、路民旭、白真权<sup>[8-10,17-19]</sup>等人采用高温高压釜装置,对油井管钢在模拟油田环境中的  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为进行了一些研究工作,为我国高温高压下的  $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀研究起到了先导性的作用。

### 1.3.3 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 腐蚀机理

a. CO<sub>2</sub> 腐蚀机理 有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀, 腐蚀界已做了大量的研究工作, 一般认为其腐蚀机理为:

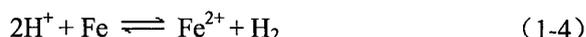
CO<sub>2</sub> 溶解于水形成碳酸:



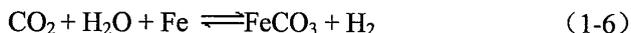
碳酸的两步电离:



碳钢在 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中发生电化学腐蚀:



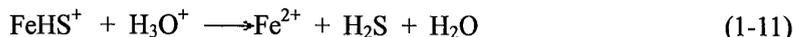
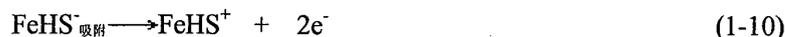
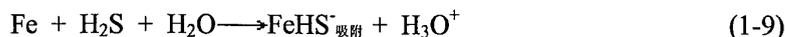
其总腐蚀反应为:



上述几个反应在碳钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀过程中都存在, 但在不同的条件下其反应的程度和各物质浓度大小存在差异。此外, 具体的腐蚀反应机理随环境因素、材质、流动状态的不同而不同。由于 CO<sub>2</sub> 腐蚀过程受到多种因素的影响, 且诸多因素共存时的相互作用, 使得 CO<sub>2</sub> 环境中的碳钢腐蚀机理十分复杂。比如在 CO<sub>2</sub> 腐蚀的过程中, 阴极反应过程控制着钢的腐蚀速率<sup>[20,21]</sup>, 但在阴极过程中 H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 谁占主导地位, 仍然存在一定分歧<sup>[20,22-24]</sup>。研究者所选用腐蚀条件的差异, 以及 CO<sub>2</sub> 腐蚀中间产物缺乏有效的实验证实, 都会造成对 CO<sub>2</sub> 腐蚀机理认识上存在分歧。

此外, 油气井的产出水中常含有 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>, 易生成碳酸盐垢。在钢铁表面不同区域腐蚀产物 FeCO<sub>3</sub> 及结垢产物 CaCO<sub>3</sub> 或不同的生成物膜的覆盖度不同, 不同覆盖度的区域之间形成了具有很强自催化作用的腐蚀电偶, CO<sub>2</sub> 的局部腐蚀就是这种腐蚀电偶作用的结果。这一机理能很好地解释水化学作用和现场一旦发生上述过程时局部腐蚀会突然变得非常严重等现象。

b. H<sub>2</sub>S 腐蚀机制 H<sub>2</sub>S 在水中的溶解度比较高, 因而具有强烈的腐蚀性。一般认为 H<sub>2</sub>S 会加速铁的电离反应, 并进一步生成 FeS, 反应如下:

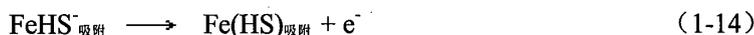
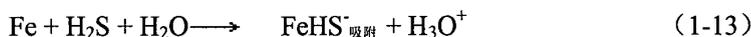


当生成的 FeS 致密且与基体结合良好时, 对腐蚀有较好的减缓作用。但当生成的

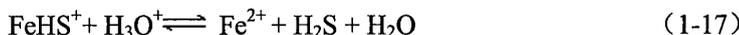
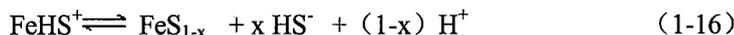
FeS 不致密时, 可与金属基体形成强电偶, 反而促进基体金属的腐蚀。另外, 当溶液或金属基体表面有硫化物存在时, 硫化物在一定程度上阻止了氢原子向氢分子的转变, 氢原子在管材表面层的缺陷等部位结合成氢分子, 体积膨胀, 产生氢压。在氢气聚集区附近, 基体内部形成拉应力, 在管材的服役拉力叠加、协同作用下, 就形成了氢致开裂 (HIC) 和硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC)。

Ma Houyi<sup>[25]</sup>等人研究了不同条件下 H<sub>2</sub>S 对铁腐蚀的影响, 结果表明, 在不同实验条件下, H<sub>2</sub>S 既可加速铁的腐蚀, 也可抑制铁的腐蚀。在大多数情况下, 酸性介质中, H<sub>2</sub>S 对阳极铁的溶解和阴极氢的析出, 都具有强烈的促进作用。而当 H<sub>2</sub>S 浓度低于  $44.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 溶液的 pH 值介于 3-5 之间和电极浸入时间大于 2h 时, H<sub>2</sub>S 对铁的腐蚀起到很强的抑制作用, 这是由于电极表面 FeS 保护膜的形成。这种保护膜的结构和组成与 H<sub>2</sub>S 浓度、溶液 pH 值及浸入时间有关。

关于 H<sub>2</sub>S 抑制腐蚀的原因, Ma Houyi<sup>[25]</sup>等人分析认为是由于以下反应:



中间产物 FeHS<sup>+</sup> 在电极表面既可通过反应直接并入 FeS<sub>1-x</sub> 层的生长, 也可通过反应水化产生 Fe<sup>2+</sup>, 相关反应如下:



(1) 当 pH 值小于 2 时, 铁将发生溶解反应。由于 FeS 具有相对较大的溶解度, 所以在表面几乎不形成 FeS。在这种情况下, H<sub>2</sub>S 仅表现为加速腐蚀。

(2) 当 pH 值介于 3-5 之间时, 由于 FeHS<sup>+</sup> 部分通过反应形成 FeS<sub>1-x</sub>, 所以 H<sub>2</sub>S 开始表现出抑制腐蚀的作用, 随后 FeS<sub>1-x</sub> 将进一步转化为更加稳定且具有保护性的 FeS。

(3) 当 pH 值大于 5 时, 铁表面只观察到了 FeS<sub>1-x</sub>, 同 FeS 相比, FeS<sub>1-x</sub> 的保护能力较差, 所以 H<sub>2</sub>S 抑制腐蚀的效果又有所降低。

总之, FeS 保护膜的形成功需通过反应首先形成 FeS<sub>1-x</sub>。因此, 即使 H<sub>2</sub>S 浓度很低, pH 值介于 3-5 之间, 在铁刚浸入溶液初期, H<sub>2</sub>S 也只起加速腐蚀的作用, 而非抑制作用。只有在电极浸入足够长的时间后, 随着 FeS<sub>1-x</sub> 逐渐转化为 FeS<sub>2</sub> 和 FeS, H<sub>2</sub>S 抑制腐蚀的效果才表现出来。

c. CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 共存环境下的腐蚀 K.Masamura<sup>[26]</sup>, G.Fierro<sup>[27]</sup>等人研究指出, 在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存体系中 H<sub>2</sub>S 的作用表现为三种形式: (1) 在 H<sub>2</sub>S 含量 < 0.01psi 时, CO<sub>2</sub> 是腐蚀控制的主要因素, 当温度高于 60°C 时, 腐蚀速率取决于 FeCO<sub>3</sub> 膜的保护性能, 基本与 H<sub>2</sub>S 无关; (2) 在 H<sub>2</sub>S 含量增加至  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} > 200$  时, 材料表面形成一层与温度和 pH 值有关的较致密的 FeCO<sub>3</sub> 膜, 导致腐蚀速率降低; (3) 在  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2\text{S}} < 200$  时, 介质中 H<sub>2</sub>S 为主导, 可使材料表面优先生成一层 FeS 膜, 此膜的形成会阻碍具有

良好保护性的  $\text{FeCO}_3$  膜的生成, 因此最终的腐蚀性取决于  $\text{FeS}$  和  $\text{FeCO}_3$  膜的稳定性及其保护情况。

$\text{CO}_2$  的存在对  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀过程的影响, 一般认为是起促进作用,  $\text{CO}_2$  相对含量的增加将导致腐蚀形态逐步转化为  $\text{CO}_2$  为腐蚀主导因素, 增加酸性油气田防腐难度。 $\text{H}_2\text{S}$  的存在既能通过阴极反应加速  $\text{CO}_2$  腐蚀, 又能通过  $\text{FeS}$  沉淀减缓腐蚀。因此二者相对含量的不同, 将决定腐蚀过程受  $\text{H}_2\text{S}$  或  $\text{CO}_2$  控制。有资料<sup>[4]</sup>认为, 当  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  的分压之比小于 500: 1 时, 硫化铁仍将是腐蚀产物膜的主要成分, 腐蚀过程受  $\text{H}_2\text{S}$  控制。但对此比例, 仍存在不同看法。

### 1.3.4 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀影响因素

$\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀是一个受众多因素影响的复杂过程, 这些因素主要概括为材料因素、环境因素和力学因素等。材料因素包括材料的冶金因素、金相组织和表面预处理状态等。环境因素主要包括: 温度、气体分压、溶液介质的化学性质、流速、单相或多相流体、几何因素、溶液的 pH 值、钢铁表面膜与结垢状况及外加载荷等。

a. 温度的影响 温度对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的影响主要体现在以下三个方面: (一) 影响了气体 ( $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ ) 在介质中的溶解度, 温度升高, 溶解度降低, 抑制了腐蚀的进行; (二) 温度升高, 各反应进行的速度加快, 促进了腐蚀的进行; (三) 温度升高影响了腐蚀产物的成膜机制, 该膜有可能抑制腐蚀, 也有可能促进腐蚀, 视其他相关条件而定。

像大多数反应一样,  $\text{CO}_2$  腐蚀反应受温度的影响也遵从 Lowis 的指数规律, 即温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 反应速率将提高 2-4 倍。对于低温 ( $<60^\circ\text{C}$ ) 的  $\text{CO}_2$  均匀腐蚀过程来说, 腐蚀速率随温度升高而加快, 但对于较高温度 ( $>60^\circ\text{C}$ ) 的  $\text{CO}_2$  局部腐蚀或有腐蚀产物膜存在的腐蚀过程来说, 温度对腐蚀速度的影响较复杂。如图 1-3 为有腐蚀产物膜存在时, 腐蚀速度与温度和  $\text{CO}_2$  压力的关系。

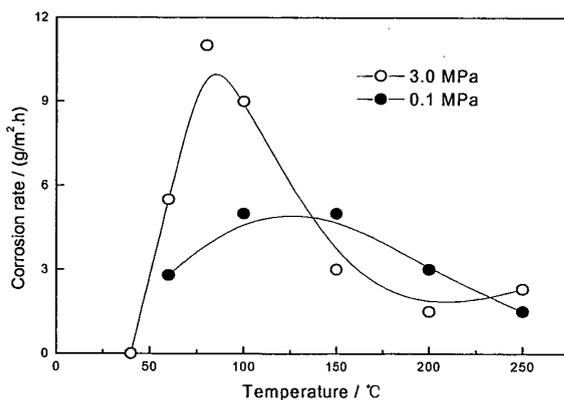


图 1-3 腐蚀速率与温度及  $\text{CO}_2$  分压的关系

同样地,  $H_2S$  介质温度不仅对反应速度有影响, 而且对腐蚀产物膜的保护性有很大的影响。当温度在  $110\sim 200^\circ C$  时腐蚀速率较小, 随后随温度升高, 腐蚀速率增大。文献<sup>[28]</sup>认为, 无水  $H_2S$  在  $250^\circ C$  以下腐蚀性较弱; 在湿的  $H_2S$  介质中, 温度在  $100\sim 160^\circ C$  时能生成保护性较好的  $Fe_{1-x}S$  和  $FeS_2$  膜。

b. 气体分压的影响 文献<sup>[4]</sup>认为可用  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  可以判定腐蚀是由  $H_2S$  引起的酸性腐蚀还是  $CO_2$  造成的甜腐蚀。当  $P_{CO_2}/P_{H_2S} > 500$  时, 主要为  $CO_2$  腐蚀, 当  $P_{CO_2}/P_{H_2S} < 500$  时, 主要为  $H_2S$  腐蚀。

国内外专家对金属表面无产物膜存在时,  $CO_2$  分压对腐蚀速度的影响作了详细的研究。如 De Waard<sup>[29]</sup>和 Millams 根据实验结果归纳出碳钢在  $CO_2$  溶液中腐蚀速度与  $P_{CO_2}$  的对数关系式为:

$$\lg CR = 0.67 \lg P_{CO_2} + C \quad (1-18)$$

式中  $C$  为校正温度影响的常数;  $CR$  为腐蚀速度,  $mm/a$ 。此式的适用条件为温度低于  $60^\circ C$ ,  $P_{CO_2}$  小于  $0.2MPa$ 。

李国敏<sup>[28]</sup>等人的研究表明, 温度和  $H_2S$  浓度对碳钢的腐蚀具有交互作用。碳钢在  $80^\circ C$ ,  $1MPa$   $CO_2$  饱和的  $3\%NaCl$  溶液中腐蚀速率随硫化氢浓度的增大而增大,  $H_2S$  浓度约为  $400mg/L$  时, 腐蚀速率达到最大值 ( $7.65mm/a$ ), 然后腐蚀速率随  $H_2S$  浓度的增大而缓慢减小。

c. 流速、流型的影响 现场实践和研究表明, 流速对钢的  $CO_2$ ,  $H_2S$  腐蚀影响是非常重要的因素。流速对腐蚀速率的影响与金属表面有无腐蚀产物膜存在有很大的关系。当金属表面没有腐蚀产物膜覆盖时, 提高流速会使腐蚀速率明显增加。这是因为流速增大, 使介质中的去极化剂更快地扩散到金属表面, 阴极去极化增强, 同时产生的  $Fe^{2+}$  迅速地离开金属表面, 这些作用使腐蚀速率增大。Schimtt 和 Waard 认为流速较低的情况下腐蚀速率受离子扩散控制, 在流速较高的情况下腐蚀速率受电荷转移控制<sup>[1,28]</sup>。研究认为, 当流速高于  $10m/s$  时, 缓蚀剂不再起作用, 因为高流速的冲刷作用易破坏腐蚀产物膜或妨碍腐蚀产物膜的形成, 使钢表面处于裸露的初始腐蚀状态。因此, 通常是流速增加, 腐蚀速率提高。但这并不意味着低流速下腐蚀速率就低, 也有研究表明, 流速过低易导致点蚀等局部腐蚀速率的增加。

当金属表面被腐蚀产物膜覆盖以后, 由于此时腐蚀速率主要是受腐蚀产物膜的控制, 因此流速对腐蚀速率的影响不大<sup>[7]</sup>。但是象段塞流这样的流型对腐蚀产物膜具有很强的破坏作用, 在腐蚀产物膜破坏的地方会形成严重的局部腐蚀。

d. pH 值的影响 Dugstad et al<sup>[30]</sup>认为 pH 值对腐蚀速率的影响有不同的机理: 在给定电位下, 阳极溶解速度与  $H^+$  浓度成正比, 直到 pH 值=5 时溶解不受 pH 值增加的影响, pH 值继续增加,  $H^+$  阴极还原速度下降。pH 值除了影响阴阳极反应速度外, 还对腐蚀产物膜的形成有重要影响, 这是由于 pH 值影响  $FeCO_3$  溶解度的缘故。pH 值从 4 增加到 5,  $FeCO_3$  溶解度下降 5 倍, 而当 pH 值从 5 增加到 6 时,  $FeCO_3$  溶解度要

下降上百倍,这就解释了为什么 pH 值 $>5$  时腐蚀速度下降很快。也就是说低 pH 值时  $\text{FeCO}_3$  膜倾向于溶解,而高 pH 值时更有利于  $\text{FeCO}_3$  膜的沉积。一般地认为, pH 值在 5.5~5.6 之间时,腐蚀的危险性较低,这与早在 1949 年 Carlson 已认识到的 pH 值 5.4 很接近。

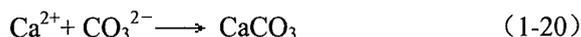
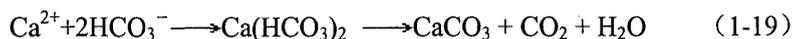
杨怀玉<sup>[31]</sup>等人利用极化曲线和阻抗技术,对低碳钢在不同 pH 值  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中的腐蚀电化学行为进行了研究,结果表明,溶液 pH 值较低时,腐蚀电极主要受阳极酸性溶解过程控制,表面无硫化物沉积,其阻抗谱除高频容抗弧外,低频有一感抗弧存在;随 pH 值的升高,腐蚀电位明显负移,电流密度减小,表面出现硫化物的不连续沉积,电极主要受硫化物的生长所控制;在 pH 值为 6.2 时,由于  $\text{HS}^-$  的阴极去极化,腐蚀电流增加;当 pH $>7$  后,电极表面因氧化膜的生成而呈现钝化特征,极化电阻显著增加。

e. 介质成分的影响 对于腐蚀介质中所含成分的影响,关注较多的有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等。有研究<sup>[21]</sup>表明  $\text{Cl}^-$  对  $\text{CO}_2$  腐蚀速率没有特别明显的影响,但 Schmitt<sup>[7]</sup>认为  $\text{Cl}^-$  甚至具有一定的缓蚀作用,增加  $\text{Cl}^-$  浓度反而会降低腐蚀速率,原因可能是降低了  $\text{CO}_2$  在溶液中的溶解度,苏俊华<sup>[32]</sup>等人发现,在  $\text{Cl}^-$  浓度较高的情况下, $\text{Cl}^-$  浓度增加,腐蚀速率下降。但有人认为在有腐蚀产物膜存在时,较高  $\text{Cl}^-$  含量易导致产生点蚀现象<sup>[33,34]</sup>,因为  $\text{Cl}^-$  会明显破坏腐蚀产物膜,降低腐蚀产物膜对基体的保护能力<sup>[35]</sup>。 $\text{HCO}_3^-$  的存在会抑制  $\text{FeCO}_3$  的溶解,有利于腐蚀产物膜的形成,容易使金属表面钝化,从而降低腐蚀速率<sup>[30,35]</sup>。溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的存在会增大溶液的硬度,从而使离子强度增大,导致  $\text{CO}_2$  溶解在水中的亨利常数增大。在其它条件保持不变的情况下, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  含量增加使得溶液中的  $\text{CO}_2$  含量减少;但是也会使溶液中结垢倾向增大,进而加速垢下腐蚀以及产物膜与缺陷处暴露基体金属间的电偶腐蚀。这两方面的影响因素作用使得平均腐蚀速率降低而局部腐蚀增强<sup>[2,36]</sup>。因此介质成分对腐蚀产物膜的组成、形貌特征以及其它性质产生显著的影响。

f. 腐蚀产物膜的影响 当材料表面形成腐蚀产物膜以后,油管钢的腐蚀速率便由腐蚀产物膜的性质决定。各种腐蚀影响因素诸如腐蚀性气体分压、溶液中离子浓度、溶液的 pH 值等也都是通过对腐蚀产物膜的性质产生一定的影响,从而改变腐蚀速率和腐蚀形态。

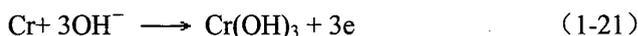
在碳钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀过程中,主要腐蚀产物  $\text{FeCO}_3$  是一微溶化合物,当腐蚀介质中  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  的离子浓度之积大于  $\text{FeCO}_3$  溶度积( $k_{sp}=0.9\text{mg/kg}$ ,  $0.2\text{MPa}$ ,  $40^\circ\text{C}$ )时,就会发生  $\text{FeCO}_3$  沉积,可在金属表面形成腐蚀产物膜。所形成  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜的化学成分、形貌结构、晶粒大小、膜层厚度、空隙率以及金属基体的结合强度等物理或化学性质,与腐蚀过程的操作条件(如温度、 $\text{CO}_2$  压力、介质成分、pH 值、流速、流型、 $\text{Cl}^-$  等)和不同材质(如冶金因素、金相组织和表面预处理等)有关<sup>[7-11]</sup>。

当腐蚀介质中含足量的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  时, $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜中也将夹杂  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$ 。如  $\text{Ca}^{2+}$  形成  $\text{CaCO}_3$  的反应式如下:



由于  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  与  $\text{FeCO}_3$  具有相同的晶体结构,称之为同构类质晶体,因此在它们同时形成沉积物时可形成复盐 ( $\text{Fe,Ca}$  或  $\text{Mg}$ )  $\text{CO}_3$ <sup>[12,13]</sup>。

当材质中含有  $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$  时腐蚀产物膜也混有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  和  $\text{MnCO}_3$ , 其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  是以非晶态形式存在,可使腐蚀产物膜具有阳离子透过选择性而阻止阴离子通过,因此尽管所得到的腐蚀膜层较为疏松,但腐蚀速度很小,这就是该膜所具有的阳离子透过选择性发挥的重要作用<sup>[13]</sup>。生成  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的电极反应为:



而  $\text{MnCO}_3$  形成与  $\text{FeCO}_3$  类似。

在  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜中往往还包含有材质中一些未参与电化学反应的成分或相态,如  $\text{Fe}_3\text{C}$ (渗碳体)、 $\text{Cr}_7\text{C}_2$ (含  $\text{Cr}$  不锈钢中的成分)和  $\text{FeS}$  以及合金元素氧化物等,这些都是因基体腐蚀而包裹在腐蚀产物膜中<sup>[14]</sup>。另外,膜还可能存在像  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  等非主要产物,一般情况下其含量较少,其中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{FeO}$  等铁的氧化物来自  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物的热分解及其进一步氧化,特别是低压高温时比较常见,高压下很少见<sup>[15]</sup>,而  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  则是在高  $\text{pH}$  值的腐蚀介质中形成的。

当金属表面有  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜时,一般情况下其腐蚀速度会大大降低,这已得到了大家的公认。但这种缓蚀作用大小取决于腐蚀产物膜的物理化学性质,一般来讲,完整、致密、附着力强、稳定性好的保护膜可减小均匀腐蚀速率,而膜的缺陷、局部脱落可诱发严重的局部腐蚀。

相关研究表明<sup>[37]</sup>碳钢在  $\text{H}_2\text{S}$  环境中的腐蚀产物的成分有  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Fe}_9\text{S}_8$ 。实验证明,同样的腐蚀产物膜,不同的条件下具有不同的保护性。Dougherty 认为<sup>[37]</sup>,当  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  的分压之比大于 500:1 时,腐蚀产物膜才以碳酸铁为主要成分。在含  $\text{CO}_2$  系统中,有少量  $\text{H}_2\text{S}$  也会生成  $\text{FeS}$  膜, $\text{FeS}$  膜可改善膜的防护作用,但也可作为腐蚀电偶的阴极而诱发局部腐蚀。

此外,文献<sup>[22,35]</sup>表明,在水溶液环境中, $\text{H}_2\text{S}$  是一种有效的成膜物质, $\text{FeS}$  膜对碳钢的局部腐蚀和均匀腐蚀均起着控制作用。由于  $\text{FeS}$  膜在水溶液中的溶解度较  $\text{FeCO}_3$  膜低得多,因此对腐蚀的控制作用更加显著。这种  $\text{FeS}$  腐蚀产物膜对油管 and 输送管内壁的均匀腐蚀具有良好的保护作用,但在高含  $\text{Cl}^-$ 、元素  $\text{S}$  和非流动环境中,由于腐蚀产物膜的非均匀性,将容易产生局部腐蚀。

Brown 和 Nesic<sup>[38]</sup>也研究了含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  高温高压多相流动环境中  $\text{pH}$  值和腐蚀产物的影响。研究表明腐蚀产物膜下的局部腐蚀与  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  的饱和度密切相关。当系统中  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  未达到饱和时,不发生局部腐蚀;随着  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  溶解量的增加,接近饱和时,开始出现局部腐蚀;而当溶液中  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{FeS}$  达到过饱和时,无论在单纯液态还是气液共存条件下都会出现局部腐蚀。Lee<sup>[39]</sup>等人采用 EIS 方法研究了含微量

H<sub>2</sub>S (3-250 ppm)环境中 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为,发现当 H<sub>2</sub>S 含量较低时 (<15ppm),生成 FeS 膜使腐蚀速率降低,当 H<sub>2</sub>S 含量增加时 (>250ppm),腐蚀速率则有所增加。纯 H<sub>2</sub>S 环境和同时含 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中碳钢的腐蚀研究主要集中在 FeS 膜的不同形式<sup>[40]</sup>,而对其形成机理及对腐蚀影响机理则研究较少。文献<sup>[41]</sup>采用交流阻抗方法研究了含 H<sub>2</sub>S 酸性溶液中铁离子的电化学行为和化学反应平衡方程,但均没有涉及到腐蚀反应的动力学传质过程。

**g. 缓蚀剂的影响** 加注缓蚀剂是减缓腐蚀的方法之一。缓蚀剂按其性质分为氧化型、沉淀型和吸附型三类,其中前二者组成为无机物,适用于中性介质,常称作覆盖膜缓蚀剂,后一种为有机物,适用于酸性介质,是金属材料防腐蚀常用的类型。CO<sub>2</sub> 腐蚀的缓蚀剂常用的有胺类、酰胺类、咪唑啉类及一些含 N、P、S 的有机物,如硫脲、唑啉、炔醇等衍生物和苯并三氮唑。

在实际应用中,无论加入何种缓蚀剂,还是采取何种加入方式,目前所有的缓蚀剂其缓蚀作用都不能完全解决腐蚀问题,因此加入缓蚀剂后,金属基体还是存在一定程度的腐蚀,其表面还能形成腐蚀产物膜。加入的缓蚀剂与腐蚀膜之间有何相互影响,目前仅有很少的研究报道。

### 1.3.5 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的防护措施

对 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存的系统,往往以 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 分压之比为限。当大于 500 时,以控制 CO<sub>2</sub> 腐蚀为主,但如果小于 500,则以控制 H<sub>2</sub>S 腐蚀为主。为此,我们需要针对 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 分压的不同而采取不同的腐蚀控制方法。

在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的控制措施方面,其控制技术主要有如下几类:采用耐蚀材料;内壁涂层或衬里;使用缓蚀剂。这几类控制措施,各有其不足,使其不能大规模地推广使用。例如,从材料角度来讲,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的腐蚀控制分别采用耐 CO<sub>2</sub> 和耐 H<sub>2</sub>S 腐蚀的材料。在含 CO<sub>2</sub> 油气中,含 Cr 不锈钢有较好的耐蚀性能。9Cr-1Mo, 13Cr 和铬的双相不锈钢等均已成功地用于含 CO<sub>2</sub> 的油气井井下管柱。但当油气中还含有 H<sub>2</sub>S 和氯化物时,应注意这些含 Cr 钢对 SSCC 和氯化物的敏感性。使用耐蚀材料如 13Cr 往往成本很高,而象玻璃钢油套管由于其承压能力的限制也不能满足气田发展的需要;采用涂层则由于油套管连接处的涂敷还存在许多技术难题难以克服,再加上涂层抗冲刷和抗老化的能力较差,未能得到推广;加注缓蚀剂是一种有前途的办法,但井下腐蚀环境对缓蚀剂的选择性很强,而且缓蚀剂的加注在实际操作上存在许多问题,尤其是井位偏僻、稀疏的气田更是如此。

此外,对于 H<sub>2</sub>S 腐蚀控制,还应考虑其硫化物应力腐蚀开裂(SSCC),氢致开裂(HIC)等环境开裂破坏的问题。比如脱水,提高含 H<sub>2</sub>S 油气环境的 pH 值,都可有效地降低环境的 SSC 敏感性。因此一般在确定防护措施时,要根据油气田的实际情况,选择最经济有效的方法。

### 1.3.6 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率的预测模型

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀过程是一种错综复杂的电化学过程, 影响腐蚀速率 CR 的因素很多, 因此要判断 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的严重程度以便于理论分析和进行更为有效的防护, 就需要建立腐蚀速率预测模型。目前关于腐蚀速率的预测模型主要包括经验模型, 半经验模型和机理模型三类<sup>[42]</sup>。经验模型是根据实验室和油气田现场腐蚀数据建立的预测模型, 这类模型比较简洁, 与现场的试验数据吻合较好; 半经验模型是先根据腐蚀过程中的化学、电化学过程和介质的传输过程建立腐蚀速率相关的动力学模型, 然后利用实验室数据以及现场数据确定各因素的影响因子; 机理模型主要是应用腐蚀热力学、动力学以及物质扩散动力学, 基于腐蚀机理建立腐蚀速率的预测模型。由于腐蚀影响因素很多且腐蚀机理复杂, 要建立准确、通用的预测模型较为困难。

a. De Waard 预测模型 De Waard<sup>[43]</sup>等人从基本的腐蚀速率方程出发, 经过一系列的修正后, 得出了一个 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率预测模型, 其数学表达式为

$$\lg CR = 5.8 - 1710/T + 0.67 \lg P_{CO_2} \quad (1-22)$$

式中, CR-腐蚀速率, mm/a; T-温度, K;  $P_{CO_2}$ -CO<sub>2</sub>分压, MPa。该预测模型在温度低于 60℃, 介质为层流状态时, 预测结果与实测值十分接近。由于该模型采用了最保守的情况, 因而只能用来估算裸钢在没有形成保护膜时的腐蚀速率。当温度高于 60℃时, 该式计算结果往往低于实测值。另外, 该式不能反映流动状态、显微组织等因素对腐蚀速率的影响, 从而限制了它的实际应用。

b. B.Mishra 预测模型 B. Mishra<sup>[44]</sup>等人根据基本反应速率理论, 并参照 de Waard 预测模型, 得出了一个全面的 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率预测模型, 其数学表达式为<sup>[44]</sup>

$$CR = C \times [H^+]^{1.33} \times P_{CO_2}^{0.67} \times e^{-Q/kT} \quad (1-23)$$

式中, CR-腐蚀速率, mm/a; C-常数;  $[H^+]$ -H<sup>+</sup>浓度, mol/l;  $P_{CO_2}$ -CO<sub>2</sub>分压, Mpa; Q-激活能; k-玻尔兹曼常数; T-温度, K。

将上式两端取对数, 即可得与 de Waard 预测模型形式相近的式子。B.Mishra 预测模型直观地反映了 $[H^+]$  (或 pH 值)、 $P_{CO_2}$ 、温度对 CR 的影响, 同时材质、流体速度等因素的影响可以计入常数 C 内, 故较为全面地反映了多种因素对 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率的影响。但它的应用也有局限性, 在钢的表面形成稳定的腐蚀产物膜后, 腐蚀过程开始由扩散控制时, 该模型就不适用了。

c. 其它油管钢腐蚀速率预测模型介绍 表 1-1 是一些石油公司或研究机构提出的预测模型, 及其所用的参数的概况<sup>[1,45]</sup>。

其中, Shell 模型被人们引用得最多, 该模型最早发表于 1975 年, 当时只考虑到了温度和 CO<sub>2</sub>分压两个参数。在此之后, 该模型分别在 1991 年、1993 年和 1995 年得到修正, pH 值、结垢因素、流动效应、传质、流体流速、钢的组成等因素被引入模型。这一模型较好地符合从 IFE 得到的大量的环流数据。

EIF 建立的 CORMED 模型可用来预测油井腐蚀的可能性。这一模型是在对 EIF 公司积累的有关 CO<sub>2</sub> 腐蚀的现场经验进行详细分析的基础上建立的。这一模型把 CO<sub>2</sub> 分压、在线 pH 数据、[Ca<sup>2+</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]值、自由乙酸浓度等作为腐蚀穿孔因素，可用来预测十年内钢管穿孔的危险性。

LIPUCOR 腐蚀预测模型利用温度、CO<sub>2</sub> 浓度、水化学组成、流动性质、流体流速、物流特征、材料组成等因素计算腐蚀速度。这一模型建立于大量的实验室和现场数据的基础之上。

SSH 模型由 Hydro、Saga、Statoil 与 IFE 等公司共同完成。该模型建立于实验室低温数据及现场 100℃ 以上腐蚀数据的基础上，可用来预测最大腐蚀危害。

USL 模型可对凝析气井的腐蚀速度、温度、流速等进行预测。

CLI International 公司开发成功 Predict<sup>TM</sup> 软件工具包，这一模型的基础是有关二氧化碳腐蚀的 de Waard-Milliams 方程，同时考虑到其他的一些校正因子。这一模型中，二氧化碳的有效分压是通过体系介质的 pH 值求得。

表 1-1 不同预测模型所选用的参数

参数	模型类型									
	Shel 175	Shell 91	Shell 93	Shell 95	COR- MED	LIPU -COR	SSH	IFE	USL	Predict
Pco <sub>2</sub>	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
温度	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
pH		√	√	√	√	√	√	√	√	√
流速			√	√	√	√	√	√	√	√
流动性质				√	*	√	√	√	√	√
结构因素		√	√	√	*	√	√	√		√
总压力			√	√	*	√	√	√	√	√
钢				√	*	√		√		
水润湿性			**	*	*	√			√	√
Ca/HCO <sub>3</sub>					√					√
H <sub>2</sub> O					√	√			√	√
HAc					√				√	√
油田数据					√	√			√	√

注：√直接考虑的参数；\*不考虑或不直接考虑的参数

对于相同的实例，采用不同的预测模型会得到完全不同的结果，这主要是由于各个模型中所采用的原理不尽相同。有些模型从完全水润湿性的假设出发，不考虑采用防垢技术和缓蚀剂等因素，从而会得到最大的腐蚀速率，这些模型较为保守，明显夸大体系的腐蚀速率；而另外一些模型部分地依据现场数据，只能预测到较小的腐蚀速率，这类模型认为减少水的润湿性及保护垢的形成都能降低腐蚀速率。目前油管钢腐蚀预测模型最为代表性的是 Shell 和 CORMED 模型，都是揭示腐蚀过程中诸多因素综合作用的结果。

前者注重经验,使用了校正因子,而后者偏重于理论,需要进行现场校正。选择模型时,应充分考虑到使用的简单性、输入数据的数量及精度、对腐蚀危险性预测结果的可信度要求等因素。在对各种模型有所了解后,可根据具体情况灵活运用。

#### 1.4 本文主要研究内容及方法

本文以典型的油气田为背景,选取常用的油管钢,利用高温高压釜装置,通过室内模拟的试验方法及电化学的研究方法深入研究其在含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中的腐蚀行为及主要的控制因素,确定主要的环境因素对油管腐蚀的协同作用规律和交互影响机理;结合试验结果建立相应的腐蚀预测模型;测试评价了抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀油管及缓蚀剂的腐蚀行为。

主要的研究方法和技术路线如下:

(1) 选用典型油管钢 N80, 腐蚀介质为模拟油田采出液, 在高温高压釜内进行  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境的模拟实验。

(2) 用 SEM、EDS、XRD 等显微分析方法对腐蚀产物膜进行形貌、结构以及成分分析, 探讨腐蚀产物膜特性, 分析腐蚀产物膜与基体界面的特征, 揭示其与腐蚀行为之间的关系。

(3) 用电化学方法研究环境因素对油管钢腐蚀电化学行为的影响, 建立电极过程、表面状态不同时的交流阻抗模型, 探讨高温高压环境下  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的阴阳极过程。

研究内容和技术路线可用图 1-4 简要表示。

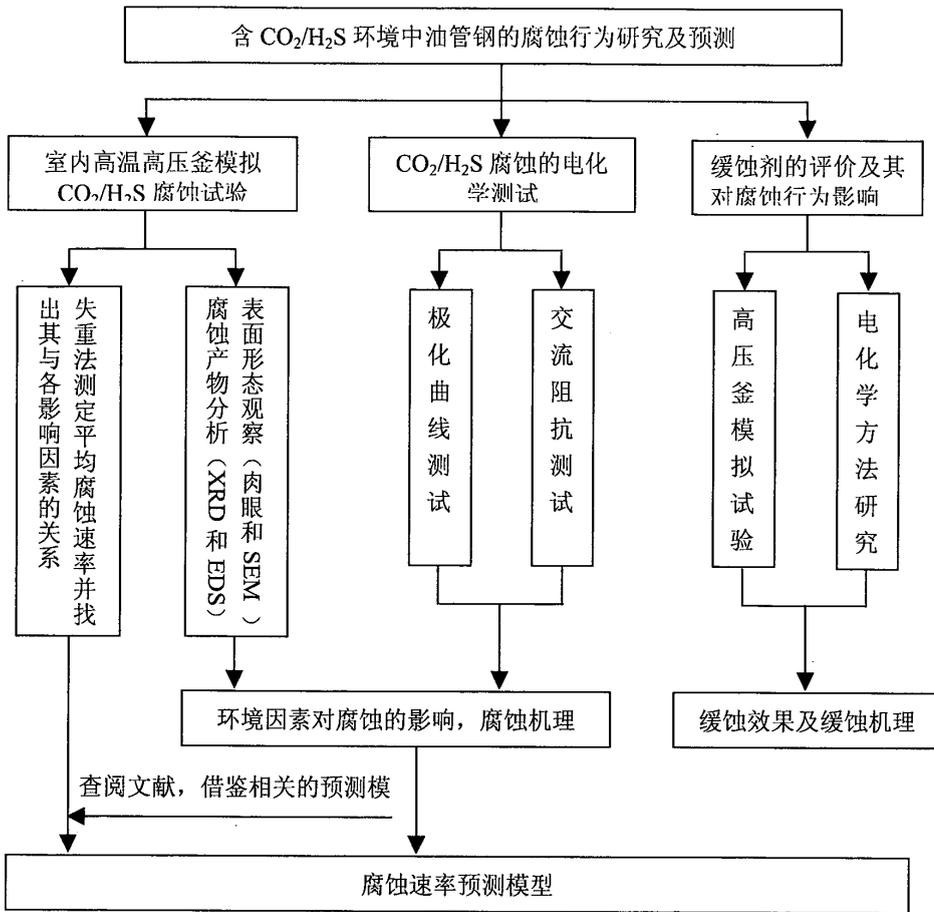


图 1-4 研究内容和技术路线框图

## 第二章 高温高压下油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中腐蚀行为研究

### 2.1 引言

在油气田的开发中, 由于 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 等伴生气的存在、产出水中 Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等成分的影响、井下高温高压多相流的作用, 使油管钢遭受严重的腐蚀破坏。其腐蚀类型不仅涉及均匀腐蚀, 而且包括点蚀、坑蚀、冲刷腐蚀、应力腐蚀、氢致开裂、垢下腐蚀等多种更具危险性的局部腐蚀。随着对 CO<sub>2</sub> 腐蚀机理逐渐清楚的认识和工程上一些腐蚀问题的逐步解决, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存条件下的腐蚀已显得相当突出。因此 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存条件下的腐蚀机理以及相应的防腐技术的研究迫在眉睫。

油管钢腐蚀影响因素众多, 腐蚀过程十分复杂, 由此导致了目前对油管钢腐蚀规律的认识不够清楚, 模拟油气田高温高压工况下的腐蚀行为研究开展的不够充分, 这严重影响了油管钢腐蚀防护方案的设计与实施。

我国中西部的油气田, 大多面临严重的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀危害<sup>[46-50]</sup>。例如长庆气田储量丰富、面积大, 但同时具有高压、低渗等特点, 在开采过程中, 由于发生 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀, 导致油套管穿孔与断裂, 严重影响了气田的开采工作, 并且造成了巨大的经济损失。

本章以长庆气田为应用背景, 利用动静态高温高压釜装置, 模拟高温高压下油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中腐蚀行为, 重点探讨温度和压力对油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀行为的影响, 以及材质因素的作用, 分析其作用机制, 旨在为油田腐蚀控制和防腐工程实践提供依据。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 试验材料与试样

试验材料选用油管套管最常采用的 N80 钢和 P110 钢, 两种材料的化学成分如表 2-1 所示。

表 2-1 N80 钢与 P110 钢的化学成分 (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Cu
N80	0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	0.017	0.011	0.019
P110	0.26	0.20	1.40	0.009	0.003	0.150	0.010	0.012	0.012	0.030	0.010

动态试样为加工成外径  $\phi 72\text{mm}$  的 1/6 圆弧片, 试样实验暴露部位弧长 36mm、宽 11mm, 如图 2-1 所示。试样工作面分别用 200#、400#、600#、800# 砂纸逐级打磨, 并用丙酮进行超声清洗; 除油干燥; 称重 (用 FR-300MK II 型电子天平) 并测量尺寸后放入干燥器中待用。每组实验平行试样取 3 件, 两件用于测定平均腐蚀速率, 另一件用

于表面腐蚀产物膜的分析，包括扫描电镜分析、X 射线衍射分析等。



图 2-1 高压釜动态试样

## 2.2.2 实验装置与仪器

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀实验仪器选用美国 Cortest 公司生产的  $344.4 \times 10^5$  Pa 动态高温高压釜，该设备由镍基合金制备，能较精确地显示和控制温度和压力，其温度调节范围为 20-150 °C。该设备装置示意图见图 2-2。实验所用气体是采用高纯度压缩气，储气瓶通过由带可控阀的金属管与高温高压釜连接。由于 H<sub>2</sub>S 气体具有很大的毒性，为防止泄露对人体造成伤害，需采用密封的隔离系统，并且辅以废气处理系统。本工作采用的隔离系统由铝合金玻璃窗构成，并装有排气扇进行通风，废气回收装置由密封的多层有机玻璃箱构成，内装有 NaOH 溶液。

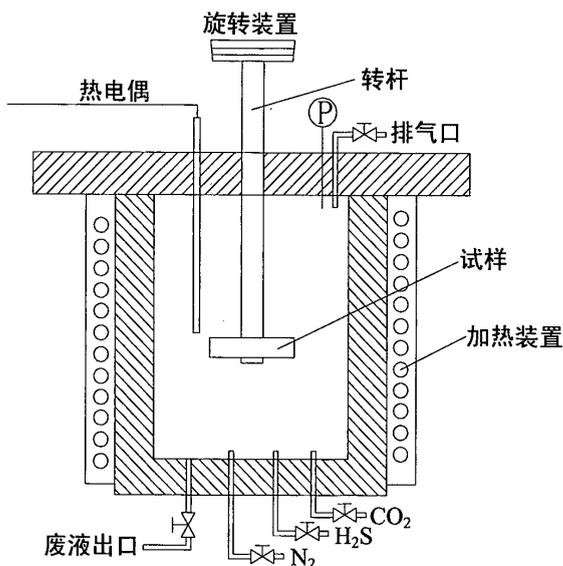


图 2-2 高温高压釜装置示意图

腐蚀形态和特征用肉眼和 JSM-5800 型扫描电镜 (SEM) 观察，腐蚀产物成分及组成用 OXFORD ISIS 电子能谱仪 (EDS) 和 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析。

### 2.2.3 实验步骤

(1) 模拟油田采出液, 用分析纯化学试剂 NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和蒸馏水, 配制而成, 作为实验介质待用。实验前, 试验介质用高纯氮气预除氧 12 小时以上, 以模拟油田井下缺氧的实际情况。

(2) 将实验介质注入高温高压釜, 装入试样(动态腐蚀试样装入旋转装置, 静态腐蚀试样置于釜底)并快速密封, 用高纯 N<sub>2</sub> 进行二次除氧, 时间为 12h, 此时氧气含量降到 ppm 数量级。

(3) 除氧完毕后, 关闭 N<sub>2</sub> 阀门, 升温到预定温度, 开启 H<sub>2</sub>S 供气阀至所需 H<sub>2</sub>S 分压后关闭, 再开启 CO<sub>2</sub> 供气阀, 逐渐升压至实验所需值, 启动试样旋转装置, 调整转速至预定值, 此时实验开始计时。

(4) 实验完毕后, 取出实验试样, 用蒸馏水清洗干净, 将三个平行试样中的一个用肉眼和扫描电镜观察试样表面腐蚀形貌, 并用 X 射线衍射仪和电子能谱仪分析试样表面腐蚀产物成分和组成, 其余两个用酸洗法去除腐蚀产物, 称重以计算平均腐蚀速率。

### 2.2.4 腐蚀产物去除方法

用酸洗法去除腐蚀产物膜, 方法如下<sup>[51]</sup>:

按下述配方配制清洗液: 1.19g/ml 盐酸 1L, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20g, SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 50g;

常温下将试样置于清洗液中, 仔细清洗, 直至腐蚀产物除净。用无水乙醇脱水, 干燥后用 FR-300MK II 型电子天平(精度 1mg)称重。

试样去除腐蚀产物后立即用清水冲洗, 并用饱和碳酸氢钠溶液浸泡进行中和处理, 然后再次用自来水冲洗, 用无水乙醇脱水后再干燥, 称重计算平均腐蚀速率。

另外, 为修正酸洗造成的试验误差, 同时将空白试样按上述过程进行处理, 以此修正实验结果。

### 2.2.5 实验方案

a. 温度和腐蚀时间 根据有关文献<sup>[11,52]</sup>, 在 60℃附近, CO<sub>2</sub> 腐蚀在动力学上有质的变化; 当温度低于 60℃时腐蚀速率(CR)出现第一个极大值; 在温度高于 110℃时腐蚀速率出现第二个极大值, 60-110℃为过渡区。有关研究表明, N80 钢和 P110 钢的腐蚀速率在 90℃附近取得极大值, 为了体现文献中温度区间对腐蚀速率的影响, 并确保能够找到腐蚀速率的极大值, 故将实验温度区间选为 70℃-110℃, 即实验温度依次定为 70℃, 90℃, 100℃, 110℃。

实验时间的确定不宜过长和过短。时间过长, 实验所耗费的人力、财力、物力过大; 时间过短, 则腐蚀产物较少, 腐蚀产物的测量和分析难度都很大。考虑到实验成本及分析测量难易程度, 特将腐蚀实验时间定为 72h, 即 3 天。

b. 试验介质成分和流速 模拟长庆油田采出液腐蚀介质工况, 其成分变化情

况如表 2-2 所示。

(1)  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$

$\text{CO}_2$  的含量变化范围为 1-7%。实验时  $\text{CO}_2$  含量取为 1%, 2%, 4%, 7%, 即 0.3 MPa, 0.6 MPa, 1.2 MPa, 2.1MPa(45 psi, 90 psi, 180 psi, 315psi)。

$\text{H}_2\text{S}$  的含量变化范围为  $0.07\text{-}6\text{g/m}^3$ 。考虑到  $\text{H}_2\text{S}$  的几种作用形式以及与  $\text{CO}_2$  含量的比例关系, 实验时  $\text{H}_2\text{S}$  含量分别取为  $0.07\text{g/m}^3$ ,  $0.7\text{ g/m}^3$ ,  $1\text{g/m}^3$ ,  $3\text{ g/m}^3$ ,  $6\text{g/m}^3$ , 即 0.0013MPa, 0.013 MPa, 0.02 MPa, 0.06 MPa, 0.12 MPa (0.2 psi, 2 psi, 3 psi, 9 psi, 18psi)。

(2)  $\text{Cl}^-$

实验时取  $\text{Cl}^-$  含量为 50g/L。

(3)  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

由于本实验考虑的是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的综合作用, 同时考虑到油田生产实际, 取  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  比例为 10:1 配制溶液, 实验时  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  含量取为 20g/L。

(4) 流速

考虑油田生产实际, 介质流速变化范围为 0-1m/s, 本实验主要研究动态条件下的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀, 因此流速确定为 1m/s。

表 2-2 采出液中腐蚀介质变化情况

介质成分	$\text{CO}_2$ %	$\text{H}_2\text{S}$ $\text{g/m}^3$	$\text{Cl}^-$ g/L	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ g/L
基本含量	4	0.7	50	20
变化范围	1-7	0.07-6		

注: (1) 总压 30MPa。

(2) 当  $\text{CO}_2$  取 4% (1.2 MPa),  $\text{H}_2\text{S}$  取  $0.7\text{g/m}^3$  (0.12 MPa) 时, 其分压比约为 90。

## 2.2.6 腐蚀速率的计算与评定

采用失重法公式  $\text{CR}=365000\text{G}/(\text{ytS})$  计算平均腐蚀速率, 其中 G-试样失重 (g), y-钢的比重 ( $7.8\text{g/cm}^3$ ), t-腐蚀时间(3d), S-工作面积( $\text{mm}^2$ ), 代入后化简得  $\text{CR}=15600\text{G/S}$ 。

在计算得到平均腐蚀速率之后, 对于腐蚀程度的确定则依赖于有关标准的规定。美国腐蚀学会的 NACE RP-0775-91 标准对均匀腐蚀的腐蚀程度有明确规定, 该规定见表 2-3。

表 2-3 NACE RP-0775-91 标准对均匀腐蚀程度的规定

腐蚀速率(mm/a)	<0.025	0.025-0.127	0.127-0.254	>0.254
严重程度	轻度腐蚀	中度腐蚀	严重腐蚀	极严重腐蚀

由于大多数石油管材的失效事故是由局部腐蚀引起的,所以对油管的局部腐蚀应予以足够重视。但局部腐蚀机理较复杂,腐蚀坑一旦形成,其加速作用难以准确计算,所以至今对局部腐蚀程度尚无明确规定。

## 2.3 实验结果与讨论

### 2.3.1 不同温度下油管钢的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 动态腐蚀行为

确定 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的分压及流速( $P_{CO_2}=1.2\text{MPa}$ ,  $P_{H_2S}=0.013\text{MPa}$ , 流速  $V=1\text{m/s}$ ), 观察不同温度下油管钢 N80 和 P110 的腐蚀速率。其结果如图 2-3 所示。可以看出,两种钢在不同温度下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率都大于 0.254mm/a, 按照 NACE RP-0775-91 标准的规定,均属于极严重腐蚀。

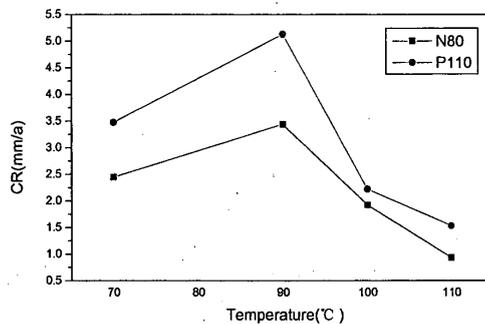


图 2-3 不同温度下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率

从图 2-3 中可以看出,两种材料的动态腐蚀速率随温度的变化规律大致相似,在试验温度(70-110°C)范围内,随温度增加都呈现出先增加后降低的变化规律。当温度低于 90°C 时,腐蚀速率随着温度的升高而增加;在 90°C 时,两种材料的腐蚀速率均达到最大值,N80 钢平均腐蚀速率的峰值为 3.43mm/a,P110 钢的腐蚀速率达到 5.13mm/a;当温度高于 90°C 时,腐蚀速率随着温度的升高而降低。这种变化规律的出现,与温度对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的影响作用有关。温度对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的影响作用主要体现在三个方面<sup>[18,19]</sup>:(1) 温度升高,各个腐蚀反应进行的速度加快,促进腐蚀;(2) 温度升高,腐蚀性气体(CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S)在介质中的溶解度降低,抑制腐蚀;(3) 温度升高,腐蚀产物的成膜机制以及在介质中的溶解度发生变化,可能促进腐蚀,也可能抑制腐蚀。由此看来,温度首先影响腐蚀产物膜的形成机制,继而因腐蚀产物膜的保护性不同而影响了腐蚀速率。温度在这三个方面所起的综合作用,使得两种材料的腐蚀速率呈现出大体相似的先增加后降低的变化规律,并在一定温度下(90°C)取得最大值。

如图 2-4 是不同温度下的腐蚀产物形貌。结合此 SEM 形貌照片做进一步比较分析,发现 N80 钢表面的腐蚀产物膜成膜颗粒细小、比较均匀、空隙率小、致密性好,而同一温度下 P110 钢表面的腐蚀产物膜成膜颗粒粗大、膜层破裂,有孔洞。这样,N80 钢

表面的腐蚀产物膜均匀覆盖整个表面,起到了对腐蚀介质的阻隔作用,所以发生的是典型的均匀腐蚀,因而腐蚀速率相对较低; P110 钢表面的腐蚀产物膜晶粒粗大、疏松多孔,不能完整地覆盖试样表面,对基体不能产生很好的保护作用,发生的是台地状腐蚀和坑蚀,局部腐蚀的特征比较明显,腐蚀速率相对较高。

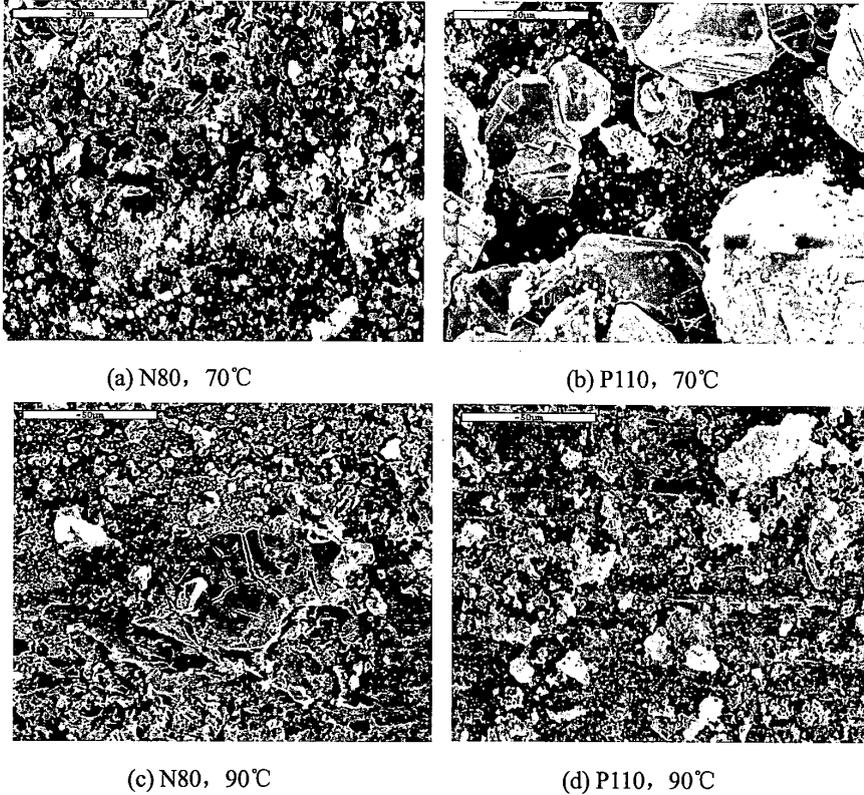


图 2-4 不同温度下的腐蚀产物膜形貌

温度对腐蚀形态的影响还体现在对表面腐蚀产物膜成分的改变上。图 2-5 和图 2-6 给出了不同温度下 N80 钢表面腐蚀产物膜成分的 X 射线衍射 (XRD) 分析结果。由图可以看出,各个温度下 N80 钢和 P110 钢试样表面的腐蚀产物膜成分均为 FeS 和/或 FeS<sub>0.9</sub>。以往研究表明<sup>[4]</sup>,在此实验条件下,CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>S 的分压之比  $P_{CO_2} / P_{H_2S} = 90 < 500$ , H<sub>2</sub>S 腐蚀占主导地位,腐蚀产物应以硫化物为主,本实验的 XRD 结果与此相吻合。两种硫化物成分所占的比例随温度的变化而不同,再加上两种成分的特征及成膜颗粒大小等的差异,从而导致两种钢在腐蚀速率和腐蚀行为等方面存在差异。

与 90°C 时相比,70°C 时 N80 钢试样表面的腐蚀产物膜成分 XRD 图谱中 FeS 线条相对较少,说明 FeS 含量较少,主要成分为 FeS<sub>0.9</sub>,而 P110 钢 70°C 时则全为 FeS<sub>0.9</sub> (图未给出)。根据 H<sub>2</sub>S 腐蚀机理<sup>[25]</sup>,以 H<sub>2</sub>S 腐蚀为主时,首先生成大量的 FeS<sub>1-x</sub>,然后才生成 FeS, XRD 分析结果证实了这一点。随着温度的升高,FeS<sub>0.9</sub> 所占的比例有所下降,

FeS 所占的比例有所上升。由于 FeS<sub>0.9</sub> 是腐蚀初期生成的产物，而 FeS 是腐蚀中后期生成的产物，FeS 要比 FeS<sub>0.9</sub> 更致密，保护性更好，因而其耐蚀性要好一些，其腐蚀速率应该低一些，但实际情况却是两种钢的腐蚀速率都升高了，而且 P110 钢的腐蚀速率远远高于 N80 钢。结合 SEM 照片进行分析，可以发现，90℃ 时 N80 钢和 P110 钢表面的腐蚀产物膜晶粒细小、均匀分布，但二者的腐蚀产物膜都出现了裂纹，这可能是腐蚀产物膜的内应力作用所致。是否是由于裂纹的产生破坏了表面膜的致密性，使腐蚀介质可以穿过表面膜深入内部连续不断地腐蚀基体，从而影响了腐蚀速率还有待于进一步证实。相比之下，N80 钢的腐蚀产物膜裂纹较少且细而短，而 P110 钢的腐蚀产物膜裂纹较多且粗而长，前者对腐蚀介质的阻隔作用要好于后者，因此 90℃ 时两种钢的腐蚀速率达到最大且 P110 钢的腐蚀速率高于 N80 钢。

随着温度的继续升高 (>90℃)，两种钢表面的腐蚀产物仍为 FeS<sub>0.9</sub> 和 FeS，FeS<sub>0.9</sub> 所占的比例逐渐下降，FeS 所占的比例逐渐上升，腐蚀产物膜越来越致密，保护性越来越好，从宏观上来看就是腐蚀程度越来越轻，腐蚀速率越来越小。

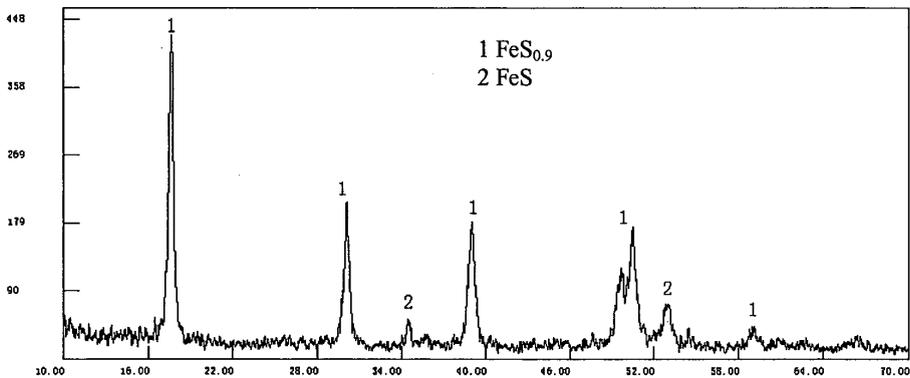


图 2-5 70℃ 时 N80 钢腐蚀产物膜成分 XRD 图谱

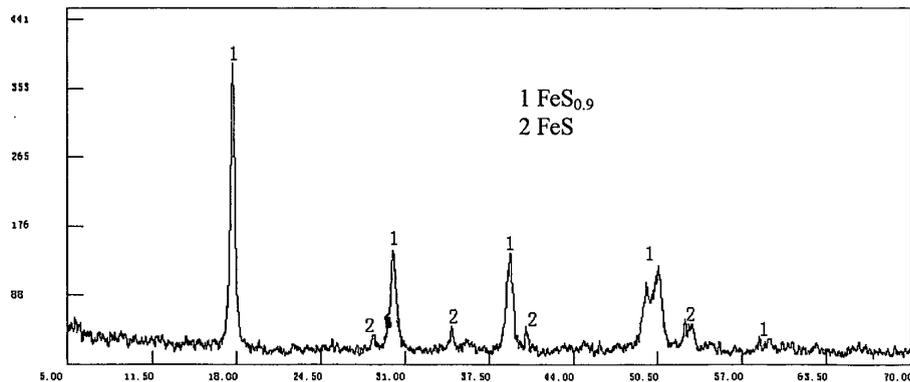


图 2-6 90℃ 时 N80 钢腐蚀产物膜成分 XRD 图谱

试验还发现，110℃ 时 P110 钢发生了坑蚀（见图 2-7）。利用电子能谱仪（EDS）对

腐蚀坑边缘腐蚀产物膜比较完整处（1处）、部分脱落处（2处）和坑内（3处）的腐蚀产物进行分析，结果如图 2-8 和表 2-4 所示。

从图 2-7 中和表 2-4 中可以看出，腐蚀坑边缘腐蚀产物膜比较完整处（1处）S 元素含量最高，可达 44.76%（质量百分数），远高于其它两处 S 元素的含量，而 Fe 元素含量与其他两处相比较低，为 49.69%（质量百分数），说明该条件下发生的腐蚀以  $H_2S$  腐蚀为主，生成的腐蚀产物主要为铁的硫化物；腐蚀产物膜部分脱落处（2处）Fe、S 元素含量居中，可说明膜的次生层的一些情况；腐蚀坑内（3处）Fe 元素含量极高，而 S、O 元素含量较低，表明坑内的腐蚀产物发生了严重的脱落，从而暴露出了钢的基体。能谱分析结果与 XRD 分析结果规律一致。

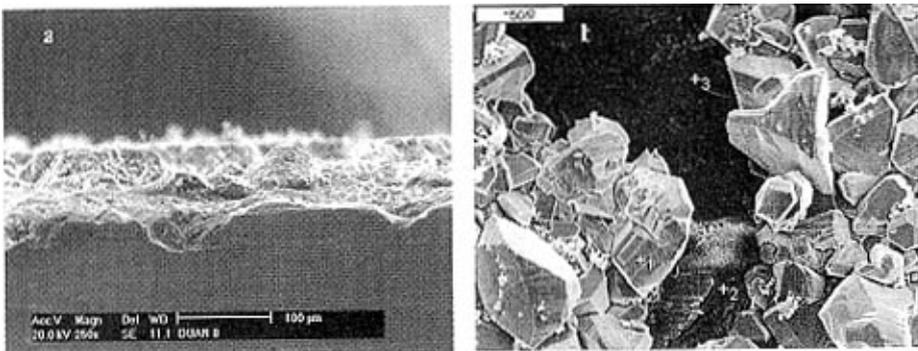


图 2-7 110℃时 P110 钢试样腐蚀产物断面形貌及蚀坑形貌

(a) 断面形貌 (b) 蚀坑形貌图 2-8

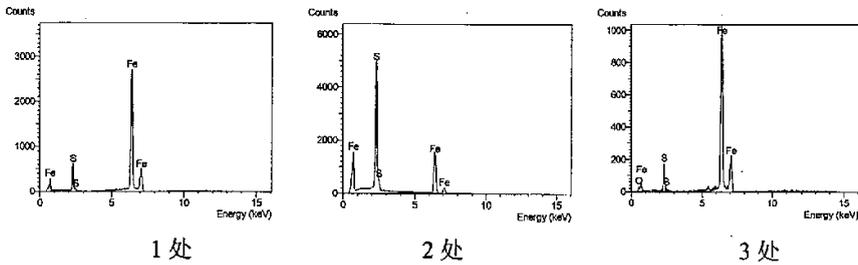


图 2-8 图 2-7 中 1, 2, 3 处腐蚀产物能谱图

表 2-4 图 2-7 中 1、2、3 处能谱分析结果

位置 \ 元素	O	S	Fe	
表面（1处）	元素含量（%）	5.55	44.76	49.69
	原子含量（%）	13.17	53.03	33.80
表面（2处）	元素含量（%）	1.00	6.13	92.87
	原子含量（%）	3.26	9.98	86.76
坑内（3处）	元素含量（%）	1.31	4.21	94.48
	原子含量（%）	4.29	8.89	88.81

### 2.3.2 不同 CO<sub>2</sub> 分压下油管钢的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 动态腐蚀行为

确定温度、H<sub>2</sub>S 分压和流速 ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{S}}=0.013\text{ MPa}$ ,  $V=1\text{m/s}$ ), 研究 CO<sub>2</sub> 分压对油管钢腐蚀行为的影响, 结果如图 2-9 所示。可以看出, 在不同 CO<sub>2</sub> 分压下, N80 和 P110 两种钢的腐蚀速率都很大 ( $>0.254\text{mm/a}$ ), 按照 NACE RP-0775-91 标准的规定, 均属于极严重腐蚀。

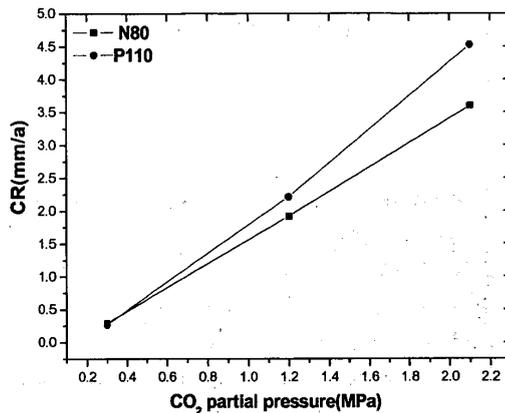


图 2-9 不同 CO<sub>2</sub> 分压下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率

两种材料的动态腐蚀速率随 CO<sub>2</sub> 分压的变化趋势大致相似, 在给定 CO<sub>2</sub> 分压变化范围内 (0.3-2.1 MPa) 都呈现出单调增加的变化规律。从宏观形貌上来看, 两种材料表面的腐蚀产物较均匀, 但用手一碰即有脱落, 表明膜层与基体的结合力较低。

有关钢的腐蚀速率对 CO<sub>2</sub> 分压的依赖关系在很多文献中都有阐述。李静<sup>[2]</sup>研究了 90°C 时不同 CO<sub>2</sub> 分压对腐蚀速率的影响, 得出 P110、N80 和 J55 三种钢的腐蚀速率 CR 与 CO<sub>2</sub> 分压  $P_{\text{CO}_2}$  之间的拟合关系式, 其中 N80 钢的拟合关系式为  $\text{CR} = -0.3881 P_{\text{CO}_2}^2 + 2.3926 P_{\text{CO}_2} - 1.3826$ , 其相关系数为  $r^2 = 0.9806$ 。李静<sup>[2]</sup>认为, 静态条件下碳钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀速率对 CO<sub>2</sub> 分压的依赖关系很大程度上受 CO<sub>2</sub> 分压范围的影响。周计明研究发现<sup>[18]</sup>, 动态条件下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率也存在类似的情况。当 CO<sub>2</sub> 分压为 1-3% 和 3-7% 时, 腐蚀速率按不同的规律变化, 有限的点可以粗略看成两条抛物线, 在 CO<sub>2</sub> 分压为 3% 时腐蚀速率出现低谷。这是由于 CO<sub>2</sub> 分压越高, 介质 pH 值越低, H<sup>+</sup> 去极化作用越强, 因此 CO<sub>2</sub> 分压越高, 腐蚀反应速率越大。但反应速率越大, 金属表面越易形成 Fe<sup>2+</sup> 过饱和溶液层, 从而促进 FeCO<sub>3</sub>、FeS 等保护层的形成, 其保护性可能大于 CO<sub>2</sub> 分压对腐蚀速率提高的程度, 总体使得腐蚀速率下降。当 CO<sub>2</sub> 分压继续增大, 使得腐蚀产物膜内应力过高而发生破坏时, 腐蚀速率必将再次增大。

本研究中, 两种材料的动态腐蚀速率均表现出随 CO<sub>2</sub> 分压单调增加的变化规律, 并没有在一定 CO<sub>2</sub> 分压处出现腐蚀速率的低谷。原因主要有两个方面: 一个方面, 随

着  $\text{CO}_2$  含量的增加, 溶液 pH 降低,  $\text{CaCO}_3$  溶解趋势增大, 同时由于下述反应:



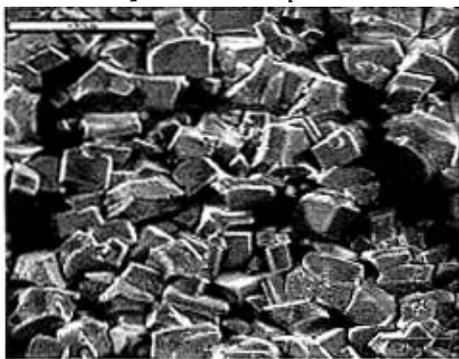
$\text{CO}_2$  含量的增加促使反应向  $\text{CaCO}_3$  溶解的方向发展, 因此试样表层沉积物中  $\text{CaCO}_3$  所占比例降低, 而  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeCO}_3$  含量增加。虽然  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{FeS}$  等可形成更为致密的腐蚀产物膜, 但缓蚀效应可能并未抵消  $\text{CO}_2$  分压增加引起腐蚀速率的增大。另一方面, 腐蚀产物膜附着力较低, 且有缺陷或较疏松, 同时在动态条件下, 液相流的冲刷作用可能使得形成致密而厚度大的防护性腐蚀产物膜较困难, 因此造成该两种钢均匀腐蚀速率随  $\text{CO}_2$  含量的增加而增大的趋势, 下文中 SEM 观测(如图 2-10)分析均支持了上述分析。此外, 由于实验材料和介质等差异, 导致低谷点有所变化, 有可能不在选定的实验参数范围内。



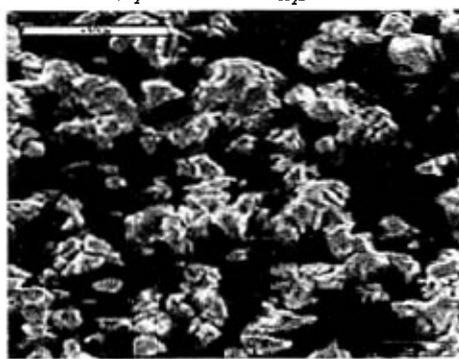
(a) N80,  $P_{\text{CO}_2} = 0.3 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.013 \text{ MPa}$



(b) P110,  $P_{\text{CO}_2} = 0.3 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.013 \text{ MPa}$



(c) N80,  $P_{\text{CO}_2} = 1.2 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.013 \text{ MPa}$



(d) P110,  $P_{\text{CO}_2} = 1.2 \text{ MPa}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.013 \text{ MPa}$

图 2-10 不同  $\text{CO}_2$  分压下的腐蚀产物膜

观察不同  $\text{CO}_2$  分压下的油管钢试样表面的腐蚀产物膜形貌(图 2-10), 可以看出, 当  $\text{CO}_2$  分压为 0.3 MPa 时, N80 和 P110 两种钢表面的腐蚀产物膜不够完整, 而且部分脱落, 所以膜层的保护性不好, 从而导致较大的腐蚀速率。随着  $\text{CO}_2$  分压的增大, 表面沉积的腐蚀产物越来越多, 但有很明显的空隙, 这就为腐蚀介质及离子的进一步浸入提供了通道。也就是说腐蚀产物膜并没有起到很好的缓蚀作用或者腐蚀产物膜的保护作

用不足以抵消 CO<sub>2</sub> 分压本身对腐蚀的推动力, 因此腐蚀速率是随着 CO<sub>2</sub> 分压的增大而不断增大的。同时可以看出, 在 CO<sub>2</sub> 分压相同时, P110 钢膜层的完整性和致密性不如 N80 钢, 与 N80 钢相比, 或者应力大, 裂纹多, 脱落更严重, 或者更为疏松多孔, 保护性更差, 所以在 CO<sub>2</sub> 分压相同时 P110 钢的腐蚀速率总高于 N80 钢。

### 2.3.3 不同 H<sub>2</sub>S 分压下油管钢的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 动态腐蚀行为

固定其它影响因素, 温度 T=100℃, CO<sub>2</sub> 分压  $P_{CO_2}=1.2$  MPa, 流速 V=1m/s, 研究硫化氢分压对油管钢腐蚀行为的影响, 结果如图 2-11 所示。可以看出, 不同 H<sub>2</sub>S 分压 (0.0013, 0.013, 0.02, 0.06, 0.12 MPa) 下, N80 和 P110 两种钢的腐蚀速率均大于 0.254mm/a, 按照 NACE RP-0775-91 标准的规定, 属于极严重腐蚀。

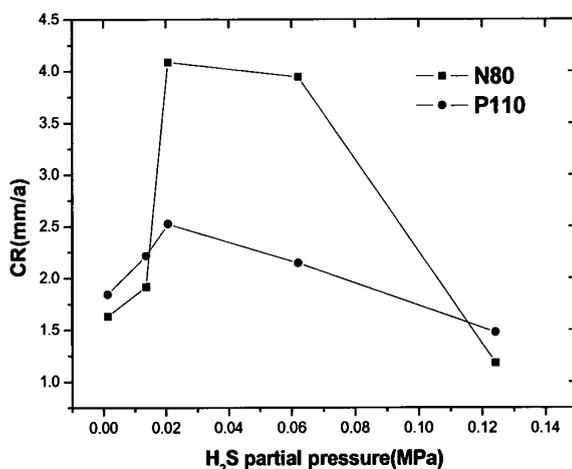
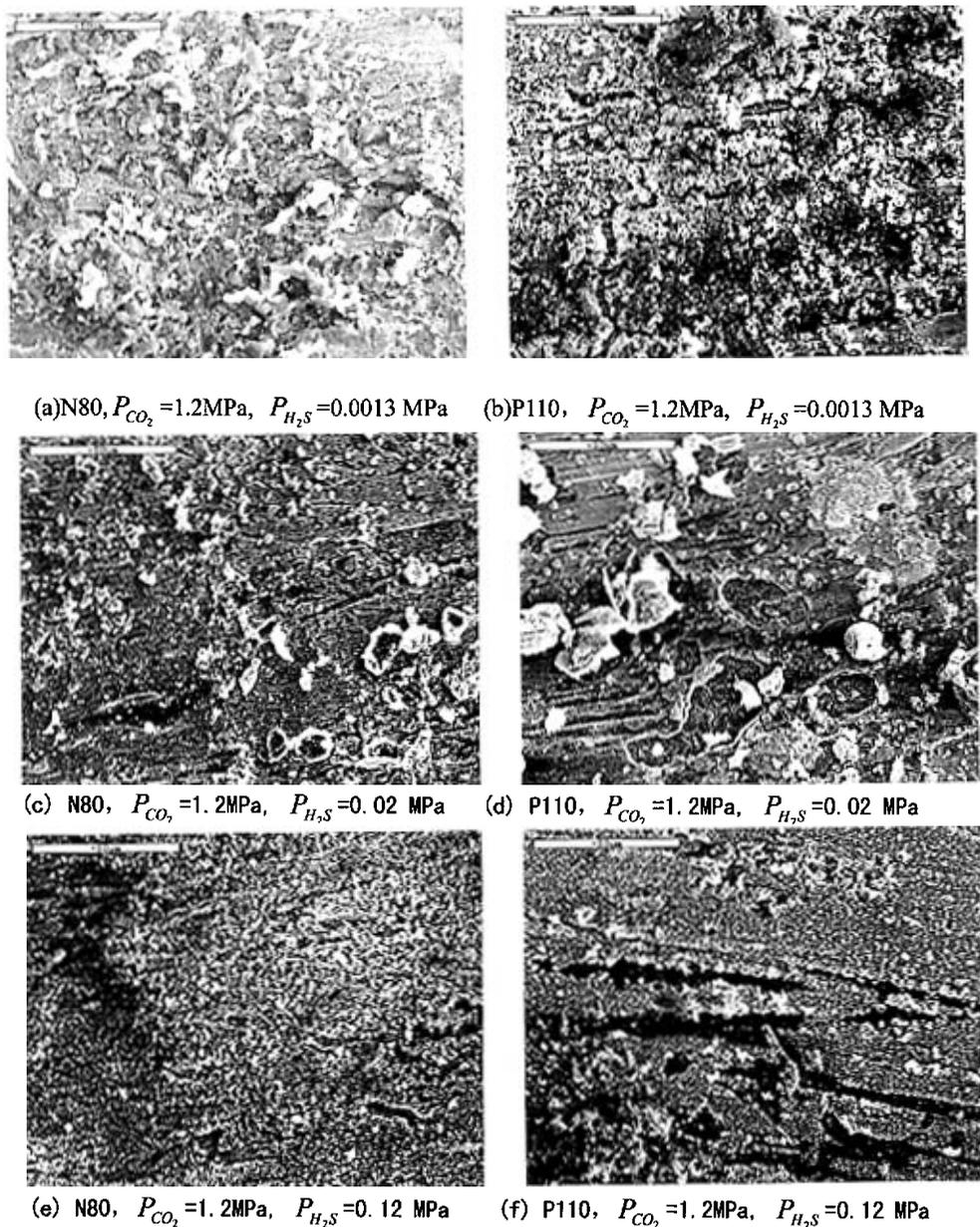


图 2-11 不同 H<sub>2</sub>S 分压下的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率

从图 2-11 中可以看出, 两种材料的动态腐蚀速率随 H<sub>2</sub>S 分压的变化趋势大致相似, 在给定 H<sub>2</sub>S 分压变化范围内 (0.0013-0.12 MPa) 都呈现出先增加后降低的变化规律, 在 H<sub>2</sub>S 分压为 0.0013-0.02MPa 时单调上升, 在 H<sub>2</sub>S 分压为 0.02-0.12 MPa 时单调降低, 且均在 H<sub>2</sub>S 分压为 0.02 MPa 处取得最大值。但在 H<sub>2</sub>S 分压为 0.02-0.06MPa 时 N80 钢的腐蚀速率远远高于 P110 钢。

如图 2-12 是不同 H<sub>2</sub>S 分压下的腐蚀产物膜的形貌。本实验中, 腐蚀产物膜形貌与腐蚀速率的测试结果有很好的 consistency。当 H<sub>2</sub>S 分压在 0.0013-0.12MPa 范围内变化时, N80 钢和 P110 钢的腐蚀速率均呈现出类似的变化规律: 当 H<sub>2</sub>S 分压极低 (0.0013MPa) 和极高 (0.12MPa) 时, 两种钢的腐蚀速率相对较低, 试样表面腐蚀产物膜相对较均匀致密; 当 H<sub>2</sub>S 分压处于中间范围 (0.013MPa, 0.02MPa, 0.06MPa) 时, 试样表面膜层附着力较低, 出现了明显的脱落现象, 腐蚀速率也相应的较高。

图 2-12 不同 H<sub>2</sub>S 分压下的腐蚀产物膜形貌

在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 共存环境中，腐蚀产物膜的形貌及成分因 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 分压及其比例而不同。而本实验结果很好地体现了 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 共存体系中 H<sub>2</sub>S 作用的三种形式<sup>[26,27]</sup>。当 H<sub>2</sub>S 分压为 0.0013MPa 时， $P_{CO_2}/P_{H_2S}=900>200$ ，此时以 CO<sub>2</sub> 腐蚀为主，材料表面形成一层与温度和 pH 值有关的较致密的 FeCO<sub>3</sub> 膜，导致腐蚀速率降低。XRD 结果（见图 2-13）表明，此时 N80 钢试样表面有一层厚而均匀且附着力高的腐蚀产物膜，此沉积物主要为 CaCO<sub>3</sub>，此外还有少量的 FeCO<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>C。同时由于本实验的腐蚀介质中 Ca<sup>2+</sup> 含量较高（Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> = 20g/L，Ca<sup>2+</sup> : Mg<sup>2+</sup> = 10: 1），在试样表面较易沉积 CaCO<sub>3</sub>，且

其含量也较高,而 CaCO<sub>3</sub> 在 100℃ 水介质中的溶解度很低,表面腐蚀产物 FeCO<sub>3</sub> 和基体腐蚀留下的 Fe<sub>3</sub>C 促进了 CaCO<sub>3</sub> 的沉积,因而使得 N80 钢的腐蚀速率较低。而在相同介质条件下, P110 钢的腐蚀速率较高,这与其表面腐蚀产物膜薄而附着力低且结构疏松有关。

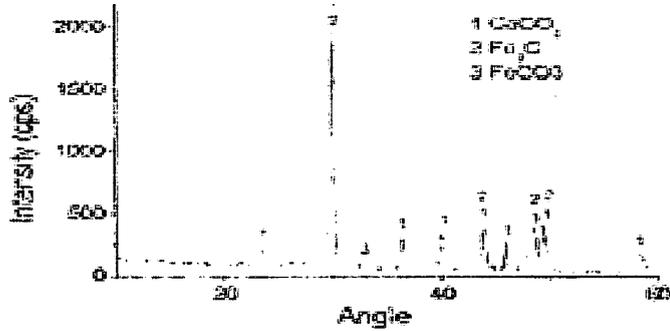


图 2-13  $P_{H_2S}=0.0013$  MPa 时 N80 钢腐蚀产物膜成分 XRD 图谱

随着 H<sub>2</sub>S 分压的增加,溶液 pH 值下降, CaCO<sub>3</sub> 的沉积倾向降低,抗硫腐蚀能力低的 N80 钢和 P110 钢腐蚀速率增加,其表面腐蚀产物膜中的 FeS 比例相应增加。当 H<sub>2</sub>S 分压增大到一定值后,  $P_{CO_2}/P_{H_2S} < 200$ , 此时以 H<sub>2</sub>S 腐蚀为主<sup>[19,20]</sup>, 材料表面可优先生成一层 FeS 膜, 此膜的形成会阻碍具有良好保护性的 FeCO<sub>3</sub> 膜的生成, 因此最终的腐蚀性取决于 FeS 和 FeCO<sub>3</sub> 膜的稳定性及其保护情况。图 2-14 为 H<sub>2</sub>S 分压为 0.02MPa 时 N80 钢表面腐蚀产物的 XRD 图谱, 其分析结果表明, 此时膜层为 FeS、FeCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>C 的混合物。H<sub>2</sub>S 分压为 0.02MPa 时 P110 钢表面腐蚀产物的 XRD 图谱(此图谱不再给出)与其相似, 不过各种腐蚀产物所占的比例有所不同。H<sub>2</sub>S 的作用使得 FeS 膜在试样表面优先形成, 阻碍了致密性保护膜的生成, 从而导致膜层的保护性下降, 两种钢的腐蚀速率迅速增加, 均在 H<sub>2</sub>S 分压为 0.02MPa 时取得最大值。肉眼观察试样表面, 并结合 SEM 分析结果, 可以发现此时试样表面出现了严重的台面腐蚀特征, 腐蚀产物呈蜂窝状, 疏松而多孔, 附着力低, 轻轻一碰即大片脱落, 脱落层下的膜层也出现了龟裂现象。这种腐蚀产物膜的保护性极低, 从而导致两种钢在此时的腐蚀最严重, 腐蚀速率最大。

综上所述, 可将 H<sub>2</sub>S 分压与 N80 钢和 P110 钢腐蚀速率的关系粗略地划分为三个区:

- (1) H<sub>2</sub>S 分压为 0.0013-0.02MPa 时为第一个区, 在此区内 CO<sub>2</sub> 腐蚀占主导地位, 腐蚀产物以碳酸盐为主, 腐蚀速率单调增加, 可称之为 CO<sub>2</sub> 腐蚀主导区;
- (2) H<sub>2</sub>S 分压为 0.02-0.06MPa 时为第二个区, 在此区内 CO<sub>2</sub> 腐蚀和 H<sub>2</sub>S 腐蚀谁也不占主导地位, 而是类似于竞争机制, 腐蚀产物中既有碳酸盐又有硫化物, 腐蚀速率缓慢下降, 可称之为 CO<sub>2</sub> 腐蚀和 H<sub>2</sub>S 腐蚀交互作用区;
- (3) H<sub>2</sub>S 分压为 0.06-0.12MPa 时为第三个区, 在此区内 H<sub>2</sub>S 腐蚀占主导地位, 腐

蚀产物以硫化物为主, 腐蚀速率单调下降, 可称之为  $H_2S$  腐蚀主导区。

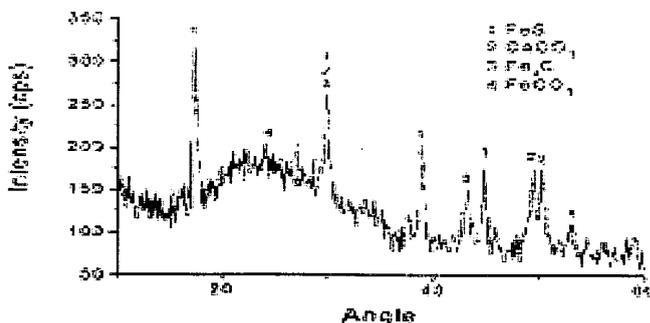


图 2-14  $P_{H_2S}=0.02$  MPa 时 N80 钢腐蚀产物膜成分 XRD 图谱

### 2.3.4 不同油管钢的 $CO_2/H_2S$ 腐蚀速率与 $P_{CO_2}/P_{H_2S}$ 的关系初探

$CO_2$  分压和  $H_2S$  分压是影响油管钢  $CO_2/H_2S$  腐蚀的极其重要的因素之一, 但其对腐蚀行为及过程的作用大小又各有不同, 可采用极差法对此分析比较。

在给定的  $CO_2$  分压变化范围内 (0.3-2.1MPa), N80 钢的腐蚀速率由最低时的 0.2916mm/a 变化到最高时的 3.6001mm/a, 腐蚀速率的变化量即极差为 3.3085 mm/a。在给定的  $H_2S$  分压变化范围内 (0.0013-0.12MPa), N80 钢的腐蚀速率由最低时的 1.1802mm/a 变化到最高时的 4.0858mm/a, 腐蚀速率的极差为 2.9056mm/a。这样, 关于  $CO_2$  分压和  $H_2S$  分压对 N80 钢  $CO_2/H_2S$  动态腐蚀的影响作用大小, 按极差的大小来比较应为:  $CO_2 > H_2S$ 。

在给定的  $CO_2$  分压变化范围内 (0.3-2.1MPa), P110 钢的腐蚀速率由最低时的 0.2645mm/a 变化到最高时的 4.1673mm/a, 腐蚀速率的极差为 3.9028 mm/a。在给定的  $H_2S$  分压变化范围内 (0.0013-0.12MPa), P110 钢的腐蚀速率由最低时的 1.4759mm/a 变化到最高时的 2.5236mm/a, 腐蚀速率的极差为 1.0477mm/a。同样, 关于  $CO_2$  分压和  $H_2S$  分压对 P110 钢  $CO_2/H_2S$  动态腐蚀的影响作用大小, 按极差的大小来比较应为:  $CO_2 > H_2S$ 。

同时可以看出,  $CO_2$  分压和  $H_2S$  分压对两种钢腐蚀速率的影响程度也不同。按极差的大小来比较, 在给定的  $CO_2$  分压变化范围内,  $CO_2$  分压对 P110 钢的影响作用要大于对 N80 钢; 在给定的  $H_2S$  分压变化范围内,  $H_2S$  分压对 N80 钢的影响作用要大于对 P110 钢。

文献<sup>[9]</sup>指出在影响  $CO_2/H_2S$  腐蚀的诸多环境因素中,  $H_2S$  分压对腐蚀速率的影响最大, 在很多实验中加入少量  $H_2S$  后就会使油管钢的腐蚀速率发生显著改变, 而本文极差分析的结果与此文献研究结果有所出入。分析原因, 可能是极差分析方法过于粗略, 偶然性太大。

结合本次实验结果及相关文献分析<sup>[17-19,53-57]</sup>, 在油管钢  $CO_2/H_2S$  腐蚀体系中,  $CO_2$

分压和 H<sub>2</sub>S 分压都是非常重要的影响因素,有时甚至成为决定性因素,二者对腐蚀过程的影响类似于竞争机制。

以上的探讨都是将 CO<sub>2</sub> 分压和 H<sub>2</sub>S 分压其中一个参数固定,另外一个参数变化,从而讨论这个变化参数与 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率的关系,且所给出的结果只是一个比较粗略的判据。以下拟在分析 CO<sub>2</sub> 分压和 H<sub>2</sub>S 分压变化对油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率影响作用的基础上,将两方面的实验数据组合起来,以分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  作为变量,初步探讨 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率与  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的关系。

表 2-5 所示为温度 100℃,流速 V=1m/s 时,不同 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 分压下油管钢的腐蚀速率。动态条件下油管钢的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率与分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的关系如图 2-15 所示。从图 2-15 中可以看出,两种材料的平均腐蚀速率随着分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的变化趋势相同。都是随着分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的增大,腐蚀速率呈现出连续不断的抛物线变化关系,在  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  低值区出现了三个峰值。如果将 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率完成一次类似抛物线的升降变化视为一个变化周期,那么它的周期为一个抛物线的跨度,即分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的变化值。有限的实验数据可以视为三个抛物线周期变化,其变化周期依次为 12.5, 67.5, 810, 也就是说,随着分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  的增大,腐蚀速率完成一次抛物线变化所需的周期越来越长,这就从另一个侧面反映出了 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 在油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀体系中的竞争机制。当分压比由  $P_{CO_2}/P_{H_2S}=157.5$  变为 900,即由小于 200 变为大于 200 时,腐蚀由 H<sub>2</sub>S 腐蚀控制变为 CO<sub>2</sub> 腐蚀控制,由于 CaCO<sub>3</sub> 的沉积致使两种材料腐蚀速率明显下降。

表 2-5 不同分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  下的实验条件与结果

CO <sub>2</sub> (MPa)	H <sub>2</sub> S(MPa)	$P_{CO_2}/P_{H_2S}$	CR mm/a	
			N80	P110
1.2	0.12	10	1.1802	1.4759
1.2	0.06	20	3.9454	2.1452
0.3	0.013	22.5	0.2916	0.2645
1.2	0.02	60	4.0858	2.5236
1.2	0.013	90	1.9178	2.2152
2.1	0.013	157.5	3.6001	4.5247
1.2	0.0013	900	1.6327	1.8430

此实验结果还表明,在 H<sub>2</sub>S 分压相对较高时(0.013-0.12 MPa),即  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  较低时(小于等于 200),CO<sub>2</sub> 分压的微小变化就可能引起腐蚀速率的较大变化。由此还可说明,在  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  较低时,实验点的选择必须集中一些,否则可能得到与 K.Masamura<sup>[53]</sup>, G.Fierro<sup>[54]</sup>等人相同的结果,即以  $P_{CO_2}/P_{H_2S}=200$  为界把腐蚀速率曲线分为两部分进行分

析和讨论。

结合前面的分析,关于  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分压在油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀体系中的作用可以做这样的描述:二者在对腐蚀过程的影响中存在竞争关系,当一种气体( $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ ) 在竞争中占优势时,就以这种气体产生的腐蚀为主导,腐蚀产物相应地以碳酸盐或硫化物为主要成分,腐蚀速率单调上升或单调下降;当两种气体处于强烈交互作用的时候,也就是说两种气体在竞争中都不占优势的时候,随着两种气体分压的相对变化,新的平衡不断出现,又不断被打破,腐蚀速率呈现出极大或极小值,曲线图上表现出对应的峰值或谷值。

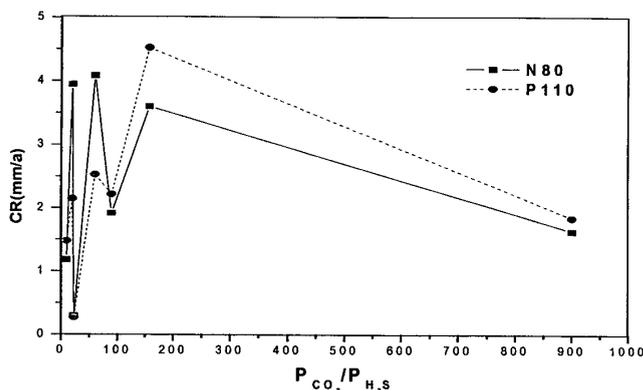


图 2-15 不同分压比  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$  下的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率

## 2.4 本章小结

(1) 动态下, N80 和 P110 两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率表现出大体相似的变化规律。在  $70\text{--}110^\circ\text{C}$  之间, 随着温度的增加, 两种钢的腐蚀速率均先增后降且都在  $90^\circ\text{C}$  时取得最大值, 在各个温度下 P110 钢的腐蚀速率都要高于 N80 钢; 在  $\text{CO}_2$  分压为  $0.3\text{--}2.1\text{MPa}$  时, 随着  $\text{CO}_2$  分压的升高, 两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率均单调增加; 在  $\text{H}_2\text{S}$  分压为  $0.0013\text{--}0.12\text{MPa}$  时, 随着  $\text{H}_2\text{S}$  分压的升高, 两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率均先增后降且都在  $\text{H}_2\text{S}$  分压为  $0.02\text{MPa}$  时取得最大值。

(2) 关于  $\text{CO}_2$  分压和  $\text{H}_2\text{S}$  分压在两种钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀中所起的作用程度大小, 采用极差法做了粗略比较。结合实验结果及相关文献分析表明,  $\text{CO}_2$  分压和  $\text{H}_2\text{S}$  分压是影响油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的极其重要的因素, 在具体实验条件下都有可能成为决定因素, 因此二者的关系类似于竞争机制。动态下, 随着分压比  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$  的增大, 两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率呈现出连续不断的抛物线变化关系, 腐蚀速率完成一次抛物线变化所需的周期越来越长, 这反映了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  分压比值不同, 油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀二者的竞争机制不同。

## 第三章 油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的电化学测试

### 3.1 前言

油管钢的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀过程是一个多反应的复杂体系,不同情况下其主导反应也会有所不同。目前有关其机理方面的研究很多<sup>[18,19,23]</sup>,但由于不同研究者不同的研究方法和条件,以及对中间产物缺乏了解,所得结论也有所不同。比如 CO<sub>2</sub> 腐蚀的阴极过程主要有 H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原, H<sub>2</sub>S 腐蚀的阴极反应涉及到 H<sup>+</sup>、HS<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O 中的一种或几种的还原。对于这些过程谁占主导地位仍然存在分歧<sup>[20-24]</sup>。

CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 腐蚀在本质上都是电化学反应过程,而电化学测试技术可以在线实时监测发生腐蚀的相界面的各种微观信息,因此可以应用电化学方法进行直接或间接的研究,分析腐蚀过程的热力学和动力学特征<sup>[55-58]</sup>。但是受到高温高压参比电极制备难度大的限制,人们多采用以下两种方法来近似地代替模拟油气田高温高压多相环境中的电化学研究:一是将试样浸入充有饱和 CO<sub>2</sub> 气体(1atm)的电解液中,在 100℃ 以下进行电化学测试;二是先将试样在模拟油田的高温高压多相环境中腐蚀一定时间,尔后把取出的试样按方法一进行电化学测试。由于温度和压力是影响油气井中油管钢电化学腐蚀的重要因素,二者既改变腐蚀的热力学条件,也改变腐蚀的动力学过程,因此,高温高压多相介质中的腐蚀规律和机理与常温常压时应有明显的不同。此外,由于油管钢的腐蚀速率是时间的函数,与腐蚀产物膜的形成及特征有关<sup>[56]</sup>,因此模拟油田高温高压环境进行高温高压的电化学腐蚀研究就显得很有必要。管材所的白真权高工和西北工业大学的周计明、任呈强博士在这方面做了不少尝试,探讨了高温高压电化学测试的参比电极的制备及其与高温高压釜的联接工作,并取得了一定成果<sup>[18,19,59]</sup>,本文的研究也将借鉴他们的研究成果。

本章仍然选用油田常用的油管材料 N80 钢,利用动电位扫描法和交流阻抗测量技术(EIS)研究在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 共同作用下的极化曲线和交流阻抗特征,分析其腐蚀机理随时间的变化,验证前文高温高压釜的实验结果,从而探讨 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 对腐蚀的协同作用。

### 3.2 实验内容与方法

实验材料取自于 N80 油管钢,其化学成分见表 2-1。试样为厚 4mm、直径 15mm 的圆片,表面用 220#、400#、600#、1000#砂纸逐级打磨,然后用蒸馏水冲洗,丙酮除油,镶嵌在电木粉中,用导线与外界连接,如图 3-1 所示。

高温高压电化学测试电解池采用美国 Cortest 公司生产的 344.4×10<sup>5</sup>Pa 动态高温高压釜,如图 3-2 所示。这时需要在釜内加放一个圆桶形聚四氟乙烯内衬,并安装好三电

极体系。大面积 Pt 为辅助电极，自制 Ag/AgCl 电极为参比电极，试样为工作电极。电化学测试由 EG&G 公司生产的 M237A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器完成，该设备照片如图 3-3 所示。

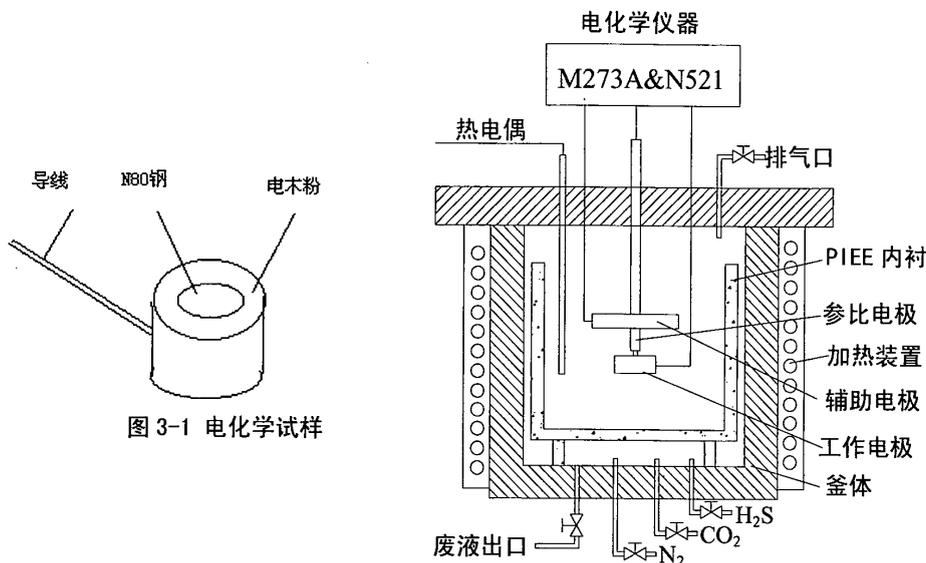


图 3-1 电化学试样

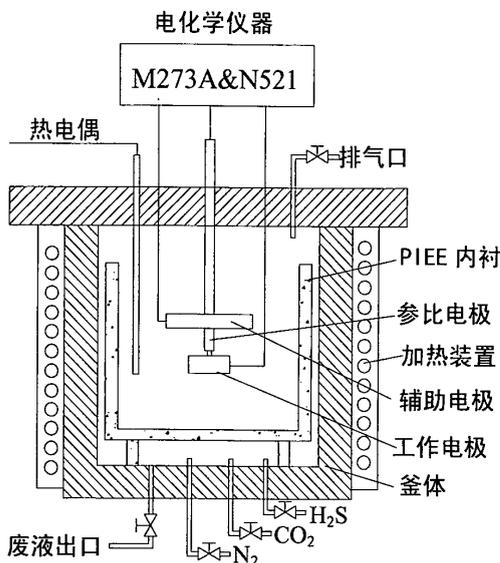


图 3-2 电化学试验装置示意图

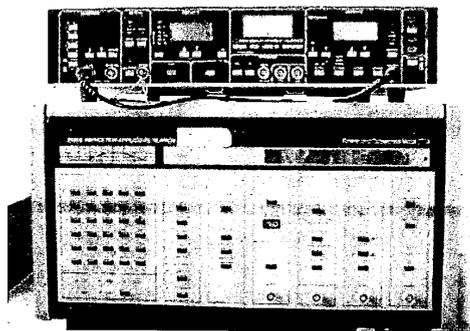


图 3-3 电化学测试仪器

介质采用油田模拟采出液，离子浓度为： $\text{Cl}^-$  50g/l,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (10:1) 20g/l，用分析纯的 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 和蒸馏水配制而成，并通 N<sub>2</sub> 预除氧。

分别用 220 #、400 #、600 #、1000 # 水砂纸逐级打磨试样表面，然后用蒸馏水冲洗，丙酮除油，安装好三电极体系。用排水法把用氮气预除氧的实验介质注入高压釜，然后迅速密封高压釜。再用氮气除氧，尔后升温，当温度到达指定值时，依次通入 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 至规定压力，并保持压力恒定。待电极反应过程稳定后进行电化学测量。

电化学阻抗测试由 M398 软件完成，测试频率范围为 5mHz-100KHz，阻抗测量交流电激励信号是幅值为  $\pm 5\text{mV}$  的正弦波；动电位扫描极化曲线测试由 M352 软件完成。

### 3.3 实验结果与分析

#### 3.3.1 极化曲线测试

图 3-4 是 N80 钢在纯 CO<sub>2</sub> 腐蚀环境中的阳极极化和阴极极化曲线, 测试条件为温度  $T=100^{\circ}\text{C}$ , CO<sub>2</sub> 分压  $P_{\text{CO}_2}=1.2\text{ MPa}$ 。其中曲线 a 为金属表面处于新鲜状态 (称为裸金属) 时测得的, 曲线 b 则是试样先腐蚀 72 小时 (表面形成一定厚度的腐蚀产物膜), 然后测试所得的。观察图 (a) 阳极极化曲线, 发现有腐蚀产物膜覆盖后电极开路电位升高, 极化曲线高于裸金属电极, 说明电极的腐蚀趋势降低; 同时裸 N80 钢的阳极电流随电位升高而单调递增, 而有腐蚀产物膜覆盖后, 阳极极化曲线形状发生了明显变化, 其形状变化趋势特征类似于钝化, 因此可把这一现象称为“类钝化现象” (极化曲线特征不是明显的钝化现象, 但有与钝化现象类似的特征), 说明该腐蚀产物膜具有一定的保护性。同时可以看出, 有腐蚀产物膜覆盖时, 阳极极化曲线与裸金属时的阳极极化曲线“平行”, 由此可以判断当腐蚀产物膜覆盖电极表面后, N80 钢基体的阳极溶解的电化学机制应该没有发生变化, 只是控制步骤的速度减缓了。

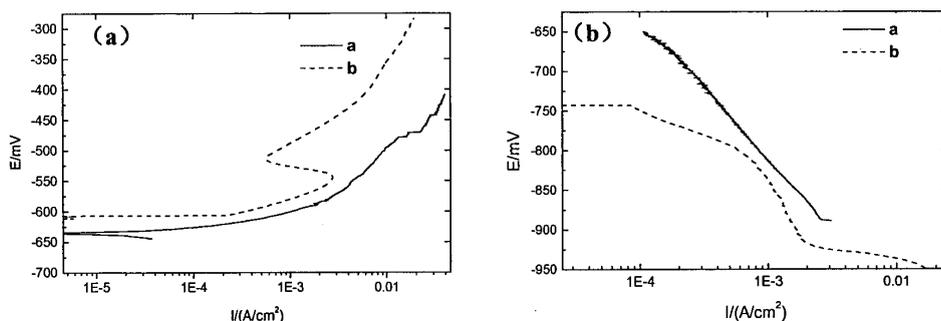


图 3-4 N80 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀在不同时间的阳极极化曲线 ( $T=100^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2}=1.2\text{ MPa}$ )

(a) 阳极极化曲线

(b) 阴极极化曲线

观察图 (b) 阴极极化曲线, 可以发现, 随着腐蚀时间的延长, 阴极极化曲线发生了较大的变化, 原因可能有两种: 一是参与阴极反应的物质可能有所改变, 二是可能电活性物质参与了异类水合作用而吸附在电极表面<sup>[18,19,22]</sup>。任呈强<sup>[19]</sup>根据阴极的 Tafel 斜率分析推断此情况应该是 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要参与阴极放电, 而且阴极反应还包括它们在电极表面的吸附过程, 由于本实验所涉及的反应条件与其相似, 故作者认为这一结论也适合于本研究。

图 3-5 是 N80 钢在模拟气田介质 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中的动电位扫描极化曲线, 其中 CO<sub>2</sub> 含量 1.2 MPa; H<sub>2</sub>S 0.013 MPa。曲线 a, b, c 分别为通入纯 CO<sub>2</sub> 初期; 通入 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S 初期 (即裸金属时测得); 通入 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S 并使反应进行 72 小时后测得的极化曲线。结

果表明：(1) 在腐蚀初期，与纯  $\text{CO}_2$  环境中相比，加入  $\text{H}_2\text{S}$  后，自腐蚀电位负移，腐蚀倾向有所增强；(2) 加入  $\text{H}_2\text{S}$  后，阴、阳极反应都得到了较大程度的促进，阴、阳极电流密度明显增加；(3) 腐蚀 72 小时之后，自腐蚀电位正移，阴极和阳极反应都受到了抑制，阳极受到的抑制程度特别明显。说明  $\text{H}_2\text{S}$  的加入，促进了裸 N80 钢表面的腐蚀，使其腐蚀速率显著增加，但是随着反应的进行，生成的腐蚀产物膜具有非常好的保护性，抑制了腐蚀反应的进一步发生，使腐蚀速率急剧减小。这与第二章中高温高压釜的试验结果恰好一致，这说明与  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜相比，硫化物腐蚀产物膜具有更强的保护能力。也就是说随着反应的不进行， $\text{H}_2\text{S}$  含量的增加，使腐蚀速率先增大后再减小，这一结果与前章中对不同硫化氢含量下的高温高压釜试验结果的腐蚀速率的变化趋势及腐蚀产物膜的形貌分析相吻合。

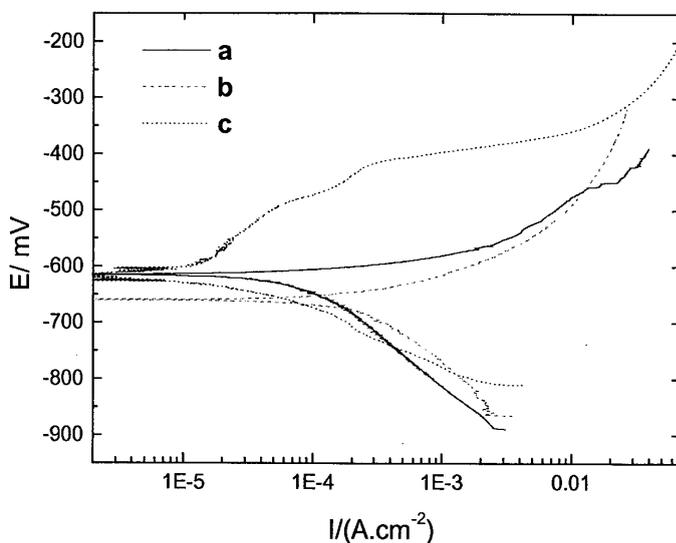


图 3-5  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$  环境中 N80 钢极化曲线

### 3.3.2 交流阻抗测试测试

a. 阳极过程 图 3-6 (a) 是在腐蚀初期测得的交流阻抗谱，由双容抗弧构成，相应的等效电路图如图 3-7 (a) 所示。图 3-6 (b)、(c) 分别是在反应进行 12h 和 36h 后测得的，其等效电路图分别示于图 3-7 (b)、(c)，其中  $R_s$  为溶液电阻， $C_{dl}$  为反应双电层电容， $R_t$  为反应电阻， $C$  为反应中间体引起的容抗， $R_c$  为反应中间体的电阻， $Z_w$  为 Warburg 阻抗。

一般说来，在阻抗复平面图中出现几个半圆，阻抗谱就包含有几个由状态变量引起的时间常数<sup>[58]</sup>。但由此确定时间常数的个数往往存在缺陷，比如有时阻抗复平面图中有的半圆可能不完整，在相邻的两个半圆中有时没有明确的界限；或者有时在阻抗谱中存

在一个特别大的半圆可能将其他的半圆掩盖掉。观察阻抗图，发现腐蚀 12 小时和 36 小时的交流阻抗谱图特征相似。鉴于这两图的相似程度，为了能更准确的分析，将其转换为导纳图，分别如图 3-6 (d) 和 (e)。在这两图中，低频区（导纳图的靠近坐标原点端）的直线表明出现了 Warburg 阻抗，高频区的半圆弧为容抗弧的导纳。可以看到，腐蚀 12 小时时的导纳图比腐蚀 36 小时后多了一个小半圆弧，因此在低频区不仅出现了由半无限扩散导致的 Warburg 阻抗，而且还有一个容抗弧在谱图中叠加，使得交流阻抗曲线在低频区偏离直线，表明有局部腐蚀的发生，然而腐蚀一定时间后，如 36h 后这一小容抗弧消失，说明局部腐蚀得到了抑制。这可能是由于表面膜的溶解和生长达到平衡，以及腐蚀产物膜所具有一定的保护性。这与前章中高温高压釜的试验结果（包括腐蚀速率的变化以及腐蚀产物膜表面形貌的特征等）相吻合。

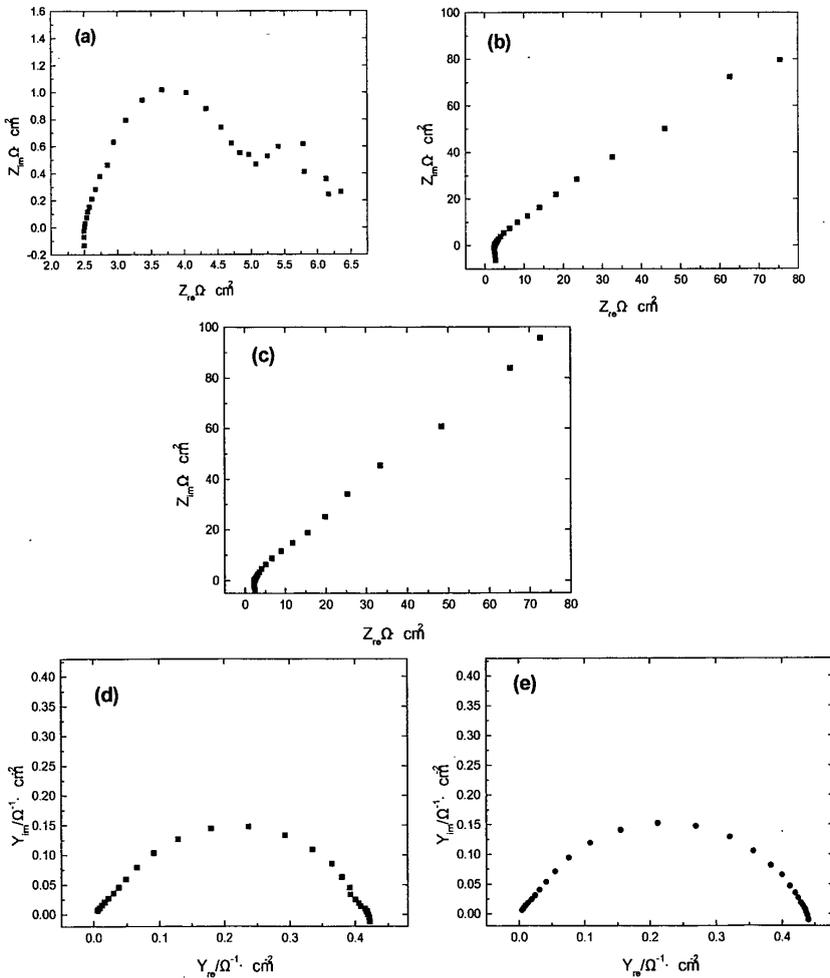


图 3-6 CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>S 环境中 N80 钢在阳极极化下的 EIS (+50mV vs. 0.C) 和相应的导纳图  
(a) 2h (b) 12h (c) 36h (d) 12h 导纳图 (e) 36h 导纳图

研究表明当  $H_2S$  和  $CO_2$  的分压比超过 1/500 时, 腐蚀过程受  $H_2S$  控制, 即以  $H_2S$  腐蚀为主, 因此本实验条件下 N80 钢的腐蚀主要是发生  $H_2S$  腐蚀。 $HS^-$  的吸附能力特别强, 在弱酸性条件下, 当  $H_2S$  浓度达到一定浓度后,  $HS^-$  优先吸附于铁电极表面产生阳极放电:



经式 (3-2) 的阳极放电反应后,  $Fe(SH^+)_{ads}$  有以下三种不同的反应历程<sup>[19,59,60]</sup>:

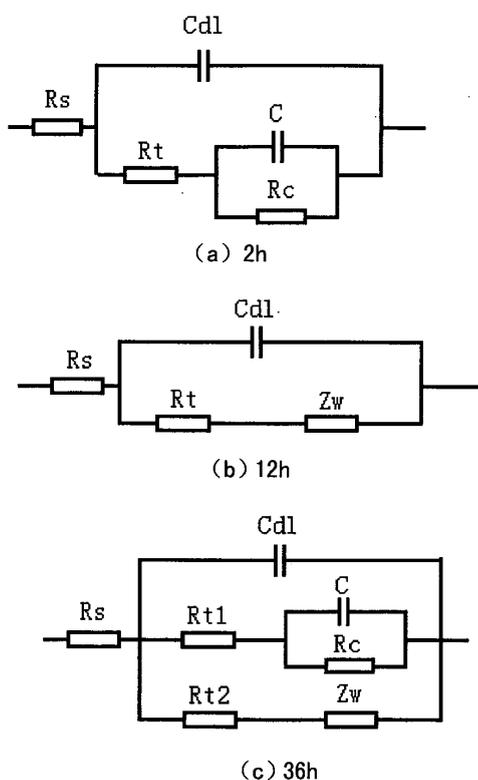
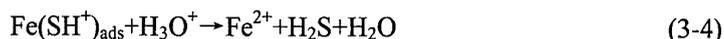
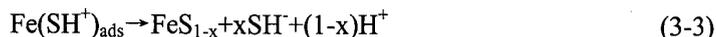


图 3-7 图 3-6 的相应的等效电路图

有文献表明<sup>[61,62]</sup>, 腐蚀初期, 由于电极表面附近  $S^{2-}$  的浓度较大, 阳极溶解下来的  $Fe^{2+}$  立即与附近的  $S^{2-}$  反应, 在电极表面形成硫化物膜, 即以反应 (3-4) 和 (3-5) 为主。由于硫化物膜是无规律、不连续地局部生长, 而且存在高密度缺陷, 易于破裂, 导致局部腐蚀的发生。随着反应的进行, 电极表面附近的  $S^{2-}$  浓度降低, 使得  $Fe^{2+}$  浓度过剩,  $Fe^{2+}$  大量扩散进入溶液本体, 与溶液中的  $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  反应生成大量二次产物如  $FeCO_3$ , 即以反应 (3-4) 为主, 同时也有  $CaCO_3$  的沉积, 这些沉积物晶粒较细, 容易沉积在硫化物膜的缺陷部位, 与硫化物腐蚀产物膜镶嵌, 紧密结合, 从而抑制局部腐蚀的进一步发展。

初始腐蚀过程中, EIS 出现的高频容抗代表着电极表面与溶液间双电层的充放电弛豫过程, 低频容抗由参与阳极反应的硫化物的吸附产生, 此时反应受活化控制<sup>[62,63]</sup>。设步骤 (3-1) 和步骤 (3-2) 的电流密度分别为:  $I_1$ 、 $I_2$ , 并假设从无腐蚀产物膜到有腐蚀产物膜覆盖过程, 影响电极过程速度的状态变量除了电极电位 E, 还有反应中间体和腐蚀产物膜两个状态变量, 令这两个状态变量分别用覆盖度来表征, 即:

反应中间体覆盖度  $\theta_1$

腐蚀产物膜覆盖度  $\theta_2$

这两个变量同时也是电极电位  $E$  的函数，都会对阳极法拉第电流产生影响。腐蚀产物膜覆盖度  $\theta_2$  是随时间增大而从 0 向 1 递增的，在某一时刻其值是定值。为简化问题，在某瞬间腐蚀产物膜覆盖度  $\theta_2$  看作对电极表面的影响是定值，因此在此时就把问题简化成只有  $E$  和  $\theta_1$  影响法拉第过程，则法拉第导纳的表达式为<sup>[58,62]</sup>：

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{B}{a + j\omega} \quad (3-6)$$

式中

$$a = -\left(\frac{\partial \dot{\theta}_1}{\partial \theta_1}\right)_{SS} \quad (3-7)$$

$$\dot{\theta}_1 = \frac{d\theta_1}{dt} \quad (3-8)$$

$$B = m \cdot b \quad (3-9)$$

$$m = \left(\frac{\partial I_F}{\partial \theta_1}\right)_{SS} \quad (3-10)$$

$$b = \left(\frac{\partial \dot{\theta}_1}{\partial E}\right)_{SS} \quad (3-11)$$

其中下标“SS”指定态。定态的稳定性条件是  $R_t$  和  $a$  大于 0，而  $B$  可以为正也可以为负。 $B > 0$  时，低频区有感抗出现； $B < 0$  时，低频区只有容抗出现。

设反应 (3-1) 的正反应电流密度为  $I_{+1}$ ，其逆反应的电流密度为  $I_{-1}$ ：

$$I_{+1} = k_{+1} \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) C_{HS^-} \quad (3-12)$$

$$I_{-1} = k_{-1} \theta_1 \quad (3-13)$$

其中  $k_{+1}$ 、 $k_{-1}$  分别是反应 (3-1) 的正逆反应常数。

反应 (3-2) 的电流密度为  $I_2$ ：

$$I_2 = k_2 \cdot \theta_1 \quad (3-14)$$

其中  $k_2$  为反应 (3-2) 的反应常数。

反应中间体的覆盖度  $\theta_1$  的变化可以表示为

$$\dot{\theta}_1 = \frac{d\theta_1}{dt} = K(I_{+1} - I_{-1} - I_2) \quad (3-15)$$

其中  $K$  为换算系数。

在定态下  $\dot{\theta}_1 = \frac{d\theta_1}{dt} = 0$ ，将 (3-12)、(3-13)、(3-14) 三式代入 (3-15) 得

$$\theta_1 = \frac{k_{+1}(1-\theta_2)C_{HS^-}}{k_{+1}C_{HS^-} + k_{-1} + k_2} \quad (3-16)$$

为简单化起见, 设各步电极反应的对称系数  $a_{+1}=a_{-1}=a_2=0.5$ , 则

$$k_{\pm 1} = k^{\circ}_{\pm 1} \exp\left(\frac{\pm 0.5nF}{RT} E\right) \quad (3-17)$$

$$k_2 = k^{\circ}_2 \exp\left(\frac{0.5nF}{RT} E\right) \quad (3-18)$$

将 (3-14) 代入 (3-10) 得

$$b = \left( \frac{\partial [K(I_{+1} - I_{-1} - I_2)]}{\partial E} \right)_{SS} \quad (3-19)$$

将 (3.12)、(3.13)、(3.14)、(3.17)、(3.18) 代入 (3-19) 得

$$b = K \frac{0.5nF}{RT} k_{+1}(1-\theta_2)C_{HS^-} \left( 1 - \frac{C_{HS^-}k_{+1} + k_2 - k_{-1}}{C_{HS^-}k_{+1} + k_{-1} + k_2} \right) \quad (3-20)$$

由上式知  $b > 0$ . 而

$$m = \frac{k_{+1}(1-\theta_2)C_{HS^-} - 2\theta_1(k_{+1}C_{HS^-} + k_{-1})}{\theta_1} \quad (3-21)$$

如果  $m > 0$ , 则必须有下式成立

$$\theta_1 < \frac{k_{+1}(1-\theta_2)C_{HS^-}}{2(k_{+1}C_{HS^-} + k_{-1})} \quad (3-22)$$

在腐蚀开始时, 电极表面几乎无膜覆盖, 即  $\theta_2 \rightarrow 0$ , 故  $\theta_1 < 0.5$ , 才有可能满足  $m > 0$ . 在这种情况下有

$$B = m * b > 0 \quad (3-23)$$

根据曹楚南<sup>[31,57,58]</sup>提出的电化学阻抗理论, 当 (3-23) 式满足时, 电极反应的 EIS 谱会在低频区出现感抗弧。在本试验条件下, 腐蚀初期, 由于  $HS^-$  优先吸附于电极表面, 并以其超强的吸附能力很快覆盖电极表面, 致使电极表面的反映中间体覆盖度较大。由式 (3-22) 可知, 当反映中间体的覆盖度  $\theta_1 > 0.5$  时, 则  $m < 0$ , 所以有  $B < 0$ , 因此交流阻抗谱中出现双容抗弧, 如图 3-6 (a)。随着腐蚀时间的延长, 反应同时受活化控制和扩散控制, 此时高频区为容抗弧, 低频区为 Warburg 阻抗直线, 如图 3-6 (b)、(c)。这是由于随着腐蚀时间的延长, 电极表面主有腐蚀产物膜覆盖, 而腐蚀产物膜的缺陷, 如疏松、多孔都将使腐蚀速率逐渐受扩散控制<sup>[61]</sup>。如果腐蚀产物膜的缺陷足够导致局部腐蚀时, 低频区还会有附加的容抗, 如图 3-6 (d)。这就很好的解释了阳极极化下不同时间的 EIS 图谱的变化。

b. 阴极过程 图 3-8 和图 3-9 分别是 N80 钢在同条件下 (含 1.2MPa CO<sub>2</sub> 和 0.013 MPa H<sub>2</sub>S 混合气体) 阴极极化 50mV 下的交流阻抗谱和相应的等效电路图。可以看出, 在浸泡 2h 至 12h 期间, N80 钢的阴极极化阻抗谱呈现单容抗特征, 浸泡 36h 后, 阻抗谱图上出现的是一条斜率近似为 45° 的直线, 可以认为这就是 Warburg 阻抗。根据电化学理论, 阴极只有一种物质参与了还原反应。因此阴极反应以反应 (3-24) 为主:



研究结果表明<sup>[64,65]</sup>, 在酸性介质中 H<sub>2</sub>S 在腐蚀过程中消耗甚微, 随着反应的进行, 膜层增厚, 腐蚀产物膜阻碍离子及 H<sub>2</sub>S 向金属/膜界面移动, 随着膜层的增厚, 这种扩散更为困难。因此, 本实验中浸泡 36h 后出现的 Warburg 阻抗是由 H<sub>2</sub>S 溶液中扩散传质步骤引起的。

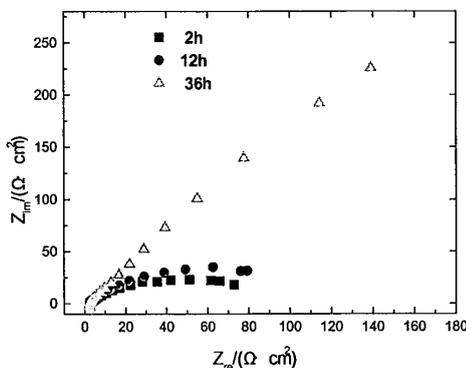


图 3-8 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中阴极极化 (-50mV vs. 0.0C) 下的交流阻抗谱图

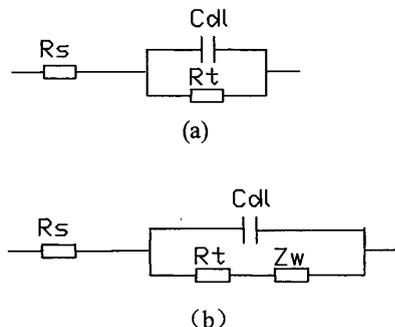


图 3-9 图 3-8 的等效电路图  
(a) 2h~12h (b) 36h

### 3.3.3 温度对 N80 钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀电化学行为的影响

由于温度是影响 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀的重要的环境因素, 本文又着重考察了温度对 N80 钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀电化学行为的影响。所选温度点为 70℃, 100℃, 150℃; 二氧化碳和硫化氢含量分别为 P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=1.2MPa, P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>=0.013 MPa。图 3-10 是在不同温度下测得的裸 N80 钢的极化曲线。图 3-11 是同条件下, 不同温度下测得的 N80 钢的交流阻抗谱。

观察阳极极化曲线, 70℃与 100℃时两条曲线塔菲尔斜率变化不大, 说明腐蚀机理未变, 到 150℃时阳极出现了“类钝化”(参见前文)行为。观察阴极极化曲线, 可以发现, 温度对腐蚀的影响主要体现在对阴极行为的影响上, 说明 N80 钢在该环境中的腐蚀是受阴极控制的。在 70℃到 150℃范围内, 阴极电流先增大后减小。从 70℃到 100℃阴极电流明显增大是由于升高温度导致物质与电荷的传质速度加快引起的; 到 150℃时腐蚀机理可能发生了变化, 钢表面很快形成致密的保护膜, 阻碍了物质和电荷的传输, 致使阴极电流下降, 同时在阳极出现了“类钝化”行为。

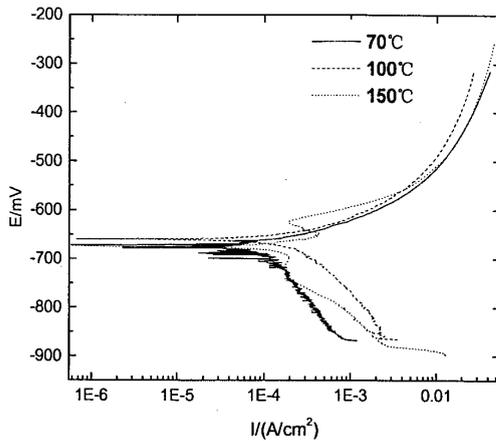


图 3-10 不同温度下  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$  环境中 N80 钢极化曲线

观察 N80 钢的交流阻抗谱图，在  $70^\circ\text{C}$  时，由双容抗逐渐变为单容抗，表现为均匀腐蚀特征，主要是在该温度下腐蚀产物膜的溶解度大，难以在基体表面形成稳定的腐蚀产物膜。当温度升高到  $100^\circ\text{C}$  后，腐蚀后期会出现 Warburg 阻抗，表明有一定保护能力的腐蚀产物膜的附着，对物质的传输起到阻碍作用。到  $150^\circ\text{C}$  时 Warburg 阻抗仍然存在而且明显增大，表明形成了更具保护性的腐蚀产物膜。这与前章中高温高压釜的实验结果中对腐蚀速率随温度的变化趋势以及不同温度下腐蚀产物膜的形貌特征分析吻合。

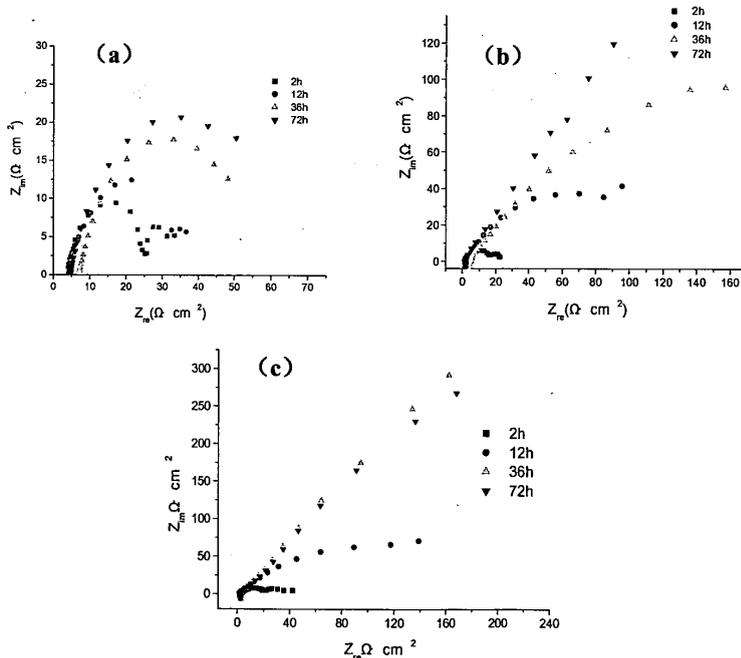


图 3-11 不同温度下  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{S}$  环境中 N80 钢的交流阻抗谱 (a- $70^\circ\text{C}$ , b- $100^\circ\text{C}$ , c- $150^\circ\text{C}$ )

### 3.4 本章小结

模拟油气田环境, 采用电化学的方法研究 N80 钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为, 主要结果如下:

(1) N80 钢在纯  $\text{CO}_2$  腐蚀环境中, 随着腐蚀产物膜从无到有, 阳极溶解的电化学机制并不发生改变, 有腐蚀产物膜覆盖后, 阳极极化曲线发生了“类钝化现象”, 随着腐蚀时间的延长, 阴极极化曲线发生了较大的变化, 阴极过程主要是  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HCO}_3^-$  的放电过程及其在电极表面的吸附过程。

(2) N80 钢在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀环境中, 由于  $\text{H}_2\text{S}$  的加入, 腐蚀速率随着反应的进行先增大后减小。阳极过程, 腐蚀初期呈现双容抗的特征, 有膜时出现表征局部腐蚀的容抗和扩散控制的 Warburg 阻抗; 阴极过程, 腐蚀初期出现单容抗, 只有  $\text{H}_2\text{S}$  参与阴极还原, 有膜后出现了由覆盖膜导致的 Warburg 阻抗。

(3) 温度是影响腐蚀的重要因素, 其对腐蚀的影响主要体现在阴极行为上,  $150^\circ\text{C}$  时阳极出现了“类钝化”行为, 腐蚀机理可能发生变化。随着温度的升高, 阻抗图中会出现 Warburg 阻抗, 并且 Warburg 阻抗有随着温度的升高而增大的趋势, 表明温度升高时形成了更具保护性的腐蚀产物膜。

## 第四章 高温高压环境中油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率的预测

### 4.1 引言

通过对油管钢腐蚀机理和行为的研究,掌握其腐蚀的规律性,从而对腐蚀速率进行预测,以便指导材料设计和对已经使用的油管钢采取合适的控制方法。准确的预测油管钢腐蚀速率对防止事故的发生以及减少因腐蚀造成的巨大损失有着重大的意义。

一般说来实验结果分散性比较大,而实验本身的目的是要根据实验所得数据进行分析讨论,揭示有关现象的产生原因和反映的客观规律,这种情况下为了作出不掺杂主观成分的结论,必须对分散性较大的原始数据进行正确的处理。目前普遍采用的方法是统计分析方法,而神经网络是近年来广泛应用于各个领域的处理非线性映射的强有力工具,它的非线性映射能力使其用于建立影响油管钢腐蚀各种因素之间的关系成为可能。本章利用神经网络对影响油管钢腐蚀主要环境介质因素进行分析,建立系统模型,并对油管钢在不同环境介质因素作用下的腐蚀速率大小进行预测,以评价该模型的准确程度。

### 4.2 高温高压环境中油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率的预测

#### 4.2.1 神经网络的基本原理

神经网络是由许多相互联系的相似处理单元组成的,每个单元就称为一个神经元,而每一个神经元就是一个简单的计算元。神经网络是由各神经元按一定的拓朴结构相互联接而成,每个神经元是非线性的和模拟的,是由生物神经系统来激励的。它所建立的输入输出之间的非线性映射函数很大程度上取决于神经元之间的联接权。可以训练一个神经网络使其通过调整元素之间的联接权值来拟和某一特定函数。一般地神经网络通过调整或训练以便特定的输入而导出特定的输出目标。在网络实际输出和目标输出比较的基础上,网络不断进行调整直到网络的实际输出与目标输出相匹配为止。

工程上常用的神经网络模型一般为三层网络<sup>[66]</sup>,由输入层、隐层和输出层组成,如图 4-1 所示。输入输出层节点的确定应根据实际过程的特性而定。输入层从系统接收输入信息;中间隐层把输入得到的信息进行内部学习和处理,隐层节点通过网络权系数连接输入层和输出层;输出层针对输入调整系数把信息输出给外界。从有关文献来看,目前最为流行的是 BP 神经网络。BP 神经网络因其算法简单,适应性强,已成功应用于数学、科研、生产的各个领域,在人工神经网络应用中 80%到 90%采用 BP 神经网络。BP 神经网络的基本原理是:每个神经元的初值定义为阈值,通过神经元之间的“相互牵制”和“相互协作”,即通过神经元之间的联接权值及神经元的初始阈值来使网络输

入能够匹配期望输出。输入训练样本后，经前向传播，网络将产生输出，此输出与其目标值之差即为训练样本的输出误差，所有训练样本的输出误差平方和即构成一目标函数，BP 算法的目的就是使此误差平方和最小，依据目标函数，按梯度最速下降法，反向传播网络权值，直到满足要求为止。理论已经证明多层 BP 网络可以逼近任意非线性函数，对带有噪音及不完全的信息也有良好的适应性。训练好的神经网络对非样本集中的输入也能够给出合理的输出，即具有一定的泛化能力。这种泛化能力使其不必训练所有可能的输入输出，而只需训练有代表性的输入输出对即可使网络记忆输入输出对，并给出好的结果<sup>[66,67]</sup>。本文将采用 BP 网络模型建立腐蚀预测模型。

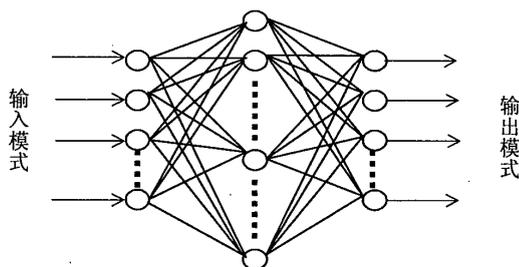


图 4-1 BP 神经网络结构

### 4.2.2 油管钢 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀速率神经网络预测模型的建立

(a) 影响因素及样本的选择 本文通过高温高压模拟实验，累积了温度、CO<sub>2</sub> 分压、H<sub>2</sub>S 分压等重要环境因素对油管钢材料 N80 及 P110 的腐蚀速率的影响的实验数据。这里选用 N80 的实验数据进行预测。

采用的是固定其它两个因素不变而改变另一影响因素来检验该因素的影响作用，表 4-1、表 4-2 分别列出了作为实验样本和测试样本的实验条件和实验结果。实验样本和测试样本的划分根据小、中、大的原则，即将某因素的最小值、中间值、最大值作为实验样本，其余的作为测试样本。

表 4-1 训练的实验样本

	温度 (°C)			P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (psi)			P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (psi)		
温度 (°C)	70	100	110	100	100	100	100	100	100
P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (psi)	180	180	180	45	180	315	180	180	180
P <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (psi)	2	2	2	2	2	2	0.2	3	18
CR(mm/a)	2.4435	1.9178	2.2152	0.2916	1.9178	3.6001	1.6327	4.0858	1.1802

表 4-2 测试样本列表

	温度 (°C)	$P_{CO_2}$ (psi)	$P_{H_2S}$ (psi)	
温度 (°C)	90	100	100	100
$P_{CO_2}$ (psi)	180	90	180	180
$P_{H_2S}$ (psi)	2	2	2	9
CR (mm/a)	3.4331	0.8426	1.9178	3.9454

(b)网络结构及参数 通过分析测试,在本研究中采用三层 BP 网络进行训练和预测,网络结构为 3-11-1 形式,即输入层为 3 个节点,中间隐层为 11 个节点,输出层为 1 个节点。研究中发现隐层节点数对预测精度影响显著。隐层节点数太少,网络根本就不学习或者即使学习但它不认识以前没有见过的样本;当隐层节点为 11 个时,学习时间增长,预测精度达到误差要求。因此,经过多次尝试,取隐层节点数为 11。此网络简图如图 4-2 所示。利用 Matlab 软件中的神经网络工具箱进行网络训练。为提高训练精度,将各样本的输出分量用 0, 1 方法将其标准化,也就是使各输出分量的值控制在 0~1 之间。学习效率选为 0.05,用来控制学习的快慢;动量因子为 0.9,这是为了增加网络阻尼,防止训练过程中的过度振荡;网络训练精度设为 0.1,每经过一个 Epochs,所有样本的输出误差平方总和目标值要低于 0.1;最大循环 Epochs 为 1500,当达到最大循环数时,即使没有达到预定的精度,也强行停止程序的进行。训练结束后,利用训练好的网络对测试样本进行测试,反复训练网络,使测试误差达到工程允许范围为止。

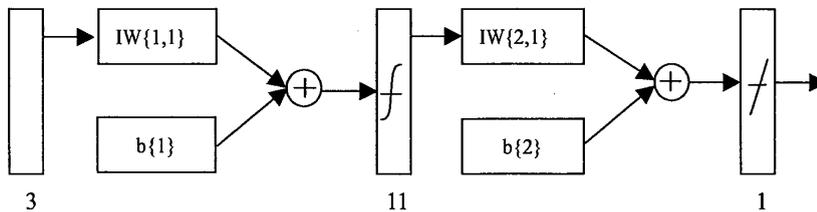


图 4-2 神经网络简图

(c)网络训练结果 网络训练后,最终的权矩阵及阈值矩阵分别如下:

$$\text{netIW}\{1, 1\} = \begin{pmatrix} -0.0236 & 0.0225 & 0.1217 \\ -0.0993 & 0.0191 & -0.0850 \\ 0.0156 & -0.0133 & -0.1722 \\ 0.0478 & -0.0134 & -0.2879 \\ 0.0991 & -0.0149 & 0.1118 \\ -0.1395 & -0.0036 & 0.1144 \\ -0.0642 & 0.0184 & -0.2431 \\ -0.1135 & -0.0073 & -0.2211 \\ 0.1123 & -0.0062 & 0.2322 \\ -0.0954 & 0.0027 & 0.2729 \\ 0.0210 & -0.0145 & -0.2631 \end{pmatrix} \quad \text{net,b}\{1\} = \begin{pmatrix} 0.4082 \\ 9.4808 \\ 2.2345 \\ -1.1428 \\ -7.4973 \\ 12.7700 \\ 5.2935 \\ 12.0879 \\ -9.6251 \\ 3.0264 \\ 6.3218 \end{pmatrix}$$

$$\text{netIW}\{2, 1\} = [0.2577 \quad 0.2751 \quad 0.2794 \quad -0.8230 \quad 0.2287 \quad -0.8485 \quad 0.1529 \quad 0.9520 \quad 0.4576]$$

$$\text{net,b}\{2\} = [0.5378]$$

表 4-3 和表 4-4 分别列出了训练样本和测试样本的网络实际输出、期望输出和相应的误差百分比。

从表中可以看出，训练样本的输出值与期望值吻合的很好，测试样本误差百分比也均处在工程误差所允许的范围内，由此可知，所建立的网络模型是比较合理的。

表 4-3 训练样本的实际输出、期望输出和误差百分比

目标值	2.4435	1.9178	2.2152	0.2916	1.9178	3.6001	1.6327	4.0858	1.1802
输出值	2.407	2.193	1.736	0.277	2.193	3.639	1.278	3.727	1.153
预测误差(%)	1.5	14.3	21.6	5.0	14.3	1.1	21.7	8.8	2.3

表 4-4 测试样本的实际输出、期望输出和误差百分比

目标值	3.4331	0.8426	1.9178	3.9454
输出值	3.042	0.586	2.193	3.545
预测误差(%)	11.4	30.5	14.3	10.1

另外，从 Vamshi R.Jangama<sup>[67]</sup>等人对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境腐蚀预测模型研究的论文中选择了 5 组现场实验数据作为检验网络泛化能力的样本，检验结果如表 4-5 所示。Vamshi R.Jangama 等人所选用的压力单位为 bar，本文在代入网络预测前将其压力单位统一换算为 psi；另外，实验室的结果是未加缓蚀剂的结果，而在实际操作中，油井中均加了缓蚀剂，所以神经网络预测的结果要通过表 5-6 的缓蚀效率转化为添加缓蚀剂后的腐蚀速率。具体按如下公式进行转化：

$$\text{Inh.Eff}\% = (\text{CR}0 - \text{CR}1) / \text{CR}0 \times 100\% \quad (4-1)$$

$$CR1=(1-\text{Inh.Eff}\%) \times CR0 \quad (4-2)$$

式中, CR0 为不加缓蚀剂时的腐蚀速率; CR1 为添加缓蚀剂后的腐蚀速率。

表 4-5 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中的现场腐蚀速率

编号	温度	$P_{CO_2}$ psi	$P_{H_2S}$ psi	Inh.eff %	Actual CR mm/a	Pred.CR mm/a
1	107	100	15	85	0.19	0.48
2	79	12	15	85	0.038	0.142
3	79	8	0	85	0.013	0.094
4	99	96	0	85	0.61	0.89
5	79	60	0	85	0.43	0.628

注:表 4-5 中的 Inh.eff%为油井中添加缓蚀剂的缓蚀效率; Actual CR 为实测的油管钢腐蚀速率; Pred.CR 为本文神经网络的预测结果。

结果证明,应用该网络对现场实验的预测结果的误差较大,与实验室预测结果相比误差也很大。这主要是影响油管钢腐蚀因素很多,在本文工作中只选取了三个主要的因素,还有一些非常重要的因素,如 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>的含量, Cl<sup>-</sup>的含量,溶液 Ph 值等一些重要因素由于各种原因没有列出,而本实验所模拟的腐蚀环境与 Vamshi R.Jangama<sup>[68]</sup>等人模拟的 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀环境有一定差别;此外由于实验样本及现场实验数据的有限性,尤其是参加训练的样本数量较少,都可能影响该模型的泛化能力,从而造成预测误差,因此其预测效果还有待于进一步提高。但是基于有限的实验数据,利用 BP 网络良好的非线性映射能力建立该模型,找出了影响油管钢腐蚀的主要因素与腐蚀速率之间的复杂关系,结果证明该模型是合理的。

### 4.3 本章小结

运用人工神经网络中的 BP 模型初步建立了用于高温高压复杂腐蚀环境中油管钢腐蚀速率预测模型,找出了影响油管钢腐蚀的主要因素与腐蚀速率之间的复杂关系,结果证明该模型是合理的。但是由于一些其它影响腐蚀的因素本文未能考虑到,以及由于实验样本及现场实验数据的有限性,其预测效果还有待于进一步提高。

## 第五章 缓蚀剂的评价及缓蚀剂对油管钢腐蚀行为的影响

### 5.1 引言

油管、套管能否得到良好的防护已经成为制约油气田生产的关键因素。因此,国内外很多科研单位都加大了对防护技术的试验研究并积累了一些经验。在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的控制措施方面,其控制技术主要有如下几类:采用耐蚀材料;内壁涂层或衬里;使用缓蚀剂。这几类控制措施,各有其不足,使其不能大规模地推广使用。例如,使用耐蚀材料如 13Cr 钢往往成本很高<sup>[55]</sup>;采用涂层则由于油套管连接处的涂敷还存在许多技术难题难以克服,再加上涂层抗冲刷和老化的能力较差,未能得到广泛的工程应用;加注缓蚀剂是一种有前途的办法。加注缓蚀剂经济有效而且操作方便,是一种应用十分灵活的防护措施,可以有效防止油管内腐蚀和油套环空腐蚀,特别适用于油套管系统、井下其他采集工具、井口装置、井上技术设备和管线以及注水系统和管线。采用缓蚀剂保护技术可以根据这些设备发生腐蚀情况的不同程度及其具体的工矿条件而施加有效的腐蚀控制,因此,缓蚀剂在全国各大油田应用比较广泛。

油田所用的抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的缓蚀剂多是在高温高压条件下使用,而且其加注是根据生产过程中油、汽、水成分的变化而随时调整组成和比例的,其使用条件(如浓度等)的变化对其缓蚀效果的影响是至关重要的。因此在模拟现场环境下研究缓蚀剂的应用情况及其对油管材料腐蚀行为的影响尤为重要。本章在模拟现场条件下应用高温高压釜对某油田提供的抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的缓蚀剂进行评价,并考察其对油管材料(该油田所使用的抗硫油管材料 80SS)腐蚀行为的影响,为该油气田油管选材及防护措施选用提供参考依据。

### 5.2 缓蚀剂分类及作用机理

#### 5.2.1 缓蚀剂分类

缓蚀剂又称阻蚀剂或腐蚀抑制剂,按照美国材料实验协会 ASTM-G15-76《关于腐蚀和腐蚀术语的标准定义》,“缓蚀剂是一种当它以适当的浓度或形式存在于介质中时,可以防止和减缓腐蚀的化学物质或复合物质”。缓蚀剂的特点是用量小、见效快、成本较低、使用方便,对腐蚀的抑制作用很大。缓蚀剂种类繁多,机理复杂,可从不同角度进行分类<sup>[69]</sup>。

##### a 按化学成分分类

①无机缓蚀剂。例如:亚硝酸盐、铬酸盐、硅酸盐、聚磷酸盐、钼酸盐、硼酸盐和亚砷酸盐等。这类缓蚀剂往往与金属表面发生反应,促使钝化膜或金属盐膜的形成,以

阻止阳极溶解过程。

②有机缓蚀剂。这类缓蚀剂远比无机缓蚀剂多,包括含 O、N、S、P 的有机化合物、氨基化合物、醛类、杂环和咪唑类化合物等。有机缓蚀剂往往在金属表面上发生物理和化学吸附,从而阻止腐蚀性物质接近金属表面,或者阻滞阴、阳极过程。

#### b 按作用机理分类

①阳极型缓蚀剂。这类缓蚀剂能抑制阳极反应,增大阳极极化,从而使腐蚀电流下降,且使腐蚀电位正移。

②阴极型缓蚀剂。这类缓蚀剂能抑制阴极反应,增大阴极极化,使腐蚀电流下降,且使自腐蚀电位负移。

③混合型缓蚀剂。它们对阴、阳极过程都起抑制作用,腐蚀电位可能变化不大,但腐蚀电流显著降低。

#### c 按缓蚀剂形成的保护膜特征分类

①氧化(膜)型缓蚀剂。这类缓蚀剂能使金属表面生成致密而附着力强的氧化物膜,从而抑制金属的腐蚀。这类缓蚀剂有钝化作用,故又称为钝化型缓蚀剂。

②沉淀(膜)型缓蚀剂。这类缓蚀剂本身无氧化性,但它们能与金属的腐蚀产物(如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )或与共轭阴极反应的产物(一般是  $\text{OH}^-$ )生成沉淀,能够有效地修补金属氧化膜的破损处,起到缓蚀作用。

③吸附型缓蚀剂。这类缓蚀剂能吸附在金属/介质界面上形成致密的吸附层,阻挡水分和侵蚀性物质接近金属,或者抑制金属腐蚀过程,起到缓蚀作用。这类缓蚀剂大多含有 O、N、S、P 的极性基团或不饱和键的有机化合物。如钢在酸中常用的缓蚀剂硫脲、喹啉、炔醇等类的衍生物。

#### d 按物理性质分类

可分为水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂和气相缓蚀剂。

#### e 按使用介质的 pH 值分类

可分为酸性介质( $\text{pH}$  值 $\leq 1\sim 4$ )缓蚀剂、中性介质( $\text{pH}$  值 $= 5\sim 9$ )缓蚀剂和碱性介质( $\text{pH}$  值 $\geq 10\sim 12$ )缓蚀剂。

#### f 按用途分类

根据缓蚀剂的用途可分为冷却水缓蚀剂、锅炉缓蚀剂、酸洗缓蚀剂、油气井缓蚀剂、石油化工缓蚀剂、工序间防锈缓蚀剂等。

### 5.2.2 缓蚀作用的影响因素

影响缓蚀剂缓蚀效果的因素很多,除了缓蚀剂的组分、结构、介质的性质、金属的种类和表面状态诸因素外,还与缓蚀剂的浓度、使用温度等因素有关。

缓蚀剂浓度对金属腐蚀速率的影响大致有三种情况:①金属的腐蚀速率随缓蚀剂浓度的增加而降低。大多数缓蚀剂在酸性及浓度不大的中性介质中,都属于这种情况。②

缓蚀剂浓度和金属腐蚀速率的关系有极限值。有些缓蚀剂当浓度增加到一定程度后,如再继续增加缓蚀剂浓度,金属腐蚀速率不仅不下降反而会升高,因此,在使用这类缓蚀剂时,必须注意缓蚀剂不要过量。③缓蚀剂用量不足会加速金属腐蚀。大部分氧化剂属于这类缓蚀剂,如铬酸盐、重铬酸盐、硅酸钠等。

温度对缓蚀剂缓蚀作用的影响大致可分为三种不同情况:①温度升高,缓蚀率降低。大多数有机缓蚀剂及许多无机缓蚀剂属于这种类型。对吸附膜性缓蚀剂,温度升高,缓蚀率降低是由于金属表面对这类缓蚀剂的吸附明显地减少,从而增大了介质与金属作用的表面积,提高了金属的溶解速率。对于沉淀膜型缓蚀剂,温度升高缓蚀率下降的主要原因是:温度升高沉淀颗粒变大,粘附性能变差,沉淀膜的保护性能也就相应下降。②在一定的温度范围内缓蚀率不随温度升高而改变。用于中性水溶液和水中的一些无机缓蚀剂,其缓蚀率几乎是不随温度升高而改变的。③温度升高缓蚀率也增高。有些缓蚀作用特别强的缓蚀剂,不仅能使腐蚀速率减小,而且还可使腐蚀反应速率随温度升高而增加的变化率减小,从而进一步提高了缓蚀效率。这可能是因为温度升高时,这类缓蚀剂与金属表面发生化学吸附生成一层反应产物膜或类似钝化膜的膜层,从而降低了腐蚀速率。

### 5.2.3 缓蚀剂的作用机理

由于各种缓蚀剂的保护机理不同,因此存在着多种缓蚀理论,其中最主要的几种缓蚀理论如下:

a 吸附理论<sup>[70]</sup> 许多有机缓蚀剂属于表面活性剂,其分子由亲水疏油的极性基和亲油疏水的非极性基组成。在介质中,极性基定向吸附排列在金属表面,从表面排斥水分子和氢离子等可以引起腐蚀的离子,使之难于接近金属表面,从而起到缓蚀作用。缓蚀剂在金属表面上的吸附有物理吸附和化学吸附。物理吸附如图 5-1 所示。

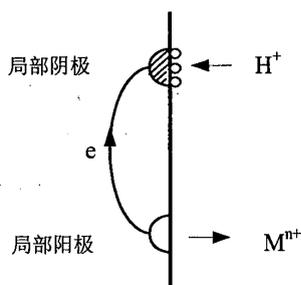


图 5-1 缓蚀剂的物理吸附

在酸性溶液中,烷基胺,吡啶三烷基磷和硫醇等的中心原子都有未共用的电子对,它们都能与酸液中的质子  $H^+$  配位,形成带正电荷的阳离子,由于静电引力,这种阳离子就被吸附在金属表面的阴极区,使金属表面仿佛是带正电荷一样,阻止溶液中的氢离子进一步接近金属。因此,腐蚀大大减缓。阳离子型、季铵盐型的表面活性剂如:烷基

三甲基溴化铵,十二烷基二甲基苄基氯化铵和十八烷基三甲基氯化铵均是以物理吸附于金属表面的局部阴极区。

化学吸附有供电子型、供质子型和  $\pi$  键吸附。由于双键、三键的  $\pi$  电子类似于孤对电子,具有供电子的性能。所以它们也能与金属表面空的 d 轨道形成配价键而被吸附。这类化合物具有较好的缓蚀性能。

**b 成膜理论** 缓蚀剂能与金属或腐蚀介质的离子发生反应,在金属表面生成不溶或难溶的具有保护作用的各种膜层,阻止腐蚀过程,起到缓蚀作用。

**c 电极过程抑制理论** 缓蚀剂的加入抑制了金属在腐蚀介质中的电化学过程,减缓了腐蚀速率。缓蚀剂的存在可能分别增大阴极极化和阳极极化,也可能同时增大阴极极化和阳极极化。

上述三种理论具有内在联系,即缓蚀剂与金属相互作用使金属表面状态发生变化,阻止或减缓腐蚀过程。

### 5.3 缓蚀剂的评价方法

缓蚀剂的测试方法主要是在不同条件下,在腐蚀介质中添加缓蚀剂后测量金属的腐蚀速率,并与空白(即不加缓蚀剂)时进行对比,从而确定缓蚀效率。所以缓蚀剂的测试方法也就是金属腐蚀速率的测量方法。

缓蚀剂的缓蚀效率定义如下:

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (5-1)$$

上式中的  $v$  和  $v_0$  分别表示金属在有缓蚀剂和空白条件下的腐蚀速率。它们可以采用任何单位,但是  $v$  和  $v_0$  单位必须一致,如:  $g/(m^2 \cdot h)$ 、 $mm/a$  等。

### 5.4 实验方法

利用高温高压釜模拟井下工况的不同腐蚀环境,进行  $CO_2/H_2S$  的腐蚀模拟试验,并通过腐蚀形态观察和成分分析的方法,分别研究气液相环境下抗  $CO_2/H_2S$  腐蚀油管及某缓蚀剂的腐蚀行为;利用电化学的方法分析该缓蚀剂的缓蚀机理,为气田油管选材及防护措施选用提供参考依据。

试样:普通抗硫油管材料 80SS,成分如表 5-1 所示

表 5-1 80SS 的化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Cu
0.23	0.23	0.54	0.012	0.005	0.91	0.17	0.020	0.006	0.007	0.02

实验设备及仪器:参见第二章 2.2.2 节。

实验介质:矿化度  $50g/L$ ,  $Ca^{2+}+Mg^{2+}$   $8g/L$  ( $Ca^{2+}: Mg^{2+}=10: 1$ ),  $Cl^-$   $30g/L$ 。

实验条件：温度 80℃，pH=6 总压力>9MPa，实验时间 72h。

实验步骤：将预先除过氧的实验介质注入高压釜中，然后加入适量的缓蚀剂，迅速密封釜盖，再除氧。除氧结束后，升温至 100℃，顺序通入 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 至预设压力后开始实验计时，时间为 72h。

## 5.5 实验结果及讨论

本试验采用长庆油气工艺研究院提供的咪唑啉类缓蚀剂，在 80℃下，对 80SS 材料的气、液相环境中该缓蚀剂的应用情况进行比较研究。

### 5.5.1 气、液相对缓蚀效果的影响

表 5-2 是 80℃下，缓蚀剂的浓度分别为：0ppm、300ppm 和 900ppm 时，在气、液相环境中对 80SS 钢的缓蚀效果。试验完毕后，可以发现在加有缓蚀剂的试样的表面上覆盖一层类似于油脂的膜。除去此膜后，分别得到气液相环境下各个试样的平均腐蚀速率及该缓蚀剂的缓蚀效率。

表 5-2 气、液相环境中缓蚀剂缓蚀性能的试验结果

实验组编号	温度 (°C)	CO <sub>2</sub> 分压 (MPa)	H <sub>2</sub> S 分压 (MPa)	缓蚀剂 (ppm)	气相腐蚀速率 (mm/a)	液相腐蚀速率 (mm/a)	气相缓蚀率 (%)	液相缓蚀率 (%)	备注
1	80	1.5	0.1	0	1.0436	0.1238	/	/	实验周期 72 h
				300	0.8132	0.0313	22.1	74.7	
				900	0.4374	0.0174	58.1	87.4	
2	80	1.0	0.01	0	1.9995	1.3006	/	/	实验周期 72 h
				300	0.8963	0.0598	55.2	95.4	
				900	0.9890	0.0257	50.5	98.0	
3	80	1.0	0.005	0	1.7135	1.6916	/	/	实验周期 72 h
				300	1.3002	0.0950	24.1	94.4	
				900	1.0062	0.0602	41.2	96.4	

从表 5-2 可知，同条件下，所有试样的气相腐蚀速率均比液相腐蚀大。实验结束后，观察试样表面，发现未添加缓蚀剂的情况下，同一实验中气相腐蚀产物较之液相腐蚀产物颜色较浅，腐蚀产物膜较疏松；液相腐蚀膜相对较致密，因而一定程度上可阻碍腐蚀的进一步发生。观察图 5-2（未加缓蚀剂时 80SS 腐蚀试样清洗后的形貌图），可以清楚看到，未加缓蚀剂时在气相试样表面有明显的点蚀坑出现，气相腐蚀很严重。说明在 CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S 环境下，油管在气相中的腐蚀比液相严重。表中数据表明，在有缓蚀剂存在的条件下，液相环境中材料的腐蚀速率下降很快，大概只是相同条件下气相环境中材料腐蚀速率的 10%。该缓蚀剂在液相环境中缓蚀率平均值在 80% 以上，在气相环境中缓

蚀率最高可达 58.1%。进一步观察试样的腐蚀产物形貌图（见图 5-3）不难发现，液相环境下材料表面腐蚀产物很少，打磨试样的划痕依稀可见，说明腐蚀较轻，相应的腐蚀速率也较小，气相环境下材料表面仍有颗粒状的腐蚀产物堆积，腐蚀产物颜色较浅，且堆积的不够致密。这与表 5-2 中的数据非常一致，说明该缓蚀剂对液相腐蚀缓蚀性能良好，而对气相腐蚀缓蚀作用有限，所以在下文的讨论中也主要探讨该缓蚀剂在液相环境中的缓蚀性能。

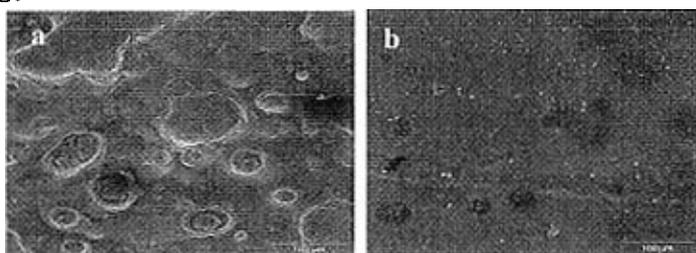


图 5-2 无缓蚀剂时腐蚀试样气清洗后形貌图——1000X

(a) 气相试验样, (b) 液相试验样

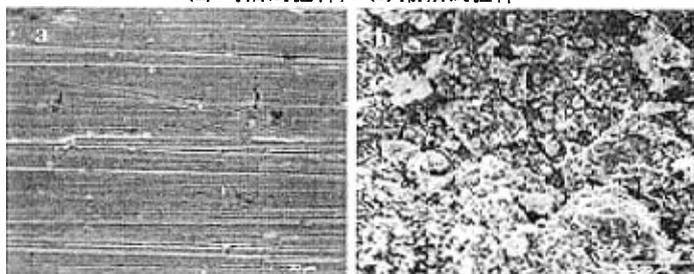


图 5-3 加入 300ppm 缓蚀剂时试样腐蚀产物形貌——1000X

(a) 液相 (b) 气相

在液相环境中，三组实验条件下该缓蚀剂的缓蚀效果与其浓度关系如图 5-4 所示。不同条件下，缓蚀效率都随缓蚀剂浓度的增加而增大，而且均在缓蚀剂的添加量为 900ppm 时达到最大值。缓蚀剂浓度为 300ppm 时，缓蚀率就能达到 80%左右，当缓蚀剂加量达到 900ppm 时，缓蚀效果可高达 90%左右，可见该缓蚀剂在液相环境中的缓蚀效果十分明显。

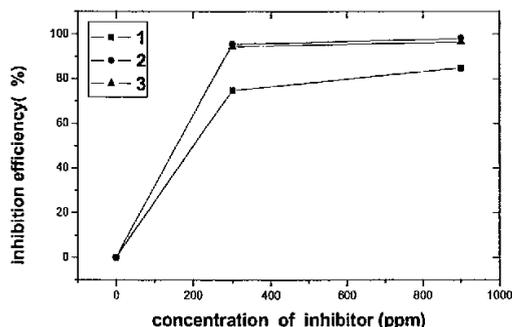


图 5-4 缓蚀剂浓度与缓蚀率关系

### 5.5.2 缓蚀机理分析

为了进一步了解该缓蚀剂的作用机理, 本文还选取空白试样和 300ppm 缓蚀剂浓度点, 进行该缓蚀剂的动电位极化曲线测量, 其测量结果如图 5-5 所示, 其中曲线 a, b 分别表示加有缓蚀剂和未加缓蚀剂两种条件下的极化曲线。可以看出, 加入该缓蚀剂后, 80SS 钢的自腐蚀电位从空白液中的 -667mV 正移到 -589mV, 腐蚀反应的阴、阳极过程都得到了较大程度的抑制, 但阳极过程受到的抑制程度远大于阴极过程。根据曹楚南关于缓蚀剂的电化学理论<sup>[57]</sup>, 由于  $\Delta E_{corr} \gg 0$ , 且有  $\Delta E_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \cdot \ln \left( \frac{f_c}{f_a} \right)_{E_{corr}}$ , 故在加

有缓蚀剂的介质中, 在电极的自腐蚀电位  $E'_{corr}$  下缓蚀剂对阳极反应的作用系数  $f_a$  和阴极反应的作用系数  $f_c$  满足:  $f_c \gg f_a$ 。所以该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂, 其缓蚀机理为“负催化效应”, 即是通过吸附改变电极反应的活化能位垒。这种催化效应既可单独作用于阴、阳极反应, 也可同时作用于阴极和阳极反应, 这种活化能位垒的改变可以是升高(负催化)也可以是降低(正催化)。这正与咪唑啉型的缓蚀机理一致<sup>[19,57]</sup>, 即其缓蚀效应主要是通过吸附改变电极的阳极反应的活化能, 从而减缓腐蚀反应的速度。

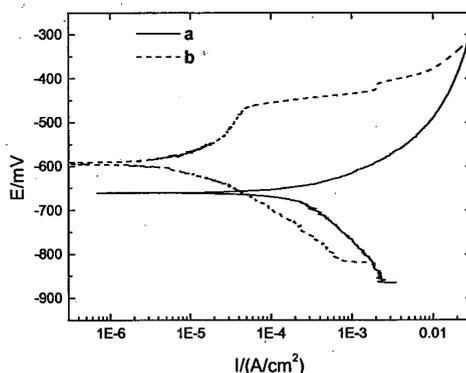


图 5-5 80SS 钢在模拟含 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 气井工况介质中的极化曲线

以下是结合腐蚀产物膜的分析考察该缓蚀剂的缓蚀效果。实验结束后肉眼观察试样表面, 可以看到, 为添加缓蚀剂的情况下, 试样表面有明显的呈棕色的腐蚀产物生成, 加有缓蚀剂的情况下试样表面被一层类似于油脂的膜所覆盖。在扫描电镜下, 观察空白试样和加入 300ppm 以及 900ppm 缓蚀剂的 80SS 钢腐蚀产物膜的形貌特征, 如图 5-6。从图可以看出, 空白试样表面有较多的絮状腐蚀产物; 随着缓蚀剂的加入, 腐蚀产物明显减少, 表明膜层减薄; 当缓蚀剂加量为 900ppm 时, 试样表面用砂纸打磨过的痕迹清晰可见 (见图 5-6(c)), 相应的此时的油管钢腐蚀速率也非常小, 说明缓蚀作用明显。

除去腐蚀产物膜后,进一步观察试样表面,如图 5-7,空白试样有很深的腐蚀区;加入 300ppm 后,表面只有细小的腐蚀坑,说明缓蚀剂的加入大大降低了试样的腐蚀程度;加入 900ppm 缓蚀剂后,表面基本无腐蚀,说明该缓蚀剂对液相腐蚀有较好的缓蚀性能。

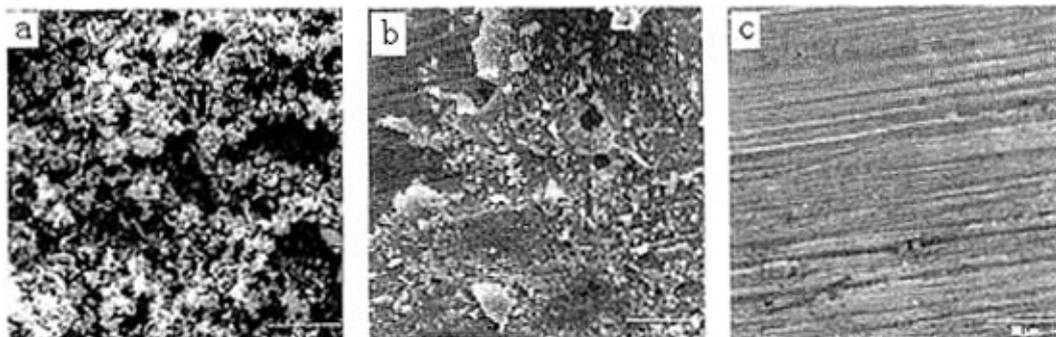


图 5-6 腐蚀产物膜的形貌特征  $\times 1000$

(a)空白试验样 (b)缓蚀剂加量 300 ppm (c)缓蚀剂加量 900ppm

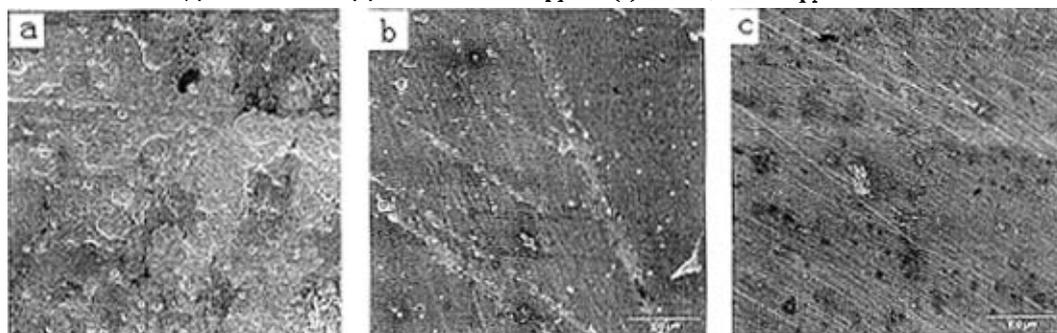


图 5-7 腐蚀试样清除腐蚀产物后的形貌特征  $\times 200$

(a) 空白试验样 (b) 缓蚀剂加量 300 ppm (c) 缓蚀剂加量 900ppm

### 5.5.3 缓蚀剂缓蚀行为分析

图 5-8 是在含二氧化碳 1.0MPa 和硫化氢 0.01MPa 的环境中,裸 80SS 钢(试样浸入溶液 2h)在加入该缓蚀剂 300ppm 和未加缓蚀剂的空白液中的交流阻抗的 Nyquist 曲线(如图 a 所示)和相应的等效电路图(如图 b, c)。阻抗谱图(a)中的曲线 a, b 分别表示添加缓蚀剂 300ppm 的介质和空白液中的阻抗谱特征。

由图(a)可见,在空白液中交流阻抗谱(曲线 b)由双容抗弧组成,即电荷传递电阻  $R_t$  和电极界面电容  $C_{dl}$  的弛豫过程的高频容抗和反映硫化物吸附的吸附电阻  $R_c$  和吸附电容  $C$  构成的低频容抗。加入缓蚀剂后,交流阻抗谱(曲线 a)呈三容抗弧。按照曹楚南提出的电化学理论<sup>[57]</sup>,如果缓蚀剂的作用为“负催化效应”,无腐蚀产物膜覆盖时阻抗谱应该有两个时间常数,当缓蚀效率较高时,阻抗谱应该由电荷传递电阻  $R_t$  和电极界面电容  $C_{dl}$  的弛豫过程的高频容抗以及反映缓蚀粒子在电极表面的吸附-脱附过程引起的低频容抗或低频感抗组成。但是在研究中发现加入 300ppm 的缓蚀剂后的阻抗

谱(曲线 a)由三个容抗弧构成。当吸附量很小时,由于溶液本体很容易与电极表面接触,不会出现孔隙引起的容抗弧;吸附膜完整时也不会出现孔隙引起的容抗弧;当吸附覆盖度相当高,但膜不完整时会出现细小的孔隙引起的容抗弧。当缓蚀剂在裸钢表面吸附覆盖度不大时,疏水基的规则排列使分子之间几乎相互独立,分子之间容易出现孔隙。腐蚀介质进入孔隙后,孔隙内溶液电阻  $R_{po}$  和界面电容  $C_f$  的弛豫过程在高频区形成第一个容抗弧。因此,阻抗谱出现的三个容抗弧从高频到低频依次表征孔隙溶液、法拉第放电、吸附粒子的吸附-脱附弛豫。由于该缓蚀剂良好的吸附性,挤掉原来已经吸附在金属表面上的  $H_2O$ 、 $HS^-$  等,起到较好的缓蚀效果。此外,有文献<sup>[19]</sup>指出当缓蚀剂填充腐蚀产物膜的空隙后就可大大提高膜的杨氏模量,从而增强了膜对基体的保护作用。由于缓蚀剂的吸附与膜的交互作用,会增强腐蚀产物膜的韧性,使膜内应力减小,不容易破裂,可使膜内缺陷和孔隙度减小,通过改变腐蚀产物膜的结构和物理性能,抑制腐蚀的发生,从而起到缓蚀作用。

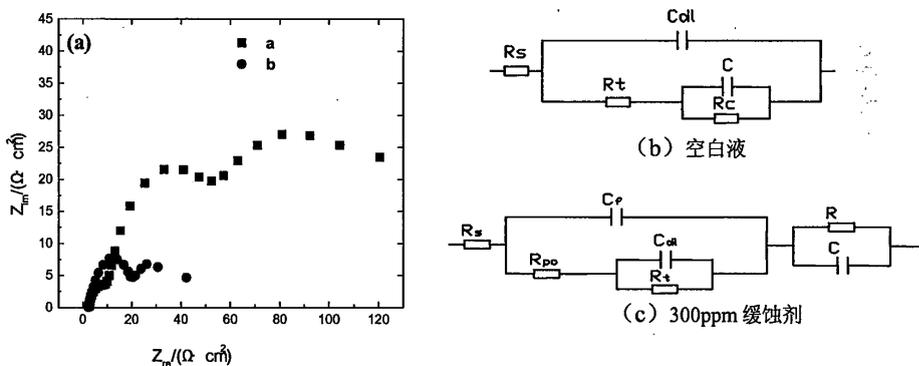


图 5-8 裸 80SS 在模拟气田介质中的交流阻抗谱和等效电路图

图 5-9 是在加入 300ppm 缓蚀剂后 80SS 钢腐蚀不同时间测得的交流阻抗谱。从前面的讨论知道,在腐蚀 2h 时缓蚀剂的吸附膜存在孔隙,阻抗谱出现三个容抗弧。随着腐蚀时间的延长,吸附膜的覆盖度进一步增大,几乎覆盖了整个电极表面,膜间孔隙消失,由孔隙导致的容抗弧也随之消失,因此在 12h 时阻抗谱呈现双容抗弧,分别代表法拉第放电、吸附粒子的吸附-脱附弛豫过程。此后低频容抗弧逐渐收缩,高频容抗弧逐渐增大,36 小时后的阻抗谱呈现表征均匀腐蚀的单容抗弧,表明此时腐蚀产物膜膜与吸附膜组成完整的覆盖膜,覆盖度已不是影响电极的状态变量。当表面覆盖有腐蚀产物膜后,与裸露的金属相比,金属表面的配位中心发生了变化,腐蚀产物膜中的  $Fe^{2+}$  和溶液中的  $Fe^{2+}$  具有较小的配位数,能将吸附在表面的缓蚀剂分子连接起来并与金属表面连接<sup>[19,56,62]</sup>,形成较长的支链,从而容易缠绕组成网络结构,并与腐蚀产物膜互相交织,以此形成更加完整的保护膜,并且减少了膜的缺陷(如空隙等)。也就是说,是腐蚀产物膜与吸附膜的协同作用对阻止腐蚀速度起到了积极的作用,使电极的电化学过程出现

了表征均匀腐蚀的单容抗弧。加入该缓蚀剂，腐蚀速度受到抑制，并且随着时间的延长，由于腐蚀产物膜与吸附膜的协同作用能形成更为完整的膜层，因此对腐蚀的阻止作用也更为明显。说明在实际生产中，可以对已经发生了腐蚀的 80SS 钢所处介质中加入缓蚀剂，来抑制其进一步腐蚀。研究表明，在没有加缓蚀剂的空白液中，80SS 钢由于其腐蚀产物膜易破裂而产生局部腐蚀，加入缓蚀剂后，80SS 钢没有出现局部腐蚀特征，腐蚀过程受电化学活化控制，表明吸附膜与腐蚀产物膜的相互作用可能改变了膜层的结构和物理性能，从而改变了腐蚀的类型。

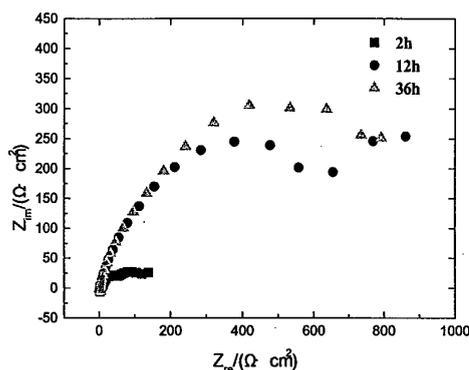


图 5-9 加入 300ppm 缓蚀剂后 80SS 钢的交流阻抗谱随腐蚀时间的变化

## 5.6 本章小节

选用材料 80SS，模拟油气田  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀环境，研究测试研究了长庆油田提供的抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀油管及某缓蚀剂的腐蚀行为，并分析研究了该缓蚀剂的缓蚀效果及其缓蚀机理。主要结论如下：

(1) 在含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中，油管在气相环境中的腐蚀比液相更为严重，所评价的缓蚀剂在液相环境中缓蚀性能良好，而在气相环境中缓蚀作用有限。

(2) 在液相环境中，缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增大而增加，300ppm 时其缓蚀效率平均值可达 80% 以上。通过电化学方法研究，确定该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂，其缓蚀机理为“负催化效应”。

(3) 通过比较 80SS 钢在加入 300ppm 缓蚀剂后腐蚀不同时间所测得的交流阻抗谱发现，80SS 钢均未出现局部腐蚀特征，随着时间的延长，交流阻抗谱图由三个容抗弧逐渐变为单个容抗弧。从交流阻抗谱图的变化特征推测，腐蚀过程受电化学活化控制，表明吸附膜与腐蚀产物膜的相互作用可能改变了膜层的结构和物理性能，从而减缓了基体的腐蚀。

## 第六章 本文主要结论

本文以长庆气田为应用背景,利用高温高压釜并采用 SEM、EDS 和 XRD 等分析手段以及腐蚀电化学测试方法,研究了 N80 和 P110 油管钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为,着重探讨了温度和压力对油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀行为的影响;研究了  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀反应的阴、阳极过程,分析了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  对腐蚀的协同作用以及温度对腐蚀过程的影响;以本实验数据为依据,运用 BP 神经网络初步建立了用于高温高压环境中油管钢腐蚀速率的预测模型,并找出了腐蚀速率与主要的环境因素之间的复杂关系;测试评价了抗  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀油管及缓蚀剂的腐蚀行为。得到的主要结论如下:

(1) 动态下, N80 和 P110 两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率表现相似的变化规律:在 70-110℃ 之间,随着温度的增加,两种钢的腐蚀速率均先增后降且都在 90℃ 时取得最大值;在  $\text{CO}_2$  分压为 0.3-2.1MPa 时,随着  $\text{CO}_2$  分压的升高,两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率均单调增加;在  $\text{H}_2\text{S}$  分压为 0.0013-0.12MPa 时,随着  $\text{H}_2\text{S}$  分压的升高,两种钢的  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率均先增后降且都在  $\text{H}_2\text{S}$  分压为 0.02MPa 时取得最大值;随着  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}}$  分压比的增大,两种钢的腐蚀速率呈现出连续不断的抛物线变化关系,腐蚀速率完成一次抛物线变化所需的周期越来越长,表明  $\text{CO}_2$  分压和  $\text{H}_2\text{S}$  分压都是影响油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀的非常重要的因素,有时甚至成为控制因素,二者对腐蚀过程的影响类似于竞争机制。

(2) 在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀环境中,由于  $\text{H}_2\text{S}$  的加入, N80 钢的腐蚀速率随着反应的进行先增大后减小。阳极过程的交流阻抗谱图,在腐蚀初期呈现双容抗弧的特征,随后当有膜形成时出现 Warburg 阻抗;而对相同条件下的阴极过程,腐蚀初期呈现单容抗弧,表明只有  $\text{H}_2\text{S}$  参与阴极还原,当有腐蚀膜形成后则呈现由覆盖膜导致的 Warburg 阻抗。同时确定温度是影响腐蚀的重要因素,其对腐蚀的影响主要体现在阴极行为上。

(3) 探索性的运用 BP 神经网络建立了高温高压环境下的油管钢  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  腐蚀速率的预测模型,找出了影响油管钢腐蚀的主要因素与腐蚀速率之间的复杂关系,结果证明该模型是合理的。

(4) 在含  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  环境中,所评价的缓蚀剂在液相中缓蚀性能良好,而在气相中缓蚀作用有限;该缓蚀剂是阳极型缓蚀剂,其缓蚀机理为“负催化效应”。

## 致谢

本文的研究工作是在导师李鹤林院士和白真权高工的悉心指导下完成的。从论文的选题、文献的收集、实验的开展和论文的写作及定稿，两位老师倾注了大量的心血和精力。两位老师渊博的学识、严谨的治学态度、求实的科研作风、开阔的视野和敏锐的思维，使作者终生受益。在平时的科学研究中，两位老师努力拼搏、忘我工作的敬业精神以及严于律己、宽以待人的师长风范给作者留下了深刻的印象。求学期间，导师给我创造了良好的学术氛围，为我提供了发挥个人才能的广阔天地和进行学习与科研的优雅环境，同时也给了我生活上的关怀，在培养我的科研能力的同时，也帮助我在人生道路上取得更大的进步。借此机会向二位老师表达衷心的感谢和崇高的敬意！

本论文是在中国石油天然气集团公司管材研究所完成的。在论文完成期间，林冠发博士、赵国仙高工、严密林高工、尹成先工程师、在论文工作中给予了宝贵意见和建议；李西琴师傅和徐来斌师傅在实验工作中给予作者热心帮助和指导，在此对大家的热情帮助和鼎力支持表示衷心的感谢。

感谢西南石油大学的万里平博士后和西安交通大学的魏斌博士后，西安工业大学的卢长安硕士以及同窗王成达硕士的热情帮助和支持。完成论文期间，大家给予了热情的关怀和照顾，在工作上密切合作、热烈讨论、无私协助。

深深感谢父母给予作者的难以言表的支持和关怀，他们不断的鼓励和关心给予了作者努力工作和不断上进的勇气与信心。

再一次衷心感谢所有关心和支持我的老师、同事和朋友们！

## 参考文献

- 【1】 张学元, 邸超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.1~8+12+64-66.
- 【2】 李静. 油管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为与机理研究[D]. 北京: 北京科技大学腐蚀与防护中心, 2000.21~48.
- 【3】 杨德钧, 沈卓身. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.2~5.
- 【4】 S Srinivasan, R D Kane. Experimental simulation of multiphase CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S system [J]. Corrosion, 1999(14):1167~1168.
- 【5】 Shadley J R, et al. Prediction of erosion-corrosion penetration rate in a carbon dioxide environment with sand [J]. Corrosion, 1978; 54(12): 972~978.
- 【6】 Shadley J R, et al. Erosion-Corrosion of a carbon steel elbow in a carbon dioxide environment [J]. Corrosion, 1998; 52(9): 714~723.
- 【7】 Schmitt G, Pankoke U, Bosch C, Gudde T, et al. 13<sup>th</sup> corrosion congr. Melbourne [C], Australia, Nov, 1996:1.
- 【8】 林冠发, 等. 温度对 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜形貌结构的影响[J]. 石油学报, 2004, 25 (3): 101~105+109.
- 【9】 林冠发, 白真权, 赵国仙, 赵新伟, 郑茂盛, 路民旭. 压力对 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜形貌结构的影响[J]. 中国腐蚀与防腐学报, 2004, 24(5): 284~288.
- 【10】 陈长风, 等. 含 Cr 油管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22 (6): 335~338.
- 【11】 Wu S L, Cui Z D, He F, Bai Z Q, Zhu S L, Yang X J. Characterization of the surface film formed from carbon dioxide corrosion on N80 steel [J]. Materials Letters, 2004, 58:1076~1081.
- 【12】 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 白真权, 严密林, 杨延清. N80 油套管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜特征 [J]. 金属学报, 2002, 38(4):411~416.
- 【13】 林冠发, 郑茂盛, 李党国, 白真权, 赵新伟. P110 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜 XPS 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5):133~137.
- 【14】 Books A R, Clayton C R, Doss K, Lu Y C. On the role of Cr in the passivity of stainless steel [J]. Journal of Electrochemical Society, 1986, 133(12):2459~2464.
- 【15】 Crolet J L. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry [M]. The Institute of Materials. London U K. 1994:1.
- 【16】 Jepson W P, Bhongale S, Gopal M. Predictive model for sweet corrosion in horizontal

- multiphase slug flow. Corrosion/96[C]. TX:NACE, 1996. Paper No.19.
- 【17】李鹤林, 白真权, 李鹏亮 等. 模拟 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中 API N80 钢的腐蚀影响因素研究[A]. 第二届石油石化工业用材研究会论文集[C],2001,成都:101~104.
- 【18】周计明. 油管钢在含 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 高温高压水介质中的腐蚀行为及防护技术的作用[D]. 西安:西北工业大学硕士学位论文, 2002:21~40.
- 【19】任呈强. N80 油管钢在含 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 高温高压两相介质中的电化学行为及缓蚀机理研究 [D]. 西安:西北工业大学硕士学位论文, 2003:29~55.
- 【20】Ogundele G I, White W E, Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide [J]. Corrosion, 1986,42(2):71~73.
- 【21】Ikeda A, Veda M, Mukai S. CO<sub>2</sub> Behavior of carbon and Cr steels. Hauser R H and Goddard H P. In Advances in CO<sub>2</sub> corrosion [C]. Houston T X: NACE,1984.1~2+39.
- 【22】Videm K. In: Predicting CO<sub>2</sub> corrosion in Oil and Gas Industry[R]. Working party Report, The Institute of Materials. London U K.1994.134~144.
- 【23】S.Nesic, J.Postlethwaite, S.Olsen. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions [J]. Corrosion,1996,52(4):279~280.
- 【24】张学元, 余刚, 王凤平等, Cl<sup>-</sup>对 API P105 钢在含 CO<sub>2</sub> 溶液中的电化学腐蚀行为的影响, 高等学校化学学报, 1999, 20 (7): 1115.
- 【25】Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Li Guiqiu, et al. The Influence of Hydrogen Sulfide on Corrosion of Iron under Different Conditions [J]. Corrosion,2000(42):1669~1683.
- 【26】K. Masamura, S. Hashizume, J. Sakai. Polarization Behavior of High-Alloy OCTG in CO<sub>2</sub> Environment as Affected by Chlorides and Sulfides [J]. Corrosion,1987(6):359~368.
- 【27】G. Fierro, G.M. Ingo, Fi. Mancla. XPS-Investigation on the Corrosion Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> Environment [J]. Corrosion,1989(10): 814~821.
- 【28】李国敏,刘烈炜. 碳钢在含硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(4):205.
- 【29】Waard C D, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel [J]. Corrosion, 1975,31(5):17~31.
- 【30】Dugstad A, Lunde L, Videm K. Parametric study of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel [J]. Corrosion, Houston:NACE,1994.13~14.
- 【31】杨怀玉, 等. H<sub>2</sub>S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究[J].中国腐蚀与防护学报, 2000,2(20):97.
- 【32】苏俊华, 张学元, 王凤平, 杜元龙. 高矿化度中二氧化碳腐蚀金属的规律[J]. 材

- 料保护, 1998, 31(11): 21~23.
- 【33】 Hausler R H. Laboratory investigation of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism as applied to hot deep gas wells [C]. Hausler R H and Goddard H P. In Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, Houston TX: NACE, 1984:72.
- 【34】 杨武, 肖京先, 等. 金属局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 44~46.
- 【35】 Videm K. The anodic behavior of iron and steel in aqueous solutions with CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup>[C]. Hausler R H and Goddard H P. In Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, Houston TX: NACE, 2000:39.
- 【36】 Guo X P, Tomoe Y. Electrochemical behavior of carbon steel in dioxide saturated diglycolamine solutions [J]. Corrosion, 1998, 54(11): 931~939.
- 【37】 Dougherty J A. The effect of flow on corrosion inhibitor performance[C]. Hausler G H and Goddard H P. In Advances in CO<sub>2</sub> corrosion, Houston TX: NACE, 1995:13.
- 【38】 Brown B, Nescic S. H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> corrosion under scale forming conditions. Corrosion/2005 [C]. TX: NACE, 2005. Paper No. 05625.
- 【39】 Lee K J, Nescic S. EIS investigation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion. Corrosion/2004[C]. TX: NACE, 2004. Paper No. 04728.
- 【40】 Smith S N, Wright E J. Prediction of minimum H<sub>2</sub>S levels required for slightly sour corrosion. Corrosion/94[C]. 1994, Paper No. 11.
- 【41】 Ma H Y, Cheng X L, Chen S H, et al. Corrosion Sci. [J]. 2000, 42: 1669~1693.
- 【42】 张国安, 陈长风, 等. 油气田 CO<sub>2</sub> 腐蚀的预测模型[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 119~122.
- 【43】 C. de Waard, U. Lotz, D. E. Milliams. Predictive model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines. Corrosion, 1991, 47(12): 976~985.
- 【44】 B. Mishra, S. Al Hassan, D. L. Olson, M. M. Salama. Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of Steel in Solutions Containing Carbon Dioxide. Corrosion, 1997, 53(11): 852~859
- 【45】 侯建国, 路明旭, 等. 原油对 CO<sub>2</sub> 腐蚀过程的影响及相应腐蚀速率预测模型研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 124~127.
- 【46】 姚晓. CO<sub>2</sub> 对油气管材腐蚀的预测及防护[J]. 石油钻采工艺, 1998, 20(3): 44~49.
- 【47】 赵国仙, 严密林, 白真权, 等. N80 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为试验研究[J]. 石油机械, 2000, 28(12): 14~16.
- 【48】 许文妍, 付继成, 孙炜, 等. 抗硫化氢应力腐蚀石油套管系列产品的开发与应用 [A]. 第二届石油石化工业用材研究会论文集[C], 2001 年 5 月, 成都: 91~97.
- 【49】 施青, 殷光虹, 孙元宁. 抗硫无缝管线管用钢的研究 [A]. 第二届石油石化工业用材研究会论文集[C], 2001 年 5 月, 成都: 76~80.

- 【50】郭金宝,程以环,孙元宁,等. 宝钢抗硫系列油管的研制 [A]. 第二届石油石化工业用材研究会论文集[C], 2001年5月,成都: 71~75.
- 【51】吴荫顺. 金属腐蚀研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.10~13.
- 【52】张忠铎,郭金宝. CO<sub>2</sub>对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. 宝钢技术,2000(4):54~58
- 【53】K. Masamura, S. Hashizume, J. Sakai. Polarization Behavior of High-Alloy OCTG in CO<sub>2</sub> Environment as Affected by Chlorides and Sulfides [J]. Corrosion,1987(6):359~368.
- 【54】G. Fierro, G.M. Ingo, Fi. Mancla. XPS-Investigation on the Corrosion Behavior of 13Cr Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-Cl<sup>-</sup> Environment [J]. Corrosion,1989(10):814~821.
- 【55】李英,林海潮,曹楚南. 腐蚀金属电极行为与其界面性能关系研究方法与发展趋势[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999,19(2):101.
- 【56】宋光铃. 膜覆盖电极电化学浅析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996,16(3):211.
- 【57】曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.34~68.
- 【58】曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 46~52+81~82.
- 【59】白真权,任呈强,刘道新. N80钢在CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S高温高压环境中的腐蚀行为[J]. 石油机械, 2004,32(12)14~16.
- 【60】李鹤林,石油管工程[M], 北京: 石油工业出版社, 1999.19~46.
- 【61】曾潮流,王文,熔融盐热腐蚀的电化学阻抗模型 [J]. 金属学报,1999,35(7):749~751.
- 【62】周孙选,赵景茂.铁在H<sub>2</sub>S-盐水中的腐蚀产物膜的穆斯堡尔研究[J].华中理工大学学报, 1993, 21(2): 155.
- 【63】Ma H Y, Cheng X L, Li G Q, et, al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. Corrosion Science, 2002, 42:1669.
- 【64】B.R.Linter, G.T.Burstein. Reaction of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions [J]. Corrosion Science, 1999,42(2):117.
- 【65】何晓英,李容,廖钊,等. N80油管钢在含H<sub>2</sub>S酸性溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001,13(4): 239.
- 【66】闻新,周露,李翔,等. Matlab神经网络仿真与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003-7.258~275.
- 【67】周计明,刘道新,白真权. 神经网络在预测高温高压环境中油管钢腐蚀速率的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003,15(6):342~351.
- 【68】VamshiR.Jangama, SridharSrinivasan. Calibration of an Integrated Model for

Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S Enviroments [EB/OL].

[http://www.corrosionsource.com/events/intercorr/techsess/papers/sessiion7/](http://www.corrosionsource.com/events/intercorr/techsess/papers/sessiion7/abstracts/vamshi.html)

abstracts/vamshi.html, 2002-09-01

【69】刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993, 71~86.

【70】田永奎. 金属腐蚀与防护[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994, 3~11.

## 攻读硕士学位期间发表的论文

- 1) 王静, 白真权, 李鹤林. 稀土合金钢 09Cr2AlMoRE 的 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为研究[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(6):513-515.
- 2) 高蓉, 方伟, 王静, 等. 冷加工 22Cr 双相不锈钢生产油管在高密度、纯 CaCl<sub>2</sub> 盐水封隔液中的应力腐蚀开裂 (译文) [J]. 国外油田工程, 2006, 22(2):35-39.