

天然气中 CO₂ 腐蚀及防护方法

顾锦城 林嘉信

(中国科学院福建物构所二部)

含有大比例 CO₂ 和 H₂S 的天然气均称为酸性气体。由于酸气的腐蚀作用和天然气开采、输送、加工系统往往是在相当高的压力下进行的,任何腐蚀穿孔或破裂都会使压力突然释放。导致严重的爆炸和燃烧,对人和有关设备会构成极大的危害。

目前,我国海上含 CO₂ 天然气因开发前景方兴未艾,对腐蚀与防腐的要求也就越来越高,以探索更有效的防护途径。笔者仅就国外有关金属在无氧 CO₂ 天然气中电化学腐蚀行为及影响 CO₂ 腐蚀的可能参数做个概述,旨在对我国海上天然气开采中的腐蚀与控制起点借鉴作用。

一、气井自然状态及其腐蚀

天然气井一般深约 3000—6000m,井底压力为 1000—1500kgf/cm²,温度为 170—200℃;产气量按气田而定,含水量随开采时间而增加,有的含 H₂S 和 CO₂,有的只含 CO₂ 或 H₂S。天然气中 CO₂ 含量低者只有百分之零点几,高者达百分之十几。气井中管子因含水 CO₂ 侵蚀的结果产生大量蚀孔和腐蚀区。腐蚀一般发生在水膜覆盖的管壁以上部位,低于此部位有助于水的滴落,仅产生很浅的小孔腐蚀。当气体成涡流时,因管子受到冲刷,腐蚀速度增加。

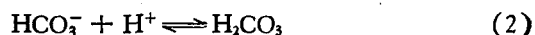
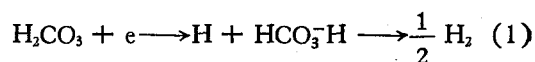
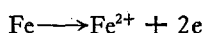
二、CO₂ 的腐蚀机制

长期以来人们认为气井盐水中氯离子含量加重了 CO₂ 的腐蚀。但一些研究表明碳钢的 CO₂ 腐蚀不受氯离子含量的影响,而是受盐水中组分的影响。pH 值被视为主要影响参数。在相同 pH 条件下,碳酸比完全离解的酸,如盐酸

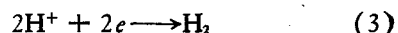
更具腐蚀性。随着温度的变化,在金属表面形成或不能完全形成有保护性的腐蚀产物层时,均会影响腐蚀速度及其行为。

1. 裸钢的腐蚀行为

裸钢在含水 CO₂ 中的腐蚀,其阳极、阴极过程为^[1]:



总阳极反应:



在腐蚀电位时, $i_a = i_c$ 则腐蚀速度与 pH 关系:

$$\log i_c = -A \cdot \text{pH} + B \quad (4)$$

实验表明,金属的腐蚀速度与未离解碳酸的浓度有关,与离解的酸无关。在腐蚀电位时,(1)式是控制反应速度的话,(4)式中 $A=1.3$ 与实验值一致。这表示极限扩散可忽略,故由(1)、(2)式反应机制解释了在相同温度条件下,碳酸的腐蚀性为什么比完全离解酸更强的道理。另一方面与碳酸有关的低 pH 增加了铁的溶解速度,未离解碳酸在阴极反应中起着催化作用,促进了氢的逸出反应。

在有催化作用时,被吸收的酸或碳酸根被 H⁺ 中和再次形成吸附的碳酸,再由碳酸还原产生氢。假设电荷迁移是决定反应速度步骤的话,阴极上氢的逸出是按碳酸直接还原的“催化”方式进行的。扩散反应不是决定反应速度的步骤,决定速度的步骤是被吸附 CO₂ 的各种水合作用,因为阴极极限电流密度值受钢种和在溶液中试样角速度(ω)平方根的影响,当 $\omega \rightarrow 0$,

得到与坐标轴交点的电流密度值不同,表示与扩散无关。如果不同的化学反应控制电极反应时,这仅能解释金属组份差异导致的结果,在被研究系统中,只能是化学吸附 CO₂ 的水合作用。

以上讨论的是裸钢在 $<60^{\circ}\text{C}$ 、 $P_{\text{CO}_2} < 2\text{bar}$ 的含水 CO₂ 中的腐蚀机制,得到的是最恶劣情况下的活化腐蚀速度。

2. 有腐蚀产物层时 CO₂ 的腐蚀行为

金属表面有腐蚀产物层时,决定腐蚀的步骤与裸金属/溶液界面的情况不同,后者与电化学反应和阴极去极化剂溶液化学有关,前者腐蚀产物层的形成与溶解是连续进行的,质量和电荷迁移是通过腐蚀产物层进行的,腐蚀产物层性能将控制腐蚀速度。气井的温度和压力的可变性,在钢表面形成性能不同的腐蚀层。由 Fe-H₂O-CO₂ 系统的电位-pH 图可见^[4]: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ 的还原电位比 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ 氧化电位正。在 150°C FeCO₃ 形成区随 P_{CO_2} 增加而扩大, Fe₃O₄ 是稳定的。在高电位高 pH 时, Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 可能是共存的。特别在低 P_{CO_2} 和 $>150^{\circ}\text{C}$ 时, Fe₃O₄ 形成条件较易获得。

研究表明,在 60°C 时溶液中 Fe²⁺ 低于 FeCO₃ 形成量;在 80°C 时, FeCO₃ 沉积难以完全形成;在 $>150^{\circ}\text{C}$ 时,满足 FeCO₃ 形成条件,在母材表面出现大量 FeCO₃ 晶核,很快形成薄而致密均匀的粘性 FeCO₃ 保护层。金属的腐蚀速度与腐蚀产物层厚度成反比。在 100°C 附近时, FeCO₃ 形成条件是满足的,形成的是不均匀,粗而多孔的 FeCO₃ 层,在腐蚀过程中膜内孔隙是阳极活性点,导致大量蚀孔,逐渐发展成轮癣腐蚀 (ringworm corr)。

Fe 在 CO₂ 饱和的水溶液中腐蚀,存在着铁离子向外迁移和金属表面 pH 升高的这两个质量迁移梯度。沿 pH 梯度存在着 H₂CO₃, 酸式碳酸盐和碳酸盐离子梯度。在界面某些部位建立了 FeCO₃ 或其它物质沉积条件。在铁离子向外扩散的速度等于腐蚀速度之前,出现抛物线式的腐蚀速度,在主体溶液未被 FeCO₃

饱和时,抛物线腐蚀行为将继续进行, FeCO₃ 溶解速度是决定腐蚀速度的因素。当两个速度相等时,腐蚀速度逐渐下降并趋于某一稳定值^[2]。当腐蚀速度始终超过膜的形成速度或膜的破坏速度超过膜恢复速度时,将出现均匀或局部腐蚀。因此,在非稳态时,决定腐蚀速度的步骤是膜的渗透性。在稳态时,决定腐蚀产物层极限厚度的渗透性及渗透速度的步骤是膜的内溶解。膜的渗透性随温度、酸式碳酸盐浓度、 P_{CO_2} 增加而降低,随 Ca^{2+} Hg^+ 等浓度增加而增加。膜的内溶解速度随温度、酸式碳酸盐增加而降低,随 Ca^{2+} 增加、pH 降低而增加^[2]。有气流时,流速是控制溶解速度的步骤,酸式碳酸盐是控制腐蚀速度的主要因素。

三、影响 CO₂ 腐蚀的因素

1. 温度和 P_{CO_2} 的影响

金属随 pH 下降腐蚀速度增加,而温度和 P_{CO_2} 的改变直接影响介质的 pH 值^[4,7]。其关系:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} + C \quad (5)$$

在 $0-80^{\circ}\text{C}$ 范围内,

$$\text{pH}(P_{\text{CO}_2} = 1\text{bar}) = 4.17 \times 10^{-3}t + 3.71 \quad (6)$$

(5)与(6)式联立,

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log P_{\text{CO}_2} + 4.17 \times 10^{-3}t + 3.71 \quad (7)$$

使用(7)和(4)式得

$$\log i_c(\text{pH} = 4) = 7.58 - Q/2.3RT$$

Q 为分子活化能,此时等于 10.7Kcal/mol ,腐蚀速度、温度与 P_{CO_2} 关系式为

$$\log i_c = 7.96 - \frac{2.32 \times 10^3}{t + 273} - 5.55 \times 10^{-3}t + 0.67 \log P_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

上式第一项取决于金属表面制备和冶金结构。在超过 70°C 时,碳酸盐膜在钢表面的粘韧性增加,得到的腐蚀速度可视为最恶劣情况的理论预示值^[11]。在高温和高 P_{CO_2} 时,金属的初始腐蚀大,有助于低溶性更具保护作用的碳酸盐的

形成。虽然金属腐速随温度升高而增加,但上述效应应受到已形成的可渗透性和可溶性差的沉积膜的补偿,腐蚀速度下降并趋于某一稳定值^[4]。随着温度和 P_{CO_2} 的变化,碳钢的腐速在 5—0.1mm/a 内变化,见图 1。锰钢出现最大腐速的温度分别为 60°C 和 40°C,低合金铬钢,锰钢和高铬钢在 110°C 又出现了小的腐蚀活化峰,低铬钢腐速最大。温度对金属腐速的影响因钢材而异。在 130°C 碳钢出现了钝化,在加有缓蚀剂稀盐酸中除去碳酸盐层后, Fe_3O_4/Fe_2O_3 薄层仍未除掉。这说明 130°C 时形成的碳酸盐层中有磁性氧化铁^[5]。随着温度升高, $FeCO_3$ 迅速增加了钢的钝化作用,肯定了 $FeCO_3$ 是降低腐速的腐蚀产物层,而且 $FeCO_3$ 具有反比于温度的溶解特性。

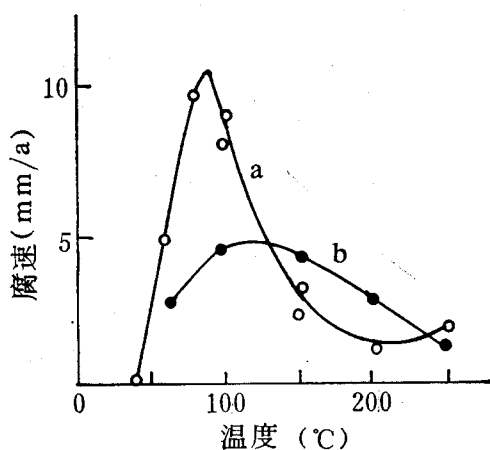


图 1 P_{CO_2} 和温度对钢的腐蚀速度的影响
a. 锰钢; b. 碳钢

2. 盐度的影响

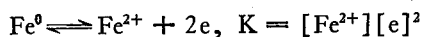
含水 CO_2 中电解质盐分对均匀腐蚀的影响还未系统研究过。在无氧时,氯化物含量 < 1g/L 时,它似乎提供了一定的缓蚀作用。在 P_{CO_2} 恒定时,增加氯化物含量,因盐析效应使 CO_2 可溶性和金属腐速降低。在不同温度和 P_{CO_2} 下,盐分对腐蚀产物层的稳定性、保护性的影响仍然是含糊不清^[3]。也有人认为金属的腐速随天然气水中盐度而增加,但无直线关系。

3. 外来阳离子的影响

外来的阳离子不是增加就是降低腐蚀沉积

层的渗透性。渗透比=腐蚀失重/腐速—时间曲线积分值,比值 > 1,表示对金属腐速有抑制效应;反之,对金属腐速有加速作用。加入碱性物质得到渗透比大于 1 的结果。这表明金属腐速随介质碱度增加而降低。高碱度的保护性随温度升高变得更明显。在低温时,增加 NaCl 浓度降低了金属表面沉积层的保护性。150°C 时上述影响被排除。添加 $Al_2(SO_4)_3$ 使沉积层保护性降低;添加硅酸盐的效果是含糊不清的。添加亚汞和 SiO_2 均使腐蚀沉积层渗透性增加。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 取代介质中 Na^+ 使沉积层保护性提高。

外加阳离子对沉积层影响的正或负效应,可借助 $FeCO_3$ 是一种 n 型半导体来解释。



空隙铁离子浓度乘以电子浓度的平方积是常数。如果腐蚀产物层中电子浓度降低,铁离子浓度就要增加,铁的腐蚀增加;反之,铁的腐速降低。

4. 盐水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的影响

金属表面能否形成碳酸盐层除与温度、pH 等有关外,还与形成碳酸盐的离子浓度积有关。25°C 时, $CaCO_3$ 的溶度积为 8.7×10^{-9} ; $CaCO_3$ 的形成是局部离子浓度变化引起的,还是由 H_2CO_3 还原成 HCO_3^- 引起的,或是由过饱和和溶液中自发沉积的,至今还不清楚。可推定随溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的增加,在钢上易出现白色碳酸盐沉积。在高温时,腐蚀沉积层被认为是 $FeCO_3 - CaCO_3$ 混合物。其中有无镁的碳酸盐未见报道。碳酸盐形成还取决于界面 pH 和 pH 梯度引起的质量迁移,保护性随溶液中 $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ 离子积增加而增加。增加温度和碱度使碳酸盐可溶性降低。凡能与 Fe 络合的化合物还能增加 $FeCO_3$ 的溶解度。

5. 流速的影响

流速的影响见图 2。

在静止溶液中温度从 20°C 升到 60°C 时,钢的腐速从约 1mm/a 增加到 3mm/a,阴极极化曲线往高电流密度方向移动。在 20°C 时,钢

的腐蚀速度与流速无关。扩散不是控制腐蚀速度的步骤, 控制腐蚀反应的是化学或电化学反应。低流速时, 扩散仅是部分地控制腐蚀速度, 随着流速的增加, 由电荷迁移控制往扩散控制

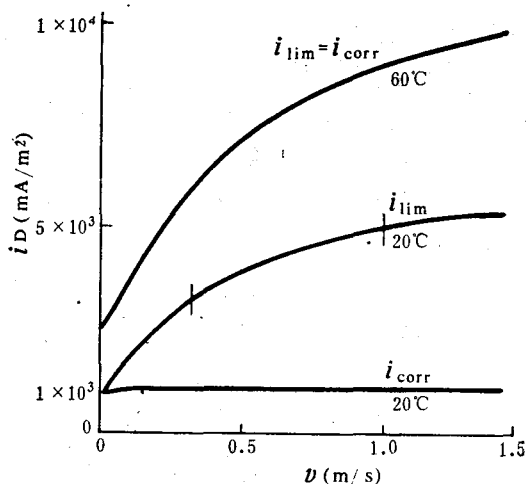


图2 腐蚀速度阴极极限电流与流速关系
(介质: 4%NaCl 溶液)

转变。20°C时, 对流速具有最慢步骤的电荷迁移反应是控制腐蚀速度的。腐蚀速度与流速有关。高流速对腐蚀产物层产生机械疲劳, 破坏和局部腐蚀发生的影响, 需要进行基础性的研究。

6. 腐蚀速度与出水量、产气量的关系

气井中钢的腐速是气体开采量和出水量的函数(见图3)。图中可见, 产水量相同时, 产气量大, 腐蚀速度也大; 产气量相同时, 气井出水量大则腐蚀速度也大。在气井生产变化大, 化学参数很不相同时, 酸式碳酸根离子是控制气井腐蚀性的主要因素^[1]。

四、防护措施

由于天然气井生产、输送、含水、含 CO₂ 条件的变化, 对设备和钢管腐蚀的潜在威胁程度各异^[2]。在了解含水 CO₂ 腐蚀机制及影响因素之后, 讨论降低和抑制腐蚀作用的发生, 采用延长设备使用寿命的防护措施就有了理论依据。

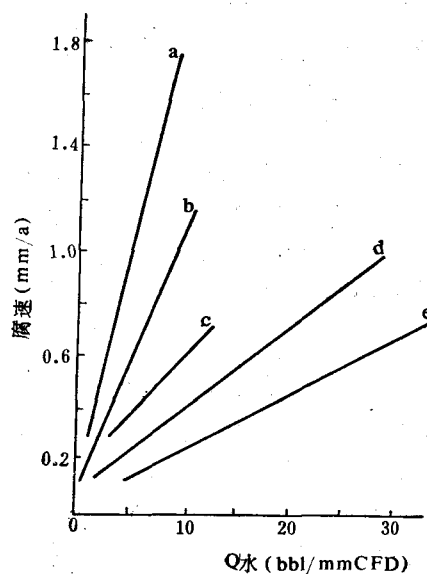


图3 腐蚀速度与出水量、产气量的关系
a: $Q_{gao} = 1.5 \text{ mmCFD}$; b: $Q_{gao} = 1.0 \text{ mmCFD}$;
c: $Q_{gao} = 0.8 \text{ mmCFD}$; d: $Q_{gao} = 0.6 \text{ mmCFD}$;
e: $Q_{gao} = 0.2 \text{ mmCFD}$ 。

1. 脱水、降低 P_{CO_2} 与降低管线温度

钢在干燥天然气中的腐蚀可能是很小的, 因为金属腐蚀电化学电池需要水的存在。迅速而严重的钢管腐蚀是由潮湿 CO₂ 侵蚀的结果。为此应尽量降低天然气中的含水量和减少积水机会, 降低输送管内 P_{CO_2} 和温度同样可以降低腐蚀作用^[1,3]。

2. 涂层和阴极保护

为了防止湿 CO₂ 气流和金属间的接触, 在金属表面施用保护层是有价值的。特别在液态水可能凝结积累之处使用更好。在分离器和容器底部应用阴极保护, 如牺牲阳极法。因为, 这些地方水易凝结下来。

3. 添加缓蚀剂

用缓蚀剂控制钢在酸性气体中的腐蚀是一种额外的补救方法。实践证明: 有机氮和有机氧化物均能抑制钢在 NACE 溶液中的腐蚀。分子量 >200 的有机氮化合物效果较好; 含 2 个氨基乙烯亲水基团和 9 个碳原子疏水基团组成的咪唑啉具有杰出的抗酸气腐蚀性能。使用量为酸性典型缓蚀剂的 1/10。操作温度在 25—

60°C内的输气管线,使用2-COCO, 1-三乙烯三氨咪唑啉效果越好。在天然气井中添加油溶性水分散型缓蚀剂,保护效果达90—96%,它不仅抑制均匀腐蚀,同样能抑制局部腐蚀。还有用磺酸盐、羧酸盐混合物等。含水CO₂中缓蚀剂的作用机制有待研究和开发更有效的缓蚀剂。

4. 添加 Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺ 离子, 提高酸气的 pH

通过腐蚀产物层对CO₂腐蚀行为影响的讨论,不难懂得添加Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺离子的作用。特别温度在25—60°C内,添加Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺可以提高溶液中[Ca²⁺, CO₃²⁻]或[Mg²⁺][CO₃²⁻], [Fe²⁺][CO₃²⁻]的离子积,加速和创造钙镁碳酸盐层形成条件,获得溶解度低保护性较好的钙镁铁碳酸盐混合物。添加碱性物,使溶液pH升高,既有助于碳酸盐层形成,也可使腐速降低。

5. 选择抗蚀性材料

含CO₂酸性气井的开发,向材料工程提出了新课题。只要气井在开采、金属设备和管线

的腐蚀总是不停地进行着,这就要求不断抑制腐蚀的发生和发展。材料选择包括按环境条件选择材料、性能控制和检测。合理的材料选择是走向酸性气井成功开采的第一步,应把腐蚀控制在可接受范围内,如井底采用碳钢或低合金钢不会发生氯化物SCC,相反地使用镍合金,则会发生。氯化物含量≤10g/L, <100°C时,使用9Cr—1M。钢;在氯化物含量为50—100g/L, 100—150°C时使用13Cr钢;在氯化物高含量, 200—250°C时,使用22Cr双相不锈钢等。

总之,要多途径和多方法结合起来,防止酸性天然气的腐蚀发生和发展是可能的。

主要参考文献

- [1] De Waard C. and Milliams D. E., 1975. First international conference on the internal and external protection of pipes, 9th-11th, F1-1—F1-8.
- [2] Burke P. A. and R. H. Hausler 1985. Materials performance 24(8), 26—35.
- [3] Schmitt G. 1983. Corrosion/83, 43, NACE, HOUSTON.
- [4] Ikeda A. Ueda M. and Mukai S., 1983. Corrosion/83, 45, NACE, HOUSTON.